ӘЛ ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ОӘЖ 544.6(574)

Қолжазба құқығында

БЕЙСЕНОВА ГҮЛМИРА СЕМБАЙҚЫЗЫ

Қазақстандағы қаралашты индийді электрохимиялық рафинирлеу шарттарын оптимизациялау

6D072000

Философия докторы (Ph.D) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері:

химия ғылымдарының

докторы, профессор

Буркитбаева Б.Д.

Экс-Марсель университетінің

профессоры Флоранс Вакандио

(Марсель, Франция)

Қазақстан Республикасы

Алматы, 2019

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	
	КІРІСПЕ	5
1	**ӘДЕБИ ШОЛУ**	
1.1	Индийді электрохимиялық рафинирлеу әдістері	9
1.2	Металдардың электрорафинирлеуіне қоспа металдардың, электролит құрамының және беттік активті заттардың әсері	16
1.3	Электрорафинирлеу процесін жүргізудің оңтайлы шарттарын анықтау	20
1.4	Электрорафинирлеудің негізгі сипаттамалары	22
1.5	Индийді тазалаудың комбинирленген әдістері	26
1.5.1	Цементациялық саты	28
1.5.2	Сорбциялық технологиялар	31
1.6	Металдарды тазалауда қолданылатын зерттеу әдістері және катодты тұнбаларды бағалау	38
2	**ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ**	
2.1	Реактивтер және оларды дайындау	43
2.2	Аппаратура және өлшеу әдістемелері	44
3	**НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ**	
3.1	Индий электрорафинирлеуінің оңтайлы шарттарын таңдау	49
3.2	Қоспа металдардың тұну шарттарының индий электрорафинирлеуіне әсері	57
3.3	Индий электрорафинирлеуі және оның негізгі сипаттамаларын анықтау	76
3.4	Хитозанның сорбциялық қасиеттерін дифференциалды импульсты вольтамперометрия әдісімен анықтау	82
4	**ТАЗАЛЫҚ ДӘРЕЖЕСІ ЖОҒАРЫ ИНДИЙДІ ЦЕМЕНТАЦИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУ САТЫЛАРЫН ҚАМТИТЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ ӘДІСІМЕН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ**	91
	ҚОРЫТЫНДЫ	
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сілтемелер пайдаланылды:

МемСТ 6.38-90. Құжаттардың біріздендірілген жүйелері. Ұйымдастыру-өкімдік құжаттамалар жүйесі. Құжаттарды ресімдеу талаптары.

МемСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар және құрастыру ережелері.

МемСТ 7.32-2001. Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысы бойынша есеп. Құрылымы және ресімдеу ережесі.

МемСТ 7.9-95. Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Реферат және аннотация. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81. Өлшем бірліктерді қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалар бірліктері.

МемСТ 8.315-97. Өлшем бірліктерді қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

МемСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80). Зертханалық өлшеуіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттары.

МемСТ 10297-94. Индий. Техникалық шарттары.

МемСТ 4233-77. Реактивтер. Хлорлы натрий. Техникалық шарттары.

МемСТ 10928-90 Висмут. Техникалық шарттары.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ЭДТА этилендиаминтетрасірке қышқылы
ПВС поливинил спирті
ССЭ стандартты сутегі электроды
СКЭ стандартты каломельді электрод
БАЗ беттік активті заттар
ДИВ дифференциалды импульсты вольамперометрия
ICP-OES индуктивті байланысқан плазмалы оптика-эмиссиялық талдау
ICP-MS индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия
СЭМ сканерлеуші электрондық микроскопия
ЭДР энергодисперсиялық рентген спектроскопиясы
ҚЭҚ қос электрлік қабат
ТБШ тоқ бойынша шығым

КІРІСПЕ

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:

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

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

Зерттеу пәні – рафинирленетін индийдегі қоспа металдардың мөлшері.

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 электроды 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.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңызы

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.

Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:

1. Хлоридті электролиттерде титан электродында индийдің электр тотықсыздануына температураның әсерін зерттеу және оңтайлы температуралық режим анықтау;
2. Қоспа металдардың және ДТПА комплексоны мен шарап қышқылы қоспаларының индийдің электртұнуына әсерін зерттеу;
3. Индийдің электрод аралық қашықтық және ток тығыздығын түрлендіре отырып электролиттік рафинирлеуі жүргізу және негізгі технологиялық көрсеткіштер: катод және анод процестері үшін индийдің ток бойынша шығым мен электр энергиясының меншікті шығынын есептеу;
4. Құрамында кадмий, мыс және қорғасын иондары бар хлоридті электролиттердегі хитозанның сорбциялық қасиеттерін зерттеу; Зерттелген металдардың құрамы сорбция жүргізгенге дейін және одан кейін дифференциалды импульсты вольтамперометрия (ДИВ) әдісімен анықтау; Сорбцияланған металдың саны және барлық зерттелген қоспалар үшін жою

тиімділігі есептеу; Ленгмюр мен Фрейндлих сорбциялық изотермаларын пайдалана отырып, эксперименталды нәтижелерді өңдеу;

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 құрастыру; Құрастырылған ұяшықта сорбент ретінде хитозанды және цементтеу процесі кезінде индий губкасын пайдалана отырып, қаралашты индийді электрорафинирлеу жүргізу; Катодты тұнбалар қоспа металдардың құрамын ICP-OES және ICP-MS әдістерімен талдау;

6. Тазалық дәрежесі жоғары индийді электрохимиялық рафинирлеу әдісімен алудың принципиалды технологиялық сызбасын құру. Электролиттік тазарту барысындағы материалдық және энергетикалық баланс есептеулерін жүргізу.

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 талқыланды:

- 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.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Индийді электрохимиялық рафинирлеу әдістері

Ғылым, техника және өндірістің жаңа бағыттарының дамуы электроника саласында орын алатын жаңалықтар мен жетістіктерге сүйенеді. Аталған жаңалықтардың басым бөлігі бастапқы шикізат ретінде аса таза металдар мен металлоидтарды пайдала отырып, олардан синтезделетін жоғары тазалықты материалдар алумен байланысты. Ондай металдар қатарына жартылай өткізгіштер өндірісінде кеңінен қолдануға мүмкіндік беретін бірқатар ерекше қасиеттерге ие жоғары тазалықтағы индий жатады [1-3]. Сондықтан қойылатын талаптарға сәйкес тазалықтағы индийді алу өте өзекті мәселе болып табылады.

Тазалығы жоғары индий негізіндегі жартылай өткізгішті қосылыстардың физикалық және электрлік қасиеттерінің кең ауқымы оны инфрақызыл лазерлерде, күн батарейлерінде, оптикалық толқын арналарында, жарық шығаратын диодтар, телевизиялық түтікшелерде, төмен температуралы транзисторлар және т.б. жерлерде қолданылуына мүмкіндік береді [4-6].

Индий табиғатта сирек таралған метал болып табылады. Ол индит, рокезит, сакуранит, патрукит, йиксуит, джалиндит сияқты минералдар құрамында және өте сирек саф индий түрінде кездеседі. Индийдің негізгі қоры Канада, Қытай және АҚШ-та орналасқан. Ал металдың негізгі өндірісін келесі елдер үштігі жүргізеді: Қытай, Оңтүстік Корея және Жапония. Қазақстанда индий Өскемен қорғасын зауыты металлургиялық кешенінде (АҚ “КазЦинк”) қорғасын және мыс өндірісінің шаңдарын қайта өңдеу кезінде алынады. Жылдық өнімділігінің көлемі жылына 1 тонна [7, 8].

Қаралашты индийді мырыштың жартылай өнімдерінен (мырышты тазарту қалдықтары, вельц немесе фьюминг процестерінің, мыс-кадмий кектерінен) және қорғасыннан (тотықсыздану балқымасының шаңдарынан, вельц-оксидтері және қорғасынның рафинирлеу қалдықтарынан) алынады. Бұл жартылай өнімдер күкірт қышқылымен өңделеді және мырыш, мыс және кадмий шығарылғаннан кейін, қаралашты индийді электролизбен немесе цементтеумен бөліп алады. Қаралашты металдағы индий мөлшері қоспалардың сандық құрамына байланысты 96-99 % құрайды. Қаралашты индийді тазартудың негізгі әдістері химиялық, кристаллизациялық, вакуум-термиялық және электрохимиялық болып табылады [9-11].

Электролиз металдарды бөлу мен өңдеудің тиімді және кеңінен қолданылатын әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдістің басқа әдістермен салыстырғанда артықшылығы - процесті үлкен масштабта және үздіксіз жүзеге асыруға мүмкіндік береді [12]. Осыған қоса, металдарды бөлу мен тазартудың электролиттік әдісін қолдану сублимация температураларымен немесе металдардың қайнау температурасымен шектелмейді. Электролиз сулы ерітінділерде және сусыз тұзды балқымаларда қатты немесе сұйық электродтарды қолдана отырып жүзеге аса алады. Таза металдарды электролизбен, немесе ерімейтін анодтарды (электролиттік тұндыру), немесе еритін анодтарды (электролиттік рафинирлеу) әдістері арқылы алуға болады.

Электролизбен алынатын көптеген металдар өндірісінде электрохимиялық рафинирлеу ғылыми және қолданбалы міндеттердің бірі. Бастапқы шикізаттан электролизбен бөлініп алынатын түсті металдардың құрамында ілеспелі қоспа элементтердің бірқатары бар. Металды әрі қарай тазалау үшін сулы ерітінділердегі немесе балқымалардағы электрхимиялық рафинирлеуді қолдану қажет. Мұндай электролиттердің құрамы металдың кейбір электрхимиялық қасиеттері мен ондағы қоспалардың мөлшеріне байланысты болады. Электролиз және электрохимиялық рафинирлеу процестеріне белгілі бір талаптар қойылады, - катодты тұндырылатын метал тазалығы, жоғары қарқындылық пен реагенттер мен электр қуатының төмен шығындары [13, 14]. Көбінесе аталған талаптарға балқыма электролиттеріндегі электролиз жауап береді.

Индийді тұздар балқымасында электрохимиялық рафинирлеу барысында екі түрлі процес орын алады: индийдің анодты еруі және оның катодты тотықсыздануы. Осы кезде электр теріс қоспалар балқытылған электролит көлемінде таралады да, электр оң қоспалар қаралашты индийдің анодты қалдығында жиналады [15].

Индийді рафинирлеу әдістерінің ішінде келешегі зор әдіс болып электрохимиялық әдістер табылады. Тек электрохимиялық әдістермен қатты және сұйық амальгамалы электродтар көмегімен қалайы, қорғасын, таллий, никель, мыс, мырыш, күшән сияқты метал қоспаларынан тазартуға болады [16, 17].

Әдебиеттерде индийді рафинирлеудің көптеген әдістері сипатталған. Олардың басым бөлігі индий анодымен рафинирлеуге арналған. Рафинирлеуді индий жаңқаларын тұз қышқылында еріту арқылы дайындалған, электрөткізгіштігін жоғарылату мақсатында аммоний хлоридін қосқан әлсіз қышқыл электролиттерде (pH=2-3) жүргізеді. Электролиттің құрамы шамамен, г/л: In 40-60, NH_4Cl 30-80. Қаралашты индийден құйылған индий пластиналарын анодты шөгіндіні жинау үшін сүзгі қағазына орап, қағаздан жасалған мақталы қаптың ішіне орналастырады. Катод ретінде таза индий, алюминий немесе титан қабаттары қолданылады. Электролизді 0,02 А/см^2 анодты және 0,01 А/см^2 катодты ток тығыздықтарында жүргізеді [18].

Стандартты потенциалдары индийге қарағанда электр оң металдар (мыс, висмут, қорғасын, қалайы) көп жағдайда анодты шөгіндіде, ал электр теріс металдар (мырыш, алюминий, марганец және т.б.) ерітіндіде қалады. Потенциалы индийге қарағанда аз кадмий ерітіндіде жинақталып, аз бөлігі ғана индиймен катодта бірге тұнады. Периодты түрде анодтарды алып, одан қалған шөгіндіні шайып, қайта ваннаға салып отырады.

Екі рет рафинирлеуден кейін индийдің құрамындағы қоспалардың мөлшері 10^{-4}%-дан төмен болады (NH_4Cl-дың глицериндегі ерітіндісі қабатының астындағы балқытудан кейін).

Әдебиеттен сулы ерітінділер электролизі арқылы жоғары тазалықты индийді алудың түрлі нұсқалары белгілі. Осындай әдістің бірі *амальгамалы* болып табылады. Бұл әдісте алдымен индий амальгамасын электролитті тәсілмен қралашты индийлі анодтан және титан катодынан тұратын ұяшықта

немесе қаралашты индий губкасын сынапта еріту арқылы дайындайды (индийдің сынаптағы ерігіштігі 70%-ға дейін жетеді). Индий амальгамасын алудың электролитті әдісінде электролит ретінде индий сульфатының немесе индий хлоридінің қышқыл ерітіндісі қолданылады. Оларды қаралашты индийді сәйкес қышқылдарда еріту арқылы дайындайды [19].

Дайындалған амальгаманы басқа электролизерде анодты ерітеді, ол жерде индий титан, платина немесе басқа материалдан жасалған катодта бөлінеді. Амальгаманы анодты еріту барысында қоспалардың көп бөлігі, индийге қарағанда электр оң қоспалар ерітіндіге өтпей сынапта қалады, ал электр теріс қоспалар ерітіндіде жинақталады (Tl, Cd, Zn). Катодта бөлінген индийді сынапта ерітіп, қайтадан амальгаманы катодта индий бөлу арқылы электролитті ыдыратады. Процесті бірнеше рет қайталау арқылы жоғары тазалықты индий алуға болады, тек оның құрамындағы сынапты дистилляциялық тәсілмен азайту керек.

Индийлі амальгаманы электролиттік ыдырату кезінде электролит ерітіндісі ретінде хлоридті және сульфатты ерітінділерден басқа басқаларын да қолданады. Катодта түзілетін индийдің тазалығын жоғарылату үшін электролит ерітіндісіне калий йодидін қосады. Ол кадмий және таллиймен комплекс түзіп, олардың катодта бөлінуіне кедергі жасайды [20].

Ғылыми әдебиеттерде индийді көп секциялы электролизерлерде амальгама көмегімен бір және бірнеше сатыда тазарту әдістері сипатталған [21]. Мысалы, [22] жұмыста биполярлы электродтарды қолдану арқылы металдарды рафинирлеудің амальгамдық әдістері баяндалған. Бірнеше амальгамалы биполярлы электродтары бар электролизерлерде индийді тиімді тазалау және электролизер жұмысының тұрақтылығы осы металды кеңінен қолдануға ықпал етті. Мұндай электролизерлерде бір ұяшықта катод қызметін атқаратын сынап екінші ұяшықта бір уақытта анод рөлін атқарады. Солайша, амальгаманың түзілуі мен ыдырауы бір уақытта жүреді. Биполярлы электролизерлерді қолдану белгілі бір қиындықтармен өтеді, себебі индийдің анодты тоқ шығымы катодты тоқ шығымынан артық болады да, ол ұзақ электролиз кезінде анодта сынаптың еруіне және ерітінді мен катодтық индийдің сынаппен ластануына алып келеді.

Амальгамалық әдістер электролиттерді дұрыс таңдаған кезде метал-қоспалардың терең бөлінуін, анодтық және катодтық тоқ бойынша шығымдардың теңдігін қамтамасыз етеді. Индийдің катодтық және анодтық тоқ бойынша шығымдары 100% - ға тең болатын, электролиттердің жаңа күрделі құрамын қолдана отырып, төрт секциялы электролизерде амальгамдық тазарту әдісі ұсынылған [23, 24]. Қаралашты индийден тазалығы жоғары индий алу үшін бастапқы металды сынаппен балқытып, құрамында тұз қышқылы, натрий хлориді және хлор қышқылы бар электролиттерде анодты ерітуге ұшыратын әдістеме жасалды.

Бұл процес сынап катодында амальгама түзу арқылы тазартылған индийді катодта электролиттік бөлуге негізделген. Осы сатылардың әрқайсысында индий қоспалардан тазартылады. Қышқыл ерітінділерде электролиз кезінде

сынап катодында бериллий, бор, алюминий, ванадий, титан, кремний, фосфор, сілтілік-жер металдар және сирек жер металдар бөлінбейді.

Индийдің сынапта жоғары ерігіштігі (57,5%) оның сынап катодында бөлінуіне қолайлы әсер етеді, оның үстіне индий мөлшері 35% болғанға дейін амальгама сұйық болып тұрады [25].

Амальгаманың анодты ыдырауы кезінде келесі элементтерден тазарады: Mn, Zn, Ga, Fe, Ni, Co, Cu, Bi, Pb, Sn, As, Sb, Ge. Осылайша, катодты және анодты процестерді үйлестіре отыра, индийді көптеген микроқоспалардан тазартуға болады.

Тек кадмий мен таллий ғана амальгама потенциалдары (-0,44 және -0,37 В сәйкесінше) индийдікіне (-0,43 В) жақын болғандықтан қиын бөлінеді. Электролитке калий иодидін қосу арқылы олардың потенциал айырымын 0,2-0,23В-ке дейін арттыруға болады. Калий иодидін қосу $[CdI_4]^-$ кешенінің және аз еритін TlI түзілуіне алып келеді [26].

Электролит ретінде сұйылтылған тұз немесе күкірт қышқылын қолданады. Амальгама алу мен оны ыдыратуды әдетте биполярлы сынапты электродтар қолдана отырып, бір электролизерде жасайды. Катод пен анодты электролизер түбіне дейін жетпейтін бөлгіш екіге бөліп тұр. Сынап (амальгама) бір секцияда катод болса, екіншісінде бір уақытта анод қызметін атқарады. Бірінші секцияда индий амальгамасы түзіліп, жоғарыда аталған қоспалардың тазаруы жүреді, ал екіншісінде амальгаманың анодты еруі және тазартылған индий катодта бөлінеді. Бірінші секциядағы электролитке калий иодидін қосады. Көп секциялы электролизер қолданғанда металдың тазару дәрежесі артады.

Амальгамалы әдіс әдеттегі рафинирлеуге қарағанда индийді тереңірек тазартады (99,9995%). Амальгамалы рафинирлеуден кейін индийдің құрамында сынап қоспасы болады, оны вакуумда балқыту арқылы жояды. Алайда амальгамдық технологиялардың жоғары тиімділігіне қарамастан, оларға елеулі кемшілік тән, атап айтқанда: сынаптың экологиялық қауіптілігі.

2013 жылы адамдардың денсаулығын және қоршаған ортаны сынаптың және оның қоспаларынан туындайтын антропогенді тастандылардан және ластанулардан қорғау мақсатында мемлекет аралық келісім жасалған. Келісімнің аты сынап туралы Минамат конвенциясы. Конвенция бойынша сынапты қолдану, құрамында сынап бар құрылғылардың өндірісі азаюы керек. Сондықтан, өндірістік дәрежеде индий рафинирлеуінде амальгамалы әдісті қолдану сынаптың зиянды болуына байланысты өте қауіпті болып табылады [27].

Тазалығы 5N+ болатын индийді алу құрамында индийдің сульфаты бар ерітіндіден электр тұндыру арқылы жүзеге асырылады. Электролитті сұйылтылған күкірт қышқылылында тазалығы 99,9% болатын индийді еріту арқылы алады [28]. Осы аталған электр тұндыруды жүргізу кезінде оңтайлы жағдайлар болып мыналар табылады: натрий хлоридінің мөлшері 80-120 г/л, pH 2-3. Бұл жағдайда индий құрамындағы қалайының мөлшері ең минималды мәніне жетеді, сонымен қатар тұз қышқылды ерітіндімен салыстырғанда электролиттің тұрақты және аз агрессивті құрамына қол жеткізіледі.

Индийді экстракциялық бөліп алу тазалығы N99,5% болатын метал алуға мүмкіндік береді, бұл тазалық дәрежесі қосымша электролиттік тазарту жүргізуді талап етеді. Электролиттік рафинирленген индийдің химиялық талдауы негізгі қоспа элементтерді жоюға болатынын (Cu, Sn, Zn, Pb, және Fe) және катодта тұндырылған индий тазалығының жоғарылауы (99,997%) орын алатынын көрсетті [29].

Құрамында индий тұзынан басқа хлорлы аммонийдің үлкен концентрациясы бар тұз қышқылды электролиттер индийді терең тазартуға мүмкіндік береді [30]. Ол үшін электролитті қоспа элементтерден үздіксіз тазартылып, оны белсендірілген көмір және индий губкасы бар сорбциялық баған арқылы өткізіледі. Бұл жағдайда катодтар титаннан жасалған. Тұдырылған индий құрамындағы қоспа металдар мөлшері келесідей: Sn, Ga, Ge, TI, Zn < $1\cdot10^{-4}$%; Cd, Hg, Cu, Ni, Pb < $1\cdot10^{-3}$%; Fe және As < $5\cdot10^{-5}$%.

Рафинирленетін металдың тазалығын арттыру мақсатында вакуумдық дистилляция және электрохимиялық тазарту әдістерін біріктіруді жиі жүргізеді. [31] жұмыс барысында хлоридті электролиттерде осы әдістердің комбинациясын қолдана отырып индийді тазалаудың оңтайлы шарттары анықталған.

Металдарды қоспалардан терең тазарту үшін реакциялық электролиздің тиімді әдісі дайындалған, оның негізінде тазартылатын металдағы қоспаларды кейбір элементтердің қосындыларымен электрохимиялық активті емес қосылыстарға байланыстыру принципі жатыр. Қоспа металдарды байланыстыру олармен анод құрамына енгізілетін қосындылармен интерметалдық қосылыстардың пайда болуымен жүзеге асады. Бұл жағдайда тиімді тазартудың міндетті шарты рафинирлеу электролитінде түзілетін интерметаллидтердің тұрақтылығы және олардың төмен электрохимиялық белсенділігі болып табылады. [32, 33] жұмыста индийді тазарту үшін алғаш рет реакциялық электролиз әдісі қолданылды, онда белсенді депрессант-қоспа ретінде сүрме қолданылды. Ластануды барынша азайту үшін анион алмасу мембранасымен катодтық және анодтық кеңістікті бөлу қолданылды. Индий анодына сүрмені енгізу қоспа металдармен бірқатар интерметаллдық қосылыстарының түзілуіне әкеледі. Рафинирлеу электролиті кадмий, таллий және галлий сияқты қоспаларға қатысты жоғары бөлу қабілеті бар күрделі галогенидті-перхлоратты ерітінділер болды. Құрамында индий перхлораты, натрий бромиді, натрий хлориді, натрий фториді және хлор қышқылы бар электролиттің осы құрамдастарын таңдау негізделген бірқатар патенттер қорғалған [34, 35]. Индийді электрохимиялық тазарту үшін ұсынылған электролит жоғары бөлу қабілеті мен тұрақтылығына ие. Бромидтерді пайдалану кадмий мен таллий сияқты металл-қоспалардың бром иондарына үлкен тартылысқа ие болуына байланысты және кадмий мен таллийдің тотықсыздану потенциалдарын теріс аймаққа жылжытатын кешенді аниондарды түзеді. Фондық электролит құрамына кіретін мырыш, литий және аммоний бромидтері индийдің төменгі қосылыстарын тұрақтандырады.

Катод ретінде титан істіктері қолданылды. Индийді тазарту кезінде осы әдіспен электролиздің оңтайлы жағдайлары мен индийдің ток бойынша

шығымдары анықталған. Индийді реакциялық электролизден кейін қосымша тазалау мақсатында кристалды-физикалық әдістердің бірі Бриджмен бойынша монокристаллды өсіру және осы әдіспен алынған индий монокристаллының масс-спектрометриялық талдауының нәтижелері келтірілген.

Индий монокристаллындағы талданатын 61 қоспаның жиынтық құрамы индий құрамы шартты 99,999982% кезінде 1,8% құрайтыны көрсетілген.

Электролиттік әдістерді әдетте индийді алдын-ала өңдеу немесе кейіннен тазарту әдістерімен үйлестіреді. Мысалға, Канада зауытында құрамындағы қоспалар мөлшері (1-2)· 10^{-4}% болатын тазалығы 99,999% индийді стандартты металдан (99,97%) ұшқыш қоспаларды вакуумде айдау арқылы және еритін анодпен қайта электролиздеу арқылы алады, ал тазалығы аса жоғары индийді (99,9999%) 99,999%-ды индийден алады [36, 37].

Индийді қоспалардан тазарту үшін француздық фирмалар оны 8моль/л тұз қышқылында ерітіп, одан үшполифосфат түрінде экстракциялайды. Кейін реэкстракциялап, алынған ерітіндіні электролиздеп, бөлінетін металды қосымша зоналық балқытуға (зонная плавка) ұшыратады [38]. Негізгі қоспалардың мөлшері (1-3)· 10^{-4}%.

Индийді ерітінділерден электролиттік бөлу кезінде қоспалардан тазартылған хлоридті және сульфатты ерітінділерден электроэкстракция процесін қолдануға болады. Хлоридті қышқыл ерітінділерде анод ретінде матадан жасалған диафрагмаға салынатын рутений оксиді мен титаннан (ОРТА) тұратын белсенді электродты қаптамасы бар титан анодтары, платиналы титан анодтары немесе көмір анодтары қолданылуы мүмкін [39].

Сульфатты ерітінділерде қорғасынды диафрагмалы анодтарды, платина немесе платиналанған титан анодтары, сонымен қатар иридий оксидімен қапталған титан анодтары пайдаланылады [40].

Индий электрорафинирлеуі кезінде анодтарды қаралашты металдан құйып, оларды анодты еру барысында түзілетін ұсақ дисперсті шөгіндінің ерітіндіге өтуінен және катодты металдың олармен ластауынан қорғау үшін матадан жасалған қапшықтарға салады. Электроэкстракция мен электррафинирлеу кезінде катод ретінде титан, алюминий немесе прокатталған индий қабаттары қолданылады [41].

Индийге қарағанда электр оң қоспалар қаралашты индий ерігенде шөгінді түзеді, ал бір бөлігі ерітіндіге өтеді. Ондай қоспаларға Ag, Cu, Pb, Sn, Sb және басқалар жатады. Ал индийге қарағанда электртеріс металдар индиймен бірге ерітіндіге өтіп, катодты индийді ластауы мүмкін. Әсіресе олардың индиймен потенциалдары жақын болса және олар құйма түзсе, себебі осындай қоспалардың бөліну потенциалдары тепе-теңдік потенциалына қарағанда оң жаққа қарай

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta G}{nF}$$

шамасына ығысады. Мұндағы ΔG – берілген концентрациядағы құйма түзілуінің Гиббс энергиясы; F – Фарадей тұрақтысы; n – разрядталушы ион заряды.

Осындай қоспаларға Tl, Cd және Fe жатады. Катодты индийді осындай қоспалармен ластанудан сақтау үшін оларды анодты индийден барынша максималды түрде жою керек немесе электролиз кезінде электролит ерітіндісінен жүйелі түрде шығарып отыру қажет [42].

Тазалығы жоғары индий алудың электролиттік әдісі ретінде қатты электродпен (Ti, In, Pt және т.б.) сулы ерітіндідегі электролиз процестерін көбіне индийді тазалайтын басқа әдістермен үйлестіре қолданып жатады [43-46].

Индийді электролиттік рафинирлеу кезінде электролиттің тұрақтылығын арттыру мақсатында мырыш және индий хлоридтері балқымасына аммоний хлоридін қосады [47]. Аммоний хлоридінің болуы хлорлы аммоний тотықтарын ерітіп, мырыш хлоридінің гидролизін болдырмайтынының арқасында электролиттің тұрақтылығын арттырады.

