

Синтез биологически активных соединений выполнен при финансовой поддержке РФФ (№ 15-13-00077П), синтез наноразмерных оксидов и исследование их каталитических свойств выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-00026_Бел_а) и БРФФИ (грант № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Титова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин. Успехи химии, 2015, 84 (12), 1294–1315
2. А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский. Неорганические материалы, 2009, 45 (10), 1223–1229
3. A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno. J. Sol-Gel Sci., 2013, 65, 367–373
4. Y.A. Titova, D.A. Gruzdev, O.V. Fedorova, O.A. Alisienok, A.N. Murashkevich, V.P. Krasnov, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. ХГС, 2018, 54(4), 417–427

УДК 669.531.221

Ю.П. Зайков¹, проф., д-р хим. наук,
А.С. Холкина¹, канд. хим. наук,
П.А. Архипов², канд. хим. наук,
Ю.Р. Халимуллина², канд. хим. наук
¹УрФУ, Екатеринбург,
²ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург
a.kholkina@mail.ru,
arh@ihite.uran.ru

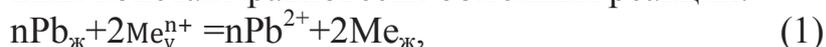
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО СВИНЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В промышленных масштабах металлический свинец получают двумя методами: пирометаллургическим и электрохимическим из водных растворов. Существенными недостатками пирометаллургического способа являются: значительное газовыделение и пылеунос, обусловленные высокими температурами и летучестью свинца и его соединений, большой расход реагентов (щелочей, селитры и хлоридов), необходимость тщательного лабораторного контроля для определения нужных количеств реагентов, потеря ценных металлов с отработанными плавками, сложность регенерации и утилизации расходных материалов. Природоохранные мероприятия, связанные с пирометаллургическими технологиями, весьма дороги, требуют большого расхода электроэнергии. Электролитическое получение свинца в промышленных масштабах производится в растворах кремнефтористоводородной, борфтористоводородной и сульфаминовой кислот. Основными недостатками данного способа являются низкие

плотности тока и вероятность пассивации анодов соединениями металлов-примесей.

В данной работе представлена технология электрохимического получения чистого свинца в хлоридных расплавах. С целью разработки научных основ технологии электрохимического получения свинца, были проведены следующие исследования. Методом э.д.с. измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb в интервале температур 723-923 К при содержании свинца в сплавах от 20 до 95 мол. %. Политермы э.д.с. сплавов $E = f(T)$ имеют прямолинейный вид и описываются линейными уравнениями. Рассчитаны активность и коэффициенты активности свинца и сурьмы в сплавах. В области концентраций от 1,0 до 0,7 мольных долей свинца в сплаве коэффициент активности f_{Pb} близок к единице во всем интервале исследуемых температур. При дальнейшем уменьшении концентрации свинца в системе свинец-сурьма происходят незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Для сурьмы в сплавах наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения. Во всем интервале исследуемых концентраций и температур коэффициент активности сурьмы меньше единицы ($f_{Sb} < 1$).

Проведена теоретическая оценка возможности применения электрохимического способа получения чистого свинца в хлоридных расплавах. По данным [1] об электродных потенциалах свинца, сурьмы и висмута в расплаве KCl-PbCl₂ и активностей компонентов в жидких сплавах свинца с сурьмой и висмутом рассчитаны равновесные концентрации ионов примесей (мол.%), переходящих из свинца в электролит при 500°C. Расчет произведен из величины констант равновесия обменных реакций:



при условии, что анодная плотность тока не превышает предельную диффузионную плотность тока по примеси (Me) – квази-термодинамический режим. Концентрации примесей в исходном свинце составляют (мол.%): Sb – 2,0; Bi – 3,0. Расчеты проводили для концентраций накопления указанных электроположительных примесей в анодном свинце в количестве 10, 50 и 80 мол.%. Из расчетов следует, что равновесие реакции (1) для сурьмы и висмута смещено вправо. Электродные потенциалы этих металлов более электроположительные по отношению к Pb/Pb²⁺. Коэффициенты разделения свинца и сурьмы в зависимости от изменения содержания сурьмы от 10 до 50 мол.% меняются в пределах от $3 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$, разделения свинца и висмута в зависимости от изменения содержания висмута от 10 до 80 мол.% меняются в пределах от $5 \cdot 10^6$ до $9 \cdot 10^6$.

Для выяснения механизма анодного растворения сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве PbCl₂(50)-KCl(50) в интервале температур 723-803 К методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме получены анодные поляризационные кривые данных сплавов. На концентрационных и температурных зависимостях наблюдаются характерные участки. На начальных участках при увеличении плотности тока

поляризация меняется незначительно в пределах нескольких милливольт от равновесных значений. При достижении определенных плотностей тока происходит сдвиг потенциала в положительную область. Установлено, что растворение сплавов Pb-Sb-Bi протекает в условиях диффузионной кинетики с лимитирующей стадией массопереноса со стороны сплава.

