

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i5.03>

## Production of gallium by electrolysis with the application of non-stationary currents

S.V. Gladyshev, B.K. Kenzhaliyev, L.M. Imangaliyeva\*, A.K. Kasymzhanova, A.I. Manapova

Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [Leila.imangaliyeva@mail.ru](mailto:Leila.imangaliyeva@mail.ru)

**Abstract.** Currently, the problem of sustainable increase in the production of gallium metal to ensure its use in high-tech areas - power semiconductor electronics, energy-saving LEDs, etc. is very urgent. In world practice, electrolysis on a mercury cathode or cementation with sodium amalgam was used to extract gallium from alkaline solutions. However, this technology is not currently used due to the high toxicity of mercury. Cementation and electrocarburization on aluminum galley are widely used for purified solutions. A promising method for obtaining gallium metal from alkaline solutions is electrolysis on a solid rotating gallium cathode, the surface of which is constantly renewed with liquid gallium. To increase the efficiency of electrolysis, studies of the process of gallium electroreduction with the application of non-stationary (pulsating and reversing) currents were carried out. The use of non-stationary currents makes it possible to increase gallium extraction by 8.4-10.4% and reduce electricity consumption by 62-68 kWh/kg Ga. The positive effect of the use of non-stationary currents can be explained by the fact that periodic switching off the current or reversing the electrodes in the found optimal modes leads to a periodic change in the surface tension of the gallium cathode, as a result of which the gallium surface and the adjacent electrolyte layer pulsate, the thickness of the diffusion layer decreases and conditions for the separation of adsorbed gas bubbles are improved. This accelerates the diffusion of gallate ions from the bulk of the solution into the near-cathode layer. The use of non-stationary currents makes it possible to dissolve the gallium oxide film on the cathode surface, i.e. depassivate the electrode surface.

**Keywords:** gallium, electrolyzer, cathode, passivation, stationary current, non-stationary current, extraction, power consumption.

### 1. Введение

В настоящее время развитие многих важнейших отраслей промышленности невозможно без использования полупроводниковых материалов, одними из которых являются соединения галлия. Благодаря уникальным свойствам галлия спрос на него растет и предполагается дальнейшее увеличение потребления его в промышленности [1].

Ведущим производителем галлия является Китай, далее следуют Германия, Казахстан, Украина, Южная Корея и Россия. По прогнозам экспертов, спрос на галлий будет расти в пределах 15% в год до 2025 года, и это увеличенное потребление потребует роста существующих мощностей, особенно по вторичной очистке, и ввода новых мощностей [2].

Свыше 90% мирового выпуска Ga обеспечивается за счет переработки бокситов и частично нефелинов [3-14]. Мировые ресурсы Ga не оцениваются, поскольку для его производства используется менее 10% перерабатываемых бокситов, обеспеченность запасами которых является долгосрочной.

В промышленной практике ряда стран галлий выделяют из алюминатных растворов процесса Байера электрохимическими способами – электролиза на ртутном и галлиевом катодах или цементации на амальгаме натрия или галламе алюминия [15].

Извлечение галлия электрохимическими способами проводятся из щелочных растворов с содержанием 0.4-170 г/дм<sup>3</sup> Ga [15-17].

Недостаткам электролиза на ртутном катоде следует отнести токсичность ртути и возможность загрязнения ею алюминатных растворов; малую величину растворимости галлия в ртути, что требует частого вывода амальгамы на переработку для извлечения галлия из большой массы ртути. Эти же недостатки присущи варианту, в котором вместо электролиза с ртутным катодом используют цементацию галлия на амальгаме натрия [15].

Выделение галлия из щелочных растворов цементацией на галламе алюминия осуществляют путем периодического введения металлического алюминия в виде гранул при перемешивании раствора в реактор цементатор, содержащий щелочной раствор и на дне - жидкий галлий. Под действием силы тяжести алюминий проходит столб раствора, способствующий снятию с алюминия оксидной пленки, что обеспечивает смачивание алюминия при контакте его гранул с галлием и образованием галламы.

Способ цементации прост в аппаратном оформлении, однако он имеет ряд недостатков, основными из которых являются шламообразование-диспергирование жидкой галламы и расход гранулированного алюминия. Для получения 1 кг металлического галлия расход гранулированного алюминия составляет 20 кг. Выход шлама может составлять до 1 кг на кг полученного металличе-

ского галлия. Шлам не является товарным продуктом, его растворяют в щелочном растворе и вновь отправляют на цементацию.

Электролиз галлия - безреагентный способ. Процесс восстановления галлия проводят на развитой катодной поверхности электролизера.