Индий тазалауында әлсіз қышқыл ерітіндінің электролизі қолданылады (pH=2–3). Электролит ретінде желатинның немесе желімнің аз мөлшері бар индий және натрий немесе аммоний хлориді (мысалға, 60г/л In, 30г/л NH_4Cl) ерітіндісі қолданылады. Натрий (аммоний) хлоридін электролиттің электрөткізгіштігін арттыру мақсатында қосады. Желатин (немесе желім) қоспасы тегіс тығыз индий үлгісін алуға мүмкіндік береді. Электролиз кварц немесе керамикадан жасалған ыдыста жүргізіледі. Катод ретінде жұқа таза индий қабаттары пайдаланылады.

[48] жұмыс авторларымен тазалығы жоғары индийді алдын ала тазартылған және концентрленген электролиттен платина немесе тантал электродында тұндыру арқылы алу әдісі жасалған. Индийді қатты электродтармен тазарту технологиясының негізінде анод камерасынан келетін электролитті периодты түрде тазалау жатыр. Анод ретінде кадмий мен таллийдің аздаған мөлшері бар қаралашты индий қолданылады, ал электролит индий хлоридінің сулы ерітіндісі болып табылады. [49, 50] зерттеулерде анолитті тазарту үшін ион алмастырғыш шайырлар, белсендірілген көмір, индийлі губка қолданылды. Құрамында 50г/л индий және хлорлы аммоний тұздары бар электролиттерде, pH 2,5 және 0,1 А/см^2 ток тығыздығы кезінде тазалығы жоғары индийді электрохимиялық рафинирлеу әдісі ұсынылған [51].

Анодтық индий құрамындағы Pb, Cu, Sn, Bi және тағы да басқа қоспалардың басым бөлігі шөгіндіге өтеді. Шөгіндіні жинап алу үшін анодтарды мақта-маталы қапқа салады. Кадмий электролитте жинақталады, тек оның аз бөлігі индиймен катодта бірге тұнады. Электролизді 100-200А/см^2 ток тығыздығында, 40^{o}С температурада жүргізеді.

Электролиз аяқталған соң катодтарды шығарып, жақсылап сумен шайып, графит тигельде қайта балқытады. Қажет жағдайда электролиттік рафинирлеуді қайталайды. Мұндай өңдеу қоспа мөлшері $1\cdot10^{-4}$% болатын метал береді [52].

Басқа әдебиеттерде осыған ұқсас электролиз процестері сипатталған, олар тек индий үшхлориді мен аммоний хлоридінің мөлшерімен ғана [53] немесе аммоний хлоридінің орнына натрий хлоридін қолдануымен ғана бір-бірінен ерекшеленеді [54].

Индий өнімділігі 8,5кг/тәу болатын өндірістік электролизер винипласттан жасалған тік бұрышты ванна болып келеді, оған перхлорвинилден жасалған қапшықтағы әрқайсысының массасы 22кг болатын 10 анод және 9 катод орналастырылады. Электрод арақашықтығы 60мм, катодты тоқ тығыздығы 76А/м^2. Катодтарды әр 24 сағат сайын шығарып, сумен шайып, оны бетіндегі индий губкасын түсіріп балқытады. Катодты индий қоспаның басым бөлігі бойынша Ин00 маркасына сәйкес келеді, алайда галлийден жақсылап тазару екінші электролизде де қиын соғады [55].

1.2 Металдардың электрорафинирлеуіне қоспа металдардың, электролит құрамының және беттік активті заттардың әсері

Электрорафинирлеу процесін жүргізу барысында оның құрамдас бөліктері: электролит құрамының, қоспа металдардың, беттік активті заттар алынатын металдың тазалық дәрежесі мен сапасына әсері маңызды рөл атқарады. Сол себепті металдардың рафинирлеу процесінің басты мақсатын орындау үшін осы процеске аталған факторлардың әсерін мұқият зерттеу қажет.

Рафинирлеу өнімдері катодтық метал, электролит компоненттері және анодты шөгінді (анодтың ерімейтін бөлігі) болып табылады. Анодтық металдың құрамдас бөліктері осы үш өнімнің арасында олардың потенциалдары мен еру жылдамдығына сәйкес бөлінеді [56].

Тоқ астындағы электродты потенциал (E_i) келесі теңдеумен сипатталады:

$$E_i = E_p + \eta \quad (1)$$

Мұнда E_p - Нернст теңдеуі бойынша анықталатын электродтың тепе-теңдік потенциалы, В; η - электродтың поляризациясы, В ($\eta_к < 0$; $\eta_а > 0$).

Анодтың еру жылдамдығы алмасу тоқ тығыздығына (i_o), температураға (Т) және басқа параметрлерге байланысты. Анодтың потенциалы компромисті, бірақ көбінесе негізгі металдың еру потенциалына байланысты.

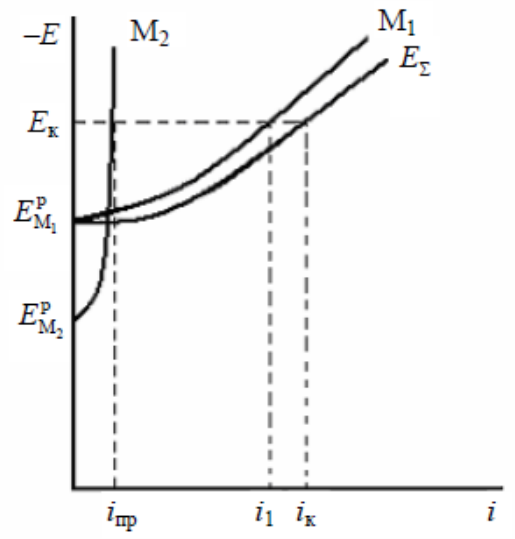
Негізгі металды электрорафинирлеу кезінде неғұрлым электр оң металдар шөгіндіде қалады, ал электр терістері негізгі металмен бірге ерітіндіге өтеді. Катодта негізгі металмен бірге электр оң металдардың (егер олар ерітіндіде болса) иондары разрядталады, ал электр теріс метал қоспалары ерітіндіде жиналады. Мысалы, күкірт қышқылды ерітіндіден никельді электрорафинирлеу кезінде тұнбада Au, Ag, Hg, Cu, Bi, Sb. Pb, Sn қалады да, ерітіндіге Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} ауысады [57-59].

Ерітіндіде негізгі металға қарағанда неғұрлым электр оң металдардың болуы олардың катодта тотықсызданuуына әкеледі. Екі ионның бірге бөлінуінінің поляризациялық қисықтарын (ПҚ) қарастырайық (сурет 1): M_1-негізгі метал; M_2 - электр оң қоспа.

$E_к$ катод потенциалындағы катодты тоқ тығыздығы – $i_к$. Осы тоқ тығыздығында M_1 негізгі метал i_1 тоғымен, ал M_2 метал қоспасы $i_{қоспа}$-ға сәйкес келетін жылдамдықта разрядталады, яғни процес жылдамдығы M_2^{z+} иондарының катодқа диффузиясымен лимиттеледі (сурет 1). Бұл жағдайда катодты металдағы қоспаның құрамы $А_{қоспа}$ (%-бен) мынадай формула бойынша анықталады [60]:

$$A_{\text{қоспа}} = \frac{KC}{i} \cdot 100 \quad (2)$$

мұндағы *K* - қоспа иондарының диффузия жылдамдығының константасы; *C* - ерітіндідегі қоспа концентрациясы, моль· экв/л; *i* - ток тығыздығы, А/см^2.



Сурет 1 – Екі ионның бірлесіп бөлуінің поляризациялық қисықтары

Металдың ток бойынша шығымы келесідей анықталады:

$$\text{ТбШ}_j = \frac{i_j}{\sum_{j=1}^{n} i_j} \quad (3)$$

Негізгі мақсатты металдың ток бойынша шығымы:

$$\text{ТбШ} = \frac{i_1}{i_1 + i_{\text{қоспа}}} \quad (4)$$

Шекті диффузия тоғында метал-қоспа бөлінген кезде ұсақ дисперсті ұнтақ тәрізді қосындылар түзіледі. Мұндай қосындылар қауіпті, өйткені олар негізгі метал кристалдарының қалыпты өсуін бұзады және сутегі бөлінуін жеңілдетеді. Нәтижесінде негізгі металдың ток бойынша шығымы төмендейді.

Төмен ток тығыздығында электролиз процесін жүзеге асыру кезінде катодта тек M_2 электр оң метал бөлінеді. Электролитті электр оң қоспалардан тазарту жүргізілетін селективті электролиз процесі осыған негізделген.

Электр теріс қоспалар:

1) қос электрлік қабат (ҚЭҚ) құруға қатысады және сонымен негізгі металдың разрядын қиындатады;

2) ерітіндінің иондық күшін және негізгі иондардың активтіліктерін өзгерте алады;

3) егер негізгі метал мен қоспа металдың тотықсыздану потенциалдары бірдей болса, катодтық процеске қатыса алады:

$$E^0_{M_1} = E^0_{M_2} \quad (5)$$

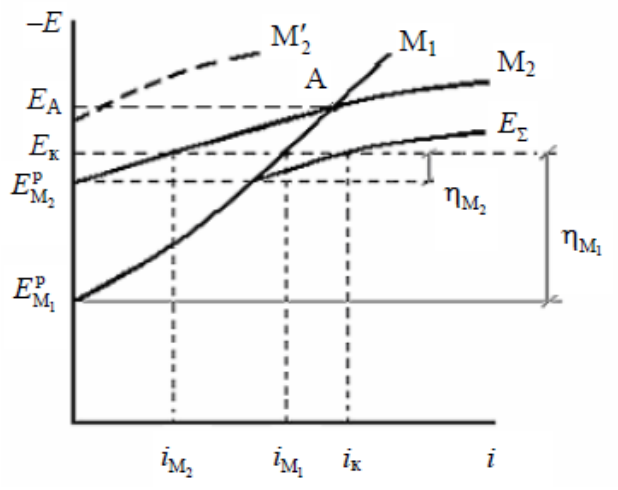
(1) және (2) теңдеуді ескере отырып (5) теңдеу келесідей өзгереді [61]:

$$E^0_{M_1} + \frac{2{,}3RT}{z_1 F} lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_1} = E^0_{M_2} + \frac{2{,}3RT}{z_2 F} lg \prod_i a_i^{v_i} + \eta_{M_2} \quad (6)$$

(6) теңдеу катодта екі метал иондарының бірлесіп тотықсыздану шарты болып табылады және қорытпаларды алу кезінде қолданылады.

Катодта екі ион негізгі металға қарағанда едәуір аз поляризацияда қонатын электр теріс қоспалардың концентрациясының белгілі бір мөлшерінде тотықсызданууы мүмкін.

E_A потенциалынан теріс потенциалда M_2 қоспасының үлесіне ток тығыздығының үлкен мөлшері келеді, өйткені η_{M_2} айтарлықтай төмен (сурет 2).



Сурет 2 – M_1 негізгі металл мен M_2 қоспа металдың бәірге тұнуының поляризациялық қисықтары: $E_к$ – катод потенциалы, $i_к$ – катодты ток тығыздығы, η_{M1} – негізгі металл поляризациясы, η_{M2} – қоспа-металл поляризациясы.

Зиянды қоспалардың жиналуы кезінде электролитті тазартып отыру қажет. Бірінші кезекте бұл жетекші қоспаға қатысты айтылады, ол ерітіндіде тез жиналады немесе катодта басқа қоспаларға қарағанда жеңіл бөлінеді (мысалы, аз асқын кернеудің салдарынан).

Электролитке арнайы енгізілмейтін кейбір органикалық заттар үлкен ішкі кернеуі жоғары тұнбалардың түзілуіне әкелуі мүмкін. Нәтижесінде катодты тұнбалар жарылып, қабатталып кетеді [62].

Гидрометаллургиялық өндірістерде электролиз процесін жүргізу үшін электролит, электролиз параметрлерін, электродтарды дұрыс таңдай білу керек. Қажет жағдайларда гидрометаллургияда диафрагмалар, мембраналар қолданылады, ванналарды электролитпен қамтамасыз етудің белгілі сызбаларын, электролизерлерді қуат көздерімен байланыстыруды таңдайды [63-65].

Электролит.

Әдетте электролит құрамына [66]:

– қол жетімді, зиянсыз, ерігіштігі жақсы берілген метал тұзы;

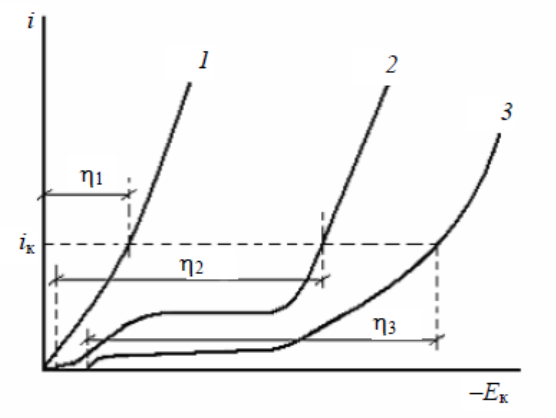
– электрөткізгіш қоспалар – қышқылдар, сілтілер, натрий немесе калий тұздары;

– орта pH-ын қалыпта ұстап тұру үшін енгізілетін буферлі қоспалар, көбінесе бор қышқылы, янтарь қышқылы, аммоний сульфаты және т.б.;

– металдардың анодты еру процесінің белсендіргіштері (депассиваторлар) – галогенид иондар;

– шағын, ұсақ кристалды тұнбалар алу үшін катодты асқын кернеуді арттыруға қажетті беттік активті заттар (БАЗ) кіреді.

3-суретте БАЗ-тың катодты процеске әсері көрсетілген. Катодты ток тығыздығы $i_k|\eta_3| > |\eta_2| > |\eta_1|$.



1 – БАЗ қатысынсыз; 2 – α-нафтолмен; 3 – α-нафтолмен және желатинмен

Сурет 3 – БАЗ-дың поляризациялық қисықтарға әсері

БАЗ әсері адсорбциялық сипатқа ие. БАЗ қатысуымен катод поляризациясының табиғаты оның молекулаларынан құралған кедергіні немесе ҚЭҚ облысын еңсеру үшін қажетті электр энергиясының қосымша шығындарымен түсіндіріледі [67].

Қарапайым тұздардан негізінен күкірт қышқылды электролиттер практикалық қолдануға ие болды. Тұз қышқылдары жоғары электр өткізгіштігі бар, жоғары ток тығыздығымен жұмыс істеуге мүмкіндік береді, рафинирлеу барысында анодты процесті белсендіреді, электрэкстракцияда процес анодта хлордың бөлінуімен асқынады.

Азотқышқылды ерітінділер тек тазарту үшін ғана қолданылады, өйткені электрэкстракция процестері үшін тұрақты анодтарды таңдау қиын. Катодты процеске нитрат-иондарының тотықсыздануы қосылуы мүмкін [68].

Катодты тұнбалардың құрылымға және тиісінше олардың тазалығына органикалық заттар үлкен әсер етеді. Органикалық заттардың қатысуымен тұнбалар құрылымының өзгеруі катодты поляризацияның жоғарылауымен және металдардың электр тұнуының баяулауымен қоса жүреді. Бұл металдардың разрядталатын иондарымен органикалық заттардың адсорбциялық кешендерінің пайда болуымен түсіндіріледі [69]. Түзілетін кешендердің адсорбциясы металдың тотықсыздануының тежелуіне әкеледі. Металдың бөлінуі катодтың бетіне адсорбциялық қабыршақ арқылы өтетін иондардың разрядының нәтижесінде болады. Осының бәрі тотықсыздану потенциалының электр теріс мәндерге қарай жылжуын тудырады.

Катодты тұнбалардың тазалығын арттыруға электролит құрамына кешенді түзуші заттарды енгізу арқылы қол жеткізуге болады. Бұл қоспаларды таңдау негізгі металл құрамындағы қоспалардың табиғатына негізделген. Индийге

қарағанда электр оң қоспалар, анодты қара индийден еріту кезінде ішінара шлам түзеді және олардың шағын бөлігі ерітіндіге өтеді. Мұндай қоспаларға күміс, мыс, қорғасын, сүрме, қалайы және т.б. жатады. Индийге қарағанда электр теріс қоспалар ерітіндіге өтіп, катодты тұнбаларды ластайды. Оның үстіне, индийдің тотықсыздану потенциалына қоспалардың тотықсыздану потенциалы жақын болған кезде және оның индиймен құйма түзген кезінде негізгі металдың ластануы күшейеді. Мұндай қоспаларға таллий, темір және кадмий жатады. Катодты индийдің осы қоспалармен ластануын азайту үшін оларды анодты индийден жою немесе электролит ерітіндісінен электролиз кезінде оларды жүйелі түрде шығару қажет.

Рафинирлеу электролитіне комплекс түзуші қоспаларды енгізу онда бар металдардың тотықсыздану потенциалдарының ығысуына әкеледі. Ығысу шамасы түзілетін кешендердің тұрақтылығына байланысты. Бөлгіш әсер негізгі металл мен қоспа металдарының электр тұну потенциалдарының айырымымен сипатталады. Электролиттегі индий иондарының белсенді концентрациясы осындай қоспа металдар иондарынан едәуір асып түседі. Сондықтан комплекс түзуші заттардың аз қоспалары индийдің тотықсыздану потенциалын іс жүзінде өзгертпейді. Қоспа металдар жағдайында түрлендіруші қоспалардың әсері елеулі және бөлу әсерінің жоғарылауына алып келетін олардың электр тұну потенциалдарының ығысуын тудырады.

1.3 Электрорафинирлеу процесін жүргізудің оңтайлы шарттарын анықтау

Металдарды электролиттік рафинирлеу процесін жүргізу шарттарының аса бір маңыздысы болып орта температурасы табылады. Температураны арттыру бірнеше өзгерістерге алып келеді: тұздардың ерігіштігі артады, ерітіндінің электрөткізгіштігі жоғарылайды, анодтардың пассивтенуі төмендейді және т.б. Одан басқа, иондардың разрядталу потенциалдары өзгереді (сутегі мен метал бөлінуінің асқын кернеуі төмендейді). Аталған өзгерістердің әрқайсысы алынатын метал тұнбаларына әсер ететін болғандықтан, температураның әсері күрделі және электролиз шарттары өзгерген жағдайда әр түрлі байқалады [70-72].

Сынап катоды бар ваннадағы сілтілі металдар хлоридтерінің сулы ерітінділерінің электролизі кезіндегі технологиялық процесті талдау токтың пайдалану дәрежесін анықтайтын параметрлердің бірі ваннаның температуралық режимі болып табылатынын көрсетеді. Электролиз температурасының төмендеуімен натрий амальгамасының тұздық сумен өзара әрекеттесу дәрежесі азаяды және сынап катодында сутегінің асқын кернеуі өседі, бұл тоқ бойынша шығымның ұлғаюына әкеледі. Екінші жағынан, температураның төмендеуі электролиттің өткізгіштігінің төмендеуіне және соның салдарынан - ваннадағы кернеудің өсуіне әкеледі. Осылайша, электролиздің оңтайлы температуралық жағдайлары максималды тоқ бойынша шығым мүмкіндігін және электр энергиясының ең аз шығынын қанағаттандыруы тиіс. Демек, ваннаның температуралық режимі электролиз процесінің экономикасында анықтаушы рөл атқарады. Жоғарыда айтылғандай,

электролиз процесінің техникалық-экономикалық тиімділігі үшін маңызды екінші фактор электр энергиясының меншікті шығыны болып табылады [73, 74].

Электролит температурасы төмен болғанда оның кедергісі де, ваннадағы кернеу де артады, бірақ зиянды қоспалардың әсері әлсірейді. Температураның жоғарылауы иондардың жылдам қозғалуына ықпал етеді, электролит кедергісі азаяды. Электродтардың тозуына қарай оның электрлік кедергісі және электрод аралық қашықтық артады, бұл электролиттік ұяшық кернеуінің шамасына айтарлықтай әсер етеді. Бұл жағдайда электролиттік ұяшықтың энергетикалық балансы, оның температуралық режимі өзгереді және процестің оңтайлы шарттарын сақтау қиын болады. Электродтарды жаңасымен ауыстыру өндірістік процестің үзілісін тудырады және үлкен еңбек шығындарын талап етеді. Электродтардың коррозия өнімдері электролитті және электролиздің мақсатты өнімдерін ластайды, олардың сапасын төмендетеді, бұл тазалау бойынша қосымша өндірістік операциялардың қажеттілігін тудырады [75].

Электролит температурасының электролиз көрсеткіштеріне әсерін ескере отырып, практикада бейтарап электролит сапасына және электролиз жағдайларына сүйене отырып, ең жақсы тоқ бойынша шығым мен электр энергиясының шығыны көрсеткіштері алынатын оңтайлы температураны таңдайды. Өте жоғары температурада жұмыс жасау бейтарап электролит сапасының өзгеруімен және электрмен жабдықтаудағы авариялық жағдайлармен байланысты басқа да жағдайларда күрделі асқынулармен аяқталуы мүмкін. Әдетте ваннадағы электролит температурасын 36-40^{0}С шамасында ұстайды. Осы температурада электролиз көрсеткіштері металды электр тұндыру процесін экономикалық жүргізу талаптарын қанағаттандыратындай тұрақты болады [76].

[77] жұмыста күкіртқышқылды ерітінділердегі мыс электродында индийдің тоқ бойынша катодты және анодты шығымына температураның әсері зерттелді. Индийдің жылтыр тығыз тұнбалары тоқ тығыздығы мен температураланың жоғары мәнінде алынды. Температура анодты тоқ бойынша шығымға елеулі әсер етпейді. Сонымен қатар, Козин В.Ф. және Омельчук А.А. күкіртқышқылды ерітінділердің температурасы мен қышқылдылығының бірвалентті индийдің тұрақтылығына әсерін анықтады [78].

Электролиттік тазарту кезінде процестердің жылдамдығына әсер ететін маңызды фактор ерітіндідегі тұнатын металл иондарының концентрациясы болып табылады. Тұндыратын метал иондарының концентрациясының катод маңы қабатындағы артуы тұндыру жылдамдығы мен метал дәндерінің өсу жылдамдығын арттыруға мүмкіндік береді. Сондықтан концентрацияның артуы тұнба дәндерінің іріленуіне әкелуі тиіс. Концентрацияның төменгі шегі аз диффузиялық шектеулермен процесті жүргізу қажеттілігімен анықталады, сондықтан ол жұмысшы ток тығыздығына байланысты болады. Ток тығыздығы жоғары болған сайын, сапалы беті бар тұтас тұнба алуға мүмкіндік беретін метал тұзының концентрациясының төменгі шегі соғұрлым жоғары болады [79, 80].

Тұнатын метал иондарының концентрациясының төмендеуі кристалдардың өсуінің баяулауына және кристалданудың жаңа орталықтарының пайда болуына әкеледі, яғни катодты тұнбалардың дәндерінің ұсақталуы жүреді. Егер әлсіз концентрацияланған электролиттер қолданылса, онда олар токтың жоғары тығыздығы кезінде электролиз үшін жарамсыз болады, өйткені катодта тұнатын метал иондарының концентрациясы жылдам төмендейді және тұнба сапасыз алынады.

[81, 82] жұмыстарда индийдің электрохимиялық қасиеттеріне электрактивті бөлшектердің концентрациясының әсері вольтамперометрия, хроноамперометрия әдістерінің көмегімен зерттелген. Олардың нәтижесінде электролиттегі индий концентрациясының артуы катодты және анодты тоқтардың өсуіне алып келетіні анықталды. Сонымен қатар, индий тұзының концентрациясының артуы кристалдардың ірі болуына және катодты тұнбадағы қоспа металдардың мөлшерлерінің азаюына ықпал етеді.

1.4 Электрорафинирлеудің негізгі сипаттамалары

Электролиз процесінің негізгі параметрлері және оны жүргізетін электролизді құрылғының конструкциялық параметрлері металдарды рафинирлеу барысында катодты тұнбалардың тазалық дәрежесі мен металдың тоқ бойынша шығымына үлкен әсер етеді. Осы бөлімде аталған параметрлердің электролизді жүргізу жолына қалай әсер ететіні жайлы мағлұматтар баяндалды.

Электролиздің негізгі параметрлері болып табылады:

1) *технологиялық және экономикалық тоқ тығыздықтары.*

i артқан кезде өнімділік қана емес, сонымен қатар электр энергиясының шығындары да және суытуға кететін су шығыны да өседі. Сондықтан *i*-ды арттыру арқылы электролиз процесін интенсификациялау экономикалық тоқ тығыздығы тұрғысынан бағалануы тиіс [83].

Wm меншікті энергия шығындары (Вт·сағ/кг немесе кВт·сағ/т) - бұл алынатын өнім массасының бірлігіне жұмсалатын шығындар:

$$W_m = \frac{UIt}{m} = \frac{UIt}{qI\text{ТбШ}} = \frac{U}{q\text{ТбШ}} \qquad (7)$$

мұндағы *U* - электролизердегі кернеу (немесе кернеудің төмендеуі), В; *I* - электролизердегі ток күші, А; τ - электролиз уақыты, сағ; *m* - алынатын өнімнің массасы, кг немесе т; *q* - электрохимиялық эквивалент, кг/А·сағ; Вт - алынатын өнімнің ток бойынша шығымы, бірлік үлесі.

(7) формуладан меншікті электр энергиясы электролизердегі кернеу аз және ток бойынша шығым жоғары болған сайын соғұрлым төмен болады.

Электролизер кернеуінің тепе-теңдігін құрайық:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{\text{эл}-\text{т}} + \Delta U_{\text{диафр}} + \Delta U_{\text{эл}-\text{д}} + \Delta U_{\text{конт}} \qquad (8)$$

мұндағы E_a^p - $E_к^p$ = Up - ыдырау кернеуі (анод пен катодтың токсыз потенциалдарының айырмасы), рафинирлеу процесі үшін *Up* = 0; η_a және $\eta_к$ - анод пен катодтың поляризациясы, В; $\Delta U_{эл-т}$ - электролиттегі кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{диафр}$ - диафрагмадағы кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{эл-д}$ -

электродтағы кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{конт}$ - контактідегі кернеудің омдық төмендеуі, В;

2) *электролиттің концентрациясы.*

Тұздың оңтайлы концентрациясы оның ерігіштігін және ерітіндінің жеткілікті электр өткізгіштігін ескере отырып таңдалады. C_{Mz+} жоғарылауы ток тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді [84];

3) *температура.*

Температура электролиттің меншікті электр өткізгіштігінің (χ) өсуіне және η_M, η_{H2} төмендеуіне әсер етеді. Температураның жоғарылауы электролиз процесін қарқындандырады, ток тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді, бірақ электролиттің агрессивтілігін арттырады [85];

4) *қышқылдық немесе pH.*

Ерітіндінің қышқылдығын таңдау кезінде η_{H2} , $Вт_M$, металдың сутектенуін және металдың аз еритін гидроксидтерінің пайда болу мүмкіндігін ескеру қажет;

5) *араластыру.*

Концентрацияларды теңестіруге ықпал етеді, ток тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді.

Электрохимиялық аппараттардағы материалдық есептеулер электролиз барысында алынатын негізгі және қосалқы өнімдердің, оған жұмсалатын бастапқы шикізат мөлшерін анықтау үшін, сонымен қатар өнім бірлігіне шаққандағы шикізат пен материалдар шығындарын есептеу үшін және де электролизердің конструктивті есептерін жүргізу мақсатында орындалады. Баланстарды құру кезінде алынған мәліметтер технико-экономикалық есептеулер жүргізу үшін қолданылады [86].

Материалдық есептеулерді жүргізудің негізі болып зат сақталу заңы табылады. Электрохимиялық аппараттардағы процестердің ерекшелігі катодтық және анодтық кеңістіктердің бөлінуі. Сондықтан жалпы материалдық есептеумен қатар катодтық және анодтық кеңістіктер үшін де жеке есептеулер жүргізілуі мүмкін [87].

