

УДК 661.852.22 : 544.421.032.4

## СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА СВИНЦА (II) В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ KCl–PbCl<sub>2</sub>

© 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–PbCl<sub>2</sub> 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/(см<sup>2</sup>·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–PbCl<sub>2</sub> составила  $37,370 \pm 0,118$  кДж/моль. Определена предельная концентрация PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>, 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–PbCl<sub>2</sub> 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/(cm<sup>2</sup>·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–PbCl<sub>2</sub> melt is  $37,370 \pm 0,118$  kJ/mol. The PbO limiting concentration in equimolar KCl–PbCl<sub>2</sub> 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–PbCl<sub>2</sub> 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 осажаться на катоде. Для оптимизации параметров электролиза оксидно-хлоридных расплавов необходимы сведения о растворимости PbO и скорости его растворения в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>.

Ранее авторы [1] провели эксперименты по электролизу расплавов PbCl<sub>2</sub>–NaCl–PbO и PbCl<sub>2</sub>–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–PbCl<sub>2</sub> 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.

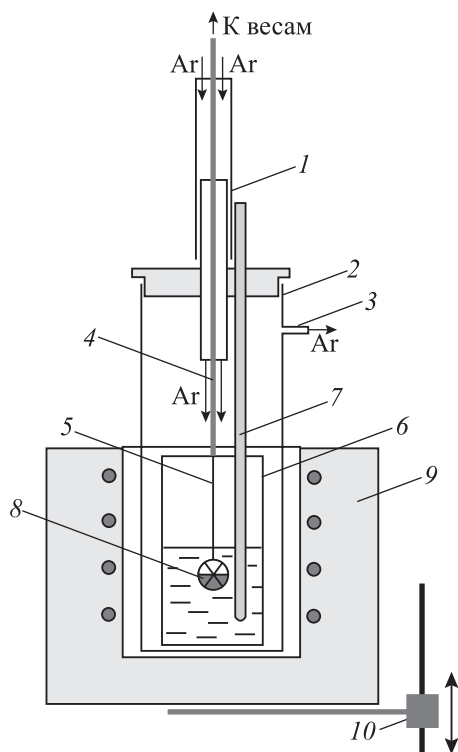
**Шуров Н.И.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-47. E-mail: nik.schurov2012@yandex.ru.

**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 алундовой 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 – патрубков для выхода газа, 4 – алундовая 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 алундовая 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 алундовом 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  $\tau_i$ , г;  $m_{PbO(в\text{ес})}(\tau_i)$  – масса образца на весах в момент времени  $\tau_i$ , г;  $m_{Pt}$  – масса платиновой корзины, г;  $F_{Арх}(\tau_i)$  – выталкивающая сила Архимеда в момент времени  $\tau_i$ , 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  $\tau_i$ , см<sup>3</sup>;  $V_{Pt}$  – объем платиновой корзины, см<sup>3</sup>;

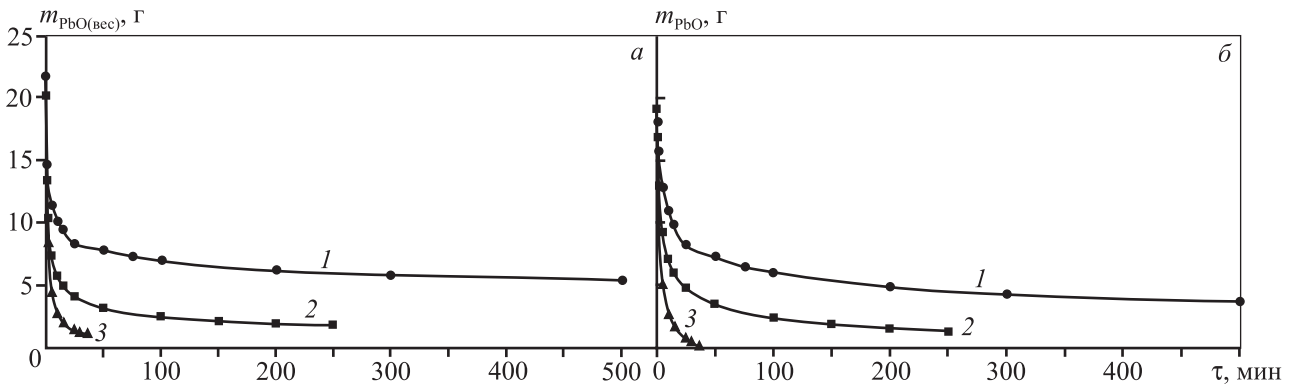


Рис. 2. Зависимость убыли массы образца PbO без учета (а) и с учетом (б) выталкивающей силы Архимеда от времени при  $T = 773$  (1), 823 (2) и 873 К (3)

