

Химия және химиялық технология бойынша
II Халықаралық Қазақстан-Ресейлік конференциясының
МАТЕРИАЛДАРЫ
Том I

МАТЕРИАЛЫ
II-ой Международной Казахстанско-Российской
конференции по химии и химической технологии
Том I

MATERIALS
of the II-nd International Kazakhstan-Russian Conference
on Chemistry and Chemical Engineering
Vol. I

Конференция посвящается
40-летию КарГУ имени
академика Е.А.Букетова

- Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
- Национальный исследовательский Томский политехнический университет
- Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

Караганда 2012

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Е.А.БӨКЕТОВ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҒАНДЫ
МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Е.А.БУКЕТОВА**

**THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
E.A. BUKETOV KARAGANDA STATE UNIVERSITY**

**Академик Е.А.Бөкетов атындағы КарМУ-дың 40 жылдық мерейтойына
арналған химия және химиялық технология бойынша
II халықаралық Қазақстан - Ресейлік конференциясының
МАТЕРИАЛДАРЫ
28 ақпан – 2 наурыз
Том I**

**МАТЕРИАЛЫ
II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции
по химии и химической технологии,
посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А.Букетова
28 февраля – 2 марта
Том I**

**MATERIALS
of the IInd International Kazakhstan-Russian Conference
on Chemistry and Chemical Engineering dedicated to the 40th Anniversary
of academician E.A. Buketov KarSU
February 28 – March 2
Vol. I**

Қарағанды – 2012

УДК 542

ББК 24

А 33

А 33 Академик Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ-дың 40 жылдық мерейтойына арналған химия және химиялық технология бойынша ІІ Халықаралық Қазақстан-Ресейлік конференциясының материалдары.—Том І. - 28 ақпан-2 наурыз. – Қарағанды: ҚарМУ баспасы, 2012. – 515 бет.

Материалы ІІ Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова. – Том І. -28 февраля - 2 марта. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2012. – 515 с.

Materials of the ІІnd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering dedicated to the 40th Anniversary of academician E.A. Buketov KarSU.- Vol. I.-February 28 – March 2, 2012. – Karaganda: Publishing House of KSU, 2012. – 515 p.

ISBN 9965-483-80-9

Жинақта химия және химиялық технология бойынша ІІ Халықаралық Қазақстан-Ресейлік конференциясының материалдары жинақталған. Жұмыстарда органикалық материалдар мен биологиялық белсенді заттар химиясы, экологиялық химия, мұнай химиясы, аналитикалық бақылау мен химиялық өндірістердің физика-химиялық негіздері, сонымен қатар химия бойынша білім берудің өзекті мәселелері қарастырылған.

В сборнике опубликованы материалы докладов ІІ Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. В работах рассматриваются актуальные проблемы химии органических и неорганических материалов, биологически активных веществ, вопросы экологической химии и нефтехимии, аналитического контроля и физико-химических основ химических производств, а также проблемы образования в области химии.

Materials of the reports of the ІІnd International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Engineering are published in the Book. There are considered the actual problems of the chemistry of organic and inorganic materials, biologically active compounds, environmental chemistry and petrochemistry, analytical control and physical and chemical bases of chemical industries, as well as problems of education in chemistry.

УДК 542

ББК 24

Организационный комитет

Кубеев Е.К. (председатель), Чубик П.С. (сопредседатель), Омаров Х.Б. (зам. председателя)

Мулдахметов З.М., Журинов М.Ж., Ергожин Е.Е., Пралиев К.Д., Бектурганов Н.С.,

Газалиев А.М., Адекенов С.М., Жарменов А.А., Абилов Ж.А., Панарин Е.Ф.,

Толымбеков М.Ж., Утеубаев Т.Б., Иманбаев С.Ш., Лянгус А.П.,

Кройтер Йорг, Херк Алекс Мария, Ма Фэн-Юнь.

Тажбаев Е.М., Бакибаев А.А., Хлебников А.И., Черкасова Т.Г., Лосев В.Н., Байкенов М.И.,

Масалимов А.С., Мерхатулы Н., Салькеева Л.К., Тартынова М.И.,

Уали А.С. - секретарь оргкомитета.

