

文章编号: 1004-0609(2003)02-0522-04

铟电解精炼中电解液酸度对锡含量的影响^①

周智华¹, 曾冬铭², 舒万良², 莫红兵²

(1. 湘潭工学院 化工系, 湘潭 411201; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了铟的电解精炼中电解液的选择与配制和酸度对杂质锡含量的影响, 并初步探讨了电解液中锡离子的行为。研究表明: 采用 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系具有组成简单、操作方便、阳极无毒性气体析出的优点。锡在阴极主要以 Sn^{2+} 的形式析出, 电解液的酸度控制在 pH 值 2~3 之间, 可将锡含量控制在最低水平。电解过程中, 阴极 pH 值将增大, 阳极 pH 值将变小, 可通过加入 H_2SO_4 和固体的 NaOH 颗粒来控制电解液酸度。

关键词: 铟; 电解精炼; 酸度; 锡

中图分类号: TF 843

文献标识码: A

铟作为一种稀有金属, 用途越来越广泛, 主要用在半导体、电子器件、透明导电涂层 (ITO 膜)、荧光材料、金属有机物等的制备方面^[1], 这些材料的生产和加工均离不开高纯的金属铟。如电子器件、有机金属化合物中要求产品杂质含量不超过 10^{-5} , 而铟作为 III V 族化合物半导体材料, 要求在成品元件中大约 10^{19} 个 III V 族化合物的原子中只能出现一个异质原子, 这就要求纯铟材料中的杂质含量要小于 10^{-8} 。而这些材料需要高纯度的铟作为原料, 一般要求铟的纯度达 99.999%, 甚至要求达 99.9999%, 而我国目前生产的纯铟还只是 99.99%。因此, 高纯金属铟的研制和开发是一个亟需解决的问题。高纯铟的生产目前在国内外有电解法、真空蒸馏法、区域熔炼法、金属有机化合物法、低卤化合物法等^[2~8], 但主要是用电解精炼法进行生产。用电解法除去铟中的痕量杂质时, Sn 是较难除去的一种元素, 必须通过控制电解液的组分进行纯化, 因此, 精铟生产中的电解液的选择和组分的确定是决定精铟质量的一个重要因素。同时研究锡离子在电解精炼中的行为很有必要, 根据电解过程中锡离子的行为才能有效地控制高纯铟中含锡量。本文作者主要研究了电解液的酸度对锡含量的影响、酸度的变化以及锡离子的行为。

1 实验

以铟 (4N) 为原料, 加入 49% 左右的 H_2SO_4 (优

级纯) 使之完全反应, 并加入一定量的明胶 (分析纯)、硫脲 (分析纯)、NaCl (优级纯) 配制成为铟质量浓度 100 g/L 左右的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将电解液倒入带有阳离子隔膜的电解槽, 搅拌, 控制温度为 20~30 °C 进行电解。

采用 ZK-82B 真空干燥箱 (上海市实验仪器总厂生产) 干燥产品, 用 WFX-120 原子吸收分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司生产) 测定产品铟中杂质含量。采用红外自动控温灯控温, 用 pHs-10B 型 pH 酸度计测定电解液 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 电解液的选择与配制

在铟的电解精炼中, 电解液可采用 $\text{InCl}_3\text{-HCl}$ 体系或 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系, 采用 $\text{InCl}_3\text{-HCl}$ 体系的不足之处是: 1) 在用 In 和 HCl 反应制备 InCl_3 过程中, 由于 In 为高纯金属, 在常温下反应速度很慢, 必须稍微加热, 但 HCl 具有挥发性, 加热则挥发性加剧, 因而在制备 InCl_3 过程中, HCl 消耗很大; 2) 在电解过程中, 挥发出来的 HCl 腐蚀其它设备, 极有可能带入新的杂质; 3) 阳极反应有可能析出有毒且腐蚀性的氯气, 电解槽需密封, 制造复杂, 使用也不方便。因而尽管 $\text{InCl}_3\text{-HCl}$ 电解液的电导率较高, 但还是不宜采用。

$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解液性质稳定, 在溶解铟过程中可以稍微加热, 腐蚀性较低, 阳极反应析出的

① 基金项目: 国家“九五”科技攻关资助项目 (96-119-04-01-09)

