

На правах рукописи



ХОЛКИНА Анна Сергеевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СПЛАВОВ Pb-Sb-Bi
В СМЕСИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И СВИНЦА**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2018

Работа выполнена на кафедре Технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии электрохимических производств ХТИ ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**,
доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-балкарского государственного университета имени Х.М. Бербекова

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов
Института химии твердого тела УрО РАН

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «07» февраля 2018 года в 13⁰⁰ 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, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihite.uran.ru/?page_id=9211

Автореферат диссертации разослан «__» декабря 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Отходы, содержащие цветные металлы, представляют большой интерес в качестве вторичного сырья для получения чистых металлов. Аккумуляторный лом и отходы кабельной промышленности в основном состоят из свинца и сурьмы. Производственные отходы предприятий цветной металлургии – это черновой свинец, получаемый после восстановительной плавки промышленных пылей, кеков и шламов, в большинстве содержит свинец, висмут, сурьму и драгоценные металлы. Переработка производственных отходов, оборотных компонентов и шламовых продуктов решит проблему загрязнения окружающей среды. Традиционно реализуются два способа переработки - это пирометаллургическое рафинирование и электролиз в водных электролитах. Пирометаллургическое рафинирование основано на очистке свинца от каждой примеси в отдельном котле с применением химических реагентов. Это весьма энергозатратно и экологически небезопасно. Недостатки электролитического рафинирования в водных электролитах заключаются в возможности пассивации анода металлами-примесями и низкой производительностью процесса.

С увеличением образования отходов цветной металлургии и проблемой их утилизации актуальным является разработка комплексной переработки вторичного сырья, при которой попутные металлы извлекаются в товарные продукты. Все это предопределяет интерес к электрохимической технологии разделения сплавов Pb-Sb-Bi с использованием хлоридных расплавов.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению процессов, протекающих при электрохимическом разделении сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах. Для этого были произведены измерения равновесных потенциалов тройной жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве, рассчитаны термодинамические функции сплава Pb-Sb-Bi, определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца, изучены процессы электрорастворения тройных сплавов Pb-Sb-Bi, а также проведены лабораторные испытания способа разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах с использованием пористой керамической диафрагмы.

Степень разработанности темы исследования

В ИВТЭ был предложен, научно обоснован и опробован способ электролитического получения свинца из свинцово-сурьмяных и свинцово-висмутовых сплавов. Проведены опытно-промышленные испытания в электролизерах оригинальной конструкции на силу тока до 1000 А. В результате испытаний были получены партии свинца марок С1 и С1С по ГОСТ 3778-98.

Для создания комплексной переработки вторичного свинецсодержащего сырья необходимо иметь данные по термодинамике и кинетике электродных процессов, протекающих в системах более сложного состава для этого необходимо провести цикл исследований, связанных с электрохимическим поведением в расплавленных солях сплавов Pb-Bi-Sb и определить их взаимное влияние на параметры процессов предлагаемого способа электрохимического разделения, и качество получаемого металла и сплавов.

Цель работы

Создание научных основ электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с использованием пористой керамической диафрагмы с целью получения марочного свинца и его сплавов с сурьмой и висмутом.

Задачи исследования:

- определить влияние состава сплава Pb-Sb-Bi и температуры на равновесные потенциалы тройной системы в смеси хлоридов свинца и калия;
- рассчитать интегральные и парциальные термодинамические характеристики системы Pb-Sb-Bi;
- измерить равновесные потенциалы сурьмы и висмута относительно хлорного электрода сравнения в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца;
- оценить коэффициенты разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом по термодинамическим данным;
- исследовать закономерность изменения анодной поляризации тройной металлической системы Pb-Sb-Bi в зависимости от состава сплава;
- установить оптимальные технологические параметры электрохимического процесса разделения тройного сплава с использованием пористой керамической диафрагмы.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Установлены закономерности изменения равновесных потенциалов сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 873 К в широком концентрационном интервале. Рассчитаны интегральные и парциальные термодинамические функции псевдодвойной металлической системы Pb-Sb-Bi.

2. Впервые определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 923 К, необходимые для расчета коэффициентов разделения двойных сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в хлоридном расплаве.

3. Обнаружены особенности влияния концентраций висмута, сурьмы и свинца на анодное растворение сплавов Bi-Sb-Pb в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂. Выявлено, что процесс анодного растворения сплавов Bi-Sb-Pb протекает в диффузионном режиме.

4. Показана принципиальная возможность эффективного разделения тройных сплавов Pb-Sb-Bi с использованием оригинальной конструкции электролизёра с пористой керамической диафрагмой.

5. Определены оптимальные технологические параметры электрохимического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с получением марочного свинца и его сплавов.

Практическая значимость работы

1. Полученные термодинамические и кинетические характеристики системы (Pb-Sb-Bi)-KCl-PbCl₂ являются основой для создания электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах.

2. Предложена оригинальная конструкция электролизёра с пористой плазмокорундовой диафрагмой для рафинирования цветных металлов с использованием расплавленных солей, не имеющая аналогов в мировой практике.

Методология и методы исследования

Для изучения термодинамики сплавов используется метод ЭДС, который заключается в измерении равновесных потенциалов концентрационного гальванического элемента в расплавленном хлоридном электролите. При расчетах термодинамических функций второго компонента (SbBi) жидкометаллической системы Pb-SbBi применяется метод интегрирования.

Методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме исследовали кинетические параметры анодного растворения жидкометаллической системы Pb-Sb-Bi с помощью потенциостата IPC-Pro.

Электрохимическое рафинирование сплавов Pb-Sb-Bi проводили в электролизёре при вертикальном расположении жидкометаллических электродов с использованием пористой керамической диафрагмы, пропитанной хлоридным расплавом KCl-PbCl₂ эвтектического состава.

