

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D72000 – «Химическая технология неорганических веществ»

Авчукир Хайса

Модернизация электрохимического рафинирования индия с применением расчетных методов

Диссертация посвящена разработке и совершенствованию технологии получения высокочистого индия из чернового индия марки Ин-2 электрохимическим рафинированием. В ходе работы было проведено комплексное исследование кинетики разряда-ионизации индия, использовано имитационное моделирование для оптимизации конструкции электролизера, выявлены возможности снижения энергозатрат, а также предложен метод получения металлического индия чистотой 99,99989% путем реакционного электролиза. Изучено и проанализировано влияние различных факторов, влияющих на скорость стадий электродной реакции при электрохимическом рафинировании индия с использованием современных электрохимических методов и передовых теоретических моделей.

Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде четырех статей в журнале с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Web of Science и имеющим ненулевую импакт-фактор по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и трех статей в журналах, рекомендованных ККСОН, и тезисов докладов в международных конференциях.

Актуальность темы исследования. Резкое увеличение спроса на индий на мировом рынке напрямую связано с производством оксида индия-олова (ИТО). ИТО обладает множеством уникальных свойств: прозрачностью, высокой электропроводностью, хорошей адгезией к стеклу и другие свойства. Появление материала с вышеперечисленными свойствами позволило быстро развить производство сенсорных экранов, солнечных панелей и создать спрос на индий высокой чистоты. Раньше антимониды, фосфиды и нитриды индия использовались при производстве транзисторов и микрочипов. Кроме того, из-за низкой силы трения индий использовали для покрытия подшипников автомобилей Формулы 1. Низкая температура плавления индия и его сплавов позволила использовать их для тушения пожаров на складах и других специализированных местах. Основные области применения индия: производство сенсорных экранов, светодиодов, аккумуляторов, медицинской техники, фотоэлектрической техники и строительное оборудование.

Количество потребляемого индия во многом зависит от мирового производства дисплеев. Например, в 2012 году в мире было произведено 935 тонн рафинированного индия, а количество рафинированного индия от переработки техногенных отходов составило 550 тонн. В последние годы спрос на индий резко вырос в связи с ростом производства жидкокристаллических мониторов. В настоящее время около 50% производимого индия уходит на

производство ЖК экранов. Южная Корея, крупнейший в мире производитель индия, произвела 1450 тонн только в 2015 году, а также крупными производителями индия является Китай, Япония и Тайвань. Согласно Программе Организации Объединенных Наций по окружающей среде степень рециркуляции индия в мире по данным 2015 г., составила всего 1%. Спрос на индий из вторичных источников резко вырос после того, как ряд горнодобывающих компаний в Китае прекратили переработку и извлечение индия из цинковых хвостов. АО «Казцинк», которое раньше производило около 1 тонны черного индия марки Ин-2 в год из цинковой пыли в нашей стране, остановило производство индия в 2019 году. Уральский горно-обогатительный комбинат (УГМК-Холдинг) - единственное предприятие на постсоветском пространстве, которое в настоящее время занимается производством индия в объеме 6-10 тонн в год, в которое входят два завода, принадлежащие Челябинскому цинковому комбинату и Электроцинк. Эти цифры незначительны по сравнению с мировыми производственными мощностями. Если учесть, что более 40% необходимого для производства цинка сырья УГМК-Холдинг получает с территории Костанайской и Акмолинской областей Республики Казахстан, то для нашей страны это хороший вызов для развития собственных технологий по производству редких металлов. Россия экспортирует 5-8 тонн производимого в стране индия и лишь 1 тонну использует на внутреннем рынке для производства электроники. Если цена на индий в 2014 году составляла 700-780 долларов США, напротив в ноябре 2015 из-за увеличения предложения цена в мировом рынке упала до 240-285 долларов США. В последнее время цена на индий колеблется от 530 до 700 долларов США.

