

УДК 661.852.22 : 544.421.032.4

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА СВИНЦА (II) В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ KCl–PbCl₂

© 2013 г. П.С. Першин, А.А. Катаев, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

С помощью гравиметрического метода экспериментально определены скорости растворения (W) оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ при $T = 773, 823$ и 873 К. Показано, что с повышением температуры с 773 до 873 К начальная величина W возрастает с $23,9$ до $45,6$ мг/(см²·мин) при условном коэффициенте шероховатости, равном 10 . Далее значения W для всех температур выравниваются и после 25 мин близки к нулю, что говорит о диффузионном режиме процесса в условиях естественной конвекции. Энергия активации процесса взаимодействия PbO с расплавом KCl–PbCl₂ составила $37,370 \pm 0,118$ кДж/моль. Определена предельная концентрация PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂, которая при $T = 773, 823$ и 873 К соответственно равна $9,1, 10,6$ и $13,5$ мас.%.
Ключевые слова: оксид свинца, растворение, диффузия, энергия активации, хлоридный расплав, скорость растворения.

Lead (II) oxide dissolution rates in equimolar KCl–PbCl₂ melt at $T = 773, 823$ & 873 K have been determined by gravimetric method. In temperature rising from 773 to 873 K, the initial dissolution rate is shown to increase from $23,9$ to $45,6$ mg/(cm²·min) at the conditional factor of roughness equal to 10 . Then the rate values for all temperatures are lined up and after 25 min they are close to zero, thus meaning the diffusion mode of the process at the natural convection conditions. The activation energy of PbO interaction with KCl–PbCl₂ melt is $37,370 \pm 0,118$ kJ/mol. The PbO limiting concentration in equimolar KCl–PbCl₂ melt at temperatures $773, 823$ and 873 K is $9,1; 10,6; 13,5$ wt.% respectively.
Key words: lead oxide, dissolution, diffusion, activation energy, chloride melt, dissolution rate.

В процессе электрохимического рафинирования черного свинца в расплавленном эквимольном электролите KCl–PbCl₂ в электролизную ванну вместе с сырьем поступает оксид свинца (II), который вступает во взаимодействие с электролитом, в результате чего образуются сложные оксидно-хлоридные комплексы. Последние, в свою очередь, существенно влияют на физико-химические свойства электролита и, как следствие, изменяют параметры электролиза. Более того, являясь проводником электрического тока, PbO может разряжаться из оксидно-хлоридного комплекса и совместно с металлическим свинцом осаждаться на катоде. Для оптимизации параметров электролиза оксидно-хлоридных расплавов необходимы сведения о растворимости PbO и скорости его растворения в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂.

Ранее авторы [1] провели эксперименты по электролизу расплавов PbCl₂–NaCl–PbO и PbCl₂–KCl–

PbO. Их целью было растворить в смеси хлорида свинца и хлорида щелочного металла оксид свинца (II) для последующего электролиза оксидно-хлоридного расплава. Однако положительные результаты не были получены, и на этом основании сделан вывод, что указанные смеси хлорида свинца с хлоридами щелочных металлов не подходят в качестве растворителя PbO.

Цель настоящей работы — определение скорости растворения PbO в эквимольной смеси KCl–PbCl₂ в зависимости от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили на гравиметрической установке УТГМ-1, предназначенной для измерения массы образцов в газовой атмосфере или жидкостях и сконструированной на базе аналитических весов Mettler AT-20 Fact [2, 3].

Першин П.С. – мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 22). Тел.: (343) 362-34-97. E-mail: paffka19@yandex.ru.

Катаев А.А. – инженер той же лаборатории. Тел.: (343) 362-33-50. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Шуров Н.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-47. E-mail: nik.schurov2012@yandex.ru.

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

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., директор ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 374-50-89. E-mail: dir@ihite.uran.ru.

Схема установки и экспериментальной ячейки представлена на рис. 1. Для исключения влияния вибрации на стабильность показания весов вся конструкция размещена на массивной стальной стойке, установленной на амортизаторах.