ISBN 9965-483-80-9

ISBN 9965-483-81-7

© Карагандинский
государственный
университет, 2012

МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ ИНДИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
e-mail: gulmira-15@mail.ru

В настоящей работе рассмотрены существующие методы рафинирования индия из различных сред. Из проведенного анализа литературы выбраны условия для изучения электрохимического поведения индия с целью дальнейшего использования полученных результатов для разработки технологии его электрохимического рафинирования.

В настоящее время успешное развитие многих отраслей химической, металлургической, приборостроительной, космической областей непосредственно связано с применением новых материалов на основе редких элементов, обладающих специфическими прикладными характеристиками. Благодаря своим физико-химическим характеристикам, в частности, индий, а также его соединения высокой степени чистоты находят широкое применение во многих областях науки и техники. Индий высокой чистоты и его соединения – основные компоненты для синтеза полупроводниковых композиций типа $A^{III}B^V$ /1/. Широкое применение In обусловлено его физико-химическими свойствами, которые в значительной степени зависят от его чистоты /2/. Основные области применения индия – электронная и радиоэлектронная отрасли промышленности.

Однако, как известно, в рудном сырье редкие металлы обычно содержатся в небольших концентрациях, и сырьё часто является сложным, комплексным, их извлечение затруднено из-за отсутствия собственной сырьевой базы. Рассеянные редкие металлы, к которым относятся Ga, In, Tl, в основном находятся в форме изоморфной примеси в минералах других элементов и извлекаются попутно из отходов металлургического и химического производства. Разработка новых эффективных методов переработки техногенного сырья Республики Казахстан относится к одному из приоритетных направлений развития химии и химической технологии. Поэтому физико-химическое исследование процессов рафинирования индия с целью получения чистых металлов является актуальным.

Исследованию этих процессов посвящено огромное количество публикаций, обобщенных в монографиях и обзорах. Тем не менее, важность проблемы и сложность интерпретации полученных результатов требует расширения арсенала экспериментальных методов, которые позволят получить дополнительную информацию о сопутствующих процессах и промежуточных продуктах электронных реакций.

В условиях постоянного роста спроса на индий высокой чистоты особенно актуальна проблема совершенствования существующих и разработка новых способов его рафинирования. Известные методы рафинирования – водное электрохимическое с растворимым анодом /3/, амальгамное, кристаллофизическая очистка.

В течение продолжительного времени использовался способ амальгамного извлечения индия с последующим рафинированием его методом водного электролиза с растворимым индиевым анодом /4/.

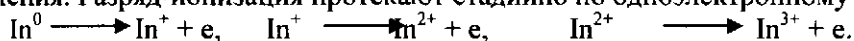
Индий относится к металлам, которым уделяли внимание многие исследователи при изучении процессов разряда-ионизации на амальгамных электродах с целью разработки амальгамных методов его рафинирования в электролизерах с амальгамными биполярными электродами (АБЭ). Индий имеет самую высокую растворимость в ртути, которая при 20⁰С составляет – 57,0 масс.%. При электролизе применяли от одного до трех АБЭ в электролизерах соответственно с двумя, тремя и четырьмя электролитическими секциями, в которых осуществлялось рафинирование индия /5/. Существенными недостатками указанных способов были:

- многопередельность (получение индиевой губки, промывка ее, брикетирование, переплавка, отливка анодов и т.д.);
- большой объем незавершенного производства в виде амальгам и чернового металла на вторичном электролизе;
- высокий (до 25 % от исходного количества) возврат на повторную переработку металла в виде анодных остатков и, как следствие, увеличение его потерь;
- наличие в процессе большого количества металлической ртути (ПДК в атмосфере рабочей зоны – 0,01 мг/л);
- попадание солей ртути в сточные воды.

Все это вызвало необходимость поиска новых способов извлечения и переработки индия.