Катодта тотықсызданатын немесе анодты тотығатын заттың массасы Фарадей заңымен анықталады [88]:

$$m = q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ТбШ} \quad (9)$$

мұндағы q - заттың электрохимиялық эквиваленті, г/(А·сағ); I – тоқ күші, А; τ - процес уақыты, сағ; Вт - заттың катодты немесе анодты тоғы бойынша шығымы, бірлік үлесі.

Заттың электрохимиялық эквиваленті келесі формуламен анықталады:

$$q = \frac{v \cdot M}{z \cdot F} \quad (10)$$

мұнда υ – моль санына тең стехиометриялық коэффициент, моль; M - заттың молярлық салмағы, г/моль; z - электронның моль саны, моль; F - Фарадей саны, F = 26,8 А·сағ/моль (96 500 Кл/моль).

Электролизерлерде гидрометаллургиялық процестер мен электрохимиялық синтез жүргізген кезде метал иондары бойынша

диффузиялық шектеулерді ескермеу үшін көбінесе электролит ерітінділерінің циркуляциясын қолданады [89].

Ваннадағы зат концентрациясының өзгерісі ΔС, г/дм^3, циркуляция жылдамдығымен байланысты:

$$\Delta C = \frac{m\prime}{V} \quad (11)$$

Мұндағы m' – компонент массасының уақыт бірлігіндегі өзгерісі, г/сағ; V – циркуляция жылдамдығы, дм^3/сағ.

Металдарды рафинирлеу процесі үшін

$$\Delta m = m_a - m_k \quad (12)$$

Мұндағы m_a, m_k – анодты еріген және катодта тотықсызданған металдардың сәйкесінше массалары, г.

Заттың электрохимиялық процеске қатысу дәрежесі оның ыдырау дәрежесі мен зат бойынша шығымымен сипатталады.

Заттың ыдырау дәрежесі ($К_{ыд}$, %) берілген электролит компонентінің қанша үлесі электрохимиялық өзгеріске ұшырағанын көрсетеді:

$$К_{ыд} = \frac{m_{баст} - m_{соң}}{m_{соң}} \cdot 100\% \quad (13)$$

Мұндағы $m_{баст}$ және $m_{соң}$ – электролиттегі заттың бастапқы және соңғы массалары.

Зат бойынша шығым (Зш, %) процес барысында алынған өнім массасының бастапқы зат толық өзгеріске ұшырағанда алынатын өнім массасына қатынасына тең болады:

$$ЗбШ = \frac{m_1 \cdot q_2}{m_2 \cdot q_1} \quad (14)$$

Мұндағы m_1 – алынған өнім массасы; m_2 – бастапқы зат электролиттегі массасы; q_1 және q_2 – түзілген және бастапқы заттардың электрохимиялық эквиваленттері.

Металдарды алудың гидрометаллургиялық процестері және химиялық өнімдерді синтездеу процестері электр энергиясының шығындарымен сипатталады. Оларды есептеу үшін электрохимиялық аппараттағы кернеу балансын құру қажет. Кернеу балансының құрамдас бөліктерін бағалау мен талдау шығындарды азайту жолдарын қарастырады, оның нәтижесі ретінде кейбір жағдайларда өнім алуға жұмсалатын меншікті электр энергия шығындарын азайтуға болады [90, 91].

Электролизердегі кернеу келесі формуламен есептеледі:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{эл-т} + \Delta U_{диафр} + \Delta U_{эл-д} + \Delta U_{конт} \quad (15)$$

$E_a^p - E_k^p = E_p$ - анод пен катодтың поляризациясы, В; $\Delta U_{эл\text{-}т}$ - электролиттегі кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{диафр}$ - диафрагмадағы кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{эл\text{-}д}$ - электродтағы кернеудің омдық төмендеуі, В; $\Delta U_{конт}$ - контактідегі кернеудің омдық төмендеуі, В;

Кернеу балансының құрама бөліктерінің сандық мәндері электродтартық процестерде орын алатын процестердің табиғатымен және ерекшеліктерімен, сондай-ақ конструктивті орындаумен, электродтар материалдарымен және электрод аралық кеңістіктің геометриясымен анықталады [92].

Сызба бойынша өтетін электрохимиялық реакция үшін

$$v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$$

тоқсыз немесе кері анод және катод потенциалдар айырымын (ыдырау кернеуі) келесі теңдеу бойынша анықтауға болады:

$$E_p = E_a^p - E_k^p = E^0 + \frac{2{,}3R \cdot T}{z \cdot F} \cdot lg \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad (16)$$

мұндағы E^0 - анод пен катодтың стандартты потенциалдарының айырмасы, В; a_C, a_D, a_A, a_B - электродты реакцияға қатысушыларының активтіктері.

Технологиялық есептеулер үшін компоненттерінің активтіктерін молярлы концентрациялармен ауыстыруға болады.

Электродтардың жазықтықты-паралель орналасуы кезінде электролиттегі кернеудің омдық құлауы келесі формуламен есептеледі:

$$\Delta U_{\text{эл}-\text{т}} = \rho \cdot \frac{l}{S} \cdot I \cdot K_{\text{г}} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{1}{S} \cdot i \cdot S \cdot K_{\text{г}} = \frac{i \cdot l \cdot K_{\text{г}}}{\chi} \quad (17)$$

мұндағы ρ - электролиттің меншікті кедергісі, Ом·м; l - электродтар арақашықтығы, м; S - электродтың жұмысшы ауданы, м^2; I - тоқ күші, А; $K_г$ - газбен толу коэффициенті; χ - электролиттің меншікті электрөткізгішітігі, См/м; i - тоқ тығыздығы, А/м^2.

Электролизерге тоқ беріп тұрған тоқ көзінің кернеуі келесі формуламен анықталады:

$$U_{\text{ТК}} = U + \Delta U_{\text{шин}} \quad (18)$$

мұндағы $U_{ТК}$ – тоқ көзінің кернеуі, В; U – электролизердегі кернеу, В.

Меншікті энергошығындар W_{m} (Вт·сағ/кг немесе кВт·сағ/т) – алынатын өнімнің масса бірлігіне жұмсалатын шығындар:

$$W_m = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m} = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{q \cdot I \cdot \tau \cdot \text{Тбш}} = \frac{U}{q \cdot \text{Тбш}} \quad (19)$$

мұндағы U – электролизердегі кернеу (немесе кернеудің құлауы), В; I – электролизердегі тоқ күші, А; τ – электролиз уақыты, сағ; m – алынатын өнім массасы, кг немесе т; q - электрохимиялық эквивалент, кг/(А·сағ); Вт – алынатын өнімнің тоқ бойынша шығымы, бірлік үлесі.

Жоғарыдағы формуладан көрініп тұрғандай, электролизердегі кернеу аз, ал тоқ бойынша шығым көп болған сайын меншікті электр қуаты азая түседі.

Электрохимиялық процестер үшін кернеудің жалпы балансына ең салмақты үлес электролиттегі кернеудің төмендеуі қосады. Оны төмендету үшін өнеркәсіптік электролизерлерде электролиз процесін жоғары температурада, электрод аралығы аз қашықтықта және фондық электролит ерітіндісінде жүргізу ұсынылады.

Аталған факторлар электродтардың поляризациясына да айтарлықтай әсер етеді, бұл электрсинтез процестері үшін электр энергиясының меншікті шығындарының айтарлықтай төмендеуіне мүмкіндік береді.

Түсті металдарды бөлу және рафинирлеу процестерін мақсатты басқару үшін электролизердің конструкциялық сипаттамалары мен электролиз шарттарының қоспа металдардың анодтан катодқа қарай масса тасымалдау процесіне және рафинирлеу процесінің энергия сыйымдылығына әсерін білу қажет. Мысалға, балқыма электролиттердегі электролиз барысында кеуекті

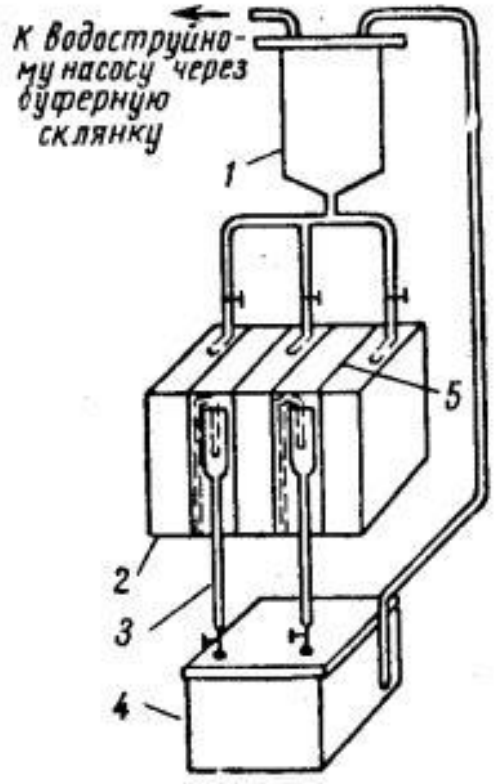
материалдарды пайдалану кезінде процес электродтар арақашықтығы аз болған жағдайда қалыпты жүреді де, ол энергия сыйымдылықты төмендетеді. Балқыма электролиттердің жұқа қабатында рафинирлеу жүргізу қоспа металдардың анодтан катодқа қарай масса тасымалдануының төмендеуіне алып келетіні анықталды [93].

Балқымамен қаныққан жұқа кеуекті диафрагманы қолдану да тоқ тығыздығы артқан сайын қоспалардың анодтан катодқа қарай тасымалдануын азайтып, тазалау дәрежесін арттырады. Кейін ол бір шекті мәнге жетеді де, ары қарай разрядталатын метал табиғатына байланысты болады [94].

1.5 Индийді тазалаудың комбинирленген әдістері

Катодтық индий тазалығын жоғарылататын тиімді тәсіл электролит ерітіндісін электролиз кезінде жинақталатын қоспадан металдық индийде цементация арқылы тазалау болып табылады [95, 96]. Сонымен қатар, аз тоқ тығыздығында (0,04-0,05А/100г индий губкасына) индий губкасында тазартатын ерітіндіні катодтық өңдеуге [97], белсендірілген көмір қабаты арқылы, кейін ионалмасқыш шайыр арқылы [98] немесе белсендірілген көмір мен индий губкасы қабаттары [99] арқылы өткізіп электролит ерітіндісін қоспалардан тазартуға болады.

Диафрагмалы электролизерде индийдің электролиттік рафинирлеуін жүргізу үшін электролиттің үздіксіз айналуы мен цементация арқылы оны тазартатын келесідей құрылғы ұсынылған (сурет 4).



Сурет 4 – Индий рафинирлеуіне арналған электролизер сызбасы

Электролизер (2), қоректендіруші (1) және жинақтаушы (4) плексигластан жасалған. Диафрагмалар (5) екі қабат "диагональ" сүзгі матасы жабыстырылған плексигластан жасалған жақтау болып табылады. Ерітінді үшін байланыстырғыштар хлорвинилді түтіктерден жасалған, ал электролит жинақтаушыдан қайтадан қоректендірушіге суағынды сорғы арқылы периодты түрде үздіксіз беріліп отырады. Техникалық индийден жасалған анодтар тығыз сүзгі қағазынан жасалған қапшықтарға орналастырылған. Катодтар 0,3-0,5мм тантал қаңылтырынан жасалған.

Электролитті кадмийден вакуумда дистилляция арқылы тазарған индийді күкірт қышқылында еріту арқылы дайындайды. Кейін ерітінді колонка (3) арқылы таза индийде цементация арқылы тазаруға жіберіледі.

Еритін анод ретінде де кадмийден тазартылған техникалық индийді қолданады. Мұндай металдағы қоспалардың мөлшері шамамен келесідей, %: $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ Pb; $(1\text{-}2)\cdot10^{-2}$ Sn; $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ Cu.

Электролиттік рафинирлеу процесі электролитінің құрамы мен шарттары: индий электролитінің концентрациясы 35-40г/л; NaCl концентрациясы 80-100г/л, электролит pH-ы 1,3-1,5, температура 25-30ºС, колонаның қызатын жерінде 70-80ºС. Катодты тоқ тығыздығы 100, ал анодтық тоқ тығыздығы 200А/м^2, ваннадағы кернеу 1,5В. Анодтан «диагональ» деп аталатын сүзгі қағазынан жасалған қапшыққа салынған.

Осы шарттардағы индий электролиттік рафинирлеуі бастапқы электролит таза болған кезде рафинирленген металдағы қоспа мөлшері екі ретке азаятынын көрсетті. Тек осы жағдайда қорғасын мен қалайының рафинирленген индийдегі мөлшері азаюы орын алады. Диафрагмасыз қарапайым ваннадағы электролитті үздіксіз тазалау кезінде бір циклда метал тазалығы бір ретке ғана жоғарылайды.

Диафрагмалы және электролит тазалауы орын алатын ваннадағы процестің технологиялық көрсеткіштері: тоқ бойынша шығым 99%; анодта ерігеннен рафинирленген индий шығымы 98%; электролизге түскеннен индий шығымы 93%; 1кг рафинирленген индийге шаққандағы энергия шығыны 3,0кВт·сағ; катодта бөлінген металға қатысты колонкадағы жоғалған индий мөлшері 2,6%.

Тазалығы жоғары индий алудың тағы бір аралас тәсілі электролитті алдын ала цементтеу арқылы тазарту болып табылады [5, 189б.]. Бұл зерттеуде шағын In-00 алу үшін жұқа қабатты электролиз сатысын қамтитын сызба әзірленіп, енгізілді. Тазалығы жоғары метал алу үшін индийді $ZnCl_2$-InCl-LiCl тұздар балқымасында кеуекті диафрагмамен жабдықталған жұқа қабатты электролизерде екі сатылы рафинирлеуге ұшыратады. Осы зерттеуді жүргізу нәтижесінде электролиздің оңтайлы шарттары анықталды және МемСТ (мемлекеттік стандарт) талаптарына жауап беретін In-00 маркалы индий алынды. Қоспалы металдардың құрамы осы МС-қа сәйкес келмеген жағдайда қосымша вакуумдық тазалау жүргізу ұсынылған.

Индийді тазартудың түрлі тәсілдерін дайындау және жетілдіру бойынша көптеген патенттер бар [100]. Олардың мәні индийдің тазалық дәрежесін және оның тоқ бойынша шығымын арттыру, процес ұзақтығын қысқарту, электролитті тұрақтандыру болып табылады. Электрохимиялық тазарту кезінде пайдаланылатын электролиттердің тазалығы үлкен мәнге ие. Электролиттерді

тазартуды ион алмастырғыш шайырмен, индийлі губкамен және белсендірілген көмірмен қоспаларды сорбциялау арқылы жүргізеді.

Осылайша, рафинирлеудің әр түрлі әдістерін біріктіру индийді терең тазалауға қол жеткізуге мүмкіндік береді.

1.5.1 Цементациялық саты

Индийді электрорафинирлеу кезінде электролитте катодты тұнбаны ластайтын қоспа металдардың жинақталуы орын алады. Осыған байланысты аталған ластанудың алдын алатын тәсіл ретінде электролит ерітіндісін қоспа металдарды индий губкасында цементациялау арқылы тазалауға болады. Цементациямен тазалау металды потенциалы электр теріс немесе оған қарағанда электр оң металмен ығыстырып шығаруға негізделген.

Цементация арқылы ерітіндіні индийге қарағанда потенциалы электр теріс металдарды тазартуға болады. Цементация процесін электролиз кезінде технологиялық ерітінділерді зиян келтіретін қоспалардан тазарту үшін қолданады. Ондай қоспаларға индий рафинирлеуінде мыс, темір, кадмий, таллий, мырыш жатады. Цементациядан кейінгі қоспалардың ерітіндідегі қалдық тепе-теңдік концентрациясын есептік жолмен анықтауға болады [101].

Цементация процесін келесідей көрсетуге болады:

$$M_2A + M_1 \rightarrow M_1A + M_2$$

мұнда M_1 - цементтеуші метал; M_2- тотықсызданатын метал.

Цементация процесінің термодинамикалық мүмкіндігі – Гиббс потенциалын азайтуға ($\Delta G < 0$) негізделген.

$\Delta G = -zFE$ болған соң, Э.Қ.К. пайда болатын гальваникалық элементтің ЭҚК-і оң шама болуы керек: E > 0. Сонда:

$$E = E_k^p - E_a^p => E_k > E_a \quad (20)$$

Егер тотықсыздану процесінің потенциалы тотығу процесінің потециалынан үлкен болса термодинамикалық тұрғыдан цементация процесі болуы мүмкін.

Цементация процесінің жылдамдығы анодты және катодты процестердің жылдамдығымен анықталады. Олар сәйкес потенциалдарға тәуелді және тиісті аймақтарда іске асады.

Анод процесі

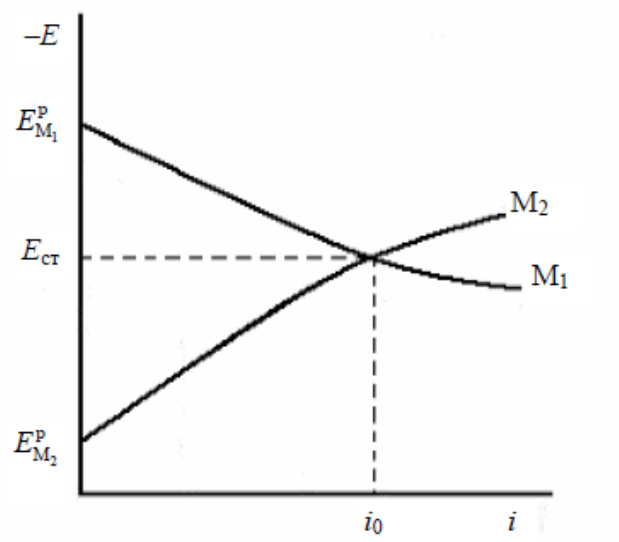
$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

Катод процесі

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

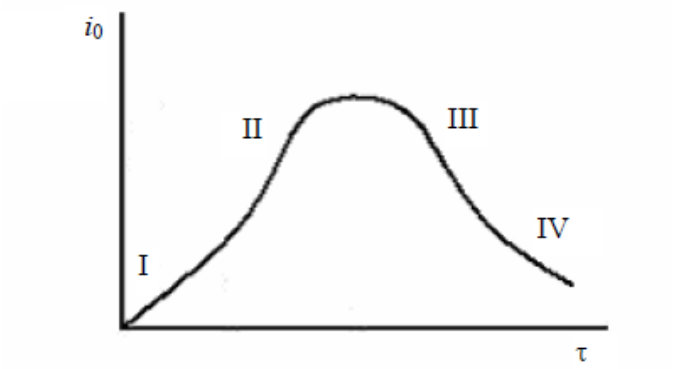
Мырыш бетінде мыстың алғашқы мөлшері пайда болған кезде қысқа тұйықталған гальваникалық буын пайда болады. ток жүріп бастайды.

Жүретін ток потенциалдардың олардың тепе-тең мәндерінен ығыстырады және компромисті (стационарлық) жүйе потенциалы – $E_{ст}$ орындалады (сурет 5).



Сурет 5 – Цементтеу процесінің поляризациялық диаграммасы: M_1 – цементтеуші металдың анодты поляризациялық қисығы; M_2 - бөлінетін металдың катодты поляризациялық қисығы; I_0 - цементтеу жылдамдығы

Цементтеу процесінің жылдамдығы уақыт бойынша тұрақсыз (сурет 6).



Сурет 6 – Цементтеу жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

I - индукция периоды. Тотықсызданатын метал бетінен (Zn) пассивті қабыршақтарды жоюға жауап береді.

II - катодты беттің (Cu) жекелеген аралдар ретінде қалыптасу кезеңі:

III - катод бетінің ұлғаюы және беттің анодтық аумақтарының азаюы. Анодтық аумақтардың бетін ұлғайту үшін цементтейтін метал ұнтақ түрінде енгізіледі:

IV-цементтеу процесінің өшу аймағы. Жағымсыз реакциялардың өтуі байқалады.

II және III салаларда цементтеу кинетикасы электрохимиялық сатымен немесе диффузиялық процестермен айқындалуы мүмкін:

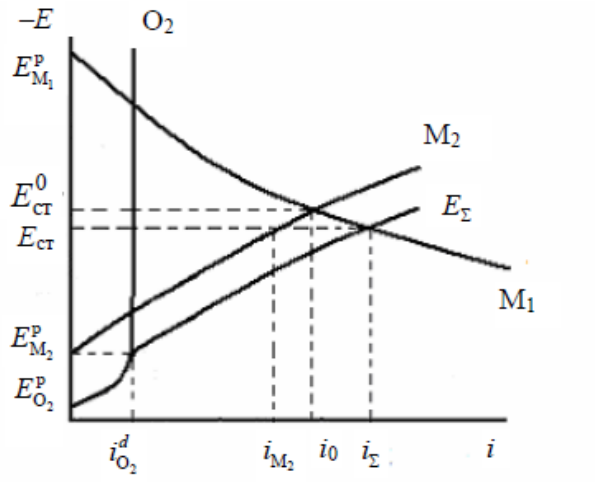
а) метал дәндерінің бетіне иондардың диффузиясы

б) метал бетінен ерітінді көлеміне иондардың кетуі.

Цементтеу процесі ерітіндіде ерітілген оттегінің болуымен, pH мәні және температурасымен анықталады [102].

1. Еріген оттегі.

Оттегінің тотықсыздануы металға қарағанда оң потенциалдарда өтеді, сол себепті метал бөлінуі баяуланады (Сурет 7).



Сурет 7 – Цементтеу процесінің ерітілген оттегінің қатысуымен поляризациялық диаграммасы: I_0 -еріген оттегі жоқ кездегі цементтеу процесінің жылдамдығы; I_{m2} - еріген оттегінің қатысуымен цементтеу жылдамдығы ($i_{m2} < i_0$); i^d- оттегі тотықсыздануының шекті тоғы

2. Орта pH-ы

Аз (H^+ жоғары концентрациясы) pH кезінде сутегі иондарын тотықсыздануы мүмкін, бұл негізгі металдың бөліну жылдамдығының азаюына және цементтеуші заттардың шығысының ұлғаюына әкеледі.

Жоғары pH кезінде металдың бетінде тұнбаларды түзетін негізгі тұздар пайда болуы мүмкін.

3. Температура.

Температураның ұлғаюымен электрөткізгіштік және диффузия жылдамдығы өседі, метал бөлінуінің шамадан тыс кернеуі төмендейді, ерітіндіде оттегінің ерігіштігі азаяды. Екінші жағынан сутегі бөлінуінің асқын кернеулігі төмендейді және цементтеуші металдың шығыны артады. Жағымсыз реакциялардың жүру жылдамдығын азайту қажет, әсіресе цементтеу процесінің соңында.

Индийді жүйелі цементтеу көптеген қоспалардан жоғары дәрежеде тазалыққа қол жеткізуге мүмкіндік береді. Сол үшін бастапқы индийді жүйелі цементтеуді жүргізу күкірт қышқылды ерітінділерде [103] немесе тұз қышқылды ерітінділерде [104] ерітеді, индийде немесе темірде цементтеумен немесе индийлі қорытпаларда қоспаларды цементтеумен алып тастайды. Содан кейін олардан таза индий бөлінеді. [105] жұмыста келесі құрамды қаралашты индийді тазарту сипатталған, %: <0,01 Ag; 0,02-0,01 Sb; <0,005 Bi; 0,005-0,08 Cu; <0,01 As; <3 Pb; 0,2-1 Tl; <0,5 Cd; <0,1 Fe; 0,2-1,5 Zn. Рафинирлеу үшін қаралашты индий 80^0C температурада концентрациясы 360 г/л күкірт қышқылында ерітіледі. Индийдің еруін жеделдету үшін одан қалыңдығы 0,3мм

болатын қабаттар жасайды. Cu, Ag және Pb бар ерімеген қалдықты ерітіндіден бөледі. Цементацияның бірінші сатысында құрамында 225 г/л In және 60-70 г/л бос күкірт қышқылы бар ерітінді, 70-100 сағат бойы Cu, Sb, Bi, сондай-ақ қалдықта 0,003 г/л Sn қалғанға дейін цементтелетін қаралашты индийлі қабаттармен байланыста ұстайды. Содан кейін ерітіндіні сүзеді, индий құрамына 50 г/л және күкірт қышқылын 100 г/л дейін жеткізеді және құрамында 1% In және 0,3% Cd бар мырыштан жасалған пластинамен түйіскенде 60-100 сағ цементацияның екінші сатысын жүргізеді. Мұндай құрамды мырышта таллий мен кадмий цементтеледі, ал индий тұнбайды, себебі ол кешенді анион түрінде $[In(SO_4)_2]^-$ ерітіндіде болады.

Қалайы мен қорғасыннан тазарту үшін цементацияның екінші сатысына дейін ерітіндіге барий сульфидін қосып, барий сульфаты және қалайы мен қорғасынның қоспасын тұндырады.

Үшінші сатыда тазартылған индий ерітіндісінен жоғары таза алюминий қабаттарында таза индий тұндырады. 1 сағат ішінде барлық индийдің 95% бөлінеді. Бұл индий таза метал ретінде брикеттеуге және сілті және цианды натрий қабатының астында қайта балқытуға кетеді. Бір тәулік ішінде бөлінетін ерітіндіде қалған индий мырыш пен кадмий құрамының жоғары болуына байланысты циклге қайтарылады.

Жалпы тізбекті цементтеу әдісінің өнімділігі төмен, ластанған индий қалдықтарын көп береді, индий тазалығы 99,999% және одан жоғары болады.

1.5.2 Сорбциялық технологиялар

Құрамындағы қоспалардың мөлшері 0,001% кем болатын тазалығы жоғары индийді электролитті қосымша тазартусыз қатты электродтары бар электролиз жүзінде алу мүмкін емес. Электролитті тазартудың әртүрлі тәсілдері бар, олардың бірі ерітінділерді белсенді көмірмен сорбциялық өңдеу. [106] жұмыс барысында электролиттердің жоғары концентрацияланған қышқыл ерітінділерін тазалаудың тиімді тәсілі жасалды, ол ерітінділерді қосымша органикалық және бейорганикалық заттармен ластамай ауыр металл иондарын жоюдың жоғары деңгейін қамтамасыз етеді.

[107] жұмыс авторлары сорбенттердің қатысуымен сулы ерітінділерді электрохимиялық өңдеумен байланысты, атап айтқанда сулы ерітінділерінен органикалық заттар мен ауыр металдар иондарын электрохимиялық басқарылатын сорбциялау әдісі өнертабыс ретінде ұсынылған. Тәсіл негізі құрамында органикалық заттар мен ауыр металл иондары бар электролитті сүзгіш болып табылатын кеуекті көміртекті сорбент арқылы өткізу болып табылады. Тұрақты ток көзінің көмегімен көміртекті материалдарды электрохимиялық өңдеу жүргізілді. Ұсынылатын әдіс пен оны іске асыру құрылғысы технологиялық ерітінділерді тазалау үшін өнеркәсіпте қолданылуы мүмкін.

Металдарды электрорафинирлеу кезінде көптеген қоспалар қаралашты металдық анодтың еруінен электролитке өтіп жинақталады немесе рафинирленген металдың құрамына катодтық тұну кезінде енеді. Қоспаларды әдеттегі технологиялар арқылы жою үшін электролизді бірнеше сатыда жүргізу

қажеттілігі туындайды. Осы себепті қарапайым технологияларға қарағанда жақсы нәтиже көрсететін адсорбцияны ауыр металдарды бірнеше өндірістік процестерде бөлу мүмкіндігі бірнеше зерттеулерде көрсетілді. Әдебиеттерде адсорбент ретінде көрсетілген заттар көбінесе белсендірілген көмір мен хелаттаушы шайырлар болып табылады.