Исходные материалы, промежуточные и конечные продукты анализировали методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой с использованием оптического эмиссионного спектрометра Optima 4300DV фирмы PerkinElmer (США). Размер пор керамической диафрагмы определили при помощи оптического микроскопа Альтами МЕТ 1М и сканирующего электронного микроскопа JSM-5900LV (JEOL).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального определения равновесных потенциалов тройных сплавов Pb-Sb-Bi в зависимости от температуры и состава сплавов в эквимольном расплаве KCl-PbCl₂.
2. Величины интегральных и парциальных термодинамических характеристик, рассчитанных по методу интегрирования на основании экспериментальных данных, псевдодвойной металлической системы Pb-SbBi_{ij}.
3. Термодинамическая оценка возможности разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве.
4. Экспериментальные зависимости анодного растворения тройных жидкометаллических сплавов Pb-Sb-Bi в зависимости от температуры и состава сплава.
5. Способ электрохимического разделения тройного сплава Pb-Sb-Bi в лабораторном электролизере с фиксированным межэлектродным расстоянием в хлоридных расплавах.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, участие в постановке задач и непосредственное проведение исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Достоверность результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств проведения исследований, применением достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

Апробация результатов и публикации

Результаты работы доложены и обсуждены на:

- Научно-практической конференции «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов» (Санкт-Петербург, 2009);
- Всероссийской конференции с элементами научной школы «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, ИМет УрО РАН, 2009).
- Международной научно-практической конференции «Электродные процессы при электрохимическом рафинировании чернового свинца, разработка технологии и ее аппаратурное оформление» (Санкт-Петербург, 2010);
- Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», (Санкт-Петербург, 2010);

- Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии», (Энгельс, 2011);
- Итоговой конференции по результатам выполнения мероприятий ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», (Москва, 2012);
- Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), (Нальчик, 2010; Екатеринбург, 2013);
- I научно-технической конференции магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах», (Екатеринбург, 2013);
- Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург: 2010, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016);
- Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), (Екатеринбург, 2017).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, 22 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

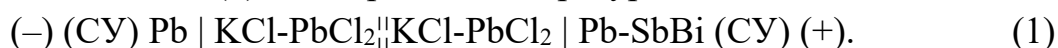
Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей три главы, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, списка литературы и приложения. Материал работы изложен на 118 страницах, включает 41 рисунок, 29 таблиц и список литературы из 96 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В **первой главе** представлены методические аспекты работы по измерению равновесных потенциалов: описаны объекты и методы исследования, представлены схемы экспериментальных ячеек, методика проведения экспериментов и расчетов. Измерения ЭДС цепи сплавов Pb-Sb-Bi определяли, измеряя электродвижущие силы гальванического элемента (1) в интервале температур 723-893 К:



Изучены сплавы 20 составов, расположенных на секущих концентрационного треугольника с постоянным мольно-долевым отношением Sb:Bi, равным 0,25:0,75(A); 0,5:0,5(B); 0,75:0,25(C). В качестве правого полуэлемента использованы сплавы свинец-сурьма-висмут различного состава, помещенные в расплавленную смесь KCl-PbCl₂ (50:50 мол. %). Вторым полуэлементом служил свинцовый электрод. Электролиты двух полуэлементов были разделены пористой диафрагмой, пропитанной солью того же состава. Состав исследуемых металлических сплавов и электролита контролировали до эксперимента и после него методом атомно-абсорбционного анализа. Изменений в составе сплавов и электролита в процессе эксперимента не было обнаружено в пределах точности анализа.

Полученные температурные зависимости равновесных потенциалов $E = f(T)$ для всех исследуемых составов сплавов хорошо описываются линейными уравнениями. Из экспериментальных данных рассчитаны активность и коэффициенты активности свинца в сплавах Pb-SbBi. Коэффициент активности свинца в сплавах Pb-SbBi_{i,j} с уменьшением мольной доли свинца снижается. В сплавах с мольной долей свинца больше 0,6 коэффициент активности свинца близок к единице. При уменьшении концентрации свинца в системе свинец-сурьма-висмут наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при содержании свинца в сплаве менее 0,15 м.д. активность свинца падает более чем на 30% для всех исследуемых температур.

Коэффициенты активности второго компонента системы SbBi вычислили из уравнения, полученного после интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема для зависимости коэффициента активности первого компонента (свинца). Во всем интервале исследуемых концентраций и температур коэффициент активности SbBi меньше единицы ($f_{SbBi} < 1$). Отклонение от идеального поведения величины активности Pb и SbBi в жидком сплаве от состава носит несимметричный характер.

Для расчета интегральных и избыточных термодинамических характеристик жидкометаллической системы Pb-SbBi использовали уравнения (2)-(6):

$$\Delta G = N_{Pb} \Delta \bar{G}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{G}_{SbBi}, \quad (2)$$

$$\Delta S = N_{Pb} \Delta \bar{S}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{S}_{SbBi}, \quad (3)$$

$$\Delta H = N_{Pb} \Delta \bar{H}_{Pb} + N_{SbBi} \Delta \bar{H}_{SbBi}, \quad (4)$$

$$\Delta G^{изб} = N_{Pb} \Delta \bar{G}_{Pb}^{изб} + N_{SbBi} \Delta \bar{G}_{SbBi}^{изб}, \quad (5)$$

$$\Delta S^{изб} = N_{Pb} \Delta \bar{S}_{Pb}^{изб} + N_{SbBi} \Delta \bar{S}_{SbBi}^{изб}, \quad (6)$$

Система Pb-SbBi проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с несимметричным ходом термодинамических функций – экстремум наблюдается при 0,55 м.д. свинца. Исследуемый сплав нельзя отнести к регулярному раствору, так как избыточная энтропия вносит значимый вклад в отклонение от идеальности, а избыточная энергия Гиббса отличается от теплоты смешения.

Для термодинамической оценки коэффициентов разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом необходимо знание условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца. Для этого проводили измерение равновесных потенциалов сурьмы (7) и висмута (8) относительно хлорного электрода сравнения в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %) при различных концентрациях потенциалопределяющих ионов (Bi³⁺, Sb³⁺).



где X(SbCl₃) = 0,0017; 0,0024 мольной доли;



где X(BiCl₃) = 0,001; 0,0021; 0,005 мольной доли.

