



Российская Академия Наук

С.П. Яценко, Л.А. Пасечник,
В.М. Скачков, Г.М. Рубинштейн

**ГАЛЛИЙ:
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ**

МОНОГРАФИЯ

Москва
2020

УДК 669.871
ББК 35.35
Я 92

Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: Монография / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, Г.М. Рубинштейн – М.: РАН, 2020. – 344 с.

ISBN 978-5-907036-93-2

Представлены технологии получения галлия из различных видов сырья, промежуточных продуктов и основного наиболее богатого галлием промпродукта – щелочных растворов переработки – алюминийсодержащего сырья на глинозем. Преимущественно обсуждены способы выделения галлия в виде галлий-алюминиевого сплава (галламы алюминия), электрохимического осаждения галлия с носителем – цинком и метод карбонизации щелочных алюминатных растворов, а также кратко рассмотрены процессы экстракции и ионного обмена из щелочных и кислотных многокомпонентных растворов. Приведены данные по влиянию примесей на способы извлечения галлия, что перспективно в связи со все ухудшающимся качеством поступающего сырья на переработку и ожидаемым ростом галлиевого производства. Не токсичные жидкие сплавы на основе галлия находят применение в самых разнообразных областях благодаря наличию протяженной области жидкого состояния, высокой электро- и теплопроводности, устойчивости на воздухе, взаимодействию с порошками металлов – с образованием композитов, возможностью проведения синтеза соединений в жидкометаллической среде галлиевого сплава. Представлен ряд областей применения этих сплавов как в технике, так и в медицине, изложены определяющие физико-химические, механические, коррозионные и другие свойства жидких галлиевых сплавов и композитов / диффузионно-твердеющих составов на основе галлия. Книга предназначена научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся инновационными разработками с применением редких металлов, технологией извлечения рассеянных элементов, а также будет полезна аспирантам и студентам металлургических и химических специализаций.

Technologies of production of gallium from various types of raw materials, from intermediate products and from the most important rich in gallium industrial product – alkaline solutions during alumina production are presented. The recovery of gallium using gallium-aluminum alloy (aluminum gallam), the electrochemical deposition of gallium with a carrier – zinc and the carbonization method of alkaline aluminate solutions are mainly discussed, as well as the extraction and ion exchange in alkaline and acidic multi-component solutions are briefly considered. The influence of the impurities existence in gallium technologies are presented, what is promising due to the deteriorating of a raw quality and the expected increase in production and consumption of gallium materials. Non-toxic liquid gallium based alloys are increasingly used due to the wide area of the liquid state, high electrical and thermal conductivity, stability in the air, the interaction with metal powders to form composites, as well as the possibility of the compounds synthesis in the liquid-metal medium. The directions of alloys applications in engineering and medicine are presented, defining physico-chemical, mechanical, corrosion and other characteristics of liquid gallium alloys and composites are stated. The book is intended for scientists, engineers and technicians in innovative developments in the application and technology of rare metals, and will also be useful to graduate students and students of metallurgical and chemical specializations.

ISBN 978-5-907036-93-2

© С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, ИХТТ УрО РАН, 2020

Предисловие	5
Принятые основные сокращения	8
1.0. Сырьевые источники галлия	9
1.1. Основные геохимические особенности галлия	9
1.2. Условия концентрирования галлия	9
1.3. Галлий в бокситах и алюминиевых породах	10
1.4. Галлий в сульфидных рудах	12
1.5. Галлий в углях и золах	13
Литература к главе 1	14
2.0. Поведение галлия в процессе переработки алюминийсодержащих руд на глинозем	16
2.1. Гидрохимия боксита	17
2.2. Поведение галлия и примесей при выделении гидроксида алюминия из натрий-алюминатного раствора	19
2.3. Комплексная переработка нефелинов	24
2.4. Извлечение галлия из алюмогаллокарбонатного концентрата	25
Литература к главе 2	27
3.0. Физико-химические свойства щелочных растворов галлия	29
3.1. Общая информация о растворах	29
3.2. Системы оксида галлия в щелочных и щелочно-карбонатных растворах	35
3.3. Электроосаждение галлия из водных растворов	51
Литература к главе 3	65
4.0. Промышленные технологии получения галлия на глиноземных заводах	68
4.1. Испытания ртутного метода на Уральском алюминиевом заводе	68
4.2. Выделение галлия из полиметаллической амальгамы	72
4.3. Очистка щелочно-галлатного раствора от примесей	75
4.4. Сорбция галлия из щелочных растворов гидроксидами металлов	79
4.5. Сорбция ванадия гидроксидами металлов из щелочных алюминатных растворов	80
4.6. Цементационный способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов	84
4.7. Способ извлечения галлия из алюминатных растворов на твердом вращающемся галлированном катоде	90
4.8. Цементация галлия из щелочных растворов на висмутовых сплавах	93
4.9. Получение галлия на алюминиевых заводах цементацией на галламе алюминия	95
4.10. Электроосаждение галлия с носителем из алюминатных растворов на металлическом катоде	101
4.11. Производство галлия методом электроосаждения с цинком на Уральском алюминиевом заводе («УАЗ-СУАЛ»)	115
4.12. Создание галлиевого производства на заводе Гуансийской алюминиевой компании в г. Пин-Го, провинция Гуанси КНР	121
4.13. Испытание способа получения галлия электроосаждением с носителем на заводах	127
4.14. Карбонизационная технология получения галлия из растворов глиноземного производства	134
4.15. Отделение алюминия от галлия осаждением алюмината кальция	140

4.16. Переработка высококремнистых алюминиевых руд.	142
4.17. Извлечение галлия при переработке сульфидных концентратов.	146
4.18. Извлечение галлия из остатков металлургических и электролизного производств.	148
4.19. Другие источники галлия	150
Литература к главе 4	154
5.0. Полупроводниковые материалы на основе соединений галлия с азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой	164
5.1. Синтез и свойства бинарных галлиевых полупроводников.	165
5.2. Свойства соединений A^3B^5 на основе галлия	170
5.3. Гетероструктуры на основе твердых растворов Ga^3B^5	173
5.4. Извлечение галлия из отходов производства полупроводников	177
5.5. Свойства неметаллических компонентов полупроводников A^3B^5	183
Литература к главе 5	186
6.0. Экстракционные и сорбционные способы в технологии галлия	190
6.1. Экстракция галлия из кислых растворов	191
6.2. Экстракционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов	199
6.3. Сорбционные методы извлечения и очистки галлия	206
6.4. Применение импрегнированных материалов для сорбции галлия	212
Литература к главе 6	214
7.0. Взаимодействие жидкого галлия и его легкоплавких сплавов с металлами и конструкционными материалами.	221
7.1. Физические свойства металлического галлия и его легкоплавких сплавов	221
7.2. Взаимодействие твердых металлов с жидким галлием и его сплавами	229
7.3. Металлы в бинарных сплавах.	247
7.4. Газовые примеси в сплавах галлия.	248
7.5. Коррозия металлов в галлии	251
7.6. Коррозия сплавов в галлии, галлий-индиевом и галлий-индий-оловянном сплавах.	262
7.7. Стойкость других материалов.	278
Литература к главе 7	281
8.0. Применение жидкометаллических галлиевых сплавов.	289
8.1. Галлий-индиевый и галлий-индий-оловянный сплавы для радиационного контура.	289
8.2. Жидкометаллические электроконтакты на галлиевых сплавах.	292
8.3. Термостатирование приборов галлиевыми сплавами.	302
8.4. Источники щелочных металлов для фотоэммиттеров	307
8.5. Получение водорода разложением воды галламой алюминия.	315
8.6. Композиты на основе галлиевых сплавов	319
8.7. Галлиевые сплавы для медицины.	331
Литература к главе 8	336

Предисловие

Рассеянный редкий металл – галлий, который обладает уникальными свойствами оставаться жидким в широком интервале температур и иметь низкое давление пара при температуре намного выше 1000 °С. Галлий легко переохлаждается и может оставаться жидким при комнатной температуре длительное время, а его сплавы с индием, оловом, цинком, серебром и некоторыми другими добавками имеют температуру плавления около 10 °С и так же легко могут переохлаждаться. Несмотря на свою рассеянность, этот элемент характеризуется широкой распространенностью в природе: в земной коре галлия намного больше, чем мышьяка, ртути, и примерно столько же, как молибдена или свинца. Сопутствие галлия многим элементам, нашедшим широкое использование в технике, способствует созданию малозатратных технологий его попутного извлечения при производстве алюминия, цинка, олова, молибдена, германия и некоторых других. Особенно существенно накопление галлия в щелочных растворах переработки бокситов и нефелинов на глинозем, где при масштабе производства на заводе последнего всего в один миллион тонн в год возможно и попутное, не мешающее основному производству электрохимическое получение первичного металлического галлия в несколько десятков тонн в год. Организация рентабельного производства галлия в масштабе 5-7 тонн металла составит 14-17 млн рублей при себестоимости продукции 120-130 \$/кг Ga (марки 5-6 N; 99,999-99,9999 %). При существовавших на технический галлий (Гл-0, Гл-1) ценах в 2017 г. 229-350 \$/кг окупаемость капитальных вложений составит около одного года. Основными потребителями галлия являются электронные производства Японии, США, Кореи, Германии и др., где требуется высокочистый галлий (6-7N). Доводка металла до такой степени чистоты проводится на последней стадии очистки с применением зонной плавки или выращиванием кристаллов по методу Чохральского. В электронной промышленности галлий потребляется в виде арсенида, фосфида и нитрида для создания монокристаллических подложек и изготовления эпитаксиальных пластин, светоизлучающих диодов. Спрос на скоростные беспроводные средства связи (сотовые телефоны, смартфоны четвертого и пятого поколения, электроника больших мощностей, кабельное телевидение, космическая и военная отрасли), солнечные батареи с подложками на арсениде галлия (КПД >35 %), светодиодное освещение городов (планы КНР, Кореи), фотогоальванические тончайшие пленки и др. ежегодно значительно (10-15 %) возрастает. Этому актуальному направлению применения галлия и его соединений в технике (и быту) посвящено большое количество публикаций, и выходят специальные журналы («Физ. и техн. полупроводников»; J. Appl. Phys.; Appl. Phys. Lett. и др.). Однако авторы посчитали, что вопросы извлечения галлия из наиболее богатых им промпродуктов производства и применения практически не токсичных легкоплавких галлиевых сплавов в технике и медицине могут быть интересны для значительного числа читателей. Фирмы, владеющие галлиевым производством, в своем большинстве из-за конкуренции и нежелания потери потребителей своей продукции не публикуют свои новации в

технологии галлиевого производства. Имеющиеся сведения о производстве и применении галлия, опубликованные в книгах (Н.И. Еремин. Галлий. М.: Металлургия, 1964. – 168 с.; И.А. Шека, И.С. Чаус, Т.Т. Митюрева. Галлий. Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.; Р.В. Иванова. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. – 392 с.; С.П. Яценко. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. – 220 с.; Е.Л. Шалавина, Г.А. Романов, Ю.Н. Евсеев и др. Получение галлия из алюминатных растворов. Алма-Ата: Наука, 1990. – 204 с.; С.П. Яценко, В.Г. Хаяк. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.; Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 384 с.), по мнению авторов, могут быть существенно дополнены из малодоступных источников (отчеты, авторефераты диссертаций и др.) и подвергнуты некоторому сопоставительному анализу в части используемых технологических приемов. Созданная в Институте авторами технология выделения галлия из алюминатных растворов глиноземного производства электроосаждением с носителем была использована при создании масштабного производства этого металла в России и КНР, а также проверена/испытана на производственных растворах различных глиноземных заводов. Известные другие подходы для получения галлия из щелочных алюминатных растворов (ртутный метод П. Бретека, применение галламы алюминия А.И. Зазубина, электролиз на галлированном катоде Г.А. Романова, карбонизационная технология Frary и др. M Beja Chimie et Industrie), а также сопутствующие процессы очистки растворов и доводки металла до кондиции были опробованы на промышленных растворах глиноземного производства.

Широкая область жидкого состояния галлия и его сплавов давно привлекала внимание для целей их использования в части замены токсичной ртути. Определенную сложность для применения таких сплавов представляет их повышенное коррозионное воздействие на конструкционные материалы, отмеченное еще в отчете Argonne National Laboratory (ANL-4582; ANL-5027; 1950-1953; W.D. Wilkinson). Поэтому в предлагаемой книге значительное внимание уделено растворимости элементов и коррозии металлов и сплавов в галлии и его сплавах. Поскольку области применения легкоплавких сплавов очень разнообразны, то приведены сведения об их основных функциональных свойствах, как из литературных источников, так и выявленные в лаборатории. Широту применения жидких сплавов можно представить даже из следующего краткого перечисления: в трубках термометров (сплав Ga-Sn-In), в гидравлических затворах, в теплопроводящих жидкостях, в катодах ламп, в оптических зеркалах, в подвижных электроконтактах – релостаты и униполярные машины, в составах диффузионно-твердеющих композиций и клеев – для соединения различных, в том числе разнородных, элементов конструкций и заделки дефектов, в радиационных контурах – при облучении материалов (сплав In-Ga), в стоматологии – пломбирование зубов и изготовление отливок, в медицине – при заполнении аневризм, выведении камней и др. В течение многих лет совместно с работниками соответствующих институтов и предприятий для большинства перечисленных областей использования были проведены лабораторные исследования

по созданию составов галлиевых сплавов и изучению их свойств, а также испытанию моделей соответствующих конструкций и изделий.

Во избежание увеличения объема изложения некоторые детали исследований, являющиеся обычными для химиков, опущены и могут быть почерпнуты из учебной и технической литературы, а также из приведенных первичных материалов. Основной своей задачей авторы считали акцентировать внимание на относительно несложной технологии попутного получения галлия при производстве глинозема с быстрой окупаемостью затрат, а также показать направления применения галлия не только в электронике и связанной с ней областях, но и в других областях техники, в том числе в виде легкоплавких сплавов. По имеющимся данным, ежегодное общее потребление галлия в России в последнее время не превышает 100 килограммов в год. При таком количестве используемого металла невозможно создание экономически эффективного галлиевого производства. Таким образом, расширение сфер реального потребления будет актуально как для развития самого производства, так и рынка сбыта.

Авторы сохраняют глубокую признательность к.т.н. Г.М. Рубинштейну, под научным руководством которого проводились широкомасштабные исследования по разработке в лаборатории и внедрение на предприятиях технологии извлечения галлия. Авторы выражают благодарность за научное редактирование и рецензирование монографии д.т.н. Н.А. Сабирзянову (отв. редактор), член-корр. РАН В.Г. Бамбурову, д.х.н. В.Г. Шевченко, сделавшим ряд ценных замечаний и способствовавшим в доведении книги до читателя, коллегам за техническую помощь при подготовке графического материала к.х.н. Е.А. Богдановой и О.В. Скачковой, а также сотрудникам ИХТТ УрО РАН, в течение разных лет участвовавшим в экспериментальных исследованиях.

Принятые основные сокращения

АБЭЛ	– алкилбензилэтаноламид
АНБ-11г	– полимеризованный анионит с амино-спиртовой группой
АФИ-11, -12, -14 и др.	– аминированные и фосфорилированные аниониты
БА	– бутилацетат
БДАМ	– бутил-ДАМ
ВАМИ	– Всероссийский Алюминиево-магниевый институт, с 2003 года институт входит в состав РУСАЛа
ВНИИХТ	– АО «ВНИИХТ», Ведущий Научно-исследовательский институт химической технологии госкорпорации «Росатом»
ГАСН	– гидроалюмосиликат натрия
ГКАК	– гидрокарбоалюминат кальция
ДАЗ	– Днепровский алюминиевый завод, ныне входит в состав ЗалК, Запорожский алюминиевый комбинат, Украина
ДАМ	– диантипирилметан
Д2ЭГФК	– диэтилэтилгексилфосфорная кислота
ДБ18К6	– дибензол-18-краун-6
ДИПЭ	– диизопропиловый эфир
ДИОФК	– диизооктилфосфиновая кислота
ДИОМФ	– диизооктилметилфосфат
ДОП	– диоктилэтил-пирокатехин
ДЭЭ	– диэтиловый эфир
ДХДЭЭ	– дихлордиэтиловый эфир
ЖМК	– жидкометаллический контакт
и-БДАМ	– изобутилдиантипирилметан
и-ДДФК	– изододецилфосфорная кислота
КДТП	– композиционный диффузионно-твердеющий припой
КОТР	– коэффициент объемного термического расширения
МИБК	– метилизобутилкетон
м.о.	– молярное отношение
н-ДАМ	– нонилдиантипирилметан
п-ДАМ	– пропилдиантипирилметан
п.п.п.	– потери при прокаливании
ОАО БАЗ	– Богословский алюминиевый завод, филиал ОАО «СУАЛ»
ОАО УАЗ	– Уральский алюминиевый завод, филиал ОАО «СУАЛ»
ПАЗ	– Павлодарский алюминиевый завод, Республика Казахстан.
ПГЗ (РУСАЛ)	– Пикалевский глиноземный завод, г. Пикалево Ленинград. обл.
ССИД	– спиновый светоизлучающий диод
СФ-4; СФ-5; СФ-10	– фосфорсодержащие стирольные катиониты
ТБФ	– трибутилфосфат
ТВЭКС	– твердый экстрагент
ТГКА	– трехкальциевый гидроалюминат
ТОДА	– триоктил/дециламин
ТОФО	– триоктилфосфиноксид
Трона	– $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ЦОИЛ	– Центральная опытно-исследоват. лаборатория, «УАЗ-СУАЛ»

1.0. Сырьевые источники галлия

1.1. Основные геохимические особенности галлия

Галлий расположен в третьей группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева и является неперегородным металлом. Атомы галлия в свободном состоянии имеют три валентных электрона, электронная конфигурация основного состояния записывается $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$. Сильное экранирующее действие внутренней электронной оболочки со структурой аргона снижает энергию ионизации, что сопровождается большей поляризуемостью остова атома, способствуя образованию устойчивых соединений [1-4].

Природный галлий имеет атомный вес 69,72 и является смесью двух стабильных изотопов с массовыми числами 69 (61,2 %) и 71 (38,8 %). Такое же соотношение этих изотопов обнаружено в метеорном галлии. Из девяти искусственных радиоактивных изотопов наиболее удобными для работы с радиоактивными индикаторами являются ^{67}Ga с периодом полураспада – 83 ч и ^{72}Ga – 14,3 ч [5].

Кларк галлия $(1,5-1,7) \cdot 10^{-3}$ масс.%, т.е. в природе его больше, чем молибдена, вольфрама, сурьмы, ртути, висмута, мышьяка, а в расчете на золу еще значительно больше (45-91 г/т) [6, 7]. Особенностью галлия является его высокая рассеянность. Он присутствует в виде изоморфной примеси во многих минералах алюминия, железа, цинка, кремния, германия, мышьяка и др., что объясняется его литофильными, халькофильными и сидерофильными свойствами. Известен единственный природный минерал галлия – галлит $CuGaS_2$, открытый в 1958 г. на богатых реньеритом месторождениях Тзумеб и Кипуши в Африке.

1.2. Условия концентрирования галлия

В процессах минералообразования в начальный период кристаллизации извергнувшейся из недр земли магмы галлий вместе с алюминием и кремнием накапливается в незакристаллизовавшемся осадке. Поэтому наибольшее его количество приурочено к продуктам основной и конечной стадии кристаллизации магмы. В результате кислые и средние фракции характеризуются содержанием $(2-3) \cdot 10^{-3}$ масс.%, а щелочные $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ масс.% – более богатые по Ga. В месторождениях гидротермального генезиса обнаружен галлит. В экзогенных процессах проявляется связь галлия с алюминием и в меньшей степени с железом (Fe^{3+}).

Содержание галлия в нефелиновых сиенитах колеблется от кларковых (0,0011-0,0013 %) до 0,011-0,015 %. Основным носителем в них является нефелин, в котором обнаружено 0,004-0,010 и даже 0,040 % галлия, а в содалите – до 0,050 %. Поэтому максимальное накопление галлия наблюдается в породах, отличающихся наибольшей насыщенностью указанными минералами, в частности в урритах и содалитовых сиенитах. Галлиеносным сырьем могут считаться все нефелиновые сиениты [8, 9] и редкометаллозамещающие пегматиты (микролин, берилл, мусковит и др.), но особенно богаты

Ga сподумены (до 0,07 %) и лепидолиты (до 0,15 %) [9, 10]. Пегматиты осваиваются в качестве комплексных источников редких щелочных металлов и галлия.

Колчеданно-полиметаллические месторождения характеризуются присутствием галлия в количествах 0,001-0,0025 % [8, 11]. Основным минералом – носителем галлия в них является сфалерит, в меньшей степени – халькопирит.

До сотых долей процента галлий содержится в ряде месторождений кварцево-флюоритовых и кварцево-флюорит-баритовых жилах с богатой вкрапленностью галенита и сфалерита [9]. Алунитовые месторождения иногда содержат аномально высокие концентрации галлия – до 0,068 % (Аксакаты, Средняя Азия).

1.3. Галлий в бокситах и алюминиевых породах

Месторождения бокситов осадочного происхождения характеризуются наибольшей галлиеносностью с содержанием галлия в пределах 0,0020-0,0070 %. Галлий в бокситах распространен повсеместно, независимо от возраста и геолого-структурных особенностей формирования месторождений [12]. Наибольшее содержание этого элемента наблюдается в бокситах, связанных со щелочными, основными и глинистыми породами, и наименьшее – с кислыми. Галлий обладает несколько большей подвижностью по сравнению с алюминием в процессе выветривания пород и образования бокситов [12, 13]. Однако в основном большинство авторов отмечают прямую корреляцию содержания галлия и алюминия [14, 15]. В бокситах галлий изоморфно может замещать алюминий в минералах. Связь с железом играет второстепенную роль в распределении галлия.

В работах В.Н. Лавренчука [13, 16, 17] преимущественная связь галлия с алюминием ставится под сомнение на примере бокситов Казахстана. Предполагается, что формой нахождения галлия в бокситах является его моногидроксид GaOОН, в отличие от гиббсита гидроксида алюминия Al(OH)₃. При этом основная часть (~2/3 Ga) сосредоточивается в магнитных составляющих (магнетите и маггемите) благодаря сорбционному механизму. Другая часть галлия вследствие близости ионного радиуса и электроотрицательности изоморфно замещает трехвалентное железо. В то же время доля магнитных минералов бокситов не превышает 5 %.

Согласно С.И. Бенеславскому, по данным анализа бокситов различных районов в целом и в отдельных их составляющих, главными концентраторами в бокситах являются минералы свободного оксида и гидроксида алюминия. Содержание галлия в них непосредственно определяется средой и физико-химическими условиями образования бокситов. Особенно четкая корреляция галлия и алюминия отмечается для бемитовых и диаспоровых, менее четкая – для гиббситовых бокситов [18]. Предположение В.Н. Лавренчука о присутствии галлия в бокситах в виде самостоятельного минерала С.И. Бенеславский считает недоказанным и необоснованным.

В ИХГТ УрО РАН в разное время поступали пробы бокситов из месторождений Венгрии, Турции, Индии, Австралии, Казахстана, России (ЮУБР,

СУБР, Тиман), в которых содержание галлия, как правило, укладывается в интервал 40-70 г Ga_2O_3 /тонну. Средние значения содержания галлия по полугодиям в течение 10 лет (согласно данным заводской лаборатории БАЗ) в бокситах СУБР составляли 48 ± 8 г Ga_2O_3 /тонну (при п.п.п. 16,1 %) и в бокситах СТБР 50,63 г/т (при п.п.п. 9,2 %). По данным [19], в трех минеральных типах высокожелезистых (20-35% Fe_2O_3) бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения содержание галлия варьируется в пределах 50-67 г/т, а общие запасы достигают 14,5 тыс. т Ga_2O_3 . На глиноземный завод в городе Корба (штат Мадхья Прадеш, Индия) поступали бокситы с содержанием Ga_2O_3 /т: 84 г (месторождение Пхуткапахар), 73 г (месторождение Амаркант) и 63 г (месторождение Гандхамардан).

По содержанию галлия в мировых запасах бокситы можно разделить на категории:

- высокогаллиевые бокситы, 70-85 г/т (Сирия, Индия, США);
- среднегаллиевые бокситы, 50-60 г/т (Австралия, Ямайка, Бразилия, КНР, Гвиана, Россия, Казахстан);
- низкогаллиевые бокситы, 30-40 г/т (Греция, Гвиана, Венгрия, Гаити, Камерун, Франция, Индонезия, Гана, Коста-Рика, Сьерра-Лионе).

В России наиболее бедными по содержанию галлия являются бокситы ЮУБР и Тихвинские, а в нефелинах (Хибинских, Кия-Шалтырских) и алунитах его количество не превышает 30 г на тонну.

При отсутствии побочного производства галлия его содержание в шламах от переработки бокситов на глинозем повышается по сравнению с исходным бокситом [20-22]. Так, например, исходное содержание 43 г/т в средней пробе боксита за II полугодие 2013 года повышается до 51 г/т в гидрохимическом шламе, но остается примерно на том же уровне в шламах спекания – 42 г/т (анализы представлены БАЗ). Содержание микрокомпонентов при исключении матричных элементов, по данным метода ИСП-МС, в пробах красного шлама БАЗ представлено в сопоставлении со среднестатистическими данными на рис. 1.1. Подготовка образцов проводилась путем автоклавного вскрытия в смеси кислот HCl , HF , HNO_3 . Концентрации редких и радиоактивных элементов, г/т: галлия 50, скандия 100, иттрия 380, циркония 600, ниобия 45, лантана 240, церия 340, гафния 22, тория 39, урана 23.

Важным фактором анализа являются отношения оксида алюминия к оксиду галлия, которые возникли в различное время магматического цикла. Согласно В.М. Гольдшмиту, стремление галлия к изоморфному замещению алюминия сильнее в поздних и слабее в ранних кристаллизациях [23]. В постмагматических процессах галлий накапливается в остатках пегматитовых и гидротермальных растворах. В нефелинах из нефелиновых сиенитов, мусковите и гранитов содержание Ga_2O_3 достигает 100 г/т, при этом атомарное отношение алюминия к галлию составляет примерно 3000. Богаты галлием (до 300 г/т) калиевые полевые шпаты, слюды. Цеолиты, образованные из нефелино-сиенитовых пегматитов, богаты галлием (до 100 г/т), но другие цеолиты, возникшие из гидротермальных источников, обычно бедны галлием (менее 10 г/т). В морских карбонатных породах количество галлия мало (не более 5 г/т).

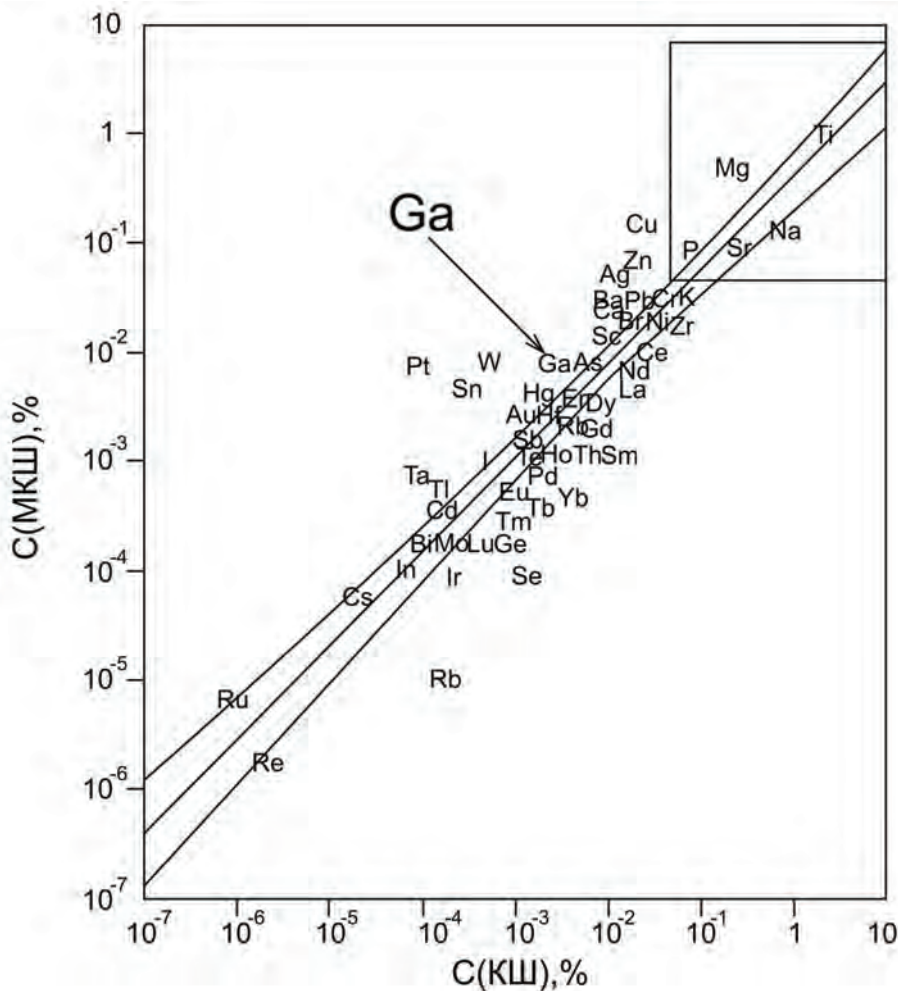


Рис. 1.1. Содержание микроэлементов в красных шламах гидрохимической переработки боксита на глиноземе алюминиевых заводов Урала (по данным анализа Лаборатории ФХМА ИХТТ УрО РАН; метод МС-ИСП) – С(КШ) и среднестатистические литературные данные для красных шламов международных предприятий – С(МКШ)

1.4. Галлий в сульфидных рудах

Наибольшее количество галлия, не связанное с алюминием, входит в состав сульфидных минералов, что свидетельствует о некоторой халькофильности галлия [23]. Наибольшая концентрация галлия найдена в редком минерале – германите, относящемся по структуре к сфалерито-тетраэдрической группе. Руда месторождения Замебо в среднем содержит 0,5-0,8 % Ga. Случаи повышения содержания галлия в цинковой обманке (из Пиренеес до 0,20 % Ga) в образцах сфалеритов (до 100 г/т) достаточно редки и малоха-

рактельны для сульфидных минералов. Геохимически галлий является в этих рудах примесью и связан с цинком.

Полиметаллические руды свинцово-цинковые обычно богаче галлием по сравнению с медными. Связь галлия с цинком обусловлена изоморфностью их сульфидов. Оба сульфида кристаллизуются в однотипной кристаллической решетке с параметром 55 нм. В реньерите и германите – сложные сульфидные минералы цинка, свинца, меди, мышьяка, германия, содержание галлия достигает 1,0 %. Повышенное содержание галлия найдено в цинковых рудах трех штатов США (Миссури, Оклахома, Канзас), достигающее 200 г/т [24]. При обогащении медно-цинковой руды с 15 г/т галлия большая его часть получается в цинковом концентрате с содержанием 55 г/т [25]. Однако степень извлечения галлия из руды невелика, зачастую большая часть галлия остается в хвостах обогащения. Это связано с вхождением галлия в алюмосиликатные минералы пустой породы [26, 27]. При извлечении цинка из сфалеритовых концентратов пирометаллургическим путем галлий практически полностью остается в огарке, а его концентрация повышается до 600 г/т. В случае более широко применяемого гидрометаллургического способа переработки и сернокислого выщелачивания огарка галлий из сульфатных растворов переходит в осадок вместе с железом и другими примесями и выводится из процесса в виде отвального кека [26, 28]. При переработке цинковых кеков методом вельцевания почти половина галлия уходит в возгоны («вельц-окислы»).

1.5. Галлий в углях и золах

Галлий в небольших количествах содержится во многих углях с небольшими колебаниями в зависимости от их происхождения. В работе [29] по данным разных исследований отмечено, что накопление связано с отмиранием древних растений и сорбцией гумусовой почвой преимущественно легкорастворимых форм, в то время как труднорастворимые накапливаются, повышая содержание галлия в углях по сравнению со средним значением в земной коре. В золах и других твердых побочных продуктах содержание галлия может заметно повышаться. Рассчитанный зольный кларк галлия в 2,7 раза выше кларка осадочных пород [30]. При этом отмечается, что золы каменных углей несколько богаче (36 г/т), чем золы бурых углей (29 г/т). Наиболее экстремальные концентрации галлия достигают значений 780 г/т в золе сжигания углей месторождения Печское в Венгрии [31]. Распределение галлия при сжигании углей зависит от условий. При сгорании в окислительной атмосфере, что соблюдается в энергетических установках, галлий остается в золе и шлаках. В условиях недостаточного доступа воздуха (генераторные установки) галлий в составе летучих продуктов (Ga_2O_3 , Ga_2S , GaS) осаждается в системе дымоходов. Коксование углей сопровождается распределением галлия между каменноугольными смолами и коксом. В нескольких работах [30-34] прослежено распределение галлия в зависимости от удельного веса углей и их зольности. Увеличение содержания галлия отмечено в легкой фракции (для гумусовых, дюрен-клареновых углей, удельный вес 1,29-1,30), а также обогащение галлием установле-

но для самых тяжелых фракций (углей Кизеловского бассейна, Забайкалья, удельный вес $> 1,55$). Легкие фракции угля содержат $(37\div 56)\cdot 10^{-5}\%$, а тяжелые фракции Забайкальского угля содержат $73\cdot 10^{-5}\%$. Извлечение галлия из летучих пылей газоходов на газогенераторных заводах осуществляли в Англии и Венгрии [9, 24]. В некоторых водах нефтей Сибири отмечено повышенное содержание галлия – $1,75$ мкг/дм³ [34]. Большие неучтенные ресурсы галлия имеются в угольных месторождениях. В КНР установлено наличие 1 млн. тонн галлия в угольных месторождениях Внутренней Монголии [35].

Многочисленный анализ минерально-сырьевой базы свидетельствует, что основные ресурсы галлия связаны с месторождениями бокситов и алунитов. По оценке геологической службы США, ресурс галлия намного превышает один миллион тонн только в бокситах. Ежегодно увеличивающийся во всем мире объем добычи бокситов с их переработкой на глинозем достиг в 2019 году 370 млн. т с наибольшими вкладами в млн. т таких стран, как Австралия – 100, Китай – 75, Гвинея – 82, Бразилия – 29, Индия – 26, Индонезия – 16, Россия – 5,4 [36]. Следовательно, в этом количестве боксита содержится около 18 тыс. т галлия, из которых только 10% являются потенциально извлекаемыми.

Литература к главе 1

1. *Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х кн. Книга 3. М.: МИСиС. 2003. – 440 с.
2. *Яценко С.П.* Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука. 1974. – 220 с.
3. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. В 3 т. Ч. 2: Химия непереходных элементов / Пер. с англ. канд. хим. наук Е.К. Ивановой и др. М.: Мир, 1969. – 494 с.
4. *Ивановский А.Л., Гусев А.И., Швейкин Г.П.* Квантовая химия в материаловедении: Тройные карбиды и нитриды переход. металлов и элементов III б, IV б подгрупп. Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела, 1996. – 339 с.
5. *Селинов И.П.* Изотопы. Т. 1 М.: Наука. 1970. – 623 с.
6. Свойства элементов: Справ. изд. / Под ред. Дрида М.Е. М.: Metallurgia. 1985, – 672 с.
7. *Шпирт М.Я., Рашевский В.В.* Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. – 384 с.
8. *Вершковская О.В., Краснова В.С., Салтыкова В.С., Первухина А.Е.* Галлий: Методы исслед., распрот. в горн. породах и минерал., типы месторожд. Крат. свед. по примен. и эконо. галлия в зарубеж. странах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 147 с.
9. *Коган Б.И., Вершковская О.В., Славиковская И.М.* Галлий. М.: Наука. 1973. – 474 с.
10. *Гордиенко В.В.* Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л.: Недра. 1970. – 239 с.
11. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. В 3 т. М.: Наука, 1964-1966 г. (Т. 1. – 687 с., Т.2. – 830 с., Т.3. – 860 с.).
12. *Борисенко Л.А.* Геохимический цикл галлия: Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. АН СССР. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского, 1966. – 41 с.

13. *Лавренчук В.Н.* Некоторые вопросы геохимии галлия в бокситах / В Сб. Генезис бокситов. М.: Наука, 1966. С. 57-82.
14. *Володина Ю.В.* // НАУКА – ОБРАЗОВАНИЕ – ПРОИЗВОДСТВО: Опыт и перспективы развития: сб. мат. XIV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти д.т.н. Е.Г. Зудова: в 2-х т. Т. 1: Горно-металлургическое производство. Машиностроение и металлообработка. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. – С. 48-51.
15. *Бенеславский С.И.* Минералогия бокситов. М.: Недра; 1974. – 168 с.
16. *Лавренчук В.Н., Теняков В.А.* // Геохимия. 1962. № 8. С. 745-747.
17. *Лавренчук В.Н., Теняков В.А.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 2. С. 430-431; № 6. С. 1430.
18. *Бенеславский С.И.* // Труды ВАМИ, 1970. № 70. С. 5-16.
19. *Вахрушев А.В., Лютоев В.П., Силаев В.И.* // Вестник института геологии КНЦ УрО РАН. 2012. № 10. С. 14-18.
20. *Пасечник Л.А., Яценко С.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 2. С. 239-241.
21. *Яценко С.П., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А.* // Цветные металлы. 2004. № 5. С. 60-63.
22. *Пасечник Л.А., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.* // Наука и технология. Т. 3. Итоги диссертационных исследований. Тр. XXIV Российской школы. М.: 2004. РАН. С. 249-257.
23. *Goldschmidt V.M.* Geochemistry (A. Muir, ed); Oxford University Press: London, 1954. P. 319-335.
24. Справочник по редким металлам (Под ред. В.Е. Плюшева.) М.: Мир, 1965. – 931 с.; Томпсон А.П. Галлий. С. 164-176.
25. *Окунев А.И.* Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. М.: ЦИИНЦветмет, 1960. – 127 с.
26. *Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1. Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
27. *Крутиков П.М., Зоткина Е.В.* / Сб. трудов ВНИИЦветмета. 1960. № 6. С. 132.
28. *Оконишников А.М.* Поведение рассеянных элементов в производстве цинка и свинца. Алма-Ата: ЦИНТИ Каз. ССР, 1958. – 150 с.
29. *Борисенок Л.А.* Геохимия галлия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 230 с.
30. *Юдович Я. Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
31. *Мелентьев Г.Б., Малинина Е.Н.* // Экология промышленного производства. 2008. № 2. С. 51-65.
32. *Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев Л.Л., Рихванов Л.П.* Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 2000. – 248 с.
33. *Юдович Я.Э.* Грамм дороже тонны. Редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989. – 160 с.
34. *Сидорова Г.П., Якимов А.А., Овчаренко Н.В., Гуцина Т.О.* // Вестник ЗабГУ. 2019. Т. 25. № 2. С. 26-33.
35. *Кошкин К.И., Наумов А.В., Плеханов С.И.* // Автономная энергетика: техничекый прогресс и экономика. 2012. № 30. С. 25-35.
36. U.S. Geological Survey, Minerals Commodity Summaries, January 2020. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>.

2.0. Поведение галлия в процессе переработки алюминийсодержащих руд на глинозем

Мировое производство глинозема примерно на 90 % основано на переработке бокситов, и не менее 80 % его получается гидрохимическим методом Байера. Ограниченные залежи высококачественных бокситов вынуждают алюминиевые компании импортировать бокситы, а также все больше использовать технологии по получению глинозема из низкокачественных бокситов и небокситового сырья (алуниты, нефелины, глины, каолины, глинистые сланцы и другие алюмосиликаты). Способы переработки низкокачественного сырья в основном делятся на три группы: гидрометаллургические (кислотные), спекательные и электротермические [1-6]. Нефелины перерабатываются по методу спекания, в этом случае галлий концентрируется в поташных маточниках, где содержится до 15 % от всего количества этого элемента, введенного в процесс [7-10]. При переработке нефелина в одну стадию до концентрации Al_2O_3 1,0-1,5 г/дм³ сырьевым источником галлия является поташный маточник. Потери галлия по такой схеме более значительны. Двустадийная карбонизация алюминатного раствора дает два сырьевых источника галлия: осадок второй стадии карбонизации и поташный маточник.

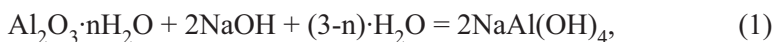
Однако наиболее мощным потенциальным источником получения галлия являются щелочные растворы переработки бокситов на глинозем, из которых в настоящее время извлекается до 20 % от исходного содержания галлия. Мощности по производству глинозема во всем мире непрерывно возрастают, и масштаб в один миллион тонн глинозема в год превзойден на ряде заводов: в Австралии четыре завода разных компаний выпускают 3,5-4,7 млн. тонн в год, в Индии, Суринаме, Бразилии, Гвинее заводы по производству глинозема расширены до масштабов в несколько миллионов тонн в год, ОК «РУСАЛ» также расширяет мощности по производству глинозема в Гвинее (1,6 млн. т/г), Венесуэле (1,4 млн. т/г), Украине (НГЗ до 1,6 млн. т/г), предполагается пуск завода в Коми (1,4 млн. т/г). Уральские заводы (БАЗ и УАЗ) имеют производительность по глинозему около 1 млн т/г. В КНР в 2019 году было произведено 73 млн. т глинозема при общемировом объеме в 130 млн. т, это привело к сбросу в шламохранилища более 250 млн. тонн отвальных шламов [11]. При росте мировой добычи бокситов в 2018 и 2019 годах до 327 и 370 млн. тонн соответственно, производство первичного галлия в КНР в 2018 году составляло 397 тонн, которое в 2019 году снизилось до 310 тонн черного галлия (99,9-99,99 %; 3N-4N), оставая Китай монополистом в общем объеме выпуска в 320 млн. т суммарно с Японией, Республикой Корея, Россией и Украиной. Суммарное производство высокочистого галлия в 2019 году оценивалось всего в 205 тонн в таких странах, как Китай, Япония, Словакия и Соединенные Штаты. Великобритания выбыла из производителей в 2018 году. Прекратили первичное произ-

водство еще в 2016 году Германия и в 2013 году Казахстан. США являются основным потребителем первичного металла, однако закупки колеблются в интервалах от 20 до 50 т в год, что, несомненно, связано как со стоимостью, так и с общим объемом рынка. Таким образом волатильность рынка галлия очень высока, главным образом из-за его небольшого объема и чередования дефицита и избыточного предложения [12].

2.1. Гидрохимия боксита

Основные минералы алюминия в боксите: гиббсит (гидраргиллит) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$; бемит g-AlOOH , $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$; диаспор AlOOH , $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$; каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Преобладание определенной формы гидроксида алюминия позволяет подразделять бокситы на гиббситовые, бемитовые или диаспоровые. Существуют также смешанные бокситы: гиббсит-бемитовые или бемит-диаспоровые. Тип боксита определяет технологию его переработки на глинозем. Для гиббситовых бокситов температура выщелачивания не выше 150°C , а для бокситов, содержащих моногидраты алюминия, используют обработку при $220\text{--}270^\circ\text{C}$. Состав щелочного раствора и температура подбираются с учетом равновесной растворимости модификации гидроксида алюминия и поведения сопутствующих компонентов. Вредными примесями в бокситах являются: кремнезем в различных минералогических формах, соединения железа (гематит, лимонит, шамозит, сидерит, магнетит, гидрогематит), титана (рутил, анатаз, титаномагнетит), карбонаты (кальция, магния), сульфиды (цинка, железа), фосфорные, ванадиевые и органические соединения. Всего в бокситах в существенных количествах содержится более 50 химических элементов, включая радиоактивный уран, торий и др.

При нагревании пульпы боксита и щелочного раствора растворение гидроксида алюминия описывается уравнением:



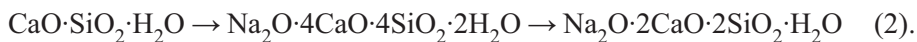
где для гиббсита $n = 3$, а для бемита и диаспора $n = 1$.

В щелочноалюминатных растворах до температуры 95°C устойчивой модификацией является гиббсит, а выше этой температуры – бемит. Зависимость равновесных концентраций от температуры в растворах гидроксида натрия описывается уравнениями [11]: $\lg K_a = -7340/(4,574T) + 4,11$ для гиббсита, $\lg K_a = -4760/(4,574T) + 2,22$ для бемита и для диаспора $\lg K_a = -7800/(4,574T) + 3,53$.

Свойства алюминатных растворов (растворимость $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и давления, плотность, вязкость, температура депрессии и др.) достаточно полно изучены и изложены в ряде работ [2, 13-14]. Процесс выщелачивания высококачественного боксита и разложение натрий-алюминатного раствора достаточно хорошо отражает тернарная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Однако сырье, используемое на практике, содержит значительное количество растворимого кремнезема. Поэтому конечными продуктами взаимодействия в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ являются гидроалюмосиликаты натрия (ГАСН).

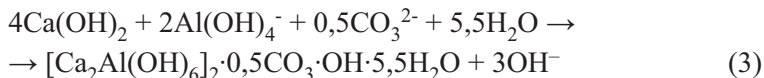
Кремнезем способствует увеличению стойкости алюминатных растворов. После обескремнивания эти растворы становятся менее устойчивыми и разлагаются намного быстрее, чем до обескремнивания [15]. Равновесие в этой системе при температурах 200 и 280 °С устанавливается в течение 30 и 10-15 часов, соответственно [16]. В жидкой фазе между силикат- и алюминат-ионами происходит взаимодействие, зависящее от концентрации и от температуры. Из растворов кристаллизуются пять разновидностей составов ГАСН, а также кварц и бемит, а в высококремнеземистой области системы выделяется еще одна разновидность ГАСН – морденит. Разнообразие составов ГАСН обуславливается возможностью вхождения различных анионов и даже молекул соединений в полости и слои алюмосиликатного каркаса. Переход кремния в ГАСН приводит к связыванию глинозема и щелочи и увеличивает их потери. Поэтому бокситы с кремниевым модулем менее 10 неэффективно перерабатывать по гидрохимическому способу Байера.

Введение извести оказывает каталитическое воздействие на процесс выщелачивания боксита и улучшает седиментационные свойства красного шлама, и, что важно, связывает часть диоксида кремния в кальциевые гидрогранаты. Повышенная температура и высокий каустический модуль способствуют образованию натрий-кальциевого гидросиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. Избыток извести приводит к снижению извлечения глинозема вследствие образования нерастворимого гидроалюмосиликата кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известь снижает химические потери щелочи по сравнению с безыизвестковым процессом, однако извлечение глинозема может несколько снижаться в связи с образованием гидроалюмосиликата кальция. Кристаллизация гидросиликата кальция происходит только в разбавленных по концентрации Na_2O растворах. С повышением концентрации щелочи устойчивость фаз идет в направлении увеличения в них содержания Na_2O [16,17]:



Растворимость гидрокальциевого силиката, образующегося при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$, изучена до температуры 340 °С [17]. Оксид железа в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации Na_2O до 200 г/дм³ при низкой температуре не образует твердых фаз с остальными компонентами системы. Гематит и магнетит сохраняются в неизменном виде. Повышение концентрации щелочи до 450-500 г/дм³ приводит к образованию гидросиликоферрита натрия и натрий-кальциевого гидроферрисиликата. При 280 °С в зависимости от концентрации и каустического модуля раствора в качестве железосодержащих фаз присутствуют гематит и железистые гидрогранаты кальция [17, 18]. Влияние содержания соды на растворимость гиббсита в алюминатном растворе изучено в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ до температуры 200 °С [16]. В широком интервале отношений каустической и общей щелочности $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}} / \text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ от 0,22 до 0,98 при температурах от 50-90 °С могут быть получены чистые образцы гидрокарбоалюминатов кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (ГКАК). Диа-

грамма фазовых состояний в системе $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и щелочности раствора приведена на рис. 2.1 [19]. Насыщение карбонат-ионом соединения ГКАК может достигать значения 0,5 по реакции:



Согласно реакции алюминат-ионы связываются в соединения и выводятся из раствора. Происходит каустификация раствора – один гидроксильный ион замещается $0,5 \text{CO}_3^{2-}$. Образованию осадка ГКАК способствует высокая концентрация карбонат- и алюминат-ионов, в то же время высокое содержание образующихся свободных гидроксильных ионов будет замедлять процесс [19-21].

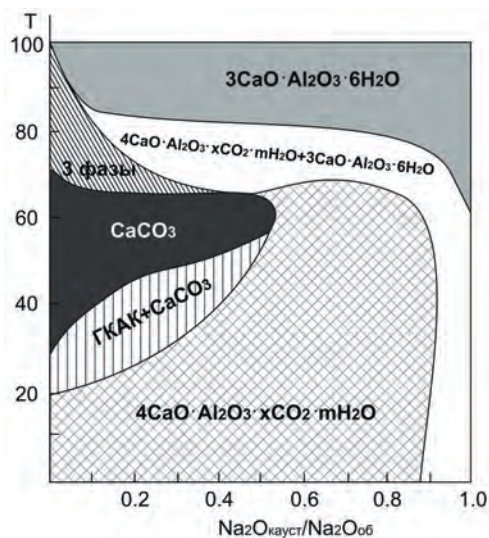


Рис. 2.1. Диаграмма системы $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры (T , °C) и щелочности раствора [19]

2.2. Поведение галлия и примесей при выделении гидроксида алюминия из натрий-алюминатного раствора

Вскрытие боксита приводит примерно к пропорциональному переводу в раствор алюминия и галлия. Основным процессом в технологии глинозема, приводящим к обогащению циркулирующего раствора галлием, является разложение алюминатного раствора, в результате которого выделяется гидроксид алюминия. Процесс соосаждения галлия с гидроксидом алюминия впервые был изучен соавтором книги [22]. Соосаждение исследовано при самопроизвольном (без затравки, спонтанном), с введением затравки и при карбонизационном разложении натрий-алюминатного раствора. Установлено изоморфное соосаждение галлия с гидроксидом алюминия, получающе-

еся по уравнению В.Г. Хлопина. Экспериментальные данные укладываются на прямые линии, меняющие наклон в зависимости от щелочности алюминатного раствора в изученном интервале от 1,0-5,5 н по NaOH. Соосаждение галлия с гидроксидом алюминия зависит от пересыщения раствора по известной формуле [22-24]:

$$\frac{\Phi_{\text{Ga}}}{\Phi_{\text{Al}}} = \frac{C_{\text{Ga}}}{C_{\text{Al}}} \times \frac{D\zeta}{D(\zeta-1)+1}, \quad (4)$$

где Φ – отношение концентрационных потоков катионов галлия к алюминию; C – концентрация в растворе; D – константа распределения Хлопина; ζ – степень пересыщения раствора алюминатом. При слабом пересыщении $\zeta \rightarrow 1$ происходит обогащение галлием маточного раствора и формула (4) переходит:

$$\frac{\Phi_{\text{Ga}}}{\Phi_{\text{Al}}} = D \frac{C_{\text{Ga}}}{C_{\text{Al}}}. \quad (5)$$

При очень большом пересыщении $\zeta \rightarrow \infty$ из формулы (4) получается выражение:

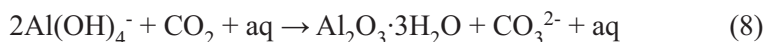
$$\frac{\Phi_{\text{Ga}}}{\Phi_{\text{Al}}} = \frac{C_{\text{Ga}}}{C_{\text{Al}}}. \quad (6)$$

Введение затравки при декомпозиционном разложении натрий-алюминатного раствора уменьшает пересыщение раствора, и соосаждение галлия с осадком снижается до $\leq 4\%$. Наибольшее увлечение галлия при спонтанном разложении раствора – до 14%. Повышение концентрации галлата в растворе увеличивает соосаждение галлия с гидроксидом алюминия, а увеличение щелочности при тех же условиях ведет к некоторому уменьшению соосаждения.

При переработке глиноземсодержащего сырья по способу спекания (Байер-спекание) наряду с декомпозицией гидроксид алюминия выделяют (или ранее выделяли, например БАЗ) карбонизационным методом. В процессе карбонизации отходящими газами печей спекания глиноземного цеха завода (17-20% CO_2) углекислый газ расходуется в основном на нейтрализацию щелочи и алюминатов щелочных металлов. При температуре более 50 °C выделяется гиббсит или преимущественно байерит при менее 50 °C [4, 24]. Дальнейшая карбонизация сопровождается нейтрализацией вновь образующейся щелочи и впоследствии бикарбонатов щелочных металлов и алюмо- и галло-карбонатов щелочных металлов. Связывание ионов гидроксила при карбонизации приводит к все большему пресыщению раствора анионами алюминия. Скорость полимеризационной кристаллизации алюминиевых анионов W по конденсационной теории [25] прямо пропорциональна пересыщению раствора ($Q - L$), вязкости среды η и обратно пропорциональна растворимости вещества L :

$$W = K \frac{Q - L}{L} = \eta. \quad (7)$$

Увеличение размеров полимеров уменьшает скорость их диффузии к центрам кристаллизации. Большие критические размеры кристаллов [12] обуславливают значительную величину энергии образования затравочных кристаллов. При отсутствии в растворе затравки пересыщение достигает максимального значения, при котором раствор становится лабильным. Рост колец полимеров в наиболее благоприятных местах приводит к образованию мельчайших кристалликов (зародышей), за счет которых достигнутое пересыщение несколько снижается, и дальнейшая кристаллизация в случае медленной карбонизации идет из нормально пересыщенных растворов. Зависимость соосаждения галлия от пересыщения также будет описываться формулой изоморфного соосаждения (4). Степень пересыщения алюминатного раствора при карбонизации можно регулировать скоростью нейтрализации. Карбонизация позволяет быстрее, чем декомпозиция, перевести гидроксид из раствора в осадок. В процессе карбонизации при отсутствии в растворе свободной щелочи возможно также непосредственное взаимодействие углекислого газа с оставшимся в растворе алюминатом по суммарной реакции:



Количество алюмината, разложившегося благодаря гидролизу, и количество непосредственно прореагировавшего с углекислым газом по реакции (8) зависит от ряда факторов: скорости нейтрализации, количества затравки, концентрации раствора и др. С отсутствием каустической щелочи, по-видимому, идет реакция непосредственного присоединения углекислого газа (или карбонат-иона) к иону алюминия с образованием устойчивого в содовых и нейтральных растворах алюмокарбоната натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Повышение температуры, содержания щелочи и глинозема способствует выпадению алюминия в виде гидроксида. Полное разложение алюмогаллокарбоната натрия происходит в автоклаве при температуре 230-240 °С [26].

Роль затравки в процессе карбонизации раствора резко выявляется при рассмотрении экспериментальных данных, представленных на рис. 2.2 [27]. Присутствие затравки дает возможность получить ту же степень разложения раствора при большей концентрации каустической щелочи. Без затравки происходит резкое соосаждение галлия в начале выпадения осадка и в конце процесса, в присутствии затравки – только в конце. Увеличение количества затравки, температуры и продолжительности процесса (рис. 2.3) уменьшает процент соосаждения галлия. Сравнение различных условий соосаждения галлия в конце процесса показывает, что увеличение количества затравки снижает потери галлия раствором при еще большем остаточном содержании глинозема в растворе. При малой концентрации гидроксида алюминия в растворе (10-15 кг/м³ и ниже) количество затравки уже не имеет первостепенного значения. Для уменьшения соосаждения на этой стадии карбонизации особо желательны повышенная температура процесса и более замедленная карбонизация, что подтверждается ходом кривых 4 и 5 рис. 2.2. В конце карбонизации целесообразно проводить непродолжительное перемешивание раствора (выкручивание) без подачи углекислого газа (рис. 2.3). В процессе выкручивания происходит дальнейшее снижение

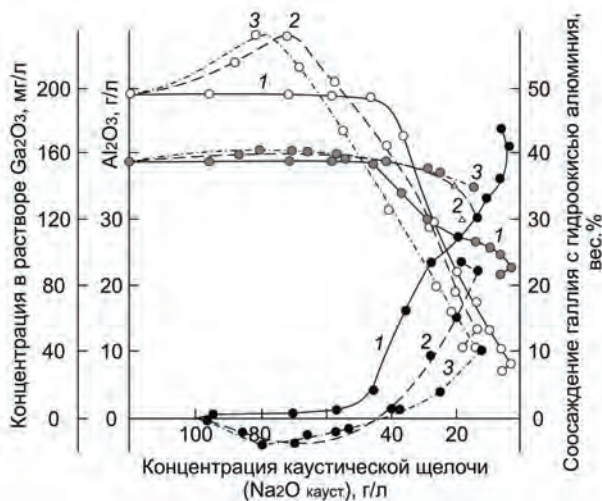


Рис. 2.2. Роль затравки в процессе карбонизации алюминатного раствора при 50°C в течение 13 часов: без затравки (1); затравка $30 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (2); затравка $100 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (3)

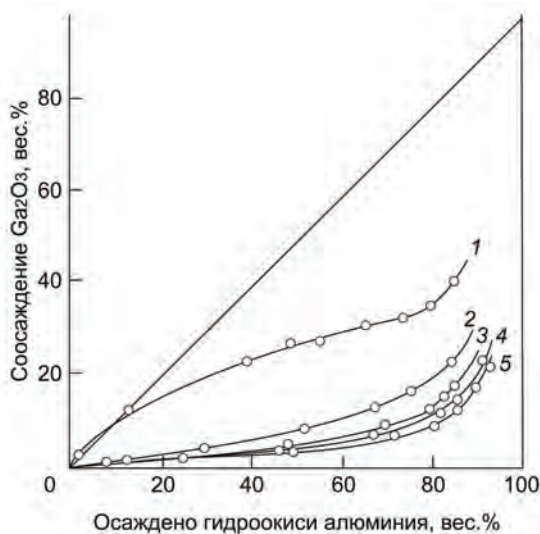


Рис. 2.3. Влияние затравки, температуры и продолжительности карбонизации алюминатного раствора на соосаждение галлия.
 Без затравки, 50°C , 13 час (1);
 затравка $30 \text{ г Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, 50°C , 13 час. (2);
 – $100 \text{ г Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, 50°C , 13 час. (3);
 – $100 \text{ г Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, 80°C , 13 час. (4);
 – $100 \text{ г Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, 80°C , 26 час.

содержания глинозема в растворе (на $1\text{-}3 \text{ кг/м}^3$) с относительно меньшим содержанием галлия, чем при карбонизации.

В заводском оборудовании БАЗ раствор после декомпозиции был подвергнут карбонизации в присутствии затравки $100 \text{ кг/м}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ со скоростью подачи газа ($10\text{-}12\% \text{ CO}_2$), обеспечивающей нейтрализацию $6\text{-}8 \text{ кг Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ на $1 \text{ м}^3/\text{час}$ [28]. Продолжительность процесса карбонизации составляла 18 часов, и затем проводилось перемешивание $1\text{-}1,5$ часа, после чего пульпа подавалась на фильтрацию и промывку. Среднее содержание галлия составляло по описанному режиму техно-

логии 235 г/тону оксида алюминия. Полученный из «гидрата» глинозем содержал несколько повышенное количество оксида железа ($\geq 0,05\%$, по ГОСТ 30559-98, марка Г-2). Это объясняется значительными простоями карбонизатора между отдельными операциями, при этих простоях поверхность аппарата корродировала. Для уменьшения содержания в глиноземе оксида железа необходимо процесс отделения основной части гидроксида алюминия карбонизацией вести в одних аппаратах, а получение галлиевого концентрата путем глубокой карбонизации – в других, поскольку наблюдается большая коррозия.

Осаждение галлиевого концентрата осуществляется путем дальнейшей карбонизации отделенного от осадка маточного раствора. Из представленных на рис. 2.4(а) кривых следует, что повышение температуры процесса при осаждении галлиевого концентрата с 50 до 80 °С увеличивает остаточную концентрацию галлия в растворе при одинаковой конечной концентрации карбоната натрия. Дальнейшее снижение температуры процесса с 50 до 30 °С заметно не сказывается на извлечении галлия в осадок. Изменения исходных концентраций в растворе оксида алюминия (с 7 до 16,5 кг/м³) и галлия (с 152 до 85 г/м³) не отражаются на конечной концентрации галлия при карбонизации 10 кг/м³ и более бикарбонатной окиси натрия. Очень глубокая карбонизация содового раствора нецелесообразна ввиду выпадения осадка троны $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который (согласно рис. 2.4.(б) [29]) при температуре 50 °С выпадает для указанного состава раствора с достижением 20 кг/м³ бикарбонатного оксида натрия. Выпадающий осадок троны значительно ухудшает фильтрацию галлиевого концентрата и требует последующей тщательной промывки, причем с промывными водами теряется часть галлия [30]. Анализ воздушно-сухого осадка близок к формуле основного карбоната алюминия (галлия) и натрия. Например, осадок, полученный из раствора, содержащего 6 кг/м³ Al_2O_3 и 150 г/м³ Ga_2O_3 , имел состав, масс. %: 21,65 Na_2O ; 34,95 Al_2O_3 ; 29,6 CO_2 ; 12,9 H_2O и 0,83 Ga_2O_3 .

Важным обстоятельством для полноты осаждения галлия является остаточная концентрация глинозема перед последней стадией карбонизации с получением галлиевого концентрата. Установлено, что для 95-97 % осаждения галлия необходимо не менее 20-кратного избытка глинозема в растворе [30]. Следовательно, для производственных растворов, содержащих 100-200 г Ga_2O_3 на м³, при получении галлиевого концентрата методом карбонизации необходимо наличие оксида алюминия не менее 2-4 кг/м³ [31-33].

На основании многочисленных исследований можно рекомендовать карбонизацию для глубокого разложения маточного раствора с получением галлиевого концентрата при температуре 40-50 °С в отсутствие заправки и при скорости карбонизации не менее 4-5 г $\text{Na}_2\text{O}_{\text{бик}}$ /час до достижения содержания 15-20 кг/м³ NaHCO_3 . Получаемые осадки, как это было установлено, в том числе и при получении силуминового глинозема [34], хорошо фильтруются, и сам процесс углубленного разложения маточного раствора не вызывает осложнений в технологии глинозема.

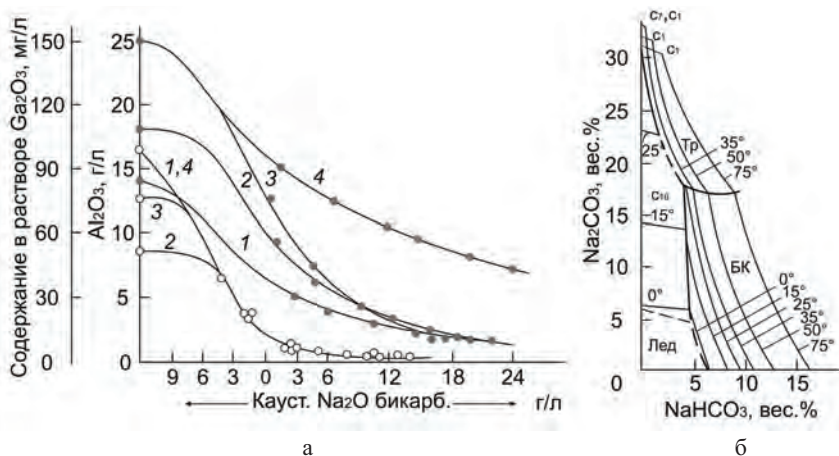


Рис. 2.4. Изменение концентраций оксидов алюминия (г/дм³) и галлия (мг/дм³) от температуры и состава раствора (а): 1 – 16,5 Al₂O₃; 85 Ga₂O₃; 30 °С; 2 – 8,5 Al₂O₃; 110 Ga₂O₃; 50 °С; 3 – 12,5 Al₂O₃; 150 Ga₂O₃; 30 °С; 4 – 16,5 Al₂O₃; 150 Ga₂O₃; 80 °С. Растворимость соды в воде (б): БК – NaHCO₃; C₁₀ – Na₂CO₃·10H₂O; C₇ – Na₂CO₃·7H₂O; C₁ – Na₂CO₃·H₂O; Тр – Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O (трона)

2.3. Комплексная переработка нефелинов

Нефелиновое сырье представляет собой натрий-калиевый алюмосиликат (Na,K)₂O·Al₂O₃·2SiO₂ или (Na₂K[AlSiO₄]₄), полевые шпаты и примеси ряда других минералов. Химический состав, масс. %: Na₂O-15,1; K₂O-7,7; Al₂O₃-33,2; SiO₂-44,0. В природных минералах часто наблюдаются избытки: кремнезема (1-5 %) по сравнению с формулой и щелочного компонента – K₂O или Na₂O (до 12,2 %) и примесей: стронция (0,0п %), галлия (0,0п %), бериллия (0,000п %) [35]. Нефелин используется для получения глинозема, силикагеля, поташа, соды, цемента и в производстве керамики [2, 35]. Нефелин перерабатывают по щелочному методу – термической обработкой известково-нефелиновой шихты с получением спека, в котором глинозем и щелочь находятся в виде растворимых щелочных алюминатов, а кремнезем связан в виде нерастворимого в воде белита – двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂ в бета-форме. После гидрохимической обработки спек делится на растворимые алюминаты щелочей, из которых получают глинозем и щелочи, и твердый остаток – нефелиновый шлам [2, 11]. Извлечение при выщелачивании спека составляет 87,1 % глинозема и 86,7 % R₂O (R = Na, K). На выщелачивание спека подается оборотный раствор примерно состава, кг/м³: Al₂O₃-33; R₂O-22,4; SiO₂-0,6. Полученный алюминатный раствор содержит ~85 кг/м³ Al₂O₃. Первая стадия обескремнивания алюминатного раствора проводится в автоклавах при температуре 130 °С в течение 2 часов. На первую стадию обескремнивания подается шлам со второй стадии. Кремневый модуль исходного раствора до первой стадии – 35 и после обескремнивания ~500. Обескремнивание на второй стадии проводится известковым молоком в мешалках при температуре 95-100 °С в течение 3 часов. Кремнезем выпадает в осадок в виде гидрограната 3CaO·Al₂O₃·0,2SiO₂·5,6H₂O. Очищенный от кремния алюминатный

раствор карбонизируют газом печей спекания до остаточного содержания $0,5-10 \text{ кг/м}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ в присутствии затравки. Часть алюминатного раствора после первой стадии обескремнивания направляют на декомпозицию с затравкой. Пульпу сгущают в гидросепараторах и сгустителях, затем фильтруют и промывают на барабанных фильтрах. Гидроксид алюминия направляют на прокалку, а содощелочной раствор – на приготовление оборотного раствора для выщелачивания спека. Материальный баланс производства глинозема из нефелинов приведен в [36].

Присутствие K_2O (до 35 мол.%) не изменяет извлечение глинозема и даже несколько улучшает седиментационные свойства шлама и его фильтруемость, но ухудшает обескремнивание алюминатного раствора. Однако при рекомендованных условиях [1] обескремнивание происходит удовлетворительно.

Карбонизацию алюминатных растворов проводят не глубоко, а оставляют небольшое количество каустической соды в растворе, иначе выпадающий алюмокарбонат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет загрязнен щелочью. После окончания карбонизации пульпу некоторое время выдерживают в емкостях, и часть гидроксида алюминия из раствора выпадает в осадок, а раствор становится стабильным.

В работе Старшинова А.В. [37] рекомендован режим выщелачивания нефелиновых шламов, позволяющий доизвлечение глинозема на 3,6 % и содопродуктов на 6-7 % (патент РФ № 2246458).

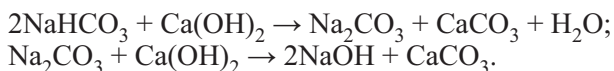
В жидкой фазе при выделении поташа происходит накопление рубидия. Исследования закономерностей при сокристаллизации калия и рубидия в поташном растворе позволили оптимизировать технологию их разделения [39]. Последующая перекристаллизация алюминиевых квасцов позволяет выделить сульфат рубидия.

При получении соды и поташа путем упаривания частично каустифицированного содового раствора галлий концентрируется в маточниках поташа. В результате циркуляции содощелочных, содопоташных растворов и алюмокарбонатных осадков происходит накопление в них галлия и с течением времени стабилизация его содержания. Поташный маточный раствор является источником извлечения галлия. Содержание галлия в основных продуктах переработки нефелина, масс. %: в нефелине – $3 \cdot 10^{-3}$; в сером и белом шламах – $(1-5) \cdot 10^{-4}$; глиноземе – $11 \cdot 10^{-3}$; в алюминатном растворе после карбонизации – $19-20 \text{ г/м}^3$ и в промывных водах – $1-2 \text{ г/м}^3$ [9,38].

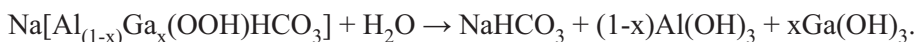
2.4. Извлечение галлия из алюмогаллокарбонатного концентрата

Удобным способом извлечения галлия из алюмокарбонатного концентрата является известковое вскрытие при температуре до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Такая обработка наряду с каустификацией пульпы переводит примеси ванадия и хрома, а также соосаждаемые в процессе карбонизации железо и кремний в малорастворимые осадки в алюминатно-галлатных растворах. В зависимости от введенного количества извести возможно прохождение, например, практически полной каустификации бикарбонатной соды с переводом в раствор галлата и существенной части алюмината. Из осадка состава, масс. %:

Al_2O_3 -32,9; Ga_2O_3 -2,24; Na_2O -18,2; CO_2 -25,2; Fe_2O_3 -0,015 и п.п.п.-31,4 был получен в мешалке галлиевый концентрат. Для чего этот осадок сначала прогревали острым паром, затем вводили известь (из расчета 3 моля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль Al_2O_3 и 1 моля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль диоксида углерода) в концентрат и осуществляли промывку и фильтрацию осадка. В результате получили раствор состава, кг/м³: Ga_2O_3 -0,875-0,905; Al_2O_3 -0,90-1,02; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ -45,2; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}$ -1,3-2,0 [28]. Потери галлия с объемным осадком составляют $\geq 10\%$ от исходного содержания в концентрате. Снижение потерь на этой стадии достигается при обработке пульпы осадка $T / Ж = 1 / (2-3)$ в два приема с расходом извести на каждую последующую операцию в два раза меньше. Осадки достаточно хорошо фильтруются. В этом случае наиболее вероятными реакциями будут на первой стадии перевод гидрокарбоната под действием извести в соду и частично в едкую щелочь:



При этом гидрокарбонат будет образовываться за счет разложения алюмогаллокарбоната натрия по реакции:



Образующиеся гидроксиды алюминия и галлия будут растворяться в содощелочном растворе. Причем в таком, преимущественно содовом, растворе при низкой концентрации щелочи в большей мере будет растворяться гидроксид галлия, чем гидроксид алюминия.

Для вскрытия галлиевого концентрата возможно использование гидролитического способа с нагревом пульпы в автоклаве. При повышенной температуре под воздействием воды происходит перекристаллизация осадка с образованием гидроксидов алюминия, галлия, соды. Последняя гидролизуеться с образованием щелочи и углекислого газа, в результате чего $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяются в образовавшемся щелочном растворе. При температуре 200 °С галлий извлекается в течение двух часов и при 235 °С – в течение одного часа. За это же время завершаются и другие процессы разложения исходного концентрата, и система близка к равновесию. Углекислота при высоких температурах в значительной части переходит в газовую фазу, что требует в технологическом плане проведения сброса давления или предусмотренного наличия свободного объема, например заполнения автоклава только частично – на $\leq 50\%$. При соблюдении этой рекомендации извлечение галлия в раствор достигает $\geq 80\%$. Зависимость гидролитического разложения концентрата от температуры процесса приведена на рис. 2.5 [9].

При температуре выше 150 °С концентрация соды (кривая 4, рис. 2.5) резко снижается с увеличением в растворе каустической щелочи (кривая 3, рис. 2.5) и галлата (кривая 1, рис. 2.5). Значительное извлечение из осадка в раствор глинозема может быть снижено путем введения извести с образованием трехкальциевого гидроалюмината. Однако повышенное мольное отношение извести к глинозему не только уменьшает выход глинозема в содощелочной раствор, но и сопровождается повышенной потерей галлия с осадком. При соотношении $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ потери галлия достигают 40 %.

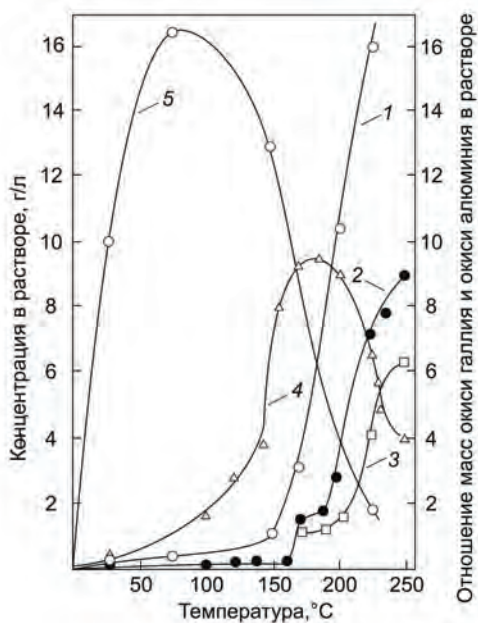


Рис. 2.5. Политерма гидролитического разложения алюмокарбонатного концентрата галлия:

1 – G_2O_3 , 2 – Al_2O_3 , 3 – Na_2O кауст.,
4 – Na_2O карб., 5 – отношение масс Ga_2O_3/Al_2O_3 в растворе [9]

Литература к главе 2

1. Мальц Н.С. Новое в производстве глинозема по схеме Байер-спекание. Проблемы цветной металлургии. М.: Металлургия. 1989. – 175 с.
2. Сычев М.М., Корнеев В.И., Шморгуненко Н.С., Сафонов Н.А., Семченко И.А., Ткаченко Г.П., Финкельштейн Л.И., Иванов К.Г. Комплексная переработка нефелинового шлама. М.: Металлургия. 1974. – 200 с.
3. Пустильник Г.Л., Нестерова Т.Е. Комплексная переработка бокситов и другого алюминийсодержащего сырья за рубежом. М.: Цветметинформация. 1972. – 79 с.
4. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. – 386 с.
5. Аграновский А.А., Ключанов Л.А., Насыров Г.З. Алуниды – комплексное сырье алюминиевой промышленности. М.: Металлургия. 1989. – 143 с.
6. Лайнер Ю.А., Резниченко В.А. // Цветные металлы. 1999, № 1, с.12-19.
7. Букин В., Лысакова Е., Резник А. // Национальная металлургия. 2003. № 1. С. 61-65.
8. Максимов С.А., Еремин Н.И., Зайцев Ю.А., Шамбулина Т.В. Разработать способы извлечения галлия из растворов глиноземного производства / Отчет ЛГИ им. Плеханова. 1979. Инв. № 5823835 ВНИИЦ. М.: 1980. – 54 с.
9. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия. 1973. – 392 с.
10. Кузнецов С.И., Деревянкин В.А. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. М.: Металлургия, 1964. – 352 с.
11. U.S. Geological Survey, Minerals Commodity Summaries, January 2020. Bauxite and Alumina, p. 30-31; Gallium, p. 62-63. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
12. Ларичкин Ф.Д., Череповицын А.Е., Новосельцева В.Д., Гончарова Л.И. Состояние и перспективы российского и мирового рынка галлия // Известия УГГУ. 2017. Вып. 4(48). С. 108-114.
13. Wood S. A., Samson I. M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium // Ore Geology Reviews. 2006. Vol. 28, Is. 1. P. 57-102.

14. *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М.: Metallurgizdat, 1961. – 619 с.
15. *Повзнер И.З., Райzman В.Л.* Автоклавные процессы в производстве глинозема. М.: Metallurgiya., 1983. – 128 с.
16. *Лайнер Ю.А.* Производство глинозема. Итоги науки и техники. Серия «Металлургия цветных металлов». Т. 16. М.: АН СССР. ВИНТИ, 1986. – 63 с.
17. *Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Metallurgiya. 1985. – 287 с.
18. *Сажин В.С.* Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М.: Metallurgiya. 1988. – 213 с.
19. *Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.В.* Переработка высокожелезистых бокситов. М.: Metallurgiya, 1979. – 247 с.
20. *Сизяков В.М., Тихонова Е.В.* // Журн. приклад. химии. 2012. Т. 85. Вып. 11. С. 1746–1750.
21. *Сизяков В.М., Исаков А.Е., Дибров И.А.* // Цветные металлы. 2000. № 9. С. 120-125.
22. *Яценко С.П., Деменев Н.В.* // Журн. неорган. химии. 1960. Вып. 7. С. 1618-1625.
23. *Хлопин В.Г., Меркулова М.С.* Радиохимия. Сб. работ / Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. В.И. Спицына. М.: Изд. МГУ, 1952. – 360 с.
24. *Коренман И.М.* // Журн. общей химии. 1955. Т. 13. С. 2399-2402.
25. *Литин В.А.* // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 40-43.
26. *Веймарн П.П.* // Журн. Рус. физ.-хим. общества. 1910. Т. 42. Вып. 2. С. 214-226.
27. *Зеликман А.Н., Иванова Р.В., Хасиева С.А.* // Докл. АН Азерб. ССР, 1964. Т. 20. № 12. С. 15-18.
28. *Яценко С.П., Деменев Н.В.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 7. С. 1626-1630.
29. Поведение и извлечение галлия в процессе получения алюминия на Урале. Науч. отчет. Яценко С.П., Деменев Н.В., Коновалов И.В., Ливер В.В., Насыров Г.З. Свердловск – Каменск-Уральский: Институт химии УФАН – БАЗ. 1958. – 220 с.
30. Справочник по растворимости солевых систем. М.: Госхимиздат. 1953. Т. 1. С. 141.
31. *Яценко С.П.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 8. С. 1882-1885.
32. *Veja M.* // *Chimie et Industrie.* 1952. V. 67, s. 45-53.
33. *Rapp E., Hejja A., Oveges J.* // *J. Acta techn. Acad. Sci. Hung.* 1956. V. 14. № 1-2, p. 25-30.
34. *Яценко С.П., Рубинштейн Г.М.* // Химическая технология. 2007. № 9. С. 422-428.
35. *Яценко С.П., Пягай И.Н.* // Химическая технология. 2009. № 4. С. 231-237.
36. Энциклопедия неорганических материалов (отв. ред. И.М. Федорченко)/ В двух томах. Гл. ред. Укр. совет. энциклопедии. Киев. 1977. Т. 2. С. 56-57.
37. *Самарянова Л.Б., Лайнер А.И.* Технологические расчеты в производстве глинозема. М.: Metallurgiya. 1988. – 254 с.
38. *Старишинов А.В.* Технология комбинированного содоизвесткового выщелачивания нефелиновых шламов при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. СПб.: ГГИ. 2010. – 24 с.
39. *Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х кн. Книга 3. М.: МИСиС. 2003. – 440 с.
40. *Литин В.А.* Научные основы повышения комплексности использования щелочного алюминийсодержащего сырья: Автореф. дисс. ... д-р технич. наук. Екатеринбург: УГТУ-УПИ им. Кирова, 2003. – 60 с.
41. *Литин В.А., Шмаргуненко А.Н., Кузнецов А.А., Грачев Н.В., Терешенков В.Н., Данилов В.И.* Способ переработки карбонатных растворов. Патент РФ № 2169117. Оpubл. 20.06.2001.

3.0. Физико-химические свойства щелочных растворов галлия

3.1. Общая информация о растворах

В технологии выделения гидроксида алюминия, как в процессе Байера, так и в смешанных схемах переработки, включающих спекание с содой и известью и не только бокситов, но и нефелинов, превалируют щелочные растворы [1]. По щелочному способу могут также перерабатываться и алуниты [2]. При переработке алюминийсодержащего сырья галлий в растворимом состоянии преимущественно следует за алюминием.

Для галлатных ионов в щелочной области изучение коэффициентов диффузии и криоскопических данных подтверждает существование только одного вида галлат-аниона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ или сольватированной формы $[\text{Ga}(\text{OH})_4 \cdot \text{aq}]^-$. Галлат-анион, по сравнению с алюминатным, обладает большей деформируемостью и большим поляризующим действием, что обусловлено, соответственно, 18- и 8-электронным заполнением уровней. Этим обстоятельством объясняется более кислый характер гидроксида галлия по сравнению с гидроксидом алюминия, а также образование более устойчивых комплексов с различными лигандами. Существование галлат-аниона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ в щелочных растворах, по крайней мере для низких концентраций в растворе, не противоречит большинству экспериментальных данных, в том числе данным ЯМР и раман-спектроскопии [1-10].

На изотермах электропроводности (рис. 3.1) не наблюдаются какие-либо изломы при высоких концентрациях щелочи м.о. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2$ и 3 (α) [1, 4], что указывает на отсутствие двух- и трехосновных солей в исследуемом интервале концентрации Na_2O , г/дм³: 31 (8 и 10); 70 (6 и 9); 124 (4 и 7); 165 (2 и 5); 243 (1 и 3) в диапазоне $\alpha = 1-4,5$.

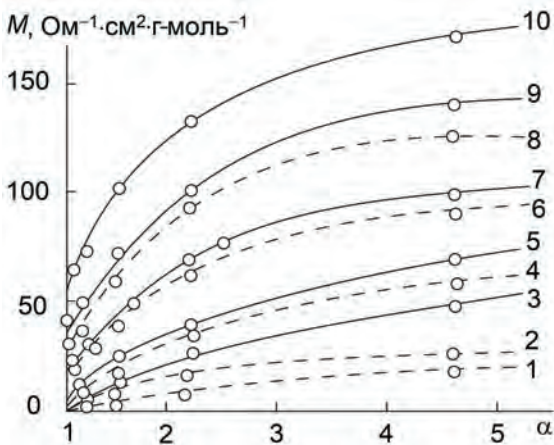


Рис. 3.1. Зависимость молярной электропроводности от молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$. Сплошные линии – при 50 °С, штриховые – при 20 °С; концентрация Na_2O , г/дм³: 243, 195, 124, 70, 31 для кривых 1 и 3, 2 и 5, 4 и 7, 6 и 9, 8 и 10, соответственно

Избыточное количество щелочи не вступает во взаимодействие с галлатом натрия, т.е. последний представляет собой соль одноосновной галлиевой кислоты. Данные потенциметрического титрования подтверждают этот вывод. При восстановлении натрий-галлатных растворов электропроводность растворов не изменяется, это указывает на отсутствие существенных изменений в строении ионов, а значит, их устойчивости. Аналогично алюминатные растворы до начала их видимого разложения также показывают неизменную электропроводность [5]. Подвижность галлат-анионов при 20 °С (46,1 Ом⁻¹·см²) выше подвижности алюминат-анионов (33,2 Ом⁻¹·см²). Водный раствор галлата натрия относится к сильным электролитам, т.о. соединение сильного основания и слабой кислоты практически нацело диссоциирует на катионы натрия и галлатные анионы с низкой степенью гидролиза. Для концентрированных растворов гидроксида натрия и натрий-алюминатных растворов установлено методом ЯМР, что с ростом концентрации доля свободных ионов уменьшается за счет связывания их в ионные пары. Вероятно, в этом случае в растворах галлата натрия также увеличивается доля натрия, связанного в виде ассоциатов или ионных пар типа Na⁺Ga(OH)₄⁻, Na⁺GaO(OH)₂⁻ и даже Na⁺GaO₂⁻. Существующие равновесия между одновалентными ионами можно схематически выразить следующим образом:



Изменение растворимости гидроксида галлия от рН при температуре 20 °С представлено на рис. 3.2 [3]. На рис. 3.3 приведено изменение плотности натрий-галлатных растворов при 20 °С в зависимости от мольного отношения (α) Na₂O/Ga₂O₃ в интервале концентраций галлия от 0 до 800 г/дм³ [3, 4]. Уменьшение плотности растворов галлатов натрия с повышением температуры показано на рис. 3.4. Зависимость плотности от температуры выражается уравнением прямой:

$$d_t = d_0 - K \cdot t,$$

где d_t – плотность раствора при температуре t , d_0 – плотность раствора при 0 °С, K – коэффициент, значение которого для различных растворов составляет (3,5-6,0)·10⁻⁴ [1, 4, 6]. Плотность наиболее концентрированных галлатных растворов с α = 1,0 равна 2,285 г/см³, что соответствует стехиометрическому составу равновесной твердой фазы NaGa(OH)₄·2H₂O. Большая растворимость, чем достигнутая в работе [11] при изучении системы Na₂O-Ga₂O₃-H₂O, объясняется высокой стойкостью щелочных галлатных растворов в отсутствие заправки и углекислого газа в окружающей атмосфере. Устойчивость галлатных растворов с низким модулем также отмечалась в ряде других работ [12-15]. Выборочно свойства ряда составов натрий-галлатных растворов приведены в табл. 3.1 [1, 3].

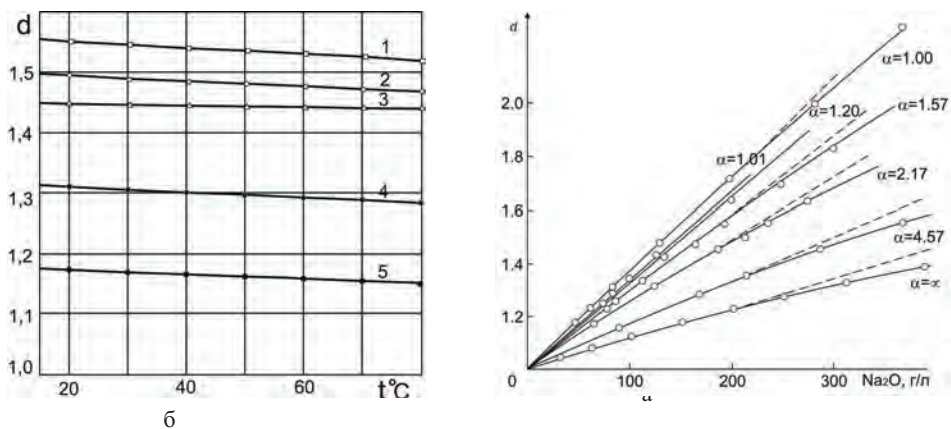


Рис. 3.4. Зависимость плотности натрий-галлатных растворов от температуры, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\alpha = 2,17$ при концентрациях Na_2O , г/дм³: 1 – 236, 2 – 211, 3 – 186, 4 – 123, 5 – 67,5 (а) и от концентрации щелочи при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$, α от 1 до ∞ (чистая щелочь) (б) [4,6]

Таблица 3.1

Свойства натрий-галлатных растворов

Ga_2O_3 , г/дм ³	Na_2O , г/дм ³	α	T , $^{\circ}\text{C}$	d , г/см ³	η , спз	σ , дин/см	$1/\rho$, Ом ⁻¹ ·См ¹	β , град ⁻¹
1100	363	1,00	20	2,285	-	-	-	-
594	196	1,00	20	1,721	437,5	104	0,0084	-
-"	-"	-"	50	1,702	40,85	97,3	0,0528	0,177
-"	-"	-"	80	1,685	10,52	92,6	0,1157	0,213
245	81	1,00	20	1,305	6,233	83,9	0,0353	-
-"	-"	-"	50	1,291	2,148	80,4	0,0963	0,0566
-"	-"	-"	80	1,279	1,296	77,2	0,162	0,0587
119	42,5	1,08	20	1,154	1,987	76,3	0,038	-
-"	-"	-"	50	1,141	0,953	74,1	0,0732	0,0309
-"	-"	-"	80	1,129	0,610	71,5	0,117	0,0347
53,2	18,9	1,08	20	1,070	1,464	75,2	0,0236	-
-"	-"	-"	50	1,058	0,764	73,0	0,0451	0,0303
-"	-"	-"	80	1,047	0,507	71,0	0,071	0,0335
22,6	8,05	1,08	20	1,030	1,147	73,6	0,0125	-
-"	-"	-"	50	1,021	0,628	72,0	0,023	0,0280
-"	-"	-"	80	1,010	0,425	70,5	0,036	0,0314

Примечание: Плотность – d ; вязкость – η ; поверхностное натяжение – σ ; удельная электропроводность – $1/\rho$; молярное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ – α ; температурный коэффициент удельной электропроводности – β .

Вязкость галлатных растворов с низкой концентрацией щелочи до $30 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ и различным модулем α мало отличается от вязкости растворов гидроксида натрия тех же концентраций (рис. 3.5). При увеличении концентрации вязкость галлатных растворов возрастает более резко для растворов с меньшим модулем α , чем вязкость растворов гидроксида натрия. Причиной увеличения вязкости воды (растворителя) является гидратация галлат-ионов с образованием устойчивых малоподвижных гидратированных ассоциатов, состояние и подвижность которых существенно зависят от температуры (рис. 3.6).

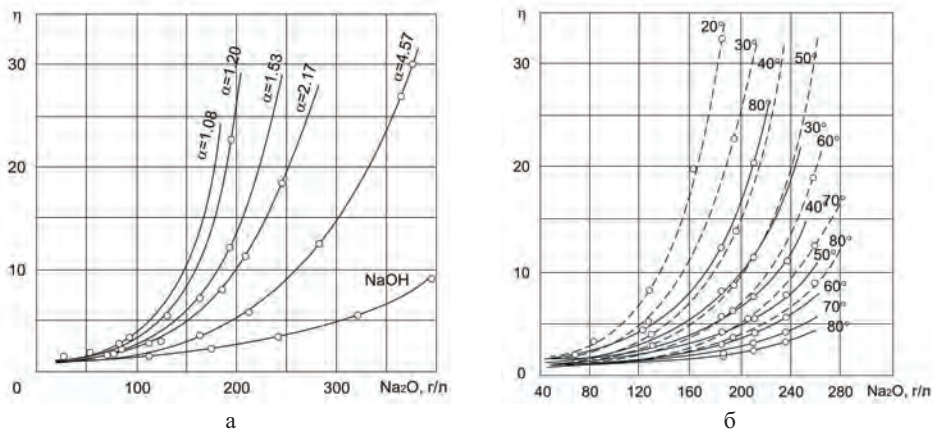


Рис. 3.5. Зависимость вязкости натрий-галлатных растворов от концентрации щелочи и модуля α при температуре 30°C (а); от температуры при $\alpha = 1,2$ – штриховая и $\alpha = 2,17$ – сплошные линии (б)

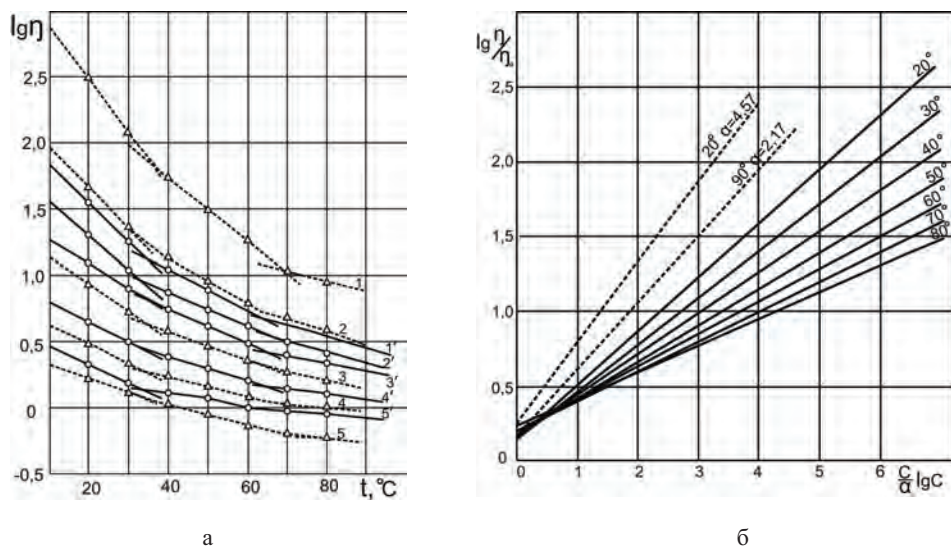
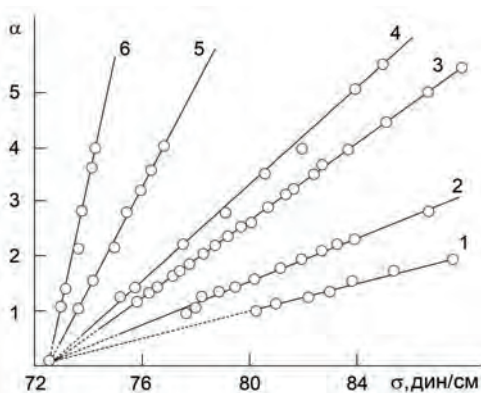


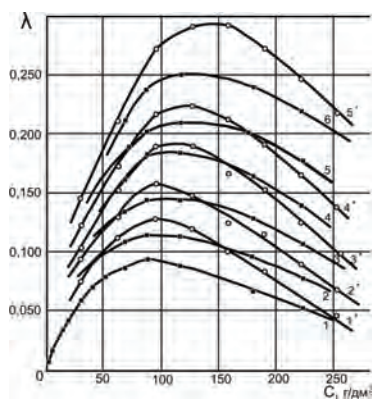
Рис. 3.6. Зависимости вязкости от температуры при концентрациях Na_2O , г/дм^3 : 258 (1), 194 (2), 129 (3), 82 (4), 46,6 (5) с $\alpha = 1,2$ и 236 (1'), 210 (2'), 186 (3'), 123 (4'), 67,5 (5') с $\alpha = 2,17$ (а); относительной вязкости $\lg(\eta/\eta_0)$ от концентрации: сплошные линии для $\alpha = 1,2$, штриховые для $\alpha = 2,17$ и $\alpha = 4,57$ (б)

Сильное влияние температуры на вязкость растворов, содержащих ионы-стрикторы, объясняется термическим разложением сложных водно-ионных ассоциатов [7]. Взаимосвязь между вязкостью (η) и электропроводностью (χ) в водных растворах определяется выражением: $\chi^n \cdot \eta = \text{const}$. Однако величина n , соответствующая отношению энергии активации вязкости E_η и энергии активации E_χ : $n = E_\eta / E_\chi$, не является постоянной. Значения энергий активации, найденные из графических зависимостей $\lg \eta$ и $\lg \chi$ от температуры ($\varphi 1/T$), составляют: $E_\eta = 4640$ и $E_\chi = 4030$ Дж/моль для растворов с $\alpha_K = 1,5$ и 5480 и 4390 Дж/моль для $\alpha = 1,2$ в области температур $20-40^\circ\text{C}$ [1]. В концентрированных растворах энергии активации значительно повышаются. В разбавленных растворах присутствуют главным образом небольшие подвижные галлатные анионы наряду с подвижными ионами натрия и гидроксила. С увеличением концентрации растворов наблюдается как гидратирование, так и ассоциация анионных галлатных комплексов, что приводит к понижению электропроводности и повышению вязкости. Электропроводность меняется относительно меньше, поскольку она определяется одновременно и содержащимися в растворе подвижными ионами натрия и гидроксила (рис. 3.7 б). На вязкость в большей степени влияет образование крупных, менее подвижных с понижением температуры галлатных анионов.

Поверхностное натяжение натрий-галлатных растворов значительно зависит от молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (α), как представлено на рис. 3.7. Повышение концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ в растворе при постоянном исходном содержании Ga_2O_3 приводит к прямолинейному увеличению поверхностного натяжения: $\sigma_C = \sigma_B + K \cdot \alpha$, где σ_C – поверхностное натяжение для данной концентрации галлия. Коэффициент наклона прямой K определяется исходной концентрацией галлия в растворе при фиксированной температуре. При температуре 20°C значения K составили $0,44; 1,06; 2,24; 2,8; 4,94; 7,7$ для концентраций Ga_2O_3 ($\text{г}/\text{дм}^3$) $9, 30, 50, 70, 100$ и 135 , соответственно (прямые 1-6 на рис. 3.7а).



а



б

Рис. 3.7. Зависимости поверхностного натяжения натрий-галлатных растворов от молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (α) при содержании Ga_2O_3 , $\text{г}/\text{дм}^3$: 1 – 135, 2 – 100, 3 – 70, 4 – 50, 5 – 30, 6 – 9, (а); удельной электропроводности от концентрации Na_2O галлатных (1-6) и алюминатных (1'-5') растворов (для $\alpha = 1,5$) при температурах от 20 до 70°C с шагом 10° (б)

Экстраполяция прямых на $\alpha = 0$ привела к их пересечению в точке, отвечающей значению поверхностного натяжения воды ($\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72 \text{ мН/м}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$). При повышении температуры поверхностное натяжение растворов понижается, и на прямолинейных зависимостях наблюдаются изломы в интервалах температур от 35 до 40 и от 60 до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.8).

Поверхностное натяжение растворов электролитов зависит от межионного притяжения, определяемого концентрацией ионов в поверхностном слое. При изменениях в структуре ассоциатов, наблюдаемых с повышением температуры, количество «свободного» растворителя возрастает, способствуя снижению поверхностного натяжения раствора. Изменения прямолинейного хода зависимостей σ от t приходится на те же интервалы температур, которые были установлены при изучении вязкости (рис. 3.6а).

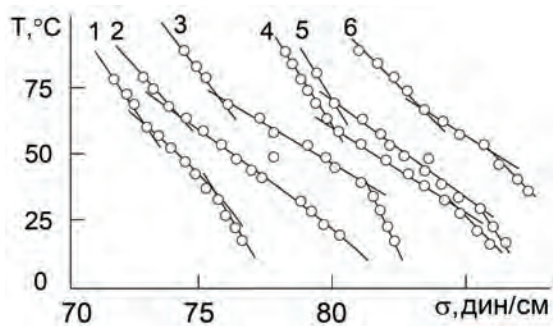
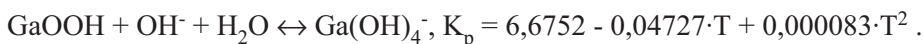


Рис. 3.8. Зависимости поверхностного натяжения натрий-галлатных растворов при концентрации Na_2O , г/дм^3 : 39,4 (1); 74,8 (2), 82,5 (3), 100 (4), 104 (5), 130 (6) и значениях $\alpha = 1,10$ (1,2), 1,17 (3), 1,45 (4), 1,48 (5), 2,02 (6)

Равновесная константа (K_p) взаимодействия моногидрата галлия с каустическим раствором и образования галлат-иона описывается уравнением [17]:



При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ рассчитаны следующие значения: $K_p = 0,023$; $\Delta_r G^0 = 9,333 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r H^0 = 40,85 \text{ кДж/моль}$, изобарно-изотермический потенциал образования галлат-аниона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ равен $-937,6 \text{ кДж/моль}$ [17].

3.2. Системы оксида галлия в щелочных и щелочно-карбонатных растворах

3.2.1. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ изучена для равновесных галлатных растворов при 18 и $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]. При температуре $18 \text{ }^\circ\text{C}$ установлены две твердые фазы: $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.9 по данным из табл. 3.2). Выделены области: I – ненасыщенных галлатных растворов, II – область пересыщенных растворов по $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и III – пересыщенных галлатом натрия.

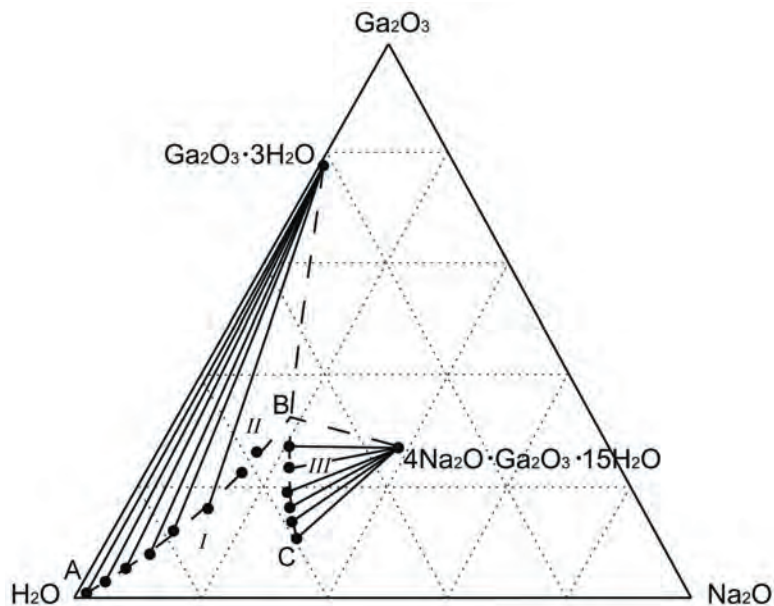


Рис. 3.9. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 18 °С [9]

Таблица 3.2

Растворимость в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 18 °С

Состав равновесного раствора, масс.%			Состав твердого осадка, масс.%			Твердая фаза
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	
0,00	0,00	100,00	-	77,60	22,40	$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$
0,43	0,74	98,83	0,35	50,20	49,45	..
2,41	2,84	94,75	2,00	30,00	68,00	..
4,00	5,67	90,33	2,80	41,80	55,40	..
4,81	6,28	88,91	-	-	-	..
7,37	7,35	85,28	4,00	42,30	53,70	..
9,00	12,05	78,95	-	-	-	..
9,50	13,88	76,62	4,15	52,70	43,15	..
11,05	14,03	74,92	-	-	-	..
12,15	15,42	72,43	-	-	-	..
11,60	17,20	71,20	6,80	44,20	49,00	..
14,20	22,00	63,60	11,80	32,30	55,90	..
15,30	26,70	58,00	8,40	50,50	41,10	..
20,00	28,00	52,00	22,00	28,20	49,80	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
22,30	24,40	53,30	24,00	24,55	51,45	..
24,00	19,00	57,00	27,00	21,70	51,30	..
25,80	17,30	56,90	32,40	22,50	45,10	..
27,00	15,00	58,00	-	-	-	..
29,20	13,30	57,50	32,30	22,70	45,00	..

Примечание: * – Время установления равновесия – 2 месяца.

Красталлогидрат галлата натрия $4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ гигроскопичен, расплывается на воздухе и легко растворим в воде. Внешний вид – бесцветные прозрачные кристаллы. Максимальная растворимость при 18°C составляет 28 % Ga_2O_3 при содержании 20 % Na_2O . Максимум кривой получен в результате экстраполяции левой и правой ветвей кривой. При повышении концентрации гидроксида натрия в растворе свыше 20 % кривая растворимости гидроксида галлия резко поворачивает вниз, и растворимость начинает уменьшаться.

Составы равновесных растворов и соответствующих им равновесных фаз при 60°C приведены в таблице 3.3 и на рис. 3.10 [9]. Вид изотермы растворимости при 60°C схож с изотермой при 18°C . Ветвь АВ – растворимость гидроксида галлия, т.е. кривая состава галлатных растворов, находящихся в равновесии с $\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. ВС и СД – ветви растворимости кристаллогидратов галлата натрия $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Ниже изотермы АВСД область I ненасыщенных галлатных растворов по отношению к гидроксиду галлия и галлатам натрия; область II выше кривой АВ отвечает за пересыщение галлатных растворов по отношению к гидроксиду галлия; выше кривых ВС и СД в области III достигается пересыщение галлатных растворов галлатами натрия. Максимальная растворимость при 60°C равна 39,1 % Ga_2O_3 при содержании гидроксида натрия в растворе 13 % [9].

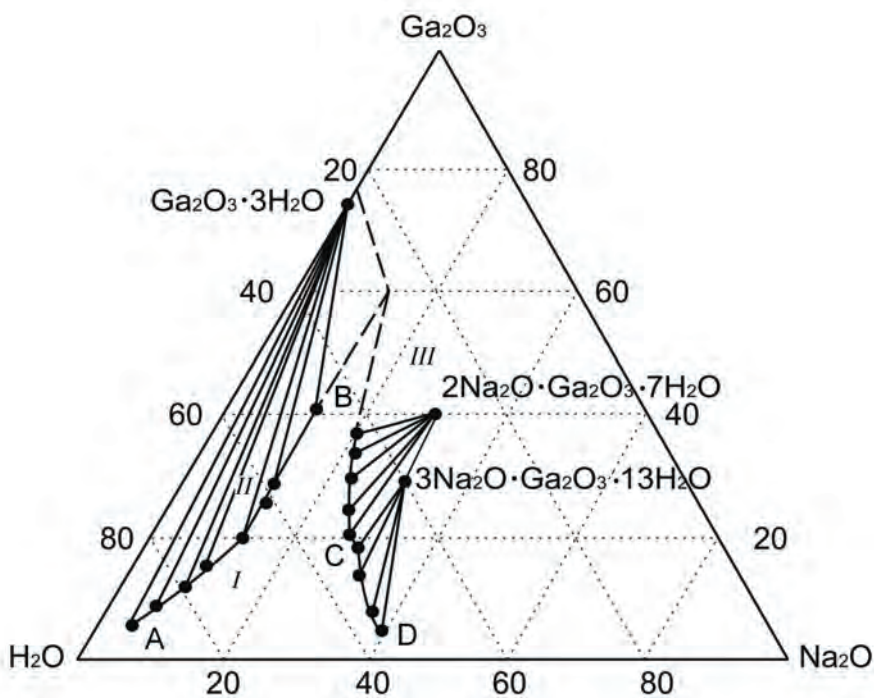


Рис. 3.10. Изотерма растворимости системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 60°C

Таблица 3.3

Растворимость в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 60 °С

Состав равновесного раствора, масс.%			Состав твердого осадка, масс.%			Формула
Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	Na_2O	Ga_2O_3	H_2O	
0,00	0,00	100,00	0,00	77,60	22,40	$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
5,50	10,40	84,10	3,80	32,80	63,40	"-
8,86	13,43	77,71	7,00	27,00	66,00	"-
9,80	16,45	73,75	5,00	61,70	33,30	"-
12,23	19,20	68,57	-	-	-	"-
12,63	20,10	67,27	8,30	41,50	50,20	"-
13,25	21,80	64,95	10,50	41,50	48,00	"-
13,00	26,00	61,00	-	-	-	"-
13,05	28,00	58,90	7,50	51,00	41,50	"-
13,01	39,10	47,89	11,50	45,00	43,50	"-
20,00	37,30	42,70	24,50	38,90	36,60	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
21,50	35,00	43,50	23,80	36,00	40,20	"-
21,70	29,50	48,80	-	-	-	"-
25,30	24,70	50,00	26,00	38,00	36,00	"-
27,40	20,30	52,30	27,00	23,00	50,00	"-
29,50	18,10	52,40	25,30	22,00	52,70	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
32,70	14,30	53,00	-	-	-	"-
37,50	7,40	55,10	35,00	20,00	45,00	"-
40,30	3,36	56,40	36,50	17,00	46,50	"-

Примечание: Время установления равновесия – 1 месяц [9].

В системе $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ на изотерме растворимости при 25 °С (табл. 3.4, рис. 3.11) установлено два максимума: один при 260 г/дм³ Na_2O и 705 г/дм³ Ga_2O_3 и второй при 341 Na_2O и 757 г/дм³ Ga_2O_3 [10]. В равновесии находятся гидрогаллаты натрия $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, соответственно.

Таблица 3.4

Растворимость гидроксида галлия в растворах гидроксида натрия при температуре 25 °С

$\text{NaOH}_{\text{общ.}}$, моль/дм ³	Ga_2O_3 , г/дм ³	Ga_2O_3 , г-ат/дм ³	d, г/см ³
0,742	83,54	0,890	1,100
2,40	207,4	2,21	1,207
5,81	383,4	4,07	1,507
8,24	641,0	6,83	1,83
9,15	632,0	6,74	1,79
9,78	584,2	6,20	1,70
11,20	696,3	7,43	1,93
13,02	421,3	4,98	1,84
18,52	36,2	0,384	1,55

В области между максимумами и за вторым максимумом растворы обладают очень высокой вязкостью, вследствие чего выделить твердую фазу авторам не удалось. Данные по растворимости оксида галлия в растворах гидроксида натрия близки к значениям, полученным в работе [9]. Известные более ранние данные К. Фрике [11] по растворимости гидроксида галлия в едком натрии сильно занижены.

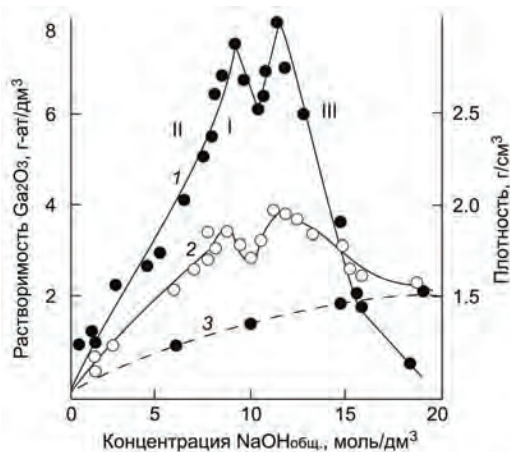


Рис. 3.11. Растворимость гидроксида галлия в растворах гидроксида натрия при температуре 25 °С (1); плотность растворов гидроксида галлия в этих растворах при 25 °С (2); плотность чистых растворов гидроксида натрия при 25 °С (3) [10]

3.2.2. Растворимость гидроксида галлия в растворах КОН при 25 °С достигает максимума при 8,2 М КОН и равна ~790 г $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$ [10]. В системе установлено существование соединения $\text{K}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$, описанного ранее [12]. До максимума в этой системе твердой фазой является гидроксид галлия – табл. 3.5 (рис. 3.12). Растворы в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ обладают меньшей вязкостью.

Таблица 3.5

Растворимость гидроксида галлия в растворах КОН при 25 °С

КОН, моль/дм ³	Ga_2O_3 , г/дм ³	Ga_2O_3 , г-ат/дм ³	d, г/см ³
0,542	42,0	0,447	1,058
5,82	282,8	3,02	1,497
7,41	623,3	6,64	1,75
8,12	784,0	8,35	1,98
8,63	637,2	6,78	1,872
8,56	536,4	5,724	1,82
10,83	250,6	2,674	1,660
15,09	71,59	0,7638	1,640

Устойчивой формой растворов галлатов щелочных металлов (Me) является метагаллат MeGaO_2 или его гидратированная форма $\text{Me}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$. Относительно большая устойчивость монарийгаллата подтверждена различными физико-химическими методами [13-20]. Подвижность галлат-

аниона при 20 °С равна $46,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Уравнение изобары реакции взаимодействия гидроксида галлия с едким натром от температуры имеет вид:

$$\lg K_a = (-8400/4,57T) + 5,00.$$

Стандартные изменения изобарно-изотермического потенциала этого взаимодействия при 20 и 60 °С, соответственно, равны: 1,73 и 0,82 ккал. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции образования иона галлата из элементов: $\Delta G(\text{Ga}(\text{OH})_4^-) = -235 \text{ ккал/моль}$ [17]. В аммиачных растворах галлий также присутствует в виде гидроксогаллат-иона [16].

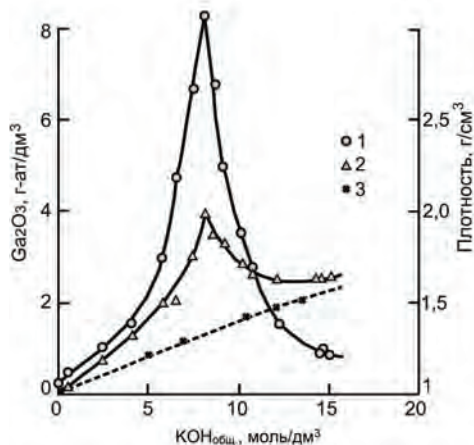


Рис. 3.12. Растворимость гидроксида галлия в KOH при 25 °С (1); плотности этих растворов (2) и растворов KOH при 25 °С (3) [10]

3.2.3. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ изучена при 20 °С [21]. Подача углекислого газа в галлатный раствор сопровождается снижением pH раствора. Значение pH в точке появления муты определяется линейной функцией от абсолютной температуры и выражается в области температур от 20 до 60 °С уравнением $\text{pH} = 2,32 + 2524/T$ (рис. 3.13).

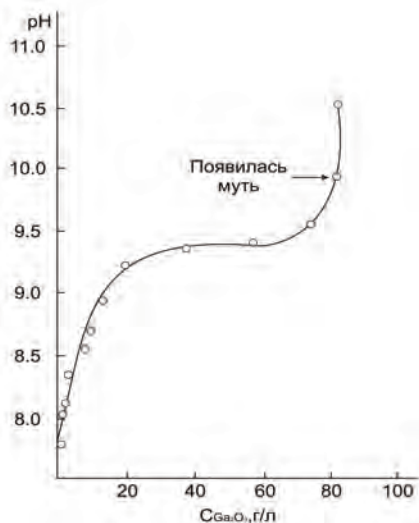


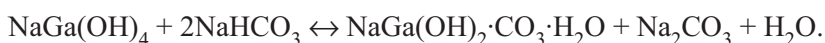
Рис. 3.13. Кривая титрования натрий-галлатного раствора углекислым газом при 60 °С

Осаждение гидроксида галлия происходит при молярном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (α) несколько меньшем 1 в точке появления мути. Этим галлатные растворы сильно отличаются от соответствующих по концентрации натрий-алюминатных растворов. Низкое значение pH осаждения гидроксида галлия указывает на отсутствие каустической щелочи в растворе. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ после нейтрализации углекислым газом галлатного раствора достигалось после длительной выдержки (200 суток) при температуре 20 °C [1, 22]. Для растворов с постоянным содержанием общей щелочности с возрастанием концентрации связанной углекислоты происходит равномерное понижение содержания Ga_2O_3 и свободной щелочи в растворе. С увеличением концентрации соды в галлатно-натриевом растворе происходит некоторое растворение тригидроксида галлия. При выдержке для установления равновесия в богатых по соде растворах происходит переход значительной части первоначально выпавшего осадка в раствор. Для состава, масс. %: $\text{Ga}_2\text{O}_3 - 1,17$; $\text{Na}_2\text{O} - 2,01$; $\text{CO}_2 - 1,97$ ($\text{H}_2\text{O} - 93,9$) в равновесии еще находится твердая фаза $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Смесь $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaGa}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в осадке обнаруживается при дальнейшей нейтрализации углекислым газом до состава, масс. %: $0,867 \text{ Ga}_2\text{O}_3$; $2,91 \text{ Na}_2\text{O}$; $2,07 \text{ CO}_2$; $94,1 \text{ H}_2\text{O}$ (рис. 3.14).

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ изучена наиболее востребованная область концентраций Na_2O от 15,5 до 155 г/дм³. В равновесии с раствором, согласно работе [9], установлена фаза $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а растворы, выдержанные в течение 150 суток, сохраняли $\alpha = 1,06$. С учетом высокой стойкости натрий-галлатных растворов (содержание $\text{CO}_2 \leq 0,027$ %) область высоких концентраций в этой системе показана штриховыми линиями (рис. 3.15).

Растворимость гидроксида галлия в соде (разрез $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$) представлена на рис. 3.16. В эвтонической точке осадок состоит из механической смеси декагидрата соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и тригидроксида галлия ($\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Наличие гидрокарбоната ведет к медленному гидролизу раствора. На рис. 3.17 видно, что при небольшой концентрации этого иона в растворе равновесие наступает медленнее, чем для растворов, более насыщенных углекислым газом.

Жидкая фаза над точкой эвтоники $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ содержит, масс. %: $\text{Ga}_2\text{O}_3 - 1,56$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 17,9$; $\text{H}_2\text{O} - 80,5$ (рис. 3.16). В эвтонической точке бикарбоната и основного карбоната галлия и натрия в равновесии с раствором находится осадок, состоящий из их смеси. Переход фазы $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в основной карбонат галлия и натрия происходит крайне медленно. Рентгенограммы осадков $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ левее плоскости $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ аналогичны с осадками системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограммы осадков $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученных при температурах 20 и 60 °C, идентичны. Правее плоскости разреза $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ до плоскости $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ в равновесии с раствором находится фаза $\text{NaGa}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Правее плоскости разреза $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ возможной равновесной твердой фазой является $\text{Ga}_2(\text{CO}_3)_3$ (рис. 3.15). При варьировании концентраций бикарбоната в системе в пределах 0,5-1,1 моль/дм³ образование основного карбоната галлия и натрия может быть записано в виде:



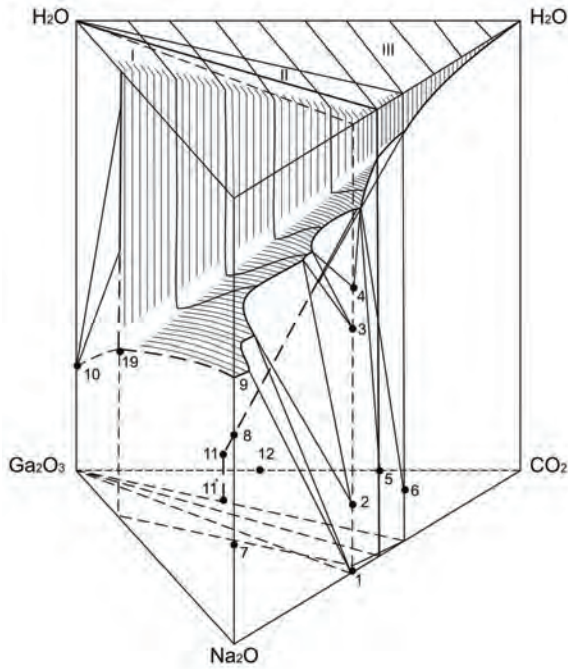


Рис. 3.14. Система оксид галлия – углекислота – вода при 20 °С.
 Na_2CO_3 – 1; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 2;
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 3;
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 4;
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 5 (трона);
 NaHCO_3 – 6; NaOH – 7;
 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 8; равновесная концентрация при 20 °С – 9;
 $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 10;
 $\text{NaGa}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 11; проекция точки 11–11'; $\text{Ga}_2(\text{CO}_3)_3$ – 12; эвтоническая точка – 13; I – раствор в равновесии с гидроксидом галлия; II – раствор в равновесии с основным карбонатом галлия и натрия; III – неизученный участок

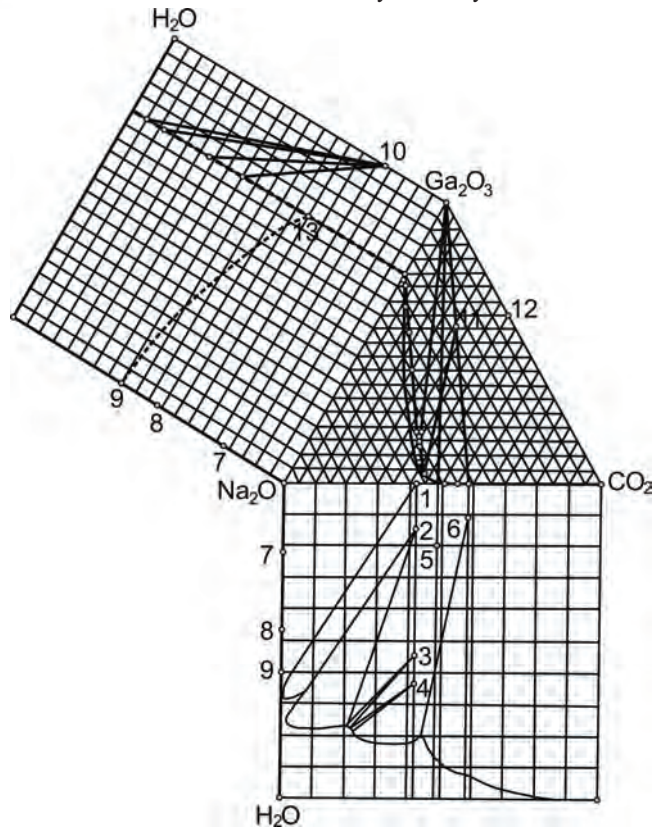


Рис. 3.15. Проекция системы на треугольник состава Ga_2O_3 - Na_2O - CO_2 и боковые составляющие системы Ga_2O_3 - Na_2O - H_2O и Na_2O - CO_2 - H_2O . Составы в точках даны на рис. 3.14

Осадок кристаллизуется через несколько дней выдержки. Растворимость Ga_2O_3 при 25°C в растворе Na_2CO_3 составляет $6,24 \text{ г/дм}^3$ и в растворе NaHCO_3 – $0,0026 \text{ г/дм}^3$, повышаясь при температуре 75°C до более $0,7\%$ и до $0,0667\%$ в растворах Na_2CO_3 и NaHCO_3 , соответственно.

Кинетика растворения гидроксида галлия в щелочных растворах ($50, 130$ и $180 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$) изучена при температурах $70\text{--}120^\circ\text{C}$ [22], определены скорость и константы скорости растворения, энергия активации растворения [23]. Установлено, что реакция взаимодействия относится к реакции первого порядка, и процесс растворения исходного GaOОН является диффузионным. В алюминатных растворах ($150 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ и $70 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) растворимость галлия ниже и составляет $11,5 \text{ масс.}\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$, чем в чисто щелочном растворе при $150 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ – $23,6 \text{ масс.}\%$ [22]. Снижение растворимости галлия в алюминатных растворах связано с эффектом высаливания.

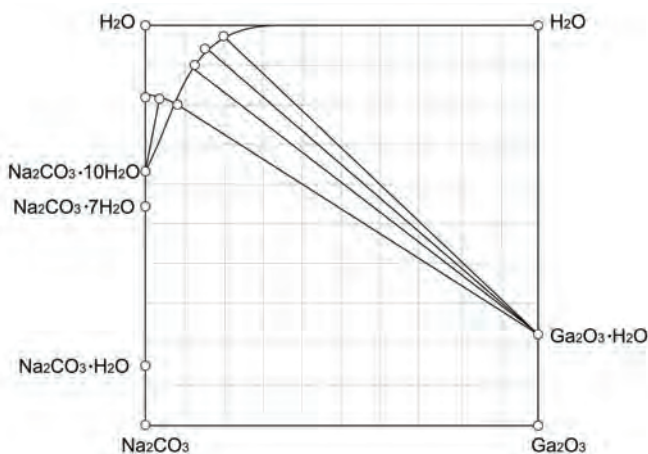


Рис. 3.16. Система $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20°C

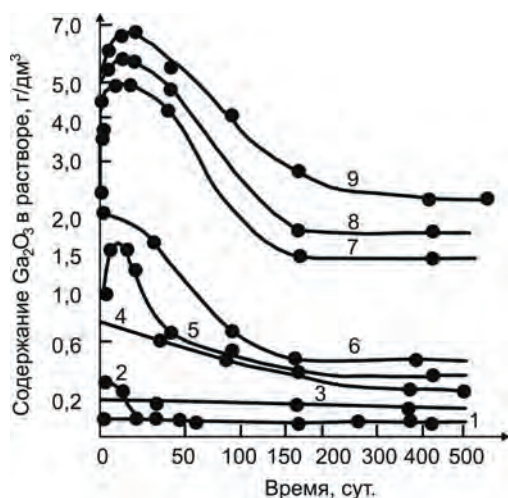


Рис. 3.17. Кинетика установления равновесия в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20°C . Составы осадков, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$, масс. %:

- 1 – 4,2/3,49/4,82; 2 – 5,7/3,44/4,53;
- 3 – 10,0/2,65/3,4; 4 – 28/2,63/2,80;
- 5 – 32/4,8/5,09; 6 – 42/4,57/4,70;
- 7 – 138/2,96/2,28; 8 – 257/5,58/4,18;
- 9 – 281/10,42/7,76

3.2.4. Системы $\text{Na}_2\text{O-ZnO-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$. Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O-ZnO-H}_2\text{O}$ построены при 25 и 50 °С [25], а также ранее при 25 и 75 °С [26]. В первой работе из-за более высокой щелочности исходного раствора твердая фаза гидроксида цинка Zn(OH)_2 не была обнаружена, и изотермы представлены двумя ветвями, сходящимися в остром максимуме (рис. 3.18). Значения максимальной растворимости оксида цинка при 25 °С в обеих работах одинаковые и составляют 17,22 масс.%. Растворимость осадка при 50 °С – 19,74 и 75 °С – 22,84 масс.%. В равновесии с ветвями при 25 °С находятся твердые фазы: гидроксида цинка (до ~8,0 %) и оксида цинка (до ~25 % Na_2O), состава $\text{Na[Zn(OH)}_3]$ или $[\text{Zn(OH)}_3]\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [26]. Для 75 °С установлены фазы $\text{Na[Zn(OH)}_3]$ и $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$. С повышением температуры растворимость оксида цинка и цинката натрия возрастают.

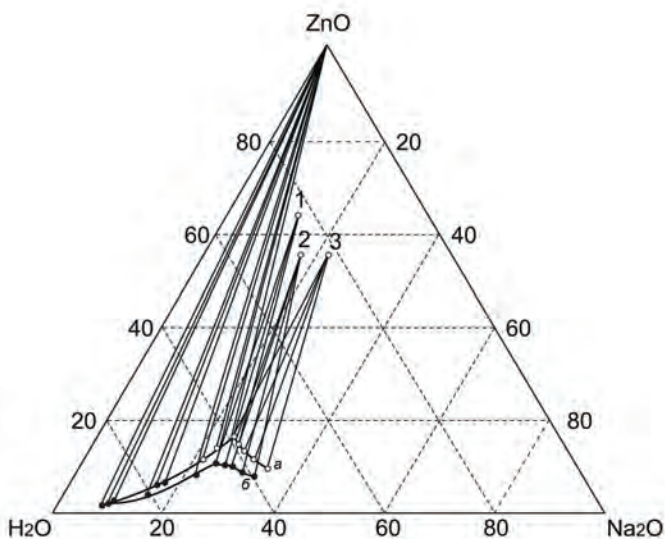


Рис. 3.18. Изотермы растворимости при 25 °С в системах: а – $\text{Na}_2\text{O-ZnO-H}_2\text{O}$, б – $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$;

- 1 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3,8\text{ZnO}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- 2 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,4\text{ZnO}\cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$,
- 3 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,9\text{ZnO}\cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$

Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$ состоят из трех ветвей (рис. 3.19). Увеличение содержания галлия приводит к снижению растворимости ZnO (табл. 3.6).

Максимальная растворимость оксида цинка при 25 °С при концентрации Ga_2O_3 14, 42, 141 и 283 г/дм³ составляет, соответственно, 12,20; 10,80; 8,04 и 6,12 масс.%. В работе [27] приведены значения плотности, вязкости, электропроводности щелочных цинкато-галлатных растворов, а также уравнения изобары реакций в системах. Степень изоморфного соосаждения Ga_2O_3 с оксидом цинка составляет в среднем 4,0 %, а с кристаллогидратами цинката натрия около 9,0 %.

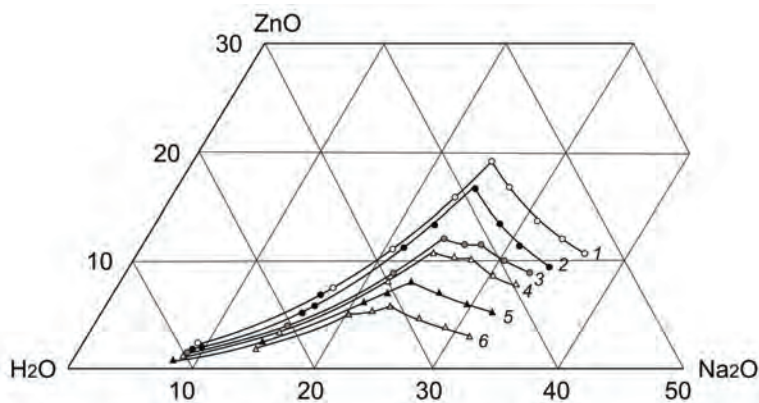


Рис. 3.19. Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O-ZnO-H}_2\text{O}$ при 25 °С (2) и 50 °С (1) и в системе $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С с концентрацией Ga_2O_3 , г/дм³: 14 (3), 42 (4), 141 (5), 283 (6)

Таблица 3.6

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 25 °С

Состав жидкой фазы, масс.%			Состав твердой фазы, масс.%			Фазовый состав осадка*
Na_2O	ZnO	Ga_2O_3	Na_2O	ZnO	Ga_2O_3	
8,44	1,48	13,5	0,30	93,28	0,92	А
21,72	9,02	13,4	2,24	91,77	0,39	А
24,69	12,20	13,1	13,82	58,82	0,40	Б
26,02	11,92	13,5	14,02	58,79	-	Б
27,92	11,60	13,2	18,08	52,88	0,26	В
33,31	9,02	13,4	18,85	52,12	0,30	В
21,94	8,32	40,4	1,25	95,77	1,24	А
26,38	10,41	40,4	14,20	57,38	1,13	Б
27,42	10,28	39,0	18,15	51,82	0,75	В
14,52	2,80	133,8	2,27	85,84	4,02	А
20,97	6,29	130,2	13,14	57,38	-	Б
23,86	8,04	127,1	18,16	52,29	3,78	В
31,83	5,52	127,1	18,63	51,12	2,33	В
13,95	2,12	263,0	1,88	87,76	7,91	А
20,29	4,80	260,2	12,97	59,27	-	Б
23,27	6,12	252,8	18,17	49,81	7,22	В
31,03	3,48	250,0	18,84	49,84	-	В

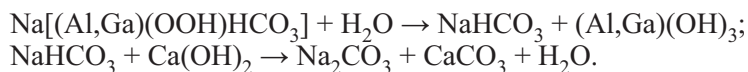
Примечание: * – составы твердых фаз: А – ZnO ; Б – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,8 \text{ZnO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; В – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,4 \text{ZnO} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$

3.2.5. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гидроксида кальция с ростом концентрации гидроксида натрия при всех температурах, как известно, сначала падает быстро, а затем медленно. В растворе 2 % NaOH содержание кальция не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ %. При температуре $50 \pm 0,5$ °C изучены два разреза системы при концентрациях натрий-галлатного раствора, г/дм³: 30 и 20 Ga_2O_3 ; 30 и 10 Na_2O , соответственно модуль составляет $\alpha = 3,02$ и 1,51. Оксид кальция вводили в соответствующие растворы с получением молярных отношений $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5) : 1$. Равновесие в системе устанавливалось в течение 10 суток. До состава $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2,5$ в равновесии с жидким галлатным раствором находится твердая фаза $3,1\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$. Для составов с $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3,0$ и 3,5 содержание оксида кальция и воды возрастает в осадках $4\text{CaO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $4,5\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Содержание галлия в растворе до $\text{CaO}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2,5$ близко к расчетному по реакции:

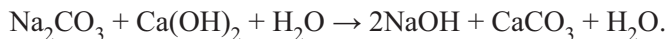


При дальнейшей введении CaO в раствор концентрация галлия несколько снижается. Растворимость трехкальциевого гидрограната в растворах при 50 °C равна ~0,75 % [1]. При замене оксида галлия на Al_2O_3 в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ при температурах до 200 °C и концентрации щелочи до 22 масс.% образуется только $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а при более высокой температуре (250-280 °C) еще и $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [28].

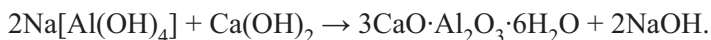
3.2.6. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$. Технологический интерес эта система представляет в связи с разложением алюмогаллокарбоната натрия известью с образованием гидроксидов алюминия и галлия и карбоната кальция. В результате на первой стадии реакции происходит извлечение щелочи из осадка с образованием соды:



Дальнейшая добавка в пульпу гидроксида кальция приводит к каустификации карбоната натрия:



Если на первом этапе, т.е. в соде, идет растворение преимущественно гидроксида галлия, то с появлением щелочи в пульпе значительно возрастает переход гидроксида алюминия в раствор. Это количество перешедшего в раствор алюминия соответствует каустическому модулю не менее 1,4-1,6 с извлечением оксида алюминия в интервале 30-40 % и оксида галлия около 90 % [28, 29]. Избыток извести приводит к образованию нерастворимого трехкальциевого алюмината [1, 28]:



При добавлении значительного избытка оксида кальция возрастает осаждение галлия с осадком. При мольном отношении $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 3$

потери галлия с осадком составляют 14-18 %. Состав раствора, г/дм³: Ga₂O₃ – 0,91; Na₂O_{общ.} – 52; Na₂O_{карб.} – 1,3. Содержание галлия в осадке, Ga₂O₃ масс. %: 0,068-0,100 [30]. Устойчиво концентрат вскрывается при полной каустификации карбонатных соединений при расходе 2 молей Ca(OH)₂ на 1 моль Al₂O₃ [31]. Без извести вскрытие алюмогаллокарбонатного концентрата в автоклаве сопровождается гидролитическим разложением: при 100 °С до 16 %; при 150 °С до 80 % и при 200 °С – до 95 % [32]. В присутствии извести максимум гидролиза алюмогаллокарбоната и каустификации карбонатных соединений смещается на низкие температуры. При температуре ≥ 100 °С и в присутствии избытка оксида кальция в м.о. CaO/Al₂O₃ ≤ 5 может быть достигнуто извлечение галлия на 95-97 % в раствор. Однако при м.о. CaO/Al₂O₃ = 6 потери галлия могут превышать 40 % [30].