Разработаны два типа электролизеров:

– электролизер с жидким галлиевым катодом, катодная поверхность 0.2 м<sup>2</sup>. Конструкция аппарата не позволяет иметь большую катодную поверхность из-за трудности создания необходимых условий для обновления поверхности жидкого галлия, а также диспергации галлия при перемешивании;

– электролизер с твердой вращающейся катодной поверхностью (ТВГК) в виде барабана или дисков. Обновление катодной поверхности происходит при вращении катода, частично погруженного в жидкий галлий, который налит в углубление в днище ванны [19].

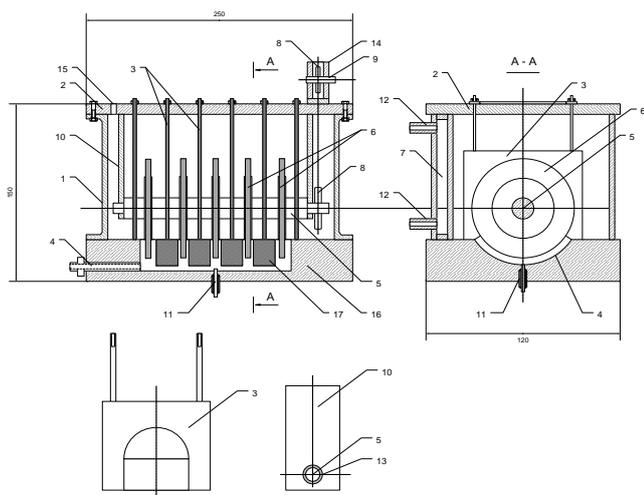
Электролизеры могут работать в периодическом и непрерывном режимах при проточке раствора.

При использовании способа цементации на галламе алюминия для извлечения одной тонны галлия расход дорогостоящего гранулированного алюминия высокой чистоты составит 40000 кг. Расход электроэнергии при электролизе составляет 100-150 кВтч/кг галлия. Себестоимость металлического галлия полученного при использовании электролиза значительно ниже, чем при цементации.

Для повышения эффективности электролиза, снижения расхода электроэнергии, проведены исследования процесса электровосстановления ионов галлия из щелочных растворов электролизом на ТВГК с наложением нестационарных (пульсирующих и реверсивных) токов.

## 2. Методы и материалы

Электроосаждение галлия проводили в электролизере (рисунок 1) с дисковой вращающейся галлированной катодной поверхностью [20].



**Рисунок 1. Электролизер с дисковой вращающейся галлированной катодной поверхностью: 1 - корпус электролизера; 2 - крышка; 3 - анод; 4 - катодный токопровод; 5 - катодный вал; 6 - катодный диск; 7 - камера для греющей жидкости; 8 - шкив; 9 - вал для привода; 10 - несущая стойка; 11 - сгон для галлия; 12 - сгон для греющей жидкости; 13 - фторпластовая втулка; 14 - опора для шкива; 15 - отверстие для залива раствора; 16 - днище; 17 - вкладыши**

Технические характеристики электролизера:

- рабочий объем ванны 3.0 дм<sup>3</sup>;
- материал ванны оргстекло;
- диаметр катодного диска 8.0 см;
- количество дисков 7 шт;
- площадь катодной поверхности 6.3 дм<sup>2</sup>;
- регулируемая скорость вращения катодных дисков 0-1.0 м/сек;
- регулируемая потребляемая сила тока 0-1000 А/м<sup>2</sup>;
- регулируемая температура подогрева электролита в ванне электролизера 50-70°C.

В комплект установки электролизера входят выпрямитель марки DM-130 mvZ (Alinko.), автоматический стабилизатор напряжения однофазный, электронного типа, марки АСН – 2000/1-С, фирмы РЕСАНТА, тиристорный преобразователь ПТЦ 2-34-50 и контролирующие напряжение и силу тока приборы.

Электролизер состоит из ванны, с двойными стенками, и крышки выполненных из оргстекла.

Электролизер снабжен валом, на котором закреплены катоды, выполненные в виде колец. Катодные кольца закреплены на валу с помощью дисков, выполненных из электроизоляционного материала. Катодный токоподвод выполнен в виде углубления в днище ванны на высоту сечения кольца. В углубление для уменьшения задолженности катодного металла установлены вкладыши.

Вертикальные анодные пластины, анодные шины, вал с катодами и привод вращения вала закреплены к крышке электролизера. Крышка электролизера является съемной.

В качестве катода использованы диски, выполненные из стали Ст1 покрытые галлием. Поверхность катода перед галлированием шлифовали, полировали и обезжиривали в растворе, г/дм<sup>3</sup>: NaOH – 20; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 25; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 10. Обработку раствором проводили при температуре 70-90°C 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°C. Продолжительность галлирования 1-2 мин. Избыток жидкого галлия снимали с поверхности электрода фильтром, смоченным раствором соляной кислоты (HCl 5%).

