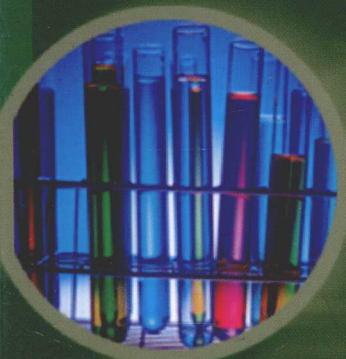


DIANREFA HUANGLIN DIANCHENZHONG JIA DE TIQU YANJIU

电热法黄磷电除尘 稼的提取研究

许 可 牛俊玲 彭伟功 著



黄河水利出版社

电热法黄磷电尘中 镓的提取研究

许 可 牛俊玲 彭伟功 著

黄河水利出版社

图书在版编目(CIP)数据

电热法黄磷电尘中镓的提取研究 / 许可, 牛俊玲, 彭伟功著.—郑州：黄河水利出版社，2009.3

ISBN 978 - 7 - 80734 - 565 - 7

I . 电 … II . ①许 … ②牛 … ③彭 … III . 电热法 – 黄磷 – 生产 – 镓 – 金属提取 – 研究 IV . X756

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 005676 号

组稿编辑:王路平 0371- 66022212 E-mail:hhslwlp@126.com

出版 社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话: 0371-66026940、66020550、66022620(传真)

E-mail:hhslcbs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:850 mm × 1 168 mm 1 / 32

印张:5.25

字数:150 千字

印数:1—2 000

版次:2009 年 3 月第 1 版

印次:2009 年 3 月第 1 次印刷

定价: 15.00 元

前　言

镓是一种重要的稀散金属，主要从其他金属生产过程的副产品中回收。面对日渐增长的对镓的需求，寻求镓的新资源，发展从中提取镓的相应技术，具有重要的意义。在电热法黄磷电尘中，镓在其静电除尘器收集的烟尘(以下简称电尘)中富集且浓度较高，使之成为可以经济副产回收镓的新资源。每生产1t黄磷大约产生200kg电尘，其中主要是未反应的磷灰石微尘，因此其中的磷同样具有经济价值。我国作为世界黄磷生产第三大国，每年生产黄磷70万t以上，从黄磷电尘中回收镓和磷具有重要的意义。

本书研究了从黄磷电尘中回收镓和磷的过程，采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换-红外光谱图(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、化学物相分析等方法考察了电尘的矿物学组成及电尘中镓和磷的赋存状态；并绘制了Ga-H₂O体系的Eh(氧化还原电位)-pH图。在详细分析处理磷灰石的现有各种湿法过程以及其他物料中镓的浸出技术的基础上，经过初步探索试验，确定采用硫酸浸出电尘，并提出了一种浓硫酸熟化的预处理新技术，将电尘中的镓和磷转化成水溶性化合物，然后再从预处理物料中用水溶解浸出镓和磷。该方法可以用较少量的硫酸从电尘中比较完全地回收镓和磷，具有硫酸用量少、浸出液中镓和磷浓度高、操作简便等特点，同时也有利于反应生成的硅胶的脱水聚合以及氟的逸出，从而改善物料的固液分离性能，便于后续镓和磷回收过程的进行。深入研究了预处理和浸出过程中各种因素对镓和磷浸出率的影响以及浸出过程的动力学特性，借助XRD、FT-IR和SEM等方法分析了原尘及中间产物的化学与矿物学变化，探讨了硫酸法从电尘中提取

镓和磷的过程的反应机理。

本书还考察了钛白废酸模拟溶液从电尘中浸出镓和磷的过程，发现废酸中的 Fe^{2+} 对镓和磷的浸出均无明显影响，用含 20% 硫酸和 30 g/L 铁的模拟废酸溶液可从电尘中比较完全地浸出镓和磷。为了从含大量铁离子的溶液中回收镓，考察了用磷酸盐沉淀法从含大量铁离子的浸出液中富集回收镓的技术以及铁在沉淀过程中的行为，查明了镓的沉淀特点与规律，以及铁离子对镓离子沉淀的影响与对策。

本书共分 8 章，编写人员及编写分工如下：郑州航空工业管理学院许可编写第 1、2、3、4、6、8 章及附录，郑州航空工业管理学院牛俊玲编写第 5 章，郑州航空工业管理学院彭伟功编写第 7 章。