3.2.7. Система Na₂O-Al₂O₃-Ga₂O₃-V₂O₅-H₂O. Изотермы растворимости ванадата натрия в натрий-алюминатных и натрий-галлатных растворах изучены при температуре 20 °С (рис. 3.20) [33]. В растворах, содержащих более 14 % щелочи, в равновесии находится фаза примерного состава 3,3Na₂O·V₂O₅·16H₂O, в менее щелочных 8-11 % Na₂O существует метастабильная фаза 3,3Na₂O·V₂O₅·21H₂O, еще в более разбавленных – 3,2Na₂O·V₂O₅·24H₂O. Составы твердых фаз установлены по наибольшему числу пересекающихся линий, соединяющих составы жидкой и твердой фаз. На представленном рисунке нанесены также точки, отвечающие соста-

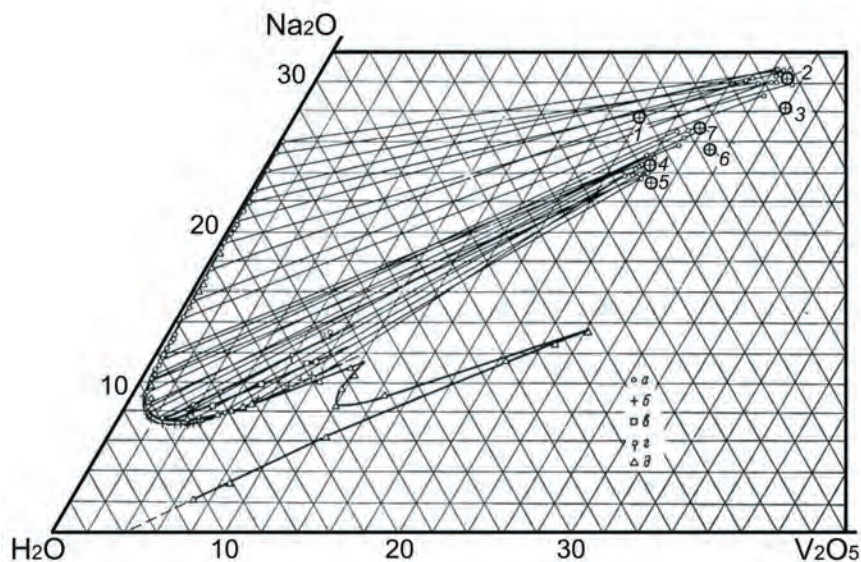


Рис. 3.20. Изотерма растворимости ванадата натрия в натрий-алюминиевых (а) и натрий-галлатных (б, в, г) и в щелочных (д [34]) растворах (Na₂O и V₂O₅ в масс. %). Содержание Ga₂O₃, г/дм³: 40 (б); 100 (в); 160 (г). Составы твердых фаз: 4Na₂O·V₂O₅·26H₂O – (1); 3,3Na₂O·V₂O₅·16H₂O – (2); 3Na₂O·V₂O₅·16H₂O – (3); 3,2Na₂O·V₂O₅·24H₂O – (4); 3Na₂O·V₂O₅·24H₂O – (5); 3Na₂O·V₂O₅·20H₂O – (6); 3,3Na₂O·V₂O₅·21H₂O – (7)

вам: $4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (1), $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (3), $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (5) и $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (6).

Равновесная концентрация ванадия при 20 °С в алюминатных растворах практически не отличается от соответствующих щелочных растворов. Существенное отклонение растворимости ванадия, которое менее выражено при высокой щелочности, в галлатных растворах зависит от содержания галлия, г/дм³: 40 (б), 100 (в) и 160 (г), [32].

3.2.8. Системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-(MgO, CaO, NiO, FeO, MnO, Fe}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{MnO}_2)\text{-H}_2\text{O}$. Отделение галлия от больших количеств нерастворимых в щелочных растворах гидроксидов железа, кальция, титана, никеля и других металлов не происходит количественно, поскольку галлий захватывается осадком [35]. Однако имеются также и работы, в которых галлий полностью отделяется от железа однократным осаждением при концентрации не ниже 0,3 М NaOH [36]. Исследования сорбции галлия гидроксидами металлов из галлатного раствора проводили на свежеполученных и промытых осадках в пробирках из оргстекла с выдержками пульпы в термостате [37]. Маточный раствор отделяли центрифугированием. Оценку адсорбционной способности гидроксидов металлов и ее изменение во времени в связи с кристаллизацией гидроксидов оценивали по адсорбционной способности красителя конго-красного. Равновесное состояние адсорбции достигается на гидроксидах в промежутке от нескольких минут до 1-2 часов (рис. 3.21).

При работе с натрий-галлатными растворами отклонение по величине адсорбции не превышало нескольких процентов при введении в натрий-галлатный раствор готового гидроксида (кроме гидроксида никеля), а при осаждении соответствующего гидроксида в галлатном растворе соосаждение галлия было более существенным (рис. 3.22а, б).

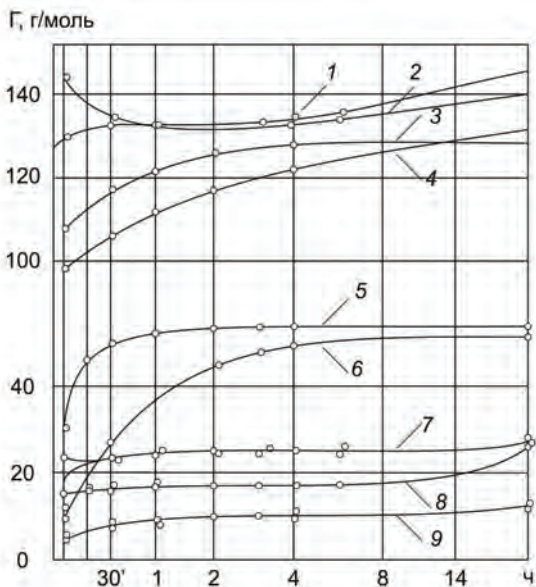


Рис. 3.21. Кинетика сорбции красителя гидроксидами Mg^{2+} (1, 2), Ni^{2+} (3, 4), Mn^{4+} (5, 6), Ti^{4+} (7), Fe^{3+} (8), Ca^{2+} (9). (Г – количество поглощенного красителя сорбентом, г/моль)

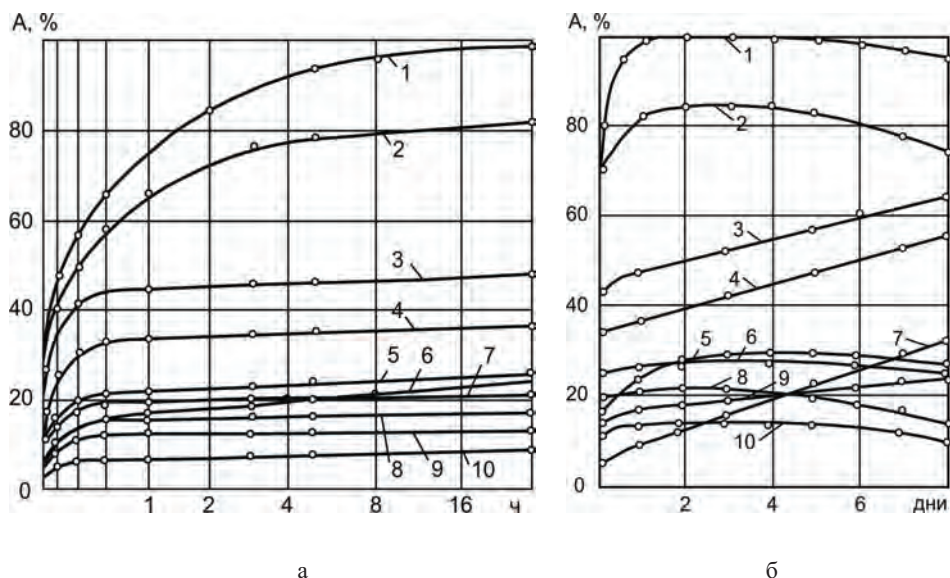


Рис. 3.22. Зависимость извлечения галлия (а) из 1 М NaOH гидроксидами: Ni^{2+} (1, 2), Mg^{2+} (3), Ca^{2+} (4), Mn^{4+} (5), Fe^{3+} (6), Ti^{4+} (7), Fe^{2+} (8), Ti^{3+} (9), Mn^{2+} (10) от времени (а – часы, б – дни). Исходная концентрация галлия, г/дм³: 0,7 – (1); 2,8 – (2); 3,05 – (3); 4,0 – (4-10)

Для гидроксидов двухвалентных магния, кальция, никеля и марганца со временем поглощение галлия увеличивается, что, вероятно, обусловлено образованием соответствующих соединений не только на поверхности гидроксида, но и в глубине кристаллов. Это свидетельствует об образовании соединений, аналогичных гидрооксогаллатам щелочноземельных металлов [38]. Сорбированное количество и неотмываемые потери галлия с осадками гидроксидов представлены на рис. 3.23. Осадки анализировали после трехкратной промывки щелочным раствором.

Общий ход графиков потерь галлия с осадками соответствует линиям сорбции галлия из раствора. Анализ изотерм сорбции гидроксидов металлов в разных валентностях (Fe^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{4+}) показывает увеличение сорбции галлия с повышением валентности. Также заслуживает внимания факт увеличения сорбции с уменьшением ионного радиуса образующего гидроксид металла. Изменение концентрации с 3,3 до 0,6 М NaOH заметно влияет на величину сорбции галлия гидроксидами четырехвалентных (Mn^{4+} , Ti^{4+}) и в меньшей мере трехвалентных (Fe^{3+} , Ti^{3+}) и двухвалентных металлов (табл. 3.7). Повышение температуры раствора с 20 до 80 °С снижает сорбцию галлия в тех случаях, когда имеет место поверхностная адсорбция, в частности для гидроксидов Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{4+} .

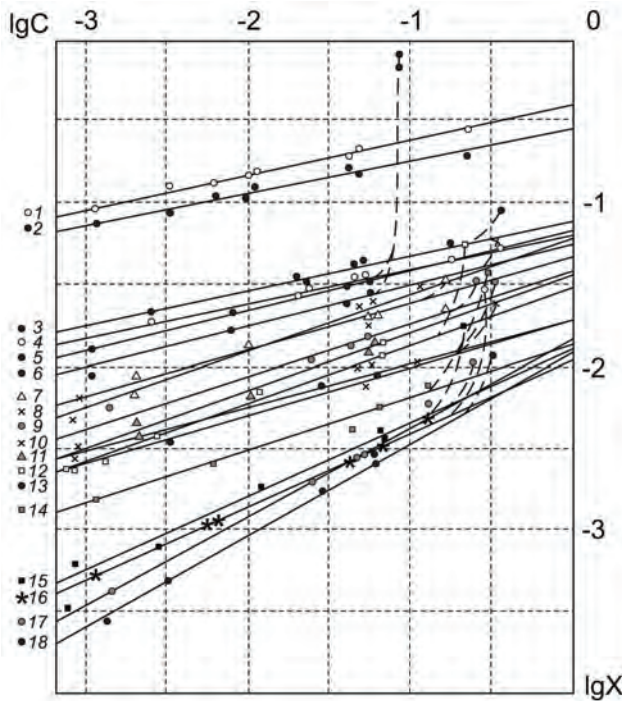


Рис. 3.23. Изотермы сорбции галлия из 1 М NaOH при 20 °С гидроксидами: Ni²⁺- (1), Mg²⁺- (3), Ca²⁺- (5), Mn⁷⁺- (7), Fe³⁺- (8), Ti⁴⁺- (9), Fe²⁺- (12), Ti³⁺- (13), Mn²⁺- (14) и неотмываемые потери галлия с осадками гидроксидов: Ni²⁺- (2), Mg²⁺- (4), Ca²⁺- (6), Fe³⁺- (10), Mn⁴⁺- (11), Fe²⁺- (15), Mn²⁺- (16), Ti⁴⁺- (17), Ti³⁺- (18)

Таблица 3.7

Сорбция Ga гидроксидами металлов в зависимости от температуры и щелочности раствора

Сорбент	Исходная концентрация Ga, г/дм ³	Сорбировано, ммоль Ga/моль сорбента				
		Температура, °С		Концентрация NaOH, М (20 °С)		
		20	80	0,6	1,0	3,3
Ni(OH) ₂	17,4	200	188	212	208	208
Ni(OH) ₂	11,2	151	139	219	194	190
Mg(OH) ₂	6,5	44	49	38	35	33
Mg(OH) ₂	3,7	34	42	37	33	36
Ca(OH) ₂	4,1	30	28	29	30	32
Ca(OH) ₂	5,5	31	35	30	30	27
Fe(OH) ₃	5,9	27	7,5	36	28	23
Mn(OH) ₄	5,8	20	4,2	28	21	17
Ti(OH) ₄	3,9	12,9	1,6	15	14	11
Fe(OH) ₂	5,7	13,8	18,5	15	14	13
Ti(OH) ₃	4,7	8,3	3,7	11	8,8	7,5
Mn(OH) ₂	0,6	2,6	6,7	3,4	2,6	2,1

3.3. Электроосаждение галлия из водных растворов

3.3.1. Теоретические основы катодных процессов осаждения галлия. Скорость восстановления галлия на катоде зависит от состояния разряжающегося иона галлия, его концентрации, характера поверхности электрода и образующегося на катоде осадка, строения и состава двойного электрического слоя. В процессе электроосаждения галлия состояние поверхности электрода непрерывно меняется (рельеф, состав, плотность и др. свойства). Совместно с галлием идет осаждение примесей (или носителя).

Галлий может стекать с катода и, растворяясь со дна электролизера, значительно снижать выход по току. Происходит также катодное пассивирование – торможение скорости восстановления ионов в результате адсорбции водорода, поверхностно активных веществ, образования поверхностных соединений с содержащимися в электролите примесями. По А.Т. Ваграмяну [39], восстановление галлия схоже с поведением металлов второй группы, выделение которых сопровождается высоким перенапряжением.

В обычной степени окисления в кислых растворах галлий присутствует в виде иона Ga^{3+} , а в щелочных растворах – в виде безводных и гидратированных анионов GaO_2^- с возможностью димеризации, которая подтверждена криоскопическим анализом $[Ga_2(OH)_8]^{2-}$ [30, 40, 41]. В соединениях с галогенидами установлен состав соединений $Ga^+[GaCl_4]^-$ и $Ga^+[Ga_2Cl_7]^-$, в которых галлий не двухвалентный, а одно- и трехвалентный. В водных растворах в зависимости от pH границы областей относительного преобладания ионов следующие [30, 40]: $Ga^{3+}/GaOH^{2+} - pH = 2,56$; $GaOH^{2+}/GaO^+ - pH = 3,2$; $GaO^+/GaO_2^- - pH = 7,62$; $GaO_2^-/HGaO_3^{2-} - pH = 10,27$; $HGaO_3^{2-}/GaO_3^{3-} - pH = 11,74$.

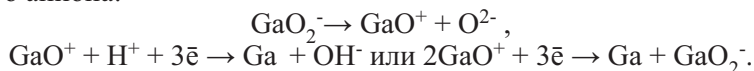
Электродные потенциалы выделения галлия и других металлов из кислот и щелочной сред относительно насыщенного каломельного элемента приведены в табл. 3.8, а из водного раствора E^0 составляет $0,97 \div 0,98$ В.

Перенапряжение водорода при выделении из слабокислых растворов не зависит от концентрации кислоты [30, 42-44]. Температурный коэффициент водородного перенапряжения при силе тока 10^{-3} А/см² меняется от 2,53 до 2,78 мВ/°С. В присутствии галлоидных солей перенапряжение водорода возрастает на 10-20 мВ.

Извлечение галлия электролизом из щелочных растворов может осуществляться несколькими вариантами [45]:

– разряд иона водорода и восстановление галлат-иона водородом:
 $GaO_2^- + 2H^+ + 3e^- \rightarrow Ga + 2OH^-$,

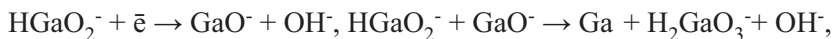
– в результате отдачи аноду одного атома кислорода с последующим восстановлением водородом или диссоциацией образовавшегося положительного аниона:



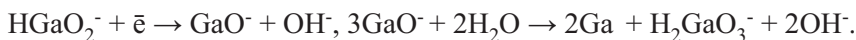
Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов в водном растворе

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
Кислые растворы			
$K = K^+ + \bar{e}$	-2,924	$Fe = Fe^{2+} + 2\bar{e}$	-0,440
$Ca = Ca^{2+} + 2\bar{e}$	-2,866	$Cr^{2+} = Cr^{3+} + \bar{e}$	-0,410
$Na = Na^+ + 1\bar{e}$	-2,714	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	-0,230
$Mg = Mg^{2+} + 2\bar{e}$	-2,380	$Mo = Mo^{2+} + 3\bar{e}$	-0,200
$Y = Y^{3+} + 3\bar{e}$	-2,370	$V^{2+} = V^{3+} + 1\bar{e}$	-0,200
$Be = Be^{2+} + 2\bar{e}$	-1,700	$Sn = Sn^{2+} + 2\bar{e}$	-0,136
$Al = Al^{3+} + 3\bar{e}$	-1,663	$Pb = Pb^{2+} + 2\bar{e}$	-0,126
$V = V^{2+} + 2\bar{e}$	-1,500	$Fe = Fe^{3+} + 3\bar{e}$	-0,036
$Mn = Mn^{2+} + 2\bar{e}$	-1,050	$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2\bar{e}$	+0,151
$Zn = Zn^{2+} + 2\bar{e}$	-0,763	$Cu = Cu^{2+} + 2\bar{e}$	+0,340
$Cr = Cr^{3+} + 3\bar{e}$	-0,710	$Cu = Cu^{1+} + 1\bar{e}$	+0,520
$Ga = Ga^{3+} + 3\bar{e}$	-0,529		
Щелочные растворы			
$2OH^- + Ca = Ca(OH)_2 + 2\bar{e}$	-3,020	$3OH^- + Sn = HSnO_2 + H_2O + 2\bar{e}$	-0,780
$2OH^- + Mg = Mg(OH)_2 + 2\bar{e}$	-2,670	$2OH^- + Pb = PbO + H_2O + 2\bar{e}$	-0,578
$4OH^- + Al = H_2AlO_3 + H_2O + 3\bar{e}$	-2,320	$OH^- + Fe(OH)_2 = Fe(OH)_3 + 1\bar{e}$	-0,560
$6OH^- + Si = SiO_2^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e}$	-1,730	$3OH^- + Bi = BiOOH + H_2O + 3\bar{e}$	-0,460
$2OH^- + Mn = Mn(OH)_2 + 2\bar{e}$	-1,470	$OH^- + Mn(OH)_2 = Mn(OH)_3 + 1\bar{e}$	-0,400
$3OH^- + Cr = Cr(OH)_3 + 3\bar{e}$	-1,300	$2OH^- + 2Cu = Cu_2O + H_2O + 2\bar{e}$	-0,360
$4OH^- + Ga = H_2GaO_3^- + H_2O + 3\bar{e}$	-1,220	$2OH^- + Cu = Cu(OH)_2 + 2\bar{e}$	-0,224
$4OH^- + Zn = ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e}$	-1,216	$5OH^- + Cr(OH)_3 = Cr(OH)_4 + 4H_2O + 3\bar{e}$	-0,120
$4OH^- + Cr = CrO_2^{2-} + 2H_2O + 3\bar{e}$	-1,200	$2OH^- + Hg = HgO_{(kr)} + H_2O + 2\bar{e}$	+0,098
$2OH^- + Fe = Fe(OH)_2 + 2\bar{e}$	-0,877	$2OH^- + 2Hg = Hg_2O + H_2O + 2\bar{e}$	+0,123

Бокрис и Энрио [46], анализируя процесс восстановления галлат-аниона в щелочном растворе, просчитали, что взаимодействие более вероятно по реакциям:



чем по варианту с накоплением одновалентного галлия:



Однако при высоких анодных перенапряжениях значение механизма восстановления по второму варианту возрастает, а концентрация ионов одновалентного галлия значительно увеличивается.

Термодинамические расчеты и экспериментальные результаты дают значение величины напряжения разложения в интервале 1,8-2,55 В [47]. Высокий потенциал выделения галлия из щелочных алюминатных растворов очень ограничивает возможность подбора соответствующего материала катода. Анализ поляризационных кривых показывает, что основным процессом на катоде даже при высоких концентрациях галлия и оптимальной плотности тока остается выделение водорода [48].

Перенапряжение водорода (η) в электролите состава Na_2O 145 и Al_2O_3 50 г/дм³, измеренное по компенсационной схеме с использованием вспомогательного электрода и насыщенного каломельного полуэлемента в интервале плотностей тока от 0,003 до 0,5 А/см² для шести различных материалов катода (в том числе твердого и жидкого галлия), удовлетворительно укладывается на прямые зависимости η от $\lg i$ по уравнению Тафеля $\eta = a + b \times \lg i$ со значениями констант a и b , представленными в табл. 3.9 [49].

Таблица 3.9

Постоянные уравнения Тафеля выделения водорода на некоторых твердых и жидких катодах в алюминатном растворе состава 145 г/дм³ Na_2O и 50 г/дм³ Al_2O_3

Материал катода	Температура, °С	a	b
Галлий (твердый)	25	1,19	0,14
Галлий (жидкий)	30	1,18	0,13
Галлий (жидкий)	75	1,15	0,16
Галлий (жидкий)	80	1,14	0,16
Ртуть (жидкая)	35	1,56	0,11
Свинец	25	1,36	0,25
Олово	25	1,29	0,25
Цинк	25	1,20	0,14
Сталь 1Х18Н9Т	25	0,70	0,13

Значения этих постоянных для галлия согласуются с данными других авторов [50]. Перенапряжение выделения водорода снижается в ряду: ртуть > свинец > олово > цинк > галлий, но на всех этих металлах оно значительно выше, чем на нержавеющей стали 1X18H9T. Для поликристаллической структуры металлического катода величина водородного перенапряжения представляет усредненное значение этих величин для различных граней выступающих кристаллов [51].

Разряд комплексного галлат-аниона за счет адсорбции на катоде маловероятен из-за очень низкой концентрации свободных ионов галлия ($\sim 1 \cdot 10^{-41}$ моль/дм³) [52-54]. Энергия активации, рассчитанная методом стационарных поляризационных кривых, реакций разряда галлат-аниона равна 57,3 кДж/моль, что подтверждает лимитирование процесса восстановления кинетическими ограничениями [55, 56]. Участие в разряде галлат-аниона также подтверждается поляризационными кривыми восстановления галлата натрия в присутствии фона индифферентного электролита. С увеличением концентрации катионов фона скорость реакции восстановления ионов галлия возрастает [57]. Согласно теории восстановления анионов это может быть объяснено уменьшением абсолютной величины ζ -потенциала [58]. Анион галлия восстанавливается при высоких отрицательных зарядах электрода, что приводит к экспоненциальной форме зависимости изменения скорости реакции от потенциала [54, 57]. Исследование кинетики катодного восстановления на фоне разных катионов (рис. 3.24а и 3.24б) показало значительное возрастание скорости разряда галлат-аниона в присутствии NH_4Cl в щелочном растворе со сдвигом потенциала электрода в положительную сторону на 200 мВ при переходе от K^+ к NH_4^+ , а при переходе от Na^+ к K^+ всего на 20 мВ. Это подтверждает участие катиона аммония в элементарном акте разряда галлат-аниона в качестве донора протонов. В отсутствие иона аммония в лимитирующей стадии реакции восстановления галлат-аниона донорами протонов являются молекулы воды.

Потенциал полуволны при $\text{pH} > 12$ не зависит от pH раствора (рис. 3.25 б, кривая 3) [57]. Скорость восстановления значительно возрастает также при более сильной поляризации молекул воды литием по сравнению с калием и натрием или с поливалентными ионами (La^{3+}) (рис. 3.25). В последнем случае донорами протонов могут быть не только молекулы растворителя, но и гидратированные катионы лантана $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$, а также аква- и гидроксид-комплексы [54, 57-59]. Введение в раствор тетрабутиламмония приводит к ингибированию реакции восстановления аниона галлия (рис. 3.25 в), что объясняется значительным уменьшением количества адсорбированных молекул воды за счет связывания с органическим катионом.

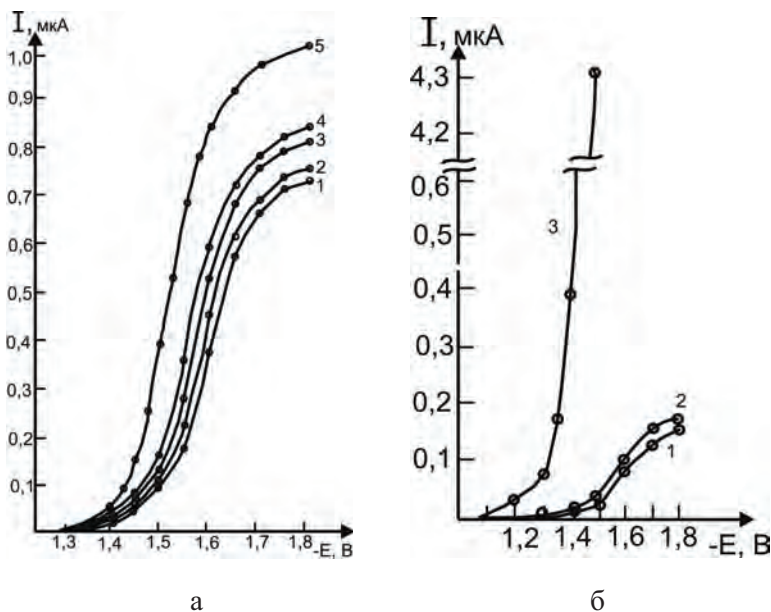


Рис. 3.24. Изменение потенциала электрода при восстановлении галлия в растворе $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaGa(OH)}_4$ в зависимости: (а) от концентрации KCl , моль/ дм^3 : 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$; 4 – 0,1; 5 – 1,0; (б) от состава солей, 0,01 М: 1 – NaCl ; 2 – KCl ; 3 – NH_4Cl

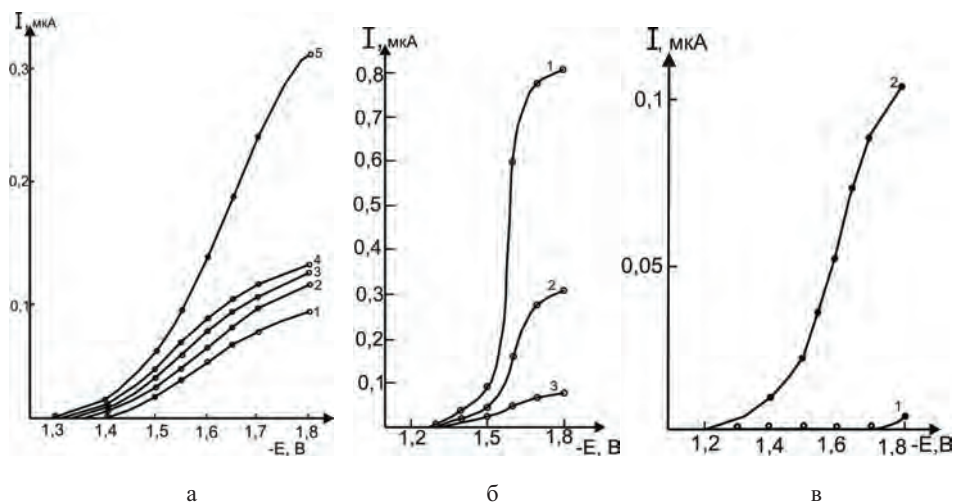


Рис. 3.25. Зависимости скорости восстановления галлат-аниона ($0,02 \text{ M NaGa(OH)}_4$): от фона: 1 – 0,1 М NaCl ; 2 – 0,1 М KCl ; 3 – 0,1 М LiCl ; 4 – 0,1 М CsCl ; 5 – $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M LaCl}$ (а); от pH (при введении $\text{HCl} + \text{NaCl}$): 1 – 10; 2 – 11; 3 – 12-13 (б); от состава катиона: 1 – $1 \cdot 10^{-3} \text{ M TBA}$ ($\text{pH}=12$); 2 – 0,1 М KCl (в)

3.3.2. Электролиз щелочных алюминатных растворов с ртутным катодом. Большие объемы циркулирующих в глиноземном производстве по технологии Байера алюминатных растворов с высоким содержанием галлия (100-300 г/м³) и большое перенапряжение водорода при электролизе на ртутном катоде позволяют осуществлять промышленный выпуск галлия с использованием электролиза на ртутном катоде или амальгаме натрия [60-63]. Однако производственные растворы представляют собой многокомпонентный электролит, содержащий целый ряд химических соединений, в том числе и органические, влияющие на электродные процессы (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Примерный состав производственного алюминатного раствора после декомпозиции – осаждения гидроксида алюминия с затравкой

Компонент	Содержание, г/дм ³	Компонент	Содержание, г/дм ³
Алюминий	30,0	Магний	0,0050
Натрий (общ.)	105,0	Галлий	0,1060
Натрий (кауст.)	90,0	Цинк	0,0020
Углерод (общ.)	1,85	Железо	0,0070
Углерод (шавел.)	0,54	Медь	0,0050
Хлор	4,20	Молибден	0,020
Сера	0,79	Германий	0,0008
Фтор	1,20	Марганец	0,0010
Ванадий	0,18	Титан	0,0008
Кремний	0,20	Хром	0,0001
Фосфор	0,11	Свинец	0,0001
Мышьяк	0,08	Олово	0,0002

Взаимная растворимость ртути и галлия. В процессе электролиза и перемешивания ртутного катода выделяющийся из алюминатного раствора галлий с поверхности проникает в объем. Имеющиеся сведения о взаимной растворимости достаточно противоречивы. В справочнике М. Хансена [64] указано, что оба металла либо взаимно нерастворимы, либо растворимы очень незначительно. В работе основоположника ртутного метода извлечения галлия П. Бретека отмечено, что ртуть не растворяет в себе галлия и не образует с ним амальгамы. Сообщалось также, что растворимость Ga в Hg не зависит от температуры [65]. Электролитическим выделением галлия из сернокислых растворов на химически чистую ртуть, служащую катодом, достигается пересыщение ртути галлием и галлия ртутью в работе [67]. Осаждение галлия из концентрированных растворов H₂SO₄ идет с удовлетворительным выходом при высоких плотностях катодного тока (табл. 3.11). Выделение галлия из раствора проводили до образования большой капли галлиевого слоя на поверхности ртути. Поверхность раздела фаз хорошо заметна до полного закрытия галлиевым слоем ртути. Деление фаз можно

проводить благодаря большому различию удельных весов ртути (13,6), галлия (5,9) и железа (7,8 г/см³). Стальной шарик всплывает в ртутном слое и тонет в галлиевом слое. Охлаждение ртутного слоя, насыщенного галлием при более высокой температуре, сразу же приводит к появлению на поверхности ртути одной или нескольких капель галлиевого слоя. Особенно ярко это проявляется при охлаждении до комнатной температуры амальгамы, насыщенной галлием, при температуре выше 50 °С.

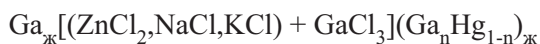
Таблица 3.11

Осаждение галлия на ртутном катоде из сернокислых растворов

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/дм ³	Плотность тока, мА/см ²	Концентрация Ga, г/дм ³	Осаждено Ga, мг/час	Выход галлия по току, %
5,0	15	37	0,25	0,12
5,0	30	35	4,2	1,20
5,0	45	35	18,0	2,80
5,0	60	47	44,0	5,10
5,0	120	45	106,2	6,07
5,0	180	49	176,0	6,80
5,0	300	50	349	8,02
3,5	180	32	276	7,70

В диапазоне практически важных для электролиза водных растворов температур 10-95 °С взаимная растворимость галлия в ртути и ртути в галлии изменяется с 2,4 до 6,1 и с 1,3 до 3,8 ат.%, соответственно (рис. 3.26) [66]. В работе Б. Предела [67] эти результаты взаимной растворимости были подтверждены.

Методом ЭДС для концентрационных цепей типа –



при температурах 483-523 К изучены термодинамические свойства системы Ga-Hg [68] (рис. 3.27).

Величина интегрального изобарного потенциала системы положительна при всех составах системы, что характерно для систем с расслоением. Увеличение растворимости галлия в ртути с повышением температуры сопровождается уменьшением величины изобарного потенциала. Энтальпии смешения в системе положительны. Парциальные и интегральные молярные энтропии смешения компонентов в системе значительно отличаются от идеальных (см. рис. 3.27) и не подчиняются закономерностям регулярных или субрегулярных растворов. Повышение содержания компонентов в растворе и плотности раствора смещает максимум извлечения галлия на ртутный катод к более высоким значениям температуры – до 50 °С для маточного и до 60 °С для упаренного среднещелочного алюминатного раствора. Кинетика установления равновесия в системе ртуть – галлий для температур 80 и 30,5 °С представлена в табл. 3.12.

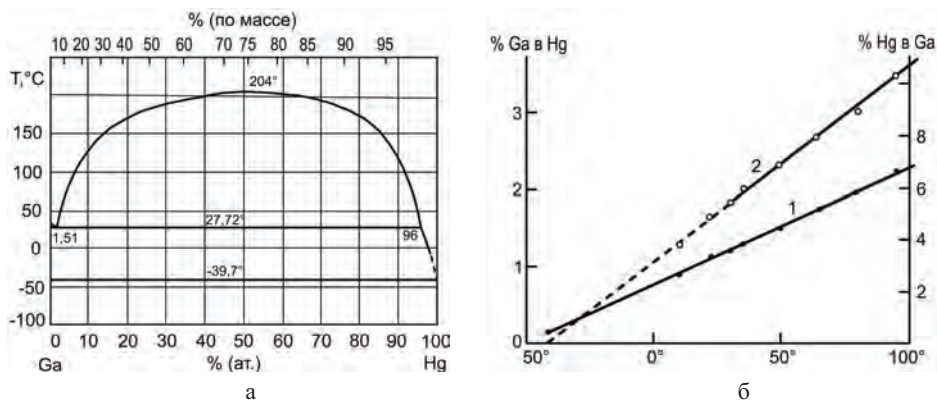


Рис. 3.26. Диаграмма состояния системы галлий – ртуть (а); взаимная растворимость в системе Ga-Hg, масс.% (б) (1 – галлия в ртути и 2 – ртути в галлии)

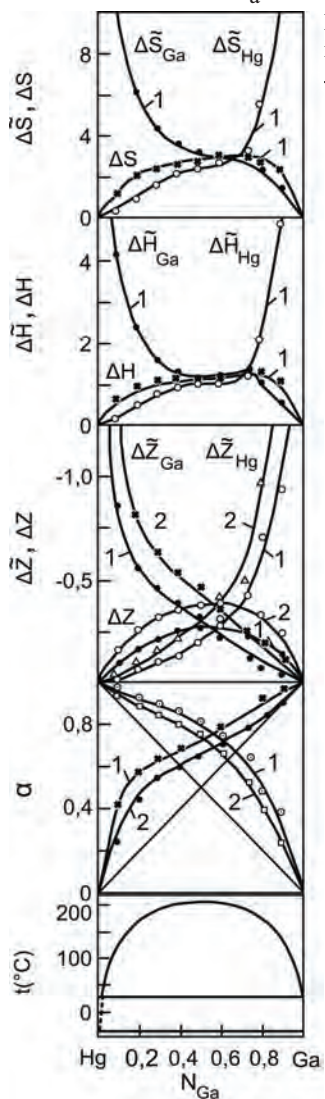


Рис. 3.27. Термодинамические характеристики системы Ga-Hg при температурах: 1 – 483 К; 2 – 523 К; $\Delta \bar{S}$ и ΔS – парциальная и интегральная молярная энтропия растворения (кал/г-атом×град.); $\Delta \bar{H}$ и ΔH – парциальная и интегральная молярные энтальпии смешения Ga и Hg; $\Delta \bar{G}$ и ΔG – парциальная и интегральная полярные изобарные потенциалы (энергии Гиббса) ккал/г-атом; a – активность галлия и ртути, t – температура (°C); N_{Ga} – атомная доля галлия

В условиях электролиза алюминатных растворов железо, никель, хром, марганец, кремний и некоторые другие металлы почти не растворяются в ртути и переходят в шлам. Из содержащихся в алюминатных растворах при комнатной температуре в ртути растворяются следующие металлы, масс. %: галлий – 1,1; натрий – 0,65; магний – 0,3; кальций – 0,3; алюминий – 0,003; медь – 0,002; цинк – 2,1; олово – 1,2; свинец – 1,3. Ограниченную растворимость ртути и галлия объясняют ассоциацией атомов галлия и большим различием значений их внутренних давлений [69-71].

Таблица 3.12

Установление равновесия в системе ртуть – галлий

Т, °С	Слой	Содержание второго компонента (%) при продолжительности электролиза							
		3-5 мин.	1 час	5 час.	1 сутки	3 суток	8 суток	15 суток	30 суток
30,5	Hg	1,35	1,25	1,2	1,2	1,21	1,2	1,21	1,2
30,5	Ga	5,8	5,38	-	5,46	5,45	5,45	5,45	5,45
80,0	Hg	2,3	2,17	1,91	1,89	1,9	1,89	1,9	1,9
80,0	Ga	9,4	9,13	9,1	9,1	-	9,0	9,0	9,0

Примечание. Ртутный катод при электролизе образует амальгаму со следующими элементами: Fe, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Sn, Pb, Bi, Cd, Mo, Ag, Pt, In, Tl, Ga, Ge, Si, Pd, Ir, Rh, Re [56].

3.3.3. Влияние различных факторов на осаждение галлия на ртутном катоде. Для выявления влияния отдельных примесей исследования проводили на производственном алюминатном (табл. 3.10) и синтетических растворах в ячейке из органического стекла с никелевым анодом. Раствор электролита и ртуть перемешивали Т-образной мешалкой.

Катодная плотность тока. Зависимость скорости катодного электроосаждения галлия из производственного раствора от катодной плотности тока (D_k , mA/cm^2) изучали при анодной плотности тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости перемешивания 120 об./мин . Полученные значения потенциала ртутного катода при осаждении галлия от плотности тока демонстрируют медленное установление потенциала при низких плотностях тока (рис. 3.28). Осаждение галлия на ртутном катоде при различных плотностях тока и эффективность использования тока приведены (рис. 3.28в). При снижении плотности тока до $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и ниже выход галлия по току остается сравнительно высоким, поскольку выделение водорода снижается. Однако и производительность электролизной ячейки при этом значительно снижается, а процесс осаждения галлия протекает неустойчиво.

Изучение различных производственных растворов свидетельствует о существенном влиянии состава растворов на электроосаждение галлия. При этом оптимальная катодная плотность для всех растворов составляет $3-4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, а потенциал катода – $1,8-1,9 \text{ В}$. Повышение плотности тока выше $5-6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ не увеличивает осаждение галлия, но приводит к значительному повышению выделения водорода и натрия на катоде.

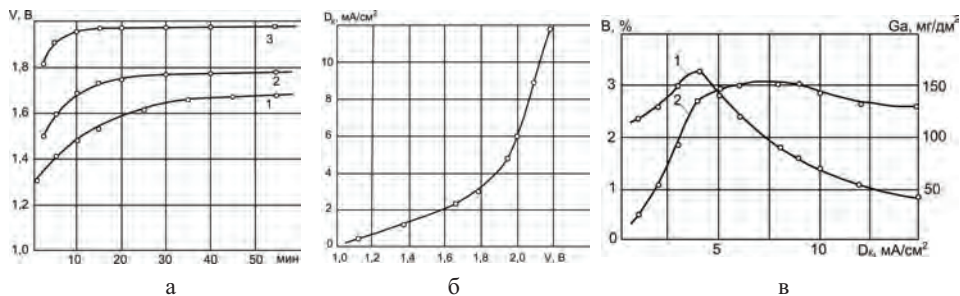


Рис. 3.28. Показатели электролитического осаждения галлия из производственного раствора: зависимость потенциала ртутного катода (V, вольт) от времени при катодной плотности тока, mA/cm²: 1 – 2,4; 2 – 3,0; 3 – 4,8 (а); изменение плотности тока (D_к) при установившемся значении потенциала (б); осаждение (1) и выход Ga по току (2) в зависимости от катодной плотности тока D_к за 12 час: B, % – эффективность осаждения Ga по току; Ga, мг/дм² – количество металла (в).

Анодная плотность тока. Потенциал анода при изменении анодной плотности тока меняется значительно меньше по сравнению с потенциалом катода (рис. 3.29). Оптимальными значениями анодной плотности являются 20-30 mA/cm².

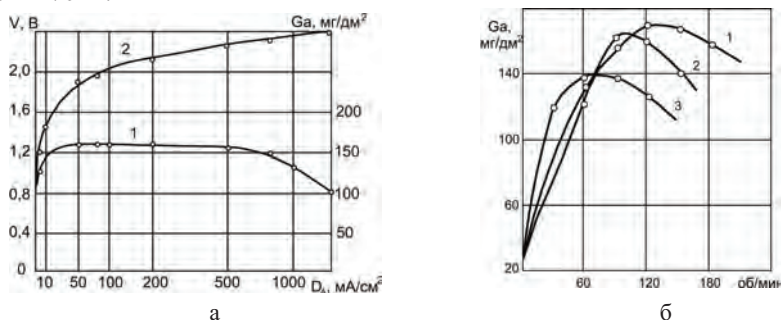


Рис. 3.29. Осаждение галлия (1) и изменение потенциала анода V (2) в зависимости от анодной плотности тока D_А (а); от скорости перемешивания амальгамы (б) Т-образной мешалкой с длиной гребня: 1 – 100 мм, 2 – 200 мм, 3 – 400 мм при соответствующем обновлении поверхности ртутного катода на 81 %, 81 % и 43 %

Общее напряжение на электролитической ячейке в начале процесса электролиза целесообразно установить в пределах 3,8-4,0 В. Затем оно может быть снижено до 2,8-3,0 В. Потенциал катода при этом не должен быть ниже 1,8 В. Снижение напряжения может быть достигнуто увеличением поверхности анода и уменьшением расстояния между электродами. Анод необходимо диафрагмировать устойчивой к щелочам тканью. Диафрагмирование, наряду с отделением анолита, позволяет предупредить окисление ртути при попадании ее капель на анод.

Перемешивание ртути. Осаждение галлия на ртутный катод в зависимости от скорости перемешивания амальгамы (толщина слоя 7 мм, мешалка снимает 1/3 толщины) и температуры электролита разного состава представлено на рис. 3.30. Для большего диаметра гребня мешалки тре-

буются меньшие скорости вращения. Интенсивное перемешивание ртути приводит к деполяризации ртутного катода и снижает содержание галлия и других элементов в поверхностном слое. Выделение галлия при электролизе в зависимости от длины перемешивающей части (гребня) мешалки приведено (рис. 3.29б). Перемешивание ртути было достаточно энергичным, но не настолько, чтобы вызвать дробление ртути на отдельные капли. Превышение оптимальной скорости вращения мешалок приводит к увеличению растворения галлия из амальгамы. При больших поверхностях катода наилучшие результаты получены при использовании нескольких мешалок (рис. 3.30а). В этом случае достигается обновление большей части поверхности катода и создается режим перемешивания, близкий к турбулентному.

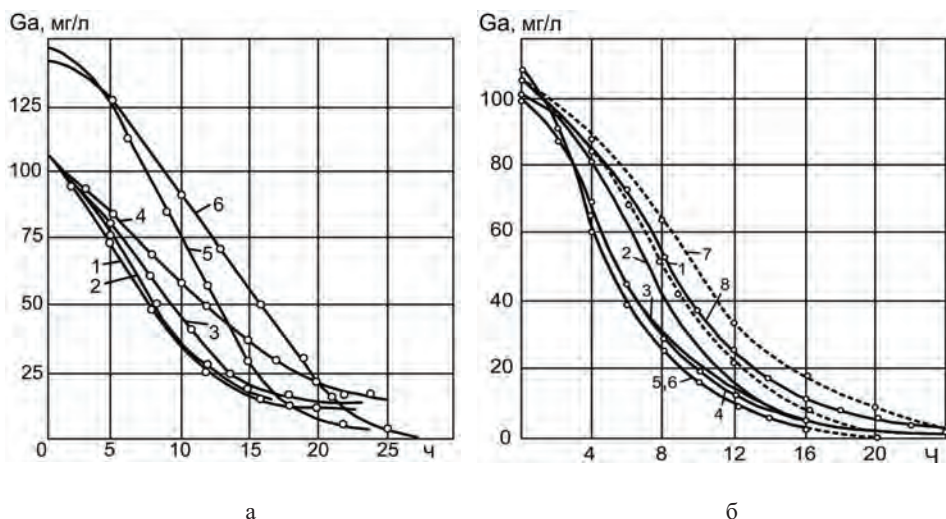


Рис. 3.30. Изменение концентрации галлия от параметров перемешивания ртутного катода (а): ванна с 4-мя (1) и 1 мешалкой (2), цилиндрическая ванна с 1 мешалкой со скоростью вращения 120 (3 и 5) и 60 (4 и 6) об./мин.; в опытах 5 и 6 электролит упарен до $\text{Na}_2\text{O} = 200 \text{ г/дм}^3$; (б) осаждение галлия на ртутный катод из раствора $120 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$, содержащего, г/дм^3 : 1 – $30 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 2 – $20 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 3 – $14 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 4 – $14 \text{ Al}_2\text{O}_3$ и $1,2 \text{ SiO}_2$, 5 – $3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ и $2,2 \text{ SiO}_2$, 6 – $3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 7 и 8 – $1,06$ и $2,12 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$

Влияние температуры. Электролиз натрий-алюминатных растворов при низких температурах сопровождается более интенсивным осаждением натрия, чем при повышенных температурах. При этом низкие температуры электролиза из-за значительной вязкости концентрированных растворов ухудшают диффузию галлия к катоду. Увеличение температуры приводит к повышенному выделению водорода и усилению воздействия щелочного раствора на выделяющийся металл. Результаты опытов (рис. 3.31) свидетельствуют, что наилучшее осаждение галлия на ртутном катоде достигается при температуре $45\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Для более концентрированных растворов оптимальная температура электролиза выше и, например, при концентрации $300\text{--}350 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ составляет $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

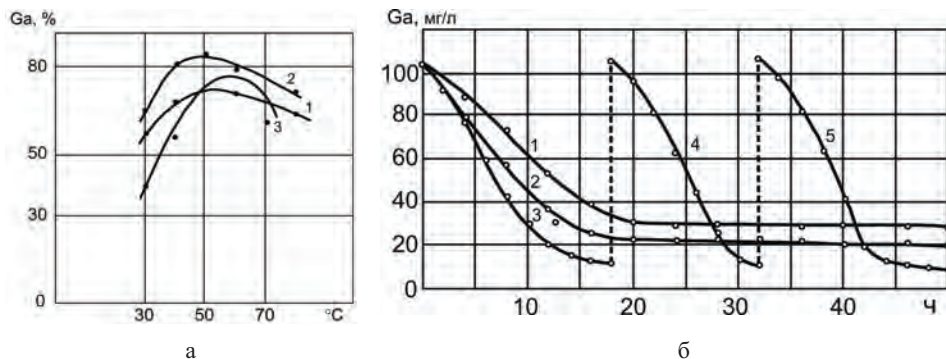


Рис. 3.31. Влияние температуры на выход галлия (Ga, %) из раствора $150 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ на ртутный катод в течение, час.: 1 – 12; 2 – 16; 3 – 16 (в 3 – раствор упарен до $200 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$) (а); извлечение галлия при непрерывной и периодической подаче раствора в электролизер (б): 1 – непрерывная подача раствора $18 \text{ дм}^3/\text{сутки}$; 2 – $12 \text{ дм}^3/\text{сутки}$; 3–5 – периодическая работа ванны, в 3 – чистая ртуть, 4 и 5 – использована амальгама от предшествующей операции

Электролиз с непрерывной подачей раствора. Непрерывная подача раствора в электролизер более удобна при масштабном производстве. На основе анализа результатов (рис. 3.31) было показано, что при установленных ранее оптимальных условиях с периодическим заполнением ванны длительность электролиза составляет 12-13 часов. Для непрерывной подачи раствора оптимальным расходом являлась подача двух рабочих объемов ванны в сутки. Выход галлия по току составляет $3,0 \pm 0,5 \%$ при расходе электроэнергии 100-150 ватт-час на 1 г галлия.

3.3.4. Поведение примесей

Пентоксид ванадия при исходном содержании в боксите 0,02-0,06 масс.% [1,72-73] растворяется в щелочных растворах в условиях автоклавной обработки и образует ванадат натрия. Изотерма растворимости $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ванадата натрия в натрий-алюминатных и натрий-галлатных растворах приведена на рис. 3.20 [33]. Равновесная концентрация ванадия в алюминатных растворах практически не отличается от соответствующих щелочных растворов. В галлатных растворах наблюдаются существенные отклонения, менее выраженные при высоком содержании свободной щелочи.

В растворах после декомпозиции концентрация ванадия находится в интервале $180\text{-}260 \text{ мг/дм}^3 \text{ V}_2\text{O}_5$. Ванадий является вредной примесью, поскольку при повышенных концентрациях загрязняет гидроксид алюминия, соосаждаясь с ним при декомпозиции. В процессе электролиза с ртутным катодом, а также при других методах электролитической обработки производственных растворов (цементации амальгамой натрия, галламой алюминия и др.) соединения пятивалентного ванадия восстанавливаются до низших степеней валентности и выпадают в осадок. Выделение ванадия при электролизе производственных растворов происходит в основном в первые часы процесса и превышает 90 % его исходного содержания (рис. 3.32).

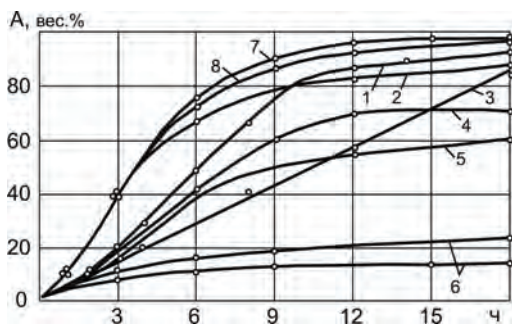


Рис. 3.32. Извлечение компонентов растворов глиноземного производства при выделении галлия электролизом на ртутном катоде от их содержания, мг/дм³:
 1 – 100 Ga, 2 – 10 Fe,
 3 – 5 Zn, 4 – 20 Mo,
 5 и 6 – 0,5 и 100 Si,
 7 и 8 – 260 и 185 V

Потенциал ртутного катода при выделении ванадия показывает снижение перенапряжения выделения водорода. Введение даже небольших концентраций ванадия в синтетический алюминатный раствор приводит к существенному снижению выхода галлия по току. Например, для синтетического раствора 140 Na₂O, 57 Al₂O₃ и 0,106 Ga (г/дм³) выход по току составил 13,7 %, а добавка в этот электролит 0,05 г/дм³ V₂O₅ снизила выход до 3,75 %. Свежеполученный ванадиевый осадок состоит примерно на 2/3 из гидратированного оксида V₂O₃ и 1/3 части VO₂. Ванадиевый осадок из производственных растворов (преимущественно в виде гидратированного V₂O₃) содержит значительное количество органических веществ, а также ряд микроэлементов. Состав воздушно-сухого осадка приведен в табл. 3.13. Электрохимическое удаление ванадия является более полным его извлечением по сравнению с кристаллизацией из охлажденных алюминатных растворов.

Таблица 3.13

Состав воздушно-сухого осадка ванадиевого концентрата из растворов УАЗ

Компонент	Содержание, масс.%	Компонент	Содержание, масс.%
V ₂ O ₅	30,80	Ca	0,100
Al ₂ O ₃	6,90	Be	0,010
MoO ₃	6,30	Pb	0,010
Na ₂ O	7,80	Mg	0,030
Fe ₂ O ₃	0,10	Ti	0,030
CuO	0,15	Co	0,005
SiO ₂	0,45	Ni	0,030
п.п.п.	46,40	Cr	0,080

Содержание оксида ванадия в прокаленном продукте более 50 % при значительном количестве оксидов алюминия, молибдена, натрия и кремния.

При электролизе на галламе алюминия при 50 °С в присутствии ванадат-ионов галлий не восстанавливается вследствие образования пассивирующей пленки гидроокиси ванадия на поверхности галламы, затрудняя диффузию ионов галлия к поверхности электрода [74]. При повышении температуры до 70 °С на электроде восстанавливается более 70 % ванадия.

Молибден содержится в оборотных щелоках глиноземных заводов в виде молибдата натрия и в использованных для исследований растворах составлял 20-50 мг/дм³. При электролизе соединения молибдена восстанавливаются до соединений низших степеней окисления, которые аналогично соединениям ванадия нерастворимы в щелочных растворах. Соединения молибдена выделяются из электролита совместно с ванадиевым концентратом, и к концу электролиза содержание его в растворе снижается на 70-80 % (рис. 3.32).

Цинк в щелочных растворах находится в форме цинката натрия. Содержание его в производственных растворах обычно 3-5 мг/дм³. В процессе электролиза с ртутным катодом цинк практически полностью выделяется из раствора совместно с галлием (рис. 3.32).

Железо содержится в алюминатных растворах преимущественно в виде коллоидных частиц гидроксида с концентрацией 5-10 мг/дм³. При электролизе раствор в значительной степени очищается от железа, которое коагулируется с ванадиевым осадком и амальгамой (рис. 3.32).

Марганец, медь, свинец, олово, висмут, хром, никель и титан также показывают при химическом анализе отработанного электролита существенное снижение концентраций.

Кремний в виде алюмосиликатов натрия содержится в растворах после декомпозиции примерно в количестве 0,1 г/дм³, а в растворах после электролиза его концентрация снижается на 10-20 % от исходной (рис. 3.32). Распределяется кремний между ванадиевым осадком и амальгамой. Введение кремневой кислоты в синтетический алюминатный раствор в количествах 0,2-0,4 г/дм³ заметно не сказывается на электроосаждении галлия. Однако более значительные количества кремнекислоты в электролите могут повлечь некоторое увеличение напряжения на ванне ввиду появления на поверхности катода трудноудаляемой пленки.

Алюминий в виде алюмината натрия в щелочном растворе заметно снижает извлечение галлия. Для снижения содержания глинозема в электролите и увеличения отношения Ga₂O₃/Al₂O₃ рекомендуется проводить предварительную обработку раствора известковым молоком [30, 33]. Выделение галлия из обработанных растворов происходит лучше только при значительных расходах извести – не менее 50 г/дм³ (табл. 3.14).

Таблица 3.14

Электрохимическое осаждение галлия из производственных алюминатных растворов после обработки известью

Взято CaO, г/дм ³	Исходный раствор, г/дм ³			Содержание галлия после электролиза, мг/дм ³				
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	4 ч.	8 ч.	12 ч.	16 ч.	20 ч.
0	138	56	0,102	86	56	25	11	6
20	132	49	0,105	82	52	20	7	4
50	135	27	0,102	72	43	13	3	1
80	140	10	0,102	65	35	8	1	1
0	215	90	0,160	149	115	78	50	32
20	217	86	0,145	132	93	56	25	9

Щавелевокислый натрий – один из основных компонентов органических веществ в растворах глиноземного производства с содержанием около $2,0 \text{ г/дм}^3$. Электролитическое осаждение галлия из синтетических натрий-алюминатных растворов в присутствии различных количеств оксалат-ионов привело к небольшому снижению выхода галлия на ртутный катод.

После отделения в отработанных электролитах в лабораторных условиях обнаруживается следовое количество ртути $0,01-0,03 \text{ мг/дм}^3$. Значительное снижение концентраций ванадия и других примесей, в также изменение состава и свойств электролита по органическим веществам приводит к улучшению свойства производственных щелочных растворов, что способствует после их возврата в глиноземное производство получению более качественного глинозема, оптимизации режимов работы выпарных батарей.

Литература к главе 3

1. *Сабирзянов Н.А., Яценко С.П.* Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. – 386 с.
2. *Аграновский А.А., Ключанов Л.А., Насыров Г.З.* Алуниты – комплексное сырье алюминиевой промышленности. (Проблемы цветной металлургии). М.: Металлургия. 1989. – 144 с.
3. *Breteque P.* Gallium. Proprietes principales. Bibliographie. Marseille. AIAG. 1962, p. I-XXXV.
4. *Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н., Дружинина Е.П.* Свойства галлия в водных растворах и сплавах. Труды Института химии УФАН СССР. Вып 12. Свердловск: УФАН СССР, 1966. – 137 с.
5. *Кузнецов С.И.* Производство глинозема (Вопросы физической химии). Свердловск: Металлургиздат. 1956. – 95 с.
6. *Яценко С.П., Дружинина Е.П.* // Цветные металлы, 1963, № 7, с. 61-63.
7. *Руцков А.П.* // Журн. физич. химии. 1961, № 35, с. 3-8.
8. Получение галлия из алюминатных растворов. Шалавина Е.Л., Романов Г.А., Евсеев Ю.Н. и др. / Ред. Л. П. Ни. Алма-Ата: Наука, 1990. – 204 с. (с.7-21).
9. *Говоркян С.В., Гурович Н.А.* // Известия АН Арм. ССР. Серия хим. наук. 1957. Т. X. № 6. С. 387-393.
10. *Иванов-Эмин Б.Н., Нисельсон Л.А., Гвоздева Н.И.* // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7. Вып. 5. С. 1150-1158.
11. *Fricke R., Blencke W.* // Z. anorg. allg. Chem. 1925. Vol. 143. P. 183-188.
12. Химия редких элементов. (Сборник статей) / Акад. наук СССР. Ин-т общей и неорганич. химии им. Н.С. Курнакова; ред. коллегия: И.В. Тананаев (отв. ред.) и др. Вып. 2. М.: Изд-во Акад. наук УССР, 1955. – 164 с. (Тананаев И.В., Баусова Н.В. С. 12-20).
13. *Иванов-Эмин Б.Н., Рабовик Я.И.* // Ж. общ. Химии. 1944, т. 14, с.781-784.
14. *Иванов-Эмин Б.Н., Рабовик Я. И.* // Ж. общ. Химии. 1947, т. 17, с.1061-1064.
15. *Иванов-Эмин Б.Н., Нисельсон Л.А.* // Ж. неорганич. химии, 1959, т. 4, с. 1386-1390.
16. *Fricke R., Meyring K.* // Z. anorg. allg. Chem. 1928, Vol.176. P. 325-328.
17. *Яценко С.П.* / Труды Ин-та химии УФАН СССР. Свердловск, 1970, вып. 20, с.153-156.
18. *Иванов-Эмин Б.Н., Нисельсон Л.А., Ларионова Л.Е.* // Ж. неорганич. химии, 1962, т. 7, вып. 3, с. 522-526.

19. *Пермякова Т.В., Лилеев И.С.* // Ж. неорганической химии, 1960, т. 5, вып. 8, с. 1999-2003.
20. *Jander G., Plussal H.* // Z. Anorgan. Chem. 1957, 67, s. 291-296.
21. *Яценко С.П., Деменев Н.В.* // Журн. неорганической химии. 1959, т. 4, вып. 6, с. 1437-1442.
22. *Шалавина Г.Л., Романов Г.А., Евсеев Ю.Н. и др.* Получение галлия из алюминатных растворов. Алма-Ата: Наука, 1990. – 204 с.
23. Теория и практика получения галлия и ванадия. Алма-Ата : Наука КазССР, 1972. – 92 с. Зазубин А.И., Романов Г.А., Никольская М.Н. С. 12-19.
24. *Пасечник Л.А., Яценко С.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12, с. 239-241.
25. *Хаяк В.Г., Яценко С.П., Диев В.Н. и др.* // Цветная металлургия. 1985, № 7, с. 35-36.
26. *Уразов Г.Г., Лапиц Б.М., Ловчиков В.С.* // Цветные металлы, 1956, № 7, с. 37-42.
27. *Хаяк В.Г.* Поведение цинка и галлия при электрохимическом извлечении галлия из сложных производственных растворов. // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР. – 21 с.
28. *Сажин В.С.* Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М.: Металлургия. 1988. – 213 с.
29. *Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Металлургия. 1985. – 287 с.
30. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. М.: Металлургия. 1973. – 392 с.
31. Отчет по теме «Поведение и извлечение галлия в процессе получения алюминия на Урале» / Яценко С.П., Деменев Н.В., Коновалов И.В., Ливер В.В., Насыров Г.З. Свердловск – Каменск-Уральский. Институт химии УФАН – Богословский алюминиевый завод. 1958. – 220 с.
32. *Хасиева С.А.* // Азерб. хим. журнал. 1964, № 5, с. 109-112.
33. *Яценко А.П., Яценко С.П.* // Журн. приклад. химии. 1966. Т. 39, № 1, с. 76-82.
34. *Макаров С.С., Рена А.Г.* // Бюл. АН СССР, ОХН, 1940, с. 349-354.
35. *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат. 1960. – 1016 с.
36. *Swift S.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1924, v. 46, p. 2977-2980.
37. *Яценко С.П.* // Тр. Ин-та химии УФАН СССР. 1963. Вып. 7, с. 157-166.
38. *Иванов-Эмин Б.Н., Рабовик Я.И.* // Журн. общей химии, 1947. Т. 17, № 7, с. 1061-1063.
39. *Ваграмян, А.Т., Соловьева З.А.* Методы исследования электроосаждения металлов. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. – 448 с.
40. *Bénézech P., Diakonov I., Pokrovski G., Dandurand J.L., Schott J.* Gallium Solubility and Aqueous Speciation in Hydrothermal Solutions (60–250 °C): Experimental Study and Comparison with Aluminum // Mineralogical Magazine 1994. vol. 58A, issue 1, pp. 71-72.
41. *Чиркст Д.Э., Черемисина Е.А., Черемисина О.В., Пономарева М.А.* Сорбция галлия из щелочных растворов на анионитах. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 2. С. 14-22.
42. *Карапетьянци М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. – 583 с.
43. *Глестон С.* Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. – 768 с.
44. Справочник химика: В 6 т. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электрохимические процессы. Л.; М.: Госхимиздат. [Ленингр. отд-ние], 1962-1964. – 1005 с.
45. *Landi M.F.* // Alluminio. 1959, 28, № 5, p. 219-224. (РЖ хим. 1960, № 7, с. 345).
46. *Bockris J.O'M., Enryu M.* // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109, p. 48-54.

47. *Фомин Н.А., Любимова Н.А.* // Научн. тр. Гиредмета. 1966. Т. 19. С. 50-56.
48. *Еремин Н.И.* // Известия ВУЗ. Цветная металлургия. 1961. №4. С. 97-100.
49. *Яценко С.П.* Исследования в области химии и термодинамики соединений галлия в водных растворах и сплавах / Дисс. ... д-ра химич. наук. Ин-т общей и неорганической химии АН УССР. Киев, 1969. – 358 с.
50. *Шамов В.Н., Журин А.И.* // Известия ВУЗ. Цв. металлургия. 1965. № 2. С. 72-75.
51. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. под ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. – 856 с.
52. *Гейровский, Я.* Полярнографический метод, теория и практическое применение. Л.: ОНТИ. Химтеорет, 1937. – 28 с.
53. *Флорианович Г.М., Фрумкин А.Н.* О механизме электровосстановления анионов на ртутном катоде // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29, № 10. С. 1827-1846.
54. *Романов Г.А.* Разработка теоретических основ и технологии извлечения галлия из алюминатных растворов / Дисс. ... д-ра технич. наук. Алма-Ата: ИМиО АН Каз. ССР, 1989. – 360 с.
55. *Козин Л.Ф., Самурзина Р.Г., Попова Т.В.* // Изв. АН КазССР. Серия хим. наук. 1979. № 4. С. 20-25.
56. *Козин Л.Ф.* Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1964. – 360 с.
57. *Федорович Н.В.* // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: 1979. С. 5-56.
58. *Фрумкин А.Н., Жданов С.И.* // Докл. АН СССР. 1954. Т.6. №4. С. 793-796.
59. *Зыков В.И.* // Ж. физич. химии. 1959. Т. 33. № 10. С. 2156-2163.
60. *Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Беспалов Е.Н., Прокопов И.В. и др.* Способ получения галлия. Авт. св-во № 329792. Оpubл. 05.12.77.
61. *Иванова Р.В., Новиков Н.А., Любимова Н.А.* Способ получения галлия из растворов электролизом. Авт. св-во № 378112. Оpubл. 15.05.78.
62. *Breteque P.* // *Chimie et Industrie*, 1967, V. 97, № 7, p. 995-1007.
63. *Breteque P.* Verfahren zur Gewinnung von Gallium. Patent FRG 2245919. 1973.
64. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. П.К. Новика и др. М.: Металлургиздат, 1962. В 2-х т. Т. 1. – 608 с. Т. 2. – 1488 с.
65. *Spicer W.M., Bartholomay H.W.* The Mutual Solubility of Mercury and Gallium // *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 868-869.
66. *Яценко С.П., Дружинина Е.П.* // Ж. неорганической химии. 1961. Т. 6. С. 1618-1622; 1902-1904.
67. *Predel B.* // *Z. Phys. Chem.* 1960. V. 24. S. 206-207.
68. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Издат. АН СССР, Имет им. А.А. Байкова, 1961. 400 с.
69. *Яценко С.П., Дружинина Е.П., Данилин В.Н.* // Ж. прикладной химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 605-609.
70. *Gilfillan E.S. Jr., Bent H.E.* The Activity of Sodium and Potassium Dissolved in Gallium // *J. Am. Chem. Soc.* 1934, v. 56. P. 1661-1663.
71. *Hildebrand J.H.* The solubility of nonelectrolytes. Ed.2. New-York, Reinhold. 1936, 203 p.
72. *Деменев Н.В., Яценко С.П., Петунина Н.И.* // Сб. трудов АН КазССР. Вып. 17. Редкие металлы. Алма-Ата, 1958. С. 44-50.
73. *Иванов А.И., Кожеевников Г.Н., Ситдиков Ф.Г., Иванова Л.П.* Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 180 с.
74. *Гасанов З.Г.* Влияние ванадия на извлечение галлия из алюминатных растворов на галламном электроде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 56-58.

4.0. Промышленные технологии получения галлия на глиноземных заводах

4.1. Испытания ртутного метода на Уральском алюминиевом заводе

Метод электролитического выделения галлия с использованием ртутного катода в опытно-заводском масштабе испытывался только на Уральском алюминиевом заводе в Свердловской области [1-4]. Схема опытной установки и фотография электролизера с площадью поверхности 2 м^2 и массой ртути 300 кг изображены на рис. 4.1.

Для перемешивания ртутного катода использовались 10 мешалок Т-образного вида. Ванна рабочим объемом 350 дм^3 была реализована в варианте закрытого типа с отсосом выделяющихся газов и паров и возможностью регулировки межэлектродного расстояния. Аноды представляли собой трубы диаметром 38 мм, изготовленные из нержавеющей стали 1Х18Н10Т. Температура электролита регулировалась в пределах $40\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Установка имела необходимые емкости и аппараты для фильтрования ртути, растворов и разложения амальгамы. В табл. 4.1 приведена выписка из операционной карты одного из испытаний. Всего за 12 операций было переработано около 50 м^3 раствора при общей продолжительности электролиза 2000 часов. В непрерывной операции за 88 часов электролиза при переработке 1192 дм^3 раствора было извлечено $161,0 \text{ г}$ галлия. Подача большого тока с начала электролиза в этой и других операциях приводила к более быстрому достижению потенциала катода в $-1,8 \pm 0,1 \text{ В}$ и выделению галлия на катоде.

Таблица 4.1

Выписки из операционных карт работы электролизера с ртутным катодом на УАЗ [2,3]

Время, час	Сила тока, А	Напряжение, В	Потенциал катода, В	T, $^\circ\text{C}$	Объем раствора, дм^3	Содержание Ga, г/м^3	Извлечение Ga, г
0	85	2,5	-1,45	65	-	165	-
2	85	3,4	-1,63	62	-	165	-
6	82	3,5	-1,74	51	-	165	-
10	84	3,4	-1,77	49	81	150	1,2
52	103	3,7	-1,81	52	742	91	54,9
88*	95	3,6	-1,79	45	1192	30	161

* – отдельная операция электролиза.

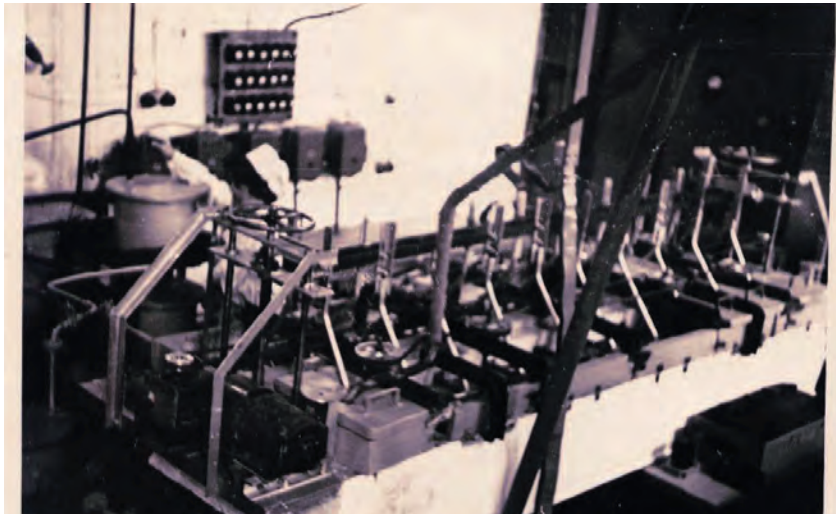
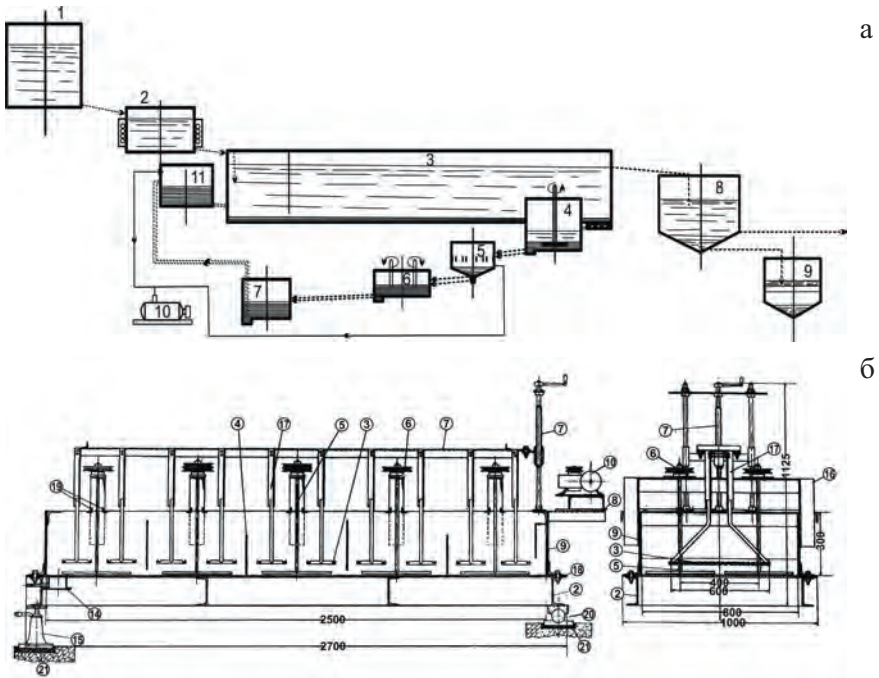


Рис. 4.1. Аппаратурная схема установки (а) и электролизер (б, в) для извлечения галлия:
 а) 1 – питающий бак; 2 – бак подготовки раствора; 3 – электролизер; 4 – разлагатель ртути;
 5 – вакуум-фильтр; 6 – очиститель ртути; 7 – питающий бак; 8 – сгуститель; 9 – фильтр;
 10 – вакуум-насос; 11 – промежуточный бак;
 б) 1 – анодная рама; 2 – швеллерная рама; 3 – анод; 4 – перегородка; 5 – мешалка; 6 – шкив
 вращения мешалки; 7 – механизм подъема анода; 8 – площадка для установки мотора и ре-
 дуктора; 9 – корпус электролизера; 10 – редуктор; 11 – мотор; 12 – натяжной ролик; 13 – пе-
 рекладина крепления мешалки; 14 – бак для выпуска ртути; 15 – домкрат; 16 – швеллер
 для установки плиты; 17 – анододержатель; 18 – днище электролизера; 19 – уголки для установ-
 ки крышки; 20 – шар; 21 – электроизоляция

Средняя производительность поверхности ртутного катода площадью 1 м^2 составляла $0,5-0,7 \text{ г Ga}$ в час, максимальная – $1,5 \text{ г/ч}$. Непрерывная очистка раствора от выделяющейся взвеси примесей, снижающих выход галлия и отравляющих катод, заметно повышает производительность ванны. В качестве оптимальных условий работы электролизера были выбраны следующие: катодная плотность – 40 А/м^2 , напряжение – $3,5 \text{ В}$, вращение мешалок – 60 об./мин . По данным работы П. Бретека [5], осаждение галлия в количестве $0,4-0,5 \text{ г}$ на ртутный катод площадью 1 дм^2 происходит за 24 часа ($25 \text{ А}\cdot\text{ч}$) при подаваемом напряжении $4,0 \text{ В}$ на осаждение 1 г Ga . Содержание галлия в щелочных растворах галлиевого производства с ртутным катодом доводили до $60-80 \text{ г/дм}^3$.

Удаление ртути посредством отстаивания и последующего фильтрования промышленных растворов УАЗ, по-нашему мнению, было недостаточно эффективно. Концентрация ртути, определенная фотометрическим методом с дитизоном, оставалась около $0,05 \text{ мг/дм}^3$. ПДК ртути в воздухе рабочей зоны согласно нормам СанПиНа регламентируется в количестве $0,01 \text{ мг/м}^3$ [6]. Поэтому существенными недостатками извлечения галлия и ванадия из растворов с использованием ртутного катода являются загрязнение ртутью растворов, отсутствие герметичных ванн и высокая токсичность паров ртути [7]. В то же время многолетний выпуск металлического галлия из растворов глиноземного производства компании Пешине на предприятии (рис. 4.2) вблизи г. Марселя под руководством основоположника этого метода позволил выработать рекомендации [5]:

- аппараты должны по возможности работать автоматически, а их конструкции должны обеспечить безопасность обслуживающих работ по содержанию;

- для работы с ртутью необходимо подбирать аккуратно работающий персонал, проводить регулярные медицинские осмотры на предмет накопления металла в моче.

Опыт работы установки по извлечению галлия (г. Марсель, Франция) свидетельствует о принципиальной надежности метода, а также воспроизводимости и возможности быстрой интерпретации полученных результатов.

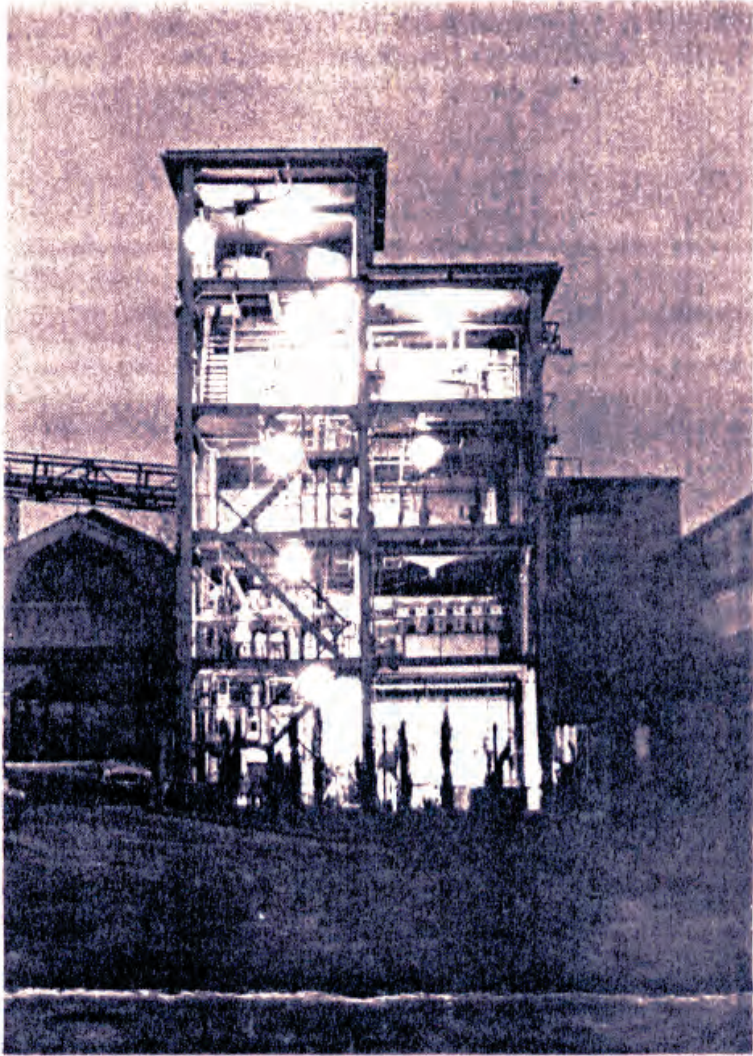
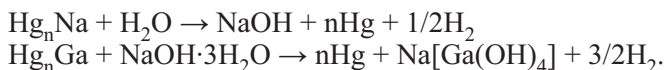


Рис. 4.2. Внешний вид здания промышленной установки производства галлия из растворов компании Пешине электролизом с применением ртутного катода (г. Марсель, Франция)

4.2. Выделение галлия из полиметаллической амальгамы

Отгонка ртути в аппаратах ретортного типа позволяет получать только загрязненный металл. Использование многокомпонентной амальгамы более перспективно благодаря образованию при анодном разложении растворов меньшего количества примесей, что достигается контролированием величины электродного потенциала. Примесные металлы, образующие в амальгаме интерметаллические соединения, имеют значительно отличающиеся электродные потенциалы от потенциалов осаждения чистых компонентов. Например, цинк в ИМС с медью не участвует в процессе цементации при обработке амальгамы раствором хлорида кадмия, а потенциал окисления цинка в этом соединении более положительный, чем у меди [9, 10]. Для разложения амальгамы преимущественно используют горячие щелочные растворы. Первоначально из амальгамы удаляют наиболее химически активные металлы. Разложение натриевой амальгамы водой и галлиевой амальгамы щелочью сопровождается выделением водорода:



Реакция выщелачивания натрия протекает со значительной скоростью, а извлечение галлия из сплава с ртутью протекает медленно. Создание короткозамкнутых гальванопар с материалом контейнера или кусками стали значительно ускоряет процесс (рис. 4.3).

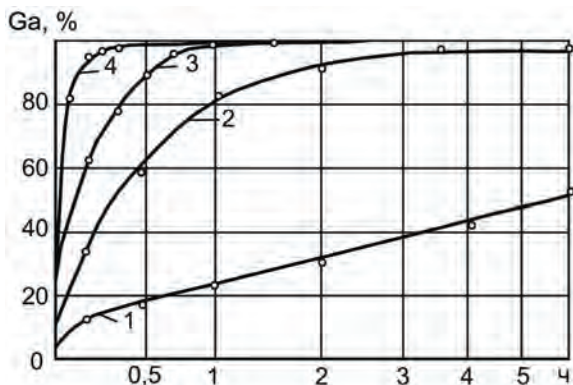


Рис. 4.3. Извлечение Ga при разложении производственной амальгамы 10 % NaOH. (Обработка в фарфоровом стакане с эбонитовой мешалкой – 1; в стальном сосуде – 2; в емкости из стали 1X18H9T – 3; в стакане из графитированного углерода – 4. Обработка проводилась при температуре кипения раствора)

Углеродистая сталь после нескольких суток непрерывной работы амальгамируется с поверхности, что значительно снижает скорость разложения амальгамы, приближая ее к скорости процесса в отсутствие гальванической цепи Ga-Fe. Известно, что разложение натриевой амальгамы идет значительно быстрее при использовании вместо железа сплавов железа с никелем, марганцем, хромом, ванадием и др. Совсем не амальгамируется углеродистый материал, который является хорошим разлагателем при условии насильственного погружения его в амальгаму. В случае свободного плавления кусочков графита выделяющийся водород поднимает их и поверхность

контакта сокращается. Изучение условий разложения амальгамы позволило разработать непрерывно действующий аппарат (рис. 4.4).

Амальгама в этом аппарате тонкой струйкой стекает по одноходовой резьбе-канавке графитизированного электрода (лучше графит высокой плотности) и при этом омывается горячим щелочным раствором. Оптимальная пропускная способность такого разлагателя амальгамы – до 1 м³ амальгамы в сутки. Конструкция разлагателя предусматривает герметизацию оборудования и автоматизацию процесса [11].

Последующее извлечение галлия эффективнее проводить из более концентрированных натрий-галлатных растворов. В связи с этим предпочтительно для вторичного электролиза электролит получать после двух- или даже многостадийной обработки одним и тем же раствором богатой галлием амальгамы. В первой стадии амальгаму обрабатывают водой при температуре, близкой к кипению. В результате из нее извлекается щелочь и галлий с меньшим количеством примесей. За два часа обработки водой в раствор переходит примерно 90 % галлия, а при использовании 10 % щелочного раствора за это же время вскрывается 99,5 % Ga. При электролизе с ртутным катодом в амальгаме может содержаться более 0,3 % натрия (особенно при повышенных плотностях катодного тока – до 60 А/м²). На второй и последующих стадиях обработки амальгамы щелочность раствора составляет 10-12 %. Не извлеченный из ртути галлий остается в обороте, и общие потери его не превышают 1 % от исходного содержания. Фильтрация полученной амальгамы до разложения снижало содержание примесей в конечном галлатном растворе по кремнию в 10 и по алюминию в 4 раза, существенно также снижалось и содержание других примесей. Состав получаемого щелочного раствора после разложения производственной амальгамы приведен в табл. 4.2. Предварительное фильтрование амальгамы снижает содержание Al, Si, Fe, Ti, Cr и Cu в конечном растворе.

Таблица 4.2

Составы растворов после разложения амальгамы в присутствии гальванопары Ga-Fe в 4 опытах

Компонент	Содержание, г/дм ³				Компонент	Содержание, г/дм ³			
	1	2	3	4		1	2	3	4
Na	75	92	61,4	59,5	Mn	0,03	0,05	0,02	0,03
Ga	20,2	41,6	31,2	19,4	Mg	0,1	0,07	0,11	0,1
Al	3,5	5,5	2,8	0,9	Cu	0,003	0,005	0,0008	0,001
Si	0,52	0,63	0,12	0,05	Mo	0,001	0,002	0,003	0,001
Zn	0,43	0,52	0,43	0,39	Sn	0,02	0,009	0,02	0,03
V	0,02	0,10	0,03	0,01	Pb	0,03	0,04	0,03	0,04
Fe	0,08	0,05	0,02	0,001	Ti	0,001	0,002	0,001	н/обн.
Ca	0,05	0,07	0,04	0,05	Cr	0,005	0,007	0,002	-"-

Примечание. Температура 90 °С, приведены средние значения для 4 опытов.

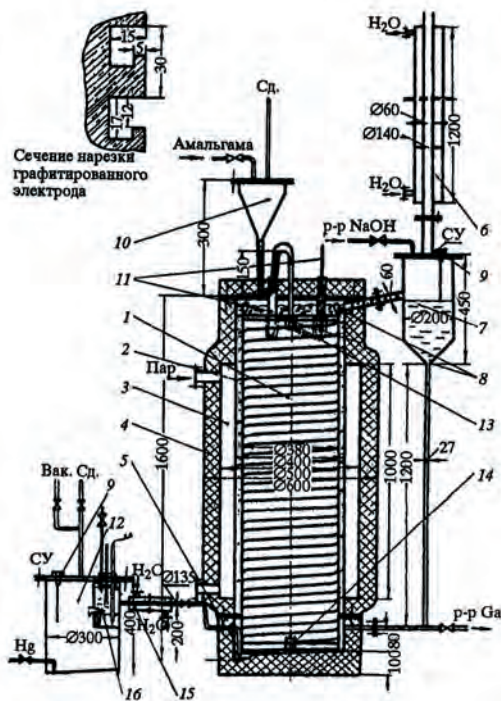


Рис. 4.4. Разлагатель амальгамы для выделения галлия, использующий графитированный блок с нарезкой для протока амальгамы в среде щелочного раствора:

1 – графитизированный блок; 2 – корпус; 3, 4 – паровая рубашка; 5 – приемок; 6, 15 – холодильник; 7 – бак; 8 – стальная обвязка; 9 – сигнализатор уровня; 10 – воронка; 11 – датчик температуры; 12 – приемник ртути; 13 – дозатор амальгамы; 14 – выпускное отверстие; 16 – датчик потенциометра

Для установления возможности электрохимического отделения галлия от примесей с получением более чистого галлатного раствора были изучены электролитическое разложение модельных бинарных сплавов ртути с чистыми металлами, содержащимися в производственной амальгаме, многокомпонентных амальгам и зависимость потенциала анода и катода от плотности тока (рис. 4.5). Измерения проводили при температуре 50 °С при интенсивном перемешивании, концентрации электролита – 1 М H_2SO_4 и 0,1 или 0,01 г-иона металла в $дм^3$. Кривые снимали на одной небольшой концентрации металла, поскольку увеличение содержания в десятки раз изменяет потенциал всего на сотые доли вольта. С увеличением плотности тока потенциал катода сдвигается в электроотрицательную сторону, а анода – в электроположительную (рис. 4.5а, в).

Ход анодного разложения производственной амальгамы свидетельствует, что возможно удаление ряда примесей при сочетании разных электролитов [12]. Например, после первой обработки в сернокислом электролите до потенциала -0,6 В и промывки водой заливать амальгаму 10%-ным щелочным раствором и производить разложение амальгамы до потенциала -0,9 В. Затем щелочной раствор удалить и дальнейшую очистку ртути от примесей вести в сернокислом растворе.

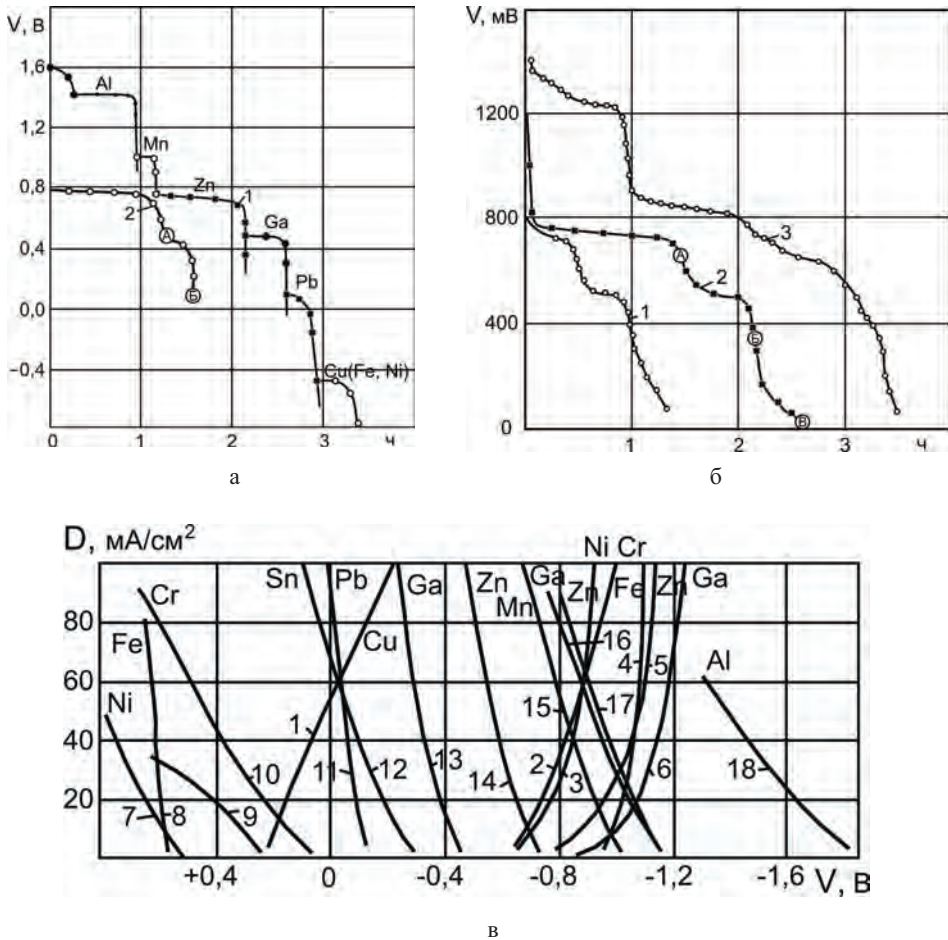


Рис. 4.5. Зависимости потенциала анода при электрохимическом разложении амальгамы одного металла (Hg-Al; Hg-Mn; Hg-Zn и др.) (а) и амальгамы двух металлов Hg-Zn с окислением производственной амальгамы растворами 10 % NaOH (1,2) и 1 М H_2SO_4 (3), указаны точки отбора проб А, Б, В; анодная плотность тока – $3,0 \text{ mA/cm}^2$ (б). Зависимости потенциалов катода (1-6) и анода (7-18) для амальгамы одного металла от плотности тока (D), $50^\circ C$, состав электролита: 1-15 – 1 М H_2SO_4 ; 16-18 – 10 % NaOH (в)

4.3. Очистка щелочно-галлатного раствора от примесей

Получаемые галлатные растворы содержат значительное количество примесей, поэтому цинк, медь и свинец до вторичного электролиза осаждались в виде сульфидов. Обычно применяемые методы очистки металлического галлия: обработка кислотами, фильтрование расплава через керамические фильтры и вакуумтермия – не позволяют получить чистый по этим металлам галлий [13]. Особенно трудно удалить примеси свинца. Даже зон-

ная плавка для удаления свинца оказывается малоэффективной [14]. Указывается, что при очистке галлия после прохождения 38 зон единственной примесью остался свинец. Другие авторы показывают несколько более легкое его удаление [15]. Поэтому отделять такие примеси от галлия нужно еще в растворе, тем более что растворы обрабатывать всегда экономически оправданней, нежели вести перечистку готового металла до необходимого качества. Качественный анализ реакций осаждения этих примесей показывает значительный сдвиг равновесия в сторону образования сульфидов, а расчетное содержание их в растворе после осаждения выражается малыми значениями. Однако несмотря на большие величины констант равновесия реакций осаждения сульфидов этих элементов, коагуляция осадка при высокой щелочности раствора и низком содержании примесей происходит недостаточно полно.

Диаграмма состояния системы Ga-S характеризуется существованием четырех сульфидов галлия: конгруэнтно плавятся GaS (1015 °C) и Ga₂S₃ (1120 °C), по перитектическим реакциям образуются фазы Ga₂S (960 °C) и Ga₄S₅ (940 °C). В системе установлена область расслаивания при концентрациях 1-20 ат.% S [16].

Галлий образует сульфид только в кислой области (рН 2-3). При рН выше 3 это соединение выпадает, сначала не полностью, а в щелочном растворе галлата и сульфида натрия осаждается Na[Ga(OH)₂S] так же с соотношением серы к галлию, равным единице [17-19]. При значительном содержании галлия даже в сильноокислом (0,15-2,5 М HCl) растворе возможно существенное соосаждение (сорбированного) галлия (до 15 %) с сульфидами цинка, мышьяка, свинца [20, 21].

Очистку от примесей цинка, свинца и меди из растворов, содержащих (г/дм³) 120 Na₂O, 10 – Ga; по 1,0 Zn, Cu и Pb, также проводили осаждением сульфидов [19]. Введение 3-5-кратного от стехиометрического необходимого количества осадителя давало практически полное удаление примесей (табл. 4.3). Наиболее полно при этом удалялся цинк. Наилучшие результаты установлены при добавлении 1,5-2-кратного избытка сульфида натрия. Остаточная концентрация примесей в осветленном растворе при соответствующем количестве осадителя (не менее 2,5 г/ дм³) снизилась до <0,02 мг/дм³ Zn и < 0,1 мг/дм³ Cu и Pb. Влияние температуры и более высокой концентрации галлия в щелочном растворе на удаление примесей приведено в табл. 4.4.

При 80 °C достигается более полное осаждение сульфидов металлов-примесей, при этом выдержка с целью коагуляции осадка при этой температуре составила всего 1,5-2 часа. Коагуляция осадка при комнатной температуре требовала увеличения продолжительности осаждения (более суток), а образующие частицы сульфидов при низкой температуре были более мелкие. Влияние концентрации щелочи, галлия и исследуемых металлов-примесей в растворе на очистку растворов и потери галлия приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.3

Остаточное содержание металлов-примесей после осаждения сульфидом натрия

Zn				Cu				Pb			
Исходное Na ₂ S		После осаждения, мг/дм ³		Исходное Na ₂ S		После осаждения, мг/дм ³		Исходное Na ₂ S		После осаждения, мг/дм ³	
г/дм ³	м.о. Na ₂ S/Zn	№1	№2	г/дм ³	м.о. Na ₂ S/Cu	№1	№2	г/дм ³	м.о. Na ₂ S/Pb	№1	№2
1,2	1,0	33,9	66	1,2	1,0	550	-	0,38	1,0	-	-
1,8	1,5	0,7	0,2	1,8	1,5	31	2,8	0,76	2,0	46,8	13
2,4	2,0	0,1	0,02	2,4	2,0	0,2	0,1	1,06	3,0	3,7	0,95
3,0	2,5	н/обн.	н/обн.	3,0	2,5	0,1	0,08	1,45	4,0	0,2	0,1
3,6	3,0	-"-	-"-	3,6	3,0	0,1	0,07	1,9	5,0	0,1	н/обн.
6,0	5,0	0,02	-"-	6,0	5,0	0,1	0,08	3,8	10	0,1	-"-

Примечание. № 1 и № 2 – параллельные опыты.

Таблица 4.4

Влияние температуры на полноту осаждения сульфидов металлов-примесей

Т, °С	Состав исходного раствора, г/дм ³				Состав р-ра после осаждения, г/дм ³		
	Ga	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu
20	40	1	1	1	0,08	0,09	0,02
20	10	1	1	1	0,08	0,07	0,15
20	10	1	1	1	0,08	0,2	0,04
80	40	1	1	1	0,04	0,12	0,05
80	10	1	1	1	0,02	0,07	0,03
80	10	1	1	1	0,03	0,07	0,05
80	60	1	1	1	0,03	0,08	0,05

Примечание. Содержание в растворе 120 г/дм³ Na₂O.

Таблица 4.5

Соосаждение галлия с сульфидами цинка, свинца, меди и полнота их осаждения из щелочных галлатных растворов

Состав исходного раствора, г/дм ³					Содержание Ga в осадке, мг/г	Состав раствора после осаждения, мг/дм ³		
Na ₂ O	Ga	Zn	Pb	Cu		Zn	Pb	Cu
120	20	-	-	-	осадка нет	н/обн.	н/обн.	н/обн.
120	40	5,0	-	-	1,0	н/обн.	н/обн.	н/обн.
120	20	1,0	1,0	-	0,9	н/обн.	0,06	н/обн.
120	20	1,0	1,0	1,0	1,0	0,02	н/обн.	0,05
120	20	0,1	0,1	0,1	1,0	0,06	0,08	0,2
120	20	0,01	0,01	0,01	н/обн.	0,11	0,4	0,3
120	20	5,0	0,01	0,01	1,1	н/обн.	н/обн.	н/обн.
120	2,7	1,0	1,0	1,0	0,7	0,03	0,05	0,08
120	0,2	1,0	1,0	1,0	0,4	н/обн.	0,05	0,03
120	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,03	0,1	0,1
60	20	1,0	1,0	1,0	1,1	0,02	0,06	н/обн.
60	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,03	0,1	0,06
25	20	1,0	1,0	1,0	3,8	н/обн.	н/обн.	0,06
25	0,2	0,1	0,1	0,1	2,7	0,02	0,07	0,06
12	20	-	-	-	осадка нет	н/обн.	н/обн.	н/обн.
12	20	5,0	-	-	5,5	н/обн.	н/обн.	н/обн.
12	20	5,0	1,0	1,0	5,2	н/обн.	н/обн.	н/обн.
12	20	1,0	1,0	1,0	4,9	н/обн.	0,03	н/обн.
12	20	0,1	0,1	0,1	5,6	0,02	0,06	0,05
12	2,7	1,0	1,0	1,0	4,0	н/обн.	н/обн.	0,03
12	0,2	1,0	1,0	1,0	3,8	н/обн.	н/обн.	н/обн.
5,2	2,7	1,0	0,1	0,1	110	н/обн.	н/обн.	н/обн.
5,2	0,4	0,2	-	-	31	н/обн.	н/обн.	н/обн.
4,0	0,4	0,2	-	-	210	н/обн.	н/обн.	н/обн.

Снижение щелочности раствора и уменьшение концентрации галлия облегчают коагуляцию и осаждение мельчайших частиц сульфидов. Такое снижение ионной силы раствора и уменьшение плотности способствуют очистке растворов. Однако при относительно невысоких концентрациях примесей в растворах ($< 0,1 \text{ г/дм}^3$) наблюдается увеличение их остаточного содержания.

Высокое содержание цинка в исходных галлатных растворах приводит к возможности использования его в качестве коллектора при осаждении меди и свинца [19]. Подобный эффект при осаждении сульфида цинка обнаруживается из данных табл.4.5. При концентрации 5 г/дм^3 цинка достигается практически полное (до следов) удаление свинца и меди. Соосаждение галлия с выпавшими осадками сульфидов примесей при щелочности $0,4 \text{ моль/дм}^3$ и содержании галлия $0,3 \text{ моль/дм}^3$ составляет около $0,5 \%$ от веса осажденных сульфидов примесей. С увеличением щелочности соосаждение галлия снижается. При концентрации 4 M NaOH и при повышенном содержании Ga до 20 г/дм^3 его потери составляют 1 мг на 1 г цинка, свинца или меди в исходном растворе, т.е. в осадке содержание не превышает $0,1 \%$ Ga. Особенно велико соосаждение галлия с сульфидами примесей при низкой щелочности – менее $0,2 \text{ M NaOH}$. Из раствора $0,13 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ и $0,4 \text{ г/дм}^3 \text{ Ga}$ соосаждение достигает 14% от веса ZnS в осадке. Соосаждение галлия из получаемых после вскрытия амальгам щелочных растворов не превышает $0,1 \%$ от веса осаждаемых сульфидов. Сульфидная очистка раствора от примесей позволяет получить при электролизе галлия спектрально чистый от цинка, свинца и меди металл. Присутствие в электролите остаточного количества сульфида натрия ($2\text{-}3 \text{ г/дм}^3$) не вносит каких-либо затруднений при электролизе.

4.4. Сорбция галлия из щелочных растворов гидроксидами металлов

Перевод галлия из производственной амальгамы в щелочной раствор сопровождается попутным попаданием ряда металлов в этот раствор в виде практически нерастворимых гидроксидов. Отделение галлия от гидроксидов железа, никеля, титана и некоторых других осадков не происходит количественно, так как галлий в большей или в меньшей степени захватывается осадком [21, 22]. Концентрирование галлия предложено в слабокислых и нейтральных растворах активным диоксидом марганца [22] и гидроксидами металлов [23-25]. Сорбцию свежеполученными гидроксидами металлов из введенного количества галлатного раствора изучали при температурах 20 и $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Имеются данные о сохранении индивидуальности частиц в течение длительного времени после образования соответствующего гидроксида [26], но доступная для сорбции поверхность может изменяться в результате изменения структуры частиц. Оценка зависимости сорбционной способности гидроксидов металлов от времени с использованием красителя конго-красного приведена на рис. 3.21. Краситель был выбран ввиду большой скорости протекания его поверхностной реакции, а также простоты

анализа результатов адсорбции. При постоянных количествах гидроксида и красителя количество сорбированного вещества зависит от изменения доступной активной поверхности сорбента [27]. Сорбция красителя гидроксидами кальция, титана (4+), железа (3+) достигает равновесного состояния в течение нескольких минут. Больше времени требуется для сорбции гидроксидам никеля (30 мин.) и марганца (2-3 часа). Но основная часть красителя во всех случаях сорбируется в первые минуты. Кинетика сорбции галлия гидроксидами металлов в 1 М растворе NaOH показана ранее на рис. 3.22 и 3.23 (гл. 3).

Наибольшей сорбцией галлия обладают гидроксиды никеля (0,2 моля Ga / 1 моль Ni(OH)₂) при достижении этого значения за 1-2 суток. При увеличении продолжительности выдержки пульпы часть галлия с гидроксидов Ti³⁺, Ti⁴⁺, Mn⁴⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ десорбируется. Для двухвалентных гидроксидов металлов после быстро протекающего чисто адсорбционного процесса наступает стадия более медленного взаимодействия, обусловленного проходящими процессами диффузии вглубь частиц. Этот вторичный процесс составляет значительную величину потерь галлия щелочным раствором при длительном контакте с гидроксидами металлов. За 8 суток сорбция галлия увеличилась для гидроксидов: кальция с 34 до 46 %, магния с 45 до 65 %, марганца (2+) с 6 до 33 % и железа (2+) с 15 до 24 %. При сорбции галлия гидроксидом никеля в щелочном растворе даже внешне наблюдается изменение цвета пульпы – от зеленовато-желтой окраски к зеленовато-синей. При отсутствии в пульпе щелочного раствора галлата цвет не менялся. Под микроскопом наблюдаются темно-зеленые тонкие пластинки, которые при высыхании на воздухе теряют влагу, обесцвечиваются и утрачивают форму. Процесс десорбции иона галлата из пульпы с гидроксидом никеля в щелочном растворе со временем идет значительно. Через 1 месяц десорбировалось более 10 % галлия, а спустя 4 месяца в раствор перешло уже 70-75 %.

4.5 Сорбция ванадия гидроксидами металлов из щелочных алюминатных растворов

Присутствие в щелочных алюминатных растворах ванадат-анионов не только сильно ухудшает показатели технологии извлечения галлия, но и снижает качество получаемого глинозема. В исходных бокситах пентаксид ванадия V₂O₅ содержится обычно в небольших количествах (до 0,05 %) в хорошо растворимых формах в условиях вскрытия бокситов по технологии Байера с образованием ванадат натрия, который накапливается в алюминатных растворах. При достижении содержания более 0,7 г/дм³ ванадий начинает выпадать вместе гидроксидом алюминия в процессе выкручивания алюминатного раствора с заправкой [28]. Сорбция ванадия (рис. 4.6) из натрий-алюминатных растворов гидроксидами закисного и окисного железа, кальция, магния, никеля, марганца (4+) и отвальным шламом глиноземного производства исследовали на синтетических и производственных растворах [29]. Гидроксиды металлов и оксид марганца (4+) получали растворением соответствующих соединений (хлориды Fe³⁺, Ca, Mg, Ni, сульфат Fe²⁺,

перманганат калия) в воде и последующим осаждением избытком щелочи. Отвальный шлам использовали после тщательной отмывки водой. Оптимальное время сорбции для всех гидроксидов металлов составляет 30 минут, за исключением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, для которого требуется не менее двух часов (рис. 4.6а). Использование гидроксидов кальция и железа, а также отвального шлама не вносит новых компонентов в циркулирующие растворы.

Снижение щелочности раствора с 280 до 50 г/дм³ увеличивает сорбционную емкость гидроксидов кальция и железа (II), соответственно, с 7,5 до 24 и с 4 до 20 мг V_2O_5 на 1 г сорбента. Гидроксиды железа(III) и отвальный шлам в этом интервале щелочности алюминатного раствора увеличивают сорбцию только с 1,5 до 5,5 и с 1,0 до 2,0 мг, соответственно.

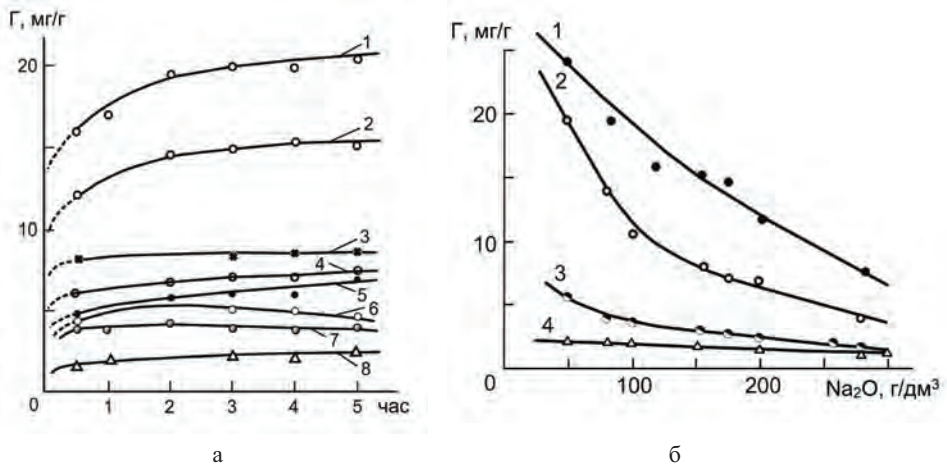


Рис. 4.6. (а) Сорбция ванадия (мг/г сорбента) при 90 °С из раствора (г/дм³) 170 Na_2O , 70 Al_2O_3 и 0,52 V_2O_5 гидроксидами: 1,2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 – $\text{Mn}(\text{OH})_4$; 4 – $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 5 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 6 – $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 7 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 8 – красный шлам; (б) из алюминатного раствора при модуле $\alpha = 4,0$ гидроксидами: 1 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 4 – красный шлам

Влияние температуры на сорбцию ванадата приведено в таблице 4.6. Для четырех сорбентов обнаружено увеличение сорбции ванадия с повышением температуры, и особенно значительное для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При чисто поверхностной адсорбции изменение температуры не сильно сказывается на величине сорбции, в то же время заметно влияет на соединения, подверженные гидролизу с повышением температуры [30]. Для диоксида марганца повышение температуры существенно уменьшает сорбцию ванадата вследствие увеличения подвижности ионов в растворе, что характерно для чисто поверхностной адсорбции [31]. Результаты сорбции ванадат-ионов из натрий-алюминатного раствора гидроксидами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в зависимости от содержания в растворе, в виде изотермы и в виде прямых в логарифмических координатах $\Gamma = A \cdot C^n$ приведены на рис. 4.7 а и б. Значения коэффициентов A и n (рис. 4.7б), соответственно, равны: для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,73 и 0,522; для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – 1,05 и 0,583; для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 1,06 и 0,663.

Таблица 4.6

Сорбция ванадия из алюминатного раствора состава $\text{Na}_2\text{O} = 170, \text{Al}_2\text{O}_3 = 70 \text{ г/дм}^3$ в зависимости от температуры ($^\circ\text{C}$)

Сорбент	Исходная концентрация V_2O_5 , г/дм ³	Сорбировано V_2O_5 мг/г сорбента при T, $^\circ\text{C}$		
		20	80	100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,44	6,5	15,0	16,7
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	0,60	6,2	7,0	7,6
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,44	2,8	3,0	3,5
Отвальный КШ	0,52	1,7	1,8	1,9
Активный MnO_2	0,52	12,3	8,2	7,7

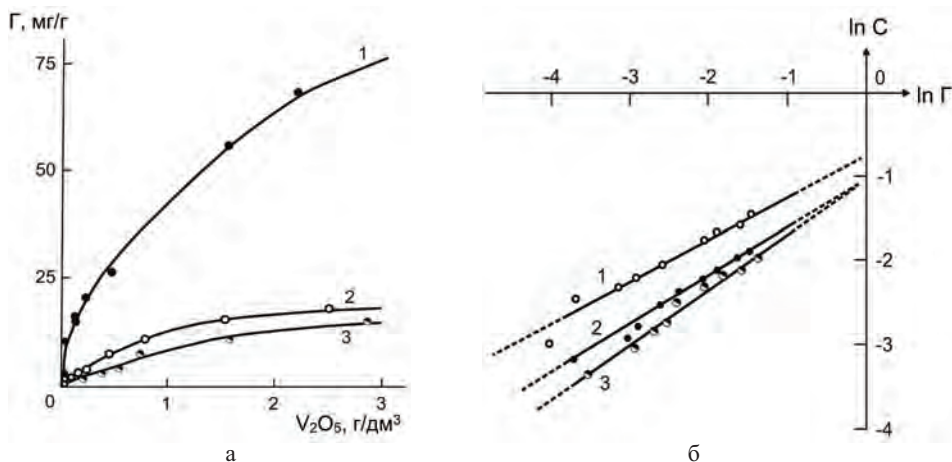


Рис. 4.7. (а) Изотермы сорбции V_2O_5 из растворов ($170 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ и $70 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) гидроксидами: 1 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 – $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 3 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$; (б) эти же значения в логарифмических координатах $\ln C(\text{V}_2\text{O}_5)$ от $\ln \Gamma$

Ввиду большей сорбционной емкости гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, были проведены опыты по изучению сорбции ванадия отвальным шламом ветви Байера, предварительно обработанным металлическими алюминием или цинком (1-2 % от массы шлама). В результате установлено увеличение на 25-35 % сорбционной емкости обработанного шлама при температуре 90-106 $^\circ\text{C}$ и исходной концентрации 0,52-0,03 г/дм³ V_2O_5 . Серия опытов с удалением ванадия из натрий-алюминатных растворов сорбцией проведена на гидроксидах при температуре около 100 $^\circ\text{C}$ и в автоклаве при 200-240 $^\circ\text{C}$ (табл. 4.7). Примерно двухкратное количество сорбента (относительно его емкости и исходного содержания ванадия в растворе) достаточно для практически полного удаления ванадия из раствора. С понижением щелочности раствора емкость сорбентов возрастает (рис. 4.5), поэтому для более разбавленных алюминатных растворов требуется меньший расход сорбента.

Таблица 4.7

Сорбция ванадия из натрий-алюминатных растворов гидроксидами кальция и закисного железа при повышенных температурах

Исходный раствор, г/дм		Взято сорбента, г/дм ³		Условия обработки		Конечное содержание V ₂ O ₅ , г/дм ³
Na ₂ O	V ₂ O ₅	Ca(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Давление, атм	Температура, °С	
160	270	15	25	25	240	10
160	170	13	18	25	240	<0,1
160	100	10	15	25	240	<0,1
160	270	-	100	25	240	7,0
160	170	-	80	25	240	~ 0,1
160	100	-	30	25	240	3,5
100	270	10	10	25	240	~ 0,1
100	100	10	10	25	240	~ 0,1
170	250	25	-	10	100	2,5
170	250	-	100	10	100	12
170	170	-	80	10	100	1,5
120	170	-	80	10	100	~ 0,1
120	170	10	20	10	100	1,0

Однако применение большого количества известкового молока (Ca(OH)₂) при обработке натрий-алюминатного раствора для очистки от ванадия будет приводить к значительным потерям алюмината. Равновесие между алюминатами натрия и кальция с распределением фаз существенно зависит от температуры системы, как приведено на рис. 4.8 [32]. Введение в систему карбонат-ионов при проведении каустификации алюминатного раствора известью привело к снижению потерь глинозема из раствора, при этом существенного снижения сорбционной емкости гидроксидов по ванадию не обнаружено. К существенно меньшим потерям алюмината из раствора приводит сорбция ванадия гидроксидом железа.

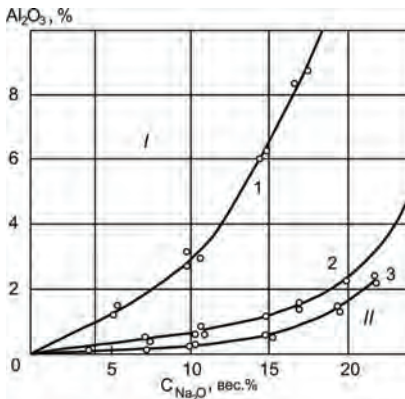


Рис. 4.8. Области равновесных фаз при взаимодействии алюмината натрия с известью при температурах, °С: 1 – 160; 2 – 98; 3 – 80.

(I – область образования алюминатов кальция, Ca(OH)₂ в свободном состоянии не существует; II – область разложения алюминатов кальция)

4.6. Цементационный способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов

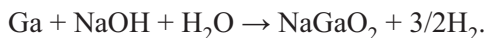
4.6.1. Цементация галлия на амальгаме натрия и галламе алюминия.

Из щелочных растворов глиноземного производства галлий может быть извлечен цементацией на более активных металлах. Модернизацией электролиза с ртутным катодом, примененной Пьером Бретеком и др. [5, 33-34], является использование амальгамы натрия, при этом сначала электролизом получают амальгаму натрия, имеющую более отрицательный потенциал (-1,84 В), чем галлий (-1,22 В), для чего можно использовать вращающийся ртутный катод [35]. В процессе цементации натрия переходит в раствор, а галлий амальгамируется. Использование амальгамы натрия существенно снижает расход ртути в технологии, приводящей при использовании выделения галлия на ртутном катоде к потере не менее 0,5 кг на 1 кг извлеченного галлия. Ртуть присутствует в отработанном электролите в растворенном, коллоидном и капельном состояниях. В непрерывно работающих ваннах ее содержание в растворе на выходе из ванны достигает 2,5 г/дм³ и расход ртути составляет до 2 кг на 1 кг Ga. Снижения потерь ртути добиваются центрифугированием или использованием специальных ванн со вспомогательным мелкоячеистым катодом на пути выхода электролита, что позволяет снизить содержание ртути до 0,4 г/дм³. Несмотря на уменьшение загрязнения ртутью производственных растворов при цементации, необходимость работы с большими объемами токсичной ртути в производстве, включая загрязнение растворов и попадание ртути в ванадийсодержащий шлам, – все это обусловило со временем отказ от технологий, использующих ртуть.

Цементация галлия из производственных растворов на гранулированном алюминии принципиально возможна, но требует очень больших расходов алюминия. Исследование на синтетических натрий-галлатных растворах (NaOH – 160, Ga – 0,135 г/дм³) при температуре 20 °С с интенсивным перемешиванием (700 об./мин.) требует 20-кратного расхода алюминия от теоретического [38]. Увеличение температуры до 80 °С и интенсивности перемешивания (до 1200 об./мин.) повышает степень извлечения галлия из синтетического раствора. Еще больше улучшает показатели процесса повышение содержания галлия в растворе. Расход алюминия снижается до 5-кратного от теоретического расхода при концентрации галлия в растворе выше 0,5 г/дм³. Оптимальным содержанием NaOH в растворе является около 150 г/дм³. Снижение или повышение содержания щелочи уменьшает выход галлия при цементации, что можно объяснить влиянием щелочи на степень диссоциации аниона галлия, увеличением вязкости раствора с ростом щелочности и снижением скорости диффузии иона галлия в переходный слой контактного элемента, что приводит к снижению скорости разряда. Кроме того, повышение химической активности среды ускоряет растворение галлия, и этот процесс может начать преобладать над цементацией. Восстановление галлия алюминием можно представить в виде реакций:



при этом часть галлия может растворяться в едком натрии по реакции:



Недостатками метода цементации на твердом алюминии являются сложность разделения этой пары металлов, поскольку галлий проникает по порам вглубь алюминия, а также большой расход последнего даже при обработке синтетического раствора [37,38].

Группой исследователей ИМиО АН Каз ССР под руководством В.Д. Пономарева и А.И. Зазубина был разработан метод цементации галлия из щелочных алюминатных растворов галламой алюминия [38, 39]. Уточненные температура плавления и эвтектический состав в системе Ga-Al равны 26,8 °С и 0,65 масс.% Al. Эвтектический состав, определенный экспериментально, близок к вычисленному (0,62 %) по уравнению Вант-Гоффа:

$$N = L \times T^{\circ} / RT^2,$$

где N – атомная доля алюминия, растворенного в галлии; L – энтальпия плавления галлия, 5590 Дж/г-ат.; T° – понижение температуры плавления сплава; T – температура плавления галлия; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/г-атом×град.

Процесс осуществляется при перемешивании в заполненных щелочным алюминатным раствором цементаторах, на дне которых находится галлама алюминия. Периодически подсыпается в аппарат гранулированный алюминий, необходимость его добавки прослеживается по потенциометру. Значение потенциала (относительно нормального водородного электрода) меняется от 1,66-1,78 до 1,40 В. В интервале температур 30-60 °С в растворе NaOH 150 г/дм³ при катодной плотности тока 60 мА/см² потенциал выделения водорода имеет значения, В: на алюминии от -1,36 до -1,35, на галлии от -1,76 до -1,72, на галламе с 1 % алюминия от -1,82 до -1,80. Для синтетических натрий-алюминатно-галлатных растворов увеличение содержания оксида алюминия в растворе от 48 до 120 г/дм³ мало изменяет степень цементации на галламе с 1 % Al. При электролитическом выделении галлия на стальных галлированных катодах происходит изменение концентрации глинозема в растворе от 0 до 145 г/дм³ (D_к = 800 А/м², t = 80 °С, Ga = 0,16 г/дм³), выход по току снижется с 1,13 до 0,96 % [39]. Содержание алюминия в галламе имеет оптимум как по продолжительности цементационного процесса выделения галлия, так и по количеству расходуемого алюминия на 1 кг выделенного металла. При содержании в галламе от 3 % Al и более, продолжительность цементации возрастает, а также увеличиваются расходы алюминия и остаточная концентрация галлия в растворе. При низком содержании алюминия в галламе – менее 0,3 % – при работе в промышленном цементаторе (объем 3,0 м³) возникает опасность растворения галлия из цементирующей основы (особенно при плохом контроле потенциала галламы), а также увеличивается продолжительность операции цементации. Изучение процесса цементации позволяет представлять экспериментальные данные зависимости концентрации и времени в прямолинейной зависимости в шка-

ле $\ln C/C_0 - t$. Следовательно, процесс цементации является реакцией первого порядка и может быть описан уравнением:

$$\ln C/C_0 = -Kt,$$

где C_0 – начальная концентрация галлия в растворе; C – концентрация в данный момент времени; K – константа скорости реакции.

Зависимость $\ln K$ от обратной температуры, согласно уравнению Аррениуса, из экспериментальных данных имеет следующий вид:

$$\ln K = -1350/T + 6,065.$$

Энергия активации по этому уравнению равна $E_a = 1350 \cdot R = 11,21$ кДж/(моль·°С). Процессам, лимитируемым диффузией, присущи малые значения энергии – до 30 кДж/моль. Это позволяет сделать заключение, что для изучаемой реакции кинетически определяющим этапом является диффузия. Следовательно, этот процесс подчиняется законам диффузионной кинетики, и к нему применяется уравнение Щукарева – Нернста. Анализ процесса цементации синтетического раствора с позиций этого уравнения выполнен в работе [40]. Ламинарный режим вращения (до 0,63 м/с) галлированного катода при потенциале -1,75 В приводит к повышению предельного тока пропорционально корню квадратному линейной скорости, что согласуется с теорией массопередачи В.Г. Левича. При высоких концентрациях галлия в растворе и низких плотностях тока, при которых потенциал катода -1,6...-1,7 В, катодный процесс лимитируется электрохимической реакцией, т.е. одновременным переносом электрона и протона от донора протона к галлат-иону. Оптимальный гидродинамический режим обеспечивает интенсивное перемешивание раствора и галламы, что способствует обновлению межфазной поверхности и предупреждает образование гидроксида алюминия на стенках и днище цементатора. Излишняя скорость перемешивания приводит к диспергации галламы, а присутствие поверхностно-активной органики и примесей усугубляет процесс и увеличивает обратное растворение галлия в щелочном растворе. Электрохимические исследования процессов выделения галлия и водорода на жидком галлиевом катоде не вскрывают некоторые особенности электроцементационного процесса, протекающего на поляризованном алюминиево-галлиевом сплаве. Анализ экспериментальных данных поляризационных кривых на 0,01-0,10 % галламе алюминия (рис. 4.9 [41]) позволяет заключить, что вероятность протекания реакции разряда водорода по механизму Фольмера – Гейровского сопоставим с вероятностью реакции Фольмера – Тафеля. Поляризационная кривая галлиевого анода имеет характерный пик (авс) в области потенциалов окисления Ga. На поверхности галламы накапливается адсорбированный водород, создающий возможность облегченного протекания реакции разряда галлат-аниона [29, 42].

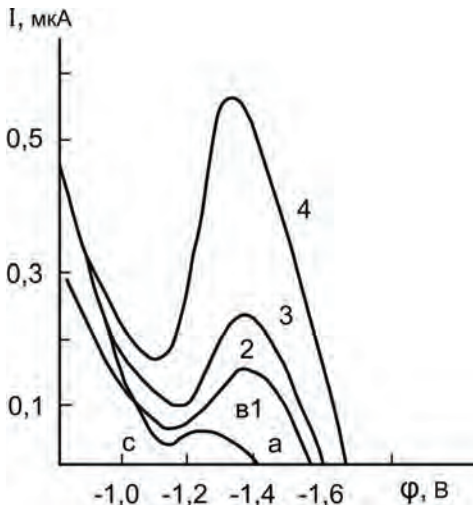


Рис. 4.9. Анодные поляризационные кривые: 1 — галлиевого анода; 2, 3 и 4 — галамного электрода при содержании Al, масс. %: 0,01; 0,05; 0,1

Увеличение анодного тока способствует более активному инициированию поверхности галлам. Использование бедной по алюминию галламы в электрохимическом способе осаждения галлия позволяет активировать поверхность и улучшить показатели электролиза. Следовательно, желательно осуществлять процесс цементации при невысоком содержании алюминия в галламе. Примеси на поверхности галламы ухудшают условия восстановления галлия и значительно увеличивают расход гранулированного алюминия. Изменяется не только механизм разряда, но и межфазное натяжение на границе металл — щелочной раствор. При возрастании поверхностного натяжения затруднена когезия диспергированных частиц галламы, которые в отрыве от основной массы сплава активно растворяются. Изучение влияния примесей на пограничное натяжение галламы алюминия, измеряемое методом лежачей капли [29, 42-46], показывает значительное снижение величины натяжения ($\text{Н/м} \cdot 10^3$) в присутствии в растворе 0,1 г/дм^3 хрома до 76,3; 0,2 г/дм^3 молибдена до 177,1; 30 г/дм^3 хлора до 188,3; а также повышение натяжения в присутствии свинца до 345; фосфора до 352; ванадия до 354; сульфидной серы до 490. Примеси железа и тиосульфата резко увеличивают диспергирование галламы алюминия. Таким образом, без дополнительной очистки Байеровских растворов применение цементационной или электроцементационной технологии извлечения галлия становится слишком затратным из-за большого расхода гранулированного алюминия и низкого выхода сильно загрязненного галлия.

Обычными методами подготовки Байеровских растворов глиноземного производства для выделения галлия являются озонирование, электрохимическая обработка с твердыми электродами, обработка известью. Принципиальная технологическая схема с очисткой растворов методом кристаллизации Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ) представлена на рис. 4.10 [38]. Изменение содержания примесей в растворе после двухстадийной кристаллизации с выделением ванадиевого концентрата приведено в табл. 4.8. Согласно технологии рекомендуется смешение маточных и обо-

ротных растворов, резкое охлаждение до температуры 38-40 °С на первой стадии и медленное со скоростью 2-3 °С/ч для кристаллизации коллективного концентрата солей ванадия и фосфора на второй стадии. Применение на второй стадии в качестве затравки фосфатного кека от процесса разделения ванадия и фосфора позволяет не доводить охлаждение пульпы до 13-15 °С, а ограничиться температурой всего 20-25 °С. Аллюминатный раствор после отделения коллективного концентрата и выдержки поступает на цементацию галламой алюминия. Ванадий-фосфорный концентрат перерабатывают по серноокислотной схеме.

Таблица 4.8

Содержание примесей после очистки растворов глиноземного производства

Характеристика раствора	Состав раствора, г/дм ³					
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃ ²⁻	S ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	Орган. в-ва
Исходный р-р	0,689	0,02	3,94	0,03	0,532	7,31
Р-р после 2-х кристаллизаций	0,15	0,06	4,076	0,01	0,554	5,907
Р-р после озонирования и электролиза	0,09	0,05	4,90	0,01	0,230	2,31

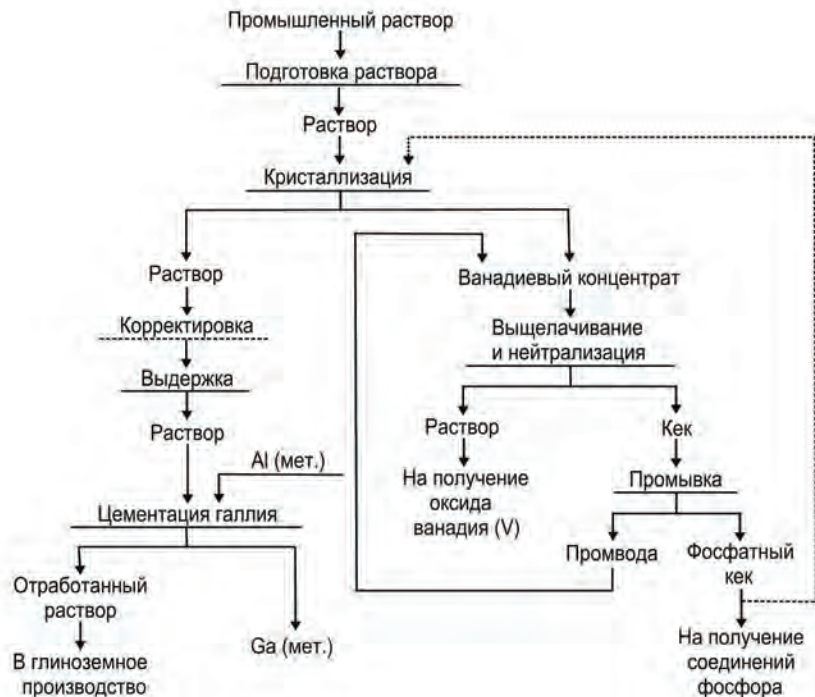


Рис. 4.10. Принципиальная технологическая схема производства галлия, ванадия и фосфора на ПАЗ (Казахстан)

Наиболее высокая степень извлечения галлия достигается при использовании процесса упаривания слабых маточных растворов ветви Байера. Разбавление крепких оборотных растворов ПАЗ водой, а также глубокое упаривание растворов до $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ 200-215 г/дм³ приводит к значительному шламообразованию. Быстрота смешения крепких оборотных растворов также существенно влияет на последующее шламообразование [45]. Снижение скорости смешения раствора с водой снижает шламообразование. Для данных производственных растворов цементация улучшается при повышении каустического модуля более 3,0. Однако корректировку раствора можно проводить до значения модуля не более 3,6.

Комбинированная схема очистки растворов ПАЗ с использованием электроцементации галлия дана на рис. 4.11 [47]. Обработку раствора озонозоо-воздушной смесью вели с учетом образования пенного слоя. После газации этой смесью раствор подвергался электрохимической очистке в электролизере с вертикально расположенными стальными катодами и анодами при плотности тока 250 А/м² в течение трех часов. На электроцементацию поступал очищенный раствор (табл. 4.8).

При цементации галлия из маточных растворов (Na_2O – 139; Al_2O_3 – 45; Ga – 0,12; V_2O_5 – 0,54; SiO_2 – 0,40; P_2O_5 – 0,20; Cr – 0,04; As – 0,03 г/дм³) с использованием галламы с 1 % алюминия извлечение галлия не превышает 35 % при расходе 50 г алюминия на 1 г выделенного галлия с одновременным восстановлением в этих условиях 70 % ванадия. Из оборотных растворов глиноземного производства (Na_2O – 287; Al_2O_3 – 99,5; Ga – 0,242;



Рис. 4.11. Технологическая схема получения галлия на ПАЗ (Казахстан)

$V_2O_5 - 0,85$; $Cr_2O_3 - 0,06$ г/дм³ и др.) степень цементации галлия при тех же условиях (время 3 часа, 60 °С, расход алюминия – 50 г на 1 г галлия) составила не более 20 %, а ванадия выделилось в осадок 70 %. Использование комбинированного способа подготовки раствора с электроцементацией повысило степень извлечения галлия на 15 %, и значительно сократился расход алюминия (до 2,5 раза) [38].

При упарке растворов глиноземного производства выделяется обратная сода, поступающая на спекание по схеме Байер-спекание (последовательный или параллельный варианты). Выщелачивание этого отхода водой и содовым раствором приводит к переходу в раствор галлия, органических веществ, алюминия и примесей. При 90 °С при промывке водой этого осадка извлекается до 90 % галлия с получением раствора 0,2 г/дм³ Ga, причем примеси в основном концентрируются в кеке. При двухстадийном выщелачивании, при котором фильтрат 1-й стадии используют для выщелачивания новой порции, полученный содо-алюминатный раствор очищается от железа на 85 %, фтора – 45 %, сульфат ионов – 50-60 % и органических веществ – 70 % [43]. Высокое содержание примесей не позволило использовать электролитический и галламный способ извлечения галлия. В работе была применена карбонизация растворов диоксидом углерода из баллонов. После двухстадийной карбонизации, с достижением в конце при температуре не выше 70 °С концентрации бикарбоната натрия 35-40 г/дм³, получили осадок, растворяемый в щелочи. Галлатный раствор (Na_2O до 200 и галлия до 1,3 г/дм³) использовали для цементации на галламе алюминия. Опытно-промышленные испытания были проведены на сульфатно-содовых смесях БАЗ, УАЗ и ПАЗ. Процесс цементации протекает стабильно. Общее извлечение галлия из оборотной соды составило 40 %. Цементацию галлия галламой алюминия из алюминатных растворов УАЗ проводили на обработанном воздухом осветленных оборотных растворах, разбавленных конденсатом до 260 г/дм³ $Na_2O_{\text{общ}}$ добавлением извести в количестве $CaO/Al_2O_3 = 1/1$. Полученные растворы отстаивались в течение 15-17 суток, а также подвергались очистке электролитическим способом в ваннах при плотностях катодного и анодного тока 250 А/м², температуре 60 °С (объемной плотности тока 3 кА/м³) [44, 45]. Очищенные комплексом методов растворы содержали галлия 0,25-0,28 г/дм³. Очистка существенно увеличивала производительность цементаторов и снижала расход гранулированного алюминия (с 24,5 до 22,5 кг) на 1 кг восстановленного галлия [46].

4.7. Способ извлечения галлия из алюминатных растворов на твердом вращающемся галлированном катоде

Электролитическое выделение галлия на жидком галлиевом катоде и галлированном пленочном электроде из производственных растворов требует очистки от примесей. В присутствии пентоксида ванадия и ряда других примесей потенциал галлиевого электрода смещается в сторону более положительных значений. При 3,0 А/дм² катодный потенциал в отсутствие ванадия

в электролите равен $-1,6162$ В, а при содержании в растворе $0,01$ г/дм³ V_2O_5 он составляет $-1,5662$ В, при $0,05$ г/дм³ V_2O_5 уменьшается до $-1,2302$ В, а при содержании $0,3$ г/дм³ V_2O_5 потенциал снижается уже до $-1,1462$ В [47]. На жидком галлиевом катоде с перемешиванием при плотностях тока до $7,5$ А/дм² и температуре $40-60$ °С происходит выделение галлия. Однако для плотности катодного тока ниже $0,5$ А/дм² возможно обратное растворение галлия с катода [37]. Процесс электролиза с галлированным катодом рекомендуют вести со степенью извлечения не выше 50% [47].

Присутствие в растворах щавелевой кислоты, спирта, уксусной кислоты, глицерина, глюкозы, целлюлозы, экстракта древесины ухудшает извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов на галлированный катод. Сильнее всего на процесс влияют щавелевая кислота (сдвигает потенциал на 60 мВ в электроположительную сторону), спирт и глюкоза. Электролизеры пленочного типа предложены в форме барабанных, дисковых и кольцевых катодов [48]. При вращении таких катодов через слой галлия или легкоплавкого сплава происходит непрерывное обновление удерживающейся силами сцепления на поверхности тонкой жидкой пленки (рис. 4.12) [49]. В месте соприкосновения с металлическим расплавом происходит постепенное накопление тонкого слоя оксидной пленки, а при постоянном обновлении жидким галлием катодная поверхность депассивируется. Съем галлия с катодной поверхности может составлять 1391 г/м² в сутки при исходной концентрации $1,97$ г/дм³ со снижением до $0,06$ Ga. Изучение поверхностных слоев, образующихся в процессе галлирования твердых электродов, показало, что галлий с никелем образует соединение $Ga_{36}Ni_{64}$ ($GaNi_2$), а с медью – $CuGa_2$. Расположение потенциалов на пленке в течение часа в процессе электролиза при катодной плотности тока 50 мА/см² и температуре 30 °С показано на рис. 4.13 [36].

