

На правах рукописи



Першин Павел Сергеевич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА  
В ОКСИДНО-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

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

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**,  
доктор химических наук, профессор,  
ИВТЭ УрО РАН, директор

Официальные оппоненты: **Мамяченков Сергей Владимирович**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный  
Университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», профессор  
кафедры металлургии тяжелых цветных  
металлов

**Никитина Евгения Валерьевна**,  
кандидат химических наук, доцент,  
ИВТЭ УрО РАН, научный сотрудник

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО "Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСиС» "

Защита состоится **«25» декабря 2013 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.

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

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.

Автореферат диссертации разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

В настоящее время большое количество научных публикаций посвящено исследованию физико-химических свойств свинецсодержащих галогенидных систем и изучению электродных процессов в них. Интерес к этим вопросам обусловлен их практической значимостью для получения и рафинирования свинца. При этом данные работы относятся к разбавленным растворам хлорида свинца в хлоридах щелочных металлов, не содержащим оксидные ионы.

Исследование свинецсодержащих галогенидных систем представляет интерес с точки зрения изучения влияния на них кислородсодержащих ионов, поскольку кислород и его соединения не только изменяют физико-химические свойства хлоридных расплавов, например, снижают электропроводность и увеличивают температуру плавления, вязкость и плотность, существенно усложняет его структуру, но и будут оказывать влияние на природу электрохимических процессов. Однако, сведений о природе взаимодействия оксида свинца (II) с хлоридными расплавами, также как и о влиянии  $PbO$  на механизм электровосстановления ионов свинца из таких расплавов в литературе нет.

Определение кинетических параметров электрохимических реакций, а также установление механизмов процессов, протекающих на электродах, является важнейшими фундаментальными задачами электрохимии. В связи с этим установление закономерностей электрохимического поведения свинца в оксидно-хлоридных расплавах является актуальной задачей.

### **Цели и задачи работы**

Цель работы: определение природы взаимодействия оксида свинца (II) с эквимольным расплавом  $KCl-PbCl_2$ , исследование механизма восстановления ионов свинца из оксидно-хлоридного расплава, а также установление влияния оксида свинца (II) на параметры электродных процессов.

В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- исследовать кинетику растворения PbO в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> при температурах 773, 823 и 873 К;
- определить парциальные и интегральные термодинамические функции растворов оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>, в зависимости от концентрации PbO и температуры;
- изучить кинетику катодного процесса и установить его механизм в расплаве LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO в зависимости от концентрации PbO и температуры;
- исследовать зависимости катодного и анодного выходов по току от концентрации PbO при температуре 773 К.

### **Научная новизна**

Впервые получены следующие результаты:

- методом гравиметрического взвешивания определена скорость растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> при температурах 773, 823 и 873 К;
- методом ЭДС измерены равновесные потенциалы свинца в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO в интервале температуры 773 - 873 К при концентрации оксида свинца (II) в расплаве от 0,16 до 7,32 мол. %;
- рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические функции PbO и растворителя KCl-PbCl<sub>2</sub>;
- получены катодные вольтамперные характеристики разряда ионов свинца из расплава LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO методами стационарной поляризации и вольтамперометрии в зависимости от концентрации PbO и температуры;
- предложен механизм разряда ионов свинца в оксихлоридном расплаве LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO.
- изучено влияние добавки PbO на катодный и анодный выход по току при электролитическом рафинировании свинца в оксихлоридном расплаве.

**На защиту выносятся:**

- результаты определения скорости растворения PbO в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>;
- результаты измерения равновесных потенциалов свинца в зависимости от температуры и состава электролита;
- величины парциальных и интегральных термодинамических функций компонентов системы KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO;
- результаты экспериментальных исследований кинетики катодного процесса в зависимости от температуры и содержания оксида свинца (II) в расплаве;
- анализ и объяснение поляризационных зависимостей, установление механизма катодного процесса;
- результаты определения катодного выхода по току при электрорафинировании свинца в оксидно-хлоридном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO в зависимости от концентрации PbO.

**Практическая значимость работы.**

Полученные результаты о скорости растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>, термодинамические функции компонентов системы KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO и поляризационные характеристики могут быть использованы для создания основ новых технологий переработки вторичного свинецсодержащего сырья в хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к таким процессам.

**Методы исследований**

При решении поставленных в работе экспериментальных задач использовали методы: ЭДС, отключение тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, хроновольтамперометрия, гравиметрический метод, электролиз, рентгенофазовый анализ.

