

АҢДАТПА

6D072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу
диссертациясы

Авчукир Хайса

Индийді электрхимиялық рафинирлеуді есептеу әдістерін қолдана отырып жаңғырту

Диссертация Қазақстан Республикасында өндірілетін Ин-2 маркалы қаралтым индийді электрхимиялық рафинирлеу арқылы аса таза индий сирек металын алу технологиясын жасақтау мен жетілдіруге арналған. Жұмысты орындау барысында тазалығы 99,99989% сәйкес келетін металдық индийді алудың реакциялық электролиз әдісі ұсынылды, электролизер құрылысын оңтайландыруда симуляциялық модельдеу қолданылып, электр энергия шығынын төмендету мүмкіндіктері табылды, сонымен қатар индийдің разряд-иондану кинетикасы жан-жақты зерттеліп, соның нәтижесінде оңтайлы электролиз шарттары анықталды. Индийдің электрхимиялық рафинирлеуі барысында жүретін электродтық реакциялардың әр сатылары мен олардың жылдамдығына әсер ететін факторлардың әсері заманауи электрхимиялық әдістерді, жетілдірілген теориялық модельдерді қолдана отырып зерттеліп, талданды. Диссертация аясында жүргізілген барлық зерттеулер алғаш рет жасалынған, зерттеу нәтижелері электрхимия саласы бойынша рецензияланатын халықаралық журналдарда мақала түрінде, халықаралық конференцияларда ауызша баяндама және баяндама тезистері түрінде жарияланған.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі.

Әлем нарығында индийге деген сұраныстың күрт жоғарылауы индий-калайы оксиді (ИҚО) өндірісімен тікелей байланысты. ИҚО көптеген бірегей қасиеттерге: жоғары электрөткізгіштігі, мөлдірлігі, шыныға жақсы жұққыштық және т.б. қасиеттерге ие. Аталмыш қасиеттерге ие материалдың пайда болуы сенсорлық экрандар, күн тақталары өндірісінің қарыштап дамуына мүмкіндік берді, әрі тазалығы жоғары индийге деген сұранысты туындатты. Бұған дейін де, индийдің антимонидтері, фосфидтері мен нитридтері танзисторлар мен микрочиптер өндірісінде қолданыс тапқан еді. Сонымен қатар, үйкеліс күшінің төмендігіне байланысты, индийді Формула 1 автокөліктері дөңгелектерінің подшипниктерін қаптауға қолданған. Индий және оның балқымаларының балқу температурасының төмендігі оларды қойма және арнаулы дүкендерде өрт сөндіруге қолдануға мүмкіндік берді. Индийдің негізгі қолдану салалары ретінде келесілерді атауға болады: сенсорлық экрандар, жарық шашқыш диодтар, тегіс экрандар, батареялар өндірісі, медициналық технологиялар, фотоэлектр және күн технологиялары және құрылыс қондырғылары.