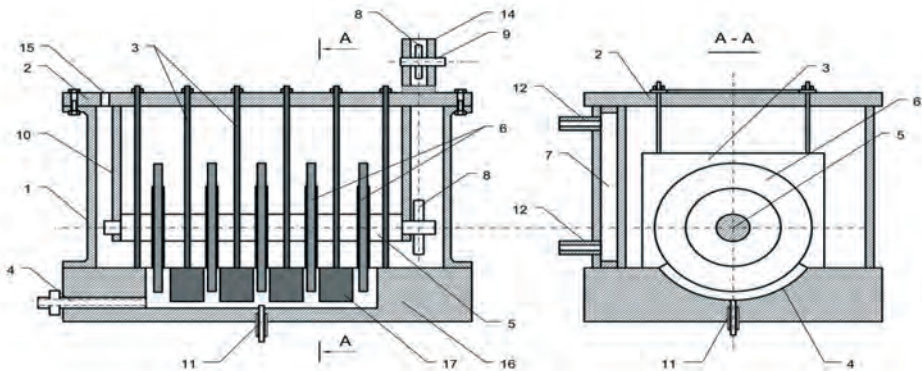


Рис. 4.12. Схема дискового электролизера (и сечение по AA) с расположением анодов между катодными дисками; 1 – корпус электролизера; 2 – крышка; 3 – анод; 4 – катодный токопровод; 5 – катодный вал; 6 – катодный диск; 7 – камера для греющей жидкости; 8 – шкив; 9 – вал для привода; 10 – несущая стойка; 11 – стон для галлия; 12 – стон для греющей жидкости; 13 – фторпластовая втулка; 14 – опора для шкива; 15 – отверстие для залива раствора; 16 – днище; 17 – вкладыши

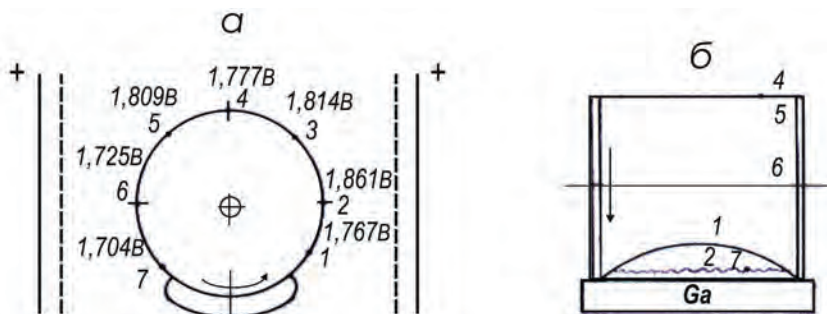


Рис. 4.13. Распределение потенциала по поверхности вращающегося галлированного катода (а) и видимый край пленки Ga при линейной скорости вращения катода, м/с: 1 – 0,6 и 2 – 1,86 (б)

Принципиальная технологическая схема получения технического галлия с использованием вращающегося галлированного катода показана на рис. 4.14. Этот способ был внедрен на Волховском алюминиевом заводе (ВАЗ) и испытан на УАЗ с использованием электролизера с катодной поверхностью 2 м² [50].

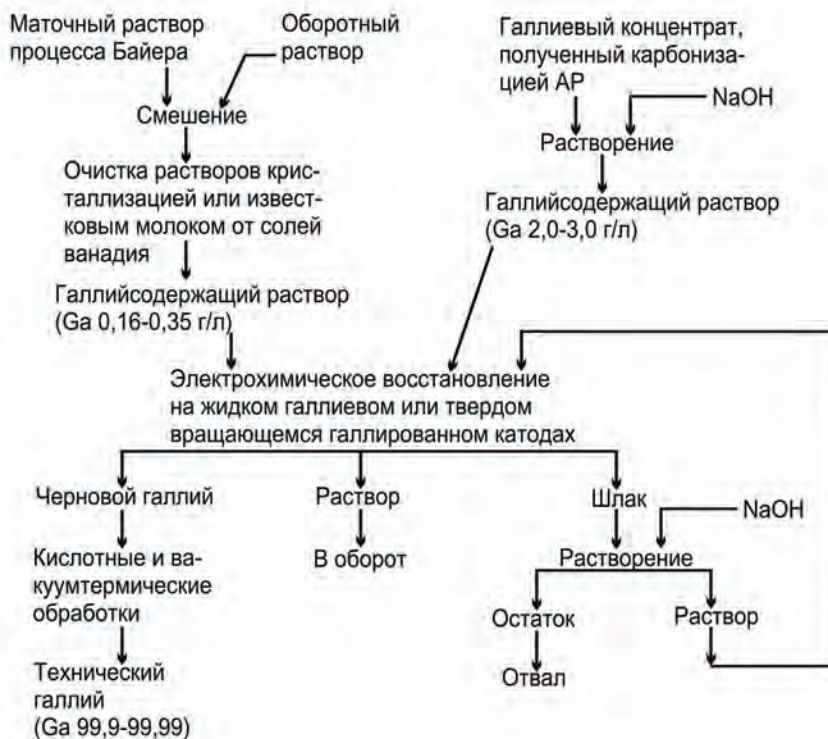


Рис. 4.14. Принципиальная схема получения галлия из растворов глиноземного производства с использованием жидкого галлиевого или твердого галлированного катода

Для очищенных производственных растворов метод на вращающемся галлированном катоде эффективен. Улучшение показателей процесса электролиза дает наложение нестационарного тока и использование в качестве катода галламы с содержанием алюминия 0,01-0,03 масс.% [51-55].

4.8. Цементация галлия из щелочных растворов на висмутовых сплавах

Улучшение электрохимических свойств жидкого катода достигается так же применением легкоплавких сплавов [56-58]. Поляризационные кривые и потенциал выделения водорода в 1 М NaOH растворе с использованием сплавов In-Bi, Bi-Cd-Hg и Bi-In-Hg при температуре 25 °С, по данным [59], приведены на рис. 4.15 (а и б).

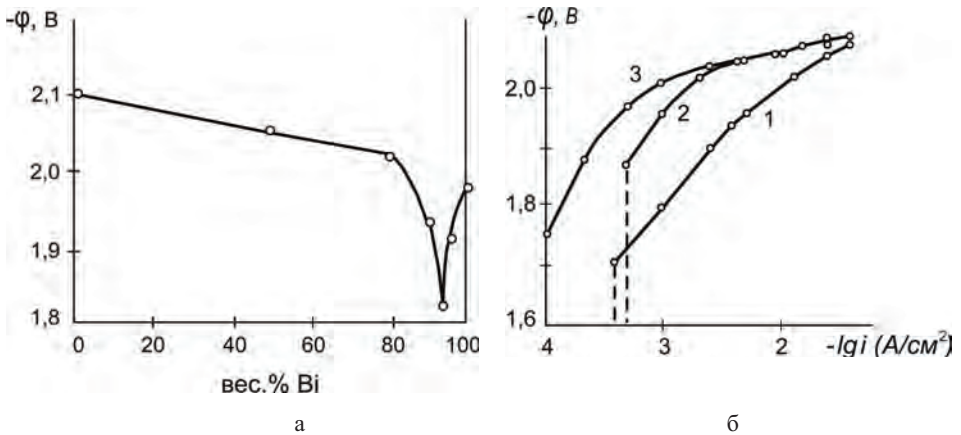


Рис. 4.15. Зависимость потенциала выделения водорода в растворе 1 М NaOH при температуре 25 °С на сплаве In-Bi (а) и сплавах: 1 – In-Bi, 2 – Bi-Cd-Hg, 3 – In-Bi-Hg (б)

Совместно с выделением водорода в щелочном электролите происходит выделение натрия и его внедрение в сплавы, что приводит к увеличению перенапряжения выделения водорода на 0,4-1,0 В. Внедрение натрия в сплав возрастает с увеличением числа вакансий и других дефектов в кристаллической решетке металла катода. Максимальная концентрация этих нарушений приходится на сплав с содержанием индия 6,5 %. Перенапряжение водорода в этой области концентраций ниже, чем на чистом висмуте, и этот состав сплава является наиболее эффективным для цементации галлия (рис. 4.15а) [59]. Сплавы с ртутью имеют большее перенапряжение водорода по сравнению с висмут-индиевыми. Технологически важным обстоятельством введения ртути (10 %) в индий-висмутовый сплав и сплав Вуда является возможность корректировать содержание алюминия в жидком сплаве, что сложно осуществить при использовании твердых катодов. В сплаве Вуда без ртути при температуре жидкого состояния (80 °С) цементация галлия в

этих условиях не протекает. Температурная зависимость константы скорости процесса цементации галлия алюминием в сплаве Вуда проходит через максимум. Чем больше содержание алюминия в сплаве, тем ниже температура сплавообразования (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Константа скорости цементации галлия ($K \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$) сплавом Вуда с разным содержанием Al

Температура, °C	Содержание Al в сплаве, масс.%		
	0,5	1,0	3,0
25	-	-	5,6
30	-	1,9	-
40	1,0	3,9	11,0
50	2,6	7,0	22,0
60	4,8	14,0	18,0
70	9,2	2,3	1,5
80	0	0	0

Увеличение содержания галлия в сплаве более 1 % уменьшает степень цементации галлия, и при содержании 10 % галлия из раствора извлекается всего только 50 % галлат-иона [55-61]. Вольт-амперные характеристики процессов восстановления галлия на висмут-индиевом сплаве, содержащем алюминий, и окисления алюминия из сплава в щелочном 1-молярном растворе приведены на рис. 4.16. С увеличением концентрации галлия в растворе и содержания алюминия в сплаве скорости катодного и анодного процессов возрастают. Из приведенных результатов видно, что частные поляризационные кривые восстановления галлат-иона сдвигаются в сторону более положительных значений, а кривые анодной поляризации сплавов – в сторону более отрицательных значений потенциала.

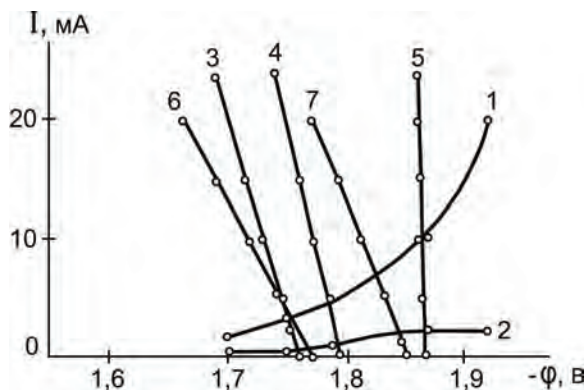


Рис. 4.16. Поляризационные кривые восстановления галлия на Bi-In катоде (электролит 1М NaOH-0,12 г/дм³ Ga): 1 – суммарная и 2 – частная; 3, 4 и 5 – анодной поляризации сплава Al-Ga-Bi-In, содержащего 10 % Ga и 0,5, 2 и 3% Al (электролит 3М NaOH – 2М Al); 6 – анодной поляризации сплава Al-Bi-In в 1М NaOH и 7 – в электролите 1М NaOH – 0,12 г/дм³ Ga

Изучение влияния примесей свидетельствует, что наиболее сильно снижают степень извлечения галлия ионы хрома и меньше всего влияют силикат-ионы. Влияние серосодержащих соединений по степени воздействия находятся в зависимости: $\text{SO}_4^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Практически полно за 15-30 минут извлекается галлий из щелочных алюминатных растворов при исходном содержании галлия 0,25-2,5 г/дм³ с помощью многокомпонентных висмутовых сплавов, содержащих 0,25-0,5 % Al, при температуре 50 °С и перемешивании со скоростью 200 об./мин. [53, 58].

4.9. Получение галлия на алюминиевых заводах цементацией на галламе алюминия

Павлодарский алюминиевый завод, Казахстан. В 1978 г. на ПАЗ был построен галлиевый цех, в основе технологии которого лежал процесс цементации галламой алюминия очищенных растворов из смеси маточных и оборотных растворов Байера. Технологическая схема (рис. 4.17) включает смешение после содоотстаивания оборотного и маточного растворов ветви Байера до содержания 210 ± 5 г/дм³ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, охлаждение смешанных растворов сначала с 75-55 °С до 20 °С в теплообменниках, а затем в 6 кристаллизаторах до 16-18 °С. Пульпу фильтруют, а раствор поступает в сгуститель, из которого подогретый слив через дозаторы поступает на нитки цементаторов [62-68]. Шлам, содержащий ванадий, поступает в цех получения пентоксида ванадия.

Смесь исходных растворов для производства галлия готовят из оборотного раствора среднего состава, г/дм³: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 296; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ – 271; Al_2O_3 – 130; Ga – 0,48; V_2O_5 – 1,2; P_2O_5 – 0,75; органических веществ – 4,02, и маточного раствора, г/дм³: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 142; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ – 125; Al_2O_3 – 67; Ga – 0,25; V_2O_5 – 0,65; P_2O_5 – 0,5; органических веществ – 2,57. На цементацию поступал очищенный раствор состава, г/дм³: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 207; Na_2O – 178; Al_2O_3 – 92,8; Ga – 0,37; Mo – 0,066; Zn – 0,004; SiO_2 – 0,49; V_2O_5 – 0,11; P_2O_5 – 0,08; Fe_2O_3 – 0,012; As_2O_3 – 0,0068; Cr_2O_3 – 0,016; Cl – 63; F – 1,17; SO_3 – 3,95 (в том числе S^{2-} – 0,035; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – 0,51); органических веществ – 3,3; (ароматические соединения – 2,49; гуминовые кислоты – 0,87; фульвокислоты – 0,49; алифатические карбоновые кислоты – 1,01; фенолы – 0,08; нейтральные соединения – 0,02) [66]. Цементацию галлия проводят в 62 аппаратах. В зависимости от качества поступающего боксита и спроса на галлий количество аппаратов уменьшалось. Цементатор представляет собой цилиндрический бак рабочей емкостью 2,5 м³ с пропеллерной мешалкой (110 об./мин.), внутри футерован винипластом, имеет змеевик и схему измерения ЭДС. Цементация галлия осуществляется протоком раствора со скоростью 1,0-1,1 м³/ч в течение 12 суток через 3-4 аппарата, расположенных каскадно. Вес основы, цементирующей галлий из раствора, в каждом цементаторе около 60 кг при условном содержании алюминия в галлии 0,25-0,30 масс.%. Алюминий использовался в гранулированном виде (марка АВГЧ, ТУ 48-5-190-90). Извлечение галлия при указанном составе исход-

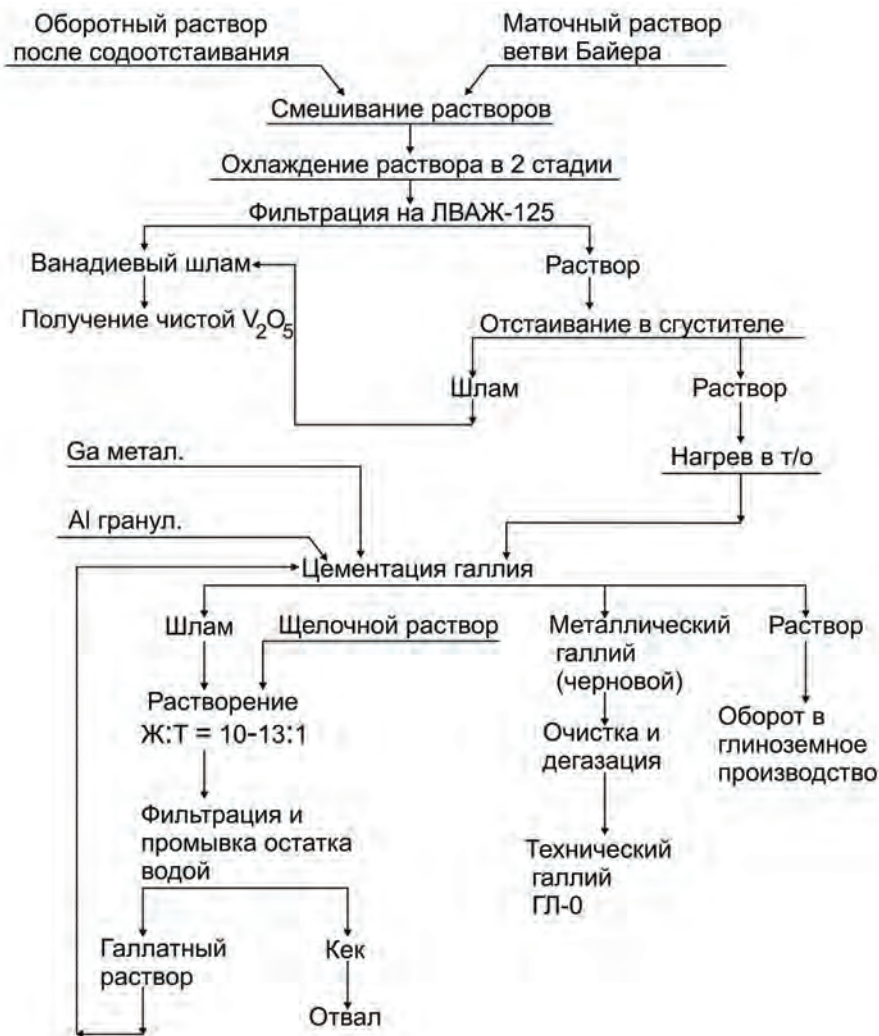


Рис. 4.17. Технологическая схема получения галлия из смешанных растворов ПАЗ

ного раствора составляет 18-28 % при расходе алюминия до 18,3 кг / 1 кг восстановленного галлия. Контроль процесса цементации осуществляли измерением цепи «галлама-алюминия-вспомогательный электрод» [69-79]. Разгрузку цементатора осуществляли с использованием вакуумной системы и заливом в аппарат горячей воды. Схема промышленного цементатора рабочей емкостью 2,5 м³ раствора представлена ниже (рис. 4.18).

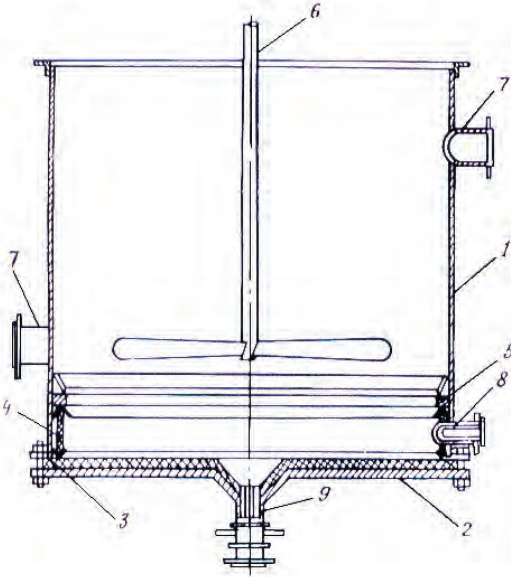


Рис. 4.18. Схема промышленного аппарата-цементатора. Корпус аппарата (1), днище (2), изоляция днища (3), изоляция боковых стенок (4), упор для крепления изоляции (5), мешалка (6), патрубки для протока раствора (7), патрубок слива раствора (8), патрубок донной разгрузки (9)

При цементации получают металлический галлий и шлам с выходом последнего 20-60 % от массы восстановленного галлия. Отделение шлама проводят на гидравлическом прессе [27]. Часть галлия после отстаивания и дополнительной фильтрации возвращается в цементатор. Полученный шлам растворяют в щелочном растворе при концентрации 150-180 г/дм³ Na₂O_{кауст.} и температуре 90-95 °С в течение 4-5 часов. Полученный раствор (галлия 60-70 г/дм³) подвергают цементации в течение 30-40 часов. Из шлама извлекается галлий на уровне 93-97 % при расходе алюминия близком к 1:1. Качество галлия гарантируется на уровне 3N (99,982-99,999 %) [62]. Выход нерастворимого остатка составляет около 5 % при его следующем составе, масс. %: 28-45 Fe₂O₃; 9-15 Ga; 7-9 Al₂O₃; 3-4 MgO; 2-3 SiO₂; 0,8-1,2 CaO; 0,05 TiO₂; 0,04 V₂O₅; 0,2 Cr₂O₃; 5-7 Na₂O; 14-18 п.п. Авторы разработки считают, что производство галлия является высокорентабельным, для которого в разных странах получены охранные документы [71-76].

Промышленные испытания цементационной технологии на Уральском алюминиевом заводе. Исходным раствором для получения галлия на этом заводе служил оборотный алюминатный раствор ветви Байера состава, г/дм³: Na₂O_{общ.} – 320; Na₂O_{кауст.} – 287; Al₂O₃ – 142,5; Ga – 0,32-0,35; V₂O₅ – 0,56; P₂O₅ – 0,20; SiO₂ – 0,65; As₂O₃ – 0,16; Fe₂O₃ – 0,022; TiO₂ – 0,00024; Mo – 0,086; Cu – 0,00056; Mn – 0,0005; Zn – 0,005; Pb – 0,0034; Cl – 25,0; F – 0,79; S²⁻ – 0,7; S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S_{общ.} ~5,0; органические вещества – 5,6. В глиноземном цехе (на участке № 10) была создана опытно-промышленная установка, включающая очистку оборотного раствора при температуре 95-100 °С сжатым воздухом и паром, охлаждение раствора (ниже 60 °С) и отделение взвеси, содержащей содосульфатную смесь и соединения примесей железа, ванадия, фосфора, органических веществ,

фтора и др. Низкая концентрация в этих растворах фтора и фосфора обуславливает невысокую степень очистки раствора от ванадия, выпадающего при последующем охлаждении (даже до температуры 15 °С) в составе тройных солей. Фильтрат разбавляли конденсатом до содержания 230-220 г/дм³ Na₂O_{общ.}; в результате получали раствор, содержащий 0,09-0,13 V₂O₅; 0,22±0,02 Ga; 0,5-0,7 г/дм³ S²⁻. Выделенный шлам содержал, масс. %: Na₂O_{общ.} – 51,8; Al₂O₃ – 5,2; Ga – 0,03; V₂O₅ – 9,8; P₂O₅ – 2,42; As – 0,265; F – 1,82; S_{общ.} – 1,06. Технологическая схема получения галлия на «УАЗ-СУАЛ» приведена на рис. 4.19 [53].

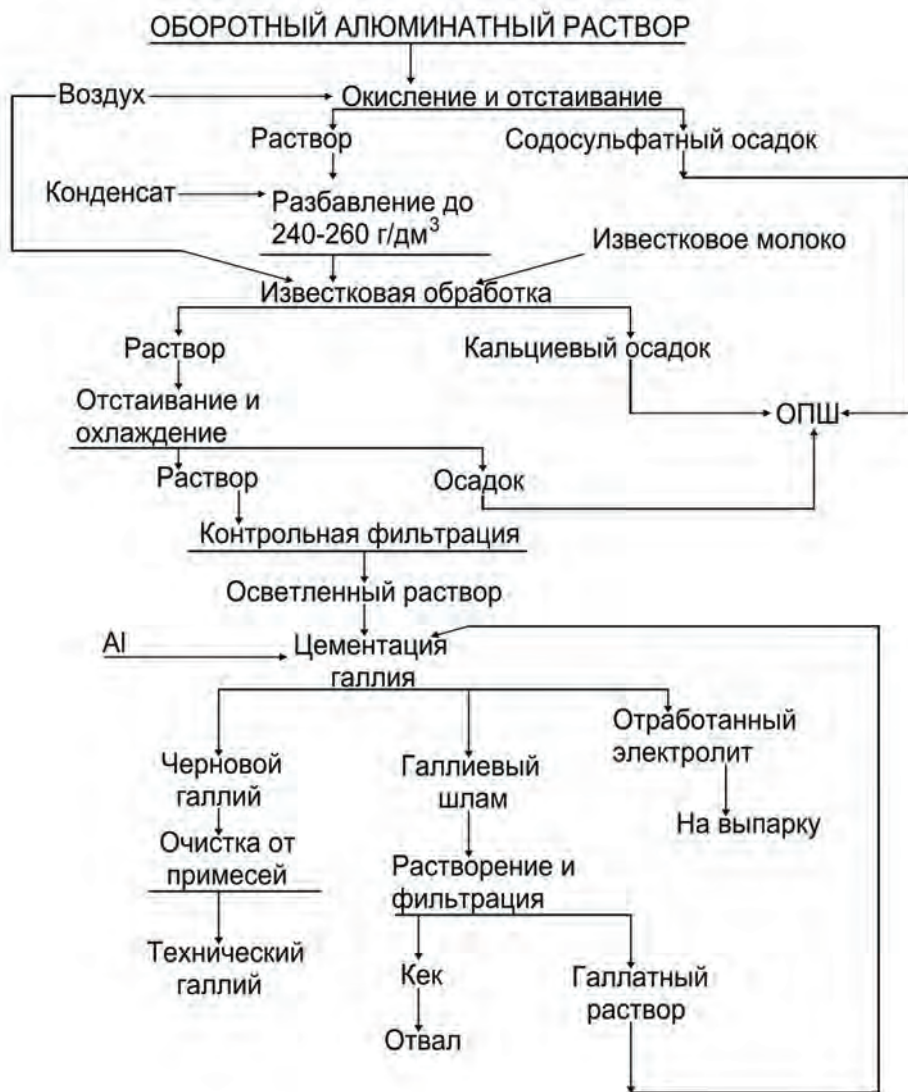


Рис. 4.19. Технологическая схема получения галлия из оборотных растворов «УАЗ-СУАЛ»

Фильтрат дополнительно обрабатывали известью из расчета 0,5-1,0 CaO_{актив.} на 1 моль глинозема в растворе. Образующийся трехкальциевый гидроалюминат очищает раствор от ванадия и ряда вредных примесей. Охлажденный до 20-25 °С раствор выдерживали не менее двух недель для дозревания и осаждения примесей. Профильтрованный раствор подогрели до 63±2 °С и подавали в цементаторы для выделения галлия. Состав полученного осветленного раствора после контрольной фильтрации включает, г/дм³: 210±10 Na₂O; 60±10 Al₂O₃; 0,21±2 Ga; менее 0,1 V₂O₅; 0,008-0,02 Fe₂O₃; 0,01-0,03 S²⁻; 1,7-2,9 S₂O₃²⁻; 1,64-2,72 органических веществ (перманганатный метод).

Цементацию галлия осуществляли в аппаратах объемом 2,5 м³ (см. рис. 4.18) в периодическом режиме при температуре 60 °С с заменой отработанного раствора исходным через 7 часов (основа цементирующего сплава 50 кг при содержании алюминия в галламе 0,4 масс.%). Без замены галламы проводили 6-12 операций по аналогии с описанной для ПАЗ. Степень извлечения галлия составляла около 35 % при расходе алюминия 35-45 кг на 1 кг галлия. Выход галлия в виде шлама составлял 90-100 %, т.е. часть галлия из цементационной основы переходила в шлам. Шлам и галлий разделяли фильтрацией [70]. Отфильтрованный шлам содержал около 90 % галлия, и для вытапливания из него галлия подвергался термообработке при температуре до 400 °С. После этого часть галлия возвращается в цементаторы, а остаток очищается по обычной схеме: выдержка, фильтрация, кислотная и вакуум-термическая обработки.

Большой расход алюминия на 1 кг галлия (более чем в два раза по сравнению с ПАЗ) обусловлен низким содержанием галлия в растворах Байера и повышенным содержанием неокисленной серы. При цементации галлия происходит электрохимическое разложение тиосульфат-иона по реакции [62]:



Содержание тиосульфатной серы в осветленном растворе в количестве 2 г/дм³ увеличивает расход алюминия на 10-15 %. Дополнительные методы очистки исходного электролита (озонирование, электролиз, более глубокая обработка известковым молоком и др.) существенно улучшили бы экономические показатели технологии. Однако на заводе было принято решение осуществить производство галлия способом электроосаждения галлия из производственных растворов с носителем – цинком (предложенным ИХ УНЦ АН СССР [80, 81]).

Извлечение галлия из алюминатных растворов завода г. Айка (ВНР).

Глиноземный завод в г. Айка производительностью 0,5 млн. т глинозема в год имел галлиевый цех, работавший по ртутному методу с максимальным выпуском галлия до 3,0 т/год [34, 62]. Съём галлия с 1 м² ртутного катода не превышал 25 г/сутки. Токсичность ртути и загрязнение раствора и шламов ртутью привели к необходимости замены технологии. Исходные оборотные растворы завода имеют состав, г/дм³: Na₂O_{общ.} – 266,7; Na₂O_{кауст.} – 217,0; Al₂O₃ – 121,6; Ga – 0,18; V₂O₅ – 1,48; P₂O₅ – 0,86; Fe₂O₃ – 0,017; Cr₂O₃ – 0,01;

Zn – 0,0026; Mo – 0,19; Cu – 0,003; Ni – 0,003; F – 2,69; S_{общ.} – 0,31; органические вещества – 5,04 (по бихромату калия на углерод). После отстоя в течение 7 суток ванадий в растворе снижался до значений 0,17-0,15 г/дм³, и за 70 минут цементации извлекалось 30 % исходного галлия [75]. Производительность цементатора галламой алюминия составляла 700-740 г/сутки. Технологические показатели процесса, переданного по лицензии, и достигнутые показатели за 8 лет успешной работы завода в городе Айка приведены на рис. 4.20.

За три года отработки процесса суточная наработка галлия возросла более чем в два раза, снизился расход алюминия, осветленного раствора, электроэнергии, воздуха и пара, существенно улучшив показатели технологического процесса.

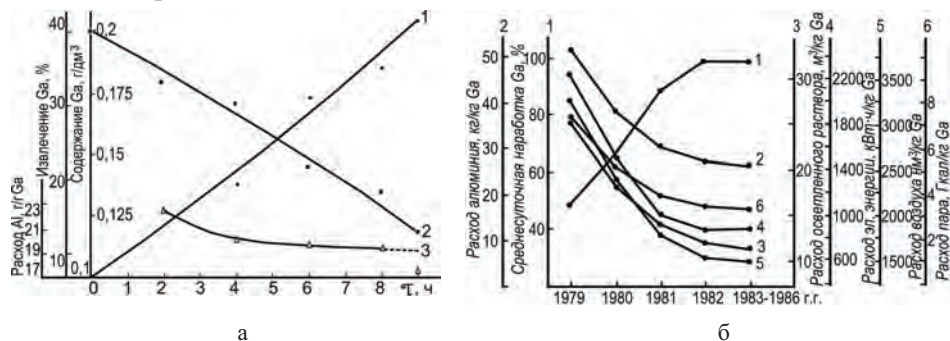


Рис. 4.20. (а) Извлечение галлия цементацией галламой алюминия: 1 – извлечение, 2 – остаточное содержание галлия в растворе, 3 – расход алюминия, кг/кг галлия (3) и (б) показатели работы на заводе Айка (ВНР) цеха галлия за восемь лет

Исследование извлечения галлия цементационным способом из растворов алюминиевого завода в г. Лаута (ФРГ). Завод работает по способу Байера на привозном боксите и имеет производительность 85 тыс. т/год. На этом заводе также действовало небольшое производство галлия по ртутному способу с использованием амальгамы натрия производительностью около 300 кг/год [79]. Съём галлия с 1 м² поверхности галламы алюминия составлял 33 г/сутки. Исходные растворы для цементации получали смешением маточного раствора (Na₂O_{общ.} – 146; Na₂O_{кауст.} – 117; Al₂O₃ – 47,8; Ga – 0,08; V₂O₅ – 0,35; Pb – 0,05; Cu – 0,004; Fe – 0,003; Cr – 0,058; Mo – 0,035; As – 0,011; Mn – 0,007; Zn – 0,001; Sn – 0,013; S_{общ.} – 0,17; органические вещества – 1,03 г/дм³) и оборотного (Na₂O_{общ.} – 281; Na₂O_{кауст.} – 254,2; Al₂O₃ – 110,2; Ga – 0,16; V₂O₅ – 0,7; S_{общ.} – 0,39; органические вещества – 1,17 г/дм³) с доведением содержания Na₂O_{общ.} до 220 г/дм³. Электролит перед цементацией очищали кристаллизацией с 14-суточным отстоем, в результате этой операции содержание галлия при поступлении раствора в цементатор составляло 0,12 г/дм³, а концентрация алюминия в галламе поддерживалась в интервале 0,25-0,50 масс.%. При расходе гранулированного алюминия 30-40 кг / 1 кг восстановленного галлия извлечение из осветленных растворов составляло 30-35 %. Растворы этого завода имеют повышенное загрязнение тяжелыми металлами (см. приведенный выше анализ маточного раствора), что обуславливает несколько худшие показатели технологии.

4.10. Электроосаждение галлия с носителем из алюминатных растворов на металлическом катоде

Скорость реакций разряда на катоде в условиях раздельного восстановления обычно отличается от скоростей разряда тех же ионов в условиях совместного осаждения [82]. При совместном электроосаждении восстановление одних ионов может быть существенно облегчено (деполяризация), а других заторможено (сверхполяризация). Интенсифицировать процесс осаждения галлия можно при использовании эффекта совместного электролитического осаждения с металлом, имеющим близкий потенциал восстановления, подобную кристаллическую решетку, и, что является самым главным условием в технологии, этот металл должен легко удаляться и не загрязнять растворы глиноземного производства. Лучший выход по току также будет в случае уменьшения коррозии – обратного растворения и облегчения поверхностной диффузии галлия. Указанным условиям отвечает цинк, присутствующий в производственных растворах и удаляемый из раствора при введении сульфидной серы, часто содержащейся во многих сортах боксита. В Институте химии УФАН СССР были проведены исследования и разработана технология извлечения галлия из растворов глиноземного производства с применением процесса электролитического соосаждения галлия с введенным в раствор цинком натрия [80, 81]. Влияние катодной плотности тока на электролитическое выделение галлия совместно с цинком при неизменных исходных параметрах: концентрации, температуре (28-30 °С), анодной плотности (~2 А/дм²) и интенсивности перемешивания (~60 об./мин.) показано на рис. 4.21. В этих условиях, при катодной плотности тока менее 3 А/дм², выделения галлия из раствора практически не происходит.

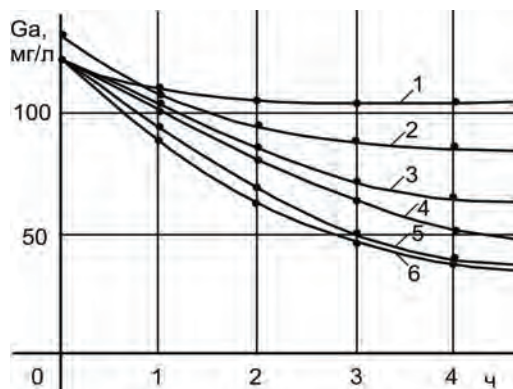


Рис. 4.21. Извлечение галлия с цинком при электролизе алюминатного раствора, содержащего (г/дм³) 140 Na₂O, 60 Al₂O₃ и 1,0 Zn, при катодной плотности тока, А/дм²: 3,0 (1); 5,0 (2,3); 7,0 (4); 9,5 (5); 13,5 (6)

С дальнейшим увеличением катодной плотности тока выделение галлия возрастает и достигает оптимальных значений по эффективности тока при плотностях 7-10 А/дм². Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к непропорциональному увеличению выделения галлия с расходом электроэнергии. Потенциалы выделения галлия, цинка и цинк-галлиевого сплава из щелочных растворов 250 г/дм³ Na₂O, приведенные на рис. 4.22, свидетельствуют о сдвиге потенциала выделения галлия в присутствии цинка в электроположительную сторону на величину ~0,1 В.

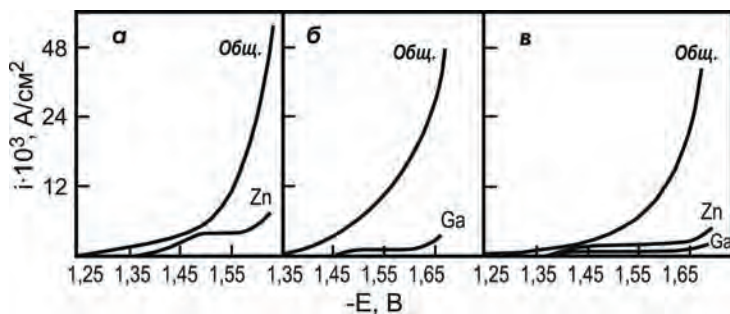


Рис. 4.22. Суммарные (общ.) и парциальные (Zn, Ga) поляризационные функции тока от напряжения выделения Zn и Ga из растворов 250 г/дм³ Na₂O, содержащих, г/дм³: а – 1,40 Zn, б – 0,33 Ga и в – одновременно 1,40 Zn и 0,33 Ga

Смещение потенциала выделения галлия (облагораживание потенциала Ga) происходит за счет энергии образования Zn-Ga сплава – энергии смешения. Зависимость перенапряжения водорода на цинковом катоде выше по сравнению с никелевым или стальным (рис. 4.23), поэтому разряд галлат-аниона на цинковом катоде облегчен и галлий на нем выделяется более успешно (рис. 4.24а). Перенапряжение выделения водорода (η_H) на цинковом катоде определяется зависимостью от плотности тока (i , А/см²) [83, 84]:

$$\eta_H = 1,107 + 0,120 \times \lg i.$$

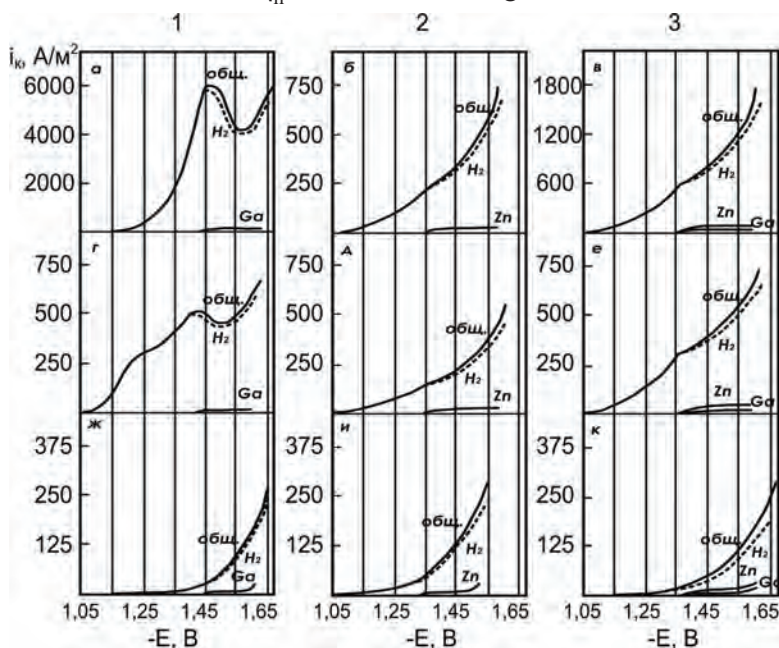


Рис. 4.23. Общие и парциальные поляризационные кривые выделения Ga (1), Zn (2), Zn-Ga сплава (3) и H₂ (штриховая кривая) на стальном (а, б, в), никелевом (г, д, е) и цинковом (ж, и, к) катодах

При потенциалах $-1,48 \dots -1,53$ В и плотностях тока 5 ± 2 мА/см², являющихся оптимальными в разработанных условиях, выход галлия на цинковом катоде в 3 раза выше, чем на никелевом, и в 4,5 раза выше, чем на стальном (рис. 4.24б).

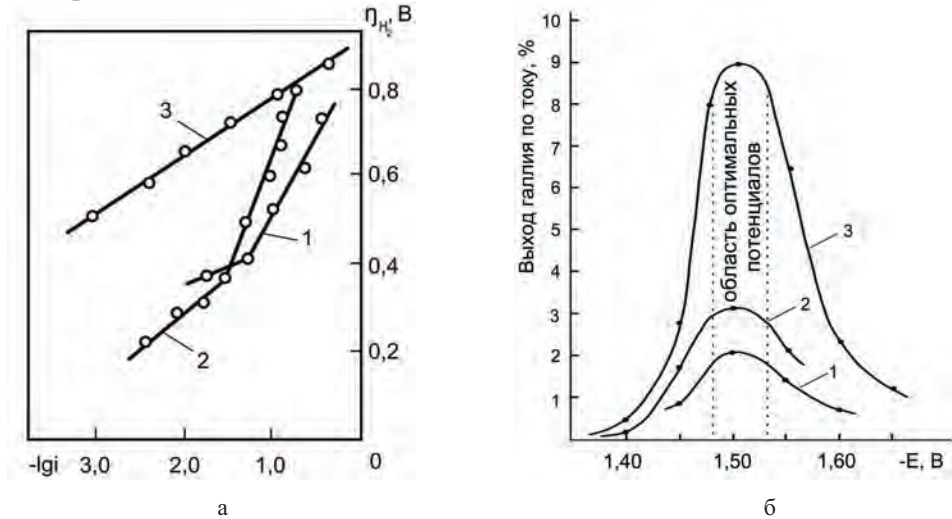


Рис. 4.24. Зависимости: (а) перенапряжения выделения водорода от плотности тока; (б) выхода галлия по току от потенциала катода: 1 – сталь 1Х18Н10Т, 2 – Ni, 3 – Zn

Характер поляризации при осаждении галлат-аниона на цинковом катоде определен по температурно-кинетическому методу С.В. Горбачева [154] из аппроксимированных значений $i_{\text{част.}} = a \times e^{-A_{\text{эф}}/RT}$ при фиксированных значениях напряжения. Зависимости энергии активации $A_{\text{эф}}$ разряда галлат-аниона $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ от потенциала катода и энтропии активации ΔS^* этого же процесса в зависимости от потенциала на цинковом катоде даны на рис. 4.25.

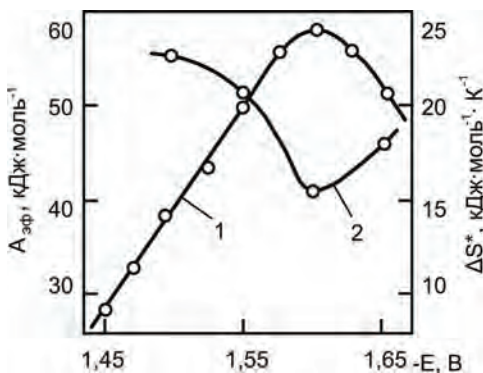


Рис. 4.25. Зависимости эффективной энергии активации $A_{\text{эф}}$ (1) и энтропии активации ΔS^* (2) разряда галлат-аниона от потенциала на цинковом катоде

При значениях катодной поляризации и плотностях тока, отвечающих максимальному выходу галлия по току, существуют как электрохимические, так и диффузионные ограничения. При дальнейшем росте потенциала катода происходит увеличение $A_{\text{эф}}$, и процесс из области смешанной кинетики переходит в область электрохимических затруднений [84, 85]. Откло-

нение $A_{эф.}$ от уравнения Фольмера объясняется образованием дендритного осадка на катоде при потенциалах $-1,47...-1,65$ В. В области потенциалов менее чем $-1,47$ В образуется губчатый осадок дендритов, и основной составляющей поляризации становится активационное (электрохимическое) перенапряжение [86]. Плотность тока на вершинах дендритов выше, чем на остальной поверхности. На частных поляризационных кривых выделения галлия и цинка при сплавообразовании (см. рис. 4.22) наблюдаются участки подъема плотности тока для значений потенциала выше $-1,55$ В. Значения энтропии активации (ΔS^*) процесса разряда галлат-аниона согласуются с данными других авторов электровосстановления ионов Zn^{2+} [86-88].

Влияние состава растворов, температуры, избытка цинкат-ионов, примесей и органических веществ на процесс соосаждения галлия с цинком. Влияние более 20 различных ионов было изучено на синтетических натрий-алюминатных растворах. Все исследования проводили при следующих оптимальных условиях электролиза: катодная плотность тока – 9 А/дм², анодная – 3 А/дм², температура электролита – 30 ± 2 °С, концентрация цинка – $1,0$ г/дм³, объем электролита – 5 дм³. Зависимости выделения галлия от концентрации щелочи в электролите (рис. 4.26), как и следовало ожидать, свидетельствуют, что с увеличением содержания Na_2O и Al_2O_3 повышается вязкость растворов и затрудняется диффузия анионов галлия, приводящая к снижению его извлечения. Принудительное усиленное перемешивание раствора облегчает диффузию ионов и повышает выход галлия в осадок. В небольших электролизерах перемешивание электролита только за счет выделяющихся при электролизе газов может быть недостаточным.

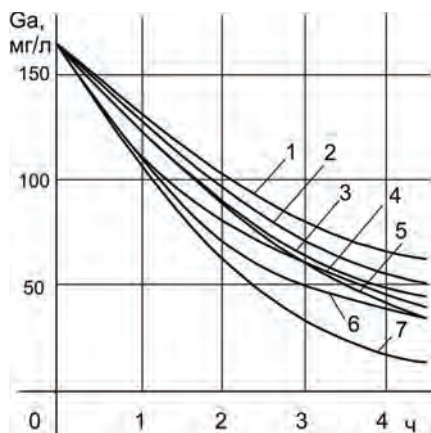


Рис. 4.26. Извлечение галлия с цинком при электролизе в зависимости от концентрации щелочи и алюминия. Концентрация Na_2O , г/дм: 225 (1); 250 (2); 220 (3); 184 (4); 190 (5); 124 (6); 125 (7); Al_2O_3 , г/дм³: 90 (1), 60 (2-7); в (7) интенсивное перемешивание

В технологии производства глинозема маточные растворы после декомпозиции подвергаются выпарке, что естественно приводит к повышению концентрации галлия в исходном растворе. Однако с повышением содержания щелочи, а также алюминия значительно возрастает вязкость растворов, что приводит к ухудшению показателей извлечения галлия из растворов. Анализ физических и экономических параметров позволяет остановиться на электролите, получаемом разбавлением частично упаренного среднещелочового

(250-280 г/дм³ Na₂O) раствора маточным алюминатным раствором. Влияние температуры электролиза на извлечение галлия с цинком для двух составов щелочно-алюминатных растворов приведено на рис. 4.27. Оптимальной температурой для обоих составов является температура 30±5 °С. При повышении концентрации алюминатного раствора до не более 200 г/дм³ Na₂O интервал оптимальных температур сужается и лежит в пределах 32-35 °С. Существенное изменение показателей процесса от температуры объясняется тем, что при понижении температуры значительно возрастает вязкость раствора [89, 90], а повышение температуры сопровождается усложнением процесса кристаллизации при выделении на поверхности жидкого галлия, имеющего температуру плавления ~30 °С. В жидкометаллическом галлии значительно изменяется характер химической связи, исчезает характерная ковалентная связь и меняется координационное число атомов в кристалле.

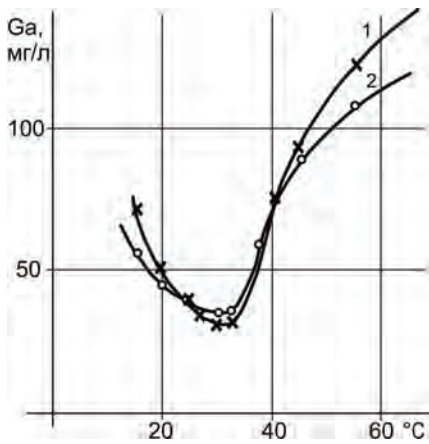


Рис. 4.27. Изменение содержания галлия за 2 ч. электролиза с изменением температуры растворов: 1 – 0,163 мг/дм³ Ga, 193 и 73 г/дм³ Na₂O и Al₂O₃; 2 – 0,136 мг/дм³ Ga, 160 и 60 г/дм³ Na₂O и Al₂O₃

Цинк в натрий-алюминатном растворе. Большое влияние на осаждение галлия из электролита оказывает вводимый носитель – цинк. Повышенное количество цинка в растворе приведет к низкому содержанию галлия в катодном осадке, но и малая концентрация Zn не позволит осуществить хорошее извлечение галлия из раствора (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Содержание галлия в катодном осадке в зависимости от исходного состава раствора

Исходная концентрация Zn, г/дм ³	Исходная концентрация Ga	
	170 мг/дм ³	125 мг/дм ³
0,5	11,5	7,6
0,8	10,8	7,6
0,9	10,0	7,4
1,2	8,2	6,5
1,5	7,1	6,3
1,8	5,8	4,6
2,6	4,2	3,5

Введение раствора цинката натрия в производственный раствор сопровождается частичным осаждением цинка в виде сульфида. Содержание общей серы в растворах глиноземного производства может составлять несколько граммов на литр. Например, в растворах УАЗ (до введения в процесс элементной серы с поступлением боксита Тимана) в аллюминатном растворе содержалось серы 0,6-0,8 г/дм³, а в оборотном щелочном растворе – 1,6-1,8 г/дм³. Соответственно, сульфидной серы – 0,25-0,3 и 0,4-0,5 г/дм³. Из литра раствора 166 г/дм³ Na₂O и 67 г/дм³ Al₂O₃ при добавлении 1,5-2,0 г Zn в виде щелочного цинкатного раствора в осадок обычно выпадает сульфида цинка 0,65 г (в пересчете на воздушно-сухой осадок). Соосаждение галлия с осадком обычно небольшое – 0,33 мг/1 г ZnS (см. гл. 3, раздел 3.2.). Представленные на рис. 4.28 результаты свидетельствуют, что продолжительность процесса электролиза ограничивается 3-3,5 часа, и за это время осаждается на катоде 60-70 % Ga и ~90 % Zn. Снижение исходной концентрации цинка до 0,6 г/дм³ уменьшает выход Ga из раствора при электролизе.

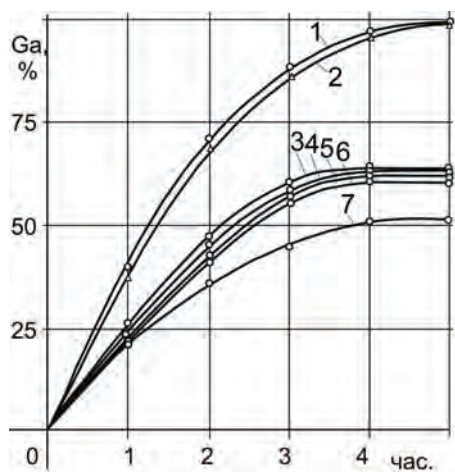


Рис. 4.28. Кинетика совместного осаждения цинка (1, 2) и галлия (3-7) из натрий-аллюминатного раствора (г/дм³, 160 Na₂O, 65 Al₂O₃, 0,156 Ga) в зависимости от исходной концентрации Zn (г/дм³): 1 и 3 – 2,60; 2 и 6 – 1,00; 4 – 1,50; 5 – 1,20; 7 – 0,60

Соотношение галлия и цинка в растворе и катодном осадке, по экспериментальным данным, не остается пропорциональным, а существенно меняется. Это можно объяснить тем фактом, что при электролизе более богатых по цинку щелочных растворов, особенно при высоких плотностях катодного тока, вероятность протекания 1-й медленной реакции разряда галлат-аниона снижается по сравнению с разрядом менее отрицательного заряда цинкат-аниона, а также большей его общей концентрацией в растворе.

При электрохимическом восстановлении галлия совместно с цинком на твердых катодах и последующем растворении осадка в щелочном растворе достигают накопления цинка и галлия в этих растворах. С целью выяснения взаимодействия этих компонентов при увеличении их концентраций в щелочных растворах были изучены растворимость и некоторые свойства системы Na₂O-ZnO-Ga₂O₃-H₂O при температурах 25 и 50 °С (см. гл. 3). Тройная водная система без галлата натрия многократно исследовалась [91-93]. Существуют стабильные фазы при 25 °С: NaZn(OH)₃·3H₂O; [NaZn(OH)₃,

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Насыщенные цинкаты имеют полиморфную структуру, в которой существуют комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ или $[\text{Zn}(\text{OH})_{4-k} \cdot (\text{H}_2\text{O}_k)]^{(2-k)-}$ [94, 95]. Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 25, 50 и 75 °С приведены ранее (раздел 3.2.4, рис. 3.18, 3.19). С повышением концентрации гидроксида натрия растворимость оксида цинка плавно увеличивается до определенного предела, а затем с повышением содержания щелочи происходят качественные изменения, характеризующиеся образованием двух разных составов кристаллогидратов, растворимость которых постепенно уменьшается. Увеличение содержания оксида галлия приводит к снижению растворимости оксида цинка (рис. 3.19; табл. 3.6). Анион галлия связывает часть щелочи с образованием натрий-галлата. Влияние на растворимость более сильно сказывается при содержании Na_2O от 24 до 33 масс. % (табл. 3.6). Зависимости плотности (ρ), вязкости (η), удельной электропроводности (χ) цинкаты щелочных растворов от содержания оксида галлия при температуре 25 °С приведены на рис. 4.29.

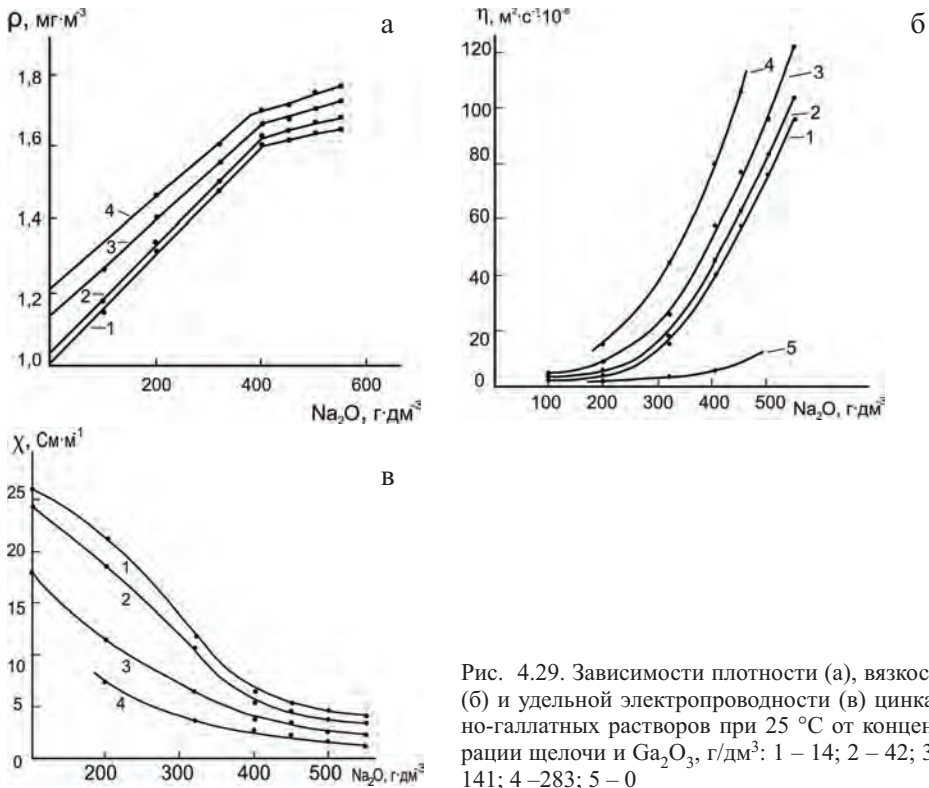


Рис. 4.29. Зависимости плотности (а), вязкости (б) и удельной электропроводности (в) цинкато-галлатных растворов при 25 °С от концентрации щелочи и Ga_2O_3 , г/дм³: 1 – 14; 2 – 42; 3 – 141; 4 – 283; 5 – 0

Плотность и вязкость с увеличением содержания щелочи возрастают, при этом зависимость плотности от концентрации Na_2O до некоторой определенной щелочности описывается уравнением вида: $\rho = A + B \times C$, где А и В – некоторые коэффициенты. Удельная электропроводность, наоборот, с повышением концентрации Na_2O и Ga_2O_3 уменьшается.

По экспериментальным данным, полученным в равновесных условиях при 25 °С, построены изотермы соосаждения галлия с твердыми фазами в щелочных цинкатно-галлатных растворах при разной щелочности растворов (рис. 4.30). Зависимость между количеством оксида галлия в осадке и оставшемся в растворе является прямолинейной. Галлий участвует в построении кристаллической решетки основного компонента и образует с ним изоморфно кристаллизующееся соединение. При неизменной щелочности раствора соосаждение галлия с оксидом цинка и его кристаллогидратами увеличивается с ростом концентрации галлия в растворе (табл. 4.11). Повышение щелочности цинкатных растворов уменьшает соосаждение с твердыми фазами. На рис. 4.30б представлены графики зависимости содержания Ga_2O_3 в растворе от отношения Ga_2O_3 к ZnO в кристаллогидратах цинката натрия для растворов, равной 2,5; 5,0; 12,5; 14,5 М NaOH. Величина соосаждения галлия с оксидом цинка относительно его содержания в среднем 4 %. С двойными гидратированными осадками цинка составов $Na_2O \cdot 3,8ZnO \cdot 6H_2O$ и $Na_2O \cdot 2,4ZnO \cdot 5,4H_2O$ соосаждение галлия – 9 %. Это связано со значительно большей величиной кристаллохимического подобия цинката и галлата натрия [96, 97].

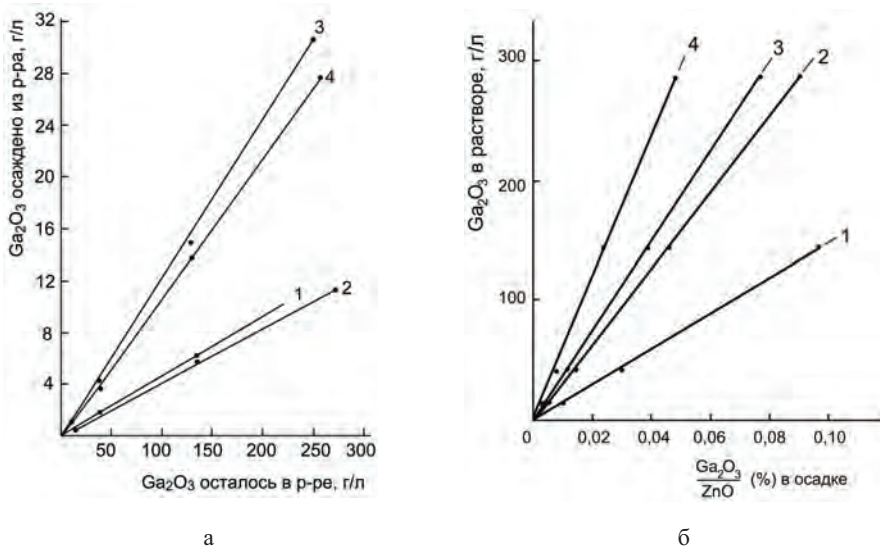


Рис. 4.30. Изотермы соосаждения галлия с твердыми фазами в щелочных цинкатно-галлатных растворах (а) и соосаждение Ga_2O_3 с твердыми фазами в зависимости от его содержания и концентрации Na_2O (б): NaOH, моль/л: 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 12,5; 4 – 14,5

Соосаждение галлия с донными фазами при изоморфном процессе подчиняется закону В.Г. Хлопина [98], по которому количество (X) распределяющегося компонента, перешедшего в твердую фазу, и (A) – общее его количество, с количеством основного компонента (цинката – Y), перешедшего в твердую фазу, и (B) – общее количество основного компонента, подчиняется уравнению:

$$X/(A-X) = D \times Y/(B-Y),$$

где D – константа распределения Хлопина.

Полученные прямолинейные зависимости (рис. 4.30б) подтверждают изоморфный характер соосаждения галлия. Значения константы D соосаждения галлия с оксидом цинка равны $0,054 \pm 0,003$ и с кристаллогидратами цинката натрия – $0,165 \pm 0,004$ и $0,132 \pm 0,005$, соответственно, для составов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,8\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,4\text{ZnO} \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$. Отклонения в опытах (№ 6, табл. 4.11) объясняются попаданием в основной осадок соседней фазы. Следовательно, соосаждение оксида галлия, достигающее 10 % от осадка гидратированного цинката натрия, приводит к тому, что галлий существенно задерживается в технологических растворах и осадках, а не выделяется при электролизе.

В качестве носителя галлия при электролизе производственного раствора вполне достаточным является содержание цинка $0,5\text{--}0,8$ г/дм³. Изучение катодного осадка путем сравнения рентгенограмм осадка и металлургического сплава галлия с цинком показывает некоторое отклонение от параметров кристаллической решетки чистого цинка. Определение эвтектики методом ДТА позволило подтвердить ее температуру и состав: $24,95$ °С и 3,7 масс.% Zn, что близко к расчетной величине по уравнению Вант-Гоффа – 3,2 масс.% Zn [30].

Таблица 4.11

Соосаждение галлия с донными фазами в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}\text{H}_2\text{O}$

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
Исходный раствор, г/дм ³							
Na_2O	98,3	100,4	206,3	206,4	498,33	574,8	580,7
ZnO	66,1	68,2	142,6	142,6	44,1	397,2	401,0
Ga_2O_3	14,1	141,8	14,1	283,2	14,1	14,1	283,2
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	0,21	2,08	0,099	1,986	0,041	0,075	3,035
Равновесный раствор							
Na_2O	96,1	99,2	204,6	204,2	396,8	452,6	450,3
ZnO	14,9	10,2	51,4	31,2	196,1	188,1	93,3
Ga_2O_3	13,5	135,7	13,6	272,0	13,1	13,2	255,4
$\alpha_{\text{кауст.}}$	8,61	12,4	5,24	8,59	2,67	3,16	6,33
Осадок							
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	0,0098	0,1050	0,0055	0,1005	-	-	-
Соосаждение Ga_2O_3 , %	4,3	4,3	3,6	4,0	-	-	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,8\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0,0040	-	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,4\text{ZnO} \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	0,0027	0,0639
Соосаждение Ga_2O_3 , %	-	-	-	-	7,1	6,4	9,8
Константа Хлопина	0,057	0,051	0,055	0,051	0,1649	0,1212	0,1278
Ga_2O_3 , г/дм ³	0,60	6,1	0,5	11,2	1,0	0,9	27,8

Измерение микротвердости образцов сплавов показывает значение растворимости цинка в галлии, равное 0,8 масс.%, а по данным рентгенофазового анализа, изменение объема элементарной ячейки составляет $0,6 \pm 0,03$ %. Это согласуется с тем фактом, что для многих сплавов с ограниченной растворимостью в процессе их получения электролитическим осаждением синтезируются более богатые по составу сплавы. Например, растворимость свинца в меди из диаграммы состояния системы не превышает 0,01 %, а в электролитических осадках растворимость достигает 12 %. Пересыщенные твердые растворы установлены для гальванически полученных сплавов в таких системах, как Pb-Sn, Cu-Pb, Ag-Pb и др. [99].

Влияние примесей на извлечение галлия с носителем. Зависимость извлечения галлия в катодный Zn-Ga осадок от концентрации пентоксида ванадия в натрий-алюминатном растворе (рис. 4.31) показывает, что при одинаковом содержании V_2O_5 в электролите и разном начальном содержании Ga (110 или 175 г/дм³) по окончании электролиза достигается примерно одинаковая концентрация галлия в отработанном растворе (кривые 3 и 4; № 7 и 8 на рис. 4.32а). Из представленных результатов следует, что при исходном содержании 110 мг/дм³ Ga в присутствии 0,47 г/дм³ V_2O_5 концентрация галлия в растворе после трех часов электролиза снизилась только до 81 мг/дм³ Ga по сравнению с холостым опытом, в котором осталось 45 мг/дм³ Ga. Таким образом, в присутствии примеси V_2O_5 извлечение галлия снизилось с 58 до 25 %. Введение в раствор 1,4 V_2O_5 г/дм³ уменьшило извлечение галлия с 67 до 21 %. Влияние примесей ванадия и молибдена на потенциал катода при осаждении цинк-галлиевого сплава приведено на рис. 4.32.

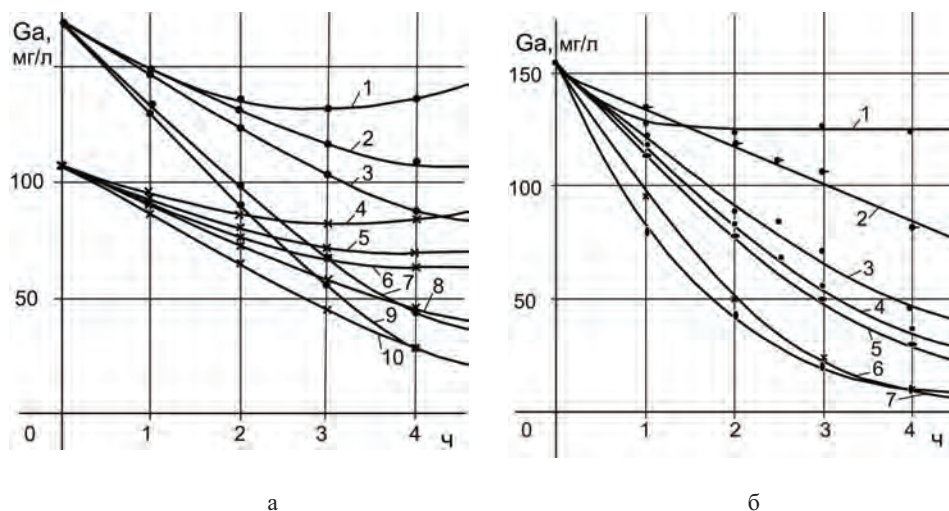


Рис. 4.31. Содержание Ga после электролитического осаждения в присутствии примесей (г/дм³).

(а) V_2O_5 : 1 – 1,4; 2 – 1,0; 3 и 4 – 0,47; 5 – 0,3; 6 – 0,2; 7 и 8 – 0,05; 9 и 10 – 0;

(б) MoO_3 : 1 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,1; $KMnO_4$: 2 – 1,0; MnO : 6 – 1,0; MnO_2 : 7 – 1,0; 5 – без добавок

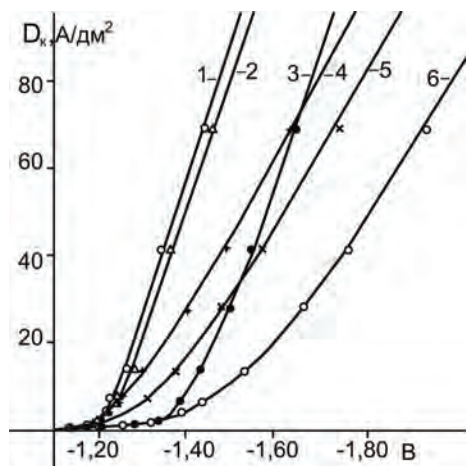


Рис. 4.32. Катодные поляризационные кривые для раствора состава, г/дм³: 60 Al₂O₃; 180 Na₂O; 1,0 Zn; 0,157 Ga — 3; примеси в растворе, г/дм³: V₂O₅: 1 — 0,4; 2 — 0,2; MoO₃: 4 — 0,2; 5 — 0,05; 6 — производственный раствор после электролиза

Влияние молибдена на извлечение галлия при электролитическом соосаждении с цинком на твердом катоде из натрий-алюминатных растворов в течение трех часов (рис. 4.31б) аналогично влиянию ванадия. В присутствии MoO₃ в электролите в количестве 0,5; 0,2; 0,1 г/дм³ содержание галлия снизилось с выходом, равным 20, 58 и 66 % Ga, соответственно. Марганец в виде парманганата калия значительно снижает выделение галлия в катодный осадок совместно с цинком (рис. 4.31б). Оксиды марганца (IV) и марганца (II) улучшают показатели выхода галлия в осадок, увеличивая выход галлия, вероятно, за счет сорбционных процессов на оксигидроксидах в щелочном растворе.

Натриевые соли мышьяковой, фосфорной, хромовой, азотной, серной, борной, кремниевой, щавелевой, вольфрамовой, угольной, сернистой кислот не влияют или сказываются незначительно на электролитическом осаждении галлия с цинком (табл. 4.12).

Присутствие хлорид-иона заметно снижает извлечение галлия, что, вероятно, объясняется побочными реакциями на аноде, сопровождающимися получением окисленных форм и появлением в электролите небольших количеств ионов сильных окислителей: гипохлоритов, хлоратов и даже перхлоратов. Присутствие свинца и мышьяковистой кислоты в электролите несколько улучшает выход галлия по току в осадок, повышая соосаждение галлия с цинком.

Таблица 4.12

Влияние примесей на электроосаждение галлия с цинком на стальной катод из натрий-алюминатного раствора состава, г/дм³: 125 Na₂O; 60 Al₂O₃; 0,8 Zn

Состав примеси	Концентрация примеси, г/дм ³	Ga (мг/дм ³) в растворе при электролизе за время, ч.					
		0	1	2	3	4	5
–	–	168	128	89	55	27	17
V ₂ O ₅	1,40	168	150	135	132	135	147
V ₂ O ₅	1,00	168	150	130	116	108	111
V ₂ O ₅	0,20	110	93	78	62	63	62
V ₂ O ₅	0,05	110	90	73	58	45	38
MoO ₃	0,5	155	128	127	125	125	131
MoO ₃	0,10	155	127	87	52	34,8	24,4
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,50	150	115	80	43	27	14
H ₂ SiO ₃	0,50	163	136	94	59	28	22
H ₂ SiO ₃	0,20	163	139	98	57	30	21
As ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	1,0+1,0	150	94	66	31	17,5	10,4
H ₂ C ₂ O ₄	1,3	150	104	73	42	28	24
KMnO ₄	1,0	157	-	122	102	73	69
Na ₂ CO ₃	20	157	136	89	50	32	24
WO ₃	1,0	157	98	69	38	27	20
Na ₂ SO ₃	4,0	157	97	69	39	25	17
Na ₂ SO ₄	5,0	150	93	55	41	35	27
As ₂ O ₃	1,0	157	100	70	43	22	14
H ₃ BO ₃	1,0	150	102	-	49	29	20
MnO ₂	1,0	157	94	45	24	10	6,0
MnSO ₄	1,0	150	76,4	43	25	10,5	3,5
MnSO ₄ +V ₂ O ₅	0,1+0,5	158	121	103	83,5	76	73
NaNO ₃	3,0	150	123	84	51	38	23,5
NaNO ₃	1,0	150	110	82	49	37	22
NaCl	10,0	153	111	80	57	49	34,6
NaCl	4,0	153	107	67	52	46	38
Na ₂ PbO ₃	1,0	122	84	56	21	10,5	2,0
FeSO ₄	0,2	157	97,6	53	42	24	23

Поведение органических веществ в глиноземном и галлиевом производствах. Органические вещества в боксите (до 0,6-0,7 масс.%) присутствуют в форме гуминовых кислот и битумов. В бокситах СУБР в среднем содержится, масс.‰: гумусовых – 0,085; фульвокислот – 0,018; битумов – 0,037; гиматомелановых – 0,017. Колебания за счет неравномерного распределения органических веществ в сырье составляют 0,1-0,3 %, считая по углероду. В отдельных пробах бокситов СУБР было установлено и более низкое содержание – 0,07 %. Содержание органических веществ в тиманских бокситах, имеющих поверхностное залегание (линзы, пласты), значительно выше $\geq 0,20$ %. Органические вещества также поступают из муки (35 %), целлюлозы (24 %), флокулянтов и пеногасителей (1,5 %). При автоклавном вскрытии бокситов в щелочно-алюминатные растворы переходят в основном гуминовые вещества, претерпевающие при многократных циклических процессах глубокие окислительно-гидролитические изменения с образованием низкомолекулярных соединений. Битумные вещества переходят в раствор только на 10 %, а гуминовые – более чем на 60 %. Промежуточными продуктами гумусовых (гуминовая и фульвовая) кислот являются ароматические кислоты, высокомолекулярные смолистые соединения и ряд карбоновых кислот (муравьиная, уксусная, щавелевая, пропионовая, масляная, малоновая, янтарная, глутаровая и др.). В установившемся процессе часть натриевых солей этих кислот выпадает в осадок при выпарке в смеси с карбонатом в составе «рыжей соды», а также с красным шламом и «гидратом». Органические вещества ухудшают технологию процесса Байера на ряде переделов и приводят к снижению качества глинозема [100-103]. Оксалаты и некоторые карбоновые кислоты способствуют получению более мелкого гидроксида алюминия с понижением его извлечения при декомпозиции и дополнительному измельчению при кальцинации. Гуминовые и карбоновые кислоты и фульвокислоты оказывают стабилизирующее действие на алюминатные растворы. Алифатические карбоновые кислоты при содержании более 2 г/дм³ снижают процент разложения алюминатных растворов более чем на 10 %. Эти же вещества вызывают пенообразование, что снижает производительность оборудования.

Установившаяся концентрация для каждого глиноземного завода может существенно различаться, что обусловлено, кроме сырья и технологии его переработки, неравномерностью распределения органических веществ в сырье. Например, в растворах примерно близких составов 248-231 Na₂O, 127-134 Al₂O₃ для ряда заводов содержание общего углерода C_{общ.}, г/дм³ составляет: Лаута и Джуманите (Германия) – 3,8 и 14,7; Николаев (Украина) и УАЗ (Россия) – 14,4 и 6,35, соответственно. Фракционный состав сравнивался для следующих предприятий НГЗ/УАЗ: гуминовые кислоты – 1,08/1,70; фенолы – 1,36/1,33; карбоновые кислоты – 3,96/1,01; нейтральные соединения – 1,35/1,61; высокомолекулярные соединения – 6,65/0,70.

Имеется большое число способов очистки байеровских растворов от органических веществ [103]. Деструкция органических веществ путем кальцинации боксита приводит к образованию нерастворимого корунда, а окисление органики в растворе достигается нагреванием до 180-240 °С с барботированием кислородсодержащим газом или введением H₂O₂ с уда-

лением продуктов распада фильтрованием [104]. Удалять оксалат из растворов производства можно с помощью раствора аммиака [105]. Суммарно очистить растворы предложено сильнощелочной анионнообменной смолой [106], активированным углем [107], катионными пассиваторами [108], органическими растворителями [109]. Оксалат натрия в алюминатном растворе может находиться в лабильном (пересыщенном) состоянии, поэтому можно снизить его концентрацию путем введения «зацикленного» оксалата натрия в качестве инициатора осаждения [110]. Для тропических бокситов, богатых органическими веществами, уровень растворимого оксалата может подниматься до 0,7 масс.% оксалатного углерода по отношению к каустической щелочи, а приведенные методы позволяют снизить его содержание до 0,15 % (в тех же единицах). Хорошие результаты получены при обработке озонно-воздушной смесью в пенном слое [41]. При обработке в течение четырех часов при температуре 250-280 °С степень окисления органических веществ приближается к 80 %, а разложение тиосульфат-иона – 100 %. Например, если в смешанном растворе ПАЗ общее содержание органических веществ составляет (по углероду) – 7,21, а после двухстадийной кристаллизации – 5,91, то после комбинированной очистки (озонирование, электролиз с расходом – 5 кА·ч/м³) – 2,31 кг/м³. Активными сорбентами в условиях глиноземного производства могут служить гидрокарбо- и сульфоалюминаты магния, кальция и бария [111-114]. Процессы сорбции завершаются в течение нескольких минут, а регенерация сорбционных свойств не требует больших энергозатрат и проходит при температурах 250-400 °С.

По степени отрицательного влияния на электрохимическое извлечение галлия из растворов глиноземного производства органические вещества можно расположить в следующем порядке: гуминовые кислоты → карбоновые кислоты → высокомолекулярные ароматические соединения → фенолы → нейтральные соединения. Однако при этом следует учитывать также их количественные соотношения [115].

Очистка растворов от органических веществ и других примесей особенно сказывается на процессе цементации галлия из производственных растворов. Применение цементационной технологии к растворам УАЗ, которые обработаны воздухом и известковым молоком, позволило снизить расход алюминия в 1,3 раза и уменьшить выход галлиевого шлама в 1,6 раза [38, 116]. Для идентичных условий цементации (100 минут; 0,5 % Al в галламе) остаточное содержание галлия в растворе, в зависимости от содержания органических веществ (перманганатный метод), составляет 0,43/0,25 мг/дм³ для 3,57/1,59 г/дм³ по углероду C_{орг} [38]. Наиболее высокие результаты на УАЗе были получены по цементационной технологии при смешении озонированных растворов с осветленными (1:1) и длительным отстоем, выдержка до 12 суток [117]. В этих условиях достигали расхода алюминия на 1 кг галлия 18-23 кг и снижения шламообразования с 319 до 138-160 %.

4.11. Производство галлия методом электроосаждения с цинком на Уральском алюминиевом заводе («УАЗ-СУАЛ»)

В соответствии с технологическим регламентом, согласованным с Институтом химии УНЦ АН СССР, на Уральском алюминиевом заводе была создана опытная установка, состоящая из трех электролизеров объемом 1,5 м³ и другой свободной аппаратуры. Основной задачей опытной установки было сопоставление результатов двух технологий, предлагаемых институтами ИМиО АН Каз. ССР и ИХ УНЦ. Согласно способу [118-131] уральских технологов и ученых исходные щелочно-алюминатные растворы глиноземного производства корректируются по составу за счет смешения оборотного и маточного растворов и введения цинка в количестве 0,3-0,6 кг/м³. Электролиз на водоохлаждаемых катодах ведут при температуре 30-38 °С при катодной плотности тока 500-700 А/м² и напряжении на ванне 3,5-3,7 В. Раствор после смешения и корректировки имеет температуру 75-80 °С, плотность 1,400 кг/дм³ и отвечает следующему составу, кг/м³: 110 Al₂O₃; 253 Na₂O_{общ.}; 234 Na₂O_{кауст.}; 31 Ga; 0,50 V₂O₅; 1,0 Zn; 0,015 Fe₂O₃; 3,30 S_{общ.} (1,32 SO₄²⁻; 0,05 S²⁻; 0,58 SO₃²⁻; 1,35 S₂O₃²⁻); 19,7 Cl⁻; 2,8 C_{орг.}; 14,9 – прочие примеси. Электролит охлаждают до 35 °С, выдерживают для осаждения взвеси и затем подают в серию электролизеров. В начале процесса на сниженном токе проводят цинкование электродов (содержание цинка в электролите достигает значения 0,7-0,8 кг/м³), затем ток поднимают до оптимального значения для осаждения сплава. Время электролиза зависит от состава раствора и контролируется величиной потенциала катода, и при отклонении его значения в отрицательную сторону электролиз прекращают. Результаты усредненной работы ванны в периодическом режиме с получением цинк-галлиевого сплава без предварительного цинкования электродов приведен в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Электрохимическое выделение цинк-галлиевого сплава на опытной ванне УАЗ из щелочно-алюминатного раствора, 250 кг/м³ Na₂O, 110 кг/м³ Al₂O₃

Время, час.	Сила тока, кА	Напряжение, В	Температура, °С	Выход в сплав		
				Zn, кг/м ³	Ga, кг/м ³	Ga, %
0	9,7	4,0	40	1,00	0,33	-
2	9,7	3,95	39,5	0,60	0,22	34
4	9,7	4,0	39,0	0,30	0,16	51
6	9,7	4,0	38,8	0,10	0,11	67

В процессе электролиза на катоде выделяется до 70 % галлия, 80-96 % цинка, а также большая часть содержащихся в электролите примесей (ванадия, железа, титана, свинца, меди). Осадок на катодах рыхлый, но достаточно прочно связан с катодом. Средний состав катодного осадка, масс. %:

10-15 Ga; 80 Zn; 2,0 V₂O₃; 3,5 Na₂O; 0,05 Fe. После слива электролита в серию ванн заливают горячий щелочной раствор, в котором под действием короткозамкнутой гальванопары из катодного осадка и анода электролизера протекает быстрое растворение осадка. Использование для электролиза нестационарного пульсирующего тока позволяет увеличить извлечение галлия на 8-12 % за счет снижения диффузионных ограничений в объеме электролита и на поверхности катода [132-135].

Операции электроосаждения цинк-галлиевого осадка и его растворения без наложения электротока проводят многократно, достигая содержания галлия в принимающем растворе до ~15-20 кг/м³. Одновременно с галлием повышается концентрация цинка в принимающем растворе, поэтому часть цинка удаляют электролизом при повышенной температуре (до 80 °С), при этом галлий с цинком на катоде соосаждается очень незначительно. На конечной стадии получения галлия из вторичного щелочного раствора путем цементации более глубокое удаление цинка осуществляют реагентной карбонизацией – введением гидрокарбоната натрия (при большом масштабе галлиевого производства выгоднее эту стадию проводить карбонизацией раствора отходящими печными газами глиноземного завода). При карбонизации в начале процесса протекает реакция нейтрализации свободной щелочи, а затем, после снижения pH раствора, происходит гидролитическое разложение цинката натрия с образованием осадка гидроксида цинка, который при температуре выше 39 °С переходит в оксид цинка. Алюминий при его повышенной концентрации в «синтетическом» растворе при действии гидрокарбоната дает соединение, подобное даусониту – Al(OH)₂(CO₃Na). Карбонизация отходящими печными газами (10-25 % CO₂) или диоксидом углерода из баллона приводит к в два раза меньшему образованию количества соды в растворе. Нейтрализация гидрокарбонатом натрия сокращает продолжительность операции, упрощает дозировку с выходом на нужное содержание цинка в растворе, но при этом на себестоимость накладывается достаточно высокая цена NaHCO₃. Удаление цинка проводят до его конечной концентрации ~3-4 % от исходной. В результате получают растворы, содержащие до 20 г/дм³ галлия, до 2 г/дм³ цинка и сниженное количество других примесей.

В галламе алюминия, используемой для цементации, от предшествующих операций содержится некоторое количество цинка, поэтому в исходном растворе для цементации цинка должно быть менее 2 %. Излишний цинк приведет к повышенному расходу кислоты при промывке галлия. Для проведения цементации полученный цинкотно-галлатно-алюминатный раствор необходимо каустифицировать до значительных концентраций едкой щелочи. Поэтому в раствор вводят известь для перевода карбонатов натрия в каустическую щелочь и при необходимости добавляют NaOH. На выпадающих осадках карбонатов, алюминатов, алюмосиликатов и других соединений кальция также сорбируется часть примесей, что снижает шламообразование при проведении цементации. Однако при полном переводе карбонатной щелочи в каустическую при дозировке 1 моль CaO на 1 моль Na₂O образуется большое количество осадка около 85-100 кг/м³ раствора, с которым возрастают потери галлия. Поэтому осаждение известковым мо-

локом проводят частично, а недостающее количество щелочи вводят в виде гидроксида натрия. В результате потери галлия значительно снижаются, и очистка от примесей остается эффективной. Используемый для цементации раствор должен содержать 80-100 кг/м³ Na₂O и не менее 5 кг/м³ галлия. После цементации при температуре 50-60 °С в аппаратах емкостью 2,5 м³ за 12 часов процесса в растворе остается < 0,67 кг/м³ Ga и < 0,04 Zn. Из получаемого щелочного галлатно-цинкатного раствора также возможно электролитически успешное извлечение галлия при катодной плотности тока 1100 А/м² и напряжении на ванне 3,2-3,4 В (табл. 4.14) [27].

Таблица 4.14

Извлечение галлия из цинкатно-галлатного раствора электролизом (I = 6 кА, U = 3,3 В)

Состав, кг/м ³			Время, час.	Температура, °С	Извлечение, %	
Na ₂ O	Zn	Ga			Ga	Zn
250	1,93	8,30	0,0	65	-	-
252	0,39	2,16	2,0	64	73,9	79,8
257	0,16	0,61	4,0	65	92,6	91,7
258	0,10	0,41	6,0	64	95,1	94,8

При увеличении плотности тока за счет более интенсивного выделения водорода существенно возрастает расход электроэнергии. Основными продуктами газовой выделения при электролизе являются водород – на катоде, и кислород – на аноде. При растворении цинк-галлиевого сплава выделяется водород. Согласно технологическому регламенту в течение одного часа работы электролизера объемом 2,5 м³ и имеющим 32 катода и 33 анода, выделяется 8,4 м³ водорода и 4,2 м³ кислорода. Пределы взрывоопасности газовой смеси водорода с воздухом: нижний – 4,1, верхний – 74,2 %, температура самовоспламенения – 510 °С. Для предупреждения опасности взрыва разработаны конструкции электролизеров закрытого типа с обеспечением достаточного воздухообмена внутри ванны. Конструкция электролизера с единичной производительностью до 1000 кг галлия в год, рабочим объемом электролита 6,0 м³ совмещает осаждение галлия на катоде с носителем, анодное растворение и отделение носителя – цинка. Расположение электродов способствует полной обработке электролита током и снижению пенообразования. Использование нестационарного импульсного тока увеличивает извлечение галлия и уменьшает продолжительность процесса. Оптимальная продолжительность первичного осаждения сплава составляет три часа, что позволяет осуществлять четыре операции в сутки. Для электролиза разработаны электролизеры и выпрямительный агрегат (типа ПТР-17500/36 УХЛЧ) [131-135], опробованные на промышленной установке ООО «Галлий» на Уральском алюминиевом заводе в г. Каменск-Уральский Свердловской области.

Полученный жидкий сплав черного галлия профильтровывают через полотно путем продавливания горячей водой при температуре, близкой к затвердеванию галлия. При фильтрации происходит не только механическое отделение взвешенных частиц, но и окисление большей части растворенных в сплаве электроотрицательных примесей, которые также остаются на фильтре в виде оксидов и интерметаллидов (CuZn_4 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, CrZn_{17} , FeZn_8 , MnZn_{13} и др.). Профильтрованный металл частично поступает на цементацию для извлечения галлия. Основная часть профильтрованного галлия подвергается кислотной обработке и затем – водной промывке. Высушенный галлий в тиглях из графита отправляется на вакуум-термическую обработку с перемешиванием при температуре 1000 °С. В результате примеси, обладающие пониженной температурой кипения, удаляются. После отстаивания в вакууме или в инертной атмосфере галлий разливают во флаконы из полиэтилена и хранят при температуре ниже его плавления.

Сквозная технологическая последовательность от электролиза, растворения катодного осадка, удаления основной части цинка и цементации на галламе алюминия до первичной очистки жидкого галлия отстаиванием, фильтрованием, кислотной и вакуумтермической обработкой позволяет получить галлий марки 5N (99,9995 %) (рис. 4.33). Такая степень чистоты не достигается очисткой черного металла в других способах без необходимости использования кристаллизационных методов при получении галлия из натрий-алюминатных растворов.

Полученные результаты многолетней работы опытной галлиевой установки, показавшей, что себестоимость галлия составляет всего 110-120 \$/кг при цене на биржах 350-550 \$/кг, позволили принять решение о создании на УАЗ промышленной установки. Заводской производственно-конструкторский отдел, Уральский филиал НПО «ВАМИ» и Уральский научно-исследовательский и проектный институт медной промышленности (институт «Унипромедь») по технологическому регламенту и эскизам ИХТТ УрО РАН подготовили проект и провели необходимые согласования для создания промышленного производства галлия на УАЗ. Руководство опытной установки полностью выкупили у завода и ИХТТ патентное право на производство и полезную модель (электролизер), что позволило выделиться в отдельное предприятие ООО «Галлий». На полную мощность ООО «Галлий», имеющее в распоряжении 20 электролизеров, 5 цементаторов и другое оборудование, начало работать с 2001 года, достигнув производительности 3,5 тонны галлия в год. Производство было рентабельным и достаточно эффективным, и весь металл шел на экспорт.

Потребности России в галлии, оцениваемые максимально в 8-10 т в год, полностью покрывались производимым на ПГЗ металлом. В связи с возникшими экономическими и политическими проблемами в 2012 г. ООО «Галлий» прекратило производство редкого металла, установка и оборудование были демонтированы. Усовершенствованные в ИХТТ в последние годы технологии позволили бы на аналогичном оборудовании довести масштаб производства до 5,0 тонн/год при себестоимости 100 \$/кг галлия марки 6N при цене такого металла на бирже 400-529 \$/кг [136].

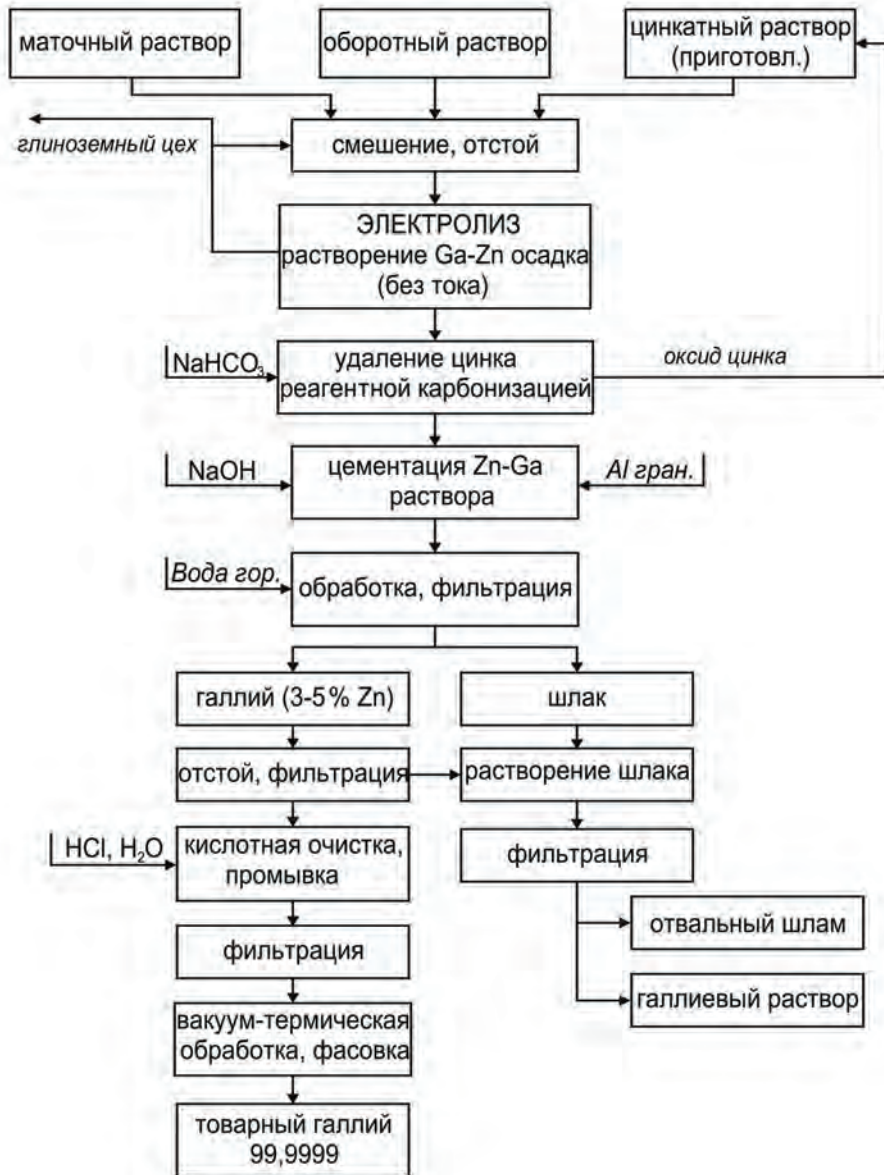


Рис. 4.33. Технологическая схема получения галлия из байеровских растворов глиноземного производства электролизом с носителем – цинком

Электроосаждение галлия с цинком очень благоприятно сказывается на очистке растворов глиноземного производства, что сопровождается повышением качества получаемого глинозема при возврате щелочных растворов в глиноземное производство. Результаты многочисленных исследований на производственных растворах УАЗ составов $120-180 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ и $110-140 \text{ кг/м}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют, что уже за 20 минут электролиза содержание в растворе железа, титана и цинка снизилось в два раза (рис. 4.34). Также в растворах после такой обработки снижается содержание молибдена, меди, марганца. Значительное влияние на степень очистки раствора от железа оказывает межэлектродное расстояние (рис. 4.34б). Вероятно, это обусловлено электрофоретическим эффектом движения коллоидных форм железа, осаждаемых на катоде в виде черного налета. Показатели очистки не ухудшились при 12-часовой непрерывной работе ванны в проточном режиме. Расход электроэнергии при использовании 20-минутного цикла очистки составил в этих условиях $50-60 \text{ кВт}\cdot\text{ч/1 т}$ глинозема.

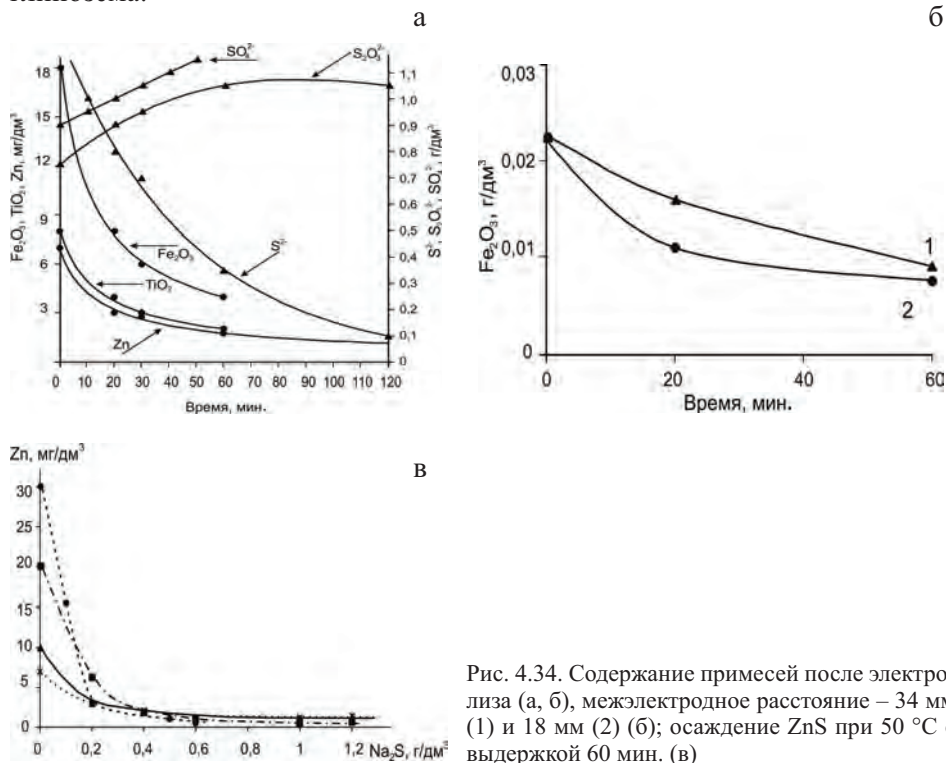


Рис. 4.34. Содержание примесей после электролиза (а, б), межэлектродное расстояние – 34 мм (1) и 18 мм (2) (б); осаждение ZnS при 50°C с выдержкой 60 мин. (в)

Остаточное содержание цинка составляет 125 г на тонну выпускаемого на УАЗе глинозема и является предельным значением по внутренним требованиям предприятия, но укладывается в ГОСТ 11069-2001 для марки А85 с допуском 200 г/т Al. В бокситах Тимана, которые составляют до 85 % перерабатываемого сырья на УАЗе, содержание ZnO составляет 0,02-0,04 %.

других бокситах, в частности СУБР, которые использует другой завод Свердловской области – БАЗ, содержится сульфидная сера, связывающая цинк и препятствующая его накоплению в растворе. При проведении соосаждения галлия с цинком на катодах в растворах остается достаточно высокое содержание цинка – до 100 г/м^3 . Снизить содержание цинка предлагается путем смешения отработанного электролита с маточным раствором после декомпозиции и последующим отстоем пульпы с фильтрацией. При этом уменьшение концентрации цинка до 1 г/м^3 удается только в присутствии значительного избытка осадителя – сульфид-ионов – не менее $0,3 \text{ кг/м}^3$ (рис. 4.34в). Более полное осаждение наблюдается из раствора с повышенным исходным содержанием $>30 \text{ г/м}^3 \text{ Zn}$, а также использование в качестве затравки осадка сульфида цинка от предшествующей операции осаждения. Способствует очистке также определенная скорость подачи воздуха на барботажа до $0,2\text{-}0,3 \text{ м}^3$ воздуха на 1 м^3 разбавленной пульпы [137-139].

Реализованная технология электролитического выделения галлия из производственных растворов с использованием дополнительно вводимого в электролит цинка позволяет извлекать большую часть галлия из раствора, а также способствует удалению примесей, что повышает качество выпускаемого глинозема, не вносит усложнений в основной процесс производства глинозема и позволяет получать галлий по низкой себестоимости.

4.12. Создание галлиевого производства на заводе Гуансийской алюминиевой компании в г. Пин-Го, провинция Гуанси КНР

В соответствии с контрактом между Гуансийской алюминиевой компанией (Pingguo Guangxi China) и ИХТТ УрО РАН был разработан технологический регламент по проектированию и созданию нового производства выпуска галлия в г. Пин-Го. Алюминиевый завод, на территории которого предполагалось производство, работает по байеровской технологии, курируемой компанией Пешине. Для предварительной оценки были изучены производственные щелочно-алюминатные растворы и другие технологические растворы, состав которых дан в табл. 4.15. На основании предложенных параметров ведения процессов электролиза, подготовки растворов и реагентов, а также стоимости основных ресурсов и продукта Харбинский технологический институт провел оценку эффективности производства галлия. Основные показатели стоимости и затрат на расходные материалы были рассчитаны на исходный масштаб производства в 7 тонн металлического галлия марки 5N в год. Технологическая схема и материальный баланс галлия и цинка по способу ИХТТ УрО РАН соосаждения галлия с носителем цинком, оцененный по результатам отработки 45 операций центрирования галлия из заводских растворов в течение 15 суток, приведены на рис. 4.35 (с. 126).

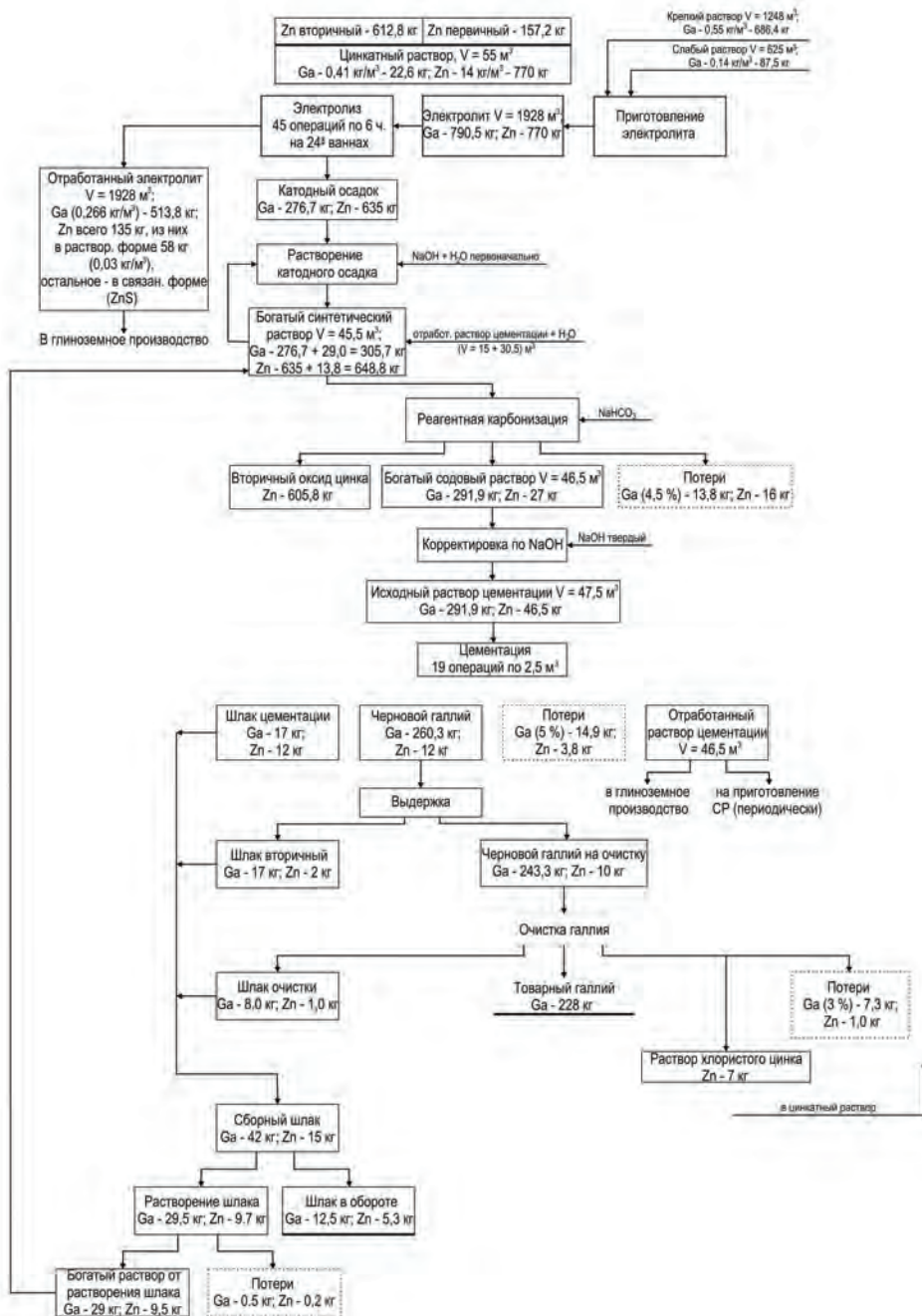


Рис. 4.35. Технологическая схема получения галлия и материальный баланс галлия и цинка из растворов завода в г. Пин-Го (КНР)

Таблица 4.15

Состав технологических растворов, используемых в цехе галлия на глиноземном заводе в городе Пин-Го Китайской Народной Республики

Наименование раствора	Содержание компонентов, кг/м ³							
	Na ₂ O _{общ.}	Na ₂ O _{кауст.}	Na ₂ O _{карб.}	Al ₂ O ₃	Ga	Zn	S ₂ O ₃ ²⁻	V ₂ O ₅
Крепкий	320	306	14	188	0,55	0,03	0,65	0,33
Слабый	125	113	12	38	0,14	0,002	0,35	0,01
Смешанный (1:1)	280	267	13	138	0,41	0,02	0,55	0,33
Цинкатный	280	267	13	138	0,41	14,0	0,55	0,33
Электролит. исх.	280	267	13	138	0,41	0,4	0,55	0,33
Электролит. отраб.	280	267	13	138	0,267	0,03	0,45	0,31
Синтетич. исход.	33	31	2	4	0,1	-	0,02	0,04
Синтетич. богат.	50	47	3	15	6,72	14,3	0,10	0,04
Содовый богат.	84	13	72	14,7	6,28	0,58	0,10	0,038
Цемент. исход.	165,5	90	70,5	14,4	6,14	0,56	0,10	0,038
Цемент. конеч.	165,5	90	70,5	14,1	0,3	-	0,06	0,03

Описание технологической схемы

Приготовление электролита осуществляется после смешивания крепкого и слабого растворов введением в смесь цинкатного раствора, который получают растворением в смешанном растворе первичного ZnO или введением вторичного цинкатного раствора. После смешения растворов производится охлаждение и отстаивание электролита для отделения образовавшегося осадка нерастворимого сульфида цинка (ZnS), если в крепком растворе присутствует сульфидная сера (S²⁻).

Концентрирование галлия включает два процесса:

– **Электролиз** с получением на катоде цинк-галлиевого сплава. Цинк является металлоносителем и позволяет восстанавливать из производственных растворов галлий. Одновременно с выделением галлия протекают побочные процессы: частичное восстановление растворимых соединений ванадия (V₂O₅) до нерастворимых в щелочи соединений ванадия (III); частичный распад иона тиосульфата (S₂O₃²⁻) на ионы сульфида (S²⁻) и сульфита (SO₃²⁻), сопровождающийся образованием осадка вторичного сульфида цинка; очистка электролита от железа и других примесей; изменение состава органических веществ с осветлением электролита и уменьшением пенообразования. Из-за низких концентраций цинка и галлия основная часть электрического тока расходуется на разложение воды с выделением на ано-

де кислорода (O_2), а на катоде – водорода (H_2). Последнее заставляет принимать меры безопасности при проведении электролиза на электролизерах и в помещении. На заводе в России для охлаждения электролита используют холодную речную воду, подаваемую в водоохлаждаемый катод, но для условий в г. Пин-Го (с минимальной температурой января $+10\text{ }^\circ\text{C}$) предусмотрено доохлаждение в холодильной машине.

– **Растворение** катодного осадка – цинк-галлиевого сплава – проводится после слива отработанного раствора и заполнения ванны синтетическим щелочным раствором. Растворение мелкокристаллического катодного осадка протекает энергично без подачи электрического тока за счет простого химического взаимодействия в щелочной среде и интенсифицируется работой образовавшейся гальванопары из катодного осадка и анода электролизера. За счет работы последней в цепи серии электролизеров в начальный период растворения кратковременно протекает ток силой свыше 1000 А.

Проведение процесса осаждения-растворения осадка повторяют многократно, обогащая синтетический раствор галлием и цинком. Обе эти операции выполняются в одном и том же электролизере, растворы поочередно заменяются. После достижения заданной концентрации галлия богатый синтетический раствор направляют на выделение цинка. Отработанный электролит возвращают в глиноземное производство. Небольшую часть отработанного электролита периодически используют для приготовления вторичного цинкатного раствора.

Оборот цинка заключается в осаждении оксида цинка реактивной карбонизацией богатого синтетического раствора путем ввода сухого $NaHCO_3$ для нейтрализации свободного $NaOH$ и снижения рН раствора. При достижении значения рН 12,1-10,5 из раствора выделяется $Zn(OH)_2$, который при температуре $39\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в оксид цинка. Аллюминат и галлат натрия почти не разлагаются и остаются в растворе, т.к. интервал рН осаждения гидроксида алюминия составляет 10,8-7,8, а осаждения $Ga(OH)_3$ – 6,7-9,8. Аллюминат натрия попадает в синтетический раствор в результате многократной замены растворов в ванне. Удаление цинка из раствора проводят не полностью для предупреждения соосаждения алюминия и галлия, а небольшое его количество способствует повышению качества товарного галлия на последней стадии его очистки.

Разделение твердой и жидкой фаз проводят после отстоя и последующего отделения осадка оксида цинка фильтрацией на фильтр-прессе. Осадок промывают, промыводы используют для компенсации потерь воды при концентрировании галлия. Осадок оксида цинка смывают с рам фильтр-пресса отработанным электролитом и пульпу передают для растворения в мешалку вторичного цинкатного раствора. Богатый галлием карбонатный раствор корректируется сухой щелочью $NaOH$ во избежание разубоживания идущего на цементацию галлатного раствора.

Цементация галлия включает восстановление ионов галлия и цинка в щелочном растворе более электроотрицательным металлом – алюминием, который растворен в жидком галлии - цементационной основе, представляющей собой галламу – сплав галлия и алюминия (в щелочных растворах стандартные потенциалы Ga, Zn и Al равны, В: -1,22; -1,216 и -2,35). При це-

ментации в галламу также переходят более электроположительные примеси – железо, кремний, медь, свинец, олово и др. Одновременно образуется также шлак – пастообразная или даже губчатая фаза, плавающая на поверхности галлия и состоящая из галлия, цинка и примесей. При обогащении галлия большим количеством цинка может образоваться более тяжелая, чем жидкий галлий, паста, которая тонет в цементирующей основе. Для принятого масштаба производства необходимо 20 цементаторов с рабочим объемом 2,5 м³ и один дополнительный для переработки шлама. Отработанный раствор после цементации частично используют для приготовления новой порции синтетического раствора, а остаток направляют в глиноземное производство.

Шлак от цементационной основы отделяют фильтрованием через капроновое волокно, давление на фильтре создают подачей горячей воды. При взаимодействии с водой происходит окисление до гидроксида большей части металлического алюминия из растворенного в галлии, который отделяется при фильтровании. Профильтрованная жидкая цементационная основа отстаивается для «созревания» и всплытия «скрытого» шлама, который впоследствии также удаляется. Фильтрат используется для цементации в качестве основы. По мере загрязнения цементационной основы 1-2 раза в год ее очищают соляной кислотой. Для получения товарного галлия используют часть отстоявшейся цементационной основы после снятия шлама.

Переработка шлама состоит в дополнительной выжимке из собранного шлама жидкой части цементационной основы и растворении остатка твердого шлама в горячем щелочном растворе. Полученные достаточно богатые цинк-галлиевые растворы смешивают с богатым раствором для цементации или перерабатывают отдельно. Шлак, содержащий в сухом виде 8-10 % галлия, а также оксиды железа, алюминия, марганца, цинка и др., промывают на нутч-фильтре. Его целесообразно перерабатывать в укрупненно-лабораторном масштабе спеканием с гидроксидом натрия и последующей обработкой спека слабым щелочным раствором.

Очистка черного галлия до товарного металла включает следующие операции:

- обработка водой и первичная фильтрация для отмывки галлия из щелочного раствора, доокисления остатков примесных компонентов и ускорения «созревания» шлама с удалением взвеси;
- тонкая фильтрация черного галлия через стеклянные пористые пластины под вакуумом с отделением дисперсных частиц оксидов и металлохимических соединений железа, кремния, никеля, меди и др. (после загрязнения фильтры очищают кипячением в кислоте);
- кислотная обработка и промывка водой для удаления цинка и других растворимых в кислоте более отрицательных, чем галлий, примесей;
- сушка галлия после промывки водой и кислотой;
- вакуумнотермическая обработка в тигле из графита в печи при температуре 1000 °С и давлении $(1-5) \times 10^{-5}$ мм рт. столба с перемешиванием графитовой мешалкой. В результате из галлия улетучиваются газы и остатки цинка, свинца и оксидов ряда примесей, имеющие значительные давления паров;

– разлив металлического галлия после остывания в вакууме или в инертной атмосфере во флаконы из полиэтилена с хранением в твердом виде в холодильнике.

Город Пин-Го и алюминиевый завод расположены в субтропической зоне юго-западной части Китая вблизи границы с Вьетнамом. Климатические условия позволили построить здание цеха галлия без капитальных стен, что благоприятствует хорошей вентиляции помещения электролиза (рис. 4.36).

В мае 2002 года были определены основные проектные решения, а строительные работы были начаты еще до сдачи и согласования проекта цеха. Это позволило ускорить создание производства и уже к концу года проверить процессы, аппараты и коммуникации и даже приступить к выпуску металла. Уже в декабре 2002 года был подписан акт производственных испытаний аппаратурно-технологической схемы производства галлия представителями обеих стран, в числе которых автор данной книги, на то время заведующий Лабораторией редких и рассеянных элементов ИХТТ УрО РАН, д.х.н. Яценко С.П.

При средней производительности 8 электролизеров в 7102,8 кг/год с коэффициентом использования оборудования 0,95 % реальное извлечение



Рис. 4.36. Общий вид цеха (тропический вариант) завода в г. Пин-Го (КНР); ряд электролизеров; участники запуска производства из ИХТТ УрО РАН (справа налево: проф. С.П. Яценко, к.т.н. В.Н. Диев, к.т.н. Г.М. Рубинштейн) и лаборант с первым галлием, полученным по российской технологии

галлия из растворов составило 71 %. Потери галлия при тонкой очистке, закладываемые по проекту в 3 %, оказались полностью сопоставимыми с реальными – не более 4 %. Однако недостаточное соблюдение требований очистки (проведенные операции фильтрования, кислотной обработки, сушки и вакуумтермии не соответствовали ТУ) обусловило получение галлия 99,996 %. В течение месяца отработки рекомендаций разработчиков был получен металл марки 6N. В 2018 году цех галлия успешно расширил производительность металла с чистотой 6N до 10 т/год.

4.13. Испытание способа получения галлия электроосаждением с носителем на заводах

Павлодарский алюминиевый завод.

Производительность химико-металлургического цеха галлия на ПАЗ (г. Павлодар, Казахстан) значительно снизилась за последнее время по сравнению с максимальной мощностью. Завод перерабатывает тургайские (0,0077 % Ga) и аятские (0,0049 % Ga) бокситы по последовательному варианту Байер-спекание. Состав оборотного раствора, г/дм³: 298 Na₂O_{общ.}; 261 Na₂O_{кауст.}; 141 Al₂O₃; 0,46 Ga; 0,90 V₂O₅; 0,02 Fe₂O₃; SiO₂ – 0,70; S – 2,52; Mo – 0,21; Cr₂O₃ – 0,022; As₂O₃ – 0,21; Cl – 52,3; C – 8,14; Zn – 0,006; Pb – 0,01; Cu – 0,02; Mn – 0,006; TiO₂ – 0,003. Для электролиза с носителем цинком этот раствор разбавляли до содержания 200 г/дм³ Na₂O_{общ.}, которое используется при цементации в цехе галлия. С целью изучения причин снижения выпуска галлия, а также для сопоставления двух разных технологий извлечения галлия и разработки мероприятий по интенсификации процесса руководством ПАЗ были проведены испытания способа ИХ УНЦ АН СССР в действующем производстве. Электролиз щелочно-алюминатных растворов завода ПАЗ был проведен в две ступени. Электролизер имел рабочий объем 560 дм³, состоял из четырех секций, в каждой из которых были установлены 4 анода и 3 катода из нержавеющей стали (1X18H10T). Для нагревания или охлаждения использовали коробчатые электроды по одному в каждой секции ванны, по которым пускали холодную или горячую воду. На первой стадии проводилась кратковременная (20 мин.) электрохимическая обработка для удаления большей части мешающих примесей (ванадия, железа, молибдена, меди, свинца, марганца и органических веществ). В результате содержание большинства примесей, в том числе ванадия, снижалось более чем в два раза. На этой стадии температуру держали не ниже 50 °С при катодной плотности 50 мА/см². Использование жидкого галлиевого катода для электролиза маточного раствора дало существенно более низкое извлечение ванадия (44 % за 1 час при 30 °С) [139]. Галламой алюминия за 20 минут ванадий из алюминатного раствора восстанавливается на 60 % при температуре 50 °С и на 85 % при 70 °С [140]. Ванадат-ионы обладают более электроположительным потенциалом, и при восстановлении ванадия галламой алюминия происходит быстрое ее разложение. На поверхности галламы образуются гальванопары ванадий – галлий и соединения ванадия

с алюминием и галлием, являющиеся катодом, приводящие к энергичному растворению алюминия из сплава с расходом до 50 кг Al (и даже больше) на 1 кг Ga и образованию в полтора раза большей массы шлама по сравнению с массой выделенного галлия.

Для проведения второй ступени электролиза использовали имеющиеся в галлиевом цехе оборудование (эмалированные емкости по 1,6 м³ и др.) и коммуникации. Выпрямительный агрегат позволял подавать ток до 1300 А при напряжении 24 В. Катодная плотность была установлена 650 А/м², объемная плотность – 8000 А/м³, температура электролиза порядка 32±2 °С. После завершения операции ванну ополаскивали водой из шланга. Для приготовления синтетического раствора использовали 1000 литров конденсата и 200 кг твердой щелочи. Операции электролиза и последующего растворения катодного осадка проводили многократно до достижения концентрации 15 кг/м³ Zn и 2,5 кг/м³ Ga.

Выделение цинка из синтетического раствора было проведено в том же электролизере при катодной плотности 200 А/м² до концентрации 5-6 кг/м³ Zn. Растворение синтетическим щелочным раствором новых партий катодного осадка повторили и подняли содержание галлия в этом растворе до 5,4 кг/м³. Цементацию этого синтетического раствора проводили с использованием собственной технологии ПАЗ.

В результате проведенных испытаний показатель шламообразования при цементации галламой составил 30 % от массы выделенного в процессе галлия, расход алюминия не превысил 2,0 кг/1 кг полученного галлия. При проведении первичного электролитического осаждения из производственного раствора галлия с носителем цинком в течение 7 часов извлечение составило 68 мас.% Ga и 96 мас.% Zn. Остаточная концентрация цинка составила 0,04 г/дм³, что существенно выше, чем исходная концентрация цинка в оборотном растворе (0,006 г/дм³). При этом имеющееся в растворе количество сульфидной серы (0,006 г/дм³) не обеспечивает снижения содержания цинка до необходимого в производственных растворах. Для обеспечения получения глинозема марки Гл-00 содержание цинка в алюминатном растворе не должно превышать 0,01 г/дм³ по ZnO. Следовательно, перед возвратом отработанного электролита целесообразно проводить доосаждение цинка сульфидом серы либо введением элементарной серы, как это практикуется на УАЗе, работающем на бокситах Тиманского месторождения с повышенным содержанием цинка (до 0,06 %), который на 75 % переходит в раствор, загрязняя глинозем [141-143]. Введение сульфида натрия в слив сгустителя с дозировкой 2,36 кг/м³ алюминатного раствора или технической серы перед автоклавным выщелачиванием с дозировкой 2,12 кг/т сухого боксита СТБР в обоих случаях позволяет получать раствор, содержащий менее 0,01 г/дм³ по оксиду цинка.

Производство галлия на глиноземном заводе в г. Корба (Индия). Глиноземный завод в г. Корба (Индия) был сооружен по проекту Института Алютерв ВНР в 1973 г. с проектной мощностью до 200 тыс. т/год, но многие годы работал с неполной проектной загрузкой из-за малого спроса на глинозем и нехватки электроэнергии. В конце 1980-х годов запасы бокситов месторождений Пхуткапахар и Амаркантак исчерпались, и завод начал пере-

ход на бокситы месторождения Гандхамардан с несколько более низким содержанием галлия (63 г/т) и составом основных компонентов, масс. %: 46,1 Al_2O_3 ; 2,1 SiO_2 ; 23,5 Fe_2O_3 ; TiO_2 – 3,7; V_2O_5 – 0,060; CO_2 – 0,27; $\text{S}_{\text{общ.}}$ – 0,011; Cr_2O_3 – 0,03; P_2O_5 – 0,06; 0,07 $\text{C}_{\text{орг.}}$; 0,07 F; п.п.п. – 24,2. Технология завода предполагает выщелачивание бокситов по способу Байера при температуре 240 °С. По данным ТЭО цеха галлия, на заводе должно выпускаться до 37 т/год пентаоксида ванадия и до 2000 кг/год галлия марки 6N [144].

Химический состав упаренного производственного раствора после отделения соды, г/дм³: 297,6 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$; 288,3 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$; 130,6 Al_2O_3 ; 1,02 SiO_2 ; 0,459 Ga; 4,16 V_2O_5 ; 0,066 Fe_2O_3 ; 0,76 Cl; 5,2 F; 1,78 P_2O_5 ; 0,0068 As_2O_5 ; 0,0001 Cr_2O_3 ; 0,26 SO_3 ; 7,39 $\text{C}_{\text{орг.}}$. Следует отметить высокое содержание в растворах ванадия и органических веществ (в упаренном – 7,39 г/дм³ V_2O_5 и в маточном растворе после выделения гидроксида алюминия – 4,56 г/дм³ V_2O_5). При отработке технологии галлия ВАМИ была принята технология цементацией на галламе алюминия. Для подготовки к цементации упаренные растворы обрабатывали известковым молоком и хлорной известью, что обеспечивало вывод из раствора значительной части примесей (ванадия, органических веществ и др.). Очищенный раствор затем поступал в цементаторы и после выделения галлия возвращался в глиноземное производство. Технологическая схема и материальный баланс с расчетом на 1 кг галлия приведен на рис. 4.37 [144]. После цементации получали черновой галлий 97,4 %, который принятыми способами очищали до металла 6N. При этом наряду с фильтрацией, кислотной обработкой и вакуумтермией проводилось двукратное электролитическое рафинирование галлия. Проект предусматривал учет расхода пара на дополнительную упарку электролита после выделения галлия, повторное использование извести для каустификации красного шлама, возврат щелочи синтетического раствора в глиноземное производство.

В ИХТТ УрО РАН была также получена партия оборотного раствора завода Корба близкого состава, за исключением более низкого содержания глинозема 120 г/дм³ Al_2O_3 и кремния 0,99 г/дм³ SiO_2 . Полученный раствор разбавляли на 1/6 объема дистиллированной водой с получением электролита, г/дм³: 248 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$; 100 Al_2O_3 ; 0,383 Ga; 3,46 V_2O_5 ; 0,85 SiO_2 . Затем раствор подвергали электролитической очистке в течение 20 минут при температуре 60 °С, в результате которой содержание примесей снижалось практически в два раза по сравнению с исходным при содержании пентаоксида ванадия 1,10 г/дм³. Вторичный электролиз после введения цинкатного раствора до содержания 0,45 г/дм³ цинка, приготовленного на основе разбавленного электролита и содержащего 242 Na_2O , 14 Zn, 0,40 Ga, 110 Al_2O_3 (г/дм³), позволил извлечь за 5 часов электролиза 40 % галлия с получением в отработанном электролите остаточных концентраций цинка 0,04–0,09 г/дм³ и 0,23 г/дм³ галлия. После дополнительной обработки известью исходного электролита за это же время выделилось около 57 % галлия в цинк-галлиевый катодный осадок из раствора состава, г/дм³: 242 Na_2O ; 80 Al_2O_3 ; 0,38 Ga; 0,09 V_2O_5 . За 6 часов электролиза извлечение галлия увеличилось до 60 %, а содержание цинка в электролите снизилось до 0,03 г/дм³. Электролиз проводили с использованием водоохлаждаемых катодов в условиях: объемная плотность тока – 8 А/дм³, катодная плотность тока – 5,5 А/дм², напряжение на ванне –

3,9 В, температура – 30 °С. При растворении цинк-галлиевого осадка в щелочном растворе (~50 г/дм³) при температуре, близкой к кипению, в том же электролизере без дополнительной промывки ванны получен раствор, г/дм³: Na₂O – 57; Zn – 10,4; Ga – 4,6; Al₂O₃ – 5,0; V₂O₅ – 0,15. После фильтрования раствор подвергли карбонизации газами, содержащими ~20 % CO₂ из баллона, с коэффициентом использования газа около 40 %. В результате был получен щелочно-карбонатный раствор, г/дм³: 46,1 Na₂O_{карб.}; 12 Na₂O_{кауст.}; 1,0 Zn; 4,5 Ga; 4,5 Al₂O₃; 0,1 V₂O₅. При цементации галламой алюминия из раствора после удаления осадка и корректировки по щелочи до 100 г/дм³ Na₂O_{кауст.} получен черновой галлий с небольшим количеством (~40 %) шлама. Дальнейшая обработка включала фильтрацию, кислотную промывку, вакуумно-термическую обработку. Содержание примесей в полученном товарном металле укладывалось в значения не более 10⁻⁵, а олова, свинца, никеля, меди составило (2-5)×10⁻⁶ масс.%, т.е. был получен галлий не хуже, чем 5N.

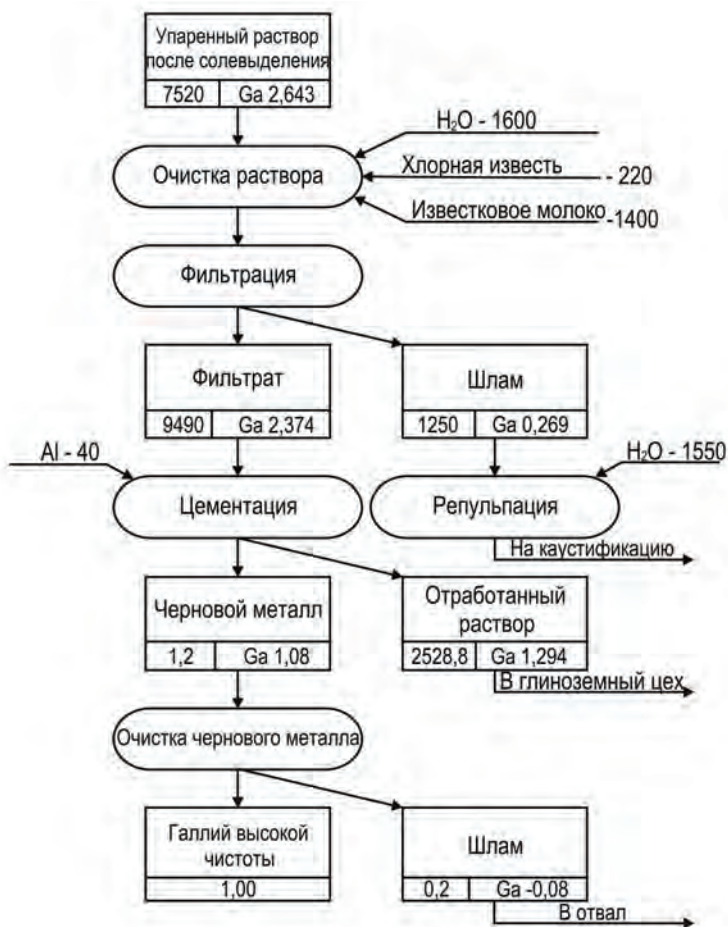


Рис. 4.37. Принципиальная технологическая схема извлечения галлия с получением металла высокой чистоты (99,99999 %) из раствора глиноземного производства г. Корба (приведен материальный поток расходных компонентов в кг/кг галлия конечного металла)

Извлечение галлия из растворов заводов ДАЗ (в настоящее время ЗалК), компании «АЛКАН», БАЗ. На представленных предприятиями щелочно-алюминатных растворах были проведены исследования по изучению поведения галлия при электрохимическом осаждении совместно с цинком. Изучение выщелачивания бокситов северной части австралийского месторождения, принадлежащего канадской металлургической компании «АЛКАН», проводили в лабораторных условиях в ИХТТ УрО РАН. Это месторождение поверхностного типа с толщиной вскрытия до 1,0 м, глубиной пласта боксита до 10 м с составом, масс. %: Al_2O_3 – 39,1; SiO_2 – 39,1; V – <0,001; Ga – 0,006; Sc – 0,002; Mo – 0,05; Zn – 0,003; Pb – 0,0007; Th – 0,006 [145, 146]. Вскрытие боксита достигается уже при температурах 100 и 145 °С в автоклаве раствором состава, г/дм³: 154 NaOH и 39 Na₂CO₃. С целью облегчения вскрытия боксита пульпа подвергалась энергетической накачке с использованием кавитационного аппарата по патенту [147]. Принимающие растворы после выщелачивания при 100 и 145 °С без кавитационной обработки (КО) содержали (г/дм³) 71,4/72,7 глинозема и 1,10/0,86 кремнезема, соответственно, а с использованием КО при температуре 145 °С содержание глинозема и кремнезема повысилось до 88,0 и 0,86 г/дм³. Таким образом, извлечение глинозема в раствор при 100 и 145 °С составило 80,3 и 83,7 %, а при КО при 145 °С возросло до 91,2 % от содержащегося в боксите глинозема. Песок из пульпы боксита (15 кг/50 дм³ раствора) отделяли на гидроциклоне. Содержание органических веществ (бихроматный метод) в результате вскрытия в автоклаве как без обработки, так и после практически сохранилось на одном уровне и составило 1,47 г/дм³. Содержание галлия в нерастворимом остатке шлама, отделенном после вскрытия боксита, снизилось с 0,0033 % без обработки до 0,0024 % при использовании КО. Следует отметить также, что обработка несколько снизила содержание в шламе скандия с 0,0025 до 0,0023 % и меди с 0,005 до 0,0001 %, а содержание щелочи, наоборот, существенно возросло – с 1,8 до 2,47. За счет увеличения степени извлечения глинозема из боксита КО способствовала обогащению шлама по не растворимым в щелочных растворах соединениям железа, никеля, марганца, титана, лантанидов, циркония и некоторых других за счет перехода в раствор глинозема и кремнезема. Содержание радиоактивного тория также повысилось, однако его концентрация осталась в пределах ПДК.

Фирма «АЛКАН» (Канада) выразила заинтересованность в производстве галлия на своих заводах и обратилась через Патентно-лицензионный отдел АН СССР, предоставив для исследований 20 литров растворов. Получаемые по технологии Байера оборотные и маточные растворы глиноземного производства по содержанию основных компонентов являются стабильными для многих заводов, однако примесный состав может существенно различаться, и особенно по органическому углероду с большим разнообразием веществ в растворах при переработке поверхностных бокситов. Наличие сульфидов приводит к практическому отсутствию в растворах цинка, а повышенное содержание ванадия, легко перешедшего в алюминатные растворы из бокситов, не позволяет применить цементационный метод выделения галлия из производственного раствора, а также существенно снижает выход

галлия при применении способа электроосаждения с носителем цинком на твердых катодах.

Раствор фирмы «АЛКАН», полученный после выщелачивания в автоклавах при 145 °С при давлении 300 кПа и фильтрации пульпы на фильтр-прессах при температуре 106 °С под давлением 100 кПа, имел состав, г/дм³: 260 Na₂O_{общ.}; 40 Na₂O_{кауст.}; 65 Al₂O₃; 2,0 Na₂SO₄; 10,0 NaCl; 6-9 C_{орг.}; 0,15 Ga₂O₃; 0,5-0,7 V₂O₅; (1-5)×10⁻³ Fe₂O₃; 0,5 SiO₂; ~1,0 Zn; 0,002 Pb; 0,002 Cr; 0,15 S_{общ.}; 0,3 P₂O₅. Такой раствор подвергается декомпозиции с затравкой при 65 °С для осаждения глинозема. Раствор отличался в худшую сторону как по содержанию галлия, так и по примесям ванадия, хрома и органических веществ. Перед введением синтетического цинкатного раствора электролит был подвергнут электрохимической очистке постоянным током в лабораторном электролизере (1,5 дм³) в течение 20 минут и профильтрован, а после введения цинка из расчета 0,7 г/дм³ было проведено электрохимическое осаждение цинк-галлиевого сплава в течение 6 часов. Содержание галлия в исходном электролите было 120 мг/дм³, а после электролиза в отработанном растворе осталось 41 мг/дм³, что соответствует извлечению 66 % галлия. Катодный осадок содержал от 15 до 20 % галлия. Часть введенного цинка выпадала в осадок при образовании ZnS и не участвовала при катодном осаждении цинк-галлиевого сплава. После трех последовательных осаждений из свежего электролита катодный осадок растворяли в растворе 10 % NaOH. Удаление основной части цинка было проведено осаждением гидрокарбонатом при температуре 75-80 °С с последующим фильтрованием. Дальнейшая переработка фильтрата заключалась в частичной каустификации раствора при обработке известью, удалении осадка нерастворимых карбонатов фильтрованием и выделении галлия цементацией на галламе алюминия. По оценке остаточного количества недоизвлеченного галлия извлечение составило не более 50 % от общего содержания ~1,5 г Ga.

В город Запорожье на **Днепроvский алюминиевый завод** научно-техническая группа приезжала на опытно-промышленную установку. Для извлечения галлия использовался оборотный раствор следующего состава, г/дм³: 301 Na₂O_{кауст.}; 19 Na₂O_{карб.}; 130 Al₂O₃; 0,42 Ga; 0,50 V₂O₅; 0,37 S²⁻; 2,3 S_{общ.}. Рабочий раствор готовили смешиванием при температуре 90 °С в течение 3 часов 92,7 м³ оборотного раствора, 42,3 м³ конденсата и 162 кг оксида цинка. В результате было получено 135 м³ раствора, содержащего (кг/м³) 207 Na₂O_{кауст.}; 13 Na₂O_{карб.}; 98 Al₂O₃; 0,29 Ga; 0,3 Zn; 0,41 V₂O₅; 2,3 S_{общ.}, который охлаждали и подавали в электролизер с рабочим объемом 1,3 м³. Электролиз проводили при следующих режимах: объемная плотность тока 8 кА/м³, катодная плотность тока 400-450 А/м², температура 27-30 °С, продолжительность операции 5,5 ч., напряжение на ванне 4,0 В. Масса металла в катодном осадке в кг и выход в масс.% в виде дробей составили для галлия – 23/58,7; для цинка – 62/93 и для ванадия – 0,35/0,15. Раствор после электролиза, содержащий 0,03-0,04 кг/м³ Zn, возвращали в глиноземное производство.