在本书的编写过程中，得到了同事和同行们的鼓励和支持，借此机会向所有给予支持和帮助的同仁们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏错误之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2008 年 11 月

目 录

前 言

第 1 章 绪 论	(1)
参考文献	(4)
第 2 章 文献综述	(6)
2.1 镓的性质	(6)
2.2 镓的用途	(8)
2.3 镓的存在形式	(11)
2.4 镓的提取方法	(14)
2.5 湿法磷酸生产过程	(26)
参考文献	(30)
第 3 章 试验材料和方法	(36)
3.1 电尘试样的组成及性质描述	(36)
3.2 试验设备	(41)
3.3 试验方法	(42)
3.4 分析方法	(43)
参考文献	(44)
第 4 章 电尘浸出初步研究	(45)
4.1 Ga-H ₂ O 体系的热力学分析	(45)
4.2 氢氧化钠浸出电尘中的镓	(55)
4.3 盐酸溶液浸出电尘中的镓	(56)
4.4 硫磷混酸浸出电尘中的镓和磷	(56)
4.5 硫酸浸出电尘中的镓和磷	(57)

4.6 硫酸直接浸出过程中影响镓和磷浸出率的因素	(58)
4.7 小 结	(63)
参考文献	(64)
第 5 章 电尘预处理过程	(65)
5.1 硫酸分解电尘过程中硫酸与电尘之间的基本 化学反应	(65)
5.2 电尘浆浓酸熟化预处理过程及其规律	(80)
5.3 硫酸钙、硅胶和氟硅酸钾的形态及其对预处理 过程的影响	(101)
5.4 预处理产物组成及水溶性物质在预处理产物中 的分布	(104)
5.5 预处理过程试验结论	(109)
参考文献	(110)
第 6 章 浸出过程	(114)
6.1 预处理物料浸出过程	(114)
6.2 硫酸直接浸出电尘过程动力学	(117)
6.3 废酸直接浸取过程	(130)
6.4 浸出过程总结	(135)
参考文献	(135)
第 7 章 溶液中镓的回收	(137)
7.1 磷酸盐法沉淀过程	(137)
7.2 从废酸浸出液中回收镓	(151)
7.3 结 论	(152)
参考文献	(152)
第 8 章 主要结论	(154)
符号表	(157)
附录 黄磷电尘中磷的化学物相分析流程	(159)

第1章 绪 论

被誉为“电子金属”的镓，其Ⅲ-V族化合物，特别是它的砷、磷、氮化物 GaAs、GaP 和 GaN，是重要的半导体化合物，在电子工业及其他高科技领域如集成电路、信息存储、微波器件、激光器件、远程通信、太阳能电池、中微子测定、特殊合金等领域均有着广泛应用，已成为高科技产业的支撑材料^[1, 2]。

镓在地壳中的丰度约为 $1.6 \times 10^{-3}\%$ ，不仅超过了许多稀有元素，而且超过了一些普通元素，如砷、锑、铋、钨、钼等，与铅的丰度相当。但镓在地壳中的分布极其分散，已知的极少的几种含镓矿物储量很少，工业上没有实用价值，一般认为镓没有自己的单独矿物，因而被归入稀散元素。镓常以同晶型的杂质状态分散于铝土矿、闪锌矿、煤和磷灰石中，很少形成有工业价值的独立矿床。

由于镓在这些矿石中的含量都非常低，专为提取镓而处理矿石是不经济的。除美国犹他州的 Apex 矿外，迄今镓都是在其他金属生产中作为副产品回收的^[3-7]。副产回收镓的一个条件是它能在主流程某环节的产物中足够富集，从而可以从中经济地回收。在拜尔法生产氧化铝的流程中，铝土矿中的镓随同铝在浓碱高温浸出液中溶解。此铝酸钠溶液加晶种冷却沉淀氢氧化铝时，溶液中的镓基本上留在母液中，并随母液返回至下一循环的铝土矿浸出作业。镓在循环母液中积累至一定浓度如 70~150 mg/L 后，再从主流程中分出部分循环母液，从中回收镓后返回主流程。循环母液中镓可富集 20 倍以上，是现今副产回收镓的主要资源，占镓的世界总生产量的近 90%。另外约 10% 的镓是从湿法炼锌渣中回

