

На правах рукописи



ХАЛИМУЛЛИНА ЮЛИЯ РИНАТОВНА

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ
СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ СПЛАВОВ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН и ОАО «Уралэлектромедь»

Научный руководитель доктор технических наук, с.н.с.,
Скопов Геннадий Вениаминович

Официальные оппоненты: **Останина Татьяна Николаевна**,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», профессор
кафедры

Николаева Елена Валерьевна,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, с.н.с.

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

Защита состоится «23» января 2013 года в 15⁰⁰ 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, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Н.П.
E-mail: 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 «17» декабря 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Мировое производство свинца превышает 8 миллионов тонн в год, причем 60 % товарного металла получают из вторичного свинецсодержащего сырья. Его основную массу составляют выработавшие свой ресурс аккумуляторы, представляющие собой опасный источник загрязнения окружающей среды.

В промышленных масштабах свинецсодержащее сырье рафинируют пирометаллургическим способом при температурах около 973 К. При этом происходит газовыделение и пылеунос вредных веществ; образуются отходы в виде свинцово-висмутовых сплавов, содержащих до 6 мас. % висмута. В настоящее время они, как правило, накапливаются на производственных площадках предприятий. Попытки рафинировать свинцовое сырье электрохимическим методом в водных электролитах не увенчались успехом по причине низкой производительности, обусловленной малой плотностью тока и пассивацией анода, а также высоких удельных затрат электроэнергии.

Электрорафинирование свинца в среде ионных солевых расплавов протекает без существенных кинетических затруднений при больших плотностях тока и не требует таких высоких температур, как пирометаллургические процессы. Однако использованные ранее электролиты на основе хлоридов свинца и цинка относительно дороги, экологически опасны, склонны к расслоению, гигроскопичны и не обеспечивают достаточной чистоты получаемого металла.

Эквимольная смесь хлоридов калия и свинца имеет ряд преимуществ перед другими электролитами: у нее низкая температура ликвидуса и достаточно высокая электропроводность. Из-за высокой термодинамической устойчивости в таком расплаве маловероятно расслаивание. В нем возможно осуществить рафинирование свинцово-висмутовых отходов с получением марочного свинца и сплавов Pb-Bi с высоким содержанием висмута, которые

находят применение в качестве жидкого теплоносителя в энергетических реакторах нового поколения на промежуточных и быстрых нейтронах.

Однако равновесные потенциалы свинцово-висмутовых сплавов в расплаве KCl-PbCl_2 в настоящее время не известны, кинетика электродных процессов при растворении свинца не изучена. Это сдерживает разработку инновационной технологии утилизации свинцово-висмутовых отходов.

Цели и задачи работы

Цель работы состоит в разработке научных основ процесса электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца и его реализации в опытно-промышленном масштабе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- измерить равновесные потенциалы свинцово-висмутовых сплавов в хлоридном расплаве в широком интервале температуры и концентрации висмута в сплаве;
- рассчитать термодинамические характеристики системы свинец-висмут;
- изучить кинетику электродных процессов при электрорастворении свинца в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца;
- исследовать зависимости выхода по току от плотности тока и состава сплава; определить технологические параметры процесса электролитического рафинирования (анодная и катодная плотности тока, температура и т.д.);
- разработать способ электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов, провести лабораторные и опытно-промышленные испытания.

Научная новизна

Впервые получены следующие результаты:

- методом эдс измерены равновесные потенциалы свинцово-висмутовых сплавов в эквимольном расплаве KCl-PbCl_2 в интервале температуры от 723 до 873 К и концентрации свинца в сплаве от 1,5 до 95 мол. %; на основании

полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции свинца и висмута;

- получены анодные поляризационные кривые свинцово-висмутовых сплавов в широком диапазоне концентрации висмута в сплаве и предложен механизм протекания электродных реакций;

- изучен анодный выход по току свинцово-висмутовых сплавов в зависимости от состава сплава, анодной плотности тока и температуры;

- экспериментально подтверждена возможность электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов в хлоридном расплаве;

- разработана конструкция электролизера, проведены опытно-промышленные испытания.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального определения равновесных потенциалов свинцово-висмутовых сплавов в зависимости от температуры и состава сплавов;

- величины интегральных и парциальных термодинамических характеристик двойной металлической системы свинец-висмут;

- результаты экспериментальных исследований анодного растворения свинцово-висмутовых сплавов в зависимости от температуры и содержания свинца в сплаве; анализ и трактовка анодных поляризационных зависимостей свинцово-висмутовых сплавов;

- результаты определения анодного выхода по току свинца в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца в широкой области концентраций свинца в сплаве и роли анодной плотности тока при ведении электролиза;

- конструкция электролизера, состав электролита и технологические параметры процесса электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов.

Практическая значимость работы

Полученные термодинамические данные могут быть использованы в технологических расчетах электрохимических аппаратов для проведения

рафинирования тяжелых цветных металлов и при их конструировании. Внедрение технологии, основанной на способе электролитического рафинирования, позволит перерабатывать свинцово-висмутовые сплавы, образующиеся при переработке аккумуляторного лома, пылей, кеков и шламов предприятий цветной металлургии.

Методы исследований

При решении поставленных в работе экспериментальных задач использовали электрохимические методы: измерение эдс гальванического элемента и метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме. Для определения состава исследуемых сплавов использовали атомно-абсорбционный анализ.

Апробация работы и публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 12 научных публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисах докладов российских и международных конференций. Подана заявка на патент.

Результаты работы доложены и обсуждены на XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов с международным участием (Нальчик, 2010), XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького (Екатеринбург, 2010), Tenth Israel-Russian bi-national Workshop (Jerusalem, 2011), на конкурсе «Молодые ученые», проводимом в рамках международной промышленной выставки «Металл-Экспо» (Москва, 2012), IV Молодежной научно-практической конференции «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь» (Верхняя Пышма, 2012), Elevens Israel-Russian bi-national workshop 2012 (Chernogolovka, 2012), Теория и практика современных электрохимических производств (Санкт-Петербург, 2012).

