

*Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ¹, АТА АКЧИЛР, Н. К. АХМАДИЕВА¹,
С. В. ГЛАДЫШЕВ¹, К. О. БЕЙСЕМБЕКОВА^{1*}*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *k.o.beisembekova@mail.ru

²Университет имени Сулеймана Демиреля, Испарта, Турция

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Основное количество галлия получают из продуктов технологии переработки глиноземсодержащего сырья. Для электроосаждения галлия из алюмощелочных растворов разработан способ электровосстановления галлия на металлической галлированной поверхности. Разработан электролизер с вращающейся катодной поверхностью, покрытой жидким галлием, работающий в периодическом и непрерывном режимах. Галлий эффективно извлекается из щелочных растворов с содержанием галлия от 0,4 г/дм³ и выше при температуре 50-70 °С, скорости вращения катода 0,8-1,0 м/сек и силе тока 700-1000 А/м², напряжение на ванне 5-6 В. В этих условиях извлечение галлия составляет 88,6-96,8 % при расходе электроэнергии 55,1-323,9 кВтч/кг галлия при съеме галлия с 1 м² катодной поверхности в сутки 307,9-1391,0 г. Исследованы условия галлирования металлических электродов. Показано, что стойкость галлиевого покрытия зависит от материала подложки и увеличивается в ряду: нержавеющая сталь 08Х18Н12Т < Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45 < Ni < Cd < Cu. Наиболее предпочтительным конструкционным материалом для подложки электрода является медь. Изучен фазовый состав поверхностных слоев, образующихся в процессе галлирования твердых электродов. Установлено, что галлий с никелем образует соединение Ga₃₆Ni₆₄ (GaNi₂), а с медью – CuGa₂. Изучена возможность использования минеральных кислот H₂SO₄; HNO₃; H₃PO₄; HCl. Получено, что только при применении соляной кислоты возможно покрытие металлического электрода галлием.

Ключевые слова: алюмощелочной раствор, галлий, электролизер, катод, галлирование.

Введение. Во всем мире растут масштабы производства и потребления редких металлов, в том числе галлия [1]. Общие мировые мощности производства галлия составили в 2014 году по разным оценкам 475-520 тонн. Анализ конъюнктуры мирового рынка цветных и редких металлов свидетельствует об ускоренном росте спроса на галлий вплоть до 2020 года, в этой связи необходимо значительное увеличение его выпуска.

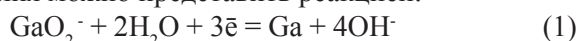
Галлий – типичный рассеянный редкий элемент, обладающий специфическими уникальными свойствами. Соединения галлия используются для производства светодиодов и интегральных схем для оптоволоконной связи.

В последние годы на мировом рынке наметилось новое резкое увеличение спроса на галлий, связанное с освоением ведущими производителями электронной техники в США и Японии новейшей технологии производства интегральных схем на подложках из арсенида галлия. Эта технология позволяет примерно на порядок увеличить плотность размещения элементов по сравнению с микросхемами на кремниевых пластинках и повысить надежность работы компьютеров в условиях

воздействия повышенной радиации. Кроме того, все более реальной становится перспектива широкомасштабного применения галлия в волоконно-оптических линиях связи, а также в высокоэффективных фотоэлектрических преобразователях и полупроводниковых лазерах.

