

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

на правах рукописи
УДК 669.447:544.6.018.23

Холкина Анна Сергеевна

Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi
в смеси хлоридов калия и свинца

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Зайков Юрий Павлович

Екатеринбург 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА ТРОЙНОЙ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pb-Bi-Sb В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ	10
1.1 Анализ термодинамических свойств сплавов	10
1.2 Исследования равновесных потенциалов в хлоридном расплаве хлоридов калия и свинца	16
1.2.1 Методика измерения равновесных потенциалов системы Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl ₂	16
1.2.2 Методика измерения равновесных потенциалов висмута и сурьмы в расплаве KCl-PbCl ₂	19
1.3 Расчет активности и коэффициентов активности системы Pb-SbBi ...	23
1.4 Расчет термодинамических функций сплава Pb-SbBi	28
1.5 Определение условных стандартных потенциалов висмута, сурьмы в расплаве хлоридов калия и свинца	38
1.6 Термодинамическая оценка коэффициентов разделения сплавов свинца с висмутом и сурьмой в расплаве хлоридов свинца и калия	44
1.7 Выводы	48
ГЛАВА 2. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА Pb-Sb-Bi В РАСПЛАВЕ KCl-PbCl ₂	49
2.1 Анодной поляризации жидких металлических систем в расплавленных электролитах	49
2.2 Методика исследования анодного растворения сплава Pb-Sb-Bi в расплаве хлоридов калия и свинца	53
2.3 Анодная поляризация сплавов Pb-Bi-Sb в хлоридном расплаве	56
2.4 Моделирование анодного процесса на жидкометаллическом электроде в условиях диффузионной кинетики	61
2.5 Выводы	70

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Pb-Bi-Sb В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ	71
3.1 Конструктивные особенности электролизеров для разделения металлов в расплавах	73
3.2 Синтез диафрагмы из оксида алюминия и изучение ее свойств	81
3.2.1 Исследование свойств и проведение испытаний керамики	82
3.2.2 Электрохимические испытания керамической диафрагмы	89
3.3 Конструкция электрохимической ячейки электрорафинирования	91
3.3.1 Определение влияния параметров электролиза на условия эксперимента	93
3.3.2 Электролитическое рафинирование сплава Pb-Sb-Bi	95
3.4 Выводы	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ А	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	115
ПРИЛОЖЕНИЕ В	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Отходы, содержащие цветные металлы, представляют большой интерес в качестве вторичного сырья для получения чистых металлов. Аккумуляторный лом и отходы кабельной промышленности в основном состоят из свинца и сурьмы. Производственные отходы предприятий цветной металлургии – это черновой свинец, получаемый после восстановительной плавки промышленных пылей, кеков и шламов, в большинстве содержит свинец, висмут, сурьму и драгоценные металлы. Переработка производственных отходов, оборотных компонентов и шламовых продуктов решит проблему загрязнения окружающей среды. Традиционно реализуются два способа переработки - это пирометаллургическое рафинирование и электролиз в водных электролитах. Пирометаллургическое рафинирование основано на очистке свинца от каждой примеси в отдельном котле с применением химических реагентов. Это весьма энергозатратно и экологически небезопасно. Недостатки электролитического рафинирования в водных электролитах заключаются в возможности пассивации анода металлами-примесями и низкой производительностью процесса.

С увеличением образования отходов цветной металлургии и проблемой их утилизации актуальным является разработка комплексной переработки вторичного сырья, при которой попутные металлы извлекаются в товарные продукты. Все это предопределяет интерес к электрохимической технологии разделения сплавов Pb-Sb-Bi с использованием хлоридных расплавов.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению процессов, протекающих при электрохимическом разделении сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах. Для этого были произведены измерения равновесных потенциалов тройной жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве, рассчитаны термодинамические функции сплава Pb-Sb-Bi, определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца, изучены процессы электрорастворения тройных сплавов Pb-Sb-Bi,

а также проведены лабораторные испытания способа разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах с использованием пористой керамической диафрагмы.

Степень разработанности темы исследования

В ИВТЭ был предложен, научно обоснован и опробован способ электролитического получения свинца из свинцово-сурьмяных сплавов и свинцово-висмутовых сплавов. Проведены опытно-промышленные испытания в электролизерах оригинальной конструкции на силу тока до 1000 А. В результате испытаний были получены партии свинца марок С1 и С1С по ГОСТ 3778-98.

Для создания комплексной переработки вторичного свинецсодержащего сырья необходимо иметь данные по термодинамике и кинетике электродных процессов, протекающих в системах более сложного состава для этого необходимо провести цикл исследований, связанных с электрохимическим поведением в расплавленных солях сплавов Pb-Bi-Sb и определить их взаимное влияние на параметры процессов предлагаемого способа электрохимического разделения, и качество получаемого металла и сплавов.

Цель работы

Создание научных основ электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с использованием пористой керамической диафрагмы с целью получения марочного свинца и его сплавов с сурьмой и висмутом.

Задачи исследования:

- определить влияние состава сплава Pb-Sb-Bi и температуры на равновесные потенциалы тройной системы в смеси хлоридов свинца и калия;
- рассчитать интегральные и парциальные термодинамические характеристики системы Pb-Sb-Bi;
- измерить равновесные потенциалы сурьмы и висмута относительно хлорного электрода сравнения в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца;
- оценить коэффициенты разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом по термодинамическим данным;

- исследовать закономерность изменения анодной поляризации тройной металлической системы Pb-Sb-Bi в зависимости от состава сплава;
- установить оптимальные технологические параметры электрохимического процесса разделения тройного сплава с использованием пористой керамической диафрагмы.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Установлены закономерности изменения равновесных потенциалов сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 873 К в широком концентрационном интервале. Рассчитаны интегральные и парциальные термодинамические функции псевдодвойной металлической системы Pb-SbBi.

2. Впервые определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 923 К, необходимые для расчета коэффициентов разделения двойных сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в хлоридном расплаве.

3. Обнаружены особенности влияния концентраций висмута, сурьмы и свинца на анодное растворение сплавов Bi-Sb-Pb в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂. Выявлено, что процесс анодного растворения сплавов Bi-Sb-Pb протекает в диффузионном режиме.

4. Показана принципиальная возможность эффективного разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi с использованием оригинальной конструкции электролизёра с пористой керамической диафрагмой.

5. Определены оптимальные технологические параметры электрохимического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с получением марочного свинца и его сплавов.

Практическая значимость работы

1. Полученные термодинамические и кинетические характеристики системы (Pb-Sb-Bi)-KCl-PbCl₂ являются основой для создания электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах.

2. Предложена оригинальная конструкция электролизёра с пористой

керамической диафрагмой для рафинирования цветных металлов с использованием расплавленных солей, не имеющая аналогов в мировой практике.

Методология и методы исследования

Для изучения термодинамики сплавов используется метод ЭДС, который заключается в измерении равновесных потенциалов концентрационного гальванического элемента в расплавленном хлоридном электролите. При расчетах термодинамических функций второго компонента (SbBi) жидкометаллической системы Pb-SbBi применяется метод интегрирования.

Методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме исследовали кинетические параметры анодного растворения жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi с помощью потенциостата IPC-Pro.

Электрохимическое рафинирование сплавов Pb-Sb-Bi проводили в электролизёре при вертикальном расположении жидкометаллических электродов с использованием пористой керамической диафрагмы, пропитанной хлоридным расплавом KCl-PbCl₂ эвтектического состава.

Исходные материалы, промежуточные и конечные продукты анализировали методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой с использованием оптического эмиссионного спектрометра Optima 4300 DV фирмы PerkinElmer (США). Размер пор керамической диафрагмы определили при помощи оптического микроскопа Альтами MET 1M и сканирующего электронного микроскопа JSM-5900LV (JEOL).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального определения равновесных потенциалов тройных сплавов Pb-Sb-Bi в зависимости от температуры и состава сплавов в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂.

2. Величины интегральных и парциальных термодинамических характеристик, рассчитанных по методу интегрирования на основании экспериментальных данных, псевдодвойной металлической системы Pb-SbBi_{i,j}.

3. Термодинамическая оценка возможности разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве.

4. Экспериментальные зависимости анодного растворения тройных жидкометаллических сплавов Pb-Sb-Bi в зависимости от температуры и состава сплава.

5. Способ электрохимического разделения тройного сплава Pb-Sb-Bi в лабораторном электролизере с фиксированным межэлектродным расстоянием в хлоридных расплавах.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, участие в постановке задач и непосредственное проведение исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Достоверность результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств проведения исследований, применением достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

Апробация результатов и публикации

По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, 22 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

Результаты работы доложены и обсуждены на:

- Научно-практической конференции «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов» (Санкт-Петербург, 2009);

- Всероссийской конференции с элементами научной школы «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, ИМет УрО РАН, 2009).

- Международной научно-практической конференции «Электродные процессы при электрохимическом рафинировании чернового свинца, разработка

технологии и ее аппаратурное оформление» (Санкт-Петербург, 2010);

- Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», (Санкт-Петербург, 2010);

- Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии», (Энгельс, 2011);

- Итоговой конференции по результатам выполнения мероприятий ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», (Москва, 2012);

- Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), (Нальчик, 2010; Екатеринбург, 2013);

- I научно-технической конференции магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах», (Екатеринбург, 2013);

- Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург: 2010, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016);

- Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), (Екатеринбург, 2017).

1 ТЕРМОДИНАМИКА ТРОЙНОЙ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pb-Sb-Bi В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

1.1 Анализ термодинамических свойств сплавов

Расплавы смесей хлоридов щелочных металлов находят широкое применение в качестве электролитов для получения, рафинирования и электрохимического синтеза редких и ряда цветных металлов. В частности, расплавленная смесь хлоридов калия и свинца может быть с успехом использована в технологии электролитического получения марочного свинца из вторичного сырья [1, 2]. Для определения оптимальных параметров вновь создаваемых технологических процессов или совершенствования существующих необходимы фундаментальные знания о термодинамике солевых и металлических систем, кинетике электродных процессов и взаимодействии металлов с расплавленными хлоридными электролитами. В литературе имеются сведения об электродных потенциалах сурьмы и висмута в смеси хлоридов лития и калия [3, 4], хлоридов натрия и алюминия [5], хлоридов натрия, калия и свинца [6]. Однако, в литературе отсутствуют данные об электродных потенциалах сурьмы и висмута в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца. В данной главе представлены результаты измерений равновесных электродных потенциалов висмута и сурьмы относительно хлорного электрода сравнения при различных концентрациях потенциалопределяющих ионов (Bi^{3+} , Sb^{3+}) в расплаве и определена температурная зависимость условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в KCl-PbCl_2 (50-50 мол.%). Рассчитаны термодинамические характеристики жидкометаллических систем Pb-Sb-Bi. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать коэффициенты разделения исследуемых сплавов, которые легли в основу новой электрохимической технологии получения свинца и его сплавов из вторичного сырья.

Данные по термодинамическим свойствам тройного сплава Pb-Sb-Bi необходимы для создания электрохимической технологии получения чистого свинца и свинцовых сплавов с определённым составом из вторичного

свинцосодержащего сырья. Основными металлами «спутниками» черного свинца, полученного из ломов и промышленных отходов, являются сурьма (аккумуляторный лом) [7] и висмут (висмутовый свинец) [8].

Термодинамические свойства двойных сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi изучены в работах [9-18]. Диаграмма состояния сплава Pb-Sb представляют собой систему с одной эвтектикой ($T_{пл}=520$ К, 13,0 мас. % Sb) без образования химических соединений [19]. Диаграмма состояния системы Pb-Bi имеет химическое соединение, которое образуется при 457 К и распадается при 227 К. Между данным соединением и Bi кристаллизуется эвтектика при температуре 398 К и содержании 56 мол. % висмута [20]. Диаграмма состояния сплава Sb-Bi представляет собой простую диаграмму с неограниченной растворимостью компонентов в друг друга в жидком и твердом состояниях [19].

В работе [21] на основании термодинамических данных о двойных системах Pb-Sb [12] и Pb-Bi [13] с разным процентным содержанием сурьмы или висмута проведена оценка активности свинца в этих сплавах. Расчеты выполнены как стандартным статистическим методом (МНК), так и методами интервального анализа. Интервальный метод обработки результатов позволил рассчитать гарантированные интервалы оцениваемых параметров зависимости термодинамических функций и фактический уровень суммарных измерительных погрешностей [21].

Исследование термодинамических свойств тройных и многокомпонентных металлических систем основано на нескольких методах и зависит, в первую очередь, от постановки задачи. Для получения величины энтальпии образования сплава применяют калориметрический метод [22]. Иногда для термодинамического анализа многокомпонентных систем проводят оценку по известным данным о диаграммах состояния двойных систем [23-26], также используют различные математические модели молекулярного взаимодействия [27-28]. Наиболее распространенным, надежным и информативным методом исследования термодинамических свойств металлических систем является электрохимический, т.е. метод измерения электродвижущих сил (метод ЭДС) [29].

Авторы работы [23] на основе данных о двойных системах Pb-Sn, Pb-Sb и Sn-Sb провели прогнозирование термодинамических свойств тройной системы Sn-Pb-Sb в интервале 1073-1573 К. С помощью объемной модели молекулярного взаимодействия оценили возможность отделения олова из тройного сплава вакуумной дистилляцией. Показано, что при температуре 1373 К содержание олова в паровой фазе достигает 0,012 мас. %, а в жидкой фазе 60,0 мас. %.

В работах [24-26] приведены результаты термодинамического моделирования CALPHAD, основанного на знаниях о двойных системах. Были изучены следующие тройные системы: Au-Bi-Sb [24], Sn-Sb-Bi [25], Pb-Sb-Bi [26]. Полученные равновесные расчеты хорошо согласуются с литературными данными. На рисунке 1.1 приведена зависимость активности олова от содержания его в сплаве Sb-Bi при температуре 900 К. Линиями показаны данные, полученные из расчетов, точками (■), (●), (▲) экспериментально полученные значения активностей олова для разных соотношений Sb:Bi.

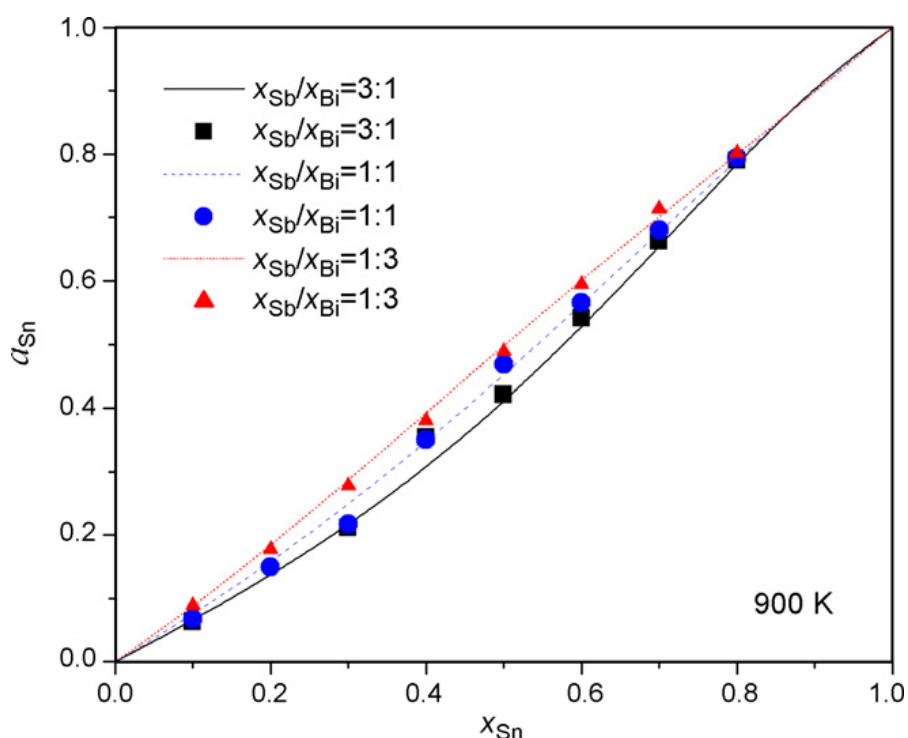
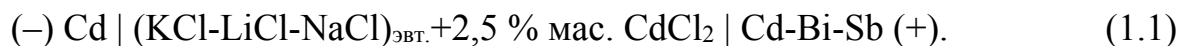


Рисунок 1.1 – Активность олова в системе Sn-Sb-Bi при 900 К:

$$x_{Sb}:x_{Bi}=3/1(\blacksquare); 1/1(\bullet); 1/3(\blacktriangle) [25]$$

Работа [27] посвящена исследованию термодинамических свойств жидких сплавов системы Cd-Bi-Sb методом электродвижущих сил следующей концентрационной цепи:



Изучены 26 составов сплава, расположенных на секущих концентрационного треугольника с постоянным отношением $N_{\text{Sb}}:N_{\text{Bi}}$, равным 3:1, 1:1 и 1:4 в интервале температур 903-1023 К (рисунок 1.2).

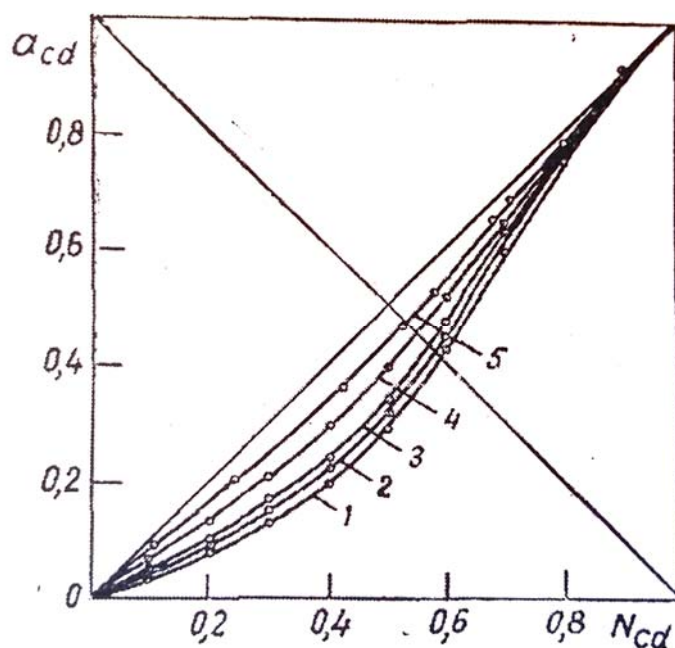


Рисунок 1.2 – Изотермы активности кадмия при 923 К в жидких сплавах:

Cd-Sb (1), Sb-Bi=3:1 (2), Sb-Bi=1:1 (3), Sb-Bi=1:4 (4), Cd-Bi (5) [27]

По мере перехода от системы Cd-Sb к системе Cd-Bi отрицательные отклонения активности кадмия от закона Рауля уменьшаются. Тройная система характеризуется умеренными отклонениями от идеального поведения. Рассчитаны интегральные значения термодинамических свойств двойной системы Sb-Bi. Энтальпия смешения в системе Sb-Bi положительна, что согласуется с результатами калориметрического исследования этой системы.

Не смотря на большое количество литературных данных по термодинамике металлических свинецсодержащих систем только в единственной работе [22] приведены сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов Pb-Sb-Bi.

Калориметрическим методом изучена система $\text{Sb-PbBi}_{(\text{эвт.к.})}$, а также проведены термодинамические расчеты по модели Chou's GSM, основанной на данных о двойных пограничных системах.

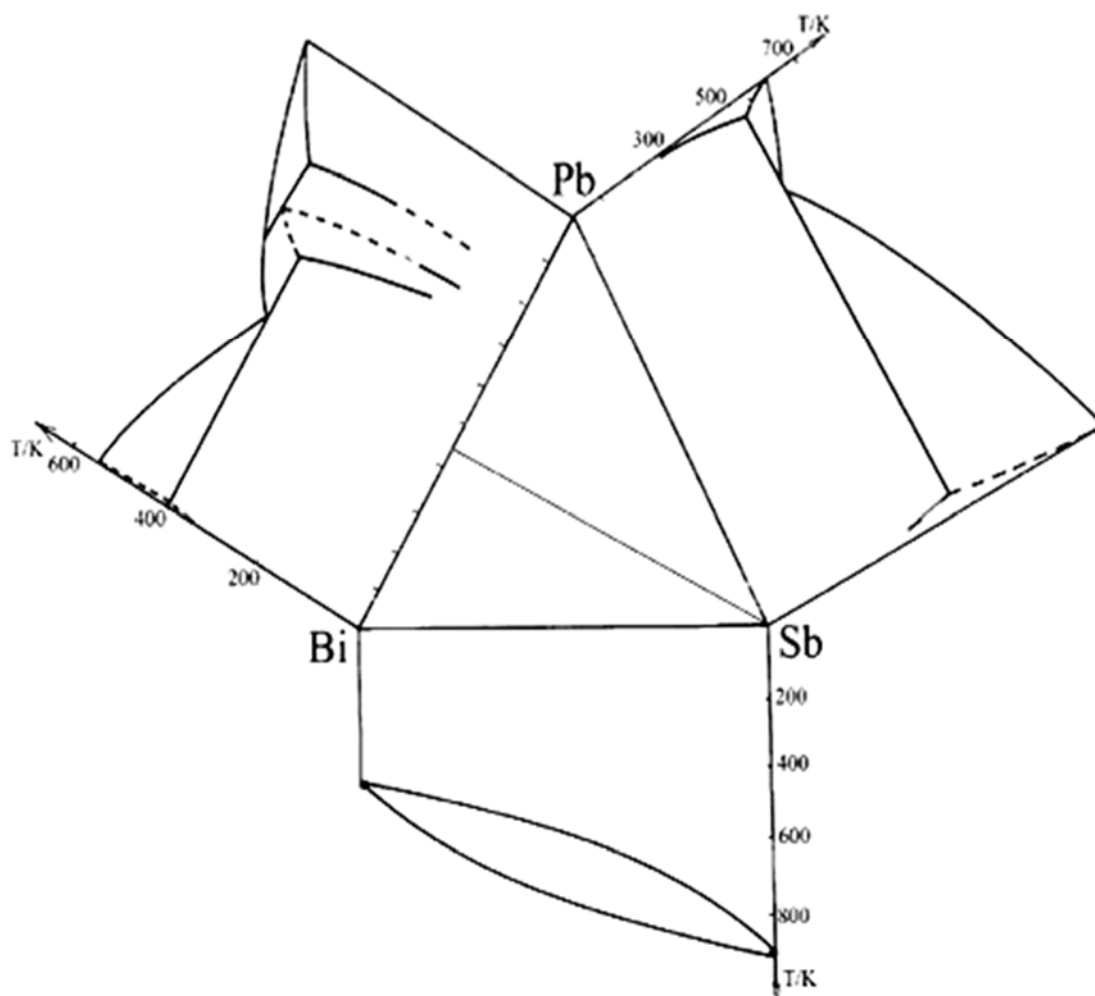


Рисунок 1.3 – Диаграммы состояния двойных пограничных систем тройного сплава Pb-Sb-Bi [22]

Сравнение полученных результатов при температуре 873 К показали, что до концентрации сурьмы 0,8 м.д. в эвтектическом сплаве значительных отклонений от идеальности и расхождении данных, полученных вышеуказанными методами, не наблюдаются (рисунок 1.4). В области больших концентраций наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения.

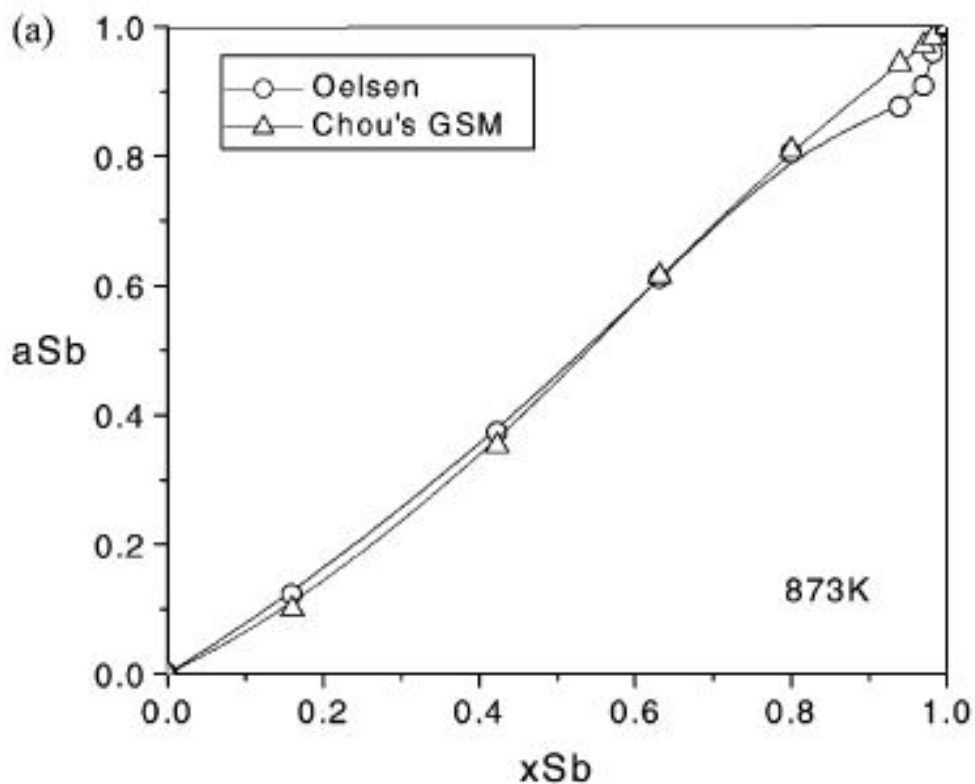


Рисунок 1.4 – Зависимость активности сурьмы от концентрации по методу:

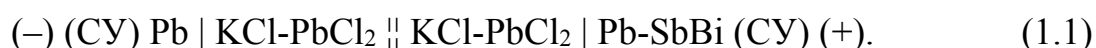
o – Oelsen; Δ - Chou's [22]

Сведения о значениях электродных потенциалов сплавов Pb-Sb-Bi в эвтектическом расплаве хлоридов калия и свинца в литературе отсутствуют. Однако они необходимы для термодинамического описания исследуемой системы солевой расплав - жидкометаллический свинецсодержащий сплав и разработки технологии электрохимического выделения свинца и получения его сплавов.

1.2 Исследования равновесных потенциалов в хлоридном расплаве хлоридов калия и свинца

1.2.1 Методика измерения равновесных потенциалов системы Pb-Bi-Sb в расплаве KCl-PbCl₂

Исследования ЭДС цепи сплавов Pb-Sb-Bi определяли, измеряя электродвижущие силы следующего гальванического элемента в интервале температур 723-893 К [28-29]:



Изучены сплавы 20 составов, расположенных на секущих концентрационного треугольника с постоянным мольно-долевым отношением Sb:Bi равным 0,25:0,75(A); 0,5:0,5(B); 0,75:0,25(C). Концентрации и массы составных частей сплава приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Концентрации и массы исследуемых образцов

Обозначение сплава	мас. %			мольная доля			масса, г		
	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi
A1	3,36	15,75	80,89	0,03	0,24	0,73	0,29	1,36	6,99
A2	7,73	15,04	77,23	0,07	0,23	0,70	0,70	1,36	6,99
A3	13,11	14,16	72,73	0,12	0,22	0,66	1,26	1,36	6,99
A4	16,33	13,64	70,03	0,15	0,21	0,64	1,63	1,36	6,99
A5	54,58	7,40	38,02	0,52	0,12	0,36	6,97	0,95	4,85
A6	63,41	6,07	30,52	0,61	0,10	0,29	4,87	0,47	2,34
A7	72,12	4,63	23,25	0,70	0,08	0,22	7,27	0,47	2,34
A8	88,10	1,94	9,96	0,87	0,03	0,10	12,59	0,28	1,42
B1	18,16	30,12	51,72	0,15	0,42	0,43	1,93	3,20	5,50
B2	37,09	23,15	39,76	0,32	0,34	0,34	3,36	2,10	3,60
B3	38,18	22,75	39,07	0,33	0,34	0,33	3,52	2,10	3,60
B4	56,62	15,96	27,42	0,51	0,24	0,25	4,83	1,36	2,34
B5	57,62	15,60	26,78	0,52	0,24	0,24	5,03	1,36	2,34
B6	73,61	9,71	16,68	0,69	0,15	0,16	7,53	0,99	1,71
C1	22,80	49,10	28,10	0,17	0,62	0,21	2,57	5,53	3,17
C2	31,32	43,68	25,00	0,24	0,57	0,19	2,60	3,62	2,07
C3	43,73	35,79	20,48	0,35	0,49	0,16	4,43	3,63	2,07
C4	54,14	29,16	16,70	0,45	0,41	0,14	6,73	3,63	2,07

Обозначение сплава	мас. %			мольная доля			масса, г		
	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi
C5	62,89	23,60	13,51	0,54	0,34	0,12	6,27	2,35	1,35
C6	71,97	17,83	10,20	0,64	0,27	0,09	9,50	2,35	1,35

Эксперименты проводили на установке, показанной на рисунке 1.5. В качестве правого полуэлемента использованы сплавы свинец-сурьма-висмут с различным содержанием свинца, помещенные в расплавленную смесь $KCl-PbCl_2$ (50:50 мол. %). Вторым полуэлементом служил свинцовый электрод. Электролиты двух полуэлементов были разделены пористой диафрагмой, пропитанной солью того же состава. Токоподвод к металлическим электродам осуществлен при помощи стержней из стеклоуглерода диаметром 3 мм, экранированных от расплава алундовыми трубками. Изготовленный из алунда тигель служил контейнером для всех составных частей исследуемого гальванического элемента. Для создания инертной атмосферы в электрохимической ячейке использовали очищенный от примесей аргон. Сплавы приготовили из сурьмы марки $Su0$, висмута марки $Bi0$ и свинца Cl . Для приготовления электролита использовали реактивы марки ЧДА, дополнительно очищенные и обезвоженные. Температуру расплава контролировали платина-платинародиевой (Pt-PtRh) термопарой.

Ячейку поместили в массивный блок из жаростойкой стали, который нагрели до заданной температуры в печи сопротивления. Блок одновременно выполнял роль термостата. Заданное значение температуры поддерживали с точностью ± 1 °C с помощью регулятора температуры «Варта». Значение ЭДС регистрировали мультиметром АРРА-109 с входным сопротивлением ~ 10 МОм. За установившееся величину равновесного потенциала принимали те значения, которые в течение 60 мин. оставались постоянными в пределах $\pm 0,1$ мВ. Состав исследуемых металлических сплавов и электролита контролировали до эксперимента и после него атомно-абсорбционным анализом. Изменений в составе сплавов и электролита в процессе эксперимента не было обнаружено в пределах точности анализа.

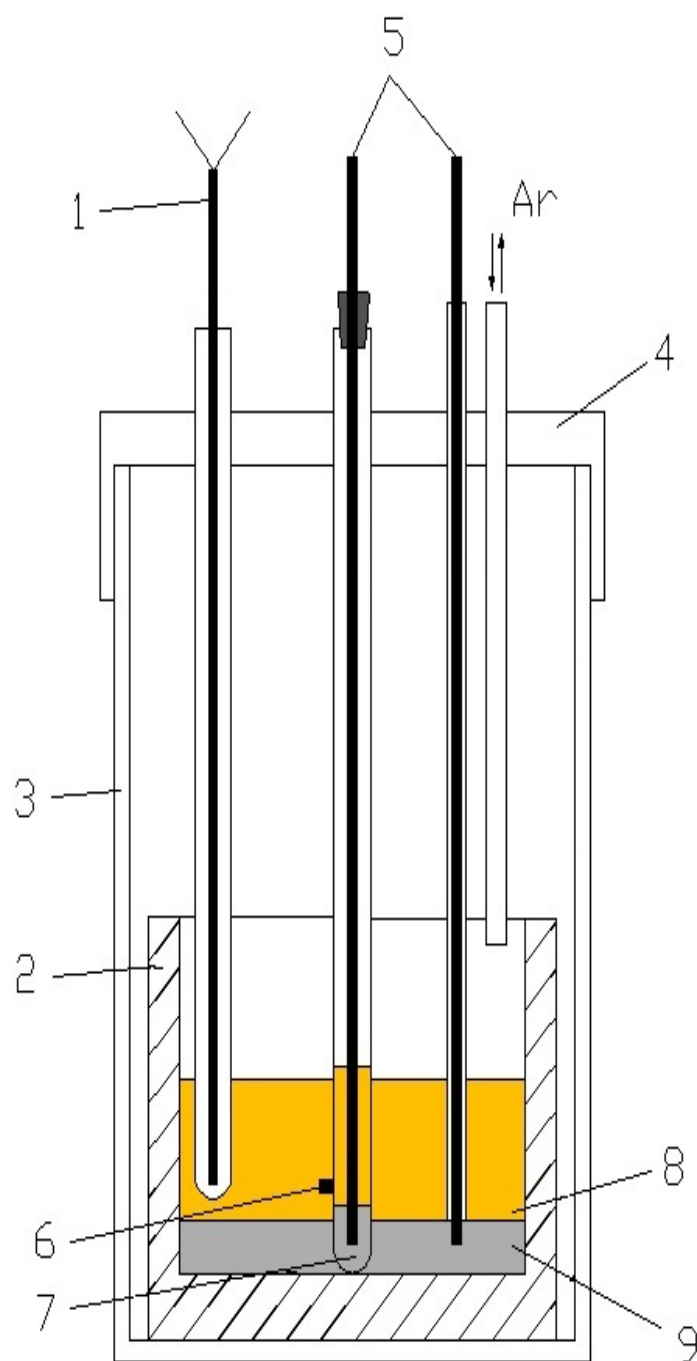


Рисунок 1.5 – Электрохимическая ячейка для измерения ЭДС гальванического элемента:

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1 – Pt-PtRh термопара; | 6 – диафрагма из асбеста; |
| 2 – алундовый тигель; | 7 – сплав Pb-(Sb-Bi); |
| 3 – кварцевый стакан; | 8 – электролит KCl-PbCl ₂ ; |
| 4 – тефлоновая крышка; | 9 – свинцовый электрод. |
| 5 – съемник потенциала из СУ; | |

1.2.2 Методика измерения равновесных потенциалов висмута и сурьмы в расплаве KCl-PbCl₂

Измерение равновесных потенциалов висмута и сурьмы относительно хлорного электрода сравнения проводили в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %) при различных концентрациях потенциалоопределяющих ионов (Bi³⁺, Sb³⁺) [30].