Личный вклад автора

Непосредственное участие автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Автор лично участвовал в разработке и изготовлении электролизера, а также проведении опытно-промышленных испытаний. Постановка задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения; основной части, включающей пять глав, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, списка литературы и приложений. Материал работы изложен на 133 страницах, включает 42 рисунка, 23 таблицы и список литературы из 132 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В **первой главе** описано современное состояние производства и потребления металлического свинца и его сплавов, обобщены и систематизированы литературные данные по электролитическому рафинированию свинцового сырья и сплавов со свинцом в ионных расплавах, обоснован выбор электролита.

Во **второй главе** представлены методические аспекты работы по измерению равновесных потенциалов: описаны объекты и методы исследования, представлены схемы экспериментальных ячеек, методика проведения экспериментов и расчетов. Электродные равновесные потенциалы определили, измеряя электродвижущую силу (эдс) гальванического элемента:



Электролитическая ячейка представляет собой герметизированный кварцевый стакан, в который помещен алундовый тигель, служащий емкостью

для солевой смеси. В качестве правого (положительного) полуэлемента использованы сплавы свинец-висмут с различным содержанием Вi, помещенные в расплавленную эквимольную смесь $KCl-PbCl_2$. Вторым полуэлементом (отрицательным) служит свинцовый электрод. Электролиты двух полуэлементов разделены пористой диафрагмой из асбеста для тиглей Гуча, пропитанной солью того же состава. В качестве съемников потенциала применены стержни из стеклоуглерода, экранированные от расплава алундовыми трубками. Эксперименты проведены в атмосфере аргона.

Полученная температурная зависимость равновесных потенциалов $E = f(T)$ для жидких сплавов хорошо описывается линейными уравнениями. Из экспериментальных данных рассчитали активность и коэффициенты активности свинца в сплавах Pb-Vi. Коэффициент активности свинца f_{Pb} в сплавах Pb-Vi с уменьшением мольной доли свинца снижается, при увеличении температуры возрастает. В сплавах с мольной долей свинца 0,95 и 0,88 коэффициент активности свинца близок к единице. При дальнейшем уменьшении концентрации свинца в системе свинец-висмут наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при содержании свинца в сплаве 0,015 м.д. активность свинца падает до 0,008 для всех исследуемых температур.

Коэффициенты активности висмута вычислили из уравнения, полученного после интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема для зависимости коэффициента активности первого компонента. Для висмута в жидком сплаве Pb-Vi наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения. Во всем интервале исследуемых концентраций и температур коэффициент активности висмута меньше единицы ($f_{Vi} < 1$).

Активности компонентов системы Pb-Vi при температурах 723, 773, 823 и 873 К приведены на рисунке 1. Из зависимости величин активности Pb и Vi в жидком сплаве от его состава видно, что отклонение от идеального поведения носит несимметричный характер. Величины избыточных парциальных и

интегральных энергий Гиббса системы Pb-Bi с увеличением температуры принимают отрицательные значения.

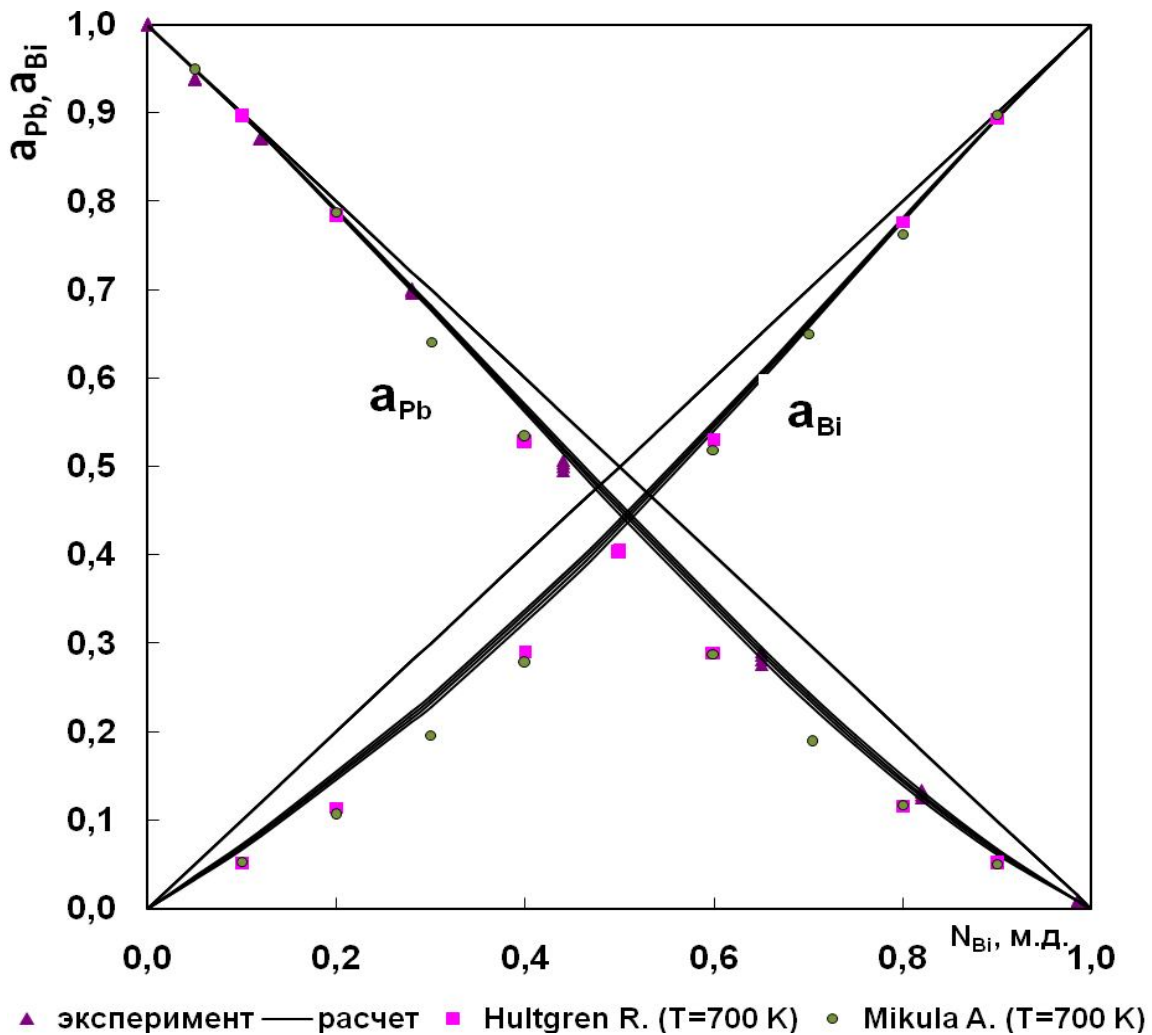


Рисунок 1 - Активности компонентов системы Pb-Bi

Для избыточной интегральной энергии Гиббса наибольшее отрицательное отклонение от идеальности наблюдается при концентрации 0,5 м.д. Pb, для энтропии в том же интервале концентрации свинца находятся максимальные положительные значения. Функции интегральной энтальпии имеют отрицательные значения, экстремум интегральной энтальпии системы Pb-Bi наблюдается при $N_{Pb}=0,5$ м.д. Интегральная энтропия смешения имеет положительные значения.