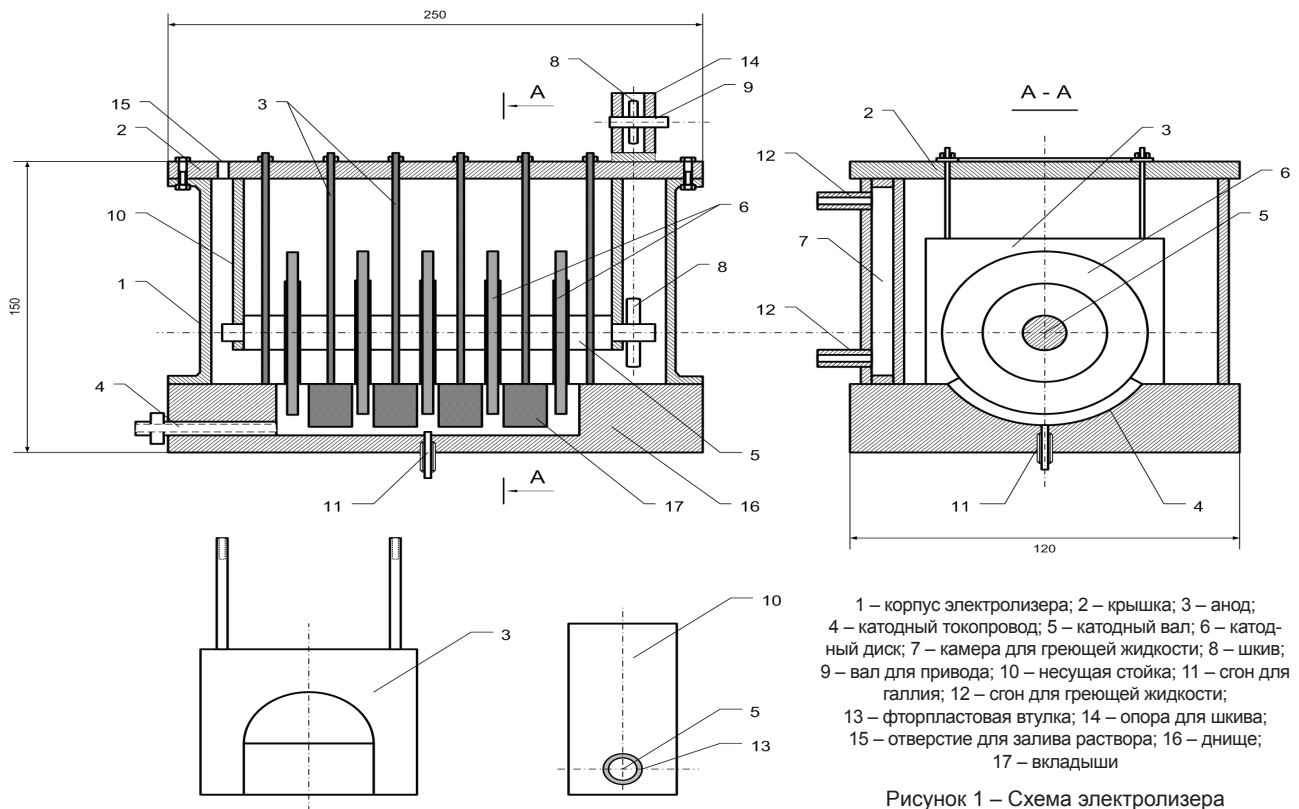
Основное количество галлия получают из продуктов технологии переработки глиноземсодержащего сырья.

Прогрессивным способом извлечения галлия из щелочных растворов является электролиз. Это безреагентный способ. Процесс восстановления галлия можно представить реакцией:



Металлический галлий впервые был получен в конце XIX столетия из щелочных растворов электролизом на платиновом электроде. Однако, электрохимические способы получения галлия пока не нашли широкого применения на предприятиях алюминиевой отрасли.

Известные способы электролиза на стационарных плоских катодах [2-3] малоэффективны, так как в процессе электроосаждения галлия из промышленных алюминатных растворов катод-



ная поверхность быстро пассивируется за счет предпочтительного восстановления более электроположительных, чем ионы галлия, примесей. В этих условиях потенциал катода сдвигается в электроположительную сторону, и процесс восстановления ионов галлия из растворов либо прекращается, либо даже происходит растворение ранее восстановленного катодного галлия.

В целях интенсификации процесса восстановления ионов галлия на стальных плоских катодах предложено вести процесс электроосаждения на водоохлаждаемых катодах из нержавеющей стали в присутствии ионов цинка ($1,5-2 \text{ г/дм}^3$) [4-5]. Совместное электроосаждение цинка и галлия позволяет из неочищенных алюминатных растворов выделять галлий в виде сплава с цинком (галлия 8-10 мас. %).

Металлический галлий из галлатно-цинкатных растворов, полученных после растворения сплавов в щелочном растворе, извлекают цементацией галламой алюминия с получением черного галлия с точно рассчитанным количеством цинка в галламе, равным 6 мас. %.

Наиболее перспективным способом извлечения галлия из алюминатных растворов является способ электроосаждения на галлированном катоде. [6]. Способ основан на использовании вращающегося катода, покрытого галлием и частично погруженного в жидкий галлий. В результате

вращения катода происходит обновление катодной поверхности жидким галлием и ее депассивация.