Для приготовления электролита использовали реактивы марки ЧДА, которые предварительно переплавляли, обрабатывали сухим хлористым водородом и дополнительно очищали от кислородсодержащих примесей электролизом с углеродным анодом. Для приготовления 200 граммов электролита процентное соотношение солей хлоридов калия и свинца по массе составляет 22:78 мас. %, соответственно.

$$m_i = m_{\Sigma} \cdot x_i, \quad (1.2)$$

где m_{Σ} – общая масса электролита KCl-PbCl₂, г;

x_i - массовая доля соли, %.

$$m_{\text{KCl}} = 200 \cdot 0,22 = 44 \text{ г.}$$

$$m_{\text{PbCl}_2} = 200 \cdot 0,78 = 156 \text{ г.}$$

Навески солей KCl и PbCl₂ измельчали в керамической ступке. Полученную смесь солей загружали в алундовый тигель и помещали в печь. При температуре 773 К проводили очистной электролиз от оксида свинца. Для этого в алундовый тигель помещали стеклоуглерод с площадью 5 см², который служил анодом, в качестве катода использовали углерод. Очистной электролиз реализовали в потенциостатическом режиме при потенциале 900 мВ, относительно свинцового электрода сравнения.

Анодный процесс можно представить следующим образом:



В начальный момент времени при установлении потенциала 900 мВ наблюдается скачок анодной плотности тока и через определенное время устанавливается стационарное состояние электрода ($i_{ст} = 0,01 \text{ А/см}^2$). В течение ведения электролиза стационарное значение плотности тока уменьшается. Электролиз вели до уменьшения стационарного значения плотности тока равное $0,001 \text{ А/см}^2$. На рабочем электроде происходит выделение газообразных продуктов. В газовом пространстве ячейки хлора не обнаружено. Проработанный электролит после охлаждения измельчали и помещали в герметичную емкость.

Ионы висмута и сурьмы в расплав вводили анодным растворением металлического электрода (висмута/сурьмы). В зависимости от исследуемого электрода на аноде протекает реакция (1.6) для висмута или (1.7) для сурьмы, соответственно.



Металлические электроды готовили из висмута марки Ви00, сурьмы марки Су0. Предварительно металлы переплавляли под флюсом хлоридного расплава и помещали в инертную атмосферу.

Схему гальванических элементов для исследования электродных потенциалов сурьмы и висмута приведены ниже (1.9) и (1.10):



где $X(\text{SbCl}_3) = 0,0017; 0,0024 \text{ м.д.}$

$X(\text{BiCl}_3) = 0,001; 0,0021; 0,005 \text{ м.д.}$

Ячейка для измерения ЭДС гальванических элементов (1.9, 1.10) состояла из кварцевого стакана, в который на специальную подставку из огнеупорного кирпича помещали алуновое тигель (рисунок 1.6).

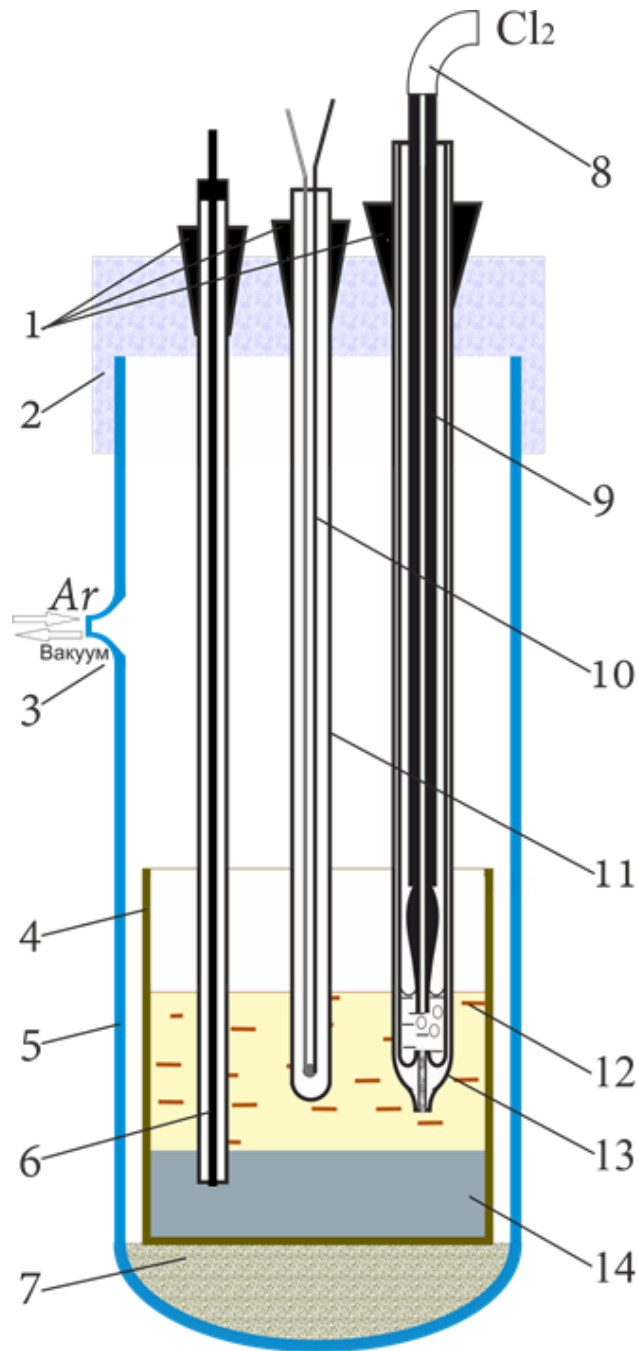


Рисунок 1.6 – Электрохимическая ячейка для изучения электродных потенциалов:

- | | |
|---|---|
| 1 – пробки из резины; | 8 – трубка из фторопласта для подвода Cl_2 ; |
| 2 – пробка из фторопласта; | 9 – трубка из киноугля; |
| 3 – вакуум/ Ar ; | 10 – термопара ТПП; |
| 4 – тигель из Al_2O_3 ; | 11 – алуноводый чехол для термопары; |
| 5 – ячейка из кварца; | 12 – исследуемый расплав; |
| 6 – токоподвод из Cu ; | 13 – хлорный электрод сравнения; |
| 7 – огнеупорный кирпич; | 14 – жидкометаллический электрод. |

На дне тигля под слоем электролита находился расплавленный металлический электрод (Bi или Sb) съём потенциала осуществляли при помощи стержня из молибдена диаметром 1 мм, защищенного от контакта с расплавом алундовой трубкой. В качестве электрода сравнения использовали хлорный электрод [28]. Температуру расплава контролировали платинородиевой-платиновой (ТПП тип S) термопарой. Ячейку помещали в массивный блок, который нагревали до заданной температуры в печи сопротивления. Блок выполнял роль термостата. Заданное значение температуры поддерживали с точностью ± 1 °C с помощью регулятора температуры Варта ТП707. Значение ЭДС регистрировали мультиметром АРРА-109N. За установившееся значения равновесного потенциала считали значения, которые в течение 60 мин. оставались постоянными в пределах ± 1 мВ. Концентрацию потенциалопределяющих ионов в расплав задавала электролизом, используя в качестве анода исследуемый электрод (висмут или сурьма). Состав потенциалопределяющих ионов в электролите контролировали до и после измерения атомно-абсорбционным анализом.

1.3 Расчет активности и коэффициентов активности свинца и системы Bi-Sb в сплавах Pb-BiSb

В настоящем разделе представлены измерения ЭДС концентрационного гальванического элемента (1.1) в интервале температур 723-893 К:



На рисунках 1.7-1.8 изображены температурные зависимости измерения ЭДС гальванической цепи, содержащей исследуемые сплавы. Видно, что политермы ЭДС сплавов имеют прямолинейный вид.

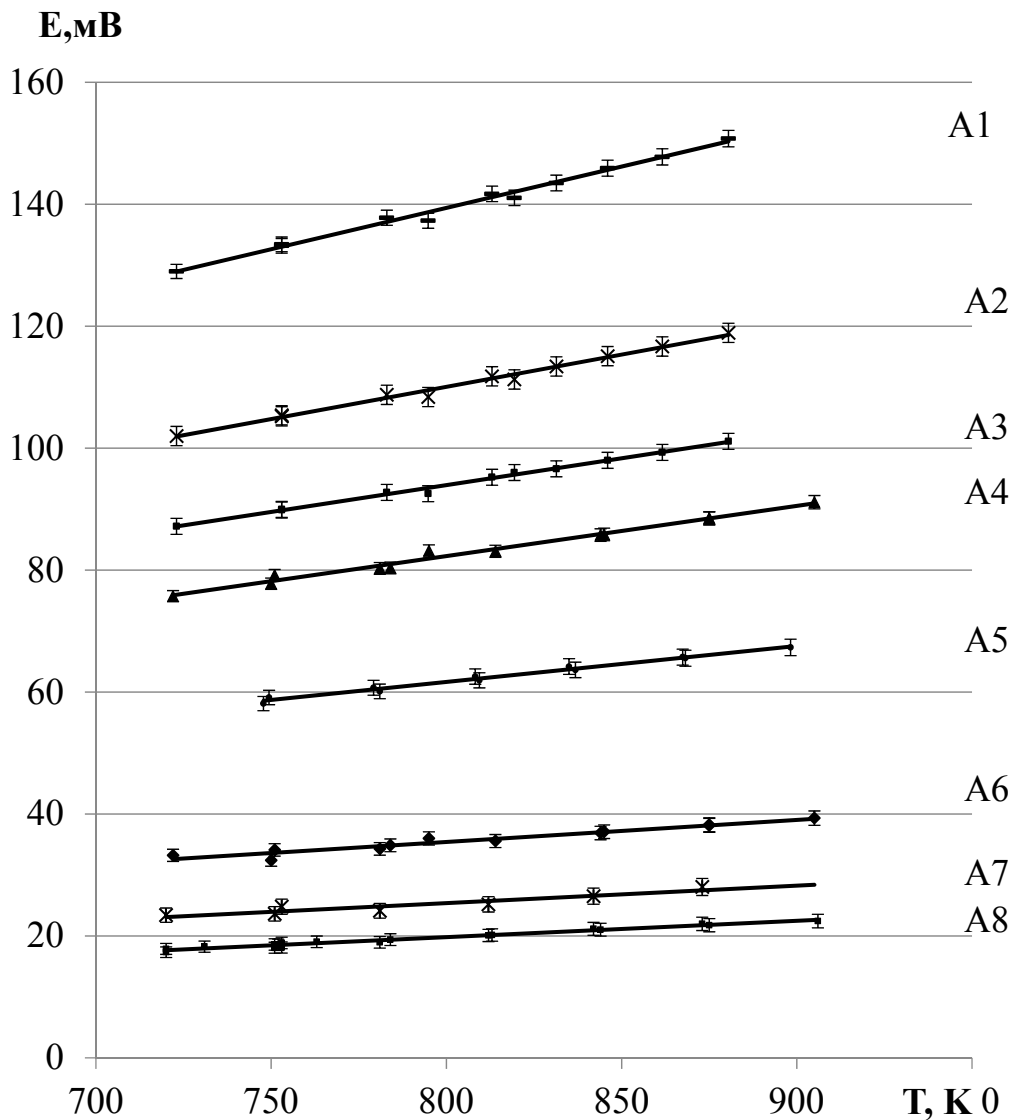


Рисунок 1.7 – Изотермы ЭДС гальванического элемента (1.1)

для сплава (А) Pb-SbBi_(0,25-0,75)

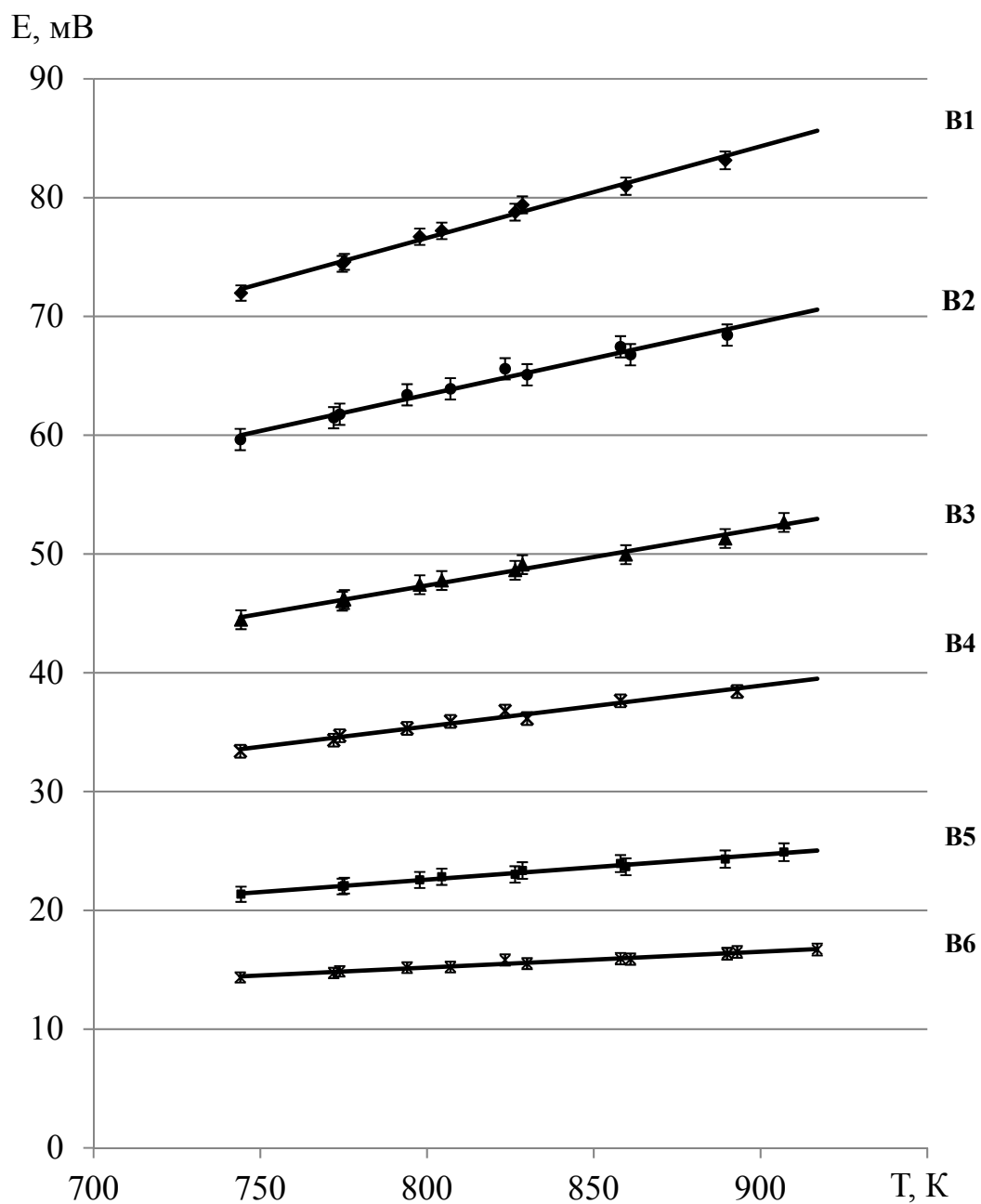


Рисунок 1.8 – Изотермы ЭДС гальванического элемента (1.1)
для сплава (В) $\text{Pb-SbBi}_{(0,5-0,5)}$

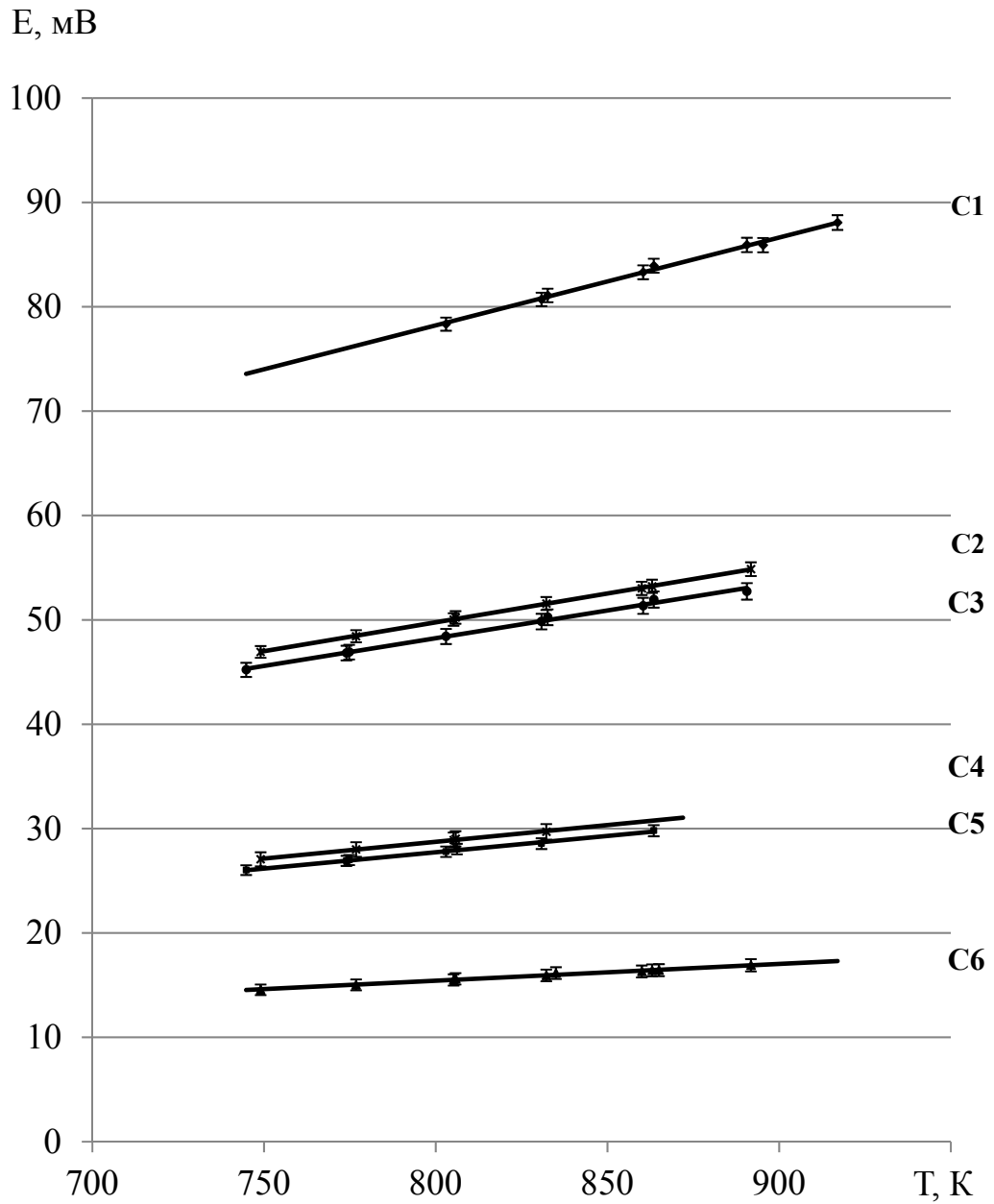


Рисунок 1.9 – Изотермы ЭДС гальванического элемента (1.1)
для сплава Pb-SbBi_(0,75-0,25)

В таблице 1.2 приведены уравнения температурных зависимостей ЭДС для тройной системы Pb-SbBi в виде линейной функции $E=f(T)$.

Таблица 1.2 – Уравнения $E=f(T)$ для сплавов тройной системы Pb-SbBi

А		В		С	
N_{Pb} , м.д.	$E=f(T)$, мВ	N_{Pb} , м.д.	$E=f(T)$, мВ	N_{Pb} , м.д.	$E=f(T)$, мВ
0,03	$(30,92+0,14 \cdot T) \pm 1,26$	0,17	$(14,88+0,08 \cdot T) \pm 0,64$	0,15	$(10,92+0,084 \cdot T) \pm 0,31$
0,07	$(25,43+0,11 \cdot T) \pm 1,02$	0,24	$(14,48+0,061 \cdot T) \pm 1,27$	0,32	$(5,59+0,056 \cdot T) \pm 0,14$
0,12	$(23,55+0,088 \cdot T) \pm 0,59$	0,35	$(9,03+0,48 \cdot T) \pm 0,39$	0,33	$(5,76+0,053 \cdot T) \pm 0,27$
0,15	$(16,38+0,082 \cdot T) \pm 1,08$	0,45	$(8,06+0,03 \cdot T) \pm 2,98$	0,51	$(3,04+0,32 \cdot T) \pm 0,31$
0,52	$(14,46+0,059 \cdot T) \pm 0,83$	0,54	$(5,84+0,02 \cdot T) \pm 0,27$	0,52	$(2,74+0,31 \cdot T) \pm 0,21$
0,61	$(6,42+0,036 \cdot T) \pm 2,03$	0,64	$(4,54+0,13 \cdot T) \pm 0,35$	0,69	$(2,54+0,016 \cdot T) \pm 0,15$
0,70	$(2,45+0,028 \cdot T) \pm 2,05$				
0,87	$(1,74+0,027 \cdot T) \pm 1,26$				

Из экспериментальных данных рассчитали активность свинца в сплавах Pb-SbBi, используя следующее выражение [29, 30]:

$$a_{Pb} = \exp\left(-\frac{2FE}{RT}\right), \quad (1.11)$$

где $F = 96485$ Кл/моль,

$R = 8,314$ Дж/(К·моль).

Коэффициент активности рассчитали по формуле:

$$f_{Pb} = a_{Pb} / N_{Pb}. \quad (1.12)$$

Результаты расчетов активности и коэффициентов активности приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Активности и коэффициенты активности свинца в системе Pb-SbBi_{i,j}

N _{Pb} , м.д.	Значения активности и коэффициентов активности Pb					
	723 К		773 К		873 К	
	a _{Pb}	f _{Pb}	a _{Pb}	f _{Pb}	a _{Pb}	f _{Pb}
Сплав (А) Pb-SbBi _(0,25-0,75)						
0,03	0,016	0,526	0,017	0,561	0,019	0,624
0,07	0,038	0,540	0,040	0,569	0,043	0,621
0,12	0,061	0,508	0,064	0,533	0,069	0,578
0,15	0,088	0,587	0,091	0,608	0,096	0,643
0,52	0,472	0,907	0,474	0,911	0,478	0,919
0,61	0,565	0,927	0,563	0,923	0,560	0,917
0,70	0,692	0,989	0,689	0,984	0,684	0,976
0,87	0,861	0,990	0,855	0,983	0,846	0,972
Сплав (В) Pb-SbBi _(0,5-0,5)						
0,17	0,104	0,611	0,107	0,630	0,113	0,663
0,24	0,152	0,635	0,157	0,655	0,165	0,688
0,35	0,246	0,702	0,250	0,715	0,258	0,738
0,45	0,351	0,779	0,357	0,792	0,367	0,815
0,54	0,509	0,943	0,515	0,955	0,526	0,974
0,64	0,639	0,99	0,640	1,00	0,640	1,00
Сплав (С) Pb-SbBi _(0,75-0,25)						
0,15	0,100	0,668	0,103	0,684	0,106	0,710
0,32	0,233	0,729	0,236	0,737	0,240	0,752
0,33	0,243	0,736	0,246	0,703	0,251	0,760
0,51	0,432	0,846	0,434	0,852	0,439	0,861
0,52	0,446	0,858	0,449	0,863	0,453	0,871
0,69	0,636	0,921	0,639	0,926	0,645	0,934

Коэффициент активности f_{Pb} в сплавах Pb-SbBi_{i,j} с уменьшением мольной доли свинца снижается. В сплавах с мольной долей свинца больше 0,6 коэффициент активности свинца близок к единице. При уменьшении концентрации свинца в системе свинец-сурьма-висмут наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при содержании свинца в сплаве менее 0,15 м.д. активность свинца падает более чем на 30 % для всех исследуемых температур.

1.4 Расчет термодинамических функций сплава Pb-BiSb

Парциальные термодинамические функции свинца в сплаве рассчитали по уравнениям [31]:

$$\Delta \bar{G}_{Pb}(T) = -2FE_{(T)}, \quad (1.13)$$

$$\Delta \bar{S}_{Pb} = 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (1.14)$$

$$\Delta \bar{H}_{Pb} = 2F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]. \quad (1.15)$$

Избыточные термодинамические функции смешения свинца вычислили по следующим выражениям:

$$\Delta \bar{G}_{Pb}^{изб} = \Delta \bar{G}_{Pb} - RT \ln N_{Pb}, \quad (1.16)$$

$$\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб} = \Delta \bar{S}_{Pb} + R \ln N_{Pb}. \quad (1.17)$$

Вычисленные значения термодинамических функций свинца в сплаве Pb-SbBi_{i,j} представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Парциальные функции свинца в жидких сплавах Pb-SbBi_(0,25-0,75) при температуре 773 К

Мольная доля свинца, N _{Pb}	$\Delta \bar{G}_{Pb}$, кДж/моль	$\Delta \bar{G}_{Pb}^{изб}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Pb}$, кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{Pb}$, Дж/(моль·К)	$\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}$, Дж/(моль·К)
0,03	-24,94	-4,231	-2,157	26,05	2,639
0,07	-19,69	-3,785	-1,961	20,45	2,305
0,12	-16,83	-3,273	-1,731	16,98	1,929
0,15	-14,61	-2,988	-1,602	15,82	1,724
0,52	-4,52	-0,697	-0,457	5,60	0,252
0,61	-3,43	-0,419	-0,293	5,21	0,119
0,70	-2,21	-0,223	-0,168	3,67	0,042
0,87	-0,89	-0,033	-0,030	2,12	0,002

Рассчитанные из экспериментальных данных коэффициенты активности свинца (первого компонента гомогенного псевдобинарного сплава) при всех исследованных температурах и составах сплава хорошо описываются общим уравнением Маргулеса (1.18), ограниченного вторым членом разложения по степеням $(1-N_{Pb})$, с коэффициентами, представленными в виде разложения в ряд Тейлора (1.19) по обратной температуре, ограниченного вторым членом разложения, имеющем вид:

$$\ln f_{Pb} = (1 - N_{Pb})^2 \cdot [\alpha + \beta \cdot (1 - N_{Pb})], \quad (1.18)$$

$$\text{где } \alpha = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{T}; \quad \beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{T}. \quad (1.19)$$

Для $SbBi_{i,j}$ коэффициент активности вычислили с помощью уравнения Гиббса-Дюгема:

$$N_{Pb} d \ln f_{Pb} + N_{Bi} d \ln f_{Bi} = 0. \quad (1.20)$$

После аналитического интегрирования уравнения (1.20) с учетом (1.18), (1.19) получаем аналогичное уравнение, коэффициенты которого выражены через коэффициенты для свинца:

$$\ln f_{Bi} = (1 - N_{Bi})^2 \cdot \left[\left(\alpha_0 + \frac{3}{2} \beta_0 + \frac{\alpha_1 + \frac{3}{2} \beta_1}{T} \right) + \left(-\beta_0 - \frac{\beta_1}{T} \right) \cdot (1 - N_{Bi}) \right]. \quad (1.21)$$

Параметры температурной и концентрационной зависимостей коэффициентов активности компонентов системы $Pb-SbBi_{(0.25-0.75)}$, полученные решением системы нелинейных уравнений методом Ньютона (MicrosoftExcel 2007), имеют следующие значения $\alpha_0 = 0,07$, $\alpha_1 = -203$; $\beta_0 = -0,42$, $\beta_1 = -75$.

Среднеквадратичные отклонения значений $\ln f$ и доверительный интервал на уровне доверительной вероятности 0,95 составляют $s_{n-3} = \pm 0,065$ и $\Delta_{0,95} = \pm 0,029$ соответственно. Для энергии Гиббса при средней температуре эксперимента они соответственно равны ± 450 и ± 195 Дж/моль.

Коэффициенты активности второго компонента, рассчитанные по уравнению (1.21), и активности $SbBi_{i,j}$ в системе $Pb-SbBi_{i,j}$ приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Активности и коэффициенты активности $SbBi_{i,j}$ в системе $Pb-SbBi_{i,j}$

Мольная доля свинца, N_{Pb}	723 К		773 К		823 К		873 К	
	a_{SbBi}	f_{SbBi}	a_{SbBi}	f_{SbBi}	a_{SbBi}	f_{SbBi}	a_{SbBi}	f_{SbBi}
Сплав (А) $Pb-SbBi_{(0,25-0,75)}$								
0,03	0,969	0,999	0,969	0,999	0,969	0,999	0,969	0,999
0,07	0,926	0,996	0,925	0,995	0,925	0,995	0,925	0,995
0,12	0,869	0,988	0,868	0,987	0,868	0,987	0,869	0,988
0,15	0,834	0,981	0,833	0,980	0,833	0,980	0,834	0,981
0,52	0,392	0,817	0,397	0,826	0,399	0,833	0,401	0,836
0,61	0,298	0,765	0,305	0,782	0,308	0,791	0,309	0,794
0,70	0,214	0,713	0,221	0,738	0,225	0,751	0,226	0,753
0,87	0,080	0,616	0,086	0,664	0,089	0,686	0,089	0,686
Сплав (В) $Pb-SbBi_{(0,5-0,5)}$								
0,17	0,807	0,972	0,808	0,973	0,808	0,974	0,809	0,975
0,24	0,719	0,946	0,722	0,949	0,723	0,952	0,724	0,952
0,35	0,582	0,894	0,586	0,902	0,589	0,906	0,589	0,907
0,45	0,461	0,838	0,468	0,852	0,472	0,859	0,473	0,859
0,54	0,361	0,784	0,370	0,805	0,374	0,815	0,375	0,815
0,64	0,260	0,723	0,271	0,752	0,275	0,766	0,275	0,766
Сплав (В) $Pb-SbBi_{(0,75-0,25)}$								
0,15	0,833	0,980	0,832	0,978	0,831	0,978	0,832	0,979
0,32	0,624	0,917	0,621	0,914	0,621	0,914	0,623	0,917
0,33	0,612	0,913	0,609	0,908	0,609	0,909	0,611	0,912
0,51	0,399	0,814	0,399	0,815	0,401	0,818	0,403	0,823
0,52	0,388	0,808	0,388	0,809	0,390	0,813	0,393	0,818
0,69	0,218	0,702	0,223	0,719	0,226	0,729	0,227	0,733

Для $SbBi_{(0,25-0,75)}$ в жидком сплаве $Pb-Sb-Bi$ наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения. Во всем интервале исследуемых концентраций и температур коэффициент активности $SbBi$ меньше единицы ($f_{Bi} < 1$). Активности компонентов системы $Pb-SbBi_{i,j}$ при температуре 723, 773, 823 и 873 К приведены на рисунках 1.10-1.12 [32].

