

УДК 669.054:669.872

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

Н.Н. Ракова ⁽²⁾, профессор, к.т.н.

К.А. Печерица ⁽³⁾, директор

А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент

РАФИНИРОВАНИЕ ИНДИЯ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация,

⁽³⁾ ООО «Титан Трейд», г. Запорожье

Розглянуто традиційні та нові технології рафінування індію від ступеня чистоти чорнового металу до високочистого стану: хімічні (у тому числі, метод диспропорціонування нижчих хлоридів), електрохімічні (у тому числі, реакційний і тонкошаровий електроліз, амальгамне рафінування), вакуум-термічна дистиляція, електроперенесення.

Ключові слова: індій, рафінування, кислотна обробка, вакуум-термічна дистиляція, електролітичне рафінування, кристалізаційні методи, електроперенесення.

Рассмотрены традиционные и новые технологии рафинирования индия от степени чистоты чернового металла до высокочистого состояния: химические (в том числе, метод диспропорционирования низших хлоридов), электрохимические (в том числе, реакционный и тонкослойный электролиз, амальгамное рафинирование), вакуум-термическая дистилляция, электроперенос.

Ключевые слова: индий, рафинирование, кислотная обработка, вакуум-термическая дистилляция, электролитическое рафинирование, кристаллизационные методы, электроперенос.

There are considered traditional and new technologies of affinage of indium from the degree of cleanness of rough metal to the high-clean state: chemical (including, method of disproportionation for more subzero chlorides), electrochemical (including, reactionary and thin-layer electrolysis, amalgam affinage), vacuum-thermal distillation, electrotransfer.

Keywords: indium, affinage, acidization, vacuum-thermal distillation, electrolytic affinage, crystallizational methods, electrotransfer.

Введение. В условиях постоянного роста спроса на индий высокой чистоты актуальной остается проблема совершенствования существующих и разработки новых технологий его рафинирования.

Содержание индия в земной коре оценивается в $1 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). Собственные минералы индия весьма редки и не имеют промышленного значения. Основными источниками получения индия служат промежуточные продукты цинкового и свинцового производств. В настоящее время перерабатывается 12,5 млн. т цинковых концентратов, содержащих свыше 1,5 тыс. т индия, но только 30 % от этого количества извлекается в конечный металл. Мировое производство индия в 2011 г. составило 1414 т, из них 550 т получено из первичного сырья и 864 т – из вторичного сырья. К 2015 г. общие мощности, как ожидается, возрастут до 1600 т. Главным источником вторичного индия служит рециклинг остатков мишеней напыления, используемых для создания проводящих слоев ИТО (indium-tin-oxide – смеси оксидов индия и олова).

Рост доли более дешевого индия, получаемого рециклингом, является важным фактором ценообразования, сдерживающим рост цен на индий [1].

В ближайшие 10...15 лет увеличение секторов солнечной энергетики и светодиодов вызовет рост потребности в индии. Последнее время развивается производство солнечных элементов на слоях полупроводникового соединения – диселенида меди, галлия и индия (CIGS). На получение 1,0 ГВт солнечной энергии от CIGS-модулей расходуется 22 т индия, 55 т селена, 15 т меди и 4 т галлия. Предполагается, что к 2020 г. солнечные элементы на базе CIGS займут 15 % рынка, а к 2025 г. ожидается более чем тринадцатикратный рост потребления индия. Светодиод состоит из эпитаксиальных слоев *GaAlAs* или *InGaAsP* на подложке. В настоящее время развиваются традиционные области применения светодиодов: магистральные информационные табло, большие дисплеи, внутреннее и внешнее освещение в автомобилях, дорожные знаки и светофоры, подсветка жидкокристаллических дисплеев [2].

Черновой индий получают из полупродуктов цинкового (отходы рафинирования цинка, возгоны вельц- или фьюмингпроцессов, медно-кадмиевые кеки) и свинцового (пыли восстановительной плавки, вельц-оксиды и отходы рафинирования свинца) производств. Их обрабатывают серной кислотой и из растворов, после очистки от цинка, меди и кадмия, выделяют черновой индий цементацией или электролизом. В зависимости от содержания примесей в исходном растворе черновой металл содержит 96...99 % индия. Известными методами рафинирования чернового индия являются химические, электрохимические, вакуум-термические и кристаллизационные [3-5].