Экономическая ценность производства металлического индия растет из года в год, а мощность мирового производства индия показывает годовой рост с 5% до 10%. Если учесть, что мощность мирового производства индия достигает 900-2000 тонн в год, 10% годовой рост является большим показателем и стимулирует развитие экологически чистых и экономически эффективных технологий, позволяющих извлечь индий от вторичного сырья и техногенных отходов. Поэтому одной из наиболее актуальных проблем является разработка и развитие технологий производства индия высокой чистоты.

Целью диссертационной работы является разработка дешевого и экологически чистого метода получения высокочистого индия путем усовершенствования технологии электрохимического рафинирования черного индия марки Ин-2, производимого в Республике Казахстан с использованием расчетных методов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Комплексное исследование кинетики электрохимического осаждения индия из водных электролитов.
2. Определение оптимального состава выравнивающей добавки, позволяющего улучшить качество катодного осадка, на основе углубленного изучения кинетики стадии электрохимического зародышеобразования.

3. Оптимизация условий электролиза путем изучения влияния состава электролита, pH раствора, температуры и депрессорной добавки на скорость анодного растворения индия.

4. Разработка имитационной модели электрохимического рафинирования индия в COMSOL Multiphysics с использованием результатов исследования кинетики разряда-ионизации индия.

5. Проведение электрохимического рафинирования индия при оптимальных условиях определенных на основе кинетических исследований и моделирования; определение чистоты полученного катодного осадка.

Объекты исследования: черновой индий марки Ин-2, индиевые аноды модифицированные с висмутом, имитационная модель рафинирования индия.

Предмет научного исследования: Кинетика и механизм электродных реакций, протекающих при электрохимическом рафинировании индия, кинетика электрохимической кристаллизации индия, моделирование электродных реакций.

Методы исследования. Циклическая вольтамперометрия (CV), электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), линейная вольтамперометрия (LSV), хроноамперометрия (CA), электролиз, вращающийся дисковый электрод (RDE), сканирующая электронная микроскопия (SEM), оптико-эмиссионная спектроскопия с индукционно связанной плазмой (ICP-OES), масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой (ICP-MS), моделирование в COMSOL Multiphysics.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 174 источников литературы по электрохимическому осаждению и рафинированию индия, а также по другим областям химии и естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

- Методом электрохимической импедансной спектроскопии найдены константы скорости стадий переноса заряда и массопереноса электрохимического восстановления индия из водных хлоридных электролитов, определены лимитирующая стадия электродной реакции и механизм электрохимического восстановления индия, соответствующий химическому-электрохимическому механизму. Изучена кинетика электровосстановления индия на различных твердых электродах, и было найдено, что скорость электроосаждения индия на титановом электроде несколько выше по сравнению с другими твердыми электродами.

- Детально изучена стадия электрохимического зародышеобразования и установлено, что хлорид тетрабутиламмония обладает ингибирующей способностью дендритообразования при электроосаждении индия, что позволяет получить плотные катодные осадки при его низких концентрациях. Также, впервые было исследовано электрохимическое осаждение индия из протонированной бетаин-бис(трифторметилсульфонил) имид ионной жидкости.

- Обнаружено, что использование висмута в качестве депрессорной добавки ускоряет анодное растворение индия, снижая энергию активации процесса и анодного перенапряжения.

- Разработана симуляционная модель электрорафинирования индия на основе кинетических данных разряда-ионизации индия в программе COMSOL Multiphysics.

- Разработан способ получения металлического индия чистотой 99,99989% путем оптимизации условий электролиза.

Теоретическая значимость исследования. В результате всестороннего исследования кинетики электрохимического восстановления индия в работе получено множество количественных данных о кинетике реакции и о влиянии различных факторов: ПАВ, природы электродного материала, состава электролита на кинетику электродной реакции. Эти данные были использованы для моделирования электродной реакции в контексте этой диссертационной работы и могут в будущем внести вклад в развитие электрохимии редких металлов, в целом, и электрохимии индия в частности.

Практическая ценность. Представленный в диссертации способ электрохимического рафинирования индия позволяет глубоко рафинировать черновой индий марки Ин-2, производимый в Республике Казахстан, и получить продукт с высокой добавленной стоимостью - индий марки Ин000. Имитационная модель, представленная в этой работе, может быть использована для улучшения конструкции электролизеров для рафинирования других металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методы исследования кинетики электрохимического восстановления индия на твердых электродах.

