

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИНДИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**Каршибоев Шерзод Бегмахамат угли**

ст. преподаватель,
Алмалыкский филиал,
Ташкентский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: karshiboev.sherzod@gmail.com

Хасанов Абдурашид Салиевич

заместитель главного инженера по науке
АО «Алмалыкский ГМК»
Республика Узбекистан, г. Алмалык

Мирзанова Зулфизар Анваржоновна

начальник лаборатории научно-технологического центра
АО «Алмалыкский ГМК»
Республика Узбекистан, г. Алмалык

Муносибов Шохрух Мухиддин угли

докторант
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мирзанарова Лобар Эркинбай кизи

магистрант
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**THE DEVELOPMENT HISTORY OF THE INDIUM PRODUCTION
FROM MAN-MADE RAW MATERIALS****Sherzod Karshiboyev**

Senior Lecturer,
Almalyk Branch,
Tashkent State Technical University,
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

Abdurashid Hasanov

Deputy Chief Engineer for Science
JSC "Almalyk MMC"
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

Zulfizar Mirzanova

Head of the Laboratory of the Scientific and Technological Center
JSC "Almalyk MMC"
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

Shokhrukh Munosiboyev

Postdoctoral Student,
the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Lobar Mirzanarova

Master's Degree Student,
Tashkent Chemical-Engineering Institute,
the Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В этой статье представлена информация о промышленном значении металлического индия и области его применения. Изучена переработка техногенных отходов с извлечением рассеянных редких металлов и история производства металлического индия в условиях АО «Алмалыкский ГМК».

ABSTRACT

The article deals with information about the industrial significance of metal indium and its application. The processing of technogenic waste with the extraction of scattered rare metals and the production history of metal indium in the conditions of JSC "Almalyk MMC" has been studied.

Ключевые слова: выщелачивание, индий, германий, цинк, медь, раствор, темп.

Keywords: leaching; indium; germanium; zinc; copper; solution; temperature; cake; filtration; acidity; sulfuric acid; extraction.

Индий относится к редким и рассеянным элементам, он не образует собственных месторождений и добывается в качестве побочного продукта при переработке руд других металлов. Для получения индия промышленное значение имеют только те минералы, в которых его содержится не меньше, чем 0,1%. Как правило, больше всего его в сфалерите (сульфид цинка), но и там его количество не превышает 0,5%. Таким образом, производство индия всегда сопутствует производству цинка, в меньшей степени – олова и свинца. Схема извлечения индия при этом довольно сложная, поскольку металл не обладает отличительными химическими свойствами, которые могли бы помочь в его выделении отдельно от других металлов; при этом последовательно применяются такие методы как ионный обмен, экстракция, а также гидролитическое осаждение и цементация, использующие небольшие различия в степени гидролиза солей и стандартных потенциалах разных металлов. Образующийся на последней стадии черновой металл очищают различными методами, в частности зонной плавкой, позволяющей получить индий чистотой до 99,9%.

Потребность в индии постоянно растет — в металле нуждаются современные отрасли производства. Самородный индий встречается очень редко, а извлекать металл из природных минералов дорого и сложно. Индий относится к рассеянным редким элементам: его естественное содержание в минералах не превышает десятых долей процента. Использование современной технологии позволяет получать металл из промежуточных продуктов или отходов производства цинка, меди, свинца, олова. Однако и в этих элементах индия мало — от десятых до тысячных долей процента. По всем этим причинам индия мало, и он дорог.

Из-за относительного дефицита индия на мировом рынке, были построены центры переработки данного металла в Китае и Японии. Вторичный индий получается, главным образом, из отходов производства электроники, содержащих индиевую оловянную окись (ИТО). В частности, в Японии ежегодно производится до 300 тонн вторичного индия из отходов от изготовления электронных компонентов и экранов дисплеев.

В 2012 году, согласно предварительным оценкам, объем мирового производства индия составил

1408 тонн, из которых 506 тонн пришлось на первичное производство, а оставшиеся 902 тонны — на вторичное.

