

P. S. Pershin<sup>1</sup>, A. A. Burich<sup>1</sup>, Yu. R. Khalimullina<sup>1</sup>,  
P. A. Arkhipov<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry  
UB RAS, 20 Akademicheskaya street,  
620990 Ekaterinburg  
Fax: +7(343) 3623462; Phone: +7(343)3623350;  
E-mail: paffka19@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Ural Federal University,  
19 Mira street, 620002 Ekaterinburg  
Fax: +7(343) 3754676; Phone: +7(343) 375 4676;  
E-mail: aleksei\_byrich@mail.ru*

## Electrode processes during the electrorefinement of lead in the KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO melt

The influence of PbO addition on current efficiency during the electrorefinement of lead in the KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO melt was investigated. It was shown that with PbO concentration in the KCl-PbCl<sub>2</sub> equimolar mixture increasing, the current efficiency of lead decreases. Electrode processes mechanism is proposed.

© Pershin P.S., Burich A. A., Khalimullina Yu. R., Arkhipov P. A., Zaikov Yu. P., 2015

### Introduction

Studying of the process of electrochemical recovery of lead from blurred salts in the literature is given considerable attention. Significant contribution to the electrolysis of molten salts in the production of heavy light-fusible metals was made by the scientists of the Ukrainian school of electrochemistry<sup>1-4</sup>. However, the object of the exploration was chloride melts containing no oxygen ions.

Electrolytic behavior of oxide of lead (II) in chloride melts was studied in works by Delimarsky Y.K., Panchenko I.D., and Markov B.F.<sup>5</sup>. The authors conducted

electrolysis of the system PbCl<sub>2</sub>-PbO at temperatures of 500–530 °C and a concentration of PbO to 20 wt%, and showed that there is a possibility of extracting metallic lead from its oxide by electrolysis of molten lead chloride with a current yield of 96–99%.

The aim of this work was to measure cathode current output on lead during the electrorefining of lead in melt KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO at a temperature of 500 °C depending on the concentration of PbO in the electrolyte.

### The experimental part

Schema of the experimental laboratory system is shown in Figure 1.

The lead mark C1 was used as an anode. The cathode was a molybdenum rod

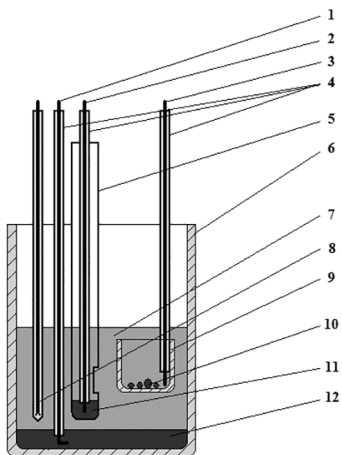


Fig.1. Schema of the experimental laboratory setup:

- 1 – anode current feeder (Mo); 2 – current source to the reference electrode (Mo);
- 3 – the cathode of Mo; 4 – corundum tube;
- 5 – corundum cover the reference electrode;
- 6 – corundum crucible Ø = 45 mm;
- 7 – the electrolyte KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO;
- 8 – thermocouple in a case of BeO;
- 9 – corundum crucible Ø = 25 mm;
- 10 – cathode Pb; 11 – the reference electrode (Pb); 12 – an anode (Pb)

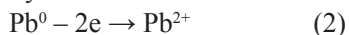
with a diameter of 1 mm and working height of 10 mm (3), shielded with alundum tube (4). To collect the cathode lead

## Results and Discussion

During electrolysis, the primary reactions at the cathode are the recovery of lead ions by the reaction:



The main reaction on the anode lead is dissolution by the reaction:



The theoretical value of the mass of dissolved at the anode and obtained at the cathode lead  $m_{\text{Teor}}$  was determined according to Faraday's law:

$$m_{\text{Teor}} = \frac{A}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau \quad (3)$$

to the alundum tube by nichrome wire a cut corundum crucible with a diameter of 20 mm was attached. For the experiments 4 electrolyte compositions KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO with fixed concentration of PbO 1, 3, 5, and 8 wt. % were prepared

The temperature of the molten salt was checked with the help of platinum-platinum-rhodium (GD) thermocouple. System of temperature stabilization got its fluctuations during the experiments to within  $\pm 2$  °C.