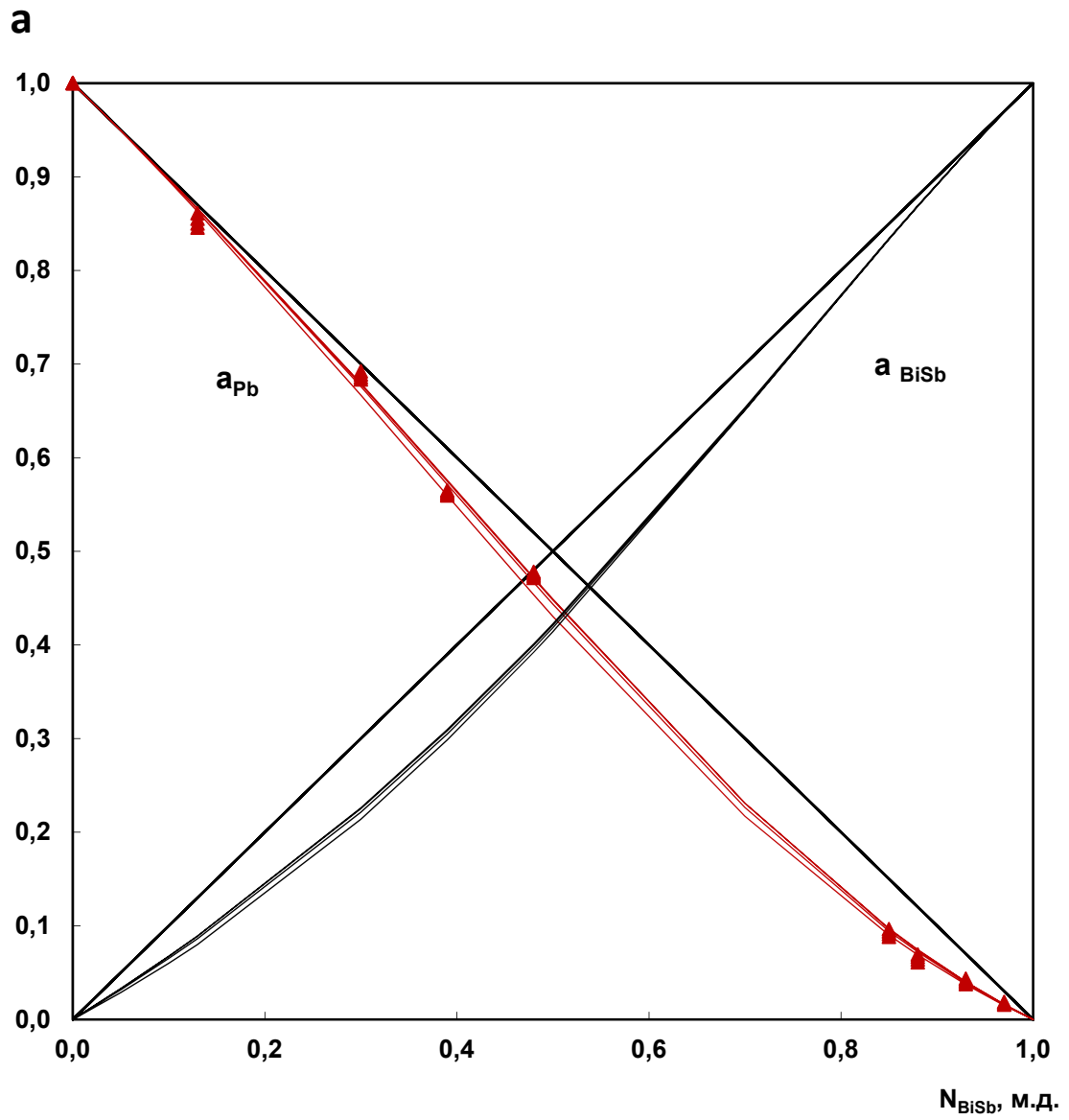


Рисунок 1.10 – Активности компонентов системы Pb-SbBi_(0,25-0,75)

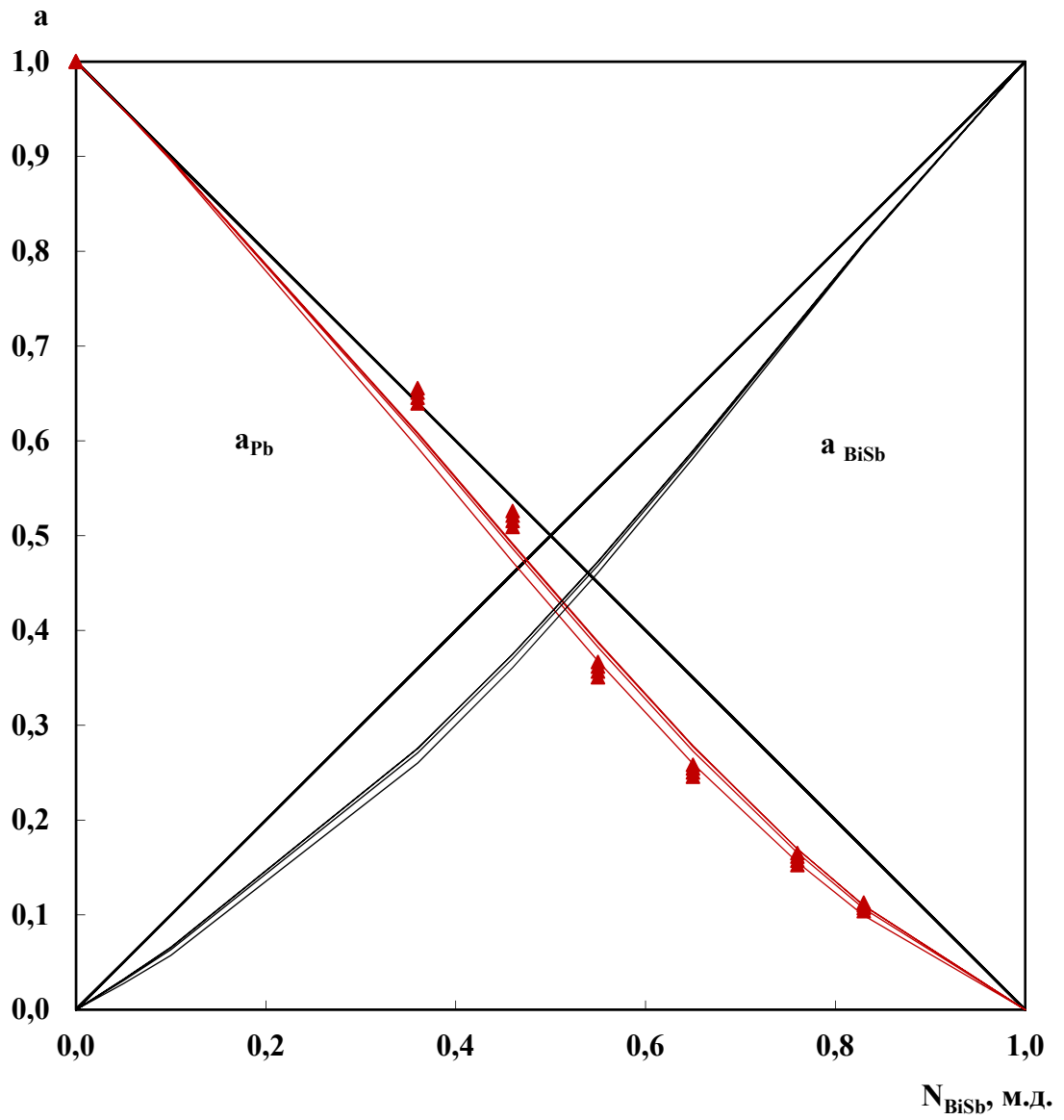


Рисунок 1.11– Активности компонентов системы Pb-SbBi_(0,5-0,5)

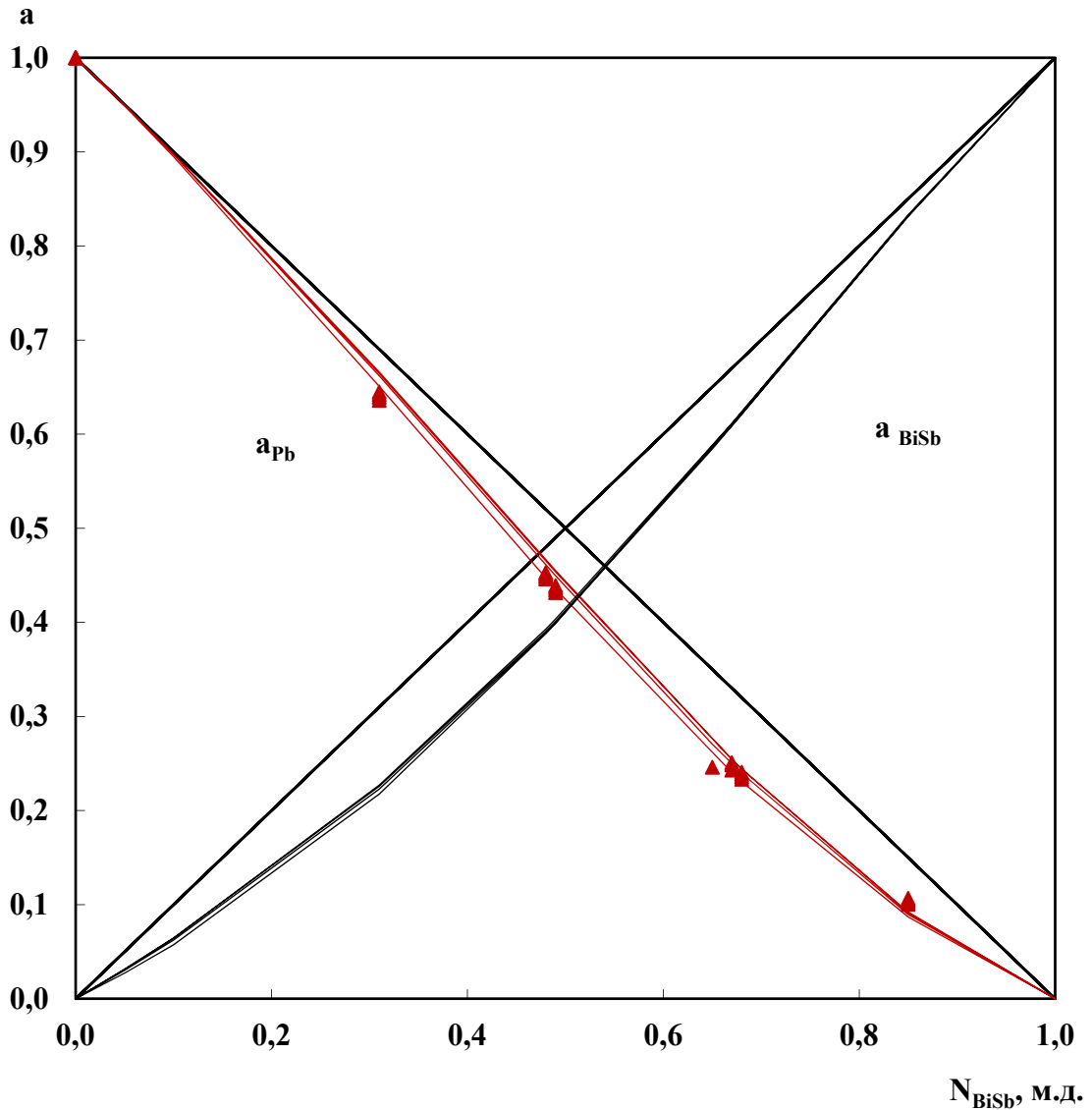


Рисунок 1.12 – Активности компонентов системы Pb-SbBi_(0,75-0,25)

Из рисунков 1.10-1.12 видно, что отклонение от идеального поведения величины активности Pb и SbBi_{i,j} в жидком сплаве от состава носит несимметричный характер. Зависимости коэффициентов активности от содержания компонентов в тройном сплаве приведены в Приложении А.

Относительные парциальные мольные величины, а также избыточные термодинамические функции SbBi_{i,j} в системе Pb-Sb-Bi (таблица 1.6) оценили по следующим выражениям:

$$\Delta \bar{G}_{SbBi} = RT \ln a_{SbBi} , \quad (1.22)$$

$$\Delta \bar{H}_{SbBi} = \Delta \bar{G}_{SbBi} + T \Delta \bar{S}_{SbBi} , \quad (1.23)$$

$$\Delta \bar{G}_{SbBi}^{uzb} = \Delta \bar{G}_{SbBi} - RT \ln N_{SbBi}, \quad (1.24)$$

$$\Delta \bar{G}_{SbBi}^{uzb} = \Delta \bar{G}_{SbBi} - RT \ln N_{SbBi}, \quad (1.25)$$

Таблица 1.6 – Парциальные функции $SbBi_{(0,25-0,75)}$ в жидких сплавах Pb- $SbBi_{(0,25-0,75)}$ при 773 К

N_{Pb} , м. д.	$\Delta \bar{G}_{SbBi}$, кДж/моль	$\Delta \bar{G}_{SbBi}^{uzb}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{SbBi}$, кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{SbBi}$, Дж/(К·моль)	$\Delta \bar{S}_{SbBi}^{uzb}$, Дж/(К·моль)
0,03	-0,201	-0,005	-0,002	0,257	0,004
0,07	-0,495	-0,028	-0,012	0,624	0,022
0,12	-0,904	-0,082	-0,036	1,123	0,061
0,15	-1,171	-0,127	-0,056	1,444	0,093
0,52	-5,942	-1,147	-0,621	6,820	0,768
0,61	-7,636	-1,584	-0,834	8,768	0,940
0,70	-9,692	-1,953	-1,071	11,094	1,084
0,87	-15,746	-2,631	-1,574	18,187	1,225

Для расчета интегральных мольных и избыточных характеристик смешения компонентов системы Pb- $SbBi_{i,j}$ использовали уравнения:

$$\Delta G = N_{Pb} \Delta \bar{G}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{G}_{SbBi}, \quad (1.26)$$

$$\Delta S = N_{Pb} \Delta \bar{S}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{S}_{SbBi}, \quad (1.27)$$

$$\Delta H = N_{Pb} \Delta \bar{H}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{H}_{SbBi}, \quad (1.28)$$

$$\Delta G^{uzb} = N_{Pb} \Delta \bar{G}_{Pb}^{uzb} + N_{SbBi} \Delta \bar{G}_{SbBi}^{uzb}, \quad (1.29)$$

$$\Delta S^{uzb} = N_{Pb} \Delta \bar{S}_{Pb}^{uzb} + N_{SbBi} \Delta \bar{S}_{SbBi}^{uzb}. \quad (1.30)$$

Вычисленные значения термодинамических функций по уравнениям (1.26-1.30) представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Полные и избыточные интегральные мольные характеристики для жидких сплавов Pb-SbBi_{i,j} при 773 К

N _{Pb} , м.д.	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)	$\Delta G^{изб.}$, кДж/моль	$\Delta S^{изб.}$, Дж/(К·моль)
Сплав (А) Pb-SbBi _(0,25-0,75)					
0,03	-1,00	-0,07	1,20	-0,13	0,08
0,07	-1,92	-0,15	2,29	-0,29	0,18
0,12	-2,82	-0,24	3,34	-0,47	0,29
0,15	-3,27	-0,29	3,85	-0,56	0,39
0,52	-5,37	-0,54	6,26	-0,95	0,50
0,61	-5,14	-0,50	6,00	-0,87	0,44
0,70	-4,64	-0,44	5,43	-0,74	0,35
0,87	-2,84	-0,23	3,37	-0,37	0,16
Сплав (В) Pb-SbBi _(0,5-0,5)					
0,17	-3,57	-0,32	4,2	-0,65	0,41
0,24	-4,34	-0,40	5,1	-0,83	0,51
0,35	-5,12	-0,50	6,0	-0,99	0,60
0,45	-5,42	-0,52	6,2	-1,04	0,61
0,54	-5,40	-0,53	6,3	-1,05	0,57
0,64	-5,05	0,48	5,9	-0,89	0,48
Сплав (С) Pb-SbBi _(0,75-0,25)					
0,15	-3,95	-0,28	3,95	-0,61	0,44
0,32	-5,88	-0,47	5,88	-0,99	0,66
0,33	-5,95	-0,49	5,95	-1,02	0,67
0,51	-6,43	-0,52	6,43	-1,06	0,66
0,52	-6,41	-0,52	6,41	-1,05	0,65
0,69	-5,63	-0,44	5,63	-0,84	0,48

Величины парциальных и интегральных энергий Гиббса системы Pb-SbBi_{i,j} с увеличением температуры принимают более отрицательные значения. Для избыточной интегральной энергии Гиббса наибольшее отрицательное отклонение от идеальности наблюдается при концентрации 0,55 м.д. Pb (рисунок 2.4), для энтропии в том же интервале концентрации свинца находятся максимальные положительные значения (таблица 1.7).

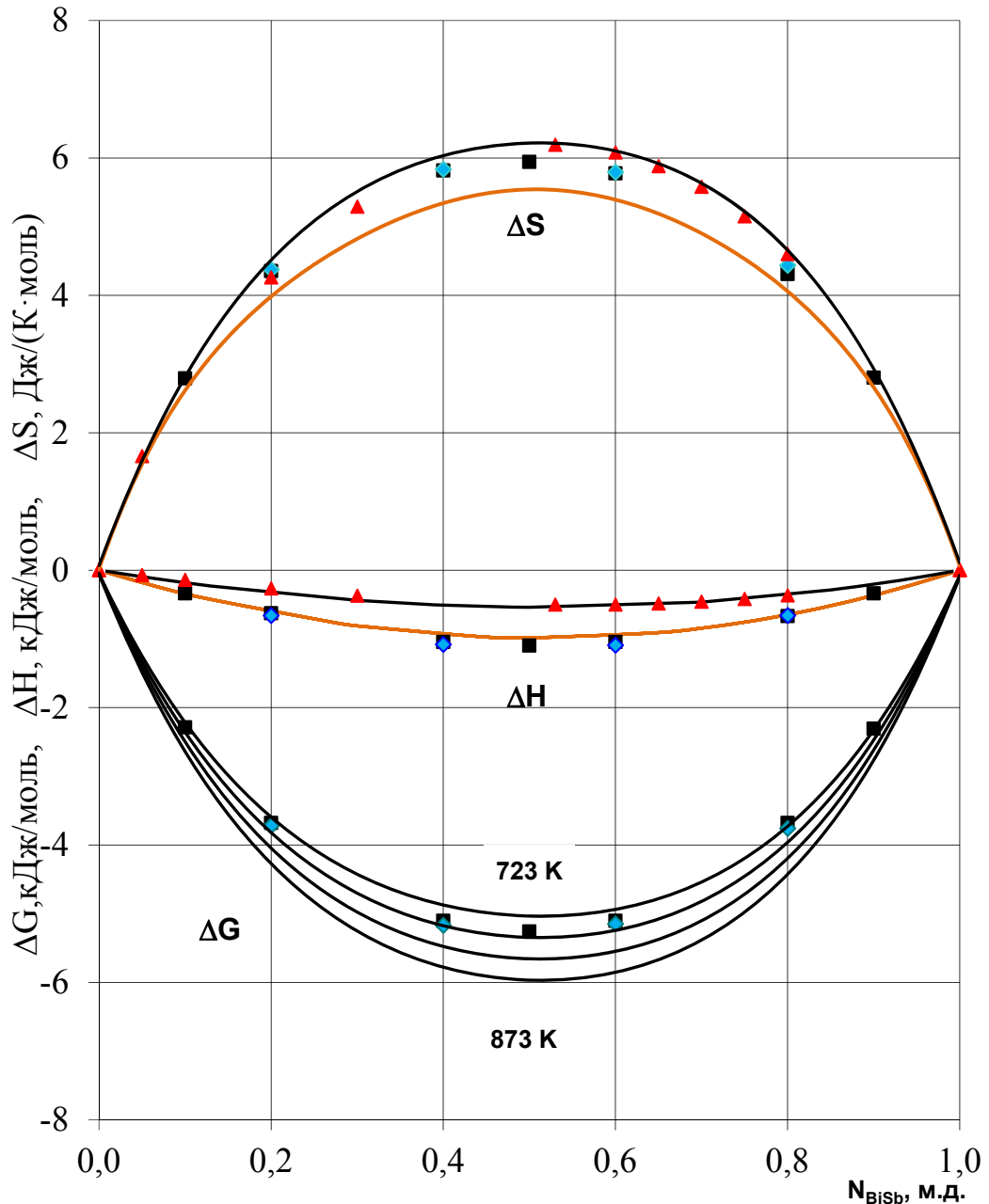


Рисунок 1.13 – Интегральные термодинамические свойства $Pb-SbBi_{(0,25-0,75)}$:
 — - эксперимент; — - Pb-Bi[13]; ▲ - Pb-Sb[12]; ■ - Hultgren[10]; ◆ - Mikula[14]

Энтропийный вклад в отклонение от идеального состояния незначительно уменьшается с увеличением содержания сурьмы в сплаве и составляет 40-50 % при экстремальных значениях избыточной энергии Гиббса. Для двойных сплавов Pb-Bi [13] при 0,18 м.д. Pb составляет 14 %, а при 0,88 м. д. – 39 % при температуре 773 К, в то время как для системы Pb-Sb [12] энтропийное слагаемое составляет 46-48 % в широком интервале концентраций сурьмы в сплаве.

Полученные интегральные термодинамические зависимости для сплавов Pb-SbBi_(0,5-0,5) и Pb-SbBi_(0,75-0,25) имеют подобный характер и численные значения.

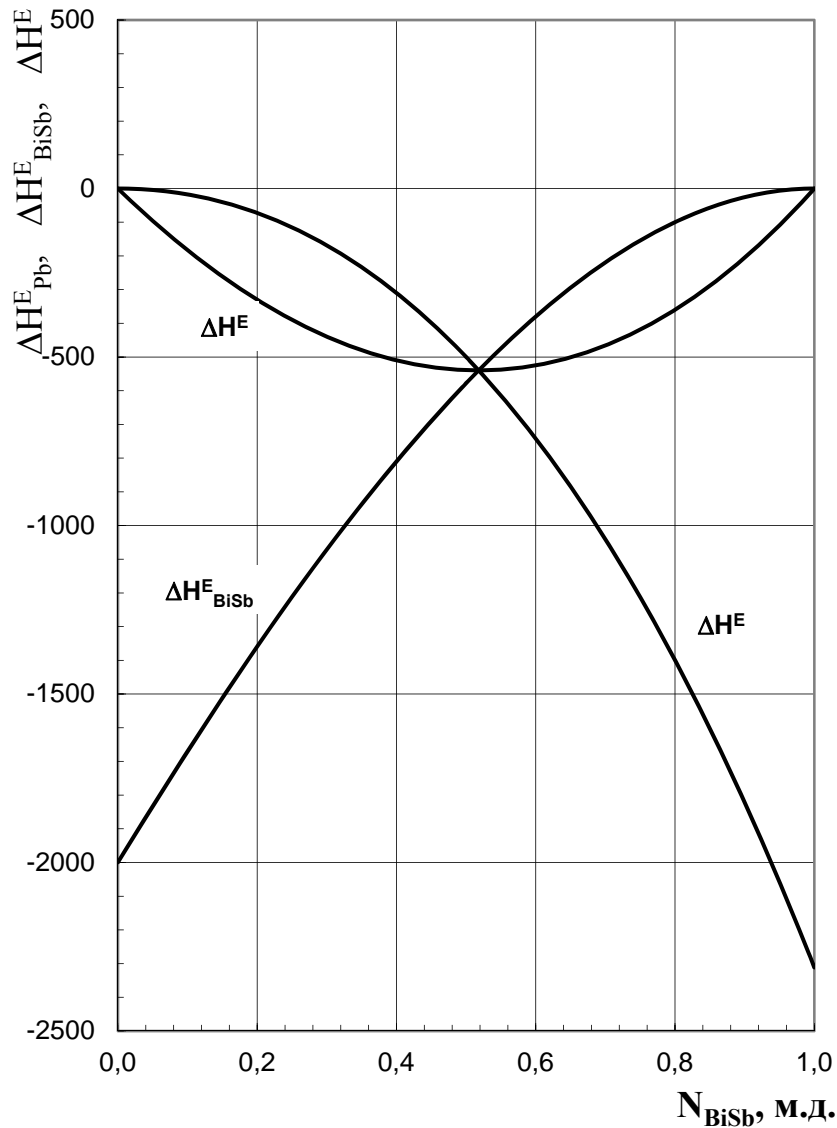


Рисунок 1.15 – Парциальные и интегральные энтальпии системы Pb-SbBi_(0,25-0,75)

Из анализа термодинамических функций системы Pb-SbBi_{*i,j*} можно заключить, что рассматриваемые жидкие сплавы имеют незначительные отрицательные отклонения от идеальности и не могут быть отнесены к регулярным растворам.

1.5 Определение условных стандартных потенциалов висмута, сурьмы в хлоридном расплаве калия и свинца

Исследования равновесия между металлами и солевыми расплавами позволяют определить условные стандартные электродные потенциалы. Условные стандартные потенциалы металлов по отношению к разбавленным растворам их ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов могут быть легко определены непосредственно. Для этого необходимо измерить равновесные потенциалы исследуемого электрода по отношению к хлорному электроду сравнения для нескольких концентраций его ионов в электролите [33]. В книге Лебедева В.А. [36] показана взаимосвязи разности условных стандартных потенциалов металлов и коэффициентов разделения этих металлов. В основу расчета условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в расплаве хлоридов калия и свинца были положены, полученные экспериментальные уравнения политерма равновесного электродного потенциала сурьмы и висмута для нескольких концентраций ионов сурьмы и висмута в расплаве [37]. При условии равновесия, концентрацию ионов в расплаве можно считать равной аналитически определяемой содержанию металла в электролите [33]. Знание величины условных стандартных потенциалов необходимо для термодинамического анализа возможности разделения сплавов в реальных технологических процессах.

В работе [39] определены коэффициенты разделения U/La и U/Nd в расплавленной системе $Ga-In/3LiCl-2KCl$. Были изучены условные стандартные потенциалы неодима, урана и лантана в сплаве $Ga-In$ и рассчитаны коэффициенты разделения урана и лантаноидов. В результате коэффициенты разделения для системы U/Nd и U/La для температуры 723 К получены значения $1,23 \cdot 10^5$ и $2,88 \cdot 10^5$, соответственно.

В многочисленных работах Лебедева В.А., которые обобщены и описаны в книге [36], по значениям условных стандартных потенциалов рассчитаны коэффициенты разделения сплавов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и актиноидных элементов. Показано влияние природы металлического и солевого растворителей, температуры на значение коэффициента

разделения. Отмечено, что большее влияние оказывает природа металлического растворителя. Так подбирая металлический растворитель, состав солевой смеси и температурный режим можно увеличить коэффициент разделения на порядок и более.

В настоящей работе были изучены температурные зависимости ЭДС гальванических элементов (1.9) и (1.10). Результаты измерений представлены на рисунках 1.16 и 1.17.

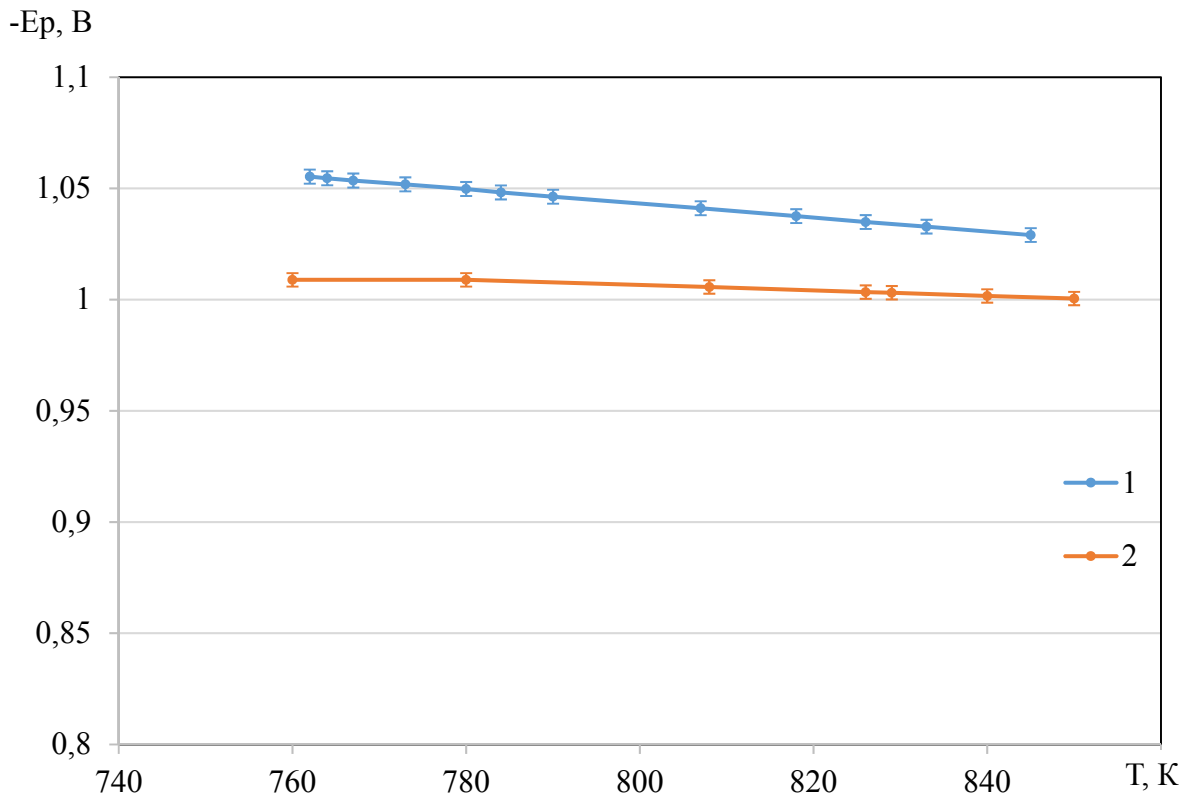


Рисунок 1.16 - Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента (1.9) при различной концентрации $SbCl_3$ в расплаве, м.д.: 1 – 0,0017, 2 – 0,0024

Видно, что политермы ЭДС сурьмы имеют прямолинейный вид и описываются линейными уравнениями (1.31, 1.32):

$$E_{Sb^{3+}/Sb}^1 = - (1,296) + (3,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,001, \text{ В} \quad (1.31)$$

$$E_{Sb^{3+}/Sb}^2 = - (1,086) + (1,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,004, \text{ В} \quad (1.32)$$

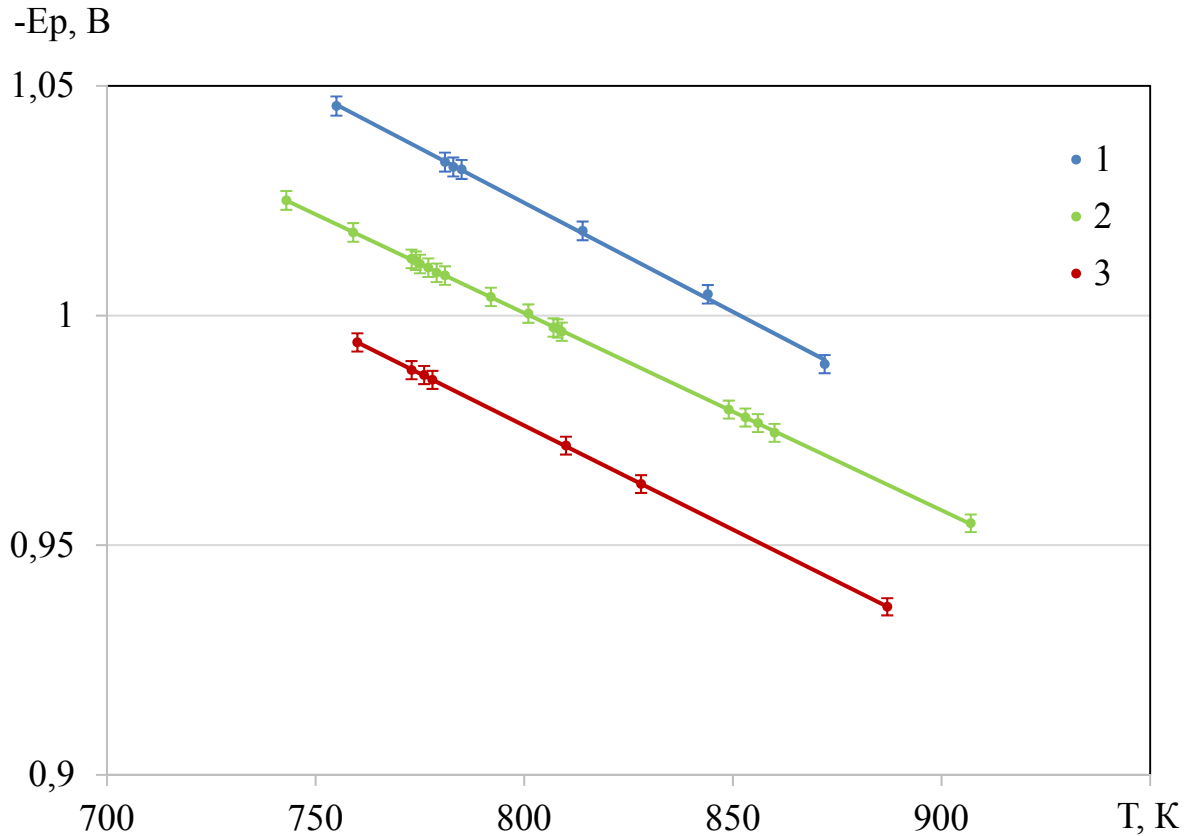


Рисунок 1.17 - Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента (1.10) при различной концентрации BiCl_3 расплаве, м.д.:
1 – 0,001; 2 – 0,0021; 3 – 0,005

Видно, что политермы ЭДС висмута имеют прямолинейный вид и описываются линейными уравнениями (1.33-1.35):

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^1 = - (1,404) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, \text{ В} \quad (1.33)$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^2 = - (1,344) + (4,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,007, \text{ В} \quad (1.34)$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^3 = - (1,339) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, \text{ В} \quad (1.35)$$

По экспериментальным данным, используя уравнение Нернста, возможно рассчитать условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута. Уравнение равновесного потенциала системы металл/расплав имеет следующий вид (1.36):

$$E_P = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (1.36)$$

Выражая активность через коэффициент активности получаем:

$$E_P = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Me}^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1.37)$$

где

$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0$ - стандартный электродный потенциал металла, В,

R - газовая постоянная, $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$,

T - температура, К,

n - количество электронов, принимающих участие в реакции,

F - число Фарадея, Кл/моль,

$C_{\text{Me}^{n+}}$ - концентрация ионов Me^{n+} в солевом расплаве,

$\gamma_{\text{Me}^{n+}}$ - коэффициент активности ионов Me^{n+} в солевом расплаве.

В расплавленных средах при концентрации ионов потенциалопределяющих компонентов ниже $5 \cdot 10^{-2}$ мол. % коэффициенты активности ионов металла остаются постоянными [33]. В этом случае, удобнее использовать значения условных стандартных потенциалов, которые можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1.38)$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^*$ - условный стандартный потенциал металла, В.

Таким образом, уравнение равновесного электродного потенциала принимает следующий вид (1.39):

$$E_P = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^* + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (1.39)$$

Из полученных экспериментальных данных равновесных электродных потенциалов сурьмы и висмута в расплаве хлоридов калия и свинца рассчитывали условные стандартные потенциалы этих металлов в исследуемом расплаве. Температурные зависимости условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в эквимольном расплаве KCl-PbCl_2 приведены на рисунке 1.18.

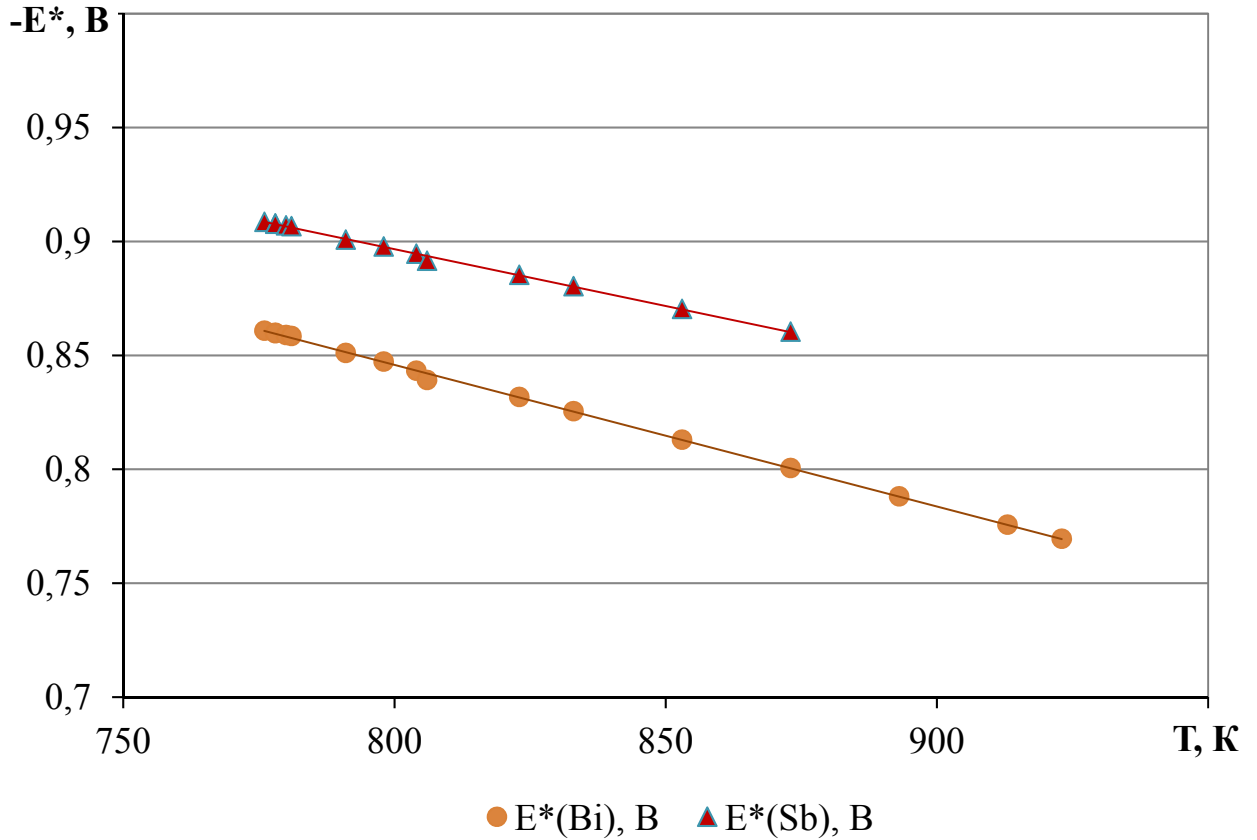


Рисунок 1.18 - Температурная зависимость величин условных стандартных потенциалов сурьмы, висмута в расплаве KCl-PbCl₂

Зависимости $E_{\text{Sb(III)/Sb}}^* = f(T)$ и $E_{\text{Bi(III)/Bi}}^* = f(T)$ хорошо описывается линейными уравнениями (1.40) и (1.41), соответственно:

$$E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = - (1,296) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, \text{ В} \quad (1.40)$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (1,343) + (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,007, \text{ В} \quad (1.41)$$

По результатам потенциометрических измерений можно рассчитать изменение энергии Гиббса при образовании трихлоридов сурьмы (1.41) и висмута (1.43) из элементов в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца:

$$\Delta G_{\text{SbCl}_3}^* = nFE_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = - (375,2) + (144,8 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 0,5, \text{ кДж/моль} \quad (1.42)$$

$$\Delta G_{\text{BiCl}_3}^* = nFE_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (388,8) + (173,7 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 2,1, \text{ кДж/моль} \quad (1.43)$$

Отсюда, изменение энтальпии образования хлоридов сурьмы и висмута в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ составляет (-375,2) и (-388,8) кДж/моль, соответственно. Значения теплоты образования твердых трихлоридов сурьмы и висмута равны (-381,2) и (-379,0) кДж/моль [40]. С учетом стандартной теплоты плавления индивидуальных хлоридов [40], разница между экспериментально определенной и данной величиной характеризует тепловой эффект растворения твердого трихлорида сурьмы и висмута в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца: $\Delta H_{\text{раст}}(SbCl_3) = -6,5$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{раст}}(BiCl_3) = -33,4$ кДж/моль.