$\rho_{эл}(\tau_i)$  — 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
$m_{PbO}, г$	$18,320\tau^{-0,291} \pm 0,011$	$19,068\tau^{-0,463} \pm 0,017$	$20,106\tau^{-0,699} \pm 0,008$

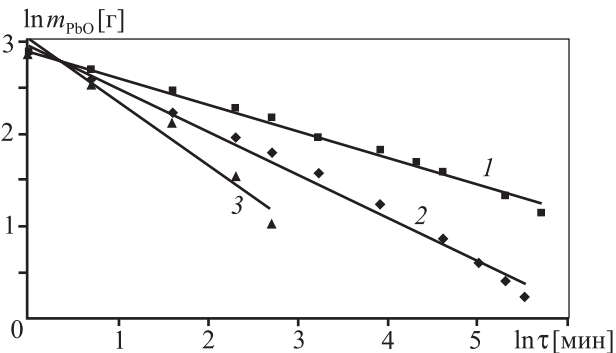


Рис. 3. Зависимость  $\ln m - \ln t$  для  $T = 773$  (1), 823 (2) и 873 К (3)  
 1 —  $\ln m_{PbO} = -0,291 \ln \tau + 2,908$ ; 2 —  $\ln m_{PbO} = -0,463 \ln \tau + 2,948$ ;  
 3 —  $\ln m_{PbO} = -0,669 \ln \tau + 3,001$

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

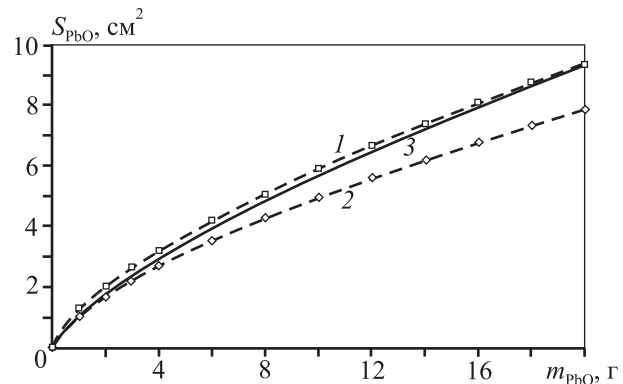
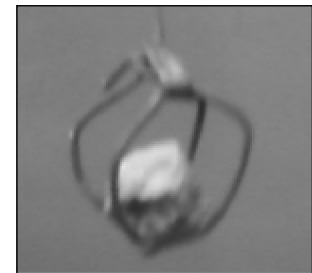


Рис. 5. Зависимость площади поверхности образца PbO в форме полусферы (1) и шара (2) от массы  
 Кр. 3 — результирующая зависимость  $S = 1,07m^{0,724}$

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 м<sup>2</sup>/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

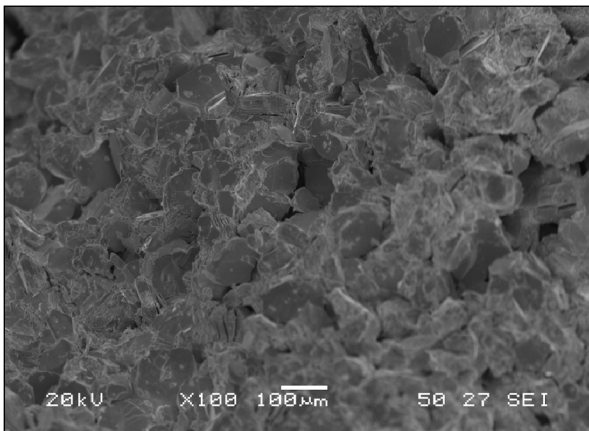


Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения центральной части образца PbO

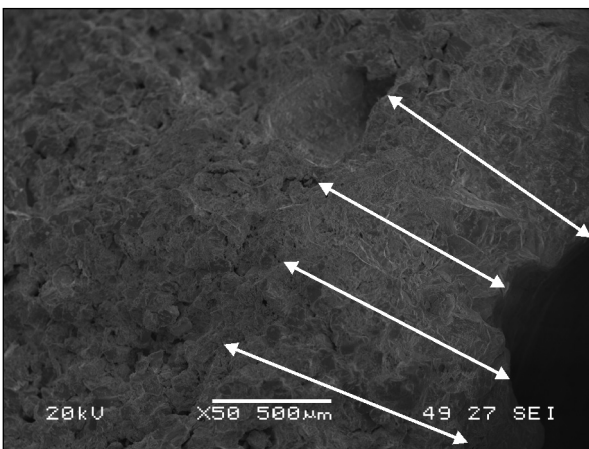


Рис. 7. Микрофотография поперечного сечения образца PbO на границе слоя, пропитанного хлоридным расплавом (указан стрелками)