Регулируемая скорость вращения катодных дисков электролизера составляет до 1 м/с. Увеличение линейной скорости вращения дисков оказывает положительное влияние, как на снятие диффузионных ограничений, так и пассивацию катода. Однако увеличение скорости вращения выше 1.86 м/с вызывает диспергирование жидкого галлия, контактирующего с вращающимся катодом. При линейной скорости катода 0.3 м/с происходит накопление тонкого слоя оксидной пленки галлия, которая удерживается на поверхности катода в сторону вращения. Оксидная пленка располагается в виде симметричного сегмента, имеет сероватый цвет и прочную структуру, поскольку при линейной скорости равной 0.6 м/с симметричная кривизна края пленки не нарушается. При дальнейшем увеличении скорости вращения катода геометрия пленки изменялась и при 1.86 м/с при-

нимала вид изломанной прямой линии. Наличие накопившегося слоя пленки, скользящего непосредственно по зеркальной поверхности слоя галлия катода, способствует наиболее полному механическому снятию вновь образовавшегося оксидного пассивного слоя со всей поверхности катода, то есть происходит ее депассивирование.

Перед пуском электролизера углубление катодного токоподвода заполняют жидким галлием. Устанавливают в электролизер крышку с закрепленными на ней валом, катодами, анодными пластинами, анодными шинами и приводом. Сверху в электролизер через патрубок подают рабочий электролит. Включают электропривод, вращающий вал, включают постоянный ток и проводят электролиз. Оптимальная температура электролита достигается регулировкой подачи охлаждающей воды в рубашку электролизера. Процесс можно проводить как в непрерывном, так и в периодическом режиме подачи электролита. Настоящие испытания были проведены в периодическом режиме.

Электролиз галлия вели с использованием стационарного и нестационарного токов в периодическом режиме при катодной плотности тока  $50 \text{ mA/cm}^2$ , силе тока  $3.5 \text{ A}$ , при продолжительности 8 часов.

После электролиза галлий и шлам (без раствора) оставляли на сутки, а затем разогревали до температуры  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  и отделяли галлий. Шлам выжимали через капроновую ткань, смоченную щелочным раствором. Содержание галлия в шламе принимали для расчета равным  $85\%$ .

В работе использован галлийсодержащий алюминатный раствор, состава  $\text{г/дм}^3$ : Ga 0.29;  $\text{Na}_2\text{O}_{06}$  207.5;  $\text{Na}_2\text{O}_{кy}$  198.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  73.5.

### 3. Результаты и обсуждение

Проведены испытания влияния стационарных и нестационарных токов на технологические показатели процесса электролиза галлия [21-22].

Электролиз галлия с использованием стационарных токов. Влияние катодной плотности тока на электролиз галлия приведен на рисунке 2.

Из рисунка 2, а следует, что при плотности тока менее  $30 \text{ mA/cm}^2$  галлий извлекается с низкими показателями, что вызвано смещением потенциала катода в электроположительную сторону.

На рисунке 2, б показано, что с повышением катодной плотности тока с  $30$  до  $90 \text{ mA/cm}^2$  извлечение и съем галлия возрастают соответственно с  $46.7$  до  $70.7\%$  и со  $115$  до  $280 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$ , затем показатели стабилизируются, так как значительно возрастает концентрационная поляризация. Выход галлия по току и расход электроэнергии ухудшаются в интервале плотностей тока от  $30$  до  $125 \text{ mA/cm}^2$  соответственно с  $3.0$  до  $1.07\%$  и с  $85$  до  $363 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ga}$ , что связано со снижением доли тока, идущей на восстановление галлат – ионов из щелочных растворов (5). В связи с этим оптимальной плотностью тока из приведенных результатов следует считать  $45\text{-}55 \text{ mA/cm}^2$ , при которой за 3 часа достигается извлечение  $54.0\text{-}64.3\%$ , съем галлия  $232\text{-}253 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$ , выход по току  $2.2\text{-}2.5\%$  и расход технологической электроэнергии  $130\text{-}160 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ga}$ .

