

ГАЛЛИЙ – КЛЮЧ К БЕЗОТХОДНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ И АТОМНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

o22n04nov62@rambler.ru

Сырьё для извлечения галлия

Редкие металлы в значительной мере определяют развитие таких важных отраслей промышленности, как авиастроение, производство жаропрочных, твердых, хладостойких сталей, твердых и жаропрочных сплавов, полупроводников, катализаторов, электротехники, электровакуумной техники и ряда отраслей новой техники. За последние десятилетия возросли масштабы и расширился ассортимент доступных **редких металлов**. **Рассеянные редкие металлы (PPM)** встречаются обычно в виде изоморфных примесей в других минералах. Рентабельное выделение рассеянных **редких металлов** возможно только из отходов цветной металлургии и энергетики. В качестве источников сырья выступают пыли и возгоны различных производств, в частности энергетики. При биоаккумуляции бурый и каменный уголь сконцентрировал в себе многие PPM. Количество золошлаковых отходов от наиболее типовой ТЭЦ электрической мощностью 1295/1540 МВт и тепловой мощностью 3500 Гкал/ч составляет порядка 1,6-1,7 млн.т. в год. Золу-уноса от сжигания угля можно рассматривать как техногенное сырьё для получения многих ценных металлов, а так как это отход, этот вид сырья имеет «отрицательную» стоимость. В процессе деятельности предприятий электроэнергетики образуется много золошлаковых отходов. Годовое поступление золы в **золоотвалы** составляет по Приморскому краю от 2,5 до 3,0 млн. т в год, Хабаровскому – до 1,0 млн. т. Только в пределах г. Хабаровска в золоотвалах хранится более 16 млн. т золы. При извлечении PPM из ЗШО, остаток не содержит токсичных примесей, соответствует ТУ 34-70-10347-81 и может использоваться в строительной индустрии. Больше применение находит **сухая зола уноса** с электрофильтров ТЭЦ-3. Но использование таких отходов в хозяйственных целях пока ограничено, в том числе и в связи с их токсичностью. В них накапливается значительное количество опасных и редких элементов. Отвалы пылят, подвижные формы элементов активно вымываются осадками, загрязняя воздух, воды и почвы. Утилизация **золошлаковых отходов (ЗШО)** ТЭЦ позволит расширить минерально-сырьевую базу PPM, а также сократить земельные площади под золоотвалы и улучшить экологическую обстановку. Кроме **галлия, ванадия**, многие ЗШО содержат [золото](#), постоянно растущее в цене, **платину и палладий**.

Список техногенных месторождений

- ОАО «Территориальная генерирующая компания № 11», Омск, ОАО «ТГК-11», ТЭЦ-4 сухая зола 210 тысяч тонн в год, ТЭЦ-5 сухая зола 60 тысяч тонн в год.
- ТЭЦ-1 г. Хабаровска зола уноса с мокрого скруббера
- Биробиджанская ТЭЦ зола уноса мокрого скруббера
- ТЭЦ-3 и ТЭЦ-2 г. Владивостока – сухая зола с электрофильтров
- Несветай ГРЭС, г. Каменск-Шахтинский ЗШО 0,70 – 1,00 млн. тонн/год
- ГРЭС-4, ТЭЦ-17, ТЭЦ-22 Московская обл. запасы 25 млн.т ЗШО, занимающих более 300 га земли 400 тыс.тонн/г золошлаковых отходов

* Список доступных техногенных месторождений мы будем постоянно пополнять.

Что за элемент галлий?

ГАЛЛИЙ (от Gallia-Галлия, лат. назв. Франции; лат. Gallium) Ga, элемент III гр. периодич. системы, Атомный номер 31, атомная масса. 69,72. Природный **галлий** состоит из изотопов ^{69}Ga (61,2%) и ^{71}Ga (38,8%), поперечное сечение захвата тепловых нейтронов соотв. $2,1 \cdot 10^{-28}$ и $5,1 \cdot 10^{-28}$ м². Степень окисления +1 и +3.