For the supply of electric current, sources of DC GWInstekPSW7 30–72 was used; the difference of potentials between the electrodes was measured with multimeter APPA-109 N.

Electrolysis was carried out at 500 °C for 60 minutes in a potentiostatic mode at a potential difference between the cathode and the reference electrode of 0.6 V. At the end of each experiment, the melt was dissolved in drain-mold. From the change in mass of cathodic and anodic lead, cathode and anode current output was determined, based on Faraday's law.

where  $A$  is atomic weight of the metal, g/mole;  $I$  is current intensity, A;  $\tau$  is time, s;  $z$  is valence of lead in the electrolyte (based on 2 electron electrode reaction);  $F$  is Faraday constant, 96500 C/mol.

The output of lead current was calculated by the formula:

$$\text{BT} = \frac{m_{\text{Пп}}}{m_{\text{Teop}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

where  $m_{\text{Пп}}$  is metal mass obtained in the course of the experiment, g.

The values of the cathode output current depending on the concentration of

PbO in the melt and a current density are shown in Table 1.

Table 1  
Anode current output in depending on the concentration of PbO in the melt

CPbO,% wt.	1	3	5	8
$B\tau_K$	96.74	92.87	90.37	86.31
$B\tau_A$	98.38	96.74	94.19	91.11

The values of the cathode and the anode output current in all cases is less than 100% based on the two-electron reaction of the electrode. This indicates that even in dilute  $KCl-PbCl_2$  on PbO on the surface of the electrodes other electrochemical reactions occur, and the proportion rises with increasing concentration of PbO.

It is worth noting that there was a decrease in the mass of the electrolyte after electrolysis that says about the expense of substance.

X-ray results show in the electrolyte melt congealed presence of oxychloride lead compounds  $Pb_2OCl_2$ , which in melt may be present in the form of ions  $Pb_2O_2^{+6}$ .

On the cathode surface after electrolysis PbO was found.

From the above stated facts we can assume the following mechanism of electron-electrode processes. Part of PbO oxidized to  $PbO_2$  and shields the anode surface, and a part is deposited at the cathode in conjunction with the lead according to the reaction:



Fig. 2 shows a photograph of crucible for collection of the cathode lead immediately after the DC disconnect.

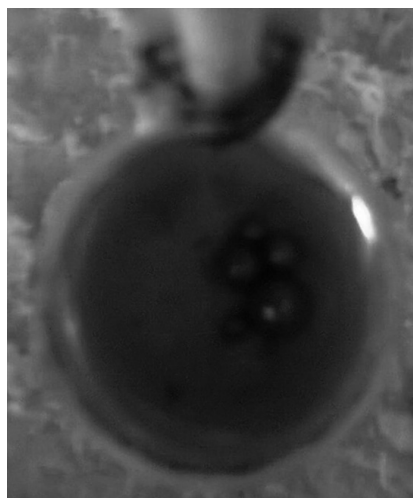


Fig. 2 Photo of the crucible to collect the cathode lead after the DC disconnected.  
Melt  $KCl-PbCl_2-PbO$  (8% wt.)

The photograph shows that the recovered lead dropping from molybdenum cathode surface does not form a "puddle", in a substance with a homogeneous surface, but rolled into balls that are not collected in a single body, even with stirring. This suggests that an oxide film is present on the surface of metallic lead formed together with the metal. With its high strength and surface tension, it pulls together the resulting drop in the metal bowl and stirring does not merge into a single body. Part of PbO is the formation of films for metal lead and some remains on the surface of the cathode. Depending on the concentration of PbO in a chloride melt deposited oxide can again dissolve in the melt with a low concentration of PbO, and saturated monoxide melt will lead to the cathode surface, or be present in the sheath of the cathode space.