[108] жұмыста мыс қоспасы электролитінен сурьма мен висмутты жою үшін селективті адсорбция қолданылған. Адсорбент ретінде белсендірілген көмір, синтетикалық цеолиттер және хелаттаушы шайырлар зерттелген. Олардың ішінде хелаттаушы шайырлар цеолиттер мен белсендірілген көмірге қарағанда ең жақсы нәтиже көрсеткен. Мысты электрохимиялық рафинирлеу кезінде көптеген металдар электролитке өтеді және катод бетіне қону үдерісінде бірге жүреді. Кез-келген үдерісті бастамас бұрын сорбенттердің қышқылға тұрақтылығы анықталды. Электролит ретінде: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Cu^{2+} - 42г/л) және H_2SO_4 (185г/л), адсорбенттің 0,5 г алынып, 100 мл электролитті сіңдіру үшін 24 сағатқа 27 °С және 60 °С температурада қалдырды. 1-кестеде үдерістің нәтижелері көрсетілген.

1-кестеден көріп отырғанымыздай тек активтелеген көмір, UR-3300S және Du-C-467 шайырлары тұрақтылық көрсеткен. Әрбір эксперимент алдында адсорбенттер алдын ала белсендірілді.

Кесте 1 – Адсорбенттің электролит қышқылдығына тұрақтылығын зерттеу нәтижелері

Адсорбент атауы	Қышқылға тұрақтылығы
Активтелеген көмір	Өзгермеді
UR-3300S шайыры	Өзгермеді
Du-C-467шайыры	Өзгермеді
Y цеолит	Құрылымы жұмсарып, шыны таяқшамен араластыру кезінде оңай ыдырайды
4A Цеолит	Әрекеттесу басталған уақытта ыдырайды
USY Resisted цеолит	Құрылымы әлсіреді
Силикалит	Ыдырады

Активтелген көмір мен цеолиттер 150 °С температурада кептіріліп, құрамындағы ылғалдан тазартылды. Алдымен электролит ұяшыққа құйылып, кейіннен сорбент салып, интенсивті түрде араластырылды. Белгілі уақыт өткенде электролиттерден үлгі алынып, қоспа металдардың мөлшері атомды адсорбционды спектроскопия әдісі арқылы анықталып отырды. Эксперимент ұзақтығы 3 пен 4 сағат аралығын құрады. Эксперимент нәтижесінде:

– Цеолиттерде қоспа металдардың сорбциясы жүрмеген, бұл олардың қышқылға тұрақсыздығы арқылы түсіндіріледі.

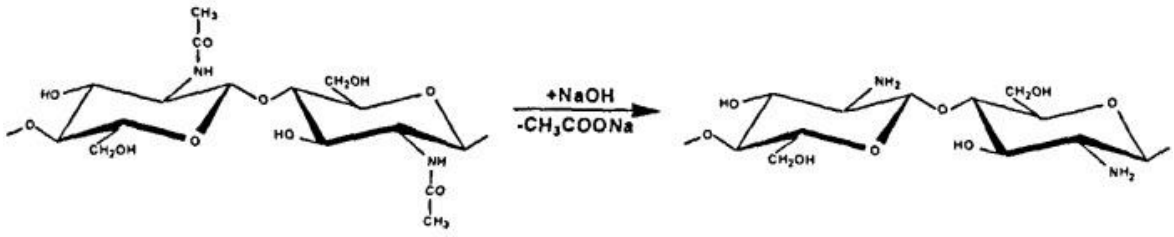
– Хелаттаушы смолалардың екеуі де металдар бойынша жоғары адсорбциялық сыйымдылық көрсеткен.

– Активтелген көмір қоспа металдар бойынша селективті сорбент ретінде саналады. Бірақ та, бұл жұмыста кинетика адсорбциясы өте ұзақ (15 және одан да көп уақытта тұрақтанды), сондықтан бұл сорбентті қолдану тиімсіз.

Мысты электролитті тазалауға арналған келесі [109] жұмыста сорбент ретінде барий сульфаты мен сүрме оксидінен синезделген жаңа сорбент алынған. Бұл адсорбенттің басты ерекшелігі сүрмені электролиттен адсорбциялап, кейін адсорбент регенерациясынан кейінде сорбент ретінде қолдану мүмкіндігі.

Электрохимиялық электр рафинирлеу кезінде қолданылатын сорбенттерге қойылатын талаптар: химиялық тазалық, тұрақтылық, қоспаларға қарағанда жоғары сорбциялық қасиеттер. Осы жұмыста аталған талаптарға жауап беретін сорбент ретінде ауыр металдардың иондарын жоюда жоғары сорбциялық қасиеттер көрсететін, хитиннің деацетилденген туындысы – хитозан таңдалды [110].

Хитозан – хитинді сілтілік деацетилдеу арқылы алынатын, целлюлозадан кейін ең кең таралған гидрофильді табиғи полимер. Оның уникалды құрылымы, қауіпсіздігі, биологиялық ыдырауға қабілеттігі оны сынап, кадмий, уран, ванадий, платина, алтын, палладий және молибден сияқты улы және стратегиялық металдар мөлшерін азайту мақсатында қолданылатын биосорбент [111]. Алынатын басты шикізат көзі хитин. Хитин – сызықты, поли [β-(1-4)-2-ацетоамидо-2-деокси-D-глюкопироноза] құрамды аминополисахарид. Химиялық құрылымы целлюлозаға ұқсас, басты айырмашылығы екіншілік көміртек атомының қарапайым буынында ацетамидті топ орналасқан. Хитозанды хитинді деацетилдеу арқылы алады (сурет 8). Жүретін реакция:



Сурет 8 – Хитинді деацетилдеу әдісі арқылы хитозанды алу

Хитозанның адсорбциялық қасиеттері хитинге қарағанда күштірек, оның басты себебі біріншілік аминді топтарының болуы. Сондықтан хитозанның ауыр металдарды сорбциялау қабілеті бастапқы шикізатты деацетилдеу мен ацетильді топтардың полимерлі тізбекте орналасуына байланысты. Хитин мен хитозандағы адсорбцияланатын металдардың реттілігі де өзгереді. Хитин үшін: Pb > Cd > Hg > Cr; хитозан үшін: Hg >Pb > Cd > Cr [112].

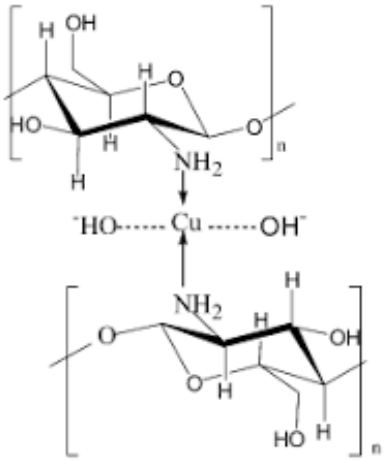
Индий құрамында кездесетін металдардың (Ga, Cu, Ni, As, Cu, Ta, Zn, Al, Pb, Hg, As, Sn, Bi, Fe) хитозанмен сорбциясы көптеген жұмыстарда зерттелген. Металл катиондары бейтарап ортада хитозанның аминотоптарымен хелаттану арқылы адсорбцияланады. Ал металл аниондары кезінде сорбция қышқылды ортада аминотоптардың протондануы арқылы жүреді. Хитозанмен металдардың сорбциясы кезінде лигандалар мен ортаның pH-ы маңызды рөл

атқарады, себебі аталған параметрлер арқылы сорбция параметрлері мен механизмін басқаруға болады [113].

Хитозанның ауыр металдармен сорбциясы жұмысының көп бөлігі мысқа тиесілі. Жұмыстарда сорбент ретінде таза хитозан және оның модификациялары қолданылған. [114] жұмыста сорбент ретінде күмістің нанобөлшектерімен модифицирленген хитозан мембраналары алынған. Үдеріс әртүрлі температура, орта pH-ы, уақыт, иондық күш және мыс концентрацияларында жүргізілген. Сорбция статикалық режиде жүргізіліген.

Адсорбция динамикасын математикалық сипаттау үшін екі кинетикалық модель қолданылған: Ленгмюр және Фрейндлих.

Сорбция жүргізу кезіндегі басты параметр ерітінді pH-ын дұрыс таңдау. Мысты сорбциялаудың оптималды ортасы pH=4-5 аралығын құрады. Яғни, мыс иондарының хитозанмен адсорбциясы протондалмаған аминотоптармен хелаттануы арқылы жүрген (сурет 9). Күмістің нанобөлшектерімен модифицирленген хитозанның мыс бойынша адсорбциялық сыйымдылығы q_e= 63,79 мг/г құраған.



Сурет 9 – Хитозанның мыс иондарымен хелат түзуі

Хитинге қарағанда оның модификациясы хитозан металдар бойынша жоғары адсорбциялық сыйымдылық көрсетеді. Хитозанның металдармен сорбциясы көбінесе хелаттану механизмі арқылы жүргізіледі. Осы себепті [115] жұмыста хитозанмен бірге бірнеше хелат түзуші агенттер қатысында мыстың сорбциясы зерттелген. Хелаттаушы агенттер ретінде ЭДТА, цитрат, тартрат және глюконат таңдалып алынған. Хелаттанушы агенттер табиғаты мен функционалдық топтарына байланысты мысты сорбцилаудың оптималды pH-ы сәйкесінше мынадай мәндер көрсеткен: 3,1-4,2; 5,0-5,8; 5,0-6,0 және 5,2-5,8. Мыс иондарының сорбциясы Ленгмюр изотермасымен зерттелген. Корреляция коэффициенті 0,997 мәнін құраған, ал хелаттаушы агенттердің максимальді сыйымдылықтары: цитрат үшін 2,60 моль/кг; глюканат үшін 2,48 моль/кг; ЭДТА үшін 0,59 моль/кг және тартрат үшін 4,29 моль/кг. Ал мыстың тек қана хитозанмен сорбция кезіндегі максимальді сыйымдылық 2,75 моль/кг мәніне тең.

Яғни хитозанның хелаттанушы агенттермен модификациясының ішіндегі ең жоғарғы мәнді тартрат көрсеткен. Хитозанның хелаттүзуші агент N-N′-[бис(2-гидрокси-3-формил-5-метилбензил-диметил]-этилендиамин (H2fmbme) модифициясымен жүргізілген келесі [116] жұмыста максимальді сыйымдылық 1,79 ммоль/г мәнін pH=6,0-да көрсеткен. Мыс иондарының хитозанның модификациясымен сорбциясы басқа жұмыстардағыдай Ленмюр изотермасы арқылы зерттелген. Корреляция коэффициенті R = 0,999 мәніне тең.

Индийді электрохимиялық рафинирлеу кезінде электролитте көп мөлшерде болатын металдардың бірі – мырыш. [117] жұмыста мырыштың хитозан/поливинил спирті (ПВС) қоспасымен сорбция зерттелген. Ең алдымен басты параметр оптимальді pH мәнін анықтаған. Хитозан/ПВС жүйесі үшін ол мән 5,0–ке тең болған. Сорбцияға сорбент мөлшерінің әсері мынадай нәтижелер көрсеткен: сорбент мөлшерін арттырған сайын адсорбциялық сорбенттің адсорбциялық сыйымдылығы жоғарылаған, бірақ сорбент мөлшері 5 г-нан жоғары болған кезде сорбенттің адсорбциялық сыйымдылығы төмендеген. Сорбция процесіне сорбент пен металл иондарының әректтесу уақытыда зерттелген. Уақыт интервалын 10-нан 60 минут аралығында алынған. Мырыштың тазалануы алғашқы 10 минутта жоғары, ал 30-60 минут аралығында бір мәнде тұрақталған.

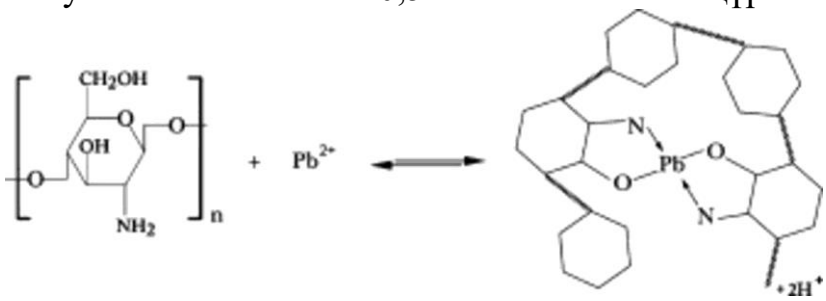
Мырыш иондарының бастапқы концентрациясы әсері: мырышытң бастапқы концентрациялары 10-нан 50 мг/л аралығында алынған. Мырыштың концентрацмясы артқан сайын металлды тазалау эффективтілігі 99,45%-дан 77,57%-ға дейін азайған. Мырышты тазалау эффективтілігінің төмендеуі Хитозан/ПВС жүйесіндегі активті орталардың қанығуымен түсіндіріледі.

Мырыштың изотермасы Ленгмюр және Фрейндлих изотермаларымен зерттелген. Алынған мәліметтер мырыштың Хитозан/ПВС сорбенті арқылы жүретін сорбциясы үш сатыдан тұрады:

- Zn^{2+} иондарының Хитозан/ПВС жүйесінің ішкі бетіне қозғалысы (қабат диффузиясы);
- Zn^{2+} иондарының Хитозан/ПВС жүйесінің ішіне қозғалысы (ішкі жасуша диффузиясы);
- Zn^{2+} иондарының Хитозан/ПВС жүйесінің ішкі кеуектеріне адсорбциясы:

Яғни, мырыш иондарының концентрациясы ішкі (внутрочастичный) диффузия арқылы жүргізіледі. [118] жұмыста Cu^{2+}, Pb^{2+} және Cd^{2+} иондарының сорбциясы үшін хитозанның магнитті нанокомпозитері алынған. Ауыр металдарды ағын сулардан тазарту үшін мынадай тәжірибе жүргізілді: 15 мг сорбентті концентрациясы 10 мг/л болатын 50 мл ерітіндіге салып, сорбент пен металл иондары арасында әрекеттесуді қамтамасыз ету үшін ультрадыбыстық сәулелену қолданылды. Сорбциядан кейінгі металл концентрациялары атомды абсорбционды спектрометрия әдісі арқылы анықтаған. Қорғасынның хитозанмен кешен түзуі 10-суретте көрсетілген. Металдардың тазалануы орта pH мен ультрадыбыстық сәулеленудің жіберілу уақытына байланысты. Pb^{2+} иондары үшін алғашқы ультрадыбыстық сәулеленудің алғашқы 10 минутында тазалау эффективтілігі 94,6% құраған. Кейінгі минуттарда тазалау

эффективтілігі көтерілмеген. 10 минут сорбциядан кейінгі қорғасынның концентрациясы 0,54 мг/л, 20 және 30 минут сорбциядан кейінгі концентрациялары 0,53 және 0,52 мг/л мәндерін құраған. Ультрадыбыстық сәулеленудің 40 минутынан кейінгі мән 0,52 мг/л айналасын құраған.

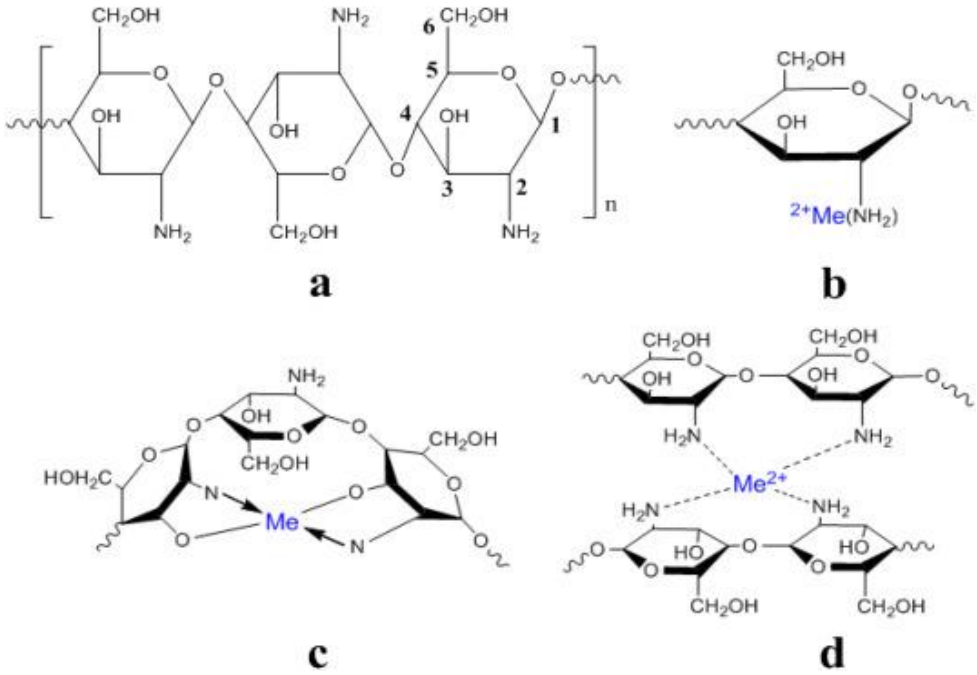


Сурет 10 – Қорғасынның хитозанмен әрекеттесуі

Қорғасынды тазалауға ортаның қышқылдығының әсері: pH=2-4 аралығы кезінде тазалану эффективтілігі 36,8-ден 95,3%-ға дейін жоғарылады; pH=4-6 аралығында эффективтілігі кішкене төмендеді; pH=6-8 кезінде айтарлықтай төмендейді. Cu^{2+} және Cd^{2+} иондары үшін сорбциядан кейінгі концентрациялары 1,09 және 0,79 мг/л мәндерін көрсеткен. Қорыта келе, үш металл иондарының адсорбциялық сыйымдылықтарының қатарын былай көрсетуге болады: $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}$.

Металдардың қоспасын сорбциялау үшін көбінесе хитозанның модификациялары қолданылады. Көп қолданылатын модификациялары: мембраналар, хелаттаушы агенттер, тігілген шар тәрізді және т.б. [119] жұмыста хитозанның ауыр металдармен сорбциясы үшін мембраналар қолданылған.

Зерттеу үшін келесідей ауыспалы металдардың иондары алынды: Cr^{6+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} және Cd^{2+}. Сорбциядан кейінгі металл концентрациясы индуктивті байланысқан плазмалы (ICP) атомдық-эмиссиялық спектрометрия арқылы анықталған. Мембраналар 2% сірке қышқылындағы 7% хитозан ерітіндісі арқылы алынған. Сорбция үшін металдардың азот қышқылындағы стандартты ерітінділері және pH=3-11 аралығы алынған. Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} және Cd^{2+} металдарының иондары pH 3-тен 5,6-ға аралықтағы кең диапазонда толықтай сорбцияланған. Ал Fe^{3+} иондарының сорбциясы pH=3 кезінде зерттелген (Fe^{3+} иондары жоғары pH мәнінде тұнбаға түседі). Mn^{2+} иондарының сорбциясы pH мәні мен қысымға байланысты: pH=3 кезінде толықтай сорбцияланады. pH=5,6 мәнімен жоғары қысымда тек бір бөлігі ғана сорбцияланады. Cr^{6+} иондарының сорбциясы ультрафильтрацияға байланысты, pH=3 мәнінде жоғары адсорбциялық сыйымдылық көрсеткен. Жоғары адсорбциялық сыйымдылық кезінде мембрана түсі жасылдан сарыға өзгерген. Хитозанның металдар бойынша жоғары адсорбциялық сыйымдылыққа ие болуы оның қолдану аумағын кеңейтуде. Хитозанның металдармен сорбциясын электролиттің қасиеттерін (pH, концентрациясы) өзгерту арқылы басқаруға болады. 11-суретте хитозанның және оның металдармен түзетін кешендерінің нұсқалары көрсетілген.



Сурет 11 – Хитозанның және оның металдармен түзетін кешендерінің нұсқалары

Өндірістік және тау-кен өнеркәсібінің ағынды сулары ауыр металдармен ластанудың көзі болып табылады [120]. Сондықтан оларды ағынды сулардан тиімді жою маңызды әрі кең зерттелген, көптеген жылдар бойы бойы әртүрлі технологиялар жасалған зерттеу облысы болып табылады [121]. Бұл әдістердің маңыздыларының құрамына сүзгілеу, химиялық тұндыру, ион алмасу, адсорбция, электртұндыру және мембраналы жүйелер кіреді. Аталған тәсілдердің әрқайсының артықшылықтары мен шектеулері бар. Сүзгілеу мен химиялық тұндыру арзан әрі тиімді болғанымен, олардың біреуі де метал иондарының өте аз іздерін жоюда қабілетсіз. Адсорбция да метал иондарының төмен концентрациясында тиімсіз болып табылады. Ион алмасуды метал концентрациясын *ppm* облысында азайтуға қолдануға болады. Соңғы жылдары метал иондарын байланыстыратын полимерлер бойынша зерттеулер саны артты. Полимер-метал кешені бойынша зерттеулердің практикалық маңызы өте зор. Полимерлердің комплекс түзуші қабілеттеріядролық химия, электрохимия, гидрометаллургия және қоршаған ортаны қорғауда қолданылады [122]. Металдар мен иондарды бөлу әдістерінің көбісі үшін полимердің метал иондарымен комплекстүзу процесі мен комплекстердің сәйкес таңдамалылығы бар мембраналармен ультрасүзгілеу процестерінің комбинациясы ерекше орында.

Зертханаларда кең зерттелген, алайда өндірісте кеңінен пайдаланылмайтын тәсіл – хелат түзуші ион алмасуды қолдану. Хелатты ион алмасу көптеген басқа иондар қатысында өлшемі белгілі иондарды хелаттап, жою үшін молекулалардың үш өлшемді құрылымын қолданады. Бұл амал өзіндік тартымдылығы бар, себебі тек зиянды метал иондары жойылады да, зиянсыз иондар қоршаған ортаға бөліне береді. Хелаттаушы ион алмасушы материалдардың ең жақсылары биополимерлер болып табылады.

Биополимерлер ауыспалы металдар иондарының концентрациясын ppb концентрациясына дейін азайту қабілеті, қол жетімді және экологиялық қауіпсіздігі қызығушылық тудырады. Ондай материалдарға целлюлоза, альгинаттар, каррагинан, лигнин, ақуыздар, хитин және оның туындылары жатады. Биополимерлердің тағы бір ерекше қасиеті оларда түрлі функционалды топтардың болуы, мысалға гидроксилдер, аминдер, оларға метал иондары химиялық немесе физикалық адсорбция арқылы байланыса алады [123] Хелатты ион алмасуды қолдану металдың көп мөлшерін жойғаннан кейін ғана тиімді болып табылады. Себебі, хелатты ион алмасуда қолданылатын металдар өндірісінің шығыны артатындықтан, сулы ортадан ауыр металдардың өте көп мөлшерін жою үшін оны қолдану тиімді емес. Алайда, оларды қышқыл ортада батыру арқылы in-situ регенирлеуге болады.

1.6 Металдарды тазалауда қолданылатын зерттеу әдістері және катодты тұнбларды бағалау

Электрохимиялық талдау әдістері метал бөлшектерінің өте аз мөлшерлерін адам өмірінде маңызды салалардың кең диапазонында анықтауда қолданылады [124-128]. Олардың практикалығы, дәлдігі мен селективтігі спектрометрлік, хроматографиялық сияқты дәстүрлі талдау әдістер тәжірибесімен салыстыруға келеді.

Метал іздерін анықтау үшін жиі қолданылатын процедура анодты инверсиялық вольтамперометрия болып табылады. Ол өзінің көп элементтерді бір уақытта анализ жасай алу мүмкіндігімен заманауи, келешегі жарқын әдістің бірі болып табылады. Бұл әдістің мүмкіндіктері ауыр металдардың өте аз мөлшерлерін және көп элементті талдауда анықтауда көрсетілді [129-132].

Бұл әдістің анықтау шегі *ppb* диапазонында жатыр. Бұл тәжірибелік процедураның негізі тотықсыздану потенциалын бере отырып, жұмысшы электрод бетіне метал бөлшектерін алдын-ала берілген уақыт аралығында жинақтауда:

$$Me^{x+} + xe^{-} \rightarrow Me^{0}$$ жинақтау сатысы

және оның кейінгі тотығу облысында еруінде:

$$Me^{0} \rightarrow Me^{x+} + xe^{-}$$ тотығу сатысы

Электрод беттерінің механикалық немесе электрохимиялық өңдеу кезіндегі химиялық модификациясы селективтілік, сезімталдық және метал бөлшектерін электраналитикалық әдістер арқылы анықтауда тиімділігі тұрғысынан бірқатар артықшылықтарға ие [133-135].

[136] жұмысында метал талдауы үшін тиімді электрод ретінде шыны көміртекті қатты әрі инертті бетке электртұндырылған металдық сынаптың жұқа қабаты болды. Электродтың бұл түрі тәжірибелік артықшылықтарға ие, мысалға беттік ауданның көлемге қатынасының жоғары болуы тұндыру сатысында амальгама концентрациясының жоғары болуына, яғни сезімталдықтың жоғары болуына алып келеді. Одан басқа, сынап қабыршақты электродтар (MFE - mercury film electrode) жоғары механикалық беріктікке ие, қарқынды араластыруға және ағын жүйелеріне қосылуда тұрақты [137, 138].

[139] жұмысында анодты инверсиялық вольтамперометрия әдісінің дифференциалды импульсты түрі арқылы ағынды жүйеде бір уақытта Cu, Cd, Zn, Pb, және Fe металдарын анықтау үшін шыны көміртек электродын қолданған. Бұл элементтердің бір уақыттағы сандық талдауы темірдің өте аз концентрацияларында фондық электролит ретінде пирофосфат ерітіндісін қолдану арқылы жүзеге асқан (pH=4). Сонымен қатар бұл ұсынылған әдісті судың да үлгілерінде осы элементтерді анықтауға болатыны жайлы баяндалған.

Дәстүрлі стационарлы сынап тамшылы электродтармен салыстырғанда қабыршақты электродтарда инверсиялық вольтамперометриялық талдау барысында жоғары сезімталдық және шыңдардың жақсырақ көрінуі байқалады. Анықтау сезімталдығы қабыршақ қалыңдығына, яғни тұндырылған сынаптың мөлшеріне байланысты болады.

Анодты инверсиялық вольтамперометрия әдісімен метал мөлшерін анықтау анодтан концентраттың еруіне негізделген. Оның нәтижесінде биіктігі амальгамадағы метал концентрациясына тәуелді болатын тоқ шыңы пайда болады.

Дифференциалды импульсты вольтамперограммалардағы шың биіктіктері c_a электр активті заттың концентрациясына, амплитуда импульсына E_A және импульстың ұзақтығына t_p тәуелді.

Инверсиялық вольтамперометрияда Рендлс–Шевчик теңдеуі қолданылады [140]:

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Me^0(Hg)}^{1/2} \cdot c_{Me^0(Hg)} \cdot \nu^{1/2} \quad (21)$$

мұндағы $D_{Me(Hg)}$ – анықталатын заттың амальгамадағы диффузия коэффициенті.

Жұқа қабыршақты сынап электродын (ЖҚСЭ) қолданғанда шың тоғы кернеудің берілу жылдамдығына v, сынап қабыршағының беттік ауданына A_F және ондағы металдың концентрациясына тәуелді болады:

$$I_p = k \cdot n^2 \cdot A_F \cdot V \cdot c_{Me^0(Hg)} \quad (22)$$

Қабыршақты сынап электроды көмегімен берілген жұмыста дифференциалды импульсты вольтамперометрия әдісі арқылы қаралашты индий құрамында кездесетін қоспа металдардың таңдалған сорбент – хитозанмен сорбциясын зерттеу жүргізілді.

Сорбцияланған метал мөлшері келесі формуламен анықталады [141]:

$$Q = \frac{\upsilon(C_i - C_e)}{W} \quad (23)$$

Мұндағы, Q – ерітіндіден сорбцияланған зат мөлшері, υ – сорбат көлемі, C_i - сорбцияға дейінгі концентрация, C_e – сорбциядан кейінгі концентрация, W – сорбент массасы.

$$\%\ \text{Sorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (24)$$

Қоспа металдардың хитозанмен сорбциялану процесінің механизмін анықтау үшін келесідей сорбция изотермалары бойынша алынған нәтижелерді өңдеу жүргізілді.

