Бейсенова Гүлмира Сембайқызы

«Қазақстандағы каралашты индийді электрохимиялық рафинирлеу шарттарын оптимизациялау»

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

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс Қазақстанда өндірілетін қаралашты индийді рафинирлеу электролитін сорбциялық және цементациялық тазалау сатылары арқылы электр рафинирлеуге арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Тазалығы жоғары индий алу - физикалық және химиялық тазалау тәсілдерін қамтитын кешенді технологиялық сызбаларды пайдалануды талап ететін күрделі технологиялық міндет. Жоғары тазалықтағы индий алудың негізгі әдістерінің бірі электрохимиялық тазарту әдісі болып табылады. Қойылған мақсатқа жету үшін заманауи физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің кешенін пайдалану қажет. Электролиз металдық және металдық емес қоспалардан металдарды тазалаудың әмбебап әдісі болып табылады. Бұл әдіс жоғары өнімділігімен, процесті автоматтандыру мүмкіндігімен және аппаратуралық безендіру қарапайымдылығымен ерекшеленеді. Соңғы екі онжылдықта индийге деген сұраныс электрондық өнеркәсіпте осы металды тұтынудың ұлғаюынан артты. Өңдеу өнеркәсібінде пайдаланылатын индийдің негізгі формасы индий қалайы тотығы (ITO) болып табылады. ITO негізгі соңғы қолданысы - бұл сұйық кристалды мониторлар мен теледидар экрандарының өндірісі, ол бүкіл өндірілген индийдің 70% - ын құрайды, ал тағы 25% жарықдиодты жарықтандыруда қолданылады.

Қазіргі уақытта осы облыстардың кез келгенінде индийді алмастыратын балама жоқ, ал барлық алмастырғыштардың қасиеттері әлдеқайда нашар. Сондықтан отандық шикізаттан жоғары таза металды алу мақсатында индийді электрохимиялық тазарту әдістерін әзірлеу және жаңғырту өте өзекті болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты: Рафинирленетін индийдің тазалық дәрежесін электролитті цементациялық және сорбциялық тазалауды қолдана отырып жоғарылату. Қойылған мақсатқа жету үшін келесідей міндеттер қойылды:

- Индий электр рафинирлеуі кезіндегі оңтайлы температура мен электролит құрамын табу;
- Индийдің электртұнуына қоспа металдардың әсерін анықтау;
- Минималды энергия шығындарына сәйкес келетін ток тығыздығы мен электрод аралық қашықтықтың оңтайлы мәндерін анықтау;
- Құрамында қоспа металдары бар электролиттердегі хитозанның сорбциялық сипаттамаларын есептеу;
- Қаралашты индийді тазалауға арналған цементациялық және сорбциялық бөліктері бар электролизер құрастыру;
- Қаралашты индийдің электррафинирлеуін және алынатын катодты тұнбалардың талдауын жүргізу.

Зерттеу нысаны ретінде Өскемен қаласындағы «КазЦинк» өндіріс орны шығаратын қаралашты индий алынды.

Зерттеу пәні ретінде рафинирленетін индийдегі қоспа металдардың мөлшері қарастырылды.

Зерттеу әдістері. Қойылған мақсаттарға жету үшін және міндеттерді орындау үшін талдаудың заманауи электрохимиялық тәсілдері мен оптикалық әдістердің кешені қолданылды: электролиз әдісі, вольтамперометрия, дифференциалды импульсты анодты инверсиялық вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, индуктивті байланысқан плазмалы оптика-эмиссиялық талдау (ICP-OES), индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS), рентген-дифракциялық талдау, сканерлеуші электронды микроскопия.

