

*На правах рукописи*

АРХИПОВ Павел Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА В ХЛОРИДНЫХ  
РАСПЛАВАХ

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Екатеринбург 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Научный консультант: **Зайков Юрий Павлович**,  
доктор химических наук, профессор,  
научный руководитель  
ФНБУ Института высокотемпературной  
электрохимии РАН

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**,  
доктор химических наук, заведующий кафедрой  
неорганической и физической химии  
ФГБОУ ВО «КБГУ»

**Бамбуров Виталий Григорьевич**,  
член-корреспондент РАН, доктор химических наук,  
профессор, главный научный сотрудник Института  
химии твердого тела Уральского отделения РАН

**Мастюгин Сергей Аркадьевич**,  
доктор технических наук, главный технолог  
технического отдела АО «Уралэлектромедь»

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского  
отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «**09**» **октября 2019** года в **13<sup>00</sup>** на заседании  
диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО  
РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные  
гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая,  
20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю  
диссертационного совета Кулик Н.П.

E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru) Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО  
РАН, ссылка [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=12404](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=12404)

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Промышленные и бытовые свинецсодержащие образования в настоящее время формируют сырьевую базу для извлечения свинца и сопутствующих примесей сурьму и висмут. Действующие технологии вовлечения в производство металлов такого сырья требуют значительной доработки, как с точки зрения трудовых и энергетических затрат, так и сфере экологической безопасности. Необходимо проведение исследований для создания основ новой технологии переработки свинецсодержащих промпродуктов. В настоящее время особое внимание уделяется электролизу расплава галогенидных солей, поскольку применение солевых смесей, как транспортной среды для ионов, открывает уникальные перспективы в производстве цветных металлов: например, в температурном режиме на 50 – 100 °С выше температур плавления смесей выбранных солей позволяет получить целевые продукты с высокой производительностью. Скорости электрорастворения и электроосаждения элементов в высокотемпературных электролитах на порядки превышают аналогичные скорости, наблюдаемые в низкотемпературных (водных) электролитах. Учеными-электрохимиками разработаны технологии и действуют производства получения целого ряда металлов (Al, Mg, Ca, Li и др.) электролизом расплавленных солевых смесей.

Есть все предпосылки для использования высокотемпературного электролиза в технологии переработки различных промышленных и бытовых свинецсодержащих образований, которые образуются в результате эксплуатации свинцовых изделий.

Основными достоинствами технологий высокотемпературного электролиза являются высокая избирательность и скорость процесса, компактность технологии в аппаратном оформлении, значительное снижение вредных для здоровья человека газов, отсутствие расходных реагентов, сокращение отходов производства, энергосбережение. Исследования электродных процессов достаточно полно освещены в области электровосстановления ионов свинца в хлоридных расплавах. Рассматривался электролиз с использованием хлоридных и оксидных расплавов. В чисто оксидных расплавах высокая температура и вязкость, высокая коррозионная

активность и низкая электропроводность электролита приводит к увеличению энергетических затрат на рафинирование. В чисто хлоридных расплавах не удается вести процесс рафинирования в течение длительного времени, поскольку с сырьем в расплав попадает оксид свинца и при его накоплении процесс прекращается. Физико-химические свойства таких оксидно-хлоридных расплавов не изучены. Кроме этого, для разработки новой технологии необходимы данные о термодинамике металлических систем, содержащих свинец. Основными металлами-спутниками черного свинца, полученного из вторичного сырья, являются сурьма (аккумуляторный лом) и висмут (висмутистый свинец). Сведения о тройной системе Pb-Sb-Bi ограничены. Об анодном растворении сплавов свинца имеются отдельные сообщения, не дающие полного представления о протекании процессов электрорастворения.

Таким образом, определение термодинамических свойств солевых хлоридных систем и тройных металлических сплавов, установление закономерностей электрохимического поведения сплавов свинца в выбранном электролите актуально в научном плане и имеет большое технологическое значение.

Диссертационная работа является результатом комплексных исследований, выполняемых в ИВТЭ УрО РАН г. Екатеринбург в соответствии с Программой ФНИ государственной академии наук, пункт 46 – Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами на 2013-2020 годы по теме: «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов», государственная регистрация № АААА-А16-116051110162-3. Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме: «Разработка технологии электролитического рафинирования вторичного свинец-содержащего сырья с получением товарной продукции» (ГК № 02.515.12.5004, ГК № 16.525.12.5005); программы Президиума РАН №24 «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения техногенного сырья» (Проект 09-П-3-1001), программ совместных с предприятиями реального сектора экономики: «Разработка научных основ технологии электрохимического получения высокочистого свинца электроосаждением из хлоридных расплавов» (12-3-006-УГМК); «Научные основы разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi методом электрохимического рафинирования» (13-3-025-УГМК); при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 15-03-00368а «Ионные расплавы как среды для управления реакционной способностью оксидных материалов).

### **Цель работы**

Разработка теоретических и практических основ технологии электрорафинирования свинецсодержащих продуктов в электролизёрах, с применением хлоридных расплавленных смесей для получения свинца.

### **Задачи исследования:**

- создать методику для измерения электрической проводимости хлоридных солевых смесей, содержащих оксид свинца;
- провести термодинамический анализ процесса взаимодействия оксида свинца с расплавленными хлоридными системами  $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  и  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ ;
- выявить взаимосвязь свойств оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность) с содержанием оксида свинца, включая температурную и концентрационные зависимости;
- принимая во внимание установленные взаимосвязи выбрать солевую систему как транспортную среду для проведения электрорафинирования;

- провести анализ процесса сплавообразования тройной металлической системы Pb-Bi-Sb, включая оптимизацию избыточных интегральных свойств в концентрационном треугольнике;
- установить особенности электрорафинирования свинца в электролизёрах различного типа, предложить параметры устойчивого электрорафинирования с получением сортового свинца;
- разработать конструкцию электролизёра с различным положением электродов для электрорафинирования свинца и провести испытания электролизера с выпуском опытной партии сортового свинца.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

1. Определены свойства оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность)  $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  ( $\text{Me}=\text{K}, \text{Cs}$ ) и установлена аналитическая взаимосвязь с переменными (температура, концентрация  $\text{PbO}$ ).
2. На основании термодинамического анализа процесса взаимодействия оксида свинца с хлоридными системами  $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  и  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  установлены небольшие положительные отклонения от идеального поведения.
3. Получены новые сведения о структуре оксидно-хлоридных систем и установлен механизм взаимодействия оксида свинца и  $\text{CsCl-PbCl}_2$  с образованием окси-хлоридных группировок  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ .
4. Впервые определены термодинамические свойства при сплавообразовании Pb-Sb-Bi, включая зависимости избыточных интегральных свойств от концентрации элементов в концентрационном треугольнике.
5. По анализу электрохимических измерений определены кинетические параметры ионизации свинца(II) и сурьмы(III).
6. Создана ресурсосберегающая технология электролитического рафинирования, позволяющая без применения дополнительных реагентов получать марочный свинец из свинецсодержащих промпродуктов.

7. Разработана не имеющая аналогов *энергосберегающая* конструкция электролизера, обеспечивающая равномерное распределение силовых линий в межэлектродном пространстве.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработана новая методика определения электропроводности оксидно-хлоридных электролитов в установке с жидкими свинцовыми электродами.

2. Разработан уникальный электролизер с вертикальными анодом и катодом, расположенными между пористой перегородкой, пропитанной электролитом.

3. По аналитическим уравнениям температурных зависимостей свойств солевых смесей рассчитаны электрическая проводимость и плотность электролита при рабочих температурах электрохимического рафинирования в зависимости от содержания оксида свинца.

4. Изготовлен и испытан электролизер с выпуском опытной партии сортового свинца, соответствующего марке С1 по ГОСТ 3778-98, производительностью 300 кг в сутки.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Анализ поведения свойств оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность)  $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  ( $\text{Me}=\text{K}, \text{Cs}$ ) при изменении температуры и содержания компонентов смеси.

2. Механизм взаимодействия оксида свинца с хлоридной системой; установленные *in situ* группировки  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$  окси-хлоридного состава.

3. Закономерности электрохимического растворения свинцовых сплавов с сурьмой и висмутом, результаты поляризации двойных и тройных металлических анодов, находящихся в расплавленном состоянии, кинетические параметры процесса ионизации свинца(II) и сурьмы(III) из тройных сплавов.

4. Термодинамические свойства тройных металлических систем  $\text{Pb-Sb-Bi}$ , включая оптимизацию избыточных интегральных свойств в концентрационном треугольнике.

5. Влияние геометрии устройства электролизера с горизонтальными электродами на распределение силовых линий электрического поля.

6. Результаты укрупненных испытаний технологии в аппаратах с вертикально расположенными электродами производительностью 300 кг свинца в сутки.

### **Апробация результатов**

Новые результаты комплексных разработок по тематике диссертации доложены на 45 зарубежных, российских и региональных научных конференциях в период 1998 - 2018 гг.

### **Публикации**

Основные материалы работы приведены в 30 публикациях (19 статей в журналах из перечня ВАК; 7 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), 6 патентах РФ и 78 тезисах докладов.

### **Личный вклад автора**

Вклад автора в результаты исследований, вошедшие в публикации, заключался в анализе литературных источников, разработке подходов к решению задач, выборе и разработке нового метода решения, нахождении способов решения основных задач, создании новых разновидностей аппаратов, планировании, руководстве и непосредственном выполнении экспериментов, в том числе крупномасштабных. Проработка и осмысление новых результатов, формулировка выводов проводились лично автором.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов, списка литературы из 330 наименований и 5-и приложений. Диссертация изложена на 251 странице машинописного текста, включая 28 таблиц, 98 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертации, выбор направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, приведена информация о публикациях и апробации полученных результатов, структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** приводятся результаты исследований физико-химических и термодинамических свойств окси-хлоридных систем  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  и  $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ , первая система рассматривается как электролит для рафинирования свинца, вторая, как модельная система для изучения структуры окси-хлоридного расплава.

