

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Ю.Т. Мельников, Е.Д. Кравцова, А.В. Самусенко*

В работе изучены закономерности электрохимического выделения галлия из щелочных растворов на электродах из стеклоуглерода и собственно галлия. Получено уравнение зависимости выхода по току галлия на стеклоуглероде от плотности тока, концентраций галлия и гидроксида натрия. Установлено, что восстановление галлатионов при потенциале, близком к равновесному, протекает в кинетическом режиме, а при более отрицательных потенциалах лимитируется диффузией. Получены уравнения зависимости выхода по току и степени извлечения на электроде из галлия от плотности тока, температуры, концентраций галлия и гидроксида натрия. Предложены оптимальные условия для электрохимического выделения галлия из щелочных растворов.

К вопросу электрохимического выделения галлия из щелочных растворов исследователи проявляют постоянный интерес, что обусловлено практической важностью таких систем [1-6]. В последнее время опубликована монография [7], в которой авторы рассматривают широкий ряд вопросов, связанных с проблемой выделения галлия из алломинатных растворов.

Применение электрохимического рафинирования галлия ставит ряд вопросов, связанных с названной технологией. К ним следует отнести пассивацию анода [8] и катода [7], влияние примесей на процесс восстановления галлатионов из растворов [9].

Исследователи за рубежом рассматривают возможность замены ртути на другие материалы для выделения галлия [5,10], применения расплавов [11] и других растворителей [12] для электрохимического выделения галлия.

Анализ результатов исследований закономерностей катодного восстановления галлатионов из щелочных растворов показывает, что режим процесса из кинетического (до 1,6 В) переходит в диффузионный при более отрицательных потенциалах [7]. Важно отметить, что при малых концентрациях ионов галлия в растворе (<0,15г/л) рост величины потенциала не изменяет катодную плотность тока, отвечающую процессу восстановления галлия. Отсюда следует, что для таких растворов, с целью снижения расхода электроэнергии для получения единицы массы металла, следует потенциал электрода поддерживать на уровне -1,75 В. В условиях интенсивного перемешивания раствора и указанной выше концентрации галлия плотность тока, отвечающая восстановлению галлия, не превышает 2 мА/см². Потребность повышения производительности электролизера можно обеспечить только за счет значительного увеличения поверхности катода. Материал катода, в свою очередь, влияет на выход по току, что связано с природой стадии электрохимического разряда. Таким образом, снижение потенциала катода до величин, обеспечивающих высокую плотность тока и возможно большой выход по току, позволит снизить удельный расход электроэнергии на единицу продукции. В работе [5] показано влияние температуры, интенсивности перемешивания раствора и плотности тока на выход по току (Вт, %) и степень извлечения галлия (α , %). С целью оптимизации электролиза необходимо получить уравнение, которое учитывало бы все указанные выше факто-

Таблица 1

Матрица планирования электрохимического эксперимента для расчета выхода по току выделения галлия из щелочного раствора на стеклоуглероде в безразмерном и натуральном масштабах

№	C_{NaOH}	i	C_{Ga}	C_{NaOH} мас. %	i мА/см ²	C_{Ga} моль/л	Вт, %
1	1	1	1	15	150	0,01	6,79
2	-1	1	1	5	150	0,01	4,12
3	1	-1	1	15	50	0,01	14,29
4	-1	-1	1	5	50	0,01	14,74
5	1	1	-1	15	150	0,002	7,15
6	-1	1	-1	5	150	0,002	8
7	1	-1	-1	15	50	0,002	13,27
8	-1	-1	-1	5	50	0,002	12,02
9	0	0	0	10	100	0,006	8,36
10	0	0	0	10	100	0,006	9,12
11	0	0	0	10	100	0,006	8,05

* © Ю.Т. Мельников, Красноярский государственный университет; Е.Д. Кравцова, Красноярская государственная академия цветных металлов и золота; А.В. Самусенко, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», 2003.

