ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ KCl–PbCl₂ С ДОБАВКАМИ ОКСИДА СВИНЦА

© 2016 г. А.Н. Ефремов, Н.П. Кулик, А.А. Катаев, А.П. Аписаров, А.А. Редькин,
А.Ю. Чуйкин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург
Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Статья поступила в редакцию 02.03.15 г., доработана 20.05.16 г., подписана в печать 23.05.16 г.

Исследовано влияние добавки PbO (до 8,1 мол.%) на физико-химические свойства расплавленной системы KCl–PbCl₂. Экспериментально определены температуры первичной кристаллизации выбранных составов электролитов. Методом измерения импеданса в ячейках с параллельными электродами получены зависимости электропроводности электролитов от температуры и содержания PbO. Методом Архимеда измерена температурная зависимость плотности эквимольного расплава KCl–PbCl₂, содержащего до 8,1 мол.% оксида свинца, и вычислены величины молярных объемов. Показано, что концентрационная зависимость молярного объема имеет экстремальный вид.

Ключевые слова: температура ликвидуса, электропроводность, плотность, молярный объем, хлоридные расплавы.

Ефремов А.Н. — мл. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20).
Тел.: (343) 362-30-66. E-mail: andrey_effremuss@mail.ru.

Кулик Н.П. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-70. E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru.

Катаев А.А. — мл. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-33-50. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Аписаров А.П. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-97. E-mail: aap@ihte.uran.ru.

Редькин А.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-31-49. E-mail: a.redkin@ihte.uran.ru.

Чуйкин А.Ю. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-35-73. E-mail: chuykin@ihte.uran.ru.

Архипов П.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-62. E-mail: arh@ihte.uran.ru.

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 374-50-89. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Для цитирования: Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А., Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквимольной смеси KCl–PbCl₂ с добавками оксида свинца // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 10–16.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-10-16.

Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Redkin A.A., Chuikin A.Yu., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P.

Electrical conductivity, density and liquidus temperature of KCl–PbCl₂ equimolar melt with addition of lead oxide

The paper studies the effect of an additive component PbO (up to 8,1 mol.%) on physical and chemical properties of the KCl–PbCl₂ molten system. The study experimentally measures temperature of primary crystallization of selected electrolyte compositions. It uses the method of impedance measuring in cells with parallel electrodes and finds dependencies of electrolyte conductivity on the temperature and PbO content. It uses Archimedean method to measure temperature dependence of the KCl–PbCl₂ equimolar melt density containing up to 8,1 mol.% of lead oxide, and calculates values of molar volumes. The paper demonstrates that concentration dependence of the molar volume is of an extreme nature.

Keywords: liquidus temperature, electrical conductivity, density, molar volume, chloride melts.

Efremov A.N. — junior researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IHTe UB RAS) (620990, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: andrey_effremuss@mail.ru.

Kulik N.P. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru.

Kataev A.A. — junior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Apisarov A.P. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: aap@ihte.uran.ru.

Redkin A.A. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: a.redkin@ihte.uran.ru.

Chuikin A.Yu. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTE UB RAS. E-mail: chuykin@ihite.uran.ru.

Arkhipov P.A. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTE UB RAS. E-mail: arh@ihite.uran.ru.

Zaikov Yu.P. — Dr. Sci. (Eng.), prof., head of Department «Technology of electrochemical productions», Ural Federal University n.a. the first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: dir@ihite.uran.ru.

Citation: Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Redkin A.A., Chuikin A.Yu., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Elektroprovodnost', plotnost' i temperatura likvidusa ekvimol'noi smesi KCl—PbCl₂ s dobavkami oksida svintsya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 10—16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-10-16.

Введение

В связи с ограниченностью сырьевых запасов первичного свинца возникает необходимость в переработке вторичного свинца. Актуальной проблемой остается разработка экологически безопасной и сравнительно недорогой технологии переработки вторичного свинцового сырья.

К настоящему времени разработаны и успешно применяются в промышленности различные технологические схемы переработки отработавших батарей, обеспечивающие высокое извлечение свинца и некоторых сопутствующих компонентов в товарную продукцию. Для получения свинца и его сплавов используют в основном пирометаллургические способы. К недостаткам рафинировочного передела относится следующее: наличие большого количества плавильных агрегатов, расход дорогостоящих флюсов, потери металла с образующимися отходами, большие трудозатраты. В качестве альтернативного способа очистки металла от примесей в ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург) разработан способ электрорафинирования черного свинца в эквимольной смеси хлоридов свинца и калия, отличиями которого являются: возможность проведения полного цикла рафинирования в одном аппарате, концентрирование примесей в анодном продукте, малый расход вспомогательных материалов и отсутствие отходов [1—6].

