

引文格式:朱艳秋,赵盼,梁鸿佳,等.高纯铟提纯技术研究进展[J].中国有色冶金,2025,54(5):29-39.

ZHU Yanqiu, ZHAO Pan, LIANG Hongjia, et al. Research progress on purification technology of high purity indium[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 29-39.

高纯铟提纯技术研究进展

朱艳秋¹, 赵盼¹, 梁鸿佳¹, 邱静文¹, 蒋怡静¹, 张新光², 王龙滨²

(1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004; 2. 中稀广西稀土有限公司, 广西 南宁 530000)

[摘要] 铟是一种优质的稀贵金属元素,当铟的纯度达到99.999%(5N)时,被称为高纯铟。高纯铟在性能稳定性与可控性方面显著优于工业级纯度的铟,在电子芯片、国防军工等高尖端领域具有重要应用价值。本文对制备和提纯高纯铟的各种可用技术及最新研究进展进行了综述,重点探讨了萃取法、离子交换法、电解法、区域熔炼法、蒸馏法和吸附法等方法的优缺点。萃取法具有节省能源、操作方便的优势,但需使用大量有机溶剂、酸性溶液,后续还要解决废水处理、环境污染问题;离子交换法具有可重复利用、再生容易的优点,应用较为广泛,但存在制备技术复杂、设备要求高、费用较高的缺点,未来进一步降低生产成本,该技术将有广阔的发展前景;电解法所需设备简单、操作环境友好、工序简单,不仅能分离杂质,还可以利用电子直接还原金属离子,但生产周期长、电能消耗大,后续还需要对电解液废液进行处理回收;区域熔炼法具有高效、节能、环保、工艺流程简单可控的优势,但对原材料纯度要求高,对分配系数在1左右的杂质纯化效果不好;蒸馏法无污染、操作简单,但效率低,设备和能耗成本高,在高温蒸馏过程中还可能产生有害物质。未来高纯铟提纯除了需要改进现有技术、优化核心工艺参数外,亟需引入人工智能,探索先进提纯技术产业化生产路径。

[关键词] 高纯铟;提纯技术;萃取法;离子交换法;电解法;区域熔炼法;蒸馏法;吸附法

[中图分类号] TF804; TF843.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0029-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.003

0 引言

铟,是一种稀贵金属元素,地壳中铟的含量仅为0.052 ppm(10^{-6} ,质量比)^[1],其质地柔软,呈银白色,在元素周期表中的原子序数是49,原子量为114.82,属于第13族,并且通常在化合物中呈正三价^[2]。铟及其氧化物具有低熔点、高沸点、高延展性、高导电性等优点^[3],铟与黄金类似,几乎可以无限压缩变形,一般情况下,其作为增强相与其他金属形成合金,铟的纯度越高,合金的强度、硬度和耐腐蚀性越好、越稳定可控^[2]。目前铟已被广泛应用于

集成电路、太阳能电池、半导体、显示面板、生物医学等高科技领域^[3]。

绝大部分铟用于生产ITO(氧化铟锡),其由90%(wt) In_2O_3 和10%(wt) SnO_2 组成,二者的纯度都必须在99.99%以上,ITO生产消耗的铟占全球铟消耗的70%以上^[4]。铟制ITO经常被制成靶材和薄膜,从而进一步被应用到电子芯片、显示屏、光伏薄膜、发光二极管等^[5-6]。目前,其他的铟制化合物,如铟锌氧化物或铟镓锌氧化物,已经被证明是高性能的半导体材料,在未来,可能也将在薄膜晶体管和高性能显示器件中显示出巨大的潜力^[7]。

铟是制造太阳能光伏板的关键半导体材料,而铟制的第二代光伏铜铟镓硒化物(CIGS)也因其更低的成本、更低的能耗、更高的稳定性而越来越受欢迎,并且取代了传统的晶体硅模块^[8]。

铟在生物医学上的应用也十分广泛。医学上常

[收稿日期] 2025-01-20 [修订日期] 2025-02-20

[录用日期] 2025-02-25 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 朱艳秋(1967—),男,河北滦州人,教授,博士生导师,研究方向为有色金属资源综合利用、有色金属衍生物前沿基础理论研究和应用、富勒烯型有色金属硫化物的工业化生产和应用。

[基金项目] 崇左中央引导地方专项(2023ZY00503)。

常使用高纯铟来作为底层材料,其不仅能够制备医药复合物,比如抗菌、抗癌、生物成像、放射性药物、光动力化疗的铟复合物^[9],还能够作为合金元素提供良好的性能,比如在钛合金中引入铟可以提高牙科植入物所需的机械性能和耐腐蚀性。最重要的是,铟在牙科材料中被认为是无毒元素^[10]。

铟在国防军工行业中被广泛使用,最主要的就是高性能红外探测器,随着铟的纯度提高,合成的铟化物性能越好、越稳定可控,(通常要求铟的纯度在6 N 甚至7 N 以上^[11])红外探测器的性能越好。比如铟化铟(InSb),是制备红外探测器的首选材料,常被用于导弹制导、光电侦察、气体探测、天文航天等领域^[12-13]。

现有资料表明,我国铟产量在全球占首位,占比接近60%,铟矿储量更是居全世界首位,占比超过70%。虽然我国拥有铟矿资源优势,但在铟利用上由于技术限制,大部分只处于产业链的最上游,面临低价出口铟原料、高价进口铟产品的处境。

目前,制备和提纯高纯铟的主流方法主要包括萃取法、离子交换法、电解法、区域熔炼法、蒸馏法等^[14-16]。

1 萃取法

萃取法一般处于提纯过程的上游操作,此法所得到的产物是液态,然后再采用电解等技术制得固态物质。萃取法可以提取和分离元素周期表中绝大多数的元素,并可应用于多个领域,其通用于石油炼制工业,也广泛应用于化学、冶金、食品和原子能等工业,目前仍在发展中。例如萃取已应用于石油馏分工序的分离和精制,铀、钍、钷的提取和纯化,有色金属、稀有金属、贵金属的提取和分离,抗菌素、有机酸、生物碱的提取,以及废水处理等。从废旧LED显示器中回收铟的流程如图1^[17]所示,从废旧LED中细菌浸出(生物浸出)铟,然后进行溶剂萃取、剥离和沉淀,再通过不同的细菌浸出工艺回收其他关键金属(Sr和Al)。