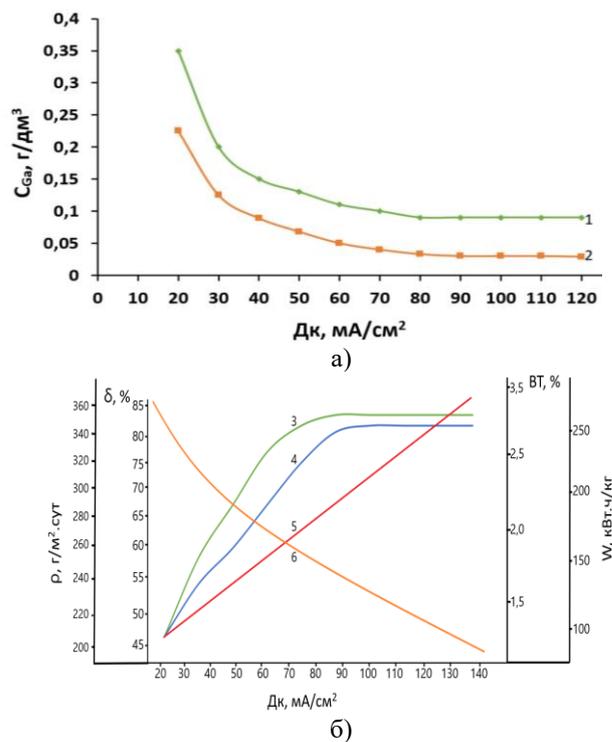


Рисунок 2. Влияние катодной плотности тока на технологические показатели электролиза галлия: а – изменение концентрации галлия за 2 (кривая 1) и 3 часа (кривая 2) электролиза; б – показатели процесса за 3 часа электролиза; 3 – извлечение; 4 – съем галлия; 5 – расход электроэнергии; 6 – выход галлия по току

Влияние температуры раствора на электролиз галлия представлен на рисунке 3.

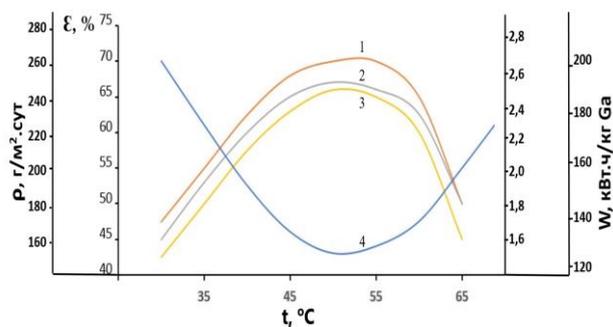


Рисунок 3. Влияние температуры раствора на технологические показатели электролиза галлия ( $Dk = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Da = 18 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Du = 2.48 \text{ A/dm}^3$ ): 1 – выход галлия по току; 2 – съем галлия; 3 – извлечение; 4 – расход электроэнергии

Из хода кривых рисунка 3 следует, что с повышением температуры раствора с  $33$  до  $52^\circ\text{C}$  все показатели процесса улучшаются: извлечение галлия возрастает за 3 часа электролиза с  $42.7$  до  $67.8\%$ , съем галлия со  $170$  до  $270 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$ , выход по току с  $1.70$  до  $2.68\%$ , а расход электроэнергии снижается с  $230$  до  $124 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ga}$ . Объяснением этому является снижение вязкости раствора, что положительно сказывается на процессах диффузии и дегазации электролита. Однако с повышением температуры свыше  $52^\circ\text{C}$  показатели процесса снижаются, что вызвано понижением перенапряжения для выделения водорода из используемых промышленных растворов.

Приведенные результаты показывают, что оптимальной температурой электролита является 45-55°C.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования по оптимизации процесса восстановления ионов галлия электролизом на ТВГК, с использованием стационарного тока показали, что при катодной плотности тока 45-55 мА/см<sup>2</sup>, температуре электролита 48-55°C и продолжительности электролиза 3 часа степень извлечения галлия из растворов достигает 67.8%, сьем галлия с 1 м<sup>2</sup> катодной поверхности 270 г, выход по току – 2.68%, а расход технологической электроэнергии составляет 124 кВт.ч/кг галлия. Электролиз галлия с использованием нестационарных токов. Исследованы различные режимы пульсирования (рисунок 4а) и реверсирования (рисунок 4б) постоянного тока.

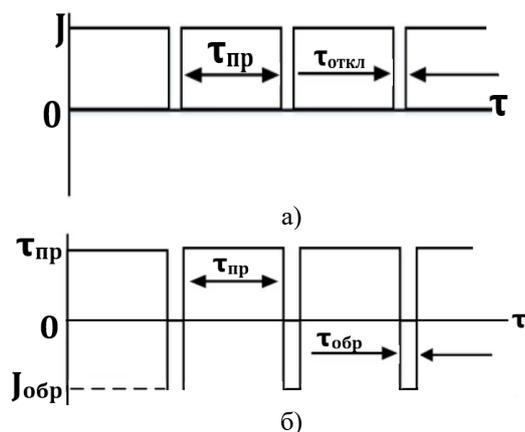


Рисунок 4. Виды нестационарных токов

Изучение влияния продолжительности отключения тока ( $\tau_{откл}$ ) при наложении прямого тока в течение 6 мин. ( $\tau_{пр}$ ) на технологические показатели электролиза галлия приведены на рисунке 5.