Спрос на индий в последние два десятилетия повысился по причине увеличения потребления данного металла в электронной промышленности. Основная форма индия, используемого в обрабатывающей промышленности, является индиевой оловянной окисью (ИТО). Основное конечное использование ИТО — это производство экранов жидкокристаллических мониторов и телевизоров, которое составляет примерно 70% от всего производимого индия, а еще 25% используются в светодиодном освещении.

В настоящее время нет никакой альтернативы индию в любой из этих областей, а все заменители имеют гораздо худшие свойства. С учетом описанного выше, а также из-за относительно небольшого количества индия, которое используется в производстве, спрос на металл относительно не эластичен по цене, и существенное повышение цены на индия вряд ли ограничит его использование. Развитие фотогальванических технологий и производство солнечных батарей представляет собой растущий сектор для потребления индия; однако, ключевой вопрос заключается в величине и темпах роста в солнечные технологии и как это будет воздействовать на будущие цены на металл. Потребление индия росло с постоянно увеличивающейся скоростью в период с 1990 до 2005 год, так как развитие новых областей применения индия, особенно его использование в индиевой оловянной окиси (ИТО) стимулировало спрос. Рост замедлился немного в период с 2005 по 2008 год, а в 2009 году индиевая промышленность испытала спад. Основные показатели рынка стали улучшаться в начале 2010 года.

Основные области применения индия находятся в индиевой оловянной окиси, в качестве компонента для легкоплавких сплавов и припоев, а также в составных полупроводниках. Использование ИТО в прозрачных электродах для жидкокристаллических экранов было главным "локомотивом" для роста рынка индия в прошедшее десятилетие, поскольку спрос на плоские мониторы и телевизоры, так же как и экраны для сотовых телефонов, планшетных компьютеров и других портативных электронных устройств резко возрос.

Таблица 1.

Производство и потребление индия в мире, тонн

Год	2016	2017	2018	2019	2020
Первичное производство	485	444	538	544	506
Вторичное производство	993	786	904	949	902.
Всего производство	1478	1230	1442	1493	1408
Китай	50	48	75	90	100
Япония	952	602	857.9	850	800
США	130	110	117	120	90
Всего потребление	1550	1252	1311	1472	1411

Один из крупнейших в мире производителей индия — американская корпорация Indium Corp. сообщила о повышении цен на металл на \$20 за килограмм — до \$190. В связи с этим индий, о существовании которого до сих пор знали разве что химики и производители дисплеев на жидких кристаллах и других видов высокотехнологичного оборудования (в которых и применяется индий), оказался в центре внимания мировых экспертов.

Наиболее обширно используется индий и его соединения в технике: изготовление жидкокристаллических экранов (тонкая пленка из оксида индия-олова), микроэлектроника (примесь к германию и кремнию), уплотнитель в технике высокого вакуума (в частности, космических аппаратов), покрытие зеркал (в частности астрономических, где имеет значение постоянство коэффициента отражения в видимой части спектра), термоэлектрические материалы на основе арсенида индия, производство очень стабильных аккумуляторов с высокой удельной энергоёмкостью для специальных целей (система из оксида ртути и индия), покрытие некоторых элементов двигателей для снижения износа. Помимо этого, индий является важным компонентом припоев (вследствие высокой адгезии индия такая добавка позволяет спаивать металлы со стеклом и другими материалами), из его изотопов изготавливают радиофармацевтические препараты, его ортофосфат добавляют в зубные цементы, а ряд соединений индия обладает люминесцентными свойствами, что находит применение в различных областях. Также сплав индия (5%) с золотом и серебром используется в качестве декоративного металла (так называемое зеленое золото)

Таким образом, с развитием техники растет и потребление индия. При этом производство ЖК-экранов потребляет не менее половины от всего добываемого металла. Производство первичного индия (от 500 до 800 тонн в год) время от времени догоняет потребность, что вызывает непостоянство цен. По некоторым

оценкам, запасы природного индия будут исчерпаны к 2030 году, если не возрастет степень его вторичной переработки и повторного использования.