В процессе рафинирования в качестве электролита используется эквимольная смесь хлоридов свинца и калия с температурой ликвидуса 684 К. Сырьем (анодный продукт) могут служить аккумуляторный лом, отходы металлургической очистки черного свинца и другие техногенные отходы. При прохождении постоянного тока на аноде осуществляется растворение ионов свинца, остальные примеси остаются в анодном остатке.

В процессе электролиза со временем происходит накопление в электролите оксида свинца, поступающего в электролизер с анодным сырьем, что сказывается на свойствах расплавленного электролита и технологических параметрах элект-

ролизера. Физико-химические свойства расплавленных смесей хлоридов калия и свинца хорошо известны, но влияние на них PbO до сих пор не изучено. Оксид свинца хорошо растворим в хлориде свинца и может в значительной степени изменять показатели эвтектической смеси KCl—PbCl₂.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния оксида свинца на температуру ликвидуса, плотность и электропроводность солевой смеси KCl—PbCl₂.

Методика исследований

Приготовление электролита

Для приготовления электролита использовали соли KCl и PbCl₂ марки ЧДА. Хлориды свинца и калия переплавляли на воздухе и смешивали в мольном соотношении 1 : 1. Для очистки от кислородсодержащих примесей смесь продували хлороводородом в течение 5—6 ч. Затем проводили дополнительную очистку расплава с помощью электролиза при потенциале –0,5 В относительно хлорного электрода сравнения продолжительностью 15—18 ч. Катодом служил стеклоуглеродный тигель, материалом анода также был стеклоуглерод. Электролиз прекращали, когда ток, протекающий через электролит, уменьшался от нескольких миллиамперов до их десятых долей.

Оксид свинца марки ХЧ сушили при вакуумировании, плавили и выдерживали в атмосфере аргона в течение 3 ч при температуре 1223 К. Его растворы в эквимольном расплаве KCl—PbCl₂ готовили гомогенизацией смеси KCl—PbCl₂ с добавкой оксида свинца под атмосферой аргона в течение 2—3 ч при температуре, превышающей на 50—100 К температуру ликвидуса.

Измерение температуры ликвидуса

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов измеряли методом термографического анализа. Алундовый тигель с изучаемым составом солевой

смеси помещали в кварцевую пробирку, плотно закрытую пробкой, в которой имелось отверстие для термопары (тип К). Никелевые экраны защищали пробку от теплового излучения. Пробирку устанавливали в печь, значение температуры задавали приблизительно на 50 К выше температуры плавления. Затем ячейку охлаждали со скоростью 2–3 К/мин и определяли температуру с частотой 1 измерение в секунду. По точке перегиба на кривой охлаждения в координатах «температура—время» находили температуру ликвидуса системы. Калибровку термопары проводили по температуре плавления хлорида калия.

Измерение электропроводности

Электропроводность электролитов $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$ изучали в ячейках с параллельными вольфрамовыми электродами. Алюминовый тигель с электролитом помещали на дно кварцевой ячейки, которую плотно закрывали пробкой из вакуумной резины, имеющей отверстия для электродов и термопары. Термопара, экранированная от расплава алюминовым чехлом, погружалась непосредственно в расплав. Измерения проводили импедансметром «Zahner electric IM6E» (г. Кронах, Германия) в интервале частот переменного тока от 100 Гц до 10 кГц с амплитудой 5 мВ. Схема экспериментальной ячейки и методика измерения более подробно описаны в работе [7].

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$k = KR^{-1}, \quad (1)$$

где K — константа ячейки, см^{-1} , R — сопротивление электролита, Ом.

Измерение импеданса проводили 3 раза при каждом значении температуры. Для вычисления сопротивления электролита из значений импеданса была использована программа на базе «Visual Basic». Приложение позволяет автоматически конвертировать файлы прибора «Zahner electric IM6E» в файлы электронных таблиц, находить величину сопротивления при значении мнимой составляющей импеданса, равной нулю, и усреднять результаты серий экспериментов.

Для калибровки применяли расплавленный хлорид калия марки ЧДА. Соль предварительно сушили при температуре 673 К под вакуумом в течение 6 ч, затем подвергали перекристаллизации методом зонной плавки.