## Conclusions

1. Experimentally determined values of the cathode and anode output current

lead in the electrorefining of lead oxide-chloride melt  $KCl-PbCl_2-PbO$ .

2. It is shown that the cathode and the anode output current are not equal 100% in all experiments.

3. With an increase in concentration of PbO in melt KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO cathodic current efficiency decreases from 96.7% to 86.31%, and the anode current efficiency declines from 98.38 % to 91.11%.

4. X-ray analysis shows the presence of an electrolyte oxychloride Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.

5. Metallic lead obtained on molybdenum cathode drops and takes a spherical shape that signifies the presence of a solid oxide film on lead surface formed simultaneously with the metal lead.

1. Zarubizsky O.G., Penkalo I.I., Gorbach V.M. Ukrainian Chemical Journal 1972;38:711.
2. Omel'chuk A.A., Budnik V.G. Ukrainian Chemical Journal 1985; 51:1045.
3. Zarubizsky O.G. Ukrainian Chemical Journal 2000; 66:5.
4. Delimarsky Yu. K., Zarubizsky O.G., Budnik V.G. Izvestiya vuzov. Color metallurgy 1986; 4:27.
5. Delimarsky Yu.K., Panchenko I.D, Markov B.F. Ukrainian Chemical Journal 1956; 22:574.
6. Flengas S., Hacetoglu A. Canadian Journal of Chemistry 1990; 68:236.

П. С. Першин, А. А. Бурич, Ю. Р. Халимуллина,  
П. А. Архипов, Ю. П. Зайков

*Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, ул. Академическая, 20, 620990,  
г. Екатеринбург. Факс: (343) 362-34-62;  
тел.: (343) 362-33-50;  
E-mail: paffka19@yandex.ru*

## Электродные процессы при электрорафинировании свинца в расплаве $KCl-PbCl_2-PbO$

Исследовано влияние добавки оксида свинца (II) на выход по току в процессе электрорафинирования свинца в оксихлоридном расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$ . Показано, что с увеличением концентрации  $PbO$  в эквимольной смеси  $KCl-PbCl_2$  выход по току свинца снижается. Предложен механизм электродных процессов.

© Першин П. С., Бурич А. А., Халимуллина Ю. Р., Архипов П. А., Зайков Ю. П., 2015

### Введение

Исследованию процесса электрохимического восстановления свинца из расплавов солей в литературе уделено значительное внимание. Значительный вклад в развитие электролиза солевых расплавов в производстве тяжелых легкоплавких металлов внесли ученые украинской школы электрохимии [1–4]. Однако объектом исследования являлись хлоридные расплавы, не содержащие кислородных ионов.

Электролитическое поведение оксида свинца (II) в хлоридных расплавах изучено в работе Ю. К. Делимарского, И. Д. Панченко и Б. Ф. Маркова

[5]. Авторы провели электролиз системы  $PbCl_2-PbO$  в области температур 500–530 °С и концентрации  $PbO$  до 20 мас.% и показали, что установлена возможность получения металлического свинца из его оксида электролизом в расплавленном хлориде свинца с выходом по току 96–99 %.

Целью данной работы являлось измерение катодного выхода по току свинца в процессе электрорафинирования свинца в расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$  при температуре 500 °С в зависимости от концентрации  $PbO$  в электролите.

### Экспериментальная часть

Схема экспериментальной лабораторной установки представлена на рис. 1.

В качестве анода использовали свинец марки С1. Катодом служил мо-

либденовый стержень диаметром 1 мм и рабочей высотой 10 мм (3), экранированный алундовой трубкой (4). Для сбора катодного свинца к алундовой трубке с помощью нихромовой проволоки был присоединен обрезанный алундовый тигель диаметром 20 мм. Для опытов было приготовлено 4 состава электролита  $KCl-PbCl_2-PbO$  с различной фиксированной концентрацией  $PbO$  1, 3, 5 и 8 мас. %.