Из анализа термодинамических функций системы Pb-Bi можно заключить, что рассматриваемые жидкие сплавы имеют незначительные

отрицательные отклонения от идеальности и отличаются по поведению от регулярных растворов.

Полученные величины активностей свинца и висмута в сплаве Pb-Bi и данные об электродных потенциалах металлов в хлоридных расплавах позволяют рассчитать термодинамическую равновесную концентрацию висмута в электролите и оценить возможность электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов. Величина термодинамической равновесной концентрации висмута $[Bi^{3+}]$, переходящего из сплава в электролит без наложения электрического тока, рассчитана из значения константы равновесия K_p обменной реакции:



$$K_p = \frac{[Pb^{2+}]^3 \cdot a_{Bi}^2}{[Bi^{3+}]^2 \cdot a_{Pb}^3}, \quad (3)$$

где $[Pb^{2+}]$ - концентрация ионов свинца в расплаве, мол. %; $[Bi^{3+}]$ - концентрация ионов висмута в расплаве, мол. %; a_{Pb} - активность свинца в сплаве; a_{Bi} - активность висмута в сплаве.

Получили следующие значения K_p $1,17 \cdot 10^{15}$, $1,24 \cdot 10^{14}$, $1,72 \cdot 10^{13}$, $3,01 \cdot 10^{12}$ для температур 723, 773, 823 и 873 К соответственно. Равновесие реакции (2) смещено вправо. При увеличении мольной доли висмута в сплаве равновесная концентрация ионов висмута в расплаве возрастает, но даже в случае с богатыми висмутом сплавами она не превышает $3,81 \cdot 10^{-3}$ мол. %. Следовательно, при рафинировании свинцово-висмутовых сплавов можно вести процесс с получением марочного свинца до накопления висмута в аноде 80-90 мол. %. Это условие необходимое, но его не достаточно для успешной реализации процесса, так как существенное влияние на чистоту получаемого свинца и его выход по току будет оказывать кинетика процесса.

По результатам термодинамических расчетов очевидно, что висмут, как более электроположительный металл, будет накапливаться в анодном сплаве при условии, что анодная плотность тока по свинцу будет ниже или равна предельной диффузионной, в обратном случае возможен переход висмута в электролит с дальнейшим восстановлением его на катоде. Из данных электрохимической термодинамики следует, что свинцово-висмутовый сплав может быть очищен от висмута электрохимическим способом с использованием его в качестве растворимого жидкометаллического анода.

На основании термодинамических данных о двойной системе Pb-Bi методами наименьших квадратов и интервального анализа проведена оценка погрешности измерений термодинамических величин. Показано, что интервальный метод обработки результатов позволяет рассчитать гарантированные интервалы оцениваемых параметров зависимости термодинамических функций и фактический уровень суммарных измерительных погрешностей. Он может быть рекомендован для оценивания достоверности экспериментальных данных в условиях малого числа замеров, а также аппроксимирования полученных данных в область температур, выше исследованной.

В **третьей главе** рассмотрены механизмы электродных процессов при анодном растворении сплавов Pb-Bi в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца, исследовано влияние концентрации висмута и температуры на анодную поляризацию свинцово-висмутовых сплавов. Анодные поляризационные кривые сплава Pb-Bi изучили методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме. Эксперименты провели в ячейке из кварцевого стекла, герметично закрытой крышкой из фторопласта с отверстиями для электродов и термопары. На дно ячейки поместили алундовый тигель, в тигель загрузили приготовленный сплав, электролит, электрод сравнения, рабочий электрод и термопару. Ячейку герметизировали, вакуумировали и заполнили очищенным аргоном. Рабочим электродом

(анодом) служил сплав свинец-висмут, содержащий 18, 40, 67, 83 и 98 мол. % висмута. Роль вспомогательного электрода выполнял сплав того же состава, что и рабочий электрод, расположенный на дне тигля. В качестве электрода сравнения применили металлический свинец марки С1, контактирующий с расплавом того же состава. Состав исследуемых сплавов и содержание компонентов в электролите контролировали до и после эксперимента с помощью атомно-абсорбционного анализа. Изменения состава сплава в течение одного эксперимента не обнаружены в пределах погрешности метода.

На рисунке 2 представлены результаты измерения анодной поляризации электрода из сплава Pb-Bi, содержащего 18-98 мол. % Bi, при температуре 795 К.