ры. Повышения выхода по току можно достичь путем устранения протекания на катоде других электродных реакций, кроме восстановления ионов галлия. Это возможно, если изменить природу растворителя (расплавы, апротонные растворители).

Повысить производительность электролизера можно за счет увеличения поверхности катодов, что достигается путем применения твердых галлированных катодов или катодов из других материалов, имеющих высокую удельную поверхность и обеспечивающих показатели электролиза не хуже, чем на жидком галлии.

Нами сделана попытка изучить закономерности электрохимического восстановления галлатионов из щелочных растворов на стеклоуглероде, который можно применить для изготовления катодов с большой удельной поверхностью, и на галлиевом катоде.

1. Восстановление галлатионов на стеклоуглероде

Электрохимические исследования по установлению степени извлечения (α , %) галлия и выхода по току (η , %) проводили в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме с применением потенциостата ПИ-50-1 в течение часа из раствора, содержащего 2,5 мас. % NaOH и 0,01 моль/дм³ галлата натрия при перемешивании. Концентрацию галлия в исходном растворе и после электролиза устанавливали титриметрически.

Предварительно были получены вольтамперные характеристики для фонового электролита (NaOH) с изменением интенсивности перемешивания и в присутствии ПАВ.

Таблица 2

Матрица планирования электрохимического эксперимента для расчета степени извлечения галлия из щелочного раствора на жидком галлии в безразмерном и натуральном масштабах

№	C _{NaOH}	i	C _{Ga}	T	C _{NaOH} мас. %	i мА/см ²	C _{Ga} моль/л	T, С
1	-1	-1	-1	-1	3,5	40	0,0048	20
2	1	-1	-1	-1	16,5	40	0,0048	20
3	-1	1	-1	-1	3,5	160	0,0048	20
4	1	1	-1	-1	16,5	160	0,0048	20
5	-1	-1	1	-1	3,5	40	0,0144	20
6	1	-1	1	-1	16,5	40	0,0144	20
7	-1	1	1	-1	3,5	160	0,0144	20
8	1	1	1	-1	16,5	160	0,0144	20
9	-1	-1	-1	1	3,5	40	0,0048	80
10	1	-1	-1	1	16,5	40	0,0048	80
11	-1	1	-1	1	3,5	160	0,0048	80
12	1	1	-1	1	16,5	160	0,0048	80
13	-1	-1	1	1	3,5	40	0,0144	80
14	1	-1	1	1	16,5	40	0,0144	80
15	-1	1	1	1	3,5	160	0,0144	80
16	1	1	1	1	16,5	160	0,0144	80
17	-1,61	0	0	0	0,465	100	0,0096	50
18	1,61	0	0	0	2,47	100	0,0096	50
19	0	-1,61	0	0	10	3,4	0,0096	50
20	0	1,61	0	0	10	196,6	0,0096	50
21	0	0	-1,61	0	10	100	0,001872	50
22	0	0	1,61	0	10	100	0,017328	50
23	0	0	0	-1,61	10	100	0,0096	1,7
24	0	0	0	1,61	10	100	0,0096	98,3
25	0	0	0	0	10	100	0,0096	50
26	0	0	0	0	10	100	0,0096	50
27	0	0	0	0	10	100	0,0096	50
28	0	0	0	0	10	100	0,0096	50

Катодный процесс при электролизе раствора щелочи определяется закономерностями электрохимического восстановления молекул воды. В случае отсутствия перемешивания раствора наблюдается значительно большая поляризация электрода в сравнении с тем, когда раствор перемешивают. По нашему мнению, это связано с условиями отделения пузырьков водорода от поверхности электрода. Влияние скорости развертки потенциала на вольтамперную кривую разложения воды незначительно. Введение в раствор ПАВ (ОП - 2) слабо изменяет катодную поляризационную кривую на начальном участке, для анодного процесса это влияние существенно.

Вольтамперная кривая восстановления галлатиона на стеклогуглероде показывает, что введение в раствор ионов галлия снижает величину поляризации на начальном участке поляризационной кривой.