收的。

镓的需求量随着高科技的飞速发展在不断增长^[8-10]。20世纪50年代以前，镓还主要消费在实验室出于学术上的好奇而进行的研究中。至50年代末全世界每年消耗的镓也不过100 kg。随着镓在高科技中不断找到新的应用，其消费量迅速增长，70年代已增长到约20 t/a，80年代40~60 t/a，90年代初80~100 t/a，而到1996年全世界镓的需求量猛增到140~145 t/a。目前镓的应用主要还是作为砷化镓用来制造光电器件(各种发光二极管LED、激光二极管LD、光电探测器与太阳能电池)以及集成电路。以世界第一大镓消费国美国为例，它消费的镓95%以上为砷化镓，其中用于集成电路与光电器件的各占41%，用于研究与开发的占17%，其余1%作为其他的应用。由于LED数量的增加和新品种的开发，镓的应用范围日益扩大，包括民用、军用和高速通信设备，其需求量快速增长。据美国通信业研究有限公司(Communication Industry Research Inc.)预计，全球的LED市场总额将会从2004年的32亿美元增长到2008年的56亿美元。与此同时，氮化镓的应用一直是研发的热点，不断研制出了用氮化镓制造的新器件。据美国战略无限公司(Strategies Unlimited)的报告，自1995年氮化镓LED器件大规模出货以来，其市场总额每年平均增长64.5%，从1999年以来增长了221%，达到13.5亿美元。该公司预测各种GaN器件市场总额到2007年将增加到45亿美元。

镓的需求量的增长要求不断增加镓的生产。现有副产回收的镓产量受氧化铝和锌生产的限制，需要寻找新的镓资源。作为镓的最大潜在资源的磷酸盐矿和煤矿，虽然据估计可回收的镓总量超过铝土矿中的可提取量，但是，由于其中镓的品位过低，至今缺乏有效的开发利用手段，不能直接作为提取镓的资源。不过，在电热法还原磷灰石生产黄磷的过程中，发现镓富集于电弧炉静电收尘的烟尘中。每生产1 t黄磷大约需要4 t磷灰石，产生200 kg

电尘。保守的估计，即使原料中的镓只有 80% 回收到电尘中，电尘中的镓也至少可富集 16 倍，使得黄磷电尘成为提取镓的一个引人注目的新资源。我国作为世界黄磷生产第三大国，每年生产黄磷 70 万 t 以上，每年产生电尘 14 万 t 以上。由于电尘基本上由未反应的磷灰石微尘组成，其成分与生产湿法磷酸的原料大致相同，其中的磷、钾、锌等成分可供利用生产复合肥料，因此，从黄磷电炉烟尘中副产回收镓具有重要的经济价值。

本书研究的目的在于发展一项从黄磷电尘中经济、高效、清洁地提取与副产回收镓的新技术，研究用此技术处理电尘过程中，物料的物理与化学变化及其原因，以及镓和磷的浸出行为与控制。这对于我国磷矿资源的综合利用与镓资源的开发具有开创性的意义，同时也希望通过此项研究获得的关于磷灰石浸出过程的认识，对改进湿法磷酸生产工艺有所参考。

从电炉黄磷厂采集的电尘，除含 Ga 0.053% 外，还有 P₂O₅ 26.32%、K₂O 8.89% 和 ZnO 4.64%，均为可供回收的有利用价值的组分。本书首先采用化学物相分析、XRD、FT-IR 和 SEM 等方法考查了电尘的矿物组成及电尘中镓和磷的存在形式，并根据镓的基础热力学数据，绘制了 Ga-H₂O 体系的 Eh-pH 图。在详细分析处理磷灰石的现有各种湿法过程以及其他物料中镓的浸出技术的基础上，经过初步探索试验，确定采用硫酸体系浸出电尘，并提出了一种浓硫酸熟化的预处理新技术，将镓转化成水溶性化合物，然后再从预处理物料中用水浸出镓。该方法可以用较少量的硫酸从电尘中比较完全地回收镓和磷，具有硫酸用量少、浸出液中镓和磷浓度高、操作简便等特点，也有利于反应过程中生成的硅胶的脱水聚合以及氟的逸出，从而改善物料的固液分离特性，便于后续镓回收过程的进行。通过系统考察预处理过程和浸出过程中各种因素对镓和磷浸出率的影响以及浸出过程的动力学特性，借助 XRD、FT-IR 和 SEM 等方法分析原尘及中间产物的化