В работе /6/ изучено электрохимическое поведения индия в системе $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ методом тонкослойного электролиза. С использованием метода циклической вольтамперометрии исследованы механизм и кинетика процесса разряда-ионизации индия в ячейке при малых межэлектродных расстояниях в сернокислых электролитах. На основании полученных результатов высказаны предположения об одноэлектронном механизме восстановления ионов In^{3+} . Обнаружено, что при увеличении скорости развертки потенциала до 5-10 мВ/с на вольтамперограммах проявляются три пика восстановления In^{3+} . Показано, что ячейка с малыми межэлектродными расстояниями может быть использована для идентификации соединений промежуточных степеней окисления. Полученные результаты могут быть использованы для оценки параметров электрохимического рафинирования индия.

В последнее время возросла роль электрохимических методов в технологических процессах выделения In, его рафинирования и нанесения тонких индиевых пленок в микроэлектронике /7/. Электрохимические процессы сопровождаются образованием соединений индия низших степеней окисления. Разряд-ионизация протекает стадийно по одноэлектронному механизму /8/



Наличие соединений индия низших степеней окисления было однозначно установлено при изучении кинетики электрохимических реакций на твердых индиевых электродах с поляризацией /8/, а также в бестоковом режиме в галогенидных системах $\text{In}^0 - \text{InX}_3 - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, на границе раздела фаз реакционный слой – металл:



Сернокислые электролиты применяются в электрохимических технологиях – микроэлектронике, при рафинировании In до высокой степени чистоты и гальванотехнике. Поэтому изучение процессов, протекающих в системе $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{In}_2\text{SO}_4$ и определение закономерностей образования ионов одновалентного индия представляют не только научный, но и практический интерес. В /9/ работе приведены результаты исследований формирования In^+ в системе $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{In}_2\text{SO}_4$ в зависимости от концентрации In^{3+} и pH сульфатных растворов с использованием оптического метода, обратного йодометрического титрования, а также спектрофотометрии продуктов реакции. Показана возможность применения данных спектрофотометрического анализа для оценки констант скорости образования In^+ .

Для использования в радиоэлектронике, полупроводниках, специальных сплавах требуется индий высокой чистоты с суммарным содержанием примесей $10^{-3} - 10^{-6} \%$. Для очистки чернового индия, получаемого цементацией растворов, используются различные методы, в частности электрорафинирование в солевых легкоплавких расплавах, которое успешно развивается в последнее время.

Сущность электрохимического рафинирования индия в расплавленных солях состоит в растворении его на аноде и осаждении на катоде. Более электроположительные примеси накапливаются в анодном остатке чернового индия. Электроотрицательные примеси рассеиваются в объеме расплавленного электролита.

В работе /10/ было предложено применять для рафинирования индия расплавы на основе хлорида цинка и монохлорида индия. Преимущество данного способа по сравнению с электролизом водных растворов заключается в том, что кажущийся выход по току в 3 раза выше в связи с тем, что индий участвует в процессе в одновалентном состоянии.

Одним из оценочных критериев возможности очистки металла электрорафинированием могут служить разности электродных потенциалов рафинируемого и примесных металлов. Электропроводность в значительной мере может определять технико-экономические показатели процесса электрорафинирования. Анализ значений потенциалов приведенных в работе /11/ показывает, что в тройном солевом расплаве разность электродных потенциалов между индиевым (In^0/In^+) электродом и электродами из возможных примесных металлов возрастает по сравнению с бинарным расплавом, причем наиболее значительна разность потенциалов в солевом расплаве $\text{ZnCl}_2 - \text{InCl} - \text{LiCl}$, т.е. можно ожидать наибольшей рафинировочной способности в этом расплаве. Следует отметить благоприятное влияние повышения температуры расплава на очистку от большинства примесей (рост разности потенциалов пары индий – примесь), однако для кадмия и таллия рост температуры не должен способствовать повышению степени очистки от них /11/.

