



## ХІМІЯ ТА ФІЗИКА

УДК 546.681:622.3

<https://doi.org/10.31713/vt4202512>

**Буденкова Н. М.** [1; ORCID ID: 0000-0003-2176-3405],  
к.х.н., доцент,

**Корчик Н. М.** [1; ORCID ID: 0000-0003-4919-6510],  
к.т.н., доцент,

**Мисіна О. І.** [1; ORCID ID: 0000-0003-2556-0947],  
ст. викладачка,

**Дацюк В. М.** [2; ORCID ID: 0009-0000-4956-6812],  
викладачка

<sup>1</sup>Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

<sup>2</sup>ВСП Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП, м. Рівне

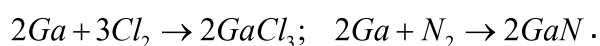
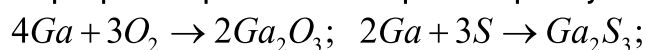
### ХІМІЧНА ЦІННІСТЬ ГАЛІЮ ЯК СТРАТЕГІЧНОГО МЕТАЛУ ТА МЕТОДИ ЙОГО ВИЛУЧЕННЯ З МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

У статті представлені результати літературного огляду фізико-хімічних властивостей галію та його сполук. Широко представлені галузі застосування галію як стратегічного металу. Представлені дані по природним мінералам, які містять галій. Визнано, що критерієм для підбору технології вилучення галію є збереження діючих технологічних ланцюжків виробництва глинозему, де цей метал знаходиться як побічний продукт. Розглянуті та проаналізовані методи вилучення галію з мінеральної сировини: реагентний при переробці бокситів за способом Байєра, екстракційний, іонного обміну, електрохімічний. Такий аналіз дозволив обрати як раціональний – технологічний процес електрохімічного вилучення галію з продуктивних розчинів. Визначені основні параметри електрохімічного процесу: температура, концентрації реагентів, густина струму. Проведений аналіз технологічного процесу одержання галію з лужно-алюмінатних розчинів.

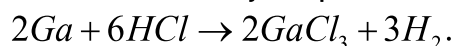
**Ключові слова:** хімія галію; боксити; методи вилучення; електроліз; раціональні параметри; цементация.

**Постановка проблеми.** Галій входить до списку критично важливих мінералів США та Європейського Союзу. Він необхідний для виробництва напівпровідників для електроніки і радіолокаційних систем, а також електроніки наведення ракет в аерокосмічній і оборонній галузях. Галій вперше був визнаний

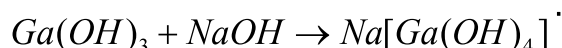
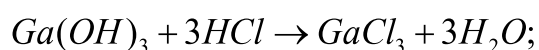
стратегічним та критичним металом під час Другої світової війни, тому що він був необхідним компонентом стабільного галій-плутонієвого сплаву, який був розроблений у рамках Манхеттенського проєкту та використовувався для створення надійної атомної бомби [1]. Французький хімік Поль-Еміль Лекок де Буабодран відкрив галій у сфалериті у 1875 році за допомогою спектроскопії. Лекок ізолював металевий галій електролізом гідроксиду галію в присутності гідроксиду калію. Він назвав елемент «галій» на честь латинської назви своєї батьківщини Франції (Галія). У вільному стані галій є сріблясто-білим металом із густиною 5,9 г/см<sup>3</sup>. За твердістю галій близький до свинцю. Твердий галій має низьку температуру плавлення (близько 29,8° С) і надзвичайно високу температуру кипіння (близько 2204° С), тому галій є рідиною в ширшому діапазоні температур, ніж будь-який інший елемент. Завдяки цим властивостям ранні застосування галію були у високотемпературній термометрії і в металевих сплавах, які легко плавляться. У сухому повітрі галій не змінюється завдяки захисній оксидній плівці. При розжарюванні енергійно реагує з неметалами:



По відношенню до води галій стійкий, але кислоти, особливо хлоридна, легко розчиняють його з утворенням солей:



Оксид  $Ga_2O_3$  та гідроксид  $Ga(OH)_3$  у воді нерозчинні, виявляють амфотерні властивості:



Гідроксид галію розчиняється також в концентрованому розчині амоній гідроксиду  $NH_4OH$ . Кислотні властивості  $Ga(OH)_3$  виражені сильніше, ніж у  $Al(OH)_3$ , що застосовують в технології вилучення галію з алюмінієвих руд [2].

