

УДК 669.054:669.015.5:669.872

## Проблемы и перспективы извлечения индия и производства высокочистого металла

<sup>1</sup>А.А. Семенов\*, <sup>2,3</sup>С.А. Ухов\*\*, <sup>3</sup>С.А. Семенов

<sup>1</sup> АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва

<sup>2</sup>КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга,

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва

\* [alaseменов@bochvar.ru](mailto:alaseменов@bochvar.ru), \*\* [ukhov-s@mail.ru](mailto:ukhov-s@mail.ru)

Посвящается памяти наших коллег и учителей,  
профессоров МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
Вячеслава Ивановича Букина и Павла Ильича Фёдорова

*Данный обзор обобщает результаты исследований, ставящих целью изучение и развитие методов получения высокочистого индия как коммерческого продукта из первичного и вторичного сырья. Проведён обзор минеральных и техногенных источников индия, а также материалов его рециклинга. Отражены геохимия индия и проблемы, связанные с поиском его новых рациональных источников. Детально рассмотрены наиболее эффективные способы в технологии получения индия марки Ин0000 (99,9999%, 6N) и более высокой чистоты. Приведена принципиальная технологическая схема получения высокочистого металла. Особо выделены новые и перспективные методы в технологии, ранее в литературе не анализированные. Наибольшее внимание уделено электрохимическим методам, химической обработке, кристаллизации, вакуумной дистилляции и электропереносу в магнитном поле, а также получению индия через монохлорид и моноиодид. Обобщены данные по примесям на промежуточных и на конечных стадиях. Проблемы, возникающие при очистке, определяются поведением конкретных примесей, которые связаны с их химическими и физическими свойствами, например, электродными потенциалами, летучестью, константами устойчивости комплексов и т.п., и их взаимодействием с основным макрокомпонентом. Требуемая чистота конечного продукта и очистка от отдельных примесей достигается комбинированием методов в определенной последовательности. Проведён анализ возможностей производства и реализации индия в России с учётом общего уровня экономики и микроэлектроники в стране. Единственным производителем индия в РФ является ПАО «Челябинский цинковый завод» мощностью 5-6 т/год 99,999% металла с возможностью расширения до 15 т/год. Отсутствие внутреннего производства высокочистого мышьяка и многих других необходимых компонентов, а также оборудования препятствует реализации высокочистого индия для синтеза соединений  $A^{III}B^V$  в России. Тем не менее, комплексное возрождение независимой отечественной металлургии является для нашей страны жизненно важной задачей.*

**Ключевые слова:** индий, технологически критические элементы, высокочистые материалы, кристаллизация, электроперенос в магнитном поле, электролиз, вакуумная термообработка, химическая обработка, экстракция, электроника.

-----

## Problems and prospects of indium recovery and production of high-purity metal

<sup>1</sup>A.A. Semenov\*, <sup>2,3</sup>S.A. Ukhov\*\*, <sup>3</sup>S.A. Semenov

<sup>1</sup>JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

<sup>2</sup>Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga

<sup>3</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow

\*[alaseменов@bochvar.ru](mailto:alaseменов@bochvar.ru), \*\* [ukhov-s@mail.ru](mailto:ukhov-s@mail.ru)

*This review summarizes the results of research aimed at studying and developing processes for the preparation of high-purity indium as a commercially product from primary and secondary raw materials. A review of mineral and technogenic sources of indium, as well as recycling materials, was carried out. The geochemistry of indium and the problems associated with the search for its new rational sources are reflected. The most effective methods in the technology for producing indium of In0000 (6N, 99,9999%) grade and higher purity are considered in details. A basic technological scheme for obtaining high-purity metal is presented. New and promising methods in technology that have not previously been analyzed in the literature are highlighted. The greatest attention is paid to electrochemistry, chemical processing, crystallization, vacuum distillation and electrical transfer in a magnetic field, as well as indium production through monochloride and monoiodide. Data on impurities at intermediate and final stages are summarized. Problems encountered during purification are determined by the behavior of specific impurities, which are associated with their chemical and physical properties, for example, electrode potentials, volatility, complex stability constants, etc., and their interaction with the main macrocomponent. The required purity of the final product and purification from individual impurities is achieved by combining methods in a certain sequence. The analysis of the possibilities of production and sale of indium in Russia was conducted taking into account the general level of the economy and microelectronics in the country. The only indium producer in the Russian Federation is PJSC «Chelyabinsk Zinc Plant» with a capacity of 5-6 tons/year of 99,999% metal with the possibility of expanding to 15 tons/year. The lack of domestic production of high-purity arsenic and many other necessary components, as well as equipment, hinders the sale of high-purity indium for the synthesis of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> compounds in Russia. However, the revival of an independent domestic metallurgy is a strategically important task for our country.*

**Keywords:** India, technologically critical elements, high -sophisticated materials, crystallization, power transmission in a magnetic field, electrolysis, vacuum heat treatment, chemical treatment, extraction, electronics.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение высокочистых, так называемых «технологически критических» элементов, в первую очередь таких, как In, Ga, As, Sb, Ge, Te, является важнейшим фактором развития современной электроники [1–6].

Индий, его сплавы, соединения и покрытия на их основе широко применяются в самых различных сферах, включая космическую технику и атомную энергетику, но наибольшее значение этот металл имеет в качестве компонента важнейших полупроводниковых материалов, где его используют в особоочистом виде [7-10]. Благодаря высокому сечению захвата нейтронов он находит применение в составе регулирующих стержней атомных реакторов, а также в составе стёкол поглощения тепловых нейтронов [9, 10]. Изотопы индия <sup>111</sup>In, <sup>113m</sup>In входят в состав радиофармацевтических препаратов в ядерной

медицине. Этот металл также может применяться в качестве индикатора нейтронов или для измерения потока тепловых нейтронов.

Высокочистый и особоочистый индий, т.е. индий марки Ин0000 (6N, 99,9999%, «шесть девяток») [11, 12] и с ещё более высокой чистотой – один из основных базовых компонентов полупроводников и их твёрдых растворов [10, 13, 14]. Например, антимонид индия InSb используется для изготовления датчиков Холла, высокочастотной электроники, ИК-детекторов; арсенид индия – для высокотемпературных термоэлектронных материалов; фосфид индия – для подложек и гетероструктур; на основе InGaAsP изготавливают светодиоды (LED) и лазеры; металлический индий служит для легирования полупроводниковых германия, кремния и арсенида галлия. До последнего времени рассматривали также перспективы материалов для тонкопленочных солнечных батарей

с высоким КПД на основе диселенида меди-индия-галлия (CIGS):  $(\text{Cu}_{1-z}, \text{Ag}_z)(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y-t}, \text{Te}_y, \text{S}_t)_2$  в сочетании с CdS, CdTe или  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)$  [3, 13, 15–17]. Для покрытий жидкокристаллических дисплеев (LCD) и плазменных панелей (PDP) в виде легированного оксида индия-олова (ITO):  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  [6–8, 13, 18, 19], основное производство которого сосредоточено в Японии и Китае, требуется преимущественно металл с чистотой 99,97–99,999% [20].

Интересно применение соединений индия повышенной чистоты как детекторов для регистрации нейтрино, для чего могут потребоваться большие объёмы металла, точнее изотопа  $^{115}\text{In}$  [21]. Легкоплавкие бинарные и тройные композиции на основе сплавов индия низкой чистоты с галлием и оловом, в частности «галлестан», жидкие при комнатной температуре, находят применение в качестве альтернативы токсичной ртути в различных областях техники, в частности, как материал жидкого анода рентгеновских источников большой мощности и яркости [22]. Приводятся примеры использования оксида индия для производства газовых сенсоров [23]. Известны и другие области применения индия, например, такие экзотические, как стоматология и ювелирное дело; соединения элемента используются в производстве катализаторов [7, 8, 24], ретардантов (замедлителей) термораспада и горения полимеров [25], но в большинстве случаев для этих целей не требуется индий чистотой выше 99,97–99,99%. Также, по большей части, не требуется металл повышенной чистоты для металлургии и машиностроения.

Важной задачей металлургии индия является повышение общей степени его извлечения из сырьевых источников. В настоящее время общее извлечение индия из минерального сырья не превышает 25–35%, остальные количества индия попадают в отвалы и захоронения.

Наиболее перспективными методами рафинирования и дополнительной очистки индия являются электрохимическая очистка, экстракция, плавка под слоем расплавов, содержащих специальные реагенты, переплавка в вакууме (вакуумная дистилляция, вакуум-термическая обработка), зонная перекристаллизация, горизонтальная направленная кристаллизация и вытягивание монокристалла из расплава по методу Чохральского, а также очистка и получение индия через монохлорид и моноиодид, в том числе из солевых расплавов, и ректификацией или зонной перекристаллизацией. Для дости-

жения приемлемой чистоты материала требуется сочетание нескольких методов очистки, реализованных в определенной последовательности [26].

Методом электропереноса (ЭП) примесей в расплаве в статическом режиме российскими исследователями получен индий чище, чем 6N, который сравним с подвергнутым дополнительной зонной очистке (относительное остаточное электросопротивление (ООС) катодного металла при 292 К по отношению к 4,2 К: 25000–27000 по сравнению с 19000 для исходного Ин00 (5N, 99,999%) [27]). Эффективность определения чистоты металла по измерению ООС основана на том, что при температурах, близких к 0 К, сопротивление определяется в основном примесями [26, 28]. Однако способ ЭП очень низкопроизводителен. Для решения этой проблемы предложено использовать электроперенос в магнитном поле (ЭПМП) [28]. Этот метод, отрабатываемый в 1980-е–2000-е гг. в НИТИ (г. Рязань) и АО «НИИМЭТ» (г. Калуга), ныне не существующих, преимущественно при получении высокочистого галлия 6N (99,9999%), требует дальнейших исследований и разработок рациональных устройств, обеспечивающих эффективное протекание процесса. Несмотря на предположения о достигнутых в этом практических успехах [29], эти возможности не ясны и, по имеющемуся опыту авторов, проблематичны.

Судя по коммерческим предложениям на интернет-ресурсах, в настоящее время в Японии, Канаде, Франции, Германии и США освоено производство ультра-высокочистого индия марок 6N5WCl (99,99995%, с контролируемыми примесями), 7N (99,99999%) для легирования кремния и германия и синтеза полупроводниковых соединений (Semiconductor Grade); 7N5 (99,999995%) для молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE Grade) [30].