Для очистки и разделения металлов могут быть использованы вакуум-термические (дистилляционные) методы. Глубокая очистка индия от ряда примесей может быть достигнута в результате вакуум-термической обработки расплавленного индия. При такой обработке содержащиеся в индии примеси, более летучие, чем индий, прежде всего, примеси с достаточно

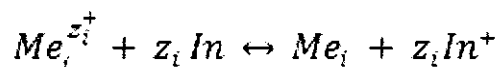
высоким парциальным давлением при температурах 600-1000⁰С, при которых испарение индия незначительно, испаряются из индия и удаляются /12/.

Повышение температуры увеличивает парциальные давления металлов-примесей и обеспечивает необходимую степень очистки. Применение совместно с повышенной температурой сравнительно глубокого вакуума приводит к росту скорости отгонки примесей, практически не оказывая влияния на величину парциального давления примесей.

Примеси в индии обладают при заданной температуре различным парциальным давлением. При помещении индия с примесями в определенный объем при заданной температуре, все примеси из индия начинают испаряться до тех пор, пока для каждой примеси не будет достигнуто значение ее парциального давления, причем скорость испарения тем выше, чем выше вакуум в системе и чем выше парциальное давление примеси.

Отличительной особенностью рафинирования индия в солевых расплавах является то, что в электродных процессах участвуют, главным образом, соединения одновалентного индия, за счет чего интенсивность массопереноса индия с анода на катод в 3 раза выше, чем при водном электролизе. Кроме того, при электролизе в расплавленных электролитах рафинируемый металл находится в жидком состоянии, за счет чего устраняются ограничения по отводу примесей от межфазной границы электролит – индий, а следовательно, уменьшается вероятность их анодного растворения.

По данным работы /13/ установлено, что при электролизе через тонкую пористую диафрагму, пропитанную расплавленным электролитом, перенос примесей с анода на катод с увеличением плотности тока уменьшается, кратность очистки увеличивается и стремится к некоторому пределу, который зависит от природы разряжающегося металла и определяется, очевидно, константой обменной реакции



протекающей на межфазной границе электрод – электролит.

В отличие от других способов электролиз в расплаве не зависит от температурных колебаний окружающей среды и обеспечивает более высокую степень очистки за одну технологическую операцию.

Рафинировочная способность процесса во многом зависит от состава электролита и конструкции электролизера. Ранее для электрохимического рафинирования индия применяли расплав, представляющий собой бинарную смесь хлорида цинка и монохлорида индия (30 – 50 % масс.). Недостаток этого электролита – низкая рафинировочная способность (за одну операцию содержание основных примесей свинца и олова снижается с 0,1 до $1 \cdot 10^{-2}$ %), невысокая электропроводность, что приводит к повышенному расходу электроэнергии. Это обусловило необходимость поиска новых электролитов, лишенных указанных недостатков.

Основные принципы выбора расплава электролита заключались в следующем:

- смесь должна быть легкоплавкой, во избежание окисления металла;
- напряжение разложения любого из компонентов смеси должно быть намного электроотрицательней монохлорида индия, участвующего в массопереносе;
- необходимо применять легкодоступные и дешевые компоненты;
- расплав должен быть устойчивым к воздействию внешних факторов (гидролиз, окисление, термическая устойчивость и т.д.);
- смесь должна обладать высокой рафинировочной способностью.

Одним из наиболее удобных и доступных методов оценки рафинировочной способности расплавов является сравнение величин электродных потенциалов металлов, участвующих в процессе электролиза.

Методы и приемы электрохимии расплавленных сред, несмотря на их очевидные преимущества, получили ограниченное применение в практике рафинирования цветных металлов /14/. Это связано, главным образом, с осложнениями в создании надежно работающих промышленных электролизеров. Затруднения, которые возникают при разработке высокотемпературных электрохимических реакторов, вызваны отсутствием надежных способов разделения жидких металлических электродов и сложностями с обеспечением равномерного распределения плотности тока на электродных поверхностях.

В работе /15/ предложен способ электрохимического рафинирования индия в расплаве хлоридов цинка и индия, отличающийся тем, что, с целью повышения устойчивости электролита к окислению, электролиз ведут в присутствии 3-10 вес. % хлористого аммония. Приведенные в работе /16/ данные об электропроводности, температурах плавления - кристаллизации и плотности

некоторых смесей хлоридов индия, цинка и щелочных металлов могут быть использованы для оптимизации условий электрохимического рафинирования индия.