Политермы ЭДС сурьмы и висмута имеют прямолинейный вид и описываются линейными уравнениями (9) и (10), соответственно. Из экспериментально изученных равновесных потенциалов сурьмы и висмута получены температурные зависимости условных стандартных потенциалов этих металлов в эвтектическом расплаве KCl-PbCl₂ (рисунок 1).

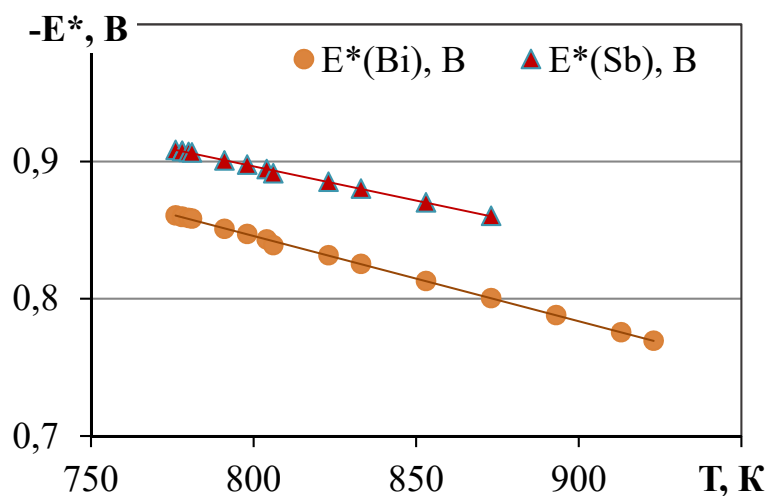


Рисунок 1 - Температурная зависимость условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в расплаве KCl-PbCl₂

$$E_{Sb^{3+}/Sb}^* = - (1,296) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, \text{ В} \quad (9)$$

$$E_{Bi^{3+}/Bi}^* = - (1,343) + (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,007, \text{ В} \quad (10)$$

По результатам потенциометрических измерений рассчитаны величины изменения энергии Гиббса при образовании трихлоридов сурьмы (11) и висмута (12) из элементов в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца:

$$\Delta G_{\text{SbCl}_3}^* = nFE_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = - (375,2) + (144,8 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 0,5, \text{ кДж/моль} \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{BiCl}_3}^* = nFE_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (388,8) + (173,7 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 2,1, \text{ кДж/моль} \quad (12)$$

Значения теплоты образования твердых трихлоридов сурьмы и висмута равны (-381,2) и (-379,0) кДж/моль. С учетом стандартной теплоты плавления индивидуальных хлоридов, разница между экспериментально определенной и данной величиной характеризует тепловой эффект растворения твердого трихлорида сурьмы и висмута в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца: $\Delta H_{\text{раст}}(\text{SbCl}_3) = -6,5$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{раст}}(\text{BiCl}_3) = -33,4$ кДж/моль. Избыточные характеристики энтальпий растворения свидетельствуют о химическом взаимодействии $\text{SbCl}_3/\text{BiCl}_3$ с эквимольным расплавом KCl-PbCl_2 .

Для расчета коэффициентов разделения использовали уравнение Лебедева В.А., основанное на представлениях о равновесном потенциале (уравнение Нернста) и условных стандартных потенциалов, разделяемых металлов. В связи с тем, что разделяемые металлы имеют разную степень валентности, уравнение коэффициента разделения имеет следующий вид (13):

$$\ln \theta = \frac{(n - m)FE_p + mFE_2^* - nFE_1^*}{RT} + \ln \frac{f_{\text{Me}}^1}{f_{\text{Me}}^2} \quad (13)$$

где E_1^* - условный стандартный потенциал более электроотрицательного компонента разделяемой системы.

На рисунке 2 показана концентрационная зависимость коэффициента разделения для двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl_2 при температуре 773 К.

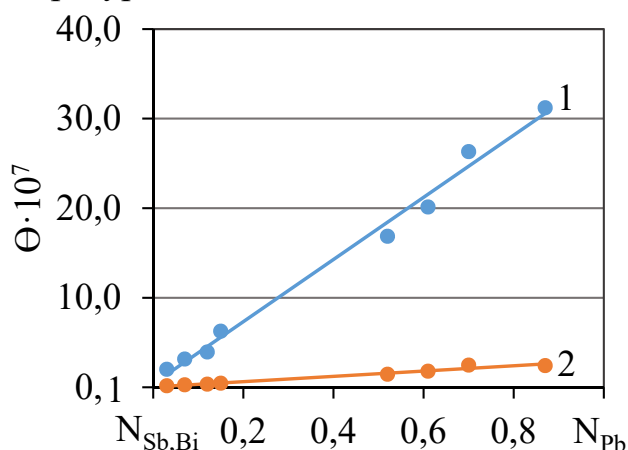


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента разделения от мольно-долевой концентрации компонентов сплавов Pb-Bi и Pb-Sb:
1 – Pb-Bi_(Pb-SbBi); 2 – Pb-Sb_(Pb-SbBi)

В результате термодинамической оценки разделения двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb коэффициенты разделения составили 10^8 и 10^7 . Полученные данные свидетельствуют о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов.

Во **второй** главе изучен механизм анодного растворения сплавов Pb-Sb-Bi в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца методом отключения поляризующего тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме. Поляризацию измеряли в момент выключения тока, при этом амплитуда импульсов постоянного тока составляла от 0,001 до 1,0 А, время поляризации 7-8 секунд. Рабочим электродом (анодом) служили цветные металлы: свинец, висмут, сурьма и их сплавы. Роль вспомогательного электрода выполнял сплав того же состава, что и рабочий электрод, расположенный на дне тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов калия и свинца. Электродом сравнения являлся металлический свинец марки С1, контактирующий с расплавом того же состава. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделяли диафрагмой.

На рисунке 3 представлены результаты измерений анодной поляризации сплавов и металлических свинца, сурьмы и висмута в расплаве $KCl-PbCl_2$.