作者简介: 周智华 (1973-), 男, 讲师, 硕士。

通讯联系人: 周智华, 讲师, 湘潭工学院化工系; 电话: +86-732-8290671; E-mail: zhouzhihuawy@163.com

收稿日期: 2002-03-04 修订日期: 2002-06-24

氧气无毒且无腐蚀性, 因而电解槽可不密封, 结构简单, 制造和操作都比较方便, 因此在工业上一般采用 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系。

在配制电解液过程中, 有一些操作或步骤甚为关键, 将直接影响到产品钢的质量。采用的 H_2SO_4 应为稀 H_2SO_4 溶液, 而非浓 H_2SO_4 , 这主要是由于 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 在浓 H_2SO_4 溶液中的溶解度很小。另外浓 H_2SO_4 具有强氧化性, 在配制过程中有单质硫生成, 影响电解液的质量。若 H_2SO_4 溶液浓度太低, 则配制电解液的速度较慢。所以 H_2SO_4 含量应在 49% ~ 20% 之间。

在配制电解液过程时需加热, 但不能连续加热, 否则产生大量的气泡会使电解液溢出烧杯, 同时还会生成大量的单质硫。另外, 调节 pH 值时, 在加入 NaOH 的过程中, 必须是小批量的加入, 并且不断加热搅拌, 使生成的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 能及时完全溶解。

2.2 酸度对含锡量的影响

在 25 °C, 80 A/m² 的条件下, 改变电解液 pH 值分别为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 进行电解, 测出在不同的 pH 值下产品钢中锡的含量, 结果如图 1 所示(原料钢中 Sn 的含量为 4×10^{-6})。

从图 1 中可以看出: 当 pH 为 2~3 之间时, 锡含量最低; pH ≤ 2 时, 产品中锡的含量随 pH 的增大而减少; pH ≥ 3 时, 锡的含量随 pH 的增大而增大。

由于 Sn^{4+} 在较低的 pH 值时也能进行水解, 并能与钢共同水解, 可以降低电解液中锡的浓度, 从而使它们通过放电途径污染阴极的可能性减少。但 pH 值过低时, 由于析氢效应的影响, 使得阴极得到的产品为海绵钢, 吸附杂质如锡的可能性增大。

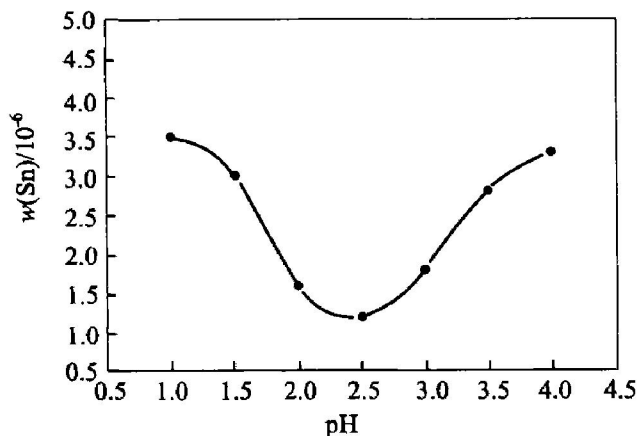


图 1 产品中锡的含量与电解液酸度的关系

Fig. 1 Relation between pH and level of tin

pH 值过高时, 则又有可能使得锡、铅通过沉淀吸附污染阴极的可能性增大。在实际工业生产中采用的 pH 值为 2~3, 通过电解精炼可使电钢质量达到 Ir 05 标准^[9], 如表 1 所示。

表 1 电解精炼钢中杂质含量

Table 1 Level of impurity in electrorefining indium (mass fraction, 10^{-6})

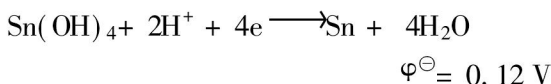
Specimen	Ag	Pb	Cu	Cd	Al	Fe	Zn
Initial refining	0.3	1.5	0.7	0.3	0.5	0.7	0.6
Secondary refining	0.1	1.0	0.1	0.1	0.3	0.4	0.4
Ir 05	0.5	1.0	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5

Specimen	Sn	Tl	Mg	Si	S	Ni	As
Initial refining	1.4	1.5	0.5	1.5	1.2	0.5	0.5
Secondary refining	1.0	1.0	0.1	1.0	1.0	0.4	0.5
Ir 05	1.5	1.0	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5