Для системы  $\text{KCl (50 мол. \%)-PbCl}_2\text{ (50 мол.\%)} - \text{PbO}$  измерены температура ликвидуса, плотность и электропроводность в зависимости от концентрации оксида свинца. Добавка оксида свинца в расплав сначала незначительно уменьшает, а затем увеличивает температуру первичной кристаллизации. Минимальное значение температуры ликвидуса составляет  $407 \pm 1$  °C и достигается при концентрации оксида свинца, равной 1,0 мол.%. Возможно, эта точка соответствует эвтектике псевдобинарной системы  $[\text{KCl (50 мол. \%)-PbCl}_2\text{ (50 мол. \%)}] - \text{PbO}$ .

В условиях эксперимента первой твёрдой фазой при кристаллизации расплава будет наиболее тугоплавкая фаза  $\text{PbO}$ , либо его соединение с растворителем. Концентрация  $\text{PbO}$  в точках ликвидуса соответствует растворимости ( $S_{\text{PbO}}$ ) оксида свинца в данной смеси растворителя. Зависимость растворимости оксида свинца в расплаве  $\text{KCl (50 мол. \%)-PbCl}_2\text{ (50 мол. \%)}$  от температуры описывается уравнением прямой:

$$\ln(S_{\text{PbO}}) = 4,14 - 4902,3/T, \quad R^2 = 0,99. \quad (1)$$

По значениям растворимости проведена оценка термодинамических характеристик растворения оксида свинца в смеси хлоридов калия и свинца, принимая допущение, что коэффициенты активности оксида свинца в изучаемом диапазоне концентраций  $\text{PbO}$  остаются постоянными. Рассчитанные значения избыточной энергии Гиббса смешения жидкого переохлаждённого оксида свинца с растворителем имеют небольшие положительные величины ( $\Delta G^{\text{EPbO}} = 4697$  Дж/моль при 10 мол. %  $\text{PbO}$  и  $\Delta G^{\text{EPbO}} = 3737$  Дж/моль при 21 мол. %  $\text{PbO}$ ). Анализ

рентгенограммы застывшего плава после проведения эксперимента по определению растворимости указывает на наличие в смеси хлоридов калия и свинца оксихлорида свинца  $Pb_3O_2Cl_2$ .

Плотность (таблица 1) расплавленной смеси  $KCl$  (50 мол. %)- $PbCl_2$  (50 мол. %) –  $PbO$  начиная с концентрации 1,6 мол. %  $PbO$  увеличивается, а мольный объем уменьшается с увеличением содержания оксида свинца расплаве.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений плотности  $\rho=a-bt$  и мольного объема  $V_m=c+dt$  эквимольной расплавленной смеси  $PbCl_2$ - $KCl$  с добавками  $PbO$

Содержание $PbO$ , мол.%	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль		Т, К
	а, г/см <sup>3</sup>	$b \cdot 10^3$ , г/см <sup>3</sup> град	с, м <sup>3</sup> /моль	d, см <sup>3</sup> /моль град	
0	4,363	1,17	41,8	0,018	773-873
1,6	4,262	1,13	43,0	0,0185	783-803
4,0	4,303	1,12	44,2	0,015	763-893
8,1	4,424	1,14	42,2	0,017	873-973

Электропроводность системы  $KCl$ - $PbCl_2$ - $PbO$  с добавками 1,6, 4,0 и 8,1 мол. % оксида свинца исследовали в ячейке с жидкометаллическими электродами в интервале температур 728 – 873 К

Величина электрической проводимости для эвтектического расплава  $PbCl_2$ - $KCl$  составляет 1,041 См/(м·10<sup>-2</sup>) при 753 К и 1,36 См/(м·10<sup>-2</sup>) при 853 К. При добавлении 1,6 мол. % оксида свинца в хлоридную систему  $PbCl_2$  –  $KCl$  электропроводность расплава снижается до значений 1,002 См/(м·10<sup>-2</sup>) при 723 К и 1,32 См/(м·10<sup>-2</sup>) при 853 К. Дальнейшее увеличение концентрации  $PbO$  в расплавленной смеси до 4,0 мол. % снижает значение электропроводности до 1,273 См/(м·10<sup>-2</sup>) при температуре 853 К. Добавка 8,1 мол. %  $PbO$  при температуре 853 К снижает электропроводность на 15 % по сравнению с расплавом  $PbCl_2$ - $KCl$  (50:50 мол. %). В таблице 2 приведены электропроводность и энергия активации электропроводности.

Таблица 2 – Электропроводность и энергия активации электропроводности  $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$  (1:1) с добавками  $\text{PbO}$

Содержание $\text{PbO}$ , мол. %	$\kappa$ , $\text{См}/(\text{м} \cdot 10^{-2})$			$E_k$ , кДж/моль	Интервал температур, К
	T=753 К	T=803 К	T=853 К		
1,6	1,002	1,160	1,321	14,1	728-853
4,0	0,934	1,101	1,273	16,5	748-853
8,1	-	1,013	1,194	18,8	803-873

Значения энергии активации электропроводности ( $E_k$ ) расплавленных смесей ( $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ ) –  $\text{PbO}$  возрастают с увеличением содержания оксида свинца в смеси хлоридов калия и свинца. Это может свидетельствовать о структурных изменениях в оксидно-хлоридной системе. Для более детального изучения взаимодействия оксида свинца с хлоридным расплавом, транспортного механизма ионной проводимости оксидно-хлоридных расплавов, содержащих хлорид и оксид свинца, в качестве модельной системы изучена оксидно-хлоридная система  $\text{CsCl} - \text{PbCl}_2 - \text{PbO}$ . Ионные потенциалы калия ( $7,3 \text{ нм}^{-1}$ ) и цезия ( $5,95 \text{ нм}^{-1}$ ) близки по величине, и с большой долей вероятности можно ожидать подобного взаимодействия этих систем с оксидом свинца.

Температуры ликвидуса расплавов  $\text{CsCl}$  (18.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (81.7 мол. %) и  $\text{CsCl}$  (71.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (28.7 мол. %), с добавками  $\text{PbO}$  измеряли тремя методами: построения кривых охлаждения, измерения сопротивления расплавленной солевой смеси при охлаждении, дифференциальной сканирующей калориметрии. Добавка оксида свинца в расплав сначала незначительно уменьшает, а затем увеличивает температуру первичной кристаллизации. Минимумы значений температуры на кривых наблюдаются при концентрации  $\text{PbO}$  5,0 мол. % для системы  $\text{CsCl}$  (18.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (81.7 мол. %)– $\text{PbO}$  ( $409 \pm 1$  °С) и 1,5 мол. % для  $\text{CsCl}$  (71.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (28.7 мол. %)– $\text{PbO}$  ( $472 \pm 1$  °С). В условиях фазовых равновесий твердое – жидкое рассчитаны термодинамические свойства процесса растворения оксида свинца в хлоридном расплаве. Величины избыточного изменения энергии Гиббса при

смешении жидкого переохлажденного оксида с расплавом растворителем, так же, как и для системы ( $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ ) –  $\text{PbO}$  имеют небольшие положительные значения.

Электропроводность систем  $\text{CsCl}$  (18.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (81.7 мол. %) и  $\text{CsCl}$  (71.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (28.7 мол. %)– $\text{PbO}$  с добавками оксида свинца от 0 до 18 мол. % исследовали в ячейке с металлическими электродами в интервале температур 723 – 863 К

Измеренные величины электропроводности для эвтектического расплава  $\text{CsCl}$  (18.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (81.7 мол. %) составляют  $1,027 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 723 К и  $1,503 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 863 К. Добавка 3,2 мол. % оксида свинца в данную хлоридную смесь понижает электропроводность расплава до значений  $0,789 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 723 К и  $1,363 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 863 К. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{PbO}$  в расплавленной смеси до 10 мол. % снижает значение электропроводности до  $1,229 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при температуре 863 К. Добавка 18 мол. %  $\text{PbO}$  при температуре 863 К снижает электропроводность на 28 % по сравнению с расплавом  $\text{CsCl}$  (18.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (81.7 мол. %).

Найденные значения электропроводности для эвтектического расплава  $\text{CsCl}$  (71.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (28.7 мол. %) равняются  $0,480 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 773 К и  $0,725 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 873 К. Добавка 5,0 мол. % оксида свинца в данную хлоридную смесь понижает электропроводность расплава до значений  $0,409 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 773 К и  $0,641 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при 873 К. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{PbO}$  в расплавленной смеси до 10 мол. % снижает значение электропроводности до  $0,507 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$  при температуре 873 К. Добавка 15 мол. %  $\text{PbO}$  при температуре 873 К снижает электропроводность на 48 % по сравнению с расплавом  $\text{CsCl}$  (71.3 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (28.7 мол. %). В таблице 3 приведены электропроводность и энергия активации электропроводности для двух систем.

Таблица 3 – Электропроводность и энергия активации электропроводности CsCl (71.3 мол. %)–PbCl<sub>2</sub> (28.7 мол. %)–PbO и CsCl(18.3 мол. %)–PbCl<sub>2</sub> (81.7 мол. %)–PbO

Содержание PbO, мол. %	κ, См/(м·10 <sup>-2</sup> )			E <sub>κ</sub> , кДж/моль	Интервал температур, К
	T=773 К	T=823 К	T=873 К		
CsCl (71.3 мол. %)–PbCl <sub>2</sub> (28.7 мол. %)–PbO					
0,0	0,48	0,596	0,725	22,8	757-914
5,0	0,409	0,508	0,641	24,2	773-914
10,0	0,304	0,405	0,507	28,7	773-901
15,0	-	0,298	0,372	39,7	805-917
CsCl (18.3 мол. %)–PbCl <sub>2</sub> (81.7 мол. %)–PbO					
1,0	1,104	1,285	-	15,2	723-838
3,2	0,977	1,127	-	15,7	769-829
10,0	0,769	0,940	1,180	17,3	790-873
18,0	-	0,791	0,950	22,2	813-873

Экспериментальные данные показывают, что удельная электропроводность возрастает с ростом содержания Pb<sup>2+</sup> и уменьшением катиона щелочного металла в расплавленной окси-хлоридной смеси. В расплавах с большим содержанием Cs<sup>+</sup> электропроводность в два раза меньше, чем в расплавах с большим содержанием Pb<sup>2+</sup>. Общая тенденция уменьшения электропроводности с увеличением оксида свинца в расплаве сохраняется для всех рассмотренных составов. Зафиксированные изменения электропроводности хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов связаны с особенностями их строения и могут быть объяснены изменением ионного состава электролита.