Проведенный нами анализ литературы указывает на необходимость совершенствования и разработку новых электрохимических методов рафинирования с целью улучшения качества катодных осадков при экономической целесообразности их использования на практике. Кроме того, возникает необходимость физико-химического исследования процессов комплексобразования ионов индия, таллия и других металлов-примесей с различными лигандами (комплексонами), результаты которого могут быть использованы для регулирования состава электролитов при проведении селективного рафинирования указанных металлов электрохимическими методами.

Исходя из обзора имеющейся литературы нами был осуществлен отход от амальгамных методик ввиду токсичности используемой ртути. Для изучения электрохимического поведения индия были выбраны сернокислые электролиты, поскольку они применяются в электрохимических технологиях – микроэлектронике, при рафинировании индия до высокой степени чистоты и гальванотехнике [7]. Концентрация электролита составила $5 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. В качестве электродов использованы: индикаторный и вспомогательный – платиновые электроды, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод. Электрохимические измерения проведены на следующих приборах: потенциостат - IPC-PRO, система вольтамперометрическая – Autolab. Предварительные исследования свидетельствуют о необходимости более тщательного изучения электрохимического поведения индия и сопутствующих редкоземельных элементов в сульфатных электролитах.

Литература

1. Heinecke H., Baur V., Emeis N. // *J. Cryst. Growth*. 1992. Vol. 120, № 1-4, P. 140.
2. Коган Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы науки. М.: Наука, 1979.
3. Бухман С.П., Сотников Б.А., Стекольников Ю.А.. Амальгамные методы получения и рафинирования металлов с применением биполярных электродов. // *Вестник ТГТУ*. - 2010. - Том 16. - № 1. - С. 80-83.
4. Справочник по редким металлам / Пер. с англ. Под. ред. В.Е. Плющева. – М.: Мир, 1965.
5. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов ионных расплавах. – М.: Metallurgia, 1975. – 249 с.
6. Козин В.Ф., Близнюк А.В.. Изучение электрохимического поведения индия в системе $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ методом тонкослойного электролиза. // *Цветная металлургия*. - 2005. - № 3. - С. 28-32.
7. Barreau N., Marsillac S., Bernede J.C., Barreau A. // *Appl. Surface Sci.* 2000. Vol. 161, № 1-2. P. 20.
8. Козин В.Ф. // *Укр. хим. журн.* 1995. Т. 61, № 9. С. 3.
9. Козин В.Ф., Омельчук А.А. Кинетика и механизм образования ионов одновалентного индия в системе $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{In}_2\text{SO}_4$. // *Цветная металлургия*. - 2006. - № 2. - С. 45-50.
10. А.с. 531380 СССР /С.И. Сутурин, В.Д. Никитина, В.Е. Дьяков и др. // *Открытия. Изобретения*. 1978. № 5.
11. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов Ч.Л., Загребин С.А. Электрохимическое рафинирование индия в тонких слоях хлоридных расплавов. // *Цветные металлы*. - 2003.- № 1.-С. 39-43.
12. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1968. – 344 с.
13. Омельчук А.А., Мелехин В.Т., Казанбаев Л.А., Козлов М.Н., Марченко А.К. Электрохимическое рафинирование индия через тонкие слои расплавленных электролитов. // *Цветные металлы*. - 1992. - №2. - С. 22-25.
14. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М.: Металлургиздат, 1960.
15. А. с. 531380 СССР Способ электролитического рафинирования индия / Сутурин С.И., Никитина В.Д., Дьяков В.Е., Семенов А.Е., Яковлев М.А., Гребенников Н.С. Оpubл. Б.И. 1978, № 5.
16. Омельчук А.А., Горбач В.Н., Зарубицкий О.Г. Физико-химические свойства расплавленных смесей хлоридов индия, цинка и щелочных металлов // *Украинский химический журнал*. 1993. - Т. 59. - № 8. - С. 795-800.