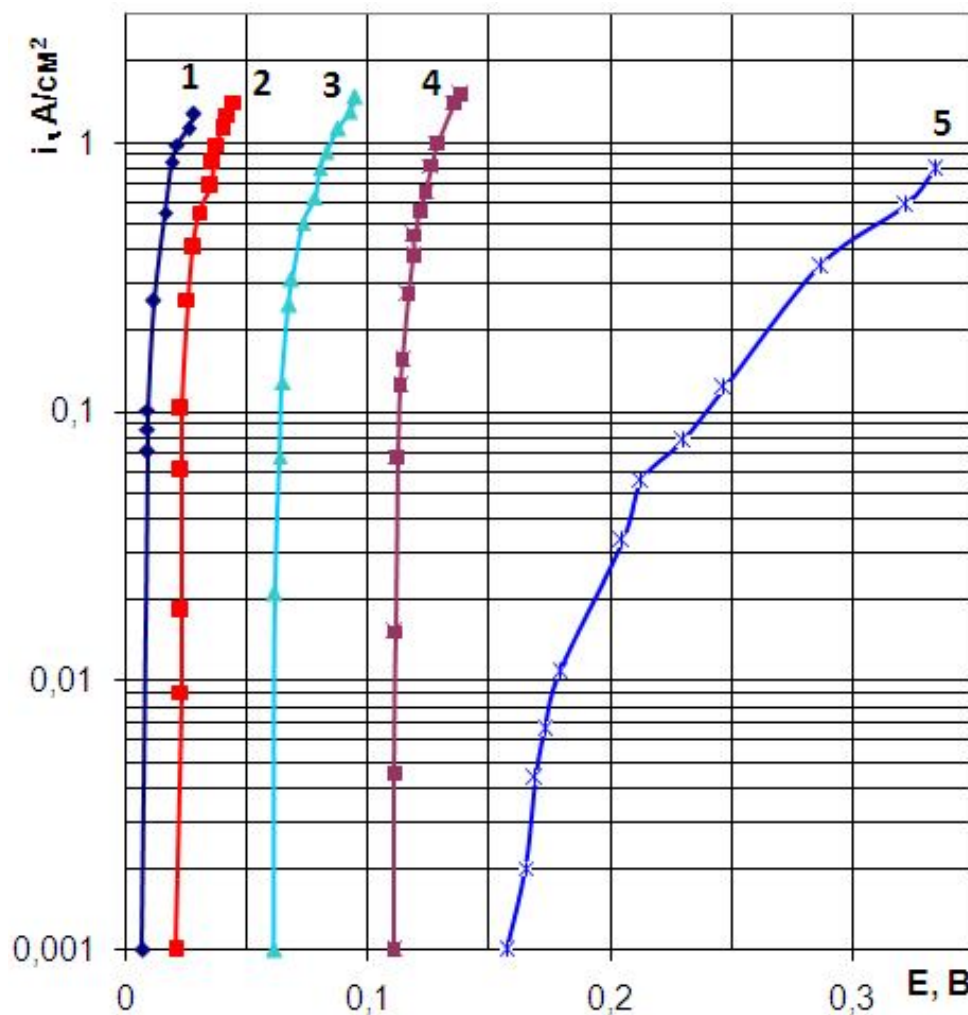


Рисунок 2 - Поляризационные кривые анода из сплава Pb-Bi при температуре 795 К; Bi, мол. %: 1 – 18, 2 – 40, 3 – 67, 4 – 83 и 5 – 98.

С увеличением содержания висмута в сплаве равновесный потенциал анода сдвигается в область более положительных значений и достигает 0,16 В при содержании 98 мол. % Вi. На поляризационных кривых 1-4 в интервале плотности тока от 0,001 до 1 А/см² происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. На кривой 5 можно выделить два характерных участка: при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,01 А/см² растворение сплава протекает с малым изменением поляризации. Возрастание плотности тока от 0,01 до 1 А/см² приводит к смещению потенциала анода в положительную сторону вплоть до потенциала выделения висмута.

Подобная картина наблюдается при температурной зависимости анодной поляризации электрода из сплава Pb-Vi. На поляризационных кривых для сплава, содержащего 40 мол. % Vi, при 746, 795 и 851 К в интервале плотности тока 0,01 - 0,1 А/см² наблюдается растворение металлического свинца при потенциалах, близких к равновесным. При увеличении плотности тока происходит сдвиг потенциала электрода в положительную сторону до значений 0,022, 0,024 и 0,026 В соответственно. По виду концентрационной и температурной зависимости поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере анодного процесса.

Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Vi в зону реакции из глубины сплава. Возрастает содержание висмута на границе

металлический сплав – солевой расплав. Потенциал анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции



В четвертой главе для подтверждения предположения о протекающих процессах при растворении сплавов Pb-Bi исследованы зависимости выхода по току от плотности тока и температуры, а также влияние состава сплава и плотности тока на качество катодного свинца. Экспериментальная лабораторная установка представляет собой конструкцию «тигель в тигле». В качестве контейнера для анодного металла и электролита использовали алуновое стекло, в центре которого установлен тигель сбора катодного свинца. Роль анода выполняет свинцово-висмутовый сплав, содержащий от 20 до 80 мол. % Bi. В качестве катода применили графитовый стержень диаметром 8 мм (10), экранированный от расплава алуновой трубкой. Электролиз провели в интервале плотности тока от 0,5 до 7,5 А/см² и температуры от 723 до 823 К. Количество пропущенного электричества контролировали медным кулонометром. Выход свинца по току рассчитали по закону Фарадея.

На рисунке 3 представлены зависимости анодного выхода свинца по току в зависимости от его концентрации в сплаве при температуре 723 К. Из рисунка видно, что на величину выхода свинца по току существенное влияние оказывает плотность тока. В сплаве, содержащем 20 мол. % висмута, выход по току близок к 100 % во всем исследуемом интервале плотности тока. Даже при 7,5 А/см² выход по току выше 90 %. Для сплавов с концентрацией висмута 40 и 60 мол. % снижение выхода по току происходит уже при 2,0 и 1,5 А/см² соответственно, а для сплава Pb-Bi (80 мол. % Bi) уже при 0,5 А/см².