Плавка полученной цементацией индиевой губки под слоем щелочи приводит к очистке индия от примесей алюминия, цинка, свинца и олова, переходящих в расплав щелочи, а плавка под слоем глицерина с добавками NH_4Cl позволяет снизить содержание примесей цинка, железа, таллия и кадмия, обладающих большим сродством к хлору, чем индий, до $(1...6) \cdot 10^{-4}$ % [3,4].

Плавку под слоем глицерина, содержащего йодид калия, используют для очистки индия от таллия и кадмия. Примеси этих элементов, имеющих, в сравнении с индием, большее сродство к йоду, переходят в расплав глицерина (таллий в форме TlI , а кадмий в составе комплекса K_2CdI_4). Так, индий с содержанием примесей менее $1,0 \text{ млн}^{-1}$ может быть получен при обработке его раствором KI в глицерине при следующих соотношениях йодид калия : индий $\geq 0,01$ и глицерин : индий $\geq 0,3$ с перемешиванием в течение одного часа при добавке хлорида аммония в соотношении NH_4Cl : глицерин = 0,15 [6].

Недостаток химического способа заключается в проведении его в несколько приемов, что не обеспечивает эффективную очистку индия, содержащего значительные количества кадмия. Разработан другой способ очистки индия от кадмия, который заключается в окислении примеси не химическим путем, а постоянным током в глицериновом электролите в присутствии комплексообразующих йодидных ионов и хлорида лития, обеспечивающих перенос ионов кадмия с анода на катод [7]. Электролиз осуществляют при температуре 170...195 °С, превышающей температуру плавления индия, и перемешивании рафинируемого металла. За одну операцию электролиза содержание кадмия в индии снижается с 1,0...1,5 до $(1...2) \cdot 10^{-4}$ масс. %.

Для химической очистки индия могут быть использованы хелатирующие вещества (хелаты – внутрикомплексные соединения) [8]. В этом случае металлический индий растворяют в кислоте, а раствор обрабатывают хелатирующим веществом и

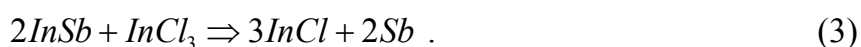
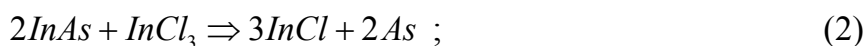
солью с той же кислотной группой в молекуле, что и хелатирующее вещество. Индий адсорбируется на хелатирующем веществе, откуда его элюируют раствором минеральной кислоты либо щелочным раствором, содержащим Na_2S . Из элюата, который может быть предварительно сконцентрирован, высокочистый индий извлекают электроосаждением на платиновом или танталовом электроде.

При извлечении индия из вторичного сырья (отходов свинцово-оловянных сплавов) может быть использован один из химических методов – экстракция, в данном случае экстракция индия соевым расплавом хлорида цинка [9]. Положительное влияние на кинетику процесса экстракции индия из металлического расплава в солевой расплав оказывают добавки NH_4Cl и $PbCl_2$.

Метод химических транспортных реакций (в его интерпретации глубокой очистки металлов через их субсоединения) используют и применительно к индию. Так, в работе [10] исследовали процесс очистки монохлорида индия $InCl$ зонной плавкой от примесей железа, никеля и меди. Очищенный монохлорид может быть использован для получения индия высокой чистоты методом диспропорционирования:



При переработке отходов индийсодержащих соединений типа $A^{III}B^V$ использовали обменные реакции высшего хлорида индия $InCl_3$ с $InAs$ или $InSb$ в легкоплавких эвтектиках: $Li(Na,K)Cl + nZnCl_2 + mNH_4Cl$ с образованием монохлорида индия [11]:



Для выделения металлического индия использовали электролиз с жидкими биполярными электродами. Электролит на основе легкоплавких эвтектик (см. выше) при этом находится в замкнутом цикле: насыщается монохлоридом индия по реакциям (2) и (3) и обедняется индием, который электролитически осаждается в виде черного металла (99,9...99,99 % In). После двухстадийного последовательного переосаждения в водном электролите получали индий высокой чистоты (содержание примесей на уровне $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-5}$ %).