Для выяснения состава и строения ионных группировок, присутствующих в оксидно-хлоридном расплаве, методом регистрации рамановских спектров изучено *in situ* взаимодействие оксида свинца (II) и расплавленной хлоридной смеси PbCl<sub>2</sub>-CsCl. Зарегистрированы рамановские спектры расплава эвтектик CsCl (71,3 мол. %) – PbCl<sub>2</sub>(28, 7мол. %) с добавкой 12 мол. % PbO и CsCl (18.3 мол. %) –PbCl<sub>2</sub> (81.7 мол. %) с добавкой PbO 18 мол. %.

При регистрации рамановских спектров хлоридного расплава с добавкой оксида свинца обнаружен ряд закономерностей: 1) по мере выдержки хлоридного расплава в контакте с оксидом свинца интенсивность колебательной полосы при  $230 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей симметричному валентному колебанию группировки  $\text{PbCl}_3^-$ , уменьшается по сравнению со спектром хлоридного расплава; 2) в области  $430, 320 \text{ см}^{-1}$  появляются широкие полосы слабой интенсивности, а также плечи в области  $285$  и  $256 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых постепенно возрастает. Наблюдаемые изменения в спектре оксидно-хлоридного расплава происходят относительно быстро (в течение 30 минут), затем спектральная картина стабилизируется. Таким образом, совокупность наблюдаемых изменений в колебательном спектре оксидно-хлоридного расплава подтверждает сделанные ранее предположения, при изучении температур ликвидуса, плотности и электропроводности о химическом механизме взаимодействия оксида свинца (II) с хлоридным расплавом и указывает на протекание в расплаве следующей реакции:



где Me – K, Cs.

Увеличение времени выдержки хлоридного расплава в контакте с оксидом свинца приводит к увеличению числа оксихлоридных группировок, и, как следствие, усилению интенсивности колебательных полос, относящихся к оксихлоридным ионам. Одновременно с этим уменьшается число хлоридных группировок  $\text{PbCl}_3^-$ , что приводит к уменьшению интенсивности соответствующих колебательных полос.

При понижении температуры расплава оксихлоридные группировки  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$  формируют двойные цепочки, образуя твердую фазу оксихлорида свинца состава  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ , что объясняет появление в спектре застывшего расплава колебательных полос этого соединения.

Основываясь на физико-химических характеристиках рассмотренных составов хлоридных расплавов, а также их смесей с оксидом свинца предложен расплав KCl (50 мол. %)– $\text{PbCl}_2$  (50 мол. %) в качестве электролита для проведения электрохимического рафинирования свинца. По данным измерений температур

ликвидуса, плотности, и электропроводности рассчитаны изменения этих величин в зависимости от содержания PbO в расплаве (таблица 4).

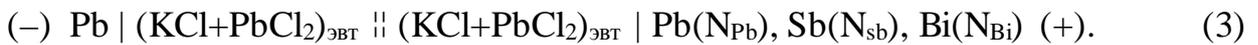
Таблица 4 – Свойства электролита для электрорафинирования свинца

Содержание PbO, мол. %	T <sub>лик.</sub> ,	ρ, г/см <sup>3</sup>		°C κ, См/(м·10 <sup>-2</sup> )	
		Температура, °C		Температура, °C	
		500	530	500	530
0,0	409	3,46	3,42	1,11	1,22
1,0	407	3,41	3,37	1,10	1,18
2,0	414	3,39	3,36	1,05	1,14
3,0	424	3,4	3,37	1,03	1,12
4,0	434	3,41	3,38	1,00	1,10
5,0	444	3,43	3,4	0,97	1,07
6,0	454	3,45	3,42	0,95	1,05
7,0	463	3,49	3,46	0,93	1,02

Из таблицы 4 видно, что в интервале рабочих температур 500- 530 °C при накоплении оксида свинца в расплаве до 7,0 мол. % электролит будет находиться в жидком состоянии, колебания плотности расплава не превысят 0,1 г/см<sup>3</sup>, а электропроводность незначительно уменьшится с 1,22 до 1,02 См/(м·10<sup>-2</sup>). Следовательно, в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> возможно организовать процесс электрохимического рафинирования свинца в течение длительного времени с сохранением его физико-химических свойств.

Во **второй главе** приведены результаты исследований термодинамических свойств тройных сплавов Pb-Sb-Bi, анодного растворения сплавов свинца с сурьмой и висмутом, показаны возможности электрохимического получения металлического свинца в расплаве солевой смеси хлоридов калия и свинца.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Pb-Sb-Bi исследовали экспериментально методом измерения электродвижущих сил концентрационной цепи:



Равновесные потенциалы гальванического элемента (3) измеряли в интервале температур 730 – 900 К. Изучены сплавы составов, относящихся к проекциям концентрационного треугольника со следующими соотношениями  $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}}$ , равными 3, 1, 1/3. В исследуемом интервале температур все сплавы были в жидком состоянии. На основании измерений э.д.с. для всех исследованных сплавов рассчитали активность свинца в сплавах ( $a_{\text{Pb}}$ ), парциальные молярные энергии Гиббса ( $\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}$ ), энтальпии ( $\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$ ), энтропии ( $\Delta \bar{S}_{\text{Pb}}$ ), а так же соответствующие избыточные величины  $\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}$ ,  $\Delta \bar{S}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}$ . Интегральные свойства системы определяли при помощи решения уравнения Гиббса-Дюгема по методу Даркина. Результаты расчетов интегральных термодинамических свойств тройной системы Pb-Sb-Bi показаны графически на рисунках 1-3 в виде изолиний свойств на концентрационных треугольниках. Изолиниями объединены сплавы различных составов, обладающие одинаковыми значениями соответствующего термодинамического свойства.

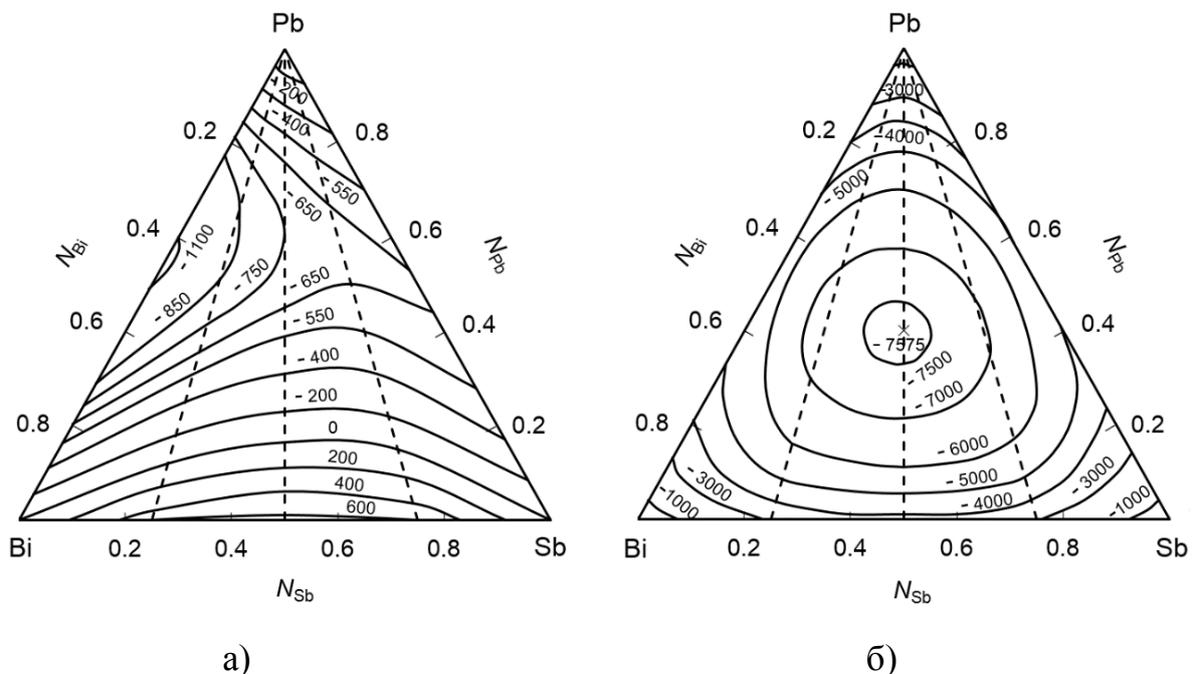


Рисунок 1 – Изолинии интегральной избыточной энергии Гиббса (а) и интегральной энергии Гиббса (б) в системе Pb-Bi-Sb при 773 К.

Как следует из рисунка 1 (а) за исключением области концентраций,

примыкающей к стороне Bi-Sb, система характеризуется отрицательными отклонениями от идеального поведения. Увеличение значений  $\Delta G^{\text{изб}}$  по абсолютной величине наблюдаются при приближении к стороне Pb-Bi концентрационного треугольника Pb-Bi-Sb. Интегральная энергия Гиббса отрицательная при всех составах сплавов (рисунок 1 (б)).