Избыточные характеристики энтальпий растворения свидетельствует о химическом взаимодействии хлорида сурьмы/хлорида висмута с эквимольным расплавом $KCl-PbCl_2$.

1.6 Термодинамическая оценка коэффициентов разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в расплаве хлоридов свинца и калия

Для термодинамической оценки коэффициентов разделения сплавов свинца с висмутом и сурьмой необходимо знать потенциал свинца в эквимольном расплаве хлоридов свинца и калия. В работе [41] нами были измерены равновесные потенциалы свинцового электрода относительно хлорного электрода сравнения. Температурная зависимость эдс исследуемого гальванического элемента описывается уравнением прямой [41]:

$$E_{Pb} = 0,522 \cdot T - 1737,0 \text{ мВ.} \quad (1.44)$$

Авторы работы [9] исследовали электродные потенциалы свинца в расплаве хлоридов калия и свинца в зависимости от соотношения хлоридов в расплаве относительно хлорного электрода сравнения. При соотношении хлоридов калия и свинца 1:1 зависимость эдс гальванического элемента подчиняется следующему уравнению [42]:

$$E_{Pb} = 0,523 \cdot T - 1734,0 \text{ мВ.} \quad (1.45)$$

При расчете равновесного потенциала в хлоридном расплаве $KCl-PbCl_2$ (50:50) мол. % значение коэффициента активности ионов свинца в солевом расплаве принимали равным 0,388 при температуре 773 К по данным работы [42].

Эффективность процесса разделения определяется с помощью коэффициента разделения (θ), который описывается отношением концентраций разделяемых компонентов в сплаве и электролите [36]:

$$\theta = \frac{C_1 \cdot x_2}{C_2 \cdot x_1}, \quad (1.46)$$

где C_1, C_2 – концентрация разделяемых металлов в электролите;

x_1, x_2 – концентрация разделяемых металлов в сплаве.

Для расчета коэффициентов разделения использовали уравнение, основанное на представлении о равновесном потенциале (уравнение Нернста) и применении условных стандартных потенциалов. В связи с тем, что разделяемые металлы

имеют разную степень валентности уравнение коэффициента разделения, имеет следующий вид (1.47) [36]:

$$\ln \theta = \frac{(n - m)FE_p + mFE_2^* - nFE_1^*}{RT} + \ln \frac{f_{Me}^1}{f_{Me}^2} \quad (1.47)$$

Коэффициенты разделения сплавов свинец-сурьма, свинец-висмут рассчитывались по значениям условных стандартных потенциалов свинца, сурьмы и висмута, по измеренным равновесным потенциалам сплавов свинца с висмутом и сурьмой, по изученным коэффициентам активности свинца и висмута-сурьмы. При расчете коэффициент активности второго компонента (сурьмы или висмута) принимался равным рассчитанному коэффициенту активности двойного компонента сурьма-висмут. На рисунке 1.19 и таблице 1.8 приведены результаты определения коэффициентов разделения Pb-Bi и Pb-Sb в хлоридном расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур 773-873 К.

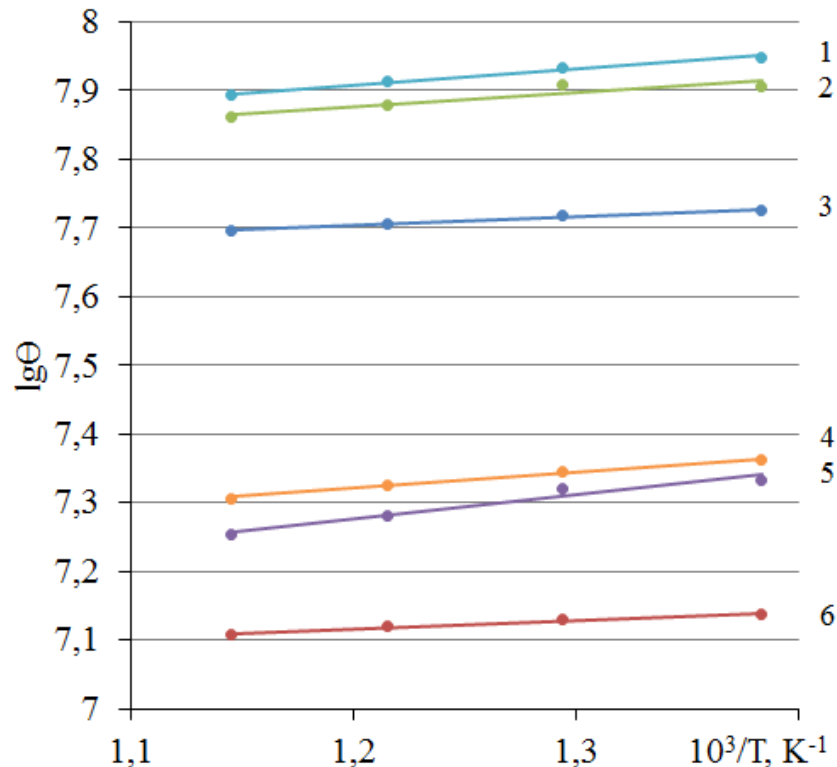


Рисунок 1.19 – Зависимость коэффициента разделения сплавов Pb-Bi, Pb-Sb от обратной температуры в расплаве KCl-PbCl₂:

- 1 – Pb-Bi_(SbBi-0,75-0,25); 2 – Pb-Bi_(SbBi-0,5-0,5); 3 – Pb-Bi_(SbBi-0,25-0,75);
 3 – Pb-Sb_(SbBi-0,75-0,25); 5 – Pb-Sb_(SbBi-0,5-0,5); 6 – Pb-Sb_(SbBi-0,25-0,75)

Таблица 1.8 – Температурные зависимости коэффициента разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом

Состав сплава	Уравнение
Pb-Bi _(SbBi-0,75-0,25)	$lg\theta_{Pb-Bi} = 7,62 + \frac{234}{T}$,
Pb-Bi _(SbBi-0,5-0,5)	$lg\theta_{Pb-Bi} = 7,64 + \frac{201}{T}$,
Pb-Bi _(SbBi-0,25-0,75)	$lg\theta_{Pb-Bi} = 7,55 + \frac{126}{T}$,
Pb-Sb _(SbBi-0,75-0,25)	$lg\theta_{Pb-Sb} = 7,04 + \frac{234}{T}$,
Pb-Sb _(SbBi-0,5-0,5)	$lg\theta_{Pb-Sb} = 6,86 + \frac{350}{T}$,
Pb-Sb _(SbBi-0,25-0,75)	$lg\theta_{Pb-Sb} = 6,96 + \frac{126}{T}$.

В таблице 1.9 представлены расчеты коэффициентов разделения двойных сплавов свинца с висмутом и сурьмой и условные стандартные потенциалы индивидуальных металлов.

Таблица 1.9 – Условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута и коэффициенты разделения сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в хлоридном расплаве KCl-PbCl₂ при 773 К

Система	N _{Pb} , м.д.	E _{Pb²⁺/Pb}^*}	E _{Bi³⁺/Bi}^*}	E _{Sb³⁺/Sb}^*}	lgΘ	Θ
Pb-Bi _(SbBi-0,75-0,25)	0,15	-1,310	-0,879	-0,909	7,93	8,58·10 ⁷
Pb-Bi _(SbBi-0,5-0,5)	0,17				7,90	8,12·10 ⁷
Pb-Bi _(SbBi-0,25-0,75)	0,12				7,71	5,23·10 ⁷
Pb-Sb _(SbBi-0,75-0,25)	0,15				7,34	2,22·10 ⁷
Pb-Sb _(SbBi-0,5-0,5)	0,17				7,32	2,10·10 ⁷
Pb-Sb _(SbBi-0,25-0,75)	0,12				7,13	1,36·10 ⁷

На рисунке 1.20 показана концентрационная зависимость коэффициента разделения для двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl₂ при температуре 773 К.

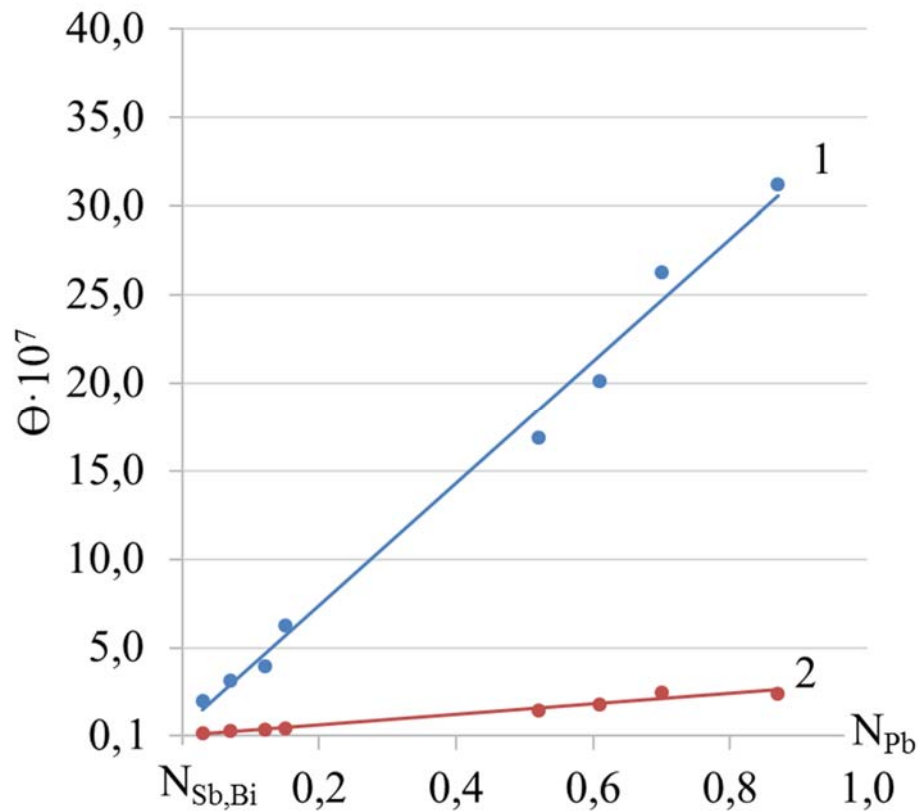


Рисунок 1.20 – Зависимость коэффициента разделения от мольно-долевой концентрации компонентов сплавов Pb-Bi и Pb-Sb:

1 – Pb-Bi_(Pb-SbBi); 2 – Pb-Sb_(Pb-SbBi)

В результате термодинамической оценки разделения двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb коэффициенты разделения составили порядка 10^7 , 10^8 . Полученные данные свидетельствуют о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов.

1.7 Выводы

1. Методом ЭДС измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Vi в расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 893 К для широкой области составов и рассчитаны термодинамические функции для псевдодвойной металлической системы Pb-SbVi_{i,j}.

2. Система Pb-SbVi_{i,j} проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с несимметричным ходом термодинамических функций – экстремум наблюдается при 0,55 м.д. Pb.

3. Систему Pb-SbVi_{i,j} нельзя отнести к регулярному раствору, так как избыточная энтропия вносит значимый вклад в отклонение от идеальности, а избыточная энергия Гиббса отличается от теплоты смешения.

4. В результате термодинамической оценки разделения двойных сплавов Pb-Vi и Pb-Sb коэффициенты разделения составили 10⁷, 10⁸. Полученные данные свидетельствуют о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов.

2 АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА Pb-Sb-Bi В РАСПЛАВЕ KCl-PbCl₂

2.1 Анодная поляризация жидких металлических систем в расплавленных электролитах

Выбор оптимальных параметров процесса электрохимического разделения сплавов на индивидуальные металлы зависит от результатов, полученных на основании исследований анодной поляризации этих сплавов. В литературе достаточно широко изучены процессы анодного поведения двойных металлических систем в хлоридных расплавах [44-56].

Изучению кинетики растворения жидкометаллических электродов посвящено большое количество работ [44-56], так как получение ряда металлов электролизом (щелочные и щелочноземельные металлы) возможно только в расплавленных электролитах. Наряду с этим, для некоторых цветных металлов технологии получения их в расплавленных электролитах являются перспективным направлением, позволяющим улучшить экологию и/или технологические параметры и экономические показатели производства.

В работах Волковича А.В. [45-48] изучено анодное поведение металлов и их сплавов: Zn-Sr, Al-Sr, Al-Ca, Zn, Ca-Zn, Cd, Cd-Zn, в хлоридных расплавах. Анодное растворение сплавов цинка и алюминия с щелочноземельными металлами (Sr, Ca) сопровождается концентрационной поляризацией как со стороны сплава, так и со стороны солевого расплава. Поляризация со стороны электролита связана с увеличением концентрации ионов щелочного металла в приэлектродном слое расплава. Обеднение поверхностного слоя сплава по щелочноземельному металлу приводит к диффузионным затруднениям доставки его к границе жидкометаллический электрод - электролит и, как следствие, предельному току его растворения [45-46]. В работах [47-48] исследовано анодное поведение кадмия (KCl-NaCl) и его сплава с цинком (KCl-LiCl) в хлоридных расплавах. Изучена растворимость кадмия в расплавленных солях, не содержащих ионы этого металла (KCl-NaCl). При установлении равновесия между металлическим кадмием и его

ионами в расплаве концентрация кадмия составляла 0,018 мол. % при 690 °С. С увеличением температуры до 730 °С содержание кадмия возросло до 0,02 мол. %. Растворение кадмия протекает, в основном, с образованием двухвалентных ионов. Определены константы скорости растворения кадмия ($7,14 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ для 690 °С и $8,57 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ для 730 °С) и оценены коэффициенты диффузии ($2,7 \cdot 10^{-5}$ см²/сек для 690 °С и $3,04 \cdot 10^{-5}$ см²/сек для 730 °С) [47]. Поляризационные исследования анодного растворения сплавов кадмия с цинком при температуре 500 °С показали, что при плотностях от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,6 А/см² происходит ионизация цинка. Дальнейшее увеличение плотности тока сдвигает потенциал в положительную сторону до значения потенциала растворения кадмия [47].

Анодное растворение сурьмы и её сплавов с 10,0 и 20,0 мас. % Zn в расплавах KCl-NaCl и KCl-NaCl-NaF в интервале температур 680-780 °С изучалось в работе [49]. Растворение сурьмы в расплаве KCl-NaCl, как предполагают авторы, происходит с образованием ионов различной степени окисления Sb⁺ и Sb³⁺. При добавлении 10 мас. % NaF в хлоридный расплав потенциал ионизации сурьмы сдвигается в сторону электроотрицательных значений, это свидетельствует о существовании в расплавах прочных фторидных комплексов.

Анодное поведение сплавов Pb-Bi исследовано в работах [44, 50-52, 56]. Авторы работы [44] измерили поляризацию свинцового анода в эквимолярной смеси KCl-NaCl, эвтектическом расплаве KCl-LiCl, а также при добавлении 1,0 и 10,0 мас. % PbCl₂ к смеси KCl-LiCl. Установлено, что при добавлении в электролит ионов свинца, поляризационная кривая смещается в положительную сторону. Делимарский Ю.К. с соавторами исследовали разделение сплавов свинца с висмутом [52]. В своей работе они подтвердили результаты, полученные в работе [44], и показали, что при пропускании через ячейку электрического тока, анодная поляризация через 90 минут от начала электролиза при $i_a=0,2$ А/см² достигает постоянного значения, равного 45-50 мВ. Авторы предположили, что источником анодной поляризации являются концентрационные изменения, происходящие во время электролиза на границе солевой и металлической фаз.

Анодная поляризация сплавов висмута с торием и свинцом в хлоридных электролитах изучена в работе [49]. Состав исследуемых сплавов: $\text{Bi}+\text{Th}(2,5 \text{ мас.}\%)+\text{Pb}(5,0 \text{ мас.}\%)$ в электролите KCl-NaCl (1) и $\text{Bi}+\text{Th}(2,5 \text{ мас.}\%)+\text{Pb}$ (1,0 мас.%) в электролите KCl-LiCl (2). При большом содержании свинца даже при высоких плотностях тока от 1,0 до 5,0 A/cm^2 происходит растворение только свинца, достигнуть потенциалов растворения висмута не удается [49]. Для второго сплава при плотности тока 2,0-5,0 A/cm^2 потенциал сплава близок к потенциалу ионизации висмута. Авторы заключают, что уже при плотностях тока 0,4-0,6 A/cm^2 наступают концентрационные изменения в поверхностном слое анода, связанные с недостаточной скоростью доставки свинца из объема сплава к границе электрод-электролит.

Анодное растворение свинцово-сурьмяных сплавов изучено в работах [50-55]. Исследуя электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb (10,0 мас. % свинца) в интервале температур 973-1073 К в эвтектическом расплаве KCl-NaCl , содержащем 7,0 мас. % PbCl_2 , авторы работ [51, 52] показали, что при снижении содержания свинца в анодном сплаве с 10,0 до 0,03 мас. % процесс протекает со 100 %-ным анодным выходом по току [52], который уменьшается до 30-40 % при содержании Pb в сплаве менее 0,03 мас. % [51]. При анодном растворении сплавов Pb-Sb в расплаве (48 мол. %) PbCl_2 -(35 мол. %) KCl -(17 мол. %) NaCl при температуре 773 К максимальная поляризация анода, содержащего 0,7-46,0 мас. % свинца, при плотности тока 0,5 A/cm^2 составляет соответственно 80-90 мВ [53-54]. В работах [55-56] изучены анодные процессы сплавов Pb-Sb [55] и Pb-Bi [56]. Из анализа поляризационных кривых вытекает, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода [56].

Из приведённой выше литературы можно сделать вывод, что анодное растворение жидкометаллических электродов протекает в условиях диффузионного режима и контролируется доставкой электроотрицательного металла из объема сплава к поверхности его контакта с электролитом. Для

определения оптимальных параметров электрохимического разделения сплавов важно иметь экспериментальные данные об анодных процессах, протекающих на жидкометаллических электродах.

Основными сопутствующими примесями чернового свинца являются сурьма и висмут [57-62]. Структура переработки вторичного сырья, содержащего свинец в качестве основного компонента, на 80 % ориентирована на утилизации аккумуляторного лома, 10 % кабельных изделий и 10 % шламов, съёмов, кеков и пылей металлургических заводов. Черновой свинец, полученный из аккумуляторного лома, наиболее благоприятное сырьё для получения металлического свинца и сурьмы. Это сырьё может содержать до 70 % свинца и около 1 % сурьмы [57]. К тому же количество аккумуляторного лома увеличивается с каждым годом. В настоящее время черновой свинец, полученный из аккумуляторного лома, рафинируют в котлах с применением различных химических реагентов. На одной из стадий технологической цепочки образуются дрроссы с высоким содержанием висмута. Часть этих дрроссов возвращается на начальную стадию рафинирования, а часть накапливается и складывается на производственных площадях предприятий [58].

В данной главе изучено анодное растворение тройных сплавов Pb-Sb-Bi. Полученные результаты необходимы для создания научных основ новой электрохимической технологии переработки чернового свинца с целью получения чистого (марочного) свинца и его сплавов. Сведения о кинетике анодных процессов с участием сплавов Bi-Sb-Pb в литературе отсутствуют.

2.2 Методика исследования анодного растворения сплава Pb-Sb-Bi в расплаве хлоридов калия и свинца

Анодное растворение сплавов изучили методом отключения поляризующего тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя гальваностат-потенциостат IPC-Pro [63]. Поляризацию измеряли в момент выключения тока, амплитуда импульсов постоянного тока составляла от 0,001 до 1,0 А, время поляризации 7-8 секунд. Эксперименты по измерению анодной поляризации провели в ячейке из кварцевого стекла (рисунок 3.2), герметично закрытой крышкой из фторопласта (2) с отверстиями для электродов и термопары. На дно ячейки на специальную подставку из огнеупорного кирпича (7) поместили алундовый тигель (4). В тигель загрузили приготовленный сплав (11), электролит (9), электрод сравнения (10), рабочий электрод (6) и термопару (3). Ячейку герметизировали, вакуумировали и заполнили очищенным аргоном. Далее ячейку поместили в печь сопротивления и нагрели до заданной температуры под избыточным давлением аргона. Рабочим электродом (анодом) служили цветные металлы: свинец, висмут, сурьма и их сплавы. Роль вспомогательного электрода выполнял сплав того же состава, что и рабочий электрод, расположенный на дне тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов калия и свинца. В качестве электрода сравнения использовали металлический свинец марки С1, контактирующий с расплавом того же состава. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделили диафрагмой. Токоподвод к жидкометаллическим электродам осуществили при помощи стержней из молибдена (8), защищенных от контакта с хлоридным расплавом алундовыми трубками, свободный конец которых закрывали резиновыми пробками (1) с целью сохранения герметичности ячейки. Для приготовления электролита использовали реактивы $PbCl_2$ (chemically pure grade) and KCl (chemically pure grade, Closed Joint-Stock Company "VEKTON", St.Petersburg, Russian Federation). Сплавы готовили из свинца марки С1, висмута

марки Вн00, сурьмы Cu_0 (purity of 99.985, Ural Mining Metallurgical Company, V. Pyshma, Russian Federation).

Состав исследуемых сплавов и содержание компонентов в электролите контролировали до эксперимента и после него с помощью оптического эмиссионного спектрометра Optima 4300DV, PerkinElmer (США). Изменения состава сплава в течение одного эксперимента не обнаружены в пределах погрешности метода. Установка была оборудована системой автоматической стабилизации температуры, колебания температуры составляли ± 2 °С.

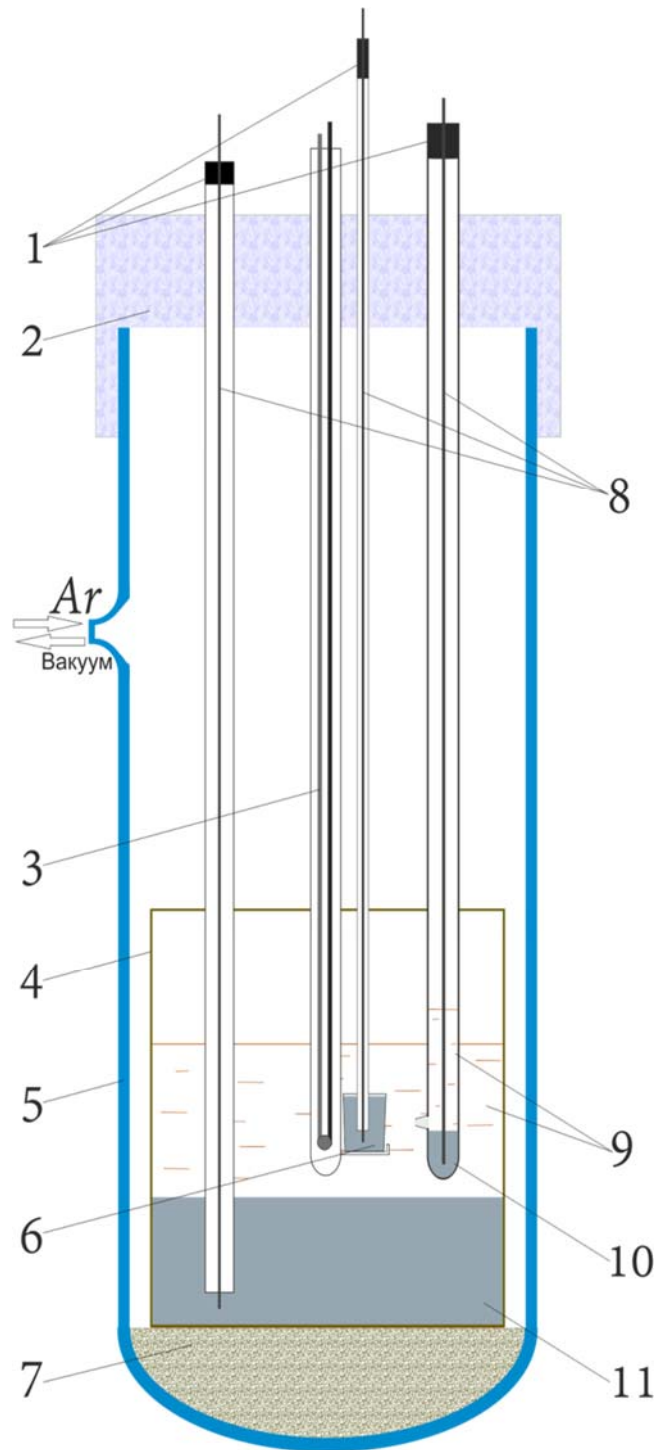


Рисунок 2.1 – Электрохимическая ячейка

- | | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1 – резиновые пробки; | 6 – рабочий электрод; |
| 2 – фторопластовая крышка; | 7 – огнеупорный кирпич; |
| 3 – термопара; | 8 – токоподводы; |
| 4 – алундовый тигель; | 9 – электролит; |
| 5 – кварцевая пробирка; | 10 – электрод сравнения; |
| | 11 – вспомогательный электрод. |

2.3 Анодная поляризация сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве

В первой серии опытов проведены измерения анодной поляризации сурьмы, висмута и двойных сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi. Состав рабочих электродов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы рабочих электродов, мол. %

№	висмут	сурьма	свинец
1	0,0	0,0	100,0
2	0,0	75,0	25,0
3	80,0	0,0	20,0
4	99,5	0,0	0,5
5	0,0	100,0	0,0
6	80,0	20,0	0,0
7	94,0	6,0	0,0
8	96,0	4,0	0,0
9	100,0	0,0	0,0

Для удобства анализа результатов значения поляризации пересчитаны относительно хлорного электрода сравнения Cl_2/Cl^- по уравнению [46]:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = 0,523 \cdot T - 1734,0 \text{ мВ} \quad (2.1)$$

На рисунке 2.2 представлены результаты измерений анодной поляризации сплавов и металлических свинца, сурьмы и висмута в расплаве KCl-PbCl_2 .

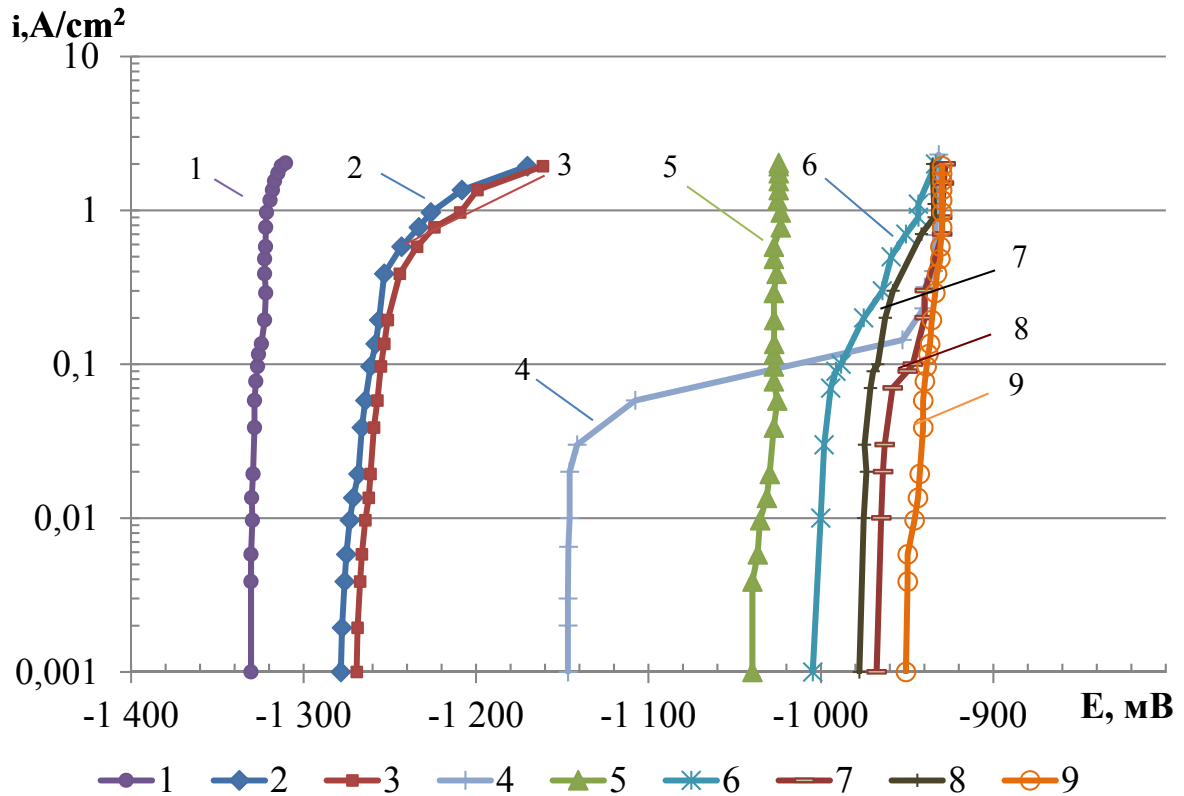


Рисунок 2.2 – Анодная поляризация свинца, сурьмы, висмута и двойных сплавов при 773 К, мол. %:

1 – Pb; 2 – Pb-Sb(25-75); 3 – Pb-Bi(25-80); 4 – Pb-Bi(0,5-99,5); 5 – Sb;
6 – Sb-Bi(25-80); 7 – Sb-Bi(4-94); 8 – Sb-Bi(1-96); 9 – Bi

В случае индивидуальных металлов (свинец, сурьма, висмут) на поляризационных кривых 1, 5, 9 во всем интервале плотности тока от 0,001 до 2,0 А/см² происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. Для свинца потенциал анода меняется от -1,330 до -1,315 В, для сурьмы от -1,040 до -1,024 В, для висмута -0,950 до -0,930 В. Можно отметить, что потенциалы свинца значительно отрицательнее сурьмы (на 0,290-0,291 В) и висмута (на 0,380-0,385 В), в свою очередь, потенциалы сурьмы отрицательнее потенциалов висмута, что хорошо согласуется с термодинамикой.

Результаты измерений анодной поляризации двух сплавов свинца, содержащих одинаковое количество сурьмы (кривая 2) и висмута (кривая 3)

показывают, что в интервале плотностей тока от 0,001 до 0,4 А/см² растворение происходит с незначительным смещением потенциалов электродов в область положительных значений. При достижении анодной плотности тока 0,5 А/см² происходит более заметное изменение потенциала анода, однако достичь потенциалов растворения чистых металлов сурьмы и висмута даже при плотности тока 2,0 А/см² не удается.

Результаты измерений анодной поляризации сплавов висмута содержащих 0,5 мол. % свинца и 1, 4, 25 мол. % сурьмы, представлены на рисунке 2.2 (кривые 4, 6, 7, 8). На кривых можно выделить два характерных участка: на первом растворение сплава протекает с малым изменением поляризации. При достижении предельной анодной плотности тока происходит смещение потенциала анода в положительную сторону, и значение его возрастает вплоть до потенциала растворения висмута (кривая 9).

Во второй серии опытов проведены измерения анодной поляризации тройных сплавов Pb-Sb-Bi. Состав рабочих электродов приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Составы рабочих электродов, мол. %

№	висмут	сурьма	свинец
1	68,0	25,0	7,0
2	86,0	12,0	2,0
3	73,5	25,0	1,5
4	87,0	12,0	1,0
5	0,0	100,0	0,0
6	97,5	2,0	0,5
7	100,0	0,0	0,0

Результаты измерения анодной поляризации электродов на основе тройных сплавов при температуре 773 К представлены на рисунке 2.3.