2.3 锡离子在阴极的行为

电解液中锡离子一般有 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 两种形态, 其中 Sn^{4+} 极易水解而生成胶状锡胶。

在阴极的电极反应中, 可能发生的电极反应为



可以看出: In^{3+} 和 Sn^{2+} 的标准电极电势比较接近, 尽管在电解过程中, 二者浓度相差悬殊, 锡的析出受到限制, 但由于锡的电极电势较钢的正, 所以锡还是会在阴极析出。那么, 锡的析出到底是以 Sn^{2+} 通过放电在阴极上析出还是以锡胶的形式吸附到阴极表面呢? 为此做了如下对比实验:

1) 配含 Sn^{2+} 0.2 g/L 的电解液进行电解 (1[#]);

2) 配含 Sn^{2+} 0.2 g/L 的电解液, 然后用 H_2O_2 把 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 再进行电解 (2[#])

实验结果列于表 2。从表 2 可看出溶液中等量的锡以 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, Sn^{4+} 形式存在时较以 Sn^{2+} 形式存在时在阴极上析出要少些, 这说明锡在阴极中主要以 Sn^{2+} 放电析出, 锡胶 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 仅少量地吸附到阴极上。

至于 Sn^{2+} 在阴极析出的机理目前尚不太清楚, 可能是锡与钢形成金属间化合物, 从而降低了锡在阴极钢中的活度, 因而也就降低了锡的析出电势。另一种可能的解释是锡在钢中的析出大大降低了锡的析出过电势, 从而增大了锡与钢一同析出的可能性。

表 2 不同条件下电解时的阴极含锡量

Table 2 Level of tin on cathode under different electrolytic refining conditions

Condition	$w(\text{Sn})/\%$	
	ICP-AES result	HGAAS result
1 [#]	1.08×10^{-3}	1.02×10^{-3}
2 [#]	1.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}

从理论上说, 如果能将 Sn^{2+} 完全转化为 Sn^{4+} 则可很好地防止锡在阴极析出, 但由于电解精炼中电解液 Sn^{2+} 的含量很低(为 $0.001 \sim 0.1 \text{ g/L}$), 难以通过氧化使其成为 Sn^{4+} , 只能通过其它方法控制其浓度, 在实际生产中, 往往对锡进行预先纯化。

2.4 电解液的酸度变化及其稳定措施

在 25°C , 80 A/m^2 的条件下电解, 测定电解前电解液的 pH 值, 并在电解中每隔 3 h 测定阳极室、阴极室电解液的 pH 值。测得电解液的 pH 值随时间的变化关系见图 2。

从图 2 可看出: 在阴极, 溶液的 pH 值随电解有所增大; 而在阳极, 溶液的 pH 值则有所下降。在锡的电解中, 阳极发生锡的溶解, 阴极为锡的析出, 它们是一对可逆反应, 电解液中的其它组分不参与反应。因此似乎可以说, 电解液的 pH 值不会发生变化。但实际在 H_2SO_4 的酸性体系中, 存在着阳极的钝化析氧作用和阴极的析氢效应^[10], 引起阳极室和阴极室的电解液 pH 值有一定变化。

在电解过程中, 常出现电解液 pH 过低, 这主要是由于配制酸液或补加酸时, H_2SO_4 加入过量。 H_2SO_4 加入过量的原因是: 电解液出现 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉淀, 需加入过量的 H_2SO_4 使沉淀溶解而引起酸度偏高。