Экспериментальная часть. Реагенты. В работе использованы синтетические алюмощелочные галлийсодержащие растворы, для приготовления которых использованы реактивы: гидроксид натрия квалификации «хч» ГОСТ 4328-77; гидрооксид алюминия квалификации «чда»; оксид галлия квалификации «чда»; соляная кислота квалификации «хч», азотная кислота квалификации «хч», серная кислота квалификации «хч», фосфорная кислота квалификации «хч», кальцинированная сода марки «ч», силикат натрия марки «ч».

Металлические электроды для галлирования были изготовлены из сертифицированных материалов: нержавеющей стали 08X18H12T, сталей марок Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45, никеля, кадмия и меди.

Методика проведения экспериментов. Электроосаждение галлия проводили в электролизере с дисковыми вращающимися галлированными катодами (рисунок 1). Электролиз проводили при температуре $50-70 \text{ }^\circ\text{C}$, скорости вращения катода $0,8-1,0 \text{ м/сек}$, силе тока $700-1000 \text{ А/м}^2$ и напряжении на ванне $5-6 \text{ В}$.

В исследованиях за стойкость галлиевого покрытия принят промежуток времени до начала нарушения сплошности галлиевого покрытия,

при котором величина потенциала галлированного электрода в щелочном растворе снижается скачкообразно.

Поверхность металлического электрода перед галлированием шлифовали, полировали и обезжиривали в растворе, г/дм³: NaOH – 20; Na₂CO₃ – 25; Na₂SiO₃ – 10. Обработку раствором проводили при температуре 70-90 °С в течение 10-30 мин до полного смачивания водой. Раствор обезжиривания с поверхности электрода смывали горячей водой. С целью исключения процесса окисления электрод помещали в водный раствор, содержащий 5 % соляной кислоты. Подготовленный электрод покрывали галлием путем многократного погружения электрода в жидкий галлий, на поверхность которого налит протравочный раствор (HCl 20 %) с температурой 70-80 °С. Продолжительность галлирования 1-2 мин. Избыток жидкого галлия снимали с поверхности электрода фильтром, смоченным раствором соляной кислоты (HCl 5 %).

Фазовый состав раздела твердых и жидких фаз изучали рентгенофазовым методом. Все значения потенциалов даны относительно стационарного водородного электрода.

Для определения стойкости галлиевого покрытия галлированный электрод помещали в термостатированную ячейку. В качестве агрессивной среды служил щелочной раствор, содержащий 160 г/дм³ NaOH. Температура раствора 50 °С. Каждый результат воспроизводили не менее 5 раз.

Методы анализа. Вещественный состав твердых фаз устанавливали рентгенофазовым методом. Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8Advance (BRUKER), излучение α-Cu.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (B.V.Голландия).

Стационарные потенциалы записывали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT12.

Химический состав растворов анализировали объемным методом.

Результаты и их обсуждение. Для извлечения галлия из алюмощелочных растворов с содержанием 0,4 – 1,0 г/дм³ Ga разработано устройство для электроосаждения галлия на развитой, постоянно обновляющейся галлированной катодной поверхности (рисунок 1) [5]. Новая конструкция электролизера позволяет получать развитую катодную поверхность.

Катодная основа выполнена из серии вертикальных дисков, расположенных на валу. Поверхности катодов подготовлены специальным

образом и постоянно обновляются при вращении дисков. Вертикальные аноды расположены между катодными дисками и прикреплены к крышке электролизера. Вращение дисков происходит с помощью ременной передачи от электродвигателя с регулируемой скоростью вращения. Ванна электролизера внутри электроизолирована.

Установлено, что эффективное извлечение галлия проходит из растворов с содержанием Ga от 0,4 г/дм³ и выше. Электролиз проводили при температуре 50-70 °С, скорости вращения катода 0,8-1,0 м/сек, силе тока 700-1000 А/м² и напряжении на ванне 5-6 В. Результаты электроосаждения галлия из щелочных растворов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики электроосаждения галлия из щелочных растворов

Содержание Ga в растворе, г/дм ³		Извлечение, %	Выход по току, %	Расход электроэнергии, кВтч/кг галлия	Съем галлия с 1 м ² катодной поверхности, г/м ² в сут.
исходное	конечное				
0,14	0,033	76,3	0,82	786,4	90,8
0,22	0,03	86,4	1,86	422,6	169,0
0,43	0,049	88,6	1,39	323,9	307,9
0,98	0,058	92,1	4,92	134,0	722,4
1,9	0,06	96,8	11,5	55,1	1391,0

Полученные результаты электроосаждения галлия показали, что электролизер с катодной поверхностью 10 м² из растворов с содержанием 1 г/дм³ Ga позволит извлечь до 2,0 тонн галлия в год. Для получения такого количества галлия необходимо переработать, с учетом степени извлечения, примерно 2200 м³ раствора в год или 6 м³ в сутки.