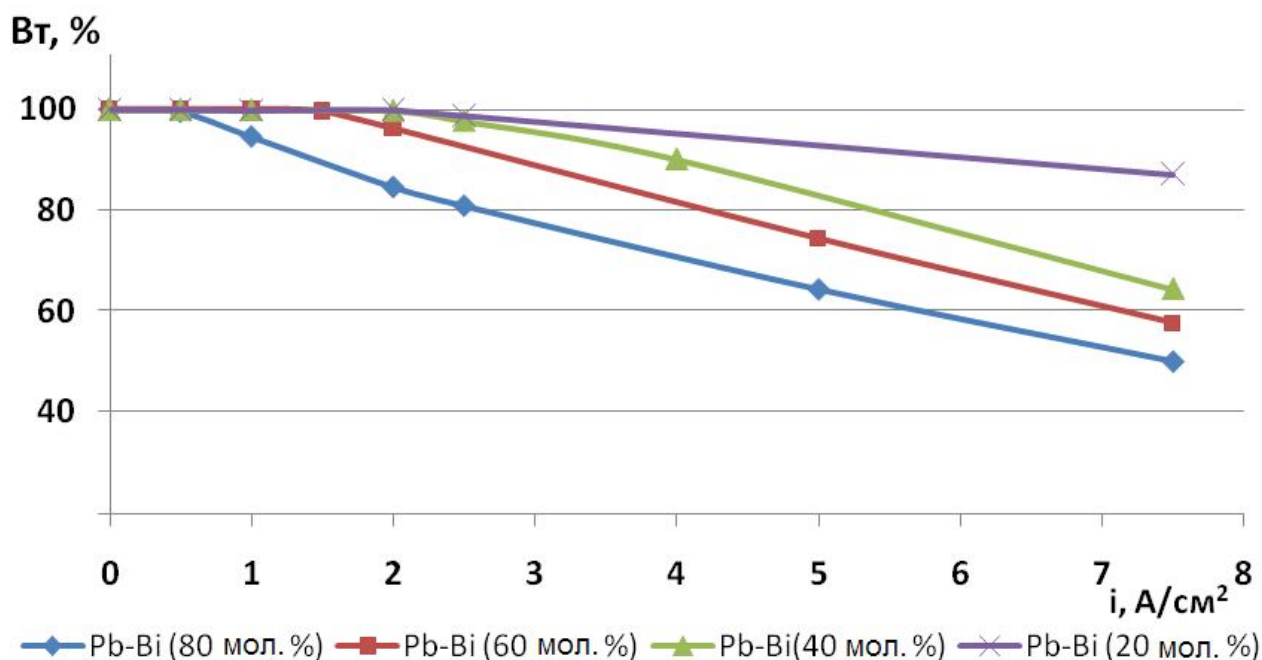


Рисунок 3 - Зависимость анодного выхода свинца по току от плотности тока при 723 К

При дальнейшем увеличении плотности тока до $7,5 \text{ A/cm}^2$ выход по току снижается вплоть до значения 50 % для концентраций висмута в сплаве 80 мол. %. Подобная картина наблюдается и при более высоких температурах 773 и 823 К, что также подтверждается зависимостью выхода по току от концентрации висмута в сплаве при увеличении плотности тока. Температурная зависимость анодного выхода свинца по току для сплавов Pb-Bi с концентрацией висмута 80, 60 и 40 мол. % при плотности тока $5,0 \text{ A/cm}^2$ и температурах 723, 773 и 823 К показывает, что выход по току существенно зависит от температуры.

Низкий выход свинца по току при высоких концентрациях висмута в сплаве и температуре 723 К, по-видимому, связан с совместным растворением свинца и висмута. Из поляризационных зависимостей установлено, что в интервале плотности тока от $0,5$ до $1,0 \text{ A/cm}^2$ происходит растворение свинца по реакции (4). Висмут при этом в электродном процессе участия не принимает, а накапливается в анодном сплаве.

При высокой концентрации висмута в сплаве Pb-Bi происходит уменьшение анодного выхода свинца по току. Это объясняется тем, что процесс анодного растворения свинца из сплава Pb-Bi протекает в диффузионном режиме. В данных условиях содержание висмута в диффузионном слое со стороны сплава превышает его концентрацию в объеме. По мере обогащения диффузионного слоя сплава по висмуту происходит уменьшение предельной диффузионной плотности тока свинца. По-видимому, при концентрации висмута в сплаве выше 60 мол. % предельная плотность тока свинца становится ниже плотности тока электролиза. В этом случае происходит растворение не только свинца, но и висмута по реакции (5). Об этом свидетельствует повышение концентрации висмута в катодном свинце до 0,32 мол. % при анодной плотности тока $7,5 \text{ A/cm}^2$ и до 1,17 мол. % при концентрации висмута в сплаве 80 мол. % (рис. 4).

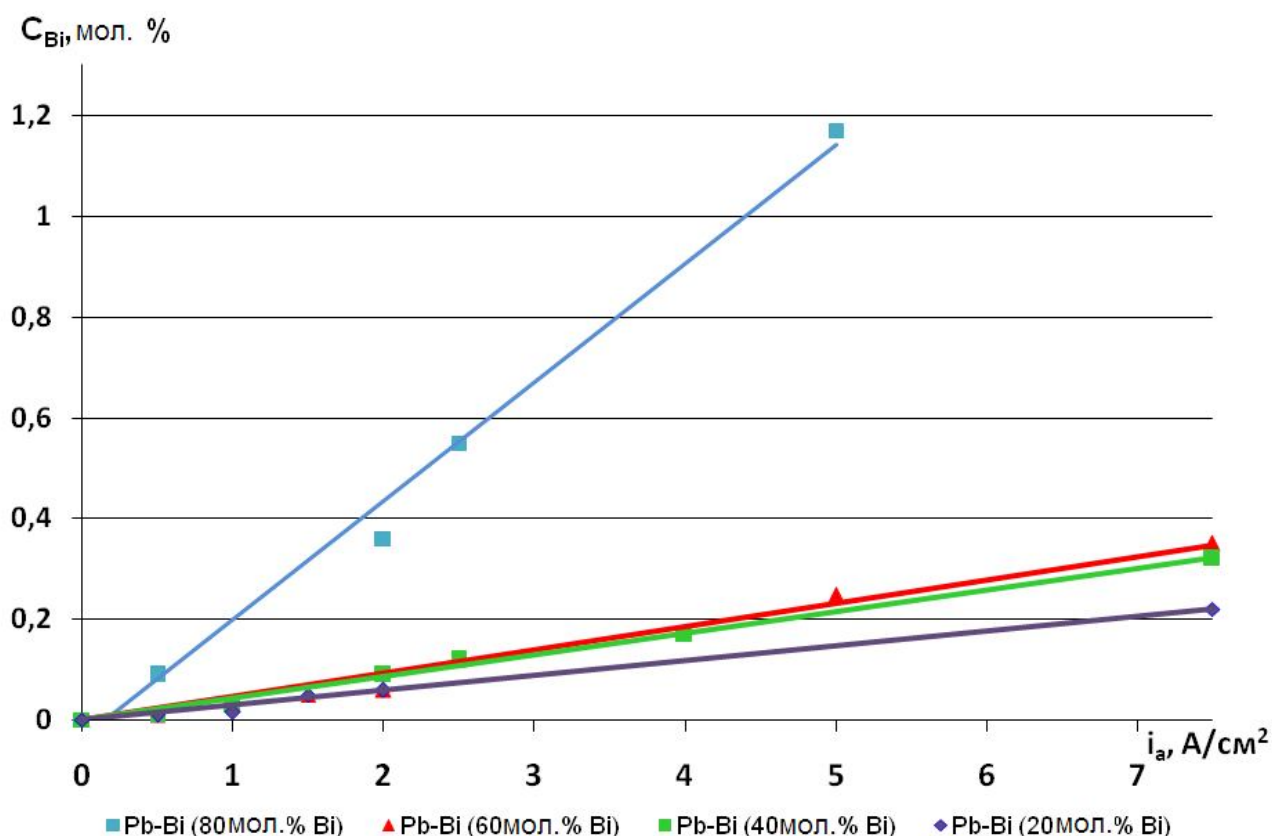


Рисунок 4 – Зависимость концентрации висмута в катодном свинце от анодной плотности тока

