АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности «6D072000 –Химическая технология неорганических веществ»

Бейсенова Гүлмира Сембайқызы

«Оптимизация условий электрохимического рафинирования чернового индия Казахстана»

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена оптимизации электрорафинирования чернового индия Казахстана, заключающейся в поиске оптимальных условий и разработке электролизной установки с дополнительной очисткой электролита.

Актуальность темы исследования.

Получение индия высокой чистоты – сложная технологическая задача, требующая использования комплексных технологических схем, включающих как физические, так и химические способы очистки. Одним из основных методов получения высокочистого индия является метод электрохимического рафинирования. Электролиз является универсальным методом очистки металлов, как от металлических, так и неметаллических примесей. Этот метод отличается высокой производительностью, возможностью автоматизации процесса и простотой аппаратурного оформления. Спрос на индий в последние два десятилетия повысился по причине увеличения потребления данного металла в электронной промышленности. Основная форма индия, используемого в обрабатывающей промышленности, является индиевой оловянной окисью (ITO). Основное конечное использование ITO - это производство экранов жидкокристаллических мониторов и телевизоров, которое составляет примерно 70% от всего производимого индия, а еще 25% используются в светодиодном освещении.

В настоящее время нет никакой альтернативы индию в любой из этих областей, а все заменители имеют гораздо худшие свойства. Поэтому разработка и модернизация методов электрохимического рафинирования индия с целью получения металла высокой чистоты из отечественного сырья являются весьма актуальными. Это позволит исключить зависимость нашей Республики от импорта высокочистого индия из стран его производящих, откроет новые возможности для роста экономического и социального уровня Казахстана для вхождения в число 50-ти наиболее развитых стран мира.

Целью исследования является повышение степени чистоты рафинируемого индия путём определения оптимальных условий электролиза и создания электролизной установки с дополнительной очисткой электролита.

Для достижения указанной цели необходимо решение следующих задач:

- Нахождение оптимальной температуры и концентрации фонового электролита при электрорафинировании индия;
- Снижение содержания некоторых примесных металлов добавками комплексообразующих веществ в электролит рафинирования;
- Выявление оптимальных значений плотности тока и межэлектродного расстояния, соответствующих минимальным энергозатратам и максимальному выходу по току;
- Определение сорбционных характеристик хитозана в электролитах, содержащих примесные металлы;
- Создание электролизера с цементационной и сорбционной секциями для повышения чистоты катодных осадков;
- Проведение электрорафинирования индия и анализ индиевых катодных осадков.

Методы исследования

Для достижения поставленной цели и задач в работе были использован комплекс современных электрохимических и оптических методов исследования: электролиз, вольтамперометрия, дифференциально-импульсная анодно инверсионная вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, оптико-эмиссионноая спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), рентген-дифракционной анализ, сканерующая электронная микроскопия.

Объектом исследования является черновой индий, производимый предприятием АО «КазЦинк» в городе Усть-Каменогорске.

Предмет исследования – содержание примесных металлов в рафинируемом индий.

Научная новизна.

- Впервые установлены оптимальные значения температуры, плотности тока, концентрации фонового электролита при электрорафинировании отечественного чернового индия;
- Для повышения коэффициентов разделения примесных металлов впервые использованы комплексообразующие добавки ДТПА и винной кислоты.
- Создана новая электролизная установка с предварительной очисткой электролита при его прохождении через цементационную и сорбционную камеры.
- Впервые при электрорафинировании индия в качестве сорбента использован хитозан и определены его сорбционные характеристики методом ДИВ.

Практическая значимость работы

Работа выполнена в рамках проекта по электрохимической очистке индия, финансированного МОН РК, вошедшего в число исследований по рациональному использованию природных ресурсов, созданию безотходных

технологий и производств. Республика Казахстан обладает значительными запасами полиметаллического сырья, что является основой создания прорывных технологий его переработки. Индий, производимый АО "Казцинк", экспортируется в различные страны мира. Варьирование параметров электролиза, концентрации электролита, температуры, плотности тока, использование дополнительной цементационной и сорбционной очистки электролита рафинирования позволит оптимизировать технологию электрохимической очистки отечественного чернового индия. Добавки комплексообразующих добавок позволили увеличить коэффициенты разделения примесных металлов. В данной работе в качестве сорбента при очистке электролита рафинирования впервые был использован хитозан, обладающий высокой сорбционной емкостью, легкорегенрируемый и экологически чистый. Теоретическая значимость этой работы заключается в возможности использования полученных результатов при разработке новых прогрессивных технологий электрохимической очистки металлов высокой чистоты.