Галлий является одним из наиболее распространенных редких элементов. Содержание **галлия** в земной коре $(1,5-1,8) \cdot 10^{-3}$ % по массе, в воде морей и океанов

$3 \cdot 10^{-5}$ мг/л. В природе встречается в виде чрезвычайно редких минералов - зенгеита $\text{Ga}(\text{OH})_3$, галлита CuGaS_2 и др. Является спутником Al, Zn, Ge, Fe; содержится в сфалеритах (до 0,018% мас.), нефелине (среднее содержание 0,004% мас.), натролите (до 0,1% мас.), бокситах (среднее содержание 0,005% мас.), германите (0,7-1,8% мас.), алуните (0,001-0,06% мас.), достаточно часто в углях и железных рудах. Потенциальные мировые запасы галлия в бокситах св. 1 млн. т, в цинковых рудах ок. 10000 т.

Свойства. Галлий-светло-серый металл с синеватым оттенком. Расплав галлия может находиться в жидком состоянии при переохлаждении в течение нескольких месяцев, бурно отдавая теплоту при кристаллизации при **29,77** град.С до 5,565 кДж/моль. Температура кипения **2205** °С! Плотность жидкого галлия 6,0948 г/см³. Теплоёмкость C_{op} 26,07 Дж/(моль*К)! Самостоятельных минералов галлий не образует за исключением минерала галлита CuGaS_2 , содержащего до 35% металла. Как основной компонент галлий не входит в минералы других элементов. Наиболее богатый источник галлия - очень редкий минерал германит $\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})\text{S}_4$, содержащий 0,3 - 1,85% галлия. Основная же масса галлия находится в рассеянном состоянии, накапливаясь, вследствие сходства химических и кристаллохимических свойств и близости размеров атомов и ионов галлия, алюминия и цинка, в виде изоморфной примеси в бокситах и сфалеритах. Галлий входит также в состав многих других минералов и руд, часто встречается в углях, глинах, почвах, слюдах и морской воде. Галлий наряду с другими РРМ получают как побочный продукт при комплексной переработке тех руд, в которых он содержится в виде примеси. Источниками его получения являются промпродукты переработки медных, цинковых, алюминиевых, германиевых руд и углей, обогащенные галлием в силу отличительных свойств его соединений. Например, при переработке медных и цинковых руд, а также углей обогащению возгонов способствует высокая упругость халькогенидов галлия в состоянии низшей валентности; при переработке алюминиевых руд более прочные комплексные соединения галлия удерживаются и постепенно накапливаются в циркулирующих растворах глиноземного и содового производств и благодаря этому концентрируются относительно окиси алюминия. Из-за отсутствия собственных руд промышленного значения объем производства галлия обусловлен масштабом переработки руд цветных металлов, используемых для его получения. При этом на долю продуктов и отходов производства глинозема и алюминия приходится более 90% всего добываемого количества галлия. Производство галлия в 1980 г. составило всего 50 т/год. Рынок галлия быстро растущий, дефицитный.

Почему галлий выгодно извлекать?

Более 97% производимого галлия используется для создания полупроводников, солнечных элементов (GaAs). Нитрид галлия используется в создании полупроводниковых лазеров и светодиодов синего и ультрафиолетового диапазона. Нитрид галлия обладает превосходными химическими и механическими свойствами, типичными для всех нитридных соединений. Нейтринным телескопом можно изучать даже внутренности Земли, галлий-71 является важнейшим материалом для регистрации нейтрино и в связи с этим перед техникой стоит весьма актуальная задача выделения этого изотопа из природной смеси в целях повышения чувствительности детекторов нейтрино. Так как содержание его составляет в природной смеси изотопов около 39,9%, то выделение чистого изотопа и использование его в качестве детектора нейтрино способно повысить чувствительность регистрации в 2,5 раза. Сам галлий применяется в радиоэлектронике для "холодной пайки" керамических и металлических деталей, для легирования германия и кремния, получения оптических зеркал для астрономии и военного дела. Галлий может заменять ртуть в выпрямителях тока. Галлий имеет ряд сплавов, жидких при комнатной температуре, и один из его сплавов имеет температуру плавления 3 °С. Жидкий галлий вполне может заменять ртуть в производстве щелочи, при извлечении различных РРМ. Добавка галлия как легирующей присадки к марганцевым сплавам увеличивает их прочность. Галлий и его эвтектический сплав с индием используется в радиационных первичных контурах реакторов. В отличие от воды, он

не испаряется, хорошо отводит тепло от ТВЛов и способствует повышению безопасности атомных электростанций. Предложено использование **галлия** в составе теплоносителей в ядерных реакторах, для устройства гидравлических затворов в химической промышленности, плавких предохранителей, безопасных высокотемпературных жидкостных термометрах. **Галлий** - превосходный смазочный материал. **Галлий**-малотоксичный элемент, в отличие от ртути и поэтому сфера его применения неограничена. На основе **галлия** никеля, **галлия** и скандия созданы практически очень важные металлические клеи! Применяется **галлий** и в лазерной технике.