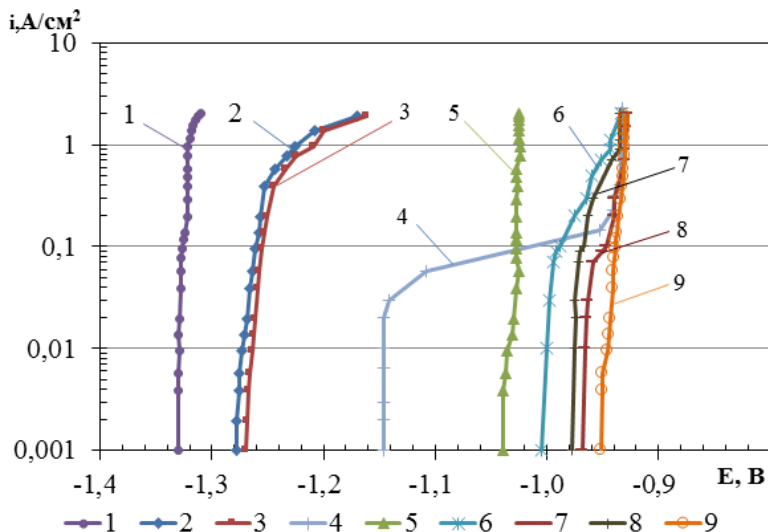


Рисунок 3 – Анодная поляризация свинца, сурьмы, висмута и двойных сплавов при 773 К, мол. %:

- 1 – Pb;
- 2 – Pb-Sb(25-75);
- 3 – Pb-Bi(25-75);
- 4 – Pb-Bi(0,5-99,5); 5 – Sb;
- 6 – Sb-Bi(25-75);
- 7 – Sb-Bi(4-96); 8 – Sb-Bi(1-99);
- 9 – Bi

Для индивидуальных металлов (свинец, сурьма, висмут) на поляризационных кривых 1, 5, 9 во всем интервале плотности тока от 0,001 до 2,0 А/см² происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. Потенциалы свинца значительно отрицательнее сурьмы (на 0,290 В) и висмута (на 0,385 В), в свою очередь, потенциалы потенциалов сурьмы отрицательнее потенциалов висмута, что хорошо согласуется с термодинамическими расчетами. Результаты измерений анодной поляризации двух сплавов свинца, содержащих одинаковое количество сурьмы (кривая 2) и висмута (кривая 3) показали, что в интервале плотностей тока от 0,001 до 0,4 А/см² растворение происходит с незначительным смещением потенциалов электродов в область положительных значений. При достижении анодной плотности тока 0,5 А/см² происходит более заметное изменение потенциала анода, однако достичь потенциалов растворения чистых металлов сурьмы и висмута даже при плотности тока 2,0 А/см² не удастся.

Анодная поляризация сплавов висмута содержащих 0,5 мол. % свинца и 1, 4, 25 мол. % сурьмы (кривые 4, 6, 7, 8) до определенных плотностей тока протекает с малым изменением поляризации. При достижении предельной анодной плотности тока происходит смещение потенциала анода в положительную сторону, и значение его возрастает вплоть до потенциала растворения висмута (кривая 9).

Результаты измерения анодной поляризации электродов на основе тройных сплавов при температуре 773 К представлены на рисунке 4.

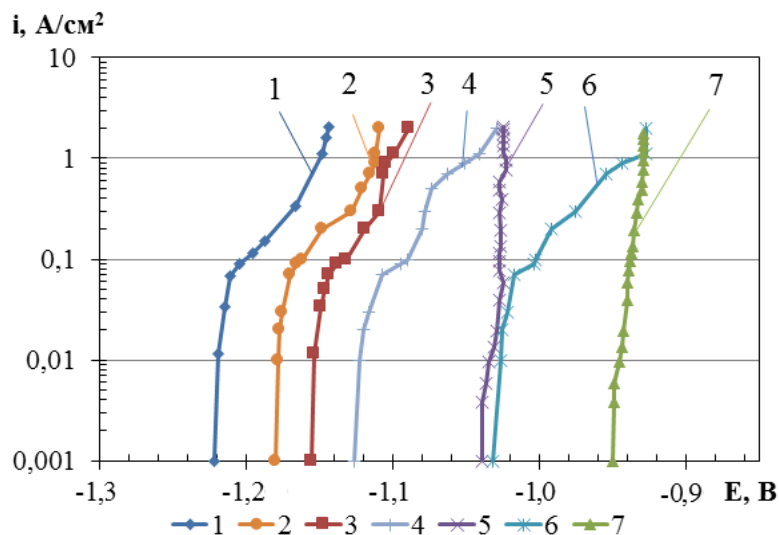


Рисунок 4 – Анодная поляризация сплавов при 773 К, мол. %:
 1 – Pb-Sb-Bi(7-25-68);
 2 – Pb-Sb-Bi(2-12-86);
 3 – Pb-Sb-Bi(1,5-25-73,5);
 4 – Pb-Sb-Bi(1-12-87);
 5 – Sb;
 6 – Pb-Sb-Bi(0,5-2-97,5);
 7 – Bi

На поляризационных кривых для тройных сплавов можно выделить два характерных участка. На первом участке при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см² (кривая 1), до 0,07 А/см² (кривая 2) и до 0,05 А/см² (кривая 3) растворение сплава протекает с незначительным отклонением потенциала от его равновесного значения. На втором участке кривых видно, что при увеличении плотности тока до 2,0 А/см², потенциал анода сдвигается в положительную область и достигает значений -1,143, -1,109 и -1,090 В, соответственно, для кривых 1, 2, 3. На поляризационной кривой для сплава Pb-Sb-Bi (1-12-87) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения сурьмы -1,025 В (кривая 4), а для сплава Pb-Sb-Bi (0,5-2-97,5) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения висмута -0,930 В (кривая 5).

Из анализа литературных данных и общего вида поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере протекания анодного процесса на исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



При увеличении величины поляризующего тока наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону. Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава,

возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины жидкометаллического электрода. В результате происходит возрастание содержания сурьмы и висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Для двойного сплава висмут-сурьма при малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлической сурьмы по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом сурьмы в диффузионном слое со стороны сплава. Возрастает содержание висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Значение потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что растворение сплавов свинец-сурьма-висмут протекает в условиях диффузионного режима.