Методом планирования эксперимента изучена зависимость выхода по току от щелочности раствора, концентрации галлия и плотности тока. Эти данные представлены в табл. 1.

По результатам эксперимента получено уравнение регрессии для зависимости выхода по току от указанных выше параметров:

$$Bm = 10,047 - 3,532 \times i - 0,997 \times C_{Ga} \times i + 0,652 \times C_{NaOH} \times C_{Ga} \times i,$$

где i - плотность тока (мА/см²),

C_{Ga} - концентрация галлия (моль/л),

C_{NaOH} - концентрация гидроксида натрия (мас.%).

Установлено, что изменение концентраций галлия в указанном интервале и щелочи, а также их парное влияние оказываются незначимыми. Наибольшее влияние на изменение выхода по току оказывает плотность тока, а также парное взаимодействие плотности тока и концентрации галлия. Электровосстановление галлатионов при потен-

Таблица 3

Матрица планирования эксперимента от различных факторов, представленных в безразмерном масштабе, для расчета степени извлечения галлия

№	C_{NaOH}	i	C_{Ga}	T	a_{Ga} %
1	-1	-1	-1	-1	62,55
2	1	-1	-1	-1	63,19
3	-1	1	-1	-1	64,60
4	1	1	-1	-1	67,34
5	-1	-1	1	-1	54,60
6	1	-1	1	-1	54,13
7	-1	1	1	-1	59,50
8	1	1	1	-1	57,00
9	-1	-1	-1	1	25,60
10	1	-1	-1	1	15,42
11	-1	1	-1	1	13,91
12	1	1	-1	1	14,09
13	-1	-1	1	1	43,38
14	1	-1	1	1	27,87
15	-1	1	1	1	15,80
16	1	1	1	1	31,37
17	-1,61	0	0	0	54,90
18	1,61	0	0	0	59,07
19	0	-1,61	0	0	10,11
20	0	1,61	0	0	63,27
21	0	0	-1,61	0	23,63
22	0	0	1,61	0	78,36
23	0	0	0	-1,61	48,71
24	0	0	0	1,61	51,29
25	0	0	0	0	58,85
26	0	0	0	0	57,34
27	0	0	0	0	55,74
28	0	0	0	0	52,64

Коэффициенты уравнения регрессии для степени извлечения галлия из щелочных галлатных растворов на жидком галлиевом катоде ($t=1ч$)

Переменные уравнения регрессии	K_d	F	K_n
θ	46,90	0	43,74
a	-1,50	2,602	0,6306
b	4,32	7,480	0,4999
c	6,34	10,97	1267,0
d	-12,40	21,45	-0,465
$a \times b$	0,78	1,177	0
$a \times c$	-1,58	2,379	0
$a \times d$	-2,46	3,701	-0,013
$b \times c$	1,22	3,401	0,0001
$b \times d$	-1,38	2,076	0
$c \times d$	6,93	10,43	46,19
a^2	0,15	0,1837	0
b^2	-7,70	9,740	-0,002
c^2	-2,17	2,745	0
d^2	-2,56	3,232	-0,003

$a - C_{NaOH}$ (мас.%), $b - i$ (мА/см²), $c - C_{Ga}$ (моль/л), $d - T$, °С

Таблица 5

Матрица в безразмерном масштабе для расчета уравнения регрессии выхода по току для процесса восстановления галлатионов на жидком галлиевом катоде