Цена на галлий

Галлий дорог, в 2005 году на мировом рынке тонна галлия стоила 1,2 млн долларов.

Извлечение галлия из отходов производства алюминия

Источниками получения **галлия** в алюминиевом производстве служат: оборотные алюминатные растворы, осадки последней карбонизации алюминиевых растворов, анодные сплавы после электролитического рафинирования алюминия, пыли электролизеров и угольные съемы от флотации электролитной пены. Содержание **галлия** в анодном сплаве и угольных съемах более или менее одинаково на всех алюминиевых заводах, и составляет около 0,2% в первом продукте и 0,05-0,07% во втором. Содержание же в оборотных алюминатных растворах и осадках карбонизации обусловлено количеством галлия в исходном сырье и технологией получения глинозема. Наиболее перспективным источником получения **галлия** являются алюминатные растворы, содержащие **галлаты**. Из алюминатных растворов **галлий** получают двумя путями: 1) выделением из этих растворов **галлиевого** концентрата и затем из концентрата - металла; 2) электролизом растворов в ваннах с ртутным катодом, разложением амальгамы и выделением металлического **галлия**. **Галлиевые** концентраты получают из обогащенных галлием гидратных осадков, образующихся при фракционной (стадийной) карбонизации алюминатных растворов, основанной на различных значениях величины pH осаждения гидроокисей галлия и алюминия.

Кислотные методы получения **галлиевых** концентратов заключаются в обработке гидратных осадков соляной или серной кислотой и извлечении галлия из кислых растворов купферроном, экстракцией эфирами или бутилацетатом.

Наиболее эффективным и простым методом получения **галлиевого** концентрата из гидратных осадков является известково-карбонизационный. Гидратный осадок, репульпированный водой, обрабатывают сухой известью или известковым молоком, отделяют раствор **галлата** и алюмината натрия от алюмокальциевого осадка и затем выделяют **галлий** вместе с остатками алюминия при карбонизации раствора. Для получения металлического **галлия** **галлиевый** концентрат растворяют в горячей щелочи, очищают алюминатно-галлатный раствор от кремния известью и подвергают электролизу с выделением чернового металла.

Электрохимический метод основан на выделении **галлия** из алюминатных растворов электролизом на ртутном катоде. Вследствие высокого перенапряжения водорода на ртути, кроме **галлия**, на катоде осаждаются многие другие элементы с отрицательными электродными потенциалами. После насыщения **галлием** (0,3-1,0%) амальгаму промывают водой и разлагают раствором едкого натра при температуре, близкой к кипению, в герметическом реакторе в присутствии стружки железа или графита. Разложение амальгамы может быть осуществлено также электрохимическим методом.

В результате разложения амальгамы получается концентрированный раствор **галлата** натрия (содержит 10-80 г/л Ga) и ртуть, которую после некоторой, периодически осуществляемой очистки вновь применяют при электролизе. Из раствора **галлата** натрия электролизом в ваннах с неокисляющимся катодом (из специальной стали или жидкого галлия) выделяют металлический **галлий**. Однако он загрязнен примесями цинка, свинца, меди и др.

Галлий можно извлечь из алюминатных растворов цементацией амальгамой натрия. Скорость цементации галлия натриевой амальгамой зависит от температуры, концентрации натрия в амальгаме и контакта реагирующих сред.

Можно также извлекать **галлий** из алюминатных растворов цементацией на галламе алюминия. Использование **галламы** алюминия, в отличие от амальгамы имеет преимущество в том, что при этом не существует ограничения растворимости галлия, процесс нетоксичен, величина перенапряжения водорода на **галламе** алюминия выше, чем на твердом алюминии, что улучшает условия выделения **галлия**.

В 1966 году опубликован способ осаждения **галлия** из раствора алюмината натрия активным алюминиевым порошком, взятым в большом избытке. Полученный осадок сплава содержал до 80% галлия.

Для извлечения **галлия** из анодного сплава – остатка, образующегося при электролитическом рафинировании алюминия, – применяют щелочные и кислотные способы.