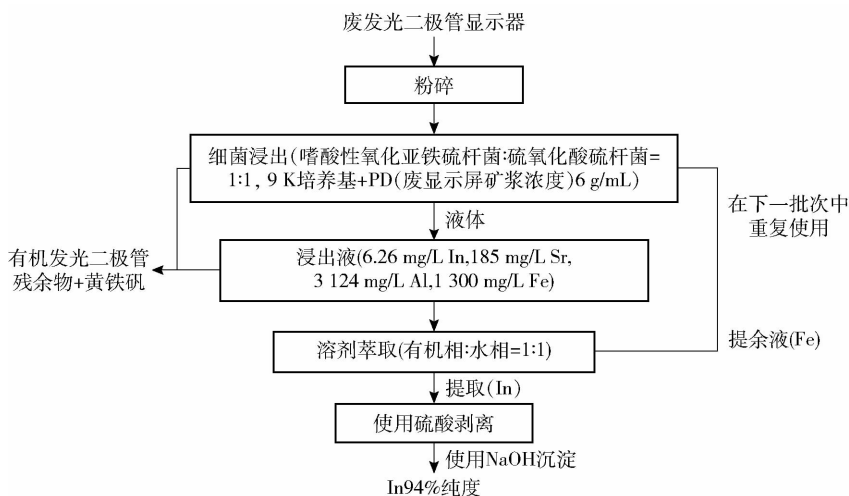


图1 LED显示器中萃取回收铟的流程图^[17]

Fig.1 Flow chart of indium extraction and recovery from LED displays^[17]

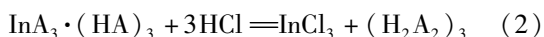
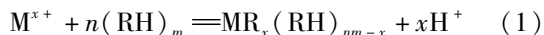
萃取法是铟纯化应用最广泛的方法之一,工艺流程由萃取、洗涤、反萃取三个基本步骤构成,其本质是利用萃取剂对铟和其他杂质亲和力差异巨大的原理,使铟被萃取而杂质不被萃取,从而达到提取铟的目的。

目前常用的铟萃取剂为有机磷萃取剂,如双(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、磷酸三丁酯(TBP)、Cyanex 923(三烷基膦氧化物的混合物)和双(2,4,

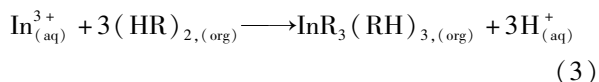
4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex 272),在萃取的过程中,萃取剂种类、pH值、萃取温度、萃取时间等等因素均对萃取效果有重要影响。萃取剂种类不同对铟的选择性不同导致提取效率会不相同;pH值影响到萃取剂对铟的选择性,例如D2EHPA提取铟离子的过程是通过阳离子交换机制进行的,随着溶液中 H^+ 浓度的增加,阳离子交换机制受到抑制;萃取时间影响萃取剂和铟离子反应时间从而影响萃取效

率,在一定范围内,萃取时间越长萃取率越大;萃取温度会影响样品的溶解度、扩散、表面张力和其他特性,也可能导致溶质分解。

D2HEPA(双(2-乙基己基)磷酸)对铟萃取具有较好的选择性,萃取过程中磷氧官能团与铟离子发生络合反应,从而将铟分离出来。Li 等^[18]研究表明,以某企业锌渣样品为原料,采用 15% D2EHPA 进行三级萃取,可实现铟回收率高于 90%;随后,使用 4 Mol HCl 从 D2EHPA 有机相中反萃铟,反萃率高达 95.4%。D2EHPA 萃取金属阳离子反应见式(1),反萃取反应见式(2);式中, M^{x+} 指金属离子,RH 代表提取剂种类 D2EHPA,其作用类似于液体阳离子交换剂, m 表示提取剂的缔合程度。



Sumitra 等^[19]发现 D2HEPA 可以选择性分离晶态 Zn,对铟的提取效果显著;Tan 等^[19]考察了萃取剂的浓度和萃取时间、A/O 比等因素对 D2EHPA 提取铟的影响,结果表明在 A/O 相位比为 4、用 15% D2EHPA 和 85% 煤油的有机相进行 5 min 萃取时,萃取效率达到最佳 99.13%,存在反应式(3)。该方法解决了铟回收过程中硫酸和铟胶结锌粉的问题^[20]。



针对传统 SX(湿法冶金)系统方案存在的缺点,许多学者进行了工艺改进。Jorge 等^[21]将 D2HEPA 作为增塑剂和萃取剂合成 PIM,在最佳提取条件搅拌时间 3.1 h、 $mD2HEPA/mPVC = 0.015$ 的条件下,铟的提取率高于 90%,PIM 最多可重复使用 5 次;与传统 SX 系统相比,PIMs 更稳定,可以多次重复地使用,且不需要使用大量的有机溶剂。PIM 膜即固有微孔聚合物膜,具有微尺度孔隙率特征。

选择合适的萃取剂是研究萃取法分离提取铟的一个重要方向。Chen 等^[22]提出在 KI 存在下使用冠醚(CE)溶剂做萃取剂,再采用 HCl 气提方法从 100 mL 含有 In^{3+} 的溶液(50 ppm In^{3+})中回收铟,结果表明在冠醚/铟物质的量比为 4、KI 浓度 0.5 mol/L、溶液 pH 值 = 1 的条件下,B18C6(苯并-18-冠-6-醚)可在 0.5 min 内完成铟的提取,提取效率达 99% 以上;Chen 等^[23]还提出在 CE/In 物质的

量比为 4 时使用 KCl 辅助提取铟,即在 KCl 存在下使用冠醚溶剂做萃取剂,采用 HCl 气提方法回收铟,该方法利用了 $[CE-K]^+$ 和 InI_4^- 形成络合物的机理。这两种方案是一种高效的提纯铟的途径,但是仍然存在大量使用有机溶剂和酸性溶剂的问题,环保性有待提升。此外,Li 等^[24]研究了另一种萃取剂 CyphosIL101(四烷基磷离子液体),其具有高热稳定性和化学稳定性,比铵基类 ILs 在选择性气提法过程中毒性更小,研究表明在提取 0.001 mol/L In^{3+} 过程中,铟离子和 Cyphos IL 101(四烷基磷离子液体)可反应生成络合物,杂质能够被有效去除,铟回收率大于 99%。