В России в сентябре 2017 года на ПАО «Челябинский цинковый завод» (ПАО «ЧЦЗ», г. Челябинск, предприятие комплекса УГМК) получена первая партия высокочистого индия марки Ин0000 (6N, то есть 99,9999%). Однако перспективы этого производства не ясны, так как составить конкуренцию мировым производителям на рынке сложно, несмотря на достигнутую дешевизну. Выход – разработка, использование и освоение новых, наиболее эффективных способов, вовлечение альтернативных видов сырья – промпродуктов [31–33]. В начале 2020 г. ЧЦЗ заявил о получении пар-

тии индия 6N5 (99,99995%, по 19 контролируемым примесям) в количестве 106 кг [12]. В РФ, как и в СССР, никогда ранее в промышленных масштабах не выпускали металлургический индий чистотой выше, чем 6N. В российском стандарте отсутствуют маркировки таких материалов [11]. В то же время требование к чистоте критически важных материалов только возрастает, с ужесточением условий мировой конкуренции.

Еще в 2018 году АО «Гиредмет» (г. Москва) и ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) заявили о способности производить и продавать Ин000 (99,9992%), Ин0000 (99,9999%, 6N), и даже индий качества 7N [34, 35], но до промышленной реализации дело пока не дошло.

Очевидно, многие данные по технологии индия в настоящее время защищены в формате коммерческой тайны и открыто не публикуются. Такая практика наблюдалась также на ряде российских предприятий с 1980-х гг., но в 1990–2000-е гг. произошло «обрушение» экономики и промышленности в России с утечкой некоторых коммерчески важных данных. Многие возможности остались в прошлом, а освоение и развитие методов оставалось делом энтузиастов. В связи с этим сейчас выход на мировой уровень и восстановление потенциалов Российской Федерации в этой области является весьма сложной задачей. В начале 2025 года Китай ограничил экспорт редкого элемента индия, аналогично галлию и германию, важных для микроэлектроники и военной техники, что осложнило ситуацию на рынке.

Производство высокочистых материалов в значительной степени определяет уровень развития страны. Развитие отечественной микроэлектроники и альтернативной энергетики для нашей страны в текущей ситуации жизненно необходимо. Также нам неизбежно потребуются совершенствовать методы комплексного использования минерального сырья и цветной металлургии.

Как будет показано ниже, использование имеющихся возможностей и потенциалов производства в России металлов повышенной чистоты вполне реально. В отечественных науке и технике созданы все предпосылки для такого развития. Следует ожидать восстановления и совершенствования научной и конструкторской базы, освоение и комплексное использование новых источников ценных редких и рассеянных элементов с созданием для этого государством благоприятных экономико-

политических условий. Отечественная сырьевая база индия не лучшая в мире, но одна из наиболее перспективных по общему объёму [5].

Индий как стратегически важный элемент, наряду с галлием, даёт развитие не только полупроводниковой промышленности, но и машиностроению и энергетике, и определяет в условиях санкций против Российской Федерации независимость и экономическую устойчивость нашей страны. В условиях прогрессирующего противостояния развитие оборонно-промышленного комплекса требует создание новых производств и совершенствования имеющихся технологий.

Целью данной работы является обобщение средств, ресурсов и возможностей получения высокочистого индия, а именно источников добычи и методов производства, и определение перспектив развития этой отрасли цветной металлургии как во всём мире, так и в нашей стране.

#### **СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНДИЯ И ОСНОВНЫЕ СОПУТСТВУЮЩИЕ ПРИМЕСИ В ПОЛУЧЕНИИ ЧЕРНОВОГО И ЧИСТОГО МЕТАЛЛА**

Индий является довольно редким элементом. По разным источникам, кларк индия, т.е. его среднее содержание в земной коре, находится в диапазоне  $0,5 \div 2,5 \cdot 10^{-5}\%$  [3, 7]. В настоящее время наиболее достоверная, на наш взгляд, оценка кларка индия составляет  $\sim 1,3 \cdot 10^{-5}\%$ , т.е.  $\sim 0,1$  г/т или 0,1 ppm. Являясь типичным рассеянным элементом, индий самостоятельных месторождений не образует. Индий – преимущественно халькофильный элемент, подобный в этом цинку, но он проявляет отчасти и сидерофильный и литофильный характер [36]. На настоящий момент известно 15 его собственных минералов подтверждённого состава [2, 37–40]: самородный индий, рокезит  $\text{CuInS}_2$ , лафоретит  $\text{AgInS}_2$ , индит  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , кадмоиндит  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  [41], сакураит  $(\text{Cu,Zn,Fe,Ag})_3(\text{In,Sn})\text{S}_4$ , петрукит  $(\text{Cu,Fe,Zn})_3(\text{Sn,In})\text{S}_4$ , джалиндит  $\text{In}(\text{OH})_3$ , яномамит  $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , абрамовит  $\text{Pb}_2\text{SnInBiS}_{7-x}\text{Se}_x$  [42], ишихарит  $(\text{Cu,Ga,Fe,In,Zn})\text{S}$ , рамдонит  $\text{Pb}_{5,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{In}_{0,1}\text{Cd}_{0,2}\text{Ag}_{2,8}\text{Sb}_{10,8}\text{S}_{24}$ , знаменскийит  $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Bi}_4\text{S}_{13}$ , а также интерметаллиды: йиксунит  $\text{Pt}_3\text{In}$  и дамяоит  $\text{PtIn}_2$ . Эти минералы являются геологическими раритетами и не имеют промышленного значения в смысле из-

влечения и получения индия, однако их составы могут быть интересны с точки зрения изучения технологии и геохимии элемента.

Наибольшее содержание индия наблюдается в сульфостаннатах: цилиндрите  $Pb_3FeSn_4Sb_2S_{14}$  (0,1–1% In) и франкеите  $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$  (до 0,1% In), а также в буланжерите  $Pb_5Sb_4S_{11}$ , цинковой обманке (сфалерите)  $ZnS$  (0,1–1,5% In), станнине (оловянном колчедане, станните)  $Cu_2FeSnS_4$ , халькопирите (медном колчедане)  $CuFeS_2$  (0,05–0,1% In), касситерите  $SnO_2$  (0,002–0,45%), пирротине  $Fe_{1-x}S$ , галените (свинцовом блеске)  $PbS$ , пирите  $FeS_2$ , борните  $Cu_5FeS_4$  и антимоните (сурьмяном блеске, стибните)  $Sb_2S_3$  (0,001–0,05% In) [7, 36, 39, 43]. Из-за незначительного распространения в природе сульфостаннатов они не имеют промышленного значения. Относительно высокие концентрации индия, как правило, наблюдаются в образцах цинковых и оловянных колчеданно-полиметаллических руд с повышенным содержанием железа. Так, наиболее обогащены индием содержащие железо и марганец темные разновидности сфалерита – марматиты, и темно-бурые [7, 19, 36, 44]. Также могут быть интересны как возможные источники индия франклинит  $(Zn, Mn) Fe_2O_4$ , вольфрамит  $(Fe, Mn) WO_4$  и самарскит [7, 19, 36, 45]. Повышенное содержание индия найдено в фумарольных скважинах на Курильских островах (вулкан Кудрявый, о. Итуруп), сопряженное с отложениями кадмоиндита, абрамовита и знаменскийта [46], что может иметь практическое значение.

Основная часть запасов индия содержится в свинцово-цинковых месторождениях (70–75%), которые и являются важнейшим источником этого ценного элемента, хотя они обычно не богаты индием. Кроме этого, в перспективе представляют интерес оловянные месторождения, в которых содержание индия часто превосходит цинковые и медноколчеданные руды [7, 33].

Сульфидные минералы железа в настоящее время практически не перерабатываются, в то время как в них может находиться значительное количество индия. Есть данные по его повышенному содержанию даже в вольфрамовом и титановом сырье [5, 7, 36, 45]. Эти источники могут оказаться перспективными в случае существенного повышения цены на металл, связанного с исчерпанием основных его запасов.

Мировыми лидерами по запасам индия являются Канада (до 15% мировых запасов, из ко-

торых большая часть – источники высокого и среднего качества), Боливия (до 20%, также высокого качества), Китай (18%), Россия (14%, прежде всего, источники сравнительно низкого качества), Германия, Япония и США. Кроме этого, залежи индий-содержащих руд находятся в Португалии, Австралии, Перу, Великобритании, Бразилии, Казахстане, Бельгии, Узбекистане, ЮАР, Намибии [47, 48].

С конца 1980-х – начала 1990-х гг. объём производства и потребления индия в мире увеличился более чем в 6 раз, и рынок претерпел существенные изменения [49–52]. Некоторые эксперты ожидают повышения спроса на этот металл [13, 18, 19, 51].

Рентабельными признаются руды, содержащие 0,01% индия. В перспективе, при наличии подходящей технологии обогащения, в качестве таковых могут рассматриваться и месторождения, содержащие от 0,001% до 0,01%, то есть 10–100 г/т редкого металла, с обогащением по сравнению с кларком всего в 100–1000 раз [5]. Элемент преимущественно изоморфно замещает в рудах цинк, свинец и др. элементы в комбинациях, в том числе гетеровалентно, например в сфалерите  $Zn_{1-x}S$  и галените:  $2Zn^{2+}(2Pb^{2+}) \rightarrow In^{3+} + Cu^+(Ag^+, Tl^+)$  [53, 54] или  $3Zn^{2+} \rightarrow 2In^{3+} + \Upsilon$ , где  $\Upsilon$  – вакансия [31], и в виде  $In_2S_3$  в антимоните  $Sb_2S_3$ , галените и сфалерите или в виде изоморфного  $CuInS_2$  (соответствует минералу рокезиту) в халькопирите и станнине. Также происходят изоморфные замещения:  $Zn^{2+} + Fe^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Cu^+$  [55],  $3Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Cu^+ + Fe^{2+}$  [40] и  $3Zn^{2+} \rightarrow Sn^{IV} + 2Cu^+$  [56]. За счет такого замещения наблюдается корреляция содержания в сфалерите индия, железа и олова. В связи с рассеянностью индия его концентрирование – серьезная задача. На рис. 1 приведена классическая геохимическая звезда Ферсмана [7, 31] с добавлением связи индия с железом. Также, как видно из схем изоморфного замещения, наблюдается некоторая геохимическая связь индия с медью и серебром.

Индий преимущественно распределяется по полупродуктам и отходам свинцово-цинкового, медного и оловянного производств, то есть может быть получен только попутно с основными минералообразующими элементами, причём его содержание в концентратах может достигать только порядка нескольких десятых процента или даже ниже. Однако на многих предприятиях цветной металлургии вообще отсутствует попутное извлечение индия.

