

Лекція. МЕТАЛУРГІЯ ГАЛІЮ

План лекції

- 1 Властивості та галузі використання галію і його сполук.
- 2 Сировинна база для виробництва галію, мінерали, що містять галій.
- 3 Основні промислові способи переробки алюмінієвої сировини.
- 4 Електролітичний спосіб отримання галію з лужних розчинів галату натрію.
- 5 Лужно-вапняний спосіб видобування галію.
6. Переробка розчинів процесу Байєра.
- 7 Цементация галію на галамі алюмінію.
- 8 Рафінування галію.

1 ВЛАСТИВОСТІ ТА ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ ГАЛІЮ І ЙОГО СПОЛУК

Галій – м'який сріблясто-білий метал. Атомний номер 31, атомна маса 69,72. Для галію характерний широкий інтервал існування в рідкому стані:

- температура плавлення 29,88 °С;
- температура кипіння 2230 °С.

Галій є легкоплавким металом, при швидкому охолодженні рідкий галій може зберігатися в розчинному стані до температури 40 °С. На повітрі при звичайній температурі він є стійким. У рідкому стані при температурі понад 260 °С галій повільно окисляється.

Галій повільно розчиняється у сульфатній та хлоридній кислотах з виділенням водню, у азотній кислоті є стійким.

Найбільш стійкі тривалентні сполуки галію, які багато в чому близькі за властивостями до хімічних сполук алюмінію.

Відомо два оксиди галію: Ga_2O_3 і Ga_2O . При зневодненні гідроксиду галію отримують вищий оксид Ga_2O_3 , нерозчинний у воді. Подібно Al_2O_3 , оксид галію проявляє амфотерні властивості. У гідроксиду галію $\text{Ga}(\text{OH})_3$ кислотні властивості декілька сильніше, ніж у $\text{Al}(\text{OH})_3$. Відповідно цьому інтервал виділення $\text{Al}(\text{OH})_3$ з розчинів знаходиться в межах $\text{pH} = 10,6 \dots 4,1$, а $\text{Ga}(\text{OH})_3$ – у межах $\text{pH} = 9,7 \dots 3,4$.

Технічний галій використовується у виробництві легкоплавких сплавів, термометрів, покриттів, у медицині, високочистий метал – для реєстрації нейтрино. Перспективне його застосування як теплоносія в атомному реакторобудуванні. Оксидні кристали високочистого галію незамінні в лазерах, нелінійній оптиці, резонаторах.

Важливе значення мають нітрид GaN , фосфід GaP , арсенід GaAs , антимонід GaSb , які відносяться до класу напівпровідникових сполук типу A^3B^5 та широко застосовуються в мікро- і оптоелектроніці.

2 Сировинна база для виробництва галію, мінерали, що містять галій

Галій – типовий розсіяний метал, середній вміст якого в земній корі складає $1,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Відомо декілька дуже рідкісних мінералів:

- галіт CuGaS_2 (містить близько 30 % галію),
- германіт Cu_3GeS_4 (містить до 1,85 % галію),
- сфалерит ZnS (містить до 0,1 % галію).

Найчастіше зустрічається і найбільш багатим за вмістом галію серед цих мінералів є галіт.

У природі галій зустрічається в основному у вигляді ізоморфної домішки в мінералах інших елементів, серед яких мінерали алюмінію, заліза, цинкові обманки. У бокситах і нефелинах вміст галію знаходиться в межах 0,001...0,04 %, а в цинкових обманках рідко перевищує 0,002 %. Золи вугілля містять 0,01...0,1 % галію.

3 Основні промислові способи переробки алюмінієвої сировини

В промисловості галій вилучають в основному з алюмінієвої сировини. Для вилучення галієвих концентратів під час виробництва глинозему необхідно відокремити галій від основної маси алюмінію без внесення суттєвих змін у технологію переробки бокситів.

Основні промислові способи переробки алюмінієвої сировини:

- а) спікання бокситів або нефелінів з содою і вапном з подальшим вилуговуванням спека;
- б) автоклавне вилуговування бокситів лужними розчинами (спосіб Байєра).

В процесі отримання глинозему з бокситових і нефелінових руд галій переходить в розчини алюмінатів у вигляді галату натрію $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$. Його вміст в розчинах складає 0,07...0,15 г/л.

При виділенні гідроксиду алюмінію з розчинів методом карбонізації або декомпозиції гідроксид галію $\text{Ga}(\text{OH})_3$ осаджується пізніше $\text{Al}(\text{OH})_3$ через відмінність у величинах рН початку осадження з лужних розчинів, які дорівнюють 9,7 та 10,6 відповідно.