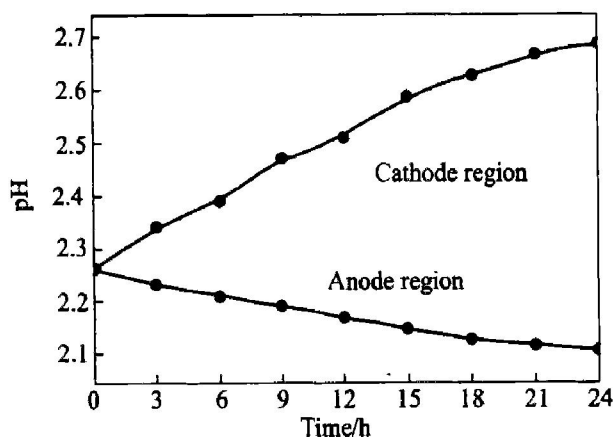


图 2 电解液 pH 值与电解时间的关系

Fig. 2 Relation between pH and time

要降低电解液的酸度, 一般可以直接在电解液中加入碱液或固体碱。但加入碱液会使电解液体积增大, 使电解液含锡量降低, 改变电解液的组成且电解液含锡量低时, 又将影响锡的产量。因而最好的方法是加入固体的 NaOH 颗粒。为了避免局部碱过量而引起锡水解, 应采用缓慢加入的方法。加碱时, 需不断搅拌, 使生成的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 能及时溶解为标准。否则, 大量的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 很难在电解液酸度条件下转化为 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

3 结论

在锡的电解精炼中, 采用的电解液为 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系, 电解液的酸度对电解产品中锡含量影响较大, 在工业生产中一般采用的适宜 pH 值为 $2 \sim 3$ 之间。电解液酸度在电解中会发生变化, 为了控制溶液的酸度, 可采用通过加入固体的 NaOH 颗粒的方法, 并以生成的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 能及时溶解为标准。锡离子在阴极的放电主要以 Sn^{2+} 的形式析出, 同时, 锡胶 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 也少量地吸附到阴极上。

REFERENCES

- [1] 刘世友. 锡工业资源、应用现状与展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999, (2): 30-32.
LIU Shi-you. Industrial resource, application and development for indium [J]. Non-ferrous Metals, 1999, (2): 30-32.
- [2] 曾冬铭, 周智华, 舒万良. 精锡生产中酸度的影响与控制[J]. 稀有金属, 2001, 25(2): 147-150.
ZENG Dong-ming, ZHOU Zhi-hua, SHU Wan-gen. Effect and control of acidity in refining indium [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(2): 147-150.
- [3] 周智华, 曾冬铭, 舒万良. 锡电解精炼中锡离子的行为与含锡量的控制[J]. 稀有金属, 2001, 25(6): 478-480.
ZHOU Zhi-hua, ZENG Dong-ming, SHU Wan-gen. Behavior of tin ion in electrolytic refining indium and control of level of tin [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(6): 478-480.
- [4] McNamara M F, Slattery J A, Witt A F, et al. Vacuum process for ultrapurification of indium [P]. US 4828608, 1989.
- [5] Belskii A A, Elyutin A V, Zulkov V N, et al. Process for producing high purity indium [P]. US 4287030, 1981.
- [6] Okamoto H, Takebayashi K. Method for recovering indium by electrowinning and apparatus therefore [P]. US 5543031, 1996.

- [7] Su M S, Gentry J S, Boss C B, et al. The electrorefinement of indium through an aluminum alkyl complex electrolyte[J]. Electrochem Soc, 1985, 4: 802 - 806.
- [8] 韩汉民. 高纯钢的制备[J]. 化学世界, 1995, (4): 174 - 177.
- HAN Han-min. Preparation of high indium [J]. World of Chemistry, 1995, (4): 174 - 177.
- [9] GB80003-87, 高纯钢[S]. 1987.
- GB80003-87, High indium[S]. 1987.
- [10] 陈延喜. 电解工程[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993. 319 - 369.
- CHEN Yan-xi. Electrolytic Engineering [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993. 319 - 369.

Effect of acidity of electrolyte solution on level of tin in electrorefining indium

ZHOU Zhi-hua¹, ZENG Dong-ming², SHU Wan-gen², MO Hong-bing²

(1. Department of Chemical Engineering, Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The selection and preparation of electrolyte solution, the change of acidity and the effect of acidity on level of tin in electrorefining indium were investigated, and the behavior of tin ion in electrolyte solution was studied. Electrolyte solution $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{SO}_4$ is simple and convenient in operation, and the evolution of poisonous gas is avoided on the anode. Sn^{2+} can be deposited on cathode, but the tin deposition is decreased to lowest at pH 2~3. pH would increase on the cathode region, but decrease on the anode region in electrolytic refining. The method of acidity control by adding sulfuric acid or solid sodium hydrate was described.

Key words: indium; electrolytic refining; acidity; tin

(编辑 吴家泉)