Константу ячейки с двумя параллельными

молибденовыми электродами ($K_{\text{пар}}$) определяли по справочным значениям удельной электропроводности исходного расплава $50\text{KCl—}50\text{PbCl}_2$ (мол.%) [8]:

$$K_{\text{пар}} = kR_{\text{пар}}, \quad (2)$$

где k — величина удельной электропроводности ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) электролита $50\text{KCl—}50\text{PbCl}_2$ (мол.%) из [8]; $R_{\text{пар}}$ — омическое сопротивление исследуемого электролита $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$ (Ом).

Измерение плотности

Для измерения плотности расплавов использовали наиболее простой, часто применяемый и надежный метод Архимеда, или метод гидростатического взвешивания.

Экспериментальная ячейка для измерения плотности расплавов представляла собой закрытую резиновой пробкой кварцевую пробирку, соединяющуюся герметично с помощью подвижного стеклянного шлифа с пространством электронных весов «Веста АВ-120-01С» (г. Екатеринбург). Весы были смонтированы на штанге катетометра КМ-6 (г. Смоленск), что позволяло плавно перемещать их в вертикальном направлении. Для защиты от тепловых потоков внутри пробирки были предусмотрены никелевые экраны.

Измельченный электролит загружали в тигель из стеклоглерида и помещали его в сухую чистую кварцевую пробирку. Платиновую сферу подвешивали к рычагу весов на тонкой платиновой проволоке диаметром 0,3 мм. Пробирку устанавливали в печь с массивным стальным блоком, позволяющим термостатировать рабочую зону в пределах $\pm 0,5$ К. Пространство пробирки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру.

Плавление электролита и все измерения производили в атмосфере очищенного аргона, который продували через ячейку с постоянной скоростью. Этот поток препятствовал интенсивной конденсации паров соли на тонкой нити подвеса.

После достижения в ячейке температуры примерно на 100 К выше точки плавления соли показания весов обнуляли. Медленно опускали сферу до соприкосновения с расплавом. Момент касания определяли по появлению электрического контакта между подвесами сферы и тиглем, зарегистрированного осциллографом С1-83 (г. Москва). С помощью катетометра определяли высоту уровня расплава.

Продолжали медленно погружать сферу в расплав таким образом, чтобы ее нижний край оказался на 15 мм ниже поверхности жидкой фазы. Охлаждали ячейку, записывая массу образца в зависимости от температуры. После достижения температуры, на 20–30 К превышающей температуру ликвидуса, проводили измерения плотности в режиме нагревания и повторяли весь цикл снова.

Величину плотности рассчитывали по формуле

$$\rho = \Delta m V^{-1}, \quad (3)$$

где Δm — разность массы образца над расплавом и в расплаве, кг; V — объем сферы, м^3 .

Для калибровки использовали расплавленный хлорид калия марки ЧДА. Соль предварительно сушили при температуре 673 К под вакуумом в течение 6 ч, затем подвергали перекристаллизации методом зонной плавки. Для температурной зависимости объема рабочего тела получено уравнение $V = 2,542 \cdot 10^{-7} + 4,94 \cdot 10^{-11} T [\text{м}^3]$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,985$.

Для выяснения надежности методики измерения плотность расплава хлорида свинца в интервале $T = 793\text{--}923$ К. Полученные значения плотности и ее температурный коэффициент хорошо согласуются с литературными данными [9, 10]. Расхождения не превышают 0,9 % для значений плотности и 0,3 % — для температурных коэффициентов.

Таким образом, используемая методика дает надежные результаты при измерении плотности расплава хлорида свинца при условии, что измерения проводятся в режиме охлаждения в течение не более 1,5–2,0 ч после установления температурного равновесия в ячейке. В этом случае не требуется вводить поправки на оседание соли из паровой фазы на подвеске даже для хлорида свинца, обладающего значительной упругостью пара — 10 мм рт. ст. при $T = 923$ К [11].

Результаты и их обсуждение

Температура ликвидуса расплава KCl—PbCl_2 с добавками PbO

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов изучали методом термографического анализа. Значения $T_{\text{ликв}}$ тройной системы $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$ в зависимости от концентрации PbO представлены ниже:

PbO , мол.%	0,0	1,6	4,0	8,1	12,1
$T_{\text{ликв}}$, К	682 ± 3	713 ± 3	741 ± 3	806 ± 3	859 ± 3

Полученное значение $T_{\text{ликв}} = 682$ К хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными авторами [8] ($T = 684$ К).