### **Апробация работы и публикации:**

Материалы диссертации отражены в 9 публикациях, в том числе 2 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных форумах: Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (г. Энгельс, 2011); VIII международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (г. Саратов, 2011); 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (Prague, Czech Republic, 2012); XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2013); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2013); I научно-техническая конференция магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах» (г. Екатеринбург, 2013); XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 2013).

### **Личный вклад автора**

Непосредственное участие автора состоит в анализе литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментов, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов. Постановка задач осуществлялась совместно с научным руководителем, доктором химических наук Зайковым Юрием Павловичем.

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвященные методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, списка литературы и приложения.

Материал работы изложен на 105 страницах, включает 39 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 87 наименований.

### Основное содержание работы:

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

**В первой главе** проведен анализ имеющихся в литературе работ по определению растворимости и исследованию кинетики растворения оксида свинца в хлоридных расплавах. Приведены диаграммы фазовых равновесий оксидно-хлоридной системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$ , показаны оксихлоридные соединения свинца, образующиеся в данной системе. Приведена методика подготовки солей, приготовления электролита и исследуемого образца оксида свинца (II).

Определение скорости растворения  $\text{PbO}$  в эквимольном расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  проведено гравиметрическим методом при температурах 773, 823 и 873 К.

Зависимость убыли массы образца  $\text{PbO}$  с учетом силы Архимеда во времени представлена на Рисунке 1.

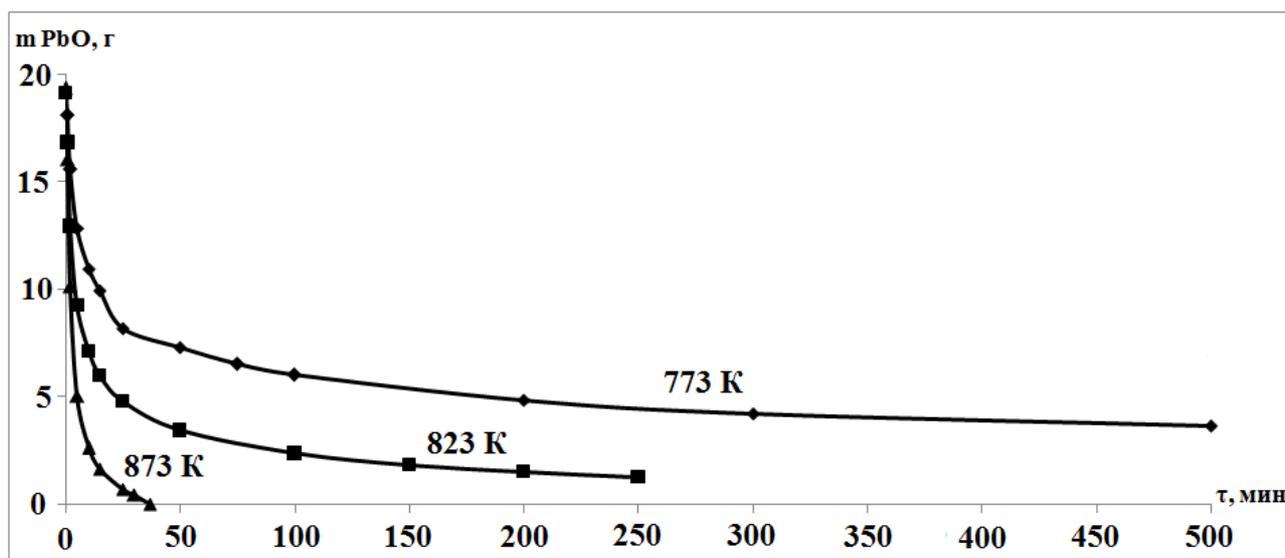


Рисунок 1 - Зависимость убыли массы образца  $\text{PbO}$  с учетом выталкивающей силы во времени при температурах 773, 823 и 873 К

В процессе растворения образец PbO пропитывается расплавом на глубину не более 1 мм, следовательно, вступает в химическую реакцию не по всему объему, а по поверхностному слою. Хлоридный расплав, попадая в поры, образует в них вязкий, насыщенный раствор KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO. Отвод продукта реакции из пор затруднен, так как в условиях естественной конвекции диффузионные потоки в порах значительно слабее потоков, отводящих продукт реакции от поверхности в объем расплава KCl-PbCl<sub>2</sub>. Таким образом, площадью пор в расчетах можно пренебречь, и, учитывая макроскопическую неровность поверхности образца PbO, для расчета его площади приняли минимальный коэффициент шероховатости для нешлифованных поверхностей, равный 10.