Применение галлированного катода при электролизе галлия из алюмощелочных растворов определило необходимость исследования условий галлирования металлических электродов с целью получения стойкого и равномерного галлиевого покрытия.

При работе электролизера участки катода с нарушением галлиевого покрытия не смачиваются жидким галлием. Стальная поверхность катода в этом месте обнажается, в результате чего возникает гальваническая пара Fe-Ga, анодной составляющей которой является галлий. В этот момент увеличивается вероятность механического разрушения галлированного слоя выделяющимся на

катоде водородом. Бурное выделение водорода на этих участках способствует интенсивному шламообразованию галлия в процессе электроосаждения. Шлам налипает на поверхность катода и затрудняет процесс обновления этих участков. Все это способствует разгаллированию близлежащих участков галлированной поверхности.

При нарушении сплошности галлиевого покрытия поверхности катода работу электролизера прекращают, раствор сливают и катод заново покрывают галлием.

Для получения прочного и равномерного галлиевого покрытия большее значение имеет предварительная подготовка поверхности электрода.

Исследована возможность использования в качестве травильных растворов минеральных кислот HCl, HNO₃, H₂SO₄ и H₃PO₄. Концентрация кислот в растворах колебалась от 0,1 до 20 %.

Экспериментально показано, что только в случае применения в протравочном растворе соляной кислоты возможно галлирование электрода.

При протравливании стальных электродов (Ст 3) растворами серной, азотной и фосфорной кислот наблюдалось бурное выделение водорода и других газообразных продуктов на поверхности стального электрода, которое многократно увеличивалось при контакте электрода с галлием. Интенсивное выделение газообразных продуктов на поверхностях стального электрода и жидкого галлия при их контакте исключает возможность смачивания галлием поверхности подложки. Кроме этого заметно снижается жидкотекучесть галлия в растворах этих кислот.

Значение потенциала галлия в растворах исследованных минеральных кислот (таблица 2) показало, что в солянокислом растворе поверхность галлия активируется, и с повышением концентрации соляной кислоты в растворе потенциал жидкого галлия сдвигается в электроотрицательную сторону.

Таблица 2 – Потенциал галлиевого электрода в растворах различных кислот при температуре 80 °С

Концентрация кислоты, %	Потенциал, В			
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄
0,1	-0,520	-0,56	-0,55	-0,530
0,5	-0,520	-0,56	-0,46	-0,525
1	-0,560	-0,54	-0,44	-0,522
3	-0,562	-0,52	-0,40	-0,520
5	-0,565	-0,51	-0,38	-0,500
10	-0,570	-0,50	-0,25	-0,485
20	-0,585	-0,49	-0,20	-0,450

В остальных же кислотах потенциал жидкого галлия становится более электроположительным, т.е. его поверхность пассивируется. Особенно сильно пассивируется галлий в растворе азотной кислоты.

Исследована стойкость галлиевого покрытия на металлических электродах из следующих материалов: нержавеющей стали 08X18H12Т, сталей марок Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45, никеля, кадмия и меди.

Толщина галлиевого покрытия зависит от диффузии галлия в материал подложки, температуры электрода, галлия и продолжительности контакта. Химический состав и структура определяются диаграммой состояния галлия и материала электрода.