Высокочистые индиевые порошки открывают новые возможности использования индия в технике. Среди различных методов получения металлических порошков индия предпочтение отдается методу диспропорционирования низших хлоридов индия, позволяющему влиять на размеры частиц получаемого порошка и существенно повысить чистоту металла [11]. Металл перед получением низших хлоридов должен быть подвергнут очистке с использованием известных химических методов (плавки под слоем глицерина и щелочи). Полученные порошки имели граничные размеры частиц от 0,09 до 5,0 мкм, по качеству материал соответствовал марке Ин-00.

Электролитическое рафинирование индия выполняют в разных вариантах: с растворимым анодом в водных электролитах и расплавленных солях и как амальгамное рафинирование. В обычном варианте используют слабокислый электролит (рН = 2...3), приготовленный растворением индиевой стружки в соляной кислоте с добавлением в раствор NH_4Cl для повышения электропроводности. Примерный состав электролита следующий, г/л: 40...60 In , 30...80 NH_4Cl . Анодом служат пластины, отлитые из черного индия, катодом – листы из чистого индия, алюминия или титана. Электролиз проводят при анодной плотности тока $\sim 0,02$, катодной $\sim 0,01$ А/см². Ме-

таллы более благородные, чем индий (*Cu, Bi, Pb, Sn*), в большей части остаются в анодном шламе, металлы менее благородные (*Zn, Al, Mn* и др.) – в электролите. В малой степени соосаждается с индием на катоде кадмий. При двукратном проведении рафинирования получают индий с содержанием каждой примеси ниже 10^{-4} % (после предварительной плавки черного индия под слоем раствора NH_4Cl в глицерине) [3].

Индий чистотой 5N+ может быть получен электроосаждением из ванны, приготовленной растворением индия чистотой 99,9 % в разбавленной серной кислоте [13]. Оптимальное содержание $NaCl$, которое увеличивает электропроводность электролита, составляет 80...120 г/л, оптимальный pH, при котором достигается минимальное содержание в индии олова, – 2...3. Ванна такого состава является более стабильной и менее агрессивной по сравнению с известной солянокислой.

В основе метода реакционного электролиза, который может быть использован для глубокой очистки металлов, лежит снижение термодинамической и электрохимической активности примесей путем связывания их добавками – депрессантами в слабодиссоциирующие соединения. При рафинировании индия реакционным электролизом в качестве депрессанта была использована сурьма [14]. Сурьма снижает электрохимическую активность металлов-примесей в процессе разряда и ионизации анодного индия, и, как следствие, коэффициент разделения системы «примесь-основной металл» возрастает в 30...10000 раз. При отработке этой технологии получен высокочистый индий, в котором содержание примесей составило $8 \cdot 10^{-7}$... $1 \cdot 10^{-9}$ масс. %.

Электролитическое рафинирование индия в тройной смеси расплавленных хлоридов (40 % $ZnCl_2$ – 35 % $InCl$ – 25 % $LiCl$) более эффективно по сравнению с ранее применяемой бинарной смесью (60 % $ZnCl_2$ – 40 % $InCl$): коэффициент очистки индия от никеля в тройном электролите составил 390 раз, от меди – 350, олова – 156, свинца – 140 и от таллия – 44 [3].

В тройном электролите была опробована технология так называемого тонкослойного электролиза [15]. Сущность его заключается в том, что в отличие от обычного объемного электролиза при тонкослойном электролизе в качестве электролита используют разделительную перегородку, пропитанную расплавом солей, например, термостойкую пористую диафрагму (кремнеземную ткань). Применение таких пористых диэлектриков для разделения жидких электродов позволяет практически полностью устранить вклад конвекции электролита в массоперенос, в то время как при обычном электролизе пренебрегать им нельзя. Тонкослойный электролиз с использованием электролита $ZnCl_2-InCl-LiCl$ при температуре 220...230 °C и катодной плотности тока 0,2... 0,4 А/см² позволяет получить индий, соответствующий марке Ин-00, однако содержание примесей кадмия и свинца находится на пределе допустимого, в связи с чем целесообразна вакуум-термическая доочистка индия.