表 1 为各萃取铟体系对比分析。

2 离子交换法

离子交换法也常用于铟的提取分离,该方法利用溶液中离子与离子交换剂上离子进行交换来提取或去除溶液中某些离子,离子交换剂通过交换和再生可反复使用。通常使用离子交换树脂和离子交换膜作为交换剂。离子交换树脂分为阳离子树脂和阴离子树脂两大类;离子交换膜按功能及结构的不同,可分为阳离子交换膜、阴离子交换膜、两性交换膜、镶嵌离子交换膜、聚电解质复合物膜等五种类型。离子交换膜和离子交换树脂构造相同,只是表现形式不同。一些特殊离子交换膜结构如图 2 所示。

Su-Kyung Lee 等^[25]采用 LewatitTP207 树脂提取铟溶液(采用水溶解 $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 制备,铟浓度 100 mg/L)中铟,结果表明,在 pH = 0.8、温度 25 °C 时,经过四次循环吸附,铟的吸附和解吸效率仍高达 99%。Mohammad Assefi 等^[26]探讨了 LewatitTP208 树脂、LewatitTP260 树脂和 AmberliteIRA743 树脂对铟吸附效果,结果表明,在 pH = 2、温度 25 °C 的条件下,1 g LewatitTP208 树脂吸附 25 mL 30 mg/L 铟浸出液 30 min,铟回收率高达 99%,优于其他两种树脂。这两种方法都利用了树脂可交换离子与铟离子的强吸附性或结合性,且与其他杂质离子结合性差的机理,将铟提取出来,将杂质离子去除,这类方案是一种稳定、高效、成本低廉的提取铟方法。

有学者对提取铟过程的杂质去除进行了研究。Charlotte 等^[27]从废 LCD 中提取铟,利用 LewatitVPOC1026 树脂洗脱 In^{3+} ,研究发现,在 25 °C 和 70 °C 下,LewatitVPOC1026 树脂对铟离子吸附可

表 1 各萃取铜体系对比分析表

Table 1 Comparison and analysis of various indium extraction systems

萃取剂体系	萃取机理	体系优点	体系缺点
15% D2HEPA 联合三级提取法	以二倍体形式存在的 D2HEPA 只和 In^{3+} 反应结合,从而提取出铜。 $\text{In}_{(\text{aq})}^{3+} + 3(\text{HR})_{2,(\text{org})} \longrightarrow \text{InR}_3(\text{RH})_{3,(\text{org})} + 3\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$	萃取铜效率高(95.4%),有利于提高实际应用中的工艺效率。	使用大量有机溶剂和酸性溶剂,造成环境污染,成本高昂。
40% D2HEPA 联合 PIM 系统	PIM 膜上的 D2HEPA 只和 In^{3+} 反应结合,从而提取出铜。	萃取铜效率高,可重复利用性能高且性能稳定,减少有机溶剂使用量,环保性能提升,PIM 操作过程简单且经济效益较高。	使用有机溶剂,酸性溶剂仍具有不环保性,成本较高。
KI 联合冠醚溶剂	冠醚形成配合物 $[\text{CE}-\text{K}]^{+}$,配合物只与 InI_4^{-} 缔合形成 CEs-KInI_4 ,从而提取出铜。	具有优异的萃取动力学和选择性,萃取铜效率高(大于 99%),有利于提高实际应用中的工艺效率。	使用大量有机溶剂和酸性溶剂,造成环境污染,成本高昂。
KCl 联合冠醚溶剂	冠醚形成配合物 $[\text{CE}-\text{K}]^{+}$,配合物与 InCl_4^{-} 缔合形成 CEs-KInCl_4 ,从而提取出铜。	具有优异的萃取动力学和选择性,萃取铜效率高(大于 99%),有利于提高实际应用中的工艺效率。	使用大量有机溶剂和酸性溶剂,造成环境污染,成本高昂。
CyphosIL101	CyphosIL101 只和 In^{3+} 反应结合,从而提取出铜。 $\text{In}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-} + [\text{R}_3\text{R}'\text{PCL}]_{(\text{org})} \rightleftharpoons [\text{R}_3\text{R}'\text{PInCl}_4]_{(\text{org})}$	萃取铜效率高(大于 99%),毒性较小便于处理,环保性能有提升。	使用大量有机溶剂和酸性溶剂造成环境污染、成本高昂。

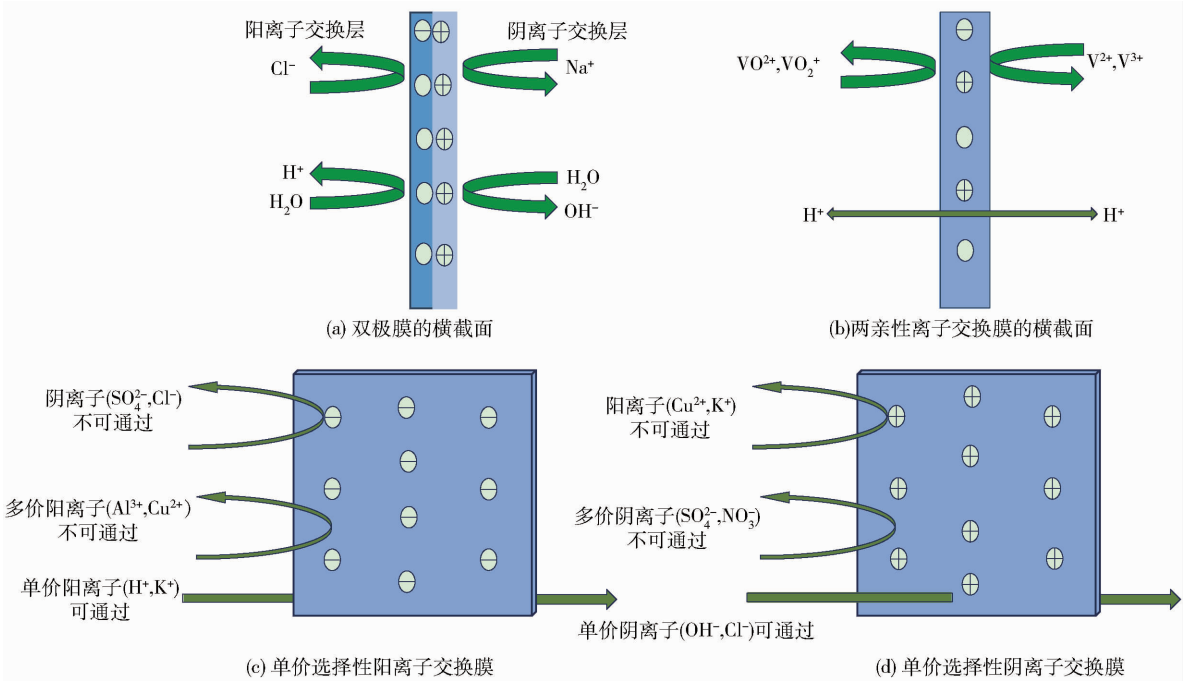
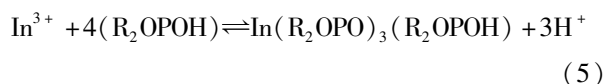
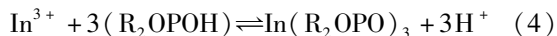