Тұтынылатын индийдің мөлшері әлемдік дисплей өндірісіне едәуір деңгейде тәуелді. Мысалы, 2012 жылы әлем бойынша 935 тонна рафинирленген индий өндірілсе, қайта өңдеуден түскен рафинирленген индийдің мөлшері 550 тонна құраған. Соңғы жылдары, теледидар мен сұйық кристалды мониторлар өндірісінің қарқын алуына байланысты индийге деген сұраныс күрт өскен. Қазіргі уақытта өндірілетін индийдің 50% жуығы экран, ИҚО өндірісіне жұмсалуда. Әлем бойынша индий өндірісінде көшбасшы ел Оңтүстік Корея тек 2015 жылдың өзінде 1450 тонна өнім өндірген, сонымен қатар өндіріс қуаттылығы жоғары елдер қатарына Қытай, Жапония мен Тайван да жатады. Біріккен ұлттар ұйымының қоршаған ортаны қорғау бойынша бағдарламасында индийдің соңғы өнімдерінің рециркуляция, яғни өндірісте қайта қолданылу көрсеткіші 2015 жылғы көрсеткіш бойынша болғаны 1% -ды құраған. Қытай еліндегі бірқатар кен өңдеу өнеркәсіптері индийді мырыш өндірісі қалдықтарынан өндеп, бөліп алуды тоқтатқаннан бері екіншілік шикізат көздерінен бөлініп алынған индийге деген сұраныс күрт артты. Ал біздің республикамызда осыған дейін мырыш өндірісі шаңдарынан жылына шамамен 1 тоннаның көлемінде Ин-2 маркалы қаралтым индийді өндіріп келген «КазЦинк» акционерлік қоғамы 2019 жылдан бастап индий өндірісін тоқтатты. Постсоветтік кеңістіктегі қазіргі уақытта индий өндірісімен айналысатын тек бір ғана компания «Урал тау-кен копмлексі-Холдинг» («УГМК-Холдинг») айналысады, оның құрамына екі ОАО «Челябинск мырыш зауыты» және «Электроцинк» акционерлік қоғамына қарасты зауыттар жылына 6-10 тонна индий өндіреді. Әлемдік өндіріс қуатымен салыстырғанда бұл көрсеткіштер мүлдем мардымсыз. Ал егер «УГМК-Холдинг» өндіріске қажетті мырыш шикізатының 40%-дан астамын Қазақстан Республикасының Қостанай және Ақмола облыстары территориясынан алатынын ескерсек, бұл еліміз үшін өте өкінішті жағдай. Ресей өзі өндірген индийдің 5 – 8 тоннасын сыртқа экспорттаса, 1 тоннасын ішкі нарығында электроника өндірісінде қолданады. Индийдің АҚШ нарығындағы бағасы 2014 жылы 700-780 АҚШ долларын құраса кейін, ұсыныстың артуынан әлемдегі баға деңгейі 2015 жылы қарашада 240-285 АҚШ долларына дейін төмендеген. Соңғы уақыттар индий бағасы 530 – 700 АҚШ долларын деңгейінде ауытқып тұрады.

Металдық индий өндірісінің экономикалық маңызы жылдан-жылға артып, әлемдік индий өндірісі қуаттылығы 5% -дан 10%-ға дейін өсім көрсетуде. Егер, әлемдік индий өндірісінің қуаттылығы жылына 900-ден 2000 тоннаға дейін жететіндігін ескерсек, 10% жылдық өсім үлкен көрсеткіш болып есептейді және индийді екіншілік шикізат көздерінен, техногендік қалдықтардан бөліп алуға мүмкіндік беретін экологиялық таза, әрі экономикалық тиімді технологияларды дамытуға итермелейді. Сол себепті, индийді жоғары тазалықта бөліп алу технологияларын жетілдіру мен жасақтау өзекті мәселелердің бірі.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - Аса таза индий өндірудің арзан, әрі экологияға зиянсыз әдісі электрхимиялық рафинирлеу технологиясын жетілдіре отырып Қазақстан Республикасында өндірілетін

Ин-2 маркалы қаралтым индийді тазартудың тиімді әдісін есептеу әдістерін қолдана отырып жасақтау.

Жұмыстың мақсатына жету үшін қойылған міндеттер:

1. Индийдің сулы электролиттерден электрхимиялық тұну кинетикасын жан-жақты зерттеу

2. Катодтық тұнба сапасын арттыруға мүмкіндік беретін оңтайлы тегістеуші қоспа мен оңтайлы құрамын индийдің кристалдану, электрхимиялық нуклеация сатысының кинетикасын терең зерттеу негізінде анықтау.

3. Қаралтым индий анодының анодтық еру жылдамдығына электролит құрамы, ерітінді рН, температура мен депрессорлық қоспа әсерін зерттей отыра электролиз шарттарын оңтайландыру.

4. Индийдің разряд-иондану кинетикасын зерттеу нәтижелерін пайдалана отырып COMSOL Multiphysics бағдарламасында индийді электрхимиялық рафинирлеудің симуляциялық моделін жасау.

5. Кинетикалық зерттеулер және модельдеу нәтижесінде анықталған оңтайлы электролиз шарттарын қолданып индийдің электрхимиялық рафинирлеуін жүргізу және алынған катодтық тұнба тазалығын анықтау.

Зерттеу объектісі: Ин-2 маркалы қаралтым индий, висмутпен түрлендірілген индий анодтары, индийді рафинирлеудің симуляциялық моделі.

Ғылыми зерттеудің пәні: Индийді электр рафинирлеу барысында орын алатын электродтық реакциялардың кинетикасы, механизмі, индийдің электрхимиялық кристалдану кинетикасы, электродтық реакцияларды модельдеу.