Катодный осадок цинк-галлиевого сплава с примесью ванадия растворяли при короткозамкнутых электродах в растворе 40 кг/м³ по Na₂O_{кауст.} при нагревании до 100 °С и отфильтровали. Существенный избыток цинка из

щелочного раствора удаляли электролизом при повышенной температуре ($>50\text{ }^{\circ}\text{C}$) при незначительном соосаждении галлия. После накопления галлия до не менее $4\text{--}5\text{ кг/м}^3$ путем растворения катодного осадка в одном и том же щелочном растворе с последующим электрохимическим выделением основной части цинка проводили реактивную карбонизацию введением гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) в нагретый до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствор при перемешивании. Цинкатный осадок отфильтровывали, промывали и сушили с получением ZnO массой $86,5\text{ кг}$. В содовый цинкатно-галлатно-алюминатный раствор объемом $5,2\text{ м}^3$ при $17\text{ кг/м}^3\text{ Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ и $98,8\text{ кг/м}^3\text{ Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ снова добавляли 540 кг сухого NaOH до получения $5,35\text{ м}^3$ раствора, содержащего (кг/м^3) $95\text{ Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$; $96\text{ Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$; $22,4\text{ Al}_2\text{O}_3$; $0,93\text{ Zn}$; $4,2\text{ Ga}$; $0,14\text{ V}_2\text{O}_5$. Цементацию галламой алюминия проводили в две стадии. На первой стадии при температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ порционно вводили гранулированный алюминий для получения более богатой (до $1,5\text{ \% Al}$ по массе) галламы, на второй стадии температуру снизили до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и состав галламы поддерживали на уровне $0,5\text{ \% Al}$. Продолжительность цементации суммарно составила 9 часов . Было израсходовано $21,4\text{ кг}$ алюминия с достижением конечной концентрации в отработанном растворе $0,20\text{ кг/м}^3$ галлия. Получено $60,0\text{ кг}$ черного галлия, в составе которого 40 кг Ga использовалось для создания основы галламы и $2,65\text{ кг}$ шлама, содержащего (масс.%) $45,3\text{ Ga}$; 51 Zn ; $0,20\text{ Fe}$ и др. примеси. Черновой галлий при температуре $29\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ профильтровали через фильтр Шотта и обработали соляной кислотой (разбавленной в отношении $1:2$) при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ с перемешиванием магнитным полем, промыли водой, высушили и подвергли вакуумтермической обработке в графитовом тигле при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при остаточном давлении $10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$. Состав полученного металла соответствовал марке 5N ($99,9990\text{--}99,9996$, по ТУ $48\text{--}4\text{--}350\text{--}84$). Извлечение галлия из щелочного цинкатно-галлатно-алюминатного раствора в товарный металл составило $89,5\text{ \%}$.

Извлечение галлия из растворов БАЗ. Более поздние исследования ИХТТ УрО РАН с учетом опыта работ галлиевых производств в г. Пин-Го и на УАЗ, а также совместных исследований с работниками БАЗ позволили рекомендовать значительные улучшения и дополнения в технологиях извлечения галлия из щелочно-алюминатных растворов и очистки черного металла [148, 149], а также была усовершенствована и конструкция электролизера [132, 133, 135]. Использование нестационарного импульсного тока увеличивает извлечение галлия на 10 \% и уменьшает продолжительность процесса. В результате были выработаны новые требования и условия ведения режимов технологии:

- приготовление электролита предусматривает очистку известью и барботаж воздухом получаемых при переработке бокситов растворов;
- совместное осаждение галлия с цинком осуществляется на нанесенный на катоды тонкий слой цинка из отдельного раствора;
- в течение суток на электролизере проводится 6 операций электролиза и 2 операции удаления катодного осадка растворением в синтетическом растворе. Рабочий объем электролизера – $4,0\text{ м}^3$; сила тока на ваннах – 24 кА ;
- удаление цинка из богатого принимающего раствора проводится электролизом в отдельном аппарате.

Производительность одного электролизера по черновому галлию достигнута 1210 кг, а по товарному металлу – 1089 кг/год с расходом электроэнергии 307 кВт×ч на 1 кг товарного галлия. При стоимости 1 кВт×ч электроэнергии 2,031 руб. расчетные затраты на производство 1 кг товарного галлия составят 623 руб., а себестоимость товарного галлия марки 6N при масштабе производства 5000 кг/год составит 115 \$/кг.

Выполненные исследования свидетельствуют об эффективности применения испытанной технологии электрохимического осаждения галлия с цинком из растворов гидрохимической ветви глиноземного производства. Растворы гидрохимического способа переработки бокситов по Байеру характеризуются большим содержанием галлия, чем растворы, получаемые по спекательной технологии (бокситов, алунитов), а также содержат меньшее количество трудноудаляемых примесей. В результате высокочистый галлий может быть получен по значительно более низкой цене, чем по другим технологиям. Создание производства галлия на территории глиноземного предприятия является целесообразным как для получения высокоценной редкометаллической продукции и расширения конкурентоспособности завода, а также улучшения технологических параметров самого глиноземного производства. Оптимальным масштабом галлиевого производства на глиноземном заводе со средней производительностью глинозема 0,5-1,0 млн. т/год является цех на 5-15 т. При этом масштабе установившаяся концентрация галлия в оборотном растворе глиноземного завода мало изменится от масштаба галлиевого производства. Учет большого числа параметров, определяющих потери галлия в глиноземном производстве, исходная концентрация галлия в боксите, равная 46 г/т, масштаб завода в 1,0 млн. т/год глинозема и выпуск 10 т/год галлия приводят к снижению установившегося содержания галлия в циркулирующих растворах всего на 10-12 % по сравнению с существующей концентрацией в растворах [150].

Несмотря на более высокую зарплату работников галлиевого цеха в РФ по сравнению с работниками завода в Пин-Го (в 2002 г.), благодаря модернизации технологии себестоимость продукции сохраняется на уровне реализованных процессов. Существующая продажная цена на галлий в 2017 г., ам. дол./кг: 4N (99,99 % Ga) – 220-240 (КНР); Гл0 (99,9 % Ga) – 280 (ЗАО «Металлон», Санкт-Петербург); 6N (99,9999 % Ga) – 346 (USA) – и возросший спрос потребителей на высокочистый металл благоприятствуют созданию галлиевых производств в России.

4.14. Карбонизационная технология получения галлия из растворов глиноземного производства

Нейтрализация щелочного алюмогаллатного раствора обработкой углекислым газом сопровождается выпадением гидроксидов. Большие кислотные свойства галлата по сравнению с алюминием приводят к более высокой стойкости галлата в растворах при понижении щелочности. В результате нейтрализации первые фракции осаждаемого глинозема содержат меньше

галлия, чем последующие. Распределение этих гидроксидов между осадком и раствором подчиняется закону В.Г. Хлопина и характеризуется константой распределения D (см. гл. 2.2 и 4.10) изоморфного соосаждения гидроксида галлия с гидроксидом алюминия, равной $(40 \pm 3) \times 10^{-3}$ при декомпозиции алюминатного раствора с использованием затравки [151,152]. Зависимость распределения галлия между осадком и раствором от концентрации галлия и щелочи в неизменных прочих условиях представляет собой прямую линию, а не изотерму адсорбции с насыщением (рис. 4.38а).

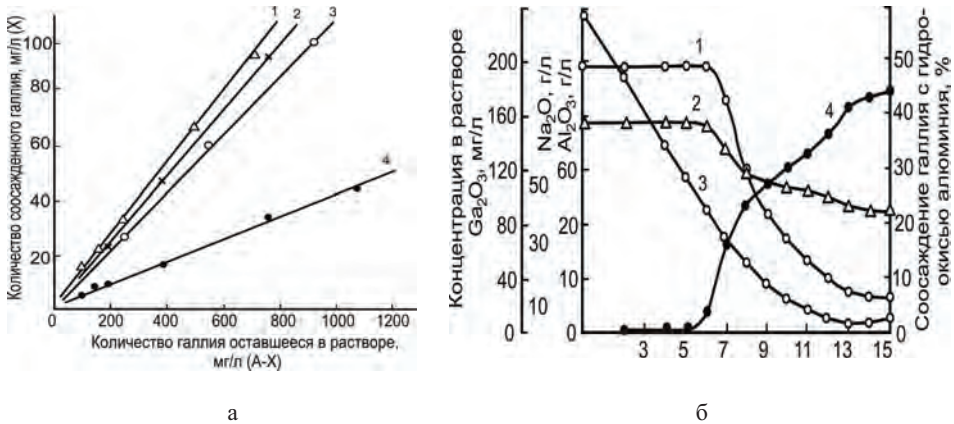


Рис. 4.38. Соосаждение галлия с гидроксидом алюминия (а) при спонтанном разложении и декомпозиции и (б) карбонизации алюминатного раствора.

Спонтанное разложение (а) при щелочности раствора, NaOH моль/дм³: 1 – (1); 4,0 – (2); 5,5 – (3) и декомпозиционное разложение – (4); карбонизация раствора (б) при температуре 50 °С с поведением компонентов, г/дм³: Al_2O_3 – (1); Ga_2O_3 – (2); Na_2O – (3) и соосаждение галлия в отсутствие затравки, % – (4)

В зависимости от степени пересыщения раствора осаждение микро- макрокомпонентом сильно меняется [153, 154]. Таким образом, количество выпавшего в осадок галлия зависит от условий осаждения и количества осевшего гидроксида алюминия. Отношение концентрационных потоков (Φ) галлия к алюминию, поступающих на растущий кристалл гидроокиси алюминия, определяет соосаждение галлия с осадком гидроксида алюминия по уравнению (4) гл. 2.2). Минимальное соосаждение (около 4 %) наблюдается при декомпозиции раствора с затравкой, которая способствует уменьшению пересыщения раствора по алюминию ($\zeta \rightarrow 1$), что и используется в производстве для получения крупнокристаллического («песчаного») глинозема. Наибольшее увлечение галлия в осадок (до 14 %) с гидроксидом алюминия происходит при спонтанном разложении раствора (рис. 4.38а), когда степень пересыщения существенно возрастает ($\zeta \rightarrow \infty$), в частности при соосаждении галлия с гидроксидом алюминия при карбонизации щелочного алюминатного раствора (рис. 4.38б). Присутствие затравки позволяет получить ту же степень разложения раствора с меньшими потерями галлия. Без затравки повышенное осаждение галлия наблюдается в нача-

ле выпадения осадка и в конце процесса, в присутствии затравки – только в конце карбонизации. Увеличение количества затравки, температуры и продолжительности процесса уменьшает процент соосаждения галлия (см. гл. 2, рис. 2.2-2.4).

Сравнение различных условий соосаждения галлия в конце процесса показывает, что увеличение количества затравки снижает потери галлия раствором при еще достаточно большом остаточном содержании глинозема в растворе. Малые количества затравки (10-15 г/дм³) не оказывают существенного влияния на соосаждение галлия. Таким образом, для уменьшения потерь галлия раствором на этой стадии карбонизации желательны повышенная температура и замедленная карбонизация. В конце карбонизации целесообразно проводить непродолжительное перемешивание раствора (выкручивание) без подачи углекислого газа. В процессе выкручивания происходит дальнейшее снижение содержания оксида алюминия в растворе (на 1-3 г/дм³) с относительно небольшим соосаждением галлия по сравнению с карбонизацией. В результате отработки процесса были рекомендованы следующие условия: количество затравки от предшествующей операции – не менее 100 кг/м³, температура – 80 °С, прекращение подачи газа при достижении концентрации в растворе 8 г/дм³ Al₂O₃ с последующим перемешиванием в течение 1-1,5 часа. По окончании пульпа подается на фильтрацию и промывку [155].

Наибольшее количество галлия из щелочно-содового алюминийсодержащего раствора осаждается при формировании фазы основного карбоната алюминия и натрия. В работах [156, 157] опыты проводили с исходными растворами, г/дм³: 1-16 Na₂O_{кауст.}; 120-140 Na₂O_{карб.}; 0,5-15 Al₂O₃; 0,085-0,6 Ga₂O₃. Состав исследуемых растворов определялся составом исходного раствора для получения галлиевого концентрата на БАЗ, кг/м³: 7-10 Al₂O₃; 8-12 Na₂O_{кауст.}; 120-130 Na₂O_{карб.}; 0,3 SiO₂; 0,152 Ga₂O₃; 0,2 Fe₂O₃; 0,001-0,002 Zn. Карбонизацию проводили 10-12 % CO₂ как в лабораторном (2,0 дм³), так и в промышленном (150 м³) карбонизаторах. Экспериментальные данные свидетельствуют (см. глава 2, рис. 2.4а, б), что повышение температуры осаждения концентрата с 50 до 80 °С значительно увеличивает остаточную концентрацию галлия в растворе, а снижение до 30 °С почти не сказывается на извлечении галлия в осадок при той же конечной концентрации NaHCO₃ в растворе. Снижение концентрации галлия в исходном растворе с 152 до 85 мг/дм³ Ga₂O₃ не отражается на конечной концентрации галлия при карбонизации раствора до 10 г/дм³ NaHCO₃ и более. Увеличение продолжительности карбонизации несколько снижает осаждение галлия при достижении той же концентрации 10 г/дм³ NaHCO₃. Очень глубокая карбонизация концентрированного содового раствора нецелесообразна ввиду образования осадка троны Na₂CO₃×NaHCO₃×2H₂O, которая для указанного состава раствора при температуре 50 °С выпадает при 29 г/дм³ NaHCO₃ [158]. Присутствие троны значительно ухудшает фильтрование галлиевого концентрата и требует последующей тщательной промывки, причем с промывками теряется часть галлия.

Выделение галлиевого концентрата основано на соосаждении с основным карбонатом алюминия и натрия, анализ воздушно-сухого осадка под-

твердил незначительное отличие его состава от соединения $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. С уменьшением содержания алюминия в растворе при одной и той же начальной концентрации галлия снижается их отношение в осадке, что сказывается на полноте выделения галлия из раствора. Для 95-97%-ного осаждения галлия при температуре 40-50 °С в отсутствие затравки необходимо не менее 20-кратного избытка оксида алюминия в растворе (рис. 4.39а). Следовательно, для практически хорошего осаждения при карбонизации производственных растворов, обычно содержащих 100-0,20 г $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, необходимо содержание не менее 4,0 г/дм³ Al_2O_3 .

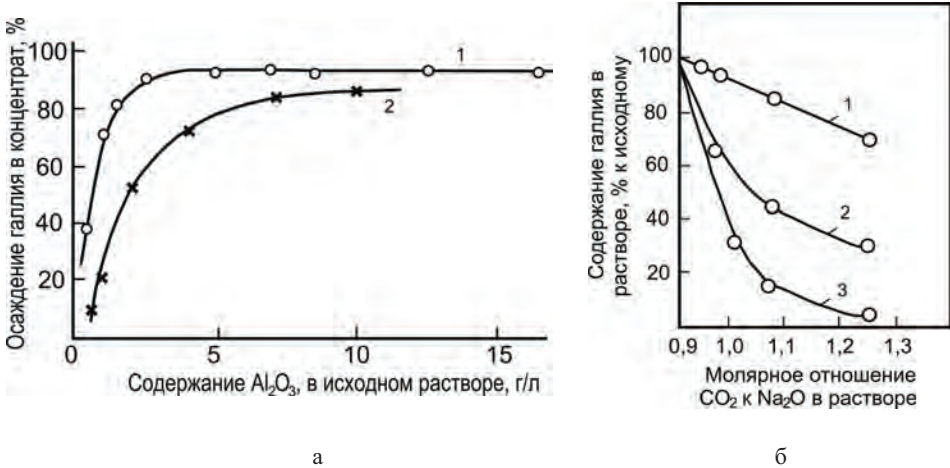


Рис. 4.39. Соосаждение галлия с осадком $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ в зависимости от состава исходного раствора при температуре 30 °С: Ga_2O_3 – 0,15 (1) и 0,6 (2) г/дм³ (а) и влияние скорости насыщения газом на осаждение Ga (б): $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ – 3,0 (1) и 13 (2) г/дм³, час, слив раствора – (3) [48]

Существенное влияние на соосаждение галлия с алюмокарбонатом натрия оказывает скорость насыщения раствора углекислым газом (рис. 4.39б). При продолжительности операции с достижением содержания в пульпе 15-18 г/дм³ NaHCO_3 не более 10 часов обеспечивается скорость карбонизации, которая способствует получению не менее 4-5 г NaHCO_3 в час. Соблюдение этих условий позволило в заводском карбонизаторе снизить содержание галлия в содовом маточном растворе после удаления галлиевого концентрата до ~10 г/м³ Ga_2O_3 (табл. 4.16).

Получение галлиевого концентрата карбонизацией обедненного раствора является легко осуществимым процессом, а образующийся осадок хорошо отстаивается и легко фильтруется на горизонтальном фильтре. Один из составов воздушно-сухого концентрата приведен в табл. 4.17. Примесный состав концентрата включает следующие компоненты, масс.‰: 0,22 SiO_2 ; 0,025 Fe_2O_3 ; V_2O_5 – 0,04; TiO_2 – 0,001-0,01; Cu – 0,001-0,01; Zn – 0,002-0,01; Pb – 0,001-0,01; Cr – 0,001-0,01; Mg – 0,001-0,01; Sn – 0,001-0,01. Повышенное содержание железа связано с коррозией аппаратуры при газации щелочного раствора.

Быстрая карбонизация путем смешивания растворов гидрокарбоната и алюмогаллатного способствует более полному осаждению галлия (рис. 4.39б) [48], причем реактивное осаждение также должно проводиться при температуре не выше 60 °С и в присутствии значительного избытка осадителя при отношении $Al_2O_3/Ga_2O_3 > 20$.

Таблица 4.16

Выписка из операционной карты получения концентрата галлия в заводском карбонизаторе (загружено 120 м³ осветленного раствора)

Время, час	Процесс	T, °C	Al ₂ O ₃ , кг/м ³	Na ₂ O _{общ.} , кг/м ³	Na ₂ O _{ку*} , кг/м ³	Na ₂ O _{кб*} , кг/м ³	Na ₂ O _{бкб*} , кг/м ³	Ga ₂ O ₃ , г/м ³
0	Начало	45	7,8	128,6	5,0	123,6	н/об	157
2	Газация	43	4,3	127	следы	127	н/об	114
4	-"-	38	1,7	127	-	121	5,2	41,2
6	-"-	34	0,8	126	-	115	10,4	22,5
8	-"-	32	-	127	-	113	14,0	17,8
10	Конец газации	31	-	125,5	-	108	17,4	14,0
21	Конец отстоя	29	-	124,0	-	107,8	16,9	10,8
22	Декантация*							

* – Декантат после отстоя был прозрачным. Осадок на фильтре имел повышенную влажность; п.п.п. - 48,35 %, верхний слой после прокалки содержал 25,2 % CO₂, 0,015 % Fe₂O₃ и 2,24 % Ga₂O₃.

Таблица 4.17

Состав воздушно-сухого осадка галлиевого концентрата, полученного глубокой карбонизацией производственного раствора отходящими печными газами

Состав	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O	Всего
Осадок, масс. %	21,65	33,95	1,83	29,5	12,8	99,73
Расчет на состав NaAl(OH) ₂ CO ₃ , %	31,50	35,50	-	30,5	12,5	100

Повышение температуры и особенно обработка в автоклаве приводят к перекристаллизации алюмогаллокарбоната натрия с образованием гидроксида алюминия, который значительно меньше захватывает галлий. Гидроксид алюминия, перекристаллизованный в автоклаве при температуре 200 °С, имеет значительно более крупные по размеру частицы и быстрее отстаивается. Разложение раствора гидрокарбоната натрия при температуре выше 70 °С приводит к переходу диоксида углерода из раствора в газовую фазу, поэтому при работе в автоклаве имеет значение степень его заполнения пульпой. При заполнении автоклава на 50 и 90 % извлечение галлия, глинозема и соды в процентах от исходного содержания приведено ниже

(табл. 4.18). Галлий из концентрата при температуре 200 °С растворяется за 2 часа и за 1 час при 235 °С (рис. 4.40). Сброс давления на автоклаве увеличивает извлечение галлия в раствор с 45 % до 73,2 % [48].

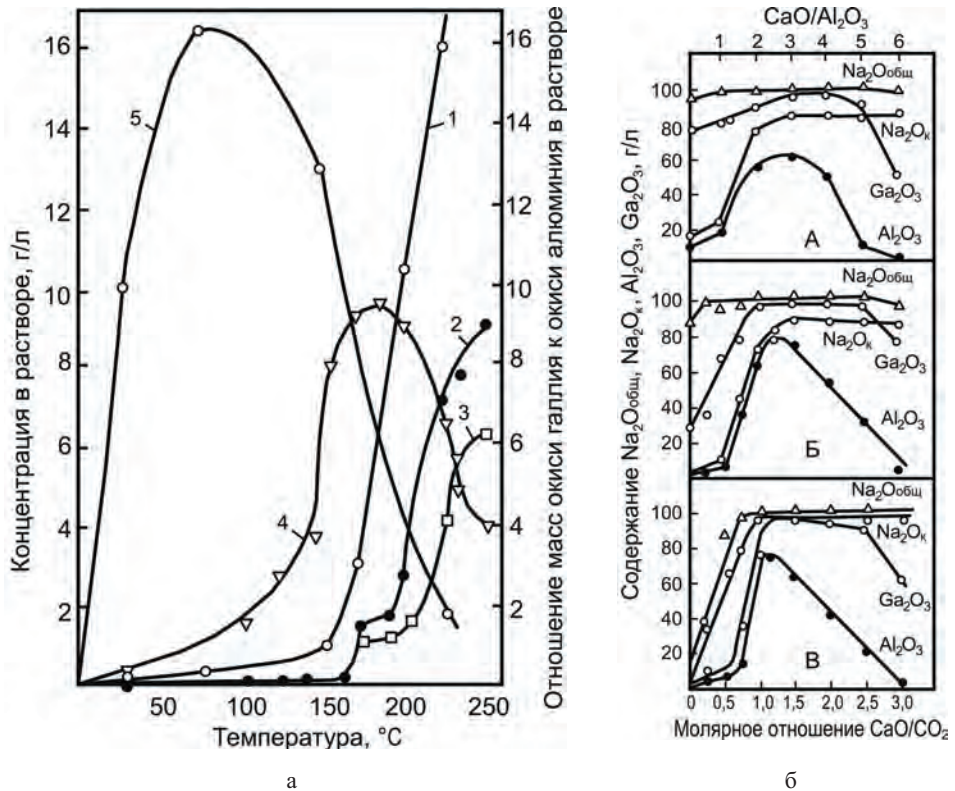


Рис. 4.40. Политерма гидролитического разложения алюмокарбонатного концентрата галлия (а): Ga_2O_3 – (1), Al_2O_3 – (2), $Na_2O_{\text{кауст.}}$ – (3), $Na_2O_{\text{карб.}}$ – (4), масс. отношение Ga_2O_3/Al_2O_3 – (5); зависимость растворения концентрата каустификацией известью от температуры (б), °С: 200 – А, 150 – Б, 100 – В

Таблица 4.18

Извлечение галлия, глинозема и соды (масс.%) при разном заполнении автоклава

Извлечено в раствор, %	Заполнение – 50 % объема	Заполнение – 90 % объема
Ga_2O_3	80,2	30,4
Al_2O_3	33,3	9,3
$Na_2O_{\text{общ.}}$	100	91,8
$Na_2O_{\text{кауст.}}$	25,0	8,5
$Na_2O_{\text{карб.}}$	75,0	83,3

4.15. Отделение алюминия от галлия осаждением алюмината кальция

При пренебрежении небольшой растворимостью оксида кальция в щелочных растворах (менее 0,01 %) были построены ортогональные проекции изотермического разреза системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 250 °С в прямоугольных координатах (рис. 4.41а) [159]). Поле диаграммы разделено кривыми на отдельные области, в каждой из которых одновременно кристаллизуется по две твердые фазы. В равновесии с алюминатным раствором установлено 8 фаз: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – (I); $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ – (II); $(4-8)\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2\cdot 2\text{CaO}\cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}$ – (III); $3(\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)\cdot \text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – (IV); $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – (V); $\beta\text{-}3(\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)\cdot 2\text{NaAlO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – (VI); $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – (VII); $\text{Al}(\text{OH})_3$ – (VIII). Кроме перечисленных соединений в некоторых осадках, кристаллизующихся из растворов с низкой концентрацией Na_2O и Al_2O_3 , наблюдались кристаллы ромбического алюмосиликата натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (фаза IX) совместно с кристаллами фазы IV. Экспериментальные данные были получены на основе анализа растворов, отделенных при температуре изотермической выдержки при 250 °С в течение 10-12 часов, для многокомпонентной системы, состоящей из CaO и SiO_2 при молярном отношении 1:1, что соответствует содержанию оксидов 4,88 и 5,22 %. Остальные 90 % массы смеси приходились на долю других компонентов Na_2O , Al_2O_3 и H_2O [160]. Как видно, увеличение концентрации щелочи в системе способствует повышению растворимости не только растворимого алюминия [160], но и кремния. Повышение температуры до 300 °С действует в этом же направлении, повышая растворимости. При высоком каустическом модуле при м.о. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$ кристаллизуются твердые фазы, не содержащие алюминий. При этом присутствие в твердой фазе системы извести приводит к формированию сложных гидроалюмосиликатов натрия и кальция, при этом чем больше в соединении алюминия, тем больше соединение содержит кальция. В области низкой щелочности известь остается непрореагировавшей и сопутствует фазам алюмосиликатов.

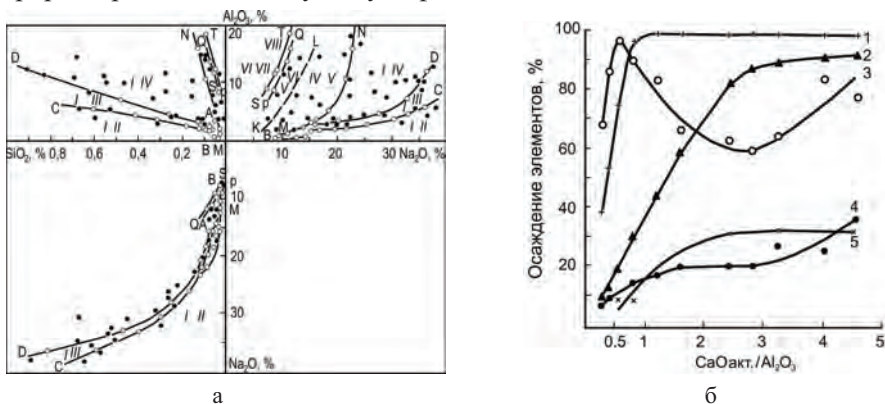
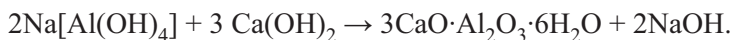


Рис. 4.41. Изотермический разрез системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 250 °С [161] (а) и влияние дозировки $\text{CaO}_{\text{акт}}$ на осаждение (б): V_2O_5 – (1), Al_2O_3 – (2), SiO_2 – (3), Ga_2O_3 – (4), органических веществ – (5)

Не меньшим разнообразием фаз характеризуется система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, приводя к кристаллизации гидрокарбоалюминатов кальция в широком диапазоне температур, концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ до 300 г/л и значении каустического модуля раствора $\alpha_{\text{к}} = 1,5-33,0$. В то же время длительное термостатирование гетерогенной системы приводит к стабилизации наиболее термодинамически стабильного трехкальциевого гидроалюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [161]. Обработка известковым молоком алюминатных растворов используется для обескремнивания и каустификации оборотной соды, выделения ванадия, концентрирования галлия [162-165]. Введение извести в маточный алюминатный раствор в количестве от 0,3 до 0,8 моля на моль глинозема в растворе благоприятно влияет на выделение ванадия и кремния (рис. 4.41б) [164]. При мономолекулярном соотношении CaO/CO_2 алюминий переходит в раствор на 30-40 % и галлий на 85-95 %, а увеличение дозировки извести выводит алюминий в твердую фазу в виде трехкальциевого алюмината по реакции:



Галлий при этом будет оставаться в растворе, поскольку растворимость галлата кальция значительно выше, так же как и растворимость гидроксидных соединений этих металлов [165].

Обработка 0,50 м³ первого галлиевого концентрата (690 кг в пересчете на прокаленный концентрат – 135 кг) известью (360 кг жженой извести) была проведена в заводской аппаратуре – в реакторе с мешалкой объемом 3,0 м³, в которую было введено 1,5 м³ конденсата. Общий объем в мешалке составил 2,1 м³. После двух часов перемешивания при температуре пульпы 78 °С раствор был сдкантирован и профильтрован. В фильтрате было определено содержание основных компонентов, кг/м³: 0,875 Ga₂O₃; 0,8 Al₂O₃; 65,0 Na₂O_{общ.}; 59,9 кг/м³ Na₂O_{кауст.}. Через 36 часов температура пульпы в мешалке снизилась до 25 °С, что привело к снижению содержания Ga₂O₃ в отстоявшемся маточном растворе до 0,68 кг/м³. Пульпу снова прогрели острым паром и после горячего фильтрования при 85-90 °С содержание в фильтрате увеличилось до 0,905 кг/м³ Ga₂O₃. При исходном содержании в концентрате 2,24 % Ga₂O₃ общая масса галлия, взятая на операцию, составила 3,02 кг. В растворе после декантации получено 1,312 кг, а также в фильтрате после обработки острым паром и фильтрования с промывкой еще 0,820 кг Ga₂O₃, т.о. потери составили почти 30 % от исходного количества. Большие потери галлия вызваны образованием большого количества осадка при охлаждении пульпы после декантации раствора при 25 °С, а также низким качеством использованной извести. Полученное молярное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ несколько меньше 1,0, что позволило значительно снизить концентрацию алюминия в галлатном растворе [157].

Получение второго галлиевого концентрата проводили газацией содовых растворов отходящими печными газами глиноземного цеха, после обработки галлиевого концентрата известью, в стальных емкостях объемом 200 дм³. После обработки при температуре 60-85 °С в течение 25-35 часов до содер-

жания $14-25 \text{ кг/м}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{бикарб.}}$ содержание Ga_2O_3 оставалось $0,06-0,08 \text{ кг/дм}^3$. Потери галлия с маточным раствором составили $7-15 \%$ [157]. Вместо непосредственной карбонизации Байеровских алюминатных растворов предложено проводить обработку их известью для удаления большей части глинозема в виде нерастворимого осадка алюмината кальция, практически не содержащего галлий [166]. После отфильтровывания осадка проводят глубокую карбонизацию прозрачного раствора и получают концентрат с содержанием до 4% галлия считая на Al_2O_3 .

Еще большую концентрацию галлия в осадке получают при проведении повторного растворения первого галлиевого концентрата в щелочном растворе при температуре $80-90 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и повторного осаждения с предварительным отделением бедной по галлию фракции. При первом получении галлиевого концентрата путем глубокой карбонизации потери галлия достигают $22,3 \%$ от содержания в маточном растворе. При обработке известью с соотношением 3 моля CaO на 1 моль Al_2O_3 в маточном алюминатном растворе потери галлия с осадком составляют 7% [167]. Обработка алюмокарбонатного концентрата под давлением $3-4 \text{ атм.}$ с расходом до 4 молей CaO на 1 моль Al_2O_3 способствовала существенному снижению в концентрате соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ до 3 при обеспечении извлечения галлия не менее 80% . Дальнейшее увеличение количества введенной извести до 5-кратного отношения позволяет еще больше повысить концентрацию галлия относительно алюминия при большем выходе галлия в раствор. Однако введение 6-кратного отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ уже привело к увеличению потерь галлия до 40% [159]. Таким образом, вскрытие алюмо-галлиевого концентрата при варьировании условий – молярных отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaO/CO_2 (рис. 4.41б) или температуры в автоклаве (рис. 4.40б) [48] – свидетельствует о значительном различии в поведении галлия и алюминия при переходе из концентрата в раствор.

4.16. Переработка высококремнистых алюминиевых руд

Переработка таких руд – нефелинов и алунитов – на глинозем и другие продукты существенно отличается в части попутного извлечения галлия [168]. Известно значительное влияние силиката натрия на снижение выхода основного карбоната натрия в осадок при газации натрий-алюминатного раствора. Нейтрализация диоксидом углерода алюминатного раствора до содержания $3,0 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ в отсутствие силиката натрия приводит к осаждению более 80% галлия, а в присутствии (в расчете на $1,0 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$) – осаждается только 60% Ga [169]. Обескремнивание раствора при комплексной переработке нефелинсодержащих пород на глинозем и другие продукты можно также проводить и без использования извести. Глинозем марки ГА8 получается при двухстадийной карбонизации, при этом на первой стадии получают растворы с содержанием $18-21 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, а затем при обескремнивании в течение $3-5$ часов при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ вводят $5-15 \text{ кг/м}^3$ за-

травки гидроалюмосиликата натрия (Na, K)[AlSiO₄] \cdot H₂O (ГАСН). Содержание SiO₂ в гидроксиде алюминия в пересчете на оксид алюминия по такой технологии находится в интервале 0,043-0,053 % [170].

Разложение нефелина при его комплексной переработке проводят спеканием с известью при температурах 1100-1200 °С и в случае недостатка щелочного компонента в шихту дополнительно вводят щелочной промпродукт (например, оборотный раствор). Это позволяет увеличить выход ценных компонентов. Спек выщелачивают, и в раствор переходят алюминий, галлий и ряд других растворимых в щелочах компонентов нефелина. Промытый шлам используют для производства цемента [171]. Аллюминатный раствор обескремнивают с осаждением ГАСН – «белого» шлама. Раствор подвергают карбонизации с выделением глинозема, а маточник направляют на выпарку (рис. 4.42 [48]).

Щелочно-аллюминатный раствор переработки нефелина в основном имеет состав, г/дм³: Na₂O_{общ.} – 91,2; Na₂O_{кауст.} – 79,6; Al₂O₃ – 70,1; Ga – 0,020; SiO₂ – 0,03; Cl – 0,25; SO₄²⁻ – 2,7; органических веществ – 0,1. Раствор подвергают газовой карбонизации при температуре 75 °С. Первую стадию карбонизации проводят до содержания каустической щелочи – 5 г/дм³ и фильтрованием отделяют гидроксид алюминия. Содержание глинозема в результате этой операции снижается до 4,2 г/дм³, а потери галлия с осадком при этом небольшие. Затем проводят вторую карбонизацию фильтрата до содержания 25 г/дм³ Na₂O_{бикарб.}. В результате получают осадок состава, масс. %: Na₂O – 26,3; Al₂O₃ – 28,6; CO₂ – 26,1; Ga – 0,059; SiO₂ – 0,2; H₂O – 16. Осадок растворяют в растворе 50 г/дм³ Na₂O при T = 60 °С, смешивают с полученным выше гидрокарбонатным фильтратом (от второй карбонизации) до получения в смеси 0,5 г/дм³ Na₂O_{кауст.} и проводят выпаривание пульпы при температуре 130 °С. В процессе упаривания из раствора выделяются карбонаты натрия и калия. Состав раствора после выпарки, г/дм³: Na₂O – 356; Na₂O – 66,65; Al₂O₃ – 60,2; Ga – 0,57; SiO₂ – 0,2; SO₄²⁻ – 3,48; Cl – 9,5. Этот раствор подвергают газовой карбонизации до содержания 30 г/дм³ Na₂O_{бикарб.}. Выделенный промытый осадок содержит 30,0 масс. % Al₂O₃ и 1,3 масс. % Ga₂O₃. Этот осадок после растворения в каустической щелочи может быть использован для электролитического выделения галлия на галлиевом катоде [172]. В другом варианте этого же патента после выпарки раствора и отфильтровывания осадка раствор обрабатывают оксидом кальция до повышения концентрации каустической щелочи до 60 г/дм³ и проводят цементацию галламой алюминия (0,3 % Al) с получением металлического галлия чистотой 4N (99,996 %). Принципиальная технологическая схема получения галлия из алюмокарбонатного осадка с использованием обработки пульпы известью представлена на рис. 4.43.

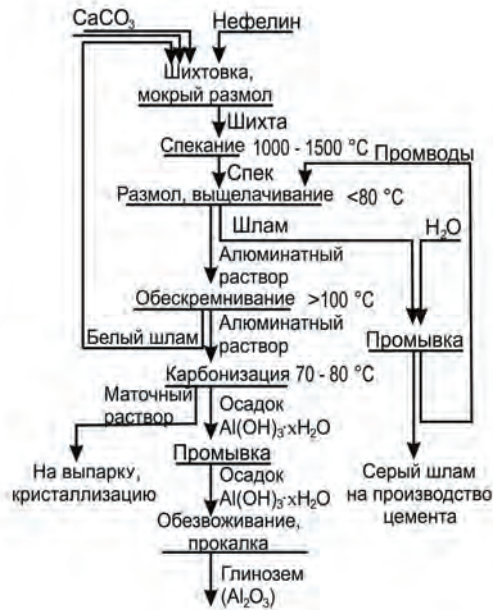


Рис. 4.42. Принципиальная схема переработки нефелина по способу спекания с известняком [48]

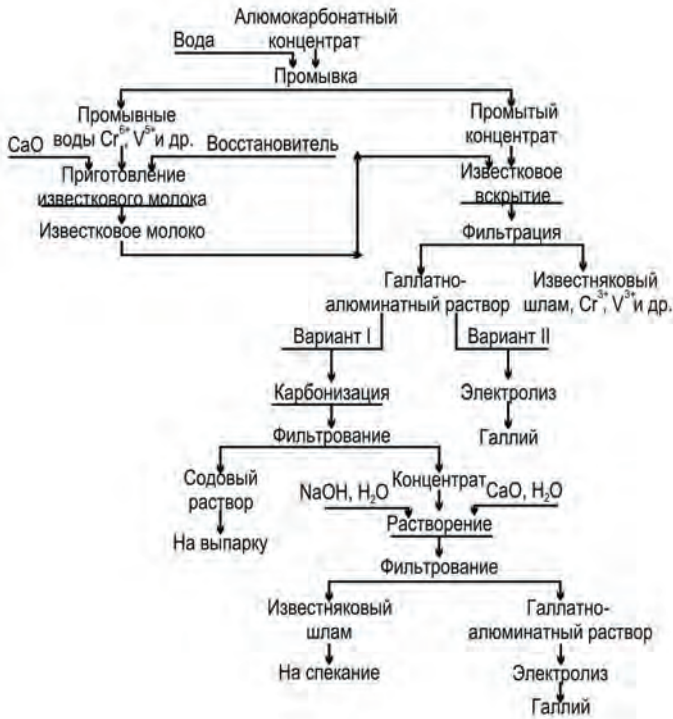


Рис. 4.43. Схема получения галлия известковым вскрытием алюмокарбонатного осадка

Повышение температуры обработки известью карбонатного осадка с использованием автоклава способствует улучшению структурных свойств осадка, его дегидратации с перекристаллизацией и образованию более крупных кристаллов. Эти процессы улучшают технологические показатели вскрытия осадка и переработки раствора с повышением извлечения галлия. При извлечении галлия из нефелина после упаривания и более глубокой очистки от мешающих при цементационном окончании примесей двухстадийной карбонизацией используют сорбцию на диоксиде марганца перед последним осаждением двойных гидрокарбонатов, например по схеме, представленной на рис. 4.44 [171]).

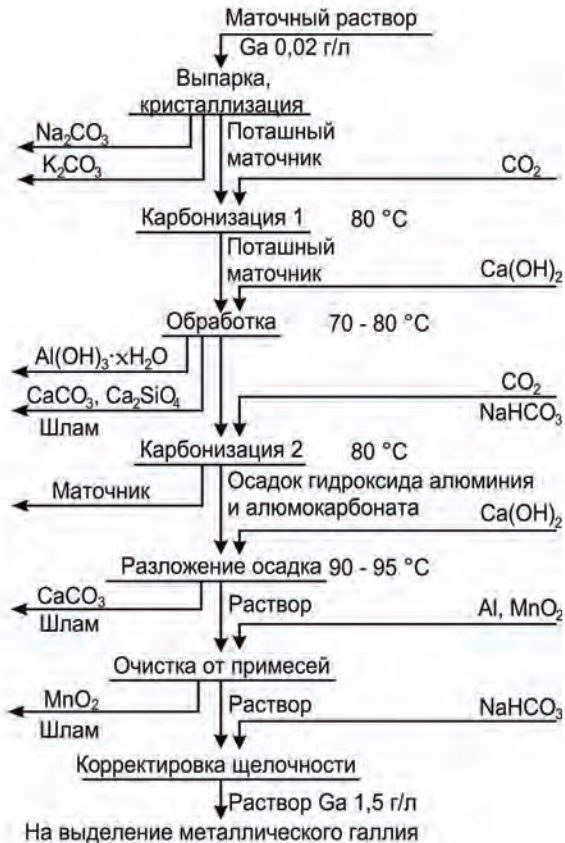


Рис. 4.44. Схема извлечения галлия из маточного раствора после карбонизации при переработке нефелина с доочисткой диоксидом марганца

Для извлечения галлия из маточных поташных растворов Ачинского глиноземного завода из-за накопления в них электроположительных примесей была использована очистка известью. Извлечение галлия на первой и второй стадиях карбонизации составило 90 и 70 % соответственно. Нейтрализация бикарбонатной пульпы свежим маточным раствором позволила уве-

личить извлечение галлия в концентрат до 80 % [172, 173]. Прокаливание алюмокарбонатного концентрата с последующим выщелачиванием водой позволяют перевести в раствор алюминат и галлат натрия (табл. 4.19 [36]).

Таблица 4.19

Растворение в воде галлиевого алюмокарбонатного концентрата после прокалики в течение 5 часов

Температура, °C	Al ₂ O ₃ , %	Ga ₂ O ₃ , %	Na ₂ O, %	Отношение Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
300	13,8	50,6	98,5	1/41
500	23,0	68,0	98,9	1/50
600	36,0	73,5	99,3	1/70
1000	53,0	85,6	99,3	1/113

Полученные щелочные растворы пригодны для электролитического извлечения галлия. В нерастворимых осадках обнаруживается большое остаточное содержание галлия до 0,3 % и оксида натрия около 0,62-0,80 %.

4.17. Извлечение галлия при переработке сульфидных концентратов

Полиметаллические сульфидные руды содержат в небольших количествах галлий, который в процессе извлечения целевых цветных металлов может концентрироваться в отдельных промпродуктах. Обычное содержание галлия в этих рудах менее одной тысячной процента, однако в некоторых месторождениях цинковых руд его содержание может достигать до 1 % благодаря способности галлия образовывать с серой и другими халькогенидами галлий-соединения различной стехиометрии (Ga₂S, GaXal, Ga₂Xal₃, Ga₄S₅, GaTe₃ и др.) [16, 174]. Высокая концентрация до 1,85 % галлия обнаружена в сложном сульфидном минерале – германите, но наиболее богатым и очень редким является галлит CuGaS₂ (Африка, Тсумеб) с содержанием почти 30 % галлия. На фабрике Тсумеб попутно с германием извлекали галлий [175]. Однако эта руда крайне ограничена и масштаб галлиевого производства незначителен.

В сульфидных рудах цинк обычно присутствует в виде сфалерита или вюртцита (ZnS) и марматита (ZnS·nFeS). В сульфидных полиметаллических рудах содержание цинка обычно не более 3 %, но после селективного флотационного обогащения его содержание достигает 50 % и более [176, 177]. При переработке пирометаллургическим способом (окислительный обжиг) галлий на 95 % остается в огарке, где его содержание достигает 0,1 %. Продукты свинцового производства беднее галлием. При кислотном выщелачивании галлий переходит в раствор, а при нейтральном остается в хвостах вместе с соединениями свинца, железа и др. При кислотном

выщелачивании огарка галлий вместе с примесями выделяют при нейтрализации пульпы оксидом цинка до $\text{pH} = 5,0$. Дальнейшая переработка выпавших гидроксидов обычно включает щелочное растворение (цинка, алюминия, галлия) с отделением от железа и малорастворимых примесей. На конечной стадии очистки раствора может быть применено экстракционное или ионообменное выделение галлия с получением металла электролизом или цементацией.

Пирометаллургический способ на большинстве заводов мира заменен на автоклавно-гидрометаллургический, позволяющий не только увеличить извлечение цинка, снизить загрязнение атмосферы, повысить автоматизацию процесса и качество получаемого цинка, но и увеличить комплексность использования сырья. Способ высокотемпературного выщелачивания стал использоваться с 1981 г. (Канада, завод Трейл), он позволяет извлекать в раствор до 98 % цинка и кадмия и не более 3-6 % железа, а также окислить до элементарной около 65-75 % сульфидной серы исходного концентрата при температуре 415 К в течение 2,0-2,5 часа [176].

Извлечение галлия из серноокислого раствора осуществляют осаждением гидроксида при нейтрализации раствора оксидом цинка, что позволяет очистить раствор от примесей. Последующая обработка щелочным раствором переводит в раствор галлий, германий, цинк, алюминий, а гидроксиды железа, меди, индия остаются в осадке. Затем проводится повторное переосаждение гидроксидов подкислением щелочного раствора и растворение отфильтрованного осадка гидроксидом натрия [174]. В присутствии цинка, мышьяка и др. значение pH начала осаждения гидроксида галлия сдвигается в более кислую или щелочную область, а соосаждение с гидроксидами примесей за счет адсорбции на высокоразвитой поверхности приводит к необходимости многократного переосаждения гидроксидов [178, 179].

Сульфидную очистку растворов от тяжелых металлов при их большом содержании с помощью сероводорода или сульфида натрия проводить нецелесообразно ввиду значительного соосаждения галлия с осадком. Однако при небольшом содержании сурьмы, меди, мышьяка, цинка и других элементов сульфидная очистка дает хорошие результаты [17]. Шлак (остаток) цинковых плавок, содержащий большие количества свинца (до 26 %), кадмия (до 10 %), меди (до 2,5 %), олова (до 0,5 %) и галлия (до 0,1 %), а также другие окисленные огарки рекомендуют сплавлять с бисульфатом натрия или калия, а полученный сплав растворять в разбавленной серной кислоте с отделением сульфата свинца. Для извлечения галлия из раствора используют методы сорбции или экстракции [180].

При переработке медистых сланцев Мансфельда впервые было получено несколько килограммов галлия из промежуточных продуктов обогащения (фосфата алюминия), в которых содержание галлия достигало 0,1 %. В то время как в исходном сырье содержание не превышает следовое количество – не более 0,00002 % галлия. Извлечение галлия из продукта обогащения было проведено обработкой раствором гидроксида натрия с отделением осадка тяжелых металлов фильтрованием, а затем нейтрализацией раствора кислотой и осаждением алюминия, галлия и олова в форме основных солей

сульфатов и фосфатов. В таком осадке содержание оксида галлия достигало уже 6 %. Осадок растворяли в минимальном количестве серной кислоты и подвергали гидролизу в присутствии сульфита натрия. Полученный фосфатно-сульфитный концентрат содержал до 30 % оксида галлия. Конечная обработка концентрата заключалась в растворении осадка в щелочи, отделении фосфора и получении галлия электролизом [16, 181].

4.18. Извлечение галлия из остатков металлургических и электролизного производств

Отходы после металлургической переработки и дистилляции цинка и анодный сплав электролитического рафинирования алюминия отличаются повышенным содержанием галлия. В процессе производства цинка дистилляционным способом галлий остается в ретортных остатках вместе со свинцом. При электролитическом получении алюминия высокой чистоты методом трехслойного электролиза алюминий из анодного сплава растворяется и осаждается на катоде. Первичный алюминий утяжеляется медью (до 45 %) и образует на дне электролизера анодный сплав с плотностью около 3,2-3,5 г/см³. Катодом служит рафинируемый алюминий. Электролитом является расплав галоидных солей состава, масс. %: 9-12 AlF₃; 26-28 Na₃AlF₆; 3-4 NaCl; 59-63 BaCl₂ [182, 183]. Во время работы электролизера в анодном сплаве накапливаются примеси. Допустимые предельные содержания примесей определяются по содержанию железа – 9 % и кремния – 7 %. При большем их содержании температура начала кристаллизации сплава приближается к рабочей температуре электролиза, что осложняет течение анодного процесса. Возможно образование соединений FeSiAl₅ и Cu₃FeAl₇, а также твердых растворов переменного состава с высокими температурами плавления.

Содержание галлия в образцах анодного сплава достигает 0,15-0,22 масс. % [184]. Вскрытие такого сплава 17%-ным раствором NaOH позволяет отделить алюминий и галлий от меди и железа. Реакция растворения алюминиевого сплава протекает бурно с разогревом и выделением водорода. Кремний при растворении распределяется между раствором и осадком. Извлечение галлия при первичном растворении сплава не превышает 60 %. После обжига остатка от вскрытия анодного сплава в окислительной атмосфере (температура 650-700 °С) извлечение галлия достигает 95 %. Раствор содержал 60-90 г/дм³ Al₂O₃ и 0,2-0,4 г/дм³ Ga₂O₃. Галлий осаждали из 1,5-2,0 н сернокислого раствора 6%-ным водным раствором купферона на холоде. После прокаливании при 600 °С осадок растворяли в соляной кислоте и галлий экстрагировали серным эфиром или бутил-ацетатом. В элюат с галлием переходили частично молибден и олово, которые удаляли раствором сернистого натрия, а железо – щелочью осаждением гидроксида железа. Щелочной раствор использовали для электролитического выделения галлия (рис. 4.45в) [185].

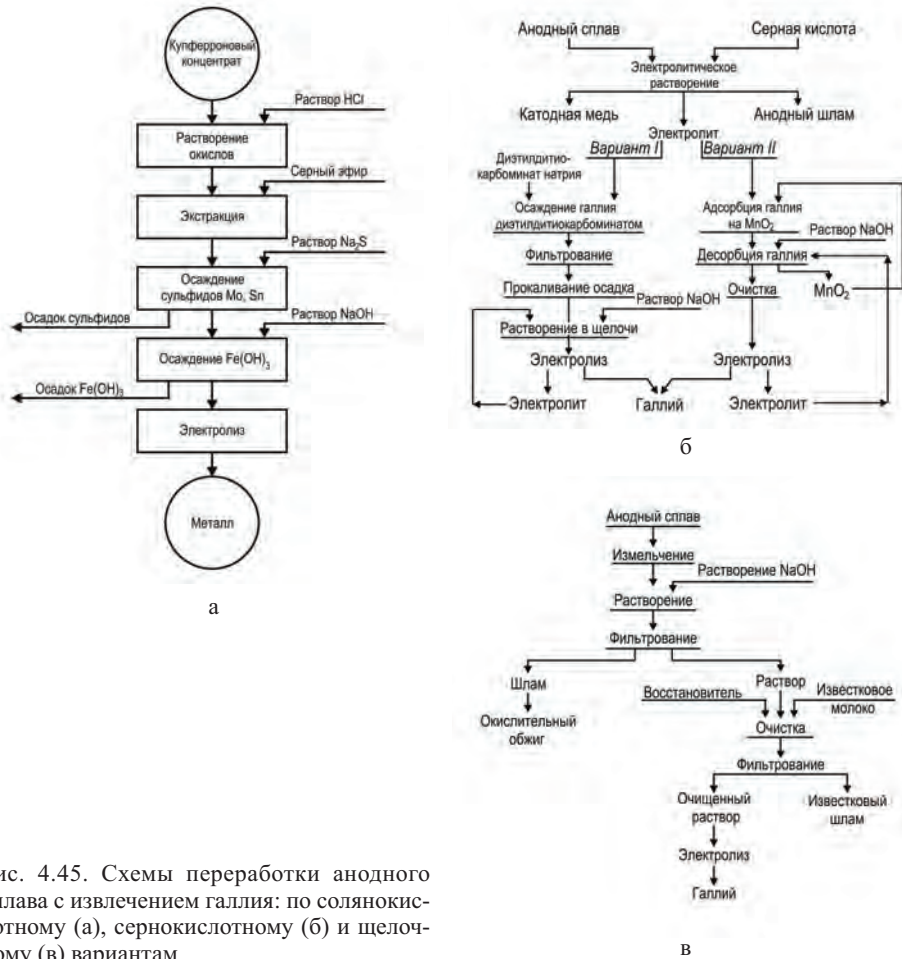


Рис. 4.45. Схемы переработки анодного сплава с извлечением галлия: по солянокислотному (а), сернокислотному (б) и щелочному (в) вариантам

По другому варианту исходный раствор с содержанием в г/дм³: 60-90 Al₂O₃; 140 Na₂O; 0,27-0,53 Ga₂O₃ очищали от меди цементацией на исходном сплаве, а от кремния, молибдена и железа обработкой известью, и затем выделяли галлий электролизом [48].

Существуют также и кислотные способы переработки анодного и других сплавов с извлечением галлия. Первоначальное растворение анодного сплава в соляной кислоте с последующим экстракционным [185, 186] и ионообменным [187] концентрированием галлия. Для ионообменного извлечения сплав растворяли с расчетом получения кислотности не ниже 3,7 н HCl. Железо (III) восстанавливали до двухвалентного и раствор пропускали через смолу, которую затем промывали более крепким раствором соляной кислоты – 5 н HCl. Десорбцию галлия проводили 0,5 н HCl, вводили гидроксид натрия и из щелочного раствора вели электролиз. В методе жидкостной экстракции предлагается множество экстрагентов для извлечения галлия из солянокислых сред, из которых наиболее распространенными являются

трибутилфосфат и сложные органофосфаты, триоктиламин и другие третичные амины, а также эфиры, кетоны, даже особые виды полиуретановой пены и др. Например, после экстракции смесью 0,1 М децилового спирта с 0,1 М триалкиламина в керосине реэкстракцию галлия осуществляют 5 %-ным раствором щелочи с последующим электролизом.

Серную кислоту можно использовать при электрохимическом растворении анодного и медистых сплавов. По способу не требуется измельчения сплава, а если поддерживать потенциал выше потенциала благородного металла, то медь выделяется на катоде. Алюминий и железо останутся в растворе, а кремний перейдет в шлак. При проведении процесса переработки анодного сплава при температуре 70 °С, катодной и анодной плотности тока по 0,1 А/см² и напряжении 2,2 В в раствор переходит до 97 % галлия из сплава. Состав получаемого электролита, г/дм³: 19,5-21,5 Al; 2,5-3,6 Fe; 0,11-0,25 Ga и кислотность – рН = 1,5-2,5.

Из сернокислых растворов галлий может быть осажден диэтилдитиокарбаминатом или адсорбирован на диоксиде марганца (рис. 4.45б) [48]. Для извлечения галлия из кислых растворов после переработки медистых сплавов применяют также экстракцию серным эфиром или бутилацетатом (рис. 4.45а) [188]. При повышении кислотности до 7н H₂SO₄ и введении добавок NaCl в качестве комплексообразователя извлечение галлия бутилацетатом удалось повысить до 98,6 % [48].

4.19. Другие источники галлия

Содержание галлия в энергетических углях незначительное (~0,001 %), и в основном он присутствует в глинистом материале. При сжигании углей достигается обогащение фусов, возгонов и золы. Содержание галлия в возгонах, обусловленное летучестью низших оксидов и сульфидов галлия, может достигать 0,1 % [17, 48, 189]. При получении генераторного газа большая часть галлия улетает в пыль, содержащую 30-70 % углерода и оксиды металлов. В пылях некоторых заводов содержание галлия может достигать 1 %. Основные компоненты таких пылей в масс. %: ~29 SiO₂; ~15 Al₂O₃; ~22 Fe₂O₃; ~8,5 ZnO. Подсчитано, что содержание в ежегодно добываемых углях Англии достигает 1000 т галлия [17]. Не меньшие количества галлия теряются с углями Российской Федерации, а общее количество накопленных золы и шлака в золоотвалах составляет более 1,5 млрд. т. [190].

Поскольку в пылях наряду с галлием содержится германий, то используют вскрытие соляной кислотой с отгонкой тетрахлорида германия, а из кислотного остатка после восстановления железа до двухвалентного и доведения раствора до нужной концентрации по кислоте проводят экстракцию галлия. Переработка солянокислотных растворов возможна и по другим вариантам. Например, осаждением железа тиосульфатом, а галлия – ферроцианидом калия. Извлечение из пыли и золы возможно также сплавлением со щелочью с последующим извлечением из дробленого спека горячей водой галлия и германия в виде галлатов и германатов. Кремнекислоту отделяют путем частичной нейтрализации щелочного раствора соляной кислотой (до

0,2 н NaOH) и осаждают гидроксиды галлия и германиевую кислоту при pH 5,0 [191]. Осадок растворяют в соляной кислоте и удаляют сульфид германия, а галлий затем извлекают электролизом из щелочного раствора с выходом около 85 % или другими методами.

Известен метод извлечения галлия и германия из угольной пыли восстановительной плавкой с содой, известью, оксидом меди и углем. При плавке в металлическую медь переходят 50-60 % галлия и германия, а известь служит флюсом для кремния и алюминия. После повторной восстановительной плавке шлаков суммарное извлечение галлия достигает 80 %. Медистый сплав обогащается галлием (до 2 %) и германием (3-4 %), а также содержит ряд примесей [192]. Сплав обрабатывают раствором хлорного железа и продувают хлором. В раствор переходят германий, галлий, медь и частично мышьяк в виде мышьяковой кислоты. Затем отгоняют германий (GeCl_4), а галлий остается вместе с солями меди. Для лучшего разделения в раствор медленно добавляют серную кислоту. Из охлажденного раствора выпадают хлорид и сульфат меди, переводимые в оксид меди, последний снова используется в процессе. Остаток меди в растворе цементируют на алюминии, раствор подкисляют соляной кислотой и проводят экстракцию галлия эфиром. Изопропиловый эфир отгоняют, а из раствора хлорида галлия сероводородом осаждают мышьяк. Избыток H_2S окисляют азотной кислотой и осаждают гидроксид галлия (рис. 4.46) [17, 192].

Возможно получение галлия из промвод очистки дымовых газов от сжигания углей, содержащих до 0,01 масс.% Ga [193]. Галлий переходит в щелочной или кислый раствор, из которого после удаления нерастворимых примесей и сажи осаждают таннином галлий, германий и железо. В танниновом осадке содержится 10-13 масс.% галлия. Известен метод выделения галлия из упаренных надсмольных вод [194]. После частичной упарки извлекают эфиром дифенолы и проводят дальнейшую выпарку до получения органической массы, которую озольют при температуре 600-700 °C. Остаток сплавляют с едким натром и плав выщелачивают соляной кислотой. Затем из раствора отгоняют хлорид германия, а галлий из полученного раствора экстрагируют эфиром.

Золы бурого угля преимущественно имеют следующий состав в масс. %: SiO_2 – 65,8; Al_2O_3 – 18,8; Fe_2O_3 – 12,1; MgO – 1,0; TiO_2 – 0,88; CaO – 0,7; Ga_2O_3 – до 0,01; а также германий, скандий и другие РЗМ [190, 195]. Золу сплавляют с едким натром, а затем полученный плав выщелачивают при нагревании до 70 °C водой $T : Ж = 1 : 5$ в течение двух часов. Основная масса компонентов (алюминий и часть кремния) переходят в раствор. Суспензия осадка (основу составляют Fe_2O_3 и SiO_2) обрабатывается углекислым газом и в карбонатный раствор переходят: Ca, Mg, Ti, Al, Fe, Si, Cu, Sc, Ga, U, Th, РЗМ. Раствор подкисляют минеральной кислотой и проводят селективное выделение целевых компонентов с применением экстракции или ионного обмена. Считается перспективной также возможность ультразвуковой обработки пульпы угля и воды, при которой в растворе накапливаются все элементы, содержащиеся в угле в небольших количествах. Возможен многократный возврат отработанной воды в дробилку, что приведет к накоплению редких и других элементов в растворе.

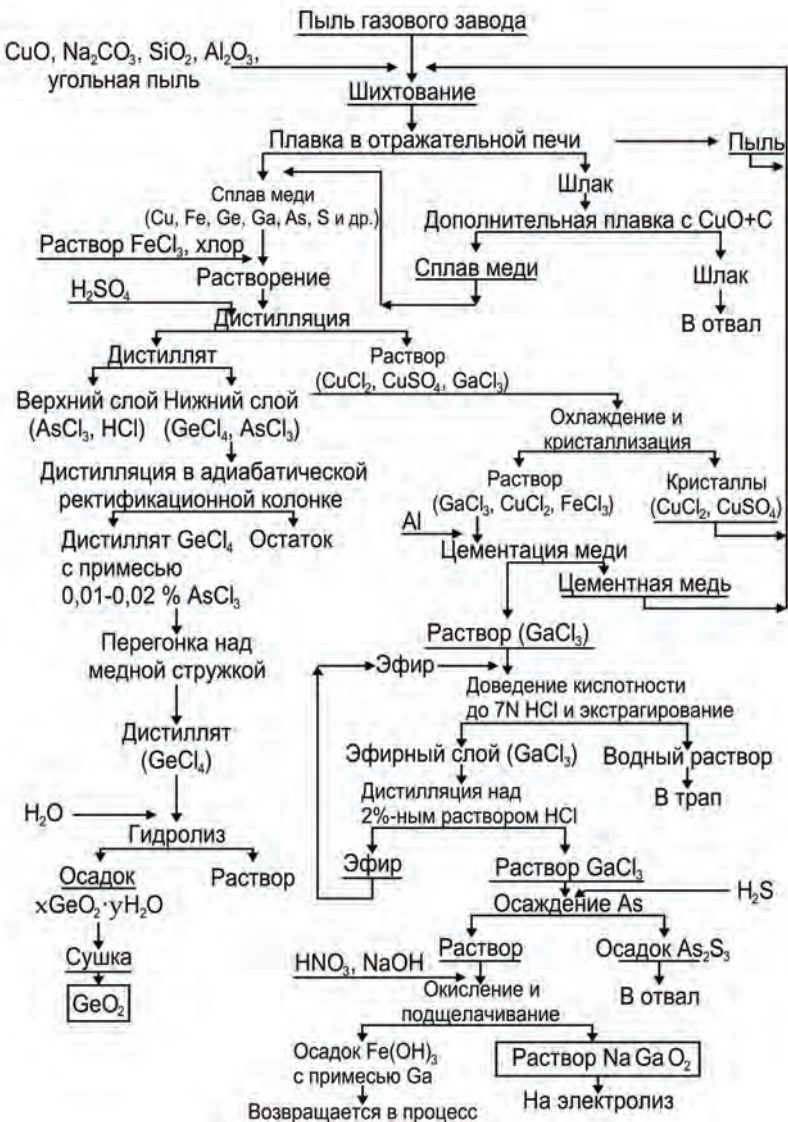


Рис. 4.46. Технологическая схема извлечения галлия и германия из пылей газовых заводов

Прямое сернокислотное выщелачивание золы-уноса Рефтинской ГРЭС (Свердловская обл.) при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов с расходом кислоты 80 % и последующим разбавлением водой показало около 80 % извлечения галлия в раствор. При этом снижение кислотности до 6 г/л, температуры до $70\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности до 2 часов показало ненамного худшие результаты по извлечению – около 70 % Ga и всего 0,5 % Al [196].

Извлечение галлия из пыли печей электролиза алюминия проводят флоатацией суспензии при подаче обезуглероживающего агента и пенообразова-

теля. Концентрация галлия в пене возрастает в два раза от его содержания в суспензии. Затем проводят низкотемпературный обжиг пены, и остаток растворяют в минеральной кислоте. Железо восстанавливают и суспензию фильтруют. Кислый фильтрат нейтрализуют, и в осадке концентрация галлия в 20 раз превышает его содержание в обожженном материале. Гидроксид галлия используют для получения металла [197].

Предложен способ с предварительной магнитной сепарацией измельченной летучей золы и получением раствора вскрытия соляной кислотой, из которой катионообменной смолой извлекают галлий и алюминий вместе, а из промывочной подщелоченной воды карбонизацией CO_2 осаждают основной карбонат галлия и алюминия для концентрирования и получения соотношения масс галлия к алюминию в осадке 1:340. После растворения осадка в щелочи проводят электролиз [198].

В других патентах пыль производства алюминия электролизом смешивают с щелочным флюсом (Na_2CO_3 , NaOH , K_2CO_3 или KOH) и спекают брикеты при нагревании до 950°C . Фторидные соли галлия превращаются в оксид и реагируют с щелочным флюсом, образуя галлаты натрия или калия, последующей промывкой удаляют непрореагировавшую часть флюса. Раствор обрабатывают кислотой и выделенные гидроксиды растворяют в щелочи, из раствора электролизом получают галлий [199]. Пыль, содержащую до 0,3 % галлия, смешивают с окислителем (KMnO_4 , MnO_2 , H_2O_2 , O_3 , KCrO_4) и проводят окислительное выщелачивание кислотой. Из раствора осаждают гидроксиды, их отделяют и растворяют в соляной кислоте и галлий экстрагируют. Реэкстракцию проводят водой с дальнейшим осаждением гидроксида галлия не полной нейтрализацией щелочью. Осадок растворяют в избытке щелочи и электролизом выделяют галлий [200]. После вскрытия этой же пыли окислителем с минеральной кислотой рекомендуют проводить селективную экстракцию железа (III) Д2ЭГФК, затем экстрагируют галлий 30 %-ным раствором Д2ЭГФК в керосине и реэкстрагируют его раствором соляной кислоты. Повторяют экстракцию галлия, вводя изопропиловый эфир и вновь реэкстрагируют галлий с получением концентрированного раствора галлия.

Из мартеновских пылей галлий и германий извлекают выщелачиванием 1-3 н серной кислотой при нагревании, последующим введением соляной кислоты 6-8 н и железного скрапа при весовом отношении пыли к смеси кислот 1 : (8-10) с получением германийсодержащих возгонов и галлийсодержащей пульпы. Возгоны поглощаются 15-20%-ным раствором щелочи, а галлий извлекается экстракцией [201].

Для переработки галлийсодержащего металлизированного материала (в том числе анодного остатка) состава, %: $\sim 23 \text{ Al}$; $\sim 20 \text{ CuO}$; $\sim 0,2 \text{ Ga}$, после дробления его растворяют в серной кислоте при $95-100^\circ\text{C}$ в течение 6 часов в присутствии солей металлов, имеющих более положительный окислительный потенциал, чем алюминий [202]. Введение сульфатов меди, никеля, железа или цинка способствовало повышению извлечения галлия на 15-20 % по сравнению с чисто сернокислотным (не более 62,5 %) и снижению содержания свободной кислоты. При повышенном содержании меди в растворе выщелачивания проводят ее цементацию на крупной фракции анодного

остатка при 50 °С. Осветленный фильтрат нейтрализуют щелочью для осаждения нерастворимых гидроксидов и получения галлатного раствора для сорбции с помощью иминодиацетатного амфолита АНКБ-35. Сернокислый элюат состава, г/дм³: Ga 8,05; Al 10,45; Cu 8,91; Fe 1,66, нейтрализуют 50%-ным раствором NaOH до значения pH 7,4 и осаждают гидроксид галлия, содержащий после просушки при 100 °С, %: Ga 13,0; Al 14,8; Cu 9,2; Fe 2,3.

При рудно-термической плавке ильменитовых концентратов галлий концентрируется в пылях до ~0,06 % с примерным обогащением в 10 раз. Вторичная термообработка с восстановителем позволяет достигнуть содержания галлия до 0,12 масс.% [110]. Из титановых шлаков при их кислотной обработке серной кислотой на пигментный диоксид титана или путем хлоридной технологии на TiO₂ в обоих процессах получают растворы, содержащие более десятка граммов галлия в 1 м³ раствора. Переработка сложных по составу многокомпонентных систем предлагается избирательным извлечением микрокомпонентов с использованием процессов ионного обмена на ионитах и ТВЭКСах различного типа [203].

Литература к главе 4

1. Деменев Н.В., Яценко С.П., Петунина Н.И. // Сб. трудов АН Каз. ССР. Вып. 17. Редкие металлы. Алма-Ата, 1958. С. 44-50.
2. Деменев Н.В., Яценко С.П., Зенов Н.Л., Левина П.И., Рубинштейн Г.М. Извлечение галлия из растворов глиноземного производства электрохимическим методом. Отчет Ин-та химии УФАН СССР и УАЗ. Свердловск – Каменск-Уральский. 1960. – 238 с.
3. Яценко С.П., Рубинштейн Г.М. // Труды Ин-та химии УФАН СССР. 1965. Вып. № 11. С. 119-130.
4. Яценко С.П., Деменев Н.В., Рубинштейн Г.М. // Труды Ин-та химии УФАН СССР. 1963. Вып. № 7. С. 127-136
5. Breteque P. // J. Metals. 1956. Vol. 8. № 11, p.1528-1535.
6. ГН 2.2.5.3532-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Постановление Главного санитарного врача РФ от 13.02.2018 г. № 25. 208 С.
7. Яценко С.П. Исследования в области химии и термодинамики соединений галлия в водных растворах и сплавах: Дисс. ... докт. химич. наук. Ин-т общей и неорганической химии АН УССР. Киев, 1969. – 358 с.
8. Шапов В.Н., Журич А.И. // Известия ВУЗ. Цветная металлургия. 1965. № 2. С. 72-75.
9. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1964. – 360 с.
10. Зверева А.И., Козловский М.Т. // Ж. физ. химии. 1956. Т. 30. № 7. С. 1553-1555.
11. Яценко С. П., Рубинштейн Г.М. Разлагатель амальгамы. Авт. свидет. СССР № 23617. Оpubл. 20.12.1961.
12. Яценко С.П., Деменев Н.В., Рубинштейн Г.М. и др. //Труды Ин-та химии УФАН СССР. 1963. Вып. № 7. С. 137-146.
13. Яценко С.П. // Труды Ин-та химии УФАН СССР, 1963. Вып. № 7. С. 147-150.
14. Detwiler D., Fox W. // J. Metals. 1955. V. 7. № 1, p. 205-210.
15. Сажин Н.Н., Касаткина Н.А., Резник П.А. и др. Сборник научных трудов. Гос. науч.-исслед. ин-т редких и малых металлов «Гиредмет». М.: Металлургиздат, 1959. 1 т.: Технология. 1959. – 824 с. (С. 274-280).

16. *Медведева З.С.* Халькогениды элементов III Б подгруппы Периодической системы. М.: Наука. 1968. – 316 с.
17. *Шека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Т.* Галлий. Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.
18. *Дымов А.М., Савостин А.П.* Аналитическая химия галлия. М.: Наука, 1968. – 256 с.
19. *Яценко С.П.* // Труды Ин-та химии УФАН СССР. 1963. Вып. № 7. С. 151-156.
20. Методы аналитического контроля в цветной металлургии [Текст]: Руководство. Т. 5: Производство глинозема и алюминия. Ч. 1. Методы аналитического контроля в производстве алюминия / Сост. О.И. Аракелян и др. 1980. – 295 с.
21. *Алимарин И.П., Рябчиков Д.И., Ластовский Р.П. и др.* Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. – 528 с.
22. *Резник П.А., Иванов Р.В.* Сборник научных трудов. Гос. науч.-исслед. ин-т редких и малых металлов «Гиредмет». М.: Металлургиздат, 1959. 1 т.: Технология. 1959. – 824 с. (С. 258-265).
23. *Wainer E.* The Concentration of Gallium by Means of Adsorption on Hydrated Aluminum and Iron Oxides // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56, p. 348-354.
24. *Brawn R.W.* // Patent Can. № 513081, 1955.
25. *Яценко С.П.* // Труды Института химии УФАН СССР. 1963. Вып. № 7. С. 157-166.
26. *Когановский А.М.* // Коллоидный журн. 1951. Т. 13. № 4. С. 283-286.
27. *Ермоленко Н.Ф., Левина С.А.* // Известия АН БССР. 1954. № 1. С. 107-110.
28. *Мазель В.А.* Производство глинозема. Л.; М.: Металлургиздат, 1950. – 504 с.
29. *Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н., Дружинина Е.П.* Свойства галлия в водных растворах и сплавах // Труды Ин-та химии УФАН СССР. Вып. 12. Свердловск: УФАН СССР. 1966. – 137 с.
30. *Плотников В.И.* // Ж. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 3. С. 731-735.
31. *Алексеевский А.В.* Активная двуокись марганца. Л.: ОНТИ. Химтеорет, 1937. – 168 с.
32. *Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдииков Ф.Г., Иванова Л.П.* Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 180 с.
33. *Breteque P.* // Comptes rendus. 1956. Vol. 243. № 14. P. 958-965.
34. *Papp E., Hejja A., Uveges I.* // Acta Tech. Acad. Sci. Hung. 1956. V. 14. № 1-2. P. 55-76.
35. *Landi M.F.* // Alluminio. 1959. V. 28. № 5. P. 219-224.
36. *Papp E., Uveges I.* Patent 145919, 1959.
37. *Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д.* Физ.-хим. методы выделения соединений легких и редких металлов. Труды ИМиО АН Каз. ССР. 1965. Т. 12. С. 52-57.
38. Получение галлия из алюминатных растворов. Шалавина Е.Л., Романов Г.А., Евсеев Ю.Н. и др. / Ред. Л.П. Ни. Алма-Ата: Наука, 1990. – 204 с.
39. *Пономарев В.Д., Шалавина Е.Л., Заzubин А.И. и др.* Способ извлечения галлия из алюминатных щелочных галлийсодержащих растворов цементацией. Автор. свидет. СССР №263154. ИМиО АН Каз. ССР.
40. *Шамов В.Н., Журин А.И.* // Изв. вузов. Цветные металлы. 1965. № 2. С.72–75.
41. *Гусарова Т.Д., Шалавина Е.Л., Пономарев В.Д.* // Труды ИМиО АН Каз. ССР. 1969. Т. 36. С. 17-28.
42. *Перепечаев П.С.* Разработка технологии электроцементационного извлечения галлия из алюминатных щелочных растворов // Автореф. дисс. ... канд. технич. наук.: ИМиО МОН РК. Алма-Ата, 2004. – 32 с.
43. *Перепечаев П.С., Романов Г.А., Суркова Т.Ю., Бавлаков В.Н.* Восстановление галлия на поляризованном галламаном электроде // Комплексное использование минерального сырья. 1999. № 2. С. 69-73.

44. Сухман А.Л. Поверхностные явления в расплавах РЗМ и галлия с элементами Периодической системы. // Дисс. ... докт. хим. наук. Свердловск, 1985. – 410 с.
45. Алькенов Асигат. Физико-химические основы и разработка комплексной технологии извлечения галлия, ванадия и фосфора из алюминийсодержащего сырья Республики Казахстан // Автореф. дисс. ... д-ра технич. наук. РК, Алматы, 2006. – 36 с.
46. Турсунбаев Р.Т. Разработка технологии получения галлия из оборотной соды глиноземного производства / Автореф. дисс. ... канд. технич. наук. ИМиО АН РК. Алма-Ата, 1992. – 22 с.
47. Романов Г.А., Рубинштейн Г.М., Никольская М.П. и др. // Комплексная переработка сырья и промпродуктов глиноземного производства. ИМиО АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1985. С. 39-43.
48. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Metallurgy. 1973. – 392 с.
49. Абдулвалиев Р.А., Ата Акчил, Ахмадиева Н.К., Гладышев С.В., Бейсембекова К.О. Электрохимическое извлечение галлия из щелочных растворов способом электролиза // Комплексное использование минерального сырья. 2016. № 2 (297). С. 76-82.
50. Рубинштейн Г.М., Романов Г.А., Никольская М.П. и др. // Комплексная переработка сырья и промпродуктов глиноземного производства. ИМиО АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1985. С. 33-38.
51. Романов Г.А., Зазубин А.И., Рубинштейн Г.М. и др. // Комплексная переработка сырья и промпродуктов глиноземного производства. ИМиО АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1985. С. 19-24.
52. Цэн Цун-Сы. Электрохимические свойства галлия и возможность непосредственного его извлечения из оборотных алюминатных щелоков, получающихся при производстве глинозема // Автореф. дисс. ... канд. технич. наук. Лен. политехн. ин-тут им. М.И. Калинина. Л.: 1964. – 15 с.
53. Романов Г.А. // Комплексная переработка сырья и промпродуктов глиноземного производства. ИМЕО АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1985. С. 13-19.
54. Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Скачков В.М., Лудская Л.П., Устич Е.П., Вайлерт А.В. Способ получения галлия из щелочно-алюминатных растворов глиноземного производства. Патент РФ 2553318. Опубл. 10.26.2015.
55. Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Скачков В.М. Способ получения галлия из щелочно-алюминатных растворов глиноземного производства. Патент РФ 2636337. Опубл. 22.11.2017.
56. Зазубин А.И., Яценко С.П., Романов Г.А. и др. Способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов электролизом. Автор. свид. СССР 989905. Зарегистрир. 14.09.1982 (не публ.).
57. Евдокименко Ф.Н., Романов Г.А., Зазубин А.И. и др. Электролизер для извлечения галлия из растворов его солей. Автор. свид. СССР 615721 (не публ.).
58. Романов Г.А., Зазубин А.И., Яценко С.П. и др. // Труды ИМЕО АН Каз. ССР. Исследование процессов извлечения малых примесей из продуктов глиноземного производства. Алма-Ата, 1982. С. 107-113.
59. Болтрукевич Н.В. Физико-химические основы цементации галлия из щелочных растворов многокомпонентными сплавами // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. ИОКЭ. Алма-Ата, 1987. – 24 с.
60. Болтрукевич Н.В. Кинетика растворения алюминия из некоторых сплавов-носителей // Тезисы докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в тв. теле. Т. I. Черноголовка, 1986. С. 167-168.
61. Нигметова Р.Ш., Болтрукевич Н.В. // Журн. физ. хим. 1986. Т. 60. № 10. С. 2613-2616.

62. Романов Г.А. Разработка теоретических основ и технологии извлечения галлия из алюминатных растворов / Дисс. ... д-ра технич. наук. Алма-Ата. ИМиО АН Каз.ССР. 1989. – 360 с.
63. Козин Л.Ф., Городынский А.В., Кобранд Е.Е. и др. Способ извлечения галлия из алюминатных растворов цементацией. Автор. свид. СССР 778301 (не публ.).
64. Козин Л.Ф., Городынский А.В., Кобранд Е.Е. и др. Способ извлечения галлия из щелочных растворов цементацией. Автор. свид. СССР 908104 (не публ.).
65. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. и др. Способ получения галлия. Автор. свидет. СССР 770228. 1980 (не публ.).
66. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. и др. Разработка и совершенствование технологии комплексного извлечения галлия, ванадия, фосфора и хлора из алюминатных растворов ПАЗа / Отчет ИМЕО-ПАЗ, Алма-Ата – Павлодар, 1977. – 82 с.
67. Жоробекова Ш.Ж. Физико-химическое исследование комплексных алюмоорганических соединений, присутствующих в растворах глиноземного производства / Отчет Киргиз. Госуниверситета. Фрунзе, 1986. – 110 с.
68. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. и др. Способ извлечения галлия из щелочных растворов цементацией галламой алюминия. 1981 г. Не публикуется. Автор. свидет. СССР № 841379. Кд. С22 В 58/00.
69. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. Разработать и внедрить промышленный комплекс аппаратуры и технологии галлия и его соединений / Отчет ИМЕО – ПАЗ. Алма-Ата – Павлодар, 1979. – 49 с.
70. Шалавина Е.Л., Сафонов А.В., Сентюта А.С. и др. Способ получения галлия. Автор. свид. СССР 1394723. 1986 (не публ.).
71. Zazubin A.I., Bepalov E.N., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ostapenko T.D., Ponomarev V.D., et al. Process for extraction of gallium from sodium aluminate liquors. Pat. US3988150A. Publ. 1976-10-26.
72. Sasubin A.I., Bepalov E.N., Gusarova T.D., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ponomarev V.D., et al. Gallium extn foam sodium aluminate liquors - using liquid gallium and aluminium alloy to effect cementation Pat. DE2547091A1. Publ. 1977-05-05.
73. Zazubin A.I., Bepalov E.N., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ostapenko T.D., Ponomarev V.D., et al. Pat. JP1047668. Process for extraction of gallium from sodium aluminate. Publ. 1981.
74. Zazubin A.I., Bepalov E.N., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ostapenko T.D., Ponomarev V.D., et al. Patent FR2330773A1 Gallium extn foam sodium aluminate liquors – using liquid gallium and aluminium alloy to effect cementation. Publ. 1977-06-03
75. Zazubin A.I., Bepalov E.N., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ostapenko T.D., Ponomarev V.D., et al. Process for separating gallium from aluminate solutions. Pat. HU173340B. Publ. 1979-04-28.
76. Zazubin A.I., Bepalov E.N., Ivanova G.A., Kunaev A.M., Ostapenko T.D., Ponomarev V.D., et al. Process for extraction of gallium from sodium. Pat. CA1054801A. Publ. 1979-05-22.
77. Алькенов А.А., Сафонов А.В., Романов Г.А. и др. Способ извлечения галлия. Автор. свидет. СССР 1413981. 1986 (не публ.).
78. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Остапенко Т.Д., Романов Г.А. Исследование технологии извлечения галлия из алюминатных растворов глиноземных заводов ВНР. / Отчет о НИР. Алма-Ата: ИМЕО АН Каз. ССР, 1979. – 38 с.
79. Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. Исследование технологии извлечения галлия из алюминатных растворов завода Лаута ГДР / Отчет ИМЕО АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1981. – 42 с.

80. Рубинштейн Г.М., Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н. // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 37-43.
81. Яценко С.П., Рубинштейн Г.М. Выполнение комплекса работ для реконструкции и расширения галлиевого производства / Отчет о НИР. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 1999. – 149 с.
82. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. под ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. – 856 с.
83. Хаяк В.Г., Яценко С.П., Диев В.Н. и др. // Цветные металлы. 1983. № 12. С. 29-31.
84. Хаяк В.Г., Диев В.Н., Яценко С.П. и др. // Цветные металлы. 1985. № 6. С. 56-58.
85. Горбачев С.В., Измайлов А.В. // Ж. физ. химии. 1951. Т. 25. № 11. С. 1384-1395.
86. Diggle J.W., Despie A.R., Bockris J.O. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116, p. 1503-1514.
87. Никольская Е.Ю., Тихонов К.И., Ротинян А.Л. // Электрохимия. 1984. Т. XX. С. 251-254.
88. Афанасьев Б.Н., Еронько О.Н. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 282-288.
89. Кузнецов С.И. Производство глинозема (вопросы физической химии). Свердловск: Metallurgizdat, 1956. – 95 с.
90. Кузнецов С.И., Деревякин В.А. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. М.: Metallurgia, 1964. – 352 с.
91. Scholder H., Hendrich G. Das System ZnO-Na₂O-H₂O // Z. anorg. all. Chem. 1939. B. 241. S.76-92.
92. Dietrich H., Johnston J. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 6. P. 1419-1431.
93. Уразов Г.Г., Литвищ Б.М., Ловчиков В.С. // Цветные металлы. 1956. № 7. С. 37-42.
94. Дмитриенко В.Е., Баулов В.Н., Зубов М.С. и др. // Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 11. С. 1577-1579.
95. Дмитриенко В.Е., Зубов М.С., Баулов В.Н. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 3. С. 349-351.
96. Хаяк В.Г., Яценко С.П., Диев В.Н. Исследование растворимости в системе Na₂O-ZnO-Ga₂O₃-H₂O // Тез. докл. конф. «Перспективы использования физ.-хим. анализа для разработки технологических процессов и методов аналит. контроля хим. и фарм. производств». Пермь, 1985. Ч. I. С. 75-76.
97. Хаяк В.Г., Яценко С.П., Диев В.Н. Изучение растворимости и некоторых свойств в системах Na₂O-ZnO-H₂O и Na₂O-ZnO-Ga₂O₃-H₂O при 25 и 50 °С / Деп. ВИНТИ. Институт химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1985. № 3865-85. – 45 с.
98. Хлопин В.Г., Меркулова М.С. Радиохимия. Сб. работ. / Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. В.И. Спицына. М.: Изд. МГУ, 1952. – 360 с.
99. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М, Грилихес С.Я. Электролитические сплавы / Под ред. д-ра хим. наук проф. Н.П. Федотьева. М.; Л.: Машгиз, 1962. – 312 с.
100. Яценко С.П., Широкова А.Г., Корякова О.В. и др. Исследование поведения органических веществ в глиноземном производстве // Матер. НПК «Алюминий Урала-2004», г. Краснотурьинск. 2004. С. 118-127.
101. Яценко С.П. Изучение состава органики и изменение свойств органических веществ на различных стадиях передела производства глинозема / Отчет ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург, 2002, Ч. I. – 48 с. Ч. II – 83 с.
102. Soucy G., Larocque J.E., Forté G. Organic Control Technologies in Bayer Process. In: Donaldson D., Raahauge B.E. (eds) Essential Readings in Light Metals. 2016. P. 291-296.

103. *Ye Zhang, Rui Xu, Honghu Tang, Li Wang, Wei Sun.* A review on approaches for hazardous organics removal from Bayer liquors. // *J. Hazardous Materials.* 2020, 397, 122772.
104. *Soplin M.A., Botelho A.B. Jr, Baltazar M.P.G., Tenório J.A.S., Espinosa D.C.R.* Application of Advanced Oxidative Process for Organic Compounds Removal from Bayer Liquor. In: Tomsett A. (eds) *Light Metals 2020.* P. 60-64
105. *Byrns A.C.* Purifying caustic aluminate solutions with ammonia. Patent US3337305A. Publ. 1967-08-22, 1976.
106. *Breteque Pierre.* De La Process for purifying solutions containing aluminates. Patent US3457032A. Publi. 1969-07-22.
107. *Gnyra B.* Removal of oxalate from Bayer process liquor. Patent US4275043A. Publ. 1981-06-23.
108. *Lever G.* Removal of oxalate from Bayer process liquor. Patent US4275042A. Publ. 1981-06-23.
109. *Malito J.T., Rogers G.C. Jr.* Purification of impure Bayer process liquors. Patent US4430310A. Publ. 1984-02-07.
110. *Farquharson G.J., Kildea J.D., Gross A.E., Grocott S.C.* Liquor oxalate stabilizers. Patent US5385586A. Publ. 1995-01-31.
111. *Бибик И.Д.* Влияние органических примесей на процессы глиноземного производства и разработка способов устранения их отрицательного действия. Автореф. дисс. ... канд. технич. наук. Алма-Ата, 1989. – 29 с.
112. *Сизяков В.М., Тихонова Е.В., Черкасова М.В.* // *Цветные металлы.* 2012. № 9. С. 52–55.
113. *Бибик И.Д., Жоробенова Ш.Ж., Насыров Н.З., Сынкова Л.Н.* // *Цветные металлы.* 1989. № 9. С. 43–45.
114. *Mahmoudian M., Ghaemi A., Shahhosseini S.* Removal of carbonate and oxalate pollutants in the Bayer process using thermal and chemical techniques // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 154. P. 137–148.
115. *Чепрасов С.Б.* Технология очистки растворов галлиевого производства от органических веществ. Автореф. дисс. ... канд. технич. наук. ИМиО АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1992. 18 с.
116. *Зазубин А.И., Романов Г.А., Никольская М.П. и др.* // *Труды ИМиО АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1982.* С. 76-79.
117. *Евсеев Ю.Н., Романов Г.А., Рубинштейн Г.М. и др.* Освоение технологии извлечения галлия из алюминатных растворов УАЗа за 1985-1987 гг. / *Отчет ИМиО-УАЗ, Алма-Ата – Каменск-Уральский, 1987.* – 41 с.
118. *Яценко С.П.* Авт. свид. СССР №25875. По заявке №716949 с приоритетом 5 июля 1962 г. Зарегистр. в Гос. реестре изобр. СССР. 1963 (не публ.).
119. *Diev V., Rubinshtein G., Yatsenko S.* Method of electrolytic extraction of gallium or gallium with vanadium concentrate from alkaline solutions of alumina production. Pat. WO8002701A1. Publ.1980-12-11.
120. *Rubinshtein; Georgy M. and al.* Process for the electrolytic deposition of gallium or gallium and vanadium from alkaline solutions arising in the production of alumina. Pat. JPS56500615A. Publ. 1981-05-07.
121. *Диев В.Н., Яценко С.П., Рубинштейн Г.М. и др.* Способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов электролизом. Авт. свид. СССР № 917545. Зарегистр. 01.12.1981.
122. *Diev V., Rubinshtein G., Yatsenko S.* Method of electrolytic extraction of gallium or gallium with vanadium concentrate from alkaline solutions of alumina production. Pat. 1DE2953689A1. Publ. 1982-01-28.
123. *Яценко С.П., Диев В.Н., Фомин Э.С., Рубинштейн Г.М. и др.* Способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов электролизом. Авт. свид. СССР №1064638. Зарегистр. 01.09.1982.

124. *Rubinshtein G.M., Yatsenko S.P., Diev V.N., Zlokazova T.M., Fomin E.S., Moskov R.N., Grigorieva A.D., Davydov I.V., Starkov E.N., Ovsyannikov V.I., Ereemeev A.F., Lavrenchuk V.N.* Process for electrolytic recovery of gallium or gallium and vanadium from alkaline liquors resulting from alumina production. Pat. US 4368108. Publ. 11.01.1983.

125. *Davydov I.V., Diev V.N., Ereemeev A.F., Fomin E.S., Grigorieva A.D., Lavrenchuk V.N., Moskov R.N., Ovsyannikov V.I., Rubinshtein G.M., Starkov E.N., Yatsenko S.P., Zlokazova T.M.* Electrolytic gallium recovery from alkaline aluminate solns. – by electrolysis in presence of metal forming a non-passivable alloy. Pat. FR2464313A1 Publ. 1981-03-06.

126. *Davydov I.V., Diev V.N., Ereemeev A.F., Fomin E.S., Grigorieva A.D., Lavrenchuk V.N., Moskov R.N., Ovsyannikov V.I., Rubinshtein G.M., Starkov E.N., Yatsenko S.P., Zlokazova T.M.* Process for the electrolytic deposition of gallium or gallium and vanadium from alkaline solutions arising in the production of alumina. Pat. CH647006A5. Publ. 1984-12-28.

127. *Davydov I.V., Diev V.N., Ereemeev A.F., Fomin E.S., Grigorieva A.D., Lavrenchuk V.N., Moskov R.N., Ovsyannikov V.I., Rubinshtein G.M., Starkov E.N., Yatsenko S.P., Zlokazova T.M.* Electrolytic recovery of gallium or gallium and vanadium in alumina production. Pat. CA1158597A. Publ. 1983-12-13.

128. *Rubinshtein; Georgy M. and al.* Process for the electrolytic deposition of gallium or gallium and vanadium from alkaline solutions arising in the production of alumina / Pat. IN152362B Publ. 1983-12-31.

129. *Davydov I.V., Diev V.N., Ereemeev A.F., Fomin E.S., Grigorieva A.D., Lavrenchuk V.N., Moskov R.N., Ovsyannikov V.I., Rubinshtein G.M., Starkov E.N., Yatsenko S.P., Zlokazova T.M.* Process for the electrolytic deposition of gallium or gallium and vanadium from alkaline solutions arising in the production of alumina. Pat. CH647006A5. Publ. 1984-12-28.

130. *Яценко С.П.* Уточнение основных параметров процесса извлечения галлия из растворов. Представление регламента и эскизов основных узлов аппарата / Отчет ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург, 1998. – 50 с.

131. *Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Диев В.Н.* Способ получения галлия из щелочно-алюминатных растворов глиноземного производства и электролизер для его осуществления. Патент РФ 2127328. Оpubл. 1999.03.10.

132. Патент РФ № 2264481. Способ получения галлия из щелочно-алюминатных растворов глиноземного производства / С.П. Яценко, Г.М. Рубинштейн, В.Н. Диев, Л.А. Пасечник, В.Б. Садовников. Оpubл. 20.11.2005 г. Бюл. № 32.

133. *Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.* Электролизер для извлечения галлия из щелочно-алюминатных растворов процесса Байера. Патент РФ на полезную модель № 106248. Оpubл. 10.07.2011, бюл. № 19.

134. *Шаблаков В.С., Кузнецов А.В., Лисин В.Р., Садовников В.Б., Яценко С.П. и др.* // Промышленная энергетика. 1999. № 9. С. 19-23.

135. *Рубинштейн Г.М., Копырин В.С., Яценко С.П. и др.* // Сб. докл. 3-й МНПК Эффективное и качественное снабжение и использование электроэнергии: в рамках специализир. форума «Ехро Build Russia». Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2013. С. 110-114.

136. U.S. Geological Survey, Minerals Commodity Summaries, January 2018. http://istmat.info/files/uploads/61050/mineral_commodity_summaries_2018.pdf.

137. *Рубинштейн Г.М., Скачков В.М., Пустынных Е.В., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.* // Технология металлов. 2016. № 1. С. 8-10.

138. *Рубинштейн Г.М., Яценко С.П., Пустынных Е.В.* Способ очистки алюминатных растворов от примесей. Патент РФ №2445265. Оpubл. 20.03.2012.

139. Яценко С.П., Рубинштейн Г.М., Пягай И.Н. // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 41-44.
140. Романов Г.А., Зазубин А.И., Салтовская Л.А. // Труды ИМЕО АН Каз. ССР. 1967. Т. XXV. С. 42-48.
141. Гасанов З.Г. // Известия ВУЗ. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50 (1). С. 56-58.
142. Липухин Е.А., Вайлерт А.В. // Материалы НПК «Алюминий Урала – 2004», Красноуральск, 2004. С. 27-29.
143. Пересторонина М.А., Зусман М.В. // Материалы НПК «Алюминий Урала-2003». Красноуральск, 2003. С. 59.
144. Калужский Н.А., Смирнов В.С., Михайлов Е.П. Технико-экономическое обоснование на строительство цеха по производству галлия на глиноземном заводе в г. Корба (Индия). Контракт №05032/91200. ВАМИ. Л., 1983. Т. 1. – 110 с.
145. Зусман М.В. Отчет по командировке в Австралию / Отчет ОАО УАЗ. Каменск-Уральский Свердловской обл., 2003. – 11 с.
146. Яценко С.П. Изучение условий облагораживания австралийских бокситов воздействием физических и химических факторов / Отчет о НИР по контракту №ISSC 070531. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2007. – 21 с.
147. Чиргин С.Г. Устройство для растворения, эмульгирования и диспергирования различных материалов. Патент РФ 2179066. Опубл. 10.02.2002.
148. Яценко С.П., Рубинштейн Г.М. Получение металлического галлия из щелочно-алюминатных растворов глиноземного производства Гуансийской компании Пин-Го / Отчет о НИР по договору № Ga-2К-07. 2001. Пин-Го, КНР – Екатеринбург, РФ. – 75 с.
149. Скачков В.М., Рубинштейн Г.М., Суриков В.Т., Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 3. С. 110-117.
150. Яценко С.П. Возможный масштаб галлиевого производства на глиноземном заводе // Тр. Ин-та химии УФАН СССР. Екатеринбург, 1965. Вып. № 11. С. 112-118.
151. Яценко С.П., Деменив Н.В. // Журн. неорган. химии. 1960. Вып. 7. С. 1618-1625.
152. Хлопин В.Г., Меркулова М.С. Радиохимия. Сб. работ / Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. В.И. Спицына. М.: Изд. МГУ, 1952. – 360 с.
153. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. 3-е изд. М.: Гостехтеоретиздат, 1957. С. 111.
154. Коренман И.М. // Журн. общ. химии. 1955. Т. 13. С. 2399-2404.
155. Яценко С.П., Деменив Н.В. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 7. С. 1626-1630.
156. Яценко С.П. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 8. С. 1882-1885.
157. Деменив Н.В., Яценко С.П., Коновалов И.В. и др. Поведение и извлечение галлия в процессе получения алюминия на Урале / Отчет Ин-та химии УФАН СССР и БАЗ, Свердловск – Красноуральск, 1958. – 180 с.
158. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1953. – 673 с.
159. Сажин В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М.: Металлургия. 1988. – 212 с.
160. Сизяков В.М., Литвинова Т.Е., Бричкин В.Н., Федоров А.Т. Современное физико-химическое описание равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее аналогах // Записки Горного института. 2019. (237). С. 298-306.
161. Сизяков В.М., Бричкин В.Н. О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии комплексной переработки нефелинов // Записки Горного института. 2018. 1. (231). С. 292-298.

162. *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М.: Metallurgizdat, 1961. – 619 с.
163. *Певзнер И.З., Райзман В.Л.* Автоклавные процессы в производстве глинозема. М.: Metallurgiya, 1983. – 128 с.
164. *Шалавина Е.Л., Зазубин А.И., Иванова Г.А., Духанкина Л.С.* // Труды ИМЕО АН Каз. ССР, 1967. Т. XXV. С. 31-34.
165. *Bénézeth P., Diakonov I., Pokrovski G., Dandurand J.L., Schott J.* Gallium solubility and aqueous speciation in hydrothermal solutions (60-250°C): Experimental study and comparison with aluminum // Mineralogical Magazine. 1994. 58A(1). С. 71-72 .
166. *Бежа М.* Галлий: В сб. «Рассеянные металлы» / Под ред. В.И. Ивановой. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 40-55.
167. *Зазубин А.И., Шалавина Е.Л., Романов Г.А. и др.* // Труды ИМЕО АН Каз. ССР, 1967. Т. XXV. С. 16-20.
168. *Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Metallurgiya. 1985. – 287 с.
169. *Потачев С.А., Шагисултанова Г.А., Жарков А.П.* Изучение влияния карбонатных, силикатных и некоторых органических соединений на распределение галлия при карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов. Отчет Ленгоспединститута. Л., 1979. № 79039695, 25.03.1980. – 47 с.
170. *Смирнов М.Н.* Совершенствование существующего и разработка новых способов комплексной переработки нефелинсодержащих пород на глинозем и другие продукты. / Автореф. дисс. ... д-ра технич. наук. Лен. Горный ин-т. Им. Плеханова. Л.: 1975. – 40 с.
171. *Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А., Майоров Д.В.* Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Апатиты, 1995. – 133 с.
172. *Badalians K.A., Butorin L.M., Davydov I.V. et al.* Method for extraction of gallium from aluminate-alkaline solutions in the production of alumina from aluminum-containing ores. Pat. US4152227. 1979-01-05.
173. *Зазубин А.И., Давыдов И.В., Красавин В.В. и др.* / Тезисы докл. II Республ. конф. «Щелочная металлургия цветных металлов». Алма-Ата: Наука, 1981. С. 52-53.
174. *Коленкова М.А., Крейн О.Е.* Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М.: Metallurgiya, 1977. – 360 с.
175. *Давыдов В.И.* Германий. М.: Metallurgiya, 1964. – 136 с.
176. *Уткин Н.И.* Производство цветных металлов. М.: Интернет Инжиниринг, 2004. – 442 с.
177. *Нафть М.Н., Набойченко С.С., Луговицкая Т.Н., Болатбаев К.Н.* ПАВ в автоклавной гидрометаллургии цветных металлов. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2014. – 596 с.
178. *Коваленко П.Н.* К вопросу о гидролитическом осаждении галлия из сернокислых растворов // Журнал прикл. хим. 1957. Т. 30. № 1. С. 52-58.
179. *Циммергакл В.А., Лаврова Г.В.* // Укр. хим. журнал. 1963. Т. 29. С. 258-262.
180. *Резник А.М., Пономарева Е.И., Силаев Ю.Н., Абишева З.С., Букин В.И.* Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. Алма-Ата: Наука, 1985. – 184 с.
181. *Feit W.* // Angew. Chem. 1933. V. 46. P. 216-219.
182. *Баймаков Ю.В., Ветюков М.М.* Электролиз расплавленных солей. М.: Metallurgiya, 1966. – 560 с.
183. *Балихин В.С.* Производство алюминия: Сб. тр. Акад. наук СССР. Итоги науки и техники. Серия «Металлургия цветных и редких металлов» Т. 16. М.: ВИНТИ, 1986. С. 64-120.

184. Резник П.А., Иванова Р.В. Сборник научных трудов. Гос. науч.-исслед. ин-т редких и малых металлов «Гиредмет». М.: Metallurgizdat, 1959. Т. 1.: Технология. – 824 с. (С. 238-257).
185. Большаков К.А., Серяков Г.В. // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. С. 1021-1024.
186. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1 / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
187. Ласкорин Б.Н., Южин А.И. // Цветные металлы. 1961. Т. 34. № 11. С. 44-47.
188. Сонгина О.А. Редкие металлы. М.: Metallurgiya. 1964. – 568 с.
189. Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л., Адеева Л.Н., Голованова О.А., Филатова Т.Н. Исследование возможности обогащения золы-уноса ТЭЦ по редким и цветным металлам для их последующего извлечения // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 41. Вып. 5. С. 86-90.
190. Нифантов, Б.Ф., Потапов В.П., Митина Н.В. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в кузнецких углях. Перспективы переработки / Б.Ф. Нифантов. Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. – 104 с.
191. Morgan G.Y. // J. Chem. Soc. 1935/556-558.
192. Powell A.R., Lever F.M., Walpole K.E. // J. Appl. Chem. 1951. V. 1. P. 541-545.
193. Inagaki M. // J. Coal Res. Inst. 1956. V. 7. P. 129-132.
194. Takaci P., Hervath A., Nasasy M. // Kohaszati Lapok. 1959. V. 14. P. 327-330.
195. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Гурен Г.Ф., Борисова Т.Ф. // Химия твердого топлива. 1979. Т. 5. С. 158-160.
196. Потапов С.О., Свиридова М.Н., Танутров И.Н. Поведение галлия и алюминия при сернокислотной обработке золы-уноса рефтинской ГРЭС // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 3. С. 40-43.
197. Заявка патента Японии № 59-111919. МКИ С 01 G 15/00. Извлечение галлия из пыли, образующейся в электролизной печи для получения алюминия. / Икеда Хидэцугу, Ито Хиронору, Мацуо Хирофуми. Мицуи арум коге к. к. Оpubл. 28.06.84 г.
198. Лин Вэнь, Цзян Иньшань, Вэй Цуньди и др. Способ извлечения галлия из летучей золы. Патент РФ №2507282. Оpubл. 20.02.2014.
199. Ikeda Hidetsugu. Manufacture of solution containing gallium from dust generated from aluminum electrolytic furnace. Pat. JPS60260422A. Mitsui Aluminium Kogyo KK. // Publ. 1985-12-23.
200. Era Akio, Ikeda Hidetsugu, Matsui Shingo. Method for recovering gallium from dust produced by electrolyzing aluminum. Pat. JPS6114133A. Mitsui Aluminium Kogyo KK. Publ. 1986-01-22.
201. Данилина А.Е., Сафонова И.М., Эльхонес Н.М. и др. Способ извлечения галлия и германия из мартеновских пылей. Авт. свидет. СССР № 1072490. Оpubл. 20.05.1982.
202. Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Мальцев Г.И. и др. Способ извлечения галлия из металлизированного материала, содержащего галлий и алюминий. Патент РФ 2293780. Оpubл. 20.02.2007.
203. Кудрявский Ю.П. Комплексная переработка и обезвреживание отходов процесса хлорирования ильменитовых и лопаритовых концентратов: Дисс. ... докт. химич. наук. технич. наук. УГТУ-УПИ, АО Российский институт титана и магнезия. Екатеринбург, 1996. – 74 с.

5.0. Полупроводниковые материалы на основе соединений галлия с азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой

Соединения галлия с этими элементами являются хорошими полупроводниками, обладающими рядом преимуществ перед кристаллическими однокомпонентными германием и кремнием. Во второй половине XX века в радиоэлектронике преимущественно использовались диоды и триоды из германия и кремния, но по сравнению с появившимися полупроводниковыми двухкомпонентными монокристаллами, а тем более эпитаксиальными многокомпонентными покрытиями на соответствующих подложках эти два элемента обладают существенными недостатками. У германия малая ширина запрещенной зоны, и рабочая температура приборов с германием не превышает 70-80 °С. Кремний высокой чистоты получать долгое время было затруднительно, поскольку содержание примесей не должно превышать 10^{-7} - 10^{-8} %. Многочисленные исследования зарубежных и отечественных ученых в области химии, физики и технологии применения соединений A^3B^5 , насчитывающие многие тысячи публикаций, установили в этих соединениях широкий набор таких описывающих проводниковые характеристики параметров, как ширина запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок, максимально допустимые температуры, коэффициенты выпрямления, фотолюминесцентные и сверхпроводящие при низких температурах свойства и др.

Масштабным применением полупроводников является сфера наземных солнечных элементов (СЭ). Доля солнечной энергетики в мире в 2019 году составляет всего 3 % в балансе произведенной возобновляемыми источниками электроэнергии, составляющей всего 27 % от общего электропотребления [1]. В долгосрочной перспективе (к 2040 г.) эта доля должна возрасти до 30 % [2]. Россия для массового потребления, по открытым данным, энергию СЭ не производит совсем. Базой СЭ пока в основном служат кремниевые (90 %) и в меньшей степени тонкопленочные, в том числе GaAs, покрытия. Использование многокаскадных СЭ, в том числе на основе GaAs/Ge, позволяет достичь КПД более 40 %, что более чем вдвое выше, кремниевых (около 16 %). Арсенид галлия применяется в основном в интегральных схемах усилителя мощности сотовых телефонов, светодиодах для подсветки экранов жидкокристаллических дисплеев планшетных компьютеров, мобильных телефонов и телевизоров, хранения данных в объектах высокой плотности. Это соединение обладает быстродействием в устройствах, что активно используется в космической и военной технике [2]. Арсенид галлия (GaAs) и тем более нитрид галлия (GaN) позволяют получать интенсивность излучаемого света, в десятки раз превышающие имеющиеся устройства. Впервые в СССР СЭ на основе пары AlGaAs/GaAs были получены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, их квантовая эффективность при концентрации солнечного излучения до 20-100 солнц сегодня достигла 33 %. После 15 лет работы на КС «МИР» с 1986 года они деградировали менее чем на 30 % [3].

Светофоры на дорогах в целях безопасности движения транспорта обновляются каждые полгода. Светодиоды из новых материалов способны действовать более десяти лет в непрерывном режиме, а при износе не перегорают одномоментно, как лампы накаливания, а в течение длительного времени медленно снижают интенсивность освещения. Светоизлучение нитрида галлия – энергетически малоёмкий процесс, позволяющий экономить более 50 % электроэнергии. Тонкопленочные каскадные СЭ, состоящие из активных слоев CuInGaSe_2 , GaInNAs , InGaPAs , InGaPAsN , уже занимают более 12 % рынка, и для выпуска таких фотоэлементов требуется более десятков тонн галлия [2-3].

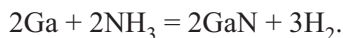
Соединения типа A^3B^5 (GaN , GaP , GaAs , GaSb) сохраняют полупроводниковые свойства даже при повышенных температурах эксплуатации приборов: нитрид и фосфид галлия – до 1000 °С, а арсенид галлия – до 450 °С. Важным обстоятельством этих соединений является их стойкость к космической радиации. В США на производство электронных компонентов на базе арсенида и нитрида галлия приходится 99 % суммарного потребления этого металла, 2/3 галлия используется для производства интегральных схем и 1/3 в производстве оптоэлектронных приборов, таких как лазерные диоды, светодиоды, фотодетекторы и солнечные элементы. На Японию приходится примерно 2/3 мирового рынка галлия. Структура потребления галлия в Японии схожа с США.

В производстве полупроводниковых приборов появляется большой объем отходов галлиевых соединений. Вторичное сырье представляет собой обрезки при обработке монокристаллов, остатки в тиглях после выращивания монокристаллов, осколки и порошки после алмазной резки, шлифовки и полировки образцов, бракованные и вышедшие из строя изделия, содержащие кроме галлия и соответствующего компонента полупроводника (мышьяка, фосфора, сурьмы) абразивный материал, а часто также легирующий компонент и материал подложки. Объем этих отходов очень значительный и составляет 85-50 % от производимой продукции [4, 5]. В последнее десятилетие производство первичного галлия колеблется в зависимости от спроса в интервале от 180 в 2010 году до 320 тонн в 2019 году с максимумом в 413 тонн в 2018-м, а вторичного металла ~ до 170 т/год, т.е. около половины извлекается из отходов и используется снова в электронной промышленности [6, 7]. В связи с таким масштабом получения металлического галлия из отходов в производственных фирмах Японии, ФРГ, Великобритании, США и Канады в конце раздела представлены разрабатываемые и освоенные технологии переработки этих отходов.

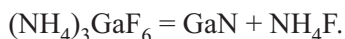
5.1. Синтез и свойства бинарных галлиевых полупроводников

Нитрид галлия. Прямой синтез нитрида галлия из элементов провести затруднительно, поскольку используется азот под высоким давлением, что делает такой синтез неприемлемым [8]. На поверхности галлия образуется тонкая пленка соединения, препятствующая дальнейшей реакции. Терми-

ческая реакция диссоциации нитрида галлия в вакууме протекает при температуре около 600 °С. Однако скорость разложения при этой температуре очень мала [9]. Впервые нитрид галлия был получен по реакции галлия с аммиаком. При температуре не менее 1050 °С в токе аммиака с последующим измельчением и повторным нагревом в тех же условиях протекает взаимодействие:



Полученный продукт был светло-серого цвета, что объясняется некоторой нехваткой азота. Чистый нитрид галлия имеет белый цвет и ширину запрещенной зоны 3,25 эВ [10-12]. Нитрид галлия можно получить разложением фторида аммония и галлия в токе аммиака при температуре 900 °С:



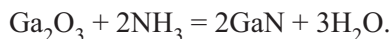
Полученный нитрид галлия по этой реакции имел желтый оттенок, что указывает на присутствие следов фтора или кислорода [13-15].

При разложении некоторых тернарных нитридов в атмосфере аммиака также можно получить нитрид галлия при температуре 410 °С [16, 17], а соединение LiGa при нагреве в токе аммиака превращается в чистый белый нитрид галлия [18]:

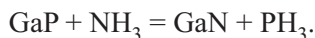


Соединение LiGa в противоположность Li₃Ga не реагирует с азотом, реакция протекает в атмосфере аммиака. Взаимодействие с аммиаком начинается при температуре 320 °С. Для удаления амида лития используют два пути: либо продукт обрабатывают кислотой, либо нагревают в токе аммиака при температуре выше 500 °С. Полученные образцы легированного литием нитрида галлия имеют белый цвет.

Из оксида галлия в токе безводного аммиака при температуре 600-1000 °С также можно получить нитрид галлия с желтоватым оттенком, обусловленным присутствием следов кислорода [19], по реакции:



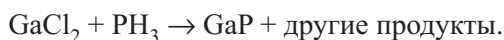
Из арсенида или фосфида галлия в токе аммиака также удастся получить нитрид галлия при температуре 1000-1100 °С, по реакции:



Важно отметить, что по этим реакциям получают соединения нитрида галлия высокой степени чистоты, а конечный продукт представляет собой порошковый материал. Большим минусом этих реакций получения нитрида галлия является образование токсичных газов PH₃ или AsH₃ при использовании в реакции GaAs.

Нитрид галлия не имеет области гомогенности. Переход к сверхпроводимости происходит резко и соответствует одной критической температуре [12].

Фосфид галлия. GaP может быть получен из элементов и выкристаллизован из расплава, содержащего избыток галлия путем использования обычных методов при выращивании кристаллов легкоплавких соединений A^3B^5 . Сложность в применении известных методов вертикально и горизонтально направленной кристаллизации по методу Бриджмена или выращивания кристаллов по Чохральскому заключается в высокой температуре плавления этого соединения (около 1500 °С) и высоком давлении насыщенного пара над конденсированным соединением (до 30 атм.). Эксперимент можно проводить в лодочке в запаянных ампулах из плавленого кварца с высокочастотным нагревом. Часть ампулы нагревается трубчатой печью электросопротивления, и над расплавом создается за счет испарения фосфора требуемое давление паров фосфора. Фосфид галлия можно получить путем реакции белого фосфора с дихлоридом галлия в атмосфере чистого азота или при пропускании фосфина в токе азота через дихлорид галлия по реакции [20]:



При использовании PH_3 высокой чистоты при температуре 1200 °С и выше можно получить фосфид галлия высокого качества. В случае бедных по содержанию фосфора нестехиометрических составов ($P < 10\%$) температура ликвидуса и давление пара позволяют провести синтез в кварцевой трубке с нагревом в печи сопротивления. При использовании графита для контейнера (лодочка, тигель) происходит загрязнение им фосфида галлия в количествах до 10^{18} - 10^{19} см⁻³ [21]. Приготовление слитков фосфида галлия в кварце сопровождается загрязнением кварцем и кислородом. Контейнеры из алунда могут быть применимы, при этом тонкостенные плохо противостоят термическим ударам. Чаще всего используются контейнеры из нитрида бора или нитрида алюминия [8]. Кристаллы фосфида галлия прозрачны, имеют желтовато-оранжевую окраску с металлическим блеском, в присутствии примесей цвет кристаллов может изменяться от зеленого до черного. GaP кристаллизуется в структуре сфалерита и при давлении 550 кбар имеет фазовый переход с образованием более плотной упаковки с пониженным удельным сопротивлением [22].

Арсенид галлия. Соединение галлия с мышьяком GaAs стехиометрического состава имеет температуру плавления 1237 °С и давление пара мышьяка 0,9 атм. Это соединение может быть получено кристаллизацией из богатых галлием или мышьяком расплавов при температурах, лежащих значительно ниже точки плавления соединения. Для создания расплава заданной концентрации мышьяка используют значения давления пара и температуры из диаграммы p - T - X этой системы (рис. 5.1) [23].

Синтез при более низкой температуре позволяет уменьшить загрязнение из материала контейнера [23-25]. Чистота кристаллов, кроме того, повышается за счет более благоприятной сегрегации примесей из расплава. Кристаллы, выращенные этим способом, не обнаруживают отклонения от стехиометрии [26]. Синтез сплавлением компонентов можно провести под слоем флюса, которым может служить оксид бора B_2O_3 , размягчающийся при температуре около 600 °С. Флюс берут в количестве, необходимом для

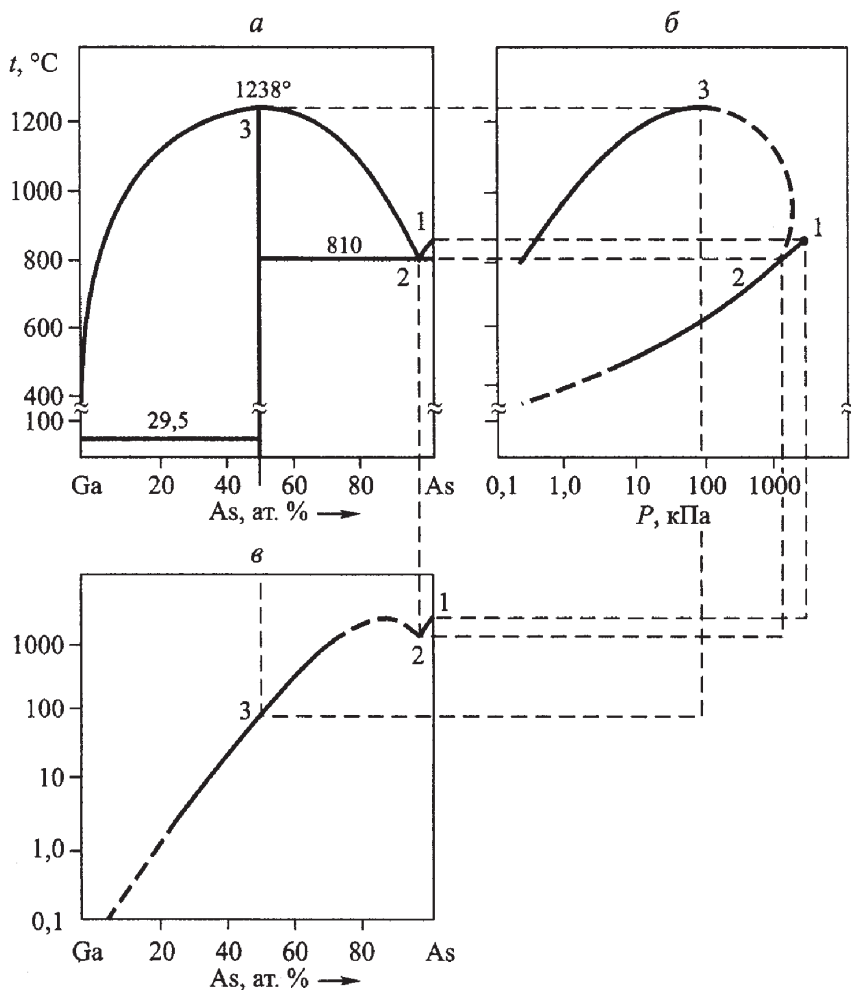


Рис. 5.1. Проекция линий трехфазного равновесия p - T - X в системе галлий – мышьяк: а – на плоскость температура – состав, б – на плоскость температура – давление, в – на плоскость давление-состав

создания расплавленного слоя толщиной около 25 мм. Кварцевый тигель на графитовой подставке вводят в инертной атмосфере внутрь индуктора и создают нагрев в верхней части тигля до 850 °С при давлении 6 МПа, т.е. выше температуры плавления As (около 820 °С). В гомогенном расплаве протекает реакция синтеза, температура расплава повышается за счет выделения значительного количества тепла (около 84 кДж/моль). В результате этого температура расплава в тигле поднимается выше точки плавления арсенида галлия. После выдержки расплава при этой температуре для завершения синтеза и гомогенизации осуществляют кристаллизацию обычным методом или направленно [27].

Порошкообразные арсенид или фосфид галлия можно получить по реакциям с использованием треххлористого мышьяка или фосфора с галлием, арсина или фосфина с галлием, а также из элементов [20, 28]. В зависимости от условий синтеза состав примесей существенно меняется. Кремний загрязняет арсенид галлия из-за применения кварцевой аппаратуры. Он является основной донорной примесью. Существует определенная корреляция между содержанием кремния и концентрацией электронов [29]. Кислород также попадает в конечный продукт за счет реакции между расплавом и материалом кварцевой лодочки. Кислород образует глубоко залегающие энергетические уровни электронов [30]. Кварц часто содержит следы меди, которая является примесью *p*-типа, что может приводить к термической конверсии из *n*-типа в *p*-тип [31]. Влияние большого числа других примесей на свойства кристаллов и рекомендации по многочисленным условиям синтеза даны в работах [8, 27].

Антимонид галлия. Соединение галлия с сурьмой GaSb имеет температуру плавления 706 °С и давление пара при этой температуре 10⁻² мм рт. ст. Качественный слиток GaSb получен в графитовой лодочке в атмосфере водорода. Затем слиток подвергался зонной очистке и выращиванию монокристалла в атмосфере водорода [23, 32]. Диаграмма состояния бинарной системы также характеризуется наличием единственного соединения и эвтектикой со стороны сурьмы состава 11,8 % с температурой 590 °С (рис. 5.2) [12, 33].

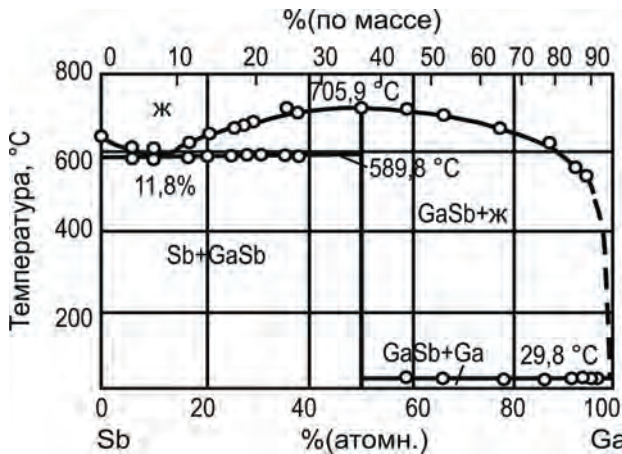


Рис. 5.2. Диаграмма состояния системы галлий – сурьма

Плавление антимонида галлия сопровождается увеличением его плотности примерно на 7 %. При получении его в атмосфере водорода и в обычных условиях путем сплавления стехиометрических количеств сурьмы и галлия образуется антимонид галлия в виде мелких кристаллов. Монокристалл можно получить медленным охлаждением слитка, методом вытягивания кристалла и зонной плавкой. Избыток галлия с поверхности кристалла удаляют механическим путем и растворением в кислоте. Окончательная очистка осуществляется зонной плавкой, а из полученного материала снова выращивают монокристаллы в атмосфере водорода [34]. Антимонид галлия

обладает хорошими выпрямительными свойствами с шириной запрещенной зоны такой, как и у германия. Рабочая температура приборов, использующих GaSb, не выше 60-80 °С, т.е. как и у германия [11], и он не обладает особым преимуществом перед германием. GaSb находит применение в качестве материала для изготовления туннельных диодов. Давление паров сурьмы при синтезе антимонида галлия (так же как и соединений сурьмы с алюминием и индием) не создает осложнений. В то же время давление пара фосфора и мышьяка при температурах образования соединений значительно, поэтому при синтезе добиваются, чтобы давление пара в контейнере было равно давлению при диссоциации [35].

5.2. Свойства соединений A^3B^5 на основе галлия

Энтальпии образования твердых полупроводниковых соединений из галлия и газообразных веществ ($1/2N_2$, P, $1/2As_2$, $1/2Sb_2$) при температуре 298 К составляют, кДж/моль: 104,1±3,8 (GaN) [36], 710,6±10,9 (GaP) [37], 186±6,3 (GaAs) [38], 171,4 (GaSb, исходный Ga жидкий) [39]. В таблице 5.1 приведены уточненные данные по термодинамическим характеристикам веществ из справочника [40].

Таблица 5.1

Термодинамические характеристики галлия и его соединений с азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой и кислородом

Вещество	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль	S° , Дж/моль×К	C_p° , кДж/моль×К
{Ga}	5,6	–	59,3	78,6
(Ga)	272,0	233,7	169,0	25,3
(Ga ₂)	438,5	–	–	–
[GaN]	–110,5	–	30,0	–
[GaP]	–88,0	–79,1	51,9	–
[GaAs]	–71,0	–67,8	64,2	46,2
[GaSb]	–41,8	–38,9	76,1	48,5
(GaO)	279,5	253,5	231,1	32,1
(Ga ₂ O)	–85,9	–115,6	284	48,2
[Ga ₂ O]	–356,0	–	–	–
[Ga] _{ромбич.}	–	–	40,8	26,1
[Ga ₂ O ₃] _{ромбич.}	–1089,1	–998,3	85,0	92,1
(Ga ₂ O ₃)	–515,9	–	–	–

Примечание. Твердое состояние – в квадратных скобках [], жидкое – в фигурных {} и газообразное – в круглых ().

Типы кристаллических решеток соединений: вюрцит для GaN и сфалерит для GaP, GaAs и GaSb. Ширина запрещенной зоны этих соединений при 300 °С составляет, эВ: 3,33; 2,25; 1,40; 0,67; плотность, г/см³: 6,059; 4,07; 5,42 и 5,65.

Нитрид галлия характеризуется концентрацией электронов $9 \cdot 10^{18}$ см⁻³, их подвижностью 85 см²/(В×сек), концентрацией дырок $3 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и диэлектрической постоянной $5,8 \pm 0,4$. GaN обладает фотолюминесцентными свойствами. Достаточно хорошо изученные структуры на основе GaN и некоторых соединений типа AlGaN и InGaN уже более 20 лет рассматриваются как перспективные материалы для электронной и оптоэлектронной техники, но применение кубического GaN ограничено из-за проблем с технологией выращивания этой термодинамически нестабильной кристаллической структуры [13, 41]. Первые светодиоды на основе GaN-структуры с *p-n*-переходом, выращенной на сапфировой подложке, излучали свет в ультрафиолетовом и синем диапазоне с КПД порядка 1 %. Новым направлением является выращивание GaN на подложках из кубического карбида кремния, монокристаллического кремния, монокристаллического нитрида галлия большой площади. Компании Великобритании Anvil Semiconductors Ltd. и Plessey Semiconductors Ltd. в последнее время разрабатывают зеленые светодиоды на основе кубического GaN, выращенного на подложках большого размера из высококачественного кубического карбида кремния (рис. 5.3 [41]), эффективность которых будет сравнима с эффективностью синих и красных светодиодов [41]. В зеленых светодиодах применение кубического GaN решает проблему сильных внутренних электрических полей, ухудшающих рекомбинацию носителей и вызывающих спад эффективности [42, 43]. Получение кубического GaN на кремниевых пластинах диаметром >150 нм осаждением металлоорганических соединений из газовой фазы является основным методом получения эффективных зеленых светодиодов со сниженной себестоимостью светодиодного освещения.

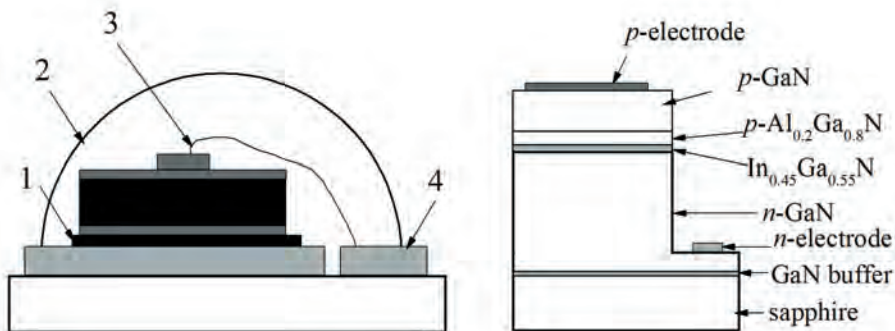


Рис. 5.3. Схема светодиода на печатной плате [41]: 1 – тепло- и электропроводящая паста (клей), 2 – линза (LR = 1,4...1,6), 3 – проволочный контакт, 4 – медная дорожка; структура слоев зеленого светодиода на подложке из сапфира [13]

Монокристаллы GaP обладают оранжевой электролюминесценцией при наложении постоянного или переменного тока. Подвижность электронов фосфида галлия при комнатной температуре варьируется от 15 до 70 см²/В·сек и дырок – от 80 до 100 см²/В·сек. Легирование цинком или фосфидом цинка приводит к изменению электролюминесценции на красный или желто-зеленый области спектра [11, 44, 45].

Арсенид галлия характеризуется исключительно высокой подвижностью электронов 4000-8500 (почти в 6 раз выше, чем у кремния) и дырок 200-400 см²/В·сек. В обычных условиях эти соединения устойчивы на воздухе. Менее устойчив из них антимионид галлия, который начинает окисляться на воздухе при температуре около 400 °С. Арсенид галлия начинает окисляться при температуре 600 °С, а нитрид только при 1000 °С [46]. Устойчивы они также к холодной и горячей воде. Действие минеральных кислот в ряду этих соединений также возрастает. Нитрид галлия не разлагается разбавленными и концентрированными соляной, азотной и серной кислотами, холодной 40 % плавиковой кислотой [9, 10, 47]. При нагревании хорошо растворяется в концентрированных щелочах с образованием галлатного раствора и выделением аммиака [43].

Фосфид галлия плохо растворяется в концентрированных и разбавленных (1:1) соляной и серной кислотах, но успешно может быть растворен в азотной кислоте и растворах щелочей при нагревании с выделением фосфина [48]. Арсенид галлия с трудом разлагается соляной или серной кислотами с образованием арсина (AsH₃), а в азотной кислоте пассивируется [12]. Растворение антимионида галлия в азотной кислоте проходит очень медленно, в других минеральных кислотах его растворимость зависит от его структуры. Кристаллы *n*-типа проводимости растворяются только в смеси плавиковой и азотной кислот [49], а кристаллы с *p*-типом, обычно легированные, – в соляной только в присутствии азотной кислоты [50]. Травление поверхности антимионида галлия для выявления структуры проводится концентрированной азотной кислотой или 5 %-ным раствором хлористого железа в соляной кислоте (1:2).

Равновесное давление пара при температуре 1500 °С для нитрида галлия равно 4·10⁻⁴ мм рт. ст., а для чистого галлия давление намного выше – 2·10⁻¹ мм. рт. ст. Масс-спектрометрическое исследование состава пара подтвердило наличие в нем продуктов диссоциации полимеров и двухзарядных ионов (Ga₃N₃)²⁺ [51]. В системе галлий – фосфор температурная зависимость равновесного давления пара дана на рис. 5.4 [37].

Значения давления паров в точке плавления фосфида галлия составляют для P(P₄) = 24 и P(P₂) = 15 атм при общем давлении паров 39±7 атм [12]. Температурная зависимость равновесного давления пара компонентов арсенида галлия приведена на рис. 5.5. [52].

Рассчитанные значения парциальных давлений паров As₄ и As₂ при температуре плавления составляют 0,648 и 0,328 атм при общем давлении GaAs, 1,00±0,02 атм при 1238 °С [52, 53], что несколько отличается от рассчитанных P(As₄) = 0,902 атм и P(As₂) = 0,074 атм при общем 0,976 атм [37]. По данным работы [53], общее давление насыщенного пара GaP составляет 35±10 атм при 1467 °С ± 3 °С. . Нелегированные поли- и монокристаллические образ-

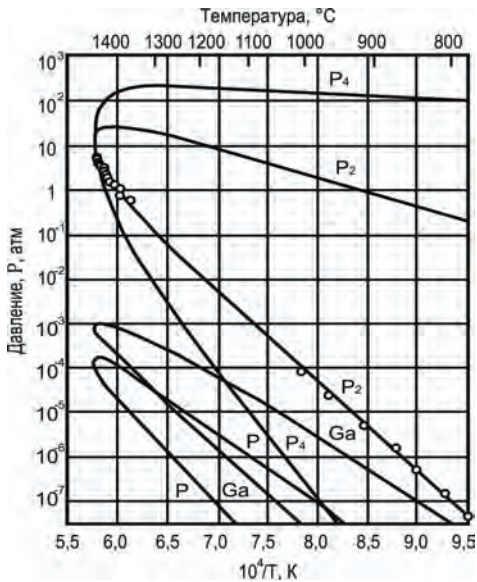


Рис. 5.4. Температурная зависимость равновесного давления пара компонентов GaP

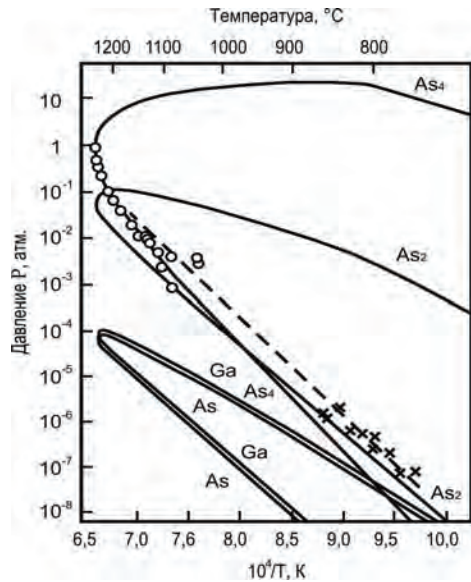


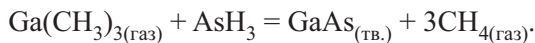
Рис. 5.5. Температурная зависимость равновесного давления пара компонентов GaAs

цы GaSb обычно имеют дырочную проводимость. Антимонид галлия, модифицированный медью, кадмием и цинком, обладает *p*-проводимостью, а при растворении в нем селена и теллура – *n*-проводимостью. В равновесии находится не Te или Se, а соединения GaTe или GaSe и металлическая сурьма.

5.3. Гетероструктуры на основе твердых растворов Ga³V⁵

Большие преимущества перед кремниевой и германиевой электроникой получены при использовании полупроводниковых твердых растворов на основе соединений A³B⁵. Такие гетероструктуры путем изменения химического состава позволяют управлять шириной запрещенной зоны, регулировать основные электронные свойства носителей заряда – подвижность электронов и дырок, а также обменные взаимодействия, изменять поляризационные характеристики люминесценции структур – выход и спектр свечения, инерционность поляризации, эффективность и интенсивность и др. Круг применения таких соединений от фотоэлектрических устройств до радиоэлектроники и оптоэлектронных компонентов (диоды, лазеры). Получение многослойных структур со сверхтонкими эпитаксиальными слоями можно осуществлять различными способами. Хлоридно-гидридную эпитаксию проводят из паровой фазы, переводя на первом этапе галлий по реакции с газообразным хлористым водородом при температуре около 800 °C в летучее соединение хлорида галлия. На втором этапе пар GaCl_x током водорода подается в реактор, куда поступает арсин AsH₃, так же при температуре выше 800 °C. Происходит суммарная реакция, в результате которой образуются GaAs и HCl.