图 2 部分特殊离子交换膜结构

Fig. 2 Partial view of special ion exchange membranes

达 34.6 和 27.2 mg/g。在 25 ℃ 和 70 ℃ 下分别发生反应式(4)和(5)。该方法通过形成特定化合物,最终将铜成功分离,这是一种简单和低廉的实现铜提取分离的方法,推进了铜的回收再利用工艺发展。



3 电解提纯

电解提纯法是利用电化学反应原理制备、提纯高纯钢最常用的一项技术,是一种化学提纯方法,常用于将 2N 级粗钢提纯至 5N 级纯钢,即高纯钢提纯工艺第一阶段。如图 3 所示,电解提纯钢工艺利用精钢、电解质和阳极钢合金的密度差形成液体分层,在酸性电解液中通入直流电,阳极中的钢就会产生电化学反应,比 In^{3+} 离子活泼的金属离子与 In^{3+} 离子一起进入电解液,而活泼性比钢低的金属离子不发生电化学反应,无法进入到电解液,最后沉积在阳极泥当中;而由于 In^{3+} 离子的得电子能力比其他活泼金属离子强,所以最先析出,从而实现分离,在阴极生成高纯度金属钢^[28-30]。

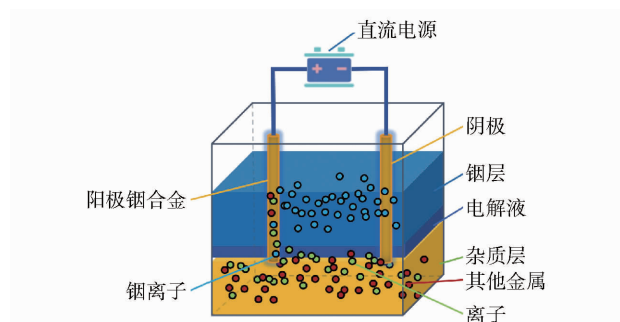


图 3 电解主要装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the main electrolysis apparatus

2024 年 Fan 等^[30-31]提出了一种结合支持向量回归(SVR)和多目标遗传算法(NSGA-II)的机器学习优化方法,成功测量出电解工艺的最佳参数(In^{3+} 浓度 $80 \sim 90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NaCl 浓度 $85 \sim 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 明胶浓度 $0.5 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度 $65 \sim 70 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{pH} = 2.5$, 极间距 $40 \sim 60 \text{ mm}$), 结果表明,采用上述优化参数进行电解精炼实验,所得产品的 Cu 和 Pb 元素含量低于国家 5N 钢标准。该方法成功实现了钢电解精炼关键杂质元素(Cu, Pb)含量的协同优化,为高纯钢的高效稳定生产提供了数据驱动的优化策略。

有学者采用液态钢作为工作电极进行了高纯钢制备。Cui 等^[32]在熔融 LiCl-KCl 中,于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件

下研究了 In_2O_3 的电化学氧化还原过程,试验采用液态锡和液态锌作为阴极,1.7 V 恒压电解 2 h,结果表明,在液态阴极下可以制备钢,这为电解钢提供了新的思路。

有学者在针对性去除某些杂质方面也取得了突破。Xu 等^[4]针对常规电解提纯中难以去除的 Cd、Pb、Sn 三种杂质,采用共晶共沉淀法去除溶液中的 Pb^{2+} ,预电解去除溶液中的 Sn^{2+} ,通过加热活化 In^{3+} ,减少阴极中 Cd^{2+} 的沉积,该工艺省去了传统工艺中将卤化盐和粗钢一起高温冶炼来去除镉、铅和锡过程,使该工艺更加高效,需要的设备更简单,废物排放更少,只需一次电解精炼即可将 99% 的粗钢提纯至 99.99% 以上。Hou 等^[3, 33]研究锡离子对钢电沉积行为的影响发现,在硫酸钢电解液中加入 SnSO_4 ,浓度达到 5000 mg/L 时,杂质锡比钢先析出,这为针对性去除锡提供了一个很好的解决方案。

近几年来,超声波辅助电解工艺备受关注,超声波搅拌不仅可以加速质量传递,清洁电极表面,还能提高反应速率,从而提高电沉积效率,超声电解是超声与电解提纯相结合的一种改进的电化学方法^[34],其基本原理如图 4 所示。2016 年, Hosein Kafashan 等^[35-36]将超声波与电解提纯结合利用,大幅提高了电解效率,例如在处理含有还原铜的溶液时,在超声辅助下,铜还原在 10 min 内完成而在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下常规加热,该过程需要大约 17 h,由此可见超声波电解较一般电解具备显著优势。