№	C_{NaOH} вес %	i мА/см ²	C_{Ga} моль/л	T , С	Вт, %	№	C_{NaOH} вес %	i мА/см ²	C_{Ga} моль/л	T , С	Вт, %
1	-1	-1	-1	-1	14,46	15	-1	1	1	1	7,77
2	1	-1	-1	-1	14,61	16	1	1	1	1	5,44
3	-1	1	-1	-1	3,73	17	-1,61	0	0	0	10,15
4	1	1	-1	-1	3,89	18	1,61	0	0	0	10,92
5	-1	-1	1	-1	37,86	19	0	-1,61	0	0	62,00
6	1	-1	1	-1	37,55	20	0	1,61	0	0	5,95
7	-1	1	1	-1	10,31	21	0	0	-1,61	0	0,85
8	1	1	1	-1	9,88	22	0	0	1,61	0	26,16
9	-1	-1	-1	1	5,92	23	0	0	0	-1,61	9,01
10	1	-1	-1	1	3,56	24	0	0	0	1,61	9,48
11	-1	1	-1	1	0,80	25	0	0	0	0	10,78
12	1	1	-1	1	0,81	26	0	0	0	0	8,04
13	-1	-1	1	1	30,08	27	0	0	0	0	10,31
14	1	-1	1	1	19,33	28	0	0	0	0	9,73

диалях, не превышающих -1,7 В, протекает в кинетическом режиме, а при более отрицательных потенциалах лимитируется диффузией разряжающихся галлатионов к электроду.

2. Восстановление галлатионов на жидком галлиевом катоде

Изучение закономерностей катодного восстановления ионов галлия на жидком галлиевом электроде выполняли по описанной выше методике.

Матрица планирования эксперимента для расчета степени извлечения (α , %) галлия из щелочного раствора на жидком галлиевом катоде в зависимости от различных факторов, заданных в безразмерном и натуральном масштабах, приведена в табл. 2. Во всех экспериментах раствор перемешивали, а продолжительность опытов составля-

ла 1 час. Зависимость степени извлечения галлия от щелочности раствора, плотности тока, концентрации галлатионов и температуры представлена в табл. 3. Из данной таблицы следует, что максимальная величина степени извлечения галлия достигается при условии

$$i = 100 \text{ мА/см}^2, C_{Ga} = 0,072 \text{ моль/дм}^3, C_{NaOH} = 10\%, T = 323 \text{ К.}$$

На основании математической обработки полученных результатов найдено полиномиальное уравнение регрессии, коэффициенты которого в безразмерном (K_d) и натуральном (K_n) масштабах, а также оценочный коэффициент Фишера (F) представлены в табл. 4.

Полученные величины степени извлечения галлия в зависимости от указанных выше физико-химических параметров позволили рассчитать выходы по току для катодного восстановления галлия из щелочного раствора, которые даны в табл. 5.

Максимальная величина выхода по току для всех изученных условий достигает 62%. Коэффициенты полиномиального уравнения регрессии (K_d , K_n и t) для выхода по току в зависимости от приведенных физико-химических величин и их парного взаимодействия даны в табл. 6. Можно сделать вывод, что температура и концентрация гидроксида натрия слабо влияют на выход по току и степень извлечения галлия. Факторами, значительно влияющими на выход по току и степень извлечения галлия, являются плотность тока и концентрация галлатионов в растворе.

Полученные в результате проделанной работы зависимости выхода по току и степени извлечения от парных физико-химических параметров позволяют выбрать оптимальные условия для проведения электролиза галлия из щелочных растворов в целом: $C_{NaOH} = 1,25 \text{ моль/дм}^3$, $T = 323 \text{ К}$, $i = 0,1 \text{ А/см}^2$, $U = 1,7 \text{ В}$ и при перемешивании раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокименко Ф.Н. Исследование катодного процесса при электролизе галлия на твердом вращающемся галлированном катоде / Ф.Н. Евдокименко, А.И. Зазубин, Г.А. Романов // Теория и практика получения галлия и ванадия. - Алма-Ата: Наука, 1972. - С. 20-30.
2. Ytsevic Н. Электролитическое извлечение галлия из алюминатных растворов процесса Байера / Н.Ytsevic, В. Lovrecek // Trav. Com. int. etude bauxite, alumine et alum. - 1983. - № 18. - Р. 423-432.
3. Нагибин С.Н. Особенности электрохимического рафинирования галлия до высокой чистоты в щелочных электролитах / С.Н. Нагибин, Н.М. Опенько, К.И. Жалкамова // 12 Украинская республик. конф. по неорганической химии: Тез. докл. - 1989. - С. 329.