Частная производная функции  $\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)$  по времени ( $\partial\tau$ ) есть скорость растворения, то есть убыль массы PbO с единицы поверхности в единицу времени. Выражения для скоростей растворения представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Уравнения скорости растворения PbO в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>

Температура, К	Уравнение
773	$W = 0,239 \cdot \tau^{-1,081}$
823	$W = 0,375 \cdot \tau^{-1,112}$
873	$W = 0,465 \cdot \tau^{-1,168}$

После 20 минут скорости растворения при всех трёх температурах становятся равными, а при 25 минутах – близкими к нулю. Эти факты свидетельствуют о том, что скорость растворения лимитируется отводом продуктов растворения от поверхности PbO в солевой расплав.

Значение энергии активации процесса химического взаимодействия PbO с KCl-PbCl<sub>2</sub>, рассчитанное по уравнению Аррениуса, составляет  $37 \pm 5$  кДж/моль, что свидетельствует о смешанной кинетике гетерогенного процесса растворения оксида свинца (II) в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>.

Определена растворимость PbO в эквимольном расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>, При температурах 773, 823 и 873 К значения предельных концентраций PbO равны 6,91; 7,72; 9,63 % мол., соответственно.

**Во второй главе** представлен анализ литературных источников по определению термодинамических функций компонентов хлоридных свинецсодержащих систем и системы PbCl<sub>2</sub>-PbO методом ЭДС.

Рассмотрены методические аспекты работы, описан способ приготовления солей, представлена схема экспериментальной ячейки, методика проведения экспериментов и расчетов. Электродные равновесные потенциалы определили, измеряя электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента:



На Рисунке 2 приведены экспериментальные величины ЭДС элемента (2) при температурах 776, 821 и 874 К для концентраций PbO 0,16; 0,38; 0,76; 1,56; 3,06; 5,24 и 7,32 мол. % в полулогарифмических координатах.

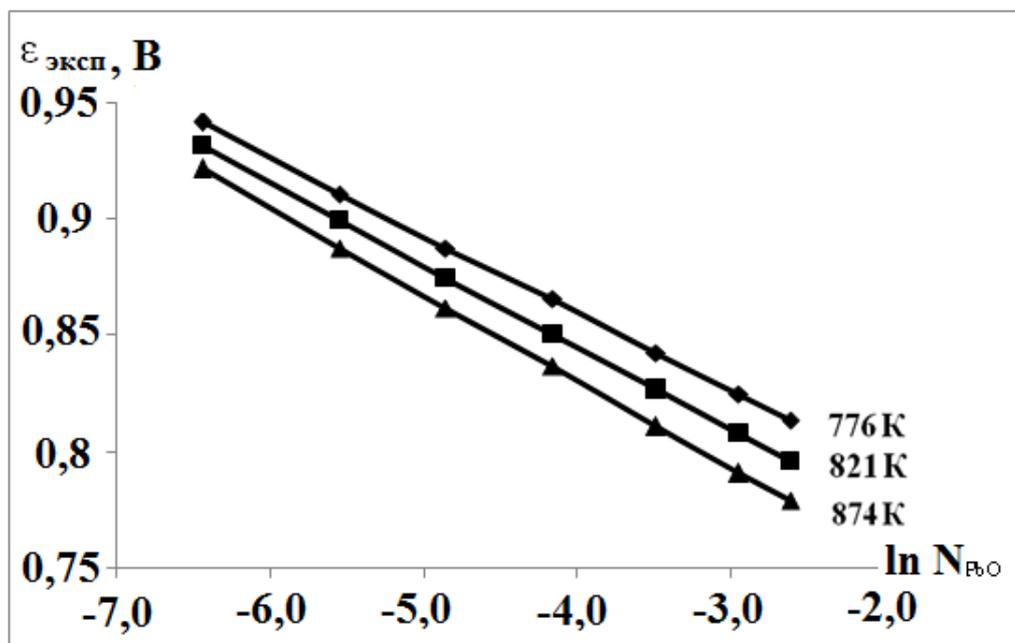


Рисунок 2 - Зависимость экспериментальных величин ЭДС элемента (3) от мольной доли PbO в электролите KCl-PbCl<sub>2</sub>

Для расчетов принимали величину ЭДС, равную:

$$\Delta\varepsilon = -\frac{RT}{2F} \ln a_{PbO} = \varepsilon_{эксп} - \varepsilon_{тэдс} - E^0_{PbO(жк)} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{эксп}$  - экспериментальные значения измеренных ЭДС, В;

$\varepsilon_{тэдс}$  - термо-ЭДС, В;

$E^0_{PbO(жк)}$  - теоретическое напряжение разложения PbO, В.