Алюмінатні розчини глиноземного виробництва є основним джерелом отримання галію. Крім того, можливе видобування галію з відходів електролітичної виплавки алюмінію.

Під час електролізу кріоліто-глиноземних розплавів галій виділяється на катоді разом з алюмінієм. Його вміст становить 0,01...0,02 %. Вугільна піна, що утворена при електролізі алюмінію, містить 0,02 ... 0,04 % галію. Вугільну піну направляють на флотацію, де виділяють кріоліт.

Технічний галій отримують електрохімічними способами: електролізом водних розчинів або цементациєю галію на галамі алюмінію.

4 Електролітичний спосіб отримання галію з лужних розчинів галату натрію

Галій можна отримувати електролізом як лужних, так і кислих розчинів. В промисловості найчастіше використовують лужні розчини, оскільки в цьому випадку досягається вищий вихід за струмом, легше регулювати процес електролізу.

Розчини алюмінатів процесу Байєра через низький вміст галію (до 1 г/л) і високу концентрацію лугу (100...120 г/л Na_2O) непридатні для прямого електролітичного отримання галію. Стандартний електродний потенціал системи $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}$ дорівнює $-2,35$ В, системи $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-/\text{Ga}$ у лужному розчині дорівнює $-1,22$ В. Проте в бідних розчинах та при високій концентрації йонів OH^- потенціал галію зрушується до $-1,8...-1,9$ В. У цих умовах на катоді розряджаються йони водню (як більш електропозитивні), вихід галію за струмом складає близько 2...5 %.

Для зменшення виділення водню використовують ртутний катод, на якому перенапруження водню в лужному середовищі досягає значної величини $-1,51$ В. Галій, що виділився на поверхні рідкого ртутного катода, дифундує в об'єм ртуті, утворюючи амальгаму. Розчинність галію в ртуті при температурі 30°C дорівнює 1,36 %, а при температурі 50°C – 1,5 %. Домішки йонів V, Mo, Cr заважають електролізу, відновлюючись до V_2O_3 , Mo_2O_3 , Cr_2O_3 , утворюють

плівки на поверхні ртуті. Так, при вмісті V_2O_5 у розчині 0,05 г/л вихід галію за струмом зменшується з 14 % до 4 %. При цьому необхідно постійне оновлення поверхні катода.

На катоді одночасно з галієм відбувається розряд йонів водню. На аноді розряджаються йони OH^- з виділенням кисню.

Процес електролізу проводять за температури 40...50 °С. В електролізері забезпечується безперервне перемішування розчину і ртуті завдяки тому, що катодом є порожнистий залізний барабан, що обертається, обидві поверхні якого покрито тонкою плівкою ртуті.

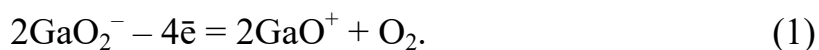
В результаті електролізу отримують амальгаму, що містить 0,3...0,4 % галію і 0,1...0,2 % натрію, який також виділяється на ртуті. Амальгаму розкладають водою при нагріванні до 100 °С, у розчин переходять йони галію і натрію, заліза і деяких інших домішок.

У лужному розчині, що утворився, залізо утворює осад гідроксиду, після відокремлення якого розчин нейтралізують сірчаною кислотою до $pH = 6$ і осаджують гідроксид галію. Гідроксид галію вилуговують гідроксидом натрію. Отриманий розчин з концентрацією 60...80 г/л галію направляють на отримання металевого галію електролізом.

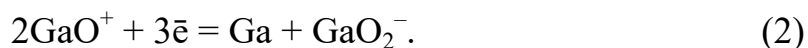
Недоліками електролізу галію на ртутному катоді є малий вихід галію за струмом та використання великої кількості токсичної ртуті, яка забруднює також розчини алюмінатів, що повертають після виділення з них галію в основний процес.

Для електролітичного отримання металевого галію та подальшого його рафінування використовують лужні розчини галату натрію, що містять більшу кількість галію та меншу кількість домішок, ніж алюмінатні розчини. У лужному розчині галій знаходиться імовірно у формі аніона GaO_2^- . Електроліз описується наступними процесами.