Температуру в солевом расплаве контролировали с помощью платина-платино-родиевой (ППр) термопары. Система стабилизации температуры обеспечивала ее колебания в ходе экспериментов в пределах  $\pm 2$  °С.

Для подачи электрического тока использовали источник постоянного тока GWInstekPSW7 30-72, разность потенциалов между электродами измеряли мультиметром АРРА-109 N.

Электролиз проводили при 500 °С в течение 60 мин. в потенциостатическом режиме при разности потенциалов между катодом и электродом сравнения 0,6 В. По окончании каждого опыта расплав сливали в изложницу. По изменению массы катодного и

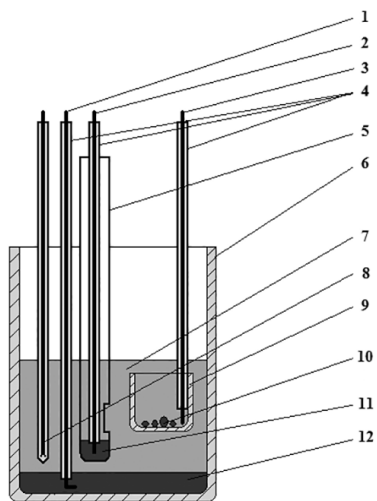


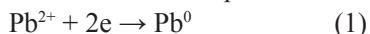
Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки:

- 1 – анодный токоподвод (Mo);
- 2 – токоподвод к электроду сравнения (Mo); 3 – катод из Mo; 4 – алундовые трубки; 5 – алундовый чехол электрода сравнения; 6 – алундовый тигель  $\varnothing = 45$  мм; 7 – электролит  $KCl-PbCl_2-PbO$ ;
- 8 – термопара в чехле из  $BeO$ ;
- 9 – алундовый тигель  $\varnothing = 25$  мм;
- 10 – катодный Pb; 11 – электрод сравнения (Pb); 12 – анод (Pb)

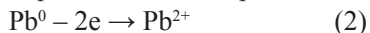
анодного свинца определяли катодный и анодный выход по току на основании закона Фарадея.

## Результаты и обсуждение

В процессе электролиза основной реакцией на катоде является восстановление ионов свинца по реакции:



Основной реакцией на аноде является растворение свинца по реакции:



Теоретическое значение массы растворенного на аноде и полученного на катоде свинца  $m_{теор}$  определили согласно закону Фарадея:

$$m_{теор} = \frac{A}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $A$  – атомный вес металла, г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время, с;  $z$  – валентность свинца в электролите, (в расчете на 2-электронную электродную реакцию);  $F$  – постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль.

Выход свинца по току рассчитали по формуле:

$$\text{Вт} = \frac{m_{\text{Пр}}}{m_{\text{Теор}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $m_{\text{Пр}}$  – масса металла, полученная в ходе эксперимента, г.

Значения катодного выхода по току в зависимости от концентрации PbO в расплаве и плотности тока представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения анодного выхода по току в зависимости от концентрации PbO в расплаве

CPbO, масс. %	1	3	5	8
ВтК	96,74	92,87	90,37	86,31
ВтА	98,38	96,74	94,19	91,11

Значения катодного и анодного выхода по току во всех случаях меньше 100 % в расчете на двухэлектронную электродную реакцию. Это говорит о том, что даже в разбавленных растворах KCl-PbCl<sub>2</sub> по PbO на поверхности электродов протекают другие электрохимические реакции, и их доля возрастает с увеличением концентрации PbO.

Стоит отметить, что произошло уменьшение массы электролита после электролиза, что говорит о расходе вещества, входящего в его состав.