Ленгмюр адсорбциясының изотермасы - адсорбенттің сыртқы бетінде бір қабатты адсорбаттың түзілуін сандық түрде сипаттайды, одан кейін адсорбция болмайды. Осылайша, Ленгмюр изотермасы қатты және сұйық фазалар арасында метал иондарының тепе-тең бөлінуі болып табылады [142]. Модель беттегі адсорбцияның біркелкі энергиясын және беттік жазықтықта адсорбаттың тасымалдануын болжайды. Осы болжамдарға негізделе отырып, Ленгмюр келесі теңдеуді ұсынды:

$$Qe = \frac{Q_0 \cdot K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (25)$$

Ленгмюр адсорбциясының параметрлері Ленгмюр теңдеуін сызықтық түрге түрлендіру жолымен анықталды.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (26)$$

Мұндағы: Ce - адсорбаттың тепе-теңдік концентрациясы (мг/л), Q_e - тепе-теңдіктегі адсорбенттің 1 граммына келетін адсорбцияланған метал мөлшері (мг/г), Q_o – моноқабаттың максималды өткізгіштік қасиеті (мг/г), K_L – Ленгмюр изотермасы константасы (L / мг).

$1/Q_0$ және K_L мәндері $1/C_e$ мен $1/Q_e$ арасындағы Ленгмюр графигінің көлбеуі бойынша есептеледі. Ленгмюр изотермасының маңызды ерекшеліктері бөліну факторы немесе тепе-теңдік параметрі деп аталатын өлшемсіз константамен сипатталатын R_l тең параметрі арқылы көрсетілуі мүмкін [143].

$$R_L = 1/ (1+/(1+ K_L C_e)) \quad (27)$$

Мұндағы: C_0 – бастапқы концентрация; K_L – адсорбция энергиясымен байланысты константа (Ленгмюр константасы). R_L мәні адсорбцияның сипаты болып табылады, егер $R_L > 1$) болса, сызықтық, егер $R_L = 1$ болса, қолайлы, егер $0 < R_L < 1$ болса және $R_L = 0$ болса, қайтымсыз болып табылатынын көрсетеді.

Фрейндлих адсорбциясының изотермасы: бұл әдетте гетерогенді беттің адсорбциялық сипаттамаларын сипаттау үшін қолданылады. Бұл деректер Фрейндлих ұсынған эмпирикалық теңдеуге жиі сәйкес келеді:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (28)$$

Мұндағы K_f - Фрейндлих изотермасының константасы (мг/г), n - адсорбция қарқындылығы; C_e - адсорбаттың тепе-теңдік концентрациясы (мг/л), Q_e - тепе-теңдіктегі адсорбенттің 1 граммына келетын адсорбцияланған метал мөлшері (мг/г).

28-теңдеуді сызықты түрге келтіру арқылы:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (29)$$

K_f константасы адсорбциялық қабілеттіліктің шамалық көрсеткіші, ал 1/n – адсорбция процесіндегі адсорбция беріктігінің функциясы болып табылады

[144]. Егер n = 1 болса, онда екі фаза арасындағы бөлу концентрацияға байланысты емес. Егер 1/n мәні бірден аз болса, бұл қалыпты адсорбцияны көрсетеді. Екінші жағынан, 1/n бірден жоғары болса, онда бірлескен адсорбцияны көрсетеді [145, 146]. Температураның артуына қарай K және n константалары эмпирикалық бақылауды көрсету үшін өзгереді.

Көрсетілген изотермалар бойынша өңдеу жүргізілгеннен кейін хитозанның эффективтігін дәлелдеу үшін сорбент қатысында электролиз жүргізілді. Алынатын катодты таза метал тұнбасының тазалық дәрежесі мен сапасына әсер ететін факторлар ретінде келесілерді атауға болады:

Тұндырылатын металдың табиғаты мен оның электрохимиялық қасиеттеріне;

1) Тоқ тығыздығына, оның электрохимиялық кинетика облысында артуы ұсақ кристалды тұнбалардың түзілуіне алып келеді;

2) Катодтың кристалдық құрылымына.

Егер катод негізгі металмен бірдей материалдан жасалса, онда катодта кристалдардың эпитаксиалды өсуі байқалуы, яғни түзілетін метал бөлшектері катод негізінің құрылымын қайталауы мүмкін.

3) Ерітінді құрамына, БАЗ-тың болуына.

Ерітінді құрамының әсері метал тотықсыздануының асқын кернеуінің азаюымен келесі аниондар қатарында байқалады:

$PO_4^{3-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, NH_2SO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-$.

Біруақытта ірі кристалды тұнбаларды түзуге қабілеттігі де артады. БАЗ-ды ерітіндіге қосу, әдетте, метал тотықсыздануының асқын кернеуін жоғарылатады және ұсақ кристалды тұнбалардың түзілуіне жақсы әсер етеді.

Кристалдық тұнбалардың 4 типін ажыратады:

1) Өріске қарай бағытталған оқшауланған кристалдар (дендриттер, ұнтақтар);

2) Негізге қарай бағытталған (ірі дисперсті тұнбалар);

3) Өріске қарай бағытталған шағын текстуралық тұнбалар (жұқа дисперсті бағана тәрізді тұнбалар);

4) Бағытталмаған ұсақдисперсті тұнбалар.

Кристалдардың қолайлы бағытталуы жалпы бағытпен немесе текстура осімен *тұнбаның текстурасын* қалыптастырады. Текстура осі метал тұнбаларында тұнба жазықтығының нормалімен сәйкес келеді.

Температураның жоғарылауы иондардың диффузиялану шарттарын жақсартып, асқын кернеуді азайта отырып, катодты поляризациясы төмендететді және соның салдарынан ірі кристалды құрылымды тұнбалар түзілуіне жағдай жасайды. Температураның тұнба құрылымына әсер етуі практика үшін орынсыз болғандықтан, ол жоғары тоқ тығыздықтарын қолданумен өтеледі. Нәтижесінде ванна жұмысының қарқындылығы артады, сондықтан гальваностегияда электролизді көбінесе жоғары температураларда жүргізеді.

Температура екі түрлі әсер етеді. Бір жағынан, температураның артуымен иондардың диффузиясы өседі, бұл әлі дендрит, сондай-ақ кеуекті тұнбалар пайда болмаған кездегі ток тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді. Екінші

жағынан, электролит температурасының жоғарылауы ірі дәнді құрылымның пайда болуына ықпал ететін кристалдардың өсу жылдамдығының артуына алып келеді [147]. Аса жоғары емес температураларда қарастырылған факторлардың біріншісінің әсері басым, соның салдарынан қаптамалардың сапасы жақсарады. Жоғары температураларда сапасы нашар қаптамалар пайда болады. Температура өсуімен барлық гальваникалық қаптамалардың (хромнан басқа) тұнуы кезінде ток бойынша шығым артатынын байқаған жөн. Бұл ретте ерітіндінің электр өткізгіштігі да жақсарады.

Солайша, температураның тұнба құрылымына әсері тоқ тығыздығының әсеріне қарама-қарсы: температураның артуымен тұнбалар ірі кристалды болып түзіледі [148]. Мұндай температураның әсері ең алдымен метал иондарының катодқа қарай диффузия жылдамдығының артуымен байланысты. Гальванотехника саласында практика жүзінде температура мен тоқ тығыздығының металдық тұнба құрылымына өзара қарама-қарсы әсерін қолданады. Ұсақ кристалды тұнба түзілуін қарқындандыру үшін жоғары тоқ тығыздығы мен жоғары температура қолданылады.

Қорытындылай келе, жүргізілген әдеби шолу барысында көптеген тың жаңалықтар мен өзекті мәселелер анықталып, талқыланды. Қаралашты индийдің тазалық дәрежесін көтерудің ең тиімді әдісі электрохимиялық рафинирлеу екені айқын көрсетілді. Сонымен қатар, электролиз параметрлеріне әсер ететін факторлар қарастырылып, осы процестің оңтайлы шарттарын анықтау үшін жүргізілетін зерттеулер анықталды. Қойылған міндеттерге сәйкес электролиз барысында рафинирлеу электролитін алдын-ала тазалауға арналған бөлімнің болу қажеттілігі ескерілді. Электролитті цементациялық тазалауға индий губкасы, ал сорбциялық тазалауға хитозан сорбенті таңдалды. Жұмыс барысында таңдалған сорбенттің индий құрамындағы қоспа металдарға қатысты сорбциялық қасиеттерін анықталатын болады. Эффективті сорбент пен индий губкасының көмегімен электролиз процесі жүргізіліп, алынатын индийдің катодты тұнбаларының тазалық дәрежелері анықталатын болады.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Реактивтер және оларды дайындау

Берілген жұмыста индийдің электр рафинирлеуін зерттеу үшін және оның тазалығын жоғары дәрежеге жеткізу үшін келесідей реактивтер қолданылды: электролитті тұз ретінде концентрациялары 0,5М индий (III) хлориді, фондық электролит ретінде 1 және 2М натрий хлориді, орта pH-ын реттеу мақсатында қосылатын тұз қышқылы ерітіндісі (37%, Sigma Aldrich), мыс, қорғасын, кадмийдің мемлекеттік стандартты үлгілері (МС), электродтардың бетін майсыздандыруға арналған этил спирті (90%). Жұмыста қолданылған реактивтердің барлығы «хт» маркасына сәйкес болды.

Төменде зерттеу барысында қолданылған кейбір заттардың дайындалу тәсілдері келтірілді.

Индий (III) хлоридінің ерітіндісі ИН-2 маркалы қаралашты индийді классификациясы "аса таза" концентрацияланған тұз қышқылында 100^0C температураға дейін қыздырып, еріту арқылы дайындалған [149]. Қаралашты индий отандық «Казцинк» өнеркәсібі шығаратын өнім болды. Оның құрамы 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 - Өскемен қорғасын-мырыш комбинатында алынған ИН-2 маркалы қаралашты индийдің құрамы (%)

Қоспа металдар	Құрамы, %
In	99,98
Fe	0,0010
Cd	0,0010
Cu	0,0010
As	0,0010
Ni	0,0050
Sn	0,0010
Hg	0,0010
Pb	0,0010
Tl	0,0010
Zn	0,0030

Аса таза NaCl-ды МЕМСТ 4233-77 сәйкес “хт” маркалы NaCl-ден үш есе қайта кристалдау әдісімен алған [150]. Ол үшін натрий хлоридінің қанықкан ерітіндісін бастапқы көлемнен 1/3 бөлікке дейін ерітіндінің қайнау температурасынан төмен температурада кварц ыдыста буландырды. Әрі қарай ерітіндіні салқындатып, көк сүзгіш лентаны пайдалана отырып сүзіп, эксикаторда кептірді. Алынған натрий хлоридінің тұзы 3 рет қайта кристалданды. ICP-MS талдау нәтижелеріне сәйкес үш есе қайта кристалданудан кейінгі тазалық 99,996% құрады.

Қолданылған аттардың үлгілері «Pioneer, PA214» аналитикалық таразысында өлшенді.

2.2 Эксперименттерді жүргізу әдістемелері мен құрал-жабдықтары

Поляризациялық өлшеулер органикалық шыныдан жасалған үш электродты ұяшықта жүргізілді. Тәжірибе алдында ұяшық күкірт қышқылы мен сутегі асқын тотығының қоспасымен, кейін көп ағынды, бидистилденген сумен жуылып, буланып, вакуум астында кептірілді. Тәжірибе алдында ұяшық жұмысшы ерітіндімен шайылды.

Электродтар ретінде: көмекші – платина, салыстырмалы электрод – хлор күмісті, жұмысшы – платина, титан, сынап қабыршақты шыны көміртегі электродтары қолданылды. Жұмысшы электродтардың бетін әр өлшеу алдында өңдеп, тазалап, майсыздандырып, бидистилденген сумен шайып отырды. Электролиз үшін катод ретінде титан пластинасы, анод ретінде қаралашты индий қолданылды.

Потенциодинамикалық, гальваностатикалық өлшеулер компьютерлік басқару станциясы бар AUTOLAB PGSTAT 302N электрохимиялық қондырғысында жүргізілді (сурет 12). Алынған сандық деректер Microcal Origin 8.0 бағдарламасына одан әрі графикалық ұсыну және математикалық өңдеу үшін экспортталды. Эксперименттік деректер стандартты әдістердің көмегімен статистикалық өңдеуге ұшырады. Барлық сандық өлшеулерді кемінде үш рет жүргізген. Орташа мәндер болған кезде шығарындыларды бөлумен статистикалық талдау жүргізілді. Статистикалық өңдеу 0,95 сенімділік ықтималдығымен жүргізілді.



Сурет 12 – Autolab PGSTAT 302N потенциостат-гальваностаты (Нидерланды)

Электродтардың поляризациясы пайдаланылатын жұмысшы электродқа және электрохимиялық процесті жүргізу шарттарына байланысты электродтың

меншікті потенциалынан (-2,0 В) дейінгі потенциал аралығында жүзеге асырылды (барлық потенциалдар қолданылатын хлор күмісті электродқа қатысты келтірілген).

Эксперимент барысында келесі параметрлердің түрленуі жүргізілді: поляризация интервалы, потенциалдың өрістету жылдамдығы, электрод табиғаты, ток тығыздығы, электролит құрамы, индий тұзының концентрациясы, температура, ерітіндінің pH-ы, электрод аралық қашықтық.

Қойылған мақсаттар мен міндеттерге қол жеткізу үшін жұмыста жүретін электрохимиялық процестердің механизмін және оған әртүрлі параметрлердің әсерін анықтауға ғана емес, сонымен қатар қаралашты индийді тазарту дәрежесін белгілеуге мүмкіндік беретін қазіргі заманғы физика-химиялық талдау әдістерінің тұтас кешені қолданылды: хронопотенциометрия, хроноамперометрия, дифференциалды-импульсті вольтамперометрия, индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометрия (ICP-MS), индуктивті байланысқан плазмамен оптико-эмиссиялық спектрометрия (ICP-OES), рентгендифракциялық талдау, энергодисперстік рентгеноспектралды талдау, сканерлейтін электрондық микроскопия.

Хроноамперометрия – поляризацияланатын электродтың электрод потенциалының белгілі бір мәні кезінде электролиттік ұяшық арқылы өтетін ток шамасының өзгеруін зерттеуге негізделген зерттеу мен талдаудың электрохимиялық әдістерінің бір түрі. Бұл зерттеуде бұл әдіс электродты реакциялардың кинетикасын зерттеу үшін, электролиз кезінде электр қуатын анықтау үшін және электрохимиялық реакциялардың жылдамдығын анықтау үшін қолданылды.

Сорбенттердің сорбциялық сипаттамаларын зерттеу кезінде атомдық-абсорбциялық спектроскопия, талдаудың электрохимиялық әдістері, индуктивті-байланысқан плазмамен оптикалық-эмиссиялық және масс-спектрометрия (ICP-OES, ICP-MS) кеңінен қолданылады. Инверсиялық вольтамперометрия әдістері (ИВ) талдауда жоғары сезімталдығы мен селективтілігі салдарынан заттардың іздік мөлшерін анықтау үшін жиі қолданылады. Осыған байланысты бұл жұмыста хитозанның сорбциялық қасиеттерін зерттеу үшін дифференциалды импульсті вольтамперометрия (ДИВ) қолданылды. Индийді тазарту электролитіндегі қоспалы металдардың аз мөлшерін анықтаудың селективтілігін, сезімталдығын және тиімділігін арттыру мақсатында шыны көміртекті электродтың бетін метал сынаптың жұқа қабатымен модификациялау пайдаланылды.

Вольтамперограммалар дифференциалды импульсті режимде Metrohm Autolab потенциостат – гальваностатында тіркелді. Жұмысшы электрод ретінде сынап қабыршақты шыны көміртек айналмалы дискілі электроды, ал көмекші – платина пластинкасы қолданылды. Барлық потенциалдар Ag/AgCl (3,5M KCl) салыстырмалы электродына қастысты өлшенді. Сынапты шыны көміртегі электродының бетіне электрохимиялық тұндыру Р 51301-99 МемСТ-қа сәйкес жүргізілді (ex-situ) [117, 76 б].

ДИВ әдісімен таңдалған сорбент ретінде таңдалған хитозанның сорбциялық қасиеттері келесідей жолмен анықталды. Қоспа металдардың (мыс,

қорғасын, кадмий) концентрленуі стандартты үлгілерден дайындалған концентрациялары 10^{-7}М -10^{-5}М аралығында болатын ерітінділерде жүргізілді. Әрбір өлшеу алдында электролит ерітіндісі 5 минут аргонмен үрленді. Концентрлеуді шың потенциалдарына қарағанда теріс мәндерде жүргізді. Тыныштандыру уақыты 15с құрады, импульс амплитудасы - 50мВ, сканерлеу жылдамдығы - 10мВ/с. Барлық эксперименттер 25^{o}С температурада жүргізілді.

Сорбент Sigma Aldrich маркалы хитозан болды. Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} иондарының тепе-теңдік сорбциясын 90 минут бойы конустық колбаларда 10^{-5}М - 10^{-4}М концентрация интервалында метал иондары бар 200мл ерітіндіден 0,1 г хитозанды байланыстыру жолымен жүргізді. Қоспаны сүзіп және фильтратты дифференциалды импульсті вольтамперограммалардың нәтижелерінен калибрлеу графигі әдісімен метал иондарының болуына талдады.

Энергодисперсиялық рентгеноспектралдық әдіс Quanta 3D 200i Dual system 9 (әл - Фараби атындағы ҚазҰУ ННЛОТ) және FEI XL30 ESEM (Франция) (13 және 14-суреттер) аспаптарын пайдалана отырып, электролиз өнімдерін түрлі электродтарда – индий және титанда сандық және сапалық талдауды жүргізуге мүмкіндік берді.



Сурет 13 –Quanta 3D 200i Dual system құрылғысы



Сурет 14 – FEI XL30 ESEM құрылғысы

Электрод бетінің микрофотографиясы 500, 1000, 2000 ұлғаюымен түсірілді. Сынаманы талдауға дайындау электродты дайындаудан басталады. Әрбір тәжірибе алдында титан электродының беті механикалық және химиялық өңдеуден өтті. Сыртқы ластанулардан механикалық тазарту микрондық қабат арқылы жүргізілді. Химиялық өңдеу электрод бетінен түрлі қосылыстардың еруіне ықпал етті. Ол үшін азот қышқылы ерітіндісі (1:1) пайдаланылды. Осыдан кейін титан электродтары 120-140^{o}C кезінде термиялық өңдеуден өтіп, тұрақты массаға дейін жеткізді. Электролиз жүргізілгеннен кейін индий қонған титан электродтары бидистилденген сумен жуылып, бір тәулікке $CaCl_2$-мен эксикаторда қалдырылды. Электродтардың беті біркелкі болғандықтан, физика-химиялық өлшеулер бетінің әр түрлі нүктелерінде жүргізілді. Әр түрлі сигналдарда алынған бейнелерді салыстыру морфология мен беттің құрамы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

Қоспа металдардың болуын және электррафинирленген индийдің тазалық дәрежесін анықтау үшін жұмыста индуктивті байланысқан плазмамен масс-спектрометрия әдісі (ICP-MS) (сурет 15) және оптико-эмиссиялық спектрометрия әдісі (ICP-OES) қолданылды (сурет 16). Бұл спектрометрияның жоғары сезімталдығымен және 10^{-12}% - ға дейінгі концентрациялардағы бірнеше метал емес заттарды және металдар қатарын анықтау қабілетімен ерекшеленетін түрлері. Әдістер индуктивті-байланысқан плазманы масса иондарының көзі және оларды бөлу және детектеу үшін оптико-эмиссиялық-спектрометр ретінде пайдалануға негізделген. Талдау үшін үлгі мынадай түрде дайындалды: электролиз жүргізілгеннен кейін электркосылған индийді азот қышқылында (аса таза) ерітіп, бидистилденген сумен белгілі бір көлемге дейін сұйылтылды.



Сурет 15 – Индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометр (ICP-MS), Agilent 7500



Сурет 16 – Индуктивті байланысқан плазмалы оптико-эмиссиялық спектрометр, ICP-OES, Optima 8000 (Perkin Elmer company)

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Индий электрорафинирлеуінің оңтайлы шарттарын таңдау

Металдарды электролитті тазалаудың негізінде электролиз процесі жатыр. Электролиз барысында тотығу және тотықсыздану процестері кеңістіктері бөлінген, яғни түрлі электродтарда жүреді. Электродтық процестердің жүру сипаты көптеген факторларға байланысты: электрод материалы, электролит құрамы, электролиз режимі (ток тығыздығы және температура).

Катодты тұнбаның сапасы мен тазалығы ең бірінші негізгі металл құрамындағы қоспалардың мөлшеріне байланысты, ал тұнба құрылымы екіншілік рөл атқарады. Әрине, тегіс, қалың тұнба алған дұрыс. Катодты тұнбаның құрылымы мен сыртқы көрінісі бірнеше факторларға тәуелді: ток тығыздығы, температура, электролит концентрациясы мен құрамы.

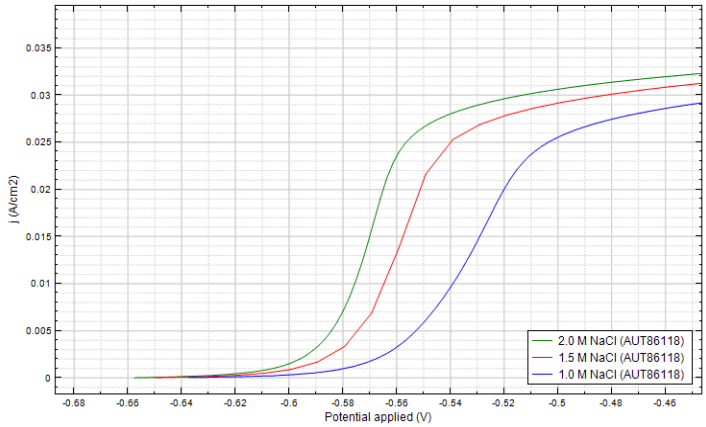
Электролиттік рафинирлеу кезінде процестердің жылдамдығына әсер ететін маңызды фактор ерітіндідегі тұнатын метал иондарының концентрациясы болып табылады. Катод маңы қабатындағы тұндыратын метал иондарының концентрациясының артуы тұндыру жылдамдығы мен дәндердің өсу жылдамдығын арттыруға мүмкіндік береді. Сондықтан концентрацияның ұлғаюы тұнба дәндерінің іріленуіне әкелуі тиіс. Концентрацияның төменгі шегі аз диффузиялық шектеулермен процесті жүргізу қажеттілігімен анықталады, сондықтан ол жұмысшы ток тығыздығына байланысты. Ток тығыздығы жоғары болған сайын, сапалы беті бар тұтас тұнба алуға мүмкіндік беретін метал тұзының концентрациясының төменгі шегі соғұрлым жоғары.

Тұнатын метал иондарының концентрациясының төмендеуі кристалдардың өсуінің баяулауына және кристалданудың жаңа орталықтарының пайда болуына әкеледі, яғни катодты тұнбалар дәндерінің ұсақталуы жүреді. Егер әлсіз концентрацияланған электролиттер қолданылса, онда олар токтың жоғары тығыздығы кезінде электролиз үшін жарамсыз болады, өйткені катодта тұнатын метал иондарының концентрациясы жылдам төмендейді және сапасыз тұнба алынады.

ҚАЗҰУ “Физика-химиялық зерттеулер мен талдау орталығында” осыған дейін жүргізілген жұмыстарда индийдің электрохимиялық қасиеттеріне электрактивті бөлшектердің концентрациясының әсері вольтамперометрия, хроноамперометрия әдістерінің көмегімен зерттелген. Олардың нәтижесінде электролиттегі индий концентрациясының артуы катодты және анодты токтардың өсуіне алып келетіні анықталды [81, 30б.]. Сонымен қатар, индий тұзының концентрациясының артуы кристалдардың ірі болуына және катодты тұнбадағы қоспа металдардың мөлшерлерінің азаюына ықпал етеді. [82, 37б.]

Индийді тазарту кезінде индифферентті электролитті пайдалану затты тасымалдауға байланысты миграциялық асқын кернеудің алдын алуға және электролит кедергісін азайтуға ықпал етеді. Фондық электролиттің оңтайлы концентрациясын анықтау мақсатында NaCl түрлі концентрацияларында индийдің потенциодинамикалық поляризациялық иондану қисықтары алынды (сурет 17). Вольтамперлік қисықтарды екі бөлікке бөлуге болады: бірінші бөлікте токтың күрт өсуі байқалады, екінші бөлікте ток шекті мәнге ұмтылады,

бұл электрод бетінің пассивациялануын көрсетеді. Шамасы, бұл индий электродының бетінде индийдің гидроксидінің пайда болуымен түсіндіріледі.



Сурет 17 – NaCl-дың түрлі концентрациясындағы индийдің анодты поляризациялық қисықтары, 25^0C, v=5мВ/с

Ерітіндідегі натрий хлориді құрамының артуымен, бірінші бөлікте индийдің иондануының асқын кернеуінің азаюы және екінші бөлікте иондандың шекті тогының артуы байқалады, ол хлорид иондардың депассивтеуші әсерімен байланысты. Ерітіндідегі NaCl концентрациясының одан әрі артуы ерітіндінің тұтқырлығының артуына және $InCl_3$ ерігіштігінің төмендеуіне әкеледі. Фондық электролит ретінде 2,0 М натрий хлоридінің ерітіндісін таңдау оның жоғары өткізгіштігімен ($1,5*10^5$ См/см) және оңтайлы тұтқырлығымен байланысты.

Температуралық режим металдарды электролиттік рафинирлеудің маңызды шарттарының бірі болып табылады. Температураның жоғарылауы бірқатар өзгерістерге әкеп соғады: тұздардың ерігіштігі артады, ерітіндінің электр өткізгіштігі артады, анодтардың пассивтенуі азаяды. Бұдан басқа, иондардың разрядталу потенциалының өзгеруі, атап айтқанда сутегі мен метал бөлінуінің асқын кернеуінің төмендеуі орын алады. Бұл өзгерістердің әрқайсысы өз кезегінде тұнбалардың сапасына әсер етеді, сондықтан температураның әсері күрделі, әрі электролиз шарттарына байланысты әртүрлі байқалады.

Температура металдардың электртұнуына екі жақты әсер етеді. Температураның өсуімен иондардың диффузиясы өсіп, ток тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді, бұл кезде дендрит пен кеуекті тұнбалар пайда болуы байқалмайды. Электролит температурасының жоғарылауы кристалдардың өсу жылдамдығының артуына алып келіп, ірі дәнді құрылымның түзілуіне жағдай жасайды. Тым жоғары температураларда қарастырылған факторлардың біріншісінің әсері басым, соның салдарынан қаптамалардың сапасы жақсарады. Жоғары температураларда сапасы нашар қаптамалар пайда болады.