В кварцевую пробирку 2 поместили стеклоуглеродный (СУ) тигель 6 с солью $KCl-PbCl_2$. Плавленный образец оксида свинца 8, находящийся в корзине из платиновой проволоки, подвесили к коромыслу весов с помощью подвески из тонкой ($\varnothing 0,2$ мм) платиновой проволоки 5, закрепленной на алуноводной трубке 4. Пространство пробирки и весов соединили через шлюз 1 и герметизировали соединение с помощью металлических хомутов. Подъемником 10 приподняли печь относительно весов на такую высоту, чтобы тигель с оксидом свинца находился над СУ-тиглем на расстоянии 5–10 мм. Ячейку закрыли фторопластовой крышкой с отверстиями для шлюза и термопары 7, вакуумировали и заполнили аргоном, пропущенным через систему осушки и очистки газа. Затем ее постепенно нагрели до заданной температуры, контролируемой с помощью Pt-(Pt-Rh)-термопары. Когда соль $KCl-PbCl_2$ бы-

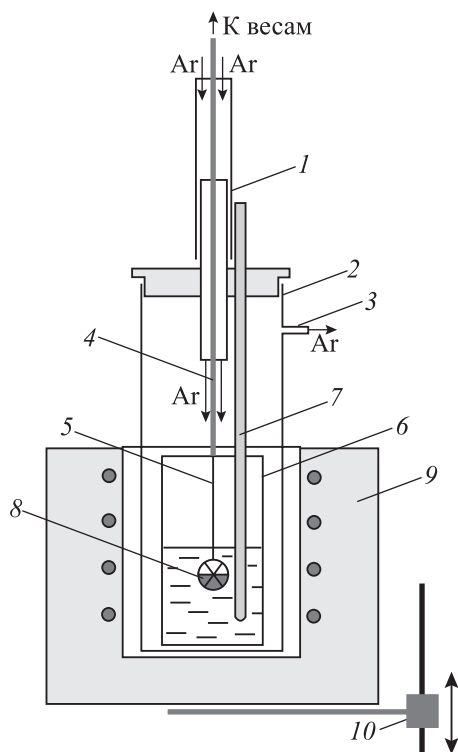


Рис. 1. Схема установки и экспериментальной ячейки
1 – шлюз, 2 – кварцевая герметичная пробирка, 3 – патрубок для выхода газа, 4 – алуноводная трубка, 5 – Pt-проволока, 6 – стеклоуглеродный тигель, 7 – чехол термопары, 8 – образец PbO в платиновой корзине, 9 – печь, 10 – подъемник

ла полностью расплавлена, печь поднимали подъемным механизмом таким образом, чтобы верхний край образца находился ниже зеркала расплава не менее чем на 10 мм, но алуноводная трубка 4 его не касалась. По достижении нужной глубины погружения образца начали автоматическую регистрацию показаний весов на персональном компьютере, которые регистрировали с интервалом времени от 6 с до 5 мин. После выдержки образца в рабочей зоне регистрацию показаний весов остановили и печь опустили на такое расстояние, чтобы образец находился над расплавом.

Для приготовления электролита использовали хлорид калия марки ХЧ, который сушили под вакуумом при $T = 673$ К и переплавляли в атмосфере аргона. Хлорид свинца марки ЧДА сушили при $T = 473$ К и дополнительно очищали зонной плавкой. Затем соли KCl и $PbCl_2$ смешали в эквимольном соотношении, переплавили и провели очистной электролиз. Для каждого опыта использовали 120 г приготовленной соли. Оксид свинца марки ОСЧ сушили в форвакууме при $T = 473$ К, затем переплавили в алуновом тигле с внутренним диаметром 20 мм. После охлаждения тигель осторожно раскололи и получили образец в форме полусферы массой 18–19 г. Все соли и образцы PbO хранили в закрытом эксикаторе с поглотителем влаги – безводным гранулированным $CaCl_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость убыли массы (m) образца PbO во времени.