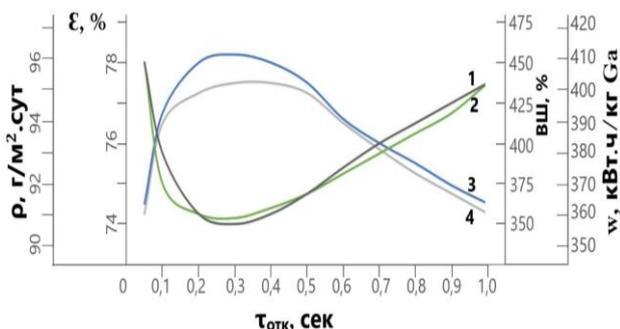


Рисунок 5. Влияние длительности отключения тока на технологические показатели электролиза галлия: 1 – сьем галлия; 2 – извлечение; 3 – выход шлама; 4 – расход электроэнергии

Из данных рисунка следует, что с увеличением продолжительности отключения пульсирующего тока до 0.3 секунд при выбранном времени подачи прямого тока извлечение галлия возрастает с 72.4% до 79.3%, а расход электроэнергии снижается с 424 до 363 кВт.ч/кг Ga. Улучшение показателей электролиза можно объяснить активизацией поверхности катода. При  $\tau_{откл}$  более 0.3 с извлечение и сьем галлия падают, а расход электроэнергии и выход шлама возрастают, что, очевидно, связано с увеличением времени растворения катодного галлия. В

этих условиях, вероятно, процесс ионизации галлия превалирует над положительным эффектом активизации катодной поверхности. Оптимальная величина  $\tau_{откл}$  лежит в интервале 0.2+0.4. При продолжительности электролиза 3 часа извлечение галлия достигает 62.7%, при этом оптимальная величина  $\tau_{откл}$  варьируется в пределах 0.4+0.6 с. В этих условиях сьем галлия с 1 м<sup>2</sup> катодной поверхности в сутки составлял 210 г при расходе технологической электроэнергии 165 кВт.ч на 1 кг восстановленного галлия.

Таким образом, оптимальный режим отключения тока зависит от длительности электролиза, т.е. от концентрации галлия в исходном растворе.

Изучение влияния продолжительности наложения прямого тока ( $\tau_{пр}$ ) при постоянном  $\tau_{откл} = 0.3$  с на электроосаждение галлия приведены на рисунке 6.

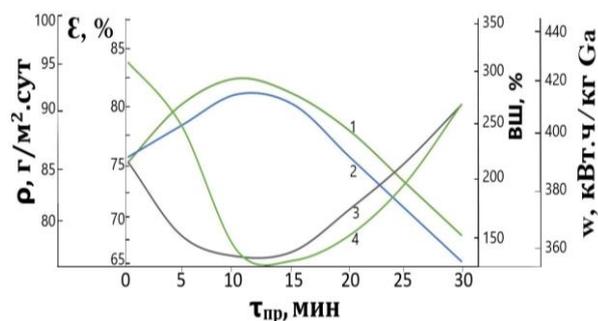


Рисунок 6. Влияние длительности отключения тока на технологические показатели электролиза галлия: 1 – выход шлама (ВШ); 2 – расход электроэнергии (W); 3 – сьем галлия (ρ); 4 – извлечение галлия (ε)

Из хода кривых видно, что оптимальной величиной  $\tau_{пр}$  является 5-15 минут, при которой за 8 часов достигается извлечение 80.8%, объем галлия 101 г/м<sup>2</sup>.сут; расход электроэнергии 356 кВт.ч/кг Ga и выход шлама 165%.

При снижении частоты пульсирования тока, т.е. при  $\tau_{пр} > 15$  минут, эффективность наложения пульсирующего тока уменьшается из-за малой частоты снятия напряжения, а при  $\tau_{пр} < 5$  минут – вследствие частого отключения и растворения металлического галлия. Уже при  $\tau_{пр} 25$  минут извлечение галлия и его объем падают практически до показателей электролиза галлия при использовании стационарного тока.

Электролиз галлия при наложении реверсивного тока. Изучение влияния длительности реверсирования тока ( $\tau_{обр}$ ) при постоянном  $\tau_{откл} 1.5$  минут на электроосаждение галлия приведены на рисунке 7.

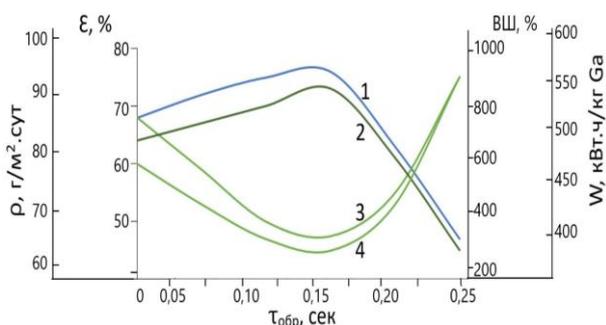


Рисунок 7. Влияние длительности реверсирования тока на технологические показатели электролиза галлия: 1 – сьем галлия; 2 – извлечение; 3 – выход шлама; 4 – расход электроэнергии

Из полученных данных следует, что с увеличением длительности реверсирования тока извлечение галлия вначале возрастает с 72.4% до 82.8%, а расход электроэнергии снижается с 424 до 362 кВт.ч/кг Ga, вследствие активизации поверхности, вызванной резкими изменениями в двойном электрическом слое у катода. Затем при тобр более 0.15 секунд извлечение и сьем галлия падают, а расход электроэнергии и выход шлама возрастают, что объясняется увеличением времени растворения металлического галлия при обратном потенциале. Оптимальная величина  $\tau_{обр}$  лежит в интервале 0.10-0.17 с.