Основна сфера застосування галію – напівпровідникова техніка. Він використовується як заміник кремнію, оскільки має вищу ефективність та менші габаритні розміри. Галій утворює з елементами групи нітрогену сполуки  $GaN$ ,  $GaAs$ ,  $GaP$ , які мають напівпровідникові властивості. Їх, головним чином, застосовують при виробництві світлодіодів, сонячних елементів та інтегральних схем, які використовуються у смартфонах та бездротових комунікативних



пристроях. Найбільш значущими секторами ринку є виробництва світлодіодів та сонячних батарей. Світлодіод складається з епітаксійних шарів  $GaAlS$ ,  $GaAsP$  або  $InGaAsP$  на підкладці з  $GaAs$  або  $GaP$ . Використовуваний матеріал визначає довжину хвилі, що випромінюється. Світлодіоди мають високу ефективність і довгий термін роботи. Сонячні батареї на основі сполук галію використовуються для бортового живлення телекомунікаційних космічних супутників, але вже існує і ринок наземної сонячної енергетики. Ефективність застосування таких батарей виглядає дуже переконливою. Так, за теоретичними оцінками Sharp, їх установка до 2030 року на 5% площ таких штатів, як Невада, Аризона, Нью-Мексика, дозволить генерувати потужність 1300 ГВт, тобто дає змогу виробляти 2500000 ГВт·год електроенергії на рік, або 42% всього внутрішнього її споживання в США. Напівпровідникові сполуки галію використовують і для виготовлення різноманітних випрямлячів, детекторів ядерного випромінювання, приладів, що використовують ефект Холла, лазерів як для видимої, так і для інфрачервоної областей спектра. Крім того, попит на галій обумовлюється його використанням у виробництві твердотільних випромінювачів, тонкоплівкових транзисторах, акумуляторах, літєвих батареях та фотоелементах [3]. Здатність  $Ga^{72}$  абсорбуватися кістками відкрило його використання як діагностичного матеріалу при детектуванні раку кісток, а також у діагностиці лімфом та інфекцій. В діагностиці хвороби кісток застосовують також ізотоп  $Ga^{67}$  [4]. Крім основних областей застосування, важливе значення набули галієві пристрої для безфлюсового низькотемпературного паяння,  $GaCl_3$  використовується як каталізатор у процесах органічного синтезу,  $Ga(NO_3)_3$  – у нафтопереробці для видалення сірки з нафти та дизельного палива. Поява інтегральних схем для систем обробки та передачі даних стало першим поштовхом до широкого застосування галію у 90-х роках минулого століття. Збільшення споживання галію було обумовлено зростаючим попитом на смартфони, планшетні комп'ютери та багаторежимні телефонні трубки, а також внаслідок збільшення використання світлодіодів у освітленні та екранах дисплея.

Арсенід галію також використовується у виробництві вузькоспеціалізованих інтегральних мікросхем, напівпровідників та транзисторів; вони необхідні для оборонних програм та

високопродуктивних комп'ютерів. Сонячні елементи із застосуванням сполук арсеніду галію використовуються для бортового живлення телекомунікаційних космічних апаратів. В аерокосмічній промисловості галій використовують як холодильник у ракетних двигунах. Галієві технології також мають великі можливості з управління потужністю та використовуються для передачі кабельного телебачення, комерційної бездротової інфраструктури, силової електроніки та супутників.

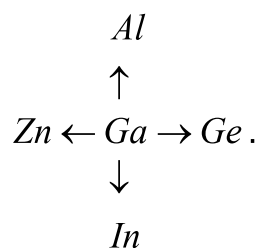
Використання нітриду галію ( $GaN$ ) для транзисторів збільшує їх потужність в 100 разів, порівняно з транзисторами, виробленими на основі арсеніду галію. При цьому працездатність транзисторів зберігається за високих температур ( $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ). Нітрид галію використовується, головним чином, у виробництві світлодіодів та лазерних діодів, силової електроніки та радіочастотної електроніки. Нові пристрої на базі нітриду галію використовуються для створення високої щільності зберігання даних (CD-програвачі та цифрові відеоплеєри), високоякісного лазерного друку, засобів комунікації та освітлення. Цей метал в радіоелектроніці застосовується для «холодного спаювання» керамічних і металічних виробів, для легування  $Ge$  і  $Si$ , для одержання оптичних дзеркал спеціального призначення. Галій також знаходить своє застосування в таких областях: для додатків підсвічування екрану комп'ютерних ноутбуків, телевізорів з плоским екраном та моніторів для настільних комп'ютерів; у деяких термометрах високої температури, а евтектичний сплав галію, індію та олова широко використовується у таких термометрах, замінюючи ртуть; як компонент у легкоплавких сплавах та при створенні блискучих дзеркал; у медицині; у напівпровідникових перетворювачах електричної енергії в електромагнітне випромінювання; для синтезу сполук нітриду галію та сполук типу  $A_3B_5$  – арсеніду та фосфіду галію. В металургії галій додають до сплавів для зниження точки плавлення і покращення їхніх механічних властивостей. Так, добавка галію до магнію та його сплавів збільшує їх міцність. Запропоновано застосовувати галій як носій в ядерних реакторах [3].

Твердий галій – сріблясто-білий метал із синюватим відтінком. Густина твердого галію при  $20^\circ\text{C}$   $5,904\text{ г/см}^3$ , рідкого при температурі плавлення ( $29,8^\circ\text{C}$ ) –  $6,095\text{ г/см}^3$ .