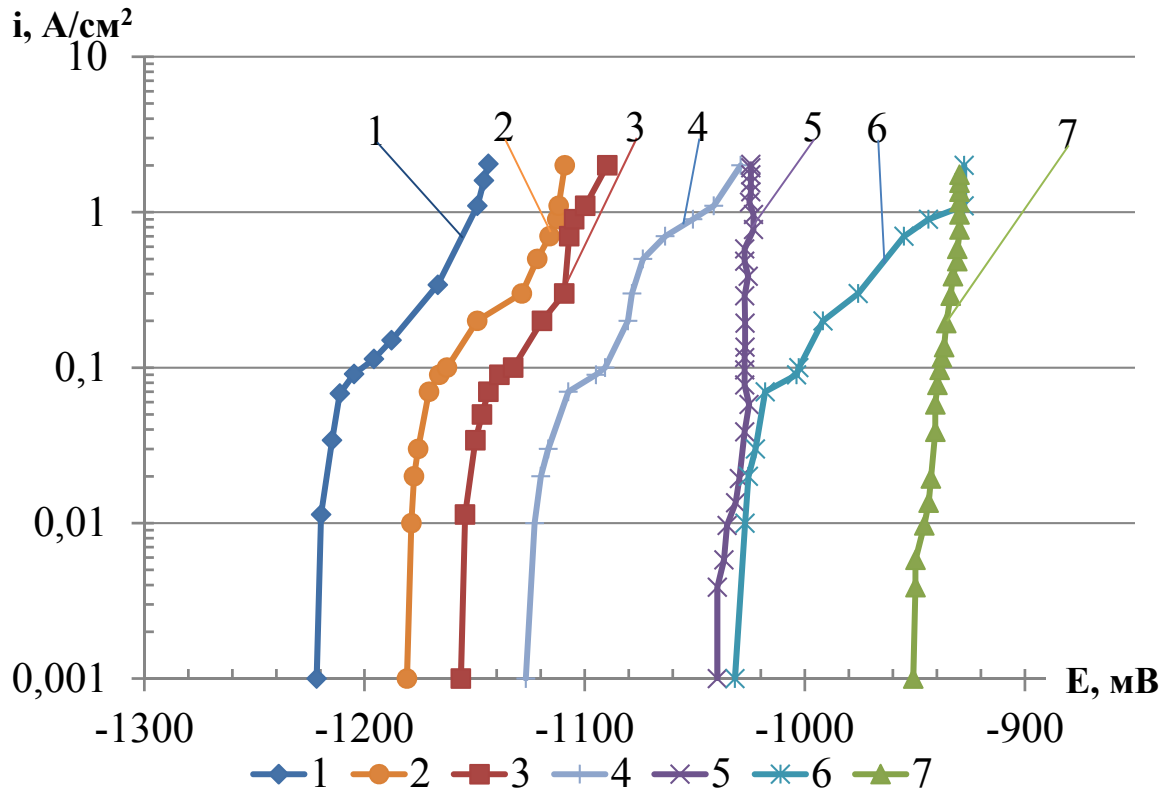


Рисунок 2.3 –Анодная поляризация тройных сплавов при 773 К, мол. %:

1 – Pb-Sb-Bi(7-25-68); 2 – Pb-Sb-Bi(2-12-86); 3 – Pb-Sb-Bi(1,5-25-73,5);
4 – Pb-Sb-Bi(1-12-87); 5 – Sb; 6 – Pb-Sb-Bi(0,5-2-97,5); 7 – Bi

На поляризационных кривых для тройных сплавов можно выделить два характерных участка. На первом участке при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см² (кривая 1), до 0,07 А/см² (кривая 2) и до 0,05 А/см² (кривая 3) растворение сплава протекает с незначительным отклонением потенциала от его равновесного значения. На втором участке кривых видно, что при увеличении плотности тока до 2,0 А/см² потенциал анода сдвигается в положительную область и достигает значений -1,143, -1,109 и -1,090 В, соответственно, для кривых 1, 2, 3. На поляризационной кривой для сплава Pb-Sb-Bi (1-12-87) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения сурьмы -1,025 В (кривая 4), а для сплава Pb-Sb-Bi (0.5-2-97.5) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения висмута -0,930 В (кривая 5).

Из анализа литературных данных и общего вида поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере протекания анодного процесса на исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



При увеличении величины поляризующего тока наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону. Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины жидкометаллического электрода. В результате происходит возрастание содержания сурьмы и висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Для двойного сплава висмут-сурьма при малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлической сурьмы по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом сурьмы в диффузионном слое со стороны сплава. Возрастает содержание висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Значение потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что эффективное удаление свинца из сплавов возможно даже при потенциалах, достаточно близких к потенциалу выделения электроположительного компонента.

2.4 Моделирование анодного процесса на жидкометаллическом электроде в условиях диффузионной кинетики

Для оценки параметров процесса электрорастворения жидкометаллического сплава Pb-Bi в хлоридном расплаве рассчитали теоретическую кривую анодного растворения сплава Pb-Bi, содержащего 40 мол. % висмута.

При растворении жидкометаллического сплава свинец-висмут протекают следующие реакции:



Примем обозначения объемной и поверхностной концентраций свинца и висмута в сплаве и электролите:

C_{Pb}^0 – концентрация свинца в объеме сплава,

C_{Pb}^S – концентрация свинца на поверхности сплава,

$C_{\text{Pb}^{2+}}^0$ – концентрация ионов свинца в объеме электролита,

$C_{\text{Pb}^{2+}}^S$ – концентрация ионов свинца вблизи электрода,

C_{Bi}^0 – концентрация висмута в объеме сплава,

C_{Bi}^S – концентрация висмута на поверхности сплава,

$C_{\text{Bi}^{3+}}^0$ – концентрация ионов висмута в объеме электролита,

$C_{\text{Bi}^{3+}}^S$ – концентрация ионов висмута вблизи электрода.

В условиях равновесия $C_{\text{Pb}}^0 = C_{\text{Pb}}^S$, $C_{\text{Pb}^{2+}}^0 = C_{\text{Pb}^{2+}}^S$, $C_{\text{Bi}}^0 = C_{\text{Bi}}^S$, $C_{\text{Bi}^{3+}}^0 = C_{\text{Bi}^{3+}}^S$.

Равновесный потенциал E_p сплава относительно хлорного электрода сравнения можно записать:

$$E_p = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^0 \cdot f_{\text{Pb}^{2+}}^0}{C_{\text{Pb}}^0 \cdot \gamma_{\text{Pb}}^0}, \quad (2.8)$$

$$E_p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 + \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \ln \frac{C_{\text{Bi}^{3+}}^0 \cdot f_{\text{Bi}^{3+}}^0}{C_{\text{Bi}}^0 \cdot \gamma_{\text{Bi}}^0}, \quad (2.9)$$

где $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0$ – стандартные потенциалы свинца и висмута [28],

$f_{\text{Pb}^{2+}}^0$, $f_{\text{Bi}^{3+}}^0$ – коэффициенты активности ионов свинца и висмута в расплаве,

$\gamma_{Pb}^0, \gamma_{Bi}^0$ – коэффициенты активности свинца и сурьмы в сплаве.

Протекание постоянного электрического тока приводит к образованию на границе электрод-электролит диффузионного слоя, как со стороны электролита $\delta_{Pb^{2+}}, \delta_{Bi^{3+}}$, так и со стороны сплава δ_{Pb-Bi} . Потенциал сплава смещается в область положительных значений. В этих условиях концентрации восстановленной и окисленной форм свинца и висмута вблизи поверхности электрода изменятся. Концентрация восстановленной формы свинца уменьшится $C_{Pb}^S < C_{Pb}^0$, а окисленной увеличится $C_{Pb^{2+}}^0 < C_{Pb^{2+}}^S$. Для висмута содержание окисленной и восстановленной форм у поверхности сплава увеличится $C_{Bi}^S > C_{Bi}^0, C_{Bi^{3+}}^S > C_{Bi^{3+}}^0$.

Коэффициенты активности обоих компонентов сплава Pb-Bi в интервале мольной доли свинца от 0,6 до 1,0 меняются незначительно [47] и остаются для рассматриваемых условий постоянными. Тогда потенциал электрода (E) можно записать:

$$E = E_{Pb}^* + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{N_{Pb^{2+}}^S}{N_{Pb}^S}, \quad (2.10)$$

$$E = E_{Bi}^* + \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \ln \frac{N_{Bi^{3+}}^S}{N_{Bi}^S}, \quad (2.11)$$

где E_{Pb}^*, E_{Bi}^* – условные стандартные потенциалы свинца и висмута [28].

$N_{Pb^{2+}}^S, N_{Bi^{3+}}^S$ – мольная доля ионов свинца и висмута у поверхности свинцово-висмутистого сплава,

N_{Pb}^S, N_{Bi}^S – мольная доля частиц свинца и висмута у поверхности свинцово-сурьмяного сплава.

$$E_{Pb}^* = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{f_{Pb^{2+}}}{\gamma_{Pb}}; \quad E_{Bi}^* = E^0 + \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \ln \frac{f_{Bi^{3+}}}{\gamma_{Bi}}. \quad (2.12)$$

После ряда преобразований получим:

$$\left(\frac{N_{Pb}^S}{N_{Pb^{2+}}^S} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{N_{Bi^{3+}}^S}{N_{Bi}^S} \right)^{\frac{1}{3}} = \exp \left[\frac{F}{R \cdot T} (E_{Pb}^* - E_{Bi}^*) \right] \quad (2.13)$$

Выражение мольно-объемной концентрации:

$$C = \frac{N}{V}, \quad (2.14)$$

где N – мольная доля;

V – мольный объем, см³/моль;

C – мольно-объемная концентрация, моль/см³,

Введем следующие обозначения: Pb²⁺ – 1, Bi³⁺ – 2, Pb – 3, Bi – 4, и запишем уравнение (2.13) и (2.10) с учетом (2.14):

$$\left(\frac{C_3^s}{C_1^s}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{C_2^s}{C_4^s}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{V_{\text{спл}}}{V_{\text{эл}}}\right)^{\frac{1}{6}} = \exp\left[\frac{F}{R \cdot T}(E_3^* - E_4^*)\right], \quad (2.15)$$

где $V_{\text{эл}}, V_{\text{спл}}$ – мольные объемы электролита и сплава.

$$E = E_{\text{Pb}}^* + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{C_1^s}{C_3^s} \cdot \frac{V_{\text{эл}}}{V_{\text{спл}}}, \quad (2.16)$$

Диффузия реагирующих веществ и продуктов протекает только вдоль координаты X , т.е. вдоль нормали к поверхности электрода, поток вещества в условиях стационарной диффузии можно выразить следующими уравнениями:

$$j_1 = \frac{D_1}{\delta_1} (C_1^s - C_1^0), \quad (2.17)$$

$$j_2 = \frac{D_2}{\delta_2} (C_2^s - C_2^0), \quad (2.18)$$

$$j_4 = \frac{D_4}{\delta_4} (C_4^s - C_4^0), \quad (2.19)$$

где j_1, j_2 – потоки ионов свинца и висмута от поверхности жидкометаллического электрода в объем электролита,

D_1, D_2 – коэффициенты диффузии ионов свинца и висмута в электролите,

δ_1, δ_2 – толщина диффузионного слоя Нернста для ионов свинца и висмута в электролите,

j_4 – поток частиц висмута в объем сплава,

D_4 – коэффициент диффузии частиц висмута в сплаве,

δ_4 – толщина диффузионного слоя со стороны сплава.

При условии, что $N_3^s + N_4^s = 1$, то можем запишем следующее уравнение:

$$C_3^s + C_4^s = \frac{1}{V_{\text{спл}}}, \quad (2.20)$$

Мольная доля частиц висмута в объеме сплава равна: $N_4^0 = C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}$.

Принимая во внимание представления о переносе вещества через диффузионный слой, запишем следующее уравнение:

$$C_4^0 \cdot V_{\text{спл}} = \frac{j_2 + j_4}{j_2 + j_4 + j_1}, \quad (2.21)$$

Скорость отвода ионов свинца и висмута i_a от поверхности электрода подчиняется уравнению:

$$i_a = j_1 \cdot 2 \cdot F + j_2 \cdot 3 \cdot F. \quad (2.22)$$

В результате получаем систему уравнений (2.15-2.22), состоящую из восьми уравнений с девятью неизвестными.

Из уравнения (2.21) выразим j_1 :

$$j_1 = \frac{j_2 + j_4}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - (j_2 + j_4) = (j_2 + j_4) \cdot \left(\frac{1}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - 1 \right), \quad (2.23)$$

Из (2.17, 2.19) получим выражение для концентрации ионов свинца и висмута у поверхности диффузионного слоя Нернста:

$$C_1^s = j_1 \cdot \frac{\delta_1}{D_1} + C_1^0, \quad C_1^s = (j_2 + j_4) \cdot \left(\frac{1}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - 1 \right) \cdot \frac{\delta_1}{D_1} + C_1^0, \quad (2.24)$$

$$C_2^s = j_2 \cdot \frac{\delta_2}{D_2} + C_2^0 \quad (2.25)$$

Объединив уравнения (2.19, 2.20), получим:

$$C_4^s = j_4 \cdot \frac{\delta_4}{D_4} + C_4^0 \quad (2.26)$$

$$C_3^s = \frac{1}{V_{\text{спл}}} - C_4^s = \frac{1}{V_{\text{спл}}} - j_4 \cdot \frac{\delta_4}{D_4} - C_4^0 \quad (2.27)$$

С учетом выражений концентрации веществ через потоки перепишем уравнение (2.15):

$$\left(\frac{j_2 \cdot \frac{\delta_2}{D_2} + C_2^0}{j_4 \cdot \frac{\delta_4}{D_4} + C_4^0} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\frac{\frac{1}{V_{\text{спл}}} - j_4 \cdot \frac{\delta_4}{D_4} - C_4^0}{(j_2 + j_4) \cdot \left(\frac{1}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - 1 \right) \cdot \frac{\delta_1}{D_1} + C_1^0} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{V_{\text{спл}}}{V_{\text{эл}}} \right)^{\frac{1}{6}} = \exp \left[\frac{F}{R \cdot T} \cdot (E_{Pb}^* - E_{Bi}^*) \right] \quad (2.28)$$

Уравнение (2.28) показывает связь между двумя неизвестными $j_2 = f(j_4)$. С помощью последовательных приближений, изменяя кинетические параметры $\frac{\delta_1}{D_1}, \frac{\delta_2}{D_2}, \frac{\delta_4}{D_4}$ можно вычислить поток ионов висмута с поверхности

жидкометаллического электрода в объем электролита использовали следующие значения параметров: $D_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [64], $D_2 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [65], $D_4 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [66], $C_1^0 = 0,013 \text{ моль}/\text{см}^3$, $V_{\text{эл}} = 48,33 \div 50,41 \text{ см}^3/\text{моль}$, $C_2^0 = 5,98 \cdot 10^{-10} \text{ моль}/\text{см}^3$, $C_4^0 = 0,019 \text{ моль}/\text{см}^3$, $V_{\text{спл}} = 20,83 \div 22,21 \text{ см}^3/\text{моль}$, $F = 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$, $T = 803 \text{ К}$, $E_{\text{Pb}}^* - E_{\text{Bi}}^* = 0,377 \text{ В}$.

Плотность тока рассчитали по равенству, выведенному подстановкой в уравнение (2.22) выражения для j_1 :

$$i = 2 \cdot F \cdot \left[(j_2 + j_4) \cdot \left(\frac{1}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - 1 \right) \right] + j_2 \cdot 3 \cdot F. \quad (2.29)$$

Уравнение для стационарного потенциала нашли путем подстановки в уравнение (2.23) соответствующих выражений:

$$E = E_{\text{Pb}}^* + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[\frac{(j_2 + j_4) \cdot \left(\frac{1}{C_4^0 \cdot V_{\text{спл}}} - 1 \right) \cdot \frac{\delta_1}{D_1} + C_1^0}{\frac{1}{V_{\text{спл}}} - j_4 \frac{\delta_4}{D_4} - C_4^0} \cdot \frac{V_{\text{эл}}}{V_{\text{спл}}} \right] \quad (2.30)$$

Значение $E^* = 1,310 \text{ В}$, при 793 К . Далее брали определенное количество пар значений (j_2, j_4) и для каждой пары находили плотность тока по уравнению (2.29) и потенциал по (2.30). На рисунке 2.4 представлены теоретически рассчитанная и экспериментальная поляризационные кривые сплава Pb-Bi (40,0 мол. % Bi) при температуре 803 К .

Из поляризационных зависимостей видно, что в исследуемом интервале плотности тока от $0,001$ до $1,42 \text{ А}/\text{см}^2$ теоретические и экспериментальные точки укладываются на одну линию в пределах погрешности $\pm 0,002 \text{ В}$. Расчеты показывают, что параметры $\frac{\delta_1}{D_1}$, $\frac{\delta_2}{D_2}$ остаются постоянными и равны $350 \text{ с}/\text{см}$ и $1200 \text{ с}/\text{см}$ соответственно. Учитывая, что коэффициенты диффузии ионов свинца в хлоридных расплавах равняются $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, диффузионный слой составит $0,007 \text{ см}$. Если принять значение коэффициента диффузии ионов висмута равным $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, то толщина диффузионного слоя составит $0,048 \text{ см}$. Параметр $\frac{\delta_4}{D_4}$ во время численного подбора не меняется и равен $2000 \text{ с}/\text{см}$. Коэффициент взаимной диффузии для жидких металлов равен $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Толщина диффузионного слоя

составит 0,06 см. Это величина согласуется с результатами анодной поляризации для сплава Pb-Bi (0,5-99,5) мол. %. Толщина диффузионного слоя в сплаве, рассчитанная по данным полученным при измерении анодной поляризации сплава Pb-Bi (99,5 мол.% висмута), составила 0,051 см. Это значение было получено по формуле (2.31) при величине предельного тока равном 0,07 А/см² и коэффициенту диффузии свинца в двойном сплаве свинец-висмут равном $8 \cdot 10^{-5}$ см²/с [66]:

$$\delta = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot D}{i_{\text{пр.}}} \quad (2.31)$$

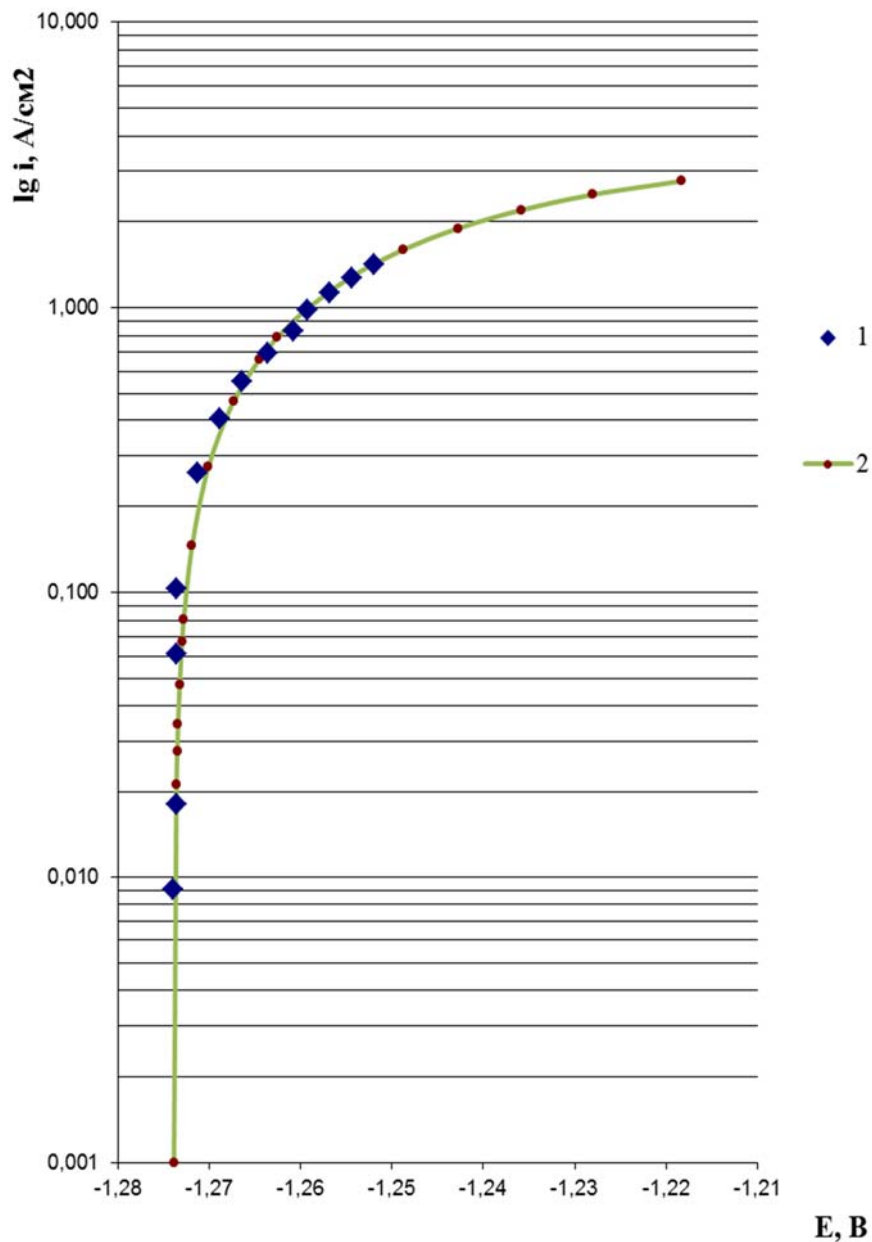


Рисунок 2.4 - Расчетная и экспериментальная поляризационные кривые сплава Pb-Bi (40 мол. % Bi) при температуре 803 К: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Проведена оценка зависимости поверхностных концентраций свинца и ионов свинца от анодной плотности тока, которая графически изображена на рисунке 2.5.

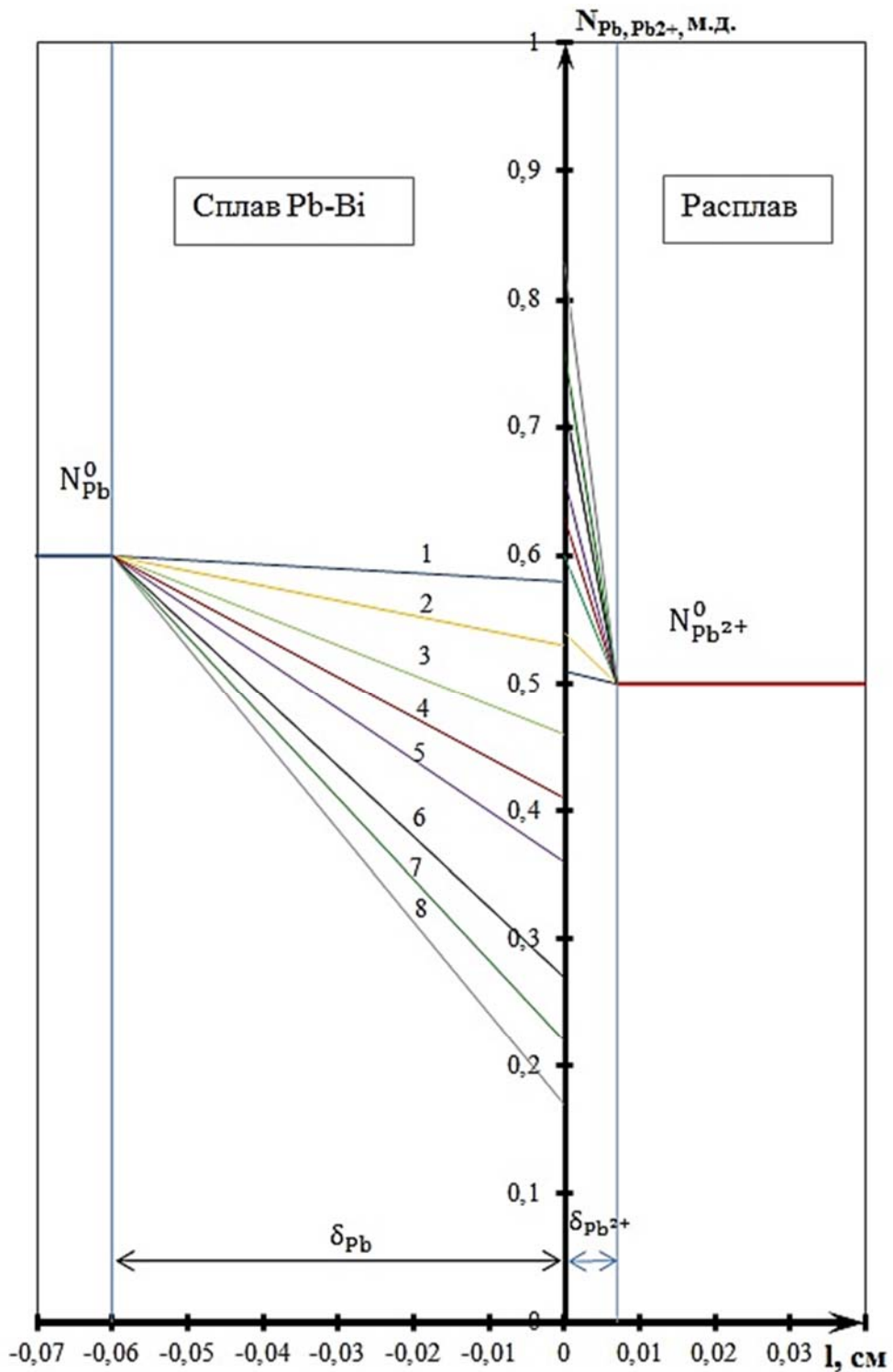


Рисунок 2.5 – Изменение концентраций свинца и ионов свинца в диффузионном слое в зависимости от плотности тока:

- 1 - $0,15 \text{ A/cm}^2$; 2 - $0,47 \text{ A/cm}^2$; 3 - $0,98 \text{ A/cm}^2$; 4 - $1,29 \text{ A/cm}^2$;
5 - $1,6 \text{ A/cm}^2$; 6 - $2,2 \text{ A/cm}^2$; 7 - $2,49 \text{ A/cm}^2$; 8 - $2,78 \text{ A/cm}^2$.

Показано, что концентрация висмута на поверхности сплава увеличивается с возрастанием величины поляризующего тока. В интервале плотностей тока 0,15 – 0,47 А/см² концентрация свинца на поверхности сплава изменяется незначительно. В этих условиях происходит растворение металлического свинца по реакции (2.6). Дальнейшее увеличение плотности тока от 0,98 до 2,78 А/см² приводит к уменьшению концентрации электроотрицательного компонента (свинца) в диффузионном слое.

Для сравнения изменения поверхностных концентраций сурьмы N_{Sb} и висмута N_{Bi} в двойных сплавах этих металлов со свинцом, расчётные значения концентраций и изменение величины концентраций сурьмы $N_{Sb} - N_{Sb}^0$ и висмута $N_{Bi} - N_{Bi}^0$ от исходных значений в зависимости от плотности тока приведены в таблице 2.3. Данные поверхностных концентраций сурьмы взяты из литературного источника [49].

Таблица 2.3 - Значения концентраций сурьмы и висмута на поверхности сплава в зависимости от плотности тока.

$i, \text{А/см}^2$	N_{Bi}	$N_{Bi} - N_{Bi}^0$	N_{Sb}	$N_{Sb} - N_{Sb}^0$
0,28	0,44	0,04	0,42	0,12
0,47	0,47	0,07	0,53	0,23
0,66	0,50	0,10	0,58	0,28
0,79	0,52	0,12	0,68	0,38
0,98	0,55	0,15	0,72	0,42
1,29	0,60	0,20	0,76	0,46
1,60	0,65	0,25	0,80	0,50
1,90	0,70	0,30	0,84	0,54
2,20	0,75	0,35	0,87	0,57
2,49	0,80	0,40	0,94	0,64
2,78	0,85	0,45	0,96	0,66

Из таблицы 2.1 видно, что при плотностях тока превышающих $0,79 \text{ A/cm}^2$ содержание сурьмы на поверхности жидкометаллического сплава возрастает более, чем в два раза от начального значения, а содержание висмута на 30 %. Следовательно, для двойных сплавов в зоне реакции на границе металл – электролит образуется дефицит электроотрицательного компонента (свинца), а концентрация сурьмы и висмута на границе раздела увеличивается на столько, что это приводит к растворению висмута по реакции (2.7), а сурьмы по реакции (2.32):



Таким образом, концентрация ионов сурьмы и висмута в приэлектродном слое электролита увеличивается. Ионы диффундируют в объем электролита увеличивая $C_{\text{Bi}^{3+}}^o$ и $C_{\text{Sb}^{3+}}^o$. На катоде эти металлы будут восстанавливаться в первую очередь согласно их положению в ряду напряжений металлов. Расчеты показывают, что при анодных плотностях тока больше $0,5 \text{ A/cm}^2$ истинные объемные концентрации ионов сурьмы и висмута будут больше термодинамических равновесных концентраций для этих металлов, находящихся в свинцовых сплавах, перешедших в электролит, в результате установившихся равновесий: металл – ион металла. Это обстоятельство приведет к увеличению концентрации сурьмы и висмута в катодном свинце.

2.5 Выводы

1. Проведены расчеты экспериментальной поляризационной кривой сплава Pb-Bi (40 мол. % Bi). Из поляризационных зависимостей видно, что в исследуемом интервале плотности тока от 0,001 до 1,42 А/см² теоретические и экспериментальные точки укладываются на одну линию в пределах погрешности $\pm 0,002$ В. Расчеты показывают, что толщина диффузионного слоя в сплаве составила 0,06 см, в расплаве диффузионный слой равен 0,007 см.

2. Рассчитаны значения поверхностных концентраций сурьмы и висмута в сплаве от плотности тока. Показано, что концентрации висмута и сурьмы на поверхности сплава увеличивается с возрастанием величины поляризующего тока. При плотностях тока 0,15 – 0,47 А/см² концентрация на поверхности сплава изменяется незначительно. В этих условиях происходит растворение металлического свинца.

3. Изучено анодное растворение свинцового, сурьмяного, висмутового электродов и их сплавов Pb-Bi-Sb, Bi-Sb в расплаве KCl-PbCl₂ при температуре 773 К в интервале плотности тока от 0,001 до 2,0 А/см². По анализу поляризационных кривых можно предположить, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

3 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Pb-Bi-Sb В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Нехватка производственных мощностей в России для получения тяжелых цветных металлов, в частности свинца, и технологические и экологические трудности получения металлов из минерального сырья, а также накопление отходов промышленности и техники, приводит к расширению интересов в области получения тяжелых цветных металлов из вторичного сырья и технологических отходов. Экологические проблемы, возникающие при переработке вторичных продуктов и отходов, содержащих цветные металлы, требуют совершенствования действующих способов переработки и создания новых технологий, отвечающих современным требованиям экологической безопасности современной промышленности. В России свинец из минерального сырья не производят в виду отсутствия заводов по переработке свинцовых концентратов. Переработка вторичного сырья осуществляется либо пирометаллургическим способом, либо электрохимическим рафинированием в водных растворах. В связи с возрастающей потребностью развития энерго- и ресурсосберегающих технологий, ужесточения требований к охране окружающей среды, существующие методы требуют значительной доработки и реконструкции. Внедрение в производство новых или усовершенствованных технологий позволит решить проблемы современной металлургической промышленности свинца.

Для некоторых металлов (Mg, Al, Na, Li, Be, Zr) электролиз в расплавленных солях является практически единственным возможным способом их получения. Для цветных и редких металлов, таких как, Pb, Bi, Sn, Sb, Zn, In, Ga и др. электролиз в ионных расплавах – это перспективный метод их получения, позволяющий улучшить качество металлов или повысить технико-экономические показатели процесса. К настоящему времени разработано достаточно большое количество методов и способов рафинирования металлов с использованием расплавов солей.

Существует несколько способов рафинирования металлов и их сплавов в расплавленных электролитах: обычное, анодное, катодное и катодно-анодное. Такая классификация была предложена Делимарским Ю.К. [67].

– При обычном рафинировании сплав или рафинируемый металл служит анодом, а получаемый чистый металл катодом. Т.е. получаемый металл проходит процесс рафинирования от его ионизации на аноде до восстановления на катоде;

– Анодное рафинирование реализуется путём извлечения примесей из рафинируемого металла или сплава, который находится под анодным потенциалом. Готовый продукт получается на аноде;

– Катодное рафинирование основано на способности некоторых металлов к образованию интерметаллических соединений с щелочными или щелочноземельными металлами, т.е. на катоде происходит разряд щелочного или щелочноземельного металла с образованием интерметаллических соединений с металлами-примесями. В связи с тем, что интерметаллиды имеют малую растворимость в расплавах электролитов и металлах, и высокую температуру плавления они образуют суспензию с электролитом, которая конвективными потоками перемещается к аноду [68];

– В результате того или иного метода рафинирования удаляются либо более электроотрицательные примеси (анодное), либо электроположительные (катодное). Так как в реальных условиях очищаемый сплав содержит разные виды примесей, применяют последовательное катодно-анодное рафинирование. Сначала очищаемый металл поляризуется катодно, а затем анодно. В этом случае получаемый металл не участвует в электрохимическом процессе, а удалению из него подлежат только металлы примеси.

3.1 Конструктивные особенности электролизеров для разделения металлов в расплавах

В зависимости от поставленной задачи и состава рафинируемых сплавов реализуют тот или иной метод электролиза. В большинстве случаев применяется способ обычного рафинирования, когда металл, содержащий примеси, или его сплав с другими металлами служит анодом, а на катоде выделяется чистый металл. В процессе рафинирования более электроотрицательные компоненты анода, по сравнению с рафинируемым металлом, будут накапливаться в электролите, а более электроположительного концентрируются в аноде. В случае рафинирования тройных сплавов Pb-Sb-Bi целесообразно использовать способ обычного рафинирования в хлоридных расплавах ввиду того, что сурьма и висмут обладают более электроположительными потенциалами относительно свинца и под анодным потенциалом в расплав будут переходить ионы свинца, а сурьма и висмут будут накапливаться в анодном сплаве. Катодным продуктом в данном процессе является чистый свинец. При таком электрорафинировании за одну технологическую стадию удастся получить на катоде свинец, а на аноде сплав цветных металлов, пригодный для дальнейшего использования, в виде самостоятельного продукта. На качество получаемого свинца существенное влияние оказывают не только параметры электролиза (температура, плотность тока), состав и свойства электролита, но и геометрические особенности электролизера. Конструкция электрохимической ячейки влияет на эффективность разделения сплавов. Традиционно для проведения классического рафинирования используют ячейки типа «тигель в тигле» [51, 67, 70-72]. Данная конструкция электрохимической ячейки успешно применяется для исследования выхода по току [50, 51], оптимизации режимов и отработки технологических процессов.

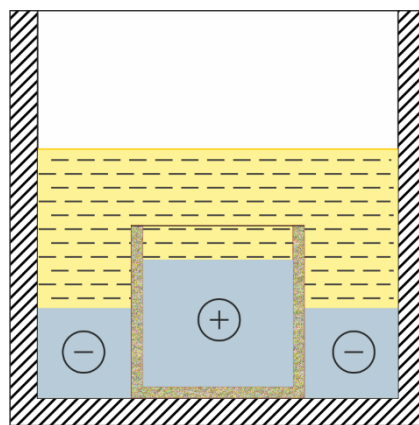


Рисунок 3.1 – Схема конструкции электролизера типа «тигель в тигле» [67]:

⊖ - жидкометаллический катод; ⊕ - жидкометаллический анод

Конструкция электролизера типа «тигель в тигле» имеет существенный недостаток — это неравномерное распределение тока по поверхности жидкометаллических электродов. В работах [70-73] показано, что истинные плотности тока отличаются от расчетных в несколько раз, на катоде в 2,5-3,0 раза превышает, а анодная плотность тока в пять раз выше среднего значения. Такое неравномерное распределение плотности тока по электроду приводит к существенному изменению технологических параметров и не желательным явлениям, таким как перегрев и не контролируемое растворение примесей.