При продолжительности электролиза за 3 часа сьем галлия достигает 217 г/м<sup>2</sup>.сут, а расход электроэнергии составляет всего 163 кВт.ч/кг Ga при извлечении 65.5%. Влияние соотношения амплитуд обратного и прямого токов при  $\tau_{пр}$  1.5 минут и  $\tau_{обр}$  0.10 с на электроосаждение галлия приведены на рисунке 8.

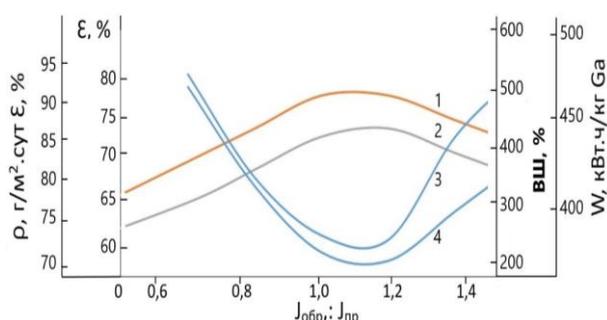


Рисунок 8. Влияние соотношения амплитуд обратного и прямого токов на технологические показатели электролиза галлия: 1 – сьем галлия; 2 – извлечение; 3 – выход шлама; 4 – расход электроэнергии

Из рисунка видно, что оптимальное соотношение  $J_{обр}:J_{пр}$ . Равно 1.0-1.4, при которой достигается извлечение 79.3%, сьем галлия 99 г/м<sup>2</sup>.сут, а расход электроэнергии и выход шлама составляют соответственно 380 кВт.ч/кг Ga и 245%. Кинетика процесса восстановления ионов галлия показывает, что за 3 часа электролиза сьем галлия достигает 194 г/м<sup>2</sup>.сут, а расход электроэнергии составляет всего 188 кВт.ч/кг Ga при извлечении галлия 58.6%. Технико-экономические показатели электролиза галлия при использовании стационарного и нестационарного токов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Технико – экономические показатели электролиза галлия при использовании стационарного и нестационарного токов

№ п/п	Характеристика тока	$\tau$ , ч	$\epsilon$ , %	$\rho$ , г/м <sup>2</sup> .сут	Вт, %	W кВт.ч/кг Ga	ВШ, %
1	Стационарный ток	3	48.3	160	1.54	228	
		8	72.4	90	0.86	424	484
2	Пульсирующий ток $\tau_{пр}$ = 5-15 минут; $\tau_{откл}$ = 0.2-0.4 с.	3	64.2	213	2.04	155	
		8	80.8	101	0.97	356	165
3	Реверсивный ток $\tau_{пр}$ = 1.5 минут; $\tau_{обр}$ = 0.10-0.17 с $J_{обр}:J_{пр}$ = 1.0.	3	65.5	217	2.09	163	
		8	82.8	103	1.0	362	262

Таким образом при продолжительности электролиза 8 часов использование нестационарных токов позволяет повысить извлечение галлия на 8.4-10.4%, а сьем – на 11-

13 г/м<sup>2</sup>.сут, и снизить расход электроэнергии по сравнению с использованием стационарного тока на 62-68 кВт.ч/кг Ga.

Положительное влияние применения нестационарных токов, можно объяснить тем, что периодическое отключение тока или переполюсовка электродов в найденных нами оптимальных режимах приводит к периодическому изменению поверхностного натяжения галлированного катода, в результате которого поверхность галлия и прилегающий к нему слой электролита пульсируют, уменьшается толщина диффузионного слоя и улучшаются условия для отрыва адсорбированных пузырьков газа. Это ускоряет диффузию галлат – ионов из объема раствора в прикатодный слой. Использование нестационарных токов позволяет растворить оксидную галлиевую пленку на катодной поверхности, то есть депассивировать поверхность электрода.

При наложении обратного тока происходит растворение малых количеств примесей с участков катода, что уменьшает выделение водорода на этих участках, способствует депассивации и снижению количества наводороженного галлиевого шлама.

#### 4. Выводы

Проведены исследования влияния стационарных и нестационарных токов на технологические показатели процесса электролиза галлия.

Результаты исследований электролиза галлия на ТВГК из очищенных алюминатных растворов процесса Байера с наложением пульсирующих и реверсивных токов, показало, что использование нестационарных токов позволяет значительно интенсифицировать катодный процесс восстановления галлат – ионов, повысить извлечение галлия на 8.4-10.4% и снизить расход электроэнергии на 62-68 кВт.ч/кг Ga.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке КН МОН РК по программно - целевому финансированию BR18574006 «Разработка инновационных безотходных технологий переработки минерального и техногенного сырья цветной металлургии Казахстана и получения новых материалов.