Выполнено моделирование анодного процесса на жидкометаллическом электроде в условиях диффузионной кинетики для сплава свинец-висмут, в результате которого подтвержден механизм анодного растворения жидкометаллических сплавов. Лимитирующей стадией процесса анодного растворения сплавов является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода. Рассчитаны толщина диффузионного слоя в сплаве, которая составила 0,06 см, а в расплаве диффузионный слой равен 0,007 см.

В **третьей главе** представлены результаты по синтезу пористой диафрагмы на основе оксида алюминия с заданными свойствами, её испытания в составе электролизёра по электролитическому разделению сплавов свинца с концентрированием сурьмы и висмута в анодном сплаве. Предложена оригинальная конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы и подобраны оптимальные технологические параметры электрохимического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве KCl-PbCl₂.

В качестве материала для изготовления диафрагмы использовалась корундовая керамика. Опытные образцы диафрагмы изготавливались из шлифпорошка электрокорунда марки 25А зернистостью F180 в соответствии с ГОСТ Р 52381-2005 методом плазменного напыления на установке Плазмотрон ПНК-50 (АО «Уральские Инновационные Технологии»). Метод плазменного напыления позволяет получить объемные керамические изделия с пористой структурой. Изменяя угол напыления (угол наклона потока плазмы) можно изменять

открытую пористость и проницаемость в широких пределах. В зависимости от угла наклона потока плазмы были изготовлены образцы керамических изделий с различными параметрами (пористостью): образец № 1 – угол напыления равен 15°, образец № 2 – 30°, образец № 3 – 45°. Полученные образцы пористой керамики исследовали на прочностные характеристики, пористость, плотность (таблица 1).

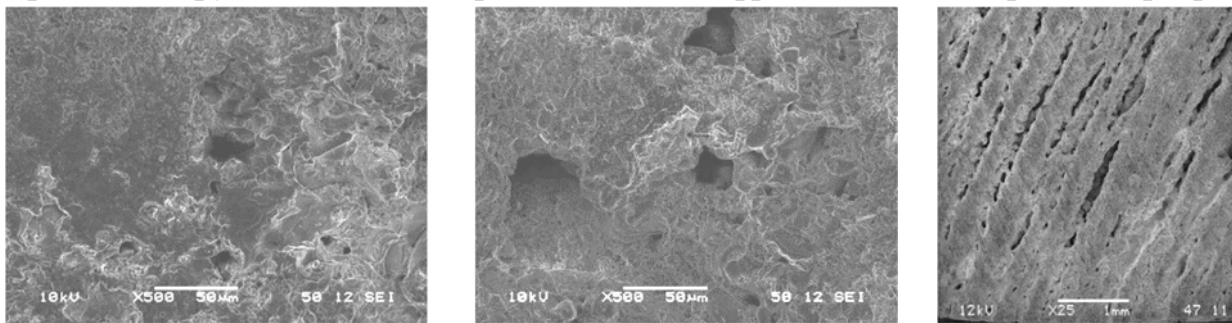
Таблица 1 – Пористость, плотность, предел прочности плазموкерамики

№ образца	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Радиус пор, мкм
1	22,0	2,7	24,1	60,0
2	26,5	2,6	12,9	8,0
3	36,1	2,1	6,4	10,0

Из таблицы 2 видно, что с уменьшением угла наклона потока плазмы открытая пористость увеличивается в полтора раза, а предел прочности на изгиб уменьшается в четыре раза.

Для увеличения прочностных характеристик керамических изделий проводилась прокалка при высоких температурах. Результаты исследования показали, что прокалка керамических изделий при температуре 1200-1650 °С позволяет значительно улучшить прочностные характеристики керамических изделий.

С помощью электронного микроскопа Альтами МЕТ 1М и сканирующего электронного микроскопа JSM-5900LV (JEOL) были получены изображения внутренней, наружной частей керамической диафрагмы и её поперечного разреза.



Внутренняя часть

Внешняя часть

Поперечный разрез

Рисунок 5 – Фото керамического образца № 3

Из рисунка 5 видно, что при плазменном напылении формируются сквозные каналные поры. Открытые каналы пор с внутренней части имеют меньший диаметр относительно наружной части диафрагмы. Диаметр пор внутренней части диафрагмы составляет около 10 мкм, а внешней части 40 мкм. Использование метода плазменного напыления позволяет получить структуру, с требуемой пористостью, не уменьшая химическую стойкость и чистоту материала. Управляя параметрами процесса напыления на поверхности керамического изделия можно создавать сквозные поры с определенным размером.

Электрохимические испытания пористых керамических диафрагм проводили в опытном электролизере. Электролизер состоял из термоизолирующего корпуса с внутренним нагревателем из нихрома и алундового тигля, в который помещены три образца пористой керамической диафрагмы. Перед проведением электролитического рафинирования каждый образец керамической пористой диафрагмы пропитывался хлоридным электролитом $KCl-PbCl_2$. Внутренняя часть пористого керамического тигля заполнялась марочным свинцом, который являлся катодом. Снаружи располагался рафинируемый анодный металл (сплав).

Параметры процесса электрорафинирования:

- анодная плотность тока, A/cm^2 0,2 – 0,8
- катодная плотность тока, A/cm^2 0,2 – 0,7
- токовая нагрузка, А 20 – 50
- температура процесса, К 723 – 773

В таблице 2 приведены результаты электрохимических испытаний опытных образцов диафрагм при токе электролиза 20 А.

Таблица 2 – Результаты электрохимических испытаний образцов диафрагмы

Номер образца	I, А	U, В	R, Ом	Режим работы
1	20,00	0,5	0,02	КЗ* по свинцу
2		0,57-1,1	0,03-0,05	не устойчивый
3		1,2	0,06	стабильный

*КЗ – короткое замыкание.