学与矿物学变化，探索了硫酸法提取电尘中镓和磷的反应机理。同时还研究了从电尘硫酸浸出液中选择性沉淀镓的技术，查明了镓的沉淀特点与规律，以及杂质(主要是铁)对镓沉淀的影响与对策。此外还研究了废酸浸出电尘提取镓、磷的可能性。

参考文献

- [1] Schoenung J M, Clark J P. Gallium Demand for Electronic Devices[J]. Journal of Metals, 1987, 39(6): 36-39.
- [2] Moskalyk R R. Gallium: the Backbone of the Electronics Industry[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 921-929.
- [3] Wilder T C, Katrak F E. Overview of Current Processes for the Extraction of Gallium[M]//Hass L A, Weir D R eds. Hydrometallurgy of Copper, Its Byproducts and Rarer Metals. New York: Society of Mining Engineers of AIME, 1983.
- [4] Bautista R G. Gallium Metal Recovery[J]. Journal of Metals, 1989, 41(6), 30-31.
- [5] Torma A E, Jiang H. Extraction Processes for Gallium and Germanium[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1991, 7(3-4): 235-258.
- [6] Metz S, Trefry J H. Chemical and Mineralogical Influences on Concentrations of Trace Metals in Hydrothermal Fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(13): 2267-2279.
- [7] Hoffmann J E. Advances in the Extractive Metallurgy of Selected Rare and Precious Metals[J]. Journal of Metals, 1991, 48(4): 18-23.
- [8] Katrak F E, Agarwal J C. Gallium: Long-run supply[J]. Journal of Metals, 1986, 38(9): 33-36.

-
- [9] Crowson P. Minerals Handbook 1996-97[M]. New York: Stockton Press, 1996.
 - [10] 赵秦生.镓的市场、生产、价格与发展[J].稀有金属与硬质合金, 2001, 29(6): 42-44.

第2章 文献综述

2.1 镓的性质

镓是一种重要的稀散金属，其元素符号为 Ga，原子序数 31，原子量 69.72，位于元素周期表Ⅲ_A族。1871 年门捷列夫预言了镓的存在，并称之为“类铝”元素。1875 年，法国科学家 Lecoq de Boisbaudran 对比利牛斯山脉的闪锌矿样品进行光谱分析时发现了镓。

2.1.1 镓的物理性质

固态镓是质软、淡蓝色的金属，液态镓是银白色的液体，与汞类似，有闪亮如镜的表面，但有别于汞的是易浸润玻璃和几乎所有物体的表面。镓的原子半径为 0.138 nm，Ga³⁺的离子半径为 0.062 nm，Ga⁺的离子半径为 0.133 nm。镓的熔点较低，为 29.78 °C；除汞(-39 °C)和铯(-28.5 °C)外，镓的凝固点比其他任何金属都低；镓的沸点很高，为 2 403 °C；镓具有元素中最长的液态区间，金属中只有锡具有类似现象。

2.1.2 镓的化学性质

镓的化学性质与铝相似，具有两性，但其活性比铝弱。常温下镓在空气中较稳定，由于外表有一层很薄的氧化膜，使镓不易被空气中的氧氧化。干燥的纯氧在温度达到 260 °C 时对镓仍没有明显的影响。在灼热的空气和氧气环境下，镓氧化的程度不明显，但却失去了金属光泽，并被一层深蓝色氧化物覆盖。在大约 1 000 °C 时，镓才被空气和纯氧完全氧化。镓存在三种氧化物，即 Ga₂O、GaO 和 Ga₂O₃，其中 Ga₂O 和 GaO 不稳定，Ga₂O₃ 比较稳定；Ga₂O₃

存在五种变体，即 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ε -Ga₂O₃，其中 β -Ga₂O₃最稳定；Ga₂O₃不溶于水，溶于氨水、氢氧化钠和氢氧化钾等碱性溶液中，在加热的条件下可溶于酸性溶液中。