Из экспериментальных данных рассчитали активность оксида свинца (II) (Рисунок 3) в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> по формуле:

$$a_{PbO} = \exp\left[\frac{-2F\Delta\varepsilon}{RT}\right] \quad (3)$$

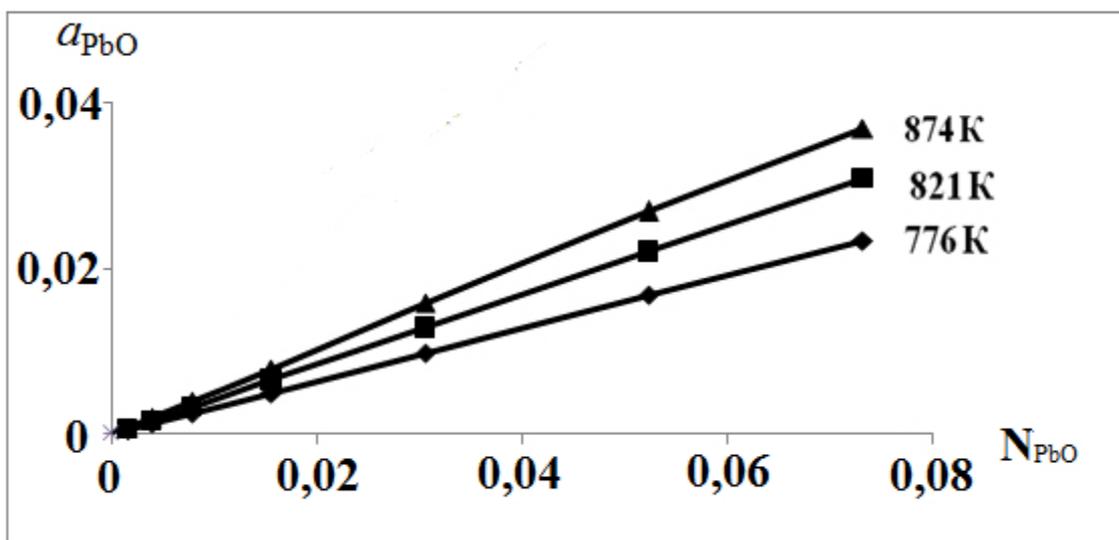


Рисунок 3 - Зависимость активности PbO от состава раствора KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO

Показано, что активности PbO в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> имеют умеренные отрицательные отклонения от закона Рауля для идеальных растворов.

Коэффициенты активности PbO в расплаве рассчитали по формуле:

$$\gamma_{PbO} = a_{PbO} \cdot N_{PbO}^{-1} \quad (4)$$

Коэффициенты активности PbO при каждой температуре в пределах ошибок расчетов постоянны (Таблица 2), то есть разбавленные растворы PbO в KCl-PbCl<sub>2</sub> подчиняются закону Генри.

Таблица 2 – Коэффициенты активности PbO в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub>

Т, К	776	821	874
$\gamma_{\text{PbO}}$	0,302	0,385	0,463

Коэффициенты активности растворителя (R) KCl-PbCl<sub>2</sub> ( $\gamma_R$ ) рассчитаны из значений коэффициента активности PbO ( $\gamma_{\text{PbO}}$ ) путем графического интегрирования уравнения Гиббса - Дюгема с использованием  $\alpha$ -функции Даркена.

В изученной области разбавленных растворов PbO коэффициенты активности растворителя ( $\gamma_R$ ) постоянны в пределах ошибки, и их значение близко к 1, как следствие активности растворителя ( $a_R$ ) в пределах ошибки вычислений будут равны его мольной доле ( $N_R$ ). Это подтверждает эмпирическое правило Кубашевского - Олкока о подчинении поведения растворителя KCl-PbCl<sub>2</sub> закону Рауля для идеальных растворов.

По стандартным уравнениям рассчитаны парциальные термодинамические функции растворителя – расплава KCl-PbCl<sub>2</sub> и интегральные термодинамические функции системы KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO.

Взаимодействие оксида свинца с хлоридными расплавами обусловлено образованием оксихлоридных соединений. По литературным данным, в ионном расплаве присутствует соединение  $\{[\text{Pb}_2\text{OCl}]^+ + \text{Cl}^-\}$ . Результаты рентгенофазового анализа показывают присутствие в застывшем плаве электролита соединение Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.