Дальнейшие расчеты проводили в программном пакете Microsoft Office Excel. Истинную массу оксида свинца (т.е. массу образца с учетом выталкивающей Архимедовой силы) определяли по уравнению

$$m_{PbO}(\tau_i) = m_{PbO(в\text{ес})}(\tau_i) - m_{Pt} + F_{Арх}(\tau_i), \quad (1)$$

где $m_{PbO}(\tau_i)$ – истинная масса образца в момент времени τ_i , г; $m_{PbO(в\text{ес})}(\tau_i)$ – масса образца на весах в момент времени τ_i , г; m_{Pt} – масса платиновой корзины, г; $F_{Арх}(\tau_i)$ – выталкивающая сила Архимеда в момент времени τ_i , г, которую определили по выражению

$$F_{Арх} = (V_{PbO}(\tau_i) + V_{Pt})\rho_{эл}(\tau_i), \quad (2)$$

где $V_{PbO}(\tau_i)$ – объем образца PbO в момент времени τ_i , $см^3$; V_{Pt} – объем платиновой корзины, $см^3$;

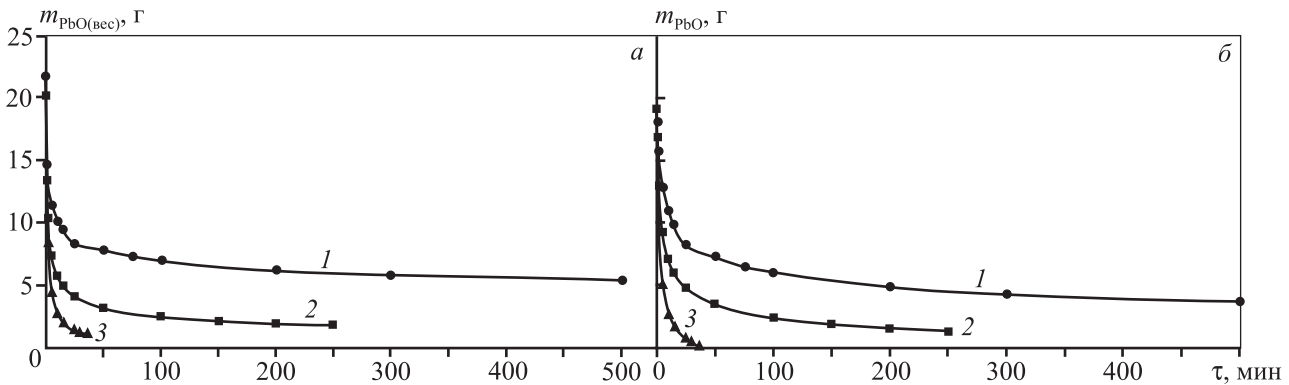


Рис. 2. Зависимость убыли массы образца PbO без учета (а) и с учетом (б) выталкивающей силы Архимеда от времени при $T = 773$ (1), 823 (2) и 873 К (3)

$\rho_{эл}(\tau_i)$ — плотность расплава электролита $KCl-PbCl_2-PbO$ в момент времени $\tau_i, г/см^3$.

В условиях эксперимента значения m_{Pt} и V_{Pt} принимали как постоянные величины. Объем образца равен

$$V_{PbO}(\tau_i) = m_{PbO}(\tau_i) / \rho_{PbO}, \quad (3)$$

где $\rho_{PbO} = 9,627 г/см^3$ — плотность оксида свинца (II) [4].

Плотность электролита $\rho_{эл}(\tau_i)$ определяли по данным работы [5].

На рис. 2, б представлена зависимость убыли массы образца PbO с учетом выталкивающей силы Архимеда от времени при $T = 773, 823$ и 873 К, а на рис. 3 — зависимость убыли истинной массы PbO во времени, обработанная в логарифмических координатах $\ln m - \ln t$. Аналитические зависимости изменения массы PbO во времени, обработанные методом наименьших квадратов, приведены ниже:

T, K	773	823	873
$m_{PbO}, г$	$18,320\tau^{-0,291} \pm 0,011$	$19,068\tau^{-0,463} \pm 0,017$	$20,106\tau^{-0,699} \pm 0,008$