Зерттеу әдістері: Циклдық вольтамперометрия (CV), электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS), сызықтық вольтамперометрия (LSV), хроноамперометрия (CA), электролиз, айналмалы дискілі электрод (RDE), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық эмиссиялық спектроскопия (ICP-OES), индуктивті байланысқан плазмалы масс спектроскопия (ICP-MS), COMSOL Multiphysics -те модельдеу.

Зерттеудің көздері мен зерттеу материалдары индийді электрхимиялық рафинирлеу және индийдің разряд – иондану кинетикасы бойынша, сондай-ақ зерттеу тақырыбына қатысты жаратылыстанудың басқа салалары бойынша әдебиеттің 174 көзі болып табылады.

Ғылыми жаңалығы:

- Электрхимиялық импеданстық спектроскопия әдісімен индийдің сулы хлоридтік электролиттерден электрхимиялық тотықсыздану реакциясының заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константалары есептелініп, реакцияның лимиттеуші сатысы анықталды және индийдің электрхимиялық тотықсыздануы химиялық-электрхимиялық механизммен жүретіндігі анықталды. Индийдің әртүрлі қатты электродтарда тотықсыздану

кинетикасы зерттелініп, титан электродында индийдің электрототықсыздануы жылдам жүретіні айқындалды.

- Электрхимиялық нуклеация сатысы жан-жақты зерттелініп, тетрабутиламмоний хлоридінің индийдің катодта тұнуы барысында дендрит түзуін тежеу қабілетіне ие екендігі, оның аз концентрациясында тығыз, сапалы қаптама алуға мүмкіндік беретіні табылды. Алғаш рет индийдің протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұндырлуы зерттелінді.

- Депрессорлық қоспа ретінде висмутты пайдалану индийдің анодтық еруін процестің активтену энергиясын төмендету нәтижесінде жылдамдатып, анодтық асқын кернеуді төмендететіндігі анықталды.

- COMSOL Multiphysics бағдарламасында индийдің разряд-иондану реакцияларының кинетикалық сипаттамаларын пайдалана отырып рафинирлеудің симуляциялық моделі жасалынды.

- Электролиз шарттарын оңтайландыру нәтижесінде тазалығы 99,99989% дәрежесіне сәйкес келетін металдық индийді алудың әдісі жасақталды.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы:

Жұмыста индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын жан-жақты зерттеу нәтижесінде реакция кинетикасы туралы, оған электрод материалы табиғаты, электролит құрамы, беттік активті заттың әсері туралы көптеген сандық мәлімет, сипаттамалар алынды. Бұл мәліметтер осы диссертациялық жұмыс төңірегінде электродтық реакцияны модельдеуге пайдаланылды және болашақта индийді алу мен тазартудың, жалпы алғанда сирек металдар электрхимиясының дамуына септігін тигізуі бек мүмкін.

Практикалық құндылығы:

Диссертациялық жұмыста ұсынылған тазалығы жоғары индий алудың электрхимиялық рафинирлеу әдісі Қазақстан Республикасында өндірілген Ин-2 маркалы қаралтым индийді терең тазартып, қосылған құн мөлшері жоғары өнім - Ин000 маркалы индий өндіруге мүмкіндік береді. Бұл жұмыста келтірілген симуляциялық модельді өзге де металдарды рафинирлеу электролизерлерінің құрылысын жетілдіру мақсатында қолдануға мүмкіндік бар.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

1. Қатты электродтарда индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын зерттеу әдістері.

2. Сапасы жоғары, тығыз индий қаптамасын алуға мүмкіндік беретін құрамын тетрабутиламмоний хлориді бар және протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтық негізіндегі электролит, электролиз шарттары.

3. Индийді электрхимиялық рафинирлеу әдісінің симуляциялық моделі.

4. Тазалығы 99,99989% металдық индийді алудың жаңа әдісі.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 16 ғылыми жарияланым түрінде, соның ішінде:

- Web of Science ақпараттық дерекқорымен индекстелетін мерзімдік басылымда жарияланған 4 мақалада;
- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған 3 мақалада;
- шетелдік және республикалық халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда 9 баяндама тезисінде көрініс тапқан.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан, сондай-ақ 174 пайдаланылған әдебиет көздерінің тізімінен тұрады. Жұмыс 142 беттен, 71 суреттен және 27 кестеден құралған.

Диссертациялық зерттеудің нәтижелері бойынша келесі қорытындылар жасалды:

1. In^{3+} иондарының индий электродында перхлоратты-хлоридтік электролиттен электрхимиялық тотықсыздануының кинетикалық сипаттамалары анықталынды. Импеданстық өлшеулер нәтижесі процесстің химиялық-электрхимиялық механизммен жүретінін көрсетті, оны Геришер импедансының бар болуы айғақтайды.