Таким образом, растворение твердого оксида свинца в хлоридном расплаве можно представить гипотетической реакцией:



В **третьей** главе изучен механизм электродного процесса восстановления свинца из расплавов  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  и  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  методами стационарных гальваностатических поляризационных кривых и вольтамперометрии в интервале температур 723 – 823 К в зависимости от концентрации  $\text{PbO}$ .

*Поляризационные зависимости* для расплавов с концентрацией хлорида свинца 2,1 % мол. в зависимости от содержания  $\text{PbO}$  при температуре 773 К приведены на Рисунке 4.

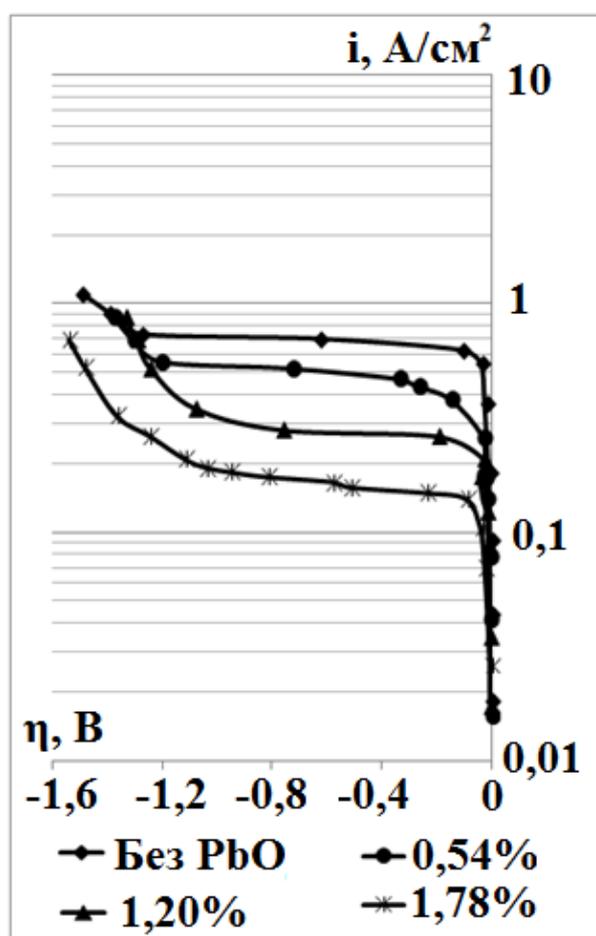


Рисунок 4 - Поляризационные кривые в расплавах  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  и  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  при температуре 773 К

На начальном участке поляризационной кривой при увеличении катодной плотности тока происходит незначительное отклонение потенциала от его равновесного значения. Катодную реакцию можно записать:



Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к сдвигу потенциала электрода в отрицательную область до значений  $-1,0 \div -1,3$  В относительно свинцового электрода сравнения, где идет разряд ионов щелочного металла.

Вид поляризационных кривых позволяет говорить о диффузионном контроле катодного процесса. Однако из графиков видно, что предельная плотность тока восстановления ионов свинца по реакции (6) в оксидно-хлоридном расплаве значительно ниже, чем в хлоридном расплаве, при прочих равных условиях. Добавка PbO в хлоридный расплав приводит к снижению предельного тока восстановления ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Значит можно утверждать, что при добавлении PbO к расплаву LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> возникает равновесие:



Как показано в Главе 2, активности разбавленных растворов оксида свинца (II) в KCl-PbCl<sub>2</sub> имеют отрицательное отклонение от закона Рауля. Такое поведение было объяснено с позиции комплексообразования и, в частности, связано с образованием соединения Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.

Из экспериментальных величин энергии Гиббса реакции образования PbO в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> оценили константу K<sub>p</sub> равновесия (7). Большие значения величины K<sub>p</sub> говорят о том, что равновесие (7) почти нацело смещено в сторону образования соединения Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.

В условиях равновесия уравнение поляризационной кривой выглядит следующим образом:

$$i = i_d \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{zF}{RT} \cdot \eta\right)\right) \quad (8)$$

где  $i_d$  – предельная диффузионная плотность тока, А/см<sup>2</sup>;

$\eta$  – перенапряжение, В

Предельная диффузионная плотность тока определяется согласно выражению:

$$i_d = \frac{zFD_{Pb^{2+}}C_{Pb^{2+}}}{\delta} \quad (9)$$

где  $D_{Pb^{2+}}$  - коэффициент диффузии ионов свинца, см<sup>2</sup>/с;

$C_{Pb^{2+}}$  - концентрация электроактивных ионов свинца, моль/см<sup>3</sup>;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя, 0,005 см

Таким образом, конечное уравнение поляризационной кривой принимает вид:

$$i = \frac{zFD_{Pb^{2+}}C_{Pb^{2+}}}{\delta} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right)\right) \quad (10)$$

На Рисунке 5 представлена поляризационная кривая разряда ионов свинца из расплава LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO в сравнении с поляризационной кривой, рассчитанной по выражению (15).