За время испытания диафрагма, полученная напылением под углом 45° (образец № 3), показала стабильные результаты в процессе электролиза. Металлического свинца в порах керамической диафрагмы не обнаружено. Это подтверждает тот факт, что при электрорафинировании с использованием диафрагмы устанавливается стабильное межэлектродное расстояние, обеспечивающее одинаковое сопротивление по электролиту между анодным и катодным металлами. Диафрагмы (образцы 1 и 2) работали не стабильно. При поперечном разрезе образцов керамических диафрагм четко видны участки сквозных пор, заполненных металлическим свинцом. Напряжение на образце 2 уменьшилось с 1,1 до 0,57 В, а сопротивление с 0,05 до 0,03 Ом. Выход по току в расчете на двухэлектронную электродную реакцию за 100 часов испытаний уменьшился со 100% до 0%. Это указывает на то, что произошло короткое замыкание между анодом и катодом в результате вытеснения металлическим свинцом расплавленного электролита из сквозных пор керамической диафрагмы. При включении постоянного тока на образце 1 установилось напряжения 0,5 В и не изменялось в течение всего времени испытаний. Прироста массы катодного металла не наблюдалось. Таким образом было установлено, что образец 3 может быть использован в качестве диафрагмы для организации электролитического рафинирования.

Конструкция электрохимической ячейки для электролитического рафинирования сплавов представлена на рисунке 6.

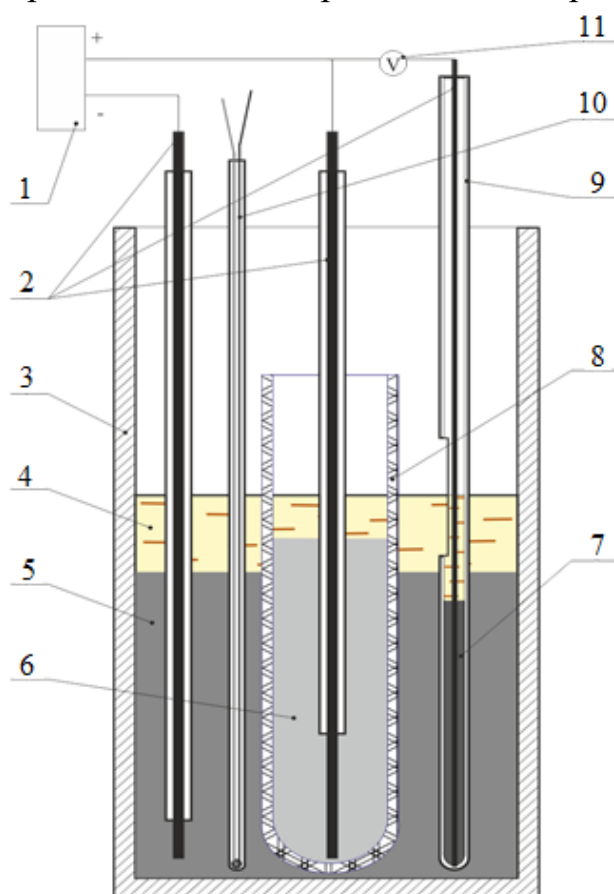


Рисунок 6 - Схема электролизёра электрохимического разделения сплавов Pb-Sb-Bi:

- 1 – источник постоянного тока;
- 2 – токоподводы;
- 3 – алундовый тигель;
- 4 – флюс;
- 5 – анодный сплав;
- 6 – катодный свинец;
- 7 – электрод сравнения;
- 8 – диафрагма;
- 9 – чехол электрода сравнения;
- 10 – термопара;
- 11 – мультиметр.

Особенность ячейки заключалась в применении пористой керамической диафрагмы и свинцового электрода сравнения. С помощью электрода сравнения контролировали потенциал анодного сплава в процессе электролиза. Для электрорафинирования керамическую пористую диафрагму (9) пропитывали эвтектической смесью хлоридов свинца и калия (50:50 мол. %). Для этого в наружный алундовый тигель (3) помещали диафрагму, наполненную электролитом, и нагревали до 773-823 К. По мере наплавления электролита происходит заполнение пор диафрагмы. Признаком полной пропитки диафрагмы является выравнивание уровней электролита внутри и снаружи -диафрагмы, т.е. наличие электролита в алундовом тигле. После этого загружали анодный сплав (5) и катодный свинец (6) в пространство диафрагмы. Пористая керамическая диафрагма используется для разделения анодного и катодного металлов, создает параллельное расположение рабочих электродов относительно друг друга. Анодный и катодный токоподводы (2) к жидкометаллическим электродам изготавливались из стальной проволоки диаметром 5 мм и были защищены алундовыми трубками. Электрод сравнения (7) представлял собой алундовый чехол (10), в который помещался расплавленный свинец марки С1. Температуру контролировали платиновой термопарой (11), подключенной к универсальному цифровому мультиметру АРРА 109N. В качестве источника тока использовался выпрямитель PSW7 30-72 (г.Москва).

Электролитическому рафинированию подвергался черновой свинец, содержащий, мас. %: Sb – 2,06; Bi – 1,4; Sn – 0,002; Zn – 0,001; Fe – 0,0055; As – 0,12; Ag – 0,12.

Таблица 3 – Параметры электролиза при температуре 793 К

i_a , А/см ²	i_k , А/см ²	I, А	U, В	ВТ, %	Q, А·ч
0,3	0,3	3,0	0,55	99,9	30,0
0,5	0,5	5,0	0,65	99,9	
1,0	1,0	10,0	1,2	99,0	

По результатам электролитического рафинирования при различных плотностях тока видно, что с увеличением силы тока увеличивается напряжение. При токовой нагрузке 3,0 А напряжение составляет 0,55 В, при 10,0 А напряжение не превышает 1,2 В. Выход по току с увеличением плотности тока снижается и при плотности тока 1,0 А/см² равен 99,0%. Снижение выхода по току связано с тем, что при повышении плотности тока до 1,0 А/см² скорость диффузии свинца из объема сплава значительно меньше скорости отвода ионов свинца из приэлектродного слоя в объем электролита. В поверхностном слое сплава концентрация примесных металлов увеличивается, в результате создаются условия для совместного растворения свинца и металлов примесей из сплава.

Результаты химического анализа катодного металла при различных плотностях тока и температурах приведены в таблицах 4-6.

Таблица 4 – Состав катодного свинца в зависимости от плотности тока при температуре 793 К

i , А/см ²	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
0,3	0,0005	0,0009	0,0009	0,001	0,001	0,0004	0,0001	Ост.
0,5	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.
1,0	0,0013	0,002	0,002	0,0002	0,002	0,002	0,0008	Ост.