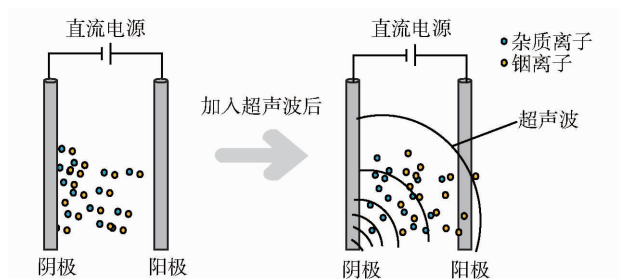


图 4 超声波电解基本原理图

Fig. 4 Basic principle diagram of ultrasonic electrolysis

4 区域熔炼

区域精炼是一种深度提纯金属的技术,可用于各种金属的提纯,如锗、锡、铝、铈、钢、镉、镓等,其本质是利用杂质元素在主金属固态和熔融状态下溶解

度的差异,使杂质析出或改变杂质元素的分布,理论上,该技术可以获得高达 8N 的高纯度金属^[37]。

当杂质扩散界面随精炼区移动时,凝固界面处的杂质可以随着精炼区移动而不断在液体或固体移动,最终,杂质被集中在金属锭的首尾两端,而中间

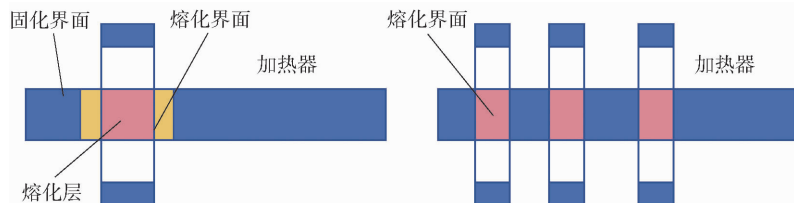


图5 区域熔炼法原理图

Fig.5 Schematic diagram of the regional melting method

区域熔炼法通常作为提纯金属的最终步骤,被广泛运用于生产当中,如 Nyrstar、YoungPoong、PPM Pure Metals GmbH、Teck、Dowa Electronics Co., Ltd、Indium Corporation、广东先导稀材股份有限公司等众多半导体及稀贵金属提纯公司应用此方法对金属钢进行提纯。

Yang^[39]认为锭长/面积长比、容器类型和纯度、环境气体组成、真空度等是实现金属产品纯度的限制,杂质的平衡分布系数 k_0 是决定杂质迁移率的关键因素,其贯穿于离析提纯过程。平衡分配系数 k_0 不是固定的,因此引入有效分配系数 k_{eff} 来提高区域精炼效率。最简单的方法是优化 k_{eff} (式(6)),可以看出, Δ 值越大, k_{eff} 也越大,不利于区域细化^[38]。

$$k_{\text{eff}} = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) e^{-f\Delta/D}] \quad (6)$$

式中: f 为区域熔化速率; D 为杂质扩散速率; Δ 为附面层厚度。

熔区移动速度(即区域精炼速度)的选择直接影响提纯效率,从而关系到生产成本^[40]。Zhang^[41]在提纯金属锡时发现,当区域精炼速率从1.4 mm/min降低到0.6 mm/min时,经过10次精炼后,钢锭中的金属纯度从99.998 24%提高到99.999 06%。Wan^[42]发现当区域精炼速率为1 mm/min时,铝含量大于5 N(99.9992%)样品。Prasad^[40]在提纯碲时对工艺参数进行了优化,发现区域熔化速度为30 mm/h时效果较好,可获得7 N纯碲材料。

Li等^[43]针对多精炼区设计了真空区精炼系统,其可以在无需高真空条件下制备高纯6N钢,并且可以显著降低技术门槛和气体原料成本,具有良好的应用前景。搭配加入外场通常有利于加快扩散和

部分被部分纯化。大多数杂质在固体金属中的溶解度远低于在液体金属中的溶解度,这导致这些杂质在区域熔炼时发生强烈的偏析。有利于杂质的去除。因此,经过多次区域精炼后,杂质可以在尾端被大量富集区。区域熔炼提纯原理如图5所示^[38]。

结晶速度,比如电流场、磁场等,在精炼过程中施加电流场可以通过电迁移改善凝固界面处杂质的偏析,如Dost等^[38]在精炼镉过程中施加电流场,结果表明,外场的加入可以提高镉中杂质的迁移速度,该结果对于高纯钢的提纯同样具有借鉴意义。

5 蒸馏法

在密闭条件下设定相同温度时,不同的金属具有不同的饱和蒸气压。根据这一原理,可以初步判断杂质能否从基体金属中分离出来。真空蒸馏利用这一原理分离基体金属和杂质,原理如图6所示。在真空加热环境中,饱和蒸气压高的杂质率先挥发到气相中,然后蒸气在冷凝作用下变成固体晶体,附着在冷凝器管的管壁上;蒸气压相对较低的杂质将留在真空底部的坩埚中实现分离^[44]。真空蒸馏具有过程短、效率高、环保等优点,此外,其具有节能和清洁生产的优势,已被广泛应用于合金分离和二次资源回收。如国内外知名企业 Indium Corporation、ALB Materials Inc、Rasa Industries, Ltd、PPM Pure Metals GmbH、Indium Corporation、Recylex Group 等公司均使用此方法进行深度提纯。

在真空度一定时,蒸馏温度和蒸馏时间是提纯工艺最大的影响因素。Gao等^[45]采用真空气化定向冷凝技术从铅阳极泥中提取碲,结果表明,在一定的条件范围内,金属的挥发速率与蒸馏温度和时间成正比。

Liang等^[46]设计了卧式分级冷凝真空炉,其通过具有高精度的温度控制系统来控制加热和冷凝,当对挥发区进行加热时,可在石英管内形成由高到

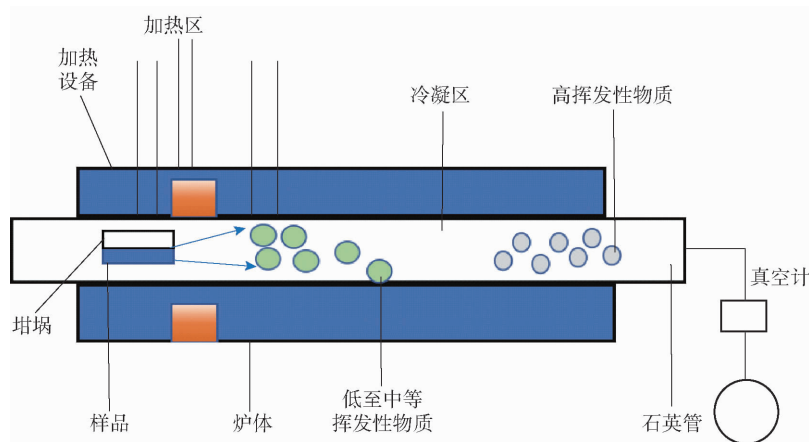


图 6 蒸馏装置原理图

Fig. 6 Schematic diagram of distillation apparatus

低的温度场。Xu 等^[44]不断对设备进行改进优化,利用电磁感应的电磁力将金属材料悬浮在石英管中,在电磁感应的加热和搅拌下,杂质挥发得更充分,同时可避免坩埚对物料的污染。