Видно, что с увеличением содержания PbO в эквимольной смеси хлоридов свинца и калия температура первичной кристаллизации возрастает. В частности, с ростом концентрации оксида свинца от 0 до 12,1 мол.% температура ликвидуса повышается приблизительно на 180 К.

Электропроводность системы $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$

Электропроводность электролитов $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$ изучали в ячейках с параллельными вольфрамовыми электродами. Для каждого состава электрическую проводимость измеряли при температурах выше $T_{\text{ликв}}$. Удельную электропроводность исследуемых электролитов в интервале $T = 703\text{--}873$ К рассчитывали с учетом температурной зависимости константы ячейки, составляющей $K_{\text{яч}} = 2,6 \pm 2,7 \text{ см}^{-1}$.

Сравнение данных по удельной электропроводности расплавленной смеси KCl—PbCl_2 , полученных разными авторами, приведено на рис. 1.

Полученные экспериментальные зависимости для указанной системы хорошо согласуются с литературными данными [8, 12].

Построены политемпы удельной электропроводности исследуемых расплавленных смесей $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$ в зависимости от концентрации PbO . Полученные экспериментальные данные описываются выражением

$$\ln k = A + B/T, \quad (4)$$

где k — удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; A — натуральный логарифм электропроводности

Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава KCl—PbCl_2

Таблица 1

Данные для расчета электропроводности системы $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

PbO, мол. %	T, K	A	B, K	$k, 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $T = 823 \text{ K}$
0,0	703–823	$2,5271 \pm 0,0632$	$-1872,6 \pm 46,8$	$1,286 \pm 0,032$
1,6	723–843	$2,3569 \pm 0,0589$	$-1773,1 \pm 44,3$	$1,224 \pm 0,031$
4,0	753–843	$2,5725 \pm 0,0643$	$-1988,0 \pm 49,7$	$1,170 \pm 0,029$
8,1	803–843	$2,8316 \pm 0,0708$	$-2263,9 \pm 56,6$	$1,084 \pm 0,027$

расплава при $T \rightarrow \infty$; $B = E_a/R$, K; E_a — энергия активации электропроводности, Дж/моль; $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ — универсальная газовая постоянная.

Значения удельных электропроводностей расплавленных смесей $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ при $T = 823 \text{ K}$ для расплавов с различным содержанием оксида свинца, а также значения коэффициентов A и B логарифмического уравнения (4) приведены в табл. 1. Видно, что удельная электропроводность исследуемых систем снижается с увеличением концентрации PbO.

Значение удельной электрической проводимости для эвтектического расплава KCl-PbCl_2 составляет $93,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $T = 723 \text{ K}$ и $128,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $T = 823 \text{ K}$. При введении 1,6 мол. % PbO в расплав величина k снижается до $90,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $T = 723 \text{ K}$ и $122,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $T = 823 \text{ K}$. Дальнейшее повышение концентрации PbO в расплавленной смеси до 4,0 мол. % уменьшает электропроводность на 12 % при $T = 723 \text{ K}$ по сравнению с расплавом $50\text{KCl}-50\text{PbCl}_2$ (мол. %). При введении в состав смеси 8,1 мол. % PbO при $T = 823 \text{ K}$ значение k составляет $108,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Снижение электропроводности при введении добавки оксида свинца в расплав KCl-PbCl_2 обусловлено образованием более тяжелых и, как следствие, менее подвижных оксихлоридов типа Pb_xOCl_y .

Плотность системы $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

Полученные политермы плотности эквимольной смеси хлоридов калия и свинца с добавками до 8,1 мол. % оксида свинца имеют линейный вид. Коэффициенты аппроксимирующих линейных уравнений и достоверность аппроксимации в температурном интервале 673–973 K приведены в табл. 2.

Полученная температурная зависимость плотности эквимольной смеси KCl-PbCl_2 хорошо согласуется с политермой плотности расплава KCl-PbCl_2 (1 : 1), построенной по данным [13] с учетом

концентрационной зависимости этой величины. Расхождения не превышают 0,6 %. Температурные коэффициенты совпадают в пределах 0,2 %.

При растворении 0,8 мол. % PbO в расплаве KCl-PbCl_2 величина ρ уменьшается и достигает минимума при концентрации 1,6 мол. % PbO. Дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к уплотнению расплава.

На рис. 2 представлена зависимость плотности исследованных расплавов от содержания добавки при температуре 873 K.