Начальные компромиссные потенциалы негаллированных электродов в щелочном растворе (160 г/дм³ Na₂O_{общ}) при температуре 50 °С приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Начальные компромиссные потенциалы в щелочном растворе (160 г/дм³ Na₂O_{общ}) при температуре 50 °С

Материал электрода	Нерж. сталь 08X18H12Т	Ст 1	Ст 2	Ст 3	Ст 45	Ni	Cu	Cd	Ga
потенциал φ, В	- 0,7	- 0,8	- 0,8	- 0,8	- 0,8	- 0,55	-0,36	-0,85	-1,38

При погружении стальных галлированных электродов в щелочной раствор стационарный потенциал их составлял 1,365 В (рисунок 2). На начальном участке А¹В¹ кривой 1 наблюдается незначительное смещение потенциала электрода в электроположительную сторону, обусловленное интенсивным растворением хлорида и оксида галлия. Хлорид галлия образуется в результате взаимодействия металлического галлия с водным раствором соляной кислоты при галлировании, а оксид галлия – при опускании галлированного электрода в щелочной раствор [9].

Изменение скорости растворения галлия dC/dt с поверхности металлического электрода в этот момент отображает участок А³В³ (рисунок 3, кривая 3). Резкое снижение скорости процесса связано с уменьшением количества оксида галлия на поверхности галлированного электрода. Увеличение скорости процесса растворения галлия на участке В³С³ связано с депассивацией поверхности галлированного электрода за счет растворения оксидной пленки и началом нарушения сплошно-

сти покрытия в точке В³. После этого потенциал электрода снижается незначительно и на кривых 1 и 2 наблюдаются почти горизонтальные прямые (участки С¹Д¹ и С²Д²).

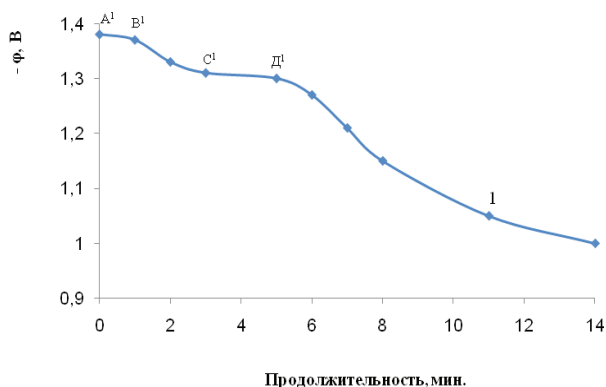


Рисунок 2 – Зависимость изменения потенциала галлированного электрода от продолжительности выдержки в щелочном растворе

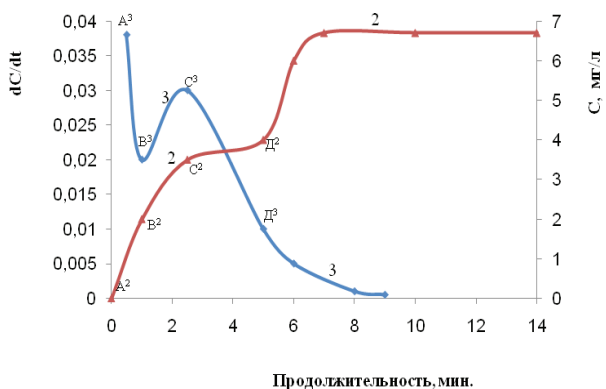


Рисунок 3 – Зависимость концентрации галлия в растворе (2) и скорости растворения галлия (3) от продолжительности нахождения галлированного электрода в щелочном растворе

Снижение скорости процесса растворения галлия на участке С²Д² объясняется резким увеличением концентрации ионов галлия в приэлектродном слое на границе раздела электрод – раствор, что подтверждается незначительным снижением потенциала электрода за указанное время.

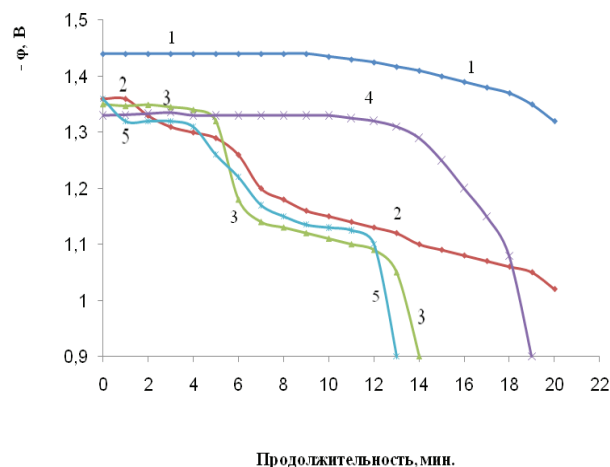
При потенциале электрода – 1,295 В (точка Д¹) на поверхности металлического электрода практически остается разрушаемый монослой галлия, который продолжает растворяться в щелочном растворе до полного обнажения металлической поверхности электрода.