В работах [72, 73] методом построения электрического поля и с помощью непосредственного измерения плотности тока на поверхности жидкометаллического анода исследовано распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического электрода. Установлено, что для конструкции электролизёра "тигель в тигле" плотность тока на поверхности анода меняется более, чем в два раза в зависимости от расстояния до катода. Наибольшая плотность на расстоянии 10,0 – 20,0 мм. от границы катод-анод и, чем дальше от этой границы, тем ниже плотность тока. В работе [72] приведен график изменения плотности тока в зависимости от межэлектродного расстояния (рисунок 3.2).

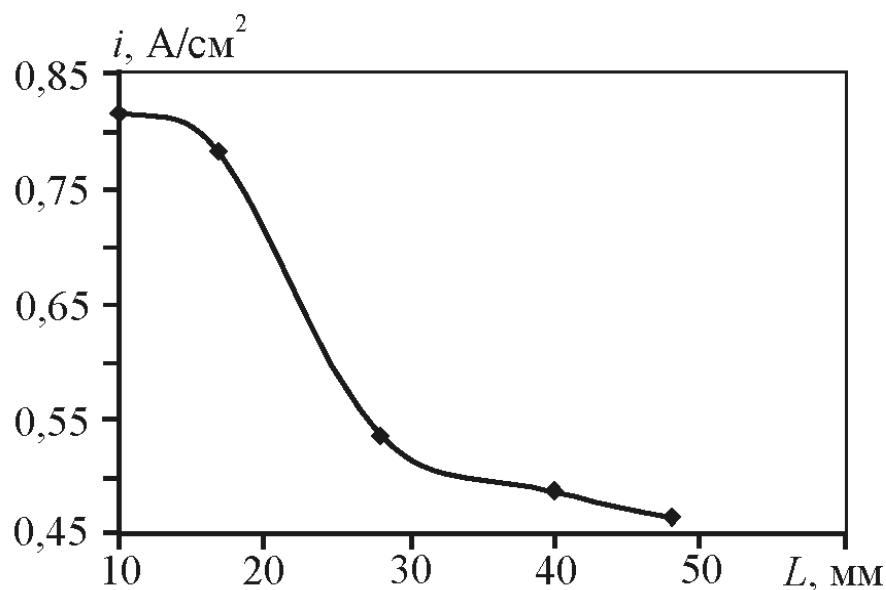


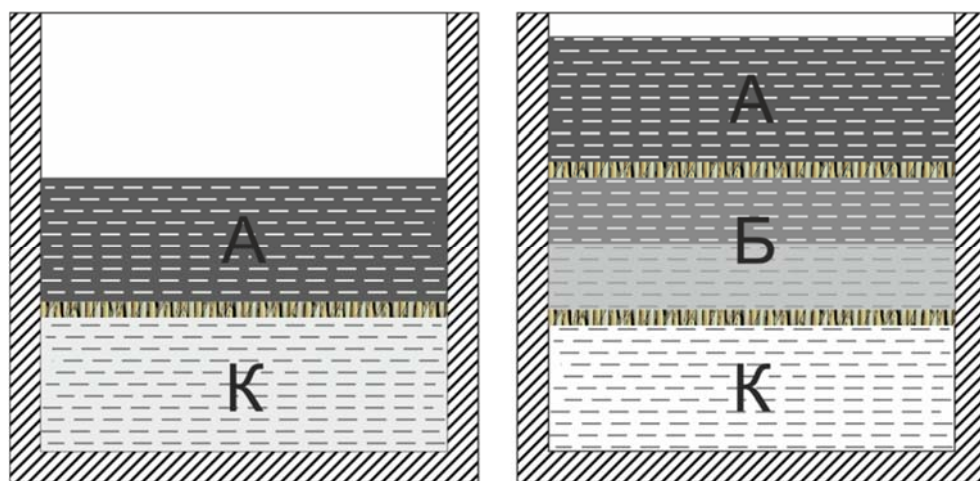
Рисунок 3.2 – Распределение плотности тока по поверхности жидкометаллического свинцового анода [72]

Из рисунка видно, что истинная плотность тока при межэлектродном расстоянии от 10,0 до 20,0 мм значительно превышает значение среднегеометрической плотности тока, которая равна 0,62 А/см², а при увеличении расстояния до 47,0 мм плотность тока снижается до 0,46 А/см².

Методом построения электрического поля определено, что величины плотности тока на отдельных участках жидкометаллического электрода достигают 1,0 А/см², что выше среднегеометрической расчетной плотности тока почти в два раза [73].

Для устранения проблем неравномерного распределения тока в 60-е годы двадцатого столетия учеными киевской школы электрохимиков была предложена конструкция электролизера с разделением жидкометаллических электродов с помощью диэлектрической пористой перегородки, пропитанной электролитом [74]. Электрохимический контакт металл/электролит создается на границе пористого материала, благодаря проницаемости этих материалов для электролита, но не для жидкого металла [74]. Использование новых материалов позволило разработать принципиально новые конструкции электролизеров и реализовать оригинальный метод рафинирования под названием «тонкослойный электролиз»

[79]. Принципиальная схема конструктивного решения электрорафинирования в тонком слое электролита приведена на рисунке 3.3.



А – анод; К – катод, Б – биполярный электрод [79]

В такой конструкции электролизера процесс массопереноса происходит в электролите, расположенном в порах разделительной перегородки. Первыми материалами для изготовления перегородок были пористая керамика (глинозем, шамот, электрокорунд) [74] и термостойкие волокнистые ткани, на основе оксида алюминия и оксида кремния [79, 75].

В работе [74] для изготовления пористой диафрагмы использовали высокопористый глиноземистый легковес, который подвергали обжигу при 1000 °С для выгорания добавки (антрацита) и при 1400-1500 °С для улучшения механической и химической стойкости. Цель работы заключалась в электролитической переработке висмутистого и черного свинца в хлоридном электролите эвтектического состава $PbCl_2-KCl-NaCl$ 48,0-35,0-17,0 мол. %. Рабочая температура электролиза составляла 550 ± 20 °С, анодную плотность тока задавали в интервале от 0,27 до 3,5 А/см². В результате опытов показана возможность отделения висмута от свинца. При первичном электролитическом рафинировании висмутистого свинца содержание висмута в анодном сплаве довели до 99,9 мас. %. А повторное рафинирование катодного продукта гарантировало получение свинца высших марок. Авторы также обращают

внимание на необходимость исследования прочностных характеристик пористых диафрагм и поиска новых материалов для них. В виду того, что в пористых диафрагмах из глиноземистого легковеса при толщине стенок 15,0 мм, в процессе электролиза со временем образуются сквозные трещины, процесс рафинирования прекращается.

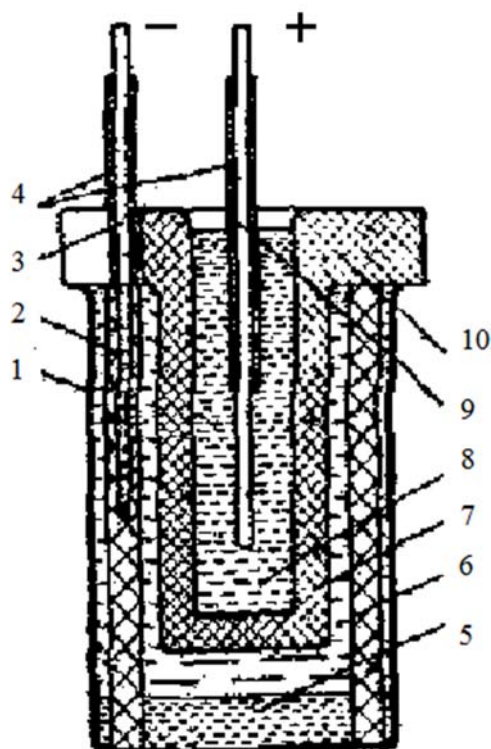


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема электрохимической ячейки с пористой диафрагмой [74]:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1 – фарфоровый стакан; | 6 – электролит; |
| 2 – катод; | 7 – пористая диафрагма; |
| 3 – катодный токоподвод; | 8 – анодный свинец; |
| 4 – фарфоровая трубка; | 9 – анодный токоподвод; |
| 5 – катодный свинец; | 10 – фланец. |

В работах Омельчука А.А. с соавторами [76-79] представлены результаты тонкослойного рафинирования сплавов в расплавленных электролитах с целью получения таких металлов, как цинк, олово и висмут.

Для рафинирования цинка в тонком слое хлоридных электролитов ($ZnCl_2-KCl$ и $ZnCl_2-KCl-NaCl$) использовали термостойкие пористые кремнеземные и базальтовые ткани толщиной $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ м [76]. Показано, что на выход по току

состав электролита и материал пористого диэлектрика не влияют, но при этом массоперенос примесей с анода на катод можно уменьшить за счет увеличения толщины диафрагмы. Существенно на выход по току влияет температура и плотность тока. Оптимальными для электролиза цинка является температура 450-500 °С и плотность тока выше 1000 А/м².

Электрохимическое рафинирование олова методом тонкослойного электролиза было реализовано в электролизере (рисунок 3.5) с горизонтально расположенными электродами, разделенными пористым диэлектрическим материалом, пропитанным хлоридным расплавом [77].

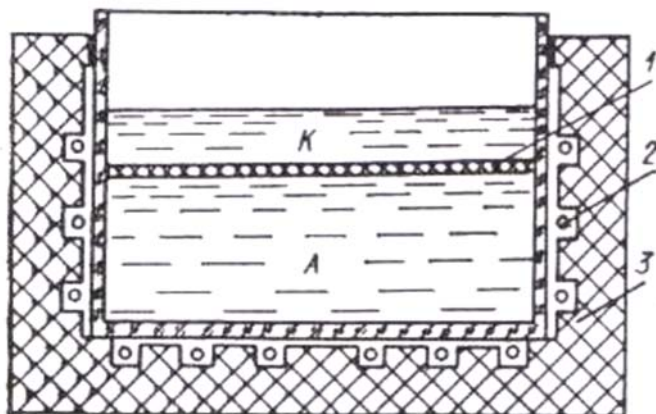


Рисунок 3.5 – Схема электролизера для рафинирования олова методом тонкослойного электролиза [77]: К – катод; А – анод;

1 – пористый диэлектрик; 2 – нагреватель; 3 – теплоизоляция

В качестве сырья для тонкослойного рафинирования использовали черное олово, мас. %: Zn – 0,0014; Bi – 2,11; Sb – 2,35; Cu – 2,07; Sn – остальное. Для выявления поведения примесей проведены ряд экспериментов при температуре 270 °С, плотности тока в интервале $(0,5-8,0) \cdot 10^3$ А/м², межэлектродном расстоянии 0,5 мм, в электролите хлоридов натрия, калия, цинка и добавок хлорида олова. При рафинировании в хлоридном расплаве, содержащем 30,0 мас. % хлорида олова, концентрация примесей в катодном металле не превышает мас. %: цинка $1,0 \cdot 10^{-4}$; меди 0,04; сурьмы $1,2 \cdot 10^{-3}$; висмута $1,1 \cdot 10^{-3}$. Отмечено, что в пределах плотностей тока $(2,0 \div 5,0) \cdot 10^3$ А/см² содержание более электроположительных примесей в катодном металле остается постоянным, однако дальнейшее увеличение плотности

тока приводит к совместному разряду олова с цинком, и как следствие повышается концентрация цинка в катодном металле. Тонкослойный электролиз позволяет сократить удельный расход электроэнергии в два раза, уменьшить количество необходимого электролита в пять раз в сравнении с традиционным методом рафинирования олова [77].

В работах [78, 79] определены оптимальные условия рафинирования висмутово-свинцовых сплавов тонкослойным электролизом. В качестве диафрагмы для разделения электродов использовали кремнеземную ткань толщиной $5 \cdot 10^{-4}$ м, пропитанную хлоридным расплавом $KCl-NaCl-ZnCl_2-PbCl_2$ (11,0-8,7-60,3-20,0) мас. %. Температура электролиза составляла 410 ± 10 °С. Авторы приводят данные по рафинированию висмутово-свинцовых сплавов, содержащих 11,0 мас. % свинца, при разных плотностях тока. Плотность тока, при которой перенос висмута с анода на катод практически не наблюдается составляет 2000 A/m^2 . При обычном рафинировании оптимальная плотность тока не превышает 1000 A/m^2 [80]. При тонкослойном электролизе скорость очистки висмута от свинца выше, чем при обычном рафинировании. Применение тонкослойного электролиза позволяет увеличить интенсивность очистки висмута от свинца, снизить удельный расход электроэнергии почти в три раза, уменьшить расход хлоридного электролита в 3-4 раза, свести потери анодного висмута к 1,5 %, относительно 10-15 % при обычном рафинировании.

На Челябинском цинковом заводе была разработана конструкция тонкослойного электролизера для рафинирования индия, представленная на рисунке 4.6. Катодная камера была выполнена из литого диэлектрика, днищем которой являлась ионопроводящая мембрана, пропитанная хлоридным расплавом солей $ZnCl-InCl-LiCl$. Оптимальный режим процесса электролиза: температура 220-230 °С, катодная плотность тока $0,2-0,4 \text{ A/cm}^2$, анодная плотность тока $0,05-0,1 \text{ A/cm}^2$, производительность 5 кг в сутки индия, выгрузка анодного остатка через 12-16 дней по мере накопления примесей [81].

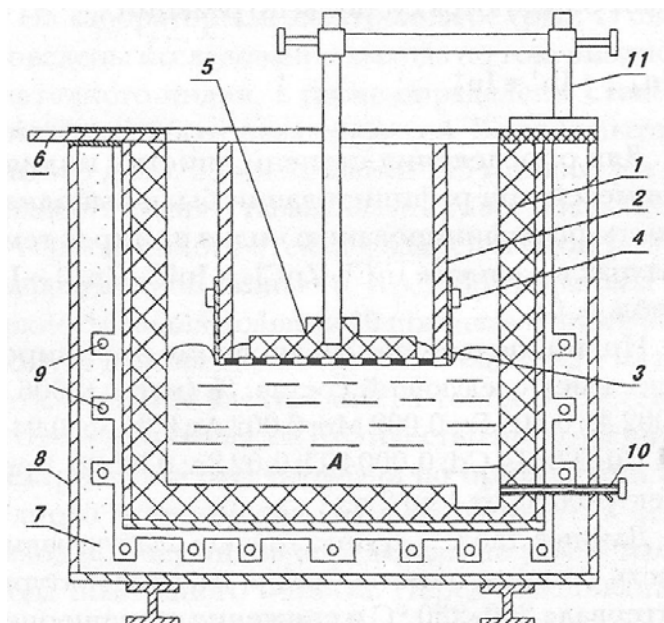


Рисунок 3.6 – Схема электролизёра для рафинирования индия в тонких слоях расплавленных электролитов [82]:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – графитовая ванна; | 7 – огнеупорная футеровка; |
| 2 – катодная камера из диэлектрика; | 8 – обечайка; |
| 3 – диафрагма; | 9 – нагреватели; |
| 4 – крепление диафрагмы; | 10 – сливное устройство; |
| 5 – дисковый графитовый катод; | 11 – держатель токоподвода к катоду; |
| 6 – токоподвод к аноду | А – анодный индий. |

Из выше сказанного видно, что тонкослойный электролиз имеет несомненные преимущества по сравнению с обычным рафинированием и в первую очередь это низкие удельные энергетические затраты на технологический процесс, равномерное распределение тока по поверхности электродов и высокая скорость процесса (высокая плотность тока) [83, 84]. Изготовление надежных мембран, разделяющих жидкометаллические электроды, позволило бы существенно ускорить процесс широкого внедрения тонкослойного электролиза в технологическую практику.

В данной главе представлены результаты по синтезу пористой диафрагмы на основе оксида алюминия с заданными свойствами, её испытания в составе электролизера по электролитическому получению свинца с концентрированием сурьмы и висмута в анодном сплаве.

3.2 Синтез диафрагмы из оксида алюминия и изучение ее свойств

В качестве материала для изготовления диафрагмы использовалась корундовая керамика. Корундовая керамика устойчива в расплавах щелочных и щелочноземельных хлоридов [85, 86], обладает хорошими диэлектрическими свойствами, высокой жаропрочностью и жаростойкостью [87, 88]. Изделие из корундовой керамики формировали в виде тигля с дном и верхней частью стенки из плотной керамики, средняя часть пористая, открытая пористость около 30 %, преимущественно канальная, с переменным сечением каналов, средним диаметром пор мембранного слоя $20 \div 30$ мкм.

Опытные образцы диафрагмы изготавливались из шлифпорошка электрокорунда марки 25А зернистостью F180 в соответствии с ГОСТ Р 52381-2005 методом плазменного напыления на установке Плазмотрон ПНК-50 (АО «Уральские Инновационные Технологии»). Метод плазменного напыления позволяет получить объемные керамические изделия с пористой структурой. Известно, что, изменяя угол напыления (угол наклона потока плазмы) можно изменять открытую пористость и проницаемость в широких пределах [89]. Схема напыления опытных образцов диафрагмы представлена на рисунке 3.7. В зависимости от параметров напыления, в частности, угла наклона потока плазмы, изготавливались образцы керамических изделий с различными параметрами (пористостью).

Для определения оптимального режима напыления диафрагм с заданными свойствами изготавливались опытные образцы диафрагмы. Плазматрон работал в стандартном режиме при параметрах: $I = 160 \pm 5$ А, $U = 220 \pm 10$ В, $L = 250 \pm 50$ мм, смешение на ноль градусов, $V_{\text{вращения}} = 100$ об/мин, $V_{\text{перемещения}} = 0,29$ м/мин [75]. Параметры напыления опытных образцов керамики отличались углом наклона – 15° , 30° , 45° . Образцы керамики обозначали следующим образом:

№ образца	Угол наклона, град.
1	15
2	30
3	45

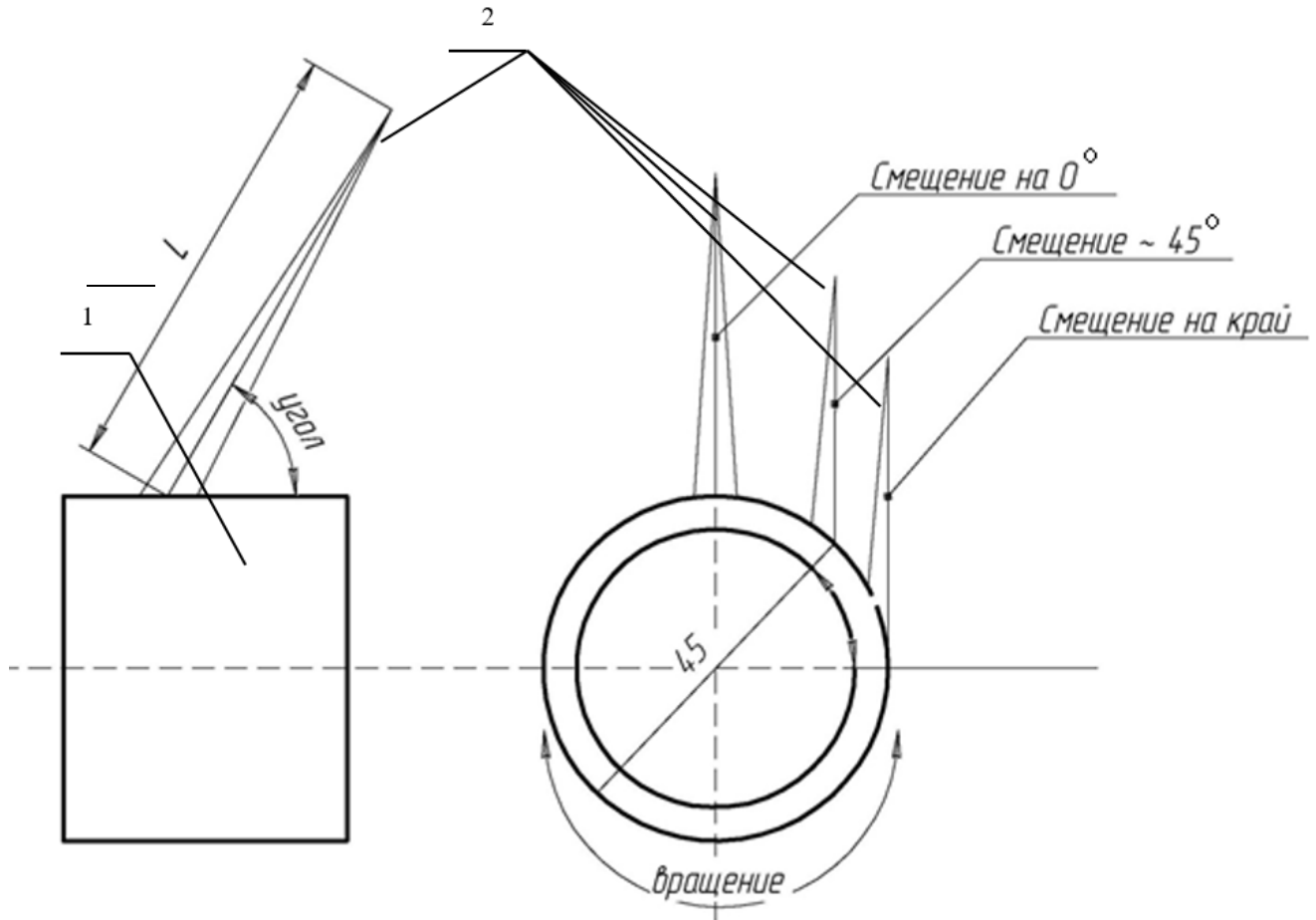


Рисунок 3.7 – Схема напыления керамической диафрагмы:

1 – металлическая оправка; 2 - поток плазмы.

Полученные образцы пористой керамики исследовали на пористость и прочностные характеристики в зависимости от угла наклона потока плазмы и температуры прокаливания керамического изделия.

3.2.1 Исследование свойств и проведение испытаний керамики

Открытая пористость оценивалась по стандартной методике гидростатического взвешивания [90]. Прочностные свойства корундовой проницаемой плазмокерамики измерялись на установке «Instron», методом сжатия образцов одинаковой формы и геометрических размеров, в виде полуколец при комнатной температуре. В таблице 3.1 приведены открытая пористость, плотность

и предел прочности образцов керамических диафрагм после проведения прокалки при 1200 °С.

Таблица 3.1 – Пористость, предел прочности плазموкерамики

№ образца	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
1	22,0	2,7	24,1
2	26,5	2,6	12,9
3	36,1	2,1	6,4

Из таблицы 3.1 видно, что с уменьшением угла наклона потока плазмы открытая пористость увеличивается в полтора раза, а предел прочности на изгиб уменьшается в четыре раза.

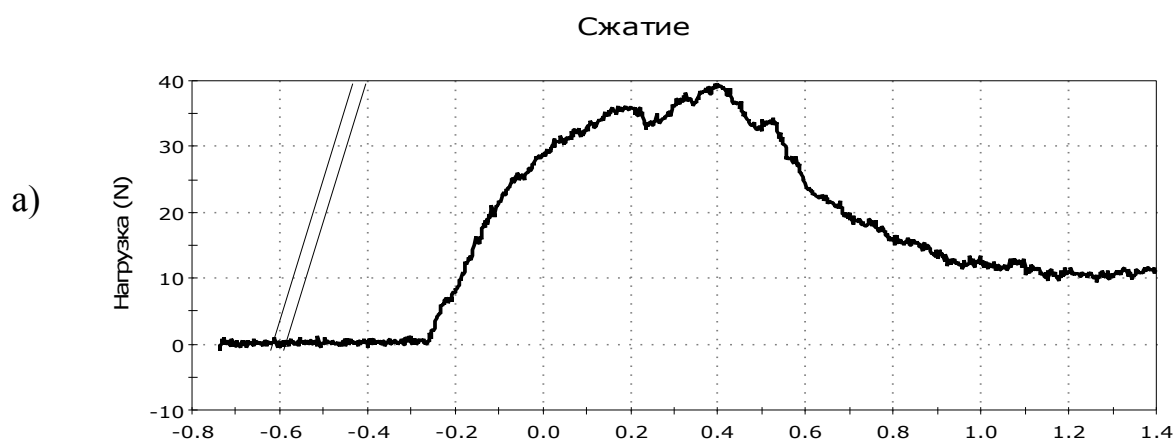
Для увеличения прочностных характеристик керамических изделий проводилась прокалка при высоких температурах, при этом наблюдалось изменение структуры керамики. Основной кристаллической фазой, по данным рентгеноструктурного анализа, представляющей плазменнонапыленную керамику, является γ – Al_2O_3 , в небольшом количестве до 5 – 7 % присутствует и оксид алюминия в α – форме [86]. В процессе последующей термообработки плазموкерамики (обжиг) при температуре выше 1100 °С γ – Al_2O_3 переходит в α – Al_2O_3 и остается стабильной при последующем охлаждении. Прокалка при температуре 1440 °С практически не меняет характер структуры плотной плазموкерамики, однако, наряду с ростом плотности, растет и открытая пористость, по-видимому, за счет более полного сжатия кристаллической решетки α - Al_2O_3 . Прокалка при температуре 1650 °С приводит к естественному росту значений плотности вместе с уменьшением открытой пористости. В таблице 3.2 приведены прочностные свойства плазموкерамики в зависимости от температуры прокаливания.

Таблица 3.2 - Прочностные свойства корундовой проницаемой плазموкерамики в зависимости от температуры прокаливания

Состояние образца	№ образца	R_{\max} , Максимальная нагрузка, Н	$\sigma_{\text{упр}}$, Предел упругости при изгибе, МПа	$\sigma_{\text{пр}}$, Предел прочности при изгибе, МПа
Без прокалики	1	266	18,7	24,1
	2	146	11,6	12,9
	3	34	1,8	2,9
Прокалка при 1200 °С	1	395	35,2	35,8
	2	247	19,9	22,0
	3	75	4,5	6,4
Прокалка при 1650 °С	1	1170	70,0	70,0
	2	977	59,4	61,8
	3	555	19,5	29,3

Из таблицы 3.2 видно, что температура прокалики вносит значимый вклад в прочностные свойства керамических изделий. С увеличением температуры прокаливания прочностные характеристики увеличиваются на порядок.

На рисунке 3.8 приведены типичные диаграммы разрушения, полученные для образцов, вырезанных из одного и того же изделия (образец № 3), но прошедших прокалику при разных температурах.



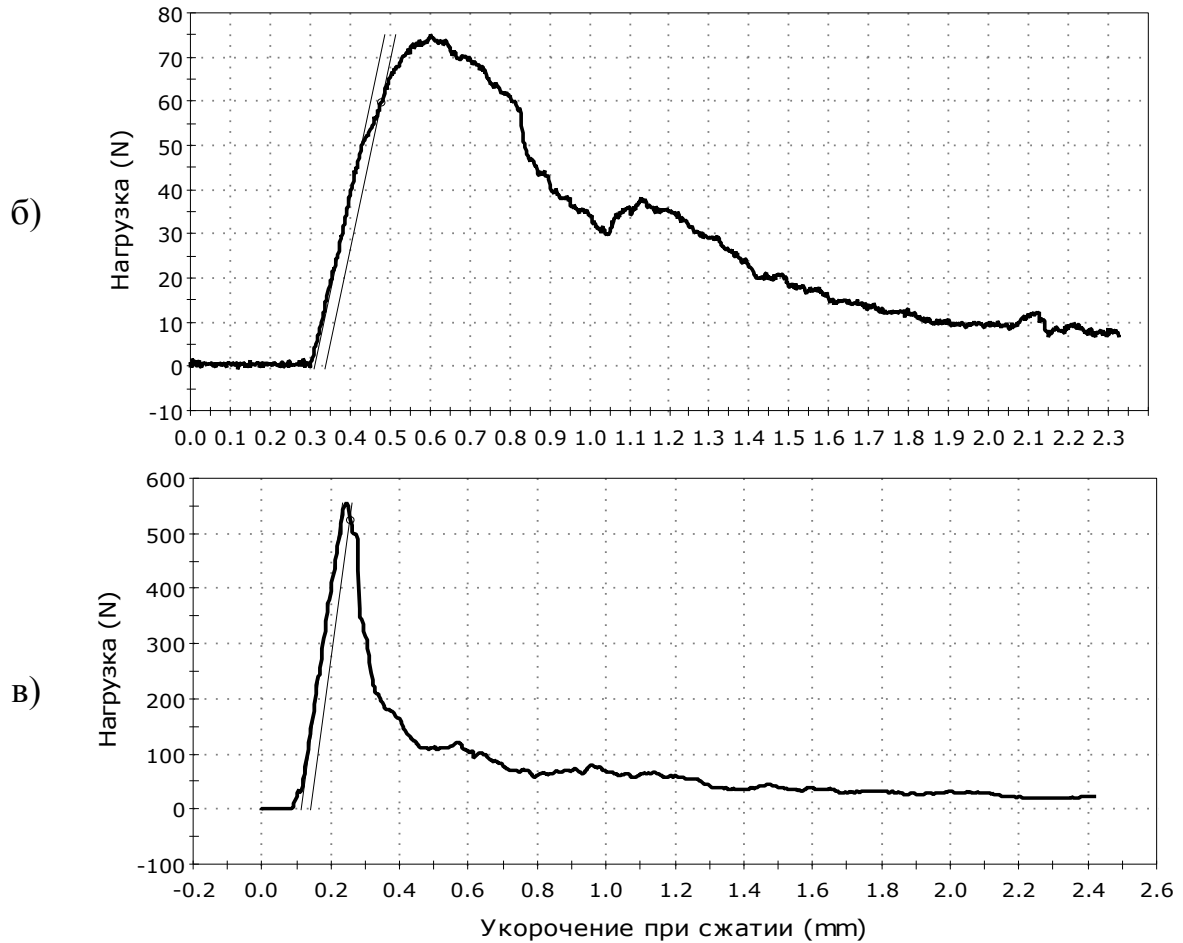


Рисунок 3.8 – Влияние температуры прокалки плазмокерамики на разрушение образцов № 3:

а – без прокалки, *б* – прокалка при 1200 °С, *в* – прокалка при 1650 °С

Результаты исследования показали, что прокалка керамических изделий при температуре 1650 °С позволяет значительно улучшить прочностные характеристики керамических изделий.

Анализ пористости и радиуса пор проводили методом ртутной порометрии [91]. Результаты анализа приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты измерений пористости керамической диафрагмы

№ образца	Общая пористость, %	Радиус пор, мкм
1	45-50	60,0
2	30-34	8,0
3	34-38	10,0

Из таблицы 3.6 видно, что увеличение угла наклона потока плазмы с 15 до 30° приводит к уменьшению общей пористости и радиусу пор керамического изделия. Дальнейшее увеличение угла до 45° изменяет параметры керамической диафрагмы не значительно в сторону увеличения.

С помощью электронного микроскопа Альтами MET 1M и сканирующего электронного микроскопа JSM-5900LV (JEOL) были получены изображения внутренней (рисунок 3.9), наружной (рисунок 3.10) частей керамической диафрагмы и её поперечного разреза (рисунок 3.11).