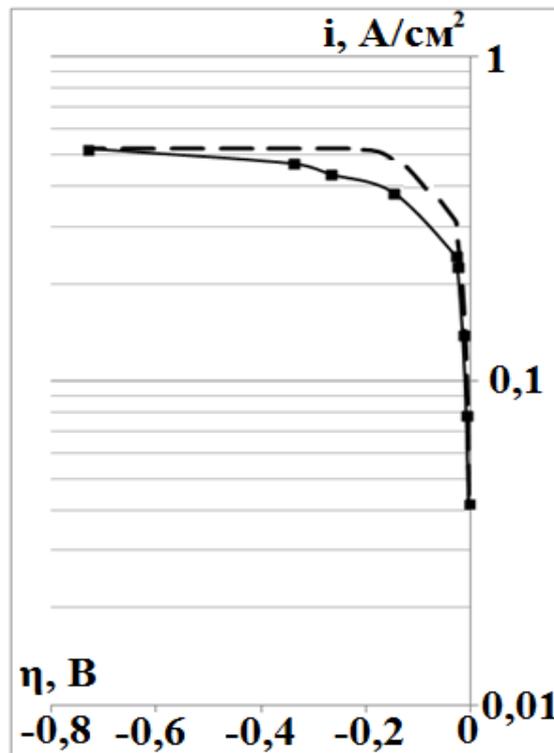


Рисунок 5 - Поляризационная кривая электровосстановления ионов свинца в расплаве LiCl-KCl-(2,1 мол %)PbCl<sub>2</sub>-(1,2 мол. %)PbO при температуре 773 К:  
(сплошная линия – экспериментально полученная зависимость;  
пунктирная линия – расчетная поляризационная кривая)

Экспериментальные данные и рассчитанная поляризационная зависимость хорошо согласуются между собой и лишь при плотностях тока от 0,3 до 0,5 А/см<sup>2</sup> расчетная кривая проходит несколько выше экспериментальной. Это может быть связано с частичной блокировкой поверхности электрода оксидом свинца в условиях эксперимента.

Оценка константы равновесия и константы скорости этой реакции позволяет утверждать, что реакция сильно сдвинута в сторону образования комплекса  $Pb_2O^{2+}$ . В этом случае регистрируемый ток носит диффузионный характер и определяется равновесной концентрацией свободных ионов свинца. Дальнейший сдвиг потенциала в отрицательную сторону должен привести к разряду свинцового комплекса.

Вольтамперограммы в расплавах  $LiCl-KCl-PbCl_2$  и  $LiCl-KCl-PbCl_2-PbO$  в зависимости скорости развертки потенциала представлены на Рисунке 6.