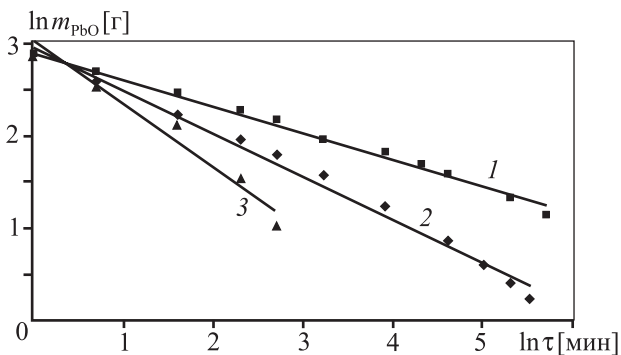


Рис. 3. Зависимость $\ln m - \ln t$ для $T = 773$ (1), 823 (2) и 873 К (3)
 1 — $\ln m_{PbO} = -0,291 \ln \tau + 2,908$; 2 — $\ln m_{PbO} = -0,463 \ln \tau + 2,948$;
 3 — $\ln m_{PbO} = -0,669 \ln \tau + 3,001$

Площадь образца PbO рассчитывали следующим образом. Изначально он имел форму полусферы (рис. 4). Площадь поверхности образца (S_{PbO}) и его масса — величины взаимосвязанные, что иллюстрирует рис. 5. Предполагая, что в процессе растворения образец меняет форму от полусферы в шар, получили результирующую зависимость

$$S_{PbO} = 1,07m^{0,724}. \quad (4)$$

Для расчета истинной поверхности образца PbO необходимо величину его геометрической поверх-

Рис. 4. Фотография образца PbO после опыта

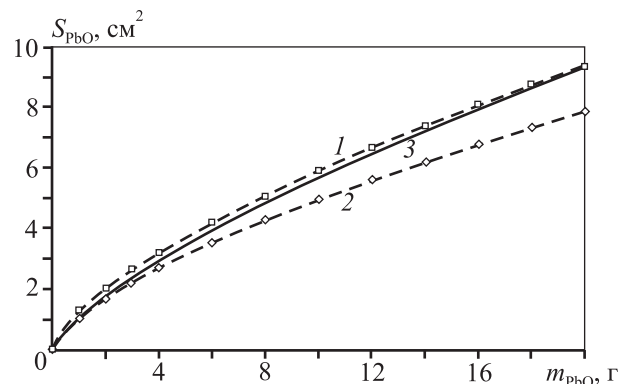


Рис. 5. Зависимость площади поверхности образца PbO в форме полусферы (1) и шара (2) от массы
 Кр. 3 — результирующая зависимость $S = 1,07m^{0,724}$

ности умножить на коэффициент шероховатости. Например, по данным [6] для шлифованной поверхности стали коэффициент шероховатости равен 3—5, а для более грубых поверхностей он может изменяться от 10 до 20 и более.

На микрофотографии поперечного сечения образца PbO (рис. 6) видно, что он пористый и поэтому обладает очень развитой удельной поверхностью. Путем низкотемпературной адсорбции газа (метод Брунауэра—Эммета—Теллера) [7, 8] определили ее величину, значение которой составило 0,23 м²/г.

В процессе растворения образец оксида свинца пропитывается хлоридным расплавом на глубину не более 1 мм и, следовательно, вступает в химическую реакцию не по всему объему, а по поверхностному слою (рис. 7).

Хлоридный расплав, попадая в поры на поверхности PbO, образует в них вязкий, насыщенный

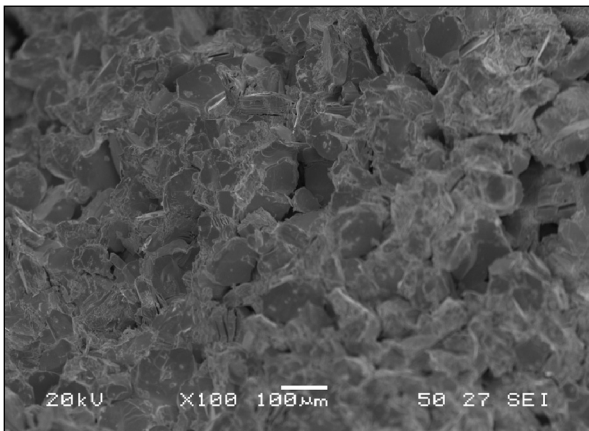


Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения центральной части образца PbO