Рис. 2. Зависимость плотности эквимольного расплава KCl-PbCl_2 от содержания растворенного в нем оксида свинца при $T = 873 \text{ K}$

Таблица 2

Коэффициенты уравнений $\rho = a - bT$ и достоверность аппроксимации (R^2) плотности эквимольной расплавленной смеси KCl-PbCl_2 с добавками PbO

PbO, мол. %	$a, 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$	$b, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$	R^2
0,0	4,58	1,47	0,9997
0,8	4,62	1,53	0,9996
3,2	4,59	1,47	0,9850
4,8	4,62	1,47	0,9961
8,1	4,42	1,44	0,9991

Таблица 3
Температурная зависимость мольного объема
расплава KCl–PbCl₂ (1:1) с добавками PbO

PbO, мол. %	Коэффициенты уравнения $V_m = c + dT$, м ³ /моль	
	c , 10 ⁻⁵ м ³ /моль	d , 10 ⁻⁶ м ³ /(моль·К)
0,0	3,50	21,1
0,8	3,35	23,4
3,2	3,37	23,2
4,8	3,37	22,9
8,1	3,70	18,2

На основании полученных данных по плотности вычислены мольные объемы исследованных расплавов. В табл. 3 приведены коэффициенты линейных уравнений, которыми аппроксимированы их температурные зависимости.

При добавлении 1,6 мол. % PbO к эквимольной смеси KCl–PbCl₂ происходит небольшое, в пределах 2,5 %, увеличение мольного объема расплава, которое при введении следующих порций оксида свинца постепенно уменьшается. Мольный объем расплава, содержащего 5 мол. % PbO, практически равен мольному объему исходной смеси.

Из работы [14] известно, что в расплавленных смесях хлоридов свинца и калия с содержанием PbCl₂ ≤ 50 мол. % преобладают координационные полиэдры типа Pb_nCl_{3n}ⁿ⁻, где $n \leq 4$. Авторы указывают на присутствие в основном полиэдров вида PbCl₃⁻ и Pb₂Cl₆²⁻, но и не отрицают возможность образования более сложных комплексов. На основании литературных данных и результатов настоящей работы равновесие между комплексами в расплаве KCl–PbCl₂ можно описать уравнением

Тогда растворение PbO в хлоридном расплаве можно представить по следующему механизму:

Как видно из уравнения (6), при растворении PbO происходит образование более тяжелых и тугоплавких оксихлоридных комплексов. Повышение концентрации оксида свинца (II) в расплаве должно привести к увеличению температуры лик-

видуса и уменьшению величины удельной электропроводности расплава.

Введение в расплав двузарядного аниона кислорода при добавлении оксида свинца приводит к усложнению структуры расплава за счет образования кислородных мостиков между имеющимися полиэдрами, в которых один из анионов хлора замещается анионом O²⁻. Мольный объем при этом увеличивается.

Вместе с анионами кислорода в расплав поступают и катионы свинца, обладающие высоким ионным потенциалом — 16,8 нм⁻¹. Находясь во второй координационной сфере, они оказывают более сильное контрполяризующее действие на анионы, координированные вокруг центрального атома, по сравнению с катионами калия, ионный потенциал которых составляет 7,3 нм⁻¹. Конкуренция между катионами Pb²⁺ первой и второй координационных сфер приводит к экстремальному ходу кривой мольного объема при увеличении содержания оксида свинца в расплаве KCl–PbCl₂.

Выводы

1. Изучено влияние добавки PbO (до 8,1 мол. %) на температуры ликвидуса системы KCl–PbCl₂–PbO. С увеличением концентрации PbO наблюдается возрастание температуры первичной кристаллизации — с 682 К при отсутствии оксида до 806 К при введении 8,1 мол. % PbO.

2. В зависимости от концентрации PbO и температуры измерена удельная электропроводность расплавов KCl–PbCl₂–PbO, которая снижается с увеличением содержания оксида свинца (до 8,1 мол. %).

3. Впервые измерена плотность расплавленной эквимольной смеси KCl–PbCl₂ с добавками до 8,1 мол. % PbO. Полученные температурные зависимости аппроксимированы линейными уравнениями.

4. По результатам измерения плотности вычислены мольные объемы расплавленных смесей. Показано, что добавление 1,6 мол. % PbO вызывает небольшое (в пределах 2,5 %) разрыхление расплава, которое уменьшается при введении следующих порций оксида. Мольный объем расплава, содержащего 8,1 мол. % PbO, практически равен мольному объему смеси без добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ
ГК № 14.607.21.0084 (уникальный идентификатор
соглашения RFMEFI60714X0084).