Вміст галію в земній корі  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$  за масою. Виділяються такі мінерали з підвищеним вмістом галію: сфалерит (0–0,1%), магнетит (0–0,003%), каситерит (0–0,005%), гранат (0–0,003%), берил (0–



0,003%), турмалін (0–0,01%), сподумен (0,001–0,07%), флогопіт (0,001–0,005%), біотит (0–0,1%), мусковіт (0–0,01%), серицит (0–0,005%), лепідоліт (0,001–0,03%), хлорит (0–0,001%), польові шпати (0–0,01%), нефелін (0–0,1%), гекманіт (0,01–0,07%), натроліт (0–0,1%). Концентрація галію у морській воді  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/л. В Україні немає відомих родовищ мінералів галію, які б мали промислове значення для видобутку. Оскільки мінерали галію не утворюють рудних скупчень, його одержують при переробці руд інших металів, представлених нижче в геохімічній зірці даного елемента. І здебільшого галій добувають при переробці сировинних джерел даних металів [5]:



Зірка вказує на схожість фізико-хімічних властивостей галію та аналогічних властивостей сусідніх елементів у періодичній таблиці та відповідно сполук на їх основі. Галій разом з германієм виявляється у вугіллі деяких родовищ [5]. Найбільш багаті вугільні родовища знаходяться в Монголії на Джунгарській рівнині і в Китаї, а також в Канаді та Ізраїлі. Зола від спалювання вугілля може містити до 120 г на тонну галію. Близько 90% первинного галію там отримують з бокситів. В Україні виявлено лише три родовища бокситів (Високопільське, Нікопольське та Смілянське), розташовані на Українському кристалічному щиті. У алюмінієвих рудах часто присутні рідкісні метали: галій, ванадій, стронцій, скандій та інші. Вміст їх вимірюється сотими та тисячними частками відсотка. Однак при переробці руди на глинозем рідкісні метали накопичуються в проміжних продуктах виробництва, з яких можуть бути вилучені.

**Аналіз останніх досліджень.** Головними промисловими джерелами галію є боксити та нефелінові руди і, меншою мірою, сульфідно-цинкові. Висока вартість рідкісного металу обумовлюється безліччю труднощів, пов'язаних із вилученням галію з цинкових концентратів. У зв'язку з цим головним джерелом (понад 95%) отримання галію протягом кількох десятиліть є напівпродукти та відходи алюмінієвої промисловості, а на частку так званої, комплексної переробки відходів (отримання галію попутно з вилученням германію, індію, цинку) припадає менше 5% виробничих

потужностей. Близько 90% первинного галію за кордоном отримують з бокситів. Загальні ресурси галію у бокситах становлять приблизно 3–4 млн тонн (при їх розвіданих запасах 75 млрд т та середньому вмісті галію 20–80 частин на мільйон) [6]. Бокситові руди незалежно від особливостей походження, щільності, структури та забарвлення характеризуються постійним і рівномірним вмістом галію, рівним 0,002–0,006% і лише іноді таким, що підвищується до 0,01%. Галій у бокситах в основному пов'язаний з різними гідратами оксидів алюмінію. Критерієм для підбору технології вилучення галію, який є побічним продуктом, є збереження діючих технологічних ланцюжків виробництва глинозему. Існують два промислові способи переробки алюмінієвих руд – спосіб Байєра, що полягає у вилуговуванні бокситових руд оборотними лужними розчинами в автоклаві і спосіб спікання нефелінової або бокситової руди з содою та подальшим вилуговуванням водою.

При переробці бокситів за способом Байєра [7] галій концентрується в маткових розчинах, які залишаються після відділення основної маси алюмінію. При вилуговуванні алюмінієвих руд і спеків на їх основі в розчин разом з глиноземом переходить 50–90% галію від вмісту його в руді. Для безпосереднього вилучення галію використовують різні продукти глиноземного виробництва: при переробці бокситів способом Байєра – маткові та оборотні розчини після декомпозиції, способом спікання – алюмокарбонатний осад після двостадійної карбонізації, при переробці бокситів способом Байєра – маткові та оборотні розчини після декомпозиції, при переробці нефелінів – матковий розчин після виділення поташу. Однак велика хімічна подібність алюмінію та галію ускладнює їх поділ і викликає великі втрати галію з гідроксидом алюмінію.

Перспективним є метод екстракції галію з алюмінатних розчинів фенолами [4]. Так за пропонованою схемою поташний матковий розчин після стадії розведення до оптимальної концентрації карбонату калію надходить на екстракцію галію ~0,3 М розчином НБЕА-0 (N-(2-гідрокси-5-нонілбензил)- $\beta,\beta$ -дигідроксіетиламіном у суміші розріджувачів октану з 20% добавкою октанолу при  $V_v:V_o \sim 1:1$ . Екстракція здійснюється методом перехресного струму: екстрагент контактує на кожному щаблі зі свіжою партією водного розчину, поступово насичуючись галієм. Рафінат після екстракції повертають на стадію розведення поташного маточника. Реекстракцію проводять у режимі послідовної протитечії ~6 М розчином  $NaOH$ , завдяки чому на даному етапі



здійснюється відділення галію від алюмінію, що залишається в органічній фазі. Алюміній з органічної фази на наступному етапі реекстрагують ~3 М розчином  $NaOH$  та направляють у виробництво одержання конкретних сполук. З протитечійного реекстракту – лужного розчину  $Na[Ga(OH)_4]$  проводять цементацію на галамі алюмінію з одержанням металевого галію. Лужний розчин після цементації направляють на стадію реекстракції. Однак, застосування органічних розчинників, екстрагентів пов'язано з низькими виходами кінцевого продукту та забрудненням навколишнього середовища.