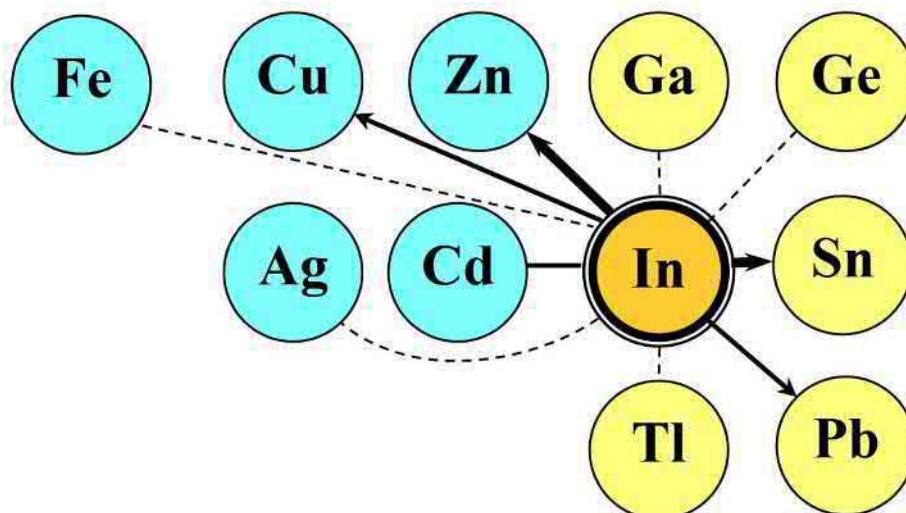


Рис. 1. Геохимическая звезда Ферсмана для индия

Индий, полученный из первичных сырьевых источников, может содержать как основные примеси Zn, Fe, Pb, Sn, Cu, Sb, As, так и сопутствующие примеси ценных редких элементов: Cd, Ge, Ga, Tl, Te, Se и др., а также благородных металлов (Ag, Pd, Au) [10, 57, 58]. В ряде случаев индию сопутствуют Re [59], Ti, Zr, Mo [36, 60], W [45]. Комплексное извлечение вышеназванных цветных и редких элементов может сделать их попутное получение более рентабельным и рациональным, даже при сравнительно низком их содержании [10, 58, 61–63]. Данные по геохимии и геологии индия обобщены и систематизированы в работах [36, 53]. Повышенное содержание редкого элемента в рудах и минералах связано почти исключительно с источниками гидротермального происхождения, особенно с высокотемпературными гидротермальными образованиями, обогащенными и оловом, и цинком одновременно [39, 40, 43, 44, 55]. В породах магматического происхождения индий обычно сопутствует железу (II) по причине близости ионных радиусов  $In^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , хотя данные катионы имеют качественно разную поляризуемость [43, 64].

Распределение индия по отходам и полупродуктам цинково-свинцового производства и по месторождениям и формы его нахождения изучены в работах [32, 36, 53, 54, 65, 66], поэтому подробно этот вопрос здесь не обсуждается. Наибольшая часть индия концентрируется в таких полупродуктах, как вельц-оксиды, а также в пылях и других возгонах свинцово-цинкового и медного производств. Для улучшения извлечения индия в вельц-оксиды осуществляют добавку хлоринаторов ( $CaCl_2$  в смеси с  $CaO$ ) [66].

Введение  $SO_2$  как восстановителя при выщелачивании In из твёрдых отходов, содержащих феррит цинка, улучшает извлечение элемента с 77,7 до 93,2% [53, 58, 66]. Повышение извлечения индия из вельц-оксидов может быть достигнуто их прокаливанием [67].

Получению высокочистого индия предшествует получение черного индия, индийсодержащих материалов и растворов. При этом вид сырья (его состав), а также стадии извлечения и предварительного концентрирования (условия вельцевания, выщелачивания, экстракции, цементации, вскрытия (растворения отходов), электрохимического рафинирования, гидролитического осаждения) определяют уровень содержания примесей и необходимость применения для извлечения и доочистки тех или иных методов [68]. Здесь подробно данный вопрос не рассматривается, он кратко изложен в ряде руководств по химии и технологии [7, 8, 69, 70]. Однако следует отметить следующие основные моменты.

Предварительное концентрирование индия в виде гидролитических осадков основных солей (в том числе арсенатных и полифосфатных), гидроксида или сульфида в ряде случаев не рационально, особенно при исходном низком содержании индия. Предварительная очистка индия от примесей осаждением их гидроксидов [71] и сульфидов [72] на практике осложнена значительным соосаждением индия, даже при  $pH \sim 0-2$ .

Применение методов финишной очистки к материалам, содержащим примеси на уровне более  $10^{-2}-10^{-3}\%$ , зачастую не эффективно. Например, при кристаллизационной очистке

и электропереносе высокая стоимость оборудования, процессов и большие возвратные потери индия делают эти методы нерентабельными.

На ранних стадиях извлечения и концентрирования индия, в случае содержания элемента в сульфатных цинковых растворах 0,01–1,0 г/л, наиболее целесообразно использовать катионообменную жидкостную экстракцию [10, 62, 73–76], которую всё же можно применять только для предварительного извлечения и очистки индия в комбинации с электрохимическими методами до чистоты от 97% до Ин0 (99,998%). Преимуществами экстракции являются лёгкость автоматизации и простота осуществления многоступенчатого процесса. Самым известным экстрагентом индия является органический раствор ди-2-этил-гексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в смеси с другими реагентами, в том числе с синтетическими жирными кислотами (СЖК, 2-этилгексановая кислота) и/или 2-этилгексанолом [66, 74, 75]. Реэкстракцию проводят 2,5–4 М серной кислотой с добавлением хлоридов. Основные недостатки систем с Д2ЭГФК связаны с тем, что во всём технологически оптимальном диапазоне кислотности  $\text{In}^{3+}$  экстрагируется вместе с  $\text{Fe}^{3+}$ . Немаловажна сложность отмывки экстрагента от железа, олова, титана и его регенерации. Значительный недостаток также – большое содержание хлорид-ионов в реэкстракте и образование межфазных взвесей [77].

Предложен катионообменный хелатный экстрагент на основе азотсодержащего пара-алкилфенолоформальдегидного олигомера «Яррезин Б» (в определённой степени аналог Kelex и LIX) [68, 76, 77] в смеси с каприловой кислотой, лишённый большинства из этих недостатков. При предварительной селективной экстракции  $\text{Fe}^{3+}$  (потери индия  $\leq 6\%$ ) и дальнейшем восстановлении его остатков до  $\text{Fe}^{2+}$ , экстракцией из цинкового сульфатного раствора с содержанием ценного элемента  $\sim 1$  г/л при начальном pH 2,2–2,8, промывке экстракта при pH  $\sim 3,5$  и реэкстракции 0,5–1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении объёмов органической и водной фаз  $V_o:V_v =$  от 1:1 до 10:1, за одну ступень в лабораторных условиях получен раствор с концентрацией индия  $\sim 9$  г/л и цинка 5 мг/л. На стадии экстракции коэффициенты разделения составляют:  $\beta(\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}) > 505$ ,  $\beta(\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \sim 200$ . Экспериментальный pH полужидкой экстракции (степень извлечения 50%) увеличивается в ряду  $\text{pH}_{1/2}: \text{Fe}^{3+} < \text{In}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ . Занижение  $\text{pH}_{1/2}$  и

$\beta(\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  для  $\text{Fe}^{2+}$  вызвано его окислением до  $\text{Fe}^{3+}$  в процессе экстракции.

Дальнейшая цементация после сульфидной очистки от мышьяка, меди, сурьмы и электролитическое рафинирование позволяют получить 99,995% (Ин1) – 99,999% (Ин00) металл.

Тем не менее хорошо отработанные эффективные технические решения на основе такого реагента, как Д2ЭГФК, в совокупности с электрохимическим рафинированием в настоящее время являются лучшими в области получения чистого индия из сильноокислых сульфатных растворов [78, 79]. Современными способами возможно концентрирование индия в 300–3000 раз и очистка его от цинка, галлия, кадмия, германия и железа [10, 61, 68, 74, 80–82].

Наиболее доступные и рентабельные запасы первичного индия, в первую очередь в цинковых рудах, могут быть выработаны уже в ближайшие 15–30 лет. Оценка мировых запасов этого элемента составляет от 75 до 95 тыс. тонн [47, 50] в отличие от ранних данных: 20–30 тыс. тонн [5]. Объёмы металла, полученного из вторичного сырья, уже намного превосходят индий, добытый из первичных источников. Если в 2011 г. мировое производство первичного индия составляло 550 т., а вторичного – 844 т., то в 2017–2019 гг. уже производство одного только первичного индия составило около 1000 тонн [3, 18, 51, 83]. Доля индия, подвергаемого дополнительной очистке до качества высокочистого и особочистого, составляет  $\sim 10$ –15%.

Китай (около 60% всего мирового производства металла) и Южная Корея (до 25%) являлись основными поставщиками черного и чистого индия (4N; 4N5; 5N, т.е. Ин00) в Японию [50], производители которой специализируются именно на высокочистом металле и превосходят всех мировых участников рынка. Потенциал научно-технической базы Китая и Кореи может позволить им в будущем составить конкуренцию Японии и в производстве высокочистого индия.

Япония, в свою очередь, является не только основным производителем материалов для электроники, но и основным производителем отходов, в том числе скрапа ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ ), некондиционных соединений  $\text{Al}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , электронного лома и лома полупроводниковых материалов.

При этом основной задачей при получении вторичного индия может являться очистка не от

макропримесей Fe, Pb, Ti и Zn, при следовых количествах In, как из первичных источников, а от Sn, As, Sb, P, Ga, Al, Ge, Si, Ni и т.п. при большом содержании In (> 50%) [58], что несколько упрощает и удешевляет производство и делает более простым поиск методов, ряд из которых известен еще с 1960-х–1990-х гг., даже таких, которые рассматривались ранее только как лабораторные научные разработки, в том числе экстракционные, электрохимические и ректификационные [32, 62, 71, 76, 84]. Наибольшая полнота извлечения всех ценных компонентов на промышленных предприятиях – задача всей современной металлургии. Однако в металлургии индия на данном этапе более важной проблемой является его глубокая очистка от критических примесей, характерных для каждого конкретного конечного материала.

В будущем в оборот гипотетически могут быть также вовлечены отработанные регулирующие стержни ядерных реакторов, содержащие индий, и некондиционные панели солнечных батарей на основе  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (полупроводниковые соединения типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ). Разработка и освоение технологий извлечения ценных элементов из вторичного сырья и их разделения является темой отдельных работ [10, 83–91].

### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ИНДИЯ

Таким образом, черновой индий, в связи с его происхождением, может быть загрязнен разнообразными примесями, каждая из которых имеет специфические свойства. Однако существуют «групповые» методы очистки и специальные приемы, позволяющие даже на данном этапе последовательно осуществить решение основных проблем производства образцов высокочистого металла [34].

По нашим данным, лимитируемыми или так называемыми критическими примесями для микроэлектроники при синтезе полупроводниковых материалов являются S, Si, Cu, Ag, Al, Mg, Ca. Для некоторых из них допустимый уровень содержания в конечном материале достигает  $10^{-6}$ – $10^{-7}\%$ , т.е. не более 0,01–0,001 ppm каждой. Ряд примесей связан с индием по химическим свойствам или образует с ним устойчивые соединения и сплавы, поэтому очистка от этих примесей может вызвать затруднения.