Литература

1. Архипов П.А., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Тропников Д.Л. Способ электролитического получения свинца: Пат. 2487199 (РФ). 2013.
2. Архипов П.А., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Тропников Д.Л., Зайкова Г.Г. Биполярный электролизер для рафинирования черного свинца: Пат. 2415202 (РФ). 2011.
3. Ашихин В.В. Анодное рафинирование черного свинца в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
4. Зайков Ю.П., Архипов П.А., Плеханов К.А., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Молчанова Н.Г. Анодная поляризация и выход по току сплавов Pb—Sb в расплаве KCl—PbCl₂ // Расплавы. 2007. No. 6. С. 60—65.
5. Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Omel'chuk A.A., Zakharchenko N.F. Electrochemical separation of multicomponent tin-based alloys in salt melts // Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. No. 2. P. 209—213.
6. Omel'chuk A.A. Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. No. 6. P. 680—690.
7. Kryukovsky V.A., Frolov A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Khokhlov V.A., Apisarov A.P. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // Light Metals. 2006. No. 2. P. 409—413.
8. Лантратов М.Ф., Моисеева О.Ф. Электропроводность расплавленных солей. II. Система PbCl₂—KCl // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. No. 2. С. 367—373.
9. Janz J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. No. 2. P. 206—208.
10. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Metallurgizdat, 1957.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991.
12. Eastal A.J., Hodge I.M. Electrical conductance of molten lead chloride and its mixtures with potassium chloride // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. No. 4. P. 730—735.
13. Boardman N.K., Dorman F., Heymann H.E. Densities and molar volumes of molten salt mixtures // J. Phys. Colloid. Chem. 1949. Vol. 53. No. 3. P. 375—382.
14. Dracopoulos V., Kastrissios D.Th., Papatheodorou G.N. Raman spectra and structure of PbCl₂—ACl (A = K, Cs) melts // Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 619—625.
15. cheniya svintsa [A method of electrolytic production of lead]: Pat. 2487199 (RF). 2013.
16. Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Tropnikov D.L., Zaikova G.G. Bipolyarnyi elektrolizer dlya rafinirovaniya chernovogo svintsa [A bipolar electrolyzer for black lead refining]: Pat. 2415202 (RF). 2011.
17. Ashikhin V.V. Anodnoe rafinirovanie chernovogo svintsa v khlordnykh rasplavakh [Anode refining of black lead in chloride melts]: Abstract of the dissertation of Ph.D. Yekaterinburg: UGTU—UPI, 2009.
18. Zaikov Yu.P., Arkhipov P.A., Plekhanov K.A., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Molchanova N.G. Anodnaya polyarizatsiya i vykhod po toku splavov Pb—Sb v rasplave KCl—PbCl₂. Rasplavy. 2007. No. 6. P. 60—65.
19. Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Omel'chuk A.A., Zakharchenko N.F. Electrochemical separation of multicomponent tin-based alloys in salt melts. Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. No. 2. P. 209—213.
20. Omel'chuk A.A. Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes. Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. No. 6. P. 680—690.
21. Kryukovsky V.A., Frolov A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Khokhlov V.A., Apisarov A.P. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light Metals. 2006. No. 2. P. 409—413.
22. Lantratov M.F., Moiseeva O.F. Elektroprovodnost' rasplavlennykh solei. II. Sistema PbCl₂—KCl [Electrical conductivity of molten salts. II. PbCl₂—KCl system]. Zhurnal fizicheskoi khimii. 1960. Vol. 34. No. 2. P. 367—373.
23. Janz J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. No. 2. P. 206—208.
24. Belyaev A.I., Zhemchuzhina E.A., Firsanova L.A. Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh solei [Physical chemistry of molten salts]. Moscow: Metallurgizdat, 1957.
25. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii spravochnik [Brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1991.
26. Eastal A.J., Hodge I.M. Electrical conductance of molten lead chloride and its mixtures with potassium chloride. J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. No. 4. P. 730—735.
27. Boardman N.K., Dorman F., Heymann H.E. Densities and molar volumes of molten salt mixtures. J. Phys. Colloid. Chem. 1949. Vol. 53. No. 3. P. 375—382.
28. Dracopoulos V., Kastrissios D.Th., Papatheodorou G.N. Raman spectra and structure of PbCl₂—ACl (A = K, Cs) melts. Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 619—625.

References

1. Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Tropnikov D.L. Sposob elektroliticheskogo polu-