Практикада электролит температурасының электролиз көрсеткіштеріне әсерін зерттей отырып, барынша мүмкін болатын ток бойынша шығым мен электр энергиясының ең аз шығыны байқалатын оңтайлы температураны

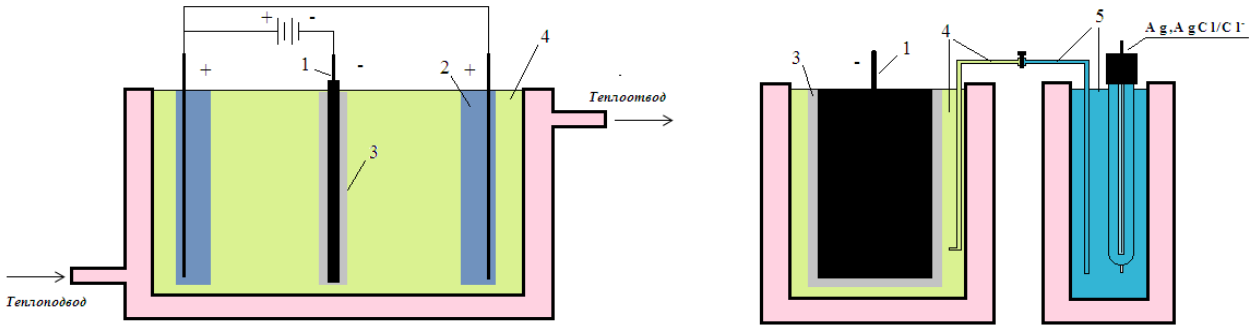
таңдайды. Әдетте, ваннадағы электролит температурасын 36-40^{0}С шамасында ұстайды. Осы температура кезінде электролиз көрсеткіштері тұрақты болып табылады, энергия шығыны аз және катодты тұнбалар сапалы болады.

Температураның металдарды электрохимиялық рафинирлеу процестеріне әсерін зерттеу кезінде классикалық стационарлық емес әдістер – хроноамперометрия және хронопотенциометрия қолданылады. Бұл жұмыста температураның индийдің титан электродында электр тотықсыздану кинетикасына әсері, ток бойынша катодты шығым және катодты тұнбалардың сапасына әсері зерттелді.

Тәжірибелер органикалық шыныдан жасалған, көлемі 300 см^3 термостатталатын ұяшықта жүргізілді (сурет 18). Катод ретінде титан, салыстырмалы электрод ретінде хлор күмісті электрод қолданылды. Электролит pH-ы 1,5-2,0 арылығында болды.

Электролит ретінде 0,5 моль/л индий хлориді мен 1 моль/л натрий хлориді ерітіндісі қолданылды. Хлоридті ерітінделерді таңдау себебі олар жоғары электрөткізгіштікке ие, анодты процестерді белсендіруші әсер көрсетеді және осы электролиттерде индийдің разрядталу иондануы жоғары жылдамдықпен жүреді.

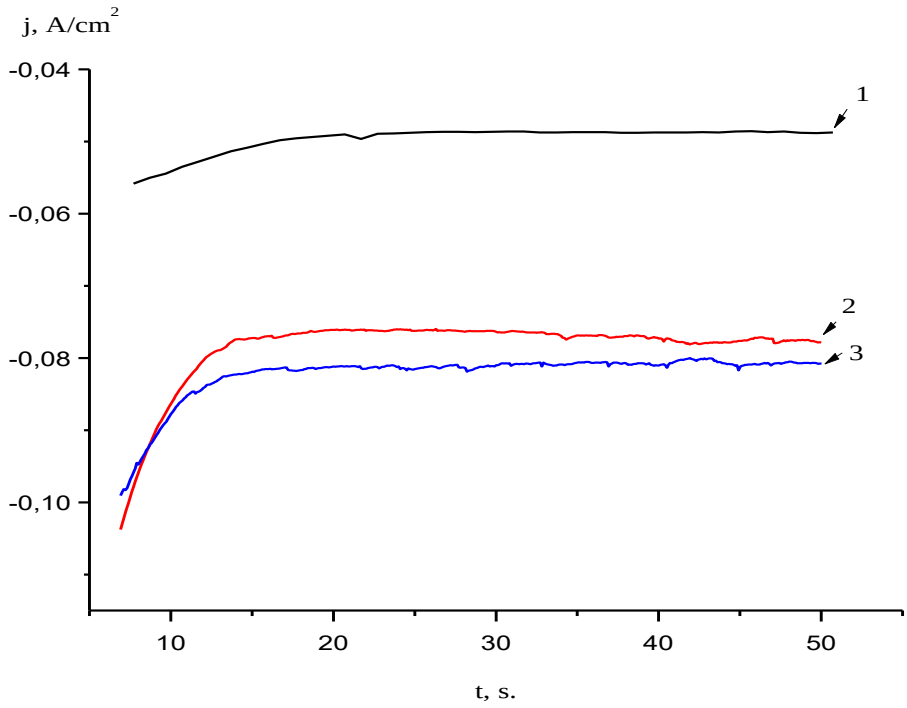
Титан электродының катодты поляризациядан кейінгі бетінің талдауы сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) және энергодисперсиялық рентген спектралды (ЭДР) әдістермен жүргізілді.



1 – катод (титан); 2 – анод (қаралашты индий); 3 – катодты тұнба (рафинирленген индий); 4 – электролит; 5 – 3,5М KCl

Сурет 18 – Электролиздік құрылғы

Электролиздің оңтайлы температурасын анықтау үшін түрлі температурада титан электродында индийдің электр тұнуын зерттеу үшін хроноамперометрлік өлшеулер жүргізілді (сурет 19).

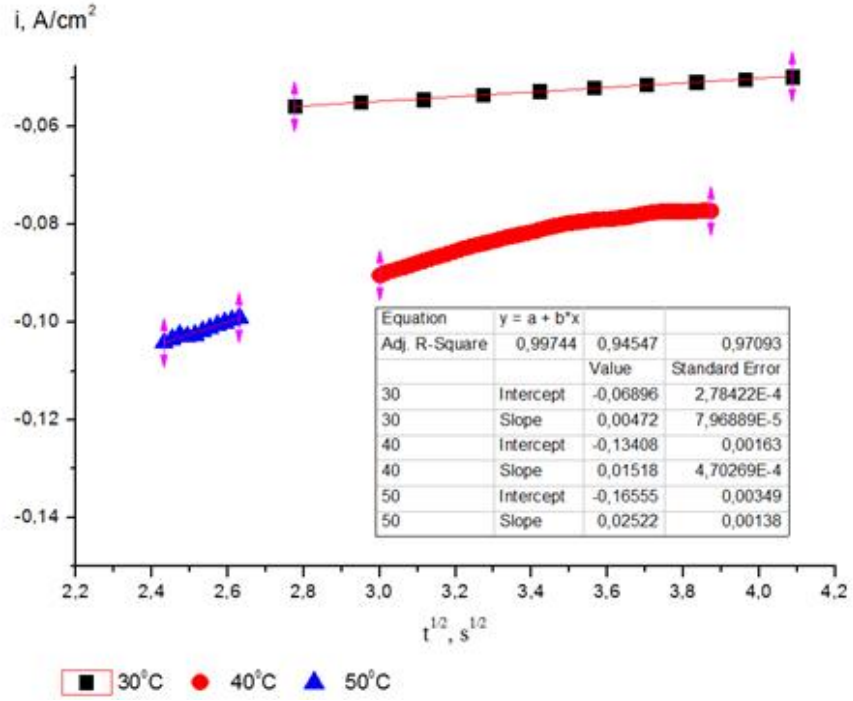


1-30 ^{0}C; 2-40 ^{0}C; 3-50 ^{0}C

Сурет 19 – Индийді -0,9 В потенциалында әр түрлі температурада тұндыру хроноамперограммалары

Суреттен көрініп тұрғандай, температураның артуымен катодты тоқтардың едәуір өсуі орын алады. Хроноамперограмма екі түрлі аймақтан тұрады, 0 ÷15с аралығында разрядталу реакциясы кинетикалық режимде, ал уақыт өтуімен шекті диффузиялық тоқ байқалады. Толық тұну потенциалы (-0,9В ХКЭ қатысты) кезінде хлоридті электролиттерден индийдің тотықсыздану жылдамдығына температураның әсерін сандық бағалау үшін процестің активтену энергиясы мәндері есептеу жүргізілді. Ол үшін ток шамасының уақытқа тәуелділігі негізінде алмасу токтарының мәндері есептелді. Уақыттың шексіз аз мәндері кезінде ток шексіз үлкен мәнге ұмтылады, бұл заттың электрод бетіне жеткізуінің жоғары жылдамдығын көрсетеді [151]. Бұл жағдайда электродты процестің диффузиялық емес сатыларының баяулығы анық көрінеді. Уақыттың өте аз мәндерінде і-дің √t-дан тәуелділігі сызықтық болып табылады және алмасу токтарын экстраполяциялық әдіспен анықтауға мүмкіндік береді. Алынған сызықтық тәуелділіктер 20-суретте көрсетілген келесі теңдеумен сипатталуы мүмкін:

$$i= b \sqrt{t} + a \qquad (30)$$



Сурет 20 – Титан электродында индий тотықсыздануының аз уақыт аралығындағы хроноамперограммалары

Хроноамперограммаларды өңдеу нәтижелері 3-кестеде көрсетілген.

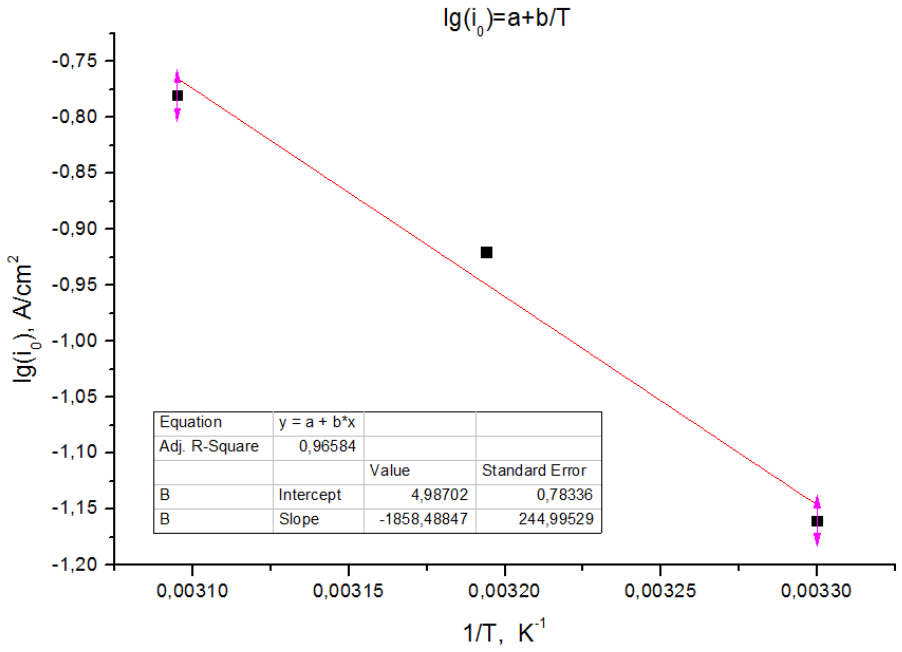
Кесте 3 – Әр түрлі температура кезіндегі a және b тұрақтыларының, алмасу тоқтарының (i_0) және корреляция коэффициенттерінің мәндері

T,^{0}C	1/T, 10^{-3} K^{-1}	i_0, А/см^2	lg(-i_0), А/см^2	b	a, 10^{-3}	R^2
30	3,300	-0,069	-1,161	-0,069	4,72	0,99
40	3,194	-0,134	-0,873	-0,134	15,18	0,95
50	3,095	-0,166	-0,781	-0,166	25,22	0,97

Одан әрі алмасу тоқтарынан әр түрлі температураларда зерттелетін процестің активтену энергиясының мәндері есептелді:

$$\lg i = B - \frac{Ea}{2.3\ RT} \qquad (31)$$

$\lg i_0$ -1/T тәуелділік графигі активтену энергиясының мәнін есептеуге мүмкіндік береді (сурет 21), ол 35,7 кДж/моль құрады. Активтену энергиясының шамасы индийдің титан электродында электротұнуының аралас режимде жүретініне дәлел болады.

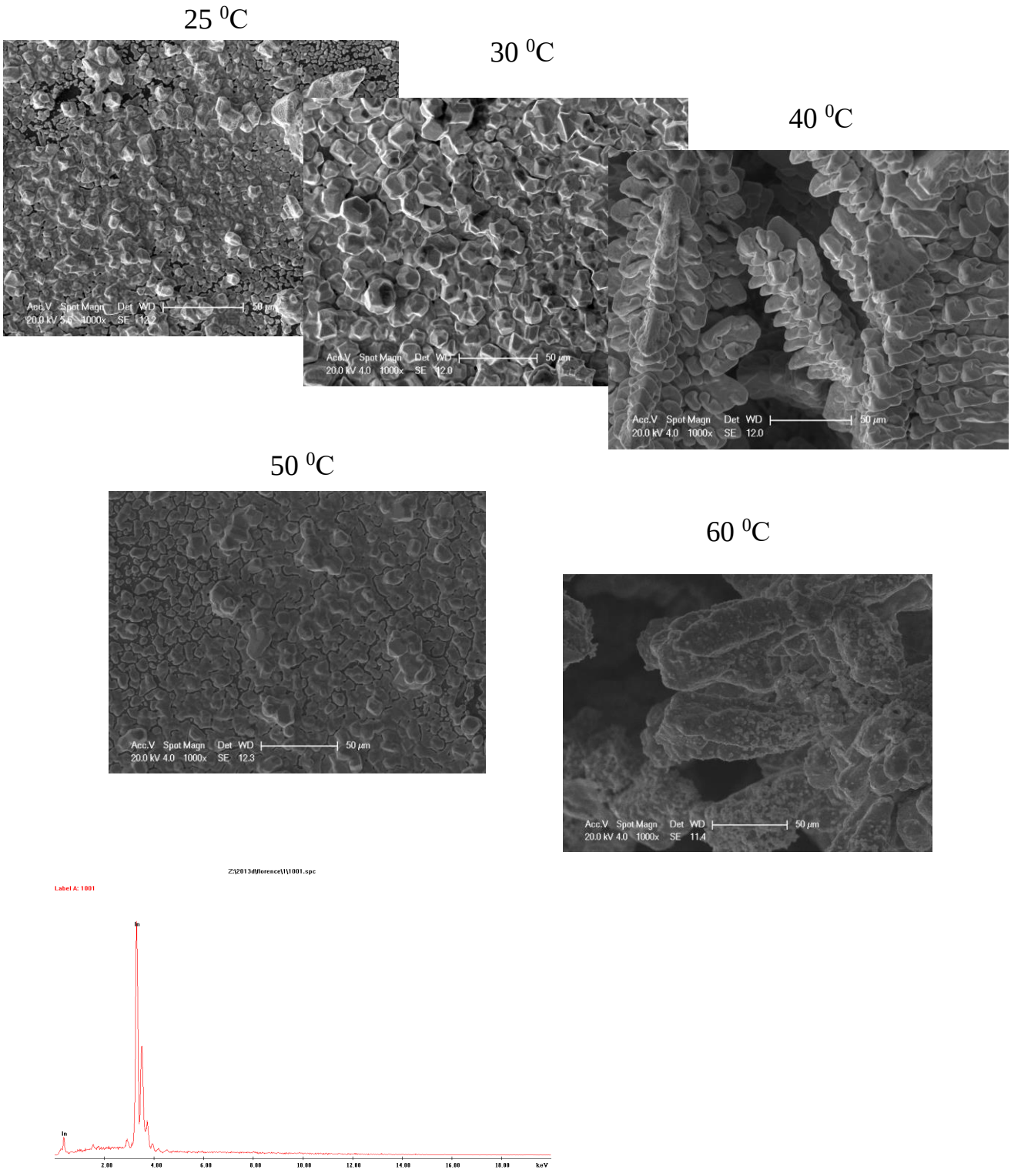


Сурет 21 – Алмасу тоғының логарифмінің температураның кері мәнінен тәуелділігі

Алынған активтену энергиясының мәні осы процестің циклдық вольтамперограммасынан табылған шамамен жақсы үйлеседі. Алынған нәтижелер температураның басқа мәндерінде титан электродында индийдің электр тұну процесінің жылдамдығын есептеу үшін пайдаланылуы мүмкін. Ол электролиздің температуралық режимін таңдауды оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Әр түрлі температураларда алынған катодты тұнбалардың сапасын анықтау үшін оларды сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және энергодисперсиялық рентген спектральды әдістермен талдау жүргізілді (сурет 22).

Микрофотографиядан көрініп тұрғандай, температураның аздап көтерілуі дәндердің пайда болу жылдамдығын тездетеді, ірі дәнді тұнбалардың шөгуін тудырады, бұл тұнатын металдағы қоспалардың төмендеуіне алып келуі тиіс. Температураның жоғарылауы тұнбалардың іріленуіне ықпал етеді, бірақ 40^0С-тан жоғары температурада олар кедір-бұдырлы және аморфты болады. Бұл сутегі бөліну процесінің өтуіне байланысты.



Сурет 22 – Әр түрлі температуралардағы катодты поляризациядан кейінгі титан электродының микросуреттері

Индийдің разрядталу-иондануын титан электродынды зерттеу барысында индийді рафинирлеу кезінде электролиттің pH мәндерінің оңтайлы интервалы (1,5-2,5) анықталды. Бұл күшті қышқылды ортада сутегі иондарының тотықсыздануының келтіретін кедергісі күшейеді, ал pH 3-тен жоғары болғанда индий гидроксиді түзіледі. Осы жұмыста индийдің электролиттік рафинирлеу

кезінде оңтайлы ток тығыздығы (0,01 А/см2) анықталды.

Қоспа металдардың құрамы және электррафинирленген индийдің тазалық дәрежесі индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS) әдісімен анықталды. Эксперименталды нәтижелердің қайталанымдығын бағалау мақсатында қаралашты индийді электролиттік рафинирлеу бойынша үш эксперименттің катодты тұнбалары талдауға ұшырады. Талдау нәтижелері 4-кестеде берілген.

Кесте 4 – Тұндырылған индий үлгілерін ICP-MS әдісі көмегімен талдау нәтижелері

№	Электролит құрамы	Орта pH-ы	Катод потенциалы (КХЭ қатысты), В	Температура, ^{0}C	$ТШ_{катод}$, %	Тазалық дәрежесі, %
1	0,5M $InCl_3$ + 1,0M NaCl	1,5	-0,9	30	100,4	99,9992
					99,8	99,9989
					99,5	99,9990
2				40	100,1	99,9991
					99,7	99,9993
					99,4	99,9994
3				50	114,7	99,9982
					112,5	99,9984
					111,3	99,9987
Қаралашты индий ИН-2						99,9840

Алынған нәтижелерден көрініп тұрғандай, 30-40^{0}C температура аралығында хлоридті электролиттерде титан электродында индийді электролитикалық рафинирлеу кезінде катодтық тұнбалар тазалығының айтарлықтай жоғарылауы орын алады, бұл аталған шарттарды оңтайлы ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

Хлоридті электролиттерде титан электродында индийдің электр тотықсызданууына температураның әсері зерттелді және оңтайлы температуралық режим анықталды. Температураның 40^{0}C дейін артуы катодты тұнбалардың ірілеуіне және олардың тазалығының артуына әкеп соқтырады. Температураның одан әрі өсуі тұнатын индийдің сапасын нашарлатады.

Индийдің титандағы электртотықсызданууының активтену энергиясының (Еа=35,7 кДж/моль) мәні анықталып, процестің аралас режимде жүретіні дәлелденді.

30 және 40^{0}C температурада қаралашты индийді электрорафинирлеу жүргізілді және катодтық тұнбалардың тазалық дәрежесі анықталды, оның орташа мәні 99,9992% құрады.

Ток тығыздығының жоғарылауы катодта металдың ұсақ дәнді тұнбаларының пайда болуына ықпал етеді. Бұл катод бетінде бір мезгілде өсіп

келе жатқан белсенді орталықтар санының артуымен түсіндіріледі. Алайда, ток тығыздығының өте жоғары мәндерінде катодтың шеттері мен шығыңқы жерлерінде дендрит түрінде борпылдақ тұнбалар түзіледі және сутектің бөлінуімен, ток бойынша шығымның күрт төмендеуімен, сондай-ақ ортаның сілтіленуінің салдарынан гидроксидтердің пайда болуымен байланысты күрделі мәселелер пайда болады. Бөлінетін металл тұзының концентрациясы, электролит температурасы және араластыру қарқындылығы жоғары болған сайын, рұқсат етілген ток тығыздығы соғұрлым көп болады.

Ток тығыздығы тұндыратын индийдегі қоспа металдардың құрамына айтарлықтай әсер етеді. Токтың әртүрлі тығыздығы кезінде құрамында 0,5 моль/л индий бар натрий хлоридінің ерітінділерінің электролизі жүргізілді. Алынған индийдің катодты тұнбалары индуктивті байланысқан плазмалы оптико-эмиссиялық спектрометрия әдісімен талданды (ICP OES).

Электролизді 0,010 А/см^2 ток тығыздығында жүргізу индий құрамындағы барлық қоспа металдар мөлшерінің айтарлықтай төмендеуіне әкеледі, ал ток тығыздығы 0,020 А/см^2 кезінде тек таллий мен күшән концентрацияларының азаюы байқалады. Сонымен қатар, 0,010 А/см^2 жоғары ток тығыздығы кезінде электролиз жүргізу сутектің қарқынды бөлінуіне және борпылдақ тұнбалардың пайда болуына әкеледі. Біздің анықтауымызша, индий 0,006-0,010 А/см^2 ток тығыздығы кезінде тиімді тазарады. Осы ток тығыздықтарында алынған нәтижелер катодты тұнбалардың тазалық дәрежесінің жоғарылағанын және сәйкесінше индийдегі қоспа металдар концентрациясының төмендегенін көрсетеді (кесте 5).

Кесте 5 – Тұндырылған индий үлгілерін ICP- OES әдісі көмегімен талдау нәтижелері

Электролит құрамы	pH	i, А/см2	Электролиз уақыты, сағ.	Индий құрамы, %
0,5 моль/л $InCl_3$ + 2 моль/л NaCl	2,5	0,006	5	99,9975
		0,010		99,9989
		0,020		99,9937
ИН-2 маркалы қаралашты индий				99,9840

Осылайша, алынған нәтижелердің негізінде индийдің катодтық тұнбаларындағы қоспа металдардың мөлшерін айтарлықтай төмендетуге және олардың сапасын арттыруға мүмкіндік беретін индийдің электррафинирлеуін жүргізу кезінде электролиттің концентрациясы мен pH, температураның және ток тығыздығының оңтайлы мәндері анықталды.

3.2 Қоспа металдардың тұну шарттарының индий электрорафинирлеуіне әсері

Индийді рафинирлеу кезінде катодты тұнбалардың тазалығына өте жоғары талаптар қойылады. Қандай да бір қоспадан толық тазарту дәрежесі катодтық бөліну режиміндегі электрохимиялық қасиеттерімен анықталады. Қоспалар

концентрациясының төмендеуі олардың тепе-теңдік потенциалдарының электртеріс мәндер облысына қарай күрт жылжуына әкеледі. Қоспаның аз концентрациясы оны бөлу кезінде үлкен асқын кернеуге себеп болады. Екінші жағынан, электролиз кезінде қоспаларды бөлу процесі деполяризациямен жиі жеңілдетіледі, соның арқасында қоспа оны таза түрде бөлу үшін қажет потенциалға қарағанда оң потенциалда бөлінеді.

Қаралашты индий құрамындағы барлық қоспаларды екі топқа бөліге болады. Бірінші топқа электролиз шарттарында шекті токта разрядталатын қоспалар жатады. Мұндай қоспалар иондарының разрядталу жылдамдығы негізгі металдікіне қарағанда басым, сәйкесінше олардың металдағы мөлшері, ерітіндегі мөлшеріне қарағанда көп болады. Екінші топқа берілген шарттарда шекті токта разрядталмайтын барлық қалған қоспалар жатады. Мұндай қоспалардың катодты тұнбадағы салыстырмалы мөлшері, ерітіндідегіге қарағанда аздау болады.

Шекті токта разрядталатын қоспаның катодты тұнбадағы мөлшері оның электролиттегі концентрациясы азайған сайын, ток тығыздығы мен ток бойынша шығымның артуымен және диффузия жылдамдық константасының азаюымен төмендейді. Электролит құрамындағы екі валентті қоспалар жағдайында ластану дәрежесі қоспа мен негізгі метал табиғатына тәуелсіз. Кейде катодты тұнбаның қоспалармен ластануы ток бойынша шығымның күрт құлауына әкелуі мүмкін. Ол мүмкін болатын ток бойынша шығыммен негізгі металдың бөлінуі осы металдағы сутегі асқын кернеуінің мөлшеріне негізделген кезде байқалады, ал бірге тұнатын қоспалардың сутекті асқын кернеуі аз болады.

Қаралашты индийді тиімді тазартуды жүзеге асыру үшін титан катодындағы осы қоспалардың электрохимиялық тотықсыздану процесін алдын ала зерттеу қажет. Қоспа металдардың тотықсыздануы бойынша жүргізілген эксперименттер электролиз шарттарына сәйкес болуы тиіс. Рафинирлеу электролиті аса қиын тазаратын қоспаларға (Cd, Tl) қатысты жоғары бөлу қабілеттілігіне ие болуы тиіс (Cd, Tl). Бұл металдарды тиімді бөлудің негізгі параметрі болып осы қоспа металл мен индийдің тепе теңдік потенциалдарының айырымы табылады [152].

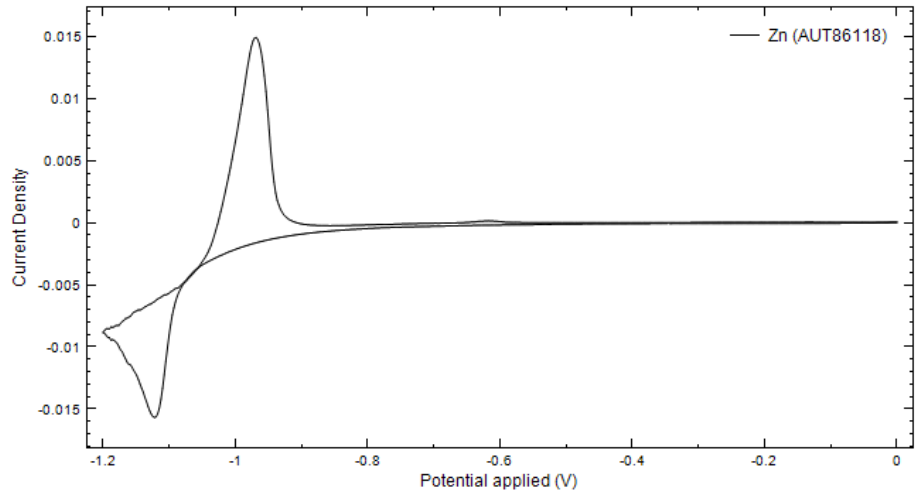
Тазалау процесін сәтті жүргізу үшін қолайлы жағдай - аталған айырмашылықтың үлкен мәні. Осыған байланысты электролиз үшін таңдалған ерітінділерде барлық қоспа металдардың разрядталу және иондануын зерттеу бірінші кезектегі міндет болып табылады. Индий потенциалымен салыстырғанда тепе-теңдік потенциалдары анағұрлым электр теріс қоспалар (Tl, Cd, Zn) индиймен бірге ерітіндіге өтеді. Бұл қоспалар катодта разрядталмайды, электролитте жиналады. Тепе-тең потенциалдары электр оң қоспалар (Cu. Bi, Sn, Pb) ерімейді және шламға өтеді. Рафинирлеу процесінің бөлу қабілеті реакциялық электролизді пайдалану кезінде айтарлықтай артады.