Результаты рентгенофазового анализа показывают в застывшем плаве электролита при-сутствие оксихлоридного соединения свинца Pb<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, который в расплаве может присутствовать в виде ионов Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [6].

На поверхности катода после электролиза обнаружен PbO.

Из выше изложенных фактов можно предположить следующий механизм электродных процессов. Часть

PbO окисляется до PbO<sub>2</sub> и экранирует поверхность анода, а часть осаждается на катоде совместно со свинцом по реакции:



На рис. 2 представлена фотография тигля для сбора катодного свинца сразу после отключения постоянного тока.

На фотографии видно, что восстановившийся свинец, скапывая с поверхности молибденового катода, не образует «лужу», то есть вещество с однородной поверхностью, а скатывается в шарики, которые не собираются в единое тело даже при перемешивании. Это говорит о том, что на поверхности восстановившегося металлического свинца присутствует оксидная пленка, образовавшаяся совместно с металлом. Обладая высокой прочностью и поверхностным натяжением, она стягивает образовавшуюся каплю металла в шар и при перемешивании не дает слиться в единое тело. Часть PbO

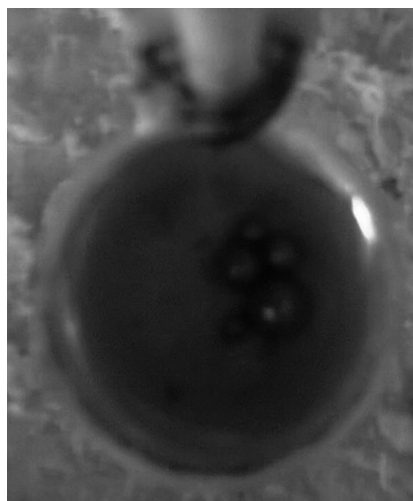


Рис. 2. Фотография тигля для сбора катодного свинца после отключения постоянного тока. Расплав KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO (8 % масс.)

идет на образование пленки для металлического свинца, а часть остается на поверхности катода. В зависимости от концентрации  $PbO$  в хлоридном расплаве, осажденный оксид может снова раствориться в расплаве с низкой кон-

центрацией  $PbO$ , а в насыщенном по оксиду свинца расплаве останется на поверхности катода или будет присутствовать в приэлектродном катодном пространстве.

### Выводы

1. Экспериментально определены значения катодного и анодного выходов по току свинца в процессе электрорафинирования свинца в оксидно-хлоридном расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$ .

2. Показано, что катодный и анодный выход по току не равны 100 % во всех опытах.

3. С увеличением концентрации  $PbO$  в расплаве  $KCl-PbCl_2-PbO$  катодный выход по току снижается с 96,7 %

до 86,31 %, а анодный выход по току снижается с 98,38 % до 91,11 %.

4. Рентгенофазовый анализ показывает присутствие в электролите оксихлорида  $Pb_2OCl_2$ .

5. Полученный на молибденовом катоде металлический свинец скапывает и принимает шарообразную форму, что означает присутствие на поверхности свинца прочной оксидной пленки, полученной одновременно с металлическим свинцом.

1. Зарубицкий О. Г., Пенкало И. И., Горбач В. М. // Украинский химический журнал. 1972. Т. 38. С. 711.
2. Омельчук А. А., Будник В. Г. // Украинский химический журнал. 1985. Т. 51. С. 1045.
3. Зарубицкий О. Г. // Украинский химический журнал. 2000. Т. 66. С. 5.
4. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 27.
5. Делимарский Ю. К., Панченко И. Д., Марков Б. Ф. // Украинский химический журнал. 1956. Т. 22. С. 574.
6. Flengas S. N., Nacetoglu A. // Canadian Journal of Chemistry. 1990. V. 68. P. 236.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Pershin P. S., Burich A. A., Khalimullina Yu. R., Arkhipov P. A., Zaikov Yu. P. eElectrode processes during the electrorefinement of lead in the  $KCl-PbCl_2-PbO$  melt // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 108–115.