Используется также способ, когда оба компонента исходно находятся в газообразном состоянии, например, с использованием металлоорганических соединений элементов III группы в методе газофазной эпитаксии металлорганических соединений (ГФЭ МОС) по реакции из триметилгаллия:



Легирование твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ примесными атомами позволяет управлять типом проводимости и электросопротивлением в гетероструктуре, а также создавать гетеропереходы с разрывами зон на границе [54]. Включение алюминия сопровождается повышенной реактивностью твердого раствора, а различие размерного фактора приводит к внутренним напряжениям, сопровождающимся нежелательными эффектами. Для устранения их в производстве оптоэлектронных компонентов используют твердые трехкомпонентные растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, а также более сложные четырех- ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$) и многокомпонентные твердые растворы [55, 56]. Введение небольших количеств фосфора в слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ позволяет получить гетероструктуры с минимальным внутренним напряжением кристаллической решетки, например, при сохранении параметра a (нм) 56,533 (GaAs); 56,555 ($\text{Al}_{0,26}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$); 56,517 ($\text{Al}_{0,426}\text{Ga}_{0,574}\text{As}_{0,975}\text{P}_{0,025}$) [55], и увеличить выходную мощность лазерного диода [57]. Введение фосфора замедляет процесс окисления поверхностной пленки, а кремний в растворе позволяет согласовывать параметры решетки, что дает возможность управлять электрооптическими и электрическими свойствами.

Легирование марганцем гетероструктур GaAs/InGaAs позволяет светолучающим диодам придавать ферромагнитные свойства с сохранением структурных и других параметров люминесцентных диодов [58, 59]; в том числе высоких значений подвижности заряда и интенсивности люминесценции [60]. Схема примера спинового светолучающего диода (ССИД) для исследования электролюминесценции приведена на рис. 5.6 [59].

Структуры образца ССИД могут быть получены комбинированием методов газовой эпитаксии и лазерного напыления [61]. В гетероструктурах AlGaAs/GaAs с толщиной активной области более 100 Å при температуре 300 К квантовый выход излучательной рекомбинации приближается к 100 % [62]. В обзоре [63] приводятся данные по физико-химическим закономерностям роста и легирования соединений A^3B^5 и гетероструктур на их основе при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Этим методом созданы метаморфные гетероструктуры GaAs/InAlGaAs/InGaAs, излучающие в спектральном диапазоне 1250-1400 нм при комнатной температуре с высокой эффективностью излучательной рекомбинации, не уступающей эффективности гетероструктур с квантовыми ямами в диапазоне 900-1000 нм [64].

Выращивание гетероструктур с квантовыми ямами GaAsSb/GaAs сталкивается с рядом проблем, связанных с недостаточно высокой кристаллическостью самих слоев и их оптическим качеством, а также с трудностями в достижении оптимальных условий роста при высоком содержании сурьмы в структуре. Удовлетворительные оптические свойства в сочетании с однородным распределением сурьмы в квантовых ямах при подавлении процес-

сов сегрегации и бездефектности были достигнуты выращиванием методом лазерного осаждения напряженных наноразмерных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ при достижении содержания сурьмы с $x = 0,37$ [65]. Методом молекулярно-пучковой эпитаксии нитрид галлия был выращен на монокристаллическом лангасите $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (0001) при температуре 520°C , при этом была достигнута низкая шероховатость поверхности < 2 нм [66]. Лангасит с ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами может использоваться в устройствах на поверхностных акустических волнах и датчиках давления. Параметр решетки c у лангасита и GaN отличается менее чем на 2 %, но параметр решетки a у лангасита в 2,5 раза больше, чем у GaN. В то же время лангасит обладает наименьшим рассогласованием по КТР с GaN (7,5 %) по сравнению с подложками сапфира, кремния и карбида кремния (25, 48 и 33 % соответственно).

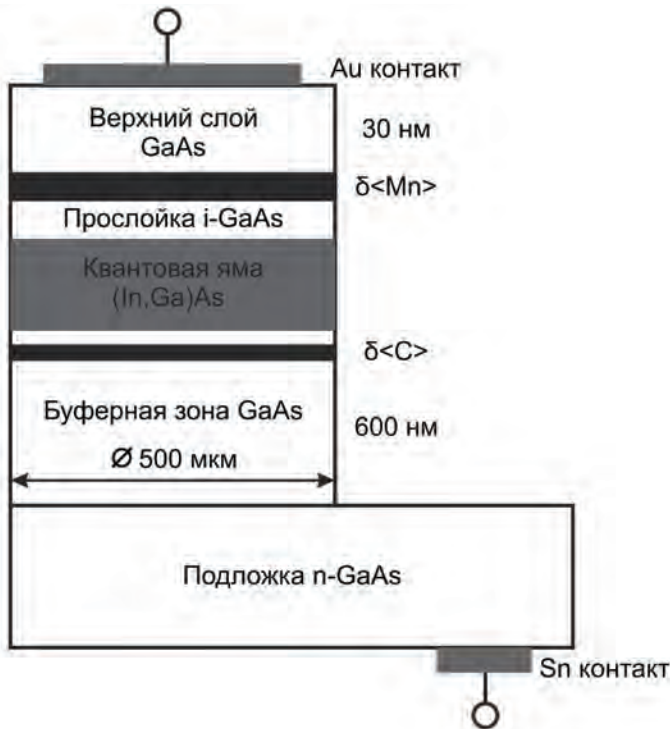


Рис. 5.6. Схема образца СИД для исследований электролюминесценции [59]

Отделение сверхтонких пленок и приборных структур на основе GaN от ростовых подложек объемных монокристаллических материалов из сапфира или нитрида галлия и др. позволит снизить стоимость производства приборов путем многократного использования дорогих подложек, а также повысить мощность приборов, используя в дальнейшем подложки-носители с высокой теплопроводностью [67]. Четырехкаскадные гетероструктуры солнечных элементов получены методом МПЭ на основе материала GaAs/InGaAsN со сверхрешеткой InAs/GaAsN [68]. Высокая эффективность пре-

образования (52 %) получена на трехкаскадных фотоэлектрических преобразователях InGaP/InGaAs/Ge [69]. На нитридных гетероструктурах слоев GaN/AlN/AlGaIn реализуется высокая мощность в СВЧ-диапазоне [70]. Выращивание твердого раствора эпитаксиальных пленок $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ на основе GaAs проводят жидкофазной эпитаксией из оловянного раствора-расплава [71]. Легирование хромом монокристаллического образца арсенида галлия значительно усиливает интенсивность фотолюминесценции [72]. На буферном слое нитрида галлия толщиной в несколько микрон основываются промышленно выпускаемые приборные структуры [73].

Прогресс в области A^3N электроники и оптоэлектроники начался с разработки технологии роста совершенных эпитаксиальных слоев GaN на сапфировых подложках с использованием низкотемпературных зародышевых слоев GaN и AlN [3, 13, 74]. На основе InGaIn получены синие светодиоды, эффективность которых не зависит от кристаллического совершенства буферных эпитаксиальных слоев нитрида галлия [75, 76]. Солнечные элементы на основе многокаскадных высокоэффективных солнечных батарей с применением систем InGaP/InGaAs/Ge используются для бортовых источников питания информационных космических спутников. Их срок активного существования более 15 лет с КПД около 40 % [3, 13]. Основные типы приборов на эпитаксиальных слоях GaAlAs, GaAsP, InGaAsP, GaN на подложках из сапфира, GaAs, GaP, SiC, Ge, Si, NiSb и других ИМС применяются в светодиодах от ИК- до УФ-области, лазерных диодах, солнечных батареях, аналоговых и цифровых интегральных схемах, нелинейной оптике и радиотехнике. Использование подложек из тугоплавких металлов (W, Mo) не увенчалось успехом из-за несоответствия параметров кристаллической решетки и отличий в коэффициентах теплового расширения. При этом использование интерметаллида NiSb с металлическим типом проводимости исходило из соображений близости кристаллографической структуры в плоскости (0001) с GaAs в плоскости (111), а также высокой чистоты доступных исходных компонентов. На монокристалле NiSb длиной 200–230 мм и диаметром 15–20 мм методом МПЭ была выращена пленка GaAs ($a = 5,770 \text{ \AA}$) высокой плотности и толщиной 1–2 мкм [77].

Гетероструктуры на основе соединений III-V групп получают также методом ионно-лучевой кристаллизации соединений на полупроводящую подложку. Прямым распылением материала мишени ионным пучком Ar^+ первым выращивается буферный слой n -GaAs, затем барьерный слой i -GaAs в аналогичных условиях. После этого проводят кристаллизацию трех слоев InAs и при понижении температуры формируют квантовые точки. На завершающей стадии многослойную гетероструктуру n -GaAs/ n -Al_{0,35}Ga_{0,65}As/ i -GaAs/InAs-КТ/ i -GaAs/ n -GaAs/GaAs(SI) пассивируют слоем GaAs (200 нм) [78].

На решеточно-согласованных трехпереходных солнечных элементах GaInP/GaAs/InGaAsNSb достигнут мировой рекорд КПД 44 % [79]. Повысить КПД можно при добавлении еще одного перехода с шириной запрещенной зоны $\sim 1 \text{ эВ}$ при достижении высоких значений времени жизни неосновных носителей заряда (10–100 нс) в легированных слоях GaPNAs. Широкозонный твердый раствор InGaAsN считается наиболее перспектив-

ным для создания многопереходных эффективных гетероструктур фотоэлементов [80, 81, 82]. Параметрическое моделирование предела баланса для последовательно соединенных солнечных элементов AlInGaP (1,9 eV)/GaAs (1,4 eV)/InGaAsP (1,0 eV) при 1000 солнцах дает КПД 55,0 %, что выше, чем 50,1 % для элемента AlInGaP/GaAs/Ge [83, 68]. Для четвертого раствора $\text{Ga}_{0,93}\text{In}_{0,07}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ с шириной запрещенной зоны 1,0 eV был получен квантовый выход 70 % [84]. Принцип метаморфного роста буферных слоев InGaAlAs на подложках из GaAs используется для создания эффективных лазеров с торцевым выводом [64, 85, 86]. Перспективными для использования в мощных ВЧ и СВЧ, системах нового поколения являются высокочастотные полевые транзисторы на основе гетеропереходов AlGaIn/GaN [13, 85].

Большие масштабы технического использования полупроводниковых галлиевых соединений приводят к образованию значительных объемов отходов, содержащих в качестве основного компонента этот рассеянный металл. Рециклинг электронного скрапа, как уже отмечалось в начале главы, имеет большое значение, поскольку большая часть галлия в соединениях поступает в отходы и возврат его в технологию полупроводников по объему приближается к масштабу получения первичного галлия. Кроме того, извлечение из полупроводникового скрапа намного экономичнее по сравнению с первичным извлечением галлия при производстве глинозема, цинка, олова, переработке золы, пылей и других отходов металлургических производств со значительно более низким его содержанием ($n \cdot 10^{-3} \%$).

5.4. Извлечение галлия из отходов производства полупроводников

Технологический процесс производства полупроводниковых материалов определяет состав примесей и объем отхода, поступающего на переработку. Изготовление полупроводникового прибора состоит из многочисленных операций синтеза и выращивания монокристаллов с требуемым уровнем легирования, приготовления подложек и пластин, их обработки, выращивания эпитаксиальных слоев и создания необходимой топологии рабочего элемента. Все эти операции сопровождаются значительными потерями используемых материалов [87, 88]. При получении монокристаллов появляются отходы резки и шлифовки пластин, брак и конические концы кристаллов, остатки в тигле, выводящие из полезного использования около 70 % исходного металла. Производство эпитаксиальных структур также сопровождается браком на пластинах (потери до 45 %), и еще больше потерь при использовании галлия в качестве раствора-расплава [89, 90].

Первой стадией переработки отходов в виде кусков и порошков полупроводниковых материалов после их измельчения является физическое обогащение методами магнитной и электростатической сепарации, гравитационной и гидро-гравитационной классификации и флотации. Однако измельчение многокомпонентного сырья неизбежно генерирует тонкодисперсную пылевидную фракцию, с которой могут быть связаны высокие потери гал-

ля до 10-35 % при использовании методов физического разделения [91]. Кроме того, отсутствие предварительной механической обработки и разделения галлийсодержащих и прочих компонентов светодиодов, печатных плат, транзисторов и др. материалов неизбежно приведет к разбавлению галлия при гидрохимической или пирометаллургической переработке.

Термическая переработка путем диссоциации соединений A^3B^5 проводится при температуре 1100-1200 °С в вакуумной атмосфере, при этом для уменьшения уноса мелкодисперсного порошка потоком летучего компонента рекомендуется предварительное спекание порошка в восстановительной атмосфере [92, 93]. Унос галлия из реакционной зоны при рабочей температуре для GaAs 1050-1100 и для GaP 1150-1200 °С не превышал 0,5-1,0 %, а извлечение галлия в зависимости от вида исходного сырья составляет 90-96 %. До температуры 1330 °С давление паров галлия не превышает 10^{-3} атм., поэтому многие примесные элементы (Zn, Cd, Mg, Tl, Pb, Bi, Ca, Se, Te, Hg, Cu, Li, Na, K, Rb, Cs) наряду с образующими основу полупроводника неметаллами (азот, фосфор, мышьяк, сурьма) будут удаляться из галлия при используемых температурах. Присутствующие в отходах влага, галогениды и органические вещества также уйдут в возгоны. Для подобного галлийсодержащего шлама первым этапом обработки является нагрев в токе азота или в инертной атмосфере до температуры не выше 400 °С. На этом этапе удаляются легколетучие органические вещества (спирт, легкие масла) и вода. Высушенный материал – это платы, шарики, цилиндры, проволока, имеющие размеры 2-100 мм в длину. Второй этап обработки – кальцинация при температуре до 1000 °С в атмосфере инертного газа при давлении от 10^{-4} до 100 мм рт. ст. В результате удаляются органические (глицерин, спирты, поливинил, альдегиды, карбоксиметилцеллюлоза и др.) и некоторые неорганические компоненты (гидроксиды, летучие элементы и их оксиды) шлама. Полученный спек или паста затем обрабатываются раствором кислот, преимущественно 0,5-5 М соляной или азотной, при температуре до 100 °С в течение нескольких часов (до 5 ч). Раствор отфильтровывают, а осадок сушат вышеописанным методом. Сухой остаток по патенту [94] подвергают термической обработке в вакууме 10^{-5} -100 мм рт. ст. при температуре 1000-1300 °С с сублимацией фосфора и мышьяка. В результате в реторте остается металлический галлий, содержащий следующие примеси в ppm: 30 As, 45 Si, 4 Al, 8 Mg, 6 Ca, 11 Fe, 23 Na. Такой галлий подвергается вакуумной очистке путем выдержки при температуре 1150 °С в течение 5 часов. В результате содержание указанных выше примесей каждой не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ масс.%, а мышьяка – 0,3 ppm. Основные виды галлийсодержащих отходов могут быть разбиты на 5 групп [93]. Для отходов производства эпитаксиальных структур методом ЖФЭ в этой статье после вакуум-термического разложения рекомендуют проводить фильтрацию с использованием стеклянных фильтров Шотта. Содержание в жидком галлии примесей в виде второй фазы может составлять 2-15 масс.%. После такого фильтрования суммарное содержание примесных элементов находится в пределах $2,3 \cdot 10^{-1}$ - $1,2 \cdot 10^{-2}$ масс.% [93].

В патенте [95] процесс переработки полупроводниковых отходов также предполагает вакуум-термическую сепарацию шлама с сублимацией мы-

шьяка и его конденсацией, охлаждение галлиевого остатка, фильтрацию расплава, гидрохимическую обработку полученного галлия кислотами и дальнейшую очистку методом кристаллизации. В известных источниках большим минусом является кислотная обработка мышьяк- и фосфор-содержащих шламов. Сложность такой обработки заключается в высокой токсичности шламов ввиду выделения арсина и фосфина. Смертельная концентрация арсина очень низка (250 ppm), а меньшие содержания в воздухе лаборатории приводят к хроническому эффекту. Другой проблемой, не решенной в приведенных источниках, является низкий процент возврата мышьяка в производство (до 10 %). В работах [96-102] также изложены способы обработки скарга, приведены схемы установок и результаты освоения технологий переработки фосфид-арсенидных отходов галлия, в том числе электрохимическим выделением из щелочных растворов вскрытия измельченного материала.

Предложен гидрохимический метод выщелачивания отходов фосфида/арсенида галлия после спекания при температуре 350-450 °С в течение 30 мин. со смесью нитрата щелочного металла и соды либо в присутствии NaOH для одновременного растворения галлия [101], либо с последующим растворением галлийсодержащего кека в щелочном растворе [102]. Спекание без соды сопровождается слишком бурным возгоранием уже при температуре 200 °С. В первом случае из охлажденного до температуры 15 °С раствора выпадает фосфатно-арсенатный кек, а галлатный раствор поступает на электролиз. Во втором – осаждают P, As, Sb добавлением к выщелоченному раствору щелочи или обратного электролита. В качестве окислителя предлагается использование Na_2O_2 , NaNO_3 или NaNO_2 , а в качестве замедлителя-разрыхлителя может быть введен предварительно полученный фосфато-галлатный, арсенато-галлатный, антимонатогаллатный или фосфатоарсенато-галлатный спек. Из растворов выщелачивания спека, содержащих (в г/дм³) 10-40 галлия, 5-15 мышьяка, 5-15 фосфора, при концентрации 130-190 г/дм³ NaOH выделяют фосфат, арсенат или антимонат натрия. В осадке будут также находиться гидроксиды железа и некоторые легирующие элементы. Степень вскрытия галлия достигает 99 %. Галлий из раствора выделяют электролизом на жидком галлиевом катоде. Технологическая схема переработки приведена на рис. 5.7. Получаемый электролизом технический галлий содержит до 1 масс.% примесей As, P и менее $n \cdot 10^{-3}$ масс.% Al, Sb, Bi, In, Fe, Pb и Sn, а содержание галлия в промытом фосфатно-арсенатном кеке не превышает 1 %.

В патенте [97] описан способ переработки скарга возгонкой элементов V-группы, их конденсацией и очисткой от металлов III-группы зонной плавкой (рис. 5.8).

Галлий при высоких температурах взаимодействует со всеми тугоплавкими металлами (вольфрам, рений, молибден, тантал). С кварцем взаимодействие начинается при температуре выше 800 °С, и восстановленный кремний загрязняет галлий [96, 97]. Поэтому в вакуумной очистке галлия обычно используют в качестве контейнерных материалов графит. Известно несколько видов вакуумных аппаратов для очистки галлия от летучих примесей [96-106]. Худший вариант, осложняющий условия труда, когда

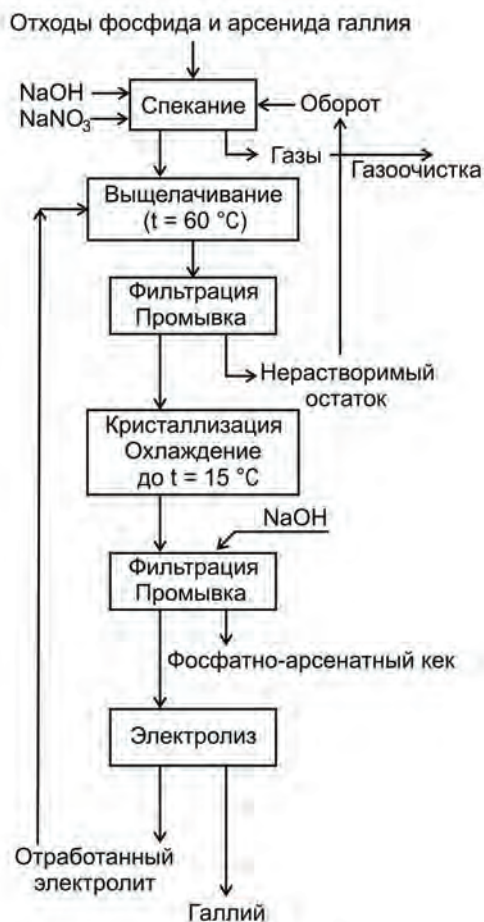


Рис. 5.7. Схема гидрометаллургической переработки отходов фосфида и арсенида галлия

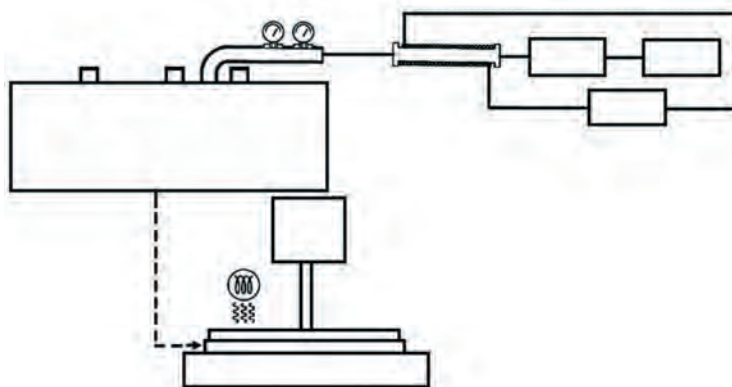


Рис. 5.8. Установка по переработке скарга возгонкой летучих компонентов и их конденсацией [97]

летучий компонент распределяется по всей поверхности экранов и корпуса аппарата.

На рис. 5.9 приведена схема вакуумного аппарата со встроенным конденсатором для разделения галлия и фосфора при очистке вторичного сырья [99]. При извлечении галлия из отходов фосфида галлия в зону реакции при температуре выше $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ подается кислород для превращения фосфора в P_2O_5 . Более низкая температура процесса диссоциации обрабатываемого отхода уменьшает потери галлия, но требует последующего окисления белого фосфора (или мышьяка) в конденсаторе по завершении процесса и смыва фосфорного ангидрида (или As_2O_5) водой в скруббере.

Получаемый после вакуумнотермической обработки полупроводникового скарпа металлический галлий все же остается сильно загрязнен малолетучими элементами, большинство из которых образует с галлием интерметаллические соединения [107]. Содержание этих ИМС может достигать нескольких процентов. Наиболее продуктивным решением является их удаление путем фильтрования через стеклянные фильтры Шотта (диаметр пор $<100\text{ }\mu\text{м}$). Осадки с фильтра затем перерабатывают химическим способом (см. гл. 3). Эффективность фильтрационной очистки определяется

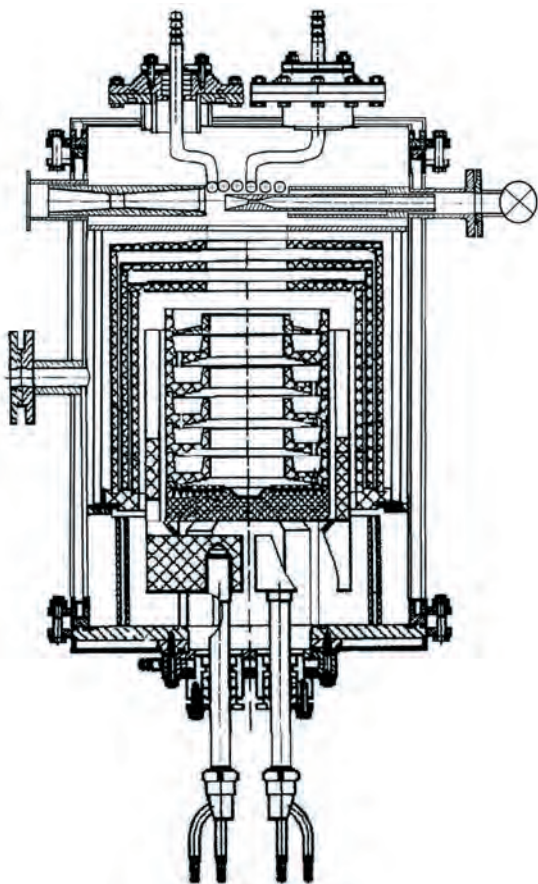


Рис. 5.9. Вакуумная печь для разложения фосфида галлия

в основном температурой этой операции, поскольку растворимость примесей значительно возрастает с температурой [24]. Поэтому целесообразно фильтрацию жидкого галлия проводить при температуре около 30 °С. Некоторые металлы, такие как алюминий, индий, таллий, олово, свинец, кремний, германий, цинк, кадмий, ртуть и висмут, не создают с галлием соединений, а образуют в галлиевом угле диаграммы состояния эвтектики со значительным снижением температур плавления сплавов, например до 9 °С для Ga-In-Sn-Ag [24], и переохлаждением до начала кристаллизации в отсутствие соответствующей затравки. При фильтровании на воздухе химически активные компоненты сплава частично окисляются и задерживаются в оксидной пленке на фильтре. Содержание примесей элементов, образующих с галлием ИМС: *s*-, *d*- и *f*-металлы и все неметаллы (N, P, As, Sb, S, Se, Te, O, В и галогениды), находится в пределах 10^{-3} - 10^{-5} каждого и суммарно до 0,1 масс.%. В то же время содержание металлов, образующих с галлием эвтектику, может составлять несколько процентов [92].

Конечная стадия доводки металла технической чистоты аналогична технологии получения чистого галлия из основных источников (глиноземного, цинкового или оловянного производств). Например, согласно описанию в патенте [106] способ получения галлия высокой чистоты включает: фильтрование, гидрохимическую обработку, электрохимическое рафинирование в щелочном растворе в трехсекционном электролизере с биполярными электродами и финишную вакуумную термообработку галлия. Перед электрохимическим рафинированием проводят кристаллизационную очистку в несколько стадий. Содержание примесей в галлии до и после очистки по этому патенту составляет в масс.% (исходный/очищенный): Sn $1 \cdot 10^{-2}/3 \cdot 10^{-6}$, In $3 \cdot 10^{-2}/3 \cdot 10^{-6}$, Ag $6 \cdot 10^{-4}/<2 \cdot 10^{-6}$, Cu $1 \cdot 10^{-4}/2 \cdot 10^{-6}$, Fe $5 \cdot 10^{-5}/<5 \cdot 10^{-6}$, Pb $6 \cdot 10^{-5}/<5 \cdot 10^{-6}$.

Во всех способах вакуумнотермической переработки отходов A^3B^5 получают загрязненные конденсаты неметаллической составляющей этих соединений, которые сжигаются подачей воздуха в печь. Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы откачиваются водокольцевыми насосами с последующим барбатированием газов через водяной затвор поглотителя (рис. 5.10) [95, 99]. Перед термическим разложением отходы целесообразно классифицировать по легирующим элементам и фракционному составу, а также промывать и сушить. Кроме того, разложение рекомендуют вести с определенной скоростью нагревания (11-25 °С/мин.) в интервале от 20 до 1250 °С с последующей выдержкой при предельной температуре в течение 20-120 мин. Конденсат мышьяка подвергают рафинированию сублимацией при температуре 580-650 °С в две стадии. Первую осуществляют при введении в газовую фазу паров воды или смеси водорода, или инертного газа и паров воды. Мышьяк чистотой 6N получают при введении в газовую фазу водорода [108].

С целью предостережения исследователей от легкомысленного отношения к вопросам безопасных условий переработки отходов полупроводникового шлама, содержащего соединения азота, фосфора, мышьяка и сурьмы, выделяющих токсичные газы и пыли в окружающую среду, ниже приводятся известные химикам краткие сведения об этих элементах и их некоторых соединениях.

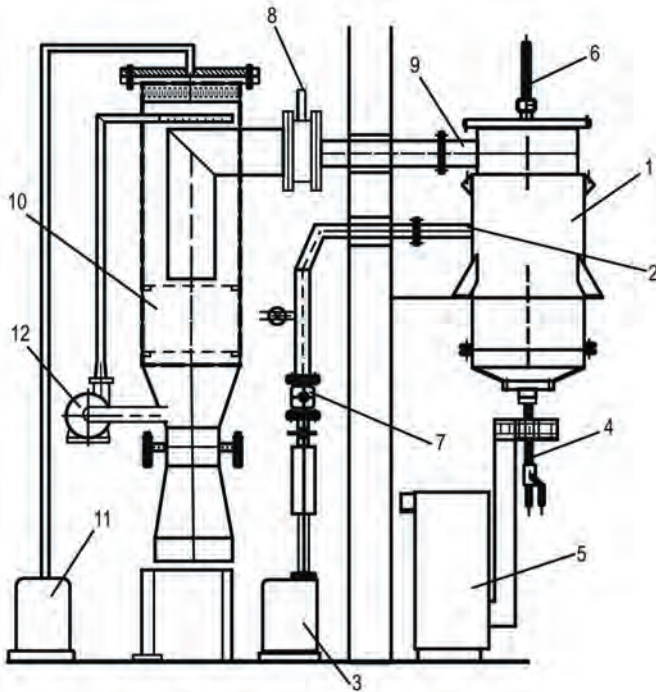


Рис. 5.10. Схема установки разложения фосфида галлия. Камера вакуумной печи – (1), вакуумная линия – (2), вакуумный насос – (3), токоподвод – (4), трансформатор – (5), конденсатор – (6), вентиль вакуумной линии – (7), вакуумный шибер – (8), фланцевое соединение – (9), скруббер – (10), водокольцевой насос – (11), центробежный насос – (12)

5.5. Свойства неметаллических компонентов полупроводников A^3B^5

Азот и его соединения. Компонент воздуха азот N_2 – бесцветный, физиологически индифферентный газ, может использоваться как инертная среда для ряда химических реакций, и только с литием образует соединение Li_3N_x [109]. Воздействие на человека проявляется только при резком снижении давления кислорода. Растворимость азота в воде при температуре $0^\circ C$ составляет 2,3 мл/100 г. Насыщение организма происходит быстро, и при снижении давления азот выделяется так же быстро. При повышенном давлении, например, у водолазов при давлении 10 атм, что соответствует парциальному давлению азота 8 атм, за 5 мин. наступает резкое расстройство мышечных движений, головокружение, возбуждение и др. Почти все летучие соединения азота ядовиты.

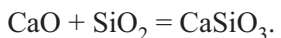
Аммиак NH_3 сильно раздражает верхние дыхательные пути и глаза, действует на центральную нервную систему, кожу. ПДК составляет 20 мг/м^3 . При действии азотной кислоты на различные металлы образуются окислы азота с ПДК в пересчете на NO_2 5 мг/м^3 [110]. Пары азотной кислоты HNO_3 в 2,2 раза тяжелее воздуха, плотность $1,50 \text{ г/см}^3$. Это сильная кислота, дей-

ствуется на все металлы, кроме благородных, является сильным окислителем. Спирт и скипидар при контакте с азотной кислотой взрываются, а пористые органические вещества, солома, опилки при контактах с ней загораются. Концентрированная HNO_3 (ПДК 5 мг/м³) вызывает тяжелые ожоги, а разбавленные растворы могут быть причиной экземы [110].

Фосфор и его соединения. Восстановление фосфорсодержащих соединений в электропечах сопровождается улетучиванием фосфора в виде молекул P_4 , которые при температуре 800 °С частично диссоциируют до P_2 . В природе скопления фосфора встречаются главным образом в виде минерала апатита $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ и залежей фосфоритов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые являются исходными продуктами получения фосфорных минеральных удобрений [109]. Фосфор, выделяющийся при восстановлении углеродом (коксом), конденсируется под водой в виде белого фосфора по реакции:



Кремнезем не является необходимым компонентом для протекания реакции, но его присутствие ускоряет реакцию за счет понижения температуры плавления фосфата кальция и его связывания по реакции:



Известны аллотропные формы фосфора – белый, красный и черный, каждая из этих форм – полиморфны (всего 11 модификаций) [111]. Белый фосфор – сильно ядовит; красный – мало ядовит благодаря нерастворимости в жидкостях организма человека, но в виде пыли оказывает токсичное действие. Белый фосфор имеет удельный вес 1,8 г/см³, плавится при температуре 44 °С, воспламеняется при 34 °С и кипит при 281 °С. В воде нерастворим, поэтому его можно хранить и резать ножом под водой при комнатной температуре. При длительном хранении белый фосфор медленно переходит в более устойчивую красную форму с выделением тепла (теплота перехода 16,7 кДж/г-ат.). Длительным нагреванием при температуре 280-320 °С в замкнутой аппаратуре белый фосфор переходит в красный с плотностью 2,2 г/см³, температурами возгонки 429 °С, плавления 600 °С и воспламенения 240 °С. Черный фосфор – термодинамически наиболее устойчивая форма элемента. Имеет три кристаллические модификации, а также существует в аморфной форме. Черный фосфор практически не горит и имеет низкое давление пара, обладает полупроводниковыми свойствами и структурой напоминает слюду и графит [107].

В обычных условиях прямого взаимодействия фосфора с водородом не происходит. Разложением некоторых фосфидов металлов водой получается сильно ядовитый фосфористый водород (фосфин) – PH_3 . Действием минеральных кислот на фосфиды металлов или кипячением в щелочах красного фосфора также получается фосфин. Взаимодействие фосфора с кислородом воздуха приводит к образованию оксидов. При недостатке образуется сильно токсичный фосфористый ангидрид P_2O_3 , а при избытке – фосфорный ангидрид P_2O_5 . Первый с холодной водой медленно образует фосфористую кислоту H_3PO_3 , а фосфорный ангидрид благодаря способности энергично поглощать влагу из воздуха используется в качестве осушителя.

Смертельные дозы для человека белого фосфора – 0,05-0,15 г; ПДК – 0,03 мг/м³. ПДК фосфина – 0,1 мг/м³. Ортофосфорная кислота H₃PO₄ оказывает прижигающее действие на кожу, вызывает воспалительные заболевания кожи и приводит к общетоксическим явлениям, ПДК – 1 мг/м³ [110].

Мышьяк и его соединения. Известно более 120 минералов мышьяка с металлами и серой [112, 113]. Установлено несколько аллотропных модификаций мышьяка. Металлический или серый αAs устойчив в обычных условиях, плотность 5,72 г/см³ (при 20 °С), температура плавления 816 °С при давлении 36 атм, возгоняется не плавясь при атмосферном давлении при температуре 615 °С, теплота сублимации 426 Дж/г. В парах мышьяк бесцветен и состоит из молекул As₄ до температуры 800 °С, в интервале 800-1700 °С существует смесь газов As₄ и As₂, а выше – только молекулы As₂. При конденсации пара на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, образуется желтый мышьяк кубической модификации, плотность 4,97 г/см³. Другие метастабильные его модификации: аморфная стеклообразная (βAs), желтая (γAs), коричневая аморфная (δAs), плотности 4,73; 4,97 и 5,10 г/см³, соответственно. Выше температуры 270 °С все они переходят в серый мышьяк [108, 109]. На воздухе при нагревании легко окисляется с образованием As₂O₃ (белый дым). При взаимодействии с кислотами и с водородом в момент выделения мышьяк образует очень ядовитый газ арсин AsH₃. В чистом виде металлический мышьяк не ядовит, но может оказать отравляющее действие вследствие окисления поверхности слитков в As₂O₃. Оксиды As(III) и As(V), ПДК 0,3 мг/м³ [110], с водой дают кислую реакцию, это мышьяковистый и мышьяковый ангидриды, последний образует ортомышьяковую кислоту. Соединения мышьяка поступают в организм при вдыхании с пылью и через кожу. Кожные заболевания являются результатом как всасывания яда, так и непосредственного действия на кожу. Арсин может образовываться при попадании воды на арсениды щелочных металлов и кальция, ПДК арсина 0,1 мг/м³ [110].

Сурьма и ее соединения. В природе известно более 100 минералов, содержащих сурьму [114, 115]. Существуют желтая, серая и черная модификации металлической сурьмы, из которых устойчивой является лишь серая с плотностью 6,69 г/см³ при температуре 20 °С; температуры плавления 630,5 °С и кипения 1635 °С, теплоты плавления сурьмы 163,7 Дж/г и испарения 1,60 кДж/г. При обычных условиях на воздухе сурьма не изменяется, при нагревании окисляется до оксидов Sb₂O₃, Sb₂O₄ и Sb₂O₅, образующих кислоты сурьмянистую HSbO₂, сурьмяную HSbO₃ и надсурьмяную HSbO₄. Антимониты, антимонаты и надантимонаты металлов малорастворимы в воде. При действии кислот на соли и сплавы сурьмы с цинком, магнием и другими металлами получается стибин SbH₃ – легковоспламеняющийся бесцветный очень ядовитый газ с запахом тухлых яиц. Газ медленно разлагается при комнатной температуре и быстро при 200 °С. ПДК для сурьмяной пыли – 0,5 и для оксидов и сульфидов 1,0; для стибина – 0,3 мг/м³ [110].

При всех работах, связанных с переработкой полупроводниковых отходов, необходима тщательная герметизация всего оборудования, недопущение выделения пыли, паров и газов в атмосферу с контролем содержания ядовитых веществ в воздухе. Необходимо использование средств индивидуальной защиты.

Литература к главе 5

1. Статистический Ежегодник мировой энергетики Yearbook. Электронный ресурс – <https://yearbook.enerdata.ru/>
2. Некрасов А.В., Наумов А.В. Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17. № 4. С. 233-239.
3. Alferov Zh.I., Andreev V.M., Rumyantsev V.D. III-V Heterostructures in Photovoltaics. In: Luque A., Viacheslav A. (eds) Concentrator Photovoltaics. Springer Series in Optical Sciences, 2007. Vol. 130. Springer, Berlin, Heidelberg. P. 25-50.
4. Lee H.S., Nam C.W. // Hydrometallurgy. 1998, V.49, No 1-2, p.125-133.
5. Калашник О.Н. Исследования в области извлечения галлия и мышьяка из отходов производства арсенида галлия / Автореф. дисс. ... канд. технич. наук: ГИРЕДМЕТ, 1971. – 25 с.
6. Naumov, A.V. Status and prospects of world gallium production and the gallium market // Metallurgist. 2013. Vol. 57. P. 367–371.
7. U.S. Geological Survey, National Minerals Information Center. Minerals Commodity Summaries, January 2020. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. С. 62-63.
8. Полупроводниковые соединения АПВВ. Сб. ст. под ред. Виллардсон Р., Гёринг Х.: Пер. с англ. / Под ред. канд. техн. наук В.Н. Вигдоровича, канд. техн. наук А.Я. Нашельского. М.: Металлургия 1967. – 728 с.
9. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия. 1969. – 264 с.
10. Шека И.А., Чаус И.С., Миторева Т.Т. Галлий. Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.
11. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа. 1963. – 336 с.
12. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия. 1973. – 392 с.
13. Nakamura S., Krames M.R. History of Gallium–Nitride–Based Light-Emitting Diodes for Illumination // Proceedings of the IEEE. 2013. Vol. 101. Is. 10. P. 1-10.
14. Juza R., Hahn H. // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1940. V. 244. P. 111-124, 133-140.
15. Brewer F.M., Garton G., Goodgame D.M.C. // J.Inorgan. nucl Chem. 1959. V. 9. P. 56-60.
16. Juza R., Hund F. // Z. anorgan. Allgem. Chem. 1948. 1257. S. 13-17.
17. Grimmeiss H.G., Groth R., Maak J. // Z. Naturforsch. 1960. V. 15 a. S. 799-806.
18. Zintl E., Braner G. // Z. Phys. Chem., 1933. B. 20. S. 245-250.
19. Lorenz M.K., Binkowski B.B. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 24.
20. Effer D., Antell G.R. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 252-253.
21. Farr T.D. // Chem. Eng. Repts. 1950. № 8. P. 2-12.
22. Hart P.B. Gallium Phosphide. In: Waller W.F. (eds) Electronics Design Materials. Macmillan Engineering Evaluations. Palgrave Macmillan. 1971. Chap. 16. P. 147-154.
23. Koster W., Thoma B. // Z. Metallkunde, 1955. V. 46. S. 293-297.
24. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. – 220 с.
25. Boomgaard J. V.D., Schol K. // Phillips Res. Repts. 1957. V. 12. P. 127-140.
26. Wolff G., Keck P.H., Broder L.D. // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 753-756.
27. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия. 1987. – 336 с.
28. Cunnell F.A., Edmond J.T., Harding W.R. // Solid State Electron. 1960. V. 1. P. 97-106.
29. Weisberg L.R., Rost F.D., Herkart P.G. Properties of Elemental and Compound Semiconductors N.Y., Intersci Publ. 1960. V. 5. P. 25-66.
30. Cunnell F.A., Wickham R. // J. Sci. Instr., 1960. V. 37. P. 410-414.
31. Edmond J.T. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1428-1430.

32. Willardson R.K. Ultrapurification of semiconductor material. Macmillan, New-York, 1962. – 655 с.
33. Greenfield I.G., Smith R.L. // JOM, 1955. Vol. 203. P. 351-353.
34. Edwards D.F., Hayne G.S. // J. Opt. Soc. Amer. 1959. V. 49. P. 414-420.
35. Boomgaard V.D., Krogen F.A., Vink H.T. // J. Electronics. 1955. V. 1. P. 212-215.
36. Hahn H., Juza R. // Z. Anorgan. Allgem. Chemie. 1940. V. 244. S.111-115.
37. Thurmond C.D. // J. Phys. Chem. Solid. 1965. V. 26. № 5. P. 785.
38. Stone B., Hill D. // Phys. Rev. Letter. 1960. V. 4. P. 282-286.
39. Goldfinder P., Jemhomme M. // Proc. Joint Mass Spectrometry Conf., London, Pergamon, London, 1959. – 254 p.
40. Волков А.И., Жарский И.М. Термодинамические характеристики веществ (Справочник). Минск: Букмастер, 2014. – 288 с.
41. Матешев И., Туркин А. // Современная электроника. 2016. № 4. С. 28-29.
42. Шуберт Ф. Светодиоды / Пер. с англ.; под ред. А.Э. Юновича. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 496 с.
43. Золина К.Г., Кудряшов Б.Е., Туркин А.Н., Юнович А.Э. // Физ. и техн. полупровод. 1997. Т. 31. № 9. С. 76-80
44. Wolff G. // Phys. Rev. 1955. V. 11. P. 1144-1150.
45. Pistorius C.W.F.E., Naarhoff P.C. // Z. Phys. Chem. 1959. Bd. 19. S. 202-206.
46. Лютая М.Д., Буханевич В.Ф. // Ж. неорган. химии. 1962. Т. 2. С. 2487-2490.
47. Renner T. // Z. anorgan. Chem. 1959. Bd. 298. S. 27-33.
48. Сажин Н.П., Касаткина Н.А., Резник П.А., Дарвой Г.И. / Сб. научн. трудов ГИРЕДМЕТ, М.:; Т. 1, С. 267-270.
49. Detwiler D. P. // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1431-1436.
50. Smith F.J., Barrow R.F. // Trans. Farad. Soc. 1958. V. 54. P. 826-830.
51. Гордиенко С.П. и др. // Ж. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 2974-2975.
52. Arthur J.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 2257.
53. Richman D. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 1131-1139.
54. Алферов Ж.И. // Физ. и техн. полупровод. 1998. Т. 32. В. 1. С. 3-8.
55. Середин П.В., Глотов А.В., Леньшин А.С. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2014. Т. 48. В. 1. С. 23-30.
56. Ченг Л., Плога К. (ред.) Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры: Пер. с англ. Алферова Ж.И., Шмарцева Ю.В. М.: Мир, 1989. – 600 с.
57. Винокуров Д.А., Капитонов В.А., Лютецкий А.В. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2012. Т. 46. В. 10. С. 1344-1348.
58. Myers R.C., Gossard A.C., Awschalom D.D. // Phys. Rev. 2004. В. 69. 161305(R).
59. Рыков А.В., Дорохин М.В., Малышева Е.И. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. № 1. С. 3-8.
60. Прокофьева М.М., Дорохин М.В., Данилов Ю.А. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2010. Т. 44. В. 11. С. 1447-1450.
61. Звонков Б.Н., Вихрова О.В., Данилов Ю.А. и др. // Оптич. журн. 2008. Т. 757. № 6. С. 56-60.
62. Алферов Ж.И., Гарбузов Д.З., Денисов А.Г. и др. // Физ. и техн. полупровод. 1988. Т. 22. В. 12. С. 2105-2110.
63. Копьев П.С., Леденцов Н.Н. // Физ. и техн. полупровод. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1729-1742.
64. Егоров А.Ю., Карачинский Л.Я., Новиков И.И. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 5. С. 624-627.
65. Звонков Б.Н., Вихрова О.В., Дорохин М.В. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2015. Т. 49. В. 1. С. 112-116.
66. Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Юнин П.А. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 11. С. 1532-1536.

67. *Вирко М.В., Козотков В.С., Леонидов А.А. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 5. С. 711-716.
68. *Никитина Е.В., Гудовских А.С., Лазаренко А.А. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 5. С. 663-667.
69. *Андреев В.М., Малевский Д.А., Покровский П.В. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 10. С. 1374-1379.
70. *Тихомиров В.Г., Земляков В.Е., Волков В.В. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 2. С. 245-249.
71. *Зайнабидинов С.З., Саидов А.С., Лейдерман А.Ю. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 1. С. 60-64.
72. *Середин П.В., Федюкин А.В., Арсентьев И.Н. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 7. С. 869-872.
73. *Li Q., Figiel J.J., Wang G.T.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94, 231. P. 105-110.
74. *Nakamura S., Mukai T., Senoh M.* // J. Appl. Phys. 1992 V. 71. P. 7543-7547.
75. *Лундин В.В., Николаев А.Е., Сахаров А.В. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2014. Т. 48. В. 1. С. 55-60.
76. *Шмидт Н.М., Усиков А.С., Шабунина Е.И., Черняков А.Е., Курин С.Ю. и др.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2015. Т. 15. № 1. С. 46-53.
77. *Айтхожин С.А., Артемов А.С., Белоусов П.С. и др.* // Неорган. материалы, 2015. Т. 51. № 2. С. 121-125.
78. *Пащенко А.С., Чеботарев С.Н., Лунин Л.С.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 243-247.
79. *Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al.* // Prog. Photovolt.: Res Appl. 2013. V. 21. P. 827-830.
80. *Кудряшов Д.А., Гудовских А.С., Никитина Е.В., Егоров А.Ю.* // Физ. и техн. полупровод. 2014. Т. 48. В. 3. С. 396-401.
81. *Андреев В.М.* // Физ. и техн. полупровод. 1999. Т. 33. В. 9. С. 1035-1038.
82. *Алферов Ж.И., Андреев В. М., Румянцев В.Д.* // Физ. и техн. полупровод. 2004. Т. 38. В. 8. С. 937-948.
83. *Kurtz S.R., Allerman A.A., Jones E.D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 729-732.
84. *King R.R., Law D.C., Edmondson K.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 183516.
85. *Tanabe K.* A review of ultrahigh efficiency III-V semiconductor compound solar cells: multijunction tandem, lower dimensional, photonic up/down conversion and plasmonic nanometallic structures // Energies, 2009. 2. P. 504-530.
86. *Аверичкин П.А., Донсков А.А., Духновский М.П. и др.* // Физ. и техн. полупровод. 2016. Т. 50. В. 4. С. 563-566.
87. *dos Santos E.C.A., da Silveira T.A., Colling A.V., Moraes C.A.M., Brehm F.A.* Recycling Processes for the Recovery of Metal from E-waste of the LED Industry. In: Khan A., Inamuddin, Asiri A. (eds) E-waste Recycling and Management. Environmental Chemistry for a Sustainable World. V. 33. Springer, Cham. 2020.
88. *Ueberschaar M., Otto S.J., Rotter V.S.* Challenges for critical raw material recovery from WEEE-The case study of gallium // Waste Management. 2017. V. 60. P. 534-545
89. *Swain B., Mishra C., Kang L., Park K., Lee H.H.S.* Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching // Environ Res. 2015. V. 138. P. 401-408.
90. *Butcher T., Brown T.* Gallium. Critical Metals Handbook, 2013. P. 150-176.
91. *Manivannan Sethurajan, Eric D. van Hullebusch, Danilo Fontana, Ata Akcil, Haci Deveci, Bojan Batinic, João P. Leal, Teresa A. Gasche, Mehmet Ali Kucuker, Kerstin Kuchta, Isabel F.F. Neto, Helena M.V.M. Soares, Andrzej Chmielarz.* Recent advances on

hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes – a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2019. V. 49(3). P. 212-275.

92. Козлов С.А. Получение высокочистого галлия из отходов производства полупроводниковых материалов. Автореф. дисс. ... канд. технич. наук: ИОНХ. М., 2004. – 30 с.

93. Козлов С.А., Потолоков Н.А., Федоров В.А. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 12. С. 1455-1466.

94. Inooka Masayoshi Process for recovering metallic gallium from gallium compound-containing waste. Patent US4812167. Publ. 14.03.1989.

95. Abrjutin V. N., Ezhkov V.P., Ivanova R.V., Kalashnik O.N., Kirichenko V.A. et al. Process for producing high-purity gallium. Patent US4362560A. Publ. 07.12.1982.

96. Козлов С.А., Сидоров О.Л., Сажин М.В., Петрухин И.О., Потолоков Н.А. Способ и устройство для получения галлия из отходов полупроводникового фосфида галлия. Патент РФ № 2226563. Оpubл. 04.10.2004.

97. Sturgill J.A., Swartbaugh J.T. Recovery of group III element component from group III-V waste materials. Patent US 6126719A. Publ. 03.10.2000.

98. Козлов С.А., Сажин М.В., Петрухин И.О. и др. Способ извлечения галлия из порошкообразных отходов. Патент РФ № 2241052. Оpubл. 27.11.2004.

99. Дьяков В.Е. Вакуумный аппарат для разложения фосфида галлия. Патент РФ № 2563568. Оpubл. 20.09.2015.

100. Дьяков В.Е. // Цветная металлургия. 2014. №2. С. 66-71.

101. Дьяков В.Е. Способ переработки отходов полупроводниковых соединений галлия. Патент РФ № 2554253. Оpubл. 27.06.2015.

102. Букин В.И., Игумнов М.С., Резник А.М., Бельский А.А., Дугельный А.П., Дьяков В.Е., Андреев Ю.И. Способ переработки отходов полупроводниковых соединений галлия. Патент РФ № 2201465. Оpubл. 27.03.2003.

103. Есиркегенов Г.М., Еденбаев С.С., Коротин А.Д., Шумилов Б.П. Аппарат для разделения металлов вакуумной дистилляцией. Авт. свид. СССР №490851. Оpubл. 05.11.1975.

104. Дьяков В.Е., Рубан А.А., Дугельный А.П., Бельский А.А., Фомин С.С. Вакуумный аппарат. Патент РФ № 2160788. Оpubл. 20.12.2000.

105. Дьяков В.Е. Центробежный аппарат фильтрации плотных суспензий отходов галлия. Патент РФ № 2680360. Оpubл. 20.02.2019.

106. Козлов С.А., Потолоков Н.А., Сажин М.В. Способ получения галлия высокой чистоты. Патент РФ № 2224038. Оpubл. 20.02.2004.

107. Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.

108. Гаврилюк Ю.Н., Хасанов М.Д., Залесов М.Д., Калашник О.Н. Извлечение простых веществ из отходов производства полупроводниковых соединений // Экологічна безпека. 2009. № 3 (7). С. 56-59.

109. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3 ч. Ч. 2. Химия непереходных элементов. М.: Мир, 1989. – 496 с.

110. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Лазарева Н.В., Гадаскина И.Д. В 3 т. Т. 3. Л.: Химия, 1977. – 608 с.

111. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: Пер. О.В. Рудницкой, П.А. Чельцова-Бебутова; под ред. Э.Е. Нифонтьева. М.: Мир, 1982. – 680 с.

112. Гамарюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. – 207 с.

113. Копылов Н.И., Каминский Ю.А. Мышьяк. Новосибирск: издат. Сиб. ун-та, 2004. – 363 с.

114. Ишанходжаев С. Химия сурьмы и свинца. Ташкент: ФАН. 1984. – 151 с.

115. Самсонов Г.В., Абдусалымова М.Н. Антимониды. Душанбе: Дониш. 1977. – 246 с.

6.0. Экстракционные и сорбционные способы в технологии галлия

Экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя не смешивающимися жидкими фазами. В простейшем случае, при отсутствии диссоциации и ассоциации, сольватации, гидролиза, окисления и восстановления и других процессов, влияющих на условия равновесия, отношение концентраций распределенного вещества между водной и органической фазами является величиной постоянной, не зависящей от общей концентрации вещества [1-3]. Распределение вещества между водной и органической фазами в условиях равновесия будет подчиняться закону равновесного распределения и описываться константой распределения K , выражаемой как отношение равновесных концентраций распределяемого вещества в органической C_o и водной фазах C_v : $K = C_o/C_v$. При данной температуре K – величина постоянная, зависящая от природы вещества и растворителей, не изменяющаяся в определенных концентрационных интервалах. Приблизительно эту величину можно оценить по отношению растворимости вещества в каждом растворителе. Например, коэффициент распределения хлорида галлия между диэтиловым эфиром и 6 М HCl постоянен при концентрации галлия от 10^{-12} до 10^{-3} М [3]. Однако при распределении галлия между β , β' -дихлордиэтиловым эфиром и 6 М HCl коэффициент K сильно меняется в тех же концентрационных пределах. Поэтому закон распределения в таких системах следует применять осторожно [4]. Принципиальная схема процессов экстракции-реэкстракции целевого металла из раствора представлена на рис. 6.1.

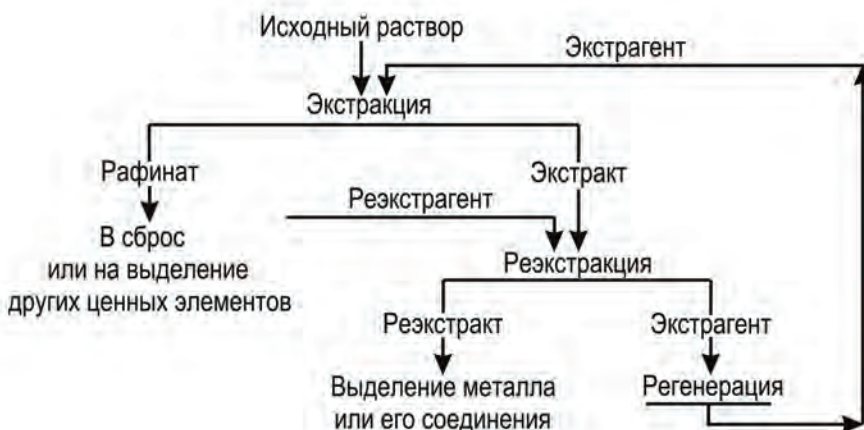


Рис. 6.1. Схема экстракционного процесса

Экспериментальные данные по распределению веществ получают, меняя соотношения водной и органической фаз обычно в пределах от 1:10 до 10:1. После контактирования и интенсивного встряхивания в делительной воронке до достижения равновесия фазы расслаивают и отделяют экстракт от исходного раствора (рафината). Для построения изотермы экстракции используют подходящее соотношение фаз и контактируют до достижения равновесия. Если при экстракции не изменяются объемы фаз и не образуется третья фаза, то для анализа и построения изотермы экстракции достаточно ограничиться определением содержания извлекаемого вещества в водной фазе. Изотермы используют для построения диаграмм Мак Габе и Тиле и определения числа теоретических стадий реэкстракции при заданных соотношении фаз и концентрации реэкстрагирующего раствора. Часто используют промывку насыщенного органического раствора для удаления ряда нежелательных металлов-примесей. Причем промывку проводят таким раствором, который не выводит из фазы целевой компонент. Концентрацию экстрагента в органическом растворе подбирают в зависимости от исходной концентрации целевого элемента. Важным параметром, определяющим эффективность процессов экстракции и реэкстракции, является температура, влияющая на вязкость фаз, их взаимную растворимость и некоторые другие свойства. Для экстракционных процессов используют растворы экстрагентов в органических веществах, не взаимодействующих с экстрагируемым веществом и экстрагентом, что позволяет улучшить эксплуатационные характеристики системы [4-7]. В качестве такого разбавителя используют керосин, регулируя такие технологические свойства органической фазы, как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, улучшая кинетику диффузионного переноса компонента из одной фазы в другую и скорость расслаивания фаз. Относительно редким случаем в экстракции встречается простое физическое распределение, не сопровождающееся химическим взаимодействием [6].

6.1. Экстракция галлия из кислых растворов

Экстракционный способ рафинирования галлия от примесей Sn, In, Zn, Cu, Al, Ag, Cd, Hg, Fe и др. металлов из растворов минеральных кислот нашел широкое применение для получения высокочистых соединений. Для экстракции галлия рекомендуют применять алифатические и ароматические углеводороды (толуол, керосин, гексан и др.), гидроксамовые кислоты, трибутилфосфат (ТБФ), эфиры и др. с последующей промывкой (растворами кислот, аммиака, буферными растворами и др.) в зависимости от состава примесей [8].

Соляная кислота. В настоящее время предложено большое количество органических растворителей (эфиров, спиртов, кетонов, фосфорорганическими соединениями и др.) для экстракционного извлечения галлия из растворов соляной кислоты, которую чаще всего используют для растворения галлиевых концентратов [7-9]. Степень извлечения при экстракции галлия определяется природой органического растворителя [6]. Для оценки экстракционной способности важнейших экстрагентов оперируют величиной

коэффициента распределения (D), который представляет собой отношение суммарных аналитических концентраций вещества в двух фазах. Коэффициент распределения в отличие от константы распределения зависит от конкретных условий экстракционного процесса, например, pH и состава фаз. Зависимость экстракционной способности некоторых экстрагентов в отношении галлия от кислотности солянокислых растворов показана на рис. 6.2.

Из галлийсодержащих растворов 4,5–6,5 М HCl галлий переходит в органическую фазу в виде тетрахлоргаллиевой кислоты [9]. После отделения органического слоя проводят реэкстракцию водой, растворами кислот или щелочей, либо органическую фазу отгоняют, а остаток (хлорид галлия) растворяют в воде. Последующее получение металла из раствора проводят электролизом или цементацией. При концентрации соляной кислоты более 5,7 М коэффициент распределения галлия D между раствором и органическим растворителем (бутилацетат, амилацетат, изоамиловый спирт, гексиловый спирт, бензиловый спирт, оцетофенон) значительно превышает 100 [10].

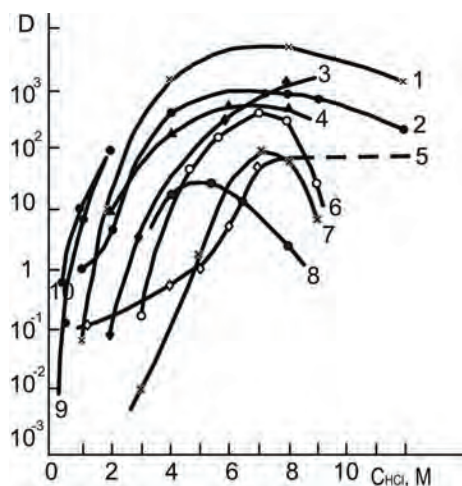


Рис. 6.2. Экстракция галлия из солянокислых растворов 0,1 М Ga [10]:

1 – 5 % триоктилфосфиноксид (ТОФО) в толуоле; 2, 9, 10 – 20-100% ТБФ в толуоле; 3 – 20 % ТБФ в бензоле; 4 – метилизобутилкетон (МИБК); 5 – дихлордиэтиловый эфир (ДХДЭЭ); 6 – бутилацетат (БА); 7 – диизопропиловый эфир (ДИПЭ); 8 – диэтиловый эфир (ДЭЭ)

Селективность извлечения галлия зависит не только от используемого экстрагента, но и от ряда других факторов (кислотности раствора, концентрации примесных компонентов, наличия высаливателя, температуры, времени контакта фаз и др.). Экстракция диэтиловым эфиром хлорида галлия, как макрокомпонента, из солянокислого раствора способствует значительному увеличению распределения микроколичеств цинка, индия, железа, олова, сурьмы [11-14]. В то же время в эфирный слой в заметных количествах не переходят микропримеси магния, кальция, алюминия и др. [13]. Соэкстракция примесей зависит от механизма взаимодействий в экстракционной системе, в которой возможно образование сложных ассоциатов как в органической фазе, так и в исходном солянокислом растворе. Результатом является непропорциональная зависимость извлечения галлия и примесей в органическую фазу. Так, например, на переход микрокомпонентов не влияет содержание галлия до 10^{-3} М в фазе диизопропилового эфира. При увели-

чении концентрации галлия до 0,3 М соэкстракция индия, железа, сурьмы возрастает, но дальнейший рост концентрации галлия в этой фазе уже приводит к снижению содержания микрокомпонентов. Степень подавления (или коэффициент разделения) экстракции микрокомпонентов (Zn^{2+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Co^{3+}) из солянокислого раствора на фоне 0,33 М Ga оценивается отношением коэффициентов распределения в отсутствии D_1 и в присутствии D_2 макрокомпонента [14, 15] (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Подавление экстракции микрокомпонентов в присутствии 0,33 М галлия [14]

Растворитель	Микроэлемент	HCl, М	D_1	D_2	D_2/D_1
Дихлордиэтиловый эфир	Tl(III)	9	400	1,4	1/290
	In	8-9	0,25	0,004	1/60
Изоамиловый спирт	Tl(III)	6	25	14	1/2
	Zn	6	0,92	0,6	2/3
	Co	6	0,145	0,145	1
ТБФ	In	4	126	40	1/3
	Zn	4	16	8	1/2
	Co	4	0,04	0,016	1/2
Т-и-БФ в бензоле (5 %)	Tl(III)	8,5	63	0,0063	1/10000

Из представленных в таблице данных видно, что коэффициенты распределения металлов могут существенно отличаться, а присутствие галлия снижает их значения в десятки и сотни раз. При прочих равных условиях подавление экстракции больше для того микрокомпонента, комплексная кислота которого сильнее диссоциирована в органической фазе [15].

Экстракционное разделение близких по строению галогенидных комплексов и поэтому сходных по экстракционному поведению галлия и железа с использованием раствора ТБФ в бензоле зависит от температуры и концентрации экстрагента в органическом растворителе. При использовании исходных растворов с содержанием 100 мг/дм^3 Ga и более 6 г/дм^3 Fe коэффициент разделения при температуре 25°C составляет 1,3, а при 5°C – 1029 [16]. Снижение температуры с 25°C до 5°C способствует снижению растворимости ТБФ в растворе 4 М HCl с $0,4 \text{ г/дм}^3$ до $0,1 \text{ г/дм}^3$. Разбавление ТБФ (высокоосновного экстрагента) бензолом (инертным разбавителем) приводит к еще большему подавлению экстракции микроэлемента в присутствии галлия за счет снижения экстракции HCl и подавления ее диссоциации при разбавлении в большей степени, чем диссоциация комплексных кислот [17]. Из 3,8 М HCl при экстракции 20 % ТБФ в разбавителе (дихлорэтан, о-ксилол и др.) коэффициент распределения галлия равен 30 с извлечением 96,4 %, а из 5,7 М HCl – 1250 с извлечением 99,92 %. Увеличение концентрации ТБФ до 50 % дало возможность снизить кислотность до 3,8 М HCl с ко-

эффицентом распределения галлия 1000, в то время как в 4,6 М растворе HCl галлий в водной фазе не определялся совсем. При этом из растворов с большей кислотностью повышается извлечение примесей. При лучших условиях коэффициенты распределения примесей были снижены до: $(4,0-6,0) \cdot 10^{-2}$ Al, $(5-7) \cdot 10^{-2}$, 10^{-3} Cu [18].

Для повышения степени чистоты конечного продукта экстракцию предложено вести с использованием растворов 50 % диизооктилметилфосфоната, технической смеси первичных аминов фракции C₁₄₋₁₆ в керосине или нефтяных сульфоксидов в ксилоле [19]. Количество экстрагента ограничено <3 %. Растворение галлиевого концентрата ведут в 5 М HCl. В полученный раствор вводят 20%-ный раствор трихлорида титана до появления фиолетовой окраски. Затем вводят чуть меньше (на 3 %) расчетного количества экстрагента. Проводят встряхивание, затем отстой, и экстракт подвергают трехкратной промывке 6 М соляной кислотой. После реэкстракции водой аммиаком осаждают гидроксид галлия, содержащий не более $n \cdot 10^{-3}$ % примесей при степени извлечения галлия 87 % [32].

Извлечение галлия из пыли первичного получения алюминия электролизом проводят после ее растворения в присутствии окислителя (KMnO₄, MnO₂, H₂O₂, O₃ или KCrO₄). Отделение примесей Fe, V, Al и др. предложено экстракцией на первой ступени с использованием раствора 30 % ди-2-этилгексил фосфорной кислоты в керосине, а затем галлий экстрагируют изопропиловым эфиром [20,21]. В третьем случае [22] галлий сначала из раствора минеральной кислоты осаждают щелочью при pH 4-6, а затем экстрагируют эфиром. Отходы переработки полупроводниковых соединений типа A³B⁵ также успешно перерабатываются с использованием процессов экстракции ТБФ в солянокислом растворе в присутствии нитрат иона [23].

Смеси кислот довольно часто используют при вскрытии исходного сырья с последующим выделением галлия и других металлов. Галлий с очень низким коэффициентом распределения извлекается из сернокислых, азотнокислых, хлорнокислых, уксуснокислых и фосфорнокислых растворов. Добавление в растворы этих кислот хлорид-иона повышает коэффициент распределения галлия на несколько порядков. Влияние состава водной фазы на степень извлечения галлия при его экстракции из смесей кислот и солей представлено на рис. 6.3 [10,24].

Для извлечения индия и галлия в цинковом производстве предложено заменить мешающий технологии цинка экстрагент Д2ЭГФК на изододецилфосфетановую (ИДДФК) и диизооктилфосфиновую (ДИОФК) кислоты [25]. Ряд экстрагируемости этих двух элементов из сернокислых растворов имеет вид: ДИОФК < ИДДФК < Д2ЭГФК. Растворы > 10 % Д2ЭГФК полностью извлекают оба элемента при совместном их присутствии, а > 12 % ИДДФК – только индий при 56%-ном извлечении галлия. Лучшее разделение с коэффициентом $\beta_{In/Ga}$ около 100 обеспечивает 10-12 % ИДДФК, позволяя извлечь 90 % индия и только 10-12 % галлия из 0,1-0,5 М H₂SO₄. Использование при более высоком содержании экстрагента > 30 % нецелесообразно из-за резкого увеличения времени установления экстракционно-го равновесия и разделения фаз.

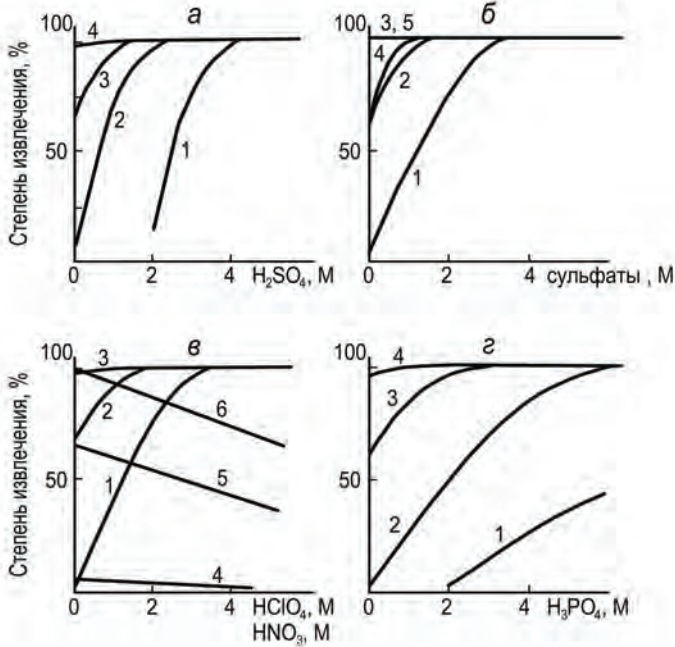


Рис. 6.3. Экстракция галлия ТБФ из смеси кислот и солей при варьировании концентрации HCl: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0); б) $\text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ (1 – 2,0; 2 – 3,0; 3 – 4,0); $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (4 – 3,0; 5 – 4,0); в) $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ (1 – 2,0; 2 – 3,0; 3 – 4,0); $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0); г) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ (1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0)

Для цинкового производства могут быть интересны новые аминоксидные экстрагенты, из которых монобутиловый эфир α -(4-*n*-октиланилино)бензилфосфоновой кислоты (ОАВРМ) показал порядок экстракции $\text{In (III)} > \text{Ga (III)} > \text{Cu (II)} > \text{Zn (II)}$, в то время как Se (IV) и Se (VI) не экстрагировались [26]. В сульфидных цинковых концентратах в существенных количествах содержится галлий и германий (более 100 г/т). В цинковом производстве в остатках рафинирования цинка обычным является содержание, масс. %: Ge до 0,5; Ga до 0,4 и примесные компоненты остатка – Zn, SiO_2 , Cu, Fe, Pb и др. [27]. Вскрытие такого шлама серной кислотой (156 г/дм³, Т:Ж = 8:1) при температуре 150 °С под давлением (0,40 МПа) в течение 3 часов в присутствии $\text{Ca(NO}_3)_2$ позволило извлечь 94 % германия и 98 % галлия. Выщелачивание шавелевой кислотой 110 г/л в присутствии 0,12 моль/л перекиси водорода при Т:Ж = 8:1 и температуре 40 °С привело к растворению 99,32 % Ga и 98,86 % Ge и около 30 % железа, а также 0,30 % Zn, 0,82 % Cu и 0,430 % Si [28]. Экстракцию проводят три(октил-децил)амином, при этом достигается более 99 % извлечения галлия и германия. Разделение этих двух элементов достигается последовательной обработкой 2 М серной кислотой и 4 М раствором гидроксида натрия [28]. Разделение железа и редких металлов предложено двухстадийным выщелачиванием, в котором на первом этапе все элементы переведены в раствор 70 г/л шавелевой кислоты

при Ж:Т = 10:1 и температуре 90 °С. На втором этапе с помощью ультразвукового воздействия осаждают $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с минимальными потерями галлия (1,4 %) и германия (1,3 %) [29]. Отделение галлия и германия от остальных примесей предложено трехступенчатой противоточной экстракцией с использованием органической системы, состоящей из 20 % три(октилдецил)амина (N235), 10 % ТБФ и 70 % сульфатизированного керосина при соотношении В:О=3:1 и температуре 30 °С в течение 10 мин. [30].

В растворах азотной кислоты (до 7 М) исследовано влияние структуры фосфорорганических заместителей на экстракционную способность пяти дифосфорилированных краун-эфиров производных 18-краун-6 и 21-краун-7 при экстракции 31 металла. Введением фосфорорганических фрагментов в структуру дибензокраун-эфиров получены дифосфорилированные эндорцепторы, экстракционная способность одного из которых возрастает в 10^2 - 10^3 раз с коэффициентами распределения металлов в максимуме экстракции (D_{max}) в ряду: Sc (>103) > Am (102) > Mo (129) > V (75,9) > In (29,3) > Bi (10,5) > Fe (4,7) > Rb (1,0) > Pb (0,34) > Ga (0,18) > Ge (0,11) > Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Re, Sr, Tl, V, Zn (< 0,1) [32]. Для хлорной, азотной и соляной кислот изучена жидкостная экстракция N-октил-N,N-бис(дигексилфосфинилметил)амином {Окт[Гекс₂P(O)CH₂]₂N} в толуоле, хлороформе и метилхлориде [33]. Галлий не извлекается этим экстрагентом из растворов соляной и азотной кислот (рис. 6.4а, б), но экстрагируется при повышенном содержании хлорной кислоты (рис. 6.4в).

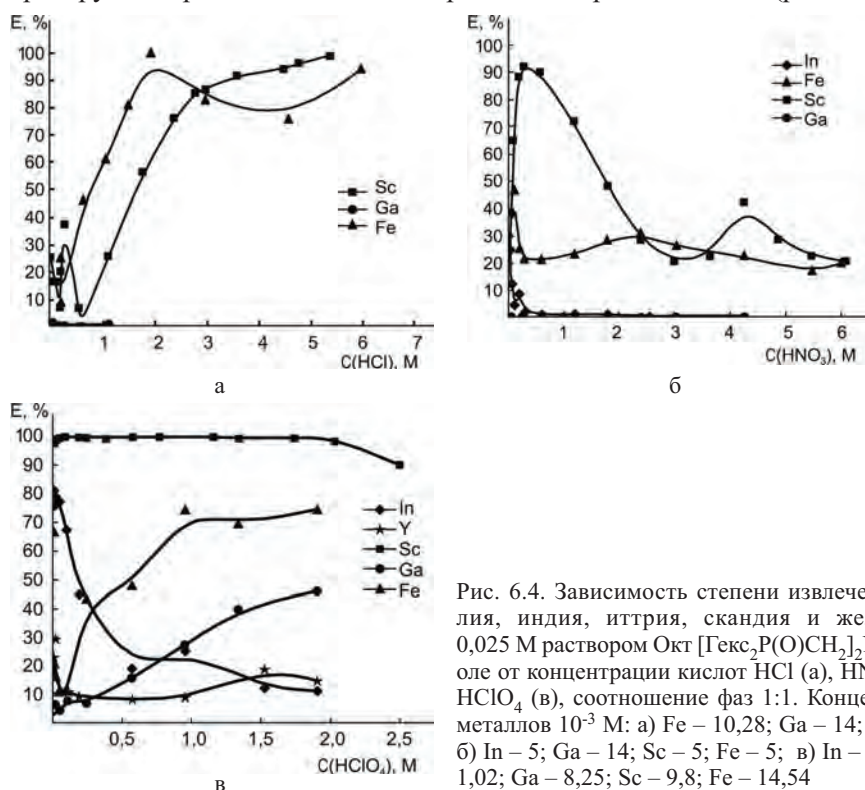


Рис. 6.4. Зависимость степени извлечения галлия, индия, иттрия, скандия и железа(+3) 0,025 М раствором Окт [Гекс₂P(O)CH₂]₂N в толуоле от концентрации кислот HCl (а), HNO₃ (б) и HClO₄ (в), соотношения фаз 1:1. Концентрации металлов 10⁻³ М: а) Fe – 10,28; Ga – 14; Sc – 0,5; б) In – 5; Ga – 14; Sc – 5; Fe – 5; в) In – 3,42; Y – 1,02; Ga – 8,25; Sc – 9,8; Fe – 14,54

Для извлечения, концентрирования и отделения галлия из концентратов и отходов производства полупроводников, содержащих легирующие компоненты, предложено множество различных жидкостных экстрагентов [8, 9, 33-34], которые и в настоящее время относятся к наиболее распространенным: фосфорорганические [35-39], амины [40-42], хинолины [43-46], карбоксильные кислоты [47-49] и др. При использовании смесей экстрагентов иногда наблюдаются эффекты повышения или значительного уменьшения извлечения из водной фазы одного металла по сравнению с другим, что кардинально меняет условия разделения. Например, синергетическое увеличение коэффициента извлечения установлено при определенных концентрациях смеси из сек-октилфенокси уксусной кислоты и первичного амина (N1923) для галлия, индия и цинка. Однако при высоких концентрациях второго компонента экстрагента происходит антагонистический эффект [48, 51].

После выщелачивания галлийсодержащих концентратов серной кислотой в качестве комплексообразователя галлия для его последующего экстракционного извлечения используют NaCl. Из раствора смеси 7н H₂SO₄ и 3 М NaCl коэффициент распределения D_{Ga} составлял 460 с извлечением 98,6 %. Реэкстракцию проводили водой или слабым раствором соляной кислоты. Низкий коэффициент распределения галлия из азотнокислых, хлорнокислых, уксуснокислых и фосфорнокислых растворов также значительно – на несколько порядков – повышается при введении в них хлорид-ионов. Кроме того, технологически привлекательной является возможность замены большей части соляной кислоты на серную при вскрытии концентратов с достижением в последующем тех же высоких коэффициентов распределения галлия между фазами [8, 10].

Первые технологические схемы извлечения галлия, предложенные для производства, исходили из переработки последних стадий карбонизации щелочных алюминатных растворов глиноземного производства с применением на одной из стадий экстракции из солянокислых растворов и реэкстракцией галлия водой [10]. В Институте химии Уральского филиала АН СССР в 1950-х годах была разработана и опробована в промышленных аппаратах Богословского алюминиевого завода технология получения галлия обработкой осадка последней стадии карбонизации известковым молоком с последующим его электрохимическим выделением на катоде из щелочного раствора с получением технического галлия (99,9 %) и последующей его очисткой экстракцией бутилацетатом из солянокислого раствора [52-53].

Применяемые в технологиях галлия экстрагенты обладают легучестью, огнеопасностью, способностью к осмолению и омылению при контакте с щелочными и кислотными растворами, а также являются токсичными и при частичном растворении загрязняют органическим углеродом циркулирующие растворы глиноземного производства, ухудшая процесс декомпозиции. Одним из наиболее предпочтительных экстрагентов для галлия считается ТБФ в смесях с ароматическими углеводородами (толуол, бензол) [9-11]. Экстракция галлия из солянокислых растворов смесями ТБФ с алифатическими углеводородами, например, с керосином, сопровождается расслаиванием органической фазы. При отсутствии в системе хлорида щелочного ме-

талла расслаивание органической фазы на две наступает при концентрации соляной кислоты выше 6 М. При введении GaCl_3 в систему $\text{HCl-H}_2\text{O-TБФ}$ -керосин расслаивание экстракта наблюдается уже при 2,9 М ТБФ и 3 М HCl . Увеличение концентрации галлия в водной фазе расширяет область расслаивания в сторону меньших концентраций HCl . При этом органическая фаза, содержащая преимущественно экстрагент – ТБФ, концентрирует галлий, а также некоторые примеси, например железо (III). При определенных концентрациях (в основном > 95 %) ТБФ концентрируется в тяжелой органической фазе, а легкая органическая фаза может представлять собой почти чистый разбавитель-керосин. Реэкстракцию галлия можно осуществить путем разбавления тяжелой органической фракции легкой органической фракцией, в результате достигается резкое изменение ($\sim 10^3$ раза) коэффициента распределения галлия и степень реэкстракции составляет около 95 %. Такое извлечение намного эффективнее, чем реэкстракция галлия водой из 100 % ТБФ ($V_o:V_v \gg 1$), при которой степень извлечения галлия не превышает 65 % [10].

Для извлечения и концентрирования галлия из циркулирующих оборотных растворов ($0,25 \text{ г/дм}^3 \text{ Ga}$ и $80 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}$) глиноземного производства процесса Байера предложено использование ТБФ из растворов вскрытия концентрата ($0,6 \text{ \% Ga}_2\text{O}_3$), осажденного карбонизацией после удаления большей части глинозема в виде гидроалюмината кальция. Осадок растворяют в соляной кислоте и осуществляют экстракцию галлия раствором 20 % ТБФ в керосине при соотношении фаз 1:1. После реэкстракции водой осаждают гидроксид галлия аммиаком. Получение металлического галлия ведут электролизом из 10 % щелочного раствора [54].

Экстракцию галлия можно проводить в расслаивающихся системах без органического растворителя, например в системе, образованной диантипирилметаном или его гомологами, салициловой кислотой, хлороводородной кислотой и водой [56]. Галлий количественно извлекается из раствора 3 М HCl и более до конца интервала существования расслаивания (рис. 6.5).

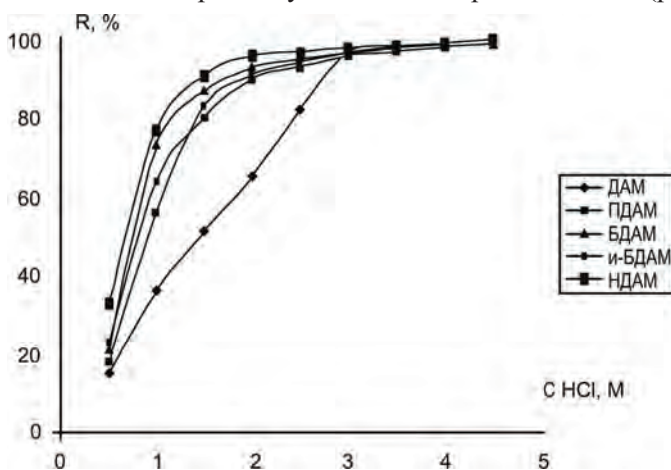


Рис. 6.5. Извлечение галлия ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ga) при различных концентрациях HCl диантипирилметаном (ДАМ) и гомологами ДАМ (ПДАМ – пропил-ДАМ; БДАМ – бутил-ДАМ; и-БДАМ – изобутил-ДАМ; НДАМ – нонил-ДАМ)

Для очистки галлия от примесей с получением металла, пригодного для синтеза полупроводников, предложен ряд технологических способов с использованием различных классов экстрагентов [1, 2, 7, 10, 57]. Металло-содержащие фосфорорганические кислоты перспективны для группового извлечения РЗЭ, их отделения от галлия, железа, индия, а также для разделения галлия и индия [10].

Ориентировочно экстракционную способность важнейших экстрагентов можно оценить по величине коэффициентов распределения галлия из солянокислых растворов в виде ряда: дихлорэтиловый эфир (ДХДЭЭ) < диэтиловый эфир (ДЭЭ) < диизопропиловый эфир (ДИПЭ) < бутилацетат (БА) < метилзобутилкетон (МИБК) < трибутилфосфат (ТБФ) < диизооктилметилфосфат (ДИОМФ) < триоктилфосфиноксид (ТОФО) (рис. 6.2). Для нейтральных фосфорорганических соединений экстракционная способность увеличивается в ряду: фосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды [10,58].

Высокой химической устойчивостью, малой растворимостью в водной фазе смесей кислот и достаточной селективностью и емкостью обладает смесь ТБФ и гексарана [10]. В последнее время расширяющееся применение в процессах извлечения и разделения цветных металлов, рассеянных и редких элементов также находят импрегнированные материалы, сочетающие свойства селективного экстрагента и сорбента [1, 7, 9-11]. Использование таких материалов позволяет исключить из технологии органические разбавители и снизить загрязнение производственных растворов органическими веществами. Они способны извлекать галлий из щелочных растворов.

6.2. Экстракционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов

Наиболее мощными потенциальными источниками получения галлия являются щелочно-алюминатные растворы переработки бокситов и нефелинов [8-11, 59-60], для которых перспективными экстрагентами являются хелатообразующие реагенты на основе замещенных гидроксидинолинов [45, 46, 55, 61-62]. По патентам Франции [63-65] рекомендовано использовать замещенные гидрохинолины в органическом растворителе в смеси 90 : 10 керосина : деколина при 50 °С в атмосфере азота. За время 500 часов работы на воздухе потери гидроксидинолина составляют 90 %, а в атмосфере азота – 7 %. Дегградация экстрагента особенно возрастает при повышенной температуре и зависит от заместителей. При 150 °С в среде 5 М NaOH для α -алкилгидрохинолина за 24 часа степень дегградации составила 100 %, а для алкилгидрохинолина в этих же условиях отсутствовала заметная дегградация. Для ускорения процесса экстракции предложено использовать замещенные гидроксидинолины в смеси с третичными α -разветвленными карбоновыми кислотами Versatic 10 со структурной формулой $R_1(R_2)C(CH_3)COOH$ [66]. В результате с 30 минут экстракции скорость возрастает в 2-4 раза в присутствии добавки в количестве 1-5 %. При этом разделение и извлечение металлов будет более полным, если равновесное значение рН экстракции соответствует рН гидролиза катиона металла [67]. Однако следует отметить, что использование трет-карбоновых кислот для извле-

чения металлов весьма ограничено. В первую очередь это связано с экономической неэффективностью процесса вследствие значительных потерь экстрагента с водной фазой, составляющих более 25 % суммарных затрат на производство металла. Это делает Versatic неконкурентоспособным по сравнению с более дорогим экстрагентом ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, унос которого менее 30 мг/л [5].

В качестве радикалов замещенного гидроксихинолина рекомендовано включать сульфатную или сульфонатную группу [5, 9, 10]. Так, например, лауралсульфонат натрия значительно увеличивает степень извлечения галлия за то же время. Еще больший эффект дает введение в органическую фазу органофосфорных соединений с заменой оксихинолина и фосфорорганических кислот на кислые эфиры фосфорной, фосфоновой, фосфиновой кислот или их тиопроизводные [5, 9, 33-34]. Содержание фосфорорганических кислот в органической фазе должно составлять не более 20 об.%. Галлий экстрагируется из органической фазы 4-8 М раствором HCl. Последующая обработка органического раствора для отделения алюминия, натрия и галлия проводится слабыми и крепкими растворами минеральных кислот. Из сильнощелочных растворов экстракцию предложено проводить замещенными оксихинолинами и органическими соединениями, содержащими карбоксильную группу, алифатическими или ароматическими углеводородами с использованием в качестве растворителя этиловый спирт. Экстракция гидрофобными хелатными соединениями с N-нитрозо-гидроксиламинными группами рекомендована для экстракции на промежуточных стадиях глинозёмного производства с переводом галлия в кислую среду при pH от 0 до 2.

Наиболее широкое применение для извлечения галлия из байеровских растворов нашли реагенты, выпускаемые под марками Kelex-100 или LIX26, активной составляющей которого является 7-(4-этил-1-метилоктил)-8-гидроксихинолин [43, 45, 68]. Распределение экстрагента между фазами в зависимости от pH и сред вода/октинил, вода/керосин; константы диссоциации реагента и коэффициенты распределения, а также влияние добавок на образование третьей фазы определяют возможности практического использования. Алюминий и натрий частично одновременно с галлием экстрагируются в органическую фазу. При экстракции 8 % раствором Kelex-100 в керосине из производственного раствора, г/дм³: Na₂O – 166; Al₂O₃ – 81,5; Ga – 0,24 при соотношении фаз 1 : 1 в органическую фазу извлекаются 61,5 % галлия, 0,6 % натрия и 3 % алюминия [61]. В результате экстракции соотношение Al : Ga, равное 180 : 1 в исходном растворе, снизилось до 9 : 1 в органической фазе. Введение высших спиртов, например 10 % деканола, повышает извлечение галлия до 82 % и подавляет экстракцию алюминия при 50-80 °С, достигая соотношения Al : Ga в органической фазе 5,4 : 1 [69].

Повышение температуры более 50 °С существенно ускоряет экстракцию, но способствует разложению экстрагента (рис. 6.6) [70]. Увеличение концентрации Kelex-100 в керосине с 8 до 20 % способствует одновременно экстракции галлия, алюминия и натрия, в то время как увеличение содержания в органической смеси n-деканола при 8,5 % Kelex-100, так же как и повышение щелочности, несколько снижает извлечение галлия и алюминия, которое достигается за счет полного катионообменного механизма [5].

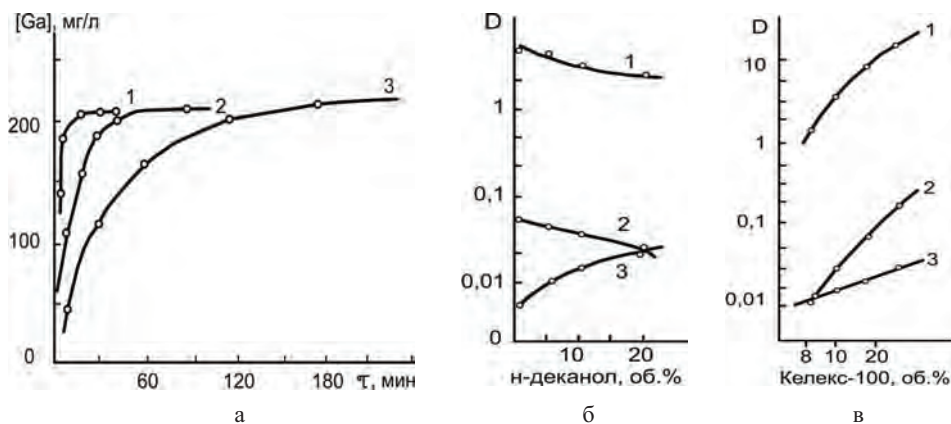


Рис. 6.6. Влияние: а) температуры 75 °С (1), 50 °С (2) и 28 °С (3) на экстракцию галлия 8,5 об.% Kelex-100; б) концентрации разбавителя *n*-деканола на распределение галлия (1), алюминия (2) и натрия(3) (для исходного раствора состава, г/дм³: Na₂O – 194; Ga – 0,270; Al₂O₃ – 75) и в) концентрации экстрагента на распределение галлия (1), алюминия (2) и натрия (3) для исходного раствора (г/дм³: Na₂O – 217; Al₂O₃ – 84; Ga – 0,3); б) и в) – при температуре 50 °С

Селективность Kelex-100 к галлию наблюдается в широком диапазоне концентраций NaOH от ~0,01 до ~5–6 моль/л. Коэффициенты распределения 0,05 М раствором Kelex-100 в керосине без добавления каких-либо модификаторов для галлия составляют ~70 и ~3, а алюминия – ~0,6 и ~0,06 при 0,01 и 6 М NaOH, соответственно [71, 72].

Медленная кинетика экстракции, а также отрицательное влияние алюминия и положительное до 150 г/д Na₂O (соотношение Na₂O : Ga 2,4 М) установлены авторами как на синтетических, так и промышленных растворах [73]. При экстракции в течение всего двух минут смесью 10% Kelex-100, 5% Versatic-10, 8% *n*-деканола и 77% керосина из промышленного раствора 110 мг/л Ga, 16–25 г/л Al₂O₃ и 108–120 г/л Na₂O при 28 °С достигнуто почти 98 % извлечение галлия и около 10–15 % алюминия и натрия [74]. Подобные результаты (98 % извлечение галлия за 15 мин.) получены при использовании смеси 12 % Kelex-100, 12 % изодеканол и 2,5 % Versatic-10 в керосине при экстракции из алюминатного раствора Байера [75]. Коэффициент селективности Ga/Al около 100 был получен 10–20 % Kelex-100 в керосине с извлечением 70 % Ga из раствора NaOH при 14,3 рН, содержащего 100 ppm Ga и 1100 ppm Al [45]. При этом введение модификаторов и разбавителей, из которых кетоны действовали лучше, чем спирты [73], а также изменение функциональных групп [74] не всегда приводит к улучшению экстракционного процесса, и чаще всего их эффект определяется лишь экспериментально [5].

Разделение компонентов удобно проводить путем промывки органической фазы и реэкстракции (рис. 6.7). Промывку проводят раствором 0,5–0,6 Н HCl, что позволяет достичь соотношения Al : Ga = 0,05 : 1. Более высокую степень очистки галлия от примесей получают путем промывки органической фазы после экстракции 5–6 М HCl для удаления алюминия всего в течение 5 минут [45, 76], а 99 % реэкстракцию галлия из ор-

ганической фазы в течение 10 минут проводят 1-2 М HCl [45, 72, 74] или 0,5 М H₂SO₄ [49]. Если повышение температуры способствует экстракции, то реэкстракцию необходимо проводить при 20 °С. С ростом температуры степень реэкстракции снижается, и при 80 °С извлечение галлия составляет всего лишь 20 % по сравнению с реэкстракцией при 20 °С – 95 % галлия [76].



Рис. 6.7. Схема экстракционного извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов с использованием Kelex-100

Сокращение времени контакта было достигнуто использованием вместо керосина ионных жидкостей [EhEhT₂₃]₂[SO₄] (гидрофильной) и [ННТ₁₂][Tf₂N] (гидрофобной), которые образуют водную двухфазную систему с концентрированными соевыми растворами при нагревании и гомогенизируются при охлаждении [77]. Для второй системы была установлена очень высокая селективность ($\beta_{Ga/Al} \approx 1000$) из 2 М NaOH при контактировании в течение всего 5 минут. Из органической фазы сначала раствором >3 М HCl удаляется алюминий, а затем раствором менее 1 М HCl – галлий. Отмечается, что остаточное содержание кислоты в органической фазе способствует лучшему переходу галлия из алюминатного раствора. Высокая способность Kelex-100 поглощать соляную и серную кислоты приводит не только к загрязнению экстрагента и его деструкции в результате окисления, а также, образованию существенных объемов кислых растворов. Это обстоятельство необходимо учитывать при последующем получении металлического галлия и, по-видимому, этим объясняют отсутствие промышленного использования Kelex-100 для извлечения галлия.

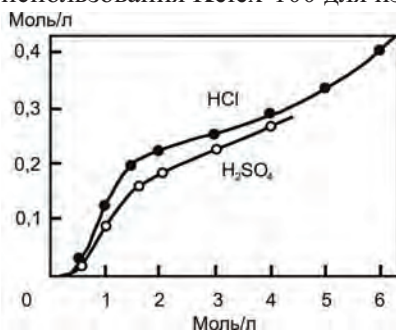


Рис. 6.8. Экстракция соляной и серной кислот (20 °С); экстрагент состава: Kelex-100 – 0,23 моль/дм³, деканол – 10 % и остальное – керосин. Концентрация в водной фазе по оси абсцисс, а в органической фазе – по оси ординат [70]

Из щелочных растворов 1,6 моль/л и выше галлий и алюминий хорошо экстрагируются фенол-алкилпирокатехином за один цикл в виде внутримолекулярных соединений, содержащих не менее трех молекул хелатообразующего реагента на атом металла [78-81]. Наилучшие экстрагенты содержат 8-12 атомов углерода в алкильном заместителе. Экстракция галлия 4 (α, α -диоктилэтил) пирокатехином (ДОП) в зависимости от щелочности среды и используемого разбавителя приведена на рис. 6.9. Во всех случаях резкое увеличение извлечения галлия происходит в области существования галлата натрия (рН выше 10). Для смеси декана с октанолом существует дополнительный максимум извлечения галлия в нейтральной области 3-9 рН, связанный с осаждением гидроксида, с последующим резким повышением извлечения (кривая 1). Для раствора в толуоле в сильно щелочной среде выше 10 М NaOH экстракция падает (кривая 3), однако такие концентрации достаточно редко используются. Наилучшими разбавителями для экстракции этих классов соединений являются бескислородные соединения – толуол и хлороформ. Образование водородных связей между спиртами и активными группами пирокатехина приводит к подавлению экстракции галлия. Снижение извлечения галлия в органическую фазу происходит и при повышении температуры.

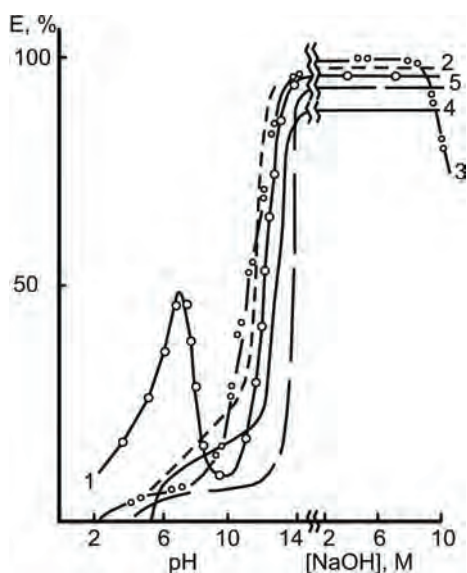


Рис. 6.9. Экстракция галлия в зависимости от рН (щелочности) водной фазы раствором 1,5 % ДОП в: декане + 10 % октанола (1), хлороформе (2), толуоле (3), n-октаноле (4), дибутиловом эфире – (5) [80]

Из модельных байеровских растворов с массовым соотношением Al : Ga ~ 100 : 1 изучена экстракция галлия N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β, β -дигидроксиэтиламин [82]. Степень извлечения галлия при концентрации щелочи от 0,93 до 5,55 М составила 90-74 %. Одновременно с галлием извлекается и алюминий, который рекомендуется отделять на стадии рекстракции. При экстракции галлия из оборотных растворов глиноземного производства извлечение составляет 20-58 % в зависимости от соотношения водной фазы и экстрагента. Совместно с извлечением галлия с

помощью алкилбензилэтанолamina в керосине предлагается проведение очистки щелочных алюминатных растворов от примесей железа [83-84]. При соотношении водной и органической фаз (1-4) : 1 в течение 10-20 минут и отстое 10-15 минут достигаются четкое разделение фаз и удаление 95-100 % железа. Реэкстракция проводится в две стадии: на первой выделяется железо обработкой экстракта 0,5 М раствором соляной кислоты, затем выделяют галлий реэкстракцией 2 М раствором HCl. Галлий из последнего раствора выделяют осаждением аммиаком с последующей прокалкой. Технологическая схема очистки алюминатных растворов от примесей железа и получения оксида галлия с использованием 2-гидрокси-5-алкил(C8-C9) бензилдиэтанолamina в керосине приведена на рис. 6.10 [85].

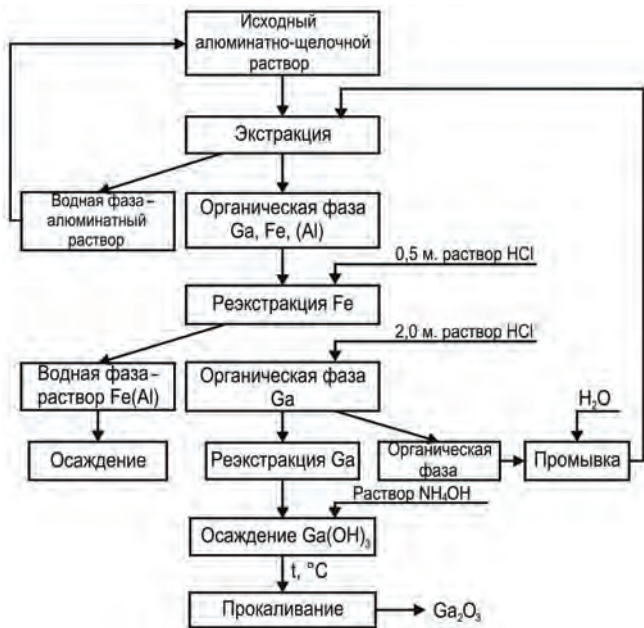


Рис. 6.10. Принципиальная схема очистки алюминатного раствора глиноземного производства от железа и с получением оксида галлия с помощью 2-гидрокси-5-алкил(C8-C9)бензилдиэтанолamina

При переработке нефелинового сырья на глинозем в щелочно-карбонатных технологических растворах наряду с алюминием и галлием содержатся щелочные металлы, в том числе цезий и рубидий (до 15 г/дм³) [86-89]. Алкилпирокатехины экстрагируют галлий и щелочные металлы, которые входят в состав экстрагируемого соединения в качестве противоиона. Этот экстрагент 5 об.% в октане эффективно экстрагирует цезий, рубидий, а также калий и слабо натрий при концентрации NaOH выше 3 М. Извлечение же галлия за одну ступень не превышает 40 % [89]. Недостатком в технологическом плане пирокатехинов является их заметная растворимость в водной фазе, низкая селективность и высокая стоимость.

Серосодержащий олигомер на основе *n*-трибутилфенола (фенофор БС) в интервале концентраций рН 8-9 селективно извлекает в органическую фазу 90-93 % галлия, 33-64 % рубидия, при этом натрий практически не экстрагируется [88].

Из щелочно-карбонатного раствора состава, г/дм³: 0,31 Ga, 255 K₂CO₃, pH=11, эффективным экстрагентом является азотсодержащий олигомерный производный алкилфенолов – N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2, M=309,51 г/моль) в смеси, содержащей 75 % октана и 25 % октанола [90]. Максимальная экстракция галлия за 30 мин. достигнута при 0,3 М НБЭА-2, pH=11 и 100 г/дм³ K₂CO₃, которая снижается при увеличении концентрации карбоната натрия. В экстрагируемом комплексе на один моль экстрагента приходится один моль галлия и извлечение происходит с образованием в органической фазе электронейтрального хелатного комплекса Ga(OH)₂R_{о.ф.} (здесь HR_{о.ф.} – НБЭА-2) по уравнению:



При отработке технологии на поташных растворах переработки нефелинов [90-92] использовали раствор 0,3-0,4 М экстрагента НБЭА-0 (N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин) в органическом разбавителе. Экстракцию проводили из раствора состава, г/дм³: галлия – 0,4; алюминия – 5,24; каустической щелочи – 40; карбонатной соды – 250. Использование *n*-октанола в качестве разбавителя приводит к образованию третьей фазы, а введение 25 об.% октанола способствует хорошему расслаиванию фаз, увеличивает растворимость экстрагируемых комплексов галлия и алюминия в органической фазе и препятствует образованию третьей фазы. Наилучшее извлечение галлия наблюдается при концентрации NaOH 1-1,5 моль/дм³, галлий реэкстрагируется 2 М HCl.

Перспективными методами экстракции могут явиться экстракция жидкими мембранами (пертракция) и твердыми экстрагентами (ТВЭКС). Метод пертракции использует процесс перераспределения вещества в системе из трех жидких фаз. Слой одной жидкости (мембраны) разделяет два не смешивающихся с ней и разных по составу раствора. Это разновидность процессов экстракции, применяемых в химической технологии и аналитической химии [93]. Работы по извлечению галлия на импрегнированных материалах посвящены разработке хроматографических методов определения и концентрирования галлия [94].

Создание твердых экстрагентов (ТВЭКС) путем введения экстрагентов в гранулы пористых сополимеров на стадии их синтеза или пропитки гидрофобного пористого носителя позволило избавиться от ряда недостатков жидкостной экстракции: возникновение при экстракции третьего слоя (пена, взвесь и высокоминерализованная пульпа), переход и потери части экстрагента в водную фазу, использование легковоспламеняющихся, летучих и токсичных разбавителей и др. ТВЭКСы удобны при транспортировке, применении и хранении, экологичны. Синтез микрокапсул, содержащих ТБФ, Д2ЭГФК, моноэтаноламин, дибензо-18-краун-6, 18-краун-6 и их смеси, в работах ИХТТ УрО РАН осуществляли методом суспензионной полимеризации в присутствии инициатора реакции – динитрила азодиизомасляной кислоты и мономеров – стирола и дивинилбензола [95, 96].

Исследована экстракция галлия ТВЭКСом – гранулами стирол-дивинилбензольного сополимера, импрегнированного ТБФ, из хлоридно-сульфатных растворов и пульп. Экстракция галлия зависит от концентрации соляной

кислоты в смеси, и при содержании $\text{HCl} > 2 \text{ M}$ галлий экстрагируется при соотношении фаз импрегнант : раствор = 1 : 10 на $> 99 \%$. Извлечение из импрегната галлия осуществляли 0,5M раствором азотной кислоты при соотношении $\text{O} : \text{B} = 2 : 1$ за один цикл с полным реэкстрагированием галлия [96].

Ряд материалов разработан для хроматографического анализа галлия при выделении из многокомпонентных систем таких как фторопласт-4, импрегнированный ТБФ, триоктиламин на матрице силикагеля, тефлоне или бумаге, губке из пенополиуретана с полиэфирной основой и некоторые другие [1, 6, 9].

Таким образом, краткий анализ экстракционных методов извлечения и концентрирования галлия свидетельствует о том, что принципиальные недостатки, такие как пожароопасность, токсичность, загрязнение циркулирующих растворов органическими веществами, а в ряде случаев высокая цена (Kelex-100), не позволили их использовать в промышленном масштабе. В аналитической практике методы экстракционного выделения, концентрирования, отделения примесей и глубокой очистки галлия нашли широкое применение.

6.3. Сорбционные методы извлечения и очистки галлия

Перечисленные недостатки экстракционных методов извлечения галлия в еще большей мере усиливаются при низких концентрациях ($< 30 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ga}$). В этом случае сорбция на соответствующих ионитах и амфолитах может оказаться пригодной для решения задач извлечения и концентрирования. Иониты (катиониты, аниониты и амфолиты) – твердые вещества, поглощающие из электролитных растворов положительные, отрицательные или те и другие ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же заряда. Это стехиометрическое замещение, при котором в обмен на эквивалент одного иона из раствора ионит отдает в раствор также один эквивалент другого иона с тем же зарядом с сохранением электронейтральности. Обмен противоионом является диффузионным процессом, осуществляющимся строго стехиометрически, зачастую сопровождается адсорбционными явлениями. При адсорбции происходит поглощение растворенного вещества без отдачи в раствор другого вещества. Таким образом, ионный обмен обычно сопровождается адсорбцией, при этом большинство адсорбентов могут действовать как иониты. Ионит представляет собой полимерный каркас, обладающий положительным или отрицательным зарядом, который компенсируется зарядом ионов противоположного знака. Эти противоионы подвижны внутри каркаса и могут замещаться другими ионами с зарядом того же знака. Следовательно, каркасы ионитов можно рассматривать как поликатион для анионита и полианион для катионита [5, 97].

Гидролизированные ионы галлия ($\text{pH} > 2,0$) хорошо сорбируются катионитами: КУ-2x8, КБ-2xП, КФП-8, причем сорбируемость ионов галлия превышает полную обменную емкость этих смол [98-100]. Сорбируемость галлия из растворов фторидов зависит от концентрации плавиковой кислоты и фторида аммония [99]. Избирательность разделения галлия от других металлов на катионите КУ-2x8 из нитратных [98], фторидных [99] и фосфатных [100]

растворов мала [56]. Полное разделение достигается подбором условий на стадии десорбции.

На катионите СБС изучены условия отделения Ga из щелочно-аммиачных растворов от цветных металлов Ni, Co, Zn, Cu, образующих хорошо сорбирующиеся устойчивые аммиачные комплексы катионного типа [101]. Полимеризационные аниониты с аминспиртовыми группами (АНБ-11г; АН-61) проявляют высокие емкостные характеристики только при низкой концентрации щелочи; в растворах выше 2 М NaOH сорбция галлия смолами данного типа практически отсутствует [102]. Аниониты поликонденсационного типа проявляют высокие сорбционные свойства в щелочных растворах до концентрации 5 М NaOH. Из анионитов этого типа наибольшей емкостью обладают СБ-1. Изучение ИК-спектров свидетельствует, что в фазе смолы с сорбированными металлами сохраняются гидроксосоединения, а в фазе анионитов образуются полимеры [103]. Политермы сорбции галлия из щелочных растворов разной концентрации и разного состава ионита приведены на рис. 6.11. Анионит АН-31 и его аналоги позволяют полностью отделить галлий от Mo(VI), W(IV), Cr(VI), As(V), V(V), Ge(IV) и добиться высокого обогащения галлием щелочного алюминатного раствора, например, при соотношении Al : Ga = 10 : 1 в 70-100 раз [102].

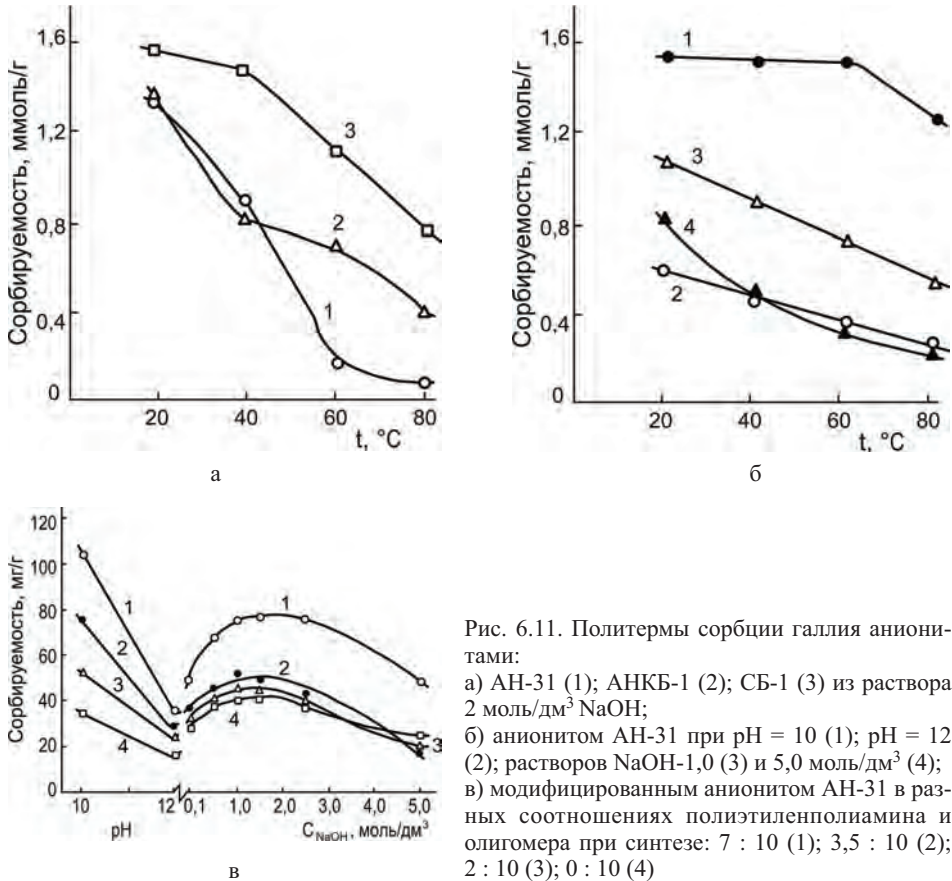


Рис. 6.11. Политермы сорбции галлия анионитами:

а) АН-31 (1); АНКБ-1 (2); СБ-1 (3) из раствора 2 моль/дм³ NaOH;

б) анионитом АН-31 при pH = 10 (1); pH = 12 (2); растворов NaOH-1,0 (3) и 5,0 моль/дм³ (4);

в) модифицированным анионитом АН-31 в различных соотношениях полиэтиленполиамиона и олигомера при синтезе: 7 : 10 (1); 3,5 : 10 (2); 2 : 10 (3); 0 : 10 (4)

Работа сорбционной установки на стенде по извлечению галлия проводилась из исходных производственных растворов с концентрацией до $24,0 \text{ г/дм}^3$ NaOH состава, г/дм^3 : Ga 0,35; Al 5,2; As 3,6; Zn 1,5; Cu 0,21; Fe 0,06. Растворы пропускали со скоростью 3-4 $\text{см}^3/\text{мин}$. через две последовательно соединенные колонки, загруженные ионитом АНКБ-1 или АН-31 при соотношении высоты слоя загрузки ионита к ее диаметру, примерно равном 4:1. Общая масса смолы в колонках составляла 1,2 кг. В результате было установлено, что динамическая емкость по галлию на анионите АНКБ-1 (ПДОЕ 37 мг/г) несколько больше, чем на смоле АН-31, при примерно одинаковой селективности обоих ионитов к галлию. Десорбцию галлия осуществляли раствором 1,5 М H_2SO_4 [102]. Иониты АНКБ-1 и АН-31 рекомендовано использовать в технологии извлечения галлия из щелочных растворов производства индия по триполифосфатной технологии на одном из цинковых производств. Для объема производственных растворов 16 $\text{м}^3/\text{сутки}$ при скорости фильтрации раствора через колонну диаметром 0,6 м и высотой 3 м был выбран объем колонны 0,85 м^3 с загрузкой смолы 150-170 кг. При этом для непрерывной работы установки было необходимо три колонны. Продолжительность полной сорбции при исходной концентрации 250-350 мг/дм^3 галлия составила 40-60 часов, а десорбции галлия, промывки смолы и ее регенерации – 25-30 часов. Принципиальная реализованная при отработке процесса схема приведена на рис. 6.12.

Сорбция галлия из солянокислых растворов на анионитах примерно сопоставима для разных смол АМП, ВП, АН-2ф, ЭДЭ-10П (полная обменная емкость по Ga ~2 мг-экв/г), при этом достигается полное отделение от алюминия. Такие аниониты эффективно могут быть использованы для извлечения галлия из солянокислых растворов выщелачивания анодного сплава [104]. Измельченный анодный сплав растворяют в соляной кислоте с таким расчетом, чтобы кислотность была не ниже 3,7 М HCl, при которой Al, Cu и Fe(II) не сорбируются. Отделение от трехвалентного железа осуществляется его восстановлением железной стружкой (или проводят электролиз). Раствор после пропускания через анионит промывают 5М HCl. Десорбция Ga из смол проводится разбавленной (0,5 М) соляной кислотой. Извлечение галлия из анодного сплава может быть проведено щелочным вскрытием с отделением галлия и алюминия от меди и железа, что упрощает дальнейшую технологию.

Сорбция галлия на сильноосновном анионите Дауэкс-1 из растворов соляной кислоты начинается при концентрации $> 1 \text{ М HCl}$. Последовательной отмывкой анионита 7, 12, 1 и 4 М растворами HCl успешно разделяются Al, In, Tl и Ga [10]. Сорбируемость галлия на анионите Дауэкс-1-X10 меняется при переходе от HCl к смеси HCl-HF, что используется для отделения Ga от цинка, мышьяка и германия [104]. Повышение температуры резко снижает сорбцию галлия [105]. Количественно отделить микрограммовые количества галлия от железа возможно на анионите Амберлит-IRA-400 при использовании их роданидных комплексов и последующего элюирования 0,1 М HCl [10].

В алюминатных и галлатных растворах наибольшей сорбируемостью по галлию обладают аниониты: АВ-16, АН-31. Их статическая обменная ем-

кость из щелочных растворов 0,5-2,5 М NaOH составляет 15,0-14,4 и 15,9-15,0 мг/г соответственно, а в динамических – 40 мг/г анионита. Извлечение галлия в концентрат достигает 80 % [106].

Амфолиты АНКБ-1Б, АНКБ-31, АНКФ-1Б, АНКФ-3, АНКФ-80 (азот-фосфор- и азоткарбоксилсодержащие) применены при извлечении рассеянных элементов из сернокислотных (0,5-1,0 N) растворов после выщелачивания вельцокислов [107]. Отделение галлия от германия достигается при десорбции растворами щелочей, а индий затем элюируют раствором соляной кислоты.

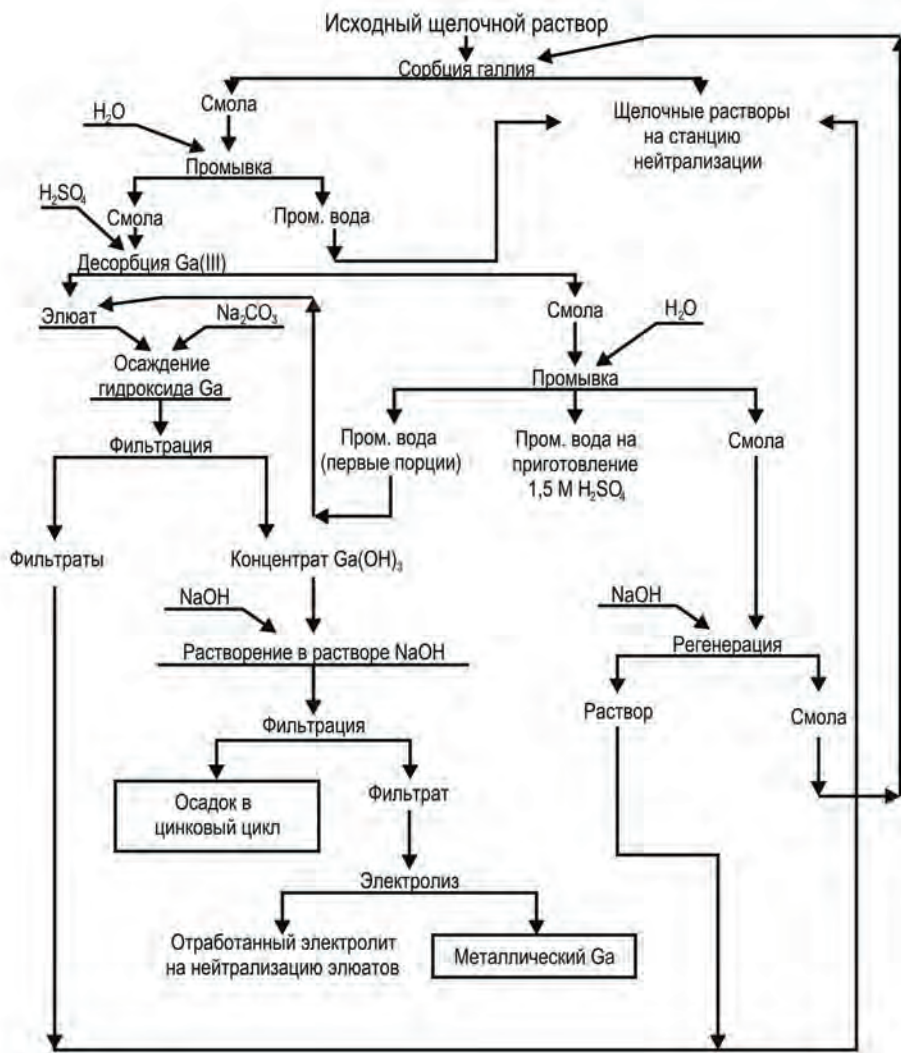


Рис. 6.12. Принципиальная технологическая схема извлечения галлия из растворов цинкового производства [102]

Селективным анионитом к галлию из растворов Байера является амидоксимный ионит Duolite ES-346, обладающий положительными кинетическими характеристиками, но неустойчивый в кислой среде, используемой при элюировании [108]. Адсорбент на основе хитозан-диоксид кремния импрегнированный 8-гидроксихинолина и 8-гидроксихинальдина (Kelex-100) использовался для селективной сорбции галлия от алюминия [46], которые в меньшей степени, чем Duolite ES-346, координируют ванадий, присутствующий в промышленных алюминатных растворах. Имобилизация амидоксима с полиакрилонитрилом в процессе сополимеризации стирола с дивинилбензолом на частицы SiO_2 позволила получить сорбент PAO/ SiO_2 (полиакриламидоксим на основе диоксида кремния). Сорбционная емкость при оптимальных условиях составила 2-2,5 ммоль Ga/л как из щелочных (pH 14), так и кислых растворов (pH 4). Десорбцию проводили 1,5 М HCl. Сорбент показал устойчивость в течение 5 циклов сорбции/десорбции из нитратного раствора с pH 4,01. При pH 11 возможно селективное извлечение и отделение Ga (III) от таких элементов, как Al(III), Si(IV) и W(V) [109].

Для слабоосновных макропористых D406FG, D407FG, ЭДЭ-10П, АН-9Ф и сильноосновных АВ-17-8, АВ-17-8ЧС анионитов значения ПДОЕ по отношению к галлат-ионам составили всего менее 3 г/кг, что характеризует нецелесообразность их использования в щелочных растворах [110]. В этих целях предложен селективный слабоосновный анионит D-403 с величиной ПДОЕ 0,265 моль/л или 0,379 моль/кг смолы. Коэффициент разделения ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ составил 18,1, что способствует вытеснению алюминат-ионов галлат-ионами с поверхности анионита.

Неорганические ионообменники и сорбенты также могут применяться для концентрирования и извлечения галлия. Их использование часто не требует регенерации, и однократное использование дает эффективные результаты и может быть экономически оправданно. Активный диоксид марганца сорбирует галлий из серноокислых растворов, получающихся при электролитическом растворении анодного сплава. Степень сорбции галлия при pH ~2,0 и расходе $\text{MnO}_2 > 25 \text{ г/дм}^3$ составляет 90-95 %. Такое растворение не требует измельчения сплава. Технологическая схема с использованием активного диоксида марганца приведена в главе 4 на рис. 4.44б. Галлий десорбируют 12 % раствором щелочи.

Активированный уголь (марки СКТ) извлекает галлий из растворов соляной кислоты аналогично анионнообменным смолам. Максимальная емкость угля по галлию достигается в растворе 8 М HCl. Полная обменная емкость при извлечении из 6 М HCl составляет 0,59 ммоль/г смолы, а из 0,4 М NH_4SCN – 0,22 ммоль/г смолы [111]. Имеются исследования по взаимодействию галлия с выпадающими осадками сульфидов меди [112], серебра [113], кадмия [114] с образованием смешанных коллекторов; сорбции на фосфате целлюлозы и др. [115].

Сорбционное извлечение и концентрирование галлия из алюминатных растворов для Николаевского глиноземного завода (НГЗ, Украина) разработано ВНИИХТ [137]. Сорбция галлия осуществляется на ГМА-2 с окси- и аминными группами и амидоксимовом ионите АМО-х в колонках из нержавеющей стали с подачей раствора снизу вверх. Десорбция осуществляется

конденсатом при температуре 75-80 °С. Операции сорбции-десорбции проводили до достижения концентрации галлия в растворе 5-7 г/дм³ и в промывке 3-5 г/дм³. Дальнейшим концентрированием галлия на амфолите ВПК получали галлатный раствор от 10 до 15 г/дм³ Ga. Перед сорбцией раствор разбавляли до 120 г/дм³ по Na₂O, смешивали с известковым молоком для осаждения трех-кальциевого гидроалюмината до остаточной концентрации 0,10-0,32 г/дм³ Al₂O₃ и фильтровали. После элюирования щелочные галлатные растворы поступают на цементацию галламой алюминия с извлечением галлия 60-75 %. Расход анионита – 0,3 кг/кг галлия. Гидроалюминат ТКГА направляют на автоклавное выщелачивание, в процессе которого образуется CaO_{акт.}, а Al₂O₃ переходит в раствор. Мощность установки на НГЗ планировалась до 12 тонн/год с дальнейшим увеличением на 1,5-2,0 тонны в год за счет введения третьего сорбционного модуля.

На ОАО УАЗ смолу ГМА-2 испытывали на производственных растворах Байеровского передела (Na₂O 146,5; Al₂O₃ 58,7 г/дм³) после разбавления до 120 г/дм³ Na₂O и обработки известковым молоком (дозировка извести при CaO/Al₂O₃ = 3/1, 124-180 г/дм³ CaO_{акт.}). На сорбционное извлечение галлия подавали раствор состава, г/дм³: Na₂O_{общ.} 88,4; Na₂O_{кв.} 77,5; Al₂O₃ 0,53; Fe₂O₃ 0,0106; V₂O₅ и S²⁻ следы; SO₂²⁻ 0,064; S₂O₃²⁻ 1,3; Ga 0,06. При объеме смолы в колонке 50 мл и скорости протока через колонку 75-100 мл/час количество прошедшего раствора составило 7,85 дм³. Конечное содержание галлия 0,048 г/дм³ при суммарном извлечении галлия 40 %. Десорбцию проводили конденсатом со скоростью 50-75 мл/час. При содержании в конечном объеме элюата 0,7 г/дм³ галлия извлечение составило 66,9 %. После подщелачивания элюата конечный раствор (г/дм³: Na₂O_{каус.} 114,7; Al₂O₃ 0,13; Ga 0,35) был подвезен цементации с 78 % извлечением галлия в металл.

Для сравнительной ориентировочной оценки сорбционной и электрохимической технологий нами был проведен расчет расхода основных материалов при выпуске 5000 кг Ga в год. Принятые исходные: концентрация галлия 0,18 г/дм³; извлечение Ga в галлатный раствор – 50 %; потери при получении и очистке галлия – 10 %; содержание CaO_{акт.} в извести – 75 %, CaO в известковом молоке – 130 г/дм³; суточная потребность для принятого масштаба составляет 170 м³ маточного алюминатного раствора, конденсата – 290-340 м³; известкового молока – 172 м³; расход смолы – 0,3 кг/кг Ga.

Положительные стороны анализа сорбционной технологии:

- Более простое аппаратное оформление процесса.
- Меньший расход электроэнергии.
- Не используются дополнительные чистые реагенты (ZnO и NaHCO₃).

Отрицательные стороны сорбционной технологии:

- Значительный расход извести и конденсата.
- Дополнительный расход тепла на упаривание растворов и автоклавное вскрытие ТКГА.

– Требуется технологические узлы для получения известкового молока, фильтрации пульпы с ТКГА, емкости для подготовки растворов и промывки смол, классификации зерен смолы.

- Значительный расход смол – 0,3 кг/кг Ga.
- Получение галлия более низкого качества.

6.4. Применение импрегнированных материалов для сорбции галлия

Импрегнированные материалы сочетают свойства сорбента и селективного экстрагента без введения органических разбавителей [118]. Для извлечения галлия из щелочных растворов применяют импрегнированные материалы, полученные на основе полимерной микропористой полистирольной смолы неполярного и гидрофобного характера путем пропитки органическим реагентом, в качестве которого используют алкилированные 8-оксихинолины в растворах керосина или других органических соединениях [119]. Расход 7-(5,5,7,7-тетраметил-1-октен-3-ил)-8-оксихинолина составил 250-350 г на 1 л сухой смолы, а пропитку проводили в разбавленном от 10 до 30 мас.% этаноле [120]. Извлечение галлия из растворов, содержащих 80-140 г/л NaOH, 60-110 г/л Al₂O₃ и 150-350 мг/л Ga, путем пропускания при 40-60 °С составило 3,75 г Ga на 1 л смолы в колонне. Элюирование проводили при концентрации 3-6 н H₂SO₄ при соотношении объемов раствора и смолы 2-10 : 1.

Исследования распределения галлия между водными растворами NaOH и макропористыми и микропористыми полимерными сорбентами наиболее активно продолжаются при расширении как типов носителей, так и способов нанесения и составов координирующих лигандов [33]. В качестве матрицы для получения импрегнированного триалкилметиламмоний нитратом (ТАМАН) сорбента использовали неионогенный макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом – вофатит EP-60 [122] и переводили сорбируемое вещество в OH⁻ форму [123]. Сорбент для извлечения галлия из водных щелочных растворов смешивали с раствором 1,2-диоксиантрахинона в 1 М NaOH и использовали для пропитки полимера [124]. Межфазное равновесие процесса извлечения галлия из щелочного раствора в виде ионного ассоциата (GaL)₃³⁻ · 3R⁺ описывается уравнением обменной реакции:



Галлий извлекается из щелочного раствора в фазу сорбента в виде комплекса Ga(LR)₃. Распределение галлия между раствором 1 М NaOH и импрегнированным сорбентом для содержания C_L = 0,1; C_{РОН} = 0,1 моль/кг приведено на рис. 6.13. При постоянном исходном составе твердой фазы извлечение галлия уменьшается с ростом концентрации NaOH в водной фазе. Это обусловлено как сдвигом влево приведенной выше реакции равновесия, так и уменьшением доли ассоциата R₃L в равновесной твердой фазе вследствие увеличения сорбции ионов натрия в фазу сорбента.

Насыщение сорбента галлием (рис 6.13а) указывает на извлечение Ga(III) в твердую фазу в виде комплекса с соотношением Ga(RL)₃, что характерно для экстракции этого элемента в виде внутрикмоплексных соединений [25]. Прямая линия в логарифмических координатах этого рисунка (рис. 6.13б) выражается прямой с угловым коэффициентом, близким к 3, что подтверждает стехиометрическое соотношение галлий : лиганд = 1 : 3 [143].

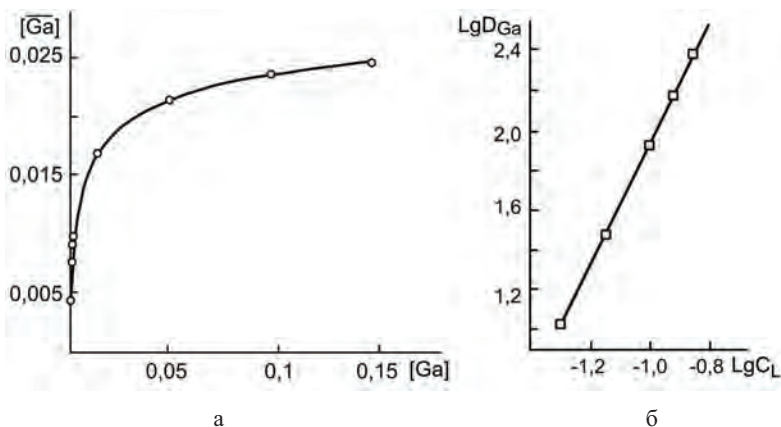


Рис. 6.13. Равновесное распределение галлия между 1 М NaOH ($[Ga]$, моль/дм³) и сорбентом ($[Ga]$, моль/кг) (а) и зависимость коэффициента распределения Ga от концентрации 1,2-диоксидантрахинона в твердой фазе (б)

Импрегнированный макропористый сополимер в присутствии катиона триалкилметиламмония эффективно сорбирует галлий из щелочного раствора и рекомендуется для извлечения и концентрирования Ga(III) [145].

Силикагели, полученные пропиткой экстрагентами, такими как Д2ЭГФК, *n*-октиланилин, 2-гидрокси-5-(2-гидроксибензилиденамино) бензойная кислота, были разработаны для отделения In(III) и Ga(III) [125-127]. В растворах HCl-CH₃COONa при pH 3,0 силикагель полностью адсорбирует Ga(III) с низкой эффективностью сорбции In(III) и Zn(II) [126]. Силикагель, модифицированный неионным поверхностно-активным веществом (TritonX-100) и содержащий Д2ЭГФК использовали для отделения In(III) от Ga(III) и Zn(II) при pH 1,1 [125]. Силикагель, пропитанный *n*-октиланилином, показал полную сорбцию ионов при различных концентрациях HCl 6 М – для Ga(III) и 0,7 М – для In(III) и Tl(III). Кроме того, силикагель, пропитанный *n*-октиланилином, не требует введения высаливающих реагентов, показывает стабильные свойства при многократном использовании и позволяет вести элюирование галлия водой. Аминосиликагель, функционализированный 2-гидрокси-5-(2-гидроксибензилиденамино) бензойной кислотой, обеспечивает высокий процент адсорбции Ga(III), In(III) и Tl(III) без их разделения [127]. 1-(3,4-дигидроксибензальдегид)-2-ацетилпиридинийхлоридгидразин (ДАПК), импрегнированный на полимерную смолу Duolite C20, также показал высокую коллективную сорбцию In(III) и Ga(III) из сульфатного раствора при pH 2,5–3,0 [128].

Нановолокна полиакрилонитрила диаметром 530-840 нм модифицировали экстрагентом Суапех 272 (активный компонент ди(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота, (C₈H₁₇)₂POOH) для извлечения галлия из водного раствора при pH 2,5 [129]. Емкость нановолокон составила 38,93 мг галлия/г сорбента и была стабильна после второго цикла. Эффективность десорбции также была стабильна в течение нескольких циклов и составляла 80-90 %.

Разработан гидротермальный метод получения композитного материала (CNT-GT) на основе углеродных нанотрубок, модифицированных галлотаннином (фенольный экстрагент), который обладает нетоксичностью, биосовместимостью, биоразлагаемостью, низкой стоимостью, богатой природой, а также хорошей адсорбционной способностью благодаря наличию гидроксильных функциональных групп [130]. Однако применение галлотаннина затруднено его меньшей плотностью и нестабильностью в растворах. Более высокая сорбция галлия CNT-GT – практически 98 % получена из растворов при pH 3 за 4 часа и около 88 % – при pH 10 за 5 часов. Сорбционная емкость достигнута 170,80 мг/г при pH 3 и 156,80 мг/г при pH 10. Эти значения значительно выше емкости ряда композитных сорбентов, например, модифицированного 8-гидроксихинолином хитозан-кремнезема, равной 61 мг/г при pH 12,5 [46]. CNT-GT показал высокую селективность и возможность отделения галлия из раствора, содержащего ионы Ge(IV), Al(III), As(III), In(III), Mg(II), Cu(II) и Co(II).

Литература к главе 6

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микрокомпонентов. М.: Химия. 1982. – 288 с.
2. Сонгина О.А. Редкие металлы. М.: Metallurgy. 1964 г. – 568 с.
3. *Grahame D.J., Seaborg G.T.* // J.Amer.Chem.Soc. 1938. Vol. 60. P. 2524-2529.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1975. – 504 с.
5. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Metallurgy, 1983. – 480 с.
6. Даймонд Р.М., Так Д.Г. Экстракция неорганических соединений. М.: Госатомиздат, 1962. – 90 с.
7. Борбат В.Ф. Гидрометаллургия. М.: Metallurgy, 1986. – 263 с.
8. *Mihaylov I., Distin P.A.* Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 28. Is. 1. P. 13-27.
9. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. М.: Наука, 1968. – 256 с.
10. Резник А.М., Пономарева Е.И., Силаев Ю.Н., Абишева З.С., Букин В.И. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. Алма-Ата: Наука, 1985. – 184 с.
11. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1 / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
12. *Карабаи А.Г., Мосеев Л.И., Кузнецов В.А.* // Журн. неорган. хим. 1960. Т. 5. № 6. С. 1356-1365.
13. *Моисеев Л.И., Карабаи А.Г.* // Журн. неорган. хим. 1961. Т. 6. № 8. С. 1944-1950.
14. Золотов Ю.А., Голованов В.И. // Журн. неорган. хим. 1972. Т. 17. № 6. С. 1717-1720.
15. Голованов В.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 7. С. 1264-1267.
16. Авт. свидет. СССР № 1051961. Способ извлечения галлия из солянокислых растворов, содержащих железо, экстракцией трибутилфосфатом. Е.И. Пономарева, З.С. Абишева, Т.А. Оралова и др. Опубл. 25.03.82. ИМЕО АН Каз. ССР.