在低于100℃的温度下，镓与水不发生作用。除去氧的水，即使在沸腾时，也不与镓发生反应；镓若处于200℃的高压釜中，会被水完全氧化。

镓能溶于王水、盐酸、硫酸中，镓在硝酸中最初形成GaO，然后才缓慢溶解。

镓溶于碱溶液时析出氢，生成镓酸钠溶液，镓在碱性溶液中的溶解度很高，达到kg/L数量级，并随温度的上升而增大。

加热时，卤族元素易与镓作用。除碘外，其他卤素在冷却状态下也易与镓作用。

在加热的硫蒸气中，镓与硫反应生成Ga₂S₃。

镓与V_A族元素磷、砷、锑生成具有半导体性质的化合物磷化镓、砷化镓和锑化镓，这些化合物在电子工业中具有重要意义。

在镓的化合物中，三价化合物较普遍且稳定。镓的一价化合物如Ga₂O、GaCl化学性质很不稳定。二价镓化合物如GaS、GaSe、GaTe、GaCl₂和GaBr₂等化学性质也很不稳定，容易发生氧化或歧化反应，如GaCl₂与水反应，生成GaOCl和氢。三价化合物与铝的氧化物相似，具有两性，但其酸性较铝的氧化物稍强。与氢氧化铝不同的是，氢氧化镓不仅溶于强碱溶液，而且溶于氨水中。在水溶液中镓形成八面配位含水离子[Ga(H₂O)₆]³⁺。在镓的许多阳离子和阴离子配合物中，工业上最重要的是与卤素形成的配离子[GaX₄]⁻，其氧镓盐在一些有机溶剂中溶解度很大，这一特性被用来提取和净化金属镓。另一些具有工业意义的镓化合物是 β -双酮和8-羟基喹啉配位螯合物，它们可溶于有机溶剂中，这一特性也可用于提取和净化金属镓。

镓易与许多金属形成一系列合金，如镓与铝、锌、锡、铜等

金属形成低熔点合金，这些合金可用做焊料。

2.2 镓的用途

镓的发现虽然有较长的历史，但一直没有找到广泛的用途。直到 20 世纪 70 年代初，人们发现镓与 V 族元素磷、砷等形成的化合物具有半导体性质，在光电器件上具有特殊价值，因此镓才引起人们的兴趣，并开始了该元素在工业上的广泛应用。

镓的用途主要体现在以下几个方面。

2.2.1 电子工业

20 世纪 70 年代初，用砷化镓 GaAs 等制备的发光二极管(LED)开始应用于微型电子计算器的数字显示器件，因其工作特性较好而导致镓的用量不断增加。在镓的应用领域中，几乎所有的镓都用来制造组成为 $A^{III}B^{V}$ 类型的金属间半导体化合物，如 GaAs、GaSb 和 GaP。当温度升高时，这些化合物仍保持半导体性质。例如，应用 GaAs 的仪器可以工作到 450 ℃，应用 GaP 的仪器可以工作到 1 000 ℃。

镓在电子工业中的应用主要在以下几个方面。

2.2.1.1 用于通信设备中

镓的半导体化合物 GaAs、GaP、GaSb 及 GaAsP、GaAlP、GaAlIn 和 GaAlAs 等，广泛用于通信设备中。用 GaAs 制造的红外二极振荡器，用做隐蔽光通信设备的辐射源，传送讯号的保密性好。装配有用 GaAs 和 GaAlAs 制作的二极管激光器的微型激光雷达，用于遥控遥测、导航和水底观察等。用 GaAs 制作的微波组件已用于微波通信、卫星通信、导航、监测及广播等设备中，如通信卫星上的微波集成电路超短波变频器及用做微波电源的耿氏效应二极管等。高频组件以 GaAs 制作的为好，现在的研究正朝高输出功率方向迈进。用 GaAs 制作的红外光发光二极管可与光纤组合用于光通信。