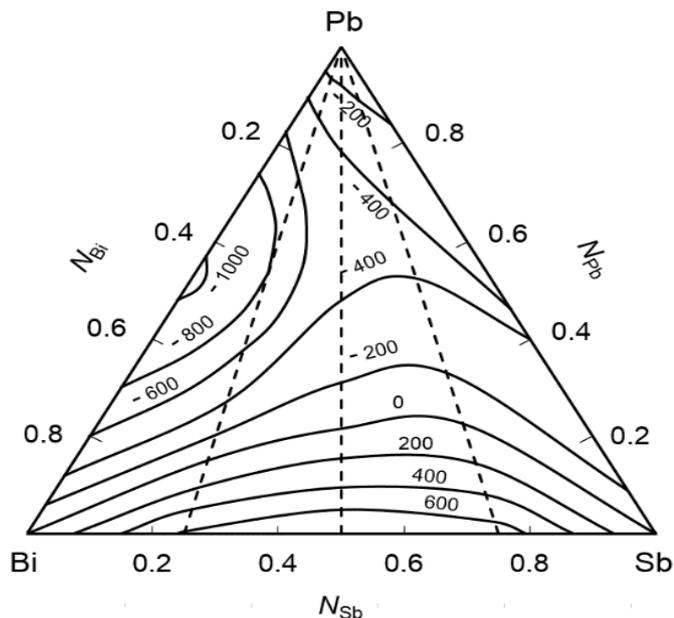


Рисунок 2 – Изолинии интегральной энтальпии в системе Pb-Bi-Sb.

Сплавы, лежащие в области составов напротив стороны Bi-Sb сопровождаются небольшим эндотермическим эффектом при их образовании из чистых компонентов (рисунок 2). В большей области концентраций в системе Pb-Bi-Sb величины теплоты смешения невелики и преимущественно имеют отрицательные значения.

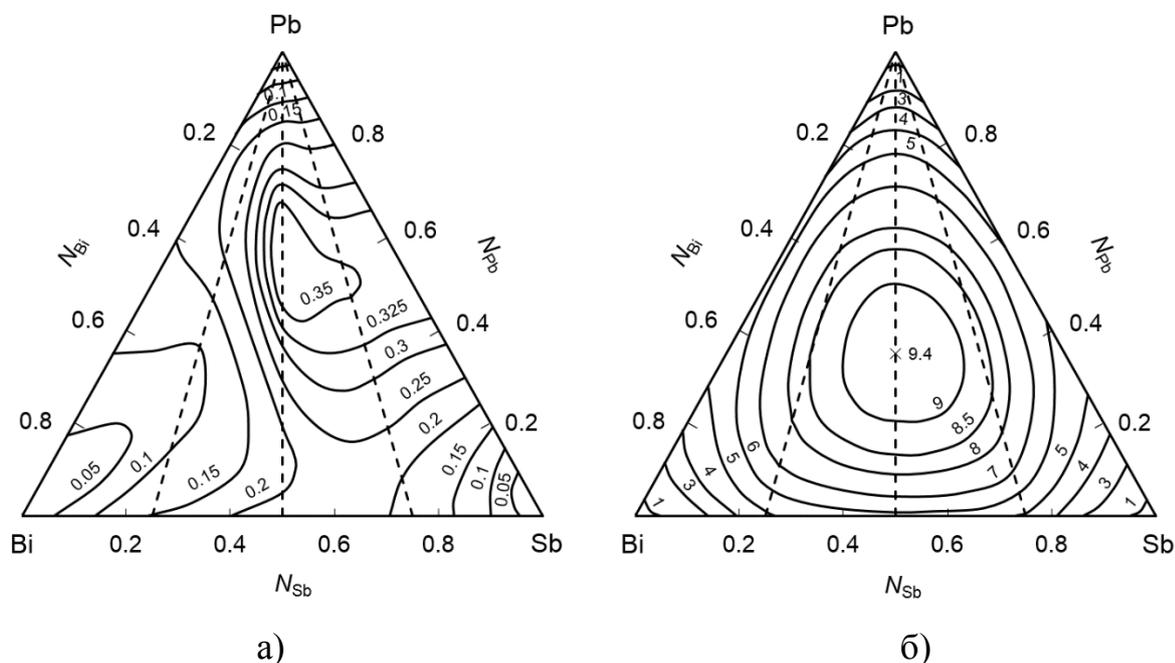


Рисунок 3 – Изолинии интегральной избыточной энтропии (а) и интегральной энтропии (б) в системе Pb-Bi-Sb.

Интегральная молярная избыточная энтропия смешения (рисунок 3 а) и интегральная энтропия (рисунок 3 б) положительны при всех составах тройных сплавов. Небольшие значения избыточных интегральных функций в тройной системе Pb-Sb-Bi указывает на существование хорошей смешиваемости во всех частях системы, что характерно для поведения свинца и объясняется наличием спавообразования между свинцом и другими двумя компонентами – висмутом и сурьмой. Полученные термодинамические данные позволяют предположить, что электрохимическое разделение свинца с сурьмой и висмутом возможно с высоким выходом конечных продуктов.

Для определения оптимальных параметров электролитического рафинирования свинца изучено анодное растворение двойных сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi и тройных жидкометаллических сплавов свинца с сурьмой и висмутом. На поляризационных 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 наиболее электроположительного металла (сурьмы или висмута). Величина предельной диффузионной плотности тока уменьшается с увеличением содержания электроположительного металла в сплаве. Для чистых металлов (свинец, сурьма, висмут) на поляризационной зависимости во всем интервале плотности тока от 0,0001 до 2,0 А/см<sup>2</sup> происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону.

Для рассмотренных металлических систем можно предположить, что растворение протекает в диффузионном режиме. В интервале плотностей тока, соответствующих заметному смещению потенциала к более электроположительным значениям, для индивидуальных металлов (рисунок 4) и для сплавов (рисунок 5) наблюдается линейная зависимость анодной поляризации от логарифма плотности тока.

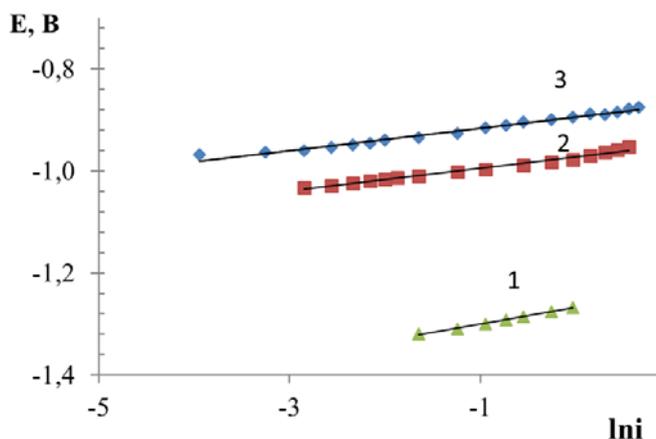


Рисунок 4 – Прямолинейные участки поляризации индивидуальных металлов в расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  (50-50 мол.%) при температуре 773 К: 1 – Pb; 2 – Sb; 3 – Bi

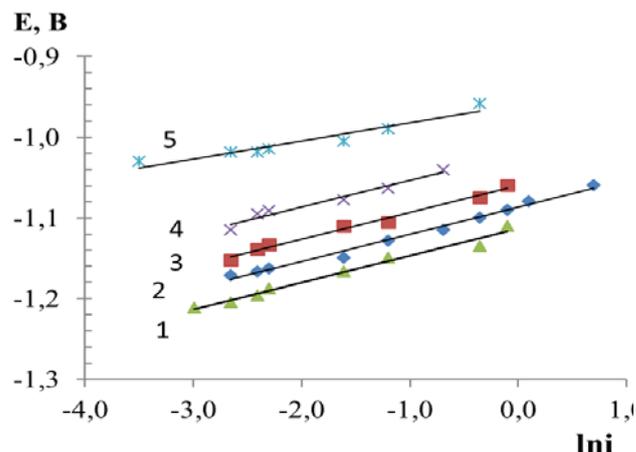


Рисунок 5 – Поляризация сплавов свинец-сурьма-висмут в расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  (50-50 мол.%) при температуре 773 К, мол. %: 1 – Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0); 2 – Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0); 3 – Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5); 4 – Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0); 5 – Sb-Bi (25,0-75,0)

В таблице 5 приведены уравнения прямолинейных участков поляризационных кривых индивидуальных металлов и тройных сплавов, достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) и рассчитанное число электронов.

Таблица 5 – Уравнения прямолинейных участков поляризационных кривых, и числа электронов, рассчитанные по угловому коэффициенту при 773 К

№	Состав сплава, мол. %	Уравнение E, В	n
1	Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0)	$E = -1,1128 + 0,0335 \cdot \ln i_a$	1,99
2	Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0)	$E = -1,0865 + 0,0336 \cdot \ln i_a$	1.98
3	Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5)	$E = -1,0604 + 0,0332 \cdot \ln i_a$	2.00
4	Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0)	$E = -1,0185 + 0,0338 \cdot \ln i_a$	1.97
5	Sb-Bi (25,0-75,0)	$E = -0,9598 + 0,0223 \cdot \ln i_a$	2.99
6	Pb	$E = -1,2672 + 0,0329 \cdot \ln i_a$	2.02
7	Sb	$E = -0,9725 + 0,0222 \cdot \ln i_a$	3.00
8	Bi	$E = -0,8942 + 0,0219 \cdot \ln i_a$	3.04

Из таблицы 5 следует, что для жидких металлических систем (пп. 1-4) и металлического свинца (п. 6) при отклонениях потенциала от равновесных значений, число электронов близко к двум. Это свидетельствует о том, что в данных условиях происходит ионизация свинца по двухэлектронной схеме и сопровождается образованием двухзарядных ионов в электролите. В случае сплавов, содержащих 1; 1,5; 2 и 7 мол. % свинца происходит избирательное растворение свинца из тройного сплава. Для индивидуальных сурьмы и висмута, а также сплава Sb-Bi (25,0-75,0) предлогарифмический коэффициент в приведенных уравнениях (таблица 5) близок к значению  $R \cdot T / 3 \cdot R$  в уравнении Нернста. Из этого следует, что ионизация компонентов сплава в этой области поляризаций осуществляется по трехэлектронной схеме с образованием трехзарядных ионов. Так как поляризационная кривая находится между поляризационными кривыми сурьмы и висмута, в этих условиях происходит растворение сурьмы. Сдвиг потенциала в положительную сторону при увеличении поляризующего тока связан с уменьшением электроотрицательного компонента на поверхности сплава. В результате происходит возрастание содержания электроположительного металла на границе металлический электрод – солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в электроположительную сторону до потенциала висмута. Наблюдается предельный диффузионный ток электрорастворения сурьмы. В этих условиях становится возможным процесс ионизации висмута. По величине предельного диффузионного тока металлов рассчитали толщину диффузионного слоя в жидкометаллическом аноде. В сплаве Pb-Sb-Bi для диффундирующего свинца  $\delta = 0,027$  см, а для диффундирующих атомов сурьмы  $\delta = 0,018$  см.