Процесс амальгамного рафинирования заключается в электролитическом выделении индия на ртутном катоде с образованием амальгамы, анодном разложении амальгамы и осаждении очищенного индия на катоде. Высокая растворимость индия в ртути (до 57,5 %) благоприятствует выделению индия на ртутном катоде, в то время как бериллий, бор, алюминий, ванадий, титан, кремний, фосфор, щелочноземельные и редкоземельные металлы на ртутном катоде не выделяются. При анодном разложении амальгамы индий очищается от следующих элементов: *Mn, Zn, Ga, Fe, Ni, Co, Cu, Bi, Pb, Sn, As, Sb, Be*, то есть, сочетая катодный и анодный процессы, можно очистить индий от большого количества микропримесей. В качестве электролита используют разбавленные кислоты (серную или соляную). Получение амальгамы и ее разложение обычно совмещают в одном электролизере с биполярным ртутным электродом. Ама-

льгамный метод обеспечивает очистку индия до степени чистоты 5N5. После амальгамного рафинирования индий неизбежно содержит примесь ртути, которую удаляют плавкой металла в вакууме [3].

Плавка индия в вакууме 0,13 Па при температуре 600...950 °С позволяет удалить примеси низкокипящих металлов (ртути, кадмия, цинка и мышьяка). Плавку ведут в индукционной печи в тиглях из высокочистого графита. Если требуется очистка индия от таллия, температуру повышают до 1050...1100 °С. Содержание примесей кадмия, ртути и таллия после вакуумной плавки $\leq 10^{-4}$ %. Потери индия в возгоны составляют 5...10 %.

Заводские испытания рафинирования индия методом вакуум-термической обработки (температура 900 °С, остаточное давление 0,13...1,3 Па, выдержка 10 ч) показали [16], что черновой индий при этих параметрах процесса может быть очищен от примесей до уровня требований, предъявляемых к индию марки Ин-000 (сумма примесей – менее $8 \cdot 10^{-4}$ %).

В патентах [17-19] предложены способ и устройство для получения индия чистотой 6N методом вакуумной дистилляции. Металл чистотой 99,99 % загружали в тигель, расположенный в верхней части печи, и нагревали его в вакууме 0,01 Па до температуры 1250 °С. При этом индий испаряется, конденсируется на внутренней поверхности трубы и стекает в тигель, расположенный в нижней части печи и нагретый до температуры 1100 °С своим нагревателем. Из индия, освобожденного на первом этапе очистки от труднолетучих примесей, испаряются легколетучие примеси, которые удаляются из системы. В нижнем тигле остается индий чистотой 6N.

Индий самой высокой чистоты (7N) был получен методом электропереноса в жидком металле [20]. Значение относительного остаточного электросопротивления (интегральной характеристики чистоты материалов) для индия составило 25000. Метод электропереноса [21] основан на направленном движении примесей при наложении на расплавленный металл взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей. При этом содержание в индии никеля и олова за счет их гидродинамической транспортировки снижается в 10 раз, меди – в 3 раза.

Кристаллизационными методами (зонной плавкой и выращиванием монокристаллов по Чохральскому) осуществляется глубокая очистка индия от примесей меди, никеля и серебра, у которых коэффициенты распределения в индии меньше 0,1.

Заключение. Для предварительной очистки индия от примесей применяют кислотную обработку. Для глубокой очистки используют метод химических транспортных реакций, вакуум-термическую дистилляцию, электрохимические, кристаллизационные методы, а также реакционный и тонкослойный электролиз и электроперенос.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наумов, А. В.* О современном состоянии рынка индия [Текст] / А. В. Наумов, М. А. Наумова // Цветная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 57-61.
2. *Наумов, А.* Редкий и рассеянный [Текст] / А. Наумов // Металлоснабжение и сбыт. – 2013. – № 2. – С. 58-60.
3. *Колобов, Г. А.* Металлургия редких металлов. Часть 5. Вторичный индий [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2007. – 40 с. – Библиогр. : С. 37-38.
4. Основы рафинирования цветных металлов : Учеб. пособие [Текст] / Г. А. Колобов, А. В. Елютин, Н. Н. Ракова, В. Н. Бруэк. – М. : Изд. дом МИСиС, 2009. – 93 с. – Библиогр. : с. 91-92. – ISBN 978-5-87623-317-2.
5. *Колобов, Г. А.* Рафинирование галлия и индия [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2013. – № 3-4 (92-93). – С. 62-67.