此外,多级精馏也备受关注。在提纯高纯钢的实验中,采用先低温精馏后高温精馏的方法,大幅降低了杂质含量,提高了金属的提纯率。Li 等^[47]改进了蒸馏法,采用多级精馏的方法,先低温精馏后高温精馏,大大降低了杂质的含量,钢在第一阶段的残留物中挥发,与饱和蒸气压较低的 Ag、Sn、Cu、Fe、Ni 和 Si 等杂质元素分离,产生精制钢。2023 年,Chen 等^[48]提出了一种新的两段真空蒸馏方法,低温精馏(1 223 K,保温时间 3 h)和高温精馏(1 473 K,保温时间 5 h),在 7×10^{-3} Pa 的系统压力下,成功地将粗钢(99% wt%)纯化为精钢(99.995 wt%)。该策略有望替代传统的电解工艺,实现精炼钢的清洁生产,达到绿色冶炼的目的。

6 吸附法

除了上述制备提纯方法外,还有其他许多能够有效提纯钢的方法,比如吸附法、升华法,其中吸附法被证明是最有前景的方法,因为在吸附剂解吸过程中,钢离子以高纯度钢离子的形式分离,并且钢离子解吸后,吸附剂可以重新用于钢离子的分离^[49]。

近年来,由于 MOF(金属有机框架)可以通过添加不同官能团,表现出较高的选择吸附性和吸附量,因此备受关注。2024 年, Li 等^[50]报道了一项引入了 TA 分子的新型吸附剂 MOF-808-TA,新 MOF-

808-TA 对钢的吸附量远远大于未修饰的 MOF-808,达到 173.3 mg/g; Zhao 等^[51]将一种纳米级 MOF(UiO-66-(COOH)₂)嵌入到海藻酸钠中形成 UiO-66-(COOH)₂/SA 复合微珠,这种微珠具有高抗压性和高吸附量,间歇吸附实验表明,在 In^{3+} 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,UiO-66-(COOH)₂/SA 珠的 In^{3+} 吸附量为 $81.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,为吸附分离钢提供了一种有效的吸附剂。

还有多篇文献报道了其他对钢有优良吸附性的复合物。2021 年, Li 等^[52]报道了一种由三聚氰胺和甲酸合成的富含羟基和胺的聚三聚氰胺甲酸网络(PAN-FA),将其作为吸附剂对钢进行分离,这种复合物廉价、合成简单,并且对钢的吸附量大,在温度 30°C 、 $\text{pH} = 4.0 \sim 6.0$ 的酸性水溶液中,该吸附剂对 In^{3+} 的吸附能力达到 $206.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这是迄今为止报道的钢吸附剂中吸附能力最高的。2023 年,新型嘧啶基吸附剂被报道,研究表明其对钢具有较高选择吸附性,但也需要进行补充研究,以优化其性能^[53]。

7 总结及展望

7.1 主要提纯方法的优缺点

萃取法可在常温操作,应用广泛,具有节省能源、操作方便的优势;但目前使用的萃取剂都是有机溶剂,需使用大量有机溶剂、酸性溶液,后续还要解决废水处理、环境污染问题。

离子交换法借助于固体离子交换剂提纯,具有可重复利用、再生容易的优点,应用较为广泛;但目

前存在制备技术复杂、设备要求高、费用较高的缺点。未来,离子交换法作为一种可再生的提纯技术,通过进一步降低生产成本,将有广阔的发展前景。

电解法批量生产能力大于蒸馏、冶炼等高耗能物理工艺,所需设备也更简单,操作环境更友好,工序更简单,不仅能分离杂质,还可以利用电子直接还原金属离子;但电解法生产周期长、电能消耗大的缺点,后续还需要对电解液废液进行处理回收。

区域熔炼法能够提纯制备高纯度的金属,而且不会对环境产生污染,具有高效、节能、环保、工艺流程简单可控法人优势;但该技术对原材料纯度要求高,对分配系数在1左右的杂质纯化效果不好。

蒸馏法也可生产制备高纯度的金属,并且无污染,操作简单;但蒸馏法效率低、设备和能耗成本高,在高温蒸馏过程中还可能产生有害物质。

7.2 建议和展望

不同的高纯铟制备提纯方法都有各自的特点和优缺点,需要针对应用场景和具体情况,选择合适的制备提纯方法,也可以采用多种方法联合提纯来达到目的,目前高纯铟能够达到的最高纯度为8N(99.999 999%)。未来高纯铟的制备研究还需要关注以下几个方面。

1)针对不同的高纯铟制备方法,进行改进和升级,不断优化其核心工艺参数,减少成本,简化流程。

2)进一步发展高纯金属的分析检测技术,从而更深入探索高纯金属的纯化机理。目前的分析检测技术还达不到实时监测,对区域熔炼过程中杂质的迁移机理研究不够深入。

3)在生产建设中引入人工智能,稳定产品质量。由于高纯金属制备流程长,且受环境影响,关键工序无法固定工艺参数,使得产品质量不稳定。在生产建设中引入人工智能,利用大数据大模型,贯穿全流程提纯制备,以数字化驱动工艺生产,这是未来必须探索的一个方向。

[参考文献]

- [1] SUN G, AN Y, GAO S. Insights into the indium enrichment of the Ashele VMS Cu-Zn deposit, Altay, NW China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2024, 264: 107544. DOI: 10.1016/j.gexplo.2024.107544.
- [2] ALFANTAZI A M, MOSKALYK R R. Processing of indium: a review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(8): 687 - 694. DOI: 10.1016/S0892-6875(03)00168-7.
- [3] HU M, WANG Y, CHEN Z, et al. Study of Indium

electrodeposition and nucleation mechanism in acidic solution using EQCM[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 443: 141963. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141963.