Наличие отчетливо выраженных участков предельных диффузионных токов ионизации электроотрицательных компонентов в области малых концентраций указывают на избирательность анодного растворения металлов из сплавов свинца сурьмы и висмута.

**Третья глава** посвящена исследованию электрохимического рафинирования свинца в расплаве KCl – PbCl<sub>2</sub> и разработке оптимальной конструкции электролизера. Глава начинается с обзора литературы по электрохимическому рафинированию

свинца. Предложено разделить конструкции электролизеров с жидкометаллическими электродами на три вида: 1) «тигель в тигле»; 2) с пористой диафрагмой; 3) с биполярными электродами.

В работе разработаны две конструкции электролизера первого вида с использованием плотной диэлектрической перегородки, непроницаемой для электролита, разделяющей жидкометаллические электроды, погруженные в электролит:

- электролизер ящичного типа с двумя графитовыми катодами и жидкометаллическим анодом, сообщаемыми между собой через слой расплавленного электролита (рисунок 6);

- электролизер ящичного типа с одним графитовым катодом и двумя жидкометаллическими анодами, разделенными диэлектрическими перегородками по металлам, сообщаемыми между собой через слой расплавленного электролита (рисунок 7).

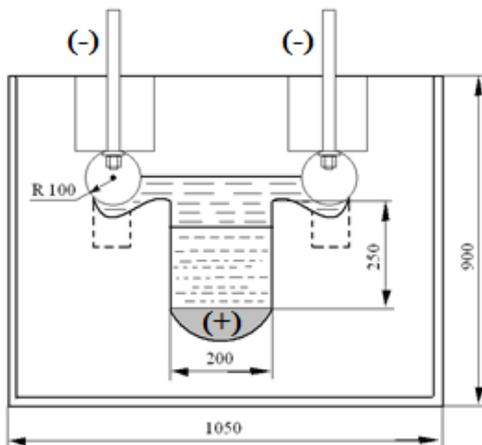


Рисунок 6 – Схема конструкции электролизера (вариант 1)

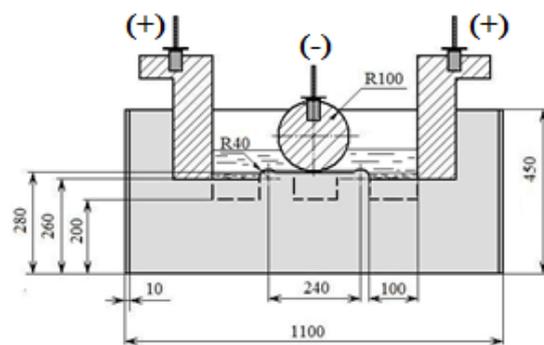


Рисунок 7 – Схема конструкции электролизера (вариант 2)

Кроме этого, разработаны две конструкции электролизера третьего вида с использованием биполярных электродов:

- электролизер ящичного типа с жидкометаллическими электродами, разделенными диэлектрическими перегородками, сообщаемыми между собой через слой расплавленного электролита и биполярный электрод (рисунок 8);

- электролизер ящичного типа с жидкометаллическими анодом, биполярным электродом и катодом, разделенными диэлектрическими перегородками, сообщающимися между собой через слой расплавленного электролита и биполярный электрод с разделенными анодным и катодным электролитом (рисунок 9).

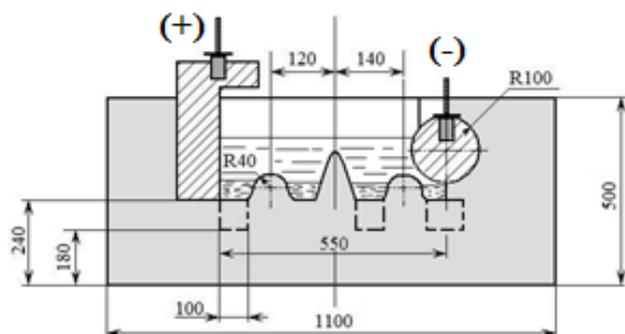


Рисунок 8 – Схема конструкции электролизера (вариант 3)

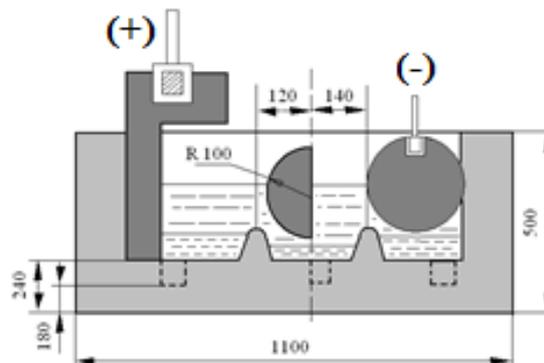


Рисунок 9 – Схема конструкции электролизера (вариант 4)

Каждый вариант электролизера испытан в крупно-лабораторных масштабах на промышленной площадке ПСЦМ филиала АО «Уралэлектромедь» в течении 80 часов при токовой нагрузке 500А. Параметры электрорафинирования свинца приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры электрорафинирования свинца в четырех конструкциях электролизера ( $I=500$  А)

Параметр	Варианты конструкций			
	1	2	3	4
Анодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	0,4	0,35	0,7	0,5
Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	0,5	0,7	0,8	0,5
Межэлектродное расстояние, см	10,0-12,0	6,0-8,0	20,0-21,0	11,0-12,0
Напряжение на ванне, В	12,0-14,0	8,0-10,0	22,0-23,0	12,0-13,0
T, °С	480-520	500-530	530-560	490-510

Колебания величины напряжения на электродах и температуры вызваны изменениями уровней металла при загрузке сырья и выгрузке готового катодного свинца. Амплитуда колебаний значений напряжения на электродах в электролизерах с биполярным электродом (рисунки 8, 9 варианты 3 и 4) значительно ниже, чем в

электролизерах вариантов других конструкций (рисунки 6, 7 варианты 1 и 2). Это обусловлено меньшим изменением уровня электролита, который определяет рабочую площадь полупогруженного графитового катода. Амплитуда колебаний температуры в электролите наименьшая у электролизера, выполненного по варианту 4 (рисунок 9 вариант 4). Это можно объяснить тем, что загрузка сырья производится в специальный приямок, а после плавления черновой свинец попадает в анодное пространство. В других трех вариантах конструкций загрузку сырья осуществляют непосредственно в анодную часть электролизера. Сырье проходит через электролит и попадает в анодный металл, охлаждая и электролит и металл.

Для ресурсных испытаний выбраны два варианта конструкций электролизеров, показавших наименьшие величины напряжения на электродах: вариант 2 (рисунок 7) и вариант 4 (рисунок 9). В результате испытаний получены опытные партии катодного свинца, соответствующего марке С1 по ГОСТу 3778-98 при плотности тока 0,3-0,4 А/см<sup>2</sup> и С2 по ГОСТу 3778-98 при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>. Установлено, что незначительное повышение плотности тока приводит к увеличению содержания сурьмы в катодном свинце. Возможно, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического анода может отличаться от значений средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность. Неравномерное распределение постоянного тока приводит к нарушению технологического режима работы электролизера. В частности, неравномерность распределения тока в нашем случае может являться причиной, во-первых, перегрева электролита в определенных зонах, и, во-вторых, разряда ряда примесей, которые будут снижать качество получаемого свинца. Для понимания истинных величин плотности тока вблизи электродов проведено изучение влияния температуры, состава электролита, а также уровня катодного и анодного металла на распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического электрода и в объеме электролита KCl-PbCl<sub>2</sub>. Исследования провели методом построения электрического поля, посредством измерения разности потенциалов между анодом и зондовым электродом сравнения, который перемещали в горизонтальной и вертикальной плоскости по определенной траектории. По результатам измерения потенциалов и

геометрических преобразований строили электрическое поле ячейки – эквипотенциальные и силовые линии, делали расчет распределения токовой нагрузки по поверхности электрода (анода) и в объеме электролита.