Гальваническая пара способствует активному протеканию процесса растворения галлия. Потенциал электрода быстро смещается в положительную сторону и, начиная с – 1,15 ÷ – 1,17 В, постепенно и равномерно приближается к компромис-

ному потенциалу пассивного стального электрода в щелочном растворе – 0,126 В.

Изучение фазового состава поверхностного галлированного слоя на стальном электроде показало, что галлий с железом соединения в этих условиях не образует и галлированный слой формируется только за счет смачивания. Подтверждением этому служит то, что кривые изменения потенциала чистого стального электрода и стального электрода, с которого предварительно было снято галлиевое покрытие растворением в щелочном растворе, во времени совпадают. Толщина галлированного слоя составляет $(1,5 \div 2) \cdot 10^{-2}$ мм.

Стойкость галлиевого покрытия и кинетические кривые изменения потенциала галлированных электродов во времени в зависимости от материала электрода представлена в таблице 4 и на рисунке 4.



Материал подложки: 1 – медь; 2 – Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45; 3 – никель; 4 – кадмий; 5 – нерж. сталь 08Х18Н12Т

Рисунок 4 – Зависимость потенциала галлированного электрода от материала подложки

Из рисунка 4 следует, что стойкость галлиевого покрытия на электродах из различных марок стали (Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45) одинакова и составляет 1,2 мин при продолжительности галлирования 2 мин. Самая низкая стойкость из исследованных материалов получена на нержавеющей стали (кривая 5), что объясняется недостаточной активацией поверхности электрода, используемого перед галлированием травильного раствора.

Стойкость галлиевого покрытия на никелевой подложке составляет 4 мин (кривая 3), причем операция покрытия длилась $0,5 \div 1,0$ мин. При галлировании металлический никель

взаимодействует с жидким галлием с образованием на поверхности раздела фаз соединения состава $Ga_{36}Ni_{64} (GaNi_2)$.

Таблица 4 – Стойкость галлиевого покрытия в зависимости от материала электрода

Характеристика электрода	Материал электрода							
	Нерж. сталь 08X18H12T	Ст 1	Ст 2	Ст 3	Ст 45	Ni	Cd	Cu
Стойкость покрытия, мин.	0,3	1,2	1,2	1,2	1,2	4	11÷ 12	14÷ 15
Продолжительность галлирования, мин.	4-5	2	2	2	2	1÷ 0,5	0,5	0,2÷ 0,5

Наиболее высокая стойкость галлиевого покрытия (14÷15 мин) получена на медном электроде (рисунок 4, кривая 1), что обусловлено высокой смачиваемостью материала подложки галлием. Поверхностный слой твердого электрода представляет собой Θ - фазу, соответствующую стехиометрическому составу $CuGa_2$. Слой имеет незначительную толщину, так как на дифрактограмме имеются очень интенсивные линии чистой меди.

Потенциал галлированного медного электрода в щелочном растворе снижается с 1,43 В не до потенциала меди 0,36 В, а до – 1,05 В, т.е. до потенциала медного электрода, покрытого $CuGa_2$.

Таким образом, стойкость галлиевого покрытия в значительной степени зависит от материала подложки и находится в следующей последовательности: нержавеющая сталь 08X18H12T < Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45 < Ni < Cd < Cu.

Выводы. Разработан способ электроосаждения галлия из алюмощелочных растворов на металлической галлированной поверхности.

Разработан электролизер, с вращающейся катодной поверхностью, покрытой жидким галлием, работающий в периодическом и непрерывном режимах. Эффективное извлечение галлия проходит из щелочных растворов с содержанием галлия от 0,4 г/дм³ и выше при температуре 50-70 °С, скорости вращения катода 0,8-1,0 м/сек и силе тока 700-1000 А/м², напряжение на ванне 5-6 В. В этих условиях извлечение галлия составляет 88,6-96,8 % при расходе электроэнергии 55,1-323,9 кВтч/кг галлия при съеме галлия с 1 м² катодной поверхности в сутки 307,9-1391,0 г.

Исследованы условия галлирования металлических электродов. Показано, что стойкость галлиевого покрытия зависит от материала подложки и увеличивается в ряду: нержавеющая сталь 08X18H12T < Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45 < Ni < Cd < Cu. Наиболее предпочтительным конструкционным материалом для подложки электрода является медь.