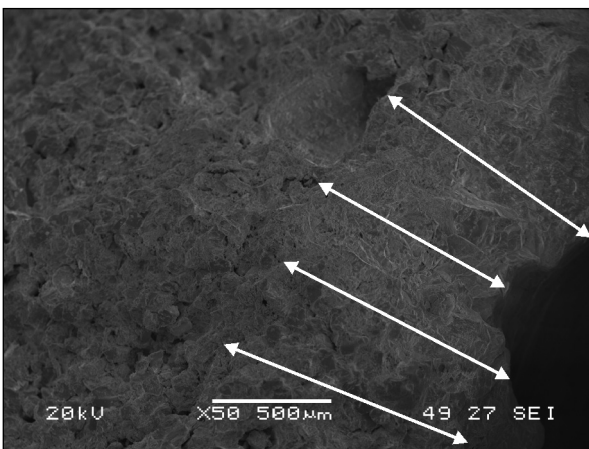


Рис. 7. Микрофотография поперечного сечения образца PbO на границе слоя, пропитанного хлоридным расплавом (указан стрелками)

раствор KCl—PbCl₂—PbO. Отвод продукта реакции из пор затруднен, поскольку в условиях естественной конвекции диффузионные потоки в них намного слабее потоков, отводящих продукт реакции от поверхности образца PbO в объеме расплава KCl—PbCl₂. Таким образом, площадью пор, находящихся на поверхности оксида свинца, в расчетах можно пренебречь, и, учитывая макроскопическую неровность поверхности образца, мы приняли минимальный коэффициент шероховатости для нешлифованных поверхностей равным 10.

Частная производная функции $\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)$ по времени ($\partial\tau$) есть скорость растворения, т.е. убыль массы PbO с единицы поверхности в единицу времени:

$$W = \frac{\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)}{\partial\tau} \quad (5)$$

На рис. 8 приведены данные ее расчета в логарифмических координатах $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] - \ln(\partial\tau)$. Обратным логарифмированием были получены выражения для скорости растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве KCl—PbCl₂ при исследуемых температурах:

T, К	773	823	873
W, мг/(см ² ·мин)	0,239τ ^{-1,081}	0,375τ ^{-1,112}	0,465τ ^{-1,168}

По этим данным были найдены зависимости W(τ) с учетом принятого коэффициента шероховатости, представленные на рис. 9. Видно, что после 20 мин значения W при всех трех температурах становятся равными, а при 25 мин — близкими к нулю. Эти факты свидетельствуют о том, что скорость растворения лимитируется отводом продуктов растворения от поверхности PbO в солевой расплав

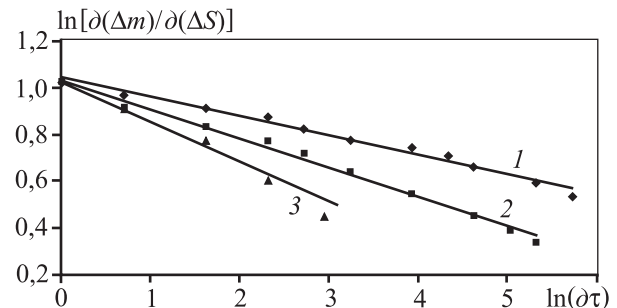


Рис. 8. Зависимость $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] - \ln(\partial\tau)$ при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

1 — $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] = -0,081\ln(\tau) + 1,081$
 2 — $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] = -0,122\ln(\tau) + 1,024$
 3 — $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] = -0,168\ln(\tau) + 1,018$

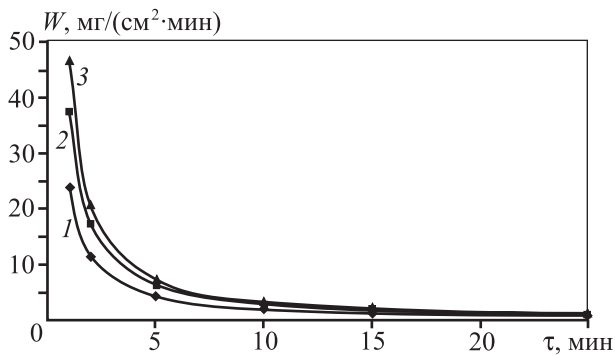


Рис. 9. Скорость растворения PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ во времени при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

KCl–PbCl₂ и уменьшается по мере насыщения его оксидом PbO.