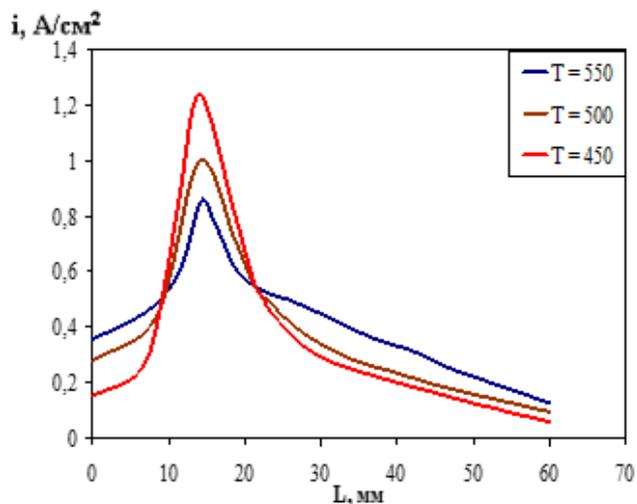


Рисунок 10 – Распределение плотности тока в зависимости от температуры

называемая «застойная зона», где плотность тока снижается в 3 раза, вследствие экранирования поверхности анода краем катодного тигля. На расстоянии более 3 см плотность тока снижается в 3,5 раза по сравнению со средней плотностью тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность. Графическая зависимость (рисунок 11) наглядно показывает тенденцию изменения распределения токовой

На рисунке 10 представлены эпюры распределения плотности тока по длине (L) жидкометаллического анода в зависимости от температуры. Видно, что плотность тока распределяется по поверхности электрода неравномерно. Практически вся интенсивность процесса сосредоточена на расстоянии 1-2 см от стенки катодного тигля, где плотность тока достигает  $1,25 \text{ А/см}^2$  при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , а на близком расстоянии возникает так

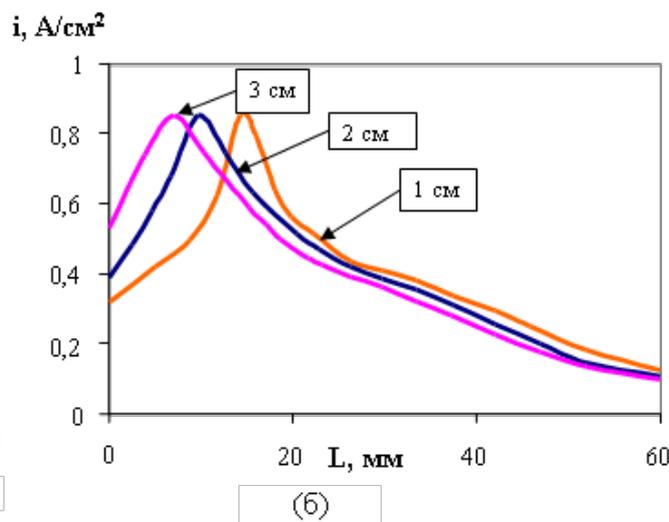
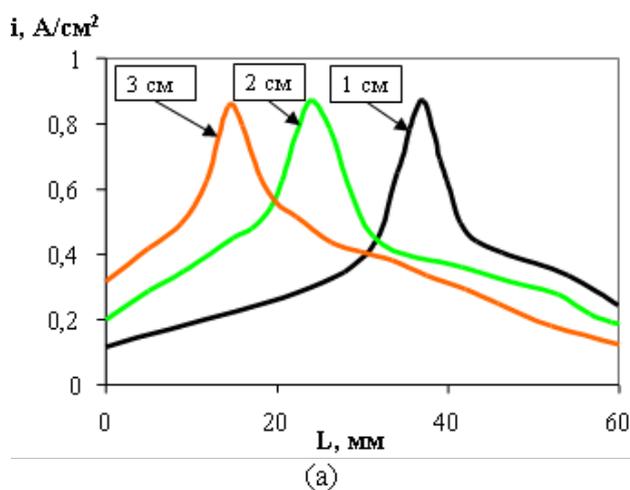


Рисунок 11 – Распределение плотности тока над поверхностью жидкометаллического анода в зависимости от уровня (а) катодного и (б) анодного металла

нагрузки по электродной поверхности с изменением уровней металла в электродных пространствах. Из кривых распределения тока видно, что с увеличением уровня катодного свинца (рисунок 11, а) пиковые значения плотности тока смещаются от края катодного тигля вглубь ячейки. Таким образом, длина «застойной зоны» увеличивается. Изменение уровня анодного свинца (рисунок 11, б) также приводит к смещению пика плотности тока, и чем выше уровень этого металла, тем ближе к кромке катодного тигля реализуется максимальная плотность тока. Представляет интерес распределение плотности тока при введении в электролит добавок хлористого лития и оксида свинца (рисунок 12). На расстоянии 1 – 3 см от края катодного тигля с увеличением концентрации хлорида лития максимум анодной плотности тока снижается от  $0,86 \text{ A/cm}^2$  в электролите без добавки LiCl до  $0,61 \text{ A/cm}^2$  в электролите с добавкой 10 мас. % LiCl, т.е. приблизительно на 30%.

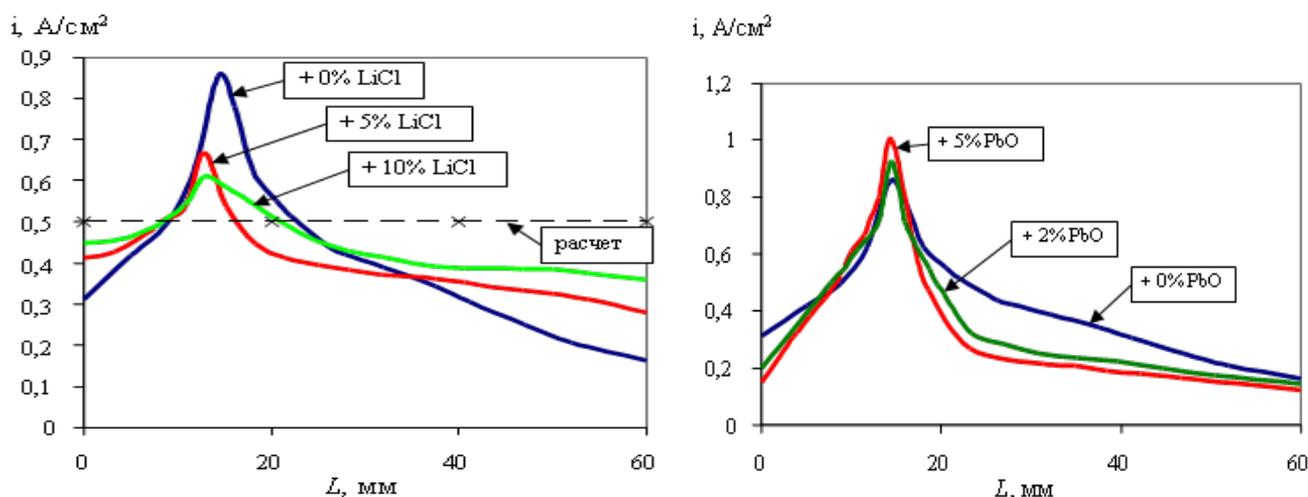


Рисунок 12 – Электрическое поле ячейки с добавками LiCl и PbO

Введение в состав электролита оксида свинца (2, 5% мас.) сужает область повышенной плотности тока на поверхности жидкометаллического электрода и увеличивает амплитуду максимальных значений анодной плотности тока как результат снижения электропроводности расплава с увеличением концентрации PbO.

Отклонения плотности тока от значения, рассчитанного на геометрическую площадь электрода наблюдаются во всех случаях изменения параметров ведения электролиза в ячейках конструкции «тигель в тигле». На основании полученных результатов сделан вывод о необходимости разработки конструкции электролизера,

которая позволит обеспечить равномерное распределение плотности тока по поверхности жидкометаллических электродов.

Для устранения проблем неравномерного распределения тока подходит конструкция второго вида: электролизеры с диэлектрической пористой диафрагмой между жидкометаллическими электродами. Наиболее практичным материалом для изготовления диэлектрической пористой диафрагмы, из производимых на отечественном рынке, является шлифпорошок электрокорунда марки 25А зернистостью F180 в соответствии с ГОСТ Р 52381-2005. Изделия из этого материала устойчивы в хлоридных расплавах, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой прочностью и термостойкостью. Пористые диафрагмы из корундовой керамики изготавливали на АО «Уральские Инновационные Технологии» г. Екатеринбург методом плазменного напыления на установке Плазмотрон ПНК-50. Вид диафрагмы приведен на рисунке 13. Конструкция электролизера для апробирования технологии электролитического рафинирования свинца изображена на рисунке 14.