Извлечение галлия из отходов переработки свинцово-цинковых руд

В цинковом производстве наиболее богаты галлием цинковые и свинцовые кеки и ретортные остатки. Одним из рациональных способов извлечения **галлия** из щелочных растворов, получающихся при переработке отходов свинцово-цинкового производства, с одновременным отделением его от ряда примесей, является сульфидный, основанный на соосаждении сульфида **галлия** с сульфидом цинка при обработке этих растворов сульфидом натрия.

Извлечение галлия из ЗШО

Галлий постоянно присутствует в углях как в углеродной массе, так и в минералогической составляющей, в которой он изоморфно замещает алюминий в его окиси. Летучесть некоторых соединений **галлия** с серой, кислородом, хлором и углеродом определяет возможность концентрирования **галлия** в летучих возгонах сжигания, газификации, полукоксования и коксования углей. При использовании углей в качестве энергетического топлива летучие золы в системе дымоходов богаче **галлием** по сравнению с углями. Содержание **галлия** в возгонах ограничивается 0,1%. Сжигание при недостатке кислорода сопровождается большей степенью возгонки. При сжигании углей в сильно окислительной атмосфере **галлий** концентрируется в шлаках. Известно несколько способов получения **галлия** и германия из пылей и сажистых уносов, из золы, а также других побочных продуктов переработки каменного угля, в частности, из промывных вод смолоотделительных систем и скрубберов.

Способ Моргана и Девиса предусматривает обработку концентрированной соляной кислотой. Используется также и серная кислота. Применяют спекание ЗШО с едким натром или с содой, окисью меди и углем и спекании с известняком.

При сжигании угля **галлий** в большей степени переходит в возгоны и теряется с дымовыми газами. Но и после возгонки в ЗШО остается почти 100 г/т **галлия**. Японские исследователи предложили промывать эти отходящие газы щелочными и кислотными растворами и охлаждать. При этом **галлий** переходит в раствор, из которого после удаления сажи и нерастворимых примесей его вместе с железом и германием осаждают танином.

Польские исследователи предлагают из растворов с концентрацией **галлия** и германия не более 0,01 мг/л выделять их путем хемосорбции гумминовыми соединениями, поглощающая способность которых зависит от pH и поэтому условия адсорбции могут быть подобраны для каждого из элементов. Гуминовые кислоты извлекают из окисленных углей.

Способы извлечения галлия в технологии [Альфа](#)

При любом из вышеназванных процессах сбора концентратов, они содержат наряду

с **галлием** множество других элементов. Для селективного извлечения **галлия** мы применяем специальный извлекатель, который находит в объеме раствора - концентрата атомы галлия, связывается с ним и доставляет его к поверхности сорбента, многократно концентрируя и очищая от прочих примесей. С сорбента отдельно регенерируется извлекатель и **галлий**, двумя элюатами. Из **галлиевого** элюата петём электролиза извлекается галлий в металлической жидкой форме. Все рабочие среды в рециклинге, замкнутый водооборот. Спецификация и стоимость оборудования подбирается по опросному листу, в соответствии с химическим составом отхода и планируемым производством.

Источники информации

Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия **галлия**. – М.: Наука, 1968.

– С. 5-9, 131-134.

Еремин Н.И. **Галлий**. – М.: Metallurgia, 1964.

Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Metallurgia редких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1955. – С. 495-501.

Beja M. Chimie et Industrie, 67, I, 1952, 45-55, цит. по [4].

Резник П.А., Миронова З.М. Цветные металлы, 12, 60 (1940).

Химия и технология **редких и рассеянных элементов**. Ч. I. /Под ред. К.А.

Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – С. 245-276.

Gastinger E. Berg-und Huttenmannische Monatshefte, 99, I, 1954, 13,

Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. /Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – С. 16-36.

Ежовска-Тршебятковска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы. – М.: Мир, 1979. – С. 297-300.

Основы металлургии. Т. IV. Редкие металлы. /Отв. ред. Грейвер Н.С. и др. – М.: Metallurgizdat, 1967.

Слотвинский-Сидак Н.Г., Потапов И.В. Изв. вузов. Цветная металлургия. 1962. №3. С.100-107.

Материалы, опубликованные на сайте защищены согласно закону об авторских правах Закон РФ от 9 июля 1993 г. N 5351-I "Об авторском праве и смежных правах" (с изменениями от 19 июля 1995 г., 20 июля 2004 г.) и не могут быть использованы без разрешения автора.