Основные результаты

1. Найдены оптимальные значения температуры и концентрации фонового электролита при электровосстановлении индия в хлоридных электролитах на титановом электроде, которые составили 30-40^{0}С и 2моль/л, соответственно. Методом Горбачева определена энергия активации процесса (35,7кДж/моль), указывающая на протекание процесса в смешанном режиме. Проведение электролиза в этих условиях приводит к повышению чистоты и качества катодных осадков.
2. Определено влияние примесных металлов и добавок комплексона ДТПА и винной кислоты на электроосаждение индия. Добавки комплексона ДТПА и винной кислоты увеличивают коэффициенты разделения примесных металлов и приводят к повышению чистоты катодных осадков.
3. Установлены оптимальные значения межэлектродного расстояния и плотности тока равные 1,8см и 50 А/см^2, соответственно, приводящий к минимальным энергозатратам при электрохимическом рафинировании индия.
4. Найдены сорбционные характеристики хитозана в хлоридных электролитах, содержащих ионы кадмия, меди и свинца. Рассчитано количество сорбированного металла и эффективность удаления для исследуемых примесных металлов. Обработка результатов адсорбционных измерений позволило установить, что максимальная регрессионная величина соответствует изотерме Ленгмюра.
5. Сконструирована электролизная установка с разделенными катодным и анодным пространствами, обеспечивающая прохождение анолита через цементационную и сорбционную камеры. Это позволило снизить содержание примесных металлов в электролите и повысить чистоту катодных осадков.

6. Разработана принципиальная технологическая схема получения индия высокой степени чистоты. Проведены расчеты материального и энергетического балансов при электрохимическом рафинировании индия. Разработана принципиальная технологическая схема электрохимической очистки чернового индия Казахстана.
7. Проведено электрорафинирование чернового индия в созданной электролизной установке с использованием индиевой губки в процессе цементации и хитозана в качестве сорбента в процессе сорбции. Морфология катодных осадков было проанализирована методом СЭМ. Из микрофотографии установлено, что качества катодных осадков очень высокая, поверхность ровная, мелкозернистая и недендритообразная.
8. Был проведен анализ катодных осадков методами ICP-OES и ICP-MS. Результаты анализов показали снижение концентрации примесных металлов в получаемом чистом индий от 10^{-3}% до 10^{-5}%. Чистота катодных осадков составила 99,9998%.

Оценка полноты решений поставленных задач

Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью:

- Установлена оптимальная температура проведения электролиза и концентрация фонового электролита, равные 30-40^{0}С и 2моль/л, соответственно. Методом Горбачева определена энергия активации процесса электроосаждения индия на титановом электроде в хлоридных электролитах, свидетельствующая о протекании его в смешанном режиме;
- Выявлено, что комплексообразующие добавки ДТПА и винной кислоты приводит к повышению коэффициентов разделения примесных металлов и снижению их содержания в катодных осадках в пять раз;
- Найдено, что при межэлектродном расстоянии 1,8см и плотности тока 50 А/см^2 наблюдается снижение концентрации некоторых примесных металлов в осажденном индий;
- Установлено, что высокие сорбционные свойства хитозана позволили повысить чистоту электролита и снизить содержание примесных металлов.
- Проведено электрорафинирование индия в установленных оптимальных условиях в электролизной установке с предварительной цементационнной и сорбционной очисткой электролита, позволившая получить катодные осадки чистотой 99,9998%.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов.

Результаты данной работы могут быть использованы при электрохимическом рафинировании отечественного чернового индия с целью значительного повышения его чистоты и качества.