#### Литература / References

- [1] Naumov, A.V. (2007). Perspektivy rynka gallija v 2007-2010 gg. *Cvetnaja metallurgija*, (3), 21-27
- [2] Internet sites related to gallium production.
- [3] Synkova, L.N., Podnebesnyj, G.P., Ambarnikova, G.A., Mihajlova, O.I. & Ibragimov A.T. (2004). Sposob kompleksnoj pererabotki boksi-tov. *Patent §14552 RK*
- [4] Pihtovnikov, A.G., Anikeev, V.I., Chashhin, O.A., Dolgireva, K.I. & Galiullin F.G. (2007). Sposob pererabotki nizkokachestvennyh nefelinovyh rud. *Patent §2300498 RF*
- [5] Majer, A.A., Lapin, A.A., Tihonov, N.N., Paromova, I.V. & Matu-kajtis A.A. (2002). Sposob poluchenija glinozema. *Patent §2181695 RF*
- [6] Kiselev, A.I., Teslja, V.G., Nasyrov, G.Z., Smirnov, V.S., Ivanushkin, N.A. & Zhmurkov, V.V. (2005). Sposob poluchenija glinozema. *Patent §2254295 RF*
- [7] Bykov, P.O. (2003). Sposob kompleksnoj pererabotki boksitov. *Patent §27634 RK*
- [8] Eremina, M.G., Synkova, L.N. & Mihajlova, O.I. (2004). Sposob pererabotki boksitov. *Patent §13998 RK*

- [9] Evdokimenko, F.N., Zazubin, A.I. & Saltovskaja, L.A. (1974). Sposob gallirovaniya metallicheskih jelektrodov. *Avt.ovid. § 406966*
- [10] Jacenko, S.P., Diev, V.N. (1978). Jelektrolit dlja osazhdenija gallija. *Avt.ovid. § 601324*
- [11] Borra, C.R., Blanpain, B. Pontikes, Y. & Binnemans, K. (2016). Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of sustainable metallurgy, 2(1)*, 28-37
- [12] Kekesi, T. (1988). Gallium extraction from synthetic Bayer liquors using Kelex 100-kerosene, the effect of loading and stripping conditions on selectivity. *Hydrometallurgy, (1-4)*, 170-179
- [13] Fedorovich, N.V., Sarbash, F.S. & Botuhova, G.N. (1978). Issledovanie vosstanovlenija nekotoryh anionov na kapel'nyh jelektrodah iz rtuti, amal'gam i gallam tallija i indija. *Materialy Respublikanskoj nauchnoj konferenci, Alma-Ata, KazGU*
- [14] Gladyshev, S.V., Akcil, A., Abdulvaliev, R.A., Tastanov, E.A., Beisembekova, K.O. & Temirova, S.S. (2013). Kinetic study of gallium electrochemical reduction in alkaline solution. *Hydrometallurgy, (140)*, 95-101
- [15] Rubinshtejn, G.M., Pasechnik, L.A., Jacenko, S.P. & Pjagaj, I.N. (2014). Izvlechenie gallija iz shhelochnyh rastvorov glinozemnogo proizvodstva. *Cvetnye metally, (3)*
- [16] Naumov, A.V. (2014). O sovremennom sostojanii mirovogo rynka gallija. *Izvestiya vuzov, Cvetnaja metallurgija, (2)*, 59-64
- [17] Ma H, Lei Y, Jia Q, Liao W, Lin L. (2011). An extraction study of gallium, indium and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923. *Separation and Purification Technology, 80(2)*, 351-355
- [18] Gupta, B., Mudhar, N., Begum, Z.I. & Singh, I. (2007). Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923. *Hydrometallurgy, 87(1-2)*, 18-26
- [19] Ibragimov, A.T., Budon, S.V. (2010). Razvitie tehnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazahstana. *Pavlodar*
- [20] Abdulvaliev, R.A., Gladyshev, S.V., Kovzalenko, V.A., Ibragimov, A.T., Sabitov, A.R., Bejssembekova, K.O. & Sadykov, N.M-K. (2015). Sposob jelektroosazhdenija gallija iz shhelochnyh rastvorov. *Patent RK §26396*
- [21] Shhul'gin, L.P. (1974). Jelektrohimicheskie processy na peremennom toke. *L.: Nauka*
- [22] Garnov, V.K., Vishnevskij, L.M. & Levin, L.G. (1975). Optimizacija raboty moshhnyh jelektrometallurgicheskikh ustanovok. *M.: Metallurgija*

## Стационарлық емес токтарды қолдану арқылы галлий электролизін алу

С.В. Гладышев, Б.К. Кенжалиев, Л.М. Имангалиева\*, А.К. Касымжанова, А.И. Манапова