Определенные константы скорости $K_W = 0,239, 0,375$ и $0,465$ для $T = 773, 823$ и 873 К соответственно были использованы для расчета энергии активации (E_a) химической реакции растворения PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ по уравнению Аррениуса [9]:

$$E_a = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{W_2}}{K_{W_1}}. \quad (6)$$

Рассчитанное среднее значение E_a составило $37,370 \pm 0,118$ кДж/моль. Для подтверждения полученных результатов оценки энергии активации был применен графический метод (рис. 10) [10], согласно которому $E_a = 37,388$ кДж/моль. Видно, что они хорошо согласуются.

Константа скорости (K_W) увеличивается с повышением температуры, соответственно, растет и скорость растворения PbO в KCl–PbCl₂, что подтверждает рис. 9.

Энергия активации не зависит от температуры, и ее значение ($E_a \sim 37$ кДж/моль) говорит о невысоком энергетическом барьере для реакции растворения, т.е. взаимодействие PbO с эквимольным расплавом KCl–PbCl₂ происходит достаточно интенсивно.

Из данных рис. 2, б и 9 видно, что после 25 мин выдержки образца PbO достигнута величина его предельной растворимости в хлоридном расплаве в условиях естественной конвекции. На рис. 11 представлена зависимость увеличения концентрации PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ во времени. Значения растворимости 9,1, 10,6 и 13,5 мас.% для $T = 773, 823$ и 873 К соответственно согласуются с результатами работы [11], в которой авторы определили, что температура ликвидуса системы KCl–

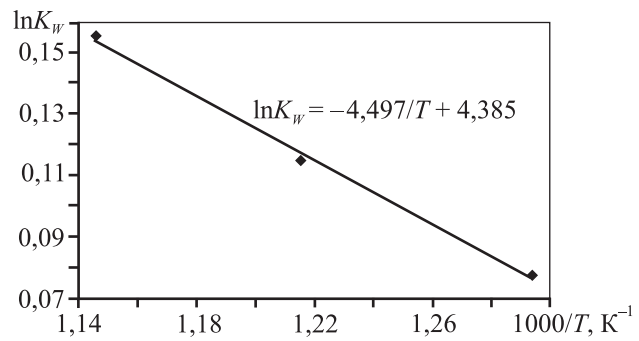


Рис. 10. Зависимость $\ln K_W - 1000/T$ (графический метод расчета энергии активации)

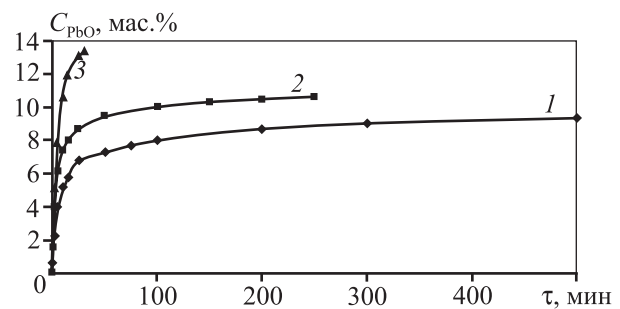


Рис. 11. Увеличение концентрации PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ во времени при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

PbCl₂–PbO с повышением концентрации PbO от 0 до 15 мас.% увеличилась приблизительно с 682 К до 859 К.

ВЫВОДЫ

1. Гравиметрическим методом определена скорость растворения оксида свинца PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂ при $T = 773, 823$ и 873 К. Показано, что с увеличением температуры на 100 К скорость растворения возрастает почти вдвое с 23,9 до 45,6 мг/(см²·мин) при условном коэффициенте шероховатости, равном 10.