Таблица 6

Коэффициенты уравнения регрессии для расчета выхода по току для процесса восстановления ионов галлия на галлиевом катоде

Переменные уравнения регрессии	K_d	F	K_n
θ	13,55	0	31,55
a	-0,69	2,657	0,9250
b	-9,97	38,34	-6,10
c	7,15	27,47	30,20
d	-2,73	10,50	0,681
$a \text{ и } b$	0,67	2,232	0
$a \text{ и } c$	-0,74	2,462	0
$a \text{ и } d$	-0,94	3,134	0
$b \text{ и } c$	-3,88	5,534	-0,162
$b \text{ и } d$	2,04	6,812	0,0113
$c \text{ и } d$	-0,46	1,542	0
a^2	-1,95	5,491	-0,046
b^2	7,11	0	0,1974
c^2	-0,81	2,264	0
d^2	-2,45	6,887	0,003

где a - C_{NaOH} (мас.%), b - i (мА/см²), c - C_{Ga} (моль/л), d - T , °С

4. Любимова И.А. Химическое и электрохимическое растворение галлия в растворах кислот и щелочей / И.А. Любимова, И.С. Горбачева // Методы извлечения и разделения редкоземельных и редких металлов. - М., 1987. - С. 116-123.
5. Krissar A. Технология получения галлия без применения ртути из алюминиевых растворов / A. Krissar // Chem. Zisty - 1985. - № 10. - P. 1020-1028.
6. Jang S. Электроосаждение галлия в щелочном растворе / S. Jang, H. Numata // J. Surface Finish Soc. Japan. - 1989. - № 8. - P. 922-926.
7. Шалавина Е.Л. Получение галлия из алюминатных растворов / Е.Л. Шалавина, Г.А. Романов, Ю.Н. Евсеев и др. - Алма-Ата: Наука, 1990. - С. 22-48.
8. Гассаков З.Г. Анодное окисление галлия в уксусной кислоте/ З.Г. Гассаков, А.И. Алекперов // Электрохимия. - 1985. - № 10. - С. 1376-1377.
9. Varadharaj A. Влияние некоторых примесей на процесс восстановления растворов галлатов щелочных металлов. Изучение методом линейной инверсионной вольтамперометрии / A. Varadharaj, S. Lahiri, J. Kader // Bull. Electrochem - 1988. - № 4. - P. 385- 388.
10. Varadharaj A. Исследование электрохимического поведения стеклоуглерода в щелочных галлатных растворах методом циклической вольтамперометрии / A. Varadharaj, G. Rao // J. Electrochem Soc. India - 1989. - № 1. - P. 1-5.
11. Wicelinski S. Низкотемпературные расплавы хлорида галлия / S. Wicelinski, R. Gale, J. Wilher // J. Electrochem Soc. - 1987. - № 1. - P. 262-263.
12. Багоцкая И.А. Структура ДЭС на металлах подгруппы галлия в диметилформамиде и растворе неактивного электролита / И.А. Багоцкая и др. // Электрохимия. - 1988. - № 8 - С. 1145-1149.

ELECTROCHEMICAL ALLOCATION OF GALLIUM FROM SOLUTIONS ALKALI OF SODIUM

Yu. T. Melnikov, E. D. Kravcova, A. V. Samusenko

The appropriate of electrochemical allocation of gallium from alkaline solutions on electrodes from glass-carbon and gallium are investigated in work. The equation of an output on a current of gallium dependence on glass-carbon from a current density, concentration of gallium and alkali sodium is received. The restoration Ga-ions at potential close to equilibrium proceeds in a kinetic mode was established. At more negative potentials this process is limited by diffusion. The equations of dependence of an output on a current and degrees of extraction on an electrode from gallium from a current density, temperature, concentration of gallium and alkali sodium are received. Optimum conditions for electrochemical allocation of gallium from alkaline solutions are offered.