2.2.1.2 用于光电转换过程

用 GaAs、GaP 等制作的半导体器件在通电时会发光，或者在光的照射下能够将光能转换成电能，因此在光电转换领域具有广泛的用途。

制作可见光发光二极管是镓系列化合物的重要用途，例如用 GaAs 制作的红色或琥珀色、GaP 及 GaAlP 制作的绿色、GaAsIn 制作的黄绿色发光二极管等。

用 GaAs 及 GaAlAs 做的太阳能电池，可用做宇宙空间站、卫星及某些军事控制仪表的可靠的驱动电源。用 GaAs 做的太阳能电池，其转换率可达 22%，发电效率也较含硅的太阳能电池高 2 倍。由 Ge-GaAs 构成的异质结，其转换效率较高，它的集光度较硅的异质结集光度高 4 倍。

2.2.1.3 用于制作集成电路及数字存储器

GaAs 与 Si 相比有两个最明显的特点，即电子漂移速度更快（几乎为 Si 的 7 倍）和抗辐射损伤能力更强。因此，GaAs 集成电路比相同复杂程度的 Si 电路快许多倍；GaAs 是直接跃迁型能带结构，工作温度范围宽，不易受电磁辐射损伤，适于在恶劣环境中使用。因此，用 GaAs 等制作的集成电路，广泛用于超高速电子计算机、卫星通信等各式仪表上。

含镓的稀土铁石榴石 $[(Y, Sm)_3(Fe, Ga)_5O_{13}]$ 薄材，可做数字存储器。用高纯 Ga_2O_3 制备的钆镓石榴石 $(Ga_5Gd_3O_{12}$ ，即 GGG) 单晶用做磁泡存储器，具有记忆容量大、不挥发、可靠性好、易小型化等优点，因而有可能广泛用于航天与智能机器人等领域中。

2.2.2 低熔点合金

镓与某些金属混合可以制成低熔点合金，表 2.1 列出了一些镓基低熔合金的组成及其熔点。

镓基低熔合金用于制造某些低温的温度控制与调节、信号报警系统的组件。由于有些镓基低熔合金在常温下呈液态，无毒，因

而可取代真空扩散泵及某些仪表通常使用的汞。这类低熔点合金还可用做金属涂料，如涂于反射镜面后，可以提高镜面的反射率。

表 2.1 镓基低熔点合金组成与熔点

组分(%)	熔点(℃)	组分(%)	熔点(℃)	组分(%)	熔点(℃)
Ga-In ₂₅ -Sn ₁₃ -Zn ₁	3	Ga-In ₂₅ -Sn ₁₃	5	Ga-Sn ₆₀ -In ₁₀	12
Ga-In ₂₀ -Zn ₄	13	Ga-In ₂₄	16	Ga-Sn ₁₂	17
Ga-Zn ₁₆ -In ₁₂	17	Ga-Sn ₁₂ -Zn ₆	17	Ga-Zn ₅	25
Ga-Tl _{0.5}	27	Ga-In ₆₅ -Au ₈	30	Ga-Bi ₅₀	58

2.2.3 冷焊剂

镓的另一重要用途是用做金属、陶瓷等的冷焊剂，将液态镓按一定量与待焊接的金属粉末混合制成低温焊料，在常温下涂于金属与陶瓷焊接处，在室温或微加热的情况下使被焊接的器件结合在一起。使用这种方法焊接的焊缝具有很高的抗拉强度，并且能承受较高的温度，例如用铜-镓合金(65%Cu, 35%Ga)在 150~200 ℃下焊接的焊缝，其抗拉强度极限不低于 3~5 kg/mm²，可在 350~900 ℃温度下工作。镓及其合金在焊接工艺中的应用改善了焊缝质量并节约了大量昂贵的金属，具有相当明显的经济效益。一些含镓的冷焊剂的组成及性能如表 2.2 所示。

表 2.2 镓基冷焊剂的组成及性能

组分(%)	25℃时焊接的凝固时间(h)	焊件能承受的最高温度(℃)	组分(%)	25℃时焊接的凝固时间(h)	焊件能承受的最高温度(℃)
Ga-Cu ₆₅	4	900	Ga-In ₆₅ -Au ₈	8	510
Ga-Cu ₅₀ -Sn ₁₃	24	700	Ga-Au ₅₉	8	475
Ga-Cu ₄₀ -Sn ₂₄	24	650	Ga-Au ₃₂	5	450
Ga-Au ₃₃ -Cu ₃₃	8	650	Ga-Au ₄₉ -Ag ₂₁	2	425
Ga-Au ₆₆	8	527	Ga-Ni ₆₅	48	250