2. Рассчитана энергия активации процесса химического взаимодействия PbO с KCl–PbCl₂. Ее значение составило ~ 37 кДж/моль, что говорит об интенсивном взаимодействии оксида свинца с расплавом.

3. По полученным результатам оценена растворимость PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl₂. При температурах 773, 823 и 873 К значения предельных концентраций PbO равны 9,1, 10,6 и 13,5 мас.% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки Российской Федерации
по государственному контракту № 16.525.12.5005.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский, Ю.К., Панченко И.Д., Марков Б.Ф. // Укр. хим. журн. 1956. Т. 22, № 5. С. 574.
2. Чуйкин А.Ю., Зайков Ю.П., Бекетов А.Р. // Изв. вузов. Цв. металлургия. № 6. 2008. С. 12.
3. Bataev S., Zaikov Yu.P., Lokhmotko Yu.A. et al. // Rus. J. Non-Ferrous Metals 2010. Vol. 51, № 4. P. 296.
4. Garnier P., Morean J., Gavarrì J.R. // Mater. Res. Bull. 1990. Vol. 25. P. 979.
5. Redkin A.A., Efremov A.N., Apisarov A.P. et al. // Summ. 2 of the 19-th Intern. Congr. of chemical and process engineering CHISA (Prague, 28 aug.—1 sept. 2010). Prague: Process Eng. Publ., P. 704.
6. Фиалков Ю.Я. // Применение изотопов в химии и химической промышленности. Киев: Техніка. 1975.
7. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60, № 2. P. 309.
8. Поротникова Н.М., Ананьев М.В., Курумчин Э.Х. // Тр. Всерос. конф. «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». (Екатеринбург, 24—27 нояб. 2009 г.). Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, С. 456.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. // Физическая химия: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1988.
10. Браун Т., Лемей Г.Ю. // Химия — в центре наук. М.: Мир, 1983. Ч. 2.
11. Ефремов А.Н., Аписаров А.П., Архипов П.А., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2010. № 1. С. 29.

УДК 669.73 : 536.423.1

ИСПАРЕНИЕ КАДМИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПРИМЕСЕЙ

© 2013 г. В.Н. Володин, В.Е. Храпунов, Н.М. Бурабаева,
Г.С. Рузахунова, И.А. Марки

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащении» (ЦНЗМО), г. Алматы, Респ. Казахстан

Методом непрерывного взвешивания определены степень (α) и скорость испарения (V) кадмия из бинарных сплавов с никелем, медью и серебром (по 2 мас.%) при температурах 400–500 °С и давлениях 13–2660 Па с переходом линии ликвидуса из области жидких растворов в область кристаллизации примеси в изотермических условиях. Кривые изменения α и V во времени характерны для процессов накопления примесей в остатке и нарастания влияния диффузионного фактора подвода к поверхности испарения более летучего компонента – кадмия. При переходе системой линии ликвидуса на кривых $V(\tau)$ отмечен характерный излом с понижением величины V , обусловленный сменой механизма процесса испарения. Скорость испарения Cd в двухфазной области сосуществования интерметаллидов кадмия и жидких растворов на его основе сопоставима с таковой из гомогенного сплава и приемлема в технологическом процессе.

Ключевые слова: кадмий, никель, сплав, давление пара, скорость испарения, кристаллизация, дистилляция, рафинирование.

The continuous weighing technique has been used for determination of cadmium evaporation degree (α) and rate (V) from binary alloys with nickel, copper and silver (2 wt.% each) at the temperature of 400–500 °C and the pressure of 13–2660 Pa with liquidus line transition from the liquid solution range to the impurity crystallization range under the isothermal conditions.

Володин В.Н. – докт. физ.-мат. наук, докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ЦНЗМО (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: volodin@inp.kz.

Храпунов В.Е. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. ЦНЗМО. E-mail: imarki@mail.ru.

Бурабаева Н.М. – канд. техн. наук, инженер I кат. ЦНЗМО. E-mail: Nuri_eng@mail.ru.

Рузахунова Г.С. – канд. техн. наук, вед. инженер ЦНЗМО. E-mail: galiya_suleymen@mail.ru.

Марки И.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ЦНЗМО. E-mail: imarki@mail.ru.