Satbayev University, *Металлургия и кен байыту институты, Алматы, Қазақстан*

\*Корреспонденция үшін автор: [Leila.imangalieva@mail.ru](mailto:Leila.imangalieva@mail.ru)

**Андатпа.** Қазіргі уақытта жоғары технологиялық салаларда – жартылай өткізгіш электроника, энергияны үнемдейтін жарық диодтары және т. б. пайдалануды қамтамасыз ету үшін металл галлий өндірісін тұрақты құру мәселесі өте өзекті болып табылады. Әлемдік тәжірибеде сілтілі ерітінділерден галлий алу үшін сынап катодына электролиз немесе натрий амальгамасымен цементтеу қолданылды. Алайда, қазіргі уақытта бұл технология сынаптың жоғары ұйыттылығына байланысты қолданылмайды. Алюминий галламдағы цементтеу және электроцементтеу тазартылған ерітінділер үшін кеңінен қолданылады. Сілтілік ерітінділерден металл галлий алудың перспективалы әдісі-беті сұйық галлиймен үнемі жаңартылып отыратын қатты айналмалы галлирленген катодтағы электролиз. Электролиздің тиімділігін арттыру үшін стационарлық емес (пульсациялық және реверсивті) токтардың қабаттасуымен галлийдің электрмен тотықсыздану процесіне зерттеулер жүргізілді. Тұрақты емес токтарды пайдалану галлий өндірісін 8.4-10.4%-ға арттыруға және электр энергиясын тұтынуды 62-68 кВт/кг Ga-ға азайтуға мүмкіндік береді. Стационарлық емес токтарды қолданудың оң әсерін токтың мезгіл-мезгіл өшуі немесе табылған оңтайлы режимдерде электродтардың қайта қосылуы галлирленген катодтың беттік керілуінің мезгіл-мезгіл өзгеруіне әкеліп соқтырады, нәтижесінде галлий беті мен оған іргелес электролит қабаты пульсацияланады, диффузиялық қабаттың қалыңдығы төмендейді және адсорбцияланған газ көпіршіктерінің бөліну жағдайлары жақсарады. Бұл галлат иондарының ерітінді көлемінен катодты қабатқа диффузиясын тездетеді. Стационарлық емес токтарды қолдану галлий оксиді пленкасын катод бетінде ерітуге мүмкіндік береді, яғни электродтың бетін дефасациялайды.

**Негізгі сөздер:** галлий, электролизер, катод, пассивация, стационарлық ток, стационарлық емес ток, экстракция, электр энергиясын тұтыну.

## Получение галлия электролизом с наложением нестационарных токов

С.В. Гладышев, Б.К. Кенжалиев, Л.М. Имангалиева\*, А.К. Касымжанова, А.И. Манапова

Satbayev University, *Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан*

\*Автор для корреспонденции: [Leila.imangalieva@mail.ru](mailto:Leila.imangalieva@mail.ru)

**Аннотация.** В настоящее время весьма актуальна проблема устойчивого наращивания производства металлического галлия для обеспечения его использования в высокотехнологичных сферах – силовая полупроводниковая электроника, энергосберегающие светодиоды и др. В мировой практике для извлечения галлия из

щелочных растворов применялся электролиз на ртутном катоде или цементация с амальгамой натрия. Однако в настоящее время эта технология не используется из-за высокой токсичности ртути. Цементация и электроцементация на алюминиевой галламе широко применяются для очищенных растворов. Перспективным способом получения металлического галлия из щелочных растворов является электролиз на твердом вращающемся галлированном катоде, поверхность которого постоянно обновляется жидким галлием. Для повышения эффективности электролиза проведены исследования процесса электровосстановления галлия с наложением нестационарных (пульсирующих и реверсивных) токов. Использование нестационарных токов позволяет повысить извлечение галлия на 8.4-10.4% и снизить расход электроэнергии на 62-68 кВт.ч/кг Ga. Положительное влияние применения нестационарных токов, можно объяснить тем, что периодическое отключение тока или переполюсовка электродов в найденных оптимальных режимах приводит к периодическому изменению поверхностного натяжения галлированного катода, в результате которого поверхность галлия и прилегающий к нему слой электролита пульсируют, уменьшается толщина диффузионного слоя и улучшаются условия для отрыва адсорбированных пузырьков газа. Это ускоряет диффузию галлат – ионов из объема раствора в прикатодный слой. Использование нестационарных токов позволяет растворить оксидную галлиевую пленку на катодной поверхности, т.е. депассивировать поверхность электрода.

**Ключевые слова:** галлий, электролизер, катод, пассивация, стационарный ток, нестационарный ток, извлечение, расход электроэнергии.

Received: 10 July 2023

Accepted: 16 October 2023

Available online: 31 October 2023