### Классические методы.

Большинство обзоров по химии и технологии высокочистого индия являются компиляциями [8, 29, 31, 69]. На наш взгляд, наибольший интерес представляют следующие руководства: [7, 32, 66, 92, 93].

Экстракция – эффективный метод извлечения индия, но её рекомендуют в ряде случаев и для доочистки. Основной её недостаток – загрязнение металла компонентами органических веществ, в первую очередь углеродом.

Электролизом может быть получен  $\geq 99,995\%$  индий [94], однако при этом осложнена его очистка от свинца, олова и кадмия.

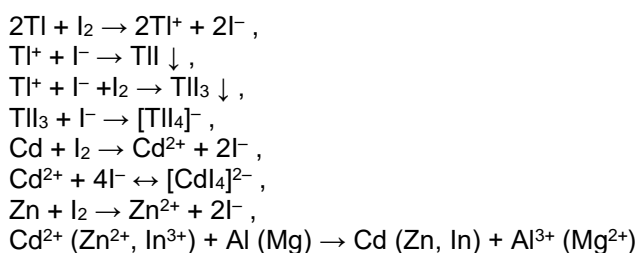
Получение высокочистого индия 7N и 8N может оказаться более трудным, чем процесс получения галлия той же чистоты, что связано с более сложным составом исходного сырья и различием химических и физических свойств, в частности большей температурой плавления индия ( $156,60^\circ\text{C}$  в сравнении с  $29,78^\circ\text{C}$  у галлия), которая приводит к большему загрязнению при контакте с материалом аппаратуры, атмосферой и к сложностям при изготовлении оборудования. Кроме этого, индий труднее сразу отделить от большинства примесей, т.к. для него, в отличие от галлия, не известны специфические химические реакции.

Тем не менее большинство используемых методов аналогичны распространенным в производстве высокочистого галлия [95] и вообще высокочистых материалов [26, 31, 96].

При этом, особенно для чистоты 7N и 8N, наиболее критичным является выбор инертного материала для аппаратуры и контейнеров. По опыту получения высокочистого галлия и индия кварц как конструкционный материал приводит к загрязнению кремнием и кислородом, нитрид бора – бором, фторопласт – фтором (по данным анализа японских специалистов) [8, 26, 92, 97]. Для получения монокристаллов GaAs и германия методом Чохральского, а также при вакуумной дистилляции индия используют графитовые тигли, тигли из пиролитического нитрида бора (PBN) [98–100]. В процессе выращивания монокристаллов высокочистого индия корейские специалисты использовали тигель из титана [99]. На ПАО «ЧЦЗ» при разливке металла использовали эмалированную посуду [66]. В технологии рассматривают возможность применения боросиликатного стекла. Для транспортировки высокочистых материалов успешно используются полиэтилен и другие полимерные материалы.

### Химические методы.

Удаление некоторых примесей химическим путем возможно переплавкой индия под слоем глицерина с добавкой йодида калия и йода или хлорида аммония при 180-200 °С [32, 94, 101]. При этом происходит очистка от кадмия, таллия, алюминия, магния, цинка и, в случае хлорида аммония, – от железа, цинка и кадмия до содержания этих примесей  $10^{-3,5}$ – $10^{-4,5}$ %. В случае KI + I<sub>2</sub> происходят следующие реакции:



Йодидные комплексы индия имеют значительно меньшую устойчивость, чем подобные комплексы кадмия и таллия. Наилучшие результаты получены при соотношении In: глицерин: KI = 1: 0,3: 0,06 [102]. Потери индия с глицерином составляют 1,8–2,2% [32].

Также возможна очистка индия от большей части Al, Zn, Sn, Ga, образующих амфотерные гидроксиды, переплавкой при 400 °С под слоем расплава гидроксида натрия или NaOH с NaCl и/или с NaNO<sub>3</sub> [94, 66]. Индий с NaOH в этих условиях реагирует незначительно и потери его минимальны.

Для аналогичного отделения следов олова в расплав NaOH с NaCl и NaNO<sub>3</sub> рекомендуют добавлять KF [101].

Соосаждение PbSO<sub>4</sub> из водного раствора с BaSO<sub>4</sub> или SrSO<sub>4</sub> позволяет снизить до  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ % содержание свинца и, возможно, олова [101].

Химические методы рационально использовать на ранних этапах очистки.

### Электрохимические методы

Электрохимические методы являются базовыми на различных стадиях рафинирования, даже на финишном этапе [94, 103].

Обычные – гидро-электрохимические методы, т.е. электролиз, не дают эффективной очистки от Pb, Sn, Cd, Tl и ряда других примесей, электродные потенциалы которых в реальных растворах близки к таковому для индия.

В 2020 г. ЧЦЗ заявил о получении из In 5N (Ин00) индия 6N5 (99,99995%, по 19 примесям) с использованием оригинальной технологии на базе уже существующего оборудования, без финишной кристаллизационной очистки, с применением электрохимического рафинирования из солевых расплавов InCl + ZnCl<sub>2</sub>. При этом использован электролизер с биполярным индиевым электродом. После этой электрохимической стадии повышается содержание цинка, поэтому требуется последующая химическая или вакуум-термическая обработка [12].

Реализация высокой эффективности электролиза с биполярными амальгамными электродами сдерживается чрезвычайной токсичностью паров ртути.

Электролиз с индиевым анодом даёт в общем случае эффективную очистку от ряда примесей. При этом более электроположительные примеси - Pb, Sn, Sb, Cu, Ag- остаются в анодном шламе, отделение которого возможно с использованием полупрозрачного анода, например с помощью хлопчатобумажного мешка.

Для эффективного электролитического отделения In<sup>3+</sup> от Cd<sup>2+</sup> при осаждении на катоде температуру водного раствора повышают до 40°C [101].

Для эффективного отделения от Cd и Tl применяют реагентный электролиз – в раствор добавляют йодид-ионы для их связывания и понижения электродных потенциалов M<sup>n+</sup>/M. При электролизе из расплавов хлоридов этого не требуется. Показана возможность получения In 7N (с 24 контролируемыми примесями) электролизом расплава монохлорида InCl [104].

### Физические методы

Финишными методами очистки, как правило, являются физические методы: кристаллизация и вакуумная термообработка.

Кристаллизационные (кристаллофизические) методы.

Кристаллизация – один из наиболее известных методов для получения особо чистого индия [96, 99], но наиболее эффективна она в сочетании с электрохимическими методами и вакуумной термической переплавкой. Кристаллизация неэффективна в случае примесей Hg, Pb, Bi, Sn, Cd, Zn, Ga, Tl, S, Se, Sb, коэффициенты распределения которых ( $K = C_{\text{тв}}/C_{\text{жид}}$ , где C<sub>тв</sub> и C<sub>жид</sub> – концентрации в равновесных или контактируемых твёрдой и жидкой фазах) близки к 1 [7]. Напротив, очистка от Cu, Ni и Ag

возможна до содержания этих примесей  $\leq 2 \cdot 10^{-5}\%$ .

Именно повышенные концентрации свинца в конечном металлическом продукте могут являться показателем того, что на одной из финишных стадий использовали гидро-электрохимическое рафинирование и вытягивание монокристалла индия по Чохральскому без дополнительного использования химических методов.

Возможно некоторое обогащение начала слитка (монокристалла) свинцом, а конца слитка такими примесями, как олово, кадмий, таллий, что требует повторного применения вакуумной дистилляции, и метода горизонтальной направленной кристаллизации или зонной плавки [105, 106] на конечных стадиях очистки. В связи с этим, по мнению многих исследователей, кристаллизационная очистка металлического индия в общем случае неэффективна как финишный метод.

Очистка от большей части железа и цинка до их содержания  $\sim 2 \cdot 10^{-5}\%$  возможна при вытягивании кристалла в атмосфере, содержащей кислород. При этом примеси (в частности до 85% железа) концентрируются в оксидной пленке.

В работе корейских инженеров [99] сообщают, что методом Чохральского из In 4N5 ÷ 5N получен In 6N ÷ 6N5 (с 18 контролируемыми примесями). При этом определены оптимальные условия процесса: температура нагрева 250 °С, скорость вытягивания кристалла 0,5 мм/мин, вращение монокристалла 10 об/мин, скорость противоположного вращения титанового тигля 1 об/мин.

Вытягивание монокристалла в классических схемах используется в основном для доочистки от меди и серебра, которые являются критическими примесями.

### **Переplавка в вакууме (вакуумная термообработка).**

Вакуумную термообработку для глубокой очистки от более летучих, чем индий, примесей рекомендуют проводить в две стадии: от Zn, Hg, Cd, S, Se, As, Te при 600–750 °С и от Tl и Pb при 1050–1100 °С и давлении от 0,1 Па до 5 Па [8]. Снижение содержания указанных примесей возможно на два порядка или более до  $10^{-4}$ – $10^{-6}\%$  каждой. В патенте [107] первую стадию осуществляют при 850–940 °С (1–5 часов), а вторую при 950–1100 °С (0,5–2 часа)

и давлении  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Потери индия в зоны составляют до 3–10% [8, 32, 107].

По данным [108], при 900 °С возможна очистка от Zn, Cd, As на 3–4 порядка, от Mg – в 60 раз, Bi, Sb – в 30 раз, Tl – в 20 раз, Pb – в 3 раза. Отделение от Cu, Fe, Sn, Al – незначительно.

Предложено проводить получение высокочистого In0000 (99,9999%) так же многостадийно, но совсем другим способом – вакуумной дистилляцией с разделением трех различных фракций [98]. После первой стадии (1000–1350 °С,  $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., 6 часов) наименее летучие примеси (Sn, Cu) остаются в кубовом остатке, а легколетучие (As, Cd, Zn) конденсируются на холодной поверхности камеры. Вторая фракция, образующаяся в тигле в средней части аппарата и содержащая Pb, Sb, Tl, Bi, отделяется и подвергается дополнительной обработке при 1100–1200 °С в течение 2-х часов.

По данным [94, 109], выдержкой при 1000 °С и  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па в течение 1–2 часов возможна очистка от магния (до  $< 10^{-6}\%$ , более чем в 10 раз), свинца (до  $< 5 \cdot 10^{-5}\%$ , в 60 раз) и висмута (до  $< 10^{-5}\%$ , в 610 раз). Также возможна очистка от Zn с качеством конечного материала до 6N [12, 94].

При этом лучшим контейнером для вакуумной очистки индия является тигель из высокочистого графита, а не из кварца, использование которого может приводить к дополнительному объемному загрязнению кремнием и кислородом [8].

Из In 6N в лабораторных условиях получен In 7N5 (запаянная ампула, лодочка из пиролитического нитрида бора (PBN), начальное давление  $10^{-7}$  мм рт. ст., выдержка в течение одного часа при 1000 °С и постепенное снижение температуры в течение 22 часов) [100].