17. Золотов Ю.А., Голованов В.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 1. С. 92-95.
18. Болтотремоук Л.П., Коровин С.С., Резник А.М. Способ извлечения галлия. Авт. свидет. СССР № 134426. Опубл. 1960.10.10
19. Авт. свидет. СССР. № 1088389, С22В.58/00. Способ извлечения галлия из галлийсодержащего сырья / Ю.А. Силаев, А.М. Резник, В.А. Мусорин и др. Опубл. 11.03.82. МИТХТ им. Ломоносова.
20. Akio Era, Hidetsugu Ikeda, Shingo Matsui. Method for recovering gallium from dust produced by electrolyzing aluminum. Pat. JPS6114130A. Publ. 22.01.1986.
21. Akio Era, Hidetsugu Ikeda, Shingo Matsui. Method for recovering gallium from dust generated by electrolyzing aluminum. Pat. JPS6114128A. Publ. 22.01.1986.
22. Akio Era, Hidetsugu Ikeda, Shingo Matsui. Method for recovering gallium from dust generated by electrolyzing aluminum. Pat. JPS6114127A. Publ. 22.01.1986.
23. Абрютин В.Н., Калимулин В.С., Калинина Н.А. и др. Способ переработки кислотных многокомпонентных галлийсодержащих растворов производства полупроводниковых соединений типа A^3B^5 . Авт. свидет. СССР №1044054. Опубл. 31.12.1981.
24. Pfeifer V. Extraction of gallium from mixed acid solutions by tributyl phosphate and its application to activation analysis. J. Radioanal. Chem. 1970, Vol.6, Is.1. P. 47-55.
25. Бусыгина Н.С. Экстракционное извлечение и концентрирование галлия и индия фосфорорганическими кислотами и их смесями. Автореф. дисс. ... канд. химич. наук: МГАТХТ. М., 2008. – 19 с.
26. Yuji Sasaki, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba. Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety // Separation and Purification Technology. 2017. Vol. 173. P. 37-43.
27. Liu F., Liu Z., Li Y., Liu Z., Li Q., Zeng L. Extraction of gallium and germanium from zinc refinery residues by pressure acid leaching // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. P. 313-320.
28. Liu F., Liu Z., Li Y., Wilson B. P., Lundström M. Extraction of Ga and Ge from zinc refinery residues in $H_2C_2O_4$ solutions containing H_2O_2 . International Journal of Mineral Processing. 2017. Vol. 163. P. 14–23.
29. Liu, F., Liu, Z., Li, Y., Wilson, B. P., Lundström M. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part I: Leaching and iron(III) removal. Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 564–570.
30. Liu, F., Liu, Z., Li, Y., Wilson, B. P., Liu, Z., Zeng, L., Lundström M. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part II: Solvent extraction. Hydrometallurgy. 2017. Vol. 171. P. 149–156.
31. Якишин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г., Кальченко В.И., Цивадзе А.Ю., Мясоедова Б.Ф. Селективность эндорецепторов бис[н-бутил(гидрокси) фосфорил]дибензокраун-эфиров в процессах экстракции металлов из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 6. С. 533-563.
32. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Базанова О.Б., Леонтьева С.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 10. С. 1627-1634.
33. Thi Hong Nguyen and Man Seung Lee A Review on Separation of Gallium and Indium from Leach Liquors by Solvent Extraction and Ion Exchange // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2019. Vol. 40. No 4. P. 278-291.
34. Fanghai Lu, Tangfu Xiao, Jian Lin, Zengping Ning, Qiong Long, Lihua Xiao, Fang Huang, Wankun Wang, Qingxiang Xiao, Xiaolong Lan, Haiyan Chen. Resources and extraction of gallium: A review // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 174. P. 105–115.
35. Ahmed I.M., El-Nadi Y.A., El-Hefny N.E. Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925// Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131–132. P. 24–28.

36. *Nishihama S., Hirai T., Komasaawa I.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. No 3. P. 1032-1039.
37. *Bina Gupta, Niti Mudhar, Zareena Begum, Indu Singh.* Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923 // *Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 87 (1-2). P. 18-26.
38. *Yuji Sasaki, Naoki Matsuo, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba.* Selective extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 2016. Vol. 24(2). P. 232-236.
39. *Dumortier R., Weber M.E., Vera J.H.* Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-n-octyl phosphinate // *Hydrometallurgy.* 2005. Vol. 76. P. 207–215.
40. *Sasaki Y, Oshima T, Baba Y.* Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety // *Sep Purif Technol.* 2017. Vol. 173. P. 37–43
41. *Shoichi Katsuta, Miho Okai, Yuki Yoshimoto, Yoshihiro Kudo.* Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids // *Analytical sciences.* 2012. Vol. 28. No 10. P. 1009-1012.
42. *Lasheen T.A, Kandil A.T, Manaa E.A, Nouh E.A, Hafez S.* Solvent extraction of gallium(III) from acid media by adogen-464 in Toluene // *Arab J Nucl Sci Appl.* 2015. Vol. 48(4). P. 13–21.
43. *Bhattacharya B., Mandal D.K., Mukherjee S.* Liquid-Liquid Extraction of Gallium(III) with LIX 26 // *Separation Science and Technology.* 2003. Vol. 38. No 6. P. 1417-1427.
44. *Shivankar V.S., More P.S., Gavali L.V.* 4-Methyl-N-n-Octylaniline as a New Liquid Anion Exchanger for the Liquid-Liquid Extraction of Gallium (III): Application to Electronic Waste LED // *Int. J. Chem. Phys. Sci.* 2018. Vol. 7(2). P. 52-61
45. *Kekesi T.* Gallium extraction from synthetic Bayer liquors using Kelex 100-kerosene, the effect of loading and stripping conditions on selectivity // *Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 88. Is. 1-4. P. 170-179.
46. *Joris Roosen, Steven Mullens, Koen Binnemans.* Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials for the selective recovery of gallium from Bayer liquor // *Hydrometallurgy.* 2017. Vol. 171. P. 275-284.
47. *Chinatsu Kai, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba.* Synthesis of New Extractants Containing a Carboxylic Acid Group and Their Extraction Equilibria with Indium(III), Gallium(III) and Zinc(II) // *Solvent Extraction Research and Development.* Japan 2010. Vol. 17. P. 175-185.
48. *Ma H., Lei Y., Jia Q., Liao W., Lin L.* An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923 // *Separation and Purification Technology.* 2001. Vol. 80. Is. 2. P. 351-355.
49. *Sankum Nusen, Torranin Chairuangstri, Zhaowu Zhu, Chu Yong Cheng.* Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid // *Hydrometallurgy.* 2016. Vol. 160. P. 137-146.
50. *Sumitra Nayak, Niharbala Devi.* Studies on extraction of gallium (III) from chloride solution using Cyphos IL 104 and its removal from photodiodes and red mud // *Hydrometallurgy.* 2017. Vol. 171. P. 191-197.
51. *Shujuan Fan, Qiong Jia, Naizhong Song, Riyuan Su, Wuping Liao.* Synergistic extraction study of indium from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid and trialkyl amine // *Separation and Purification Technology,* 2010. Vol. 75. Is. 1. P. 76-80.

52. Деменев Н.В., Яценко С.П., Коновалов И.В. и др. Поведение и извлечение галлия в процессе получения алюминия на Урале / Отчет Ин-та химии УФАН СССР, БАЗ. 1988. – 180 с.
53. Деменев Н.В., Петунина Н.И., Яценко С.П. // Тр. Ин-та химии УФАН СССР. 1955. С. 44-51, 52-64.
54. Bhat T.R., Sundararajan S. The extraction of gallium chloride by tributyl phosphate and the recovery of gallium from Bayer liquor // Journal of the Less Common Metals. Vol. 12. Is. 3. P. 231-238.
55. Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review // Hydrometallurgy. 2012. V. 125-126. P. 115-124.
56. Русакова А.В., Дегтев М.И. // Соврем. наукоемкие технологии. 2012. № 5. С. 49-53.
57. Полупроводниковые соединения АПВВ: Сб. ст. / Под ред. Виллардсон Р., Гёринг Х.; Пер. с англ. под ред. В.Н. Вигдоровича, А.Я. Нашельского. М.: Металлургия, 1967. – 728 с. (С. 97-106).
58. Розен А.М., Николотова З.И., Карташова Н.А. // Журн. неорган. хим. 1979. Т. 24. № 6. С. 1642-1651.
59. Пустильник Г.Л., Нестерова Т.Е. Комплексная переработка бокситов и другого алюминийсодержащего сырья за рубежом. М.: Цветметинформация, 1972. – 79 с.
60. Алькенов А. Физико-химические основы и разработка комплексной технологии извлечения галлия, ванадия и фосфора из алюминийсодержащего сырья Республики Казахстан. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Алматы, 1998. – 46 с.
61. Jacques Helgorsky, Alain Leveque. Gallium prodn from sodium aluminate solns – using liq.-liq. extn with organic phase contg a substd hydroxy-quinoline. Pat. FR2277897A1. Publ. 1979-03-30.
62. Jean-Louis Sabot, Richard Fitoussi. Process for recovering gallium by liquid-liquid extraction. Pat. FR2620695A1. Publ. 1990-01-05.
63. Jacques Helgorsky, Alain Leveque. Method for recovery of gallium very basic solutions for liquid / liquid extraction. Pat. FR2397464A2. Publ. 1980-01-18.
64. Jacques Helgorsky, Alain Leveque. Method for extraction of gallium. Pat. FR2411894A1/ Publ. 1980-05-16.
65. Jacques Helgorsky, Alain Leveque. Liquid/liquid extraction of gallium values from highly basic aqueous solutions thereof. Pat. US4169130A. Publ. 1979-09-25.
66. Жак Элгорски, Ален Левек. Способ извлечения галлия. Пат. SU1243628A3. Оpubл. 15.12.1977.
67. Preston, J.S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids // Hydrometallurgy. 1985. V. 14. No 2. P. 171-188.
68. Haesebroek G. Purity and long-term stability of 8-hydroxyquinoline-based metal extractants. In: EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy-Present and Future. Springer, Dordrecht, 1991.
69. Jacques Helgorsky, Alain Leveque. Gallium prodn from sodium aluminate solns - using liq.-liq. extn with organic phase contg a substd hydroxy-quinoline. Pat. FR2307047A2. Publ. 1976-11-05.
70. Leveque A., Helgorsky J. The recovery of gallium from Bayer process aluminate solutions by liquid-liquid extraction // ISEC 77. Proc. of the International Solvent Extraction Conference. Toronto, 1979. V. 2. P. 439-442.
71. Sato T., Sato K. The kinetics of aluminium (III) extraction from sodium hydroxide solutions by an alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100) // Hydrometallurgy. 1991. V. 26. P. 299-307.
72. Sato T., Nakamura T., Yabuta M., Oishi H. Solvent extraction of gallium(III) from sodium hydroxide solution by alkylated hydroxyquinoline // Chemistry Letters. 1982. No 4. P.591-592

73. *Pesic B., Zhou T.* Recovering Gallium with Kelex 100 // JOM. 1988. Vol. 40. P. 24–26.
74. *Borges P.P., Masson I.O.C.* Solvent extraction of gallium with Kelex 100 from Brazilian weak sodium aluminate solution // Minerals Engineering. 1994. Vol. 7(7). P. 933–941.
75. *Puvvada G.V.K.* // Hydrometallurgy. 1999. V. 52 (1). P. 9-19.
76. *Bauer D., Pescher-Cluzeau Y.* Liquid-liquid extraction of aluminium and gallium with 5-substituted 8-hydroxyquinolines // Hydrometallurgy. 1987. V. 18. Is. 2. P. 243-253.
77. *Stijn Raiguel, Wim Dehaen, Koen Binnemans.* Extraction of gallium from simulated Bayer process liquor by Kelex 100 dissolved in ionic liquids // Dalton Trans. 2020. V. 49. Is. 11. P. 3532-3544.
78. *Апанасенко В.В., Букин В.И., Жуковский П.В., Резник А.М.* // Цветные металлы. 1987. № 2. С. 55-57.
79. *Тарнопольский Ю.И., Кузнецова В.С., Борбат В.Ф.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. Вып. 5. С.754-555.
80. *Кузнецова В.С.* Экстракция германия и редких рассеянных элементов подгруппы алюминия алкилпирокатехинами из щелочных растворов. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Красноярск, 1977. – 22 с.
81. *Кузнецова В.С., Тарнопольский Ю.И., Борбат В.Ф.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1976. № 3. С. 66-73.
82. *Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В., Резник А.М.* Экстракция алюминия и галлия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 40-43.
83. *Букин В.И., Резник А.М., Хатин Г.Д., Ситдикова Ю.С., Моисеев В.В., Гуляева Н.А.* Способ извлечения галлия из щелочных растворов. Патент РФ №2240374. Оpubл. 20.11.2004.
84. *Букин В.И., Резник А.М., Семенов С.А. и др.* // Вестник МИТХТ. 2006. № 6. С. 16-25.
85. *Гусейнов Э.Р.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1307-1310.
86. *Сычев М.М., Корнеев В.И., Шморгуенко Н.С., Сафонов Н.А., Семченко И.А., Ткаченко Г.П., Финкельштейн Л.И., Иванов К.Г.* Комплексная переработка нефелинового шлама. М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
87. *Сажин В.С.* Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М.: Металлургия, 1988. – 213 с.
88. *Федоров С.Г., Селин В.С., Каретников Е.В., Ларичкин Ф.Д.* // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 26-30.
89. *Резник А.М., Покровская Л.И., Силаев Ю.И., Смирнова А.Г.* // В кн.: Химия и технология редких и рассеянных элементов: [Материалы всесоюз. совещ., 14-21 мая 1978 г.]. Ереван: Изд-во Ерев. ун-та, 1981. С. 125-130.
90. *Ершова Я.Ю., Букин В.И., Лысакова Е.И., Смирнова А.Г.* / Материалы IV междунар. интернет-симпозиума по сорбции и экстракции ISSE2011. (15 окт. – 1 ноября 2011. Владивосток) / Под ред. В.А. Авраменко. Владивосток, 2011. – 349 с. / Хатин Г.Д., Букин В.И., Ситдикова Ю.С. Экстракция галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидрокси-этиламиноом // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2003. № 6. С. 120-128.
91. *Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В., Резник А.М.* Способ отделения галлия от алюминия. Патент РФ №2586168. Оpubл. 10.06.2016.
92. *Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В., Резник А.М.* Извлечение галлия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими реагентами фенольного типа // Цветные металлы, 2015. № 5. С. 76-79.

93. *Сабирзянов Н.А.* Химико-технологические основы гидрометаллургических процессов переработки алюминийсодержащего техногенного сырья. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН. 2011. – 46 с.
94. *Меретуков М.А.* Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов. М.: Цветметинформация, 1980. – 48 с.
95. *Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П.* // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 44-48.
96. *Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П.* // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 729-733.
97. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. ИИЛ. М.: 1962. – 490 с.
98. *Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.И., Спиридонов Е.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып.11. С. 1660-1663; 1975. Т. 18. Вып. 7. С. 1171; 1975. Т. 18. Вып. 11. С. 1762-1764.
99. *Пахолков В.С., Ганяев В.П.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 5. С. 70-75.
100. *Филатова Л.Н.* // Журн. прикладн. химии. 1974. Т. 47, № 9. С. 2106-2108.
101. *Зелянская А.И., Баусова Н.В.* // Изв. восточ. филиала АН СССР. 1975. № 9. С. 51-53.
102. *Смирнов А.Л.* Технология сорбционного извлечения редких (Sc, Ga, Zr, Hf) и сопутствующих (Al, Ti, Cu, Zn, Pb) металлов из сернокислых и щелочных растворов. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Екатеринбург, 1998. – 46 с.
103. *Ласкорин Б.Н., Южин А.И.* // Цветные металлы. 1961. № 11. С. 44-47.
104. *Nelson F., Rush R., Kraus K.A.* Anion-exchange Studies. XXVII. Adsorbability of a Number of Elements in HCl-HF Solutions // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 2. P. 339-348.
105. *Kraus K.A., Raridon R.J.* Anion Exchange Studies. XXXI. Adsorption of Zn(II) and Ga(III) from HCl Solutions in the Temperature Range 25 to 150° // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82, № 13. P. 3271-3276.
106. *Казанцев Е.И., Смирнов А.Л.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1974. № 4. С. 55-59.
107. *Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., и др.* // Комплексное использование минерального сырья. 1978. № 3. С. 44-48.
108. *Riveros P.A.* // Hydrometallurgy. 1990. № 25. P. 1-18.
109. *Siming Lu, Lifeng Chen, Mohammed F. Hamza, Chunlin He, Xinpeng Wang, Yuezhou Wei, Eric Guibal.* Amidoxime functionalization of a poly(acrylonitrile)/silica composite for the sorption of Ga(III) – Application to the treatment of Bayer liquor // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 368. P. 459-473,
110. *Чиркст Д.Э., Черемисина Е.А., Черемисина О.В., Пономарева М.А.* Сорбция галлия из щелочных растворов на анионитах // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 2. С. 14-22.
111. *Миронов А.Н., Таушканов В.П., Кузин И.А.* // Ж. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 2. С. 252-258.
112. *Родионова И.М., Тузова А.М. и др.* // Ж. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 4. С. 649-653, 654-658.
113. *Тузова А.М., Макаров Л.Л. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 3. С. 488-489.
114. *Чаус И. С., Коваль Л.Б., Шека И.А.* // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 9. С. 914-917.
115. *Фишел С., Былбэ Д.* // Ж. анал. химии. 1975. Т. 30. № 7. С. 1317-1320.
116. *Водолазов Л.И., Пеганов В.А., Скороваров Д.И.* / ВНИИХТ – 50 лет: юбилейный сборник трудов / Под ред. В.В. Шаталова. М.: ЦНИИ атоминформ, 2001. – 448 с.

117. *Рубинштейн Г.М., Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н.* // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 37-43.
118. *Меретуков М.А.* Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов // Обзор. Информ. ЦНИИЭИЦМ, 1980. Вып. 2. – 949 с.
119. *Cote G., Laupretre F., Chassagnard C.* // Reactive Polymers. 1987. V. 5. P. 141-150.
120. *Жан-Мишель Ламеран.* Способ экстракции галлия из водного сильнощелочного раствора алюмината натрия. Патент РФ № 1637665. Оpubл. 1991.03.23
121. *Cortina J. L., Warshawsky A.* // Ion Exch. a. Solvent Extraction. 1997. V. 13. P. 195-293.
122. *Туранов А.Н., Карандашев В.К.* // Ж. приклад. химии. 2004. Т. 77. Вып. 4. С. 576-579.
123. *Туранов А.Н., Резник А.М., Попандопуло Н.В., Кременская И.Н.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2075-2079.
124. *Sato T., Sato K., Oishi H., Takenchi O.* // Proc. Int. Solvent Extraction Conf. M., 1988. V. 3. P. 256-261.
125. *Aher H.R., Kuchekar S.R.* Extraction chromatographic studies of gallium (III), indium (III) and thallium (III) with n-octylaniline // Indian Journal Chemical Technological, 2008. № 15. P. 403–408.
126. *Kondo K., Matsuoka A., Matsumoto M.* Mutual separation of gallium, indium and zinc using silica gel modified by a surfactant micelle containing D2EHPA // Solvent Extr. Researcher Developments. 2014. Vol. 21. P. 163–171
127. *Hassanien M.M., Mortada W.I., Kenawy I.M., El-Daly H.* Solid phase extraction and preconcentration of trace gallium, indium, and thallium using new modified amino silica // Applications Spectroscopic. 2017. Vol. 71. P. 288–299.
128. *Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshaway A.M.* Separation and preconcentration of gallium (III), indium (III), and thallium (III) using new hydrazone-modified resin. Analysis Sciences, 2007. Vol. 23. P. 1403–1408.
129. *Segala B.N., Bertuol D.A., Tanabe E.H.* Production of polyacrylonitrile nanofibres modified with Cyanex 272 for recovery of gallium from solution // Environmental Technology. 7 Aug 2020. P. 1-14.
130. *Xiong Y., Cui X., Zhang M., Wang Y., Lou Z., Shan W.* Microwave hydrothermal synthesis of gallotannin/carbon nanotube composites for the recovery of gallium ion. Applied surface science. 2020. No 145414.

7.0. Взаимодействие жидкого галлия и его легкоплавких сплавов с металлами и конструкционными материалами

Информация о свойствах жидкого галлия, его легкоплавких сплавов и взаимодействие их с металлами и конструкционными материалами привлекает большое внимание специалистов в связи с возможным использованием некоторых жидкометаллических составов в гомогенном ядерном реакторе [1-4], при переработке отработанных урановых блоков в системе легкоплавкий сплав – солевой расплав [5], МГД-генераторах [6], композиционных припоях для соединения разнородных материалов [7-10], в жидкометаллических электроконтактах [11], в реостатах и униполярных машинах [12], в вакуумных системах в качестве гидрозатворов [13], для получения водорода из воды активированием галлием алюминия [14] и во многих других [15-17]. Использованию галлия в качестве компонента жидкометаллических сред способствуют его низкая температура плавления, широкий интервал жидкого состояния, низкое давление пара при повышенных температурах, хорошая тепло- и электропроводность, низкая вязкость, высокая растворимость урана и плутония, значительное переохлаждение при кристаллизации и еще более низкие температуры затвердевания для некоторых его многокомпонентных сплавов [13], а также ряд других специфических свойств и не менее важное – малая токсичность металла [18-20]. Использование галлия в перечисленных и других целях требует надежной, проверенной информации об определяющих эти применения свойствах галлиевых легкоплавких сплавов в широком интервале температур. В изданных ранее книгах по галлию и справочниках по физическим свойствам имеется в большинстве случаев обширная информация, включающая хронологию их изменений в зависимости от чистоты исходного материала и достигнутых точностей измерений. В данном разделе приводятся в основном наиболее выверенные значения экспериментальных величин, которые даны вместе со ссылками на оригинальные работы.

7.1. Физические свойства металлического галлия и его легкоплавких сплавов

Твердый галлий – металл серебристо-белого цвета, относится к химически активным металлам. Поверхность галлия при обычной температуре покрыта тонкой пленкой окиси, защищающей металл от окисления. Окисление сухим кислородом начинается при температуре выше 260 °С, однако протекает медленно благодаря защитным свойствам оксидной пленки. При атмосферном давлении стабильной фазой галлия является орторомбическая (псевдо-тетрагональная) кристаллическая структура с пространственной группой *Cmce*. Значения параметров при стандартных условиях,

Å: $a = 4,5197$; $b = 4,5260$; $c = 7,6633$. Восемь атомов элементарной ячейки расположены в узлах. Структура может быть представлена в виде линий «двухатомных молекул», лежащих под углом 16° к оси C . Каждый атом имеет одного ближайшего соседа на расстоянии $0,2429$ нм и шесть других на расстояниях от $2,709$ до $2,791$ Å. Структура галлия характеризуется образованием пар атомов (молекул) Ga_2 и еще два соседа в той же плоскости и по два соседа из выше- и нижележащих плоскостей с относительно слабой связью. С другой стороны, структура галлия имеет формальное сходство с графитом: атомы, лежащие в одной кристаллографической плоскости, образуют искаженную систему сопряженных шестичленных циклов, напоминающую сетку графитового слоя. Однако данная структура не является слоистой, в которой, как в графите, межатомные расстояния в слоях и между слоями существенно различаются. В структуре галлия в графитоподобном «слое» будет три соседа на расстояниях $2,44$ Å и $2,74$ Å, а расстояние между «слоями» равно $2,71$ Å. Такое строение ячейки обуславливает увеличение плотности и уменьшение электросопротивления при плавлении, большое переохлаждение перед кристаллизацией и аномально низкую температуру плавления. Плавление монокристалла происходит в некотором интервале температур. Установлены четыре стадии в плавлении: разница между температурами первой и второй стадий составляет $0,0204$ градуса; второй и третьей – $0,0054$ градуса; третьей и четвертой – зависит от скорости плавления, например, при плавлении слитка в 10 г в течение 2 часов этот интервал составил $0,081$ градус. После плавления на 4-й стадии при охлаждении уже не образуется монокристалл. Для поликристаллического образца весь интервал плавления не превышает $0,005$ градуса. Энтальпия плавления галлия – $1335 \pm 1,0$ кал/г-атом или $19,15 \pm 0,01$ кал/г, энтропия плавления – $4,407$ кал/г-атом·К. Кроме α -Ga (обозначаемого также и как Ga1) известно еще восемь других аллотропных модификаций галлия (табл. 7.1).

Таблица 7.1
Некоторые характеристики полиморфных форм галлия [13]

Фаза	Температура плавления, °C	Теплота плавления, кал/г	Плотность, г/см ³		Коэффициент dT/dP, град/кбар
			твердого	жидкого	
α -Ga (Ga1)	29,76	19,15	5,9037	6,0947	-2,45
Ga11	-29,8	–	6,8	–	2,87
Ga111	-42	–	–	–	3,15
β -Ga	-16,3	9,09	6,23	6,136	1,55
γ -Ga	-35,6	8,35	6,20	6,153	0,92
δ -Ga	-19,4	8,85	6,22	–	1,28
ϵ -Ga	-28,6	–	–	–	1,55
ζ -Ga	-25,3	–	–	–	–
Аморфный Ga	при -253 °C переходит в β -Ga				

Теплофизические свойства галлия в зависимости от температуры для плотности (d), теплоемкости (C_p), температуропроводности (α), теплопроводности (λ), электросопротивления (ρ) для монокристаллов вдоль осей

(а, б, с) приведены в табл. 7.2 [21]. Анизотропия теплопроводности галлия и абсолютные значения λ обусловлены электронной составляющей, особенно для направлений б и а. Приведенные значения имеют погрешность 4-10 % для твердого и ~15 % для жидкого галлия.

Твердость поликристаллического образца галлия по Бринеллю равна 2,5 кг/мм², по шкале Мооса – 1,5. Галлий тверже гипса и близок по твердости к золоту. Литая галлиевая проволока имеет прочность на растяжение в пределах от 200 до 380 кг/см² в зависимости от ее структуры: поли- или монокристаллической. Зависимости упругих постоянных галлия в интервале температур до 293 К определены [22]. При ударе слиток галлия разбивается на куски подобно другим полуметаллам (висмут, сурьма). Под давлением галлий легко поддается обработке, и может быть получена фольга толщиной менее 20 мкм [13].

Таблица 7.2
Теплофизические свойства галлия [21]

Т, К	d, г/см ³	C _p ^r , Дж/кг·К	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /сек.			λ , Вт/(м·К)			$\rho \cdot 10^8$, Ом·м		
			α_a	α_b	α_c	λ_a	λ_b	λ_c	ρ_a	ρ_b	ρ_c
50	-	-	72	161	30,5	63,4	142	26,9	-	-	-
100	5,96	265,9	29,1	59,4	11,5	47,4	95,1	18,1	5,5	1,6	18,2
200	5,935	341,6	20,9	44,9	7,95	42,4	89,6	16,3	11,0	5,25	36,4
300	5,9032	384,4	18,6	40,5	7,24	40,6	88,3	15,9	17,0	8,3	55,6
302,92 _т	5,9037	411,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
302,92 _ж	6,0947	409,9	-	11,6	-	28,9	-	-	19,53	-	-
400	6,027	393,9	-	15,6	-	39,7	-	-	24,64	-	-
500	5,933	386,2	-	20,2*	-	46,3*	-	-	29,76	-	-
600	5,840	381,9	-	234,7*	-	54,7*	-	-	31,61	-	-
700	5,747	379,5	-	-	-	-	-	-	33,45	-	-
800	-	377,9	-	-	-	-	-	-	35,06	-	-
1000	-	376,4	-	-	-	-	-	-	38,24	-	-

* – Данные требуют уточнения.

Галлий растворяется в кислотах и щелочах, но скорость растворения сильно зависит от чистоты взятого металла. Чем чище образец, тем медленнее скорость растворения. В серной и соляной кислотах растворение происходит с выделением водорода, в азотной кислоте при нагревании кислота разлагает металл с выделением оксидов азота. Смесь соляной и азотной кислот (3:1) является хорошим растворителем галлия. Плавиновая кислота растворяет металл. Горячие щелочные растворы растворяют галлий медленно.

Жидкий галлий имеет широкий температурный интервал состояния. В парах он моноатомный, значения давления пара галлия в зависимости от температуры, полученные экстраполяцией данных при более низких температурах [23]:

Температура, °C:	925	1000	1200	1600	1900	2100
Давление, Па:	0,14	0,66	17,1	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$

Плотность твердого галлия на 3,1 % ниже плотности жидкого галлия при температуре плавления (соответственно, 5,9037 и 6,0948 г/см³), т.е. твердый галлий плавает в жидком галлии наподобие льда в воде. Сложная структура твердого галлия благоприятствует значительному переохлаждению жидкого галлия до начала кристаллизации. Температура максимального переохлаждения расплава зависит от присутствия продуктов окисления или других нерастворимых частиц в расплаве, приводящих к гетерозарождению, а также от температуры предварительного перегрева, величины капель металла и некоторых других причин. Без специальных мер предосторожности небольшой объем чистого жидкого галлия (марки Гл00 или Гл000) переохлаждается обычно на 10-25 °C. Переохлаждение мелких капелек галлия исследовалось в ряде работ [24-26]. Максимальное переохлаждение для галлия было достигнуто равным 152 °C [27]. Достигнутое переохлаждение для жидкого галлия не связано с существованием других аллотропных форм галлия и значительно превышает соответствующие максимальные значения других элементов: для свинца (80 °C), висмута (90 °C) и олова (132 °C), полученных на микрокаплях тех же размеров [13, 28]. Переход жидкого галлия в область температур ниже его плавления исследовался посредством наблюдений за изменением его различных физических свойств. Линейное поведение согласуется с денсиметрическими и вискозиметрическими измерениями, что соответствует отсутствию каких-либо предкристаллизационных аномалий при переходе через температуру плавления. Кривая электросопротивления переохлажденного жидкого галлия показывает линейное снижение с температурой, а температурный коэффициент электросопротивления остается тем же самым [29, 30]. Отсутствие аномалий в значениях электросопротивления на стыке стабильного и метастабильного равновесия показывает, что взаимодействие электронов проводимости с тепловыми колебаниями решетки при переохлаждении чистого галлия является тем же самым, что и для нормальной жидкости выше температуры плавления. По данным рентгенографических исследований, структура переохлажденного чистого галлия также не отличается от нормального жидкого галлия [31, 32]. Линейность изменения отмеченных, а также и ряда других свойств галлия при переохлаждении подтверждает отсутствие обрывистого процесса нуклеообразования. Косвенно это также свидетельствует о сложности структуры жидкого галлия.

Плотность галлия измерялась многими авторами различными методами [13] и приведена в табл. 7.2. Методом лежащей капли с погрешностью 0,5 % измерена до температуры 1720 К [33], а в вольфрамовом пикнометре при давлении до 2500 бар в интервале температур 50-600 °C плотность измерена в работе [34]. При давлении 1 бар с повышением температуры от

50 до 600 °С, по данным этой работы, плотность галлия снижается с 6,0791 до 5,7228 г/см³, а при давлении 2500 бар плотность выше и снижается с 6,0769 (при 100 °С) до 5,7564 г/см³. Точность определения плотности составляла ±0,03 %. Для других значений плотности (d , г/см³) предложено уравнение ($T = °C$, $P = \text{бар}$):

$$d = 6,11564 - 7,37437 \cdot 10^{-4}T + 1,37767 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,347 \cdot 10^{-5}P.$$

Скорость ультразвука измерена в области температур до 1000 °С, получено значение 2950 м/сек. со значением температурного коэффициента 0,28 м/сек.·град [35]. Вычисленная сжимаемость изменяется от $1,9 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, что согласуется с экспериментальными значениями [36]. Модель жестких сфер для расчета скорости звука в галлии при температуре плавления [37] дает значение 2850, что согласуется с экспериментальной величиной – 2873 м/сек. [38]. Применение других моделей дает худшие результаты [39, 40].

Вязкость жидкого галлия измерялась различными (капиллярным, затуханием крутильных колебаний тигля с расплавом, вибрационным) методами [13]. В узком интервале температур (от 0 до 100 °С) опытные данные вязкости (η , сП) описываются уравнением:

$$\eta = 0,658 \exp(559,4/T) [41].$$

Гистерезисные явления в виде излома зависимости логарифма вязкости от обратной температуры наблюдаются в области до 250 °С (капиллярный метод) [29,42]. Эффекты «после плавления» и «перед кристаллизацией» наблюдаются в тех случаях, когда металл не перегревался сильно. При больших перегревах галлий склонен к переохлаждению [43]. Универсальное выражение для приведенной вязкости, полученное Чапменом [44] на основе строгих теорий, для значения галлия не укладывается на единственную кривую, что объясняется существованием в жидком галлии двух структур. Эти результаты, так же как гистерезис вязкости и данные работ [29, 45, 46], подтверждают существование ковалентных связей в жидком галлии до температур 300-350 °С. Из данных вязкости по модели кубических ячеек Хогтона нами [47] было определено значение коэффициента самодиффузии вблизи температуры плавления, которое оказалось равным $1,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Экспериментальные исследования самодиффузии галлия с использованием изотопа ⁷²Ga проведены до температуры 673 К [48]:

T, K:	304	312	373	400	452,5	514	557,8	673,1
D·10 ⁵ , см ² /сек.:	1,66	1,77	2,69	2,99	4,16	5,39	6,53	8,78

Вычисленные значения коэффициентов самодиффузии для ряда металлов, включая галлий, в широком диапазоне температур хорошо согласуются с экспериментом [49]. Направленное перемещение компонентов (изотопов) расплава под действием градиента температуры или электрического тока может быть использовано для их разделения. Феноменологическое описание этих явлений приведено в монографии [50]. Экспериментально термодиффузия галлия исследована в пирексовом капилляре ($\varnothing = 0,6$ и $L = 50$ мм) при разнице температур на концах от 100 до 500 °С. Обогащение легким

изотопом ^{69}Ga в количестве 1-3 % происходило на горячем конце капилляра [51]. Это соответствует коэффициенту термической диффузии, равному $(3,80 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$. При электропереносе обогащение легким изотопом происходит на аноде. Подвижность ^{69}Ga и ^{71}Ga в области температур от 18 до 312 °C изменяется от $5 \cdot 10^{-11}$ до $2,5 \cdot 10^{-10}$ см²/А·сек. [52]. Теоретические расчеты величины разделения изотопов при электропереносе [53-55] не согласуются с экспериментом [50].

Рентгенографические исследования жидкого галлия проводились многократно [13, 56], а изменение температуры в интервале 0-50 °C не оказывает значительного влияния на структуру [57]. Влияние малоуглового рассеяния на функцию $\phi(R)$ видно из данных, представленных на рис. 7.1а, где показаны три вида интерполяций опытной кривой $a(s)$ в интервале значений s от нуля до 12 нм⁻¹ [56]. В первом варианте (2) все величины $a(s)$ постоянны и равны $a(0)$. Во втором использована линейная (3), а в третьем – квадратичная (4) форма интерпретации. Экспериментальная кривая – (1). По гиперцепному уравнению рассчитан парный потенциал с учетом различного хода структурного фактора при $s \rightarrow 0$ (рис. 7.1б). Самое большое отклонение вычисленных значений $\phi(R)$ от точной кривой (1) наблюдается при использовании квадратичной интерполяции [56].

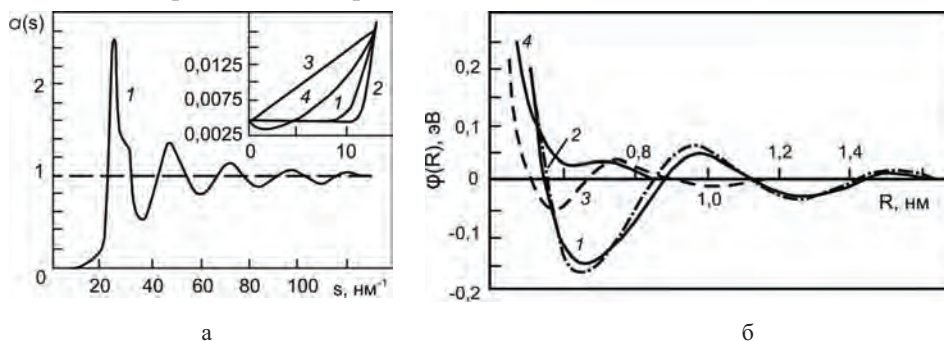


Рис. 7.1. Структурный фактор жидкого галлия (а) и потенциалы парного взаимодействия (б), рассчитанные с учетом различных интерполяций структурного фактора в области $0 < s < 12$ нм⁻¹; 1 – эксперимент; 2-4 – различные способы интерполяции кривой $a(s)$ в области $0 < s < 12$ нм⁻¹

Исследования с помощью анализа Фурье картины электронной дифракции жидкого галлия показали, что структура жидкости плотная и напоминает статистическую сферическую модель с явным, но незначительным проявлением слабо упорядоченных областей, обладающих свойствами двумерной решетки и цепной структуры [58, 59]. Кривые интенсивности рассеяния нейтронов при 50 °C приводят к значениям координационного числа, равным 9-9,5 и с повышением температуры до 150 °C к уменьшению его до 8,4-9,1 [60]. Сопоставление этих данных с рентгенографическими исследованиями показывает их соответствие [13].

Для описания поведения электронов в жидком металле предлагались различные подходы [13, 61]. Более совершенна модель Займана и др.

[62-64], в которой используется функция радиального распределения и вводится псевдопотенциал. По модели электроны считаются слабосвязанными и к ним применяют методы теории возмущений. Плотностные флуктуации жидкости также рассеивают электроны благодаря экранированию другими электронами кулоновского поля ионов. Успех теории основан на положениях, что все структурные эффекты вытекают из экспериментально полученной интерференционной функции, и теория основана на Борновском приближении, при котором вычисления проводятся в согласии с псевдосвободноэлектронной волновой функцией [65].

Большинство экспериментальных значений электросопротивления жидкого галлия при температуре плавления находится в интервале $(25,8-25,9) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, а температурный коэффициент сопротивления при этой температуре близок к значению $80 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹ [13]. Скачок электросопротивления для галлия при плавлении – отрицательный, т.е. электросопротивление поликристаллического образца выше сопротивления жидкого. Отношение $\rho_{293}^{тв} / \rho_{293}^{ж}$ равно 1,70 [66]. Термоэдс галлия вблизи точки плавления в твердой фазе составляет $-1 \cdot 10^{-6}$ В/К и при плавлении наблюдается точка инверсии, $S = +0,5 \cdot 10^6$ В/К. Коэффициент Холла в твердом галлии составляет $R = 0,36 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл и уменьшается на 5 % при плавлении [21, 67].

Твердый галлий обладает диамагнитными свойствами $(-0,257 \cdot 10^{-6})$, а после плавления становится слабо парамагнитен $(+0,036 \pm 0,006) \cdot 10^{-6}$ СГС. Малое изменение магнитных свойств галлия при плавлении свидетельствует о частичном сохранении в жидком состоянии наследственной структуры твердого галлия [68-70].

Легкоплавкие сплавы галлия. Металлические сплавы с температурой плавления не выше 120 °С, содержащие в качестве основных компонентов такие металлы, как ртуть, цезий, галлий, рубидий, калий, натрий, индий, таллий, литий, олово, висмут, кадмий, свинец, цинк, серебро, относятся к легкоплавким [9, 10, 71]. Указанная верхняя граница температуры плавления этих сплавов не является общепринятой. Некоторые авторы такой температурой отсчета считают плавление свинца (327 °С) [72]. Вероятно, более целесообразно ограничить эту температуру плавлением эвтектического сплава индий – олово (120 °С) по причинам малой их изученности и большей легкости применения для ряда целей (диффузионно-твердеющие припои или композиционные составы, гидрозатворы и жидкометаллические электроконтакты и др.). Поскольку галлий как жидкий металл является нетоксичным, то авторы посчитали нужным рассмотреть только сплавы, не содержащие сильно токсичные компоненты, такие как ртуть, таллий, свинец, и, ввиду высокой химической активности щелочные металлы, за исключением получения относительно устойчивых на воздухе ИМС, служащих источниками чистых щелочных металлов [73-75]. Легкоплавкие сплавы по своей классификации часто подразделяют по основному компоненту (особенно это относится к припоям). Называют их, соответственно, галлиевые, индиевые, галлий-индиевые, оловянные, висмутовые и др. припои. Многие галлиевые и висмутовые сплавы унаследовали от основного компонента не-

обычное изменение объема при затвердевании и термическом сжатии. Это позволяет создавать сплавы с контролируемой усадкой или подобрать состав сплава, при котором объем не будет изменяться при затвердевании, что обеспечивает точные размеры литья [9, 71].

Галлиевые припои характеризуются низкими температурами плавления, хорошей способностью к смачиванию большинства металлов и высокой подвижностью при проникновении по границам их зерен. Например, при пайке алюминия и его сплавов припоем с повышенным содержанием галлия происходит очень глубокое проникновение его по границам зерен, из-за чего паяное соединение охрупчивается и подвергается повышенному окислению во влажном воздухе. Галлиевые припои могут содержать олово, индий, цинк, серебро, и температура их полного расплавления лежит в интервале 9-27 °С (таблица 7.3).

Таблица 7.3

Составы и температуры плавления некоторых легкоплавких сплавов

Т _{пл.} , °С	Состав, масс.%	Источ-ник	Т _{пл.} , °С	Состав, масс.%	Источ-ник
-73,1	75,4Cs-21,6K-3,0Na	[76]	16	79,5Ga-20,5In	[13]
-63,8	67,2Cs-26,7K-6,1Na	[76]	17	82,0Ga-12,0Sn-6,0Zn	[13]
-48	77,0Cs-23,0K	[76]	20	92,0Ga-8,0Sn	[13]
-25	95,0Cs-5,0Na	[76]	25	95,0Ga-5,0Zn	[13]
-10	77,0K-23,0Na	[76]	26	98,2Ga-1,8Zn-0,01Cu	[78]
9	61,0Cs-39,0Rb	[76]	27	98,4Ga-1,5Zn-0,1Ag	[79]
9,5	64,0Ga-21,5In-13,0Sn-1,5Ag	[29]	47,5	46,0Bi-24,0In-15,5Pb-13,5Sn-1,0Ga	[80]
10,5	66,0Ga-21,5In-12,5Sn	[29]	57,8	49,4Bi-21,0In-18,0Pb-11,6Sn	[81]
13	68,0Ga-28,0In-4,0Zn	[77]	60	50,0Bi-25,0Pb-12,5Sn-12,5Cd (Вуда)	[82]
14,5	74,0Ga-24,0In-2,0Ag	[29]	72	66,3In-33,7Bi	[77]

В небольших количествах галлий вводят как компонент в средне- и высокотемпературные припои. Ga или его сплавы используют для облуживания тугоплавких металлов, сплавов и труднооблуживаемых соединений. Изделия из тугоплавких металлов лудят жидким галлием в вакууме. Температура облуживания изделий из вольфрама – 800 °С, молибдена и рения – 700 °С, для остальных – ванадия, титана, ниобия, тантала, хрома – это ~600 °С. Время выдержки от 2 до 10 мин. При этом галлий покрывает изделие тонким ровным слоем [83]. Труднопаяемые керамические и металлокерамические материалы для повышения прочности паяных соединений также рекомендовано подвергать галлированию [84]. Такие изделия легко паяются, и малые количества галлия переходят при пайке в твердые растворы припоя, мало изменяя их физико-химические свойства. Легирование меди галлием повышает ее жаростойкость [85]. Введение галлия в оловянно-цинковые припои в количестве 0,5-1,5 % позволяет проводить ими бесфлюсовую пайку алюминиевых изделий при температуре 300-370 °С. Паяные соединения имеют значения прочности на разрыв до 10 кг/мм², что в 1,5-2 раза выше,

чем для не легированных галлием припоев. Такие соединения выдерживают многократные термоциклические, вибрационные и ударные нагрузки, а также обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью. Диффузионно-твердеющие припои, содержащие жидкий галлий или его легкоплавкие сплавы с индием, оловом, серебром и другими добавками в смеси с порошком меди, алюминия, никеля и др., нашли применение для соединения разнородных материалов в технике [86, 87] и в качестве пломбирочного материала «Металлодент» в стоматологии [15, 88-90]. Эти композиционные припои, называемые также галлиевыми твердеющими пастами, в отличие от обычных припоев, затвердевают при температуре тела («Металлодент») или при несколько повышенной температуре (100-150 °С), и паяный шов в изделии может служить до температур 500-800 °С [9, 10].

7.2. Взаимодействие твердых металлов с жидким галлием и его сплавами

Как и все жидкие металлы, галлий и его легкоплавкие сплавы являются превосходными охлаждающими средами, обладающими низкими давлениями пара, высокими коэффициентами теплопроводности [21], значительной растворимостью урана (0,31 масс.% при 500 °С [1]) и плутония (0,84 % при 496 °С [91]). Эти свойства могут быть использованы в энергетических ядерных установках, радиационных галлий-индиевых контурах [4, 92], для синтеза ИМС в жидкометаллической среде [93, 94] и т.д. Применение жидких сплавов связано с неизбежным взаимодействием твердого и жидкого металлов, а в случае теплопередающих контуров и с массопереносом материала контейнера из горячей зоны в более холодную с возможностью образования пробки (рис. 7.2.) [1-4, 95, 96].

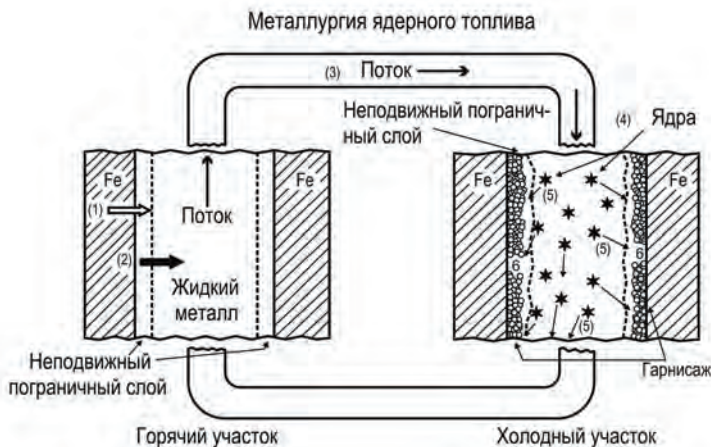


Рис. 7.2. Схематическое изображение процесса переноса железа жидким металлом [2]. На горячем участке контура: 1 – растворение; 2 – диффузия; 3 – перенос на холодный участок. На холодном участке: 4 – зарождение центров ИМС; 5 – перенос кристаллов к поверхности; 6 – рост кристаллов и образование пробки

В одних случаях необходимо создание гомогенного сплава с целью электрохимического разделения или очистки в солевом электролите компонентов [5]; в других – подбор металлических конструкционных материалов, устойчивых при температуре процесса в избранной жидкометаллической среде [13, 97]. В наиболее простом случае взаимодействие твердого металла с жидким заключается в растворении первого во втором до установления равновесия. В известной мере растворимость определяет стойкость конструкционного материала в жидкометаллической среде и массоперенос компонентов материала контейнера. Растворимость устойчивого металла должна быть очень небольшой. Однако при построении диаграмм состояния систем в большинстве случаев исследователи не интересовались разбавленными растворами и надежных данных по этой части ликвидуса в бинарных и многокомпонентных системах крайне мало. Для получения значений растворимости металлов в галлии и его сплавах в наших работах использовали метод насыщения, заключающийся в достижении равновесной растворимости, удалении не растворившейся фазы изотермическим фильтрованием (рис. 7.3) и последующим химическим анализом фильтрата. Металлический галлий (99,999 %) на показанной схеме в количестве 6-10 г помещали в тигель (1). После выдержки при достаточно высокой температуре проводили многочасовую (4-10 часов) выдержку при температуре опыта. Точность поддержания температуры в изотермическом пространстве (5) составляла ± 2 °С. После этого расплав выливали на фильтр (2) и в пробирку впускали очищенный инертный газ. В результате расплав продавливался через поры фильтра и попадал в тигли (4). Температура расплава в течение этого процесса не изменялась. После охлаждения установки до комнатной температуры тигли вынимали и содержимое анализировали. Воспроизводимость данных проверяли дублирующими опытами, при этом расхождение в значениях не превышало ошибки химического анализа. На приготовленных дополнительно сплавах также выполняли измерения декремента затухания колебания тигля с расплавом, который с появлением твердой фазы при понижении температуры резко меняется. В системах галлия с медью, серебром, кадмием, сурьмой, теллуrom, висмутом и свинцом этим методом были построены кривые ликвидуса [13]. Проводили термомагнитный анализ сплавов, при котором на кривых зависимости удельной магнитной восприимчивости от температуры наблюдаются скачки, соответствующие появлению сиботаксических группировок и возникновению из них кристаллов образующихся интерметаллических соединений [70, 98], также измеряли электросопротивления жидких образцов [99, 100], ЭДС концентрационных гальванических элементов [101] и некоторые другие исследования [102, 103].

Однако даже в изотермической системе происходит непрерывный локализованный перенос массы, обусловленный различными скоростями обмена атомов твердого вещества для различных кристаллических граней, границ зерен и кристаллических дефектов, находящихся в контакте с жидкостью. Такой перенос массы приводит к заметному межзеренному разрушению и локальному росту кристаллов [95-97]. В сложных случаях взаимодействие сопровождается образованием более или менее глубокой зоны, состоящей из слоя твердого раствора одного или нескольких интерметаллических сое-

динений и даже одновременного их наличия в некотором сочетании, характеризующихся к тому же различными коэффициентами диффузии, толщинами слоев и т.п.

Большое влияние на сопротивление корродирующему действию жидких металлов часто оказывают примеси [95, 104, 105]. Механизм торможения коррозии (пассивации процесса), иногда снижающий скорость растворения в сотни раз, точно не установлен [105-107]. В связи со сложностью всего комплекса вопросов, предъявляемых к коррозионным испытаниям в первом приближении, оценка материалов проводится по воздействию на них жидкого металла при статических условиях испытания. Такие испытания вполне удовлетворительны при отборе материалов для последующего исследования при конкретных условиях [1,2]. Большое значение для стойкости материала имеют изменения поверхностного натяжения жидкости за счет легирования поверхностно-активными элементами [108, 109]. В частности, для ртути исследования в области ее легирования поверхностно-активными веществами оказались более плодотворными, чем изыскание марок стали, способных сопротивляться действию ртути [110]. Обработка поверхности твердого металла, например пассивирование, также способна привести к существенному изменению свойств материала контейнера к жидкой среде. Очень важным и интересным является открытие П.А. Ребиндером явления адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел под влиянием окружающей среды [111, 112]. Например, кристаллы цинка пластичны и рвутся при напряжении 5-6 кг/мм², но в присутствии жидкого галлия монокристаллы становятся крайне хрупкими и разрушаются при напряжении 100 г/мм², образуя зеркальный скол по плоскости спайности. Монокристаллы олова в жидком галлии претерпевают своеобразную «перекристаллизацию» и приобретают со временем структуру мелкозернистых поликристаллов, совершенно утрачивая при этом прочность и пластичность. Добавка галлия резко увеличивает способность ртути вызывать хрупкость высокопрочных алюминиевых сплавов [113].

Наряду с примерами резкого ухудшения механических свойств в присутствии жидкой среды известны и объяснимы противоположные явления – эффект Иоффе, – при которых прочность и пластичность резко возрастают. Последнее наблюдается, если жидкий металл способен значительно растворять взятый твердый металл и дислокационные скопления. В результате зародыши трещин на межфазной границе поглощаются в процессе растворения еще до распространения трещины. К сожалению, многие вопросы стойкости материалов еще далеки от возможного надежного прогнозирования. Конечно, имеются определенные пути и в ряде случаев полуколичественные критерии прогноза рассматриваемых свойств, однако в этой области еще широко практикуется метод проб и ошибок. В частности, поиск ингибиторов – веществ, образующих на поверхности металлов защитные пленки, – ведется интуитивно. Механизм ингибирования еще достаточно не изучен [97, 110]. К галлию и его сплавам все вышеизложенное о ненадежности прогнозирования относится в большей степени, чем к другим легкоплавким сплавам, что объясняется меньшей изученностью, определенной дороговизной и дефицитностью.

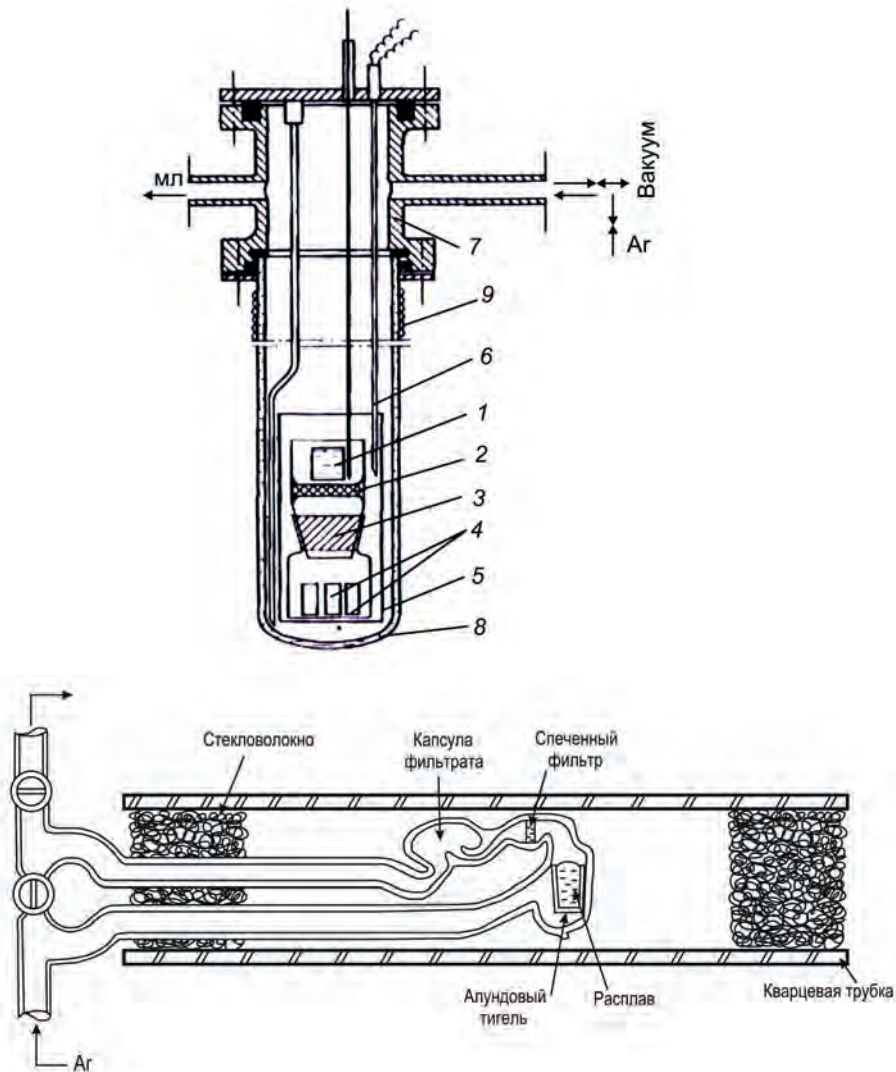


Рис. 7.3. Схема основного узла установки для исследования растворимости.

1 – тигель с расплавом; 2 – фильтр; 3 – шлиф; 4 – тигельки для проб; 5 – изотермическое пространство; 6 – термопара; 7 – металлическая головка (фланец) с кранами для соединения с системами вакуума и аргона; 8 – кварцевая пробирка; 9 – змеевик для охлаждения

Авторы считали целесообразным в данном разделе обобщить имеющиеся в литературе и полученные в лаборатории экспериментальные данные по растворимости и стойкости разных материалов, а также поведению галлиевых сплавов для их практического применения в некоторых областях техники.

Зависимость растворимости от температуры. Термодинамическое выражение для равновесия между твердой и жидкой фазами выводится из равенства химических потенциалов или равенства активностей растворенного и твердого компонентов относительно выбранного стандартного состояния. Парциальная молярная свободная энергия жидкого компонента, когда в равновесии с жидкой фазой находится чистый твердый компонент В и единственным фазовым переходом между Т и $T_{пл}$ является плавление, а теплоемкость твердого и переохлажденного жидкого компонента практически равны, выражается уравнением:

$$\Delta G_B = RT \ln a_{ж,В} = (\Delta S_{пл} + \Delta S_B)T - (\Delta H_{пл} + \Delta H_B).$$

Энтропийный член (ΔS_B) состоит из вкладов идеальной ($\Delta S'_B = -R \ln X_B$) и избыточной энтропии, т.е. $\Delta S_B = \Delta S'_B + \Delta S''_B$. Избыточная энтропия дифференцируется на конфигурационную и неконфигурационную или тепловую (складывается из колебательной, электронной и парамагнитной частей). Конфигурационная энтропия составляет небольшую часть общего энтропийного вклада, в то время как неконфигурационные факторы могут быть причиной больших отклонений от модельных представлений об энергии связи [114]. В приведенном выше уравнении под знаком натурального логарифма стоит не концентрация растворенного твердого металла В, а его активность, связанная с концентрацией через коэффициент активности ($a = \gamma N$). Если известно значение активности металла в металлическом растворе, то это уравнение описывает растворимость В в жидком металле независимо от его состояния в жидкой фазе (образование интерметаллических соединений или твердых растворов). Для $\gamma > 1$ наблюдается положительное отклонение от закона идеальных растворов и растворимость меньше идеальной, а для $\gamma < 1$ растворимость больше идеальной. Если $\gamma = 1$, то растворимость отвечает закону идеальных растворов.

При известных допущениях вместо активности можно пользоваться концентрацией N растворенного вещества (ат.%) и из этого уравнения получим:

$$\lg N = \{2 + (\Delta S_{пл} + \Delta S_B)/2,3R\} - \{(\Delta H_{пл} + \Delta H_B)/2,3RT\} = A - B/T.$$

Следовательно, по температурной зависимости растворимости, если известны энтальпия и энтропия плавления, не зависящие от температуры, и атомы растворенного металла распределены хаотично в растворителе, можно определить предельную энтальпию и избыточную неконфигурационную («кинетическую») энтропию [115]. Для этого строят график зависимости $\ln N_B$ от $1/T$. Наклон прямой определяет ΔH_B , а отрезок на ординате — $\Delta S_B^{изб.}$. Если энтальпия и энтропия плавления зависят от температуры, то вносятся соответствующие поправки в их изменение из данных по удельной теплоемкости переохлажденного жидкого растворенного вещества. В случае использования наклона кривой растворимости при более высоких концентрациях растворенного вещества могут быть получены ошибочные результаты. Клеппа и Вейл для расчета брали данные по растворимости меди в жидком свинце при концентрации ниже 2 ат.%. При концентрации менее 3 ат.% рекомендуется строить зависимость $\ln[N_B/(2N_B - 1)]$ от $1/T$ [116].

Для металлов, не имеющих соединений с растворителем в галлиевых и индиевых системах, по нашим данным растворимости, были определены термодинамические параметры [77, 117]. Экспериментальные данные выражали приведенным выше уравнением и из коэффициентов А и В находили значения:

$$\Delta H_B = 2,3RB - \Delta H_{пл}; \Delta S_B^{изб.} = 2,3RA - \Delta S_{пл}$$

Совпадение значений параметров, рассчитанных нами и определенных другими авторами из калориметрических измерений, в большинстве случаев удовлетворительное.

Энтропия системы при смешении компонентов повышается, и раствор отвечает большей степени беспорядка, чем раздельное двухфазное состояние компонентов. С повышением температуры доля энтропийного слагаемого увеличивается, и взаимная растворимость металлов возрастает. Наибольшая тенденция к образованию растворов наблюдается при $\Delta S > 0$ и $\Delta H < 0$, когда происходит экзотермический процесс смешения (Ag-Ga [118], Ga-Zr [119]). В случае отсутствия теплового эффекта ($\Delta H = 0$) для идеальных растворов процесс растворения обуславливается только повышением энтропии системы. Для таких систем $\Delta G = -T\Delta S$, т.е. кривые концентрационной зависимости свободной энергии и $T\Delta S$ являются зеркальным отображением. В системах с положительным значением энтальпии $\Delta H > 0$ появляется тенденция к расслаиванию (Ga-Bi [120], Ga-Sn [121], Ga-Al [122]). Эта тенденция для одних систем, например Ga-Sn, Ga-In, Ga-Al, приводит только к субмикроскопическому строению жидкого сплава, при котором атомы каждого компонента преимущественно окружены одноименными атомами. Однако из-за низких значений ΔH в этих системах еще не происходит макроскопического расслоения расплава. Для таких систем экспериментальные данные подтверждают их переход в монотектические при повышенных давлениях. Большие значения ΔH характерны для систем с расслаиванием (Ga-Hg [123], Ga-Bi [120], Ga-Tl [124], Ga-Pb [125]). При введении очень малых количеств компонента В в чистый компонент А даже для систем с отрицательным значением ΔS всегда существует область сильно разбавленных растворов I, в которой $\Delta S > 0$ (рис. 7.4.). В этой области малые количества В растворяются за счет большого выигрыша в конфигурационной энтропии системы. С повышением концентрации В снижается число возможных перестановок В в А, что приводит к уменьшению прироста конфигурационной энтропии, вклад ее не будет определяющим, а величина может даже уменьшаться с ростом концентрации раствора. Функции $T\Delta S$ и ΔG в зависимости от состава в области сильно разбавленных растворов для любых систем, в том числе и для систем с полной несмешиваемостью, являются антибатными и зеркально отображающими друг друга.

Системы с полной несмешиваемостью компонентов всегда имеют пусть даже трудно определяемую химическим анализом, но реально существующую область взаимной растворимости компонентов, а концентрационная зависимость свободной энергии обладает очень небольшим, но конечным участком (g) с отрицательным значением ΔG или, другими словами, с положительной кривизной функции $\Delta G = \varphi(X)$ (см. рис. 7.4).

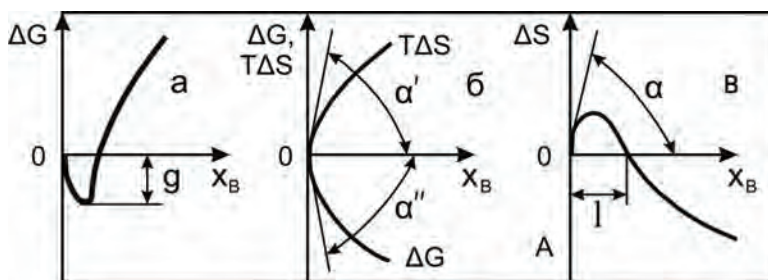


Рис. 7.4. Качественные изменения концентрационной зависимости молярных величин в области разбавленных растворов: а) ΔG в случае полной несмешиваемости; б) антипатность кривых $T\Delta S = f(x_B)$ и $\Delta G = \varphi(x_B)$; в) ΔS для систем с отрицательной энтропией смешения

Во многих системах в равновесии с жидкой фазой существуют соединения, разлагающиеся по перитектическим реакциям [13, 126]. Поэтому в системах с соединениями необходимо учитывать свободную энергию их образования, а величина ΔH_B будет характеризовать энтальпию смешения соединения, а не исходного чистого металла. Для этих вычислений при наличии термодинамических значений для ИМС можно воспользоваться методом, предложенным К. Вагнером [127]. Отсутствие во многих случаях термодинамических характеристик, значительный разброс значений растворимости при решении обратной задачи – определении величин растворимости с использованием энтальпий плавления ИМС [128], а также применение дифференциальной формы расчетного уравнения [129] не улучшают сходимости результатов [13]. В связи с этим представленные термодинамические параметры из данных по растворимости (рис. 7.5, таблица 7.4) для систем с ИМС могут быть рекомендованы только как приближенные [71].

Металлы четвертого периода. На экспериментальных кривых зависимости растворимости металлов в жидком галлии от обратной температуры для разбавленных растворов и даже для значительных концентраций существует прямолинейная зависимость. Для больших концентраций линейный характер зависимости $\lg C$ от $1/T$ для некоторых металлов претерпевает изломы плавного хода при температурах 252 (Ni), 350 и 515 (Mn), 500 °C (V), что соответствует перитектическим температурам в бинарных системах этих металлов с галлием [130-132]. Значительное отклонение от прямолинейной зависимости растворимости хрома при невысоких концентрациях можно объяснить изменением коэффициента А [133], учитывающего термическую диссоциацию перитектического соединения CrGa_4 (разлагается при 983 К). Сопоставление некоторых свойств элементов этого периода таблицы элементов Д.И. Менделеева с их растворимостью в галлии при 673 К приведено на рис. 7.6. Наблюдается антипатность хода кривых растворимости металлов и их температур плавления и теплот сублимации.

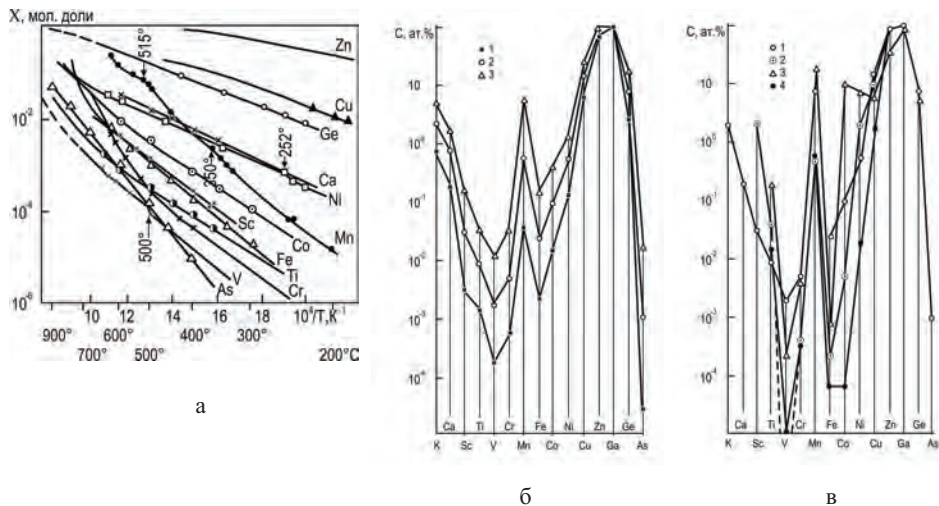


Рис. 7.5. Зависимости растворимости металлов четвертого периода Периодической системы в галлии: от обратной температуры (а); характер изменения растворимости в периоде от порядкового номера элемента при температурах 300 (1), 400 (2) и 500 °С (3) – (б); растворимость металлов при 673 К в галлии (1), кадмии (2), висмуте (3) и при 758 К в ртути (4) – (в)

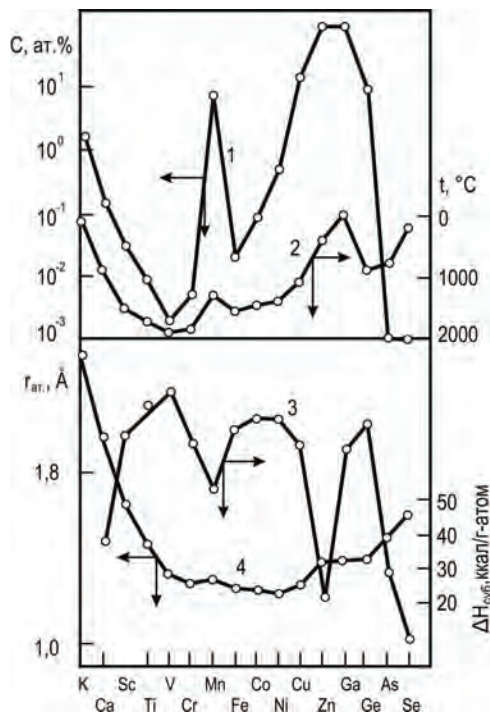


Рис. 7.6. Свойства элементов четвертого периода Периодической системы Д.И. Менделеева: растворимости в жидком галлии (C , ат.%) при температуре 773 К (1), температуры плавления t , °С (2), теплоты сублимации $\Delta H_{суб}$, ккал/г-ат. (3) и атомные радиусы $r_{ат.}$, Å (4)

Неметаллы и полуметаллы не подчиняются этой зависимости. Недостаточность корреляции между растворимостью в галлии и зависимостью размерного фактора (приведены значения радиусов атомов по Полингу) также просматривается по данным рис. 7.6. Вероятно, электронное взаимодействие в жидком расплаве полностью затушевывает размерный фактор. Это подтверждает известное положение, что радиус ионов растворенного металла отличается от исходного радиуса атома и, кроме того, радиус в общем случае также является еще функцией состава. Учет внутренней структуры атомов элементов, от которой в том числе и зависит растворимость их в жидких металлах, отражен в периодической таблице. Периодичность заполнения электронных уровней обуславливает периодичность свойств элементов с некоторым ослаблением или усилением их в зависимости от числа электронных уровней, экранирующих ядро атома. На рис. 7.6 явно наблюдается определенная закономерность в значениях растворимости металлов. От калия к ванадию идет снижение растворимости, затем растворимость увеличивается до больших значений для соседей галлия в периодической таблице и резкий спад кривой для мышьяка и селена (для селена данные экстраполированы из работы [134]). В описанную закономерность не укладывается марганец, растворимость которого значительно выше его соседей – хрома и железа. Для различных жидкометаллических растворителей (Ga [135], Cd [136], Bi [128], Hg [137,138], Pu [139]) установлена симбатность растворимости (рис. 7.6) с порядковым номером элемента в периодической таблице элементов.

Металлы пятого периода. Экспериментальные величины растворимости металлов пятого периода представлены на рис. 7.7. Для низких значений растворимости зависимость функции C от $(1/T)$ на исследуемых участках аппроксимируются прямыми:

$$\lg C = A - B/T,$$

где C – концентрация исследуемого металла в галлии (ат.%), T – абсолютная температура, K . С повышением температуры растворимость возрастает. Для большинства растворенных веществ эта зависимость отклоняется от прямолинейного хода в выбранной системе координат [140].

За исключением систем с эвтектиками Ga-In, Ga-Sn и расслаиванием Ga-Cd, согласно диаграммам состояния в равновесии с жидкой фазой в других системах этого периода присутствуют соединения [13]. Следовательно, для этих систем при расчетах необходимо учитывать энергию Гиббса образования этих соединений ($\Delta G_{\text{соед.}} = \Delta H_{\text{соед.}} - T\Delta S_{\text{соед.}}$) и растворимость можно оценить по уравнению:

$$\lg C = 2 - \{(\Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{\text{см}})/2, 3R\} - \{(\Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_{\text{см}})/2, 3RT\},$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – теплота смешения соединения, а не исходного чистого металла. Согласно этому уравнению зависимость логарифма концентрации от обратной температуры прямолинейная. Этот вывод согласуется с установленной экспериментально зависимостью растворимости от температуры для низких концентраций.

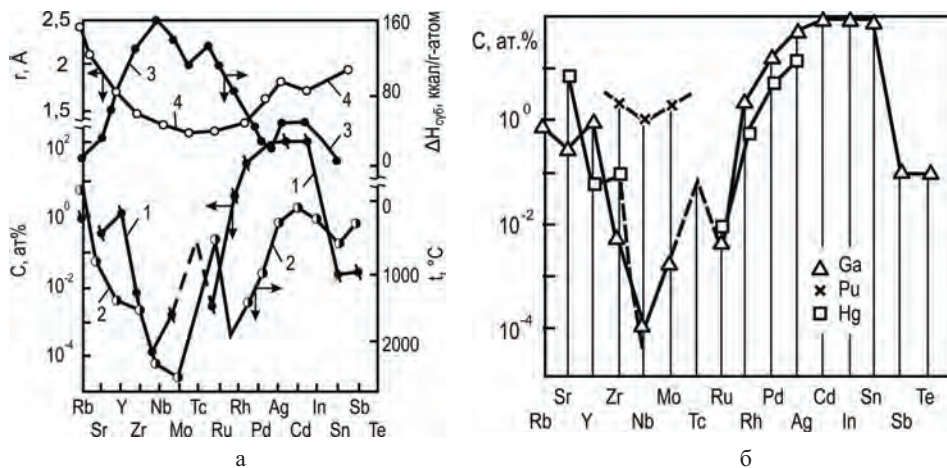


Рис. 7.7. Свойства металлов пятого периода таблицы химических элементов: (а): растворимость металлов в жидком галлии (С, ат.%) при температуре 773 К (1), температура плавления металлов, t , °С (2), теплоты сублимации $\Delta H_{\text{суб}}$, ккал/г-атом (3) и атомные радиусы r , Å (4) [140]; (б) растворимости металлов в галлии (773 К), плутонии (973 К), рутении (714 К)

Из рис. 7.7б видна антибатность расположения кривой растворимости в галлии рассматриваемых элементов при 773 К и приведенных термодинамических характеристик металлов. Сурьма и теллур не подчиняются этой зависимости. Корреляция растворимости в галлии со значениями атомного радиуса выражена плохо, как и для данных по металлам четвертого периода. От щелочного металла к ниобию идет снижение растворимости, затем происходит ее увеличение до больших значений для соседей индия (аналога галлия) и снова спад кривой для сурьмы и теллура. Из этой закономерности, по-видимому, выпадает аналог марганца – технеций. Растворимость в жидком плутонии меньше, чем для его соседей в периоде циркония и молибдена (рис. 7.7б). Растворимость в рутении коррелирует с растворимостью в галлии (см. рис. 7.7б).

Металлы шестого периода. Среди металлов этого периода имеются элементы наиболее тугоплавкие и стойкие в жидких металлах-растворителях. Растворимость в галлии при 773 К, ат.‰: вольфрама – $8,0 \cdot 10^{-7}$, рения – $1,3 \cdot 10^{-5}$, тантала – $6,3 \cdot 10^{-4}$, осмия – $4,4 \cdot 10^{-4}$ (таблица 7.4) [141]. В таблице 7.4 представлены значения коэффициентов А и В, позволяющие при определенных ограничениях, отмеченных выше, получать значения термодинамических величин $\Delta S_{\text{см.}}^{\text{изб.}}$ (из величины А) и $\Delta H_{\text{см.}}$ (из В). Полуколичественно оценить растворимость в жидком металле можно из данных по растворимости соседних металлов в том же растворителе по уравнению $(\Delta H_{\text{пл.1}} - \Delta H_{\text{пл.2}}) / (\ln N_2 - \ln N_1) = RT$, получаемому из уравнения Клаузиуса – Клапейрона [142]. Вычисленные и экспериментальные значения (приведены в скобках, ат.‰) для средних элементов триад восьмой группы при 778 К: для кобальта – 0,35 (0,36), для родия – 1,27 (1,26) и иридия – 0,11 (0,08).

Таким образом, даже количественно могут быть получены вполне удовлетворительные результаты. Принципиальный вид кривых растворимости в галлии согласуется с данными по растворимости в висмуте [143]. Наблюдаемая периодичность растворимости от порядкового номера в периодической системе элементов симбатна имеющимся данным по растворимости в других жидких металлах (рис. 7.8).

Наиболее близкими по своим свойствам, как известно, являются лантаниды. Для такого гомологического ряда металлов с галлием можно допустить применимость теории Гильдебранда – Мотта [149]. В этом случае энтальпию смешения можно вычислить из выражения:

$$\Delta H_2 \cong [(X_1 X_2 V_1 V_2) / (X_1 V_1 + X_2 V_2)] (\delta_1 - \delta_2)^2 - 23060 (Z_1 / V_1 + Z_2 / V_2) X_1 X_2 (\chi_1 - \chi_2)^2,$$

где $V_{1,2}$ – атомные объемы, $\delta_{1,2}$ – параметры растворимости, $\chi_{1,2}$ – электроотрицательности, $Z_{1,2}$ – координационные числа компонентов.

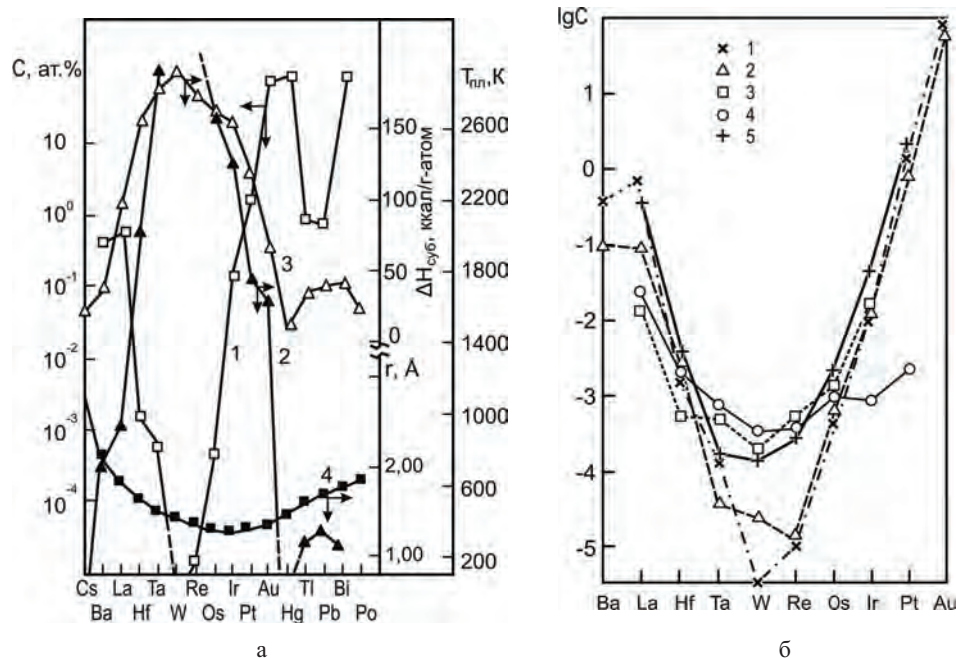


Рис. 7.8. Зависимости (а): растворимости (С, ат.%) металлов шестого периода в жидком галлии при 773 К (1), температур (2) плавления ($T_{пл.}$, К), теплоты (3) сублимации ($\Delta H_{субл.}$, ккал/г-ат.), атомных (4) радиусов (r , Å). (б) Сравнение экспериментальной растворимости (lgC): (1) в жидком галлии при 773 К с результатами вычисленных значений с использованием данных двух ближайших (2) и двух более удаленных (3), четырех ближайших (4) и четырех удаленных (5) в периоде и группе металлов

Таблица 7.4

Значения коэффициентов в уравнении $\lg C = A - B/T$, термодинамические свойства (ΔH , ккал/г-атом, ΔS в э.е.) и растворимость металлов (ат.%) в жидком галлии по группам

Металл	Коэффициенты		Термодинамические свойства			Растворимость		Твердая фаза
	A	$B \cdot 10^{-3}$	$\Delta H_{\text{плав.}}$	$\Delta H_{\text{см}}$	$\Delta S^{\text{изб}}$	673 К	773 К	

Группа 1

Li	0,35	0,892	0,72	3,35	–	10,7	16,5	LiGa ₃
Na	2,50	1,40	0,62	5,0	0,3	3,0	20	NaGa ₄
K	2,75	1,63	0,56	5,9	1,4	2,2	6,9	KGa ₄
Rb	–	–	0,55	–	–	–	0,3	RbGa ₅
Cu	4,57	1,97	3,05	6,0	9,6	15	28	CuGa ₂
Ag	–	–	2,70	–	–	30	57	Ag ₂ Ga ₃
Au*	2,80	1,34	3,03	4,60	1,4	18,5	80	AuGa ₂

Группа 2

Be	10,75	11,4	2,8	50,5	37,4	–	10 ⁻⁴	Be
Mg	4,3	1,4	2,12	4,3	8,2	45	86	MgGa ₂
Ca	3,25	2,3	2,05	8,4	3,7	0,62	1,7	CaGa ₄
Sr	2,87	2,64	2,08	9,9	1,9	8,9·10 ⁻²	0,28	SrGa ₄
Ba	3,57	3,07	2,58	11,4	5,1	0,102	0,396	BaGa ₄
Zn	–	–	1,76	–	–	100	100	Zn
Cd	2,75	0,98	1,46	3,02	0,96	100	100	Cd
Hg	2,53	0,69	0,55	2,50	0,10	100	100	Hg

Группа 3

Sc	3,90	3,7	2,7	13,2	6,7	0,035	0,20	ScGa ₃
Y	3,00	2,37	2,7	8,1	2,6	0,29	0,85	YGa ₂
La	2,86	2,31	2,46	8,5	1,90	0,27	0,74	LaGa ₂
Ce	3,57	2,82	2,00	11,5	5,10	0,24	0,83	CeGa ₂
Pr	2,74	2,13	2,41	8,1	1,36	0,37	0,95	PrGa ₂
Nd	2,90	2,25	2,41	8,6	2,22	0,36	0,98	NdGa ₂
Sm	4,22	3,13	2,80	12,1	8,02	0,38	1,48	SmGa ₂

Eu	2,47	1,85	2,00	6,3	0,33	0,53	1,17	EuGa ₄
Gd	1,90	1,59	3,13	5,1	-2,4	0,34	0,87	GdGa ₂
Tb	1,42	1,24	3,26	3,8	-4,6	0,38	0,65	TbGa ₂
Dy	2,07	1,67	3,80	3,8	-1,96	0,38	0,81	DyGa ₂
Ho	1,41	1,07	4,10	0,77	-5,05	0,67	1,07	HoGa ₂
Er	2,07	1,23	4,10	3,0	-5,12	0,35	0,62	ErGa ₂
Tm	2,62	2,08	4,30	5,1	0,46	0,34	0,85	TmGa ₃
Yb	2,55	1,55	2,22	5,6	0,48	1,78	3,47	YbGa ₄
Lu	2,97	2,17	4,50	5,3	2,08	0,55	1,45	LuGa ₃
U*	3,60	3,8	3,15	14,1	5,3	0,0078	0,04	UGa ₃
Pu*	4,30	3,8	3,08	12,2	8,5	23,0	0,24	PuGa ₃
Al	–	–	2,55	–	–	49,0	68,0	Al
In	–	–	0,78	–	–	100	100	In
Tl	2,20	1,54	0,98	5,9	3,78	4,7	9,5	Tl

Группа 4

Ti	2,56	3,12	3,70	10,6	0,65	9,5·10 ⁻²	3,9·10 ⁻²	TiGa ₃
Zr	3,05	4,22	4,0	15,3	2,9	6,3·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻²	ZrGa ₂
Hf	6,56	7,25	3,40	29,6	18,4	5,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻³	HfGa ₃
Si	4,30	3,70	11,1	5,8	3,9	6,3·10 ⁻²	0,32	Si
Ge	–	–	7,6	–	–	7,9	18	Ge
Sn	–	–	1,72	–	–	100	100	Sn
Pb	3,0	1,48	1,14	5,6	2,67	3,75	8,2	Pb

Группа 5

V	3,2	4,0	4,2	14,1	3,6	2·10 ⁻³	0,01	VGa ₄
Nb	2,9	5,2	6,4	17,3	1,7	1,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	NbGa ₃
Ta	2,75	5,1	6,8	16,5	1,3	1,5·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	TaGa ₃
P*	7,85	6,92	8,0	23,5	18,0	4·10 ⁻³	8·10 ⁻²	GaP
As	7,20	6,85	10,5	21	16	1·10 ⁻³	2·10 ⁻²	GaAs
Sb	5,4	5,31	6,0	18	9,5	3,1·10 ⁻³	3,2·10 ⁻²	GaSb
Bi	4,20	1,75	2,6	5,38	5,3	100	100	Bi

Металл	Коэффициенты		Термодинамические свойства			Растворимость		Твердая фаза
	A	B·10 ⁻³	ΔH _{плав.}	ΔH _{см}	ΔS ^{нэб}	673 К	773 К	

Группа 6

Cr	2,74	3,13	3,3	11,0	0,65	5·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻²	CrGa ₄
Mo	0,86	2,80	6,7	6,0	-3,3	4,8·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻²	?
W	4,90	8,75	8,40	31,5	11,5	-	10 ⁻⁶	?
Se*	18,3	10,2	10	36,5	30	1·10 ⁻³	5,6·10 ⁻²	Ga ₂ Se
Te*	13,5	12,4	10	46,5	42	3,2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻²	Ga ₂ Te ₃

Группа 7

Mn	5,2	3,9	1,3	16,5	13,5	0,51	5,8	MnGa ₆
Re	4,75	7,50	8,40	25,8	10,2	-	1,3·10 ⁻⁵	

Группа 8

Fe	4,0	3,85	3,67	14,0	7,1	2,3·10 ⁻²	0,12	FeGa ₃
Co	3,50	3,10	3,64	10,5	4,8	8,5·10 ⁻²	0,35	CoGa ₃
Ni	2,52	1,85	4,20	4,3	-0,04	0,60	1,20	NiGa ₄
Ru	5,08	5,85	6,2	20,5	11,8	2,3·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻³	RuGa ₃
Rh	3,04	2,25	5,1	5,1	2,3	0,50	1,27	RhGa ₆
Pd	2,35	0,92	4,0	0,2	-0,6	10,0	18,0	PdGa _{9/6}
Os	3,35	5,19	7,60	27,1	3,8	4,4·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁴	OsGa ₃
Ir	4,83	4,86	6,30	15,8	10,9	1,3·10 ⁻³	3,5·10 ⁻²	IrGa ₆
Pt	3,30	2,45	5,20	6,0	3,4	0,48	1,40	PtGa ₇

* – Значения растворимости менее 10⁻³ ат.% получены преимущественно экстраполированием экспериментальных данных. Растворимости в галлии для Au [144], U [1], Pu [145], P [146], Se [147], Te [148] взяты из литературы.

Различия в электроотрицательности между РЗМ невелики и достигают 0,1 по Горди, и 0,2 по Бацанову [150], поэтому вклад второго члена уравнения мало меняется при замене одного редкоземельного металла на другой в рассматриваемой системе сплавов. Малые изменения электроотрицательности не коррелируются с изменениями растворимости РЗМ в галлии. Поскольку общая величина ($\chi_1 - \chi_2$) составляет 0,3-0,4, то можно не учитывать вклад в энтальпию смешения этого члена (ошибка не превышает 10 % от общей величины). Учитывая изложенное, парциальную молярную энтальпию смешения можно вычислить по уравнению:

$$\Delta H_2 = \Psi_1^2 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

где Ψ – объемная доля растворителя, принимаемая за единицу в разбавленных растворах.

Параметры растворимости можно вычислить из разных свойств компонентов сплавов [151]. Для целей приближенного определения растворимости РЗМ в галлии сопоставим значения параметров растворимости, вычисленных по данным теплоты возгонки и атомных объемов металлов (δ°), с оцененными из данных по растворимости (δ^*). Получим следующие значения параметров растворимости:

Металл:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
δ° :	66,4	67,6	63,8	60,6	50,4	38,2	63,9	61,1	60,6	63,2	67,3	56,8	40,9	65,7
δ^* :	59,6	55,7	59,9	59,2	54,7	63,8	64,4	67,5	64,5	72,1	69,6	61,8	67,7	61,2

Вычисленные значения по растворимости (δ^*) несколько отличаются от значений, определенных из теплоты возгонки и атомных объемов (δ°), особенно значительные расхождения отмечены для европия, иттербия и церия. При решении обратной задачи – определения растворимости, очень важно оценить величину $\Delta S^{\text{изб}}$. Если принять, что $\Delta S_{\text{пл}}$ равна энтропии плавления чистого РЗМ (см. табл. 7.4), то средняя величина $\Sigma \Delta S^{\text{изб}}/14 = 0,2$ э.е. Менее корректные результаты получаются, если принять изменение энтропии плавления для интерметаллических соединений РЗМ с галлием по Вейбке и Кубашевскому [152], т.е. $\Delta S_{\text{пл}} = 3,5$ э.е., тогда $\Sigma \Delta S^{\text{изб}}/14 = 1,16$ э.е. Рассчитанная растворимость РЗМ в галлии в случае, если $\Delta S^{\text{изб}} = 0,2$ э.е., представлена на рис. 7.9.

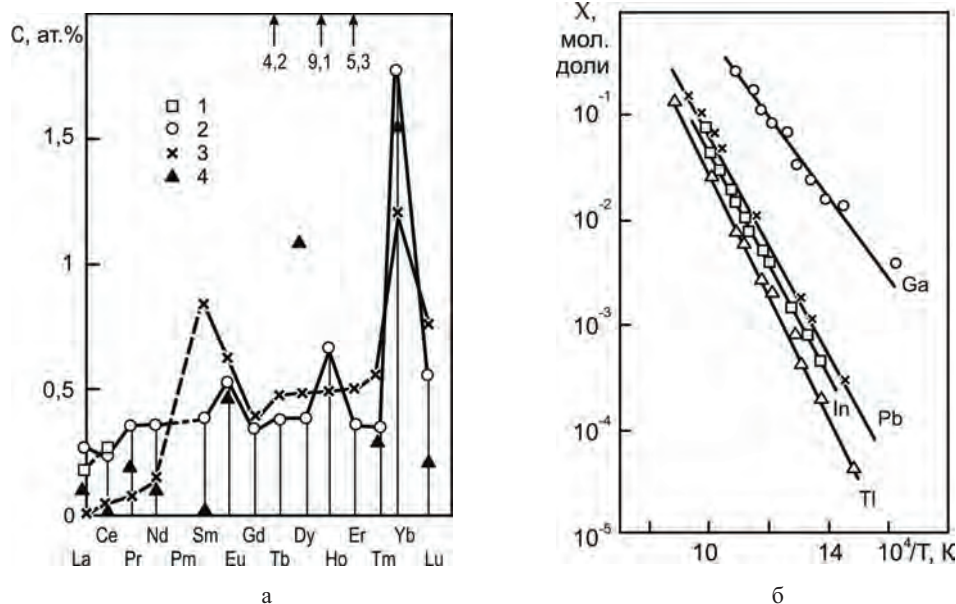


Рис. 7.9. Экспериментальные зависимости растворимости: (а) РЗМ в галлии (1,2) и кадмии (3) при 673 К от их порядкового номера в системе элементов, рассчитанные значения растворимости в галлии (4). (б) Растворимость урана X (мол. доли) в галлии, свинце, индии и таллии в зависимости от обратной температуры

Для некоторых РЗМ расхождения с экспериментом достигает целого порядка. Большие расхождения объясняются экспоненциальным характером зависимости растворимости от термодинамических функций, при котором небольшие отклонения в последних приводят к большим изменениям в значениях растворимости. Следует отметить также, что экспериментальные данные значений $\Delta S^{\text{изб}}$ (см. табл. 7.4) не соответствуют допустимым пределам модели регулярных растворов ($\Delta S^{\text{изб}} = 0$). Это несоответствие объясняется наличием ближней упорядоченности в сплавах, что согласуется с известным положением Вагнера [153]: для больших отрицательных отклонений от закона Рауля концепция регулярных растворов, основанная на хаотичном распределении атомов, неверна. Имеется очень мало жидких сплавов, подчиняющихся уравнениям регулярных растворов при небольших перегревах выше ликвидуса [154].

Металлы седьмого периода. Имеются данные только по растворимости урана и плутония в галлии [1,155-157], включенные в таблицу 7.4. Прикладной интерес может иметь сопоставление растворимости урана в жидких галлии, свинце, индии и таллии (рис. 7.9б). Растворимость урана в галлии в 10-100 раз выше, чем в сравниваемых металлах, и примерно в 5 раз выше, чем в висмуте. Растворимость плутония в галлии также во много раз выше, чем, например, в жидком олове при тех же температурах [158].

Представленный материал по растворимости металлов в жидком галлии и сопоставление литературных данных по их растворимости в ряде других жидких металлах показывают, что такие свойства, как температура плавления, теплоты плавления и сублимации, размерный фактор, парциальная молярная энтропия и предельная энтальпия смешения, хотя и являются существенными, но не охватывают всего многообразия свойств, влияющих на растворимость. Определяющим является электронная структура и заряд ядра атома, от которых зависят все прочие свойства как самих металлов, так и их растворов.

Состояние примесей в жидком галлии. Состояние второго компонента при малых концентрациях в чистом жидком металле часто не отвечает термодинамическому равновесному состоянию, несмотря на длительные выдержки расплава при выбранной температуре. Достигнутое пересыщение может длительное время не сниматься по ряду причин, в том числе из-за отсутствия необходимых условий для выпадения твердой фазы. Более того, выделившаяся мелкодисперсная фаза может не оседать из расплава, а находиться во взвешенном состоянии. В качестве примера на рис. 7.10 приведены экспериментальные результаты по растворимости Fe, Ni, Cr, Ti и Cu в галлии.

При умеренных температурах точки хорошо ложатся на прямые в полупологарифмической системе координат. Для низких значений растворенного компонента (Ti, Cr, Fe) менее 10^{-2} ат. % точки отклоняются от проведенных прямых линий, несмотря на двухнедельную выдержку жидких сплавов при нужной температуре и фильтровании расплава через фильтры из спеченного стекла с условным (средним) диаметром пор 20-30 мкм (фильтр Шотта № 3). Центрифугирование (3 часа, 6000 об./мин.) позволило снизить содер-

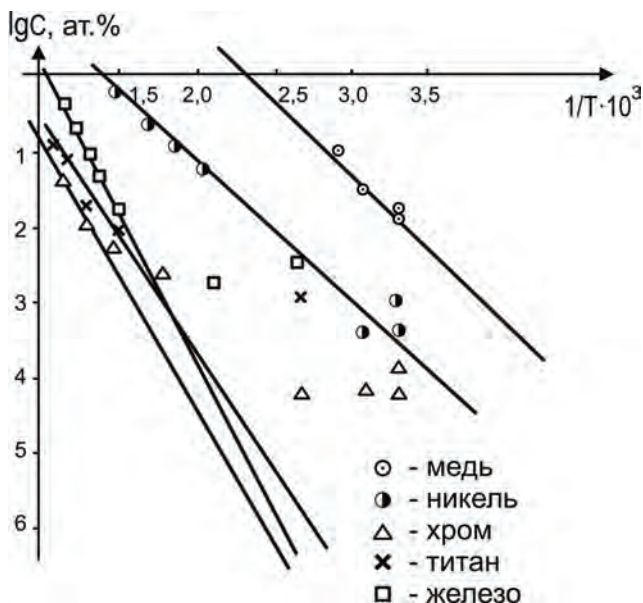


Рис. 7.10. Температурные зависимости растворимости меди, никеля, железа, хрома и титана в жидком галлии

жание Fe, Cr, Ti до 10^{-4} - 10^{-5} ат.%. Однако полученные значения содержания примесных металлов при 303 К на 3-4 и более порядка выше (см. табл. 7.5), чем ожидаемые расчетные значения их растворимости, лежащие на проведенных прямых рисунка [159, 160].

Слипания взвешенных частиц в крупные агрегаты не происходит при обычных условиях изотермического ($\pm 0,5$ °C) хранения жидкого сплава [160, 161]. Оценка минимальных размеров частиц, удаляемых центрифугированием расплавов алюминия и магния, проведена в работе [162]. Для карбида алюминия Al_4C_3 самыми мелкими частицами, оседавшими при центрифугировании жидкого алюминия со скоростями до 2500 об./мин., были частицы размером до 2 мкм. На основе закона Стокса показано, что более тяжелые включения могут осесть при диаметре частиц более 0,5 мкм. Мелкие частицы при нагревании быстрее растворяются в расплаве, и растворимость малорастворимого соединения может достигать величины, соответствующей термодинамическому равновесному состоянию. Устойчивое пересыщение наблюдалось во многих работах, изучавших состояние жидкометаллических теплоносителей. Например, пересыщение в два раза при осаждении железа из висмута при температуре около 700 К сохраняется более 48 ч. и может стабилизироваться добавками других металлов. При добавках более агрессивного металла в менее агрессивный растворимость, как правило, выше. Добавка лития в свинец повышает растворимость тория и самария [163], а лития в висмут повышает растворимость тория [164]. Это обстоятельство является крайне важным при разработке технологии интерметаллической очистки жидкого металла от примесей [165].

Таблица 7.5

Экспериментальные и вычисленные по уравнению ($\lg C = A - B/T$) значения растворимости некоторых металлов в галлии в ат.%

Металл	При 303 К			При 323 К	
	Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент
		Фильтрация	Центрифугиров.		
Медь	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Никель	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Титан	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Хром	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Железо	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Производство цветного металла из вторичного металлургического сырья требует затрат на порядок ниже, чем это же производство из рудного сырья. Имеются различные способы повышения качества такого металла. Одним из таких способов является связывание примеси в матрице жидкого металла в ИМС с активной добавкой и создание условий роста микрокристаллов этих соединений путем подбора нужного технологического процесса и отделения образовавшейся взвеси. Оценка возможности удаления примеси из чернового металла путем синтеза соединений примеси с введенной химической активной добавкой в жидкометаллической среде проводится на основе известных положений химической термодинамики.

Относительную прочность (ОП) образовавшегося ИМС можно оценить из сопоставления энтальпий образования (ΔH) и температур плавления (T) примеси с активной добавкой и этих значений для активного металла и металла основы по формуле Ю.К. Делимарского [165]:

$$ОП = \{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/\Delta H_2\} \times \{(T_1 - T_2)/T_2\}.$$

Пользуясь этой формулой, можно выбрать активный металл, образующий с удаляемой примесью наиболее прочное соединение.

Другим способом выбора подходящего активного металла является метод сопоставления инкрементов стандартных энтропий IS_{298}° образования ИМС в кристаллическом состоянии в одном ряду сходных соединений по М.Х. Карапетьянцу [166]:

$$ИЭ = ИЭ_{12} - ИЭ_{32} = (IS_1^\circ - IS_2^\circ) - (IS_3^\circ - IS_2^\circ).$$

Индексы 1, 2, 3 относятся к металлу примеси, активному металлу введенной добавки и металлу основы, соответственно.

Для технического галлия, получаемого при производстве глинозема и цинка, характерными примесями являются: цинк, олово, свинец и висмут. Очистку галлия от этих металлов в работе [167] проводили с использованием в качестве активной добавки натрия и лития с введением примерно 1 % одного из этих металлов с нагреванием до 800 °С в инертной атмосфере.

После медленного охлаждения для кристаллизации ИМС расплав фильтровали через пористый стеклянный фильтр (№ 3) при температуре плавления галлия на воздухе. Несвязанный активный щелочной металл вместе с ИМС в виде оксидной пленки оставался на фильтре. В результате (табл. 7.6) галлий очищался от примесей олова, свинца и висмута в десятки раз, а от цинка – в несколько раз.

Таблица 7.6

Характеристика относительной прочности (ОП), разности инкрементов энтропии ИМС ($\Delta IЭ$) и эффективность очистки Ga при использовании в качестве активного металла Li и Na

Примесь	ОП _{Li}	$\Delta IЭ_{Li}$	ОП _{Na}	$\Delta IЭ_{Na}$	Эффективность очистки		
					Исх.,%	Конеч.%	Число раз
Цинк	-	0,2	0,01	0,2	0,012	0,004	3-8
Олово	0,08	3,8	0,05	3,8	0,11	0,003	30-50
Свинец	-	7,3	0,20	7,3	0,025	0,0012	20-50
Висмут	1,35	7,9	1,10	7,9	0,045	0,00088	50-80

Качественно обе характеристики относительной прочности и разности инкрементов энтропии подтверждают эффективность очистки в ряду примесей $Zn < Sn < Pb < Bi$ в матрице галлия. В этой же работе [167] эффективное удаление кремния из алюминиевого сплава с использованием в качестве активной присадки щелочноземельного металла позволило снизить удельное электросопротивление проводникового алюминиевого сплава.

7.3. Металлы в бинарных сплавах

Влияние третьего компонента на термодинамическую активность может быть очень значительным. В расплавах висмута при температуре 550 °С параметр взаимодействия цинка с третьим компонентом меняется от 5,0 для галлия до 18 для золота [168]. Уиксом [169] снижение растворимости алюминия в висмуте на 26 % от исходной объяснено увеличением активности алюминия в расплаве при введении 0,47 % магния. Алюминий с висмутом не образует интерметаллических соединений, а магний дает комплекс Mg_3Bi_2 , окруженный примерно 10 атомами висмута. С увеличением содержания кремния в магнии снижается растворимость железа. В работе [170] механизм влияния третьего компонента объяснен с учетом электроотрицательности атомов [171]. Свойства растворов определяются возникновением связи между частицами растворителя и растворенного вещества, а также относительными размерами частиц растворенного вещества и раствора. Снижение растворимости достигается понижением прочности связи между частицами растворителя и растворенного вещества. Тем самым в объеме расплава создаются предпосылки, инициирующие превращение составляющих раствора в дисперсионно-взвешенное состояние.

В качестве жидкометаллической среды часто используют вместо чистого галлия сплав галлия с индием. Растворимость титана в жидких галлии, индии и их бинарных сплавах изучена [172] (табл. 7.7).

Таблица 7.7

Растворимость титана (ат.%) в зависимости от температуры в Ga, In и их сплавах

Жидкая фаза	Температура, °C					Твердая фаза
	350	400	500	600	700	
Ga	0,003	0,008	0,03	0,09	0,20	TiGa ₃
In	0,025	0,036	0,06	0,095	0,14	Ti ₃ In ₄ [164]
Ga+20,5 % In	0,017	0,022	0,033	0,046	0,059	TiGa ₃
Ga+30,0 % In	0,022	0,028	-	-	-	TiGa ₃

Для температур не выше 600 °C растворимость в галлии ниже, чем в индии. В сплавах галлий – индий при этих температурах устойчива фаза TiGa₃, что подтверждено рентгеноструктурным анализом и экспериментально. Специально синтезировали фазу TiGa₃ и вводили в галлиевые сплавы, содержащие 10, 20,5 и 30,0 % индия. Затем эти сплавы выдерживались 50 часов при выбранной температуре. В условиях эксперимента при температуре 350 °C за 2-3 часа в жидкой фазе концентрация титана уже достигала постоянного значения, и в пределах точности химического анализа совпала с данными растворимости. Состав образовавшейся твердой фазы был установлен также и по данным составов растворов и осадков на фильтре по методу «остатков» Шрейнемакерса. Растворимость титана в эвтектическом сплаве Ga-20,5 масс.% In в области температур 350-700 °C описывается уравнением:

$$\lg C = 0,247 - 0,95 \cdot 10^3 / T, \text{ где } C - \text{ ат. \% титана.}$$

Растворимость в эвтектическом сплаве при температуре ниже 500 °C занимает промежуточное значение между данными для чистых компонентов, а выше этой температуры растворимость в эвтектическом сплаве намного ниже, например, при 600 °C – в два, а при 700 °C – в три раза. Следовательно, в эвтектическом сплаве по сравнению с чистыми компонентами происходит значительное перераспределение электронной плотности, что вызывает изменение структуры жидкометаллической среды. Эти изменения сильно влияют на агрессивность жидкометаллического расплава.

7.4. Газовые примеси в сплавах галлия

Кислород, азот, водород сильно влияют на растворимость металлов в галлии и его сплавах. Известно, что растворимость железа в чистом натрии при 773 К в четыре раза ниже, чем в металле, насыщенном Na₂O (~0,01 % O) [173]. При изменении содержания кислорода с 3·10⁻³ до 5·10⁻²% коррозия некоторых низколегированных сталей в потоке натрия при 873 К

возрастает в несколько сот раз [173]. Установлено, что чем чище жидкий натрий, тем меньше коррозия конструкционных сталей. Основным источником газовых примесей являются элементы воздушной атмосферы, проникающие в контур через неплотности и вследствие диффузии через конструкционные материалы при повышенной температуре.

При создании радиационных контуров с использованием индий-галлиевого или индий-галлий-оловянного сплава рекомендуется уменьшить содержание кислорода и других газов, растворенных в исходных металлах [174]. Процесс дегазации в вакууме с нагревом сплава до 773 К и барботажем инертным газом проводят в течение нескольких часов. После охлаждения сплавы фильтруют через специальные наборы фильтров. Все работы по приготовлению сплава, очистке и заполнению им контура проводят в отсутствие контакта сплава с воздухом и влагой. Следы влаги должны быть удалены из коммуникаций и узлов установки.

При попадании жидких галлиевых сплавов в атмосферу воздуха при комнатной температуре энергично образуется оксидная пленка. Образование ее на поверхности расплава завершается примерно за 0,5 часа (рис. 7.11). При вес сплава за это время в расчете на 1 м² поверхности составил для галлий-индиевого сплава 0,45 г и для галлий-индий-оловянного – 0,30 г [29].

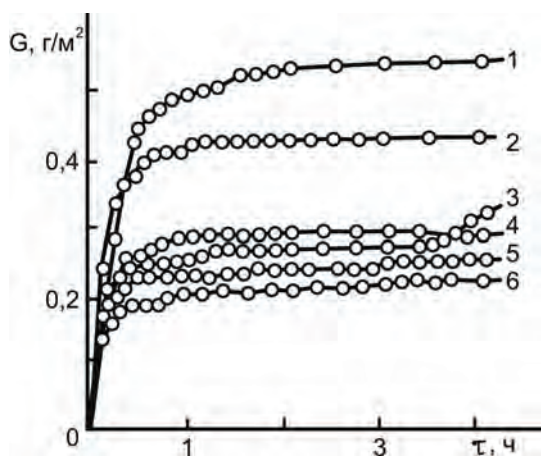


Рис. 7.11. Кинетика окисления жидких галлиевых сплавов при комнатной температуре.

Сплавы эвтектического состава: Ga-Sn (1), Ga-In (2), Ga-In-Sn-Ag (3), Ga-In-Sn (4), Ga-In-Sn-Zn (5), Ga-In-Ag (6); (см. табл. 7.3)

Окалина хорошо защищает сплавы при этой температуре от дальнейшего окисления, что подтверждается взвешиванием образцов жидких сплавов через сутки и более. Образовавшаяся пленка механически мало устойчива, и небольшие колебания поверхности сплава приводят к ее разрыву. По трещинам в пленке вновь происходит окисление сплава. Даже при спокойном стоянии чашки с расплавом внутренние напряжения с ходом процесса окисления достигают такой величины, что сплошность пленки внезапно нарушается, и в пленке появляются микротрещины. Это соответствует каждый раз скачку в процессе окисления – образованию новой параболической ветви кривой, наблюдаемой многими исследователями [175, 176]. Оксидная пленка легко удаляется с поверхности с относительно небольшим количеством прихваченного сплава. После выдержки в течение 200 часов при 473 К

относительные толщины пленок в зависимости от состава сплава колеблются от 8 до 22 мкм. Принудительное нарушение целостности пленки на жидком сплаве, например, при энергичном перемешивании на воздухе сплав примерно за 1 час превращается в пасту, а при недостатке кислорода на поверхности сплава через несколько десятков часов появляется значительное количество черного порошка. На галлии наблюдается появление порошка через 70 часов перемешивания в аргоне и с содержанием кислорода не более 0,002 %. На сплавах Ga-In, Ga-In-Sn, Ga-In-Ag при тех же условиях количество образовавшегося порошка было во много раз меньше [6, 12, 16]. Химический анализ порошка, снятого со сплава галлий – индий – олово после его использования в жидкометаллическом скользящем электроконтакте в атмосфере технического аргона, показал следующий состав, масс. %: Ga – 65,9±0,4; In – 19,0±0,2; Sn – 12,2±0,1 (сумма 97,1 %). В жидких сплавах, обезгаженных и помещенных в запаянные кварцевые ампулы, длительное перемешивание (15 суток) не приводит к образованию порошка или пасты. Влияние давления водяного пара в воздухе на величину окалинообразования показано для различных галлиевых сплавов на рис. 7.12.

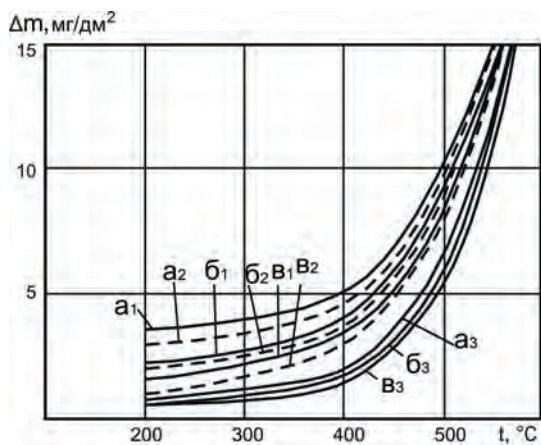


Рис. 7.12. Влияние давления водяного пара на окалинообразование галлиевых сплавов при выдержке 50 часов и привес сплава, мг/дм². Составы сплавов: Ga-In-Sn + 2 % Ag – (а); Ga-In-Sn + 2 % Zn – (б); Ga и Ga-In – (в); цифры при буквах соответствуют давлению водяного пара, мм рт. ст: 15-17 (1), 0,7-0,8 (2) и 0,005 (3) [29]

Из приведенных значений видно, что снижение давления водяного пара до 0,7-0,8 мм рт. ст. относительно мало влияет на величину окалинообразования сплава. Дальнейшее снижение давления – влияет значительно. Например, при 200 °C для сплава Ga-In-Sn привес поверхности сплава в 1 дм² составил 2,2; 1,9; 0,7 мг для указанных (на рис. 7.12) значений давлений водяного пара. С повышением температуры выше 400 °C наблюдается резкое увеличение общей величины окалины на сплавах, и влажность воздуха уже меньше сказывается на общем привесе сплава.

Следовательно, полное удаление оксидной пленки, тщательное обезгаживание и предохранение сплава от контакта с кислородом и влагой воздуха предупреждает диспергирование, а тем более образование порошка или пасты на галлиевых сплавах.

7.5. Коррозия металлов в галлии

Большинство металлов подвергается воздействию жидкого галлия уже при умеренных температурах. Коррозионная стойкость пропорциональна энергии связи атомов в кристаллической решетке. Первый этап – разрыв металлургических связей Ме-Ме, удерживающих атомы на поверхности твердого металла, и замена их на связи между разноименными атомами Ме-Ga, т.е. на связи, образующиеся между атомами растворенного вещества и растворителя. Второй этап растворения – удаление продуктов поверхностной реакции в глубину жидкометаллического раствора. Диффузия растворенных частиц, вероятно, происходит вместе с оболочкой сольватации [177]. Во многих случаях диффузия через слой расплава, непосредственно примыкающий к твердому металлу, является лимитирующим процессом, в этом случае скорость растворения (J – поток вещества) определяется по закону Фика:

$$J = D(C_n - C)/\sigma,$$

где D – коэффициент диффузии, σ – толщина диффузионного слоя, $(C_n - C)$ – разность концентраций растворенного вещества на границе раздела фаз и в объеме. Зависимость концентрации от времени t в данных условиях описывается уравнением:

$$C/C_n = 1 - \exp(-\alpha St/V),$$

где S – поверхностная зона растворения, V – объем жидкого металла, α – константа скорости растворения.

Скорость коррозии со временем уменьшается. Сопоставление скорости коррозии необходимо проводить при одинаковых значениях S/V . Потеря массы взятого образца при коррозии зависит от свойств: среды, образца и отношения S/V . Параметры коррозии в гетерогенных системах за определенный промежуток времени, а также перерасчет с учетом разных параметров приводится в литературе [177-182].

Изучение совместимости чистых твердых металлов проводили на установке, позволяющей исследовать стойкость образцов в условиях естественной конвекции без нагрузки (рис. 7.13а) и под небольшим механическим напряжением (рис. 7.13б). Галлий (2) марки ГЛ-00 в необходимом количестве помещали в алундовый тигель (1). Образцами (3) служили металлические пластинки преимущественно толщиной 15-20 мкм при ширине 3,0 мм, закрепленные в зажимах (4). Поддержание температуры расплава, измеряемой термопарой (5), осуществлялось не хуже ± 3 °С. Вакуум при температурах испытания материалов составлял 10^{-4} - 10^{-3} мм рт. ст., отсчет времени выдержки начинали с момента погружения образца в жидкий галлий. Глубина погружения штока (6) отмечалась по указателю (7) на шкале (8). Длину образцов контролировали путем периодического поднимания их из расплава до разрыва электрической цепи. Отсчет времени полной коррозии образцов на установке (рис. 7.13б) проводили с большей точностью, поскольку конец выдержки фиксировали по разрыву цепи на электрическом контакте (9). Опыты по коррозии проводили как на чистом исходном галлии, так и на галлиевых сплавах, уже содержащих испытуемый металл.

Пластины образцов для испытаний готовили из чистых металлов, содержащих сумму примесей не более 0,01 %. Исключение составили щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) металлы и литий (Li), для которых сумма примесей достигала десятых долей процента. Пластины из Ru, Rh, Os, Ir, Si, Ge изготавливали толщиной 60, 80 и 100-140 мкм при той же ширине (3,0 мм). При сравнении стойкости металлов образцы подвергались более или менее одинаковой предшествующей обработке (прокатка, отжиг). Образец хрома получали электролитически на соответствующую подложку, а затем проводили отжиг в вакууме. Эти образцы хрома не имели волокнистого строения, а потому обладают меньшей стойкостью. В используемых образцах отсутствовала оксидная или жировая пленка. Крепление активных металлов в зажимы установки и последующую сборку проводили в инертной атмосфере. Обычно проводили не менее трех параллельных опытов с одним металлом. Для удобства сравнения коррозионной стойкости различных металлов данные пересчитывали на условную («эталонную») толщину в 15 мкм. При пересчете принимали прямолинейную зависимость выдержки от толщины образца. Правомерность такого приближения при условии, что растворитель после растворения образца будет еще далек от насыщения, подтверждена для всех исследованных металлов в принятых условиях проведения экспериментов (табл. 7.8). Отклонение времени выдержки образцов в идентичных условиях до их разрушения от найденного среднего значения не превышало 20 %.

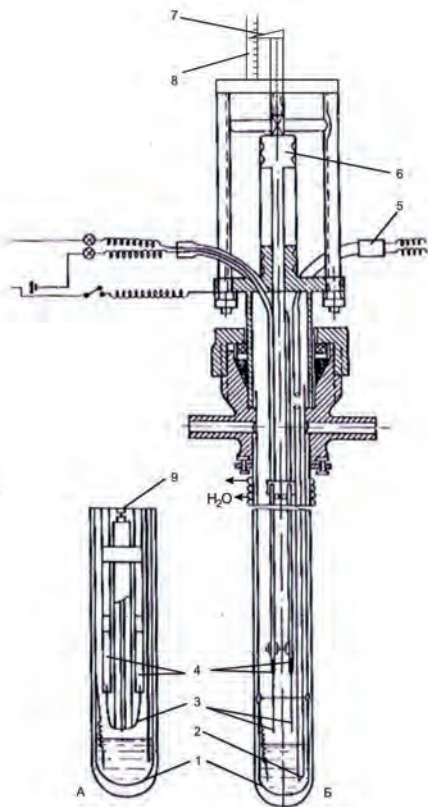


Рис. 7.13. Схема установки для изучения коррозионной стойкости прокатанных образцов в жидком сплаве без нагрузки (Б) и под механическим напряжением (А)

Таблица 7.8

Влияние толщины пластинки образца (в мм) на длительность полной коррозии

Металл	Отношение толщин образца	Отношение времени выдержки образца при температуре		
Sc	30/18 = 1,7	-	2,1	1,9
Fe	35/19 = 1,8	2,6	2,2	1,9
Co	40/20 = 2,0	-	1,8	2,25
Ni	30/15 = 2,0	1,8	1,7	1,9
Ge	140/80 = 1,75	1,9	1,7	1,8
Si	100/60 = 1,7	1,8	1,8	1,7

Длительность выдержки до полного разрушения образцов в зависимости от обратной температуры для ряда изученных металлов представлена в полулогарифмических координатах на рис. 7.14. В достаточно широкой области температур экспериментальные значения в пределах ошибки определения укладываются на прямолинейную зависимость вида:

$$\lg t = a + b/T,$$

где t – время в сек.; T – температура, К; a и b – постоянные. Коэффициенты этого уравнения для 37 изученных металлов приведены в таблице 7.9.

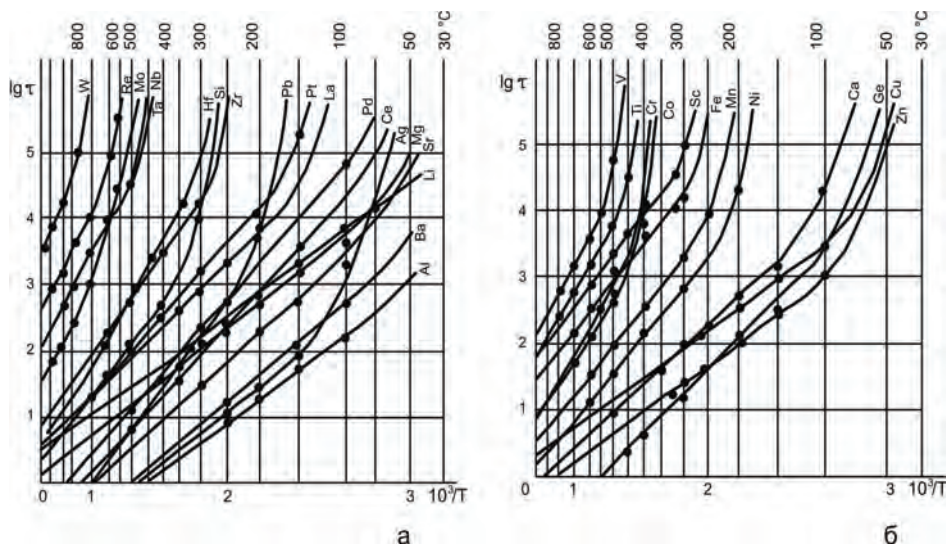


Рис. 7.14. Зависимость логарифма времени ($\lg t$) полной коррозии образцов твердых металлов в галлии от температуры: а – для металлов первого большого периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева; б – других металлов

Таблица 7.9

Коррозия чистых металлов в жидком галлии [13]

Металл	Коэффициент а	Коэффициент b	Интервал температур, К	Коррозия при 673 К, г/м ² ·час
Вольфрам	0,55	5,67	1173-1473	1·10 ⁻⁶
Рений	0,50	4,46	1123-1373	1·10 ⁻⁵
Бериллий	2,60	7,85	1023-1373	1·10 ⁻⁴
Молибден	1,15	4,14	1023-1373	1·10 ⁻³
Тантал	0,80	4,20	973-1273	1·10 ⁻³
Ниобий	1,00	4,38	973-1273	1·10 ⁻³
Осмий	2,10	4,35	973-1123	1·10 ⁻³
Рутений	0,45	3,95	873-1123	1·10 ⁻³
Ванадий	1,15	4,2	873-1123	1·10 ⁻³
Гафний	1,30	4,0	873-1073	1·10 ⁻²
Титан	1,15	3,85	823-1073	1·10 ⁻²
Иридий	1,30	4,15	873-1073	1·10 ⁻¹
Хром	2,15	3,85	723-973	0,2
Скандий	0,50	2,97	673-873	1,1
Кобальт	1,85	3,46	773-973	2,3
Цирконий	1,4	3,23	673-923	2,3
Родий	1,9	4,28	723-1073	3,2
Железо	0,75	2,85	623-973	7,1
Кремний	1,75	2,97	673-973	17
Иттрий	0,90	2,38	573-723	40
Лантан	1,0	2,27	473-623	88
Марганец	1,65	2,80	573-873	120
Никель	2,0	2,77	573-873	200
Платина	1,40	2,62	473-773	220
Кальций	1,80	2,10	423-773	220
Магний	1,10	1,80	423-623	270
Палладий	2,25	2,61	373-773	560
Церий	2,40	2,52	423-773	740
Стронций	2,10	2,07	373-573	930
Медь	1,0	1,66	373-573	1·10 ³
Цинк	1,50	1,66	423-573	2·10 ³
Германий	2,70	2,25	423-723	4·10 ³
Барий	2,50	1,94	373-523	5·10 ³
Серебро	2,36	1,79	423-523	6·10 ³
Алюминий	2,37	1,74	373-523	8·10 ³
Свинец	3,25	3,12	523-595	350*
Литий	0,7	1,69	348-450	16*

* – Значения даны вблизи температуры плавления металлов.

Видно (рис. 7.14), что с определенной для каждого металла температуры экспериментальные значения времени экспозиции до разрушения образцов начинают резко возрастать. Следовательно, каждый металл может быть охарактеризован своей температурой, ниже которой лимитирует процесс коррозии (первый этап). Выше этой температуры процесс, вероятно, лимитируется вторым этапом, т.е. диффузией. Возможно, этим объясняются и очень близкие значения углов наклона соответствующих прямых на графиках для различных металлов. Действительно значения коэффициента (b) (см. табл. 7.9) не отклоняются более чем в три раза от среднего для всех изученных металлов.

Исходя из этого факта, все металлы можно расположить в ряд по тем минимальным температурам, начиная с которых поведение их по стойкости в жидком галлии подчиняется приведенным выше зависимостям. Такой ряд будет характеризовать изменение прочности связи атомов в чистом металле по сравнению со связями между растворимым веществом и галлием. Очевидно, когда энергия связи между атомами металла (Me-Me) намного больше энергии связи между атомами металла и галлия (Me-Ga), атомы галлия не могут разрушить межатомную связь в кристаллической решетке и металл не будет растворяться в галлии. Однако при равенстве или небольшом различии в этих энергиях связи вероятность отрыва поверхностных атомов растворимого вещества и сольватация их растворителем будет подчиняться статистическим закономерностям.

Сопоставление результатов по изотермической коррозии образцов в чистом галлии и в сплавах галлия с добавками испытуемых металлов (табл. 7.10) показывает, что с повышением температуры отношение времени выдержки (f) образцов в сплаве и в галлии ($f = t_{\text{Ga-Me}}/t_{\text{Ga}}$) приближается к единице. Следовательно, с отдалением от температуры ликвидуса скорость коррозии образцов уравнивается. В эксперименте были созданы более жесткие условия для коррозии, поскольку с увеличением концентрации корродирующего металла в галлии скорость коррозии убывает со снижением «движущей силы» процесса согласно закону Фика.

Таблица 7.10

Изменение времени изотермической выдержки образцов (сек.) при разных температурах в зависимости от насыщения растворителя [13]

Металл	Исходный растворитель	Примесь	Длительность выдержки при температуре, сек.	
			300 °C	500 °C
Свинец	(Ga+Pb)/Ga	1,9/2,6·10 ⁻²	(2,1·10 ² /1,8·10 ²) = 1,2	-
Цирконий	(Ga+Zr)/Ga	0,21/1,3·10 ²	(2,84·10 ⁴ /1,58·10 ⁴) = 1	(6,9·10 ² /5,6·10 ²) = 1,2
Железо	(Ga+Fe)/Ga	0,36/2,5·10 ⁻²	(5,1·10 ⁴ /1,58·10 ⁴) = 3,2	(1,44·10 ³ /1,2·10 ³) = 1,2
Никель	(Ga+Ni)/Ga	0,34/2,7·10 ⁻²	(2,28·10 ³ /6,4·10 ²) = 3,6	(4,1·10 ² /4,0·10 ²) = 1,0
Кобальт	(Ga+Co)/Ga	0,34/2,7·10 ⁻²		(4,5·10 ² /4,17·10 ²) = 1,1
Титан	(Ga+Ti)/Ga	0,41/1,7·10 ⁻²		(5,0·10 ⁴ /1,3·10 ⁴) = 3,8
Ванадий	(Ga+V)/Ga	0,39/2,0·10 ⁻²		(7,55·10 ⁴ /3,48·10 ⁴) = 2,1
Молибден	(Ga+Mo)/Ga	0,08/3,0·10 ⁻⁴		(3,2·10 ⁵ /1,8·10 ⁵) = 1,8

Наиболее стойкие металлы в жидком галлии – 13 преимущественно тугоплавких металлов (табл. 7.11). Для этих металлов указаны значения растворимости и коррозии для 773 и 973 К, а также максимальная температура, при которой металл может быть рекомендован для длительных испытаний.

Вольфрам при 600 °С не взаимодействует, а при 800 °С слабо взаимодействует с галлием, что связано с летучестью его оксида [1]. Данные по растворимости, основанные на анализе фильтрата и коррозионной устойчивости фольги при 900-1150 °С, свидетельствуют, что вольфрам надежно устойчив до 800 °С. Металлографические исследования образца после выдержки при 1100 °С в течение 200 часов показывают значительное расширение наружных границ зерен. Отчетливое изменение микроструктуры вольфрама подтверждает его межкристаллитную коррозию при 1100 °С.

Рений не подвергается заметному воздействию галлия при выдержке в течение 300 часов при температуре 800 °С [1]. Выдержка при 1100 °С в течение 100 часов приводит к явному взаимодействию. Плотнospеченные при температуре выше 2500 °С изделия из рения могут длительно использоваться в качестве контейнерного материала, по крайней мере до 700 °С. Электрохимические рениевые покрытия из водных растворов [183, 184] на стальных образцах снижают действие галлия, но не предохраняют от него. Покрытия в 5 и 20 мкм полностью растворялись за несколько часов при температуре выше 800 °С. Коррозионная неустойчивость покрытий обусловлена их высокой напряженностью, наличием микротрещин, оксидов и остатков электролита в трещинах.

Таблица 7.11

Коррозия и растворимость наиболее стойких в жидком галлии металлов

Металл	T _{макс.} , К	Растворимость, ат.%		Коррозия, г/м ² ·час	
		773 К	973 К	773 К	973 К
Вольфрам	1073	~10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻³
Рений	973	1·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻³	9·10 ⁻³	5·10 ⁻²
Бериллий	873	1·10 ⁻⁴	6·10 ⁻²	3·10 ⁻²	0,2
Тантал	873	1·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	0,5	1,4
Ниобий	873	1·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	0,6	1,8
Молибден	873	2·10 ⁻³	1·10 ⁻²	0,8	2,8
Осмий	823	4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	0,8	2,8
Рутений	773	3·10 ⁻³	0,11	1,6	7,5
Ванадий	723	9·10 ⁻³	0,12	1,9	8,4
Гафний	723	1·10 ⁻³	0,12	1,6	12,0
Титан	673	4·10 ⁻²	0,23	2,6	20,0
Иридий	673	1·10 ⁻²	0,24	2,0	25,0
Хром	673	3·10 ⁻²	0,20	2,2	30,0

Бериллий выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ образует с галлием зону взаимодействия, ширина которой с температурой растет [1]. При выдержке в течение одних суток в инертной атмосфере при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ галлий не смачивает стенку тигля. Зона взаимодействия резко снижает взаимную диффузию и приводит к высокой устойчивости бериллия. Максимальная эксплуатация при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигала 14 суток. Растворимость бериллия при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила 6,6 ат.% (0,9 масс.% [1]), а по данным нашей работы [13] – 1,41 ат.%, т.е. в четыре раза ниже (рис. 7.15).

Повышенное значение по данным Вилкинсона, вероятно, можно объяснить тем, что растворимость определяли по убыли массы образца. Образцы брали в виде кусочков размером $0,6414 \times 0,1162 \times 0,1187$ дюйма. В таких условиях эксперимента обычно получают завышенные значения по сравнению с истинной растворимостью.

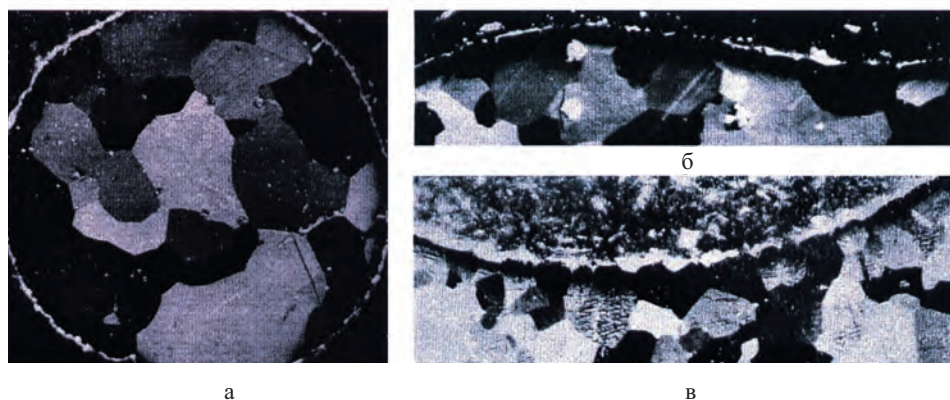


Рис. 7.15. Коррозия бериллиевой проволоки (пруток диаметром 2,4 мм) в галлии при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в кварцевой ампуле в атмосфере аргона в течение двух недель.

(а) – Поляризованный свет, увеличение $\times 30$: толщина реакционного слоя 2 мкм (убыль толщины образца согласно Вилкинсону [1] составляет от 4 до 8 мкм); (б) – тот же образец показан по длине; (в) – стенка бериллиевого тигля при тех же условиях экспозиции показывает небольшую межзеренную коррозию ($\times 75$, в поляризованном свете)

Тантал, по данным Вилкинсона [1], имеет растворимость в галлии, ат.‰: при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 0,01; при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 0,58 и 4,1; и при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1,3. Различия в значениях при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ объясняется окисными включениями в тантале. Используемый тантал был низкого качества, и в этой работе, соответственно, получены завышенные результаты по сравнению с нашими данными (см. табл. 7.11). Металлографические исследования после выдержки в течение 330 часов при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаружили незначительную зону взаимодействия и отсутствие заметной межкристаллитной коррозии (рис. 7.16) [13]. Сплав тантала с вольфрамом более стоек к коррозии в среде с галлием (рис. 7.17) [1].

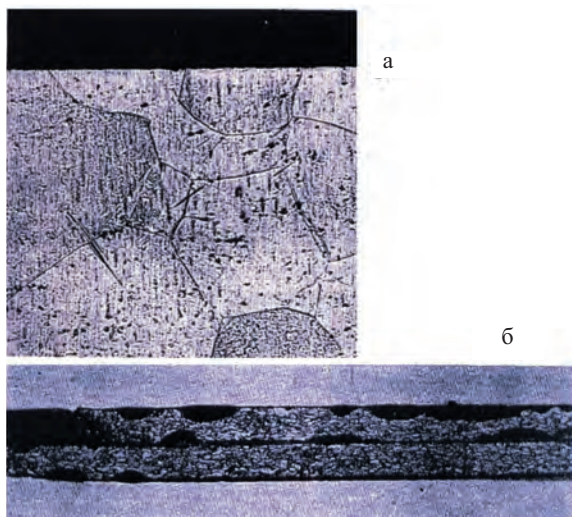


Рис. 7.16. Коррозия танталового тигля в галлии при температуре 600 °С в течение 330 час. (а). Травление смесью $\text{NH}_4\text{F}+\text{HF}$. по длине тигля, питтинговая коррозия, увелич. $\times 100$ (б)

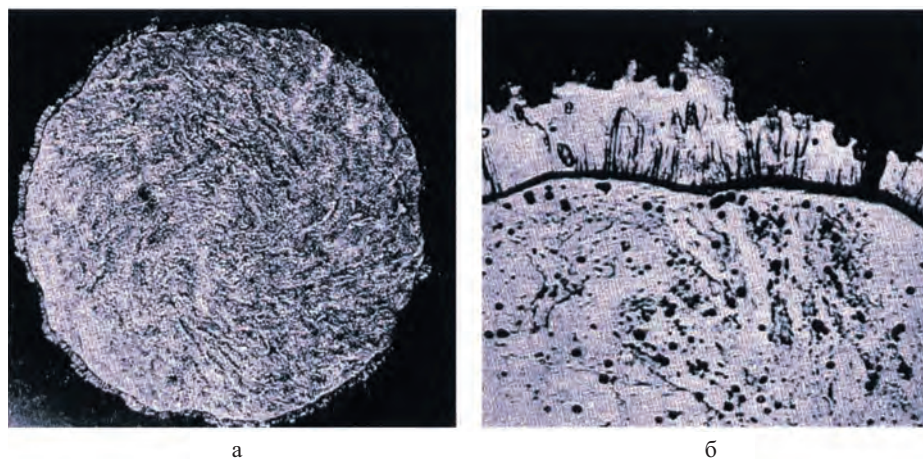


Рис. 7.17. Коррозия проволоки (диаметр 1,4 мм) из сплава тантала с вольфрамом: Выдержка в инертной атмосфере 336 час. при температуре 800 °С, травление смесью кислот. (а) – $\times 50$; (б) – $\times 500$

Ниобий практически не взаимодействует с галлием ниже 450 °С, при 600 °С наблюдается зона взаимодействия, состоящая из двух различных фаз (рис. 7.18) [1]. Межкристаллитной коррозии после 48-часовой выдержки при 800 °С не наблюдается. По коррозионной устойчивости в галлии ниобий несколько уступает танталу.