Таблица 5 – Состав катодного свинца в зависимости от температуры при плотности тока 0,5 А/см²

T, К	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
723	0,0006	0,001	0,0014	0,0002	0,001	0,0005	0,0001	Ост.
753	0,0001	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,0003	0,0009	Ост.
793	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.

Таблица 6 – Химический анализ продуктов электролиза при плотности тока 0,5 А/см² и температуре 793 К

Состав	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Bi	Sn	Zn	Fe	As	Ag	Pb
Исходный	2,06	1,4	0,002	0,001	0,0055	0,12	0,12	Ост.
Анодный	11,8	7,4	0,005	0,001	0,0059	0,6	0,6	Ост.
Катодный	0,0005	0,001	0,005	0,001	0,001	0,0005	0,0006	Ост.

Основными примесями черного сырья является сурьма и висмут, находящиеся в исходном сырье на уровне 2,0 и 1,5 мас.%, соответственно.

Проведение электрорафинирования при плотностях тока 0,3-0,5 А/см² позволяет получить катодный свинец, соответствующий марки С0 по ГОСТ 3778-98. Увеличение плотности тока до 1,0 А/см² приводит к увеличению содержания примесей в катодном свинце. Свинец соответствует марке С2 по ГОСТ 3778-98. Влияние температурного режима на качество получаемого катодного свинца не значительное.

Предлагаемые технологические параметры процесса электрохимического рафинирования:

- начальная анодная плотность тока, А/см² 0,5
- начальная катодная плотность тока, А/см² 0,5
- температура процесса, К 793
- контроль потенциала Анод-Электрод сравнения, мВ 300,0
- максимальный радиус пор диафрагмы, мкм 23,0
- состав электролита КСl-PbCl₂, мол. % 50:50

Разработана конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы. Конструкционное решение позволяет эффективно разделять сплавы с получением марочного свинца и его сплавов в хлоридном расплаве. Электролиз металлов в расплавах относительно пирометаллургического рафинирования позволяет исключить расход большого количества реагентов, накопление отходов в виде шлаков и дрессов, испарение токсичных веществ и появляется возможность получения готового товарного продукта в одном аппарате. Ведение электролиза сплавов с использованием пористой диафрагмы позволяет уменьшить энергетические затраты. В таблице 7 приведены технологические показатели электролиза свинецсодержащего сырья для различных конструкционных решений, для конструкции ящичного типа (ячейка 1) и конструкции с использованием пористой керамической диафрагмой (ячейка 2).

Таблица 7 – Технологические параметры переработки свинца

Параметры	Ячейка1	Ячейка2
Анодная плотность тока, А/см ²	0,2 – 0,35	0,3 – 1,0
Катодная плотность тока, А/см ²	0,35 – 0,7	0,3 – 1,0
Напряжение, В	7,0 – 8,0	1,0 – 2,1
Удельный расход электроэнергии, (кВт·ч)/г Рb	2,09	0,52

Удельный расход энергии в расчете на получаемый катодный свинец для конструкции с пористой диафрагмой в четыре раза меньше относительно электролизера ящичного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации автором на основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны научные основы электрохимического способа разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с получением чистого свинца и его сплавов с сурьмой и висмутом.

Основные научные и прикладные результаты работы заключаются в следующем:

1. Методом ЭДС впервые измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ в интервале температур от 723 до 893 К для широкой области составов и рассчитаны термодинамические функции для псевдодвойной металлической системы Pb-SbBi_{i,j}. Система Pb-SbBi_{i,j} проявляет небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных смесей с несимметричным ходом термодинамических функций – экстремум наблюдается при 0,55 м.д. Pb.

2. Впервые определены условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута в расплаве KCl-PbCl₂ и рассчитаны изменения энергии Гиббса при реакции образования хлоридов сурьмы и висмута из элементов в исследуемом расплаве.

3. Коэффициенты разделения двойных сплавов Pb-Bi и Pb-Sb рассчитанные на основе термодинамических данных составили 10⁷ и 10⁸. Это свидетельствует о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов.

4. Изучена кинетика анодного растворения свинцового, сурьмяного, висмутового электродов и их сплавов в расплаве KCl-PbCl₂ при температуре 773 К в интервале плотности тока от 0,001 до 2,0 А/см². Анализ поляризационных кривых показывает, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима.

5. Проведены расчеты теоретической поляризационной кривой сплава Pb-Bi (40 мол. % Bi). В исследуемом интервале плотности тока от 0,001 до 1,42 А/см² теоретические и экспериментальные точки укладываются на одну линию в пределах погрешности ±0,002 В. Расчеты показывают, что толщина диффузионного слоя в сплаве составила 0,06 см, а в расплаве – 0,007 см. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

6. Предложена оригинальная конструкция электролизёра с использованием пористой керамической диафрагмы, в которой проведено электрохимическое разделение сплавов свинца с сурьмой и висмутом в эвтектическом расплаве KCl-PbCl₂. В результате электролиза на катоде получен марочный свинец по ГОСТ 3778-98, а на аноде сплав Sb-Bi, содержащий 7,0 мас. % свинца.

7. Установлены оптимальные параметры электролитического разделения сплавов Pb-Sb-Bi в хлоридном расплаве с использованием пористой керамической

диафрагмы в лабораторных условиях: электролит – KCl-PbCl_2 (50:50 мол.%), температура процесса – 753-793 К, начальная катодная и анодная плотности тока – $0,5 \text{ А/см}^2$, материал диафрагмы – оксид алюминия, метод изготовления диафрагмы – плазменное напыление, пористость диафрагмы – 30 %, средний диаметр пор диафрагмы – 20 мкм.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Халимуллина, Ю.Р. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // *Расплавы*. 2010. № 5. С. 34-43.

2. Халимуллина, Ю.Р. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Г.В. Скопов, П.С. Першин, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // *Расплавы*. 2010. № 5. С. 19-25.

3. Халимуллина, Ю.Р. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 2011. № 3. С. 3-9.