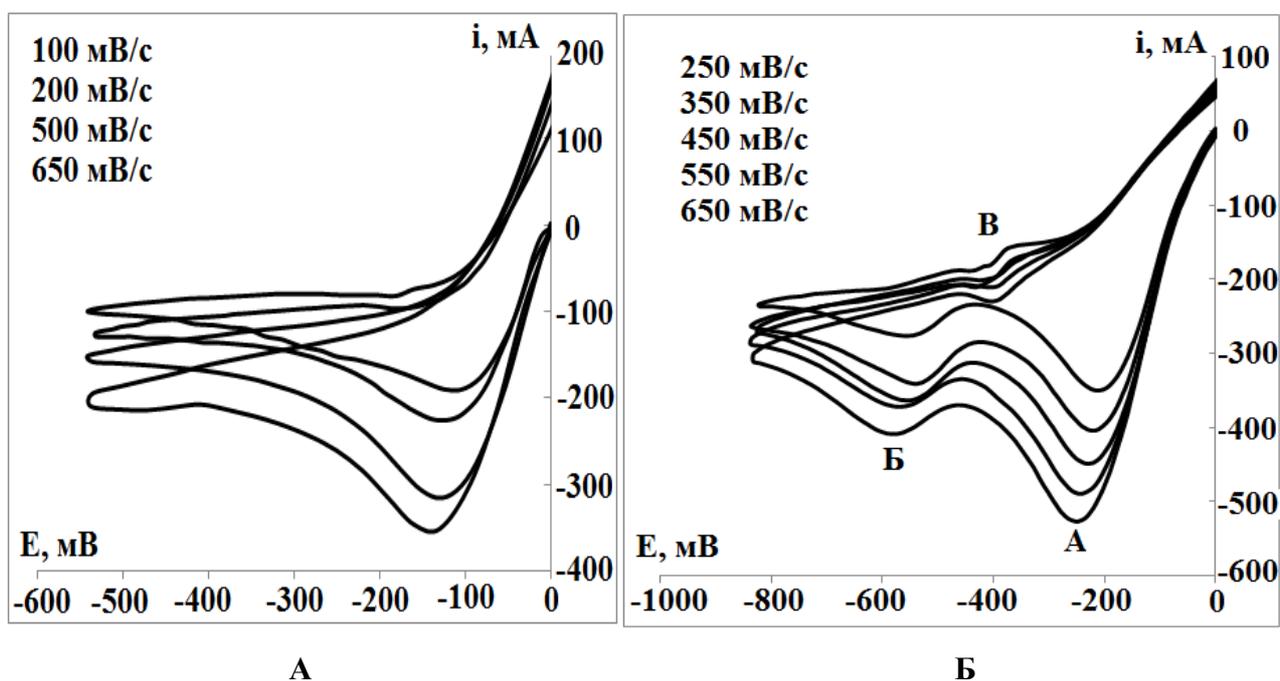


Рисунок 6 - Вольтамперограммы в зависимости от скорости развертки при температуре 823 К:

А: в расплаве  $LiCl-KCl-PbCl_2$  (1,06 мол. %);

Б: в расплаве  $LiCl-KCl-PbCl_2-PbO$  (1,78 мол. %)

В хлоридном расплаве (Рисунок 6 А) при развертке потенциала в катодную сторону при всех скоростях развертки наблюдается один пик, соответствующий реакции (6).

Зависимость  $I_p - V^{1/2}$  представляет собой прямую линию без изломов, экстраполяция которой приводит в начало координат. Это говорит о том, что в условиях эксперимента разряд ионов  $Pb^{2+}$  в хлоридном расплаве контролируется диффузией во всем интервале скоростей развертки потенциала.

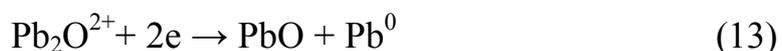
При добавке оксида свинца (II) в расплав  $LiCl-KCl-PbCl_2$  на вольтамперограммах катодного процесса на молибденовой подложке наблюдается 3 пика (Рисунок 6 Б).

Катодный пик А соответствует восстановлению ионов свинца по реакции (6). Катодный пик Б соответствует разряду оксидного комплекса  $Pb_2O^{2+}$ . Таким образом, при введении в хлоридный свинецсодержащий расплав оксида свинца, мы имеем случай, когда электродный процесс будет осложнен предшествующей химической реакцией распада комплекса  $Pb_2O^{2+}$ .

Данный процесс представляет собой электрохимический процесс восстановления ионов свинца с предшествующей химической реакцией распада комплекса:



Таким образом, суммарную электродную реакцию для пика Б можно записать следующим образом:



Пик В соответствует реакции:



В четвертой главе исследованы зависимости катодного и анодного выходов по току в процессе электролитического рафинирования свинца в расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$  в зависимости от концентрации  $PbO$ .

Электролиз проводили при температуре 723 К в потенциостатическом режиме при потенциале пика разряда оксидного комплекса  $Pb_2O^{2+}$ .

Теоретическое значение массы, растворяемого на аноде и получаемого на катоде свинца, определили по закону Фарадея. Практическое значение массы получили по убыли массы анодного свинца и свинца, полученного на катоде.

Значения катодного и анодного выходов по току во всех случаях меньше 100% в расчете на двухэлектронную электродную реакцию (Таблица 3). Выход по току снижается с увеличением концентрации оксида свинца (II) в исследуемом расплаве и достигает величин 86,31 % и 91,11 % катодный и анодный, соответственно, при содержании  $PbO$  5,94 % мол.

Таблица 3 – Выход по току в зависимости от концентрации  $PbO$

С $PbO$ , % мол.	0,78	2,31	3,80	5,94
$V_{TK}$	96,74	92,87	90,37	86,31
$V_{TA}$	98,38	96,74	94,19	91,11

Основной процесс на аноде связан с растворением свинца, на катоде происходит восстановление свинца. Снижение выхода по току можно объяснить тем, что в процессе электролиза происходит перезаряд оксидных поливалентных соединений свинца. И доля тока, которая расходуется на перезаряд комплексов, возрастает с увеличением концентрации  $PbO$  в расплаве  $KCl-PbCl_2$ .