2. Индийдің электрхимиялық тотықсыздануының лимиттеуші сатысы, заряд (k) және масса тасымалдану (m) сатыларының жылдамдық константаларын салыстыру арқылы жүзеге асырылды және лимиттеуші сатының масса тасымалдану екендігі айқындалды. Масса тасымалданудың эффективті жылдамдық константасы $1,3 \times 10^{-4}$ см/с құрайтыны, ал импеданстық спектроскопиялық өлшеулер нәтижесінде есептелінген заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы $3,06 \times 10^{-3}$ см/с-ке тең екендігі анықталды.

3. Платина, шыны көміртек, титан электродтарында индийдің тотықсыздануы электрхимиялық әдістермен зерттелініп, k мен m мәндері табылды. Титан электродында индийдің электрхимиялық тотықсыздануының k мен m мәндері, сәйкесінше: $1,2 \times 10^{-3}$ см/с және $4,5 \times 10^{-4}$ см/с-ті құрады. Титан электродын қолдану индийдің электрорфинирлеуін жоғары ток тығыздығында жүзеге асыруға, жоғары ток бойынша шығымды қамтамасыз етуге мүмкіндік беретіндігі анықталды.

4. Электрхимиялық рафинирлеу кезінде тығыз катодтық тұнба алу мақсатында индий құрамында тетрабутиламмоний бар хлорид электролиттен шыны көміртегі электродында электрхимиялық тұндырылды. Электролитке 10^{-4} М тетрабутиламмоний хлоридін қосқанда, оның тегістеуші әсер беретіні анықталды. Катодтық поляризация мәні 310 мВ кезінде, 10^{-4} М тетрабутиламмоний хлориді қатысында катодтық тұнбадағы индийдің кристалдық орталықтарының орташа радиусы 12,5 мкм-ден 5,7 мкм-ге дейін

төмендеп, катодтық қаптама тығыздығын арттыратыны тәжірибелік анықталды және сканерлеуші микроскопия әдісімен расталды.

5. Индийдің электрхимиялық тотықсыздану және анодтық тотығу реакцияларының тәжірибелік анықталған кинетикалық сипаттамаларының сандық мәнін қолдана отырып индийді рафинирлеу электролизерінің симуляциялық моделі COMSOL Multiphysics бағдарламасында жасалынып шығарылды. Бұл модель электролизер құрылысын оңтайландыруға, тиімді электролиз шарттарын таңдауға мүмкіндік береді.

6. Индийді электрхимиялық рафинирлеуде реакциялық электролиз әдісін қолдану тиімділігі анықталды. Нәтижесінде, висмутты депрессорлық қоспа ретінде пайдалану түрлендірілген анодтардағы индийдің анодтық еруін жеңілдетіп, активтену энергиясын төмендететіні анықталды. Түрлендірілген индий А2 – анодын қолдану нәтижесінде электрхимиялық рафинирлеу арқылы алынған катодтық индий тазалығы артып, Ин000 маркалы тазалығы өте жоғары (99,99989%) индий алынды. ICP-MS және ICP-OES әдістерімен электрхимиялық рафинирленген индий құрамын талдау нәтижесінде тазартылған индий құрамындағы қоспа металдардың (Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, As, Sn, Tl) жиынтық концентрациясы 1.1 ppm -ге дейін төмендейтіні анықталды.

Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау.

Осы диссертациялық жұмыстың мақсатын шешу үшін қойылған барлық міндеттер толығымен шешімін тапқан.

Жоғарыда айтылғандардың бәрі диссертациялық зерттеудің мақсатына қол жеткізуге мүмкіндік берді – заманауи электрхимиялық және есептеу әдістерін қолдана отырып индийдің разряд-иондану кинетикасын зерттеу негізінде елімізде өндірілетін Ин-2 маркалы қаралтым индийді электрхимиялық рафинирлеу әдісі жасақталып, нәтижесінде аса таза Ин000 маркалы катодтық индий алынды.

Диссертацияда ұсынылған шешімдердің техникалық және экономикалық тиімділігін бағалау.

Осы диссертация аясында ұсынылған шешімдер қосылған құн мөлшері жоғары өнім - Ин000 маркалы металдық индий өндіруге негіз бола алады.