Берілген жұмыста хлоридті электролиттердегі титан және индий электродтарда кейбір қоспа металдардың (Cu, Ni, Fe, Zn, Sn, Cd) электр тотықсыздануы зерттелді. Құрамында 2 моль/л натрий хлориді фондық

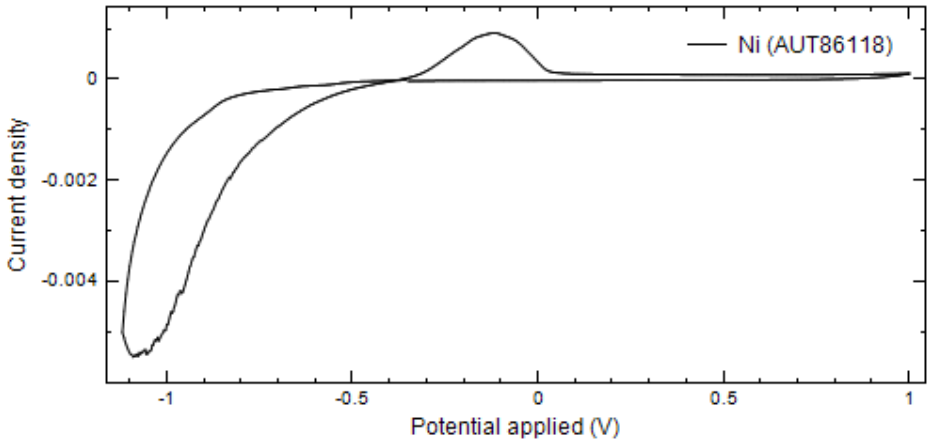
ерітіндісінде концентрациясы 0,05 моль/л болатын металл-қоспалардың хлоридті тұздары бар модельді ерітінділер дайындалды.

Электролит құрамындағы қоспа металдардың аз мөлшерін ескере отырып, қаралашты индийді рафинирлеу барысында разрядталу процесі массатасымалдау, яғни диффузиямен шектеледі. Сондықтан индийге қатысты барлық электр оң қоспалар шекті диффузиялық ток потенциалында катодта тұнады.

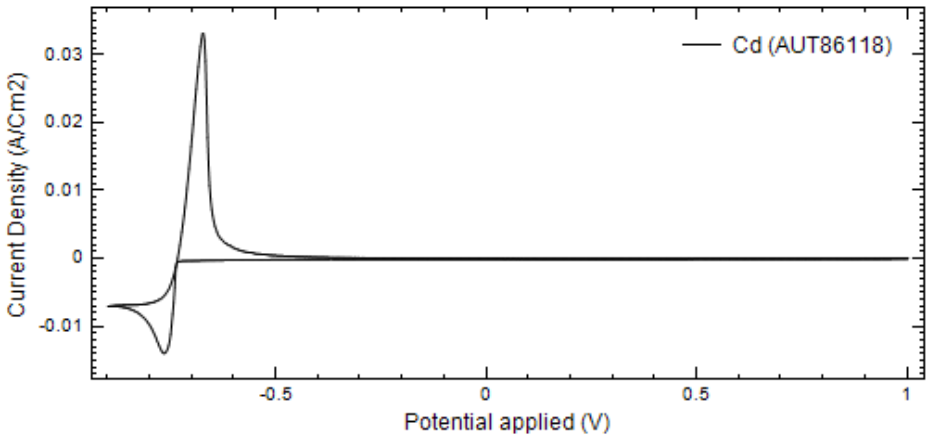
Титан және индий электродтарында хлоридті ерітінділерде қоспа металдардың разрядталу-иондануының поляризациялық қисықтары алынды (23-29 суреттер).



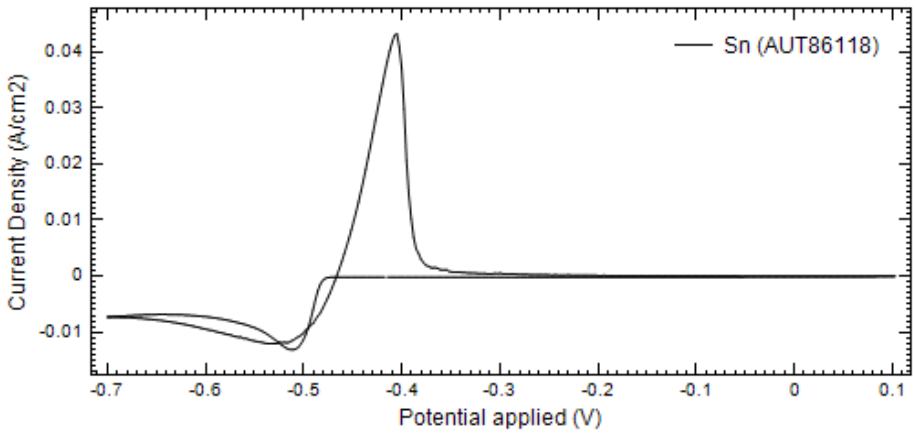
Сурет 23 – Титан электродындағы мырыштың циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $ZnCl_2$ + 2М NaCl, 25С°



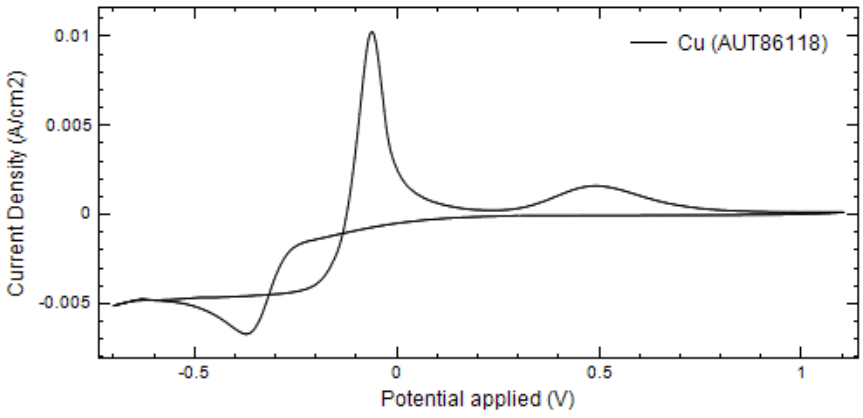
Сурет 24 – Титан электродындағы никелдің циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $NiCl_2$ + 2М NaCl, Ti. 25С°



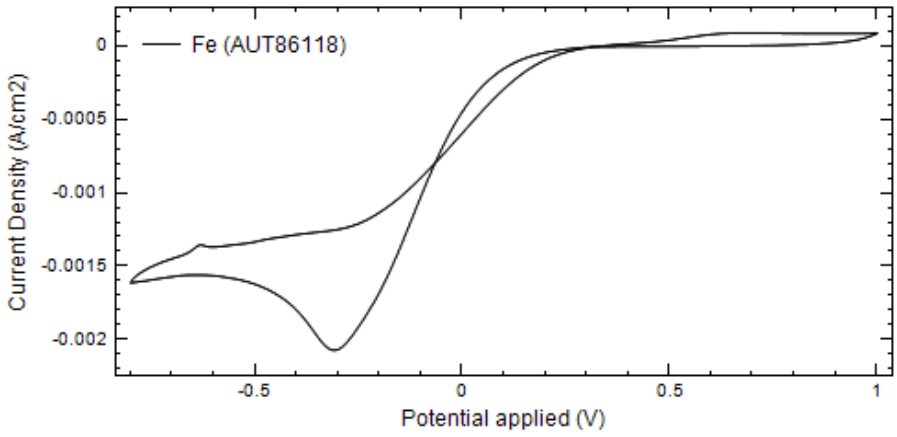
Сурет 25– Титан электродындағы кадмийдің циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $CdCl_2$+ 2М NaCl, Ti. 25С°



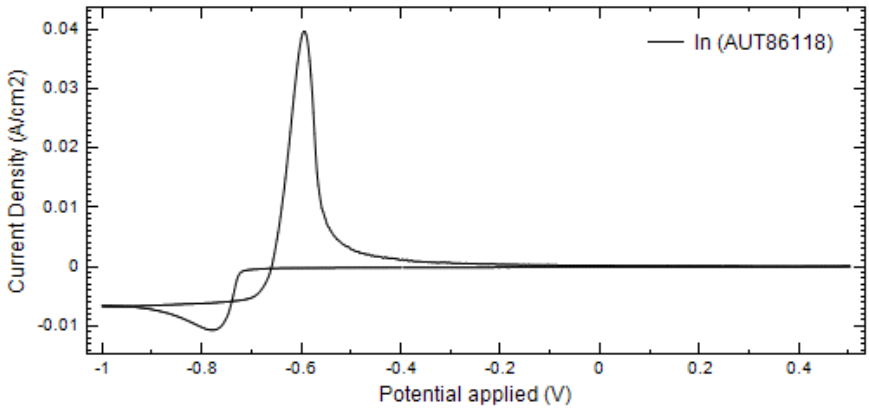
Сурет 26 – Титан электродындағы қалайының циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $SnCl_2$ + 2М NaCl, Ti. 25С°



Сурет 27 – Титан электродындағы мыстың циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $CuCl_2$ + 2М NaCl, Ti. 25С°



Сурет 28 – Титан электродындағы темірдің циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $FeCl_3$ + 2М NaCl, Ti. 25С



Сурет 29 – Титан электродындағы индийдің циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $InCl_3$ + 2М NaCl, Ti. 25С°

30-суретте қоспа металдар мен индийдің титан электродында хлоридті ерітінділердегі циклдық вольтамперограммалары келтірілген.

Никельдің тотықсыздануы сутегінің бөліну потенциалына сәйкес потенциалда жоғары поляризациямен жүреді (ұштасқан реакция). Алынған мәліметтер бойынша қоспа металдар мен индийдің зерттелетін электролиттерде тотықсыздану шыңдарының потенциалдарының айырымының мәндері есептелді.

Потенциалдар айырымын ($|\Delta E_{кп}|$) есептеу келесі формула бойынша жүргізілді:

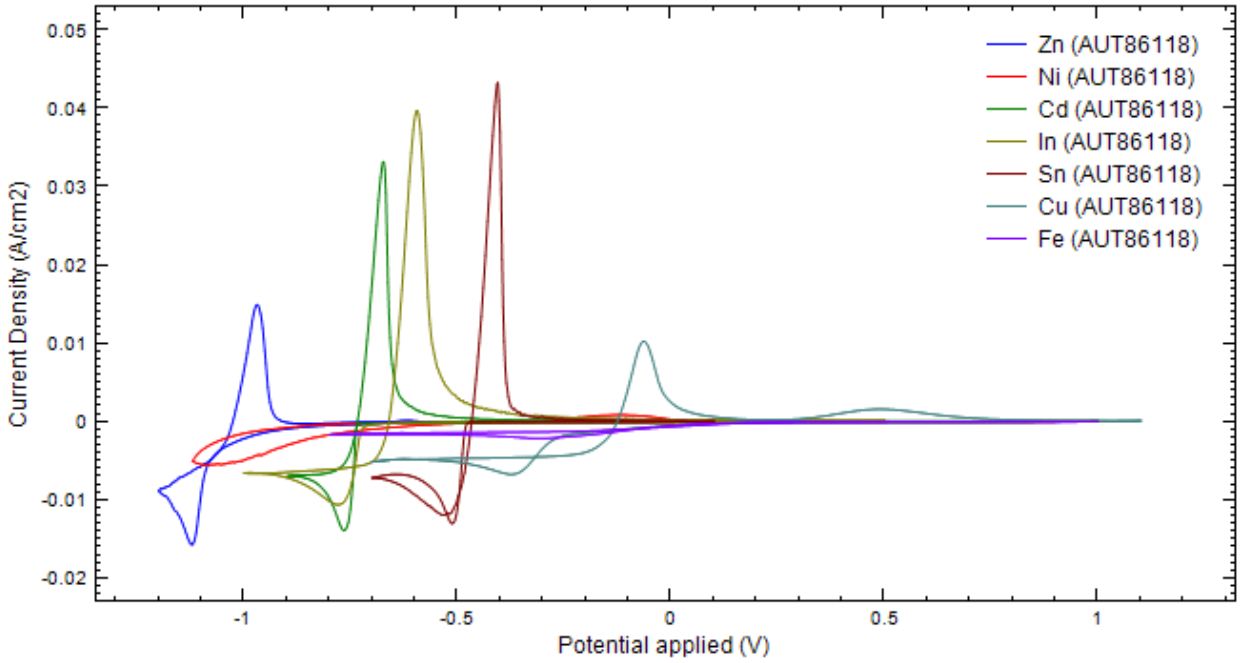
$$\left|\Delta E_{\text{кп}}^{пик}\right| = \left| E_{In}^{пик} - E_{Me}^{пик} \right| \quad (32)$$

мұндағы, Me – қоспа металдар (Ni, Sn, Zn, Cd, Cu)

$\Delta E_{\text{кп}}^{пик}$ - қоспа металдар мен индийдің тотықсыздану шыңдарының потенциалдарының айырымы, В

$E_{In}^{пик}$ - индийдің тотықсыздану шыңының потенциалы, В

$E_{Me}^{пик}$ - қоспа металдың тотықсыздану шыңының потенциалы, В



Сурет 30 – Титан электродындағы әр түрлі металдардың циклдық поляризациялық қисықтары, 0,05М $Me^{n+}Cl^{-}$ + 2М NaCl, Ti. 25С°

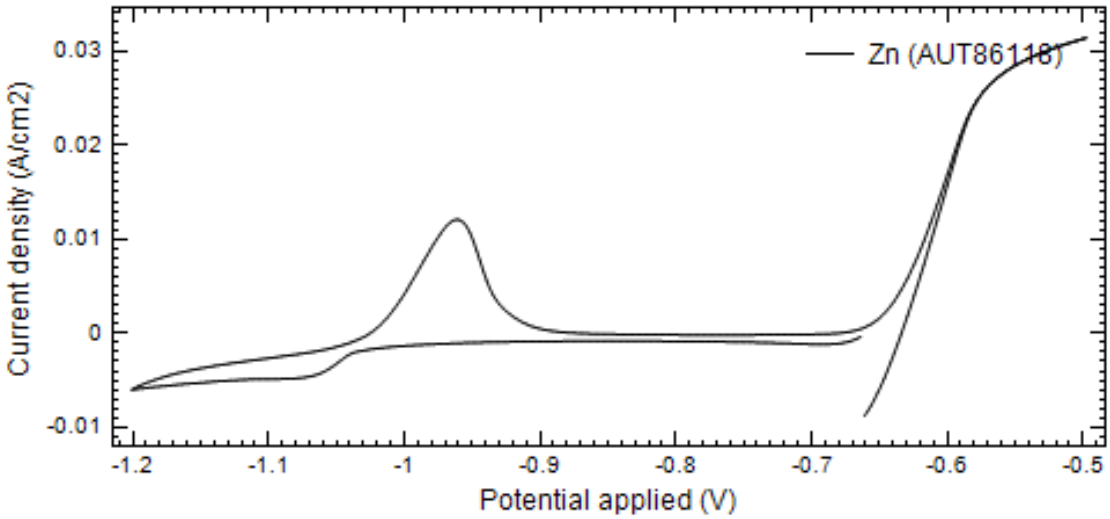
Жоғарыда көрсетілген формула бойынша анықталған шың потенциалдарының айырым мәндері 6-кестеде көрсетілді.

Кесте 6 – Қоспа-металдар мен индийдің тотықсыздану шыңдары потенциалдарының айырымдары

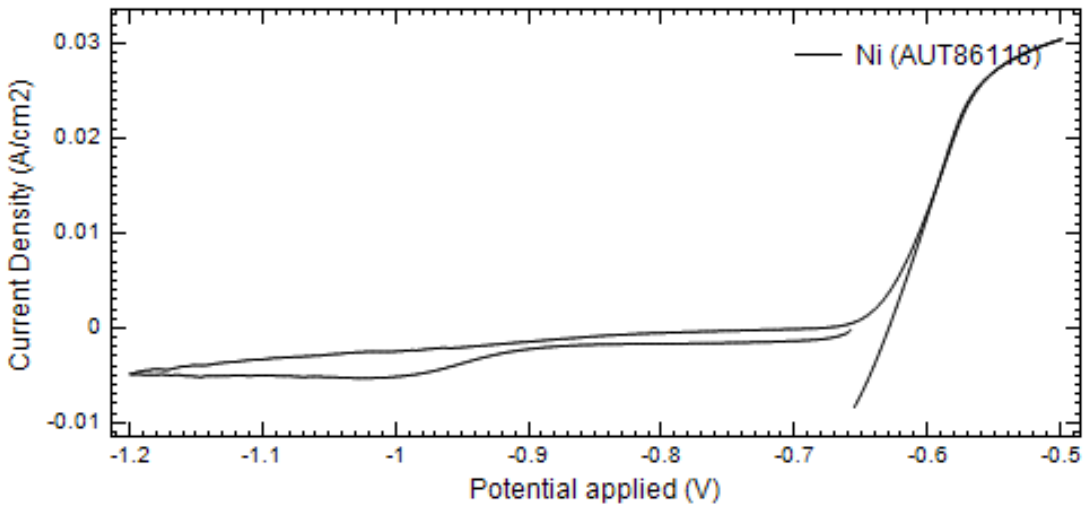
Метал	Катодты шың потенциалы, В	$\lvert\Delta E_к\rvert$
Zn	-1.12	0.34
Ni^{+}	-1.09	0.31
Cd	-0.77	0.01
Sn	-0.51	0.27
Cu	-0.38	0.41
Fe^{2+}	-0.31	0.47
In	-0.78	0

6-кестеден көрініп тұрғандай, индий мен бірқатар қоспа металдарды (мырыш, никель, қалайы, мыс, темір) тотықсыздану шыңдарының потенциалдар айырымы 300-400мВ құрайды, бұл қаралашты индийді осы металдардан тиімді тазартудың негізі болып табылады. Кадмий үшін бұл айырмашылық 40 мВ, бұл рафинирленетін индийді осы металдан қосымша тазартуды талап етеді.

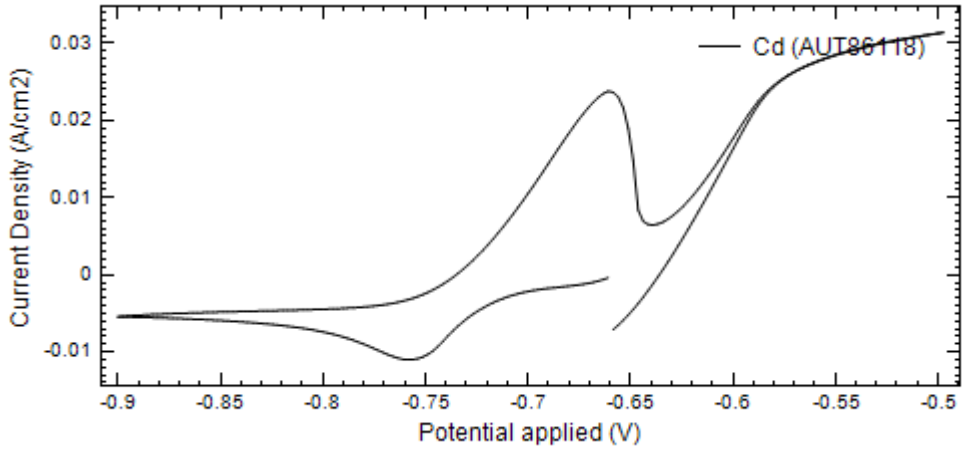
Қаралашты индийді тазалау кезінде электролиз жүргізу барысында тек бастапқы уақытта ғана индий электртотықсыздануы титан электродының табиғатымен анықталады. Титан электродының бетінде уақыт өте келе, негізгі және қоспа металдардың бөлінуінің асқын кернеуін өзгертетін электртұнған индийдің жиналуы жүреді. Сондықтан қоспа металдардың электрохимиялық тотықсыздануын тұнған индий қабатымен жабылған катодта зерттеу қажет. Осыған байланысты хлоридті электролиттегі индийлі электродта қоспа металдар мен индийдің тотықсыздануы зерттелді. 31-37-суреттерге ұсынылған циклдық вольтамперограммалардан индий мен қоспа металдардың катодты шыңдары потенциалдарының айырым мәндері есептелді (кесте 7).



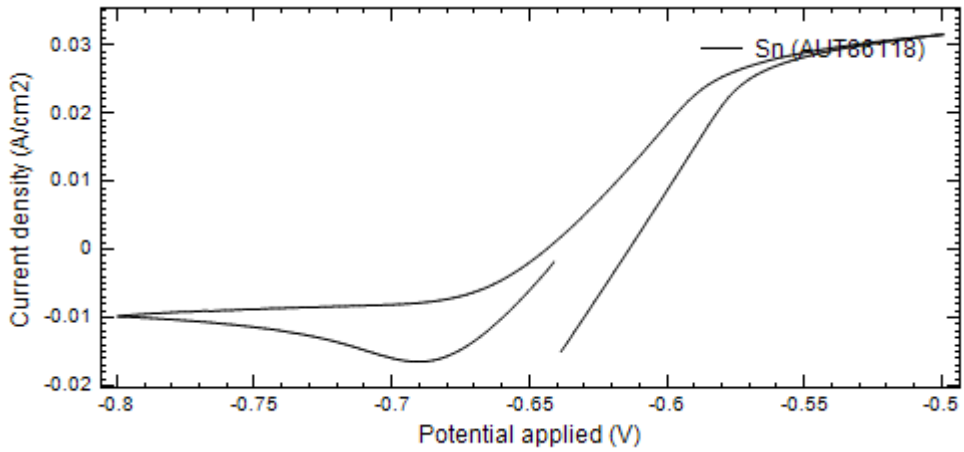
Сурет 31 – Индий электродындағы мырыштың циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $ZnCl_2$ + 2M NaCl, In. 25C



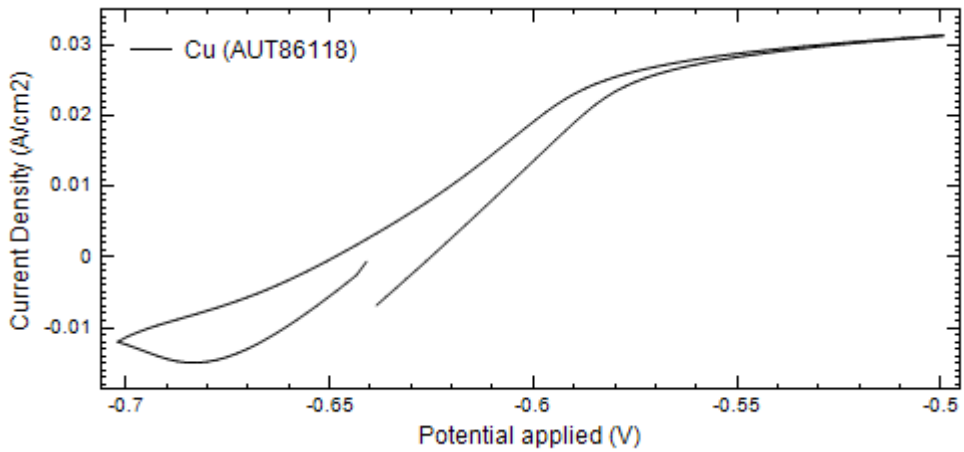
Сурет 32 – Индий электродындағы никельдің циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $NiCl_2$ + 2M NaCl, 25 °C



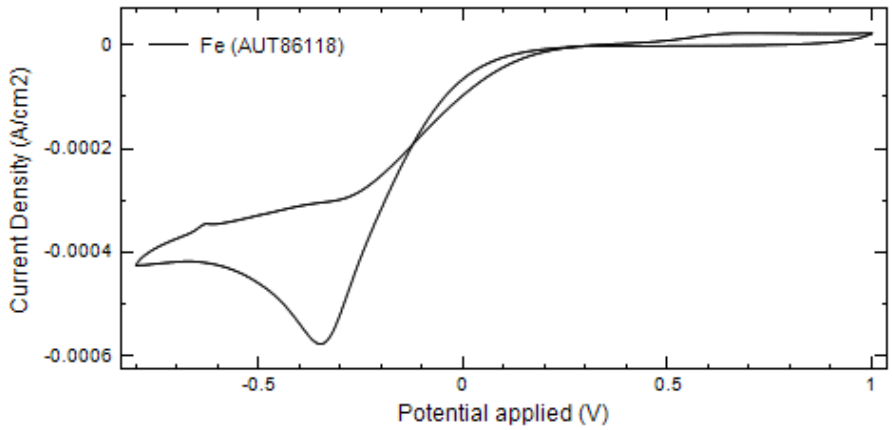
Сурет 33 – Индий электродындағы кадмийдің циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $CdCl_2$ + 2M NaCl, 25 °C



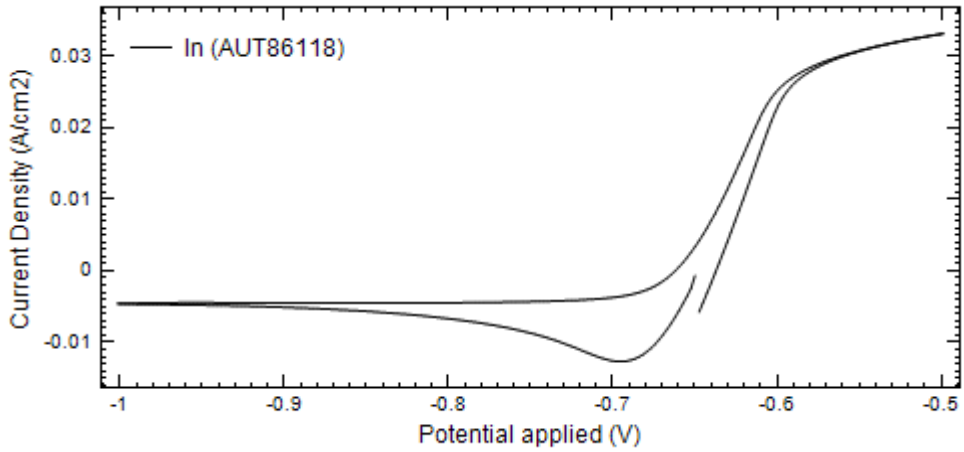
Сурет 34 – Индий электродындағы қалайының циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $SnCl_2$ + 2M NaCl, In. 25C°



Сурет 35 – Индий электродындағы мыстың циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $CuCl_2$ + 2M NaCl, In. 25C°



Сурет 36 – Индий электродындағы темірдің циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $FeCl_3$ + 2М NaCl, In. 25С°



Сурет 37 – Индий электродындағы индийдің циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $InCl_3$ + 2М NaCl, In. 25С°

Кесте 7 – Қоспа-металдар мен индийдің тотықсыздану шыңдары потенциалдарының айырымдары

Метал	Катодтық шыңның потенциалы, В	ΔЕ
Zn	-1.08	0.38
Ni	-1.02	0.33
Cd	-0.76	0.06
Sn	-0.69	-0.01
Cu	-0.68	-0.01
Fe	-0.35	-0.35
In	-0.70	0

Ұсынылған мәліметтерден индий электродында темір, никель және мырыш сияқты металдар үшін тиімді тазарту байқалады. Кадмий, қалайы және мыстың катодты шыңдарының потенциалдары индийдің тотықсыздану

потенциалына жақын, бұл көрсеткіш қаралашты индийді осы металдардан тазалауға мүмкіндік бермейді.

Металдардың бірлескен разрядының заңдылықтарын білу металдарды рафинирлеу үшін оңтайлы жағдайларды таңдауға мүмкіндік береді, атап айтқанда: электролиз шарттары, электролит құрамы, электролиттегі қоспалардың концентрациясы. Металдардың бірлескен разряды сандық түрде бөліну коэффициентімен бағаланады, оның шамасы потенциалдар айырымына, электрохимиялық реакцияларға қатысатын иондардың валенттігіне байланысты болады.

30-суретте келтірілген поляризациялық қисықтардан анод бетінде электрохимиялық еріту кезінде бірінші кезекте негізгі металл-индий ериді, ал индийге қарағанда оң потенциалдар көрсететін мыс, қалайы сияқты қоспалар оның бетінде шлам түрінде жиналып, электролитке өтеді. Оның үстіне еріген оттегі мен сутегі иондары шламның металл қоспаларын – мыс және қалайы – Cu(II) және Sn(IV) иондарына дейін тотықтыруы мүмкін. Катодтық процесте бұл электр оң қоспалар ең алдымен шекті диффузиялық токта разрядталады [153]:

$$i_{пр} = nFD_{Me}*C_{Me}/\delta \qquad (33)$$

мұндағы n – электрохимиялық реакцияға қатысатын электрондардың саны; F-Фарадей саны; D_{Me} – қоспа металдардың диффузия коэффициенті; δ – диффузиялық қабаттың қалыңдығы; C_{Me} – электролиттегі қоспа металл иондарының концентрациясы.