Осмий, рутений и иридий являются наиболее устойчивыми металлами из платиноидов. Высокоплотные осмий и рутений могут быть использованы в качестве материала контейнера, по крайней мере до 500 °С. Иридий при этой температуре уже значительно разъедается галлием. Интерес к применению рутения и иридия в качестве материала контейнера для жидких

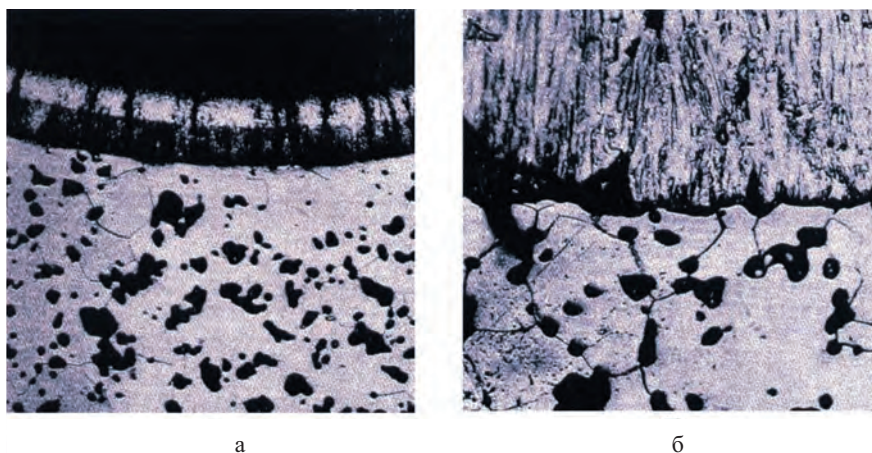


Рис. 7.18. Сечение ниобиевого тигля после коррозии в галлии. При 600 °С в течение 24 час. (а) и 800 °С – 48 час. (б); травление смесью HNO₃+HF; увеличение ×100 (а) и ×250 (б)

металлов вызван окалиностойкостью их до 700 °С [186]. Оба металла дают плотные электролитические покрытия [187, 188]. Потеря веса рутениевого образца в галлии при нагревании до температуры на 400 °С выше плавления галлия составляет всего $5 \cdot 10^{-4}$ г/см²·час. Иридий и рутений сильно разъедаются алюминием и цинком уже при температуре плавления.

Молибден и хром значительно взаимодействуют с галлием начиная с 600 °С. На поверхности образцов возникают реакционные зоны, хорошо наблюдаемые под микроскопом после нескольких десятков часов выдержки в расплаве при этой температуре (рис. 7.19.) [13]. Скорость коррозии сильно зависит от структуры металлов.

Хромовые пластинки, полученные электрохимическим осаждением [189, 190], подвергаются более быстрому воздействию галлия из-за характерных для этого процесса примесей (гидрид, оксид) и механических напряжений, приводящих к растрескиванию покрытий. Плотные коррозионностойкие покрытия получают диффузионным хромированием [191], а также в результате термической деструкции хромдикумента [192].

Ванадий, гафний и титан можно использовать в контакте с галлием до 450 °С. Менее устойчив из них титан, подвергающийся при этой температуре уже существенной коррозии (табл. 7.11) [13].

Максимальной устойчивостью в галлии, как видим, обладают металлы, имеющие минимальную растворимость при выбранной температуре. Из 13 наиболее стойких металлов только бериллий не является тугоплавким. Однако есть металлы, например платина и другие (см. табл. 7.9), имеющие относительно высокие температуры плавления, но не обладающие устойчивостью к воздействию галлия при температурах уже в интервале 150-200 °С.

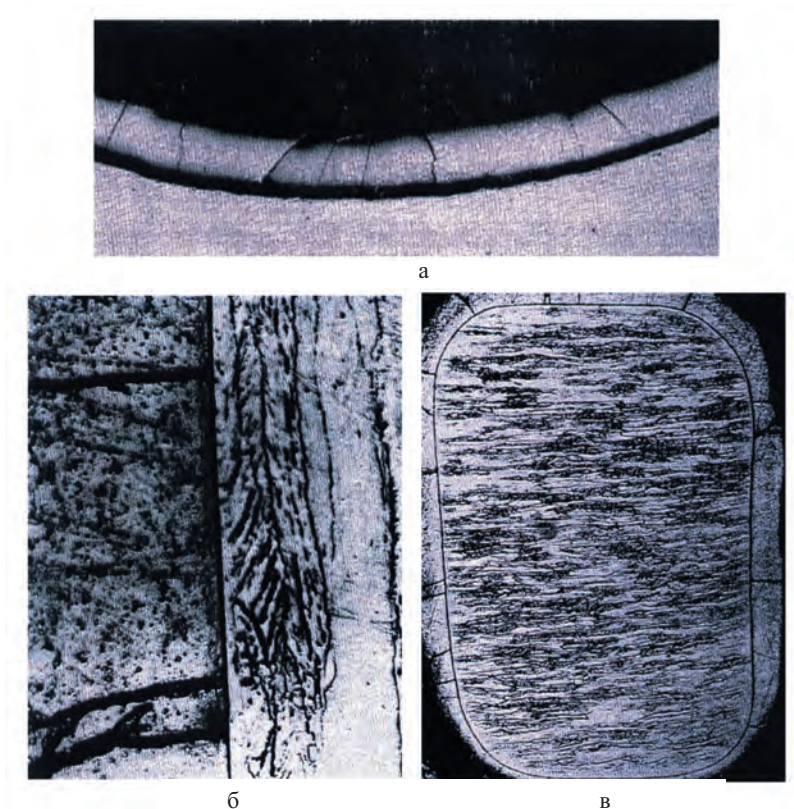


Рис. 7.19. Коррозия внутренней стенки молибденового тигля. Экспозиция 48 час. при температуре 600 °С, $\times 100$ (а); через 336 час. при 800 °С виден двух-фазный слой коррозии, $\times 500$ (б), $\times 50$ (в); травление смесью кислот

Механизм растворения образца. Метод вращающегося образца (в виде диска) позволяет установить механизм растворения на основе сопоставления опытных значений констант растворения K , полученных при помощи уравнения Нернста – Шукарева, с рассчитанными по теоретическим уравнениям физико-химической гидродинамики [177-181]:

$$dC/dt = K(C_{\text{н}} - C)S/V.$$

Для диффузионного режима растворения в жидком металле значения чисел Шмидта: $j = \eta/D$ лежат в пределах 50-300 и рекомендуется использовать вариант уравнения Левича [182] с табулированными значениями функции числа Шмидта [183]:

$$K = 0,554j^{-1}D^{2/3}\eta^{-1/6}\omega^{1/2}.$$

В приведенных уравнениях: C – концентрация; t – время; S – площадь растворяющейся поверхности; V – объем расплава; D – коэффициент диффузии; η – кинематическая вязкость расплава; ω – угловая скорость вращения образца.

Экспериментально полученные значения констант скоростей растворения приводят к одной скорости (рис. 7.20). Точность расчетов в значительной мере зависит от погрешности взятых значений вязкости, растворимости металлов и плотности. Неточность в значении кинематической вязкости весьма слабо сказывается на рассчитанной величине коэффициента диффузии. Наибольшую ошибку в расчете вносит главным образом неточность в значении растворимости. Особенно это относится к очень низким значениям растворимости. Как уже отмечалось выше, эти расхождения в данных по растворимости, вероятно, обусловлены трудностью отделения мельчайших частиц ИМС.

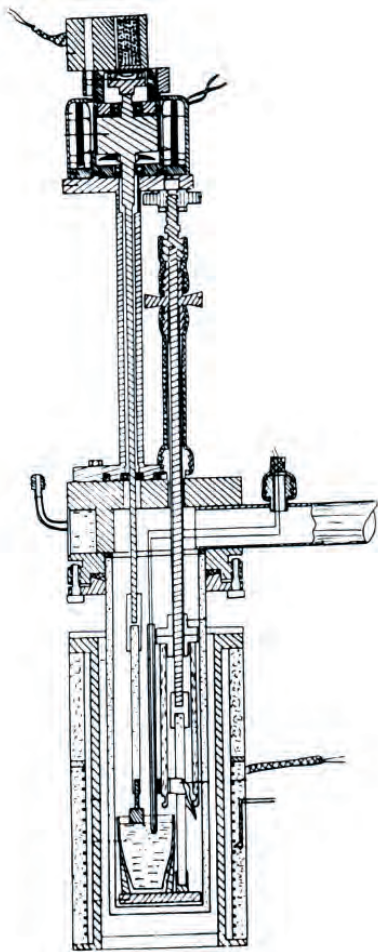


Рис. 7.20. Схема установки для исследования растворимости методом вращающегося диска в жидком металле [180, 220]

Для растворов в галлии ряда тугоплавких, малорастворимых чистых металлов значения приведены в табл. 7.9-7.11. В отличие от растворимости в галлии, экспериментальные значения растворимости ряда металлов в жидком алюминии приведены в табл. 7.12. Эти значения отличаются от вычисленных по уравнениям незначительно.

Таблица 7.12

Экспериментальные и вычисленные по уравнению ($\lg C = A - B/T$) значения растворимости металлов (ат.%) в алюминии при температурах 960 и 1000 К

Металл	ИМС	А	–В·10 ⁻³	Вычислено	Эксперимент		Вычислено	Эксперимент
					Фильтрование	Центрифугирование		
								960 К
Скандий	ScAl ₃	7,36	7,28	0,61	0,60	0,58	1,20	1,20
Титан	TiAl ₃	3,03	3,94	8,5·10 ⁻²	8,1·10 ⁻²	8,0·10 ⁻²	0,12	0,12
Хром	CrAl ₇	5,00	5,28	0,33	0,35	0,35	0,55	0,58
Цирконий	ZrAl ₃	6,60	7,58	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	4,8·10 ⁻²	0,12	0,11
Гафний	HfAl ₃	6,90	7,50	0,12	0,11	0,12	0,25	0,22

Зависимости константы скорости растворения изученных металлов в алюминии и галлии в зависимости от угловой скорости вращения диска (в координатах $\lg K - \lg \omega$) прямолинейны. Величина углового коэффициента этой зависимости для Re (0,54±0,02) свидетельствует о диффузионном режиме растворения, что характерно для всех исследованных переходных металлов [178]. Уравнение Касснера дает возможность вычислить коэффициент диффузии растворяющегося в диффузионном режиме металла. Эти значения ($D \cdot 10^9$ м²/с) для температуры 1073 К с ошибкой не более 10 % равны [178,180]: 3,70 (Sc); 3,82 (Ti); 3,05 (Zr); 3,42 (Hf). Определенный по методу вращающегося диска коэффициент диффузии характеризует диффузию в растворе, близком к насыщению. Константа скорости растворения (K) не зависит от концентрации растворяющегося вещества диска. Эту особенность метода «диска» следует учитывать при использовании полученных результатов [178].

7.6. Коррозия сплавов в галлии, галлий-индиевом и галлий-индий-оловянном сплавах

Титановые сплавы ВТ-1, ВТ-6 и ВТ-14 исследовали на стойкость в среде галлий-индиевого сплава эвтектической концентрации (20,5 масс.% In) при 350 °С в статических условиях. Отшлифованные и обезжиренные образцы погружались в отдельные ампулы из кварца, содержащие жидкий галлиевый сплав. Часть образцов была подвергнута пассивации путем окисления на воздухе при температуре 550-600 °С в течение 250 часов. Такая обработка позволяла получить оксидную пленку на образцах со структурой рутила [193, 194] и избежать при этом интенсивного проникновения кислорода вглубь металла, что приводит к охрупчиванию. Толщина образующейся оксидной пленки на поверхности чистого титана порядка нескольких

сотен ангстрем, а на титановых сплавах может быть и меньше [194, 195]. В процессе взаимодействия за 400 часов при 350 °С в галлии, в индии и Ga+In сплаве за 50 часов растворилось количество титановых сплавов, показанное в табл. 7.13.

По приведенным в таблице данным о растворимости образцов титановых сплавов рассчитаны скорости коррозии их в галлий-индиевом сплаве (в мм/год · 10⁻²) при 350 °С (расчет по уравнению: $K = 8760(V/S)(d_1/d_2)(C/t)$, где K – скорость коррозии, мм/год; V – объем жидкометаллической среды, см³; S – поверхность образца, см²; d_1 и d_2 – плотность среды и растворяемого металла, г/см³; C – концентрация, масс.%; t – время испытания, час), которые составили для непассивированных образцов – 4,9 (BT1-1); 5,4 (BT-6) и 4,6 (для BT-14) и намного меньше для пассивированного сплава BT1-1 – 0,18.

Таблица 7.13

Убыль массы (n % · 10⁻²) непассивированных и пассивированных образцов (пластин толщиной 0,8 мм и прутков диаметром 1,5 мм) титановых сплавов в галлии, индии и их сплавах при температуре 350 °С [172]

Среда	BT1-1 непассивир.	BT-6 непассивир.	BT-14 непассивир.	BT1-1 пассивир.	BT-6 пассивир.	BT-14 пассивир.
Галлий	1,03	0,83	0,98	0,13	0,53	0,50
Индий	0,067	0,03	0,014	0,026	0,015	0,028
Ga+In	0,80	0,43	0,36	0,03	0,38	0,29

Пассивированные образцы титановых сплавов BT-6 (4,6) и BT-14 (3,5) подвержены практически такой же коррозии, как и непассивированные. Последние два сплава, как известно, содержат алюминий (соответственно, 6 и 4 масс.%), который, несмотря на присутствие в этих сплавах ванадия (4 % в BT-6) и молибдена (3 %) с ванадием (1 %) в BT-14, незначительно защищаются пассивацией. Присутствующий алюминий в титановой окалине, помимо прямого взаимодействия с кислородом воздуха, термодинамически способен восстановить рутил до металла или низших оксидов титана [195]. Оксидная пленка, кроме того, может растрескиваться из-за разных коэффициентов термического расширения Al₂O₃ и TiO₂. Концентрация алюминия в индиевом (для BT-6 составила 0,18 · 10⁻² масс.% и для BT-14 – 0,20 · 10⁻² масс.% Al) и в Ga+In расплаве значительно превосходит содержание титана (<0,10 масс.% Ti). Пассивация титана марки BT1-1 (титана более 99; кремния 0,12; углерода 0,08; алюминия менее 0,08 масс.%) приводит к уменьшению скорости коррозии примерно в 25 раз в сплаве Ga+In и только в ~3 раза в чистом жидком индии. С уменьшением продолжительности выдержки при проведении пассивации образца BT1-1 скорость коррозии возрастает: для 170 час. (вместо принятой 250 час.) она составила 0,2 · 10⁻² и для 50 час. – 1,5 · 10⁻² мм/год.

Следовательно, титан классификации BT1-1 обладает рядом преимуществ по сравнению с легированными титановыми сплавами: этот материал не загрязняет жидкометаллическую среду алюминием, а пассивация

титана ВТ1-1 приводит к резкому уменьшению коррозии в галлии, индии и их сплаве. Термодинамический расчет изобарного потенциала реакции восстановления оксида титана жидким галлием (~130 кДж/г-атом кислорода при 600 °С) свидетельствует о высокой устойчивости оксидного покрытия. Отсутствие способности к восстановлению оксидной пленки на титане со стороны жидкометаллической среды не гарантирует ее длительной устойчивости на поверхности материала. Реальные условия эксплуатации конструкционного материала: колебания температуры в установках, механические воздействия, а также сам коррозионный процесс, сопровождающийся диффузией металла через пленку оксида, могут со временем приводить к разрушению защитного покрытия. Однако в частном случае пассивация титана ВТ1-1 достаточно эффективно снижает коррозию материала в среде Ga+In сплава до температуры 400 °С. Выше 450 °С коррозия титана приводит к образованию на поверхности хрупких, легко рассыпающихся в порошок продуктов взаимодействия (рис. 7.21) [4, 13, 196, 197].

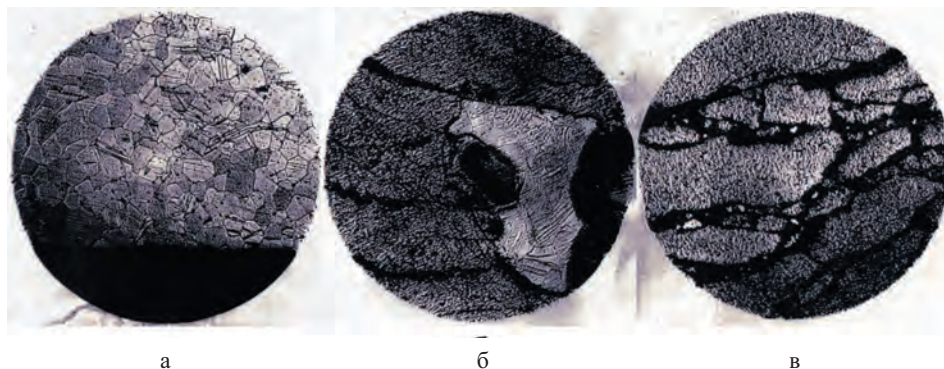


Рис. 7.21. Микроструктура образцов пассивированного (а) и не защищенного оксидной пленкой (б, в) титана ВТ1-1, подвергнутого коррозионному воздействию галлий-индиевого сплава.

При 420 °С в течение 300 час. (а), 15 час (б) и 500 °С в течение 50 час. (в). Пассивация проведена в течение 5 суток при температуре 600 °С

Из представленных микрофотографий видно, что наличие на поверхности титанового образца плотной пленки TiO_2 со структурой рутила значительно повышает стойкость в среде Ga+In сплава. Образец не взаимодействовал со сплавом (рис. 7.21а). Пассивация титана 2 % соляной кислотой при 20 °С в течение 3 часов оказывает аналогичное действие. Соляная кислота растворяет оксидную пленку титана, а образующаяся пленка гидроксида выполняет защитную функцию [193]. Зачищенные наждачной бумагой образцы титана (рис. 7.21б, в) почти полностью прокорродировали в сплаве при 420 °С за 15 и 50 часов при 500 °С [4]. Сварные соединения титана (сварка в аргоне) практически не уступают в стойкости металлу, не подвергнутому сварке. В динамических условиях опыта (образец вращался со скоростью 10 см/сек.) титан ВТ1-1 и его сварные соединения не корродируют в галлий-индиевом сплаве вплоть до 320 °С [4].

Нержавеющая сталь 1X18Н9Т в статических условиях опыта не взаимодействует со сплавом Ga+In до 250 °С при выдержке 2000 часов. Выше 320 °С процесс взаимодействия нержавеющей стали со сплавом протекает весьма интенсивно и сопровождается образованием на поверхности стали двух коррозионных слоев [196]. Один слой составляет фаза FeIn₃, непосредственно прилегающая к матрице образца и достаточно прочно с ней сцепленная. Второй – внешний слой, вероятно, составляет интерметаллическое соединение FeGa₄ (возможно, смесь FeGa₄+FeGa₃ [198]). Сварные соединения этой стали менее устойчивы, и продукты коррозии в статических условиях на сварных швах образуются при температуре 250-280 °С. В динамических условиях (10 см/сек.) эксперимента после выдержки в течение 700 час при 250 °С установлено образование коррозионного слоя. Растворимость основных компонентов нержавеющей сталей в жидком индии описывается уравнением:

$$\lg C = A - B/T,$$

где C – концентрация в ат.%. Значения коэффициентов A и B в уравнении растворимости, соответственно, равны: для титана – 0,45 и $1,28 \cdot 10^3$; хрома – 1,87 и $0,925 \cdot 10^3$; железа – 0,78 и $0,806 \cdot 10^3$; никеля – 2,60 и $1,92 \cdot 10^3$. Растворимость этих металлов при температуре 873 К в индии, галлии и олове приведена на рис. 7.22.

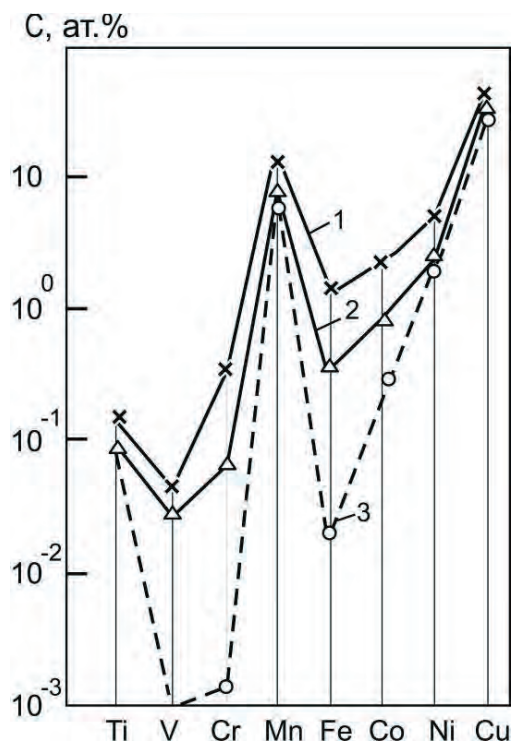


Рис. 7.22. Растворимость (ат.%) некоторых металлов четвертого периода Периодической системы Д.И. Менделеева при температуре 873 К в олове (1), галлии (2) и индии (3) [13,159]

Наименьшая растворимость установлена в жидком индий. Следовательно, в случае применимости в первом приближении аддитивного подхода к действию компонентов жидкометаллической среды на конструкционные металлические материалы можно ожидать повышения стойкости их при замене части галлия в среде на индий. Микроструктура стали 1X18H9T после 2000 часов выдержки образца в Ga-In сплаве при температуре 250 °С свидетельствует об отсутствии взаимодействия (рис. 7.23а). В условиях статического погружения область температур 250-300 °С следует считать пороговой для этой стали [4]. Выдержка образца в сплаве при более высоких температурах приводит к взаимодействию стали со сплавом (рис. 7.23б) с образованием интерметаллических соединений $FeGa_4$ (рис. 7.23г) и небольшим количеством второй фазы – $FeIn_3$ (рис. 7.23д). Поверхностный слой прокорродировавшей стали является очень хрупким, легко скалывающимся с поверхности образца. Скорость коррозии стали 1X18H9T при потоке (10 см/сек.) жидкого сплава значительно возрастает, но на поверхности образца сохраняется прослойка интерметаллида $FeGa_4+FeIn_3$. Сварной шов на этой стали при сварке под обильной струей аргона электродом из нержавеющей стали при силе тока 30 ампер (скорость сварки 10 см/мин) начинает взаимодействовать лишь при температуре 250 °С (рис. 7.23в) [4]. Микроструктуры ИМС более активного компонента жидкого сплава галлия с железом с включением $FeIn_3$ (рис. 7.23г) и без включения этого соединения (рис. 7.23д), а также микроструктура стали со слоем ИМС $FeIn_3$ приведены на рис. 7.23.

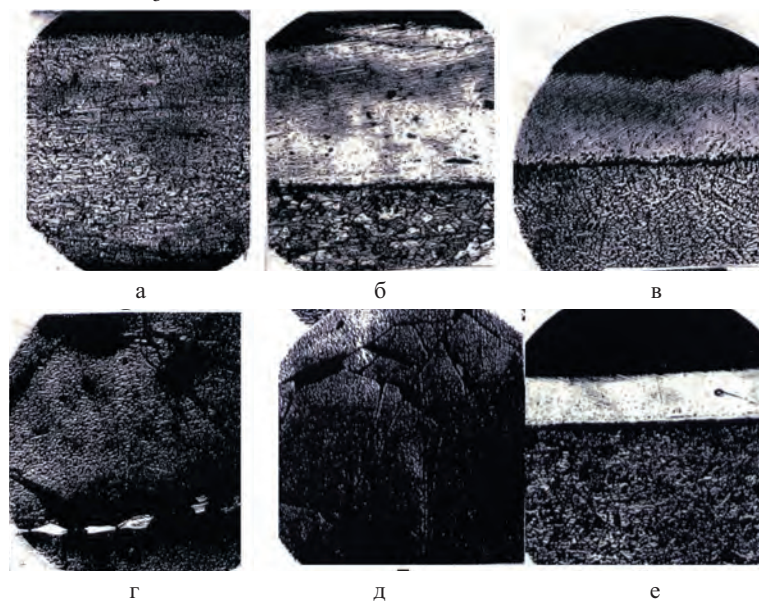


Рис. 7.23. Микроструктура стали 1X18H9T после испытания в сплаве Ga+In. При 250 °С в течение 2000 часов (а), выдержка образца в сплаве при 380 °С в течение 300 часов (б), сварной шов после выдержки в сплаве при 250-280 °С в течение 500 часов (в), микроструктура ИМС $FeGa_4$ с небольшим включением фазы $FeIn_3$ (г), микроструктура ИМС $FeGa_4$ (д), микроструктура 1X18H9T с ИМС $FeIn_3$ с выдержкой образца при 380 °С в течение 150 часов (е); увеличение – $\times 200$, травление

Коррозия стенок тиглей из АРМКО-железа, никеля и сплава Инконел в галлии приведены на рис. 7.24. За время 48 часов при температурах 600 °С (рис. 7.24а, б, г) и 800 °С (рис. 7.24в) наблюдается глубокая двухслойная коррозия стенок [4]. Продукт реакции на сплаве Инконел (рис. 7.24г) – мягкий и рассыпчатый.

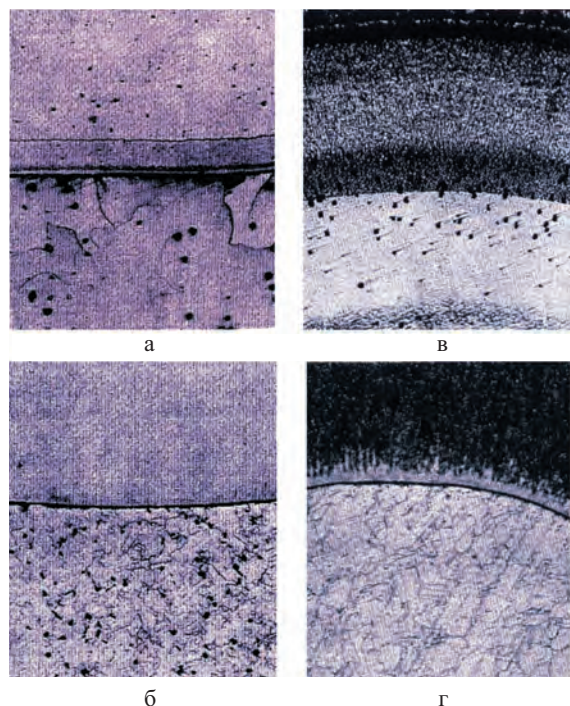


Рис. 7.24. Коррозия тиглей из АРМКО-железа (а, х100), никеля (б, х250), сплава Инконел (г, х100) при 600 °С и никеля (в, х100) при 800 °С за время 48 часов [4]. Травление никеля смесью $\text{HNO}_3 + \text{HAc}$, сплава Инконел – смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{CuCl}_2$

Высоколегированные стали в галлиевых сплавах. Результаты динамических испытаний при скорости потока расплава Ga+In 50 см/сек. (табл. 7.14) показали пониженную стойкость взятых образцов легированных сталей при 250 °С. Наименее стойкими оказались образцы из хромомолибденовой стали (молибдена 0,2 %), более стойкими – из «капповой» стали с повышенным содержанием никеля и хрома (рис. 7.25).

Испытания хромистой и бериллиевой бронз показали полную их непригодность для работы в контакте с галлиевым сплавом. Стойкость к воздействию галлия чистого хрома высокая при исследуемых температурах. Диффузии галлия в хром не обнаружено. Хром был смочен жидким сплавом. Ряд конструкционных сплавов испытан при 20 °С в течение до 300 часов в работе [199]. Убыль веса образцов составила: стали 45 – 0,19 %, стали 35 – 0,01 %, ШХ9 – 14,5 %, латуни – 0,04 %, меди – 6,47 %, серебра – 0,02 %.

Коррозионная стойкость ряда высоколегированных сталей и сплавов в галлий-индий-оловянном сплаве при испытаниях в динамических условиях приведена в табл. 7.15 в сопоставлении со сталью 1Х18Н9Т (ЭЯ1Т).

Привес контрольного образца стали марки 1Х18Н9Т в статических условиях в сплаве Ga-In при температуре 320 °С (мг/см²) составил за время (час.): 1,5/200; 3,0/300; 5,0/400; 8,0/600 и 11,0/800; а при 400 °С: 12,0/50 и 15,0/100. Для испытаний в динамических условиях образцы сталей в виде цилиндров (диаметром 6,0 мм) вставляли в графитовый или фторопластовый блок, помещаемый в кварцевый стакан с галлиевым сплавом. Воздействию подвергался полированный торец образца, выступавший с нижней стороны блока на 1,5 мм. После экспозиции коррозионного воздействия длину образца и толщину образовавшейся пленки определяли после шлифовки боковой поверхности образца и травления. Толщину определяли по снимку и на оптическом длинномере. Применяли также весовой метод определения стойкости образцов. Сплав перемешивался кварцевой четырехлопастной мешалкой и термостатировался с точностью ±3 °С. В опытах избегали возможности появления гетерометаллического эффекта, вызываемого контактом с расплавом разных по составу образцов. Линейную скорость потока в зоне установки образцов устанавливали равной 15 или 50 см/сек. Контроль за содержанием примесей в сплаве проводили химическим методом.

Таблица 7.14

Коррозионная стойкость легированных сталей в галлий-индиевом сплаве при динамических испытаниях 50 см/сек.

Марка образца	Температура испытаний, °С	Время выдержки, час.	Скорость коррозии, мм/год	Стойкость, баллы
40Х	250	200	1,2	3
35 ХМ	250	200	1,3	3
38Х2Н3М	250	200	1,1	3
60Х4Г8Н8В	250	500	0,8	2
34ХН3М	250	200	1,1	3
Хром*	250	500	0,001	1
Хром*	400	500	0,008	1

* – образец хромирован электролитически.

Коррозионная стойкость нержавеющей сталей в галлиевом сплаве в основном определяется твердыми растворами, содержащими значительные количества хрома. Легирующими компонентами в изученных марках сталей были также никель, марганец, титан и др. Режим термической обработки соответствовал обычно рекомендованному для коррозионностойких сталей [201]. Сопоставление стойкости образцов в галлий-индий-оловянном сплаве проведено в динамических условиях для двух температур 250 и 400 °С. К категории стойких (коррозия менее 0,1 мм/год), по этим данным, при 523 К, можно отнести стали марок Х22, Х25Т, Х18Н9Т, 4Х15Н7Г7Ф2МС, 3Х17Г15Н4АФ2, 4Х12Н8Г8МФБ и сплав ХН77ТЮР.

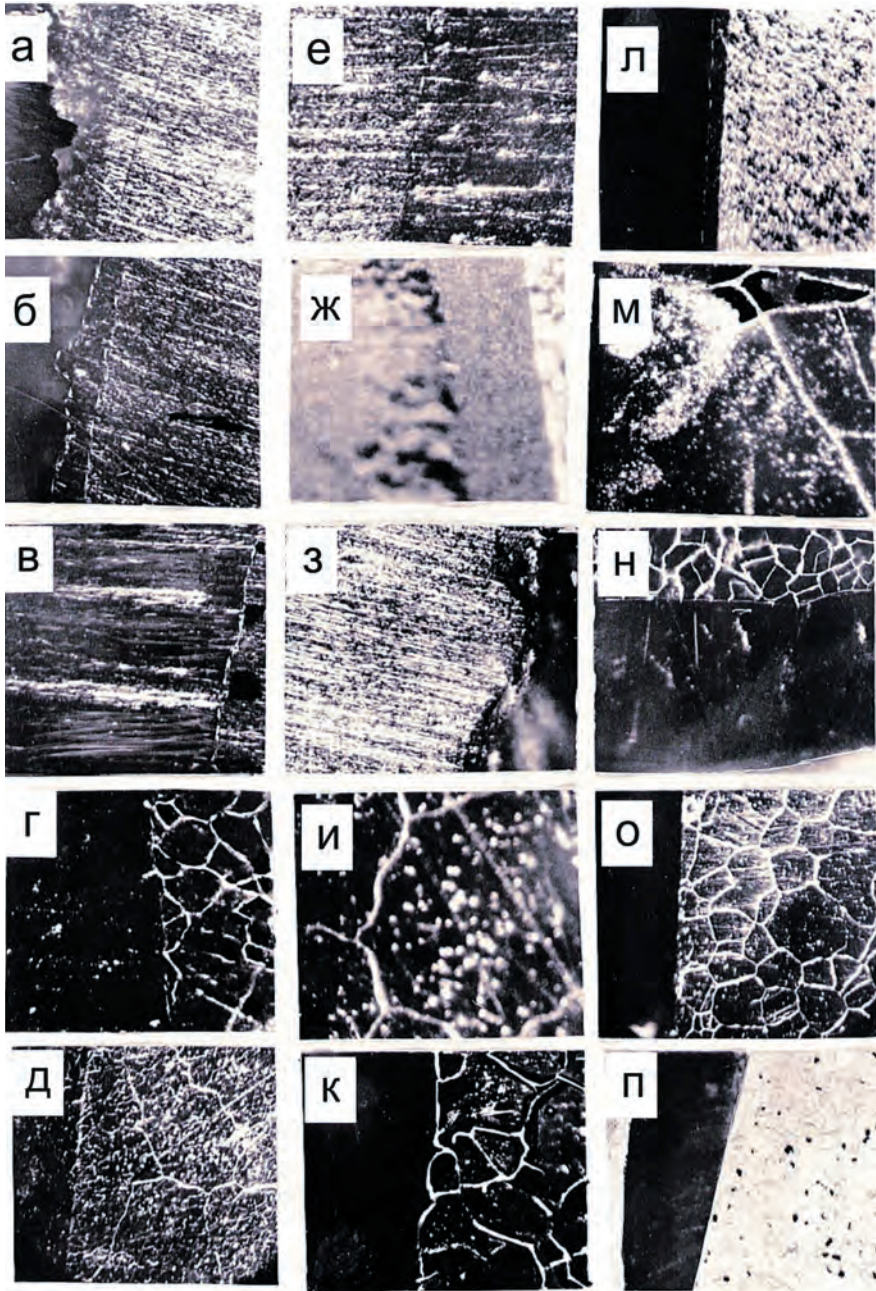


Рис. 7.25. Коррозия конструкционных материалов в галлиевом сплаве. При температуре 250 °С (а, б) и 400 °С (остальные); а – бронза БрБ2, $\times 120$; б – сталь 40Х, $\times 120$; в – сталь 35 ХМ, $\times 120$; г – 4Х12Н8Г8МФБ, $\times 120$; д – то же, $\times 200$; е, ж – Х15Н9Ю, $\times 120$ (видны два слоя в реакционной зоне); з, и, к – 4Х12Н8Г8МФБ, $\times 200$; л – Х18Н9Т, $\times 120$; м – 60Х4Г8Н8В, $\times 250$; н – 4Х14Н14В2М, $\times 120$; о – ХН77ТЮ, $\times 200$; п – никель, $\times 120$. Шлифы г, д, ж, и, к, м, н, о – травление [200]

Более подверженными воздействию (до 0,2 мм/год) оказались стали 2Х13, 3Х13 и Х15Н9Ю. При 400 °С к категории относительно стойких (коррозия менее 1 мм/год) относятся: Х25Т, Х18Н9Т, 4Х15Н7Г7Ф2МС, 3Х17Г15Н4АФ2 и 4Х12Н8Г8МФБ, остальные – к малостойким, причем для сталей 2Х13, 3Х13 и Х15Н9Ю вычисленная скорость коррозии составила около 2 мм/год.

Таблица 7.15

Коррозионная стойкость высоколегированных сталей и сплавов к действию галлий-индий-оловянного сплава в динамических условиях (15 см/сек.) при температурах 250 и 400 °С

Марка стали или сплава	Вид термообработки	Температура испытаний, °С	Время выдержки, час.	Скорость коррозии, мм/год	Стойкость, баллы
1Х17Н2	З	250/400	500/200	0,1/1,3	2/3
2Х13	З	250/400	500/200	0,17/1,8	2/3
3Х13	З	250/400	500/200	0,18/1,9	2/3
Х22	О	250/400	500/200	0,06/1,0	1/3
Х25Т	О	250/400	500/200	0,05/0,8	1/2
Х15Н9Ю	Н	250/400	500/200	0,2/2,3	2/3
Х18Н9Т	З	250/400	500/200	0,06/0,8	1/2
Х16Н16	З	250/400	500/150	0,11/1,3	2/3
4Х14Н14В2М	З	250/400	500/200	0,09/1,1	2/3
4Х15Н7Г7Ф2МС	З	250/400	500/150	0,08/0,95	1/2
3Х17Г15Н4АФ2*	З	250/400	200/180	0,08/1,3	1/3
4Х12Н8Г8МФБ	З/С/З/С	250/250/400/400	500/500/200/200	0,055/0,10/0,87/1,65	1/2/2/3
ХН77ТЮР	З	250/400	500/200	0,03/0,8	1/2

Примечание. Классы сталей (строки): 1-3 – мартенситный; 4-5 – ферритный; 6 – аустенито-мартенситный; 7-12 – аустенитный; 13 – сплав на никелевой основе. Вид термообработки: З – образец закален с низким отпуском; О – отпущен или отожжен; С – состарен; Н – нормализован; * – коррозия изучалась при скорости потока 50 см/сек.

Влияние термической обработки можно проследить на примере стали 4Х12Н8Г8МФБ (см. рис. 7.25 и табл. 7.15). Толщина образовавшейся пленки на закаленных образцах при 400 °С примерно в 3-5 раз меньше. При 250 °С коррозионная стойкость закаленного образца примерно в два раза больше, чем состаренного. Снижение коррозионного воздействия галлиевого сплава на стали с увеличением в них хрома можно наблюдать на сталях 40Х, 2Х13, 1Х17Н2, Х22, Х25Т. Для этих сталей скорости коррозии при 250 °С, соответственно, равны 2,2; 0,17; 0,1; 0,06 и 0,05 мм/год. Такое же большое влияние хрома на стойкость стали прослеживается и по данным при 400 °С: скорость коррозии для марок 22Х13, 1Х17Н2, Х22 и Х25Т составляет, соответственно, 1,8; 1,3; 1,0 и 0,8 мм/год.

Замена основы сталей – железа на никель – не дает существенного увеличения стойкости в галлиевом сплаве, что можно видеть, сравнивая скорости коррозии сталей Х25Т и Х22 со сплавом ХН77ТЮР. При 250 °С для них получены, соответственно, значения 0,05; 0,06; 0,03 и для 400 °С – 0,8; 1,0 и 0,8 мм/год. Для сталей 1Х17Н2 и Х16Н16 с увеличением содержания никеля также можно заключить, что коррозионная стойкость существенно не улучшается. Добавка алюминия к хромоникелевой стали снижает устойчивость, что прослеживается при сравнении скорости коррозии марок 1Х17Н2 и Х16Н16 со сплавом Х15Н9Ю. Наоборот, стабилизация хромоникелевой стали титаном уменьшает скорость коррозии при изученных температурах в 1,5-2,0 раза (сравните стойкости сталей Х16Н16 и Х18Н9Т). Увеличение содержания углерода на хромистых нержавеющих сталях несколько усиливает скорость коррозии, что видно при сравнении сталей 2Х13 и 3Х13.

С помощью металлографического анализа коррозионное взаимодействие выявляется хорошо наблюдаемой пленкой. В большинстве сталей увеличение толщины идет равномерно по фронту (рис. 7.25 и 7.26). Преимущественное растворение зерна стали по сравнению с границами зерен обнаружено на образцах стали 60Х4Г8Н8В и «состаренной» стали 4Х12Н8Г8МФБ. В закаленном состоянии с низким отпуском для последней марки стали обнаружена межкристаллитная коррозия (до 200 мм/год).

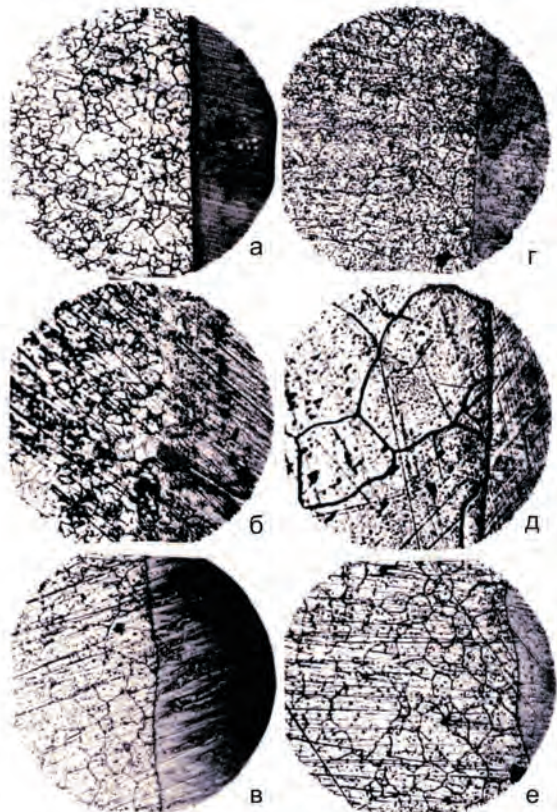


Рис. 7.26. Коррозия сталей в галлиевом сплаве (400 °С, 200 час., х430): а – сталь 40Х, б – 4Х14Н14В2М, в – 4Х15Н7Г7Ф2МС, г – 2Х13, д – 4Х12Н8Г8МФБ (состарен), е – 3Х17Г15Н4АФ2

Кинетика растворения образцов сталей X18H9T, X22, 2X13, 3X13, 4X15H7Г7Ф2МС, 3X17Г15Н4АФ2 и 1X17Н2 при 673 К показана в табл. 7.16 и 7.17. Эти значения носят полуколичественный характер, что обусловлено значительной относительной ошибкой при небольших выдержках. В последней таблице на примере стали 3X17Г15Н4АФ2 показана воспроизводимость значений скорости коррозии на двух образцах. Как видно из полученных данных, скорость коррозии уменьшается по сравнению с начальным максимальным значением.

Таблица 7.16

Кинетика коррозии сталей в галлий-индий-оловянном сплаве в статических и динамических (15 см/сек.) условиях при 400 °С

Марка	Время выдержки, час.	Статические условия. Уменьшение длины, мм	Статические условия. Скорость коррозии, мм/год	Динамич. условия. Уменьшение длины, мм	Динамич. условия. Скорость коррозии, мм/год
T1X18H9T	30	0,004	1,2	0,005	1,5
-"	50	0,004	0,7	0,008	1,4
-"	70	0,006	0,7	0,009	1,0
-"	120	0,009	0,6	0,011	0,8
-"	200	0,013	0,6	0,018	0,8
X22	30	0,005	1,5	0,005	1,5
-"	50	0,008	1,4	0,009	1,6
-"	70	0,009	1,1	0,013	1,6
-"	120	0,014	1,0	0,018	1,3
-"	200	0,020	0,9	0,023	1,0
3X13	30	0,008	2,3	0,010	3,0
-"	50	0,012	2,1	0,015	2,6
-"	70	0,015	1,9	0,020	2,5
-"	120	0,020	1,5	0,030	2,2
-"	200	0,35	1,4	0,043	1,9
1X17H2	30	0,008	2,3	0,010	2,9
-"	50	0,010	1,8	0,010	1,8
-"	70	0,011	1,4	0,015	1,8
-"	200	0,023	1,0	0,030	1,3

Таблица 7.17

Кинетика коррозии высоколегированных сталей в галлиевом сплаве
в статических и динамических (50 см/сек.) условиях при температуре 400 °С

Марка стали	Выдержка, час.	Коррозия в статических условиях, мм/год	Изменение массы в динамических условиях, г	Изменение длины* в динамических условиях с пленкой, мм	Скорость коррозии в динамических условиях, мм/год
2Х13	42	2,0	0,0142	0,134	2,8
"-	87	2,0	0,087	0,173	2,0
"-	136	1,5	0,1015	0,287	2,0
"-	180	1,5	0,1278	0,341	1,9
4Х15Н7Г7Ф2МС	42	1,4	0,0057	0,018	1,6
"-	87	1,1	0,0082	0,032	1,3
"-	136	0,9	0,0092	0,042	1,1
"-	180	0,8	0,0147	0,065	1,1
3Х17Г15Н4АФ2	42	1,8	0,0043	0,047	1,8
"-	87	1,4	0,0050	0,056	1,6
"-	136	1,1	0,0134	0,080	1,3
"-	180	1,0	0,0160	0,091	1,2
3Х17Г15Н4АФ2	42	1,8	0,0067	0,054	2,0
"-	87	1,4	0,0104	0,062	1,7
"-	136	1,1	1,0126	0,092	1,5
"-	180	1,0	0,0211	0,109	1,4

* – указывается увеличение длины образца, обусловленное появлением пленки взаимодействия. Для взятых марок сталей за 180 часов наблюдается увеличение массы.

Наибольшее снижение скорости коррозии наблюдается при статических условиях, где скорость коррозии снижается почти в два раза. В динамических условиях изотермической коррозии за тот же промежуток времени скорость снижения коррозии меньше. С увеличением скорости потока пропорционально возрастает и скорость коррозии. Затухание скорости со временем объясняется двумя основными причинами: затруднением диффузии через все утолщающуюся пленку и уменьшением «движущей силы» самого процесса растворения, поскольку со временем концентрация растворенного вещества все больше приближается к насыщению. В динамических условиях испытаний благодаря принудительному перемешиванию сплава облегчено выравнивание концентрации растворяемого вещества во всем объеме и происходит воздействие на пленку гидродинамического эффекта, приводящее к удалению наружного слоя.

Корреляции свойств чистых металлов с их устойчивостью в жидком сплаве. Определяющей стойкостью металла к коррозионному воздействию галлиевых сплавов является их растворимость при температуре испытаний. Как было показано в начале данного раздела, растворимость в широком интервале температур описывается уравнением прямой линии в логарифмических координатах от обратной температуры $\lg C = A - B/T$ (рис. 7.5а). С повышением концентрации растворенного вещества наблюдается отклонение от прямолинейности в выбранных координатах и изломы прямых линий, например, для никеля изломы установлены при 520 °С, а для марганца – при 620 и 790 °С и для ванадия – при 770 °С. Эти изломы отвечают температурам термической диссоциации соответствующих соединений в бинарных системах. Зависимости растворимости металлов в галлии от порядкового номера элемента в периодической таблице, как и все другие их свойства, сильно меняются (рис. 7.6 и 7.7) [13, 202]. Для каждого металла с определенной температуры экспериментальные значения времени до разрушения образца начинают резко возрастать. Следовательно, каждый металл может быть охарактеризован своей температурой, ниже которой разрыв связей Ме-Ме, удерживающих атомы на поверхности твердого металла, и замена их на связи между разноименными атомами Ме-Ga, т.е. на связи между атомами растворенного вещества и растворителя, лимитируются коррозией. Если энергия связи атомов твердого металла превышает энергию связи Ме-Ga, то атомы галлия, очевидно, не могут разрушить межатомную связь твердого металла, и последний не будет растворяться в галлии. Механизм этого процесса изучен мало [177]. Выше этой температуры процесс лимитируется диффузией. Результаты по изучению устойчивости 42 чистых твердых металлов, а также ориентировочные значения для бора, углерода и золота в жидком галлии при 673 К совместно с данными по растворимости при той же температуре в зависимости от порядкового номера в периодической таблице элементов представлены на рис. 7.27. Справа указано сопротивление коррозии в баллах по десятибалльной шкале. В каждом периоде таблицы элементов наблюдается определенная периодичность в коррозионной стойкости, выявляемая минимумами на кривых. Эти минимумы, согласующиеся с минимумами растворимости в галлии, в соответствующих периодах попадают на следующие элементы: Be, B, C, V, Co, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re, Os. Одиннадцать из перечисленных элементов (кроме Co), а также Cr, Ti, Hf, Ir могут быть использованы в качестве материалов при длительном контакте с галлием при температуре до 673 К.

Величина коррозии металлов IV периода в галлии и сравнение величин коррозии в ртути с данными по их растворимости в галлии показывают сходное поведение для первой половины ряда элементов этого периода, включая марганец (рис. 7.28). Металлы группы железа имеют потери веса в ртути меньше, чем в галлии. Они устойчивы в ртути при указанной температуре [207]. Поведение остальных металлов периода от цинка до германия аналогично в обоих растворителях.

Прочность связей атомов в твердом металле находится в определенной связи с теплотой и температурой плавления, теплотой сублимации и некоторыми другими факторами [203]. Экспериментальные данные при 500 °С

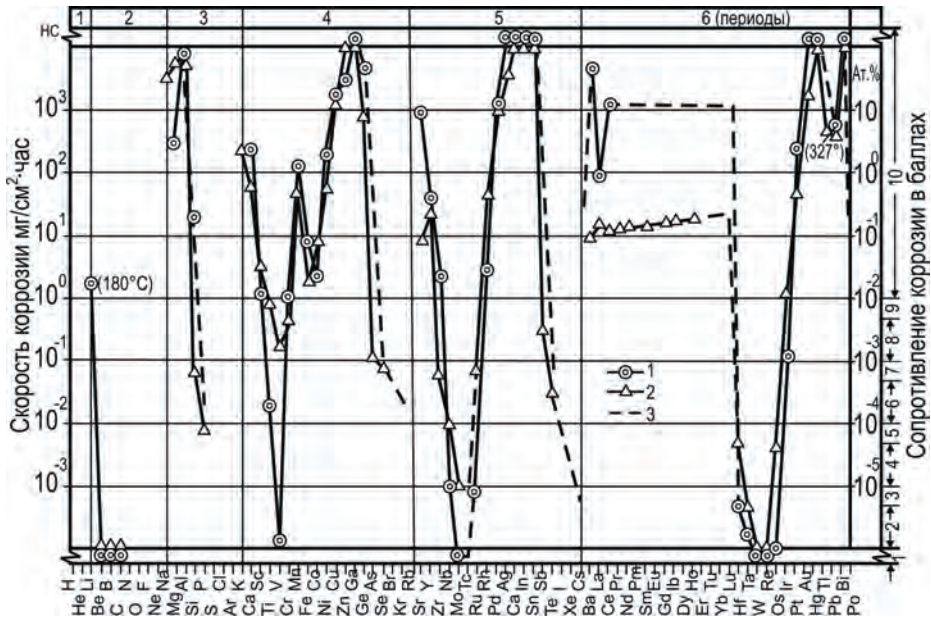


Рис. 7.27. Коррозионная стойкость (1), растворимость (2) элементов в галлии при 673 К и предполагаемые значения стойкости (3).
Для лития и свинца приведены значения вблизи их температур плавления [13, 180]

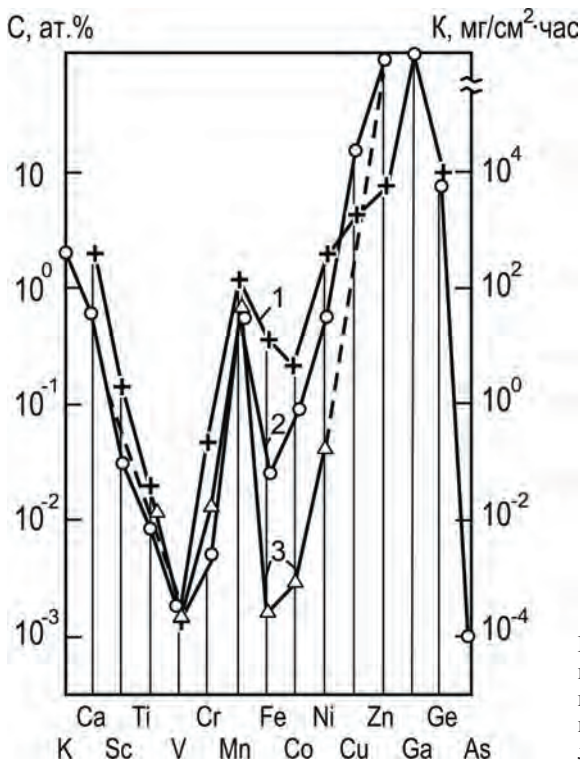


Рис. 7.28. Корреляция коррозии элементов четвертого периода (К) в галлии (1) при 673 К и в ртути (3) при 758 К с растворимостью в галлии при 673 К (2)

в виде логарифмической зависимости времени полной коррозии образцов металлов от теплоты сублимации (а) и плавления (б) представлены на рис. 7.29. В первом приближении эта зависимость аппроксимируется прямой линией в принятой системе координат. Металлы с низкими значениями теплоты плавления или сублимации обладают меньшим коррозионным сопротивлением. Аномалии отмечаются для элементов, обладающих ковалентной связью. Разрушение последней при плавлении германия и кремния требует больших энергий, чем разрушение связей дальнего порядка для истинных металлов. Поэтому на графике зависимости $\lg t$ от $\Delta H_{пл.}$ данные для металлов с ковалентной связью оказались сильно смещены вправо от штриховой прямой. Благодаря усреднению энергии связи атомов со всеми соседями при сублимации (и испарении) отклонения от прямолинейной зависимости вписываются для этих элементов в общий разброс точек. Пониженная стойкость в жидком галлии германия и кремния объясняется близостью свойств этих элементов с галлием, обусловленной соседством их в периодической системе.

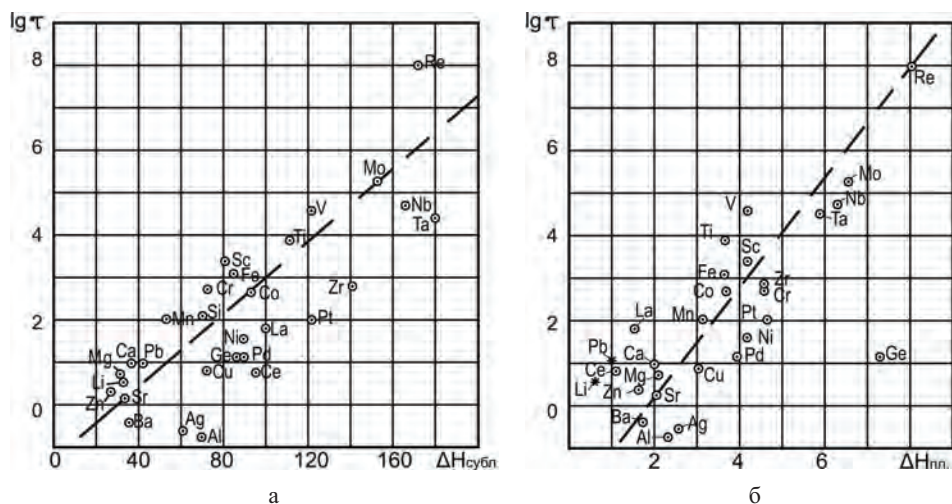


Рис. 7.29. Значения полной коррозии ($\lg t$) образцов металлов стандартного размера в жидком галлии при 773 К в зависимости от величин атомных энтальпий сублимации (а) и плавления (б) элементов

Движущей силой процесса жидкометаллической коррозии, согласно модели физического приближения [204], является энергия воздействия на поверхности раздела фаз, определяемая поверхностной энергией или поверхностным натяжением. Предполагая, что энергия воздействия будет пропорциональна отношению поверхностного натяжения соответствующего металла σ_{Me} к поверхностному натяжению галлия σ_{Ga} , на рис. 7.30 приведена зависимость времени коррозии стандартной толщины образца от отношения σ_{Me}/σ_{Ga} для значений σ_{Me} жидкого металла вблизи температуры плавления [205]. Наблюдается определенная корреляция в полулогарифмических координатах (рис. 7.30).

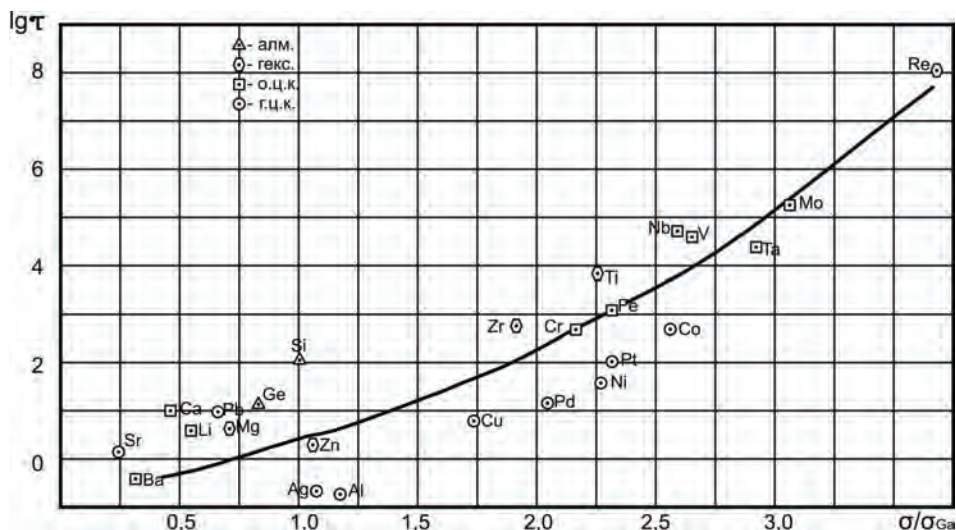


Рис. 7.30. Зависимость времени полной коррозии ($lg\tau$) образцов при 773 К от относительно-го поверхностного натяжения металла (σ_{Me}/σ_{Ga})

При этом можно отметить следующее:

1) Металлы, имеющие при температуре испытаний кристаллическую структуру гранецентрированной кубической решетки (г.ц.к.), расположились ниже проведенной линии.

2) Металлы с типом решеток объемно-центрированной кубической (о.ц.к.) и гексагональной (гекс.) находятся вблизи проведенной плавной линии.

3) Элементы со структурой типа алмаза (алм.) расположились существенно выше.

Влияние кристаллической структуры на время коррозии разных металлов в жидком галлии, вероятно, обусловлено не только химической природой атома, но также ассоциировано с геометрическим расположением атомов в кристалле, нахождением и концентрацией в кристаллах вакансий и некоторых других особенностей структуры. О влиянии кристаллической структуры на коррозионную стойкость металлов имеется ряд данных [177,206], причем указывается [186], что волокнистая структура, появляющаяся в результате холодной обработки, обладает большей стойкостью по сравнению с рекристаллизованной. Снижение коррозионной стойкости металлов в зависимости от их кристаллической структуры явно прослеживается в ряду: алмазная > гексагональная и объемно-центрированная кубическая > гранецентрированная кубическая решетки.

Представленной на рис. 7.30 функциональной зависимостью $lg\tau$ от σ_{Me}/σ_{Ga} можно воспользоваться для приближенной оценки коррозионной стойкости металлов в жидком галлии при 773 К. Например, поверхностное натяжение плутония равно 490-580 [207] или 550 мН/м (с температурным коэффициентом – 0,10 мН/м·К [208]), а кристаллическая решетка ϵ -Pu, устойчивого

при 773 К, – кубическая объемно-центрированная. Следовательно, согласно рис. 7.30 коррозионная стойкость плутония в галлии близка к стойкости стронция. Аналогично оценка скорости коррозии урана ($\sigma = 1550$ мН/м; $d\sigma/dt = -0,14$ [208]) в галлии дает значение, близкое к данным по стойкости железа, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в Аргонской Национальной лаборатории США [1]. Растворимость урана в галлии в 10-100 раз выше, чем в свинце, индии и таллии (рис. 7.9б) [13].

Решающая роль в коррозионной стойкости элементов принадлежит электронной структуре. Возникновение связи обусловлено взаимодействием электронного облака, образовавшегося при взаимодействии атомов металла с избыточным зарядом ядра. Поэтому наиболее полное отражение связи физико-химических свойств элементов с наблюдаемой периодичностью коррозионной стойкости вытекает из зависимости, представленной на рис. 7.27. Эти соображения позволяют делать определенные прогнозы о стойкости металлов, экспериментальных данных по которым не имеется. Предполагаемые значения коррозионной стойкости элементов в условиях проведения экспериментов, близких к описанным, должны находиться вблизи проведенных штриховых линий (см. рис. 7.27). Более того, сопоставление растворимости металлов в галлии с их растворимостью в других жидких металлах, как переходных (плутоний, рис. 7.7б), так и непереходных (ртуть, кадмий, висмут, индий, галлий; см. рис. 7.5 и 7.9), показывает симбатность хода кривых растворимости. Следовательно, можно придерживаться гипотезы, что качественный ход изменения растворимости металлов от порядкового номера для каждого периода не зависит от взятого металла растворителя. Однако по абсолютной величине значения растворимости могут сильно отличаться для разных металлов-растворителей. Для оценки растворимости металлов можно воспользоваться уравнением Клаузиуса – Клапейрона при наличии соответствующих термодинамических данных (энтальпий и температур плавления; см. раздел 7.2) или при наличии значений растворимости соседних металлов в группе и периоде таблицы Д.И. Менделеева (см. рис. 7.8б).

7.7. Стойкость других материалов

Керамические материалы:

Плавленый кварц относительно устойчив к действию галлия до температуры 1160 °С. При этой температуре ампулы с галлием могут выдерживаться несколько сотен часов. Очень слабое взаимодействие галлия с кварцем начинается при более низкой температуре ~865 °С [209, 210] и сопровождается восстановлением кварца до кремния, причем кристаллы последнего могут загрязнять продукты синтеза. При очистке технического галлия путем вакуумнотермической обработки с использованием кварцевой посуды и нагреванием до 1000-1050 °С (для удаления меди и свинца) кремний переходит в галлий. Растворимость кремния в галлии не более $5 \cdot 10^{-5}$ масс.%, и он концентрируется в пленке, не загрязняя галлий. Особенно обращают внимание на загрязнение кремнием при синтезе полупроводниковых соединений A^3B^5 и других, содержащих фосфор, мышьяк, сурьму,

галлий (см. гл. 5). Например, синтез слитков высокочистого GaP для электронной техники проводится при кристаллизации из раствора галлия при температуре 1200 °С с применением кварцевой аппаратуры и тигля из пиролитического нитрида бора [211]. Растворенные в галлии менее благородные металлы способны усиливать взаимодействие галлия с кварцем при более низких температурах. Например, уран сильно разрушает кварц при 800 °С, за 48 часов в сплав галлия с ураном перешло около 0,2 масс.% кремния из материала контейнера [1].

Оксид бериллия устойчив при воздействии галлия до 1000 °С. После четырех суток выдержки в вакууме изменений не обнаружено: образец плохо смачивается галлием. При длительной работе или при более высокой температуре скол стенки тигля потемнел. Высокой устойчивостью обладает также керамика: из диоксида урана и 20 % оксида бериллия; $\text{BeO} + 10 \% \text{UO}_2$. В сплавах галлия с ураном воздействие на тигель из бериллия значительно возрастает. На пластинках из оксидных керамик бериллия и урана после экспозиций при 1000 °С в атмосфере аргона в течение 72 часов воздействие расплава не обнаружено (рис. 7.31а) [1].

Оксид магния смачивается галлием, и после выдержки в течение двух дней при 500 °С галлий глубоко проникает в стенку образца [1, 13]. Оксид магния имеет низкую стойкость в галлии при 600 °С [212].

Оксид алюминия (алунд) устойчив в галлии до 1000 °С. При выдержке галлия в алундовом тигле в течение трех суток при этой температуре в сплаве было обнаружено 0,05 масс.% алюминия. Длительная работа при 1000 °С приводит к потемнению скола черепка тигля. При воздействии сплава $\text{Ga} + 7 \% \text{U}$ при этих же условиях (1000 °С, 72 часа) глубина коррозии составила 0,75 мм [1]. Подложки из алунда используют для измерений плотности, поверхностного натяжения, смачивания и др. Увеличение прочности связи между компонентами снижает реакционную способность металлического расплава, и взаимодействие с подложкой из оксида алюминия будет происходить при более высокой температуре по сравнению со сплавами с ослабленной связью между компонентами [178].

Диоксид циркония устойчив к галлию по крайней мере до 800 °С. Однако галлий смачивает тигли из этого соединения значительно лучше, чем изделия из оксидов бериллия или алюминия (алунд, корунд) [1].

Нитриды: бора, алюминия и кремния весьма устойчивы к воздействию жидких металлов и по стойкости превосходят оксиды алюминия и циркония [212-214]. Кратковременные выдержки галлия в тиглях из перечисленных нитридов при температуре до 1000 °С показывают их высокую стойкость. Тигли из этих соединений используют при синтезе полупроводников [215, 216]. Ткани из нитридов могут использоваться для очистки жидких галлия и алюминия фильтрованием от взвеси.

Графит обладает высокой устойчивостью к жидкому галлию, он не смачивается галлием до температуры 1500 °С и используется в качестве материалов в устройствах по очистке его от летучих примесей в высокотемпературных вакуумных аппаратах (до 1200 °С) [217, 218]. Более высокая температура достигается при плавке без контейнера в электромагнитном высокочастотном поле [219].

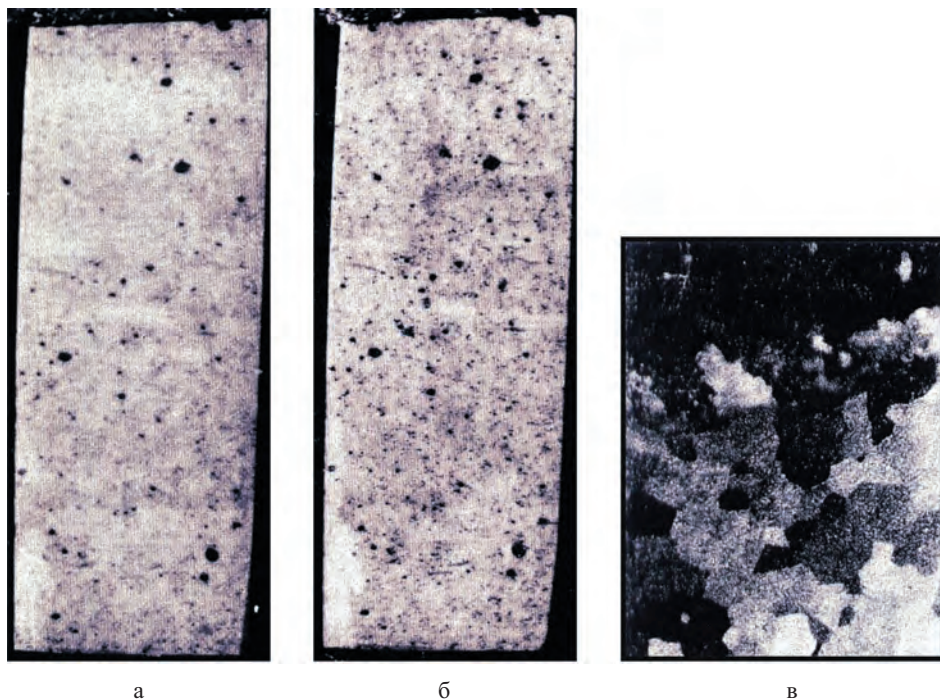


Рис. 7.31. Отсутствие зоны взаимодействия сплава галлия с ураном (10 масс.% U) на пластинке из BeO в течение 72 часов при температуре 1000 °С в атмосфере аргона, $\times 40$: (а) – до экспозиции; (б) – после; очистка раствором аммиака и 3н HCl; (в) – коррозия бериллиевого тигля сплавом Ga + 10 % U за время 12 дней при 800 °С в атмосфере аргона, $\times 100$, травление соляной кислотой

Пластмассы: фторопласт устойчив к галлию и его сплавам с индием, оловом, серебром, цинком. Обоймы, стаканы и тигли из него (фторопласт 4) после выдержки в течение 500 часов при 250 °С не показали какого-либо взаимодействия [29].

Полиэтилен, углеводороды и пластмассы являются устойчивыми по отношению к галлию. Тара из полиэтилена является очень удобной для хранения галлия и его легкоплавких сплавов. Пластмассы стойки при комнатной температуре и пригодны для хранения галлия. Используемые установки вакуумнотермической очистки в цехах производства галлия обычно совмещают прокаливание галлия с дозированным разливом в пакеты из пленки и последующей кристаллизацией в вакууме [217].

Литература к главе 7

1. *Wilkinson W.D.* Effects of Gallium on materials at elevated temperatures. / Argon National Laboratory. Metallurgy Division. P.O. Box 299. Lemont, Illinois. ANL-5027. Operated by The University of Chicago. 1953. – 67 p.; Supplementary-Report. ANL-4582. 1953. – 33 p.
2. *Gurinsky D.H.* The Behavior of Materials in Aggressive Liquid Metals. / Nuclear Metallurgy. Symposium Arrang. Nucl. Metallurgy Com. USA. 1956. – 94. (p. 5-21).
3. *Захаров Д.М., Яценко С.П., Кикнадзе Г.И. и др.* О растворимости титановых сплавов и легированных сталей в жидкометаллических средах индия и индий-галлиевого сплава // Атомная энергия. 1973. Т. 35. Вып. 3. С. 202-204.
4. *Андроникишвили Э.Л., Гамбарян В.Г., Захаров Д.М. и др.* Радиационные индий-галлиевые контуры реакторов бассейнового типа / Отчет Ин-та физики АН Груз. ССР. Тбилиси, 1964. – 105 с.
5. *Ивановский Л.Е., Яценко С.П., Косенко Г.Д. и др.* Исследование коррозионной стойкости материалов в расплавах хлоридов и жидком галлий-индиевом сплаве и ползучести стали ст. 3 при высоких температурах / Отчет НИР. Номер гос. регистр. X-10070. Институты АН СССР: Электрохимии УНЦ, Химии УНЦ, Metallургии им. Байкова; предприятие А-1297, 1984. – 60 с.
6. *Яценко С.П., Перельштейн Г.Н.* Особенности использования жидкостного скользящего контакта из сплава Ga-In-Sn при больших скоростях вращения / Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов: Сб. статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 125-130.
7. *Skachkov V.M., Leonidova O.N., Yatsenko S.P.* News in The Soldering of Different Materials / Russian Metallurgy (Metally). V. 2015. № 13. P. 1129-1133.
8. *Яценко С.П., Скачков В.М., Красненко Т. И., Пасечник Л.А.* Диффузионно-твердеющие сплавы: синтез, свойства и применение // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 59-63.
9. *Яценко С.П., Хаяк В.Г.* Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.
10. *Яценко С.П., Скачков В.М.* Способ бесфлюсовой пайки разнородных материалов // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1917-1919.
11. *Яценко С.П., Скачков В.М., Копырин В.С.* Исследование жидкометаллических контактов для генераторов постоянного тока, питающего электродизеры галлия / Труды 6 Междунар. науч.-практ. конф. Эффективное и качественное снабжение и использование электроэнергии. (19.04.2017, г. Екатеринбург). Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2017. С. 74-77.
12. *Климович А.Е., Локишин Д.В., Нейман З.Б., Яценко С.П. и др.* Применение галлиевых сплавов в устройствах жидкометаллических скользящих контактов униполярных машин / Докл. конф. «Униполярные электрические машины». Моск. правление НТО энергетики и электротехн. промышленности. М.: Информэлектро, 1969. С. 132-140.
13. *Яценко С.П.* Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. – 220 с.
14. *Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г.* Получение водорода разложением воды активированным алюминием // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 1. С. 35-38.
15. *Яценко С.П., Сабирзянов А.Н., Яценко А.С.* Галлиевые сплавы для медицины. / Новые материалы для медицины. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 41-48.
16. *Бурцев Ю.В., Глазков Ю.Н., Локишин Д.В., Яценко С.П. и др.* Исследование жидкометаллического скользящего токосъема со сплавом галлий-индий-олово / Сверхпроводниковые и гиперпроводниковые машины постоянного тока: Сб. трудов МАИ. Вып. № 363. М., 1976. С. 114-121.

17. Башук Р.П., Бебчук А.С. Диев В.Н. и др. Применение галлиевых сплавов и органических веществ ряда парафинов в качестве аккумуляторов тепла в термостабилизирующих устройствах ОКГ // В сб. Физико-химич. исследования жидких металлов и сплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 120-124.
18. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник / Бадман А.Л. Галлий и его соединения. Л.: Химия, 1988. С. 224-230.
19. Breteque P. // *Chimie of Industrie*. 1967. V. 97. № 7. P. 995-1007.
20. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей : В 3-х т. Т. III. Неорганические и элементарорганические соединения / Лойт А.О. Галлий и его соединения. Л.: Химия, 1977. С. 417-420.
21. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия. 1989. – 384 с.
22. Балазюк В.Н., Гешко Е.И., Михальченко В.П. и др. Температурная зависимость модулей упругости галлия // ФММ. 1976. Т. 42. С. 854-859.
23. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: В 3-х кн. Кн. 3. М.: МИСиС, 2003. – 440 с.
24. Скрипов В.П., Буторин Г.Т., Коверин В.П. // ФММ. 1971. Т. 31. С. 790-792.
25. Bisio L., Defrain A. // *Compt. Rend.*, 1962. V. 254. P. 1020-1023.
26. Turnbull D. // *J. Metals*. 1950. V. 188. P. 1144-1147.
27. Bosio L. // *Metaux Corr.Ind.* 1965. V. 40. P. 421-423.
28. Takahashi T., Tiller W.A. // *Acta Metallurgica*. 1969. V. 17. P. 643-647.
29. Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н., Дружинина Е.П. Свойства галлия в водных растворах и сплавах // Труды Института химии УФАН СССР. Вып. 12. Свердловск: УФАН СССР, 1966. – 137 с.
30. Lo J. M., Colligan I.A. // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1966. V. 236. P. 1437.
31. Richter H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1959. V. 6. P. 855-860.
32. Романова А.В., Мельник Б.А. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1969. № 4. С.76-79.
33. Ниженко В.И., Скляренко К.Н., Еременко К.Н. // *Укр. хим. журн.* 1965. Т. 31. С. 559-564.
34. Kocter V. H., Hensel F., Franck E.U. / *Ber. Bunsen Gesellschaft Phys Chem.* 1970. 74 (1). S. 43-46.
35. Филипов С.И., Казаков И.Б., Пронин Л.А. // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1966. № 3. С. 8-11.
36. Kleppa O.J. // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. P. 1331-1335.
37. Ascarelli P. // *Phys. Rev.* 1968. V. 173. P. 271-275.
38. Smith R.T. a. al. // *Adv. Phys.* 1967. V. 16. P. 515 (С.А. 68, 6536).
39. Bohm D., Staver T. // *Phys. Rev.* 1951. V. 84. P. 836-839.
40. Яцык С.И., Филипов С.И. // *Изв. Вузов. Черная металлургия*. 1967. № 9. С. 5-7.
41. Генрих В.Н., Каплун А.Б., Соловьев А.Н. // Сб. Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск: Наука, 1967. С. 112-117.
42. Готфильд Т. Л., Любимов А.П. / *Труды МИСИС*, 341. М.: Металлургия, 1966. С. 166.
43. Predel B., Arpshofen J. // *Z. Naturforsch.* 1968. A 23. 2052-2055.
44. Chapmen T.W. // *Amer. Inst. Chem. Engineers J.* 1966. V. 12. № 2, p. 395-397.
45. Cusak N., Kendall P. // *Proc. Phys. Soc.* 1960. V. 75. № 2. P. 309-312.
46. Богданович М.П., Баум Б.А. / *Тр. УПИ № 167*. Свердловск, 1968. С. 96-99.
47. Кононенко В.И., Яценко С.П. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1967. № 6. С. 52-54.
48. Broome E.F., Walls H.A. // *Trans. AMS-AIME*. 1968. V. 242. P. 2177; 1969. V. 245. P. 739-743.
49. Vadovic Ch. J., Calver C.Ph. // *Phil. Mag.* 1970. V. 21. P. 173, 971.

50. *Белащенко Д.К.* Исследование переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. – С. 298.
51. *Lodding A., Ott A.* // *Z. Naturforsch.* 1966. A 21. 1344-1348.
52. *Lodding A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1967. V. 28. P. 557-559.
53. *Genner P.G. de* // *J. Phys. Radium.* 1956. V. 17. P. 343-350.
54. *Mengelsdorf P.C.* // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. P. 293-297.
55. *Бреслер С.Е., Пукус Г.Е.* // *ЖТФ.* 1958. Т. 28. С. 2282-2288.
56. *Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 334 с.
57. *Rodrigues S.E., Pings C.J.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 2435-2439.
58. *Richter H., Steeb S.* // *Z. Metallkunde.* 1959. 50. S. 369-373.
59. *Leonhardt R., Richter H., Rosstentscher W.* // *Z. Physik.* 1961. 165. S. 121-124.
60. *Ascarelly P.* // *Phys. Rev.* 1966. V. 143. P. 36-39.
61. *Яценко С.П., Постовалов В.Г.* // *ФММ.* 1973. Т. 36. Вып. 6. С. 1205-1211.
62. *Ziman J.M.* // *Phil. Mag.* 1961. 6. 68. P. 1013.
63. *Faber T.E., Ziman J.M.* // *Phil. Mag.* 1965. V. 11, 109. P. 153.
64. *Ziman J.M.* // *Adv. Phys.* 1967. V. 16, 64. P. 551-562.
65. *Ashcroft N.W., Lehner J.* // *Phys. Rev.* 1966. V. 14, 5. P. 83-90.
66. *Breteque P. de la.* Gallium. / *Bulletin D' Information et de Bibliographie,* 1969 (№ 8). Marseille, 1970.
67. *Зиновьев В.Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
68. *Busch G., Guntherodt H.G.* // *Phys. Kondens. Matter.* 1967. V. 6. P. 325-330.
69. *Загребин Б.Н.* Исследование магнитных свойств галлиевых сплавов / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР. Ин-т Химии, 1975. – 23 с.
70. *Яценко С.П., Диева Э.Н., Загребин Б.Н.* // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1972. № 3. С. 97-102.
71. US Patent № 4695125, G02B 6/36. Hermetic optical attenuator / W.J.Sinclair; T.F.I.Kovats a. al., Northern Telecom Lim. Canada. 22.09.1987.
72. *Стельмах С.И., Шека И.А.* Легкоплавкие сплавы. / Энциклопедия неорганических материалов. Киев, 1977. Т. 1. С. 694-696.
73. Авт. свидетельство СССР № 1170792 и № 1028080. Способ получения цезия / Яценко С.П., Чунтонов К.А., Орлов А.Н. и др. Заявитель ИХ УНЦ АН СССР, 1983 и 1981.
74. Авт. свидетельство СССР № 1537064. Способ изготовления источника пара щелочного металла / Яценко С.П., Мелехов Л.З., Чунтонов К.А. и др. Заявитель ИХ УНЦ АН СССР, 1989 г.
75. *Яценко С.П., Орлов А.Н., Чунтонов К.А. и др.* Разработка особочистых источников щелочных металлов и составов самотвердеющих припоев для герметизации элементов ФЭП. / Отчет НИР. Гос. регистрации ВНИИЦ № 80065117. УНЦ АН СССР. Свердловск, 1985. – 72 с.
76. *Stern David R; Stewart Robert D.* Ternary alkali metal alloy. Patent US 3173783. Publ. 1965-03-16.
77. *Яценко С.П.* Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. – 256 с.
78. Авт. свидетельство СССР № 396407. Кл.С22С, 31/00. Сплав на основе галлия / Яценко С.П., Башук Р.П., Кононенко В.И. и др. Оpubл. Бюл. № 36. 1973.
79. Авт. свидетельство СССР № 418546. Кл.С22С, 31/00. Сплав на основе галлия / Яценко С.П., Скачкова Л.М., Башук Р.П. и др. Оpubл. Бюл. № 9. 1974.
80. Легкоплавкие сплавы на основе висмута // *Alloy digest,* 1978. July. P. 13-14.

81. Bi-In-Pb-Sn. (Легкоплавкий сплав с контролируемой усадкой) // Alloy digest, 1984. Febr. P. 14.
82. *Гржимальский Л.Л., Губин А.Н., Есенберлин Р.Е. и др.* Справочник по пайке / Ред. Петрунин И.Е. М.: Машиностроение, 1984. – 400 с.
83. Авт. свидетельство СССР № 247022. Кл. 49. МПК В 23К. Способ пайки тугоплавких металлов / Яценко С.П., Кононенко В.И. Оpubл. Бюл. № 21. 1969.
84. Авт. свидетельство СССР № 579109. Кл. В23К 1/20. Способ пайки труднопаяемых материалов / Яценко С.П., Башук Р.П., Скачкова Л.М. и др. Оpubл. Бюл. № 41. 1977.
85. *Мальчевский Е.Г., Мигай Л.Л.* // Исследование сплавов редких металлов. Науч. тр. ГИРЕДМЕТ. М.: 1978. Т. 84. С. 11-15.
86. *Яценко С.П.* Твердеющая паста // Энциклопедия неорганических материалов. Киев, 1977. Т. 2. С. 499-500.
87. *Яценко С.П., Хаяк В.Г.* Научные проблемы соединения разнородных материалов диффузионно-твердеющими и композиционными припоями / Деп. ВИНТИ № 1866-В93, 1993. – 110 с.
88. *Хаяк В.Г., Яценко С.П., Ларионов Л.П. и др.* // Медицинские и научно-технические разработки в стоматологии. М.: 1991. С. 62-63.
89. *Яценко С.П., Хаяк В.Г., Ильвес В.Г. и др.* // Достижения науки – производству. Ученые УРО РАН – медицине. Свердловск, 1989. С.17-18.
90. *Yatsenko S.P., Hayak V.G., Larionov L.P., Romn G.I.* Non-toxic Restorative Materials for Dentistry. Tsukuba, Japan, 1994. P. 196-200.
91. *Ellinger F.H.* // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 226-234.
92. *Кикнадзе Г.И., Гавар В.В., Гамбарян В.Г. и др.* Радиационные контуры с индиевыми гамма-носителями для ядерных реакторов / Доклад на IV рабочем совещании по физике и технике исследований реакторов. Будапешт, ноябрь 1965. – 30 с.
93. *Яценко С.П., Чунтонов К.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 6. С. 182-187.
94. *Яценко С.П., Чунтонов К.А., Бушманов В.Д., Диева Э.Н.* Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. Сб.: ИМЕТ им. А.А. Байкова. М.: Наука, 1974. С. 198-201.
95. *Никитин В.И.* Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967. – 441 с.
96. *Перельман Р.Г.* Проектирование и эксплуатация жидкометаллических систем. М.: Атомиздат, 1968. – 260 с.
97. *Уикс Д.Р., Гурински Д.Х.* Жидкие металлы и их затвердевание: Сб. статей. М.: ГНТИЛ черн. и цветн. метал., 1962. С. 126-188.
98. *Жакупов Ш.Р., Яценко С.П., Загребин Б.Н.* // Известия ВУЗ. Физика. 1983. № 1. С. 116-118.
99. *Яценко С.П., Кононенко В.И.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. III. № 9. С. 1569-1676.
100. *Яценко С.П., Кононенко В.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. XLIII. № 1. С. 89-94.
101. *Салтыкова Е.А.* Исследование методом э.д.с. термодинамических свойств жидких сплавов лития с 3В и 4В металлами. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1975. – 24 с.
102. *Яценко С.П., Постовалов В.Г.* // ФММ. 1973. Т. 36. Вып. 6. С. 1205-1211.
103. *Filippov V.V.* // J. Physics Conf. Series. 2008. V. 97. № 2. – 022012.
104. *James J.N.W.* // Nucl. Sci. Enging. 1964. V. 18. P. 18-22.
105. *Шейдлин А.Е. (ред.).* Жидкометаллические теплоносители. М.: ИЛ, 1958. – 200 с.

106. Kammerer O.F., Weeks J.R., Sadofsky J., Miller W.E., Gurinsky D.H. // Trans. TMS-AIME. 1958. Vol. 212. No 1. P. 20-26.
107. Hinzher F.D., Stevenson D.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2424-2450.
108. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. – 492 с.
109. Тимофеев А.И. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 917-921.
110. Гавзе М.Н., Гудцов Н.Т. Воздействие ртути как теплоносителя на сталь в энергетических установках. М.: Издат. АН СССР, 1963.
111. Лихтман В.И., Ребиндер П.А., Карпенко Г.Н. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М.: Издат. АН СССР, 1954.
112. Шукин Е.Д., Сумм Б.Д. Сб. Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. – 161 с.
113. Ростокер У. Хрупкость под действием жидких металлов. М.: Изд-во Ин. лит., 1962.
114. Oriani R.A., Alcock C.B // Trans. Met. Soc. AINE. 1962. V.224. № 6, p.1104-1114.
115. Kleppa O.J., Weil J.A. The Solubility of Copper in Liquid Lead Below 950° // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. No 10. P. 4848-4850.
116. Freedman J.F., Navick A.S. // Acta Met. 1958. V. 6. № 3. P. 176-183.
117. Яценко С.П., Аникин Ю.А. // Журн. физ. хим. 1971. Т. 45, 38. С. 1942-1945.
118. Данилин В.Н., Яценко С.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 3. С. 224-227.
119. Рыкова Л.Н., Данилин В.Н., Яценко С.П. // Журн. физич. химии. 1971. Т. XLV. № 9. С. 2157-2160.
120. Яценко С.П., Данилин В.Н. // Неорганические материалы. 1968. Т. 1V. № 6. С. 863-867.
121. Данилин В.Н., Яценко С.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 5. С. 203-207.
122. Данилин В.Н., Яценко С.П. // Журн. прикл. химии. 1968. Т. XLI. № 7. С. 1463-1468.
123. Яценко С.П., Дружинина Е.П., Данилин В.Н. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 605-609.
124. Данилин В.Н., Яценко С.П. // Журн. физич. химии. 1967. Т. XLI. № 4. С. 879-884.
125. Яценко С.П., Данилин В.Н. // Журн. физич. химии. 1968. Т. XLII. № 3. С. 734-737.
126. Яценко С.П. // Неорганические материалы. 1967, Т. III. № 8. С. 1393-1403.
127. Wagner C. // Acta metallurgica, 1958. V. 6. № 5. P. 309-319.
128. Kerridge D.H. // Nucl. Energy. B. React. Technol. 1961. V. 1. № 4. P. 214-219.
129. Bowersox D.F. // Met. Trans. 1971. V. 2. P. 916-920.
130. Hillner E. // Z. Metallkunde. 1950. V. 41. S. 480-483.
131. Meisner H.G. // Z. Metallkunde. 1965. V. 56. S. 475-477.
132. Пан В.М. Сб. «Структура металлических сплавов». Киев: Наукова думка, 1966. С. 56-60.
133. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. V. 54. S. 364-369.
134. Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Лужная Н.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. С. 843-845.
135. Яценко С.П., Аникин Ю.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 4. С. 162-166.
136. Chasanov M.G., Hunt G.P. // Trans. Metal. Soc. AIME. 1962. V. 224. P. 935-938.
137. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1964. – 360 с.
138. Nejedlik G.F., Vargo E.J. // Electrochem. Technology. 1965. V. 3. P. 250-256.

139. *Bowersox D.F., Leary Y.A.* // J. Nucl. Mater. 1968. V. 27. P. 181-186.
140. *Яценко С.П., Аникин Ю.А.* // Физико-химическая механика материалов. 1970. № 3. С. 57-62.
141. *Яценко С.П., Аникин Ю.А., Диева Э.Н., Лопатин В.М.* // Журн. физич. химии. 1971. XLV. 8. С. 2098-2099.
142. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. – 646 с.
143. *Weeks J.R.* // Trans. Amer. Soc. Metals. ASM. 1965. Vol. 58. No 3. P. 302-322.
144. *Cooke C.J., HumēRothery W.* // J. Less-Common Metals. 1966. V. 10. P. 42-50.
145. *Ellinger F.H.* // J. Nucl. Mater., 1964. V. 12. P. 226-230.
146. *Марина Л.И., Нашельский А.Я.* Фосфид галлия. М.: Изд-во Гиредмета, 1965.
147. *Thurmond C.D.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 785-789.
148. *Dale J.R.* // Nature. 1963. V. 197. № 242. P. 4864-4867.
149. *Яценко С.П., Аникин Ю.А., Диева Э.Н.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 213-214.
150. *Бацанов С.С.* // Журн. структ. химии. 1964. № 5. С. 293-297.
151. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* Solubility of Nonelectrolytes. (3 Ed.). N.Y.: Reinhold Publ. Corp, 1950.
152. *Weibke F., Kubaschewski O.* // Z. Metallkunde. 1938. V. 30. S. 325-335.
153. *Rinck E., Feschotte P.* // Compt. Rend. 1961. V. 252. P. 3592-3599.
154. *Срывагин И.Т., Есин О.А. и др.* Сб. «Физическая химия металлургических расплавов». Свердловск, 1969. С. 3-10.
155. *Johnson J., Feder H.M.* Thermodynamics of Nuclear Materials. IAEA Vienna, 1962.
156. *Ellinger F.H.* // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 226-234.
157. *Johnson G., Chasahov M.* // Trans. ASM. 1963. V. 56. P. 272-280.
158. *Ward J.W., Mulford R.N.R.* // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 335-338.
159. *Яценко С.П., Диева Э.Н., Башук Р.П., Чесноков А.В.* / Тр. ВНИИП, М.: 1971. Вып. № 1 (123). С. 49-56.
160. *Яценко С.П., Скачков В.М., Варченко П.А., Овсянников Б.В.* // Расплавы. 2010. № 1. С. 35-43.
161. *Яценко С.П., Варченко П.А., Сабирзянов Н.А. и др.* // Сб. докл. I Междунар. конгресса. «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск, 2009. С. 477-481.
162. *Simensen Chr. J.* // Metallurgical Trans. B. 1981. V. 128. P. 733-743.
163. *Smith F.J.* // J. Less-Comm. Metals. 1973. V. 32. P. 297-300.
164. *Smith F.J.* // J. Less-Comm. Metals. 1972. V. 27. P. 195-199.
165. *Делимарский Ю.К., Самоделов А.П.* // Укр. хим. журн. 1969. Т. 35. № 3. С. 245-253.
166. *Карапетьянци М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. – 583 с.
167. *Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.* // Расплавы. 2006. № 6. С. 70-76.
168. *Cluck J.V., Pehlke R.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 36-42.
169. *Weeks J.R.* // Trans. ASM. 1965. Vol. 58. No 3. P. 302-322.
170. *Родякин В.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 3. С. 63-65.
171. *Агеев Н.В.* Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». М.: Металлургиздат, 1964. – 300 с.
172. *Яценко С.П., Захаров Д.М.* // Физико-химическая механика материалов. 1973. № 3. С. 63-66.
173. *Johnson R.G., Prosen R.J.* // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 397-399.
174. *Кикнадзе И.Г., Андроникашвили Э.Л., Бедбеков В.С., Гасиев И.А.* // Атомная энергия. 1971. Т. 31. № 2. С. 143-145.
175. *Evans U.R.* Metallic corrosion, passivity a. protection. London, 1937. – 176 p.

176. Киселев А.А., Мышкин В.А., Кожевников А.В. и др. Corrosion of reactor Materials: Conference Proceedings- Salzburg, June.1962. IAEA. Vienna, 1962. V. 2. P. 67-70.
177. Weeks J.R., Klamut C.J. // Proceedings of the Conference on Corrosion of reactor materials. Vienna: IAEA, 1962. Vol. 1. P. 105-129.
178. Физическая химия неорганических материалов: Сб. науч. трудов под редак. В.Н. Еременко. В 3 т. Т. 3. Физич. химия взаимодействия жидк. металлов с материалами. Киев: Наукова думка, 1998.
179. Никитин В.Н. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967.
180. Yatsenko S.P., Yatsenko A.S., Sabirzyanov N.A. // XIII Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals. Book of Abstracts. Yekaterinburg, 2007. P. 151. J. Phys. Conf. Ser. 2008. V. 98. Nr. 062032. P. 1-7.
181. Еременко В.Н., Натанзон Я.В., Тутов В.П. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 3. С. 25-29; № 5. С. 42-45; № 6. С. 211-215.
182. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
183. Суворова О.А. Рений: Сб. статей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 81 с.
184. Иванова И.М., Лайнер В.И. // Изв. вузов. Цветные металлы. 1964. № 4. С. 142-144.
185. Kassner T.F. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 689-694.
186. Phys D. W., Price E.G. // Metal. Ind. 1965. V. 105. № 8. P. 243-249.
187. Reddy G.S., a. al. // Trans. Inst. Metal. Finisch., 1969. V. 47. 5. P. 187-190.
188. Cohn A.G. // Plating. 1965. V. 52. P. 1258-1261.
189. Салли А. Хром. М.: Metallurgizdat. 1958.
190. Ramchandran S. a. al. // Metal. Finish. 1966. V. 64. 2. P. 69-73.
191. Экспресс-информация ВИНТИ. 1963. № 9, реф.77. С. 5.
192. Netzger W. // Plating. 1962. V. 49. P. 117-120.
193. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. и др. Титан и его сплавы. Л.: Судпромгиз, 1960. – 235 с.
194. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л. Химия поверхности раздела Титан – Газ. Эксперимент и теория. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 382 с.
195. Бай А.С. и др. Окисление титана и его сплавов. М.: Metallurgia, 1970. – 200 с.
196. Кикнадзе Г.И., Захаров Д.М. // Атомная энергия. 1965. Т. 19. № 2. С. 177-180.
197. Рябухин Ю.С., Брегер А.Х. и др. Радиационные контуры ядерных реакторов как мощные гамма-источники // Industrial uses of Large radiation Sources. Vienna, 1963. – 7 p.
198. Moffatt W.G. The Handbook of Binary Phase Diagrams // USA, General Electric, 1981. Vol. Three. P. 141.
199. Калинина Е.И., Бродянский В.М. // Физико-химическая механика материалов, 1968. Т. 4. С. 485-489.
200. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справочник. М.: Metallurgia, 1988. – 400 с.
201. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallurgia, 1964.
202. Яценко С.П. // Журн. физич. химии. 1971. Т. XLV. № 8. С. 1923-1928.
203. Gopal R. // Z. anorg. Chem. 1955. 278. S. 42-47.
204. Krishnan K.S. // J. Scient. Industr. Resurch. 1963. V. 22. P. 371-376.
205. Handbook of Chemistry Physics. (Ed. 46). N.Y., 1965-1966.
206. Hays L.G. // Electricity From MHD. Vienna: IAEA, 1968. V. 111. P. 1365-1374.
207. Nejedlik G.F., Vargo E.J. // Electrochem. Technology, 1965. V. 3. P. 250-257.

208. *Смитлз К.Дж.* Металлы (Справочник) / М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
209. *Easton D.S., Betterton J.O.* // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 3295-3297.
210. *Cochran C.N., FASTER L.M.* // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 149-153.
211. *Piaskett T.S.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1722-1725.
212. *Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Кашистанов А.И.* Особо тугоплавкие элементы и соединения: Справочник. М.: Металлургия. 1969. – 376 с.
213. *Полубояринов Д.Н.* // Огнеупоры. 1964. № 2. С. 82-85.
214. *Борисова А.Л.* Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом. Киев: Наукова думка, 1985. – 248 с.
215. *Long G., Foster L.M.* // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 1176-1180.
216. *Виллардсон Р., Геринг Х.* (ред.) Полупроводниковые соединения A^3B^5 / М.: Металлургия. 1967. – 728 с.
217. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. М.: Металлургия. 1973. – 392 с.
218. *Еремин Н.И.* Галлий. М.: Металлургия, 1964. – 168 с.
219. *Weisberg L.R.* // Rev. Scient. Instrum. 1959. V. 30. № 2. P. 135-140.

8.0. Применение жидкометаллических галлиевых сплавов

В данном разделе книги не затрагиваются полупроводниковые соединения типа III-V (A^3B^5), образующиеся при взаимодействии элементов III и VB подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева, и более сложные соединения – твердые растворы на их основе и эпитаксиальные пленки, представляющие собой не металлические сплавы, а химические соединения. Полупроводникам этого вида посвящено более сотни монографий, авторами которых являются ведущие ученые мира и России, а также ряд специальных журналов, включая российские: «Физика и техника полупроводников», «Современная электроника» и др. Применение галлиевых сплавов, вероятно, по масштабу использования галлия не может конкурировать с существующим и перспективным потреблением галлия: в скоростных беспроводных средствах телекоммуникаций (в том числе смартфоны четвертого и выше поколений), высокоярких светодиодах, гибких и прочных солнечных батареях (с эффективностью преобразования выше 30 %), лазерах и другой электронике. По прогнозу экспертов Европейской комиссии по оценке доступа Евросоюза к стратегически важным видам сырья ожидается темп роста спроса на галлий в период до 2030 г. с индексом ~4, т.е. в 2030 г. потребность в галлии будет в четыре раза превышать объемы существующего в настоящее время производства. Однако масштабы глиноземного производства – одного из основных источников получения галлия – без затруднений могут обеспечить достижение выпуска галлия в несколько раз больше существующих на заводах; с достижением производительности на каждом «миллионнике» (выпуск глинозема заводом – один млн. т/год) 30-40 т и даже больше Ga/год. В связи с этим авторы полагают полезным обратить внимание читателей на область использования галлия в легкоплавких сплавах для электроконтактов и гидрозатворов, в том числе взамен токсичной ртути, в сплавах для различных соединений, включая получение источников особо чистых щелочных металлов и создания композитов для соединения разнородных материалов, а также в стоматологии для пломбирования зубов и в хирургической медицине.

8.1. Галлий-индиевый и галлий-индий-оловянный сплавы для радиационного контура

Радиационные методы находят широкое применение в промышленности (стерилизация, радиационная «сшивка» полиэтиленовой пленки, предпосевное облучение семян, облучение картофеля для увеличения срока хранения и др.) и науке (радиационные химия, физика, биология). В большинстве областей радиационного применения необходима постройка фильтрующих устройств для отделения из смешанного поля излучения реактора примесей нейтронов и получения узкого спектра излучения. Создание на ядерных ре-

акторах циркуляционных радиационных контуров позволяет иметь мощные поля «чистой» гамма-радиации. В качестве других источников получения «чистых» гамма-полей возможно при использовании долгоживущих радиоизотопов ^{60}Co (период полураспада ($t_{1/2}$) = 5,27 года) или ^{137}Cs ($t_{1/2}$ = 30 лет), а также использовании тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. В отчете [1] и докладах [2-4] на Международных конференциях по мирному использованию атомной энергии приведены преимущества галлий-индиевого радиационного контура по сравнению с кобальтовой и другими радиационными установками. В том числе отмечают такие параметры, как быстрая окупаемость затрат на капитальное строительство контура, замена формы облучателя и легкость достижения больших величин активности (измеряемой мегаваттами), меньшая опасность при проведении взрывоопасных процессов и др. Было создано два полупромышленных реактора, работающих на индиевом гамма-носителе: галлий-индиевом и галлий-индий-оловянном сплавах (РК-Л на реакторе ИРТ Института физики АН Латвийской ССР и РК-П на реакторе ИРТ Института физики Грузинской ССР).

Установка РК-Л своими магистралями проходила через канал с водой для защиты от нейтронов и в горячей камере имела облучательную установку и все необходимые датчики КИП и арматуру (рис. 8.1).

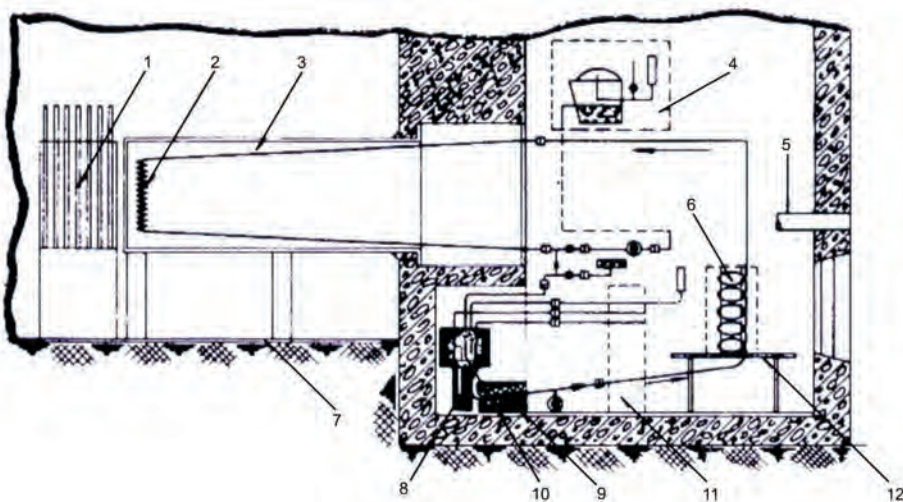


Рис. 8.1. Принципиальная схема контура РК-Л [2]:

1 – активная зона; 2 – генератор активности; 3 – канал РК; 4 – система заполнения сплавом (съемная); 5 – манипулятор; 6 – облучатель; 7 – гильза; 8 – уровнемер; 9 – электромагнитный насос; 10 – сборник сплава; 11 – защитная плита; 12 – рабочий стол

В качестве рабочего вещества в этой установке использовали сплав состава (масс.%): галлия – 62, индия – 25 и олова – 13. Транспортировка сплава по коммуникациям от активной зоны к облучателю производилась с помощью кондукционного электромагнитного насоса типа КН-10 [5]. Активация сплава происходит в генераторе активности, помещенном в отражатель ак-

тивной зоны реактора. Облучатель и коммуникации установки выполнены из нержавеющей стали марки 1X18Н9Т диаметром 8/6 мм, а цилиндрический облучатель представлял собой спираль с шагом 14 мм. Объемы сплава в генераторе активности, коммуникациях и облучателе, соответственно, составляли (см³): 480, 290 и 1350. Скорость циркуляции сплава 8-10 см/сек. при расходе 2,5-3,0 см³/сек. Температура сплава в контуре поддерживалась в интервале 18-70 °С. Взаимодействия сплава с материалом коммуникаций в условиях работы контура и облучения нейтронами не обнаружено [2, 6, 7]. Сварные соединения на этой стали могут служить до температуры 200 °С.

Радиационная установка РК-П (П – означает подводный) с жидким галлий-индиевым (20,5 % In) сплавом была расположена в баке реактора ИРТ-2000 с защитой от излучения – бетонные стены и слой воды 3,5 м (рис. 8.2). Генератор активности в виде пластины перекрывал одну из граней активной зоны реактора. Объемы генератора активности, облучателя и коммуникаций составляли (см³), соответственно: 1000, 1500 и 900. Температура узлов установки при длительной работе реактора не превышала 70 °С. Материал контура – титан марки ВТ1-1, который обладает тем преимуществом перед сталью 1X18Н9Т, что слабо активируется в нейтронных полях реактора и теряет наведенную активность с периодом полураспада – 5,6 минуты. Следов коррозии титана после года эксплуатации контура не обнаружено. Титан этой марки в контакте с циркулирующим сплавом устойчив до температуры 300 °С [2]. Достоинством установки погружного типа является возможность сооружения ее отдельно от реактора на специальном стапеле и приобретение опыта управления до ее подключения к реактору [1,2,6]. Передвижное шасси позволяет перемещать генератор активности и менять мощность дозы гамма-излучения.

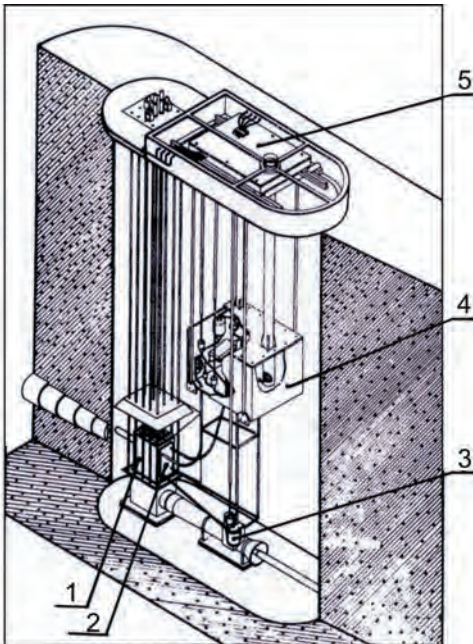


Рис. 8.2. Аксонометрический разрез реактора ИРТ-2000 с погружной установкой РК-П [1]:

1 – активная зона реактора; 2 – генератор активности; 3 – сливной бачок; 4 – подводная камера; 5 – передвижное шасси

8.2. Жидкометаллические электроконтакты на галлиевых сплавах

Галлий и его легкоплавкие сплавы находят применение для создания жидкометаллических контактов (ЖМК) коммуникационных устройств. Такие контакты обладают значительным преимуществом перед твердыми контактами щеточных устройств и токсичными ртутными контактами:

- имеют малое переходное сопротивление и высокую энергетическую эффективность (падение напряжения до 0,2 В);
- высокую допустимость плотности тока (до 120 А/мм²);
- меньшие массо-габаритные показатели и эксплуатационные расходы;
- избавляют от угольной пыли, большого трения и не токсичны.

Наиболее полно положительные свойства ЖМК реализуются в униполярных генераторах [8-10] низкого напряжения (до 20 В), при высоких значениях тока (до 100-150 кА и более) и скоростях вращения. Это также соответствует номинальным техническим характеристикам высокоэффективных электролизеров средней и повышенной (ГЭПП-6) производительности (мощность от 600 кВт) [11]. Для малых скоростей перемещения контактных элементов, например в реостатах, галлиевые сплавы благодаря стойкости на воздухе, крайне низкому давлению пара, высокой электропроводности и отсутствию токсичности более удобны по сравнению с ртутью, ее амальгамами и сплавами (взрывоопасных) щелочных металлов. Однако при больших скоростях вращения галлиевые жидкие сплавы на воздухе быстро превращаются в пасту. Например, жидкий галлий при вращении на воздухе в нем диска с линейной скоростью 2 м/сек. превращался за 40-50 мин. в пасту, а при малом доступе воздуха на галлии образуется порошок черного цвета [12]. В то же время тщательно обезгаженный галлиевый сплав в запаянных кварцевых пробирках при вращении последних со скоростью 1,5 об/сек. после 250 часов работы не показал каких-либо изменений внешнего вида [13]. На амальгамах индия также установлено образование пасты на воздухе и порошка в среде инертного газа при энергичном перемешивании [14].

Для эффективного использования эвтектических галлиевых сплавов необходимы знания их температур плавления, удельного электросопротивления, плотности, вязкости и поверхностного натяжения. Значения эвтектик для бинарных составов были измерены методом дифференциального термического анализа (ДТА) в ряде работ, а также могут быть рассчитаны по уравнению Вант-Гоффа:

$$N = L \times \Delta T / RT^2,$$

где N – атомная доля металла, растворенного в галлии; L – энтальпия плавления 5590 Дж/г-атом; ΔT – понижение температуры плавления сплава (К) и R – газовая постоянная (8,31 Дж/г-атом-град) (табл. 8.1).

Таблица 8.1
Значения эвтектик бинарных сплавов галлия из эксперимента (а)
и по уравнению Вант-Гоффа (б)

Компонент Ga сплава	Эвтектическая температура, К	Эвтектический состав, масс.%	
		а	б
Алюминий	299,85	0,65	0,62
Серебро	298,15	5,0	5,3
Цинк	297,95	3,7	3,2
Олово	293,15	11,9	11,6
Индий	288,95	23,6	15,9

Из сопоставления экспериментальных и вычисленных по уравнению значений видно удовлетворительное согласие для сплавов галлия с Al, Ag, Zn, Sn и значительное расхождение для сплава Ga+In. Для трехкомпонентных эвтектических сплавов на основе галлия имеются следующие данные по температурам плавления (масс.%): 66Ga-21,5In-12,5Sn – 10,5 °С; 68Ga-28In-4Zn – 13 °С; 74Ga-24In-2Ag – 14,5 °С; 82Ga-12Sn-6Zn – 17 °С; 98Ga-1,5Zn-0,1Ag – 27 °С. Для четырехкомпонентных: 64Ga-21,5In-12,7Sn-1,8Zn – 9,0 °С; 64Ga-21,5In-13Sn-1,5Ag – 9,5 °С [15, 16, 17].

Электросопротивление галлиевых сплавов измеряли контактным потенциометрическим методом [17]. Значения электросопротивления (ρ) при температуре плавления и температурные коэффициенты (α) чистых жидких компонентов представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2
Значения электрического сопротивления Ga, In, Sn, Ag, Zn при температурах плавления и температурные коэффициенты сопротивления их при указанных температурах (в К)

Металл	Электросопротивление, $\rho \cdot 10^8$, ом·м	Температурный коэффициент, $\alpha \cdot 10^5$	Литературные источники
Галлий	25,84	77 (293 К)	[18]
Галлий	25,92	84 (303 К)	[21]
Галлий	25,80	79 (303 К)	[17]
Индий	32,5	82 (427 К)	[19]
Олово	46,3	49 (505 К)	[19]
Серебро	17,3/17,2	(1233 К)	[19/22]
Цинк	37,4	20 (692-773 К)	[20]

Значения ρ и α для ряда галлиевых сплавов с указанием их состава приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Электросопротивление и температурные коэффициенты сопротивления легкоплавких галлиевых сплавов

Состав, масс.%	$\rho \cdot 10^8$, ом·м	$\alpha \cdot 10^5$, K ⁻¹	Диапазон темп., К	Литература
Ga-15,5In	26,7	71,7	293-333	18
Ga-22,4In	27,15	97	293-523	17
Ga-8,2Sn	26,7	76,5	293-333	18
Ga-12,9Sn	27,3	80	293-333	17
Ga-10,5Sn-2,0Zn	27,7	109	293-523	17
Ga-24,0In-2,0Ag	27,5	95,7	293-523	17
Ga-25In-13Sn	29,4	84	293-523	17
Ga-24,7In-12,9Sn-2Ag	29,5	86	293-523	17
Ga-23In-13Sn-2,0Zn	29,8	83	293-523	17

Имеющиеся литературные данные по электросопротивлению сплавов и чистых компонентов этих сплавов хорошо согласуются. Температурный коэффициент для галлия в работе [20] отличается от приведенных значений примерно в три раза. Проводимость жидких металлов с повышением температуры снижается. При плавлении электропроводность галлия резко возрастает, что объясняется увеличением координационного числа галлия и, следовательно, увеличением концентрации носителей тока [23, 24]. Теоретический расчет явлений электронного переноса по модели Займана для электросопротивления хорошо совпадает с экспериментальными значениями для алюминия, индия и цинка. Для галлия нами [24] вычисленные значения ρ существенно ниже экспериментальных, но в отличие от работы [25] температурный коэффициент электросопротивления в нашей работе имеет положительное значение. Относительно небольшого увеличения электросопротивления в галлиевых сплавах по сравнению с чистым галлием (рис. 8.3) свидетельствуют о сравнительно небольших взаимодействиях в этих сплавах.

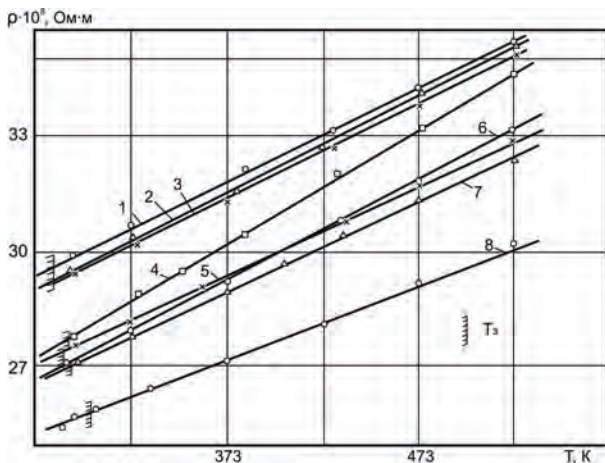


Рис. 8.3. Зависимости удельных электросопротивлений легкоплавких галлиевых сплавов эвтектического состава от температуры [17]. Составы сплавов (масс.%): 62Ga-23In-13Sn-2Zn – 1; 61,4Ga-24,7In-12,9Sn-1Ag – 2; 62Ga-25In-13Sn – 3; 87,5Ga-10,5Sn-2Zn – 4; 74Ga-24In-2Ag – 5; 77,6Ga-22,4In – 6; 89,5Ga-10,5Sn – 7; Ga – 8; Т₃ – температура затвердевания

Плотность галлиевых сплавов определяли пикнометрическим методом в пикнометрах объемом 3-4 см³ с пришлифованными капиллярами. Исследования проводили в диапазоне температур от комнатной до 450 °С (табл. 8.4).

Таблица 8.4.

Зависимости плотности галлиевых сплавов от температуры (°С)

Состав, масс.%	50 °С d ₅₀ , г/см ³	50-300 °С k·10 ⁴	300 °С d ₃₀₀ , г/см ³	300-450 °С k·10 ⁴
Ga-10In	6,175	7,7	5,982	5,3
Ga-22,4In	6,265	8,8	6,054	4,7
Ga-8,8In-12Sn	6,272	8,5	6,071	4,5
Ga-19,7In-12Sn	6,360	8,8	6,158	5,3
Ga-15,7In-30Sn	6,492	8,0	6,298	5,5
Ga-50In	6,560	9,2	6,327	6,8
Ga-44In-12Sn	6,625	8,6	6,413	7,2
Ga-35In-30Sn	6,705	8,2	6,502	7,0
Ga-8Sn	6,161	9,0	5,942	6,0
Ga-20Sn	6,275	9,1	6,050	6,0
Ga-40Sn	6,414	8,0	6,220	5,2
Ga	6,077	7,3	-	-

С повышением температуры уменьшается плотность сплавов по уравнению:

$$d_t = d_{50} - k(t - 50),$$

где t – заданная температура, °С; k – температурный коэффициент. В диапазоне температур 270-300 °С наблюдается изгиб прямолинейной зависимости d от t для всех богатых галлием сплавов. С дальнейшим повышением температуры наклон прямолинейной зависимости уменьшается. В этом же интервале температур по данным электрических свойств изменяется характер ближнего порядка [21,24].

Вязкость галлия и его сплавов определяли капиллярным методом (рис. 8.4) [17, 26] и методом затухания крутильных колебаний тигля с жидким сплавом [27].

Максимальные расхождения при измерении разными методами не превышали 15 % значений вблизи температуры плавления галлия, с повышением температуры расхождения экспериментальных значений не превышают нескольких процентов. Например, если при температуре 303 К вязкость галлия определена равной $1,98 \cdot 10^{-3}$ и $1,73 \cdot 10^{-3}$, то при 473 К получены значения $1,28 \cdot 10^{-3}$ и $1,25 \cdot 10^{-3}$ Н·сек./м² при использовании обоих методов измерений. Вязкость галлия, измеренная вибрационным методом при температуре 303 К, установлена равной $1,767 \cdot 10^{-3}$ Н·сек./м² [28]. Вязкость галлия существенно возрастает для переохлажденного металла, Н·сек./м²: 2,174 (0,9 °С), 2,144 (2,3 °С), 2,043 (9,3 °С), 1,982 (12,7 °С), 1,896 (19,2 °С) [28].

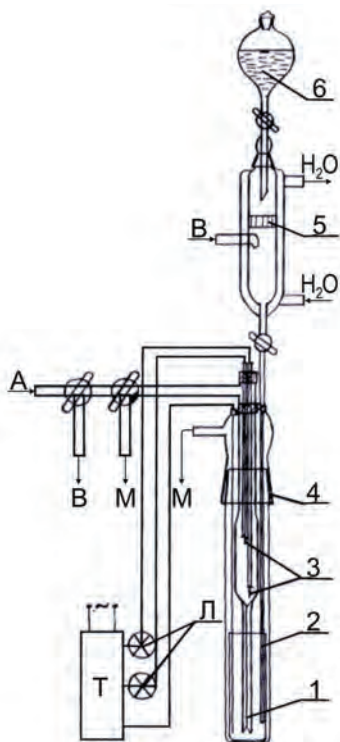


Рис. 8.4. Схема вискозиметра для определения вязкости капиллярным методом:

1 – капилляр; 2 – пробирка для сплава; 3 – контактные уровни; 4 – шлиф; 5 – пористое стекло (Шотта №2); 6 – воронка; А – аргон; В – вакуум; Л – сигнальные лампы; М – манометр; H₂O – горячая вода; Т – трансформатор

Значения динамической вязкости галлия и его сплавов при разных температурах (К) приведены в табл. 8.5, где для сплавов также существенные расхождения значений установлены при нижних температурах. Зависимость текучести от плотности для галлия и его сплавов приведена на рис. 8.5.

Таблица 8.5

Динамическая вязкость жидкого галлия и некоторых его сплавов, Н·сек./м² [17]

Расплав, масс.%	303 К	323 К	373 К	423 К	473 К	Примечание
Галлий	1,98	1,80	1,63	1,42	1,28	Капил. м.
-/-	1,73	1,67	1,45	1,34	1,25	М.з.к.
Ga-22,4In	1,83	1,65	1,45	1,32	1,27	Капил. м
Ga-22,4In	1,69	1,63	1,47	1,32	1,28	М.з.к.
Ga-8Sn	2,50	2,06	1,67	1,45	1,30	М.з.к. [29]
Ga-8Sn	1,79	1,66	1,51	1,41	1,33	М.з.к.
Ga-10Sn	2,13	1,78	1,56	1,38	1,31	Капил. м.
Ga-25In-13Sn	1,86	1,62	1,43	1,35	1,29	М.з.к.
Ga-25Sn-2Zn	2,43	2,12	1,70	1,44	1,37	Капил. м.

Примечание. М.з.к. – вязкость определяли методом затухания колебаний тигля с расплавом; капил. м. – капиллярный метод.

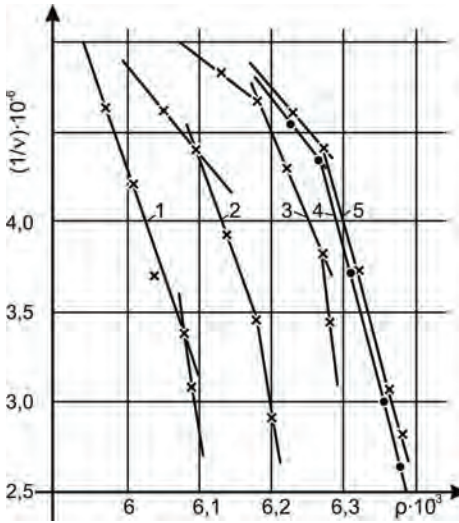


Рис. 8.5. Зависимость текучести ($1/\nu$, сек./м²) Ga (1), Ga-Sn (2), Ga-In (3), Ga-In-Sn-Zn (4), Ga-In-Sn (5) от плотности ($\rho \times 10^{-3}$, кг/м³)

На основании анализа вязкостных свойств расплавленных металлов авторы ряда работ сопоставляют степень удовлетворения вязкости расплавленных металлов по формуле А.И. Бачинского:

$$\mu = c/(\nu - b) \text{ или} \\ \nu = 1/c - (b/c) \cdot \rho,$$

где μ – динамическая и ν – кинематическая вязкости, ν и ρ – удельный объем и плотность жидкости; b , c – постоянные [29]. Для всех металлов наибольшие отклонения от указанной формулы приходится главным образом на узкую температурную область вблизи затвердевания. Кроме того, для всех металлов типичен небольшой изгиб кривых $1/\nu = f(\rho)$ [30]. У галлия разрыв ковалентной связи после плавления происходит в широком интервале температур, и на рис. 8.5 наблюдается незначительный изгиб кривой. Для его сплавов, представленных на этом рисунке, видим значительные отклонения от прямолинейности. Подобные отклонения указывают на структурные превращения, которые претерпевают используемые сплавы в интервале температур 373-423 К.

Поверхностные явления имеют большое значение при кристаллизации сплавов. Измерения поверхностного натяжения (σ) и плотности (d) галлия и его сплавов проводили методом «большой» капли на подложке из химически чистого оксида алюминия, с относительной ошибкой измерений поверхностного натяжения 2,5 % (плотности 1,5 %). Температурная зависимость поверхностного натяжения галлия имеет линейный характер и следующую зависимость в интервале температур 303-1250 К:

$$\sigma_{\text{Ga}} = 712 - 0,0606(T - 303), \text{ мДж/м}^2; \\ \text{плотность галлия } d_{\text{Ga}} = 5,92 - 0,00062(T - 303), \text{ г/см}^3.$$

Для сплавов галлия получены значения, представленные в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Поверхности натяжения и плотности галлиевых сплавов в зависимости от температуры, К

Состав, ат.%	σ_{323}	d_{323}	σ_{523}	d_{523}	σ_{723}	d_{723}	σ_{923}	d_{923}
Ga-8Sn	623	6,17	627	6,02	633	5,91	638	5,81
Ga-20Sn	600	6,27	599	6,14	598	6,03	597	5,92
Ga-10In	639	6,20	627	6,06	617	5,94	607	5,76
Ga-20In	610	6,28	598	6,14	583	5,97	577	5,90
In-39Sn	-	-	544	6,94	530	6,79	517	6,62
Ga-9,5In-5Sn	628	6,22	612	6,10	600	5,96	584	5,84
Ga-19In-5Sn	610	6,30	594	6,18	580	6,04	564	5,90
Ga-42In-16Sn	-	-	567	6,47	649	6,34	532	6,22

Зависимость плотности от температуры для сплавов имеет линейный характер. Для сплавов системы Ga-In концентрационная зависимость изотермы σ свидетельствует о ее склонности к расслоению. Поверхностные характеристики сплавов системы In-Sn близки к идеальному поведению, а для систем Ga-Sn отмечено существенное отличие от такого хода.

Жидкий галлий и его сплавы в ампулах. Изучение проводили в кварцевых ампулах, содержащих 10 мл галлия или его сплавов, подвергнутых до запайки 24-часовой выдержке под вакуумом (10^{-4} мм рт. ст.). Использовали ампулы со сплавом, не имеющие при осмотре какой-либо пленки на зеркале, смачивания сплавом кварца, мест потускнения кварцевого стекла ампулы и следов налета оксида металла [13]. Для сравнения поведения сплавов в атмосфере воздуха в таких же ампулах запаивали неочищенные сплавы. Подготовленные ампулы со сплавом помещались в воздушный термостат, где при выбранной температуре вращались со скоростью 1,5 об./сек. 250 или 500 часов. Установлено, что в тщательно очищенных сплавах и галлии после обеих выдержек в термостате при вращении в пробирках не заметно каких-либо изменений внешнего вида сплава, порошок не обнаружен, кварц не смачивается расплавом. В контрольных опытах в ампулах с галлием и с жидкими сплавами, помещенными в ампулы с оксидной пленкой без вакуумирования, после нескольких часов перемешивания обнаружен шлам, а на галлии также и некоторое количество порошка. Порошок при рассмотрении под микроскопом состоит из различных по величине капелек, а при небольшом давлении наиболее крупные из них сливаются и вытекают. Мельчайшие капельки не сливаются в общую массу, поскольку они стабилизированы имеющимися на их поверхностях тонкими оксидными пленками. При прокаливании порошка или отжатой пасты в вакууме наряду с кислородом улетает некоторое количество галлия, вероятно, в виде низшего оксида (давление паров Ga, $P \cdot 10^6$ атм.: 1,350 при 1196,5 К; 2,134 при 1220,3 К; 6,57 при 1273,7 К [31]). Следовательно, удаление оксидной пленки, хорошее обез-

гаживание жидкого сплава и предохранение его от контакта с кислородом воздуха предупреждает диспергирование галлия и его сплавов.

Га и сплавы в электроконтактах роторного типа. Устойчивость жидкого галлия при вращении в зазоре между неподвижной и вращающейся пластинкой проверялась в работах [32-35]. Установлено, что в атмосфере воздуха и аргона жидкий галлий со свободной поверхности диспергируется и превращается в тонкий порошок черного цвета. Обратное превращение в жидкий металл части порошка возможно только под давлением 20 кг/см^2 .

В наших работах [11, 13] устойчивость жидкого состояния испытывали также в установке роторного типа: диаметр вращающегося диска 60 мм, зазор между ротором и статором 1,5 мм и скорость вращения около 1200 об./мин. (рис. 8.6). Линейная скорость движения обода ротора около 3,5 м/сек. Для испытаний заливали 12 мл расплава. Установку вакуумировали, термостатировали и помещали в ванну термостата. Испытание при 150°C проводили, используя масло марки «Вапор». Материалом всех деталей, соприкасающихся с галлием или его сплавами, служила нержавеющая сталь (марки 1X18H9T).

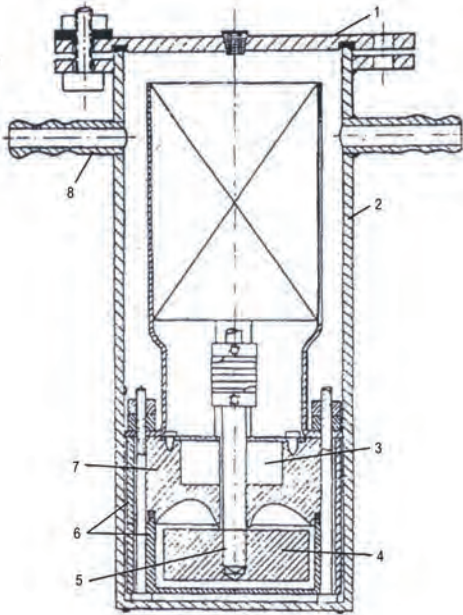


Рис. 8.6. Схема установки для испытаний устойчивости жидкого состояния галлам при больших скоростях вращения.

Крышка – 1, корпус кожуха – 2, подшипник – 3, вращающийся диск (ротор) – 4, вал ротора – 5, корпус – 6, крышка «реактора» (статора) – 7, штуцер – 8

Испытания подтвердили, что при тщательной очистке галлия и сплавов при работе в вакууме и чистом аргене паста и порошок не образуются. Для исследований черный порошок был подвергнут прокаливанию (800°C) под вакуумом. При исходной навеске порошка, снятого с галлия, равной 0,500 г масса после прокаливания составляла 0,474 г. Сопоставление количества образовавшихся порошков на галлии и сплавах при идентичных условиях работы установки приведено в табл. 8.6.

Представленные результаты свидетельствуют, что наименьшее количество порошка образуется на галлиевых эвтектических сплавах и больше на

чистом галлии. В таблице также сделан перерасчет массы галлия в снятом порошке, для случая состава порошка в виде низшего оксида галлия (Ga_2O). Расчет подтверждает, что большая часть порошка состоит из галлия.

Таблица 8.6

Рассчитанные и экспериментально полученные количества порошка на жидких галлиевых сплавах и чистом галлии на роторной установке

Состав	Привес в реакторе, мг	Масса с 1 дм ² , мг	Пересчет на Ga_2O , мг	Собрано за 250 час., мг	Собрано за 500 час., мг
Ga	1,6	5,2	15,6	410	2020
Ga-In	1,3	4,3	12,7	38	46
Ga-In-Sn	0,9	3,0	8,8	48	63
Ga-In-Ag	0,7	2,3	6,8	66	-

На заводе «Уралэлектротяжмаш» была создана опытная установка жидкостного скользящего контакта (ЖСК) с вертикально расположенным валом (рис. 8.7). В качестве привода использовали асинхронный двигатель (тип А-61-2 мощностью 14 кВт), скорость вращения которого регулировали изменением частоты подаваемого напряжения [36]. Охлаждение контактного сплава осуществляли с помощью циркуляционного контура, расположенного вне корпуса ЖСК. Контур использовали также и для очистки сплава на фильтре из мелких сеток нержавеющей стали. Установку вакуумировали ($2-3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и заполняли аргоном (примеси в газе: $N_2 = 0,01\%$; $O_2 = 0,001\%$) с избыточным давлением. Сплав подавали в контейнер обезгаженным и профильтрованным. Заполнение контактного устройства проводили без доступа воздуха при скорости вращения контактного кольца около 1300 об./мин. Заполнение проводили до погружения контактного кольца на глубину 6-7 мм. В качестве контактного сплава использовали состав: 67%Ga-20,5%In-12,5%Sn. На установке провели несколько длительных пусков, при этом замеряли скорость вращения, мощность механических потерь в контакте, температуру входящего в контакт и выходящего сплава, уровень сплава в контакте, давление газа внутри установки и расход воды в теплообменнике. Краткая выписка из операционной карты приведена в табл. 8.7.

Таблица 8.7

Некоторые параметры работы жидкостного скользящего контакта

Время работы, час.	Скорость вращения, об./мин.	Линейная скорость, м/сек.	Давление сплава в контакте, атм.	Перегрев сплава в контакте, °С	Температура выходящего сплава, °С	Мощность потерь, кВт
5	2090	43,1	1,2	13	46	1,5
25	2080	43	0,63	22	43	1,0
50	2100	43,4	0,6	26	51	1,6
101	2030	42	0,68	41	71	2,8
201	2030	42	1,1	42	98	3,7
260	1940	40	1,0	59	117	4,0

В первое время после заполнения жидким сплавом контактного устройства внутри корпуса установки появляются мельчайшие частицы сплава в виде пыли. Это пыление продолжается 15-20 мин., после чего прекращается и в процессе испытаний больше не возникает. Спустя несколько десятков часов после пуска на поверхности сплава в зоне контакта образуется порошок темно-серого цвета. Фильтр в основном улавливает порошок, попадающий из зоны контакта в контур. Однако при больших оборотах благодаря значительному давлению сплава в контуре (~2,5 атм.) часть порошка продавливается через фильтр и увеличивает его количество, находящееся в зоне контакта.

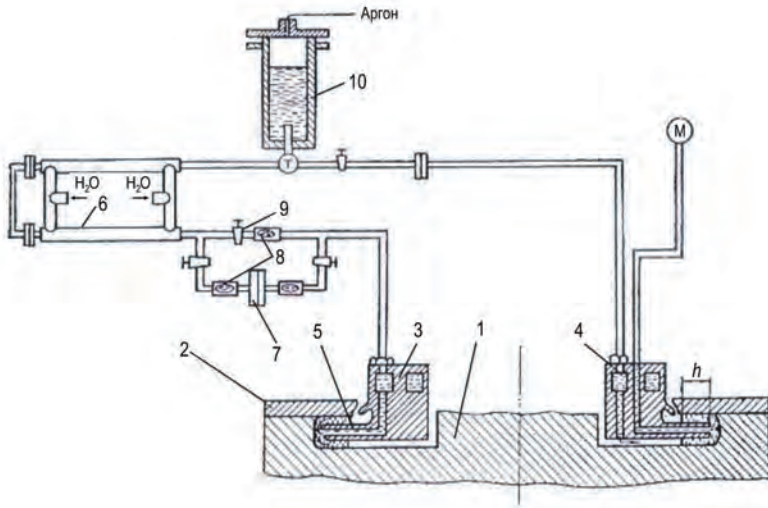


Рис. 8.7. Схема опытной установки ЖСК для исследования работы сплава Ga-In-Sn [36]. Вращающийся вал (1) с кольцом (2), неподвижное токосъемное кольцо (3), подводный (4) и отводящий (5) каналы сплава, теплообменник (6), фильтр (7), окна для наблюдения (8), краны (9), контейнер с жидким сплавом (10)

Скорость образования порошка зависит от скорости вращения контакта. Например, при скорости вращения устройства 2100 об./мин. появления порошка обнаруживали после 70 часов, а при скорости вращения 3000-3100 об./мин. – после 37 часов непрерывной работы. Скорость движения сплава с образованием порошка в контуре не меняется. В процентном отношении количество порошка в сплаве остается небольшим. По цвету порошок делился на две фракции: черного и серого цветов. Перед проведением химического анализа порошки были отжаты на прессе (~150 кг/см²). Остатки содержали:

- черного порошка, масс. %: Sn-12,2; In-20,0; Ga-52,9,
- серого порошка, масс. %: Sn-11,28; In-18,45; Ga-69,6.

Ошибка определения менее 0,4 %. В порошках твердых фаз не обнаружено. Сумма всех определяемых компонентов в черном порошке – 85,1 и в сером – 99,3 %. В солянокислом растворе, содержащем GaCl₃, порошок восстанавливается до компактной капли сплава с небольшой потерей веса.

Смачиваемость контактов вскоре после пуска установки жидким сплавом становится хорошей, но с накоплением порошка в сплаве с частью поверхности, контактирующей с порошком, она исчезает. Явлений кавитационного разрушения и заметной коррозии стали 1X18H10T не было выявлено. Таким образом, в результате этих исследований сплав Ga-In-Sn эвтектического состава может быть рекомендован для использования в схожих условиях в контактных узлах машин только для кратковременного (до 150 часов) действия. Для длительной непрерывной работы контактного устройства необходимо предусматривать в контуре очистку сплава и регенерацию образующегося порошка. В патенте «Жидкометаллический контакт для токосъема» [37] подвижный и неподвижный контакты разделены зазором, заполненным сплавом Ga-In-Sn с защитным покрытием свободной поверхности. Покрытием могут служить растворы как водные, так и смеси воды и высокомолекулярной жидкости, содержащие электроотрицательный компонент в виде раствора соли (Ga, Zn, Sn и др.). При подаче тока на статор образуется электрическая цепь: статор – металлическая жидкость – ротор, и таким образом происходит токосъем с неподвижного электрода на подвижный. Ротор при этом галлируется, слой сплава на нем защищается пленкой раствора, что приводит к снижению переходного сопротивления и уменьшению расхода электроэнергии, повышению долговечности и надежности работы устройства. В отличие от центробежного ртутного токосъемника [38] с водным покрытием ртути на роторе происходит коррозия. При непрерывной работе ртутного токосъемника в течение 300 часов наблюдаются колебания величины передаваемого тока, достигающие 10-15 %. Такие колебания неприемлемы, например, при получении тонкой медной фольги. В МЗИ было проведено сопоставление контактных пар ртути и галлия с рядом металлов при длительных по времени испытаниях с расчетом значений удельных сопротивлений контактов [35]. Для предупреждения действия больших плотностей тока с появлением посторонних пленок на контактных поверхностях (фреттинг) в эксперименте использовали достаточно низкие токи (от 14 до 80 А/см²). Получены значения, Ом·см²: для ртути с медью – $2 \cdot 10^{-6}$ и сталью $(3-2,5) \cdot 10^{-3}$; для галлия с медью – $6 \cdot 10^{-5}$; со сталью $(3-4) \cdot 10^{-3}$ и нержавеющей сталью 1X18H9T – $7 \cdot 10^{-4}$; т.е. получены близкие значения переходных сопротивлений. Кроме того, работа с ртутью требует специальных мер предосторожности из-за ее токсичности.