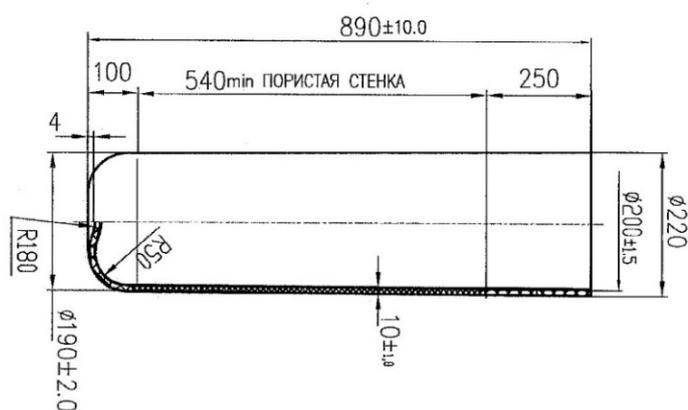


Рисунок 13 – Пористая диафрагма

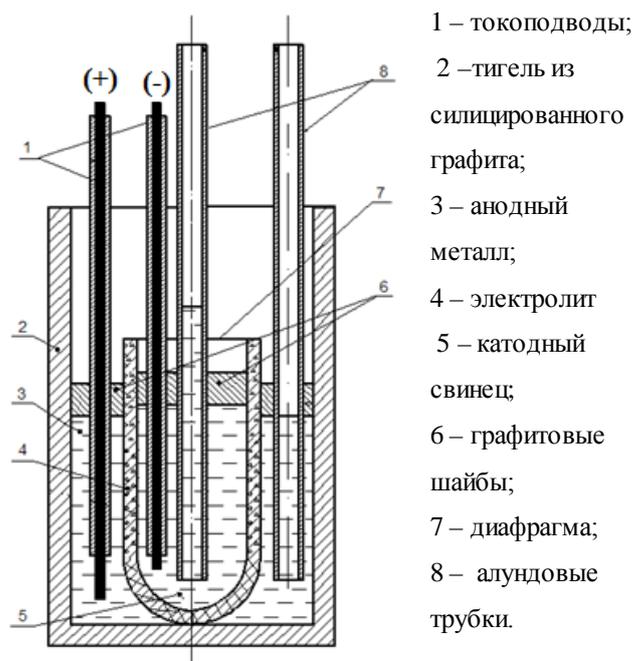


Рисунок 14 – Электролизер

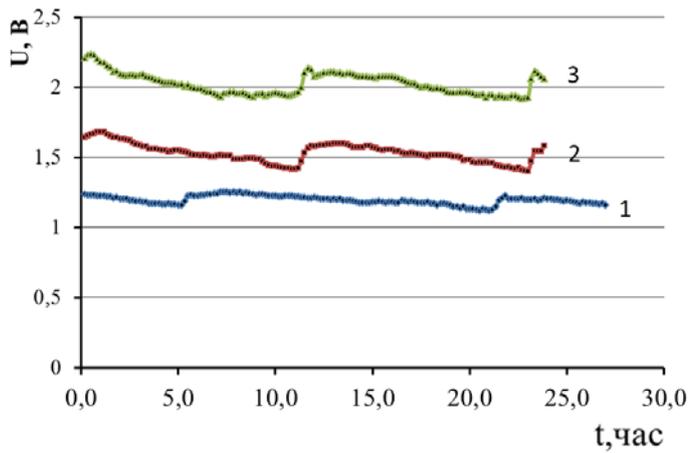
Электролизер содержит жидкометаллические анод (3) и катод (5), разделенные диафрагмой (7), изготовленной по рисунку 13, выполненной плазменным методом из корундовой керамики, с объемной пористостью до 30 %, проницаемой для

расплавленного солевого электролита. Диафрагма (7) выполнена в форме цилиндра со сферическим плотным дном и толщиной стенки 10 - 12 мм, внутри которого размещен катод (5), а снаружи – анод (3). Таким образом, стенки диафрагмы являются емкостью для электролита (4), а ее внутреннее пространство - сборником катодного свинца. Внешнее по отношению к диафрагме пространство корпуса образует анодное отделение, заполняемое исходным сырьевым сплавом. Корпус электролизера представляет собой тигель диаметром 300 мм и высотой 350 мм, выполненный из силицированного графита (2). Токоподводы (1) к жидкометаллическим электродам (3,5) выполнены из стали марки СТ-3 в виде стержней, защищенных алундовыми трубками, нижняя часть которых погружена в расплавленный металл, а верхняя - соединена с источником постоянного тока. Для создания восстановительной атмосферы и предотвращения окисления металлов, на поверхности жидкометаллических электродов размещены графитовые шайбы (6) с отверстиями для токоподводов и алундовых трубок (8), предназначенных для загрузки анодного и выгрузки катодного металла.

Параметры электролитического рафинирования:

Температура процесса, °С .....	500-530
Токовая нагрузка, А .....	100-340
Анодная плотность тока, А/см <sup>2</sup> .....	0,3-1,0
Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup> .....	0,3-1,0
Межэлектродное расстояние, см .....	1,0-1,2
Напряжение на электродах, В .....	1,2-2,1
Температура плавления электролита, °С .....	420
Пористость диафрагмы, % .....	30

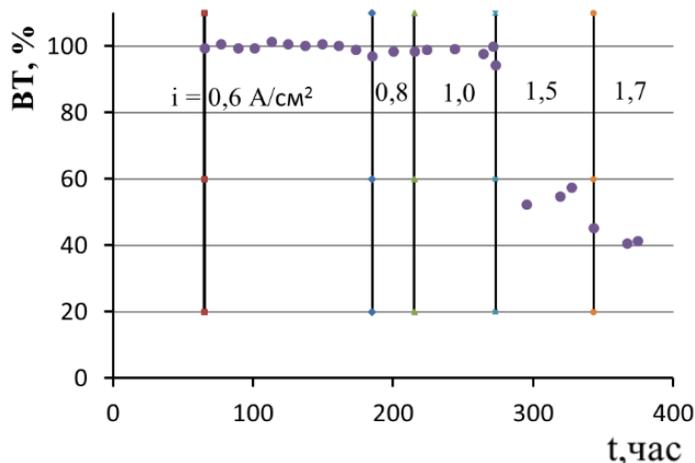
С увеличением плотности тока закономерно увеличивается значение напряжения на электродах (рисунок 15). Периодичность колебания величины напряжения на электродах соответствуют загрузке сырья и выгрузке готового катодного свинца.



$i$ , А/см<sup>2</sup>: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 1,0

Рисунок 15 – Зависимость напряжения на электродах от плотности тока

плавному увеличению площади жидкометаллического электрода и как, следствие уменьшению плотности тока. С уменьшением плотности тока уменьшается и величина напряжения на электродах. Выгрузка катодного свинца и загрузка сырья в анодное пространство приводит уровни анодного и катодного металлов в первоначальное состояние. Зависимость катодного выхода по току от времени при различных величинах плотности тока приведена на рисунке 16.



$i$ , А/см<sup>2</sup>: 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 1,7

Рисунок 16 – Зависимость выхода по току от времени и плотности тока

Изменение величины напряжения на электродах можно объяснить следующим. В начальный момент времени уровень катодного свинца ниже анодного, следовательно, рабочая площадь определяется по высоте катодного свинца. По мере протекания процесса электрохимического рафинирования масса катодного свинца увеличивается, увеличивая высоту катодного свинца, что приводит к

Катодный выход по току для плотностей тока 0,6; 0,8 и 1,0 А/см<sup>2</sup> близок к 100 % в расчете на двух-электронную электродную реакцию. Увеличение плотности тока до 1,5 и 1,7 А/см<sup>2</sup> приводит к резкому уменьшению величины выхода по току. По-видимому, в этих условиях происходит затекание свинца в поры диэлектрической диафрагмы, размеры которых близки к

предельно допустимым. Происходит частичное замыкание анода с катодом через свинец в порах. Это означает, что параллельно электрохимической ячейке в силовую цепь включается проводник первого рода металлический свинец. При  $i = 0.7 \text{ А/см}^2$  получена опытная партия катодного свинца. В катодном свинце (рисунок 17) такие



Рисунок 17 – Катодный свинец

примеси как Sb, Sn, Bi, As, Zn найдены на уровне  $\leq 0,001 \text{ мас. \%}$ , что удовлетворяет требования к свинцу марки С1 по ГОСТ 3778-98. В анодном свинце происходит постепенное увеличение концентрации Sb, Sn, Bi, As. Исследования показали стабильную работу электролизера с диэлектрической пористой диафрагмой в процессе рафинирования черного свинца в течении

длительного времени.

Разработан, изготовлен и испытан электролизер с токовой нагрузкой 3500 А. Электрохимическое рафинирование в электролизере на 3500 А с диэлектрическими керамическими диафрагмами проведено при плотностях тока  $0,5 - 1,0 \text{ А/см}^2$ , температурах  $480 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$ . Межполюсное расстояние между электродами составило 1,2 см. Конструкция электролизера состояла из пяти катодов, каждый за диафрагмой и одного общего анода. На рисунке 18 показано расположение катодов в электролизере.



Рисунок 18 – Расположение катодов в электролизере – монтаж, рабочий режим.



Рисунок 19 – Катодный свинец

При общей токовой нагрузке электролизера 3500 А напряжение между токоподводами к анодному металлу и к каждому катодному свинцу составило 1,80;

1,88; 1,82; 1,90; 1,85 В, соответственно. Плотность тока равна 0,7 А/см<sup>2</sup>, температура корпуса электролизера – 45-50 °С. За одни сутки работы получено 319,7 кг катодного свинца. Выгрузку катодного свинца осуществляли вручную поочередно из каждой катодной сборки (рисунок 19) металлическим ковшом. Катодный выход по току свинца в расчете на двух-электронную электродную реакцию составил 99,5 %. По содержанию примесей в металле опытной партии свинец соответствует марке С1 по ГОСТ 3778-98. Для сравнения действующей и новой технологий рафинирования свинца проведена оценка экономической эффективности производства марочного свинца. С этой целью рассчитали необходимые капитальные вложения, стоимость материальных затрат, фонд заработной платы, полную себестоимость свинца, прибыль и срок окупаемости. Снижение себестоимости получения свинца электролитическим способом по сравнению с традиционным пирометаллургическим составит 21 %. Расчеты подтверждают уменьшение таких статей расходов как «сырье и материалы» и «топливо и энергия на технологические цели».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии электрорафинирования жидкометаллических свинецсодержащих материалов, полученных из вторичного сырья, включающие определение физико-химических свойств солевых систем, термодинамических свойств металлических систем, исследование электродных процессов на жидкометаллических сплавах, определение кинетических параметров электрорастворения металлов из сплавов, разработку конструкции электролизера и испытание технологии в укрупненных масштабах.

2. Впервые проведено комплексное исследование физико-химических свойств и структуры расплавленных оксидно-хлоридных систем  $KCl-PbCl_2-PbO$  и  $CsCl-PbCl_2-PbO$ . Установлены и описаны математическими уравнениями основные закономерности влияния оксида свинца на температуру ликвидуса,

электропроводность и плотность в смесях хлоридов калия, цезия и свинца при температурах 733-923 К (460-650°C).

3. Определены термодинамические характеристики растворения оксида свинца в расплавах KCl (50 мол. %)-PbCl<sub>2</sub> (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)-PbCl<sub>2</sub> (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)-PbCl<sub>2</sub> (28.7 мол. %). Избыточные изменения энергии Гиббса при смешении оксида свинца с расплавом имеют положительные значения, что указывает на протекание эндотермического процесса взаимодействия оксида свинца с растворителем. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучен *in situ* механизм взаимодействия оксида свинца(II) и расплавленной хлоридной смеси PbCl<sub>2</sub>-CsCl. Установлено, что растворение PbO протекает по химическому механизму и сопровождается появлением группировок [Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> оксихлоридного состава. На основании выявленных закономерностей обоснован выбор состава электролита KCl (50 мол. %)-PbCl<sub>2</sub> (50 мол. %), перспективного для электролитического рафинирования свинца.