На аноді розряджаються аніони GaO_2^- з утворенням катіонів GaO^+ :



Катіони GaO^+ у катода розряджаються з виділенням галію і утворенням аніона GaO_2^- :



На катоді виділяється водень, який відновлює аніони GaO_2^- і катіони GaO^+ :



Електроліз проводять в прямокутних ваннах, в яких катоди з нержавіючої сталі і аноди (сталеві або з нікелю) розташовані послідовно на відстані 2...4 см. Поверхня анодів в 3...10 разів більша поверхні катодів. Рідкий галій стікає з катодів на днище ванни, яке має ухил, що забезпечує стікання металу в збірник.

Вихід за струмом залежить від концентрації галію, концентрації їдкого натру в електроліті та щільності струму на катоді. Оптимальна концентрація NaOH дорівнює 200 г/л, галію – не менше 30 г/л. Підвищення лужності електроліту і збільшення щільності струму знижує вихід за струмом унаслідок збільшення кількості водню, що виділяється.

Умови електролітичного виділення галію сприятливіші, якщо замість сталевого катода використовувати рідкий галієвий катод.

Стандартний потенціал системи “галій – розчин галату натрію” більш негативний ($\varphi^0 = -1,31 \text{ В}$), ніж при використанні твердого сталевого катода.

Режими електролізу:

- щільність струму на катоді 0,3...1,5 А/см²;
- щільність струму на аноді 0,05...0,15 А/см²;
- напруга на ванні 4,5 В;
- температура 50...70 °С.

З лужного розчину, в якому концентрація галію складає 5...100 г/л, за 6...10 годин виділяється 97...99 % Ga (вихід за струмом складає 30...60 %).

Домішки міді, цинку, плюмбуму, стануму, заліза, осаджуються разом з галієм. Отриманий електролізом метал промивають дистильованою водою, а потім соляною кислотою при нагріванні. Це дозволяє відмити домішки Cu, Zn, Pb, Fe і деяких інших металів.

Іноді застосовують послідовну обробку соляною і азотною кислотами. Після промивки метал містить 99,9...99,95 % галію.

Лугово-вапняний спосіб

Найбільш простий спосіб концентрації галію це - лугово-вапняний.

Суміш гідроксидів обробляють вапновим молоком при 90°C (або при 140°C в автоклаві).

Залишковий CaO зв'язує більшу частину Al_2O_3 в малорозчинний алюмінат кальцію. При відповідному дозуванні вапна у відношенні Т:Р = 1:3 забезпечується відділення більшої частини Al (80-90)% від галію, 80-90% якого вилучається у розчин. Кращі результати досягаються при стадійній добавці вапна. З лугового розчину, після відділення осадку фільтрацією, осаджують шляхом глибокої карбонізації галієвий концентрат, зі змістом 2-5 % галію. Для отримання галію концентрат розчиняють у лузі та вилучають галій електролізом.

Переробка розчинів процесу Байера

У промисловій практиці ряду країн галій вилучають з алюмінатних розчинів процесу Байера електролізом з використанням ртутного катода або цементацією галію на галамі алюмінію.

Електроліз ведуть при температурі $40-50^{\circ}\text{C}$ з катодною щільністю току $0,45\text{ А/дм}^2$.

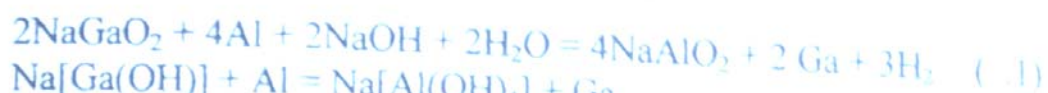
Недоліки методу: токсичність ртуті, забруднення галію ртуттю, малий розчин галію у ртуті.

Цементация галію на галамі алюмінію

Розчин алюмінію у галії називають галамами.

На галамах дуже благодійні умови цементації галію. Цементация заснована на різниці потенціалів алюмінію та галію у лугових розчинах. Найкращі

умови цементації: концентрація алюмінію у галамі 0,5-1 %, $t = 40-45^{\circ}\text{C}$, й інтенсивне перемішування. У цих умовах з розчинів вміщуючих 0,11 г/л Ga впродовж 40 хвилин виділяється 99,2 % галію. Високі показники досягаються лише при умові очищення розчинів від кремнію та ванадію. З очищеного розчину цементацією на галамі алюмінію можливо виділити 65-70 % галію. Отримують технічний галій згідно з реакціями (1-, 2). Отриманий метал підлягає по технології очищенню.



Рафінування галію

Технічний галій вміщує від 0,1 до 3% домішок.

Застосовують ряд методів очищення металу: киснево-дугову обробку, вакуумну плавку, електролітичне рафінування й зонне плавлення, хлоридний та субхлоридний способи очистки.