

Электролитический способ рафинирования таллия

Березовский А.В., Сейдаханова Г.А., Уснбекова Е.Ж.

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: berезovskiy_a@mail.ru

С развитием новейших отраслей науки и техники во всем мире резко возросла роль редких и редкоземельных металлов, используемых в ведущих отраслях производства и обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства. Поэтому особую актуальность представляют исследования направленные на разработку экологически безопасных технологий получения, в частности, чистого таллия.

С целью установления влияния полимерных соединений в составе таллиевых электролитов на степень чистоты полученного металла исследованы процессы комплексообразования потенциометрическим, кондуктометрическим, вискозиметрическим методами. Известно, что одновалентный таллий мало склонен к комплексообразованию, в то время как ионы металлов, которые являются примесями в составе черного металла, в частности, ионы железа, меди, кадмия, свинца, индия характеризуются выраженными донорно-акцепторными свойствами. Поэтому для обеспечения селективного осаждения таллия в состав электролита был введен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). На первом этапе были рассчитаны оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k = [M^{n+}] / [ПЭГ]$). Установлено, что происходит образование полиэтиленгликолевых комплексов следующего состава: ПЭГ: Pb^{2+} –4:1 ($k=0,25$), ПЭГ: Fe^{2+} –6:1 ($k=0,15$), ПЭГ: Cu^{2+} –4:1 ($k=0,25$), ПЭГ: In^{3+} –4:1 ($k=0,25$). Модифицированным методом Бьеррума рассчитаны константы устойчивости полимерметаллических комплексов (ПМК) свинца, железа, меди, индия. Анализ полученных данных указывает на то, что полиэтиленгликолевый комплекс железа(III) характеризуется максимальной прочностью, что обусловлено наличием более высокого положительного заряда, который создает большую напряженность электрического поля. Кроме того, комплексы состава 6:1 характеризуются более высокой прочностью по сравнению с координационными соединениями состава 4:1, вследствие влияния хелатного эффекта. Рассчитаны важные термодинамические параметры исследуемых процессов: изменения энергии Гиббса, энтропии и энтропии. Подтверждением возможности протекания реакции комплексообразования в данных системах в прямом направлении служат отрицательные по знаку величины изменения энергии Гиббса исследуемых процессов. Установлено, что реакции комплексообразования ионов свинца, железа, кадмия, меди и таллия с полиэтиленгликолем сопровождаются энтропийными эффектами, на что указывают положительные значения изменения энтропии.

С целью оптимизации процесса очистки черного таллия исследования были проведены в объемной электролитической ячейке при потенциале $-0,85В$ (соответствует восстановлению таллия), в которой в качестве катода использована стеклогуглеродная пластина, анодом служила платина, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Установлено, что помимо осаждения на катоде таллия ($Tl^{+} + e^{-} \rightarrow Tl^0$), на аноде при $pH > 2$, платиновая пластинка покрывалась темно-коричневым осадком, который является оксидом трёхвалентного таллия, образованного по реакции: $2Tl^{+} + 3H_2O = Tl_2O_3 + 6H^{+} + 4e^{-}$. Факт образования Tl_2O_3 использован для селективного осаждения таллия из модельного раствора следующего состава: 95% - Tl, 2,5% - Pb, 0,75% - Cu, 1,5% - Cd, 0,25% - Fe (данный состав соответствует 95% черному таллию). Было установлено, что добавление полимерного соединения – ПЭГ приводит к повышению чистоты оксида таллия на аноде и осаждаемого таллия на катоде после проведения повторного электролиза, степень чистоты редкого металла составляет 99,92±0,05%.