Іонний обмін є широко використовуваною методикою для вилучення галію з Байєрівських розчинів у процесі обробки глинозему із застосуванням синтетичних іонообмінних смол. В даний час на міжнародному ринку є велика кількість нових селективних смол з високими значеннями ємності та вибіркової здатності за певними металами [8]. Нові смоли повинні бути стійкими як до високолужного середовища Байєрівських розчинів, так і до кислого середовища, що використовується для відгону. У цьому дослідженні хітозан поєднувався з діоксидом кремнію. Такі завдання, як первинне концентрування галію, можна вирішити з використанням синтетичних сорбентів.

Відомий також спосіб вилучення галію з лужних розчинів, що утворюються під час виробництва алюмінію. Лужний розчин, що містить галій і цинк, електролізується у ванні з  $Ni$ -катодом і анодом з нержавіючої сталі. Катодний осад зі сплаву  $Zn-Ga$  розчиняють в  $NaOH$  з концентрацією 50 г/л при 70–75° С. Концентрований розчин  $Na$ -галлату з низьким вмістом  $Zn$ , який практично не розчиняється, упарюють до концентрації  $Ga$  100–120 г/л та електролітично видаляють  $Zn$  при 50–60° С та густині струму 1–2 А/дм<sup>2</sup>, після чого з електроліту, очищеного від  $Zn$ , електролітично відділяють  $Ga$  при 50–60° С та густині катодного струму 50–60 А/дм<sup>2</sup>. Спосіб технологічно простий і вихід  $Ga$  складає 80–90%. Недоліком способу є складність вилучення галію з лужних розчинів за наявності в їх складі тіосульфатної форми сірки (іона  $S_2O_3^{2-}$ ). У цьому випадку при електролізі відбувається відновлення на  $Ni$ -катоді іону тіосульфату з утворенням двох типів іонів: сульфідіду –  $S^{2-}$  і сульфіту –  $SO_3^{2-}$ . Іон сульфідіду  $S^{2-}$  у момент відновлення дуже активний і взаємодіє з підкладкою –  $Ni$ -катодом, утворюючи щільний осад  $NiS$ ,

що перешкоджає подальшому відновленню іона галлата і важко видаляється з поверхні катода.

Джерелами для отримання галію можуть слугувати також продукти переробки залізних, титанових, германієвих та інших руд. За оцінкою геологічної служби США, загальні світові потужності для отримання галію становлять понад 480 т/рік. Переробка виробничих відходів дозволяє повернути суттєву частку галію для вторинного використання. Загальносвітові потужності рециклінгу становлять приблизно 198 т на рік. Найбільшим виробником первинного галію в даний час є Китай.

**Мета роботи.** Систематизувати методи вилучення, концентрування та відділення галію від алюмінію із лужно-карбонатних оборотних розчинів бокситного та нефелінового виробництва. Розглянути інші методи одержання галію з мінеральної сировини з метою знаходження найбільш раціонального методу. Проаналізувати основні хімічні властивості сполук галію, алюмінію, які дозволяють розділити ці метали. Розглянути хімізм процесів гідратації та гідролізу вказаних сполук. Запропонувати та обґрунтувати раціональні умови вилучення галію з продуктивних розчинів електрохімічним способом.

**Методика досліджень.** Параметри електрохімічного вилучення галію з модельних розчинів (вторинний концентрат галію при байеровському методі одержання глинозему) досліджувались в діафрагмовому (бездіафрагмовому) електролізері з графітовими анодом та катодами з нержавіючої сталі, титану, міді прямокутної форми розміром 315 мм на 255 мм (рисунок).

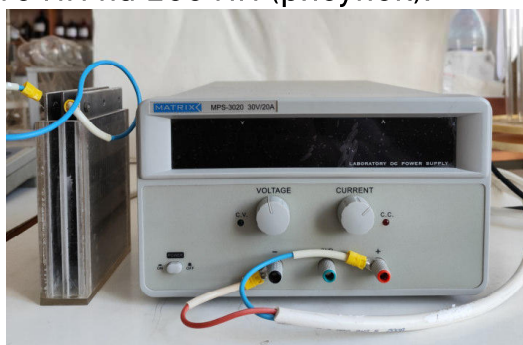


Рисунок. Фото електролізера

**Результати досліджень.** В даний час є кілька способів вилучення галію в технологічних схемах глиноземного виробництва: отримання галію з алюмінієвих розчинів; одержання галію з розчинів, що утворюються в результаті вилуговування спеків; вапняний метод одержання галію; карбонізаційний спосіб отримання



галію; отримання галію з розчинів, що утворюються в процесі переробки бокситів за способом Байєра. Найбільш розповсюдженим способом переробки бокситів на глинозем є спосіб Байєра, основні технологічні процеси якого представлені в табл. 1.