раствор KCl—PbCl<sub>2</sub>—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—PbCl<sub>2</sub>. 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—PbCl<sub>2</sub> при исследуемых температурах:

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

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

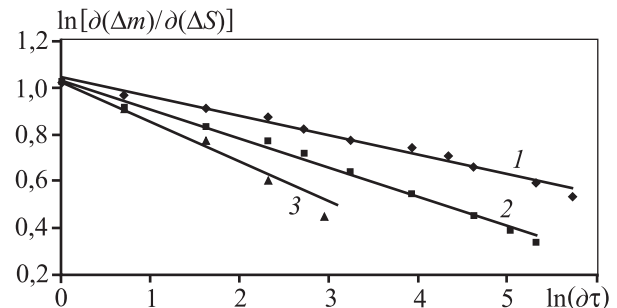


Рис. 8. Зависимость  $\ln[\partial(\Delta m)/\partial(\Delta S)] - \ln(\partial\tau)$  при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

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

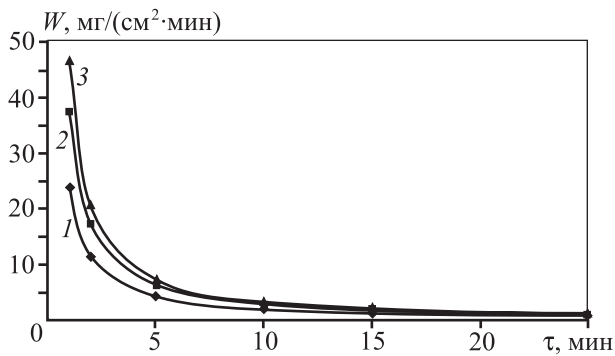


Рис. 9. Скорость растворения PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> во времени при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

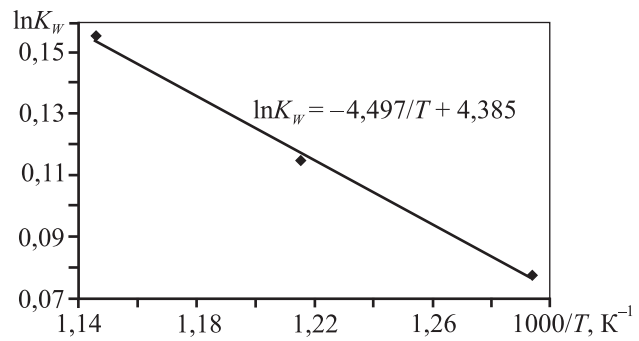


Рис. 10. Зависимость  $\ln K_w - 1000/T$  (графический метод расчета энергии активации)

KCl–PbCl<sub>2</sub> 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–PbCl<sub>2</sub> по уравнению Аррениуса [9]:

$$E_a = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{w2}}{K_{w1}}. \quad (6)$$

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–PbCl<sub>2</sub>, 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–PbCl<sub>2</sub> 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–PbCl<sub>2</sub> 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–

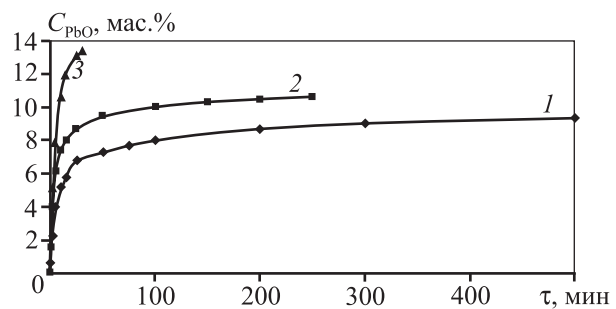


Рис. 11. Увеличение концентрации PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> во времени при T = 773 (1), 823 (2) и 873 К (3)

PbCl<sub>2</sub>–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–PbCl<sub>2</sub> 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/(см<sup>2</sup>·мин) при условном коэффициенте шероховатости, равном 10.

2. Рассчитана энергия активации процесса химического взаимодействия PbO с KCl–PbCl<sub>2</sub>. Ее значение составило  $\sim 37$  кДж/моль, что говорит об интенсивном взаимодействии оксида свинца с расплавом.

3. По полученным результатам оценена растворимость PbO в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>. 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 ( $\alpha$ ) 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  $\alpha$  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 ( $\alpha$ ) 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.