- [4] XU S, WANG G, FAN J, et al. Preparation of high purity indium by chemical purification: Focus on removal of Cd, Pb, Sn and removal mechanism[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 200: 105551. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105551.
- [5] XU L, CHEN G, ZHANG X, et al. Waste ITO target recycling for efficient indium recovery through a closed-loop process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112136. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112136.
- [6] FANG Z, TAN Z, JIANG F, et al. Preparation of extraordinary high-density indium-tin oxide target on the basis of pressure-less sintering method[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 2271 - 2281. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.345.
- [7] WANG X L, ZHAO H L, TARSOLY G, et al. Effect of the gas flow rate in the focused-oxygen plasma treatment of solution-processed indium oxide thin film transistors[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 643: 158651. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158651.
- [8] ZHENG K, BENEDETTI M F, VAN HULLEBUSCH E D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste)-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 347: 119043. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119043.
- [9] AJIBOYE T O, AMAO I O, ADEYEMI W J, et al. Overview of medical and biological applications of indium(III) complexes[J]. *Chemistry Africa*, 2024, 7(4): 1729 - 1748. DOI: 10.1007/s42250-023-00871-5.
- [10] ROMERO-RESENDIZ L, GÓMEZ-SÁEZ P, VICENTE-ESCUADER A, et al. Development of Ti-In alloys by powder metallurgy for application as dental biomaterial[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 1719 - 1729. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.02.014.
- [11] NIU J J, WANG W Y, LIU Q, et al. Study on ICP-MS testing method for high-purity indium impurity elements[J]. *Infrared*, 2024, 45(3): 23 - 28. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.03.004.
- [12] WU W, DONG C, ZHAO C, et al. High-temperature accelerated storage performance of indium antimonide wafers[J]. *Infrared*, 2023, 44(8): 13 - 19. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.08.002.
- [13] SHE W L, ZHAO C, DONG T, et al. Research progress in indium antimonide single crystal material[J]. *Laser & Infrared*, 2024, 54(2): 235 - 241. DOI: 10.3969/j.issn.1001-5078.2024.02.011.
- [14] LIN J, LI X, CHEN W, et al. Mapping the upstream journey of China's indium: A trade-linked substance flow analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 135051. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135051.

- [15] MEJÍAS O, PARBHAKAR-FOX A, JACKSON L, et al. Indium in ore deposits and mine waste environments: Geochemistry, mineralogy, and opportunities for recovery [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2023, 255: 107312. DOI: 10.1016/j.gexplo.2023.107312.
- [16] ZHANG K, WU Y, WANG W, et al. Recycling indium from waste LCDs: A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, 104: 276–290. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.07.015.
- [17] KHEZERLOO S, NASIRPOUR N, POURHOSSEIN F, et al. Bioleaching of indium from spent light-emitting diode monitors and selective recovery followed by solvent extraction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 335: 117520. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.117520.
- [18] LI X, WEI C, DENG Z, et al. Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 348–355. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.10.021.
- [19] DRZAZGA M, PALMOWSKI A, BENKE G, et al. Recovery of germanium and indium from leaching solution of germanium dross using solvent extraction with TOA, TBP and D2EHPA [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 202: 105605. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105605.
- [20] TAN Z, JIN X, ZHEN Y, et al. Recovery of indium and germanium from In-Ge residue leaching solution using solvent extraction and tannin precipitation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124416. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124416.
- [21] DE-LA-CRUZ-MORENO J E, CENICEROS-GÓMEZ A E, MORTON-BERMEA O, et al. Recovery of indium from jarosite residues of zinc refinery by a hydrometallurgical process [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203: 105697. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105697.
- [22] YAO D, GE T, XU L, et al. Complexation mechanism of crown ether with indium in the presence of KI: Toward efficient recovery of indium from secondary resources [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122936. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122936.
- [23] CHEN G, XIONG Y, XU L, et al. Recovery of indium by solvent extraction with crown ether in the presence of KCl and stripping with HCl: A mechanistic study[J]. *Hydrometallurgy*, 2024, 229: 106378. DOI: 10.1016/j.hydromet.2024.106378.
- [24] NAYAK S, DEVI N. Development of hydrometallurgical process for indium recovery from waste liquid crystal display using Cyphos IL 101[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2556–2567. DOI: 10.1016/s1003-6326(20)65401-2.
- [25] LEE S K, LEE U H. Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewati® TP207) for indium recovery[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 40: 23–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.05.016.
- [26] ASSEFI M, MAROUFI S, NEKOU EI R K, et al. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 814–822. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.165.
- [27] FORTIN-LECOMTE C, TRAN L H, RIOUX G, et al. Recovery of indium from acidic leach solutions of spent LCD panels using ion exchange[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 210: 105845. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105845.
- [28] WANG Z, WANG Y, LIU S, et al. Efficient removal of fission product thulium by electrolytic refining and high temperature adsorption of molecular sieves to achieve the purification and reuse of waste salt[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 341: 126639. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126639.
- [29] CIRO E, DELL'ERA A, PASQUALI M, et al. Indium electrowinning study from sulfate aqueous solution using different metal cathodes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103688. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103688.
- [30] FAN H Q, LI F, ZHENG H X, et al. Multiple factors influencing high-purity indium electrolytic refining[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 71: 148–160. DOI: 10.1016/j.cjche.2024.04.014.
- [31] FAN H Q, ZHU X, ZHENG H X, et al. Machine learning-based multi-objective parameter optimization for indium electrowinning [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328: 125092. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125092.
- [32] CIRO E, DELL'ERA A, PASQUALI M, et al. Indium electrowinning kinetics on titanium, aluminum and copper supports from sulfate solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 885: 115099. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115099.
- [33] HOU Z, LI J, WANG X, et al. Effect of tin ion on electrodeposition behavior of indium [J]. *Electrochemistry*, 2022, 90(8): 087007–087007. DOI: 10.5796/electrochemistry.22-00051.
- [34] XIAO F, MO Z, ZHAO F, et al. Ultrasonic-electrodeposition of gold-platinum alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid composite film and their electrocatalysis towards the oxidation of nitrite [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(11): 1740–1743. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.09.004.
- [35] KAFASHAN H, AZIZIEH M, NASIRI VATAN H. Ultrasound-assisted electrodeposition of SnS: Effect of ultrasound waves on the physical properties of nanostructured SnS thin films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 962–968. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.201.
- [36] CERCHIER P, DABALÀ M, BRUNELLI K. Green synthesis of copper nanoparticles with ultrasound assistance [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2017, 6(3): 311–316. DOI: 10.