Разработка новых эффективных методов переработки техногенного сырья Республики Узбекистан относится к одному из приоритетных направлений развития металлургии и металлургической технологии. Объем производства и потребления редких и рассеянных металлов, в основном, определяет техническое развитие страны, так как их извлечение требует использования высоких технологий, а применение связано с уровнем развития электронной техники, атомной и др. видов отраслей промышленности. Сегодня существует потребность в сокращении объемов переработки руд в горнодобывающей и металлургической промышленности во всем мире и в увеличении объемов переработки техногенных отходов, которые накопились к этому времени.

В Республике Узбекистан индий встречается в составе медно-молибденовых рудах месторождения Кальмакыр и Сары-Чеку в городе Алмалык, а на месторождении Хандиза в Сурхандарьинской области попутно со свинцом и цинком. В процессе переработки вельцокислов цинкового производства образуется в сутки примерно 400-600 м³ раствора после выщелачивания вельцокислов с содержанием индия в среднем 60 мг/л, в связи с этим, нами проведены исследования по изучению возможности извлечения индия из индийсодержащего раствора, полученный при производстве цинка на предприятии АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината».

С 1974 года на Алмалыкском ЦЗ в кадмиевом цехе проводили научно-исследовательская работа по получению In экстракционным способом. Ниже приводится таблица выпуск In металлический в условиях АЦЗ АГМК до 1995 года.

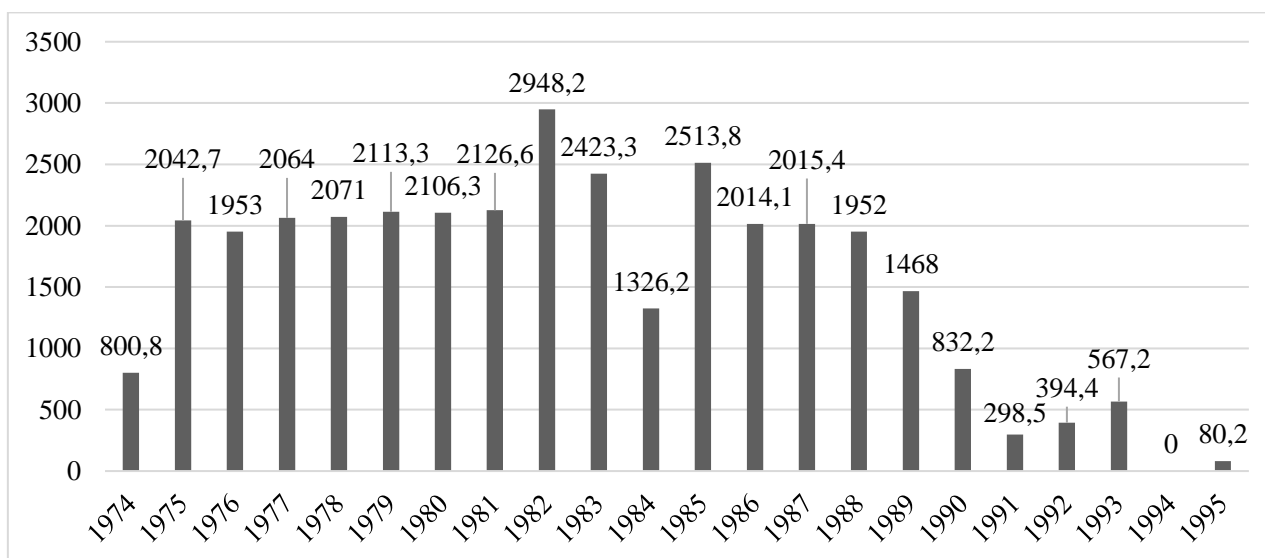


Рисунок 1. Производства индия в АЦЗ АГМК, 1974-1995 гг., кг

В цинковом концентрате индий встречается, главным образом, в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке основного минерала концентрата – сфалерита (ZnS).