Ғылыми жаңалығы: Қаралашты индийді анықталған оңтайлы электр рафинирлеу шарттарында электролитті алдын-ала тазартуға арналған цементациялық және сорбциялық сатылардың қолданылуы. Сорбент ретінде индийдің электррафинирлеуінде алғаш рет жоғары сорбциялық қасиеттерге ие хитозан қолданылды.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы

ҚР БҒМ қаржыландыратын индийді электрохимиялық тазарту бойынша жобалар аясында орындалған жұмыс табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану, қалдықсыз технологиялар мен өндірістер құру бойынша зерттеулер қатарына кіреді. Қазақстан Республикасы полиметалл шикізатының едәуір қорына ие, бұл оны қайта өңдеудің серпінді технологияларын құрудың негізі болып табылады. "ҚазЦинк" АҚ шығаратын қаралашты индий әлемнің түрлі елдеріне экспортталады. Электролиз параметрлерін, электролит концентрациясын, температураны, ток тығыздығын түрлендіру, рафинирлеу электролитін қосымша цементтеу және сорбциялық тазартуды пайдалану отандық қаралашты индийді электрохимиялық тазарту технологиясын оңтайландыруға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста рафинирлеу электролитін тазалау кезінде сорбент ретінде алғаш рет жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие, жеңіл регенирленетін және экологиялық таза хитозан қолданылды. Бұл жұмыстың теориялық маңыздылығы тазалығы жоғары металдарды электрохимиялық тазартудың жаңа прогрессивті

технологияларын жасау кезінде алынған нәтижелерді пайдалану мүмкіндігінде тұрады.

Негізгі нәтижелер:

1. Хлоридті электролиттерде титан электродында индийдің электр тотықсыздануына температураның әсері зерттелді және оңтайлы температуралық режим анықталды. Температураның 40^0C дейін артуы катодты тұнбалардың ірілеуіне және олардың тазалығының артуына әкеп соқтырады. Индийдің титандағы электртотықсыздануының активтену энергиясының (E_a=35,7 кДж/моль) мәні анықталып, процестің аралас режимде жүретіні дәлелденді. 30 және 40^0C температурада қаралашты индийді электрорафинирлеу жүргізілді және катодтық тұнбалардың тазалық дәрежесі анықталды, оның орташа мәні 99,9992% құрады.
2. Қаралашты индий құрамындағы қоспа металдардың индий электртұнуына әсері зерттелді. Таңдалған шарттарда қоспа металдар мен индийдің бөлу коэффициенттері есептеліп, осы мәннің диэтилентриаминпентасірке қышқылы мен шарап қышқылдарының қатысында жүргізілген зерттеулерде артатыны дәлелденді. Аталған қоспалар қатысында жүргізілген электрохимиялық рафинирлеу нәтижесінде алынған индийдің тазалық дәрежесі 99,9993%-ды құрады.
3. Индийдің электрод аралық қашықтық және ток тығыздығын түрлендіре отырып электролиттік рафинирлеуі жүргізілді. Негізгі технологиялық көрсеткіштер: катод және анод процестері үшін индийдің ток бойынша шығым мен электр энергиясының меншікті шығыны есептелді. Токтың оңтайлы тығыздығы 50А/м^2, ал электрод аралық қашықтық – 1,8 см болды.
4. Құрамында кадмий, мыс және қорғасын иондары бар хлоридті электролиттердегі хитозанның сорбциялық қасиеттерін зерттеу жүргізілді. Зерттелген металдардың құрамы сорбция жүргізгенге дейін және одан кейін дифференциалды импульсты вольтамперометрия (ДИВ) әдісімен анықталды. Сорбцияланған металдың саны және барлық зерттелген қоспалар үшін жою тиімділігі есептелген. Ленгмюр мен Фрейндлих сорбциялық изотермаларын пайдалана отырып, эксперименталды нәтижелер өңделді, олардан Ленгмюр үлгісіне сәйкес келетін ең жоғары регрессиялық шама алынды.
5. Катодты тұнбаларды ластайтын қоспалардың электролиттегі мөлшерін азайту мақсатында катодты және анодты кеңістіктері бөлінген, сыртқы циркуляция арқылы анолиттің цементациялық және сорбциялық камераларынан өтуін қамтамасыз ететін электролиздік ұяшық құрылды.
6. Тазалық дәрежесі жоғары индийді электрохимиялық рафинирлеу әдісімен алудың принципиалды технологиялық сызбасы құрылды. Электролиттік тазарту барысындағы материалдық және энергетикалық баланс есептеулері жүргізілді.
7. Құрастырылған ұяшықта сорбент ретінде хитозанды және цементтеу процесі кезінде индий губкасын пайдалана отырып, қаралашты индийді электрорафинирлеу жүргізілді. Алынған катодты индий тұнбаларының морфологиясы СЭМ әдісімен талданды. Суреттерден алынатын тұнбалар сапасы жоғары, беті біртегіс және ұсақ дәнді екені анықталды.