4. Архипов, П.А. Оценка активности свинца в двойных системах Pb-Sb и Pb-Bi / С.И.Кумков, Ю.Р.Халимуллина, А.С. Холкина. *Расплавы*. 2012. № 5. С. 43-52.

5. Архипов, П.А. Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // *Цветные металлы*, 2017. № 11. С. 8-12. (doi: 10.17580/tsm.2017.11.01).

Статьи, опубликованные в рецензируемых и зарубежных журналах:

1. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimika Techno Acta*. №1. 2014. P. 33-37.

2. Arkhipov, P.A. EMF Measurements in the Liquid Pb| PbCl_2 - KCl |Pb-Sb-Bi System / P. A. Arkhipov, A. S. Kholkina, Yu. P. Zaykov // *Journal Electrochemical Society*. 2016, V. 163(2), H30-H35.

3. Arkhipov, P. Electrolytic Refining of Lead Molten Chloride Electrolytes / P. Arkhipov, Yu. Zaykov, Yu. Khalimullina, A. Kholkina // *International Journal of Technology*. V. 8, № 4 (2017), p. 572-581. (doi.org/10.14716/ijtech.v8i4.9473).

Другие публикации:

1. Зайков, Ю.П. Термодинамика и кинетика электродных процессов при электрохимическом рафинировании чернового свинца / Ю.П.Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Мацькова (Холкина), В.В. Ашихин, Д.Л. Тропников // *Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов: II научно-практ. конференция*. Санкт-Петербург, 2009. С. 109-110.

2. Мацькова (Холкина) А.С. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // *Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции*. Екатеринбург. ИМет УрО РАН, 2009. С.85-88.

3. Халимуллина, Ю.Р. Переработка вторичного свинца / Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, А.С. Мацькова (Холкина) // *Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции*. Екатеринбург. ИМет УрО РАН, 2009. С. 422-426.

4. Зайков, Ю.П. Разработка технологических основ переработки и утилизации техногенных образований и отходов, содержащих свинец / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, **А.С. Холкина**// Рациональное природопользование: тез. докл. итоговой конф. по результатам ФЦП. Москва, 2009.С. 22-23.

5. **Холкина, А.С.** Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в хлоридном расплаве / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Нальчик, 2010. С. 50-53.

6. **Холкина, А.С.** Влияние плотности тока и состава сплава Pb-Bi на выход по току / Холкина, А.С., Архипов П.А., Халимуллина Ю.Р., Микрюков М.Ю., Молчанова Н.Г., Москаленко Н.И., Зайков Ю.П. // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2010. С. 207-208.

7. Архипов, П.А., Халимуллина Ю.Р., Холкина А.С., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Скопов Г.В. Электродные процессы при электрохимическом рафинировании свинца, разработка технологии и ее аппаратурное оформление / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, **А.С. Холкина**, Ю.П. Зайков, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Электродные процессы при электрохимическом рафинировании черного свинца, разработка технологии и ее аппаратурное оформление». Санкт-Петербург, 2010. С.93

8. **Холкина, А.С.** Технология электрохимического разделения сплавов Pb-Bi / А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств». Санкт-Петербург, 2010. С.92

9. **Холкина, А.С.** Анодная поляризация висмута в хлоридном расплаве / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Я.А. Десятник, Ю.П. Зайков // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей международной конференции молодых ученых. Энгельс, 2011. Т.1. С. 39-43.

10. **Холкина, А.С.** Электрохимическое разделение Pb-Ag в хлоридных расплавах / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, М.Ю. Микрюков, Н.Г. Молчанова, Н.И. Москаленко, Н.Л. Опарина // Тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д.Зелинского. Екатеринбург, 2011. С. 375-376.

11. Зайков, Ю.П. Разработка технологии электролитического рафинирования вторичного свинецсодержащего сырья с получением товарной продукции / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, **А.С. Холкина** // Тезисы докладов итоговой конференции по результатам выполнения мероприятий ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». «Рациональное природопользование». Москва, 2012. С. 90.

12. **Холкина, А.С.** Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков //I научно-техническая конференция магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах». Екатеринбург, 2013. С.181-184.

13. Холкина, А.С. Термодинамические свойства свинца в Pb-(Sb-Bi) сплавах / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С.356-357.

14. Степанов, Е.А. Равновесные потенциалы тройных сплавов Pb-(Bi-Sb) в хлоридных расплавах / Е.А. Степанов, **А.С. Холкина**, П.А. Архипов, Н.Г. Молчанова,

Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 397-398.

15. Khalimullina, Yu. Thin layer electrolysis in chloride melts / Yu. Khalimullina, P. Pershin, A. Kholkina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov // The 12th Russian-Israeli Bi-National Workshop 2013. TUG AGM & ARIEL Science Workshop 2013. «The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials». Jerusalem, Israel, 2013. P. 406-409.

16. Бурич, А.А. Получение свинца электрорафинированием в хлоридных расплавах / А.А. Бурич, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. С. 388-389.

17. Архипов, П.А. Апробирование технологии электрорафинирования свинца / П.А. Архипов, А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С. 10-12.

18. Холкина А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi(0.5-0.5) в расплаве KCl-PbCl₂ / А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2014. № 12(90). С. 121-123. (ISSN 1993-5552).

19. Першин, П.С. Катодный процесс экологической технологии электролитического рафинирования свинца в расплавах солей / П.С. Першин, П.А. Архипов, А.С. Холкина, В.П. Батухтин, Зайков Ю.П. // Сборник материалов межвузовской научно-практической конференции «Роль науки и образования в формировании «зеленого» мировоззрения молодежи». Екатеринбург, 2014. С. 59-62.

20. Холкина, А.С. Анодная поляризация сплавов Bi-Sb-Pb в расплаве KCl-PbCl₂ / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. С.787-790.

21. Холкина, А.С. Электродные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. С.784-786.

22. Kholkina, A.S. Sb/Pb and Bi/Pb separation coefficients in the equimolar potassium and lead chloride melt / A.S. Kholkina, P.A. Arkhipov, Yu.P. Zaykov // The first international conference on intellet-intensive technologies in power engineering (physical chemistry and electrochemistry of molten and solid state electrolyte). Ekaterinburg, 2017. С.52-54.