В исследованном сфалерите методами химического анализа установлено, что содержание индия варьирует от 0,0016 до 0,0082. Индий также связан и с галенитом (PbS), где он замещает свинец по той же схеме, что и цинк. Здесь содержание индия достигает нескольких тысячных процентов.

При обжиге концентрата в печах кипящего слоя (КС) индий не возгоняется и не обнаруживается в газах, поступающих на производство серной кислоты. В небольшом количестве здесь также находятся и сульфиды цинка ($\approx 0,81\%$), не потерявшие своей серы в процессе обжига. В этих сульфидах индий находится в той форме, которая была указана для цинкового концентрата. Других не окисленных фаз в огарке не обнаружено, что подтверждает здесь образование In_2O_3 . Главными примесями в нем являются железо и медь. Присутствия индия в решетке ZnO не зарегистрировано на уровне предела обнаружения метода химического анализа. Поэтому можно заключить, что повышенное содержание индия в огарке (0,001-0,0069%) по сравнению с концентратом связано с испарением серы из огарка, разрушением сфалерита и образованием оксидов цинка (ZnO) и индия (In_2O_3), которые тесно срастаются между собой. Оксид индия нелетуч и присутствует как в огарке, так и в пыли обжига концентрата в виде сростков с оксидами цинка, которые механически увлекаются в газоходы и осаждаются в циклонах и электрофильтрах печей КС.

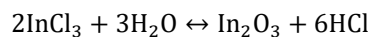
Содержание индия в цинковом кеке составляет 0,019%, что выше чем в огарке. Установлено, что

этот металл изоморфно связан с ионами Fe^{3+} и входит в состав гидроксидов железа, которых довольно много в цинковом кеке. В полученном из этого кека флотационном концентрате методов химического анализа установлено повышенное содержание индия, оценивается на уровне 0,19%, что в 10 раз больше среднего содержания индия в кеке.

Цинковые кеки поступаю на вельцевание. Используют высокую упругость паров цинка, свинца и их соединений, производится отгонка этих металлов, а также кадмия и индия в вельц-оксиды. Поэтому содержание индия здесь в пять раз выше, чем в кеке и 50 раз больше, чем в остатке (клинкере). Содержание индия в вельц-оксиде 0,035-0,05%. Основная часть индия переходит в летучий хлорид индия, который образуется за счет реакции с хлоридами, добавляемыми в шихту вельцевания.

Проведенные многочисленные анализы клинкера на индия позволили установить, что его содержание здесь (от 0,009 до 0,010%).

Индий в клинкере может находиться в форме нелетучего оксида In_2O_3 , который образуется по реакции:



Таким образом, в исследованных технологических процессах индий ведет себя как типичный редкий, рассеянный элемент, распределяясь по многочисленным фазам изученных продуктов в виде изоморфного иона в сфалерите, халькопирите, гидроксиде железа, а также в форме самостоятельных соединений связанного металла.

Список литературы:

1. Хасанов А.С., & Каршибоев Ш.Б. У. (2021). ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ. *Universum: технические науки*, (8-1 (89)), 19-22.

2. Masidiqov E.M., & Karshiboev S. (2021). POSSIBILITIES OF INCREASING THE EFFICIENCY OF THE TECHNOLOGY OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF LEAD CONCENTRATES. Academic research in educational sciences, 2(3).
3. Мирзанова З.А., Муносибов Ш.М. У., Рахимжонов З.Б. У., Каримова Ш.К., Ташалиев Ф.У., & Каршибоев Ш.Б. У. (2021). Технология переработки техногенных отходов содержащие цветные металлы. Universum: технические науки, (6-1 (87)), 59-65.
4. Хасанов А.С., Туробов Ш.Н., & Рахимов К.Х. (2019). Способы извлечения редких металлов из техногенных отходов металлургического производства. In INTERNATIONAL SCIENTIFIC REVIEW OF THE TECHNICAL SCIENCES, MATHEMATICS AND COMPUTER SCIENCE (pp. 17-23).