Экспериментальные исследования электрохимического получения чистого свинца провели в электролизере оригинальной конструкции. Аппарат содержит, помещенную во внутреннюю часть корпуса электролизера пористую керамическую диафрагму, выполненную в виде тигля. Внутри тигля помещен жидкий чистый свинец, как отрицательный электрод. Другой жидкометаллический электрод (анод) размещен между корпусом и диафрагмой. Диафрагма изготовлена плазменным напылением порошка корундовой керамики с объемной пористостью, проницаемой для расплавленного солевого электролита, но непроницаемой для металлического свинца и его сплавов. Поры керамической диафрагмы заполнены расплавом $KCl-PbCl_2$. Использование диафрагмы из керамики с заданной объемной пористостью, позволяет определять плотность тока электролиза при заданной величине тока и, соответственно, контролировать качество очистки металлов. Конструкция характеризуется малыми междуэлектродными расстояниями, что существенно снижает удельный расход электроэнергии из-за уменьшения напряжения между электродами.

Содержание металлов-примесей в исходном сырье, мас. %: сурьма – $1,0 \div 2,0$; висмут $2,0 \div 3,0$. Температура процесса составляла $500^\circ C$. По мере ведения электролиза, катодный свинец накапливался внутри пористого тигля, а анодный сплав обогащался по содержанию в нем сурьмы и висмута. Катодный выход по току равнялся 100% в расчете на двухэлектронную электродную реакцию. Содержание примесей в катодном свинце зависит от степени извлечения свинца из анодного металла, при прочих равных условиях ведения процесса. В том случае, когда извлечение свинца ведется в интервале от 40% до 60% от исходной массы свинца в анодном металле, содержание сурьмы и висмута в катодном продукте находится на уровне $0,0005-0,001$ мас.%, при увеличении извлечения свинца до 80-90% содержание сурьмы и висмута в катодном свинце увеличивается до пределов $0,004-0,008$ мас.%, дальнейшее увеличение извлечения металла до значений лежащих в интервале 95-98% увеличивает содержание сурьмы и висмута до $0,04-0,08$ мас.%. Таким образом, в зависимости от параметров ведения процесса электрохимического извлечения свинца в расплавленных электролитах с жидкометаллическими электродами можно получать свинец с определенным содержанием сурьмы и висмута в катодном металле.

Использование данной конструкции электролизера для получения свинца позволят в одном аппарате, используя псевдопотенциостатический режим получать металл, с контролируемым содержанием примесей, соответствующий марке С0 по ГОСТ 3778-98 (содержание свинца не менее

99,992 мас. %, соответственно). Энергетические затраты при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ составили $0,5 \text{ кВт}\cdot\text{час/кг}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холкина, А.С. Электродные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям и энергетике: Сб. докл. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2017. - С.784-786.

Dmitrieva M.V., Zolotukhina E.V.,
Gerasimova E.V., Dobrovolskiy Yu.A.
Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka

KINETIC FEATURES OF MEDIATOR BIOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF GLUCOSE BY «CRUDE» BACTERIAL EXTRACTS

Bioelectrocatalytic processes are one of the most interesting objects in modern electrochemistry. High selectivity and sensitivity of biocatalysts to the large number of substrates as well as evident perspectives of their use in sensors and fuel cell applications are the main reason of such interest. Bioelectrocatalytic systems can be divided into two types: enzymatic fuel cell working on pure enzymes and microbial fuel cell. However, the main problem of obtaining pure enzymes is a very complicated and long procedure of their synthesis and purification and short lifetime period, which considerably restricts of their application in real systems due to an economic inexpediency. The production of microbial catalyts is quite simple in comparison, but the lifecycle and stability of the microbial fuel cell are restricted and moreover, the waste products in the electrolyte can affect on the electrochemical cell operation. So, the combination of advantages of pure enzymes and microbial fuel cells looks very attractive for practice. Such combination can be realized by the use of protein extracts obtained from microbial cells.

In our previous work [1] the idea of the use of "crude" protein extract in biocatalytic reaction has been already checked.

"Crude" protein extract of microbial cells was studied as a bioelectrocatalyst in glucose oxidation reaction. Such extract obtained from *Escherichia coli* BB culture was considered in this work as a model system containing all enzymes of bacteria lifecycle. This system demonstrated the mediating mechanism of interaction with an inert glassy carbon electrode in buffer solution with glucose as a substrate. This work is dealing with study of influence of some experimental conditions (temperature, co-enzyme content, mediator content, substrate content and enzyme content) on bioelectrochemical activity of crude extracts obtained from culture of *E.coli* BB in glucose oxidation reaction. The obtained experimental data allowed to establish the kinetic features of the mediator oxidation of glucose