Одновременно с увеличением концентрации висмута в катодном металле возрастает его концентрация в электролите. Это подтверждает вышесказанное положение о диффузионном контроле процесса электролитического получения свинца из сплава Pb-Vi.

Из зависимости катодного выхода свинца по току от катодной плотности тока установлено, что в области значений катодной плотности тока от 0,2 до 1,0 А/см² выход по току близок к 100 %, в расчете на двухэлектронную электродную реакцию для сплавов с концентрацией висмута ниже 60 мол. %. Увеличение плотности тока выше 3,0 А/см² приводит к значительному уменьшению катодного выхода по току вплоть до 50 %.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что эффективное разделение сплава Pb-Vi с выходом по току близким к 100 % необходимо проводить при анодной плотности тока не более 1,0 А/см² и до накопления висмута в сплаве не более 60 мол. %.

В **пятой** главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний способа электролитического рафинирования свинцово-висмутового сплава и его аппаратное оформление, разработана конструкция и изготовлен электролизер для электролитического получения свинца в расплаве солей. Выбран конструкционный материал для изготовления монолитных изделий. Создана электрическая схема. Конструкция электролизера с электрической схемой показана на рисунке 5. Сущность новой конструкции электролизера состоит в том, что электролизер содержит два отделения для жидкометаллического анодного металла и одно отделение для катодного, расположенное между ними, с обеспечением электрического контакта через электролит. При этом катодный и анодный металлы разделены бетонными перегородками. Отличительными признаками предлагаемого электролизера являются: горизонтальное расположение жидкометаллических электродов; отсутствие пористого диэлектрика, пропитанного электролитом.

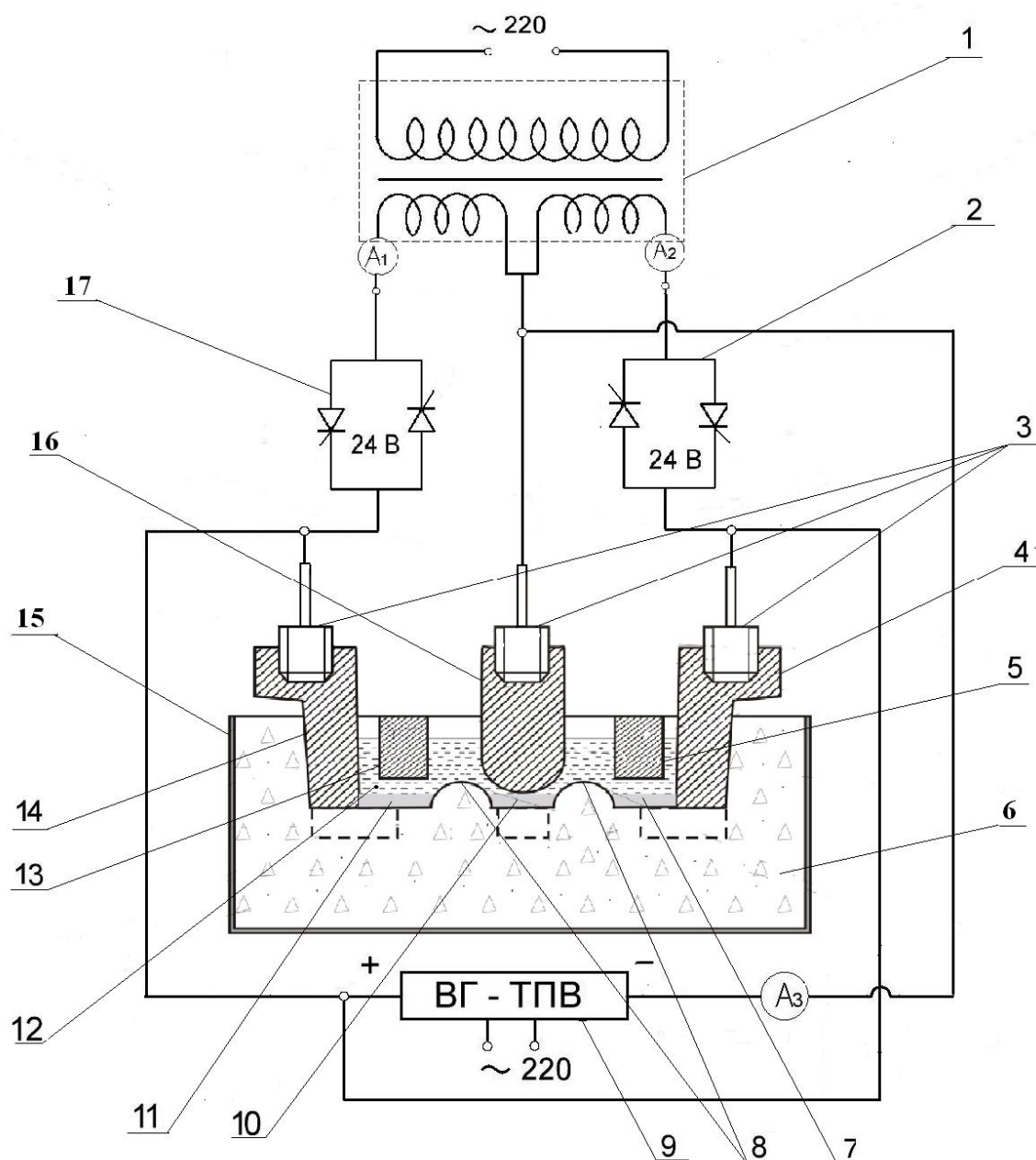


Рисунок 5 – Конструкция электролизера с электрической схемой

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| 1 - трансформатор ОСУ 100 | 8 - бетонная перегородка; |
| 2, 17 - тиристоры Т 2000; | 9 - выпрямитель; |
| 3 - ниппель; | 10 - катодный металл; |
| 4, 14 - токоподвод к аноду; | 12 - электролит; |
| 5, 13 - вспомогательный электрод; | 15 - металлический кожух; |
| 6 - корпус электролизера; | 16 - катод. |
| 7, 11 - анодный металл; | |

Использование предлагаемой конструкции электролизера в практике рафинирования черного свинца обеспечивает стабильную работу при условии отслеживания технологических параметров, таких как состав электролита, температура, уровни электролитов и жидкометаллических электродов.