### Выводы

1. Определена скорость растворения  $PbO$  в эквимольном расплаве  $KCl-PbCl_2$ . Показано, что скорость растворения снижается по мере насыщения расплава оксидом свинца. Растворимость  $PbO$  в расплаве  $KCl-PbCl_2$  составила 6,91; 7,72; 9,63 % мол., при температурах 773, 823 и 873 К соответственно.

2. Методом ЭДС измерены равновесные потенциалы свинца в расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$  в зависимости от концентрации оксида свинца (II) при

температурах 776, 821 и 874 К. Рассчитаны значения термодинамических функций компонентов раствора: растворителя  $\text{KCl-PbCl}_2$  и растворенного в нем  $\text{PbO}$ . Установлены отрицательные отклонения активности  $\text{PbO}$  от закона идеальных растворов.

3. Методом стационарных гальваностатических поляризационных кривых исследован катодный процесс в расплавах  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  и  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ . Добавление  $\text{PbO}$  в электролит снижает предельную диффузионную плотность тока восстановления ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , что связано с образованием комплекса  $\text{Pb}_2\text{O}^{2+}$ . Регистрируемый ток пропорционален равновесной концентрации ионов свинца, а его природа носит диффузионный характер.

4. Методом вольтамперометрии показано, что с добавкой  $\text{PbO}$  в расплав  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  на вольтамперограмме кроме пика, соответствующего процессу восстановления ионов свинца, в катодной области появляется дополнительный пик, соответствующие разряду частицы  $\text{Pb}_2\text{O}^{2+}$ . Показано, что процессы восстановления ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}_2\text{O}^{2+}$  в оксидно-хлоридном расплаве контролируются диффузией.

5. Определены значения катодного и анодного выходов по току в процессе электролитического рафинирования свинца в оксидно-хлоридных расплавах. Увеличение содержания  $\text{PbO}$  от 0,78 до 5,94 мол. % в расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  приводит к снижению катодного выхода по току с 96,7 до 86,31 %, анодного – с 98,38 до 91,11 %.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Pershin, P. S. Thermodynamic Properties of Dilute Solutions of Lead(II) Oxide in an Equimolar Mixture of  $\text{KCl-PbCl}_2$  / **P. S. Pershin**, V. P. Batukhtin, N. I. Shurov, P. A. Arkhipov, Yu. P. Zaikov // Journal of Chemical Engineering Data. – 2012.- № 57.- V. 10.- P. 2811–2816.

2. Першин, П.С. Скорость растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  / **П.С. Першин**, А.А. Катаев, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2013. - №2 - С. 3-8.

*Другие статьи и материалы конференций:*

1. Першин, П.С. Равновесные потенциалы оксида свинца (II) в эквимольном расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  / **П.С. Першин**, В.П. Батухтин, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей международной конференции молодых ученых. г. Энгельс. 25-28 Апр. - 2011. - Т. 1. - С. 220-224.
2. Першин, П.С. Термодинамика разбавленных растворов оксида свинца (II) в эквимольном расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  / **П.С. Першин**, В.П. Батухтин, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Сборник материалов VIII международной конференции. г. Саратов. 3-7 Окт. -2011. - С. 46-49.
3. Pershin, P.S. Dissolution Rate of Lead (II) Oxide in an Equimolar  $\text{KCl-PbCl}_2$  Melt / **P. S. Pershin**, A.A. Kataev, N. I. Shurov, P. A. Arkhipov, Yu. P. Zaikov // Summaries of the 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (ISE). Prague. - 19-24 Aug. - 2012. - DVD-Disc.
4. Першин, П.С. Скорость растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  / **П.С. Першин**, А.А. Катаев, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Тезисы XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург. 23 – 26 Апр. – 2013. – С. 342 – 343.
5. Першин, П.С. Катодное восстановление свинца в оксихлоридном расплаве  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  / **П.С. Першин**, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Всероссийская молодежная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении": сб. материалов. Институт

металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Москва. 3-5 Июня. – 2013 г. - С.253.

6. Першин, П.С. Электродные процессы при электрорафинировании свинца в расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  / **П.С. Першин**, А.А. Бурич, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Тезисы I научно-технической конференции магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах» г. Екатеринбург. 15-17 Авг. - 2013.- С. 129-132.
7. Першин, П.С. Вольтамперометрическое исследование процесса электроосаждения свинца из расплавов  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  и  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  / **П.С. Першин**, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Тезисы «XVI Конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов» г. Екатеринбург. 16-20 Сент. – 2013. - С. 261-263.