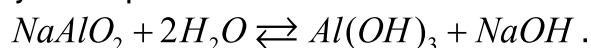
Таблиця 1

## Основні технологічні процеси переробки бокситів за способом Байєра

Процеси	Устаткування, реагенти	Продукт
Подрібнення руди	Кульові млини	Подрібнений боксит
Вилуговування	Автоклав, $NaOH$ або сода	Лужний алюмінатний розчин
Викручування	Декомпозер, підігрівач, вода	$Al(OH)_3$
Фільтрація	Барабанний вакуумний фільтр	$Al(OH)_3$ , фільтрат
Сушіння	Трубчаті печі для кальцинування	Глинозем

Вилуговування глинозему відбувається за реакцією:  $Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$ . З основних домішок бокситів залізо залишається нерозчинним, а частина кремнезему, в залежності від мінералогічного складу, переходить в розчин. Деяка частина  $SiO_2$  знову випадає в осад у вигляді  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , захоплюючи із собою частину лугу і глинозему. Тому для переробки за способом Байєра придатні боксити з невеликим вмістом  $SiO_2$  (до 3-5%). Концентрація розчину лугу складає близько 300 г/л, температура процесу 200–205<sup>0</sup>, тривалість 3–3,5 години, тиск в автоклавах – 12 атм. Кількість глинозему, який вилучається з бокситів, досягає 90% від вмісту  $Al_2O_3$  в руді. Алюмінатні розчини (160–170 г/л  $Al_2O_3$ ) розбавляють водою до співвідношення Р:Т = 19,5:1. Після розведення пульпа поступає в згущувачі, а потім на фільтри. Освітлений розчин натрій алюмінату направляють на гідроліз.

Процес гідролізу, який називається «викручуванням», можна представити наступним рівнянням:



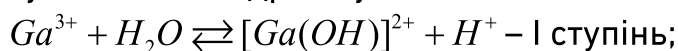
В розчин вносять кристали  $Al(OH)_3$  як центри кристалізації. За способом Байєра руду вилуговують під тиском в автоклавах зворотними лужними розчинами. Галій вилуговується разом з алюмінієм і на 60–70% переходить в алюмінатний розчин, а 30–40% через неповне розчинення залишається в рештці вилуговування – так званому «червоному шламi». В результаті рециркуляції концентрація галію в розчині досягає приблизно 0,15–0,25 г/л, після чого настає рівновага між вмістом галію в осаді гідроксиду алюмінію та алюмінатному розчині [5]. Кислотні властивості  $Ga(OH)_3$  виражені сильніше, ніж основні; це більш сильна кислота, ніж  $Al(OH)_3$ , тому розчини солей галлатів більш стійкі, ніж алюмінати. Як вихідні для вилучення галію використовують лужно-алюмінатні розчини глиноземного виробництва при переробці бокситів за способом Байєра.

Після відділення основної маси алюмінію галієвий концентрат осаджується, наприклад карбонізацією (пропусканням  $CO_2$ ), потім його обробляють водою в автоклавi або  $Ca(OH)_2$ , після чого більша частина галію переходить в розчин. Карбонізацією одержаних розчинів осаджують вторинний концентрат галію ( $\sim 1\% Ga_2O_3$ ). Його розчиняють лугом, обробляють  $Ca(OH)_2$  і електролізом цього розчину (1,5–2 г/л  $Ga_2O_3$  і  $\sim 60$  г/л  $Al_2O_3$ ) вилучають металічний галій.

Розглянемо стан галію в лужних розчинах. Галій утворює сполуки зі ступенями окиснення +1 та +3; у водних розчинах стійкі тільки сполуки галію зі ступенем окиснення +3. Проте за рахунок незайнятих p і d орбіталей галій може утворювати комплексні сполуки з координаційними числами 4 ( $sp^3$ ), 5 ( $sp^3d$ ) та 6 ( $sp^3d^2$ ) гібридизації. Іони галію у водних розчинах схильні до гідролізу, який протікає ступінчасто з послідовним утворенням продуктів гідролізу та можливою їхньою полімеризацією [9]. У розведених розчинах утворюються багатоядерні комплекси  $[Ga(OH)_4]^-$ , у більш концентрованих розчинах можливим є утворення поліядерних гідроксокомплексів. Рівняння гідролізу галію в загальному вигляді можна записати (без урахування гідратації) наступним чином:



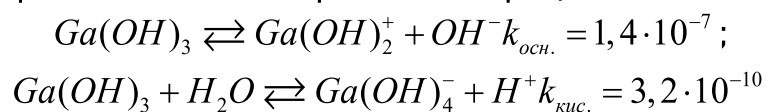
Для багатоступінчастого гідролізу:





Аналогічним чином протікає гідроліз солей алюмінію. Гідроліз солей галію починається при рН ~ 1. Гідроліз стає помітним при рН 2–3 і його ступінь залежить від концентрації галію, іонного середовища, іонної сили та температури розчину. У цьому діапазоні рН переважають мономерні та найпростіші поліядерні гідроксокомплекси і система швидко приходить у рівновагу. При більш високих концентраціях галію та більш високих значеннях рН утворюються складні поліядерні комплекси галію та осаді, в системах немає рівноваги. Через повільне встановлення рівноваги та утворення різних метастабільних гідроксокомплексів, як уже зазначалося, поліядерний гідроліз маловивчений. Гідроксид галію  $Ga(OH)_3$  починає осідати залежно від концентрації металу та температури при рН ~ 3, повне осадження досягається при рН 4–6,4; гідроксид алюмінію  $Al(OH)_3$  починає осідати при рН ~ 4, і повністю осаджується при рН 5–7,5 [10]. Гідроксиди галію та алюмінію амфотерні і розчиняються в лугах з утворенням іона  $[Me(OH)_4]^-$ , ( $Me - Ga$  або  $Al$ ), який існує в широкому діапазоні концентрацій луку та металу, що підтверджується великим числом досліджень, виконаних за допомогою різних хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів. Тетрагідроксоалюмінат- і тетрагідроксогаллат-іони у водних розчинах гідратовані, а їх водна оболонка дуже стійка. Це пояснює низьку схильність  $[Me(OH)_4]^-$  комплексів до димеризації та їх високу стійкість навіть у розчинах з низькою концентрацією луку (при рН ~ 9,7 для галію і при рН ~ 11 для алюмінію), а також те, що в концентрованих аміачних та содокарбонатних розчинах галій існує у вигляді гідроксогаллату і не утворює змішаних комплексів.

При порівнянні констант рівноваги процесів:



видно, що для гідроксиду галію  $Ga(OH)_3$  сильніше виражені кислотні властивості, ніж основні ( $k_{кис.} / k_{осн.} \approx 5 \cdot 10^2$ ), тоді як для алюмінію спостерігається зворотне (для тих самих процесів:  $k_{кис.} = 4 \cdot 10^{-10}; k_{осн.} = 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $k_{кис.} / k_{осн.} \approx 4 \cdot 10^{-2}$ ).

Більш вираженими кислотними властивостями тетрагідроксогаллат-іону пояснюється його велика стійкість у лужних розчинах. Так при підвищенні кислотності лужних розчинів,

осад починає  $Al(OH)_3$  осідати вже при  $pH=11$ , а  $Ga(OH)_3$  з починає випадати при  $pH \sim 9,7$ .

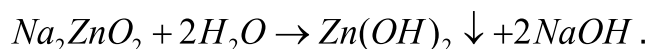
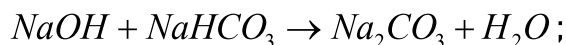
Такою відмінністю у поведінці галію і алюмінію користуються для їх поділу при карбонізації содово-поташних маточників. Кінцевою стадією даного способу є виділення з отриманого галієвого концентрату чорного металу методом електролізу [2].

Електроліз на ртутному катоді є найчастіше важливою операцією електрохімічного способу виділення галію зі складно-сольових технологічних розчинів. Внаслідок негативних електродних потенціалів у деяких інших домішкових компонентів, супутніх галію в лужних алюмінатних розчинах, ці елементи можуть співіснувати разом з галієм на ртутному катоді, що призводить до сильного забруднення одержаного чорного металу. Для виділення галію з лужного розчину проводять електроліз на амальгамному катоді. Після насичення галієм амальгаму розкладають розчином гідроксиду натрію при температурі  $100^\circ C$  у присутності графіту або залізної стружки. Крім лужного існує також електрохімічний метод розкладання галієм амальгами. Металічний галій, отриманий цим способом, сильно забруднений такими домішками як ванадій, цинк, свинець та мідь.

Найбільш перспективним вважаємо електроліз на твердому катоді в присутності попередньо введеного у вихідний розчин цинку з отриманням катодного осаду цинк-галієвого сплаву. Отримання галію проводили електролізом на твердому катоді в присутності попередньо введеного у вихідний розчин цинку з отриманням катодного осаду. Первинний електроліз проводили при температурі  $25-35^\circ C$ , при вмісті цинку  $0,3-1,0 \text{ кг/м}^3$  і об'ємної густині струму  $5-8 \text{ кА/м}^3$ . Після первинного електролізу зазначений катодний осад розчиняли у гідроксиді натрію з концентрацією за оксидом натрію  $40-200 \text{ кг/м}^3$  при температурі  $60-100^\circ C$  і короткозамкнутих електродах з циркуляцією розчину до концентрації в ньому галію не менше  $4-5 \text{ кг/м}^3$ . Далі цинк вилучали до залишкової концентрації в розчині  $0,3-1,5 \text{ кг/м}^3$  шляхом додавання нейтралізуючого реагенту і подальшого доведення концентрації гідроксиду натрію в розчині за оксидом натрію до  $90-100 \text{ кг/м}^3$ . Катодний осад видалявся розчиненням у лужному розчині з концентрацією оксиду натрію  $150-250 \text{ кг/м}^3$  при температурі  $70-100^\circ C$ . При цьому як нейтралізуючий агент можна використовувати натрію гідрогенкарбонат, або газ, що містить  $10-30$  об'ємних % вуглекислого газу при температурі  $40-$