Корпус электролизера выполнен в виде прямоугольной емкости из жаропрочного бетона, заключенной в металлический кожух. Нижняя часть электролизера разделена бетонными перегородками по металлу на три части – две анодных и катодную. Температурный режим обеспечивается за счет Джоулева тепла, выделяющегося при прохождении постоянного электрического тока через электролит. Подвод тока к аноду осуществляется графитовыми токоподводами.

Испытание способа электролитического рафинирования свинцово-висмутового сплава в расплаве солей проведено на электролизере с токовой нагрузкой 1кА на площадке филиала ПСЦМ ОАО «Уралэлектромедь».

Опытные испытания электролизера провели в течение 14 суток в расплаве из хлоридов калия и свинца. Ниже приведены интервалы технологических параметров, которые определили из данных по равновесным потенциалам свинцово-висмутовых сплавов, поляризационных кривых и выходу по току:

- анодная плотность тока..... от 0,4 до 0,7 А/см²;
- катодная плотность тока.....от 0,5 до 1,0 А/см²;
- концентрация висмута в анодном сплаве.....от 2 до 60 мас. %;
- токовая нагрузкаот 300 до 1000 А;
- общее напряжение на ванне.....5-8 В;
- температура процессаот 723 до 773 К.

За время испытаний было переработано 192 кг свинцово-висмутового сплава. В результате получена опытная партия катодного свинца в количестве 184 кг.

За время испытаний в процессе рафинирования произошло уменьшение массовой доли висмута в катодном металле с 0,1 % до 0,01 %. Содержание остальных примесей снижается и остается на уровне точности определения. Особо следует отметить поведение меди в катодном свинце. В начале эксперимента ее содержание снижается до 0,002 мас. % и остается постоянным.

На рисунках 6 и 7 приведены зависимости содержания металлов-примесей в анодном металле от длительности ведения процесса.

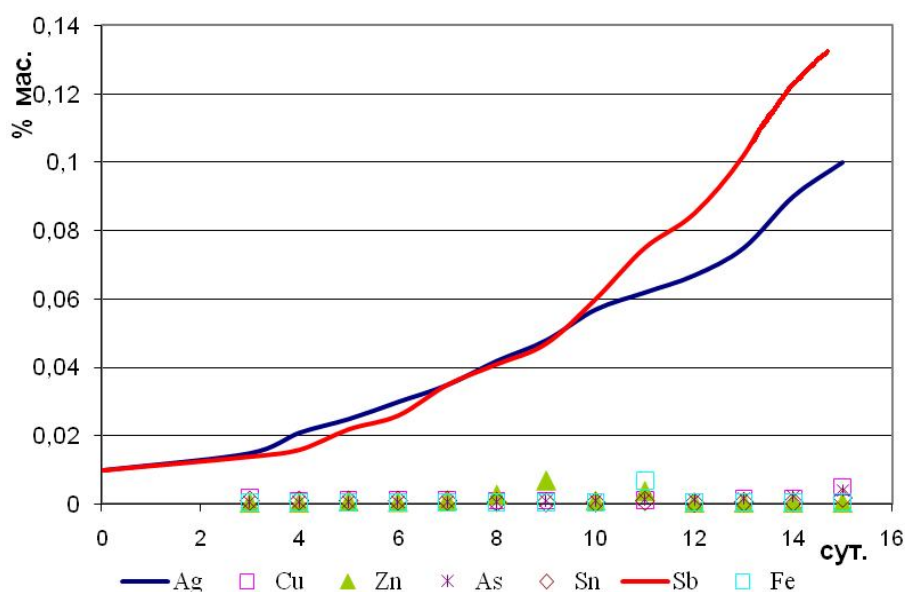


Рисунок 6 - Зависимость содержания металлов-примесей в анодном металле от длительности ведения процесса

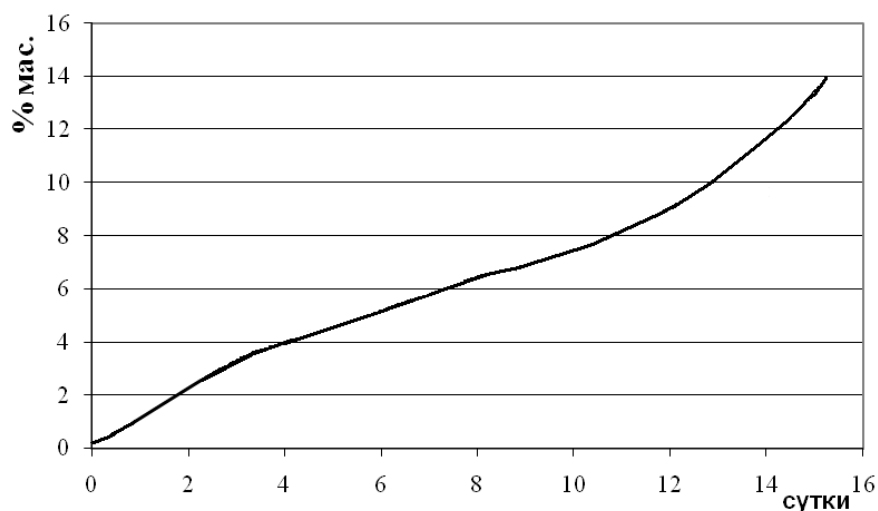


Рисунок 7 - Зависимость содержания висмута в анодном металле от длительности ведения процесса

В соответствии с рисунками 6,7 в анодном металле происходит накопление таких примесей как висмут, сурьма и серебро, другие примеси в сумме увеличиваются до 0,005 %. За время испытаний массовая доля висмута в анодном сплаве увеличилась с 1 % до 14 % (рис.7), в то время как концентрация висмута в катодном металле составляла на 3 порядка ниже, что подтверждают теоретические расчеты и лабораторные исследования.