Вакуумная термообработка, в т.ч. многостадийная дистилляция, применяется на последних стадиях очистки и в некоторых случаях и вариантах может быть рекомендована как финишный метод [12, 110].

### **Нетрадиционные методы.**

Очистка через моноиодид InI. Ректификацией моноиодида индия, который в отличие от монохлорида негигроскопичен, получен  $\geq 99,998\%$  металл с выходом 85–88%. Последующая кристаллофизическая очистка ректифицированного InI позволяет очистить индий от таких трудноотделяемых примесей, как Sn и Pb, а также от Cd, Ni, Ag, Cu [111–113].

Среди нетрадиционных проблемных методов следует выделить поперечный электроперенос (электродиффузия) в скрещенных электрическом и магнитном полях или «электроперенос в поперечном магнитном поле» (ЭПМП).

По данным [26], в результате классического электропереноса без магнитного поля идёт очистка твёрдых металлов прежде всего от газообразных примесей и примесей внедрения, таких как азот, углерод, кислород.

Именно ЭПМП должен быть более эффективным, чем классический электроперенос [28]. Совершенствование устройства оборудования в этом случае является единственным шагом вообще для возможности использования метода поперечного электропереноса в магнитном поле.

Достигнутый в работе [28] результат, полученный на установке с капилляром внутреннего диаметра 1-2 мм, помещенным в скрещенные электрическое и магнитное поля, аналогичен полученному в работе [114]. В случае галлия очистку наблюдали вообще без приложения электрического и магнитного полей при пропускании расплавленного металла через неизотермический «сорбционный» контур, трубку или «адгезионный» металлопровод с диффузионными ловушками, которыми был снабжен сам аппарат, что позволило в итоге разделять фракции жидкого металла. Так как ЭПМП, в отличие от классического электропереноса примесей, процесс не линейный – от одного конца капилляра к другому, а поперечный – от одного края ячейки к другой, то рациональная форма ячейки для использования эффекта – не капилляр, а пластина [115]. По-видимому, в этом направлении и следует вести разработку аппарата. При этом сложность конструкторского решения связана с особенностью реализации ЭПМП [116].

Сообщают, что методом ЭПМП достигнута высокая очистка индия от Ni, Sn, Cu и некоторых других элементов, причём был получен металл с суммарным содержанием примесей  $\sim 10^{-5}\%$  [117]. Относительное остаточное электросопротивление конечного индия (отношение сопротивления при 300 К к сопротивлению при 4,2 К) составило 25000, в отличие от 22000 для Ин0000 (99,9999%), 19000 для Ин00 (99,999%), 16000 для Ин2 (In 4N, 99,99%) и 13000 для In 3N (99,9%) [28]. Очистка от примесей включения (C, O, N) не установлена.

Опыт исследования поведения примесей в жидких металлах в процессе ЭПМП даёт повод

говорить о перспективности развития методов сорбции примесей на оксидах, в том числе на оксиде индия, т.к. эффект очистки может быть связан именно с адсорбцией микропримесей на оксидах, в т.ч. на оксиде индия, присутствующем на поверхности расплавленного металла.

Таким образом, с использованием имеющихся технологических средств и ресурсов из исходного 4N ÷ 5N может быть получен In 6N ÷ 7N5. Эффективность и производительность рафинирования индия определяется в первую очередь уровнем техники и отработанностью условий процессов. Обычными гидро-электрохимическими методами металл не может быть в полной мере очищен от Pb, Sn, Cd, Sb и Tl. Для очистки от таллия и кадмия может использоваться химическая переплавка под слоем раствора иодида калия и йода в глицерине. Для очистки от свинца, олова и кадмия может быть рекомендован электролиз расплава солей или переплавка под слоем гидроксида натрия, а также другие химические методы. Очистка от Fe, Cu, Sn, Ni обычной вакуум-термической обработкой незначительна. В случае Pb, Sn, Cd и Ga неэффективны также кристаллизационные методы.

Из всего вышесказанного можно сделать заключение, что необходимое в ближайшем будущем повышение чистоты индия требует комбинирования химических и физических методов.

Следует учесть необходимость электронно-вакуумной гигиены в производстве высокочистых материалов. Важны как стойкость материалов контейнеров, так и чистота окружающей среды (атмосферы) и реагентов. Однако использование «чистых комнат» с постоянным обновлением и фильтрацией воздуха, как в производстве полупроводниковых материалов, не требуется.

На рис. 2 приведен простейший вариант принципиальной технологической схемы получения высокочистого индия. Используются разработки, отраженные в [12, 101].

Привлекательно выглядит совмещение нескольких методов очистки, хорошим примером чего может явиться идея сочетания в одной установке кристаллизации или зонной плавки и поперечного электропереноса в магнитном поле для ультра-очистки от Cu, Sn, Ni, Ag, Ge [26], а также рафинирование металла переплавкой или электролиз водных растворов с добавлением комплексообразователей (иодидов, хлоридов) для связывания Cd, Tl, Fe, Zn.

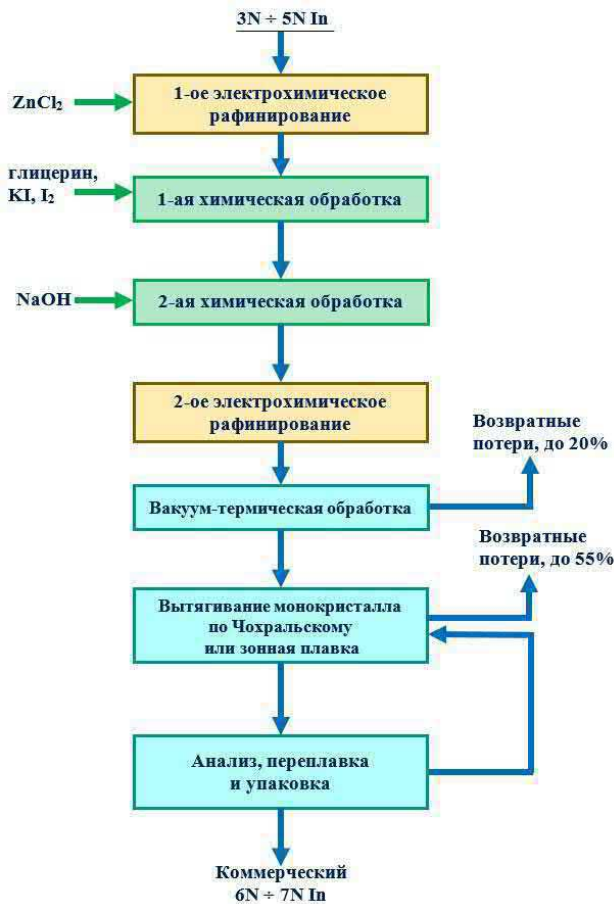


Рис. 2. Простейшая принципиальная технологическая схема рафинирования и получения высокочистого металлического индия 6N + 7N

## СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ИНДИЯ В РОССИИ

Новосибирский оловянный комбинат (НОК), который занимался как получением первичного черного индия, так и извлечением его из скрапа, в настоящее время этот металл не производит. Так же не выпускает индий Подольский химико-металлургический завод (ПХМЗ), который до начала 1990-х г.г. специализировался на 99,9999% металле, но сейчас закрыт [18–20].

После остановки производственных процессов и консервации оборудования в результате аварии, имеющей экологические последствия, на ОАО «Электроцинк» (г. Владикавказ) в 2019 году ПАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ) остался единственным российским предприятием, выпускающим индий [13, 118]. На предприятии освоена вся технологическая цепочка: от извлечения из исходных отходов и

полупродуктов цинкового производства до концентрирования, рафинирования и очистки, причём немаловажную роль до настоящего времени играет жидкостная экстракция, осуществляемая по способу, разработанному и освоенному с участием специалистов самого ЧЦЗ и направленному на характерный для завода состав сырья.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к развитию цветной металлургии в России. В апреле 2021 г. ЧЦЗ получил международный сертификат французской лаборатории EAG на высокочистый индий марки 6N (99,9999%, Ин0000).

Разработки в данном направлении ведутся также на АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, головное предприятие УГМК), где основную «ставку» делают не на экстракционные, а на сорбционные методы извлечения [119]. Это связано не только с видами источников индия, которыми являются низкообогащённые разбавленные по элементу растворы, но и с экологическим преимуществом сорбционных технологий перед экстракционными.

Несмотря на это, производство индия в России составляет около 0,5% мирового (5–6 т/год), в отличие от имеющихся в начале 1990-х гг. объёмов: до ~ 5–10% мирового производства (до 10–13 т/год) [49]. Потенциальные мощности ЧЦЗ оцениваются в 15 т/год Ин2 (4N, 99,99%) и Ин00 (5N, 99,999%), и около 600 кг/год высокочистого металла Ин0000 [12, 20].

В 2019–2020 гг. цена на индий, по сравнению с уровнем 2010–2015 гг., упала в 2–3 раза. В апреле 2021 г. ЧЦЗ выставил на продажу индий качества 6N за 174–175 \$/кг, что являлось мировым уровнем. Цены на рынке колебались от 140–180 \$/кг за индий 4N до 165–215 \$/кг за индий 5N (Китай, Нидерланды). Цена на индий 7N достигала уже 390–520 \$/кг (китайский дилер). Все цены приведены для первичного индия в слитках [120]. Вторичный индий преобладает в Японии и используется, по-видимому, преимущественно самими производителями. В 2024 году цена на металл составляла 500–600 \$/кг [121]. Рациональность развития и совершенствования производства в России определяется и ограничивается политико-экономическими факторами, один из которых – внутренние рынки сбыта, то есть спрос, а именно развитие российской электронной промышленности с синтезом полупроводниковых материалов и структур на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>IV</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup>. Спрос на индий в РФ очень мал. Закупаемые количества высокочистого индия для

нужд существующих российских производств (АО «Восход» – КРЛЗ (г. Калуга), АО «НИИМЭ» и ПАО ГК «Микрон» (г. Москва, Зеленоград), АО «НИИПП» (г. Томск) и т.д.) крайне ограничены и исчислялись в 2012–2020 г. килограммами в месяц. Большая часть производимого индия с 2000-х годов идёт на экспорт.

Достоинно конкурировать на мировом рынке электроники российские производители пока не в состоянии. В России не производят большинство компонентов, необходимых для независимой электронной промышленности, например высокочистый мышьяк [1, 122, 123], в связи с чем российский рынок является зависимым от импорта. Кроме этого, в стране долгие годы практически отсутствовало производство необходимого прецизионного оборудования. Многие технические потенциалы страны требуют восстановления или реабилитации.