65° С і перемішуванні. При подачі натрію гідрогенкарбонату відбуваються реакції:



Спочатку протікає реакція нейтралізації вільного луку, що міститься в розчині, а потім після зниження рН розчину відбувається гідролітичне розкладання цинкату натрію з утворенням осаду гідроксиду цинку, який частково вже за температури 39° С перетворюється на оксид цинку. Алюміній та галій при цьому залишаються в розчині. Після вилучення цинку шляхом додавання нейтралізуючого реагенту розчин обробляють вапном або вапняним молоком з розрахунку дозування 0,5 моля  $CaO_{акт}$  на 1 моль карбонатного луку, що міститься в розчині після взаємодії гідроксиду натрію і нейтралізуючого реагенту, при температурі 70–95° С і отриману пульпу фільтрують.

Для остаточного вилучення галію потім проводять цементацію галламою алюмінію в дві стадії при температурі 70–65° С і вмісті в гальмі 1,0–1,5 мас.% і при температурі 60–55° С і вмісті алюмінію в гальмі 1,1–0,5 мас.% на першій і другій стадіях відповідно або електроліз на рідкому галії 300–450 А/м<sup>2</sup> (табл. 2). Відсоток вилучення галію стосовно вмісту у вихідному розчині становить 80–89,5%.

Таблиця 2

Аналіз технологічного процесу одержання галію з лужно-алюмінатних розчинів

Технологічний розчин	Технологічна операція	Реагенти	Раціональні параметри процесу	Продукт технологічної операції
Лужно-алюмінітний розчин (вміст Ga 0,3–0,5 кг/м <sup>3</sup> )	Карбонізація	Осаджувач концентрату $CO_2$ ; карбонізатор $Ca(OH)_2$	Процес проводять до вмісту $Ga_2O_3$ в концентраті 1%	Вторинний Ga-концентрат, розчинником якого є розчин NaOH
Розчин вторинного Ga-концентрату	Первинний електроліз	Вміст Zn 0,3–1,0 кг/м <sup>3</sup>	Об'ємна густина струму D=5–8 кА/м <sup>3</sup> t=25–35° С	Катодний осад

продовження табл. 2

Розчин катодного осаду в $NaOH$ (40–200 кг/м <sup>3</sup> по $Na_2O$ ), $t=60–100^{\circ}C$ , вміст $Ga$ 4–5 кг/м <sup>3</sup>	Вторинний електроліз	Вилучення $Zn$	Катодна густина струму 300–100 А/м <sup>2</sup> $t=50–80^{\circ}C$	Вторинний катодний осад
Розчин вторинного катодного осаду в лужному розчині ( $Na_2O$ 150–200 кг/м <sup>3</sup> )	Цементация	Галама алюмінію з вмістом $Al$ 1,1–0,5%	$t=60–55^{\circ}C$	Металевий $Ga$

Найбільш складним і дорогавартісним є процес видалення з катодного осаду цинку. Подальші дослідження будуть спрямовані на удосконалення окремих технологічних процесів.

**Висновки.** В даній роботі систематизовані дані по хімії галію як стратегічного металу сучасної світової промисловості. Широко представлені галузі та сфери застосування галію та його сполук. Проаналізовані методи видобутку галію з мінеральних сполук. Запропоновано як раціональний – електрохімічне вилучення галію на твердому катоді в присутності попередньо введеного у вихідний розчин цинку з отриманням катодного осаду цинк-галієвого сплаву. Виділення галію проводять цементациєю галамою алюмінію в дві стадії. Наведені раціональні умови проведення технологічних процесів.

1. Foley N. K., Jaskula B. W., Kimball B. E., and Schulte R. F. Gallium, chap. H *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply* / Schulz K. J., DeYoung J. H., Jr., Seal R. R., II, and Bradley D. C., eds. 2017. Paper 1802. p. H1–H35, <https://doi.org/10.3133/pp1802H>.
2. Кадирова Д. С. Системний аналіз технології вилучення галію з лужних алюмінатних розчинів. *Студентський вісник НУВГП*. 2025. Вип. 1(24). С. 168–172. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/32765> (дата звернення: 10.11.2025).
3. Kang M. S., Lee C.-H, Park J. B., Yoo H., Yi G.-C. Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode application. *Nano Energy*. 2012. Vol. 1(3). P. 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.005>
4. Yogita S. Malkhede T., Malkhede D. D.