В результате опытно-промышленных испытаний получена опытная партия свинца марки С1С по ГОСТу 3778-98. Полученные результаты могут быть использованы для масштабирования и изготовления опытного электролизера с большей мощностью. Применение предлагаемой конструкции электролизера позволяет проводить рафинирование в одну технологическую операцию и в одном аппарате получать марочный свинец и свинцово-висмутую лигатуру.

Проведена оценка экономической эффективности производства свинца марки С1 и свинцовой лигатуры из свинцово-висмутую сплава. Дополнительные капитальные вложения в производство по предлагаемому способу окупятся за 0,8 года, что подтверждает перспективность и экономическую целесообразность реализации данной технологии на предприятиях цветной металлургии, занимающихся переработкой вторичного свинецсодержащего сырья с получением марочного свинца.

Выводы

1. Методом эдс измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ в интервале температур от 723 до 873 К для широкой области составов.
2. Рассчитаны термодинамические функции для двойной металлической системы Pb-Bi. Показано, что система Pb-Bi проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с симметричным ходом термодинамических функций – экстремум наблюдается при 0,5 м.д. Pb. Систему Pb-Bi нельзя отнести к регулярному раствору, так как избыточная

энтропия вносит значимый вклад в отклонение от идеальности, а избыточная энергия Гиббса ощутимо отличается от теплоты смешения.

3. Изучено анодное растворение свинцово-висмутовых сплавов в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ при температуре 746 - 851 К в интервале плотности тока от 0,001 до 1 А/см² при содержании висмута в сплаве 18; 40; 67; 83 и 98 мол. %.

4. Обнаружено, что до определенных значений плотности тока и содержания свинца в сплаве основной токообразующей реакцией является ионизация металлического свинца, которая начинает протекать при потенциалах близких к равновесным.

5. По анализу поляризационных кривых установлено, что растворение сплавов Pb-Bi протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

6. Изучен анодный выход по току свинцово-висмутовых сплавов в зависимости от состава сплава, анодной плотности тока и температуры. Установлено, что эффективное разделение сплава Pb-Bi с выходом по току близким к 100 %, необходимо проводить при анодной плотности тока не более 1,0 А/см² и до накопления висмута в сплаве не более 60 мол. %.

7. Разработана электрическая схема, создана конструкция электролизера для электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов и выполнено его аппаратное оформление.

8. Опытные-промышленные испытания способа электролитического рафинирования свинцово-висмутовых сплавов подтвердили данные лабораторных исследований. Успешно проведены его испытания в электролизере с токовой нагрузкой до 1 кА, в ходе которых установлены технологические параметры ведения процесса. Получена опытная партия свинца марки С1 по ГОСТу 3778-98.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:*Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Ашихин В.В., Скопов Г.В., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Vi в расплаве $KCl-PbCl_2$ // Расплавы.- 2010.- № 5.- С. 34-43.
2. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Скопов Г.В., Першин П.С., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. Анодное поведение сплавов Pb-Vi в хлоридных расплавах // Расплавы.- 2010.- № 6.- С. 19-25.
3. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Ашихин В.В., Скопов Г.В., Холкина А.С., Молчанова Н.Г.. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Vi в расплаве $KCl-PbCl_2$ // Изв. Вузов. Цветная металлургия.- 2011.- № 3.- С. 3-9.
4. Архипов П.А., Кумков С.И., Халимуллина Ю.Р., Холкина А.С. Оценка активности свинца в двойных системах Pb-Sb и Pb-Vi // Расплавы.- 2012.- № 5.- С. 43-52.

Другие статьи и материалы конференций:

1. Халимуллина Ю.Р., Архипов П.А., Зайков Ю.П., Холкина А.С., Скопов Г.В. Рафинирование сплавов Pb-Vi в хлоридном расплаве // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием).- Нальчик, 13-19 сентября.- 2010.- С. 272-273.
2. Холкина А.С., Архипов П.А., Халимуллина Ю.Р., Микрюков М.Ю., Молчанова Н.Г., Москаленко Н.И., Зайков Ю.П. Влияние плотности тока и состава сплава Pb-Vi на выход по току // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького.- Екатеринбург, 20-24 апреля 2010.- С. 207-208.
3. Холкина А.С., Халимуллина Ю.Р., Архипов П.А., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Скопов Г.В. Технология электрохимического разделения сплавов Pb-Vi //

Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов. Том II. - СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010.- С. 92.

4. Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov, V. Ashikhin, G. Skopov. Anode polarization of Pb-Bi alloys in the KCl-PbCl₂ melt // Proceedings of the tenth Israel-russian bi-national Workshop 2011.- Jerusalem, 20 - 23 June.- 2011.- P.- 72-76.

5. Холкина А.С., Архипов П.А., Халимуллина Ю.Р., Десятник Я.А., Зайков Ю.П. Анодная поляризация висмута в хлоридном расплаве. Актуальные проблемы электрохимической технологии // Сборник статей международной конференции молодых ученых.- Энгельс.- 2011.- Том I.- С. 39-43.

6. Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов. Технология электролитического рафинирования висмутистого сырья в хлоридных расплавах // Сборник докладов IV Молодежной научно-практической конференции «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь».- г. Верхняя Пышма.- 2012.- С. 55- 57.

7. Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov, V. Ashikhin, G. Skopov, A. Kholkina. Electrorefining of metallic lead-containing raw materials. Proceedings of the eleventh Israel-russian bi-national workshop 2012. 9-14 July.- Chernogolovka 2012.- P. 68-75.

8. Халимуллина Ю.Р., Архипов П.А., Зайков Ю.П., Скопов Г.В. Создание новой технологии рафинирования тяжелых цветных металлов в расплавах солей // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов.- СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012.- С. 84-89.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность профессору, д.х.н. Зайкову Ю.П. за ценные замечания и практические советы, за плодотворное обсуждение результатов и неоценимую помощь на всех этапах совместной работы. Автор признателен зам. зав. лабораторией электродных процессов ИВТЭ УрО РАН Архипову П.А. и всем ее сотрудникам за благожелательную творческую атмосферу и техническую поддержку проводимых исследований.