8. Катодты тұнбалар қоспа металдардың құрамына ICP-OES және ICP-MS әдістерімен талданды. Осылайша, электролитті қосымша тазартуды пайдалану кадмий, мыс, қорғасын, темір және басқа да қоспа металдардың мөлшерін орта шамамен 10^{-3}%-дан орташа 10^{-5}%-ға дейін төмендетуге мүмкіндік береді. Соңғы өнім индий катодты тұнбасының тазалығы 99,9998% құрады.

Нәтижелерді нақты қолдану бойынша ұсыныстар мен бастапқы мәліметтер.

Қазақстанда өндірілетін индийдің тазалық дәрежесін оны электрорафинирлеу кезінде электролитті цементтеу және сорбция тазалау сатыларын қолдана отырып жоғарылатуға болатыны анықталып, оны жүргізетін зертханалық, жартылай өнеркәсіптік құрылғы жасалды. Аталған тәсіл осы қаралашты индийді өндіріп шығаратын «Казцинк» АҚ (Өскемен) ұсынылды.

Қойылған міндеттерді шешудің толықтығын бағалау.

Диссертациялық жұмыста қойылған мақсат пен міндеттер толығымен шешілді:

- Индийдің хлоридті ерітінділерде титан катодында электртұнуына температураның әсері зерттеліп, оның оңтайлы режимі анықталды;
- Индийдің электртұнуы барысына қоспа металдардың әсері мен оларға кешен түзуші қоспалардың әсері зерттелді;
- Электролизердің конструкциялық параметрлерінің электролиз процесінің энергия шығындарына әсері зерттелді;
- Алғаш рет рафинирлеу электролитін тазартуға қолданылып жатқан сорбент хитозанның сорбциялық қасиеттері анықталды;
- Электролиз цементтеу және сорбция процестерінің көмегімен электролитті алдын-ала тазалау процесін қамти жүргізіліп, тазалық дәрежесі жоғары индий үлгілері алынды.

Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және әр түрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасында және РМК әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ЕМК «Зерттеу мен талдаудың физика-химиялық әдістері» орталығында ҚР ҒБМ қаржыландыратын «Қазақстанның полиметалды және техногенді шикізатынан қаралашты индийді электрохимиялық алудың технологиясы мен тәжірибелік-өндірістік құрылғысын жасау» (мем.тіркеу № 0115ҚР02243) жобасына сәйкес жүргізілді.

Автордың жеке үлесі. Қойылған мақсатты және міндеттерді теориялық негіздеп, зерттеу нәтижелерін сараптап, алынған эксперимент нәтижелерін өңдеп, олардың негізінде мақалалар дайындады.

Жұмыстың практикалық нәтижелерінің апробациясы. Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері келесі халықаралық

және республикалық конференцияларда баяндалды және ҚР БҒМ жоғары бақылау Комитеті бекіткен тізімдегі басылымдарда жарияланды:

- 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.

Жарияланымдар. Орындалған жұмыстың нәтижелері 12 ғылыми басылымдарда жарияланды, соның ішінде ҚР Білім және Ғылым министрлігінің жоғары бақылау Комитеті бекіткен тізімге енген басылымдарында 5 мақала, Scopus және Thomson Reuteurs мәліметтер базасына кіретін басылымда 2 мақала, 5 баяндама шетелдік және халықаралық, республикалық ғылыми практикалық конференциялар мен симпозиумның жинақтарында жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 4 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Диссертациялық жұмыстың көлемі 109 бет және оны орындау барысында 162 әдебиеттер көзі пайдаланылған. Жұмыс 21 кестемен және 63 суретпен көркемделген.