2. Водный электролит, содержащий хлорид тетрабутиламмония, а также электролит на основе протонированный бетаин бис-(трифторметилсульфонил)имид ионной жидкости, позволяющий получить качественные катодные осадки индия; условия электролиза.

3. Имитационная модель электрохимического рафинирования индия.

4. Новый способ получения металлического индия чистотой 99,99989%.

Основные итоги диссертационного исследования отражены в 16 научных работах, в том числе:

- в 4 статьях, опубликованных в периодических изданиях, индексируемых базой данных Web of Science и имеющим ненулевой импакт-фактор по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics;

- в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 9 тезисах докладов на республиканских и зарубежных международных научно-практических конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, а также списка использованных источников из 174 наименований. Работа изложена на 142 страницах, содержит 71 рисунок и 27 таблицу.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Определены кинетические характеристики электрохимического восстановления In^{3+} ионов из перхлоратно-хлоридного электролита на индиевом электроде. Результаты импедансных измерений показали, что процесс осуществляется по химическому-электрохимическому механизму, о чем свидетельствует наличие импеданса Гершера.

2. Была определена лимитирующая стадия электрохимического восстановления индия путем сравнения констант скорости стадии переноса заряда (k) и массопереноса (m), и было найдено, что лимитирующей стадией является диффузия. Было установлено, что эффективная константа скорости массопереноса составляет $1,3 \times 10^{-4}$ см/с, а значение константы скорости переноса заряда, рассчитанное в результате импедансных измерений составило $3,06 \times 10^{-3}$ см/с.

3. Изучено электрохимическое восстановление индия в платиновых, стеклоуглеродных, титановых электродах и найдены значения k и m электрохимическими методами. Значения k и m электрохимического восстановления индия на титановом электроде составили: $11,2 \times 10^{-3}$ см/с и $4,5 \times 10^{-4}$ см/с, соответственно. Установлено, что использование титановых электродов позволяет проводить электролиз индия при высоких плотностях тока, обеспечивая высокий выход по току.

4. В целях получения плотного катодного осадка при электрохимическом рафинировании, индий осаждали на стеклоуглеродном электроде из электролита содержащий хлорид тетрабутиламмония. Было обнаружено, что добавление 10^{-4} М хлорида тетрабутиламмония в электролит электроосаждения оказывает выравнивающий эффект. Добавка 10^{-4} М хлорида тетрабутиламмония уменьшает средний радиус кристаллических центров индия в катодном осадке с 12,5 мкм до 5,7 мкм, при значении катодной поляризации 310 мВ, и способствует увеличению плотности катодного покрытия, что подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии.

5. Разработана имитационная модель электрохимического рафинирования индия в COMSOL Multiphysics с использованием численных значений экспериментально определенных кинетических характеристик реакций разряда-ионизации индия. Данная модель позволяет оптимизировать конструкцию электролизера, выбрать наиболее эффективные условия электролиза.

6. Определена эффективность использования реакционного электролиза при электрохимическом рафинировании индия. В результате было обнаружено, что использование висмута в качестве депрессорной добавки облегчает анодное растворение индия в модифицированных анодах и снижает энергию активации процесса. Чистота катодного индия, полученного электрохимическим рафинированием, с применением модифицированного индиевого анода - А2 составила 99,99989%, что соответствует марки In000. Анализ состава электрорафинированного индия методами ICP-MS и ICP-OES показал, что общая концентрация примесей (Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, As, Sn, Tl) в очищенном индии снижается до 1,1 ppm.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты на основе исследования кинетики разряда-ионизации индия современными электрохимическими и расчетными методами, был разработан метод электрохимического рафинирования черного индия (Ин-2) до чистоты соответствующий марки Ин000.

Оценка технико-экономической эффективности предложенных в диссертационной работе решений. Решения, представленные в данной диссертации, могут стать основой для производства продукции с высокой добавленной стоимостью - металлического индия марки Ин000.