4. Впервые рассчитаны полные интегральные термодинамические свойства системы Pb-Sb-Bi. Небольшие значения избыточных интегральных функций в тройной системе Pb-Sb-Bi указывают на существование хорошей смешиваемости в концентрационном треугольнике. Изучена поляризация анодов из сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi и Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> при температурах 773-873 К в широком интервале плотностей тока. По величине предельного диффузионного тока растворения металла из сплава проведена оценка толщины диффузионного слоя в жидкометаллическом аноде. В сплаве Pb-Sb-Bi для диффундирующего свинца  $\delta = 0,027$  см, а для диффундирующих атомов сурьмы  $\delta = 0,018$  см. Результаты электрохимических исследований сплавов позволили определить режимы электрорафинирования свинца в хлоридном расплаве (температура  $T = 773$  К, анодная плотность тока  $i_a = 0,7$  А/см<sup>2</sup>, катодная плотность тока  $i_k = 1,5$  А/см<sup>2</sup>).

5. Разработаны и испытаны конструкции электролизеров с горизонтальными жидкометаллическими электродами. На катоде получен товарный продукт в виде марочного свинца, а на аноде сплавы свинец-сурьма и свинец-висмут.

Обнаружено, что повышение плотности тока до  $0,5 \text{ A/cm}^2$  приводит к увеличению содержания сурьмы и висмута в катодном свинце.

6. Проведены исследования распределения электрического тока в межэлектродном пространстве в зависимости от температуры, уровней жидкометаллических электродов, состава электролита в электролизере «тигель в тигле». Установлено, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического электрода значительно отличается от значений средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность. Поэтому применение конструкции электролизеров такого типа нецелесообразно.

7. Разработана конструкция электролизера с диэлектрической пористой диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены электролитом. Определены технологические параметры процесса электрохимического рафинирования. Экспериментально показано, что предложенная конструкция электролизера позволяет уменьшить межполюсное расстояние между электродами, исключить искажение токовой нагрузки и расположить жидкометаллические электроды в вертикальном положении. Изготовлен и испытан электролизер с токовой нагрузкой 3500 А. Получены опытные партии марочного свинца.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

##### Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Зайков, Ю.П. Электродные потенциалы сплавов Pb-Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца / Ю.П. Зайков, **П.А. Архипов**, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2006. – №6. – С. 30-35.
2. Зайков, Ю.П. Анодная поляризация и выход по току сплавов Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> / Ю.П. Зайков, **П.А. Архипов**, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2007. – №6. – С. 60-65.
3. Ефремов, А.Н. Распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического анода и в объеме электролита PbCl<sub>2</sub> / А.Н. Ефремов, **П.А. Архипов**, Ю.П. Зайков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №3. – С.12-20.
4. Зайков, Ю.П. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Sb / Ю.П. Зайков, **П.А. Архипов**, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, В.В. Чебыкин, Н.Г. Молчанова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №2. – С.11-17.
5. Зайков, Ю.П. Разделение сплавов Pb-Sb электролизом в хлоридном расплаве. Ю.П. Зайков, **П.А. Архипов**, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // Расплавы. – 2008. – № 6. – С. 38-45. Зайков, Ю.П.
6. 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. 11-17.

7. Халимуллина, Ю.Р. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> / 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. 32-41.

8. Ефремов, А.Н. Электропроводность и температура ликвидуса расплавленной системы PbCl<sub>2</sub>-KCl-PbO / А.Н. Ефремов, А.П. Аписаров, **П.А. Архипов**, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2010. – № 1. – С. 29-34.

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

10. Халимуллина, Ю.Р. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> / 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.

11. **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. – Р. 43-52.

12. 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.

13. Першин, П.С. Скорость растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> / П.С. Першин, А.А. Катаев, Н.И. Шуров, **П.А. Архипов**, Ю.П. Зайков // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 2013. – №2. – С. 3-8.

14. Ефремов, А.Н. Влияние состава электролита на распределение тока в электролизере с жидкометаллическими электродами. / А.Н. Ефремов, Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, **П.А. Архипов**, Ю.П. Зайков *Расплавы*. – 2014. – №5. – С.46-53.

15. **Архипов, П.А.** Температуры ликвидуса тройной системы CsCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO / **П.А. Архипов**, А.С. Холкина, И.В. Корзун, И.Д. Закирьянова, А.В. Баушева, А.О. Худорожкова // *Расплавы*. – 2015. – № 6. – С.43-50.

16. Закирьянова, И.Д. Спектры комбинационного рассеяния света и проводимость расплавов PbO-PbCl<sub>2</sub>-CsCl / И.Д. Закирьянова, **П.А. Архипов** – *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 404-412.

17. Ефремов, А.Н. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквимольной смеси KCl-PbCl<sub>2</sub> с добавками оксида свинца / А.Н. Ефремов, Н.П. Кулик, А.А. Катаев, А.П. Аписаров, А.А. Редькин, А.Ю. Чуйкин, **П.А. Архипов**, Ю.П. Зайков // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2016. – № 5. – С. 10-16.

18. **Архипов, П.А.**, Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / **П.А. Архипов**, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // *Цветные металлы*. – 2017. – №11. – С. 8-12.

19. **Архипов, П.А.** Электродные потенциалы висмута в смеси хлоридов калия и свинца / **П.А. Архипов**, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54. – №9. – Р. 774-778.

Статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Pershin, P.S. Thermodynamic properties of dilute solutions of lead (II) oxide in an equimolar mixture of KCl-PbCl<sub>2</sub> / P.S. Pershin, V.P. Batukhtin, N.I. Shurov, **P.A. Arkhipov**, Yu.P. Zaikov // *Journal of Chemical Engineering Data*. – 2012. – 57 (10). – P. 2811–2816.

2. Pershin, P. The electrodeposition of lead in LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> and LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO melts / P. Pershin, Yu. Khalimullina, **P. Arkhipov**, Yu. Zaikov // *Journal Electrochemical Society*. – 2014. – 161(14). – P. D824-D830.

3. **Arkhipov, P. A.** Phase Equilibria and Interaction Between the CsCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO System Components / **P. A. Arkhipov**, I.D. Zakiryanova, A.S. Kholkina, A.V. Bausheva, A.O. Khudorozhkova. // *Z. Naturforsch.* – 2015. – 70a. – P.851-858.

4. **Arkhipov, P.A.** EMF Measurements in the Liquid Pb|PbCl<sub>2</sub>-KCl|Pb-Sb-Bi System / **P. A. Arkhipov**, A. S. Kholkina, Yu. P. Zaykov // *Journal Electrochemical Society*. – 2016. – V. 163(2). – P. H30-H35.

5. **Arkhipov, P.A.** Electrical Conductivity of the CsCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO System / **P.A. Arkhipov**, A.S. Kholkina, I.D. Zakiryanova, A.V. Bausheva, A.O. Khudorozhkova // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163. – № 10. – P. H881-H883.

6. **Arkhipov, P.A.** Interaction between the CsCl-PbCl<sub>2</sub> (18.3-81.7 mol %)-PbO System Components / **P.A. Arkhipov**, I.D. Zakiryanova, A.S. Kholkina, I.V. Korzun, A.O. Khudorozhkova // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – № 8. – P. H5322-H5326.

7. **Arkhipov, P.** Electrolytic Refining of Lead Molten Chloride Electrolytes / **P. Arkhipov**, Yu. Zaykov, Yu. Khalimullina, A. Kholkina // International Journal of Technology. – 2017. – Vol. 8. – № 4. – P. 572-581

Статьи в прочих рецензируемых журналах:

1. 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.

2. Холкина А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi<sub>(0.5-0.5)</sub> в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> / А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, **П.А. Архипов**, Н.Г. Молчанова // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота. – 2014. – 12(90). – С. 121-123.

3. **Архипов, П.А.** Анодные процессы на жидкометаллическом электроде из сплавов свинца / **П.А. Архипов**, А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. – 2018. – №2. – Часть 1. – С.386 – 388.

4. **Архипов, П.А.** Коэффициенты очистки при электролизе сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве / **П.А. Архипов**, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. – 2018. – №2. – Часть 1. – С.476 – 479.

Патенты:

1. Патент РФ № 2004138180/02, 27.12.2004. Козицын А.А., Плеханов К.А., Ашихин В.В., Тропников Д.Л., Ежов В.В., Зайков Ю.П., **Архипов П.А.** Способ рафинирования свинца от примесей // Патент России № 2291213. 2007 от 01.10.2007.

2. Патент РФ № 2009125864/02, 19.07.2009. **Архипов П.А.**, Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р. Электролизер для рафинирования свинца в расплаве солей. // Патент России № 2418083 от 10.05.2011.

3. Патент РФ № 2010111311/02, 24.03.2010. **Архипов П.А.**, Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р. Способ электролитического получения свинца. // Патент России № 2415202 от 27.03.2011.

4. Патент РФ № 201113414/02, 24.11.2011. **Архипов П.А.**, Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р. Биполярный электролизер для рафинирования черного свинца. // Патент России № 2487199 от 10.07.2013.

5. Патент РФ № 2013115120/02, 04.04.2013. **Архипов П.А.**, Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р. Электролизер для тонкослойного электролитического рафинирования металлического свинца. // Патент России № 2522920 от 21.05.2014.

6. Патент РФ № 2014144375/02, 31.11.2014. **Архипов П.А.**, Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р., Першин П.С. Способ тонкослойного электролитического получения свинца. // Патент России № 2576409 от 10.03.2016.

Отдельное издание (монография):

1. **Arkhipov, P.A.** Electrical conductivity of molten mixtures of lead chloride and lead oxide containing potassium and cesium chlorides / P.A. Arkhipov. – Chapter 1. In: L. Lewin (Ed.), An Essential Guide to Electrical Conductivity and Resistivity. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. – P. 1–22. – ISBN 978-1-53615-786-4 (ebook).