Изучен фазовый состав поверхностных слоев, образующихся в процессе галлирования твердых электродов. Установлено, что галлий с никелем образует соединение $Ga_{36}Ni_{64} (GaNi_2)$, а с медью – $CuGa_2$.

Изучена возможность использования минеральных кислот H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl . Найдено, что только при применении соляной кислоты возможно покрытие металлического электрода галлием.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наумов А.В. О современном состоянии мирового рынка галлия // Изв. вузов. Цветная металлургия – 2014. – № 2 – С. 59-64.
- 2 Pat. 4368108 US. Process for electrolytic recovery of gallium or gallium and vanadium from alkaline liquors resulting from alumina production. / Rubinshtein G.M., Yatsenko S.P., Diev V.N., Moskov R.N., Grigorieva A.D., Davydov I.V., Starkov E.N., Ovsyanikov V.I., Ereemeev A.F., Lavrenchuk V.N.; published 11.01.1983.
- 3 Пат. 1183111 RU. Способ извлечения галлия из промышленного раствора алюмината натрия процесса Байера / Жан-Мишель Ламеран; опубл. 30.04.1993, Бюл. № 16.
- 4 Рубинштейн Г.М., Пасечкин Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н. Извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства // Цветные металлы. – 2014. – № 3. – С. 37-43.
- 5 Яценко С. П., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А., Рубинштейн Г. М., Диев В. Н. Получение галлия из растворов глиноземного производства электролизом // Цветные металлы – 2004 – № 5. – С. 60-63.
- 6 Пат. 26396 РК, Способ электроосаждения галлия из щелочных растворов. / Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Ковзаленко В.А., Ибрагимов А.Т., Сабитов А.Р., Бейсембекова К.О., Садыков Н. М-К.; опубл. 15.11.2012, Бюл. № 11.
- 7 Инновационный Пат. 27751 РК Электролизер для извлечения галлия из алюмощелочных растворов / Бектурганов Н.С., Мылтыкбаева Л.А., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Тастанов Е.А., Бейсембекова К.О.; опубл. 18.12.2013, Бюл. № 12.
- 8 Faizullin F.F., Nikitin E. V.Regularities of gallium anode oxidation in KOH solution. // Electrochemistry – 1966 – N 1 – P. 112-115.

REFERENCES

- 1 Naumov A.V. O *sovremennom sostoyanii mirovogo rynka galliya*. (About modern world market status) *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Proceeding of higher schools. Non-Ferrous Metals*. 2014. 2, 59-64 (in Russ.).
- 2 Pat. 4368108 US. *Process for electrolytic recovery of gallium or gallium and vanadium from alkaline liquors resulting from alumina production*. Rubinshtein G.M., Yatsenko S.P., Diev V.N., Moskov R.N., Grigorieva A.D., Davydov I.V., Starkov E.N., Ovsyanikov V.I., Ereemeev A.F., Lavrenchuk V.N.; published 11.01.1983 (in Eng.).

3 Pat. 1183111 RU. *Sposob izvlecheniya galliya iz promyshlennogo rastvora alyuminata natriya processa Baiera* (Method of extracting of gallium from Bayer process industrial sodium aluminate solution). Zhan-Mishel Lameran. published 30.04.1993, 16 (in Russ.).

4 Rubinshtein G.M., Pasechkin L.A., Yatsenko S.P., Pyagai I.N. *Izvlechenie galliya iz shchelochnykh rastvorov glinozemnogo proizvodstva* (Extraction of gallium from alkaline solution of alumina production). *Tsvetnye metally = Non-Ferrous metals*. 2014. 3, 37-43 (in Russ.).

5 Yatsenko S.P., Sabirzyanov N.A., Sabirzyanov N.A., Rubinshtein G.M., Diev V.N. *Poluchenie galliya iz rastvorov glinozemnogo proizvodstva elektrolizom* (Extraction of gallium from alumina production solutions by electrolysis)

Tsvetnye metally = Non-Ferrous metals. 2004. 5, 60-63 (in Russ.).