- 1515/gps-2016-0192.
- [37] TIAN Q, HE Z, XU Z, et al. Experimental analysis of high purity tellurium prepared by zone refining[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2024, 55(2): 772 – 781. DOI: 10.1007/s11663-023-02989-w.
- [38] YU L, KANG X, CHEN L, et al. Research status of high-purity metals prepared by zone refining[J]. Materials, 2021, 14(8): 2064. DOI: 10.3390/ma14082064.
- [39] YANG G, GOVANI J, MEI H, et al. Investigation of influential factors on the purification of zone - refined germanium ingot[J]. Crystal Research and Technology, 2014, 49(4): 269 – 275. DOI: 10.1002/crat.201300418.
- [40] PRASAD D S, MUNIRATHNAM N R, RAO J V, et al. Effect of multi-pass, zone length and translation rate on impurity segregation during zone refining of tellurium [J]. Materials Letters, 2006, 60(15): 1875 – 1879. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.12.041.
- [41] HUAN Z, ZHAO J, XU J, et al. Preparation of high-purity tin by zone melting [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2020, 61(1): 9 – 20. DOI: 10.3103/S10678212200010186.
- [42] WAN H, ZHAO J, YANG B, et al. Study on the effective distribution coefficient of impurity separation in the preparation of high purity aluminum [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 10366 – 10376. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.050.
- [43] LI M, TIAN Q, WU M, et al. Numerical simulation analysis on solute redistribution of In-1 wt% Sn alloy during multipass vertical zone refining process [J]. Journal of Crystal Growth, 2021, 565: 126156. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126156.
- [44] XU Z P, JIA L L, HE Z Q, et al. A review of preparing high-purity metals by vacuum distillation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(5): 1634 – 1654. DOI: 10.1016/s1003-6326(24)66496-4.
- [45] GAO Z, KONG X, YI J, et al. Vacuum gasification-directional condensation for separation of tellurium from lead anode slime [J]. Metals, 2021, 11(10): 1535. DOI: 10.3390/met11101535.
- [46] LIANG D, TIAN Y, YANG B, et al. One-step preparation of high purity magnesium by vacuum distillation technology [J]. Vacuum, 2021, 192: 110464. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110464.
- [47] LI D S, DAI Y N, YANG B, et al. Purification of indium by vacuum distillation and its analysis[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(2): 337 – 341. DOI: 10.1007/s11771-013-1493-z.
- [48] CHEN L, WANG Y, KONG L, et al. A clean and short process for the preparation of refined indium and investigation of migration distribution pattern of impurities thallium and tin via vacuum distillation[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 1382 – 1392. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.12.062.
- [49] CHIOU C S, CHUANG K J, CHEN H W, et al. Magnetite modified with amine polymer to adsorb indium ions[J]. Powder Technology, 2015, 279: 247 – 253. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.015.
- [50] LI P, LIU S, TIAN H, et al. An anionic metal-organic framework decorated with tartaric acid for enhanced adsorption of indium ions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 370: 113059. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113059.
- [51] ZHAO X, ZHANG X, GAO X, et al. Facile preparation of metal-organic framework beads for effective capture of indium ion [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 329: 124452. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124452.
- [52] LI G, ZHANG B, MA Z, et al. Facile synthesis of hydroxyl-and amine-riched porous polymer for indium recovery in water[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111162. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111162.
- [53] HAMZA M F, ABD EL-HAMID A A M, GUIBAL E, et al. Synthesis of a new pyrimidine-based sorbent for indium (III) removal from aqueous solutions-Application to ore leachate[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123514. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123514.

Research progress on purification technology of high purity indium

ZHU Yanqiu¹, ZHAO Pan¹, LIANG Hongjia¹, QIU Jingwen¹, JIANG Yijing¹,
ZHANG Xinguang², WANG Longbin²

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. China Rare Earth Guangxi Co. , Nanning 530000, China)

Abstract: Indium is a high-quality rare and precious metal element. When its purity reaches 99.999% (5N), it is referred to as high-purity indium. High-purity indium exhibits significantly superior performance, stability, and controllability compared to industrial-grade indium, making it highly valuable in advanced fields such as electronic chips and national defense. This paper provides a comprehensive review of various available technologies for the preparation and purification of high-purity indium, along with the latest research progress. The advantages and disadvantages of key methods, including solvent extraction, ion exchange, electrolysis, zone melting, distillation,

and adsorption, are critically analyzed. Solvent extraction offers advantages such as energy efficiency and operational convenience, but it requires extensive use of organic solvents and acidic solutions, posing challenges in wastewater treatment and environmental pollution. Ion exchange is widely applied due to its reusability and ease of regeneration; however, its complex preparation technology, high equipment requirements, and elevated costs limit its broader adoption. Future reductions in production costs could significantly enhance its prospects. Electrolysis features simple equipment, environmentally friendly operation, and straightforward procedures, enabling both impurity separation and direct reduction of metal ions via electrons. Nevertheless, its long production cycles, high energy consumption, and the need for post-treatment of electrolyte waste remain drawbacks. Zone melting is highly efficient, energy-saving, and environmentally benign, with a simple and controllable process, yet it demands high-purity raw materials and exhibits limited effectiveness in purifying impurities with partition coefficients close to 1. Distillation is pollution-free and operationally simple but suffers from low efficiency, high equipment and energy costs, and potential generation of hazardous substances during high-temperature processes. Beyond improving existing technologies and optimizing core process parameters, future advancements in high-purity indium purification urgently require the integration of artificial intelligence and the exploration of industrialized pathways for advanced purification techniques.

Key words: high purity indium; purification process; extraction; ion exchange; electrolysis; area smelting; distillation; adsorption

打造行业关键共性技术高质量供给中国有研共性技术研究院成立

9 月 17 日,中国有研科技集团有限公司(以下简称“中国有研”)共性技术研究院成立暨有色金属行业共性技术研讨会在京召开。中国有色金属工业协会党委书记、会长葛红林,国务院国资委科技创新局局长方磊,中国有研党委书记、董事长赵晓晨出席会议并致辞。中国工程院院士干勇、刘炯天作主旨报告。

葛红林对中国有研共性技术研究院提出 4 点期盼:一是勇攀高峰,不断攻克行业关键共性技术。聚焦战略性结构材料、稀土新材料、智能传感与先进功能材料、高品质原材料、新材料表征评价等关键领域,不断突破重大共性技术攻关,为行业高质量发展打下坚实根基。二是勇担使命,支撑引领行业高质量发展。聚焦产业转型升级的重大需求,围绕新一代信息技术、航空航天、国防军工、新能源、高端装备等重点产业链,加速科技成果转化,推动战略性新兴产业壮大。三是开放创新,释放协同创新的集聚效应。加快推动产学研用深度融合,突破体制机制和门户壁垒,联合集聚创新资源,全面提升体系化攻坚合力,加快构建有色金属行业的协同创新生态。四是深化变革,大力提升行业创新效能。勇于探索符合重大共性技术攻关规律的新型科研组织模式,积极拓展大数据、人工智能等技术在行业研发和生产中的深度应用,提升行业数智化水平。通过机制创新与模式变革,不断提升行业整体创新效能。

(资料来源:中国有色金属报)