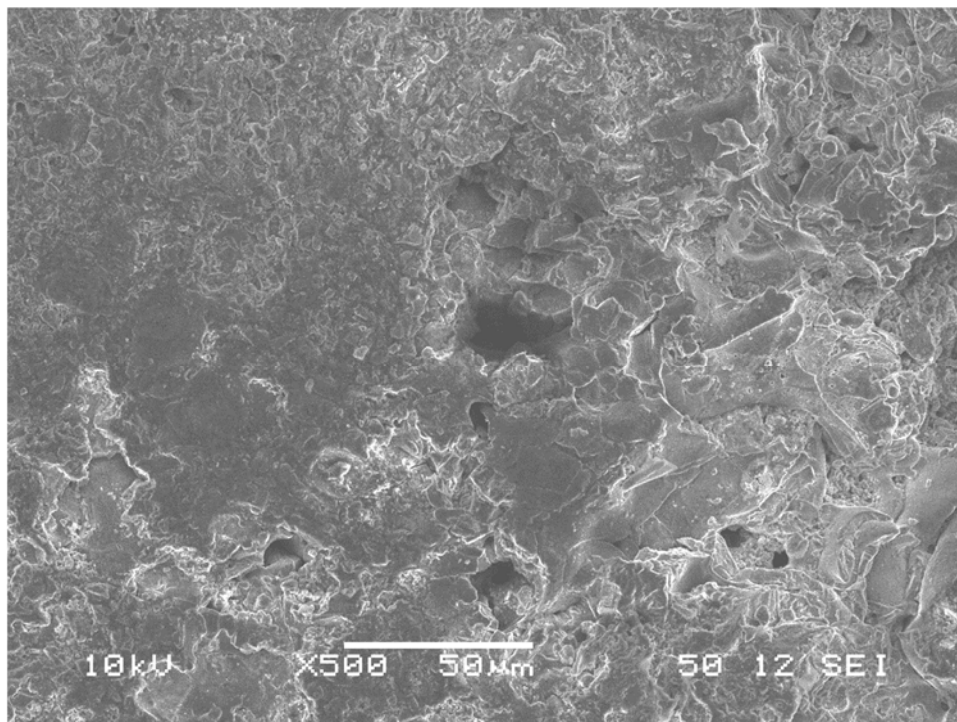


Рисунок 3.9 - Внутренняя часть пористой керамической диафрагмы № 3

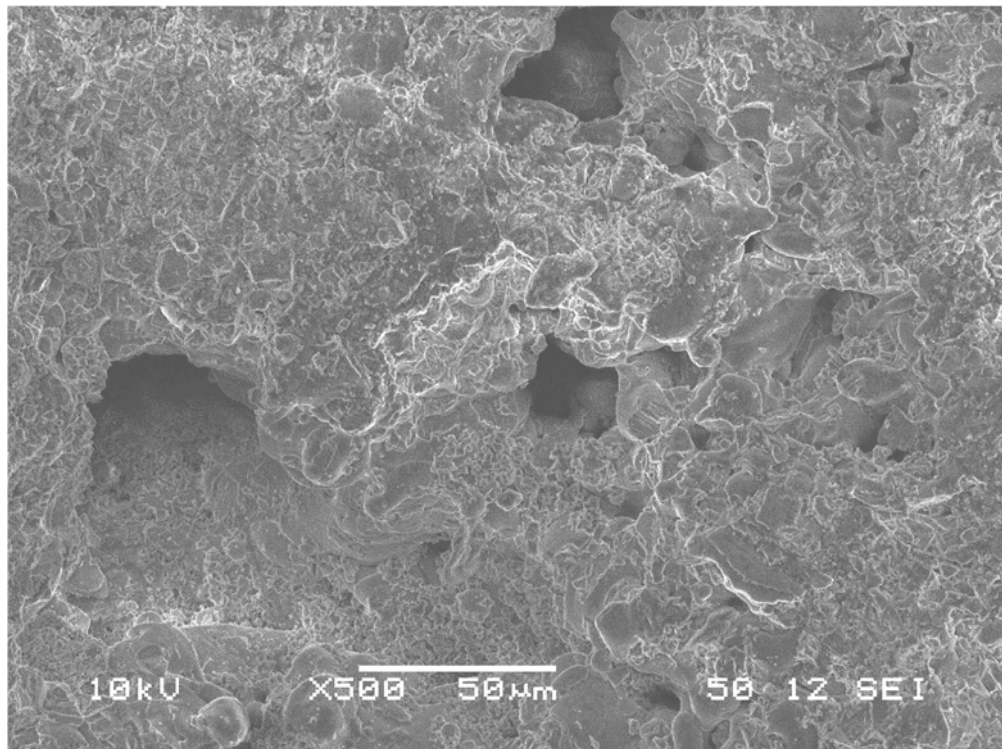


Рисунок 3.10 – Наружная часть пористой керамического диафрагмы № 3

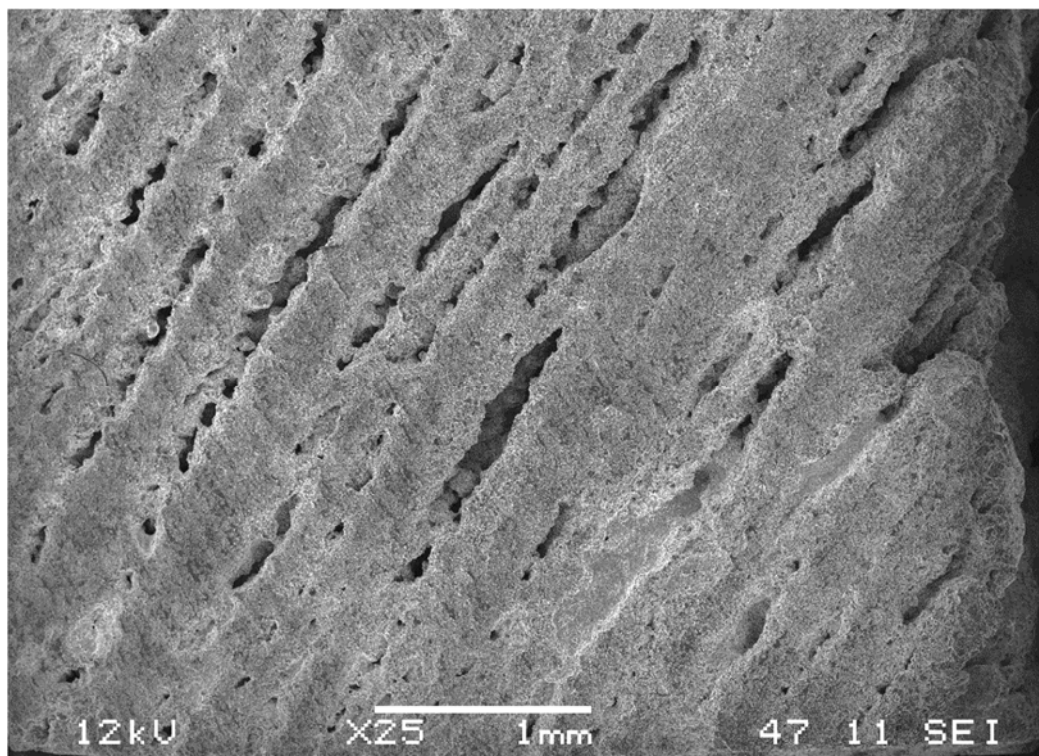


Рисунок 3.9 – Изображение поперечного сечения пористой керамической диафрагмы № 3

Из рисунков 3.9 – 3.11 видно, что при плазменном напылении формируются сквозные каналные поры. Открытые каналы пор с внутренней части имеют меньший диаметр относительно наружной части диафрагмы. Диаметр пор внутренней части диафрагмы составляет около 10 мкм, а внешней части 40 мкм. На рисунке 3.12 приведена упрощенная схема стенки пористой керамической диафрагмы, расположенной между анодным и катодным металлами, поры которой заполнены электролитом.

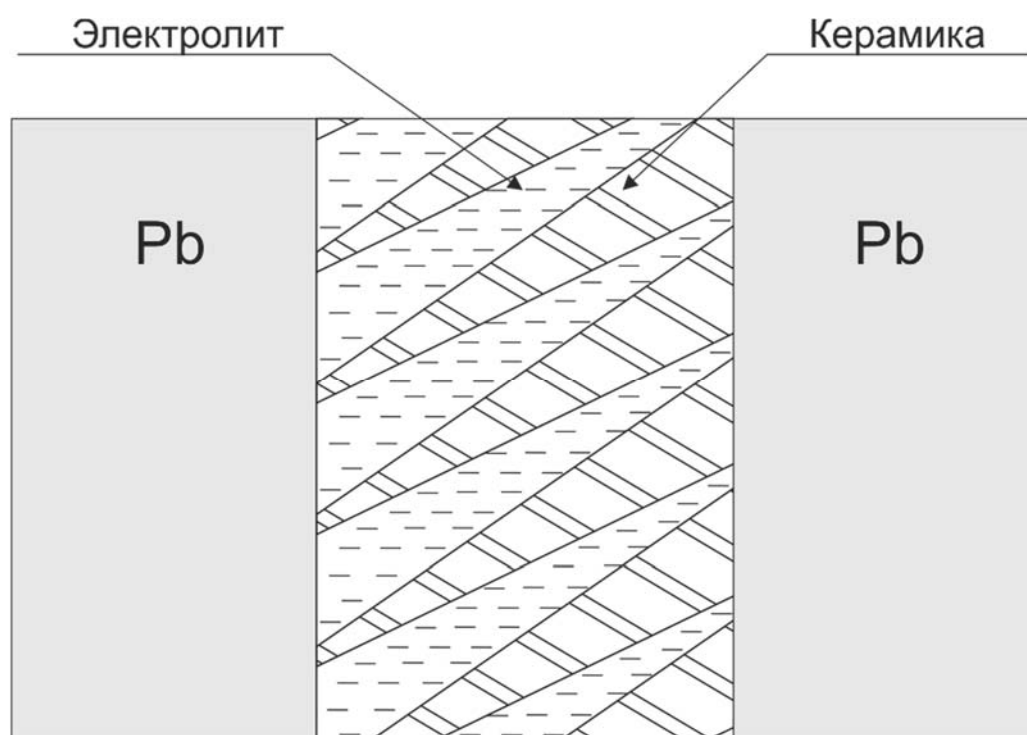


Рисунок 3.12 – Схема сквозных пор керамической диафрагмы, заполненных электролитом

Использование метода плазменного напыления позволяет получить структуру, с требуемой пористостью, без введения дополнительного компонента, не уменьшая химическую стойкость и чистоту материала. Управляя параметрами процесса напыления на поверхности керамического изделия можно создавать условия устойчивого образования дефектов, повторяющихся при каждом последующем слое нанесения корунда. Таким образом, формируются сквозные поры с определенным размером.

3.2.2 Электрохимические испытания керамической диафрагмы

Электрохимические испытания пористых керамических диафрагм проводили в опытном электролизере [92, 93]. Электролизер состоял из термоизолирующего корпуса с внутренним нагревателем из нихрома и алундового тигля, в который помещены три образца пористой керамической диафрагмы (рисунок 3.13). Перед проведением электролитического рафинирования каждый образец керамической пористой диафрагмы пропитывался хлоридным электролитом $KCl-PbCl_2$. Внутренняя часть пористого керамического тигля заполнялась марочным свинцом, который являлся катодом. Снаружи располагался рафинируемый анодный металл (сплав).



Рисунок 3.13 – Опытный электролизер с образцами керамических диафрагм:

а) вид сверху, б) продольный разрез

Параметры процесса электрорафинирования:

- анодная плотность тока, A/cm^2 0,2 – 0,8
- катодная плотность тока, A/cm^2 0,2 – 0,7
- токовая нагрузка, А 20 – 50
- температура процесса, К 723 – 773
- межэлектродное расстояние, мм 5,0

В таблице 3.7 приведены результаты электрохимических испытаний опытных образцов диафрагм при токе электролиза 20 А.

Таблица 3.7 – Результаты электрохимических испытаний

Номер образца	I, А	U, В	R, Ом	Режим работы
1	20,00	0,5	0,02	КЗ* по свинцу
2		0,57-1,1	0,03-0,05	не устойчивый
3		1,2	0,06	стабильный

КЗ – короткое замыкание.

За время испытания диафрагма, полученная напылением под углом 45° (образец № 3), показала стабильные результаты в процессе электрорафинирования свинца. На продольном разрезе образца 3 (рисунок 3.13) видно, что поры заполнены электролитом. Металлического свинца в порах не обнаружено. Это подтверждает тот факт, что при электрорафинировании диафрагма устанавливает стабильное межэлектродное расстояние, обеспечивающее одинаковое сопротивление по электролиту между анодным и катодным металлами. Диафрагмы (образцы 1 и 2) работали не стабильно. На поперечном разрезе образцов четко видны участки сквозных пор, заполненные металлическим свинцом. Напряжение на образце 2 уменьшилось с 1,1 до 0,57 В, а сопротивление с 0,05 до 0,03 Ом. Выход по току в расчете на двухэлектронную электродную реакцию за 100 часов испытаний уменьшился со 100 % до 0 %. Это говорит о том, что произошло короткое замыкание между анодом и катодом в результате вытеснения металлическим свинцом расплавленного электролита из сквозных пор керамической диафрагмы. При включении постоянного тока на образце 1 установилось напряжения 0,5 В и не изменялось в течение всего времени испытаний. Прироста массы катодного металла не наблюдалось. На поперечном разрезе образца 1 видно, что металлический свинец проник в поры. В результате испытаний установлено, что образец 3 может быть использован в качестве диафрагмы для электрорафинирования сплавов свинца. Величина пор образцов 1 и 2 превышает допустимые размеры, а пористая плазموкерамика, полученная в таком технологическом режиме, не подходит для организации электролитического рафинирования.

3.3 Конструкция электрохимической ячейки электрорафинирования

Конструкция электрохимической ячейки для электролитического рафинирования сплавов представлена на рисунке 3.14. Особенность ячейки заключалась в использовании пористой керамической диафрагмы и свинцового электрода сравнения. С помощью электрода сравнения контролировали потенциал анодного сплава в процессе электролиза. Для электрорафинирования керамическая пористая диафрагма (9) пропитывалась эвтектической смесью хлоридов свинца и калия (50:50 мол. %). Для этого в наружный алундовый тигель (3) помещалась диафрагма, наполненная электролитом, и нагревалась до 773-823 К. По мере наплавления электролита происходит заполнение пор диафрагмы. Признаком полной пропитки диафрагмы является выравнивание уровней электролита внутри и снаружи диафрагмы, т.е. наличие электролита в алундовом тигле. После этого загружают анодный сплав (5) и катодный свинец (6) в пространство диафрагмы. Пористая керамическая диафрагма используется для разделения анодного и катодного металлов, создает параллельное расположение рабочих электродов относительно друг друга. Анодный и катодный токоподводы (2) к жидкометаллическим электродам изготавливались из стальной проволоки диаметром 5 мм и были защищены алундовыми трубками. Электрод сравнения (7) представлял собой алундовый чехол (10), в который помещался расплавленный свинец марки С1. Температуру контролировали платиновой термопарой (11), подключенной к универсальному цифровому мультиметру APPA 109N. В качестве источника тока использовался выпрямитель PSW7 30-72 (г.Москва). Экспериментальная установка оборудована системой автоматической стабилизации температуры, при этом колебания температуры не превышали $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

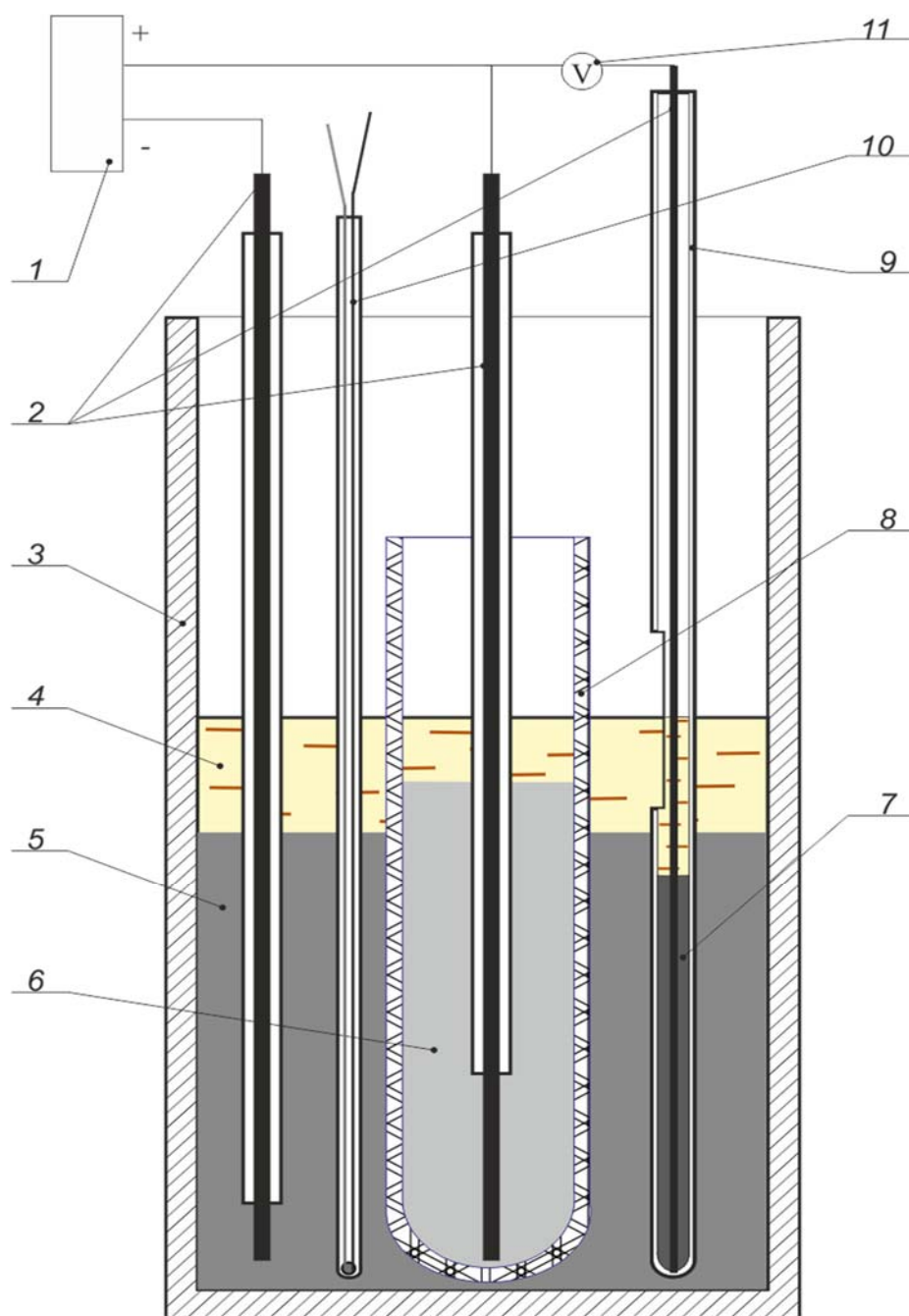


Рисунок 3.7 - Схема электролизера для проведения электролитического рафинирования свинца:

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 – источник постоянного тока; | 7 – электрод сравнения; |
| 2 – токоподводы; | 8 – диафрагма; |
| 3 – алундовый тигель; | 9 – чехол электрода сравнения; |
| 4 – флюс; | 10 – термопара; |
| 5 – анодный сплав; | 11 – мультиметр. |
| 6 – катодный свинец; | |

3.3.1 Определение влияния плотности тока и температуры на условия эксперимента

Результаты поляризационных исследований показали, что процесс растворения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве протекает в условиях диффузионной кинетики. Лимитирующей стадией процесса является доставка электроотрицательного компонента из объема сплава к поверхности электрода. Эффективное разделение данной системы можно проводить при плотностях тока до $1,0 \text{ A/cm}^2$. Для определения влияния анодной плотности тока и температуры на качество получаемого катодного свинца проводили серию экспериментов при различных плотностях тока и температурах в смеси хлоридов калия и свинца. Электролитическому рафинированию подвергался черновой свинец, содержащий, мас. %: Sb – 2,06; Bi – 1,4; Sn – 0,002; Zn – 0,001; Fe – 0,0055; As – 0,12; Ag – 0,12. В зависимости от необходимой рабочей плотности тока рассчитывалась сила тока. Основные параметры электролиза приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Параметры электролитического рафинирования при температуре $793 \text{ }^\circ\text{C}$

$i_a, \text{ A/cm}^2$	$i_k, \text{ A/cm}^2$	$I, \text{ A}$	$U, \text{ В}$	$\eta, \%$	$Q, \text{ A}\cdot\text{ч}$
0,3	0,3	3,0	0,55	99,9	30,0
0,5	0,5	5,0	0,65	99,1	
1,0	1,0	10,0	1,2	98,0	

По результатам электролитического рафинирования при различных плотностях тока видно, что с увеличением силы тока увеличивается напряжение. При токовой нагрузке 3,0 А напряжение составляет 0,55 В, при 10,0 А напряжение не превышает 1,2 В. Выход по току с увеличением плотности тока снижается и при плотности тока $1,0 \text{ A/cm}^2$ равен 98,0 %. Снижение выхода по току связано с тем, что при повышении плотности тока до $1,0 \text{ A/cm}^2$ скорость диффузии свинца из объема сплава значительно меньше скорости отвода ионов свинца из приэлектродного слоя в объем электролита. В поверхностном слое сплава концентрация примесных

металлов увеличивается, в результате создаются условия для совместного растворения свинца и металлов примесей из сплава.

Результаты химического анализа катодного металла при различных параметрах электрорафинирования, приведены в таблицах 3.9-3.11.

Таблица 3.9 – Состав катодного свинца в зависимости от плотности тока при температуре 793 °С

i, А/см ²	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
0,3	0,0005	0,0009	0,0009	0,001	0,001	0,0004	0,0001	Ост.
0,5	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.
1,0	0,0013	0,002	0,002	0,0002	0,002	0,002	0,0008	Ост.

Таблица 3.10 – Состав катодного свинца в зависимости от температуры при плотности тока 0,5 А/см²

Т, К	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
723	0,0006	0,001	0,0014	0,0002	0,001	0,0005	0,0001	Ост.
753	0,0001	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,0003	0,0009	Ост.
793	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.

Таблица 3.11 – Химический анализ продуктов электрорафинирования при плотности тока 0,5 А/см² и температуре 793 К

Состав	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
Исходный	2,06	1,4	0,002	0,001	0,0055	0,12	0,12	Ост.
Анодный	11,8	7,4	0,005	0,001	0,0059	0,6	0,6	Ост.
Катодный	0,0005	0,001	0,005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.

Основными примесями черного сырья является сурьма и висмут, находящиеся в исходном сырье на уровне 2,0 и 1,5 мас. %, соответственно. Исходя

из результатов по рафинированию были определены оптимальные технологические параметры, такие как, плотность тока и температура процесса. Проведение электрорафинирования при плотностях тока 0,3-0,5 А/см² позволяет получить катодный свинец, соответствующий марки С0 по ГОСТ 3778-98. Увеличение плотности тока до 1,0 А/см² приводит к увеличению содержания примесей в катодном свинце. Полученный катодный свинец при плотности тока 1,0 А/см² соответствует марки С2 по ГОСТ 3778-98. Влияние температурного режима на качество получаемого катодного свинца не значительное. Поэтому проводит электролиз целесообразно при температуре от 753 до 793 К.

3.3.2 Электролитического рафинирование сплава Pb-Sb-Bi

Для отработки технологического режима, подтверждения работоспособности пористой керамической диафрагмы в условиях электролиза и глубокого извлечения свинца из сплава с висмутом и сурьмой был приготовлен сплав следующего состава, мас. %: Sb – 7,56; Bi – 4,8; Pb – остальное. Процесс электролитического рафинирования вели в трех электродной ячейке при контроле потенциала анода относительно свинцового электрода сравнения. Схема электрохимической ячейке представлена на рисунке 3.7.

Технологические параметры процесса электрохимического рафинирования сплавов Pb-Sb-Bi:

- начальная анодная плотность тока, А/см² 0,5
- начальная катодная плотность тока, А/см² 0,5
- температура процесса, К 793
- контроль потенциала Анод-Электрод сравнения, мВ 300,0
- диаметр пор диафрагмы, мкм 20,0
- состав электролита KCl-PbCl₂, мол. % 50:50

На рисунке 3.8 и таблице 3.12 представлены концентрационные изменения компонентов сплава свинец-сурьма-висмут от количества электричества, прошедшего в процессе электролиза.

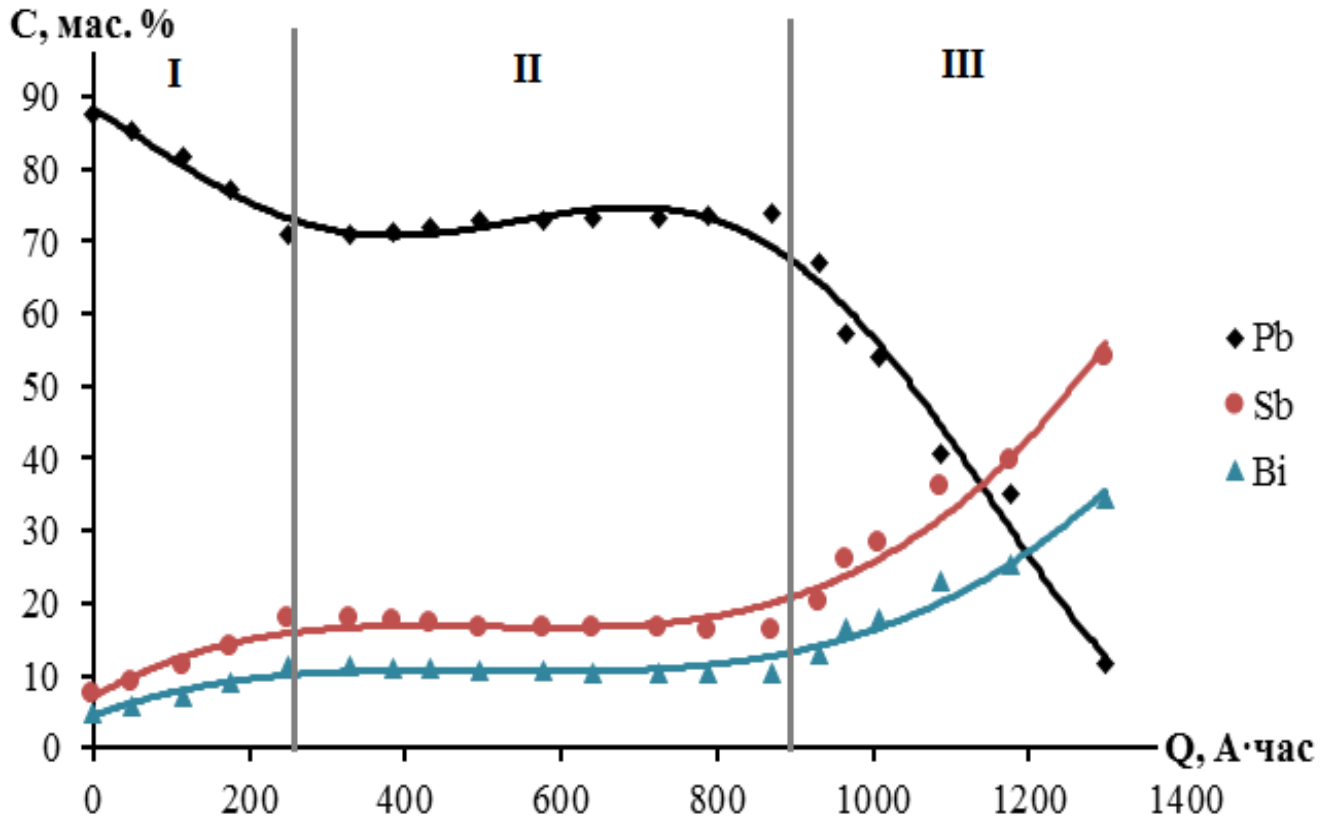


Рисунок 3.8 - Зависимость содержания компонентов анодного сплава от количества электричества

Электролиз тройного сплава проводили в гальваностатическом режиме при контролируемом потенциале анода. Начальная стадия электролиза заключалась в установлении рабочего уровня анодного и катодного металлов. На данной стадии концентрации свинца в сплаве снизались до 70,0 мас. %. На второй стадии электролиза, электрохимически излеченный свинец восполняли добавками свинца марки С1 в анодное пространство. Химический анализ анодного сплава проводили после добавки свинца, в результате чего концентрационная зависимость на втором этапе электролиза не изменяется. На третьем этапе происходит накопление электроположительных компонентов сплава в анодном пространстве. На данной стадии потенциал между анодом и электродом сравнения при отключении тока

поддерживался в пределах 300 мВ. Сила тока электролиза при концентрации свинца в анодном сплаве менее 30 мас. % не превышала 0,3 А.

Таблица 3.12 – Химический анализ сурьмы и висмута в тройном сплаве Pb-Sb-Bi в процессе электролиза

Элемент, мас. %	Количество электричества, А·час							
	0	330,25	640,6	932,25	1008,25	1086,25	1298,25	1424,25
Сурьма	7,56	17,79	16,48	20,26	28,13	36,21	54,03	56,55
Висмут	4,80	11,29	10,47	12,86	17,86	22,99	34,30	35,91

* - остальное свинец.

В процессе электролиза происходит накопление сурьмы и висмута в анодном металле, при этом свинец растворяется, как самый электроотрицательный компонент тройного сплава. На графике наблюдается площадка концентраций (стадия II), которая связана с добавлением в анодное пространство сырья исходного состава для поддержания рабочей зоны электролиза. В результате электролиза получен анодный сплав, содержащий сурьмы 57, висмута 36 и свинца 7,0 мас. %. Катодный свинец соответствовал марки С00 по ГОСТ 3778-98.

Исходя из полученных результатов электролитического рафинирования можно рассчитать коэффициент очистки (Θ^*) рафинируемого сплава. Для этого необходимо воспользоваться коэффициентом разделения (Θ), рассчитанным в главе 1 настоящей работы. Коэффициент разделения характеризует термодинамически возможную предельно допустимую степень разделения компонентов, а коэффициент очистки степень разделения компонентов в конкретных условиях электрохимического рафинирования [78]. При анодном растворении жидкометаллического сплава Pb-Sb-Bi обозначим концентрации металлов в исходном сплаве x_{Pb} , x_{Sb} , x_{Bi} , а в конечном сплаве x'_{Pb} , x'_{Sb} , x'_{Bi} , при этом концентрация ионов в электролите - c'_{Pb} , c'_{Sb} , c'_{Bi} . С учетом того, что коэффициент очистки определяется соотношением (3.1), а коэффициент разделения (3.2) можно выявить взаимосвязь коэффициентов разделения и очистки (3.3).

$$\theta = \frac{C'_{Pb} \cdot X'_{Sb}}{C'_{Sb} \cdot X'_{Pb}} \quad (3.1)$$

$$\theta^* = \frac{C'_{Pb} \cdot X_{Sb}}{C'_{Sb} \cdot X_{Pb}} \quad (3.2)$$

$$\theta^* = \theta \cdot \frac{X'_{Pb} \cdot X_{Sb}}{X'_{Sb} \cdot X_{Pb}} \quad (3.3)$$

Для сплава Pb-Bi уравнение для расчета коэффициента очистки выражается согласно выражению (3.3) и имеет вид:

$$\theta^* = \theta \cdot \frac{X'_1 \cdot X_2}{X'_2 \cdot X_1} \quad (3.4)$$

Рассчитаем коэффициент очистки свинца от сурьмы и висмута с учетом коэффициента разделения и результатов электрохимического рафинирования. Коэффициенты очистки для сплавов Pb-Bi и Pb-Sb приведены в таблицах 3.13 и 3.14, соответственно.

Таблица 3.13 – Коэффициенты очистки для сплавов Pb-Bi

X'_{Pb}/X_{Pb}	X_{Bi}/X'_{Bi}	θ	θ^*
63,55/70,9	11,3/14,1	$3,95 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^8$
51,2/70,9	11,3/18,9	$2,64 \cdot 10^8$	$1,14 \cdot 10^8$
43,5/70,9	11,3/21,9	$1,47 \cdot 10^8$	$4,65 \cdot 10^7$

Таблица 3.14 – Коэффициенты очистки для сплавов Pb-Sb

X'_{Pb}/X_{Pb}	X_{Sb}/X'_{Sb}	θ	θ^*
63,55/70,9	17,8/22,3	$1,02 \cdot 10^8$	$7,29 \cdot 10^8$
51,2/70,9	17,8/29,8	$6,84 \cdot 10^7$	$2,94 \cdot 10^7$
43,5/70,9	17,8/34,5	$3,81 \cdot 10^7$	$1,20 \cdot 10^7$

Из расчетов коэффициента очистки видно, что в условиях стационарного ведения электролиза и при извлечении свинца из сплава не более 50 % относительно исходного содержания свинца в сплаве коэффициент очистки

меньше коэффициента разделения не значительно. При самом большом извлечении свинца из сплава коэффициент очистки составляет $1,2 \cdot 10^7$.

В настоящей работе представлен электролизёр с использованием пористой керамической диафрагмы. Описанное конструкционное решение позволяет эффективно разделять сплавы с получением марочного свинца. Электролиз металлов в расплавах относительно пирометаллургического рафинирования позволяет исключить расход большого количества реагентов, накопление отходов в виде шлаков и дроссов, испарение токсичных веществ и появляется возможность получения готового товарного продукта в одном аппарате. Ведение электролиза сплавов с использованием пористой диафрагмы позволяет уменьшить энергетические затраты. Согласно работе [92] технологические параметры режима электролиза в различных конструкциях электролизёра отличаются в несколько раз. В таблице 3.15 приведены технологические параметры переработки свинца в электролизере конструкции ящичного типа (ячейка 1) и конструкции с пористой керамической диафрагмой (ячейка 2).

Таблица 3.15 – Технологические параметры переработки свинца

Параметры	Ячейка 1	Ячейка 2
Анодная плотность тока, А/см ²	0,2 – 0,35	0,3 – 1,0
Катодная плотность тока, А/см ²	0,35 – 0,7	0,3 – 1,0
Напряжение, В	7,0 – 8,0	1,0 – 2,1
Удельный расход электроэнергии, (кВт·ч)/г Pb	2,09	0,52

Удельный расход энергии в расчете на получаемый катодный свинец для конструкции с пористой диафрагмой в четыре раза меньше относительно электролизера ящичного типа.

3.4 Выводы

1. Определены свойства пористых керамических изделий для электролитического рафинирования свинцовых сплавов в хлоридных расплавах. В качестве материала для изготовления керамической диафрагмы использовали корундовую керамику. Изделие из корундовой керамики формировали в виде тигля с открытой пористостью около 30 %, средним диаметром пор мембранного слоя $20\div 30$ мкм.

2. Определены технологические параметры электролитического рафинирования сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве.

3. Предложена пористая керамическая диафрагма с заданными свойствами для рафинирования сплавов в хлоридных расплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации автором на основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны научные основы электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах с получением чистого свинца и его сплавов с сурьмой и висмутом.

Основные научные и прикладные результаты работы заключаются в следующем:

1. Методом ЭДС впервые измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 893 К для широкой области составов и рассчитаны термодинамические функции для псевдодвойной металлической системы Pb-SbBi_{i,j}. Система Pb-SbBi_{i,j} проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с несимметричным ходом термодинамических функций – экстремум наблюдается при 0,55 м.д. Pb.

2. Впервые определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в расплаве KCl-PbCl₂ и рассчитаны изменения энергии Гиббса при реакции образования хлоридов сурьмы и висмута из элементов в исследуемом расплаве.

3. Коэффициенты разделения двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb рассчитанные на основе термодинамических данных составили 10⁷ и 10⁸. Это свидетельствует о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов.

4. Изучено анодное растворение свинцового, сурьмяного, висмутового электродов и их сплавов Pb-Bi-Sb в расплаве KCl-PbCl₂ при температуре 773 К в интервале плотности тока от 0,001 до 2,0 А/см². Анализ поляризационных кривых показывает, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима.

5. Проведены расчеты теоретической поляризационной кривой сплава Pb-Bi (40 мол. % Bi). В исследуемом интервале плотности тока от 0,001 до 1,42 А/см²

теоретические и экспериментальные точки укладываются на одну линию в пределах погрешности $\pm 0,002$ В. Расчеты показывают, что толщина диффузионного слоя в сплаве составила 0,06 см, а в расплаве – 0,007 см. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

6. Предложена оригинальная конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы, в которой проведено электрохимическое разделение сплавов свинца с сурьмой и висмутом в эвтектическом расплаве KCl-PbCl_2 . В результате электролиза на катоде получен марочный свинец по ГОСТ 3778-98, а на аноде сплав Sb-Bi , содержащий 7,0 мас. % свинца.

7. Установлены оптимальные параметры электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с использованием пористой керамической диафрагмы в лабораторных условиях: электролит – KCl-PbCl_2 (50:50 мол.%), температура процесса – 753-793 К, начальная катодная и анодная плотности тока – $0,5 \text{ А/см}^2$, материал диафрагмы – оксид алюминия, метод изготовления пористой керамической диафрагмы – плазменное напыление, пористость диафрагмы – 30 %, средний диаметр пор диафрагмы – 20 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2487199 Российская Федерация. Способ электролитического получения свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина. Оpubл. 10.07.2013.
2. Пат. 2522920 Российская Федерация. Электролизер для тонкослойного электролитического рафинирования металлического свинца / Архипов П.А., Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р. Оpubл. 21.05.2014.
3. Laitinen, H.A. An Electromotive Force Series in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic / H.A. Laitinen, C.H. Lui // Journal American Chemistry Society. – 1958. – V.80. – P.1015-1020.
4. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – Москва: Наука, 1976. – 138 с.
5. Делимарский, Ю.К. Электрохимия расплавленных солей / Ю.К. Делимарский, Б.Ф. Марков. – Москва: Metallurgizdat, 1960. – 325 с.
6. Делимарский, Ю.К. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах / Ю.К. Делимарский, О.Г. Зарубицкий. – Москва: Metallurgiya, 1975. – 248 с.
7. Arkhipov, P. Refinement of the secondary lead received from accumulator scrap / P. Arkhipov, Y. Zaikov, V. Ashikhin // ISBN: 978-087339726. Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS. – 2008. – P. 785-790.
8. Arkhipov, P. The study of the interaction between Pb-Bi alloys and chloride melts (Conference Paper) / P. Arkhipov, Yu. Khalimullina, Yu. Zaikov, P. Pershin // ISBN: 978-394027637. Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011. - V. 2. – 2011. – P. 357-362.
9. Feutelais, Y. Thermodynamic evaluation of the system bismuth-antimony / Y. Feutelais, G. Morgant, J. R. Didry, J. Schnitter // CALPHAD. – 1992. – V. 16. – P. 111-119.