Взаимосвязь темы диссертационной работы с научно-исследовательскими работами и различными Государственными программами. Диссертационная работа была выполнена на кафедре аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов Казахского Национального университета имени аль-Фараби и в ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа» РГП КазНУ им.аль-Фараби в рамках проекта «Разработка технологии и опытно-промышленной установки электрохимического получения чистого индия из полиметаллического и техногенного сырья Казахстана» (гос.рег. № 0115РК02243).

Вклад диссертанта – теоретическое обоснование поставленной цели и задач, анализ результатов исследований, обработка полученных экспериментальных данных и подготовка публикации на их основе.

Апробация практических результатов работы.

Основные положения и результаты диссертации представлены и обсуждены на международных и республиканских конференциях и опубликованы в рекомендуемых ККСОН изданиях:

- Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Рахымбай Г.С., Бейсенова Г.С., Авчукир Х., Наурызбаев М.К. Изучение электрохимического поведения индия на титановом электроде методом циклической вольтамперометрии // Химический журнал Казахстана. – 2015. – Т. 51, №3 – С.34-41.
- Рахымбай Г.С., Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М. Депрессорное действие висмута при рафинировании чернового индия методом реакционного электролиза // Тезисы докл. VII Научно-прак. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, 2015.- С.169.
- Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Вакандио Ф., Тухметова Д.Б. Анодное поведение In- и In-Bi-электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2016. – Т.81, №1. – С.59-65.
- Авчукир Х., Бейсенова Г.С. Электроосаждение индия на титановом электроде из перхлоратсодержащих хлоридных растворов // "Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс". – Новосибирск, Россия, 2016.- С.78
- G.S.Beisenova, B.D. Burkitbayeva, A.M.Argimbayeva, G.S. Rakhimbay, Kh.Avchukir. Nitrogen containing inhibitors and their link to their protective mechanism with molecular structure // International Journal of Biology and Chemistry. – 2016. – V.9, №1– P.83-94.
- Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Рахымбай Г.С., Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Наурызбаев М.К. Хроноамперометрическое исследование электровосстановления индия на титановом электроде из хлоридных и хлоридно-бромидных электролитов // Тезисы докл. VIII Всероссийской (с международным участием) науч. конф. "Современные

методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". – Плес, 2016.- С.70.

- Бейсенова Г.С., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Авчукир Х., Использование хитозана в качестве сорбента при электрорафинировании чернового индия // Тезисы докл. Всероссийской (с международным участием) науч. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". – Плес, 2017.- С.68.
- G.S.Beisenova, B.D. Burkitbayeva, A.M.Argimbayeva, G.S. Rakhimbay, N.N.Esaly. The effect of temperature on the degree of purity of indium at its electrorefining // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2018. – № 2 – P.208-216.
- Бейсенова Г.С., Б.Д.Буркитбаева, А.М.Аргимбаева, Г.С.Рахымбай Оптимизация технологических показателей электрорафинирования чернового индия // Вестник КазНИТУ. Серия химическая. – 2018. – №4. – С.476-481.
- Мықтыбай Ж.Ж., Бейсенова Г.С. Индийді электрохимиялық рафинирлеуде электролитті сорбциялық тазалау //«Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, Алматы, 9-10 сәуір 2018. – 203 б.
- G. Beisenova, B. Burkitbayeva, A. Argimbaeva, G. Rakhymbay, F. Vacandio Sorption Properties of Chitosan in the Refining of Rough Indium // Eurasian Chemico-Technologica Journal. – 2018. – Vol.20, №3. – P.235-241.
- Kh.Avchukir, G.Beisenova, M.Nauryzbayev, B.Burkitbayeva, A.Argimbayeva, F.Vacandio, G.Rakhymbay. The Kinetics of Indium Electroreduction from Chloride Solutions // Russian journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol.54, №12. – P.1096 – 1103.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 12 научных изданиях, из них 5 статей - в изданиях, входящих в перечень ККСОН МОН РК, 1 статья - в изданиях базы данных Scopus и Thomson Reuters, 5 тезисов докладов в материалах Международных, республиканских научно-практических конференций и симпозиума.

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 частей и заключения. Объем диссертационной работы 109 страниц и в ходе её выполнения были использованы 162 источников. Работа иллюстрирована 21 таблицами и 63 рисунками.