Успешный выход России на мировой рынок с новой продукцией на основе индия возможен только при масштабном развитии всей научно-технической базы, в частности, при условии независимого создания новых и освоении известных ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих комплексную переработку сырья. Это позволит производить помимо индия целый ряд ценных редких элементов, например кадмий, германий, галлий, таллий и вольфрам, существенно повышая технико-экономическую привлекательность реализуемых проектов.

В будущем вовлечение в передел материалов, содержащих индий даже на уровне 0,0003 – 0,001% (3–10 г/т), может стать неизбежным. Не исключено повышение мировых цен на индий после преодоления кризиса. В связи с этим перспективно вовлечение в переработку многих не используемых ранее отходов и полупродуктов (клинкером [5, 10], ярозитных осадков [124], возгонов от фьюмингования свинцовых и цинковых шлаков, медных дроссов и пылей медеплавильного производства [125], хвостов выщелачивания, сульфидных кеков, черного олова [126] и свинца [97]), в том числе на тех месторождениях, где индий вообще не извлекают, несмотря на его высокое содержание. Также может оказаться целесообразным извлечение индия из нетрадиционных видов сырья: медных, медно-молибденовых, железных (пиритовых и пирротиновых) или титановых, а также вольфрамовых (шеелитовых  $\text{CaWO}_4$ , содержащих сурьму, связанных с вольфрамитом ( $\text{Fe, Mn} \text{WO}_4$  и связанных с касситеритом) руд и концентратов [5, 45].

При этом переработка медноколчеданных месторождений Урала (3,2 г/т) уже не отдаленная реальность, а оловянные руды Дальнего Востока и Сибири – потенциальные источники индия, имеющие к тому же его сравнительно высокое содержание: 14–15 г/т. Часть индийсодержащих концентратов допустимо импортировать в Россию, например из Казахстана (основным производителем индия является предприятие АО «Казцинк» (Усть-Каменогорск) [48] и из Узбекистана (АО «Алмалыкский ГК») [48, 82, 127].

Использование существующих мощностей, инфраструктуры и средств для расширения объемов и номенклатуры отечественного индиевого производства представляется наиболее простым решением, но их возможности и перспективы ограничены. Впрочем, это может способствовать на начальном этапе усовершенствованию некоторых известных и экспериментальных методов извлечения и очистки индия, что позволит развить научно-техническую базу производства индия и других технологически критических элементов в России.

Производство альтернативных солнечных элементов на основе  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , которые могут составить конкуренцию поликристаллическому кремнию и теллуриду кадмия [7, 16], является интересным дополнительным приложением, перспективным для внутренней реализации высокочистого индия. Ориентировочный российский производитель в этом направлении – ООО «Хевел» (г. Новочебоксарск, Чувашская Республика).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведён краткий обзор методов и особенностей производства индия высокой чистоты из первичного и вторичного сырья и проанализированы основные сопутствующие этому технические и технологические проблемы и решения.

Показано, что в результате комбинирования методов может быть получен высокочистый индий, содержание примесей в котором не превышает  $10^{-5}$ – $10^{-7}\%$ . Степень очистки и целесообразность применения методов очистки индия на каждой стадии определяется спецификой исходного сырья. В зависимости от необходимой марки и требуемой чистоты получаемого металла, предлагается применение тех или иных способов очистки в определенной последова-

тельности. Среди методов глубокой очистки индия отмечены как наиболее важные: электрохимическое рафинирование, химическая переплавка, вакуумная дистилляция и кристаллизация из расплава. Как перспективные методы, требующие промышленного масштабирования и доработки, представляют интерес очистка индия через моноидрид и электроперенос в магнитном поле, осуществляемый на расплавленном металле.

Актуализирована геохимическая звезда Ферсмана для индия. Также в работе показано

состояние и перспективы его отечественного производства. В качестве перспективных для России сырьевых источников ценного элемента отмечены полупродукты и отходы цинкового и свинцового производства, а также нетрадиционные виды сырья, в которых индий сопутствует олову, меди, молибдену, железу, титану и вольфраму.

Авторы выражают благодарность В.В. Апанасенко за ценные замечания и участие в обсуждении изложенных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потолоков Н.А. Куда пришла российская электроника? // *Энциклопедия русской мысли. Доклады русскому физическому обществу*. 2014. Т. 21. С. 40–77.
2. Schwarz-Schampera U. Indium. // In: *Critical Metals Handbook*. Ed. by G. Gunn. – John Wiley & Sons Ltd., 2014. P. 204–229. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch9>
3. Гасанов А., Наумов А. Промышленное производство галлия и индия: современное состояние и прогнозы // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2018. № 4 (00175). С. 156–162. doi: 10.22184/1992-4178.2018.175.4.156.162
4. Schwarz-Schampera U., Herzig P.M. Indium. *Geology, Mineralogy, and Economics*. – Berlin, Heidelberg etc.: Springer, 2002. – 262 p.
5. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Том 3. *Металлургия редких и рассеянных элементов*. / Отв. ред. Д.В. Дробот. – М.: РАЕН, 1999. – 391 с.
6. Indium. – *Roskill Metals and Minerals Reports*, 2004. – 121 p.
7. Федоров П.И., Акчуринов Р.Х. Индий. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 276 с.
8. Яценко С.П. Индий. *Свойства и применение*. / Под ред. Д.И. Курбатова. – М.: Наука, 1987. – 256 с.
9. Ухов С.А., Семенов С.А. Химия и химическая термодинамика хлоридных и перхлоратных водных растворов хлорида индия(III) // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2021. № 2(108). С. 72-101.
10. Семенов А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М. и др. О возможности попутного производства галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2023. № 4 (120). С. 67-82.
11. ГОСТ 10297–94. Индий. *Технические условия*. Введ. 01.01.1997.
12. Рязанов А.Г., Козлов К.М., Тряпицын Н.А. Освоение технологии производства высокочистого индия квалификации Ин0000 (6N5) в ПАО «Челябинский цинковый завод» // *Цветные металлы*. 2020. № 5. С. 16–21. doi: 10.17580/tsm.2020.05.03
13. Российский индий хочет покорить мировую микроэлектронику. *Челябинский цинковый завод выходит на новые рынки*. / А. Василевский. // *Про металл*. 02.08.2023. [https://www.pro-metall.info/corp/rossiyskiy\\_indiy\\_khochet\\_pokorit\\_mirovuyu\\_mikroelektroniku](https://www.pro-metall.info/corp/rossiyskiy_indiy_khochet_pokorit_mirovuyu_mikroelektroniku) (обращение 01.06.2025)
14. Mani V.N., Muthukumar G., Ramu A.G., Kumar J. Overview of the process technology for the preparation of ultrahigh purity indium required for the fabrication of indium phosphide related epitaxial structures based devices needed for advanced electronic applications // *Journal of Laser Applications*. 2023. Vol. 35. Issue 4. Id. 041201. <https://doi.org/10.2351/7.0001178>
15. Плеханов С. О сырьевых ограничениях развития солнечной энергетики в 2013-2020 гг. *Тонкопленочные фотопреобразователи на основе редких металлов (индий, галлий, и проч.) и анализ сырьевой базы для развития*. LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 84 с.
16. Марончук И.И., Санникович Д.Д., Мирончук В.И. *Солнечные элементы: современное состояние и перспективы развития* // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2019. Т. 62. № 2. С. 105–123. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-2-105-123>
17. Наумов А.В., Плеханов С.И. Развитие солнечной энергетики на основе тонкопленочных CIGS-элементов // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2013. № 7. С. 14-21.

18. Наумов А.В. Индий – новые области применения (проблемы и перспективы) // Цветные металлы. 2013. № 1 (841). С. 7–10.
19. Наумов А.В. Индий, 2008–2009 гг. // Цветные металлы. 2008. № 3. С. 7–10.
20. Наумов А.В. Обзор мирового рынка индия (Экономика индия) // Известия вузов. Цветная металлургия. 2005. № 4. С. 12–17.
21. Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Цивадзе А.Ю., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Новикова Г.Я., Япович Е.А., Каттадори К., Ди Вакри А. Экстракционный метод в процессах изготовления индийсодержащих жидких органических сцинтилляторов для детектирования солнечного нейтрино (для эксперимента LENS - спектроскопия низкоэнергетических нейтрино) // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 3. С. 236-242.
- Danilov N.A., Krylov Yu.S., Tsvadze A.Yu., Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Kornoukhov V.N., Novikova G.Ya., Yanovich E.A., Cattadori C., Di Vacri A. Extraction method for preparing indium-containing liquid organic scintillators for solar neutrino detection for LENS experiment, low-energy neutrino spectroscopy // Radiochemistry. 2008. Vol. 50. № 3. С. 274-280.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362208030107>
22. Баранников А.А. Методики тестирования рентгеновской оптики для синхротронных исследований с использованием лабораторного микрофокусного источника. Дисс. канд. физ.-мат. наук. 1.3.2. – Калининград: БФУ им. И. Канта, 2024. – 107 с.
23. Lee H., Lee S., Kim J., et al. Flexible indium oxide gas sensors with enhanced sensitivity and room temperature operation via natural oxidation techniques // Sensors and Actuators B: Chemical. 2025; 431: 137414. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137414>
24. Wieclawik J., Chrobok A. Gallium (III) - and Indium(III)-Containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts in Organic Synthesis // Molecules. 2023; 28(4):1955.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28041955>
25. Рубан Л.В., Заиков Г.Е. Влияние добавок металлов и их производных на термораспад полимеров // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 373-382.
- Ruban L.V., Zaikov G.E. Effect of additions of metals and their derivatives upon the thermal degradations of polymers // Russ. Chem. Rev. 1994; 63(4): 357-365.  
<https://doi.org/10.1070/RC1994v063n04ABEH000089>
26. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. – 224 с.
27. Михайлов В.А., Щукин Л.И., Соколова С.И. и др. Глубокая очистка индия электропереносом примесей в расплаве // В кн.: Электроперенос и его приложения. / Под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1982. С. 132–137.
28. Трунин Е.Б., Трунина О.Е. Получение индия и галлия высокой чистоты методом электропереноса в магнитном поле // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 936–939.
- Trunin E.B., Trunina O.E. Preparation of High-Purity Indium and Gallium via Electrotransfer in a Magnetic Field // Inorganic Materials. 2003. Vol. 39. № 8. P. 798–801.  
<https://doi.org/10.1023/A:1025060926586>
29. Колобов Г.А., Ракова Н.Н., Печерица К.А., Карпенко А.В. Рафинирование индия // Металлургия. 2014. № 1 (31). С. 98–103.
30. <https://www.indium.com/products/metals/indium/high-purity-indium/> (обращение 01.06.2025)
31. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга III: Учебник для вузов. В 3-х книгах. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 2003. – 440 с.
32. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М.: Металлургия, 1977. 360 с.
33. Тимофеев К., Мальцев Г. Выделение цветных и редких металлов из промпродуктов. – LAP Lambert Academic Publishing, 2019. – 448 с.
34. <https://giredmet.ru/ru/tsentr-kompetentsij/otdelenie-osobo-chistyh-veshhestv-i-monokristallov-2/> (обращение 01.06.2025)
35. <http://niic.nsc.ru/science/razrabotki/831-materials/in> (обращение 01.06.2025)
36. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. В 6 книгах. / Под ред. Э.К. Буренкова. – Книга 3. Редкие р-элементы. – М.: Недра, 1996. – 356 с.