6. Химический процесс очистки индия [Текст] / Li-min Yu, Wen-quan Jiang, Hai-feng Sun [etc.] // Chin. J. Nonferrous Metals. – 2009. – Vol. 19, No 3. – P. 589-594.
7. Электролитическое рафинирование индия от кадмия в глицериновом электролите [Текст] / А. А. Омельчук, В. Т. Мелехин, О. Г. Зарубицкий и др. // Благородные и редкие металлы : сб. материалов 2-й междунар. конф. «БРМ-97». – Донецк : ДонГТУ, 1997. – Часть 1. – С. 72-74.
8. Способ очистки индия [Текст] : заявка 63-60242 Япония: МКИ С 22 В 58/00, С 01 15/00 / Мацуда Кимиаки, заявл. и опубл. 1988.
9. Дьяков, В. Е. Исследование экстракции индия расплавом солей из металлических отходов [Текст] / В. Е. Дьяков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 30-34.
10. Лебедев, В. В. Поведение примесей в процессе очистки монохлорида индия зонной плавкой [Текст] / В. В. Лебедев, В. П. Фомин // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 34-36.
11. Козин, В. Ф. Разработка эффективных способов переработки вторичного сырья на основе соединений $A^{III}B^V$ [Текст] / В. Ф. Козин, И. А. Шека, А. А. Омельчук / X конференция по химии высокочистых веществ. – Нижний Новгород : ИХВВ РАН, 1995. – С. 232-233.
12. Физико-химический метод получения индиевого порошка высокой чистоты [Текст] / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов, С. А. Загребин // Цветные металлы. – 2003. – № 1. – С. 33-35.
13. Zhou, Zhi-hua. Preparation of high-purity indium by electrorefining [Text] / Zhi-hua Zhou, Hongbing Mo, Dong-ming Zeng // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. – 2004. – Vol. 14, No 3. – P. 637-640.
14. Козин, Л. Ф. Метод получения высокочистого индия реакционным электролизом [Текст] / Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин, Е. И. Чабаненко // 10-я конф. по химии высокочистых веществ : тезисы докладов. – Н. Новгород, 1995. – С. 41-42.
15. Электрохимическое рафинирование индия в тонких слоях хлоридных расплавов [Текст] / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов, С. А. Загребин // Цветные металлы. – 2003. – № 1. – С. 39-44.
16. Вакуум-термическое рафинирование индия [Текст] / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов, С. А. Загребин // Цветные металлы. – 2003. – № 1. – С. 36-38.
17. Vacuum distillation method and apparatus for enhanced purification of high-purity metals like indium [Text] : заявка 1335032 ЕПВ : МПК⁷ С 22 В 58/00, С 22 В 9/02. *Tayama K.*, Hodozuka T., заявитель и патентообладатель «Dowa Mining Co., Ltd». – № 02002879.1; заявл. 08.02.2002; опубл. 13.08.2003.
18. Apparatus for enhanced purification of high-purity metals [Text] : pat. 6805833 USA : МПК⁷ С 21 С 7/10. *Tayama K.*, Hodozuka T., заявитель и патентообладатель «Dowa Mining Co., Ltd». – № 10/336498; заявл. 02.01.2003; опубл. 19.10.2004.
19. Method and apparatus for enhanced purification of high-purity metals [Text] : pat. 6932852 USA : МПК⁷ С 21 С 7/10. *Tayama K.*, Hodozuka T., заявитель и патентообладатель «Dowa Mining Co., Ltd». – № 10/613545; заявл. 02.07.2003; опубл. 23.08.2005.
20. Трунин, Е. Б. Получение индия и галлия высокой чистоты методом электропереноса в магнитном поле [Текст] / Е. Б. Трунин, О. Е. Трунина // Неорганические материалы. – 2003. – № 8. – С. 936-939.
21. Purification of liquid indium by electric current-induced impurity migration in a static transverse magnetic field [Text] / U. Bardi, C. Borri, A. Lavacchi etc. // Scr. Mater. – 2009. – Vol. 60, No 6. – P. 423-426.

Стаття надійшла до редакції 18.10.2013 р.
Рецензент, проф. Ю.П. Насекан

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>