Solvent extraction and separation of gallium (III) using hexaacetato Calix (6) Arene. *Separation Science and Technology*. 2014. Vol. 49(8). P. 1198–1207. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.872657> **5.** Font O., Querol X., Juan R., Casado R., Ruiz C. R., Lopez-Soler A., Coca P., Pena F. G. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 139(3). P. 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.041> **6.** Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Sagdiev V. N. Current state of the World's production of gallium. *Innovations in Geology, Mining, Processing, Economics, Safety and Environmental Management*. 2018. Vol. 1. P. 294–300. **7.** Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 125–126. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.002> **8.** Jankovský O., Šimek P., Klímová K., Sedmidubský D., Pumera M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga<sup>3+</sup> ions from Al<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup> mixtures using graphite oxide. *Carbon*. 2015. Vol. 89. P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.025> **9.** Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 58. P. 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010> **10.** Lessa J. A., Parrilha G. L., Beraldo H. Gallium complexes as new promising metallodrug candidates. *Inorganica Chimica Acta*. 2012. Vol. 393. P. 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.06.003>

## REFERENCES:

**1.** Foley N. K., Jaskula B. W., Kimball B. E., and Schulte R. F. Gallium, chap. H *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply* / Schulz K. J., DeYoung J. H., Jr., Seal R. R., II, and Bradley D. C., eds. 2017. Paper 1802. p. H1–H35, <https://doi.org/10.3133/pp1802H>. **2.** Kadyrova D. S. Systemnyi analiz tekhnologii vyluchennia haliuu z luzhnykh aluminatnykh rozchyniv. *Studentskyi visnyk NUVHP*. 2025. Vyp. 1(24). S. 168–172. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/32765> (data zvernennia: 10.11.2025). **3.** Kang M. S., Lee C.-H., Park J. B., Yoo H., Yi G.-C. Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode application. *Nano Energy*. 2012. Vol. 1(3). P. 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.005> **4.** Yogita S. Malkhede T., Malkhede D. D. Solvent extraction and separation of gallium (III) using hexaacetato Calix (6) Arene. *Separation Science and Technology*. 2014. Vol. 49(8). P. 1198–1207. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.872657> **5.** Font O., Querol X., Juan R., Casado R., Ruiz C. R., Lopez-Soler A., Coca P., Pena F. G. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 139(3). P. 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.041> **6.** Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Sagdiev V. N. Current state of the World's production of gallium. *Innovations in Geology, Mining, Processing, Economics, Safety and Environmental Management*. 2018. Vol. 1. P. 294–300. **7.** Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 125–126. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.002> **8.** Jankovský O., Šimek P., Klímová K., Sedmidubský D., Pumera M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga<sup>3+</sup> ions from Al<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup> mixtures using graphite oxide. *Carbon*. 2015. Vol. 89. P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.025> **9.** Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 58. P. 79–87.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010> 10. Lessa J. A., Parrilha G. L., Beraldo H. Gallium complexes as new promising metallodrug candidates. *Inorganica Chimica Acta*. 2012. Vol. 393. P. 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.06.003>

---

**Budenkova N. M.** [1; ORCID ID: 0000-0003-2176-3405],  
Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
**Korchyk N. M.** [1; ORCID ID: 0000-0003-4919-6510],  
Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor,  
**Mysina O. I.** [1; ORCID ID: 0000-0003-2556-0947],  
Senior Lecturer,  
**Datsiuk V. M.** [2; ORCID ID: 0009-0000-4956-6812]  
Lecturer

<sup>1</sup>*National University of Water and Environmental Engineering, Rivne*

<sup>2</sup>*Rivne Technical Professional College of National University of Water and Environmental Engineering, Rivne*

## CHEMICAL VALUE OF GALLIUM AS A STRATEGIC METAL AND METHODS OF ITS EXTRACTION FROM MINERAL RAW MATERIALS

The article presents the results of a literature review of the physicochemical properties of gallium and its compounds. The data on the discovery and isolation of gallium from the mineral sphalerite by the French chemist Lecoq Boisbaudran are presented. The areas of application of gallium as a strategic metal are widely presented. The most significant sectors of the market are the production of LEDs and solar cells. Solar cells based on gallium compounds are used for on-board power supply of telecommunications space satellites, and terrestrial solar energy. Data on natural minerals containing gallium are presented. It is recognized that the criterion for selecting a technology for extracting gallium is the preservation of existing technological chains of alumina production, where this metal is found as a by-product. Methods of gallium extraction from mineral raw materials: reagent in the processing of bauxite by the Bayer method, extraction, ion exchange, electrochemical are considered and analyzed. Systematized methods for the extraction, concentration and separation of gallium from aluminum from alkali carbonate circulating solutions of bauxite and nepheline production. Such analysis allowed us to choose as a rational technological process the electrochemical extraction of gallium from productive solutions. We consider electrolysis on a solid cathode in the presence of zinc previously introduced into the initial solution to be the most promising, with the production of a cathodic deposit of a zinc-gallium alloy. The main parameters of the electrochemical process are determined:



temperature, reagent concentrations, current density. The chemical reactions of the technological processes are given. An analysis of the technological process for obtaining gallium from alkali-aluminate solutions was carried out.

**Keywords:** gallium chemistry; bauxites; extraction methods; electrolysis; rational parameters; cementation.

Отримано: 08 вересня 2025 року  
Прорецензовано: 10 вересня 2025 року  
Прийнято до друку: 18 грудня 2025 року