37. Wood S.A., Samson I.M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium // *Ore Geol. Rev.* 2006; 28(1):57-102. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002>
38. Xu J. and Li X.-F. Spatial and temporal distributions, metallogenic backgrounds and processes of indium deposits // *Acta Petrologica Sinica*. 2018. 34(12): 3611-3626. (на китайском языке).
39. Benzaazoua M., Marion P., Pinto A. et al. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinary study // *Minerals Engineering*. 2003. Vol. 16. No. 11. Supplement 1. P. 1291-1302. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.07.008>
40. Moura M.A., Botelho N.F., Carvalho de Mendonça F. The indium-rich sulfides and rare arsenates of the Sn-In-mineralized Mangabeira A-type granite, central Brazil // *The Canadian Mineralogist*. 2007. 45(3):485-496. doi: 10.2113/gscanmin.45.3.485
41. Чаплыгин И.В., Мозгова Н.Н., Брызгалов И.А., Мохов А.В. Кадмоиндит  $CdIn_2S_4$  — новый минерал из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // *Записки Российского Минералогического Общества*. 2004. Т. 133. № 4. С. 21-27.
42. Юдовская М.А., Трубкин Н.В., Копорулина Е.В., Белаковский Д.И., Мохов А.В., Кузнецова М.В., Голованова Т.И. Абрамовит  $Pb_2SnInBiS_7$  — новый минерал из фумарол вулкана Кудрявый (Курильские острова) // *Записки Российского Минералогического Общества*. 2007. Т. 136. № 5. С. 45–51.
43. Гаськов И.В., Гущина Л.В. Физико-химические условия формирования повышенных содержаний индия в рудах оловосульфидных и полиметаллических месторождений Сибири и Дальнего Востока по данным термодинамического моделирования // *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 3. С. 258–276. doi: 10.31857/S001675252003005X
- Gaskov I.V., Gushchina L.V. Physicochemical Conditions of the Formation of Elevated Indium Contents in the Ores of Tin–Sulfide and Base-Metal Deposits in Siberia and Far East: Evidence from Thermodynamic Modeling // *Geochemistry International*. 2020. Vol. 58. № 3. P. 291–307. <https://doi.org/10.1134/S0016702920030052>
44. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1. Учебное пособие для вузов. / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. школа, 1976. 368 с.
45. Резниченко В.А., Палант А.А., Соловьев В.И. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. / Отв. ред. А.И. Манохин. – М.: Наука, 1988. – 240 с.
46. Марченко А.Г., Вольфсон А.А., Морозов М.В., Хрол Н.С., Штейнберг Г.С., Штейнберг М.Г. Геохимические особенности вулканогенных отложений и эксгаляционной минерализации в кратерной части активного вулкана Кудрявый (остров Итуруп Курильской гряды) // *Геология рудных месторождений*. 2020. Т. 62. № 2. С. 134–150. doi: 10.31857/S0016777020020033
47. Werner T.T., Mudd G.M., Jowitt S.M. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 86. P. 939–956. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.01.015>
48. Alfantazi A.M., Moskalyk R.R. Processing of indium: a review // *Minerals Engineering*. 2003. V. 16. N. 8. P. 687–694. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7)
49. Цыганкова Г.В., Пасечник О.Ю., Смирнова Н.Н. Производство и области использования галлия, индия, стронция и ванадия за рубежом // *ЦНИИцветмет экономики и информации цветной металлургии. Серия. Производство редких металлов и полупроводниковых материалов. Обзорная информация. Выпуск 5.* – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1990. – 52 с.
50. Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Лаломов А.В., Мурашов К.Ю. Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России // *Геология рудных месторождений*. 2022. Т. 64. № 6. С. 617–633. doi: 10.31857/S0016777022060028
- Bortnikov N.S., Volkov A.V., Galyamov A.L. et al. Fundamental Problems of Development of the Mineral-Resource Base of High-Tech Industry and Energy of Russia // *Geol. Ore Deposits*. 2022; 64(6):313–328. <https://doi.org/10.1134/S1075701522060022>
51. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. <https://doi.org/10.3133/mcs2025> <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries> (обращение 01.06.2025)
52. Indium. USGS Minerals Yearbook. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/minerals-yearbook-metals-and-minerals> (обращение 01.06.2025) <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/indium-statistics-and-information>

53. Казанбаев Л.А., Доброцветов Б.Л., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Акимова Н.П., Загребин С.А. *Формы проявления индия в продуктах переработки цинковых концентратов // Цветные металлы. 2005. № 5-6. С. 53–58.*
54. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Акимова Н.П., Доброцветов Б.Л., Колесников А.В., Загребин С.А., Ивакин Д.А. *Исследование распределения и форм нахождения индия по полупродуктам цинкового производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2002. № 5. С. 38–45.*
55. Murao S., Deb M., Furuno M. *Mineralogical evolution of indium in high grade tin-polymetallic hydrothermal veins — A comparative study from Tosham, Haryana state, India and Goka, Naegi district, Japan // Ore Geology Reviews. 2008. Vol. 33. No. 3-4. P. 490–504.*  
doi:10.1016/j.oregeorev.2007.02.004
56. Гаськова О.Л. *Методы расчета минеральных равновесий: учеб. пособие. Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2020. – 142 с.*
57. Семенов А.А., Цурика А.А., Ухов С.А., Дробот Д.В., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Лесина И.Г., Иванец Д.В. *Хлор в химии, химической технологии и металлургии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2025. № 1 (127). С. 77-113.*
58. Huang Y., Wang M., Liu B., Su S., Sun H., Yang S., Han G. *The Extraction and Separation of Scarce Critical Metals: A Review of Gallium, Indium and Germanium Extraction and Separation from Solid Wastes // Separations. 2024; 11(4):91. <https://doi.org/10.3390/separations11040091>*
59. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. *Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 63. № 1. P. 55-63. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00201-8)*
60. Каршибоев Ш.Б. *Экстракция индия из растворов высокотемпературного выщелачивания // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. № 6(99). С. 15-18. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13976>*
61. Семенов А.А., Ухов С.А., Вахрин В.В., Ивановских К.В., Беляков М.И., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Кучеров О.А., Иванец Д.В. *Перспективы извлечения германия из альтернативного сырья // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2024. № 1 (122). С. 101-123.*
62. Drzazga M., Palmowski A., Benke G., Ciszewski M., Leszczynska-Sejda K. *Recovery of germanium and indium from leaching solution of germanium dross using solvent extraction with TOA, TBP and D2EHPA // Hydrometallurgy. 2021; 202(10): 105605.*  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105605>
63. Kluczka J. *A Review on the Recovery and Separation of Gallium and Indium from Waste // Resources. 2024; 13: 35. <https://doi.org/10.3390/resources13030035>*
64. Ежовска-Тршебятowska Б., Копач С., Микульский Т. *Редкие элементы: распространенность в природе и технология извлечения / Пер. с польск. М.: Мир, 1979. 369 с.*  
Jezowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. *The Rare Elements: Occurrence and Technology. / Revised & enlarged edition. Elsevier Science, 1990. 536 p.*
65. Казанбаев Л.А. *Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья: Автореферат дисс... док. тех. наук. 05.16.02. – М.: Гинцветмет, 2002. – 47 с.*
66. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Травкин В.Ф. *Индий. Технологии получения. – М.: Руда и мет., 2004. – 167 с.*
67. Козлов П.А., Затонский А.В., Решетников Ю.В. и др. *Исследование и разработка технологии гидрометаллургической переработки прокаленного вельц-оксида с извлечением индия // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 49-51.*
68. Ухов С.А., Букин В.И., Смирнова А.Г. *Экстракционное извлечение индия из сульфатных растворов смесями олигомерного алкилфенола и октановой кислоты // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 3. С. 33–40.*
69. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов. / Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1973. – 608 с.*
70. Васильев Е., Мальцев Г. *Извлечение и переработка индия в производстве цинка. – LAP, 2012. – 141 с.*
71. Колобов Г.А., Воденников С.А., Нестеренко Т.Н., Бубинец А.В., Печерица А.К. *Новые технологии переработки вторичного редкометалльного сырья // Металлургия. 2016. № 2 (36). С. 27–35.*