6 Pat. 26396 KZ, *Sposob ehlectroosazhdeniya galliya iz shchelochnykh rastvorov* (Method of electrodeposition of gallium from aluminate solution) Abdulvaliev R.A., Gladyshev S.V., Kovzalenko V.A., Ibragimov A.T., Sabitov A.R., Beisembekova K.O., Sa-dykov N.M-K., published 15.11.2012, 11 (in Russ.).

7 Innov.pat. 27751 KZ *Electrolizer dlya izvlecheniya galliya iz alomoschelochnykh rastvorov* (Electrolizer for extraction of gallium from aluminate alkaline solution) Bekturganov N.S., Myltykbaeva L.A., Abdulvaliev R.A., Gladyshev S.V., Tastanov E.A., Beisembekova K.O., published 18.12.2013 12 (in Russ.).

8 Faizullin F.F., Nikitin E.V., Regularities of gallium anode oxidation in KOH solution. *Electrochemistry*. 1966. 1, 112-115 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Галлийдің негізгі бөлігін алюминий тотығын қайта өңдеу технологиясының өнімдерінен алады. Галлийді электролиттік шөгү үшін сыртқы беті галлиймен қапталған металда электрототықсыздау әдісі жасалды. Айналымалы, сыртқы беті галлиймен қапталған катоды бар, кезеңді және үздіксіз режимдерінде жұмыс істейтін электролизер жасалды. Құрамында 0,4 г/дм³ және жоғары галлий бар сілтілі ерітіндіден келесі шарттары бойынша галлийдің алынуы тиімді болады: температурасы 50-70°C, катодтың айналу жылдамдығы 0,8-1,0 м/сек, ток күші 700-1000 А/м², ваннадағы кернеу 5-6 В. Жағарғы шарттар бойынша электроқуатының шығыны 55,1-323,9 кВтс/кг болған кезде галлийдің айналуы 88,6-96,8% болады. Металды электродтардың бетін галлиймен қаптаудың шарттары қаралды. Галлийленген беттің беріктігі түптөсемнің материалына байланысты болып келетіні көрсетілді және келесі қатар бойынша еседі: тоттанбайтын болат 08X18H12T < Ст 1, Ст 2, Ст 3, Ст 45 < Ni < Cd < Cu. Электрод түптөсемесін құрастыруға артықшылық мысқа беріледі. Қатты электродтарды галлиймен қаптау кезінде суртқы беткі қабатының фазалы құрамы зерттелді. Галлий никельмен Ga₃₆Ni₆₄ (GaNi₂), ал мыспен CuGa₂ құрайтыны анықталды. H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCl минералды қышқылдарын пайдалану мүмкіндігі қарастырылды. Тек қана тұз қышқылын қолданғанда металды электродты бетін галлиймен қаптауға болатыны анықталды.

Түйінді сөздер: алюмосілтілі ерітінді, галлий, электролизер, катод, галлиймен қаптау.

SUMMARY

At present gallium is mainly produced in processing alumina containing raw material. Electrochemical extraction method was developed for electrodeposition of gallium from aluminate-alkaline solutions on metallic gallium covered surface. Electrolyzer with a rotated gallium covered cathode was developed, which works in batch and continuous mode. Optimal conditions for electrochemical extraction of gallium were as follows: the gallium concentration in the alkaline solution was 0.4 g/L and above; temperature 50-70 °C, speed of cathode rotation 0.8-1.0 m/sec; current strength 700-1000 A/m²; bath potential 5-6 V. Such conditions permit to extract 88.6-96.8 % of gallium at power consumption 55.1-323.9 kWh/kg of gallium and at removal rates of gallium from 1 m² of cathode surface per day 307.9-1391.0 g. Conditions of gallium covering of metal electrodes were studied. It is shown that stability of gallium cover depends on the metal core and increases in the following raw: stainless steel 08X18H12T < Steel 1, Steel 2, Steel 3, Steel 45 < Ni < Cd < Cu. The best material for electrode is copper. Phase composition of electrode surface layer obtained after gallium covering was studied. It was found that gallium with nickel form Ga₃₆Ni₆₄ (Ga Ni₂) compound and gallium with copper form CuGa₂ compound. Different inorganic acids - H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCl - were used for leaching of electrode core surface before gallium plating. It was shown that only hydrochloric acid activates damping of the core with gallium.

Keywords: aluminate-alkaline solution, electrodeposition, gallium, electrolyzer, cathode, gallium covering.

Поступила 03.03.2016.