10. Hultgren, P. The Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys / P. Hultgren, D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K. Kelley // ASM. Metals Park. 1973.
11. Yoon, S.W. A thermodynamic study of phase equilibria in the Sn-Bi-Pb solder system / S.W. Yoon, H.M. Lee // CALPHAD. – 1998. – V. 22 (2). – P. 167-178.
12. Зайков, Ю.П. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Sb / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №2. – С.11-17.
13. Халимуллина, Ю.Р. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2011. – № 3. – С. 3-9.
14. Mikula, A. Thermodynamic properties of liquid bismuth – lead alloys / A. Mikula. // Chemical Monthly. – 1986. – Bd. 117. – H. 12. – S. 1379.
15. Moser, Z. Thermodynamic properties of liquid lead – bismuth solutions / Z. Moser // Zeitschrift für Metallkunde. – 1973. – Bd. 64. – H. 1. – S. 40.
16. Arkhipov, P.A. Estimation of the activity of lead in the binary Pb-Sb and Pb-Bi systems / P.A. Arkhipov, S.I. Kumkov, Y.R. Khalimullina, A.S. Kholkina // Russian metallurgy (Metally). – 2013. – № 2. – P. 115-122.
17. Zivkovic, Z. Comparative thermodynamic analysis of the binary system Bi-Sb / Z. Zivkovic, D. Zivkovic, J. Sestak // Journal of Thermal Analysis. – 1995. – Vol. 43. – P. 417-426.
18. Itoh, S. / S. Itoh, T. Asakami // Journal Japan Institute of Metals. – 1984. – Vol.48. – №3. P. 293-301.
19. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.3. – к.1. – С.872.
20. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.1. – С.991.

21. Архипов, П.А. Оценка активности свинца в двойных системах Pb-Sb и Pb-Bi / П.А. Архипов, С.И. Кумков, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина // *Расплавы*. – 2012. – № 5. – С. 43-52.
22. Zivkovic, D. Thermodynamics and characterisation of alloys in Sb–PbBi_{eut} section in ternary Pb–Bi–Sb system / D. Zivkovic, A. Kostov, Z. Zivkovic, L. Stuparevic // *Thermochimica Acta*. – 2003. – 399. – P. 73–80.
23. Kong, L. Application of MIVM for phase equilibrium of Sn-Pb-Sb system in vacuum distillation / L. Kong, B. Yang, D. Liu, Y. Dai // *Fluid Phase Equilibri*. – 2014. – 364. – С. 1-5.
24. Wang, J. Thermodynamic modeling of the Au-Bi-Sb ternary system / J. Wang, F.G. Meng, H.S. Liu, L.B. Liu, Z.P. Jin // *Journal of electronic materials*. – 2007. – V.36. – № 5. – С.568-577.
25. Manasijevic, D. Phase equilibria and thermodynamics of the Bi-Sb-Sn ternary system / D. Manasijevic, J. Vrestal, D. Minic, A. Kroupa, D. Zivkovic, Z. Zivkovic // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – 438. – С. 150-157.
26. Ohnuma, I. Thermodynamic database for phase diagrams in micro-soldering alloys / I. Ohnuma, X.J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida // *Journal of electronic materials*. – 1999. – Vol. 28. – № 11. – С.1164-1171.
27. Морачевский, А.Г. Исследования термодинамических свойств жидких сплавов системы Cd-Bi-Sb методом электродвижущих сил / А.Г. Морачевский, Л.Н. Герасименко, В.А. Журавлев // *Цветная металлургия*. – 1967. – № 5. – С.90-96.
28. Холкина А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi(0.5-0.5) в расплаве KCl-PbCl₂ / А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов // *Альманах современной науки и образования*. Тамбов: Грамота, 2014. № 12(90). С. 121-123. (ISSN 1993-5552).
29. Arkhipov, P.A. EMF Measurements in the Liquid Pb|PbCl₂-KCl|Pb-Sb-Bi System / P. A. Arkhipov, A. S. Kholkina, Yu. P. Zaykov // *Journal Electrochemical Society*. 2016, V. 163(2), H30-H35.
30. Холкина А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi(0.5-0.5) в расплаве KCl-PbCl₂ / А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов // *Альманах*

современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2014. № 12(90). С. 121-123. (ISSN 1993-5552).

31. Холкина, А.С. Термодинамические свойства свинца в Pb-(Sb-Bi) сплавах / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С.356-357.

32. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimika Techno Acta*. №1. 2014. P. 33-37.

33. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – Москва: Наука, 1973. – 248 с.

34. Вагнер, К. Термодинамика сплавов / К. Вагнер. – Москва: Металлургиздат, 1957. –181 с.

35. Морачевский, А.Г. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдерих, И.Б. Куценко. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 334 с.

36. Лебедев, В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах / В.А. Лебедев. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1993, – 232 с.

37. Лебедев, В.А. Методы определения условного стандартного потенциала сплавов и возможности использования его в электрохимии / В.А. Лебедев // *Расплавы*. – 1988. – Т.2. – вып. 5. – С.59-66.

38. Шурыгин, А.П. Условные стандартные потенциалы и степень окисления ионов индия в эвтектике Cs, K, Na, Li|Cl / А.П. Шурыгин, Шуров Н.И., Илющенко Н.Г. *Высокотемпературная электрохимия: Электролиты. Кинетика. Сборник научных трудов*, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986, с.19-22.

39. Смоленский, В.В. Коэффициенты разделения U/La и U/Nd в расплавленной системе Ga-In/3LiCl-2KCl / В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.Г. Осипенко, Я.М. Лукьянова // *Расплавы*. – 2015. – №1. С. 49-54.

40. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1977. – 101 с.
41. Халимуллина, Ю.Р. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2010. – № 5. – С. 34-43.
42. Лантратов, М.Ф. Активность хлористого свинца в растворах с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов / М.Ф. Лантратов, А.Ф. Алабышев // Журнал прикладной химии. – 1953. – Т. XXVI. – № 3. – С. 263-276.
43. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Chimika Techno Acta. №1. 2014. P. 33-37.
44. Алабышев, А.Ф. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите / А.Ф. Алабышев, Е.М. Гельман // Цветные металлы. – 1946. – № 2. – С.37-43.
45. Волкович, А.В. Анодное растворение сплавов Sr-Zn, Ca-Al и Sr-Al в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах / А.В. Волкович, А.В. Кривопушкин, В.И. Журавлев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1988. – № 1. – С. 36-40.
46. Волкович, А.В. Анодное растворение сплавов щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович // Расплавы. – 1997. – № 1. – С. 81-87.
47. Волкович, А.В. Растворение металлического кадмия в эквимольной смеси хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович, Б.И. Лязгин, О.Г. Потапенко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1972. – № 2. – С. 34-37.
48. Волкович, А.В. Анодное поведение кадмия и его сплавов с цинком в эвтектическом расплаве хлоридов калия и лития / А.В. Волкович, О.Г. Потапенко, А.Н. Семин, И.Ф. Ничков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1975. – № 4. – С.153-155.
49. Ничков, И.Ф. Анодное растворение сплавов висмута с торием и свинцом в расплавленных хлоридных солях / И.Ф. Ничков, В.Е. Дмитриев, С.П. Распопин // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1961. – № 2. – С. 81-87.

50. Пятков, В.И. Анодное растворение сурьмы и её сплавов с цинком в хлоридно-фторидных расплавах / В.И. Пятков, Н.М. Климовский, В.В. Изовский, В.А. Лебедев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1976. – № 1. – С.82-84.

51. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите / Ю.К. Делимарский, П.П. Туров, Е.Б. Гитман // Украинский химический журнал. – 1955. – Т.21. – С. 687.

52. Сажин, Н.П. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы / Н.П. Сажин, Л.Я. Кроль, В.В. Ильченко. – Москва: Металлургиздат. 1959. – Т.1. – 809 с.

53. Розловский, А.А. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей / А.А. Розловский, А.А. Булдаков, Г.Н. Ефимов. – Киев: Наукова думка, 1971. – 157 с.

54. Морачевский, А.Г. Физико-химия рециклинга свинца / А.Г. Морачевский. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2009. – 270 с.

55. Зайков, Ю.П. Анодное растворение сплавов Pb-Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, А.П. Храмов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4 – С. 11.

56. Холкина, А.С. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах / А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Г.В. Скопов, П.С. Першин, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2010. – № 6. – С. 19-25.

57. Нурмагомедов, Т.Н. Переработка ломов кабельной промышленности гидromеталлургическим способ с извлечением свинца и других тяжелых цветных металлов / Т.Н. Нурмагомедов, А.Н. Задиранов, М.Ю. Малькова, П.К. Пархоменко // Цветная металлургия. – 2015. – № 5 – С.26-29.

58. Халимуллина, Ю.Р. Рафинирование сплавов Pb-Bi в хлоридном расплаве / Халимуллина Ю.Р., Архипов П.А., Зайков Ю.П., Холкина А.С., Скопов Г.В. // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и

электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. – 2010. – С.272-273.

59. Мацькова, А.С. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi / А.С. Мацькова, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции с элементами научной школы – 2009. – С.85-88.

60. Панченко, И.Д. Электролитическое извлечение свинца из заводских веркблей и висмутистых дроссов с применением расплавленных электролитов / И.Д. Панченко, Ю.К. Делимарский // ЖПХ. – Т.33. – 1960. – С.153-157.

61. <http://www.ugmk.com/ru/press-center/index.php?id15=11573>.

62. Марченко, Н.В. Metallургия тяжелых цветных металлов / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 394 с.

63. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimika Techno Acta*. №1. 2014. P. 33-37.

64. Юркинский, В.П. Электрохимическое восстановление ионов свинца в галогенидных расплавах / В.П. Юркинский, Д.В. Макаров // ЖПХ. – 1994. – Т. 67. – № 8. – С.1283.

65. Castrillejo, Y. Chemical and electrochemical behavior of BiCl_3 in a PbCl_2 + KCl equimolar mixture at 475 °C / Y.Castrillejo, G.M. Haarberg, S.Palmero, R.Pardo, P.Batanero // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1994. – 373. – P. 149-155.

66. Лепинских, Б.М. Транспортные свойства металлургических и шлаковых расплавов: Справочное изд. / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов; под ред. Н.А. Ватолина. – Москва: Metallургия, 1995. – 649 с.

67. Делимарский, Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов / Ю.К. Делимарский. – Москва: Metallургия, 1986. – 223 с.

68. Козин, Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца / Л.Ф. Козин, А.Г. Морачевский. – Москва: Metallургия, 1991. – 224 с.

69. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук // Электрохимия. 2007. – Т.43. – № 9. – С.1060-1069.
70. Зарубицкий, О.Г. Получение свинца и висмута электролизом в хлоридных расплавах / О.Г. Зарубицкий, А.А. Омельчук, В.Г. Будник // Цветные металлы. – 1978. – №6. – С.14-17.
71. Зарубицкий, О.Г. Высокотемпературный электролиз в процессах свинцового производства / О.Г. Зарубицкий, А.А. Омельчук, В.Г. Будник // Цветные металлы. – 1990. – №5. – С.41-44.
72. Ефремов, А.Н. Распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического анода и в объеме электролита $PbCl_2-KCl$ / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 12-19.
73. Ефремов, А.Н. Моделирование электрического поля в электролизере с жидкометаллическим анодом / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 37-42.
74. Павленко, И.Г. Электролитическая переработка свинца в расплавах с использованием пористой диафрагмы / И.Г. Павленко, А.П. Гринюк // Укр. хим. журнал. – 1963. – Т.29. – С.868-872.
75. Patent 3677926 USA / W.D. Davis Cell for electrolytic of metals. 1970.
76. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз цинка в расплавленных электролитах / А.А.Омельчук, В.Ф. Козин // Укр. хим. журнал. – 1998. – Т.64. – № 11. – С. 37-43.
77. Омельчук, А.А. Электрохимическое рафинирование олова через тонкие расплавленных электролитов / А.А. Омельчук, В.Н. Горбач, О.Г. Зарубицкий, В.Е. Дьяков // Укр. хим. журнал. – 1993. – Т.59. – № 6. – С. 604-608.
78. Зарубицкий, О.Г. Рафинирование висмута методом тонкослойного электролиза в расплавленных электролитах / О.Г. Зарубицкий, А.А. Омельчук, В.Г. Будник // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т.67. – Вып.6. – С. 921-923.

79. Омельчук, А.А. Перенос висмута при тонкослойном электролизе в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук, В.Г. Будник, О.Г. Зарубицкий // Укр. хим. журнал. – 1995. – Т. 61. – № 12. – С. 111-114.

80. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimika Techno Acta*. №1. 2014. P. 33-37.

81. Казанбаев, Л.А. Электрохимическое рафинирование индия в расплавах хлоридных солей / Л.А. Казанбаев, В.В. Гейхман, П.А. Козлов, А.К. Марченко // *Цветные металлы*. – 2000. – № 5. – С.46-49.

82. Казанбаев, Л.А. Электрохимическое рафинирование индия в тонких слоях хлоридных расплавов / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кузанбаев, С.А. Загребин // *Цветные металлы*. – 2003. – № 1. – С. 39-44.

83. Khalimullina, Yu. Thin layer electrolysis in chloride melts / Yu. Khalimullina, P. Pershin, A. Kholkina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov // *The 12th Russian-Israeli Bi-National Workshop 2013. TUG AGM & ARIEL Science Workshop 2013. «The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials»*. Jerusalem, Israel, 2013. P. 406-409.

84. Архипов, П.А. Апробирование технологии электрорафинирования свинца / П.А. Архипов, А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С. 10-12.

85. Будников, П.П. Керамические материалы для агрессивных сред / П.П. Будников, Ф.Я.Харитонов. – Москва: Стройиздат, 1971. – 272с.

86. Кайнарский, И.С. Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярёва, И.Г. Орлова. – Москва: Металлургия, 1981. – 153 с.

87. Борисов, Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.

88. Шевченко, О.И. Управление структурой, составом и свойствами покрытий при плазменном нагреве: автореф. дис. ...д.т.н.: 05.02.01 / Шевченко Олег Игоревич. – Екатеринбург, 2006. – 24 с.

89. Пат. 2536536 Российская Федерация. Способ получения пористого проницаемого керамического изделия / А.В. Ермаков, С.В. Никифоров, А.А. Бочегов, И.В. Вандышева. Оpubл. 14.10.2013.

90. ГОСТ 2409-95 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения, 1988. – 10 с.

91. Плаченнов, Т. Г. Порометрия / Т.Г. Плаченнов, С.Д. Колосенцев. – Л.: Химия, 1988. – 175 с.

92. Arkhipov, P. Electrolytic Refining of Lead Molten Chloride Electrolytes / P. Arkhipov, Yu. Zaykov, Yu. Khalimullina, A. Kholkina // International Journal of Technology. V. 8, № 4 (2017), p. 572-581. (doi.org/10.14716/ijtech.v8i4.9473).

93. Архипов, П.А. Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Цветные металлы, 2017. № 11. С. 8-12. (doi: 10.17580/tsm.2017.11.01).

94. ГОСТ Р 8.585-2001 Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. Москва, 2001. – 78 с.

95. ГОСТ Р 50.2.038-2004 Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений. Москва, 2011. – 8 с.

96. ГОСТ 8.207-76 «Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения». Москва, 2001. – 10 с.

Коэффициенты активности тройного сплава Pb-SbBi и равновесный потенциал

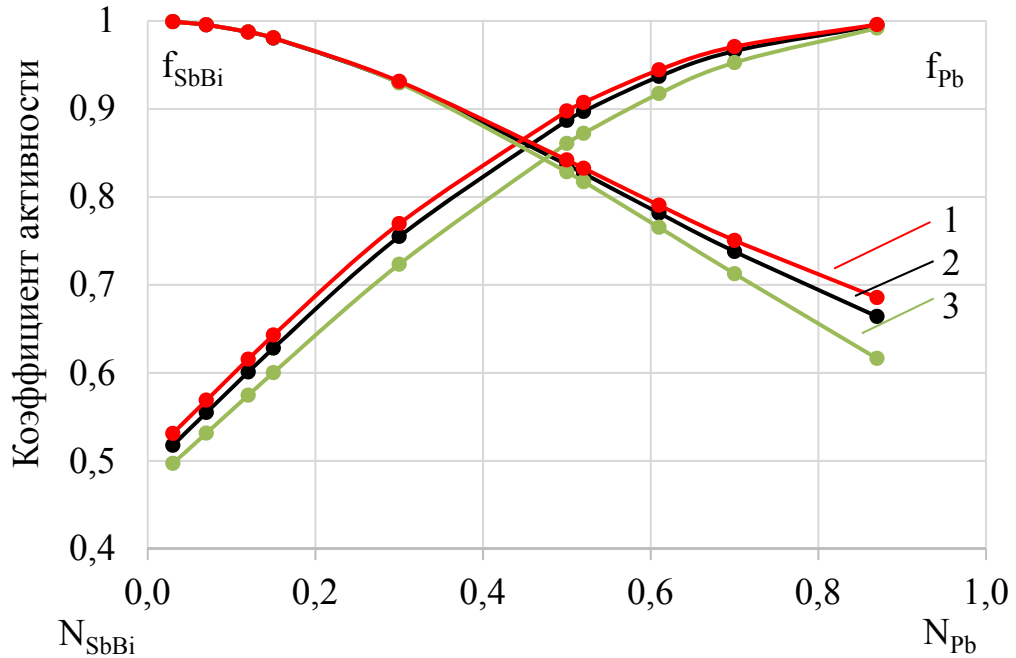


Рисунок А1 – Коэффициенты активности свинца и компонента SbBi в тройной системе Pb-SbBi_(0,25-0,75) при различных температурах, К: 1 – 823; 2 – 773; 3 – 723.

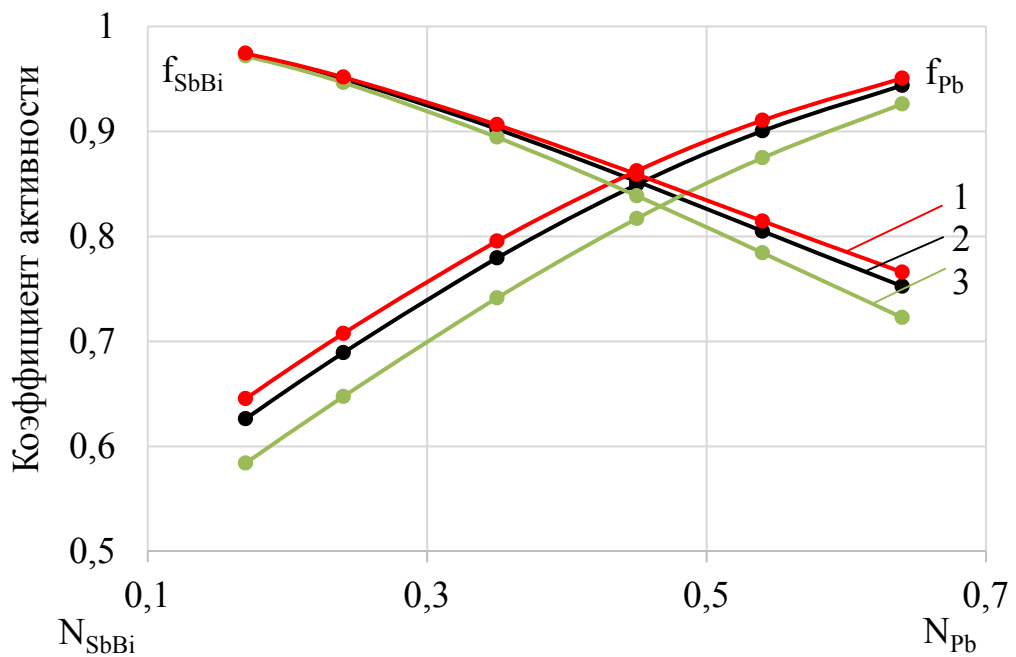


Рисунок А2 – Коэффициенты активности свинца и компонента SbBi в тройной системе Pb-SbBi_(0,5-0,5) при различных температурах, К: 1 – 823; 2 – 773; 3 – 723.

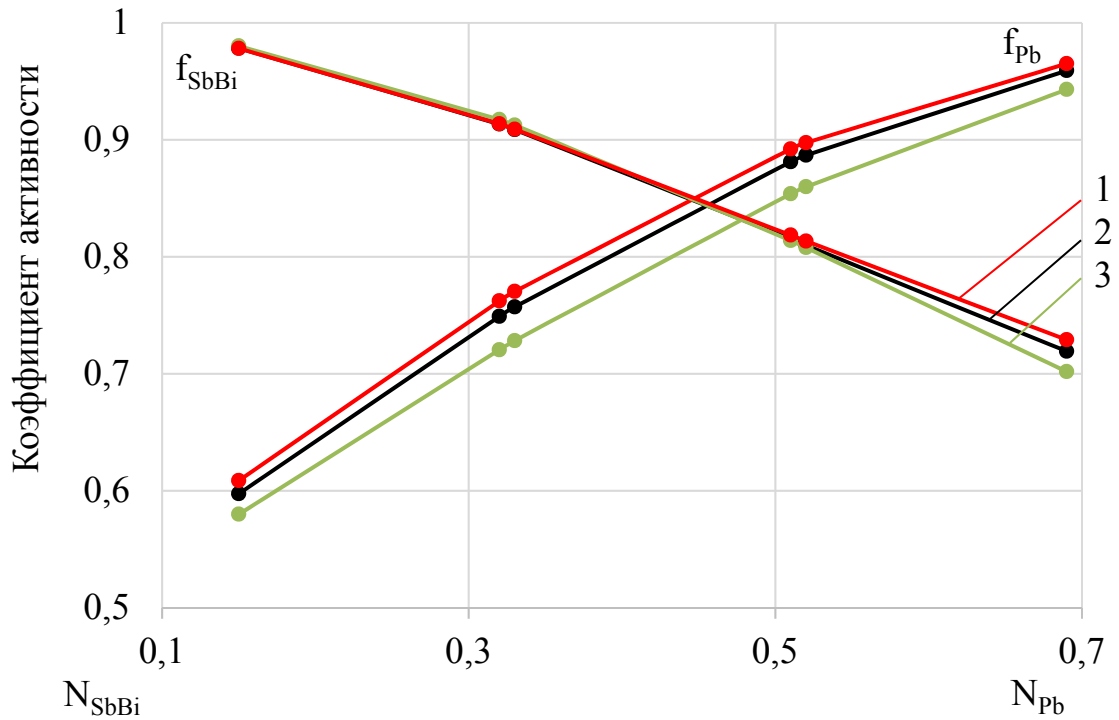


Рисунок А3 – Коэффициенты активности свинца и компонента SbBi в тройной системе Pb-SbBi_(0,75-0,25) при различных температурах, К: 1 – 823; 2 – 773; 3 – 723.

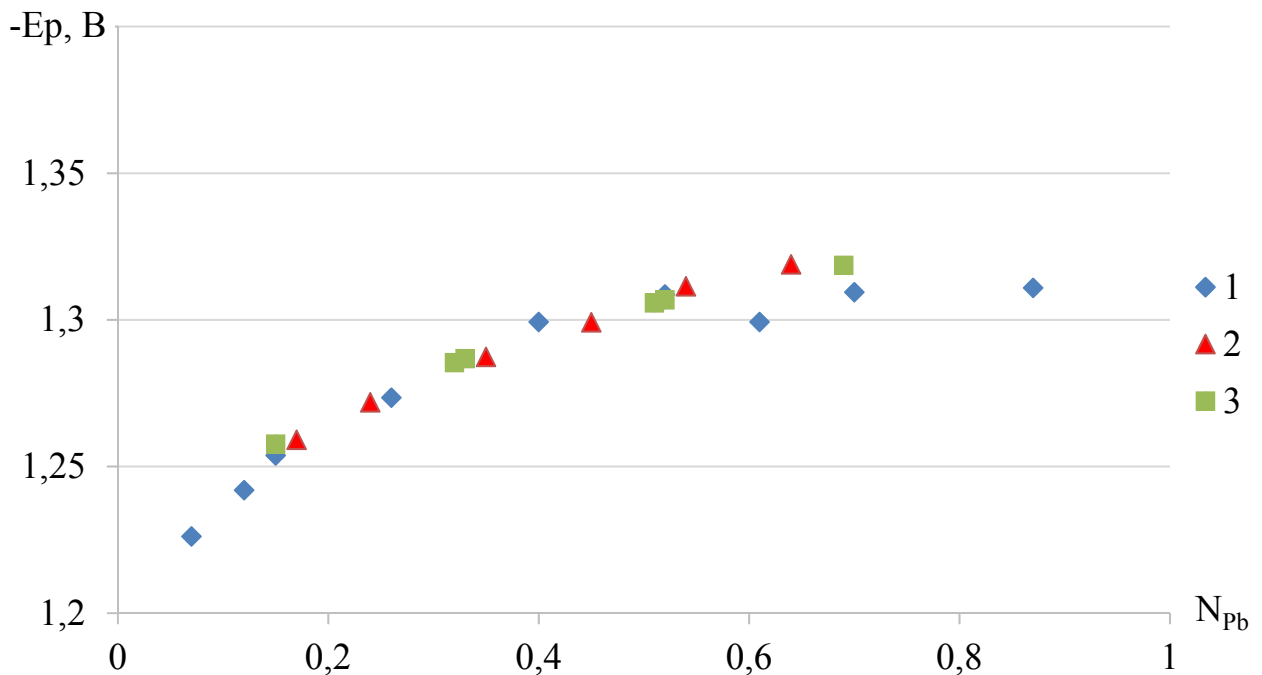


Рисунок А4 – Равновесный потенциал сплава Pb-SbBi при температуре 773 К:
1 – Pb-SbBi_(0,25-0,75); 2 – Pb-SbBi_(0,5-0,5); 3 – Pb-SbBi_(0,75-0,25).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Коэффициенты разделения сплавов Pb-Bi и Pb-Sb

N_{Pb}	f_{Pb}	f_{Bi}/f_{Sb}	$\Theta(Pb/Bi)$	$\Theta(Pb/Sb)$
Сплав (А) Pb-SbBi _(0,25-0,75)				
0,87	0,983	0,664	$4,04 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^8$
0,70	0,984	0,738	$3,56 \cdot 10^8$	$9,22 \cdot 10^8$
0,61	0,923	0,782	$2,71 \cdot 10^8$	$7,01 \cdot 10^7$
0,52	0,911	0,826	$2,91 \cdot 10^8$	$7,53 \cdot 10^7$
0,15	0,608	0,980	$7,18 \cdot 10^7$	$1,86 \cdot 10^7$
0,12	0,533	0,987	$5,23 \cdot 10^7$	$1,36 \cdot 10^7$
0,07	0,569	0,995	$4,37 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^7$
0,03	0,561	0,999	$2,82 \cdot 10^7$	$7,31 \cdot 10^6$
Сплав (В) Pb-SbBi _(0,5-0,5)				
0,64	1,00	0,753	$4,09 \cdot 10^8$	$1,06 \cdot 10^8$
0,54	0,955	0,805	$3,26 \cdot 10^8$	$8,45 \cdot 10^7$
0,45	0,792	0,852	$2,13 \cdot 10^8$	$5,51 \cdot 10^7$
0,35	0,715	0,902	$1,52 \cdot 10^8$	$3,93 \cdot 10^7$
0,24	0,655	0,949	$1,05 \cdot 10^8$	$2,71 \cdot 10^7$
0,17	0,630	0,974	$8,12 \cdot 10^7$	$2,10 \cdot 10^7$
Сплав (С) Pb-SbBi _(0,75-0,25)				
0,69	0,926	0,719	$3,95 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$
0,52	0,863	0,809	$2,74 \cdot 10^8$	$7,08 \cdot 10^7$
0,51	0,852	0,815	$2,64 \cdot 10^8$	$6,84 \cdot 10^7$
0,33	0,703	0,909	$1,47 \cdot 10^8$	$3,81 \cdot 10^7$
0,32	0,737	0,913	$1,50 \cdot 10^8$	$3,89 \cdot 10^7$
0,15	0,684	0,978	$8,58 \cdot 10^7$	$2,22 \cdot 10^7$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Оценка погрешностей измерения

При многократном повторении одних и тех же измерений, факторы, действующие одинаковым образом, должны быть учтены в рамках систематической погрешности. Величина их одинакова во всех измерениях, поэтому ее можно учесть (исключить).

Случайные факторы, величина и влияние которых неизвестно, должны быть учтены в рамках случайной погрешности. Случайные погрешности возникают из-за неизвестных и неконтролируемых погрешностей, вследствие чего их невозможно исключить из измерений.

При оценке погрешностей измерения принимали, что случайная погрешность измерения температуры и ЭДС пренебрежимо мала по сравнению с неисключёнными систематическими погрешностями. Абсолютная погрешность, вносимая термопарой ТПП по первому классу точности в диапазоне температур от 0° до 1100 °С составляет $\Delta_t = \pm 1,0$ °С [95]. Предел допустимых значений основной погрешности измерения постоянного напряжения на пределе 0,2 В составляет в соответствии с техническим описанием $\Delta_U = \pm(0,0006 \cdot X + 20 \cdot k)$ %, где k – разрешение, 10 мкВ, X – измеряемая величина напряжения, В. В пересчёте на градусы погрешность составляет ± 1 °С в интервале 723-873 К.

Суммарную неисключённую систематическую погрешность по рассчитывают по формуле [96]:

$$\Delta = k \sqrt{\sum (\Delta_i)^2} \quad (B1)$$

где Δ_i - абсолютная систематическая погрешность, вносимая одним измерением (измерителем), $k = 1,1$ при доверительной вероятности 0,95. Таким образом, систематическая погрешность при измерении температуры составляет 1,5 °С.

Предел допустимых значений основной погрешности измерения постоянного напряжения на пределе 0,2 В составляет в соответствии с техническим описанием $\Delta_U = \pm(0,0006 \cdot X + 20 \cdot k)$ %, где k – разрешение, 10 мкВ, X – измеряемая величина

напряжения, В. Погрешность измерения ЭДС гальванического элемента составляет 0,26 мВ.

В поляризационных измерениях силу тока, подаваемую на электроды, определяли по показаниям потенциостата-гальваностата IPC-Pro, относительная погрешность которого на пределах до 1,0 А составляет 0,2 %. Максимальная относительная систематическая погрешность определения геометрической анодной плотности тока в этом случае составляет:

$$\Delta i = \pm((1 + 0,002)/(1 - 0,00231)) \cdot i - 1 = \pm 0,0043 \cdot i, \quad (\text{B2})$$

или 0,43 % от задаваемой величины плотности тока.

При проведении электролиза использовали источник питания Instek типа PSW7. Согласно технического описания прибора программная погрешность по напряжению составляет 0,05% + 10 мВ ($\Delta U = 0.03$ В), по току 0,1% + 30. При силе тока 20 А величина погрешности составляет 0,05 А. Предел допустимых значений основной погрешности измерения постоянного напряжения на пределе 2,0 В составляет в соответствии с техническим описанием $\Delta U = \pm(0,0006 \cdot X + 10 \cdot k)$ %, где k – разрешение, 100 мкВ, X – измеряемая величина напряжения, В. При фиксации напряжения между электродом сравнения и анодом величина погрешности не превышает 1,5 мВ.

Систематические погрешности, связанные с точностью состава исследуемых сплавов Pb-Sb-Bi вызваны погрешностью взвешивания исходных компонентов. Каждый компонент взвешивали отдельно на электронных весах Shimadzu BL-220Н, погрешность которых составляет $\pm 0,004$ г. Таким образом, абсолютная погрешность массы исходного сплава двойного состава и расплава составляет:

$$\Delta m = 1.1\sqrt{0.004^2 + 0.004^2} = \pm 0,0062 \text{ г.}$$

Абсолютная погрешность массы трехкомпонентного сплава (Pb-Sb-Bi):

$$\Delta m = 1.1\sqrt{0.004^2 + 0.004^2 + 0.004^2} = \pm 0,0076 \text{ г.}$$

Значения систематических погрешностей массовых долей компонентов в сплаве $\Delta \varphi_i^n$ за счет взвешиваний, рассчитываем по ВЗ, %:

$$\Delta\varphi_i^n = \pm \left(\frac{m_i^n + 1.1\sqrt{0.004^2}}{M^n - 1.1\sqrt{0.004^2}} - \frac{m_i^n}{M^n} \right) \cdot 100\% \quad (\text{B3})$$

где n – номер сплава;

m_i^n – масса компонента i в сплаве под номером n ;

M^n – масса сплава под номером n .

Полученные по формуле (B3) значения сводим в таблицу, %:

№	Сплав	ΔPb	ΔSb	ΔBi
1	A1	0,0045	0,0051	0,0080
2	A2	0,0047	0,0051	0,0078
3	A3	0,0050	0,0050	0,0076
4	A4	0,0051	0,0050	0,0075
5	A5	0,0068	0,0047	0,0061
6	A6	0,0072	0,0047	0,0057
7	A7	0,0076	0,0046	0,0054
8	A8	0,0083	0,0045	0,0048
9	B1	0,0052	0,0057	0,0067
10	B2	0,0060	0,0054	0,0061
11	B3	0,0061	0,0054	0,0061
12	B4	0,0069	0,0051	0,0056
13	B5	0,0069	0,0051	0,0056
14	B6	0,0076	0,0048	0,0051
15	C1	0,0054	0,0066	0,0056
16	C2	0,0058	0,0063	0,0055
17	C3	0,0063	0,0060	0,0053
18	C4	0,0068	0,0057	0,0051
19	C5	0,0072	0,0054	0,0050
20	C6	0,0076	0,0052	0,0048