72. Кислинская Г.Е. Исследование процессов соосаждения кадмия, индия и галлия с сульфидами некоторых металлов. Автореферат дисс... канд. хим. наук. – Киев: ИОНХ АН УССР, 1974. – 27 с.
73. Флейтлик И.Ю., Григорьева Н.А. Экстракция индия из сернокислых растворов в системах с поли (2-этилгексил) фосфонитрильной кислотой // Цветные металлы. 2021. № 11. С. 42-47. doi: 10.17580/tsm.2021.11.06
74. Григорьева Н.А., Флейтлик И.Ю., Загребин С.А., Козлов К.М. Экстракционное выделение индия из сернокислых растворов цинкового производства // Цветные металлы. 2024. №2. С. 40-45. doi: 10.17580/tsm.2024.02.04
75. Варганов М.С., Загребин С.А., Бошняк М.В., Козлов К.М., Флейтлик И.Ю., Григорьева Н.А. Модернизация технологии экстракционного извлечения металлического индия из сернокислых растворов на основе Д2ЭГФК // Современные технологии производства цветных металлов: материалы Международной научной конференции, посвященной памяти С.С. Набойченко, Екатеринбург, 27 октября 2023 г. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2023. — С. 30-37.
76. Paiva A.P. Recovery of indium from aqueous solutions by solvent extraction // Separation Science and Technology. 2001; 36(7): 1395-1419. doi: 10.1081/SS-100103878
77. Патент РФ № 2275438 С1. Экстрагент для извлечения индия. / Ухов С.А., Букин В.И., Смирнова А.Г. Опубл.: 27.04.2006, Бюл. № 12.
78. Патент РФ № 2359050 С1. Способ экстракционного извлечения индия из сернокислых растворов. / Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М., Бусыгина Н.С., Волченкова В.А. Опубликовано: 20.06.2009, Бюл. № 17.
79. Затонский А.В., Беляков О.В., Козлов П.А., Недоспасов А.В. Совершенствование процессов экстракции индия из сульфатных растворов цинкового производства с использованием экстракционного оборудования смесительно-отстойного типа // Цветные металлы. 2015. № 5. С. 41–45. doi: 10.17580/tsm.2015.05.08
80. Zhou T., Zhong X., Zheng L. Recovering In, Ge and Ga from zinc residues // JOM. 1989; 41(6): 36–40. <https://doi.org/10.1007/BF03220249>
81. Deng Z., Li X., Wei C., Fan G., Li M., Li C. Recovery of Indium from Hard Zinc Slag by Pressure Leaching and Solvent Extraction // JOM. 2021; 73(2): 721–728. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04519-4>
82. Хасанов А.С., Хужаярова Ф.Ф., Рахимжонов З.Б. Исследование и изучение процесса экстракции индия из оборотных растворов цинкового завода АО “Алмалыкского горно-металлургического комбината” // Journal of Advances in Engineering Technology. 2021. Vol. 1(3). P. 27-30. doi: 10.24412/2181-1431-2021-1-27-30
83. Ueberschaar M., Schlummer M., Jalalpoor D., Kaup N., Rotter V. Potential and Recycling Strategies for LCD Panels from WEEE // Recycling. 2017; 2(1): 7. doi:10.3390/recycling2010007
84. Pradhan D., Panda S., Sukla L.B. Recent advances in indium metallurgy: A review // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2018; 39(3): 167-180. doi: 10.1080/08827508.2017.1399887
85. Fontana D., Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S. Recent developments on recycling end-of-life flat panel displays: A comprehensive review focused on indium // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2021; 51(5): 429-456. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1729073>
86. Zhang K., et al. Recycling indium from waste LCDs: A review // Resources, Conservation and Recycling. 2015. Vol. 104. Part A. pp. 276–290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.015>
87. Lupi C., Piloni D. In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction // J. Environ. Chem. Eng. 2014; 2: 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.004>
88. Swain B., Mishra S., Hong H.S., Cho S.-S. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy // Waste Management. 2016. Vol. 57. P. 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.019>
89. Zheng K., Benedetti M.F., van Hullebush E.D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste) – A review // Journal of Environmental Management. 2023; 347: 119043. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119043>
90. Анпилогова Г.Р., Бондарева С.О., Голубятникова Л.Г. Экстракционные свойства гидрохлорида 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина при извлечении галлия(III) из солянокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 7. С. 902-909. <https://doi.org/10.31857/S004446182207009X>

91. Gómez M., Grimes S., Yang L., Pornsirianant T., Fowler G. Novel resource-efficient recovery of high purity indium products: Unlocking value from end-of-life mobile phone liquid crystal display screens // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023; 11(6): 111327.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111327>
92. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. *Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников*. – М.: Металлургия, 1969. – 504 с.
93. Wang S.K. *Indium Metallurgy*. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006. – 461 p. (на китайском языке).
94. Zhou Z.-H., Ruan J.-M., Mo H.-B. Preparation of 6N high-purity indium by method of physical-chemical purification and electrorefining // *Journal of Materials Science*. 2005. 40(24): 6529–6533.  
doi:10.1007/s10853-005-1817-y
95. Fedorov V.A., Kozlov S.A., Potolokov N.A., Nikolashin S.V. Preparation of High-Purity Gallium from Semiconductor Fabrication Waste // *Inorganic Materials*. 2006. Vol. 42. Suppl. 1. P. S70–S89.  
doi: 10.1134/S0020168506130048
96. Федоров П.И. *Методы получения веществ высокой степени чистоты. Учебное пособие*. – ИХМ, 1981. – 114 с.
97. Авров Д.Д., Александрова О.А., А.О. Лебедев А.О., Мараева Е.В., Таиров Ю.М., Фадеев А.Ю. *Технология материалов микроэлектроники: от минерального сырья к монокристаллу: учеб. пособие*. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2017. – 146 с.
98. Патент РФ № 2507283 С1. Способ получения индия высокой чистоты. / Гасанов А.А., Кознов Г.Г., Почтарёв А.Н., Аникин О.В. Оpubл.: 20.02.2014, Бюл. № 5.
99. Lee H.S., Yang J.Y., Jung B.J., Yoon J.S. The manufacturing technology of grade 6N high-purity indium metal for compound semiconductor // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 42. № 2. P. 304–311.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.024>
100. Patent Japan No. 426728. Method for production of high-purity indium. / Yoshida K., Kikuta T. Published: 29.01.1992.
101. Xu S., Wang G., Fan J.-L. et al. Preparation of high purity indium by chemical purification: Focus on removal of Cd, Pb, Sn and removal mechanism // *Hydrometallurgy*. 2021. Vol. 200. P. 105551.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105551>
102. Han Yi, Li Chen, Huang Kai, Guo Xue-yi. Purification of Crude Indium by Combined Use of Glycerin-KI Process and Electrolysis // *Mining and Metallurgical Engineering*. 2003. Vol. 23 No. 6. P. 59–61. (на китайском языке).
103. Zhou Z.-H., Mo H.-B., Zeng D.-M. Preparation of high-purity indium by electrorefining // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China*. 2004. Vol. 14. № 3. P. 637–640.
104. Ковалевский С.В., Шелпакова И.Р. *Высокочистые цинк, кадмий, теллур, индий и галлий: получение и анализ // Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т. 8. № 1-2. С. 102-106.  
Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-Purity Zinc, Cadmium, Tellurium, Indium and Gallium: Preparation and Analysis // *Chemistry for Sustainable Development*. 2000. 8: 85–87.
105. Li Yi-cheng, Liu Yue, Zhang Chang-sheng, Yue Wei-he, Yu Liang, Luo Kun. Preparation of High-purity Indium by Zone Refining // *Mining and Metallurgical Engineering*. 2014. Vol.34. № 2. P. 104–107. doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2014.02.028 (на китайском языке).
106. Shang Zhongwen, Lian Zhengheng, Li Minjie, Han Ke, Zheng Hongxing. Machine-learning-assisted multi-objective optimization in vertical zone refining of ultra-high purity indium // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 305. 122430. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122430>
107. Patent US No. 4287030. Process for producing high-purity indium. / Belsky A.A. et al. Publ. 01.09.1981.
108. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Загребин С.А., Несмелов В.Ю. *Вакуум-термическое рафинирование индия // Цветные металлы*. 2003. № 1. С. 36–38.
109. Lee M.-S., Ahn J.-G., Oh Y.-J. Production of high-purity indium and gallium metals by vacuum refining // *Materials Transaction*. 2002. Vol. 43. № 12. P. 3195-3198.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.3195>
110. Xie Jian-bo, Wu Jin-ping, Liu Cheng-ze, et al. Deep removal of Sn, Pb, and Sb in refined indium by vacuum distillation // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 355. Part A. 129554.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129554>

111. Гасанов А.А., Лобачев Е.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Получение и глубокая очистка моноиодида индия // *Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конференции, Нижний Новгород, 26–29 мая 2015 г.* / Под ред. академика РАН М.Ф. Чурбанова. – Нижний Новгород, 2015. – С. 51.

112. Гасанов А.А., Лобачев Е.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Получение и глубокая очистка моноиодида индия // *Журн. неорганич. хим.* 2015. Т. 60. № 11. С. 1457–1460. doi: 10.7868/S0044457X15110069  
Gasanov A.A., Lobachev E.A., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Indium monoiodide: preparation and deep purification // *Russ. J. of Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. No. 11. P. 1333–1336. doi: 10.1134/S0036023615110066

113. Патент РФ № 2606450 С1. Способ получения моноиодида индия высокой чистоты. / Федоров П.П., Лобачев Е.А., Кузнецов С.В., Чувилина Е.Л. Опубликовано: 10.01.2017, Бюл. № 1.

114. Мартынов П.И., Лаврова О.В., Сысоев Ю.М. Глубокая очистка галлия в циркуляционном контуре // *Использование жидких металлов в народном хозяйстве: Межотраслевая конференция «Теплофизика–91»*, Обнинск, 12–15 ноября 1991. Тезисы докладов. – Обнинск, 1993. – С. 166–168.

115. Трунин Е.Б. Перенос примесей в жидких металлах при протекании тока в поперечном магнитном поле // *Высокочистые вещества.* 1988. № 1. С. 77–79.

116. Патент РФ № 2301840. Устройство для очистки жидкого кремния. / Карабанов С.М., Трунин Е.Б., Трунина О.Е. Оpubл.: 27.06.2007. Бюл. № 18.

117. Bardi U., Borri C., Lavacchi A., Tolstogousov A., Trunin E.B., Trunina O.E. Purification of liquid indium by electric current-induced impurity migration in a static transverse magnetic field // *Scripta Materialia.* 2009. 60(6). P. 423–426. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.11.009>

118. Индий металлический. ЧЦЗ (УГМК).

<https://www.zinc.ru/activity/produksiya/detail.php?ID=521> (обращение 01.06. 2025)

119. Усольцев А., Мальцев Г., Тимофеев К. Органические и минеральные сорбенты при получении индия. – LAP, 2016. – 189 с.

120. <https://russian.alibaba.com/>

121. Alguacil F.J. Recent Advances in Indium Recovery // *Metals.* 2024. Vol. 14. P. 1282.

<https://doi.org/10.3390/met14111282>

122. Гасанов А.А., Наумов А.В. Мировой и российский рынок мышьяка // *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016;(5):24–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-24-34>

Gasanov, A.A., Naumov, A.V. World and Russian markets of arsenic // *Russ. J. Non-ferrous Metals.* 2016. Vol. 57. No 7. 670–680. <https://doi.org/10.3103/S1067821216070075>

123. Гасанов А.А., Гринберг Е.Е., Наумов А.В. Современное состояние мирового рынка мышьяка и его соединений // *Вестник Российской Академии Естественных Наук.* 2016. № 1. С. 25–32.

124. De-la-Cruz-Moreno J. E., Cenicerros-Gomez A. E., Morton-Bermea O., Hernandez-Alvarez E. Recovery of indium from jarosite residues of zinc refinery by a hydrometallurgical process // *Hydrometallurgy.* 2021; 203: 105697. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105697>

125. Liu Da-fang, Shi Yi-feng, Shu Bo, Yang Kun-bin, Xiang Cheng-xi, Hua Hong-quan, Fan Xing-xiang. Progress in Recovery of Indium from Copper Smelting Dust // *Mining and Metallurgical Engineering.* 2017; 37(2): 98–103 <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-6099.2017.02.025> (на китайском языке).

126. Дьяков В.Е. Концентрирование индия при вакуумном рафинировании олова // *Цветная металлургия.* 2016. № 2. С. 41–47.

127. Алимов Р.С., Хасанов А.С., Содиков Ф.С. и др. Исследование экстракционного извлечения индия из сульфатных растворов цинкового завода АО «Алмалыкский ГМК» // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* 2022. № 10(103): 61–64

URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14399>.

**Поступила в редакцию / Received 02.06.2025**

**Поступила после рецензирования / Revised 09.06.2025**

**Принята к публикации / Accepted 16.06.2025**