8.3. Термостатирование приборов галлиевыми сплавами

Галлий и его эвтектические сплавы обладают большой энтальпией плавления ($\Delta H_{\text{Ga}} = 19,15$ ккал/кг), что в совокупности с низкой температурой плавления дает возможность использовать их для термостатирования спецприборов с большим калорическим эффектом, например ОКГ (оптический квантовый генератор). Для уменьшения «пиковых» нагрузок потребителей на борту удаленных объектов могут быть использованы многокомпонентные галлиевые сплавы эвтектического состава, имеющие узкие диапазоны температур плавления и служащие аккумуляторами тепла при своей температуре плавления. Кристаллический галлий обладает орторомбической кристалли-

ческой решеткой, которая после плавления, по данным вязкости (см. выше, табл. 8.5) и из оценок коэффициента Холла, электросопротивления и др. [24], сохраняется как минимум до 50 °С. «Металлизация» межатомных связей галлия приводит к значительному переохлаждению перед кристаллизацией. При кристаллизации образование зародыша требует тем больше флуктуации энергии, чем сильнее отличие расплава от кристаллической структуры. С увеличением переохлаждения уменьшается критический радиус субкристалла, а соответственно и величина флуктуации энергии зародышеобразования. Для целей использования галлия и его сплавов в качестве термостатирующих сред необходимы эффективные инициаторы кристаллизации, снижающие переохлаждение до 1-2 °С. Переохлаждение галлия и ряда его сплавов без введения инициаторов кристаллизации приведено в табл. 8.8.

Таблица 8.8

Среднее значение из 23 опытов переохлаждения различных галлиевых сплавов без добавок инициатора кристаллизации

Сплав, масс.%	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{нагрева} = 40 ^\circ\text{C}$	$T_{нагрева} = 50 ^\circ\text{C}$	$T_{нагрева} = 60 ^\circ\text{C}$	$T_{нагрева} = 80 ^\circ\text{C}$
Ga (марка N5)	29,72	16,5	22,0	23,2	21,7
Ga-1,7Zn-0,01Cu	26,0	13,6	15,5	17,7	16,8
Ga-1,3Zn-0,07Ag	27,0	10,0	17,0	12,8	21,3
Ga-4,1Hg-0,1Ag	28,0	18,2	25,2	23,9	24,0
Ga-3,7Zn	25,0	17,9	14,2	16,6	14,2
Ga-8,5Sn	20,0	3,3	5,8	10,6	12,0
Ga-5,0Ag	25,0	14,2	13,8	16,2	15,7

Исходя из общих принципов теории кристаллизации эффективный катализатор должен определяться параметрами: сходства кристаллического строения подложки и кристаллизующей фазы, химической природы катализатора и наличия атомно-шероховатой поверхности подложки (т.е. микропор и микротрещин). Однако выбор инициатора кристаллизации представляет большую сложность [39-41] и он осуществляется методом проб и ошибок. С целью поиска эффективных инициаторов кристаллизации галлиевых сплавов в Институте химии УНЦ АН СССР был проведен синтез интерметаллидов большого числа металлов с галлием. Исследование влияния ИМС на переохлаждение жидких галлия и его сплавов проводили методом термического анализа. Измерение температуры во время цикла нагревание – охлаждение проводили пакетом хромель-копелевых термопар с точностью $\pm 0,2$ °С. Порошок инициатора кристаллизации вводили на механически очищенную от оксидной пленки поверхность расплава в количестве не более 3 масс.% от веса взятого сплава. Нагревание пробы сплава с затравкой проводили в интервале температур 40-150 °С. При каждой выбранной температуре сплав выдерживали не менее 40 минут. Термические кривые снимали до и после выдержки. В результате были установлены наиболее эффективные инициаторы кристаллизации галлия и его сплавов. Лучший эффект был установлен при введении в сплавы ИМС галлия с хро-

мом, ванадием и цирконием. Это соединения: CrGa_4 кубической структуры типа NiHg_4 с периодом решетки: $a = 5,640 \text{ \AA}$; V_2Ga_5 тетрагональной структуры типа Mn_2Hg_5 с периодами: $a = 8,960$ и $c = 2,696$; ZrGa_3 тетрагональной структуры типа ZrAl_3 с параметрами: $a = 3,960$ и $c = 17,44 \text{ \AA}$. Установлена стабильность воздействия в качестве инициатора кристаллизации этих трех соединений при охлаждении с температур $40\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 8.8–8.10). Удобными для работы с ОКГ были выбраны галлиевые сплавы эвтектического состава с температурами плавления, $^\circ\text{C}$: Ga-Sn (20,0); Ga-Zn (25,0); Ga-Zn-Cu (26,0); Ga-Zn-Ag (27,0). Синтез сплавов проводили из компонентов при температуре 400°C с выдержкой при синтезе 5–6 часов.

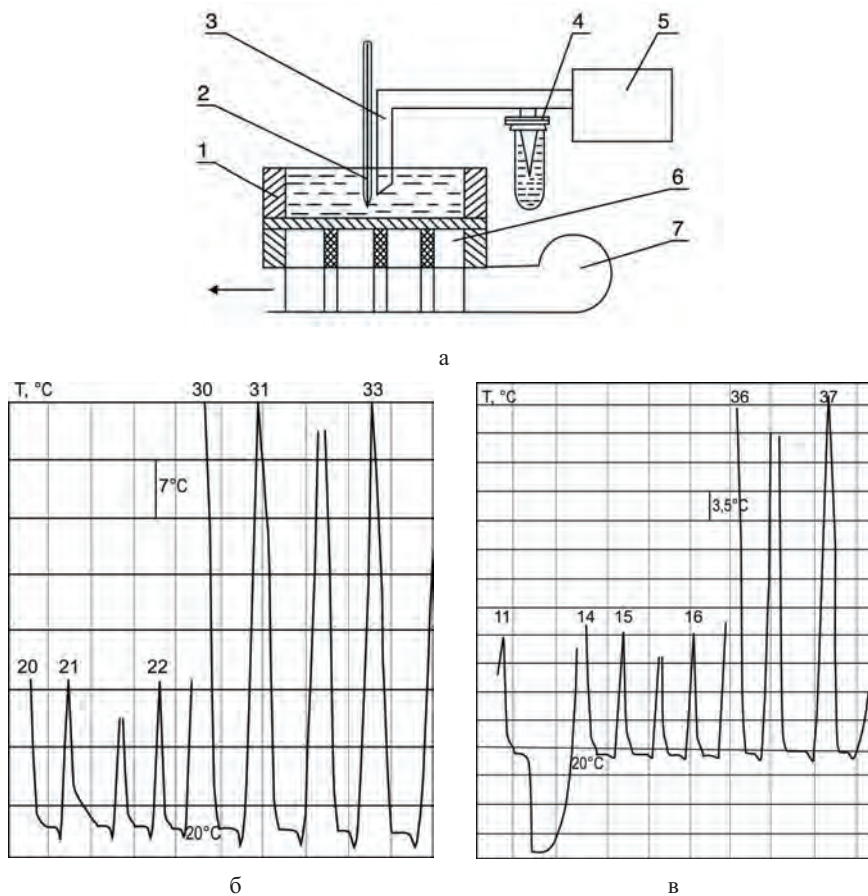


Рис. 8.8. Схема установки для исследования переохлаждения галлиевых сплавов (а) и кривые нагревания и охлаждения эвтектического сплава Ga-Zn с инициатором кристаллизации CrGa_4 , синтезированным разными методами (б, в).

а) Ячейка для сплава (1), термометр (2), термопара (3), дьюар (4), измеритель сигналов тока (5), пакет термобатарей (6), вентилятор (7);

б) использован ампульный вариант синтеза ИМС: кривые 20–22 сняты до, а кривые 30–33 – после выдержки 1 час сплава при $80 \text{ }^\circ\text{C}$;

в) синтез CrGa_4 проведен в вакууме; кривая 11 – сплав без ИМС, а в 14–16 – ИМС введен до выдержки, 36, 37 – ИМС введен после 1 часа выдержки при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 37, 38 – до выдержки. Температурный масштаб представлен на расстоянии между строками

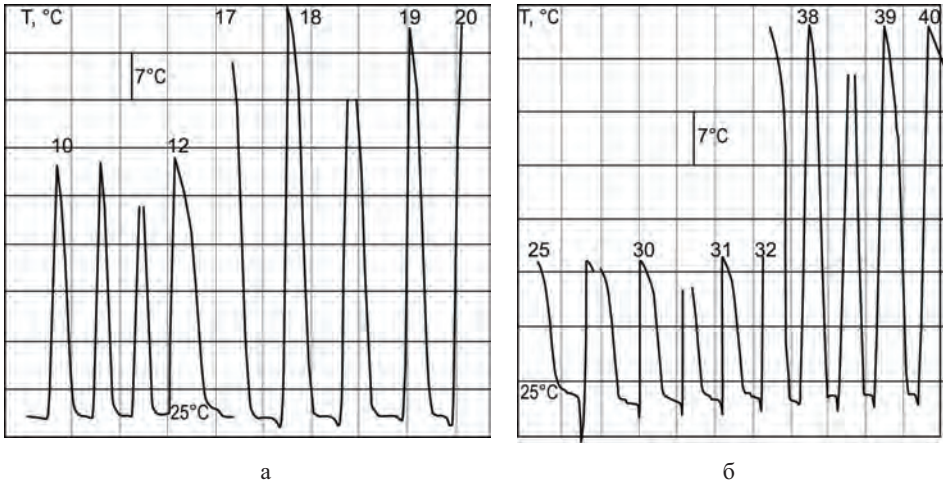


Рис. 8.9. Кривые нагрева и охлаждения эвтектического сплава Ga-Sn с инициаторами кристаллизации V_2Ga_5 и $ZrGa_3$.

а) V_2Ga_5 кривые 10-12 – до выдержки, 17, 18 – после выдержки 30 мин. при $40^\circ C$; 19 – до выдержки, 20 – после 1 часа выдержки при $80^\circ C$;

б) с инициатором кристаллизации $ZrGa_3$, 25 – сплав без ИМС, 30 – с ИМС, внесенным до, 31, 32 – после экспозиции с ИМС в течение 40 мин. при температуре $50^\circ C$, 38 – с ИМС, введенным до нагрева сплава, и 39, 40 – после 1 часа выдержки сплава при $80^\circ C$

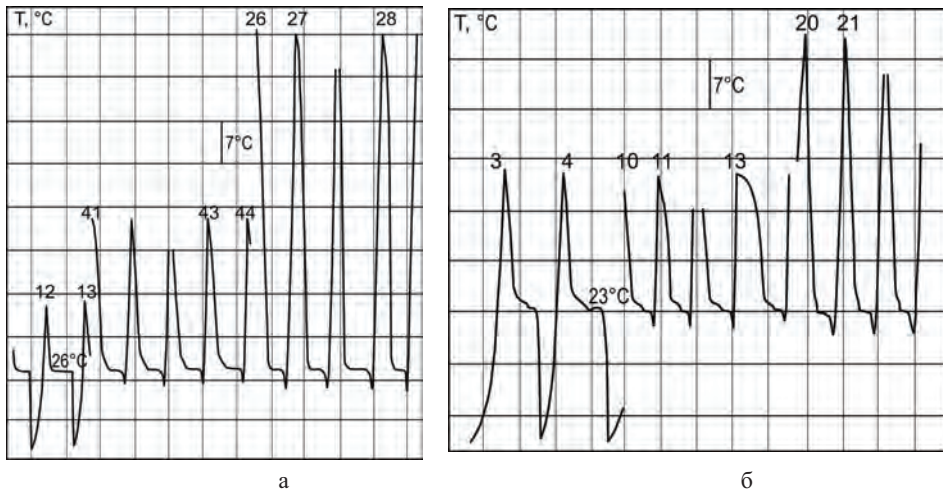


Рис. 8.10. Кривые нагрева и охлаждения тройных галлиевых сплавов (Ga-Zn-Cu и Ga-Zn-Ag) с инициатором кристаллизации $CrGa_4$.

а) Сплав Ga-Zn-Cu: кривые 12, 13 – без $CrGa_4$, 41, 42 – с инициатором кристаллизации до выдержки с нагревом, 43, 44 – после выдержки 1 час при $50^\circ C$, 26, 27 – до выдержки, 28, 29 – выдержка 1 час при $80^\circ C$;

б) сплав Ga-Zn-Ag с $CrGa_4$: кривые 3, 4 – без введения ИМС, 10, 11 – введен $CrGa_4$; 13, 14 – выдержка 1 час при $50^\circ C$; 20 – запись кривой получена до температурной выдержки расплава; 22 – после 1 часа выдержки при $80^\circ C$

Средние значения переохлаждения галлиевых сплавов с введенными тремя наиболее эффективными затравками кристаллизации приведены в табл. 8.9.

Таблица 8.9

Переохлаждение эвтектических галлиевых сплавов с инициаторами кристаллизации (3 %) CrGa_4 , V_2Ga_5 и ZrGa_3 после выдержки композиций в течение 1 часа при температурах 40-80 °С

Сплав	Затравка	$T_{\text{нагрева}}=40\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{нагрева}}=50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{нагрева}}=60\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{нагрева}}=80\text{ }^\circ\text{C}$
Ga-Sn	CrGa_4	0,9	1,2	1,3	1,27
Ga-Sn	V_2Ga_5	1,0	1,7	2,8	3,2
Ga-Sn	ZrGa_3	0,7	0,8	1,9	2,5
Ga-Zn	CrGa_4	0,1	0,4	0,7	1,0
Ga-Zn-Cu	CrGa_4	0,5	1,3	2,1	2,3
Ga-Zn-Ag	CrGa_4	0,3	1,2	2,2	2,4
Ga-Hg-Ag	CrGa_4	0,4	1,4	2,3	2,5

Переохлаждение не превышало 2,5 °С при внесении CrGa_4 и 3,5 °С для двух других ИМС (табл. 8.9). При нагревании с многодневной выдержкой при 80 °С CrGa_4 и двух суток при температуре жидкого азота переохлаждение перед кристаллизацией галлия и его сплавов в присутствии CrGa_4 составляло не более 0,5 °С. Контрольная проверка на длительность после введения и хранения в течение 34 месяцев CrGa_4 в двух сплавах эвтектического состава Ga-Zn и Ga-In показала отсутствие снижения активности инициатора кристаллизации. Хранение порошка CrGa_4 в закрытой стеклянной таре в течение 5 лет также не ухудшило его свойств как инициатора кристаллизации. Измерение краевого угла смачивания галлием подложки из спрессованного порошка CrGa_4 показывает $\cong 27^\circ$. Расчет Θ по формуле Лапласа дает величину угла 7° при гетерогенной кристаллизации. Это указывает на возможность начала кристаллизации при переохлаждении на $\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$, что близко к экспериментальным значениям. Диаграмма состояния системы галлия с хромом построена в работах [42, 43], и установлено существование соединений Cr_3Ga , CrGa , Cr_5Ga_6 , CrGa_4 . Соединение CrGa устойчиво только в температурном интервале 760-880 °С. Система Ga-Cr изучена методом э.д.с. гальванических элементов в интервале температур 723-953 К. Термодинамические свойства галлидов хрома (стандартное состояние: твердый хром, жидкий галлий) для $\text{CrGa}_{3,35}$ получены следующие:

- $\Delta G_{f,850\text{ K}}^0 = 0,544 \pm 0,014$ ккал/г-ат.;
- $\Delta H_f^0 = 2,85 \pm 0,16$ ккал/г-ат.;
- $\Delta S_f^0 = 2,71 \pm 0,21$ кал/г-ат.·К [44].

В системе галлий – ванадий существует 6 соединений, разлагающихся по перитектическим реакциям. Соединение V_2Ga_5 разлагается при тем-

пературе 1080 °С [45]. В системе галлий – цирконий установлено 9 соединений. $ZrGa_3$ образуется по перитектической реакции при температуре 1275 °С [46]. Способ уменьшения величины переохлаждения галлия и его сплавов при кристаллизации [47] и методы синтеза инициаторов кристаллизации описаны в изобретениях [48-53]. Работа была внедрена на предприятиях приборостроения МОМ СССР, где сплавы широко используются для прецизионной термостабилизации элементов квантовой электроники.

8.4. Источники щелочных металлов для фотоэммиттеров

Щелочные металлы имеют важное значение в электронике (термо- и фотоэмиссионные материалы), светотехнике (газоразрядные источники света, сцинтилляторы), приборостроении (квантовые магнитометры, детекторы ионного тока) и др. [54]. К источникам щелочных металлов во многих случаях предъявляются высокие требования по чистоте выделяемого металла, легкости управления процессом выделения и химической стойкости по отношению к воздействию окружающей среды при монтаже и заварке фотоэлектронных приборов. В технологии производства используют способы получения паров щелочных металлов восстановлением солей щелочных металлов (бихроматы, хроматы, вольфраматы, молибдаты) восстановителями (Si, B, Zr, Al, Nb). Однако эти способы страдают повышенным газовыделением при получении пара щелочного металла и плохой управляемостью процесса. В ИХТТ УрО РАН были проведены синтезы соединений щелочных металлов с рядом *p*-элементов, обладающих средними (500-800 °С) температурами термического разложения и низким давлением пара нещелочного компонента. Построение и уточнение диаграмм состояния этих бинарных систем [55-59], изучение условий синтеза ИМС и их свойств показали целесообразность использования этих соединений в качестве источников чистых щелочных металлов при синтезе материалов для различных целей [60].

Система Li-Ga не имеет области расщепления в отличие от диаграмм состояния других щелочных металлов с галлием. В ней образуется пять соединений: три по перитектическим реакциям (Ga_4Li , Ga_2Li , $GaLi_2$), одно конгруэнтно плавится ($GaLi$) и одно по перитектоидному превращению: $GaLi_{(ТВ.)} + GaLi_{2(ТВ.)} \rightarrow Ga_2Li_{3(ТВ.)}$ (рис. 8.11а). В других системах щелочных металлов с галлием имеется по два ИМС и по одной монотектической системе (рис. 8.11, 8.12). Исследование систем с рубидием и цезием встречает определенные трудности из-за интенсивного испарения щелочного металла при работе в богатой ими области диаграммы [61-63]. Это не позволяет делать заключения о составе сплава во время измерений, и в указанных работах составы фаз устанавливали по аналогии с системой Ga-K.

По данным нашей работы [58], **система Ga-Rb** содержит перитектически образующуюся фазу при 354 °С $RbGa_5$ и соединение $RbGa_2$, плавящееся при 620 °С. Оба соединения имеют очень узкие области гомогенности. Снятые после загрузки шихты в тигель термограммы свидетельствуют, что оба металла не взаимодействуют до 106 °С, однако по достижении этой темпе-

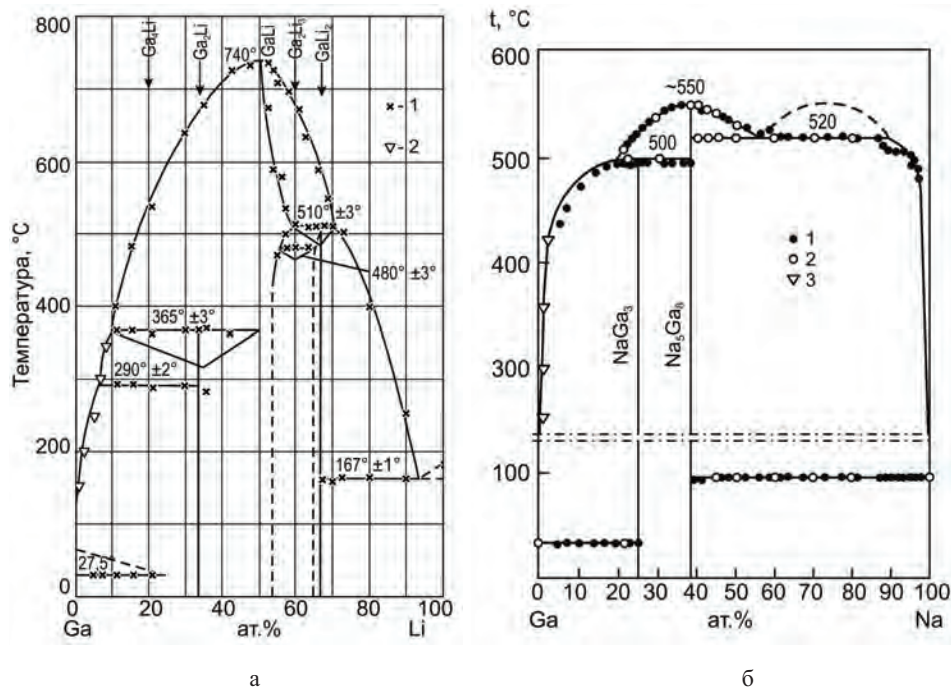


Рис. 8.11. Диаграммы состояния Ga-Li (а) [58] и Ga-Na (б) [56,61].
Данные термического анализа (1, 2) и растворимости (3). NaGa₄, Na₂₂Ga₃₉ по [62]

ратуры реакция протекает очень бурно с выделением большого количества тепла. Разогрев реагирующей массы происходит за доли секунды, и процесс можно считать протекающим адиабатически. Из известных данных по массам компонентов, тигля и подъему температуры были подсчитаны теплоты образования соединений (рис. 8.13 б). Характерные изломы на приведенном графике соответствуют по составу соединениям RbGa₂ и RbGa₅ и могут быть рассмотрены как подтверждение данных ДТА. Выделившееся тепло с определенными ограничениями было переведено на 25 °С, и проведен расчет энтальпий образования соединений RbGa₅ $\Delta H_{298}^0 = -3,42 \pm 0,24$ ккал/г-ат. и RbGa₂ $\Delta H_{298}^0 = -4,2 \pm 0,3$ ккал/г-ат. Принято, что ошибка определения не превышает 7 % [58]. Изломы на графиках «энтальпия образования – состав» могут рассматриваться как дополнительные доказательства появления новой фазы в системах. Стандартные энтальпии образования (ΔH_{298}^0) фаз CsGa₂ и CsGa₆ равны, соответственно, ккал/г-ат.: $-4,40 \pm 0,35$ и $-2,3 \pm 0,18$.

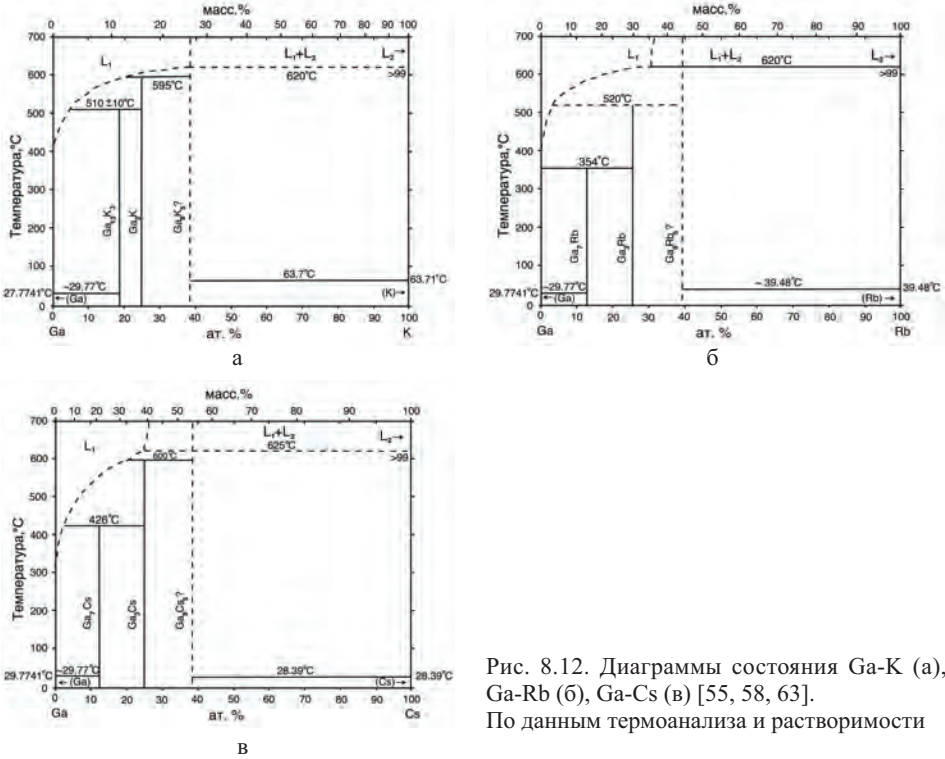


Рис. 8.12. Диаграммы состояния Ga-K (а), Ga-Rb (б), Ga-Cs (в) [55, 58, 63].
По данным термоанализа и растворимости

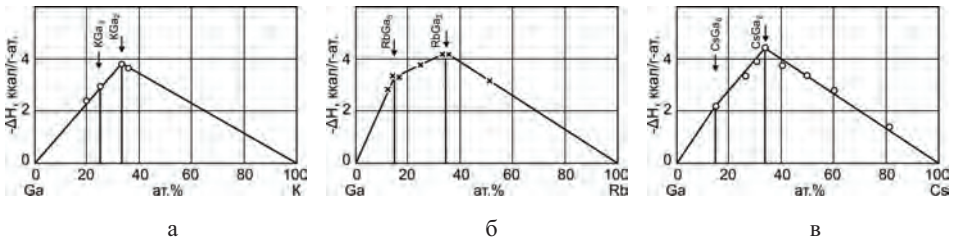


Рис. 8.13. Энтальпии образования при 298 К сплавов систем Ga-K (а), Ga-Rb (б), Ga-Cs (в)

Калориметрия и термоанализ проводили в герметичных танталовых тиглях. Отжиг проводили в этих же тиглях в течение ~200 часов. Порошки растирали под трансформаторным маслом, предварительно обработанным щелочным металлом. Химический анализ проводили разложением сплава водой. Для «мягкого» протекания реакции тигли вскрывали под обезвоженным ацетоном, а затем в ацетон понемногу добавляли воду. Щелочной компонент определяли титрованием, а галлий – весовым методом. Проявление физико-химических свойств соединений в значительной мере определяется не только химическим составом, но и кристаллической структурой соединений. В системе Ga-Na соединение $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ имеет сложную орторомбическую структуру, пространственная группа *Pnm* с параметрами решетки, нм: $a = 1,5585$; $b = 1,4948$; $c = 2,1632$ [62]. Соединения галлия с калием, руби-

дием и цезием исследованы на монокристаллах [55, 58, 64]. Кристаллографические характеристики соединений, нм: KGa_3 , структурный тип KGa_3 , $a = 0,6268(4)$, $c = 1,4782(7)$; RbGa_3 , структурный тип KGa_3 , $a = 0,639(4)$, $c = 1,502(6)$; CsGa_2 кристаллизуется в ромбической сингонии с периодами решетки: $a = 0,564$; $b = 0,984$; $c = 0,590$; и CsGa_6 тоже индицируется в ромбической сингонии с осями: $a = 0,605$; $b = 1,116$; $c = 0,618$. Растворимости щелочных металлов в галлии до температур 500°C описываются уравнением вида:

$$\lg C = A - B/T,$$

где A и B – коэффициенты, значение A равно для Na 2,955 и 0,57 для K ; значение B составляет $1,76 \cdot 10^3$ для натрия и $1,25 \cdot 10^3$ для калия; T – температура, K .

Используемые обычно генераторы паров щелочных металлов представляют собой тонкостенные перфорированные сосуды из токопроводящего материала, в которые помещают смеси солей и восстановителя. Сосуд с рабочей смесью нагревают до определенной температуры ($\sim 900^\circ\text{C}$), и происходит экзотермическая реакция с выделением щелочного металла, который осаждается на поверхность фоточувствительной подложки. Быстро протекающая экзотермическая реакция между компонентами смеси сильно усложняет регулирование температуры и скорости реакции, что затрудняет контроль степени выделения щелочного металла. Кроме того, хранение на воздухе солей ухудшает воспроизводимость процесса парообразования, трудно установить общее количество выделенного металла, а высокая температура реакции приводит еще и к загрязнению фотокатода и получению воспроизводимости (вида) образца. Например, использование смеси KCrO_2 -IA-W-B (соотношение массовых долей 1:1:4 и 0,1-1 % B), в которой вольфрам служит в качестве буфера для снижения скорости выделения калия, также не приводит к надежному контролю за скоростью реакции [65]. Использование других щелочных хроматов (Cs_2CrO_4 , Rb_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , Li_2CrO_4) восстановителей – смеси Al + (Zr или Si) и спекание матрицы с (Ni или Fe) при температуре 450 - 550°C в вакууме (или водороде) также приводят к выделению значительных количеств остаточных газов [66]. Экзотермическая реакция между солями щелочных металлов и восстановителями начинается при $\sim 900^\circ\text{C}$. Частицы смеси во время реакции в значительной мере теряются, поэтому исходные компоненты берутся в избытке. При использовании в качестве восстановителя ниобия [67] температуру процесса можно снизить на 100°C , а выход щелочного металла возрастает до 90 %. Используют также соединения золота с щелочными металлами (Au_2Na , Au_3Na , Au_2K , Au_3K , AuCs) при температурах $\sim 600^\circ\text{C}$ [68]. При этом рекомендуется использовать материал в монокристаллическом виде. Однако наличие золота ограничивает применение этого способа. Использование боридов и силицидов, кроме сложности их получения, ограничивается незначительным количеством образующихся паров щелочных металлов (при 800°C за час выделяется в стандартных условиях только 6,8 мг Cs [60]).

До работ в Институте химии твердого тела УНЦ РАН по синтезу фаз в системах IA-(IIIB-IVB), получаемые сплавлением чистых компонентов сое-

динения были либо в виде порошков [69], либо очень мелких кристалликов, выделенных с использованием многосуточной отгонки щелочного компонента [70]. Большие монокристаллы получать не удавалось, а синтез вели в жидком галлии под слоем трансформаторного масла [71]. После построения или уточнения диаграмм состояния этих бинарных систем методами дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазовым (РФА) и химическим анализами, методами магнетохимии (МХА) и измерением плотности жидких сплавов (рентген-метод) синтез промежуточных соединений направленной кристаллизацией проводили в такой последовательности: шихтовка проводилась в трубчатых контейнерах с заполнением гетерофазных областей систем; затем направленным затвердеванием образцов получали цилиндрические слитки с распределением фаз по высоте; слитки разрезали с шагом 2 мм перпендикулярно длине и анализировали. В качестве примера на рис. 8.14 приведены политермы плотности и магнитной восприимчивости сплавов системы Ga-Cs.

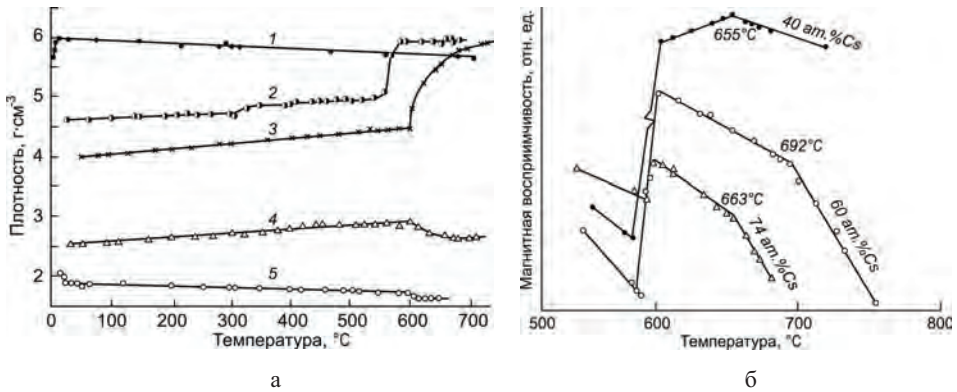


Рис. 8.14. Политермы плотности и магнитной восприимчивости сплавов галлий – цезий.
 а) Плотность гамма-методом, г/см^3 : галлий – (1); сплавы: Ga-20 ат.%Cs – (2); Ga-40 ат.%Cs – (3); Ga-59,4 ат.%Cs – (4); Ga-87,8 ат.%Cs – (5);
 б) МХА-метод, относит. единицы: сплавы галлия с 40 ат.%; с 60 ат.% и 74 ат.% Cs.

Эффективность МХА как метода построения диаграмм фазового равновесия продемонстрирована также на примере системы Na-Ga [72]. Магнитная восприимчивость измерялась на магнитных весах (метод Фарадея) высокой чувствительности ($133,3 \cdot 10^{-4}$ Па) в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) в танталовых тиглях, заваренных вакуум-плотно с помощью лазерного луча. Фазовые переходы в сплавах вызывают нарушения монотонности температурного хода магнитной восприимчивости, что на политермах восприимчивости проявляется в виде скачков или изломов. Соответствующие особые точки наносятся графически в координатах температура – состав, в результате чего формируется геометрический образ – диаграмма состояния. Метод МХА использовали для построения линии ликвидуса и в совокупности с измерением плотности по погашению интенсивности проникающего излучения уточняли координаты бинальной кривой, ограничивающей область существования расслаивающихся жидких сплавов. Фазовые превращения первого рода сопровождаются

скачкообразным изменением объема (плотности), а его физическая реализация заключается в определении степени ослабления первичного пучка гамма-излучения (рис. 8.14). Представленные на рис. 8.11 и 8.12 критические температуры расщепления сплавов являются существенно более высокими, чем в ранее опубликованных работах. Пикнометрическая плотность соединений определялась на монокристаллических образцах (размером 1-2 мм), г/см³: CsGa₇ – 5,17; CsGa₃ – 5,05; CsIn₃ – 5,65 [73]; Cs₂In₃ – 5,04 [74]. Также были уточнены бинарные диаграммы щелочных металлов с индием [73, 75-78], оловом [79], германием [60, 80] и сурьмой [81].

Направленная кристаллизация (НК) из расплава позволяет получать чистые интерметаллические соединения в монокристаллическом виде. Сущность способа заключается в том, что вдоль перекристаллизуемого материала устанавливается температурный градиент, обеспечивающий направленный отвод тепла и направленное продвижение фронта кристаллизации. Задачей НК является перераспределение компонентов вещества, совершенствование его кристаллической структуры или даже выращивание кристалловолокон из расплава. Проведение кристаллизации направленно дает возможность контролировать и активно влиять на ход этих процессов, получать чистые ИМС в монокристаллическом виде [82, 83]. Физико-химические особенности конкретных бинарных систем существенно влияют на НК сплавов. К особенностям систем щелочных металлов с галлием относится прежде всего сильная зависимость плотности жидких сплавов от состава и наличие обширных областей несмешиваемости в жидком состоянии.

Термическое разложение в вакууме осколков монокристаллов соединений IA-IIIВ [83-86] в зависимости от температуры и при постоянной температуре приведено на рис. 8.15. Получены характерные сигмовидные кривые разложения соединений [87]. В опытах давление задавалось постоянным (табл. 8.10) и зависело от температуры и длительности разложения. При температурах, превышающих температуру плавления соединений, скорость процесса разложения определяется диффузией в жидкой фазе. Полное разложение вещества достигалось, как правило, в наших условиях эксперимента за время около 1 часа. При температурах меньше температуры плавления соединений длительность разложения значительно возрастает и определяется диффузией в твердой фазе.

Таблица 8.10

Температуры (К), при которых устанавливаются указанные давления пара (мм рт. ст.) элементов [88]

Вещество	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1,00
Галлий	749	792	840	893	954	1024	1106	1201	1315	1453	1625
Индий	663	700	745	794	850	914	989	1078	1185	1315	1478
Натрий	309	327	347	370	397	428	465	509	562	629	712
Калий	292	278	295	315	338	365	397	438	482	542	617
Рубидий	239	253	270	288	310	335	364	400	443	497	568
Цезий	227	241	257	274	295	319	348	382	424	475	545

При выборе соединений щелочных металлов, служащих их источниками, определяющим фактором является давление пара второго компонента. Как видно из приведенных данных в табл. 8.10, перспективными являются соединения щелочных металлов с галлием, индием, а также с германием и оловом, имеющих давление пара 10^{-10} мм рт. ст. при температурах 985 и 855 К соответственно [88]. Например, для получения цезия термическое разложение соединений CsIn_3 и Cs_2In_3 проводили при температурах 540-550 и 590-600 °С, соответственно, за 60-65 минут.

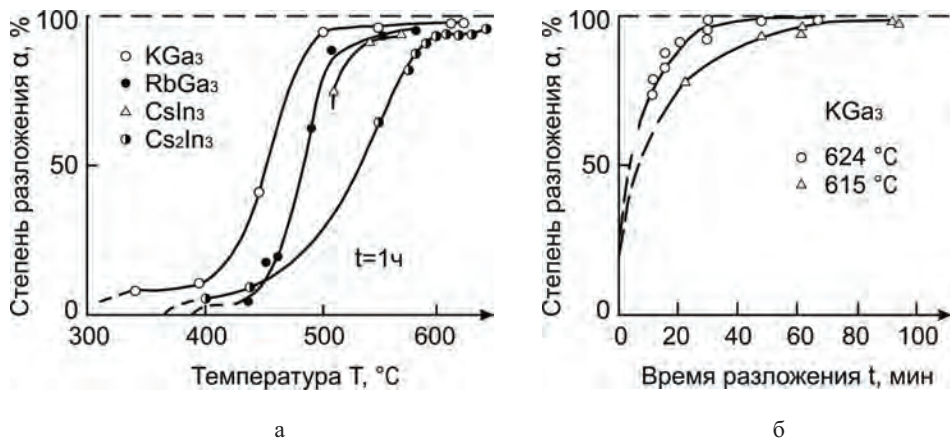


Рис. 8.15. Зависимости степени разложения ИМС, содержащих щелочные металлы: а – от температуры для KGa_3 , RbGa_3 , CsIn_3 , Cs_2In_3 , выдержка 1 час.; б – от времени для KGa_3 , при температурах, °С: 624 и 615

В установке использовали вакуум $186 \cdot 10^{-9}$ Па ($1,4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). Основной вклад в газовыделение вносит стеклотара. Начала разложений ИМС видны из приведенных графиков на рис. 8.15. Соединения щелочных металлов на воздухе окисляются, и на поверхности кристаллов образуется оксидная пленка. На рис. 8.16 приведены профили концентраций элементов, полученные элементным анализом поверхности и приповерхностного слоя с помощью электронной Оже-спектроскопии свежеисколотого и выдержанного на воздухе в течение 30 мин. монокристалла CsGa_3 . (Измерения проведены на приборе TSCA AUGER PHI 548 с квадрупольным анализатором UTI-100 С.) Область А характеризует состояние поверхности до и во время очистки, область В – после аргонной очистки. Оже-спектры поверхности CsGa_3 до (б) и после аргонной очистки (в) также приведены на этом рис. 8.16. Окисление на воздухе ограничивает применение этих ИМС, несмотря на сохранение объемных свойств кристаллов в течение некоторого времени. На приборах типа ФЗУ использованы источники из стеклянных ампул с рабочим веществом из ИМС цезия с галлием, индием, оловом и германием.

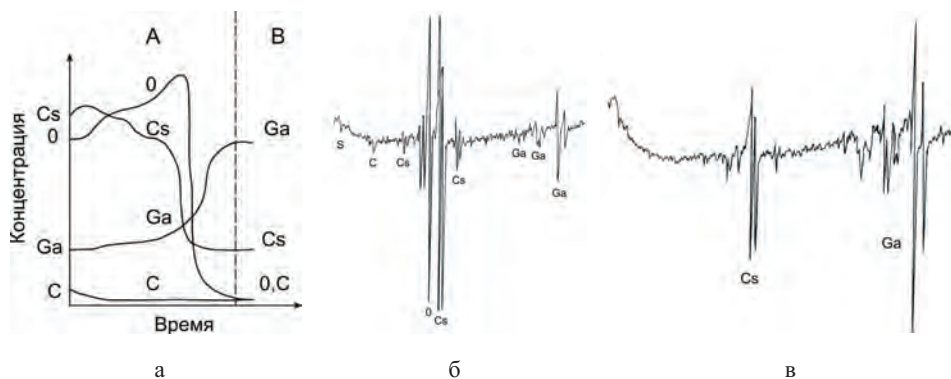


Рис. 8.16. Профили концентраций цезия, галлия, кислорода и углерода на поверхности и в приповерхностном слое монокристалла CsGa₃.
 а) Состояние поверхности до и во время аргонной очистки – А, после очистки – В;
 б) Оже-спектр поверхности того же кристалла до очистки;
 в) Оже-спектр поверхности после очистки

Самовскрываемость ампул можно осуществлять путем ее заполнения аргоном, затем ампулу помещали в фольгу из никеля или титана и проводили индукционный нагрев в тщательно обезгаженном объеме. Таким образом получали щелочной металл разложением рабочего вещества. Основным недостатком этого метода является газовыделение из структур стекла. Содержание аргона в ампуле является благоприятным явлением, поскольку при вскрытии ее наблюдается разряд выходящего аргона, способствующего дополнительной очистке. Может быть также использована токопроводящая пробирка с рабочим веществом, герметизированная вакуумплотной пробкой (рис. 8.17).

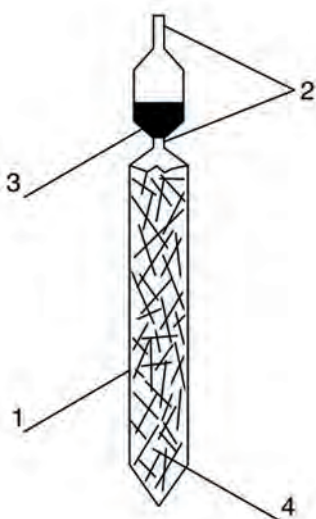


Рис. 8.17. Схема источника паров щелочных металлов с использованием ИМС [60].
 Пробирка из никеля, нихрома или титана – (1); щели для выхода паров щелочных металлов – (2); вакуумплотная пробка из галлия или индия – (3); рабочее вещество – (4)

В качестве рабочего вещества используются кристаллы соединений щелочных металлов с Ga, In, Sn, Ge, помещаемые в условиях вакуума или инертной атмосферы в пробирку из никеля, нихрома или титана. Пробирка герметизируется пробкой из галлия или индия и нагревается индукционно для разложения рабочего вещества. Такой источник удобен в работе и имеет пониженное газовыделение. Использование ИМС щелочных металлов с *p*-элементами имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными источниками. Предлагаемым способом можно получать любые малые, строго дозированные количества щелочных металлов. При помощи температуры и времени разложения можно управлять процессом парообразования. Не требуется тщательно перемешивать загрузки (что необходимо в случае хромат-бихроматных источников). Компоненты Ga, In, Sn, Ge в сплавах и соединениях дешевле по сравнению с золотом [89], и соединения с *p*-металлами легче получать в монокристаллическом виде, чем бориды и силициды щелочных металлов [90].

8.5. Получение водорода разложением воды галламой алюминия

Разработана технология получения водорода разложением воды активированным алюминием, которая по стоимости близка к отработанным способам электролиза водных растворов и несколько выше (~1,5 раза) стоимости его получения в результате крекинга углеводородов [90]. Снижения перенапряжения водорода при электролитическом получении достигают путем модифицирования материала, имеющего более низкое перенапряжение водорода [91]. Качество водорода, получаемого путем разложения воды электролизом или активированным алюминием, несопоставимо с получаемым за счет крекинга, но возможность избавиться от источника тока для электрохимического разложения воды дает ряд преимуществ при использовании алюминия, активированного галлиевым сплавом [92].

Действие галлия и его сплавов на алюминий. Галлий и его жидкие сплавы препятствуют возникновению оксидной защитной пленки на алюминии и его сплавах. Химически активный алюминий взаимодействует с водой, образуя водород и гидроксид алюминия. Как известно, ртуть и амальгамы аналогично взаимодействуют с алюминием, но ртуть очень токсичный материал в отличие от галлия. При контакте жидкого галлия с поликристаллическим образцом алюминия галлиевый сплав взаимодействует преимущественно с зонами, прилегающими к границам зерен. Алюминий из этих зерен растворяется в галлиевом сплаве и взаимодействует с водой. Зерна очень быстро разобьются прослойками жидкого сплава, образец резко увеличивает свою поверхность и со временем разваливается [15, 16, 93]. Использование для получения первичного алюминия загрязненного галлием оксида алюминия (металлургический глинозем обычно содержит не более $5 \cdot 10^{-3} \% \text{ Ga}$) и даже увеличение его содержания до 1,0 % практически не оказывают ухудшающего влияния на механические свойства изделий из алюминиевых сплавов. Примесь галлия до 0,1 % не оказывает отрицательного влияния на технологические, механические и коррозионные свойства сплавов

АМг6 и АМг2. Установлено, что при содержании галлия 0,04-0,06 % наблюдается повышение пластичности слитков на 20-40 %. Измельчается дендритная структура литого сплава, увеличивается относительное удлинение и ударная вязкость, улучшается поверхность слитков. При концентрации 0,3-0,5 % значительно уменьшается число и высота ликвационных наплывов. Длительные коррозионные испытания в атмосфере морских тропиков сплава АМг6, содержащего до 1 % галлия, не показали существенного изменения общей коррозионной стойкости [94].

Исследование взаимодействия галлия и его сплавов с алюминием с измерением объемов выделяющегося водорода во времени и в зависимости от условий проведения опытов выполняли с использованием установки, показанной на рис. 8.18.

Объем выделяющегося водорода измеряли на лабораторном газгольдере с учетом поправок на растворимость в водном растворе, температуру и давление. Масса выделяющегося гидроксида алюминия собиралась как из конуса гидроциклона (на рис. 8.18 не показан), так и из реакционного объема и конуса реактора (емкость для пульпы). Для пуска установки реактор загружали необходимым количеством галлия или его сплава в карман, сверху засыпали мелкокусковой или гранулированный алюминий, затем заливали воду или галлийсодержащий щелочной раствор. Для выделения водорода открывали вентиль, в результате раствор поступал в реактор и происходили реакции цементации галлия на алюминии, растворения алюминия в жидком галлиевом сплаве и взаимодействия активированного алюминия с водой, где щелочной компонент тоже выступает как активатор основной реакции:

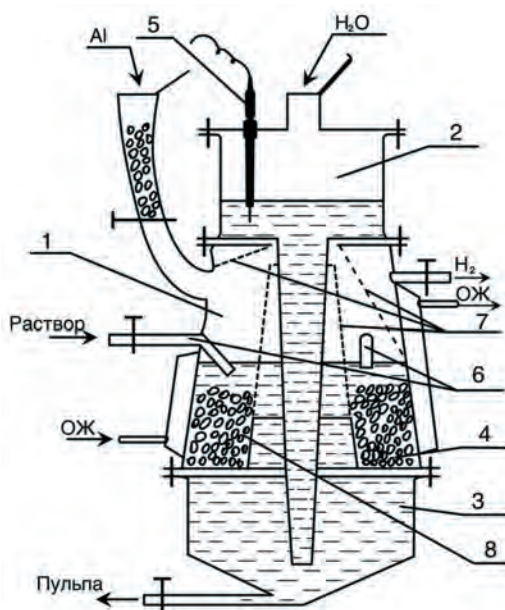
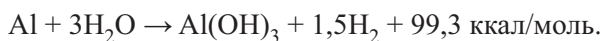


Рис. 8.18. Схема аппарата для получения водорода разложением воды активированным алюминием:

- 1 – корпус; 2 – емкость для раствора;
- 3 – емкость для пульпы; 4 – галлиевый сплав;
- 5 – датчик уровня; 6 – штуцер обмыва гранул;
- 7 – экранирующая сетка; 8 – гранулы алюминия;
- ОЖ – охлаждающая жидкость; Al – загрузка гранул алюминия;
- H₂O – залив раствора

При длительной работе установка позволяла проводить автоматическое удаление гидроксидного осадка алюминия из реактора и осуществлять заправку реактора гранулированным алюминием и водой без остановки производства водорода. В случае прекращения забора газа из реактора (закрыт вентиль) выделяющийся водород вытесняет раствор из реакционного пространства, и реакция прекращается. Были проведены серии опытов: с использованием галлированного гранулированного алюминия (марка ТУ 6-09-02-259-92); гранулированного алюминия в контакте с металлическим галлием и его сплавами Ga-In, Ga-Sn, Ga-In-Sn; галлированного гранулированного алюминия в контакте с галлием и его сплавами.

Галлирование алюминия осуществляли натрий-галлатным раствором с последующей промывкой водой. В пределах ошибки измерений (3 %) количество прореагировавшего алюминия, полученного водорода и гидроксида алюминия укладывалось в расчетные значения по приведенной выше реакции. Реакция взаимодействия идет очень энергично при комнатной температуре с выделением водорода и разогревом всего объема смеси до температуры, близкой к 100 °С. Гранулы алюминия сразу покрываются «шипящим пузырьковым» раствором, а образующиеся кристаллы гидроксида алюминия прочно покрывают поверхность в виде бело-серого кружевного налета (рис.8.19). Содержание галлия в воздушно-сухом гидроксиде алюминия ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) составляет ~0,30 масс.%. Результаты ряда опытов по получению водорода из воды при контакте алюминия с галлием и его сплавами приведены в табл. 8.11.

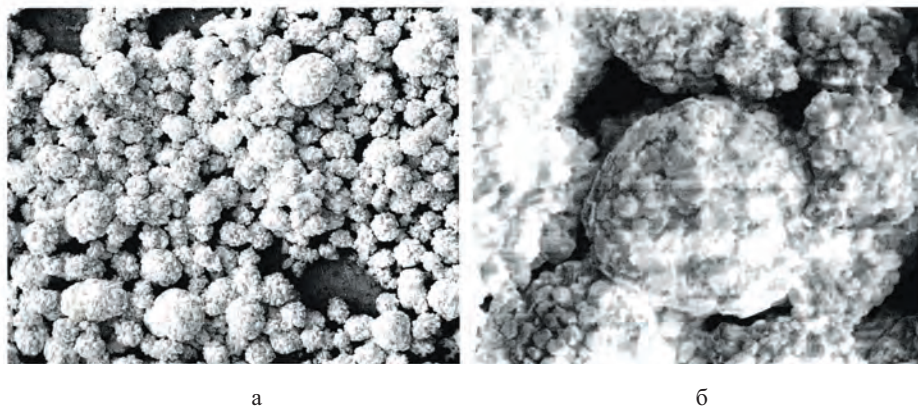


Рис. 8.19. Гранулы активированного алюминия после взаимодействия с раствором. Увеличение: а) $\times 5$; б) $\times 100$

Таблица 8.11
Разложение воды алюминием, активированным галлием (1)
и галлиевыми сплавами (2)

№	Условия взаимодействий		Количество водорода (дм ³ /час·кг)		
			20 °С	40 °С	50 °С
1	Содержание Ga на гранулах Al, %	0,1	-	0,25	1,0
		0,45	-	8,2	29,3
		1,0	-	47,0	67,0
2	Состав сплавов Ga	Ga	-	83,0	-
		Ga-Sn	5,5	80,0	-
		Ga-In	4,5	72,0	-
		Ga-In-Sn	4,8	85,0	-

Приведенные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие гранул алюминия при малом покрытии галлием (цементационным методом при содержании не более 0,1% от массы алюминия) приводит к выделению водорода в расчете на 1 кг Al за время 1 час при температуре 40 °С всего 0,25 дм³/час·кг. Повышение содержания галлия на поверхности гранул алюминия улучшает показатели процесса. Однако при использовании негаллированного алюминия, а также контактирующего металлического галлия с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры 30 °С, т.е. выше температуры плавления галлия (29,7 °С). Температуры плавления эвтектических галлиевых сплавов, использованных в работе, °С: 92Ga-8Sn – 20; 79Ga-21In – 16; 66Ga-22In-12Sn – 10,5 [15]. Контакт негаллированных кусочков алюминия при комнатной температуре с жидкими галлиевыми сплавами в смеси с водой приводит к относительно слабому взаимодействию. В присутствии в растворе гидроксида натрия эффективность взаимодействия резко возрастает. При концентрации щелочи 10 г/л NaOH раствор в присутствии жидкого сплава галлия самопроизвольно разогревается за счет взаимодействия активированного алюминия, достигая температуры кипения. Эффективность взаимодействия алюминия с водой в присутствии различных жидких сплавов галлия примерно одинакова, если судить по объему выделенного газа, и несколько ниже для реакции взаимодействия со сплавом Ga-In. Наиболее интенсивное взаимодействие с водой достигается при галлировании гранул алюминия и наличии прямого контакта между жидким галлиевым сплавом и алюминием. Образующееся большое количество гидроксида алюминия в результате реакции с выделением водорода замедляет процесс. В связи с этим в реакторе предусмотрен участок в реакционном объеме, ограниченный от общего резервуара сетчатой перегородкой, для отделения взвеси при принудительной циркуляции пульпы, создаваемой насосом. Осаждение гидроксида алюминия осуществляется в конусе гидроциклона. Осветленная часть раствора поступает в ре-

акционное пространство и смывает осадок с гранул. Наряду с измерением объема выделяющегося водорода в единицу времени, об эффективности взаимодействия в системе с определенным составом судили по изменению температуры раствора в реакционном пространстве. Поясним на примере, при идентичных условиях через 1 час после начала реакции в реакторе, где контактировали гранулы алюминия с галлием и его сплавами, были установлены следующие температуры, °С: Ga – 41; Ga-Sn – 100; Ga-In – 70; Ga-In-Sn – 85. Следовательно, менее энергично реакция проходила в присутствии чистого галлия и сплава галлия с индием.

При работе со сплавами в области составов с энергичным выделением водорода содержание загрязняющих гидроксид алюминия примесей находилось в интервале, %: Ga – 0,25-0,35; In – 0,04-0,075; Sn – 0,001-0,05 (пробы отбирались из конуса гидроциклона и высушивались при 100 °С). Количество получаемого водорода в пересчете на нормальные условия (101,3 кПа, 18 °С) из 1 кг алюминия составляет 1,145 м³, расходуется 2 дм³ воды и получается 2,89 кг гидроксида алюминия с выделением 3650,7 ккал тепла. Получаемый гидроксид алюминия может быть снова возвращен для выделения электролизом первичного алюминия.

Предлагаемый способ регулируемого получения водорода из низкокачественных отходов алюминия и его сплавов может быть эффективно использован на стационарных, передвижных и транспортных установках как с малым, так и очень значительным потреблением [95, 96]. Качество водорода несопоставимо высокое по сравнению с получаемым за счет крекинга нефти, и, в отличие от электролитического способа, не требует источника тока. Выделяющуюся тепловую энергию 3650,7 ккал/кг Al можно использовать дополнительно, а получаемый гидроксид алюминия возвращать на алюминиевые заводы или передавать на действующие керамические предприятия.

8.6. Композиты на основе галлиевых сплавов

Проблема неразъемного соединения различных материалов весьма актуальна. Во многих отраслях промышленности испытывается постоянная потребность в припоях для соединения широкого круга материалов: цветных и черных металлов и сплавов, керамики, стекла, кварца, рубина, ситалла и др. Соединение многих из них достигается с помощью известных припоев: оловянно-свинцовых, серебрясодержащих, медных и др. [15, 97-99]. Однако такая традиционная пайка обычно требует применения флюсов, что приводит к загрязнению паяных швов, а температура пайки и распая паяного соединения при этом близки. Пайка при температурах выше 300 °С приводит к образованию внутренних напряжений, снижающих прочность. При изготовлении конструкций солнечных батарей (требуется соединять в стопку пластины толщиной 0,3 мм), полупроводниковых термоэлектрических преобразователей (на эффекте Зеебека), пьезодатчиков, в электронике и другой технике процесс соединения должен происходить без термоудара, приводящего к раскалыванию пластин и браку изделий. Кроме того, во многих случаях для последующих технологических операций и эксплуата-

ции требуются более высокие температуры. Использование составов мягких припоев на основе олова, свинца, висмута с температурой плавления (ликвидуса) ниже 100 °С приводит к снижению КПД элементов солнечных батарей и термобатарей. Недопустимы также непропаи (пустоты), а пайка обычными припоями неметаллических материалов требует высокотемпературной или химической металлизации. Пастообразные припои на основе жидкого галлия и его легкоплавких сплавов во многих случаях решают эти проблемы. Получаемые после низкотемпературной обработки соединительные швы обладают высокими механическими свойствами, регулируемые коэффициентами термического расширения, устойчивы к вибрационным нагрузкам и могут использоваться в широком интервале температур. Различают три типа пайки:

- обычная (простая) пайка производится однофазными моно- или поликомпонентными сплавами и сопровождается несложными физико-химическими процессами твердения припоя при его кристаллизации с охлаждением;

- пайка пастообразными диффузионно-твердеющими припоями, состоящими из многокомпонентных легкоплавких сплавов и порошков металлов, самотвердеющих или затвердевающих при термообработке вследствие процесса спекания, осложненного диффузией. Такие смеси, подобно минеральным вяжущим веществам, способны «схватываться» и самопроизвольно затвердевать [98, 99];

- пайка композиционными припоями, которые, в отличие от второго типа, дополнительно содержат химические соединения (оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды и др.). В результате одни наполнители такой пасты при последующей упрочняющей термообработке взаимодействуют с жидкой частью припоя с образованием высокотемпературных фаз, а другие – нет, но значительно влияют на свойства припоя [15, 100-103].

Образование ИМС снижает пластические свойства припоя, но взамен появляются многие другие качества, используемые в технике бесфлюсового соединения полупроводниковых материалов, стекла, керамики, пьезоэлементов и других между собой и с металлами. Соединение деталей с помощью твердеющей галлиевой пасты является молодым из апробированных в современной технике методов неразъемного соединения разнородных деталей. Низкая температура пайки, широкий круг материалов, смачиваемых галлием, и высокая температура распая (до 700 °С) позволяет использовать технологию низкотемпературного бесфлюсового соединения материалов с самыми различными физико-химическими свойствами. Полученные соединения обладают удовлетворительной механической прочностью, электропроводностью и коррозионной стойкостью. Особенно перспективным является использование диффузионно-твердеющих композиционных паст в приборостроении, радиоэлектронике, электровакуумной технике.

Основные технологические свойства этих припоев (консистенция пасты после приготовления, время сохранения пастообразного состояния и время затвердевания при выбранной температуре термообработки) зависят от состава припоя, свойств порошков и режимов обработки. Качество получаемых соединений во многом зависит от степени смачивания припоем

паяемых поверхностей. Подготовка поверхностей к пайке и использование ультразвука для активации поверхности улучшают смачивание.

Процессом, приводящим к затвердеванию пасты, является диффузионное взаимодействие между галлиевым сплавом, порошками-наполнителями и паяемым материалом. Более изученными являются процессы фазообразования галлия и галлиевых эвтектик с медью и твердыми растворами на основе меди [104-108]. Коррозия меди в галлии при температуре 100-300 °С протекает со скоростью 1000 г/м²·ч. При изучении составов галлия с медью и ее твердыми растворами установлено, что взаимодействие микронного порошка меди после нескольких часов выдержки или при механической активации уже через 10 сек. приводит к образованию ИМС CuGa₂. При механической активации частицы имеют микрометрические размеры и пластинчатое строение. Более продолжительная обработка на мельнице состава с 20 % галлия приводит к практически полному переходу его в ИМС CuGa₂. Скорость образования интерметаллида Cu₉Ga₄ существенно ниже скорости формирования фазы CuGa₂. Однако дальнейшая активация приводит к уменьшению количества фазы Cu₉Ga₄ и образованию твердых растворов на основе меди. При взаимодействии никеля с галлием (20 ат.%) без механической активации (МА) образуется ИМС NiGa₄. Дальнейшая МА этого состава приводит к образованию фазы Ni₃Ga₄, затем к NiGa и твердому раствору на основе никеля. При большем содержании галлия смешивание с порошками никеля (карбонильным < 10 мкм; электролитическим < 40 мкм) вручную в ступке в течение короткого времени сопровождается самопроизвольным разогревом смеси и затвердеванием ее в течение нескольких минут. Для оплавленного порошка никеля смешение с галлием не приводит к такому разогреву при смешении в ступке. При смешении в вибросмесителе мелких порошков никеля также наблюдается сильный экзотермический эффект, и масса быстро затвердевает, а с карбонильным никелем (более 30 %) тепловой эффект возрастает настолько, что паста раскаляется докрасна, а после охлаждения чернеет и легко крошится [109].

Изучение взаимодействия механохимически синтезированных нанокм-позитов Cu/Bi с жидким галлием показало, что продукт представляет собой матрицу из ИМС CuGa₂ (190-250 нм) с распределенными в ней частицами висмута (100-250 нм) и меди (~2,5 мкм).

Вольфрам – самый стойкий к галлию металл, его коррозия в галлии при температуре ~1000 °С составляет 10⁻⁶ г/м²·ч. Механохимическое взаимодействие вольфрама с галлием начинается только при достижении зернами последнего критического размера ~10 нм.

Взаимодействие галлийсодержащих эвтектик с порошками металлов приводит к первоначальному образованию ИМС с наибольшим содержанием галлия до полного его расходования, и на этом реакция останавливается [110-113]. По мере его расходования другой или другие компоненты эвтектик освобождаются. Например, взаимодействие меди со сплавом галлий – олово приводит к образованию CuGa₂ и выделению Sn, так же как со сплавом галлий – индий появляются CuGa₂ и индий. Взаимодействие меди с тройной эвтектикой (Ga-In-Sn) обуславливает в расплаве обнаружение CuGa₂ и Sn + In. Однако через некоторое время (330 мин. [110])

фиксируется появление фазы In_3Sn , а олово на дифракционной картине сплава исчезает. Взаимодействие твердого раствора индия в меди с галлий-оловянной эвтектикой также сопровождается появлением фазы CuGa_2 сразу после смешения. В течение нескольких часов (более 8) в смеси не фиксируется ни индий, ни олово. После 8 часов выдержки зафиксировано появление InSn_4 [110]. Продуктом взаимодействия твердого раствора висмута в меди с жидкой галлий-индиевой эвтектикой являются ИМС CuGa_2 и BiIn_2 , а также металлический висмут. Если в системах после образования CuGa_2 высвобождаются металлы, не образующие интерметаллидов, то такие компоненты должны кристаллизоваться без взаимодействия. Например, в системе $\text{Cu/Bi} + \text{Ga-Sn}$ (эвтектика) по химической реакции должны получаться $\text{CuGa}_2 + \text{Bi} + \text{Sn}$. Элементы висмут и олово будут накапливаться в объеме по мере расходования галлия. В их диаграммах состояния нет интерметаллических соединений.

Свойства композитов. Свойства образовавшегося паяного шва не складываются аддитивно из параметров жидкого и твердых ингредиентов. Во многих случаях наблюдается экстремальное изменение свойств при определенных составах. Многое зависит от исходных качеств жидкого сплава и наполнителей. Для жидкой компоненты композиционного диффузионно-твердеющего припоя (КДТП) определяющими являются: химическая активность по отношению к наполнителям, температура плавления, смачивание паяемого материала, инертность к кислороду воздуха, токсичность, капиллярное течение, способность к взаимной диффузии. Металлический галлий плавится при температуре $29,72^\circ\text{C}$, а его полиморфные формы имеют более низкие отрицательные температуры плавления [16]. Легкоплавкие сплавы галлия с оловом, индием, цинком, серебром остаются жидкими при температуре ниже комнатной [15]. Жидкий чистый галлий тоже легко переохлаждается и остается долго жидким при переохлаждении ниже его температуры плавления.

Прочность контакта галлиевого припоя с подложкой определяется, как известно, характером взаимодействия между ними и смачиваемостью подложки галлием. Энергия связи в системе складывается из химического (E_x) и ван-дер-ваальсового взаимодействия (E_v). Оценка последнего (E_v) проводится с учетом числа атомов вещества на 1 см^2 площади поверхности и потенциала дисперсионного взаимодействия между парой атомов (с учетом поляризуемости, первых ионизационных потенциалов взаимодействующих атомов и расстояния между ними). Для кварца, стекла, оксидных материалов величина этого вклада в энергию связи жидкий металл (галлий) – твердый оксид (кварц) не превышает 10^{-5} Дж/см^2 . Это значение ниже (в 3-5 раз) получаемых экспериментальных значений [113]. Дополнительный вклад в энергию взаимодействия дает химический вклад E_x , который оценивается по изменению энергии Гиббса. В приведенном примере ее величина составляет около 200 эрг/см^2 и объясняется образованием соединений типа шпигелей между оксидной пленкой на галлии и кварцем.

Величина краевого угла смачивания в интервале температур до 500°C при выдержке до 1 часа для кварца (SiO_2), оксидной керамики (Al_2O_3) и графита (C) с галлием и его эвтектическими сплавами (Ga-In, Ga-Sn, Ga-In

Sn) мало меняется. Его величина значительно превышает 90° и изменяется с температурой от 130 до 120° . Введение в галлий и его сплавы переходных металлов, на примере титана и скандия, обладающих высоким сродством к кислороду и углероду, приводит к резкому улучшению смачивания подложек при высокой температуре. Для температуры 1000°C установлены величины угла смачивания: кварцевого стекла с расплавом (Ga + 1 % Sc) – 30° и с (Ga + 1 % Ti) – 60° , а графита с расплавом (Ga + 1 % Sc) – 25° и с (Ga + 1 % Ti) – 30° . Уточнение определения явления смачивания и несмачивания твердых поверхностей дано в работе [114], в которой даны три области проявления краевых углов: область равновесного несмачивания ($\Theta > 106^\circ$), ограниченного равновесного ($74^\circ < \Theta < 106^\circ$) и неравновесного ($\Theta < 74^\circ$) смачивания. Подтверждением химического взаимодействия галлийсодержащих расплавов с подложкой является образование переходных слоев на межфазной границе и наблюдаемое изменение рельефа поверхности подложки под каплями. Прочность сцепления галлия и его сплавов с подложками после термообработки, кг/мм²: Ga/SiO₂ = 1,5; (Ga-In)/SiO₂ = 1,5; (Ga-Sn)/SiO₂ = 1,6; (Ga-In-Sn)/SiO₂ = 1,7; Ga/Al₂O₃ = 0,8; Ga/C = 0,2 [115-123].

На реактивную способность наполнителя сильно влияют дисперсность, форма и состояние поверхности порошка, стабильность или метастабильность взятых сплавов и соединений, концентрация и тип дефектов кристаллической решетки. Эффективным методом направленного изменения дефектности металлов и сплавов является метод механической активации, обеспечивающий генерацию неравновесных структур дефектов пластической деформации. Такая обработка позволяет существенно повысить реакционную способность и синтезировать новые фазы с высокой химической активностью [105]. С использованием метода механохимической активации, создан нетоксичный стоматологический пломбирочный материал для жевательной группы зубов, имеющий удобное время технологичности и превышающий механические показатели токсичных ртутных амальгам (см. далее раздел 8.7 и [124]).

Использование изделий в широком интервале температур требует подбора составов КДТП с коэффициентом объемного термического расширения (КОТР), находящимся в интервале между сочленяемыми разнородными материалами. Для сплава состава, масс. %: Ga-39,6; Sn-14,8; Cu-45,6 значение этого коэффициента (α) равно $18,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [15]. Введение 7 масс. % SiO₂ снижает его значение до $15,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а для сплава Ga-35,9; Sn-14,7; Ag-3,4; In-1,0; Cu-40,0; SiO₂-5,0 значение $\alpha = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (что характерно для ткани зуба). Использование диоксида кремния в качестве наполнителя для снижения КОТР в композитах некоторых устройств (гироскопы, оптические квантовые генераторы, электронные системы) иногда является недостаточным ввиду их эксплуатации в широком диапазоне рабочих температур и контакта с материалами, имеющими низкий КОТР. Значительное различие коэффициента α приводит к разгерметизации устройств или создает повышенные напряжения, ухудшающие работу приборов, изменяет угловую настройку оборудования и влияет на показания пьезодатчиков и т.п. На основе анализа закономерностей температурного расширения гетеродисмических соединений выявлены кристаллохимические критерии для

реализации близкого к нулевому и даже отрицательному КОТР. В частности, таким свойством обладают диванадаты меди ($\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$) и цинка ($\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$), а также их твердые растворы. Структурные трансформации этих соединений обусловлены сжатием и разворотом ванадиево-кислородных диортогрупп, сопровождающиеся распрямлением зигзагообразных металл-кислородных цепочек при неизменных расстояниях между слоями. Это и является причиной аномального объемного расширения структуры [125, 126]. При применении галлия и его сплавов на стадии перемешивания образуется граничный слой новой фазы между частицами порошка и сплава. Количественный состав компонентов с получением низких значений КОТР изложен [127]. При содержании диванадата меди меньше 48 % коэффициент α существенно больше нуля. Содержание $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 > 52$ масс. % приводит к растрескиванию образца из-за плохой смачиваемости жидкой компонентой твердых частиц. При использовании порошка (-63 мкм) $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (50 масс.%) и сплава Ga-In-Sn (50 масс.%) был получен образец со значением $\alpha = 0$ град⁻¹ (измерения проводили дилатометрическим способом на приборе Linseis L75/1250, USA). Затвердевание композиций на основе матрицы из галлиевых сплавов с порошками меди, сплавов меди с оловом, цинком, серебром, висмутом происходит в основном с образованием среднетемпературных соединений. Анализ микроструктуры частиц свидетельствует, что на первоначальном этапе стадии затвердевания композита (Ga + Cu) вокруг частиц образуется тончайший слой (1-2 мкм) фазы, состоящей из легкоплавкого сплава, насыщенного медью. По мере увеличения продолжительности термообработки происходит нарастание слоя фазы, более богатой медью. Для неактивированного порошка меди сферической формы (~40 мкм, марка ПМСФ-40) при его содержании 60 % при температуре 100 °С толщина слоя за 10 часов достигает от 6 до 8 мкм. Повышенная температура термообработки (> 200 °С) приводит к образованию пористой структуры сплава, объясняемой существенной разностью коэффициентов диффузии меди и составляющих легкоплавкого сплава. Пористость снижается при использовании порошков-наполнителей с повышенной активностью. Содержание порошков меди сферической формы и размером не более 40 мкм должно составлять 55-65 %. При этом исключается наличие в паяном шве непрореагировавших с порошком остатков жидкой фазы при подобранном режиме термообработки (~140-150 °С > 6 час.).

Соединение материалов композитными составами. Приготовление диффузионно-твердеющего композита (припоя) заключается в помещении взвешенных на аналитических весах компонентов жидкого сплава и порошков во фторопластовую ампулу. Смешение компонентов осуществляется в ампуле, вставляемой в амальгаматор, в течение 6-20 сек. (рис. 8.20а). Объем смешиваемых компонентов не должен превышать 1/3 объема ампулы, имеющей форму усеченного конуса. Для приготовления 2 см³ композита требуется ампула размером $\varnothing_{\text{наружн.}} = 20$ и $L_{\text{наружн.}} = 40$ мм. Получаемая паста сохраняет свои технологические свойства, т.е. свою консистенцию пасты, пригодной для нанесения на образцы в течение не менее 30 мин. Продление времени использования пасты достигается путем быстрого замораживания и последующего размораживания перед использованием. В этом случае паста сохраняет свои свойства в твердом виде в течение нескольких недель.

Для ускорения кристаллизации при охлаждении приготовленной пасты и предупреждения сохранения ее в жидком виде при охлаждении рекомендовано введение в состав пасты (при приготовлении) соответствующих инициаторов кристаллизации, например CrGa_4 [128]. Переохлаждение галлиевых эвтектических сплавов до начала кристаллизации с введенными (~1 %) инициаторами кристаллизации не превышает 2 °С. Режим охлаждения пасты в пределах до 8,0 °С/мин. не влияет на ее качество.

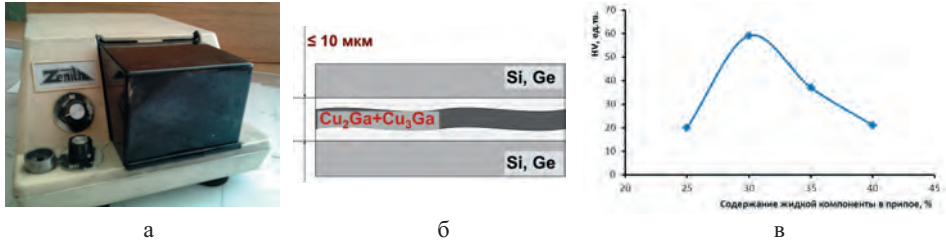


Рис. 8.20. Используемый амальгаматор (а), схематическое изображение соединения поверхностей с использованием электрохимического покрытия (б) и изменение микротвердости припоя от содержания жидкой компоненты (Ga-In-Sn) (в)

Приготовление жидкой компоненты припоя проводят смешением навесок чистых металлов в тигле при нагревании выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента с последующей выдержкой и перемешиванием расплава в течение не менее 1-2 часов. Охлажденный сплав фильтруют через керамический/стеклянный фильтр (диаметр пор 100 мкм). Например, эвтектический сплав галлий – индий – олово готовят состава, масс. %: Ga-70; In-22,5; Sn-7,5 с нагреванием смеси в алундовом тигле до температуры не ниже 200 °С [129]. Составы, принятые обозначения и некоторые свойства припоев приведены в табл. 8.12. При создании пасты использовали порошки сферической оплавленной формы из меди (марка ПМС < 40 мкм) или медно-оловянного сплава (Cu + 10 % Sn, марки ПМОС < 40 мкм). Использование электролитического медного порошка (МПА, частицы менее 10 мкм) показало худшие результаты. Максимальное значение микротвердости 410 ед.тв. установлено при содержании расплава Ga-In-Sn около 30 % с порошком Cu-Sn. Уменьшение количества твердой составляющей значительно снижает механическую прочность сплава. Изучение микроструктуры полученных КДТП показывает образование диффузного слоя интерметаллических соединений вокруг не взаимодействовавших частиц порошка Cu-Sn, а также выделившийся избыток олова.

Для хорошей адгезии КДТП к поверхности соединяемых изделий большое значение имеет способ подготовки поверхности к нанесению пасты. Подлежащие лужению поверхности металлических образцов после обезжиривания и высушивания подвергаются механическому, ультразвуковому или электрохимическому галлированию. Лучшие результаты с высокой воспроизводимостью получаются при использовании двух последних приемов. Для электрохимического галлирования используют либо серноокислотный [130], либо щелочной галлатный растворы [131]. Состав сплава или электролитический галлий наносятся тонким слоем. Не проводящие ток ма-

териалы покрывают путем деструкции некоторых соединений в растворах или солевых расплавах. Удобно также воспользоваться проводящей электрический ток пластинкой с нанесенным на нее галлием, помещаемой между керамическими изделиями.

Таблица 8.12

Обозначения и составы (масс.%) галлиевых диффузионно-твердеющих припоев и их свойства

Условное обозначение	Ga, %	In, %	Sn, %	Ag, %	Cu, %	$\sigma_{\text{срез}}$, кг/мм ²	$\sigma_{\text{отрыв}}$, кг/мм ²	T _{плавления} , °C
ГМ-60	40	-	-	-	60	5,0	2,5-3,0	29,7
ГМ-66	34	-	-	-	66*	6,0	2,5-3,0	29,7
ГИМ-65	30	5,0	-	-	65	5,2	2,5-2,8	15,7
ГОМ-58	29,4	-	12,6	-	58	4,6	2,5-3,0	20,5
ГИСМ-63	26,9	9,4	-	0,7	63	4,1	2,8-3,5	14,5
ГОСМ-55	28,5	-	15,5	1,0	55	4,6	3,0-3,5	20,0
ГОСМ-60	28,6	-	10,5	0,9	60*	5,1	3,5-4,4	20,0
ГИОМ-58	29,4	9,5	3,1	-	58	4,2	3,5-4,0	10,0

Примечание. Время смешения 10 сек., температура термообработки 120 °C, выдержка для затвердевания – 10 часов, прочность на отрыв приведена для медных цилиндрических образцов диаметром 10 мм (нержавеющая сталь – нержавеющая сталь: 1,1 - 1,3 кг/мм²), (поверхность образца подвергнута галлированию ультразвуком); * – использован медно-оловянный порошок марки ПМОСФ5-40.

Составы паст ГИСМ, ГОСМ, ГОИМ рекомендуются для соединений медь – латунь, латунь – бронза, медь – ковар, латунь – керамика. Другие составы из приведенных в табл. 8.12 больше подходят для соединения нержавеющей стали и сплавов никеля с керамикой, кварцем, стеклом (табл. 8.13).

Таблица 8.13

Механическая прочность соединений различных материалов

Соединяемые материалы	Прочность на разрыв, кг/мм ²	Соединяемые материалы	Прочность на разрыв, кг/мм ²
Никель-никель	1,0-1,6	Нержав.ст.-титан	0,8-1,2
Латунь-латунь	2,0-3,0	Нержав.ст.-ковар	0,9-1,3
Медь-медь	2,9-4,4	Титан-титан	1,0-1,5
Нержав.ст.-никель	0,9-1,2	Титан-ковар	1,0-1,5
Нержав.ст.-сталь 3	0,8-1,0	Титан-никель	0,9-1,2
Нержав.ст.-керамика	0,6-0,8	Ковар-ковар	1,2-1,8
Нержав.ст.-нержав.ст.	1,1-1,3	Ковар-никель	0,9-1,3

Примечание. Существенный разброс значений прочности в первую очередь зависит как от лужения поверхности соединяемых деталей, так и от используемой пасты. Применение пасты после длительного хранения в замороженном виде (до 30 дней) снижает показатели прочности на 15-20 %.

Хорошие результаты получены при двухступенчатом электролитическом осаждении с каждой стороны пластины двух слоев: меди и галлия [132]. Осаждение медного слоя можно осуществить из раствора медного купороса (CuSO_4 ; 0,5-1,5 мол.) с поверхностно-активной добавкой, например, желатины (0,1-0,5 %) [133]. Анодом служит медная пластинка. Осаждение галлиевого слоя лучше вести из натрий-галлатного раствора щелочностью 2-8 молей (модуль $\alpha = \text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2-6$), получаемого выщелачиванием водой спека оксида галлия и гидроксида натрия [134]. В качестве анода используют галлий или никель. Соединение пластин осуществляют наложением в пакет и последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре 70-150 °С под давлением $\sim 1 \text{ кг/см}^2$, создаваемым с помощью струбицы [129]. При температуре 70 °С время выдержки неактивированных образцов увеличивается с 30 часов для составов ГМ ($\text{Ga} + 60 \% \text{ Cu}$) до 80 часов для ГИСМ ($\text{Ga} + \text{In} + \text{Ag} + 63 \% \text{ Cu}$). Значения усилий на отрыв спаянных образцов с германиевыми и кремниевыми пластинками приведены в табл. 8.14.

Таблица 8.14

Испытания на отрыв спаянных КДТП германиевых и кремниевых пластин с нанесением составов ($\text{Ga} + \text{Cu}$) электрохимическим способом

Материал	Усилие разрыва, кг	Площадь контакта, см^2	Прочность отрыва, кг/см^2
Сталь-Ge-сталь	3,5	0,9	3,9
Сталь-Ge-сталь	3,5	0,9	3,9
Сталь-Ge-Ge-сталь	3,5	0,9	3,9
Сталь-Si-сталь	8,0	1,0	8,0
Сталь-Si-сталь	10,0	1,45	6,9
Сталь-Si-Si-сталь	3,5	0,6	5,8

Перспективным является покрытие порошковых материалов галлиевым сплавом. Для этого пасту смешивают с наполнителем, в том числе и с волокнистым материалом. В результате возможно не только снижение КОТР полученного в конце процесса термообработки соединительного шва, как уже отмечалось выше для диванадатов, но и введение сверхтвердых наполнителей в соответствующее изделие, например, синтетических алмазных порошков для покрытия буровых коронок [135]. Зависимость микротвердости образцов от соотношения в исходной пасте жидкой ($\text{Ga}+\text{In}+\text{Sn}$) и твердой ($\text{Cu} < 40 \text{ мкм}$) составляющих приведено на рис. 8.20б. Микротвердость увеличивается с ростом содержания жидкой компоненты до 30 %, а затем убывает. Изменение микроструктуры при этом показано на рис. 8.21а, б, в. Максимальных значений механические свойства достигают при введении медного порошка (Cu или $\text{Cu}-10 \% \text{ Sn}$) в количестве 65-70 %.

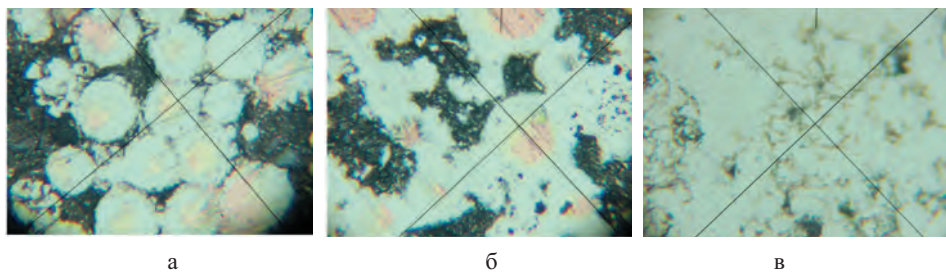


Рис. 8.21. Микроструктура припоя (x500) с разным содержанием жидкой фазы (ГИО) в исходной пасте (Ж+Cu порошок): а – 25 %; б – 30 %; в – 40 %

Галлий и пасты на его основе при затвердевании обладают существенным расширением, что способствует более глубокому проникновению пасты в поры и трещины сочленяемых деталей. В связи с чем диффузионно-твердеющие пасты удобны для заделки дефектов в литье, закрепления тоководов в различные вакуумно-герметичные узлы и аппараты, соединения торцов кварцевых дисков с люками аппаратов, металлизированных плат с крышками и т.п., требующих надежных уплотнений. Ряд примеров соединения с использованием КДТС приведено на рис. 8.22.



Рис. 8.22. Примеры использования композиционных диффузионно-твердеющих сплавов.

а) Посадка керамических пластин (схем) на подложки; б) образец для определения прочности на отрыв соединения керамика – нержавеющая сталь; в) соединение стержня ОКГ с наконечником из нержавеющей стали; г) соединение кварцевой трубки с молибденом; д) соединение кварца с подложкой; е) соединение ОКГ стержня с подложкой по длине; ж) соединение кристалла с подложкой

В патенте Великобритании [136] для герметизации переходного узла волоконно-оптической линии связи, состоящей из нескольких кварцевых волокон, упрочняющих металлических жил и органических покрытий, предложено послойное покрытие несколькими сплавами, имеющими отличающиеся температуры плавления, с подачей сплавов под давлением снизу пресс-формы. В патенте США [137] используют наплавленный блок из легкоплавкого висмута-оловянного (Bi 30-50 %; Sn 70-50 %) сплава, харак-

теризующегося расширением во время затвердевания на ~0,2 %. Сплав покрывает часть оголенного волокна линии. Надежное уплотнение КДТС достигается уже при создании поясков на стержне ОКГ размерами толщиной 0,2 и глубиной 1,0-2,0 мм. В зазоре внутри втулки и стержня необходимое давление возникает самостоятельно при хорошем заполнении зазора композитом. В других соединениях приходится исходить из конструктивных особенностей, как, например, в пайке кварцевых изделий волнового твердотельного гироскопа, керамики Х22С и дисков сплава 29НК, кварцевых стекол в люках космических кабин и прочих соединениях изделий сложной конструкции. Соединяемые образцы успешно выдерживают линейные нагрузки по 20 г в течение 20 минут по каждой из трех осей; вибрационные нагрузки в диапазоне частот 50-4900 Гц и ускорений 1-50 g в течение 30 мин.; одиночные удары с ускорением 100 g в течение 30 мин.; ударные 6 g до 10^4 ударов; смены температур в интервале от -60 до +500 °С. При использовании метода напыления на изделия из керамики, стекла и других не проводящих электрический ток материалов лучшим материалом для напыления является хром по сравнению с медью, железом или никелем.

Для исправления дефектов в отливках из алюминиевых и магниевых сплавов, содержащих на поверхности прочные оксидные пленки из Al_2O_3 и MgO, препятствующие прочному сцеплению основного металла с припаянным материалом, успешно можно применять сплавы Ga + 60 % Cu; Ga + 50 % BrO-20 [138]. Однако при напайке алюминиевых изделий, например радиаторов, поверхность последних необходимо дополнительно оксидировать с повышением толщины качественной оксидной пленки. При плохой пленке на алюминиевом изделии компонент пасты – галлий – может проникнуть до металла, и начнется интенсивная коррозия алюминиевого сплава. Хотя известно, что введение галлия в алюминиевые сплавы (АМГ6 и АМГ2) вплоть до 1,0 % практически не оказывает влияния на механические свойства, при этом окисляемость сплавов группы АМГ снижается и улучшается качество поверхности слитков [139]. Для низкотемпературной обычной пайки алюминия можно использовать составы припоев без галлия [15, 140-143] или соединять диффузионно-твердеющей пастой с низким содержанием галлия с использованием, например, жидкой составляющей по патенту Института ХТТ УрО РАН [144], не имеющей в составе сильно токсичных компонентов (ртути или таллия). Состав этого припоя, масс. %: (Bi 14,1-27,2; Pb 7,0-11,0; In 7,0-11,0; Sn 3,9-6,1; Cd 2,0-3,2; Ga 1,0-1,5) + Cu(45-65). Температура кристаллизации этого сплава – 39,7-40,4 °С, что позволяет работать с такой пастой в теплом боксе или на плите с небольшим подогревом. Повышение механической прочности этого припоя можно получить дополнительным введением в него серебра 5-15 масс. % [145]. Галлиевую ДТП удобно использовать для экранирования кабеля [146]. Присутствие в жидкой фазе кадмия делает сплав токсичным. Известный сплав на основе висмута состава, масс. %: Bi-44,3; Pb-22,6; In-19,5; Sn-8,3; Cd-5,3 [147] имеет температуру плавления 46,7 °С. Проведение облуживания перед пайкой этим сплавом титана, никеля и ряда нержавеющей сплавов встречает большие сложности ввиду плохого покрытия им этих поверхностей. Институтом совместно с ОКБ ИКИ АН

СССР предложен для этих целей сплав состава, масс. %: Bi – 46,0-38,0; Pb – 15,5-17,5; Sn – 13,5-15,0; In – 24,0-27,0; Ga – 1,0-2,5 с температурой плавления 47,5 °С [148]. На титановых отливках допускаются регламентированные по размерам поры и раковины, которые не обеспечивают герметичность стыка «металл – резина» в течение гарантийного периода времени. Залечивание раковин на образцах титановых сплавов (BT20Л, BT5Л) было проведено указанным выше сплавом (40 %) с медным порошком (60 %) при температуре отверждения 100 °С. Микроструктура припоя представляла собой светлую основу с включением меди сферической формы. Микротвердость ~1,0 ГПа. Введение порошков (Ti+Ni; Al+Ni; Sb) для замены части медного порошка (8-10 %) в сплав Pb_{3,2} % + In_{48,3} % + Sn_{20,5} % + Bi_{28,0} % с температурой отверждения 200 °С ухудшило качество припоя. Лучшие результаты по герметичности при виброиспытаниях и давлению до 190 кгс/см² получены на сплаве Pb+In+Sn+Bi с медным порошком. Для некоторых изделий большое значение имеет герметичность соединения, не дающее натекание (0,14 Па; ~10⁻⁵ торр), например, для шлифованных образцов стекла и кварца с коваром и между собой. Поверхности, покрытые КДТП, являются источниками газовых компонентов, торр/см²: H₂O – 0,064; H₂ – 0,025; CO – 0,031; CO₂ – 0,023. Газовыделение поверхности покрытия полностью прекращается после прогрева до 200 °С. Эти измерения проводили в вакууме с помощью масс-спектрометра путем сравнения газовыделения двух идентичных образцов с покрытием и без покрытия. Рекомендованные составы диффузионно-твердеющих сплавов имеют газовыделение не более 5·10⁻⁹ л·мм рт. ст./с. При запайке камер малого размера приборов вакуумной оптомикроэлектроники высокие герметичность и сорбционная эффективность гетерных пленок могут быть достигнуты при проведении температурной обработки в высоковакуумных установках с проведением всех работ в чистовых помещениях [149]. Использование обычных припоев при соединении пластин сопровождается часто непропайкой отдельных участков, что снижает эффективность работы батарей. Пасты облегчают создание сплошных контактов на пластинах с большой поверхностью. При электрохимическом покрытии слоями меди и галлия подобные дефекты легко устраняются еще перед соединением отдельных частей изделия или до термообработки. Преимущества паст-припоев также проявляется при выравнивании столбиков в конструкциях термоэлектрических преобразователей модульного типа [150-152], а также возможностью использования припоя в виде прокатанной фольги или ленты толщиной 40 мкм [15, 131, 153].

Применение низкотемпературной пайки КДТП позволяет исключить использование органических клеев для герметизации разъемов узлов оптоволоконных линий, исключить повреждение поверхностей оптических деталей твердыми частицами герметиков, во многих случаях позволяет достигнуть требуемых результатов. В отличие от органических составов композиты не стареют, не боятся интенсивного облучения и в зависимости от исходных составов и наполнителей могут служить при повышенных температурах (до 700 °С).

При проведении работ по пайке материалов необходимо пользоваться методическими рекомендациями по обеспечению техники безопасности и

охраны труда и производственной санитарии. Помещение должно иметь общую вентиляцию. Сплавы должны поставляться в полиэтиленовой таре с паспортом. Используемые галлиевые сплавы нетоксичны, не взрывоопасны, не вызывают интоксикации и не оказывают раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку. Порошки Cu и CuSn поставляются в вакуумированных стеклянных ампулах с паспортом. Медный и медно-оловянные порошки, попадая в легкие, вызывают изменения в легочной ткани. Их предельно допустимые концентрации $0,5 \text{ мг/м}^3$. При работе с порошками необходимо пользоваться респираторами.

8.7. Галлиевые сплавы для медицины

Сплав для аневризм и свищей. Легкоплавкие галлиевые сплавы и композиционные материалы на их основе, не содержащие токсичных компонентов, обладают рядом свойств, которые могут быть использованы в медицине [15, 124]. Эти сплавы в зависимости от состава имеют температуру плавления в интервале от 9 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$, обладают усадкой (до 1,4 %), либо расширением (до 3,2 %) при затвердевании, хорошими тепло-, электропроводящими и другими свойствами. Один из созданных сплавов эвтектического состава с температурой плавления $39,9\text{-}40,3 \text{ }^\circ\text{C}$ [144] может использоваться для съема импеданса и биопотенциалов головного мозга путем выполнения отверстия в кости черепа, помещения в него провода, отводящего электрические импульсы, и заполнения полученного отверстия твердеющим сплавом (рис. 8.23). Сплав также может использоваться для заполнения некоторых полостей, например, аневризм головного мозга. Галлиевый сплав с введенным магнетитом (20-40 %) был использован для закрытия наружного кишечного или пузырно-влагалищного свища вместо ферромагнитной жидкости [154]. Свищ временно до его эпителизации obtурируют в целях ускорения процесса.

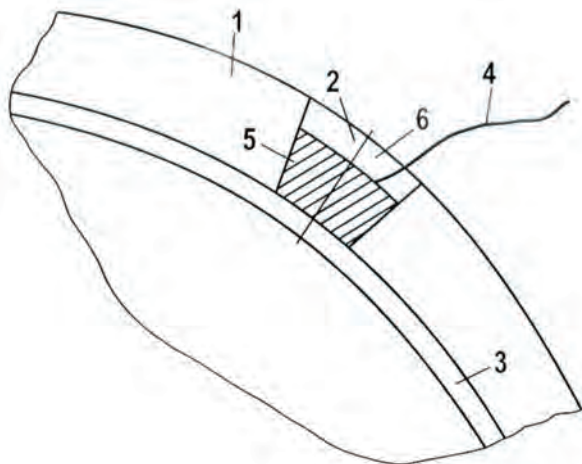


Рис. 8.23. Схема части черепа с «глухим» отверстием для заливки галлиевым сплавом с температурой плавления $\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ по методике Нейрохирургического мединститута [153].

Кость черепа – 1, фрезерное отверстие – 2, стекловидная пластинка – 3, отводящий провод – 4, легкоплавкий сплав – 5, электроизолирующая пластмасса (стиракрил) – 6

Методика obturации разработана урологом д.м.н. В.А. Франком с сотрудниками. Усилие прижатия внутренней пластины obtуратора к свищевому отверстию определяется эмпирически. Слабое прижатие внутренней пластины к свищевому отверстию способствует ее смещению в просвет кишки, вследствие чего через свищ поступает кишечное содержимое. При сильном давлении на ткани стенки кишки образуется пролежень. Использовались магнитные жидкости, изготовленные на галлиевом сплаве или на олеиновой основе. Во втором случае состав обладал намагниченностью насыщения 38-40 кА/м, плотностью 1,75-1,95 г/см³. Стерилизацию составов проводили за сутки в автоклаве в течение 1 часа. Магниты использовали из самарий-кобальтового сплава кольцевой формы с латексным покрытием. Магнит стерилизовали погружением на 24 часа в раствор диоксида. Усилие прижатия магнитного obtуратора характеризуется величиной $(5-15) \cdot 10^2$ Н/м². Галлиевые сплавы в зависимости от состава имеют температуры затвердевания ниже комнатной и к тому же легко переохлаждаются. Введение магнетита снижает плотность пасты, которая легко может вводиться шприцем через полиэтиленовую трубку диаметром 2-3 мм. Возможны различные варианты obturации свищей, три из которых показаны на рис. 8.24.

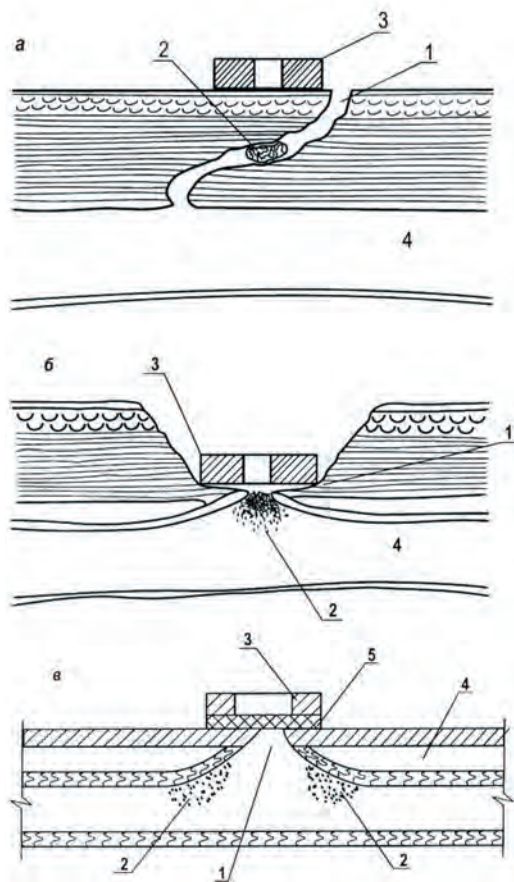


Рис. 8.24. Схемы магнитожидкостной obturации трубчатого свища: а) на протяжении свищевых канала; б) несформировавшегося кишечного свища; в) с пористой прокладкой. Свищевой канал – 1; магнитная жидкость – 2; магнит – 3; просвет кишки – 4; пористая прокладка – 5 (методика д.м.н. В.А. Франка)

Через пористое отверстие в просвет вводят ферромагнитную жидкость, а свищевое отверстие obtурируют пористым материалом, на который накладывают кольцевой постоянный магнит. Пористая пластинка-прокладка пропитывается предварительно глицерином, облепиховым маслом и др. Магнит должен иметь энергию 1800-2000 Э и быть диаметром больше свищевого отверстия. Под действием магнита ферромагнитные частицы располагаются по кольцу вокруг свищевого отверстия. Создается надежное закрытие свища. Поскольку исключается поступление через свищевое отверстие содержимого кишечника (мочевого пузыря), то обеспечивается ускорение эпителизации, т.е. зарастание свища. Способ позволяет быстро восстановить гемостаз, так как ликвидируется источник нарушения водно-электролитического баланса, а надежное временное атравматическое закрытие свища создает условия для быстрого его устранения без дополнительных хирургических вмешательств.

Сплавы для стоматологии. Хорошие литейные свойства, высокая прочность (80 МПа), не имеющие усадки многокомпонентные сплавы, содержащие галлий, могут использоваться при комбинированных разборных моделях, штампах и контрштампах при изготовлении коронок [15, 155, 156]. Для предупреждения характерных для галлиевых сплавов значительных переохлаждений предложены инициаторы кристаллизации, снижающие переохлаждение сплавов перед кристаллизацией до 0,5 °С [49, 50, 128]. Каталитическая активность этих ИМС сохраняется, даже при нагревании сплавов с введенным инициатором кристаллизации по крайней мере до 150 °С.

Для пломбирования кариозных полостей I, II, V классов боковых зубов предложен пломбировочный материал «Металлодент-С», показавший свои преимущества перед другими материалами и рекомендованный Комитетом по новой медицинской технике РФ для использования в стоматологической практике (ТУ 9391-001-20613673-94) [157]. «Металлодент-С» является пластичным материалом с хорошими адгезионными свойствами, характеризуется высокой прочностью, скоростью затвердевания, износостойкостью, коэффициентом термического расширения, близким к ткани зуба, уменьшенной теплопроводностью. Время первичного твердения материала в полости рта – 3-5 мин., приобретение 50 % прочности – через 1 час, полное затвердевание – через 15-18 часов. Что соответствует лучшим зарубежным амальгамам. При работе с материалом «Металлодент-С» не требуется соблюдения особых мер предосторожности. Примером приготовления материала для пломбирования является соотношение компонентов, масс. %: Ga – 38,5; Cu – 42,5; Sn – 15,6; Ag – 2,6; In – 0,5; Ca – 0,3. В алундовый тигель помещают 38,5 г галлия, 6,1 г олова, 0,2 г индия, нагревают до температуры 150 °С, выдерживают при этой температуре в течение 4 часов и охлаждают до комнатной температуры. Такой сплав плавится при 17,0±1,0 °С. В барабан измельчителя загружают 42,5 г меди, 9,5 г олова, 2,6 г серебра, 0,3 г индия, 0,3 г кальция в виде порошков и подвергают эту смесь измельчению в течение 10 мин., а затем просеивают через сито с размером ячейки 63 мкм. Полученные жидкометаллическую и порошковую составляющие помещают в полиэтиленовую капсулу в соотношении 45 : 55 по массе. Капсула содержит перегородки для отдельного помещения этих двух состав-

ляющих пломбирочного материала. Перед применением материала перегородку сдвигают, капсулу вставляют в стандартный амальгамосмеситель и компоненты подвергают смешиванию. Полученная масса пастообразной консистенции представляет собой пломбирочный материал, готовый к использованию. Материал имеет следующие физико-механические свойства: продолжительность смешивания 5-10 сек.; время до начала схватывания при температуре 36-37 °С (потеря пластичности) 3-4 мин.; время до конца схватывания ($37 \pm 1,0$ °С, достижение сплавообразования) 20-30 мин.; время приобретения 70-80 % максимальной прочности 2,0-3,0 часа; микротвердость через 1 час – 800 МПа, через 24 часа – 1900 МПа; предел прочности на сжатие через 1 час – 140 МПа, через 24 часа – 390 МПа; коэффициент линейного термического расширения (через 24 часа) $(17,1-17,4) \times 10^{-6}$ град⁻¹. В табл. 8.15 приведены примеры осуществления способа и эксплуатационные характеристики материала «Металлодент-С» при граничных значениях.

Таблица 8.15

Составы, условия получения и свойства пломбирочного материала «Металлодент-С» [157]

Состав материала, масс. %	Продолжительность смешивания, сек.	Время до начала схватывания, мин.	Время до конца схватывания, мин.	Микротвердость через 1 час, МПа	Микротвердость через 24 часа, МПа	Предел прочности на сжатие через 1 час, МПа	Предел прочности на сжатие через 24 часа, МПа	Коэфф. линейного термич. расширения, град ⁻¹
Cu 34,8 Ag 2,2 Ca 0,2 Sn 15,2 In 0,4 Ga 47,2	5	4	30	780	1750	120	380	$17,1 \cdot 10^{-6}$
Cu 50,2 Ag 3,2 Ca 0,4 Sn 15,9 In 0,6 Ga 29,8	10	3	20	800	1850	130	380	$17,4 \cdot 10^{-6}$

Амальгамы долговечны и прочны, однако они токсичны и ухудшают экологию в местах их применения. Альтернативные безртутные материалы («Галлодент-М» [158]) обладают невысокими эксплуатационными свойствами. Например, величина микротвердости материала «Металлодент-С» в первые 4-6 часов при температуре 36-37 °С в 4-5 раз выше, чем у «Галлодента-М», и в 2,0-2,5 раза выше, чем у серебряной амальгамы ССТА-01. Предел прочности на сжатие через 24 часа, МПа: 390-410, 250-290 и 290-300 соответственно.

Методом атомно-адсорбционной спектроскопии исследована миграция основных компонентов в раствор искусственной слюны (рН = 6,0) в

сравнении «Галлодент-М»/«Металлодент-С» после выдержки в течение 3 месяцев при температуре 36 °С, г/дм³: (NaCl-1 + KCl-2,5) = 84,80/33,17; (NH₄CONH₄-9,0) = 0,52/0,29; ((NH₄)₂HPO₄-0,5) = 0,41/0,23 соответственно. Исследования острой и хронической токсичности на четырех видах животных обоего пола с использованием различных путей введения (внутрижелудочное, внутрибрюшное, на кожные покровы, слизистую оболочку глаз, ротовой полости, имплантация) суспензий и экстрактов из образцов материалов серии «Металлодент-С» показали отсутствие общетоксического, местного раздражающего и сенсибилизирующего действия на организм. Изучение миграции металлов в окружающие имплантат ткани и внутренние органы животных показало, что содержание галлия, меди и олова в мозге, сердце, легких, желудке, печени, почках, крови значительно ниже чувствительности метода (менее 0,001 масс.%). Экстракты из материалов в 5 % растворе NaCl не обладают гемолитической активностью «in-vitro» при взаимодействии на изолированные эритроциты кролика и не оказывают отрицательного влияния на жизнеспособность клеточного биологического тест-объекта. Вытяжка не обладает мутагенной активностью при тестировании на стандартных тест-штаммах *S.typhimurium* TA100, TA98, TA97 методом Эймса. Клинические испытания проведены в ЦНИИС, ЦВНИИАГ, СГМИ и за рубежом. В госпитале «Цун Гуан Чун» (КНР, г. Пекин) было наложено 107 пломб пациентам с различными диагнозами: кариес, пульпит, периодонтит. Врачами отмечено, что материалы серии «Металлодент» по некоторым свойствам аналогичны серебряным амальгамам, однако отличаются от них лучшей пластичностью, хорошей формируемостью в виде шарика и легче смачивают стенки полости, быстрее затвердевают и набирают прочность. Окончательное затвердевание пломб происходит через 16-20 часов. При осмотре пациентов через 6 месяцев в 4 зубах выявлено выпадение пломб, а в 5 случаях отмечался скол пломбы по части ее поверхности без нарушения краевого прилегания и функциональной ценности пломбы. Через 12 месяцев наблюдений количество положительных результатов составило 94,5 %.

В терапевтической стоматологии в качестве пломбировочного материала для лечения заболеваний кариесом жевательной группы зубов получили распространение различные цементы и полимеры. Большинство из них либо обладает низкой прочностью, либо оказывает аллергическое воздействие (акриловые материалы). В случае применения свето-отверждаемых материалов стоматологи подвергаются облучению. К таким материалам относятся как отечественные (норакрил, карбодент, эподент, стормадент), так и импортные (эвикрол, гелиомоляр, adoptic consis и др.). Применение цемента приводит к быстрому развитию вторичного кариеса запломбированных зубов и их разрушению [159]. В США, Испании, Израиле использование металлических пломбировочных материалов для лечения жевательной группы зубов достигает 50 %.

Низведение камней мочеточника. Мочекаменная болезнь является неразгаданной проблемой. Неясны основные причины ее возникновения, поэтому еще несовершенны профилактические и лечебные мероприятия. Следствием этой болезни является камень, который в большинстве случаев удаляется при помощи операции, чрезкожным дроблением камней в

почках, растворением. Предложено устройство для экстракции камней из нижней трети мочеточника с предохранением его от травмы камнем [160], состоящее из стандартного мочеточникового катетера (№6 или №7) с утолщением на конце. Через катетер шприцем вливается многокомпонентный эвтектический сплав, разогретый выше его температуры плавления и несколько превышающий температуру тела. Сплав «одевает» камень вместе с концом катетера и при температуре тела (+37 °С) «застывает», образуя единый блок: сплав, состоящий из камня и утолщенного конца катетера. При медленном вытягивании весь блок постепенно низводится из мочеточника. Благодаря значительному поверхностному натяжению сплав имеет ровную поверхность, что предохраняет слизистую мочеточника от травмы камнем. Испытания проведены по низведению камней из предпузырной части мочеточников 12 собак. Камни предварительно были имплантированы в мочеточник хирургическим методом. Гистологические исследования слизистых оболочек мочеточников, находившихся в контакте с камнем, блоком-экстрактором показали, что не было ни ожогов, ни явлений механических травм ткани на всем пути продвижения блока-экстрактора. Низводить камни таким способом можно, но пока на расстоянии не более 10 см. Увеличить дальность расстояния возможно путем использования катетеров, футерованных подходящим пластиком (например, фторопластом).

Герметизация различных изделий и крепление узлов медицинской техники было предложено для изделий в урологии, отоларингологии, стоматологии, психиатрии и хирургии.

Литература к главе 8

1. Андроникашвили Э.Л., Гамбарян В.Г., Захаров Д.М. и др. Радиационные индий-галлиевые контуры реакторов бассейнового типа / Отчет Ин-та физики АН Груз. ССР. Тбилиси, 1964. – 105 с.
2. Кикнадзе Г.И., Гавар В.В., Гамбарян В.Г. и др. Радиационные контуры с индиевыми гамма-носителями для ядерных реакторов / Доклад на IV рабочем совещании по физике и технике исследов. реакторов. Будапешт, ноябрь 1965 г. – 30 с.
3. Рябухин Ю.С., Брегер А.Х. и др. Радиационные контуры ядерных реакторов как мощные гамма-источники / Industrial uses of Large radiation Sources. Vienna, 1963. – 7 p.
4. Rybuchin Yu. S. and al. Industrial uses of Large radiation Sources. Vol. 11. Vienna, 1963.
5. Лиелпетер Я.Я. Жидкометаллические индукционные МГД машины. Рига: Зинатне, 1969. – 246 с.
6. Андроникашвили Э.Л., Буда Б.Г., Кикнадзе Г.И. и др. // Атомная энергия. 1962. Т. 13. Вып. 4. С. 342-349.
7. Кикнадзе Г.И., Захаров Д.М., Мельникова Л.В. // Атомная энергия. 1965. Т. 19. Вып. 2. С. 177-178.
8. Копылов И.П. Электрические машины. М.: Энергоатомиздат. 1986. – 360 с.
9. Климович А.Е., Локишин Д.В., Нейман З.Б., Яценко С.П. и др. / Труды конф. Униполярные электрические машины. М.: ИНФОРМЭЛЕКТРО, 1969. С. 132-140.
10. Локишин Д.В., Нейман З.Б., Циркуненко А.Т. / Труды конф. «Униполярные электрические машины». М.: ИНФОРМЭЛЕКТРО, 1969. С. 32-35.

11. Яценко С.П., Скачков В.М., Копырин В.С. / Труды 6 Междунар. науч.-производст. конф. «Эффективное и качественное снабжение и использование электроэнергии» (19.04.2017 г.). Екатеринбург: Издат УМЦ УПИ 2017. – С.74-77.
12. Лысов Н.Е., Годжелло А.Ф., Дехтярь В.Г. // Электротехника. 1968. Т. 39. № 11. С. 45-47.
13. Яценко С.П., Перельштейн Г.Н., Локшин Д.В. и др. Синтез и исследование свойств соединений редких элементов / Труды Института химии УФАН СССР. 1968. Вып. № 18. С. 65-69.
14. Robert M.J. // Bull. Soc. Franc. Electr. 1964. 8 Serie. V. 5. № 51. P. 143-150.
15. Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. – 186 с.
16. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука. 1974. – 220 с.
17. Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н., Дружинина Е.П. Свойства галлия в водных растворах и сплавах. Труды Института химии УФАН СССР. Вып 12. Свердловск: УФАН СССР. 1966. – 137 с.
18. Schulz L.G., Spiegler P. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1960. V. 215. 1. P. 87-90.
19. Takeuti Sakae, Endo Hirohisa // J. Japan Inst. Metals. 1962. V. 26. 8. P. 504-508.
20. Roll A., Swamy N.K. A. // Zs. Metallkunde. 1961. V. 52. 2. P. 111-115.
21. Горяга Г.И., Белозерова Э.П. // Вестник МГУ, сер. Матем., механ., астроном., физика, химия. 1958. № 1. С. 133-135.
22. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В. и др. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 368 с.
23. Постовалов В.Г., Яценко С.П. // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 52. № 5. С. 917-925.
24. Яценко С.П., Постовалов В.Г. // Сб. Электрохимия и расплавы. М.: Наука, 1974. С. 156-162.
25. Cusack N.E., Marwaha A.S. // Phys. Letters. 1964. 9. P. 232.
26. Горяга Г.И., Моргунова М.В. / Науч. докл. высш. школы. Физ.-математ. науки. № 1. М.: 1958. – 180 с.
27. Кузнецов А.Н. / Сб. Физико-химич. исследования жидких металлов и сплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 74-79.
28. Генрих В.Н., Каплун А.Б., Соловьев А.Н. Исследование теплофизических свойств веществ / Новосибирск: Наука. Сибир. отделение, 1967. С. 112-136.
29. Швидковский А.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гос. тех. теор. издат., 1955. – 310 с.
30. Григорович В.К. Исследование металлов в жидком и твердом состояниях. М.: Наука, 1964. – 73 с.
31. Дутчак Я.И., Клим М.М., Миколайчук О.Г. // Укр. физ. ж. 1962. Т. 7. № 2. С. 217-220.
32. Macur G.J., Edwards R.K. // J. Phys. Chem. 1966.V. 70. P. 2956-2959.
33. Robert M.J. // Compt. Rend. 1964. V. 5. 51. P. 143-148.
34. Годжелло А.Г. / Труды московского энергет. института. 1964. Вып. № 56. С. 354-356.
35. Годжелло А.Г. Вопросы устойчивости и стабильности жидкометаллургического токосъемного устройства: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 1965. – 20 с.
36. Яценко С.П., Перельштейн Г.Н. Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов: Сб. статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 125-130.
37. Патент РФ № 2030045 Жидкометаллический контакт для токосъема / С.П. Яценко, Б.Н. Смирнов, В.Н. Диев и др. Патентообладатель ИХТТ УрО РАН, опубл. 1995 г. Бюл. № 6.

38. Автор. свидет. СССР № 1069039, МКЛ. Н 01 R 39/30. Оpubл. 23.01.1984г. / Н.И. Пузанов, Г.Н. Пузанов.
39. Pound G.M. Nucleation in the Solidification of Metals // Industrial and Engineering Chemistry. 1952. V. 44. P. 1278-1289.
40. Паунд Г.М. // Жидкие металлы и их затвердевание. М.: ГНТИ литер. по черной и цветн. металлургии, 1962. С. 107-125.
41. Turnbull D. // Solid State Physics. 1956. V. 3. P. 225-306.
42. Meissner H.G., Schubert K. // Z. Metallkunde. 1965. 56. № 8. P. 475, 523.
43. Bornand J.D., Feschotte P. // J. Less-Common Metals. 1972. 29. P. 81-85.
44. Гончарук Л.В. Исследование термодинамических свойств соединений хрома и ванадия с галлием, германием, оловом и сурьмой методом Э.Д.С.: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Киев: ИПМ АН УССР, 1980. – 20 с.
45. Moffatt W.G. The Handbook of Binary phase Diagrams / USA, N-Y, Gener. Electric, copyright, 1981.
46. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
47. Автор. свидет. СССР № 62441; М. Кл. В 22f 9/00 / С.П. Яценко, С.И. Алямовский, В.Н. Данилин и др. Оpubл. 15.04.1972 г.
48. Автор. свидет. СССР № 53831; М. Кл. В 22f 9/00 / С.П. Яценко, К.А. Чунтонов, В.Н. Данилин. Оpubл. 17.11.1970 г.
49. Автор. свидет. СССР № 358902; М. Кл. В 22f 9/00; Способ получения порошков сплава на основе галлия ($ZrGa_3$) / В.И. Кононенко, С.П. Яценко, Л.М. Скачкова, К.А. Чунтонов. Оpubл. 18.08. 1972 г.
50. Автор. свидет. СССР № 388461; М. Кл. В 22f 9/00; Способ получения сплавов, содержащих галлий / С.П. Яценко, В.И. Кононенко, Л.М. Скачкова. Оpubл. 06.04.1973 г.
51. Автор. свидет. СССР № 438722; М. Кл. С 22с 31/00; Сплав на основе галлия; / С.П. Яценко, Л.М. Скачкова, Р.П. Башук, А.В. Чесноков. Оpubл. 23.01.1975 г.
52. Автор. свидет. СССР № 431254; М. Кл. С 22с 31/00; Сплав на основе галлия ($CrGa_4$); 05.06.1974 г. / С.П. Яценко, Р.П. Башук, Л.М. Скачкова и др. Оpubл. 05.06.1974 г.
53. Яценко С.П., Башук Р.П., Скачкова Л.М. и др. Ракетная космическая техника. М.: ГОНТИ-5, 1973. Сер. VI. Вып. 1 (10). С. 105-107; с.109-111.
54. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
55. Яценко С.П., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 6. С.182-187.
56. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Бушманов В.Д., Диева Э.Н. // Сб.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. ИМЕТ им. А.А. Байкова. М.: Наука, 1974. С. 198-201.
57. Яценко С.П., Орлов А.Н., Чунтонов К.А. и др. Разработка особо чистых источников щелочных металлов и составов самотвердеющих припоев для герметизации элементов ФЭП // Отчет Ин-та химии УНЦ АН СССР. ВНИИ Центр. Инв. № 02860 021804. Свердловск, 1986. – 72 с.
58. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Алямовский С.И. // Изв. АН СССР. Металлы, 1973. № 3. С. 233-523.
59. Яценко С.П., Чунтонов К.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 1. С. 185-188.
60. Яценко С.П., Орлов А.Н., Чунтонов К.А. и др. Разработка особо чистых источников щелочных металлов и составов самотвердеющих припоев для герметизации элементов ФЭП // Отчет НИР. Гос. регистрации ВНИИЦ № 80065117. УНЦ АН СССР. Свердловск, 1985. – 72 с.

61. *Thummel R., Klemm W.* // *Z. anorgan und allgem. Chem.* 1970. 379. P. 44-48.
62. *Lang R.G., Belin C.* // *Acta Crystal.* 1982. B. V. 38. № 4. P. 1101-1104.
63. *Feschotte P.* // *Ann. Chim. (Paris).* 1961. 6. 1029-1037.
64. *Ярмалюк Я.П., Лапунова Р.В., Гладышевский Е.И., Яценко С.П. и др.* Исследование кристаллических структур элементов III В группы с щелочными, щелочноземельными или редкоземельными металлами (Заключительный отчет). Львов: Госуниверситет, 1981. – 45 с.
65. Patent USA № 3468807, Alkali Metal Generator / Spangenberg C.D. Westinghouse Electric Corp. // *Chem. Abstracts.* 1969. V. 71. № 26. P. 473.
66. Patent USA № 3579459. Metal Vapor Generating Compositions / Porta P.D., Rabusin E. (SAES) // *Chem. Abstracts.* 1971. V. 75. № 8. P. 442.
67. Patent USA № 3658713. Alkali Metal Generation Agents / Yorikatsu Ir., Haruo Tak // *Chem. Abstracts.* 1972. V. 77. № 6. P. 272.
68. Patent USA № 3945949. Alkali Metal Vapour Generator // *Van Vucht.* 1976. Mar. 23.
69. *Bruzzone G.* // *Acta Crystall.* 1969. V. B25. № 6. P. 1206-1207.
70. *Gnutzmann G., Klemm W.* // *Z. anorganische und allgem. Chem.* 1961. Bd. 309. H. 3-4. S. 181-188.
71. Авторск. свидет. СССР № 813979, М. Кл. С30В 29/10, С30В 9/06; Способ получения тетраиндида рубидия / Чунтонов К.А., Кузнецов А.Н., Яценко С.П. (заявка от 16.04.1979. Оpubл. 27.11.2000).
72. *Жакунов Ш.Р., Яценко С.П. и др.* // *Ж. физич. химии.* 1980. Т. 54. Вып. 4. С. 1023-1025.
73. *Tschuntonow K.A., Yatsenko S.P., Hryk Yu.N. a. al.* // *J. Less-Comm. Metals,* 1984. V. 99. 1. P. 15-21.
74. *Yatsenko S.P., Tschuntonow K.A., Orlov A.N.* // *J. Less-Comm. Metals.* 1985. V. 108. 2. P. 339-342.
75. *Чунтонов К.А.* Исследование взаимодействия галлия и индия с щелочными металлами / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР, Ин-т электрохимии, 1973. – 22 с.
76. *Яценко С.П., Салтыкова Е.А.* // *Электрохимия.* 1975. Т. XI. № 4. С. 580-581.
77. *Кузнецов А.Н.* Физико-химическое исследование взаимодействия рубидия с некоторыми р-элементами в бинарных системах: Дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1977. – 145 с.
78. *Чунтонов К.А., Яценко С.П., Орлов А.Н.* Исследование сплавов IA-IIIВ / Всесоюз. совещание «Диаграммы состояния металлических систем»: Сб. докл. (Звенигород, ноябрь, 1982). М.: Наука, 1982. С. 53-54.
79. *Яценко С.П., Чунтонов К.А.* Исследование взаимодействия цезия с оловом / Деп. ВИНТИ, 1982 г. № 5974-82. – 12 с.
80. *Дриц М.К., Зусман Л.Л., Фридман А.С. и др.* Исследование диаграмм состояния и физических свойств сплавов с щелочными металлами / Отчет Ин-та металлургии им. А.А. Байкова АН СССР. Инв. № 00015 010262. М., 1980. – 73 с.
81. *Мелехов Л.З.* Магнитные свойства и взаимодействие между компонентами в сплавах щелочных металлов с индием, оловом и сурьмой: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1983. – 23 с.
82. *Вигдорovich В.Н., Вольян А.Е., Курдюмов Г.М.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. – 200 с.
83. *Факуда Ц., Рудольф П., Уда С. (редакторы).* Вырашивание кристалловолокон из расплава. М.: Физматлит, 2009. – 368 с.
84. Авторск. свидет. СССР № 1028080. М. Кл.С22с, 31/00. Способ получения цезия / Чунтонов К.А., Яценко С.П., Орлов А.Н. и др. Оpubл. 27.11.2000.

85. Авторск. свидет. СССР № 1110222. М. Кл. С22с, 31/00. Способ получения монокристаллов соединения щелочного металла и индия / Чунтонов К.А., Яценко С.П., Орлов А.Н. и др. Опубл. 20.12.2000.
86. Авторск. свидет СССР № 1170792. М. Кл. С22с, 31/00. Способ получения цезия / Чунтонов К.А., Орлов А.Н., Яценко С.П., Лебедева С.И. от 26.01.1983. Опубл. 20.12.2000.
87. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. – 264 с.
88. *Кикоин И.К. (Редактор).* Таблицы физических величин: Справочник. М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
89. Заявка Франции № 2384346. Dispositif et procede de production de vapeurs de metaux alcalins et leur application / Helier S.J., 13.10.1978.
90. *Stojic D.L., Sovilj S.P., Marceta M.P. et. al.* // J. Power Sources, 2003. V.118, № 12. P. 315-319.
91. *Козин Л.Ф., Машково Н.В.* / Укр. хим. журн. 2009. Т. 75. № 11. С. 48-54.
92. Патент РФ № 2397141. Способ получения водорода и реактор для его осуществления / Яценко С.П., Шевченко В.Г., Скрыбнева Л.М. Опубл. 20.04.2010, Б.И. № 23.
93. *Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г.* // Ж. прикл. химии, 2011. Т. 84. Вып. 1. С. 35-38.
94. Исследование влияния примесей, сопутствующих алюминию при его получении, на технологические свойства слитков из алюминиевых деформируемых сплавов и регламентация содержания галлия, лития, кальция и скандия в алюминиевых сплавах / Отчет. Шифр работы: 1139-020. ВНИТИЦентр, 1987 г. Инв. № 59955; Г62249. – 43 с.
95. *Скачкова О.В., Яценко С.П., Пасечник Л.А., Шевченко В.Г.* Водород из воды и отходов алюминия / Тезисы докл. Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. В 5 т. Т. 3. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – 512 с. (с. 439).
96. *Яценко С.П.* Способ получения водорода разложением воды // Важнейшие законченные работы НИОКР. Перечень. УрО РАН. 2014. Вып. № 14. С. 67-68.
97. *Петрунин И.Е. (редактор).* Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 1984. – 400 с.
98. *Стельмах С.И., Шека И.А.* Легкоплавкие сплавы // Энциклопедия неорганических материалов. Киев.: Гл. редакция Укр. сов. энциклопедии. Т. 1. С. 694-696.
99. *Яценко С.П.* Бесфлюсовая пайка разнородных материалов (с регулируемым коэффициентом термического расширения) // Важнейшие законченные работы НИОКР. Перечень. УрО РАН. 2014. Вып. № 14. С. 74-75.
100. *Яценко С.П.* Твердеющая паста // Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. Киев, 1977. С. 499-500.
101. *Lyle Jr John P.* Plastic alloy which sets at room temperature. Patent US2585393. Publ. 1952-02-12.
102. *Caul H.J., Smith D.L.* Cobalt-gallium dental alloys. Patent US2864695A. Publ. 1958-12-16.
103. *Рогова С.Т., Яковлева С.В., Кулаева Г.З., Каральник Д.М.* // Науч. тр. № 38. М.: ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1972. С. 145-149.
104. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цибуля С.В., Болдырев В.В.* // Металлы 2006. № 2. С. 55-59.
105. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель (ИХТТиМ СО РАН), 2008. – 310 с.
106. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Никитенко С.Г. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 7. С. 25-28.

107. Яценко С.П., Хаяк В.Г., Аникин Ю.А. *Фундаментальные науки – народному хозяйству*. М.: Наука, 1990. С. 603-605.
108. Яценко С.П., Хаяк В.Г. *Научные проблемы соединения разнородных материалов диффузионно-твердеющими и композиционными припоями*. М.: ВИНТИ, 1993. Деп. № 18696-893. – 110 с.
109. Тихомирова О.И., Марчукова И.Д., Точенова И.Д. и др. *Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами // Тезисы докл. М.: НТО машиностроительной промышленности, 1972. С. 37-40.*
110. Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П. и др. / 9-й Международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах ОМА-2006». Труды симпозиума. Ростов на/Д.: Лоо, 2006. Т. 1. – С. 28-31.
111. Ivanov E., Patton V., Grigorieva T.F. // *Mater. Scien. and Engineer. A.* 1996. 217/218. P. 277-280.
112. Тихомирова О.И., Пикунов М.В., Марчукова И.Д. и др. // *Физ. хим. механ. материалов*. 1969. Т. 5. № 4. С. 455-458.
113. Найдичев Ю.В., Журавлев В.С., Чувашев Ю.Н., Куркина М.Л. // *Адгезия расплавов*. Киев: Наукова думка, 1974. С. 73-75.
114. Тимофеев А.И. // *Ж. неорганической химии*. 2013. Т. 58. № 7. С. 917-921.
115. Yatsenko S.P. Peculiarities Chemical interaction of Ga in binary alloys // *J.de Chimie Physique*. 1977. 74. № 7-8. P. 836-843.
116. Сухман А.Л. *Плотность и поверхностные свойства сплавов на основе галлия: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1972. – 30 с.
117. Сухман А.Л. *Поверхностные явления в расплавах РЗМ и галлия с элементами периодической системы: Автореф. дисс. ... докт. хим. наук*. Свердловск: УНЦ АН СССР. Ин-т химии, 1985. – 48 с.
118. Кононенко В.И., Яценко С.П., Сухман А.Л. // *Ж. физич. химии*. 1972. Т. 46. № 5. С. 1589-1590.
119. Сухман А.Л., Яценко С.П., Кононенко В.И. // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1972. № 6. С. 94-95.
120. Кононенко В.И., Сухман А.Л., Яценко С.П. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1984. № 6. С. 21-24.
121. Кононенко В.И., Сухман А.Л., Ломовцев В.И. и др. // *Материалы Всесоюзн. совещ. по химии твердого тела*. Свердловск, 1975. Ч. 4. С. 30-31.
122. Ломовцев В.И., Сухман А.Л., Кононенко В.И. // *Материалы 1-й конф. по высокотемпературной физич. химии*. М., 1975. Ч. 1. С. 21-22.
123. Кононенко В.И., Сухман А.Л., Ломовцев В.И. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1976. № 5. С. 104-107.
124. Яценко С.П., Сабирзянов А.Н., Яценко А.С. / *Новые материалы для медицины*. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 41-48.
125. Ротермель В.М., Красненко Т.И., Петрова С.А., Захаров Р.Г. // *Ж. неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 1. С. 22-26.
126. Яценко С.П., Скачков В.М., Красненко Т.И., Пасечник Л.А. // *Цветные металлы*. 2014. № 3. С. 63-66.
127. Патент РФ № 2438844. С1, МПК В23К 35/24. Диффузионно твердеющий припой / Красненко Т.И., Яценко С.П., Андрианова Л.В. и др. Оpubл. 10.01.2012. БИ № 1.
128. Авторское свидет. СССР, № 446356. Способ получения порошка сплава на основе галлия. / Яценко С.П., Скачкова Л.М. и др. Оpubл. 15.10.1974.
129. ТУ 1723-001-04683390-2013. Припой пастообразные диффузионно-твердеющие. Пор ГИО. Введено в действие – 15.05.2013.

130. Авторское свидет. СССР № 601324, С25 D 3/54. Электролит для осаждения галлия / Яценко С.П., Диев В.Н., Скачкова Л.М., Янковский В.А. Оpubл. 05.04.1978. Б.И. № 13.
131. *Яценко С.П.* // Ж. неорганич. химии. 1961. Т. VI. Вып. 8. С. 1922-1925.
132. *Яценко С.П., Скачков В.М.* // Ж. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1917-1919.
133. *Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н.* Рафинирование меди. М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
134. *Сабирзянов Н.А., Яценко С.П.* Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 386 с.
135. Авторское свидет. СССР № 816027. Способ покрытия порошковых материалов / Яценко С.П., Генварская А.Б. и др. Оpubл. 09.11.1977.
136. *Parfree C.S., Gunn D.A., Crownshaw J.Ch.* High pressure gland for optical fibres and/or electrical conductors. Patent GB 2030011. Publ. 1980-03-26.
137. *Sinclair W.J. Kanata, Kovats T.F. I., Straus J.* Hermetic optical attenuator. Patent US4695125A. Publ. 1987-09-22.
138. *Спасский А.Г., Смирнов Г.Н., Курочкина В.П., Худов Е.А.* // Цветная металлургия. Науч.-техн. бюллетень. Минцветмет СССР. Цветмет Информ. 1969. № 24. С. 28-30.
139. Отчет ВНТИЦ. Исследование влияния примесей, сопутствующих алюминию при его получении, на технологические свойства слитков из алюминиевых деформируемых сплавов и регламентация содержания галлия, лития, кальция и скандия в алюминиевых сплавах / Шифр работы: 1139-020. ВНТИЦ, 1987. – 43 с.
140. Авторское свидет. СССР № 522024, В23К 35/30. Припой для низкотемпературной пайки. / Яценко С.П., Скачкова Л.М., Янковский В.А. Оpubл. 25.07.1976.
141. Asarco117. (Date on World wide Metals and alloys) / Alloy digest, July, 1978.
142. ALLM NNA SVENSKA ELEKTRISKA A.B. Method of joining cable sheaths. Patent GB1145537A. Method of joining cable sheaths. Allmänna Svenska Elektriska A.B. Publ. 1969-03-19.
143. Авторское свидет. СССР № 1122008. С22с 12/00. Сплав на основе висмута. / Данилин В.Н., Доценко С.П., Боровский А.Б. и др. Оpubл. 09.08.1983.
144. Авторское свидет. СССР № 562399. В23к 35/30; В 22С 9/08. Припой для бесфлюсовой пайки / Яценко С.П., Скачкова Л.М. Оpubл. 25.06.1977. Б.И. № 23.
145. Авторское свидет. СССР № 756739, В23К 35/30. Припой для бесфлюсовой пайки. / Яценко С.П., Скачкова Л.М., Сасов А.М. Заявители: ИХ УНЦ и ОКБ ИКИ АН СССР. Оpubл. 10.05.2000.
146. Авторское свидет. СССР № 1405591, H01В 13/00. Способ изготовления экранированного кабеля / Яценко С.П., Скачкова Л.М., Сасов А.М. и др. Заявители: ОКБ ИКИ и ИХ УНЦ АН СССР. Зарегистр. 22.02.1988.
147. *Лашко Н.Ф., Лашко-Авакян С.В.* Пайка металлов. М.: Машгиз, 1959. С. 65-129.
148. Авторское свидет. СССР № 704275, С22С 28/00. Сплав на основе висмута. / Яценко С.П., Скачкова Л.М., Сасов А.М. Зарегистр. 21.08.1979.
149. *Chuntonov K.A., Yatsenko S.P.* // Recent Patents on Materials Science. 2013. № 6. P. 29-39.
150. *Новиков А.И., Яценко С.П., Нечипуренко А.В., Шубин А.Б.* // Сб. трудов XX Российской школы «Проблемы проектирования неоднородных конструкций». Миасс, 2000. С. 90-92.
151. *Новиков А.И., Яценко С.П.* // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. Вып. 6. С. 134-140.

152. Скачков В.М., Яценко С.П., Красненко Т.И. // Материалы докл. XVI Российской конференции «Физич. химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов». Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2013. Т. 2. С. 212-213.

153. Авторск. свидет. СССР № 940737, А61В 5/00. Способ съема импеданса и биопотенциалов с головного мозга. / Еремеев В.Е., Зубков Ю.Н., Семенютин В.Е., Скачкова Л.М., Ташаев Ш.С., Яценко С.П. Оpubл. 07.07.1982. БИ № 25.

154. Авторск. свидет. СССР № 1237817. Способ закрытия пузырно-влагалищных свищей. / Франк В.А., Яценко С.П., Диев В.Н., Калинина И.Н., Диева Э.Н. Оpubл. БИ № 11, 1987.

155. Скачков В.М., Яценко С.П., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. науч. тр. / Под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобрякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. Вып. 7. С. 463-470.

156. Хаяк В.Г., Яценко С.П., Ларионов Л.П. и др. // Медицинские и научно-технические разработки в стоматологии. М.: 1991. С. 62-63.

157. Хаяк В.Г., Яценко С.П. Материал для пломбирования зубов. Патент РФ № 2024251. Оpubл. 15.12.1994.

158. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Ронь Г.И., Абузярова Н.Г. Материал для пломбирования зубов. Патент № 1725894. Оpubл. 1992.04.15.

159. Дойников А.И., Синицын В.Д. Зуботехническое материаловедение. М.: Медицина, 1986. – 208 с.

160. Журавлев В.Н., Яценко С.П., Барыбин А.С., Вахлов С.Г., Хаяк В.Г. Достижения науки производству. УрО РАН – медицине. Свердловск: УрО РАН СССР, 1989. С. 19-21.

Монография

С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, **Г.М. Рубинштейн**

**ГАЛЛИЙ: ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ**

Подписано в печать 10.10.20. Формат 70 × 90/8.
Уч.-изд. л. 19,0. Усл. печ. л. 50,31. Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции.

Корректура и верстка – ООО «ВИН».
www.winfirm.ru

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН.

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) и распространяется бесплатно.