Электр теріс металдар - мырыш, никель, темір электролитте жиналады. Индий мен қоспа металдың нақты (практикалық) бөлу коэффициенттері келесі теңдеумен анықталады [154]:

$$\alpha_{Me} = (i_{In}{}^{*}q_{In})/ (i_{Me}{}^{*}q_{Me}) \qquad (34)$$

мұнда i_{In}, i_{Me} – индий және қоспа металл разрядының парциалды токтары; q_{Me},q_{In} – металдардың электрохимиялық эквиваленттері.

Нақты жағдайларда қоспа металдар разрядының парциалды токтары шекті диффузиялық токқа тең деп болжауға болады.

Электролиттің бөлу әсерінің және электрод материалының (титан, индий) бөлу эффектісіне әсерін бағалау үшін келесі теңдеудің көмегімен сандық есептеуге болатын қоспа металдарды бөлудің теориялық коэффициенттерін есептеу жүргізілді:

$\exp\left(\frac{(n_1-n_2)F}{RT}\Delta E^{п}_{1,2}\right)$

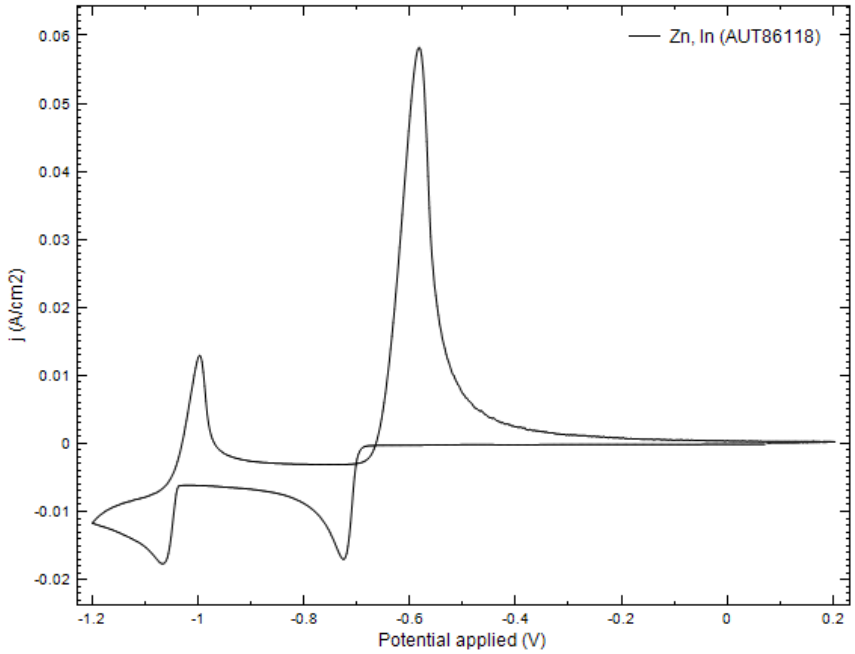
$$a_{Me} = \exp(\frac{(n_1 - n_2)F}{RT}\Delta E^{n}_{1,2} \qquad (35)$$

мұнда n_1, n_2 – индий және қоспа металдар валенттігі; $\Delta E_{1,2}^{\text{п}}$ – индий және қоспа металдың тотықсыздану шығының потенциалдар айырымы.
Қоспа металдарды бөлудің теориялық коэффициенттерінің есептелген мәндері 8-кестеде көрсетілген.

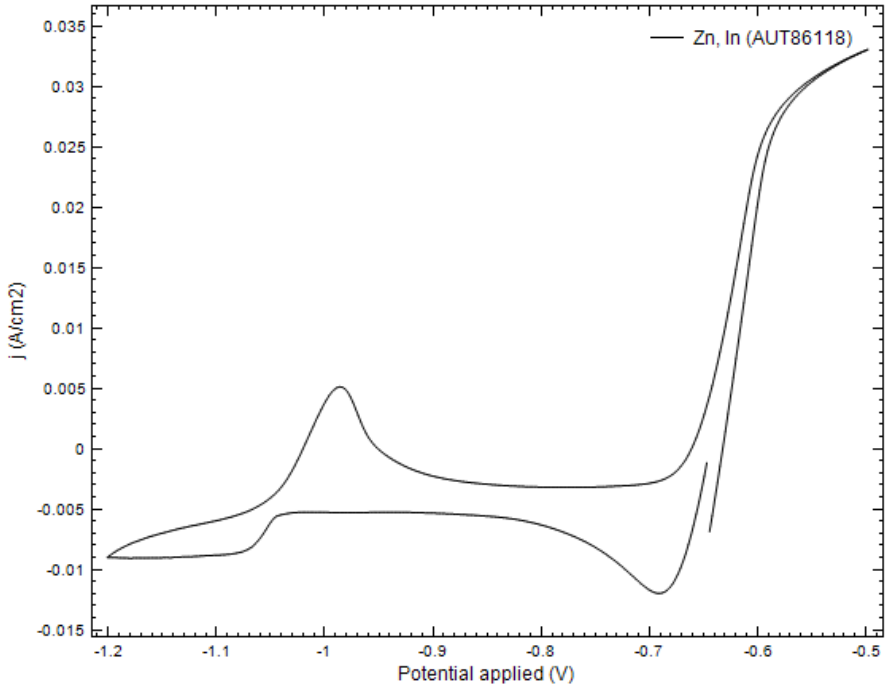
Кесте 8 – Қоспа-металдар мен индийдің тотықсыздану шығындары потенциалдарының айырымдары мен хлоридті электролиттердегі түрлі электродтардағы теориялық бөлу коэффициенттерінің мәндері

Электрод	Титан			Индий		
Метал	$E^{\text{п}}_{\text{к.}}$, В	$\lvert\Delta E_{\text{к}}\rvert$	α_{Me}	$E^{\text{п}}_{\text{к.}}$, В	$\lvert\Delta E_{\text{к}}\rvert$	α_{Me}
Zn (II)	-1,12	0,343	$6{,}3*10^5$	-1,08	0,377	$2{,}4*10^6$
Ni (II)	-1,09	0,312	$1{,}9*10^5$	-1,02	0,328	$3{,}5*10^5$
Cd (II)	-0,77	0,014	1,7	-0,76	0,062	11,2
Sn (II)	-0,51	0,267	$3{,}3*10^4$	-0,69	0,007	1,3
Cu (II)	-0,38	0,405	$7{,}1*10^6$	-0,68	0,014	1,7
Fe (III)	-0,31	0,472	$9{,}6*10^7$	-0,35	0,347	$7{,}4*10^5$
In (III)	-0,78	0	-	-0,70	0	-

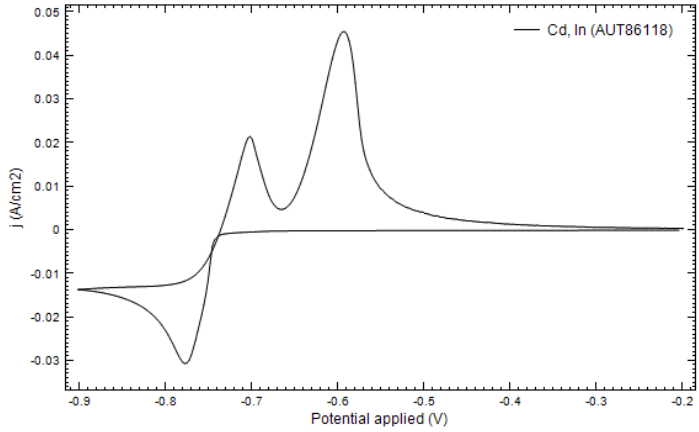
Электролиз жағдайларына ұқсас тұндыру жағдайларын жасау үшін қоспа металдарды тотықсыздандыру бойынша барлық эксперименттер титан және индий электродтарында индий хлоридінің (С=0,05 моль/л) қатысуымен жүргізілді. Ортаның қышқылдығы тұз қышқылы ерітіндісінің көмегімен реттеліп отырды. Ерітіндідегі индий тұзының қоспа металдардың тотықсызануына әсерін анықтау үшін құрамында индий хлориді бар электролиттердегі кейбір қоспа-металдардың циклдық вольтамперограммалары алынды (38-45-суреттер), олардың катодты шығындарының потенциалдары 9-кестеде көрсетілген.



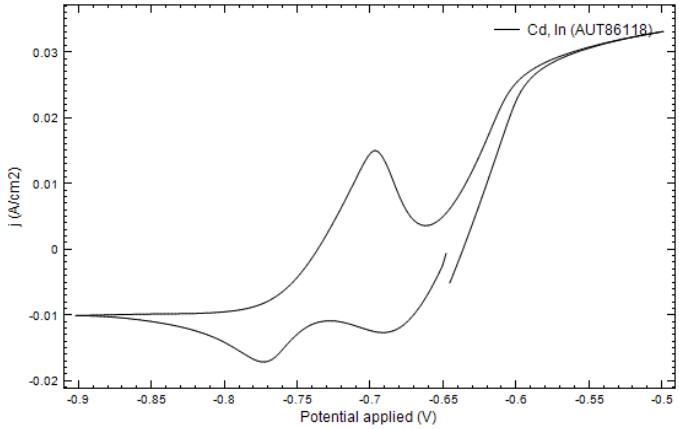
Сурет 38 – Титан электродындағы мырыштың циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $ZnCl_3$, + 0,05 М $InCl_3$ + 2М NaCl, 25С°



Сурет 39 – Индий электродындағы мырыштың циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $ZnCl_2$, + 0,05 М $InCl_3$ + 2М NaCl, 25С°

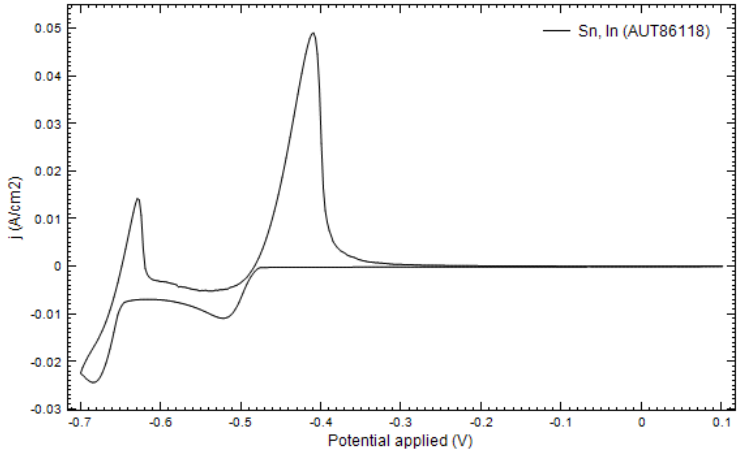


Сурет 40 – Титан электродындағы кадмийдің циклдық вольтамперограммалары,
0.05M $CdCl_2$, + 0,05 M $InCl_3$ + 2M NaCl, 25C°

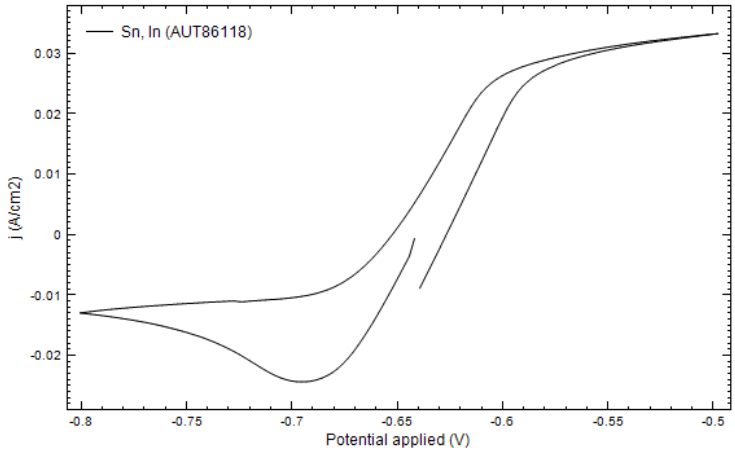


J=f(E),

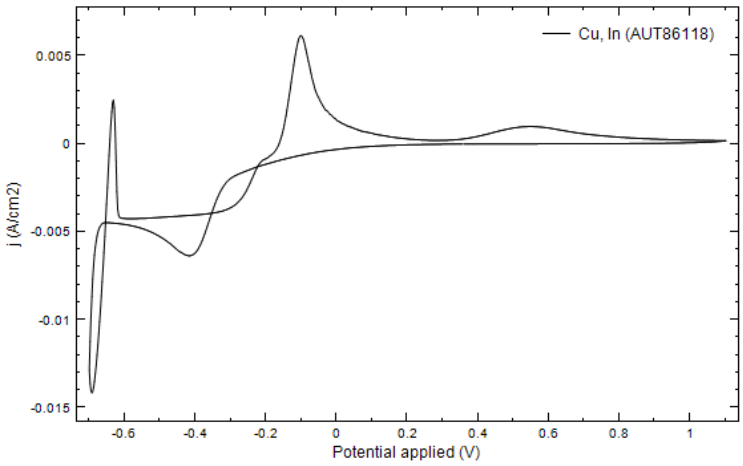
Сурет 41 – Индий электродындағы кадмийдің циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $CdCl_2$, + 0,05 M $InCl_3$ + 2M NaCl, 25C°



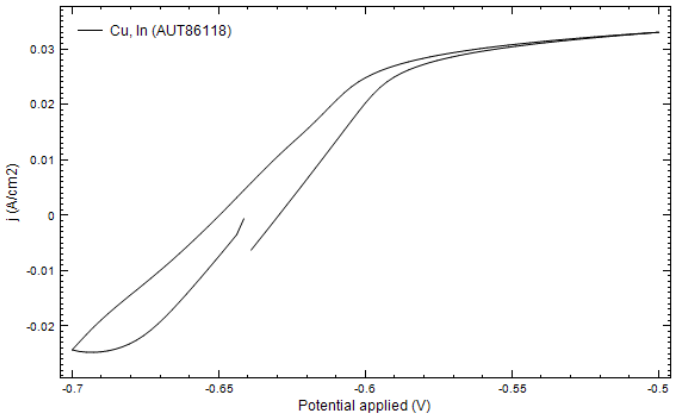
Сурет 42 – Титан электродындағы қалайының циклдық вольтамперограммалары, 0,05M $SnCl_2$, + 0,05 M $InCl_3$ + 2M NaCl, 25C°



Сурет 43 – Индий электродындағы қалайының циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $SnCl_2$, + 0,05 М $InCl_3$ + 2М NaCl, 25С°



Сурет 44 – Титан электродындағы мыстың циклдық вольтамперограммалары, 0.05М $CuCl_2$, + 0,05 М $InCl_3$ + 2М NaCl, 25С°



Сурет 45 – Индий электродындағы мыстың циклдық вольтамперограммалары, 0,05М $CuCl_2$, + 0,05 М $InCl_3$ + 2М NaCl, 25С°

Кесте 9 – Индий қатысындағы және қатысынсыз электролиттердегі түрлі электродтардағы катодты шың потенциалдарының салыстырмалы мәндері

Электролит	Электродтар	Қоспа металдардың тотықсыздану потенциалдары, В			
		Zn	Cd	Sn	Cu
Индиймен	Ti	-1,07	-0,78	-0,52	-0,42
	In	-1,09	-0,77	-0,69	-0,69
Индийсіз	Ti	-1,12	-0,77	-0,51	-0,38
	In	-1,08	-0,76	-0,69	-0,68

9-кестеде көрсетілген мәліметтерден көрініп тұрғандай, хлоридті электролиттегі индий тұзының болуы қоспа металдардың катодты шыңдарының потенциалдарын іс жүзінде өзгертпейді (айырмашылық 5-10 мВ құрайды).

Осылайша, хлоридті электролиттерде титан және индий электродтарында қоспа металдарды тұндыру процесін зерттеу кезінде қаралашты индий құрамында бар барлық негізгі қоспалар үшін циклдық вольтамперограммалар алынды. Алынған эксперименталды мәліметтерден индий мен қоспа металдардың катодты шыңдарының потенциалдар айырымы және қаралашты индийді қоспалы металдардан (кадмийден басқа) тиімді тазарту мүмкіндігі туралы куәландыратын бөлу коэффициенттері есептелді.

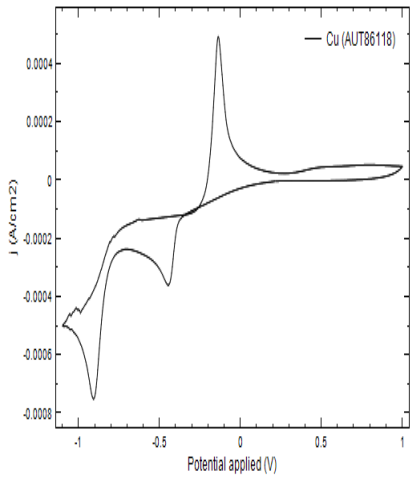
Катодты тұнбалардың құрылымына және тиісінше олардың тазалығына органикалық заттар едәуір әсер етеді. Органикалық заттардың қатысуымен тұнбалар құрылымының өзгеруі катодты поляризацияның жоғарылауымен және металдардың электр тұнуының баяулауымен қоса жүреді. Бұл металдардың разрядталатын иондарымен органикалық заттардың адсорбциялық кешендерінің пайда болуымен түсіндіріледі. Түзілетін кешендердің адсорбциясы металдың тотықсызданууының тежелуіне әкеледі. Металдың бөлінуі катодтың бетіне адсорбциялық қабыршақ арқылы өтетін иондардың разрядының нәтижесінде болады. Осының бәрі тотықсыздану потенциалының электр теріс мәндерге қарай жылжуын тудырады.

Катодты тұнбалардың тазалығын арттыруға электролит құрамына кешенді түзуші заттарды енгізу арқылы қол жеткізуге болады. Бұл қоспаларды таңдау негізгі металл құрамындағы қоспалардың табиғатына негізделген. Индийге қарағанда электр оң қоспалар, анодты қара индийден еріту кезінде ішінара шлам түзеді және олардың шағын бөлігі ерітіндіге өтеді. Мұндай қоспаларға күміс, мыс, қорғасын, сүрме, қалайы және т.б. жатады. Индийге қарағанда электр теріс қоспалар ерітіндіге өтіп, катодты тұнбаларды ластайды. Оның үстіне, индийдің тотықсыздану потенциалына қоспалардың тотықсыздану потенциалы жақын болған кезде және оның индиймен құйма түзген кезінде негізгі металдың ластануы күшейеді. Мұндай қоспаларға таллий, темір және кадмий жатады. Катодты индийдің осы қоспалармен ластануын азайту үшін оларды анодты индийден жою немесе электролит ерітіндісінен электролиз кезінде оларды жүйелі түрде шығару қажет.

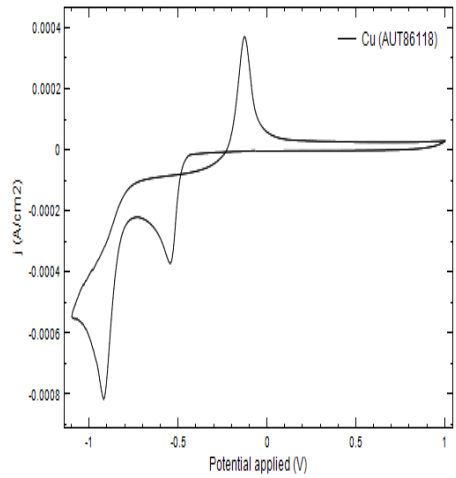
Рафинирлеу электролитіне комплекс түзуші қоспаларды енгізу онда бар металдардың тотықсыздану потенциалдарының ығысуына әкеледі. Ығысу шамасы түзілетін кешендердің тұрақтылығына байланысты. Бөлгіш әсер негізгі металл мен қоспа металдарының электр тұну потенциалдарының айырымымен сипатталады. Электролиттегі индий иондарының белсенді концентрациясы осындай қоспа металдар иондарынан едәуір асып түседі. Сондықтан комплекс түзуші заттардың аз қоспалары индийдің тотықсыздану потенциалын іс жүзінде өзгертпейді. Қоспа металдар жағдайында түрлендіруші қоспалардың әсері елеулі және бөлу әсерінің жоғарылауына алып келетін олардың электр тұну потенциалдарының ығысуын тудырады.

Кешен түзуші қоспалар ретінде жұмыста диэтилентриаминпентасірке қышқылы (ДТПА) мен шарап қышқылы таңдалды. Бұл қосылыстар қоспа металдардың көпшілігімен берік кешендер түзеді. Диэтилентриаминпентасірке қышқылы кешендерінің көп катиондармен беріктігі этилендиаминтетраацетатты хелаттардікіне қарағанда жоғары. ДТПА-ның суда нашар ерігіштігіне байланысты (S<0,5 г/100 мл), оның натрийлі тұзының Na_5ДТПА синтезі жүргізілді. Бұл тұздың қоспа металдармен кешентүзуін зерттеу үшін Me:L=1:1 қатынастағы мыс, кадмий, қалайы, индийдің хлоридті тұздары бар ерітінділер дайындалды.

Кешен түзуші қоспалардың қаралашты индийдің тазару дәрежесіне әсері алдын-ала қоспа металдардың титан электродында хлоридті электролиттердегі циклды вольтамперограммалары негізінде зерттелді. Аталған мәліметтер 46-50 суреттерде келтірілген.

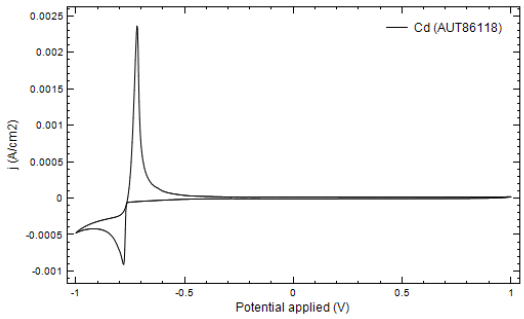


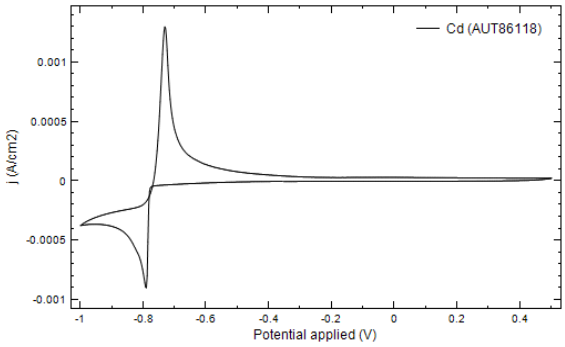
а) 0,01M $CuCl_2$ + 2M NaCl, pH=1,7



ә) 0,01M $CuCl_2$ + 0,01M Na_5DTPA + 2M NaCl, pH=1,8

Сурет 46 – Мыстың түрлі құрамды электролиттердегі титан электродындағы циклдық вольтамперограммалары, 25С°

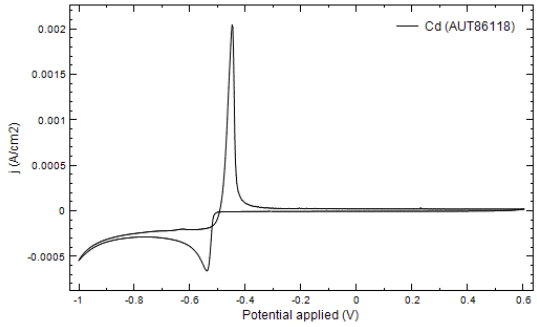


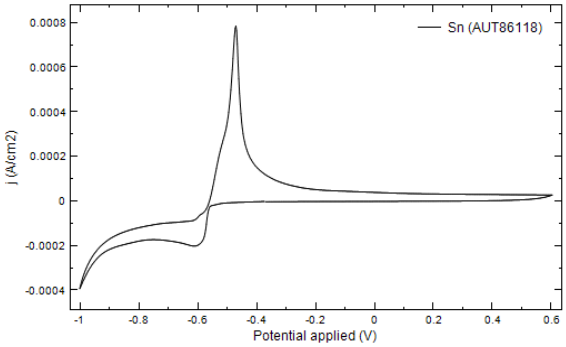


а) 0,01М $CdCl_2$ + 2М NaCl, pH=1.8

ә) 0,01М $CdCl_2$ + 0,01М Na_5DTPA + 2М NaCl, pH=1.8

Сурет 47 – Кадмийдың түрлі құрамды электролиттердегі титан электродындағы циклдық вольтамперограммалары, 25С°

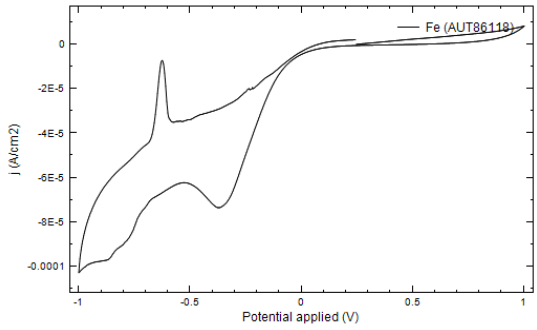


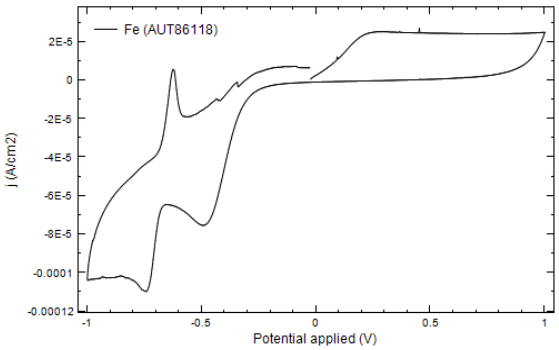


а) 0,01М $SnCl_2$ + 2М NaCl, pH=1.8

ә) 0,01М $SnCl_2$ + 0,01М Na_5DTPA + 2М NaCl, pH=1.8

Сурет 48 – Қалайының түрлі құрамды электролиттердегі титан электродындағы циклдық вольтамперограммалары, 25С°

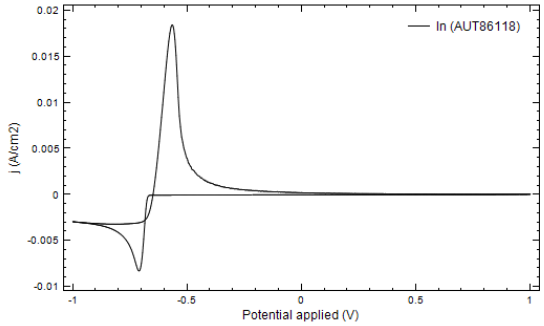




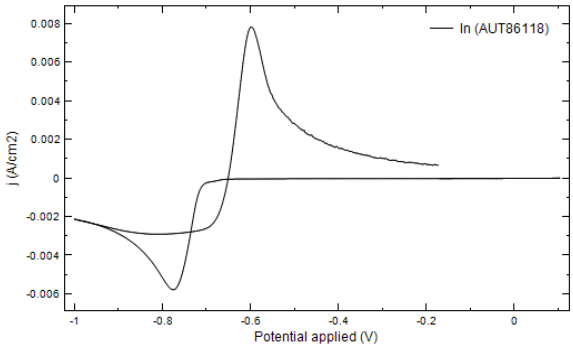
а) 0,01М $FeCl_3$ + 2М NaCl, pH=1.5

ә) 0,01М $FeCl_3$ + 0,01М Na_5DTPA + 2М NaCl, pH=1.5

Сурет 49 – Темірдің түрлі құрамды электролиттердегі титан электродындағы циклдық вольтамперограммалары, 25С°



а) 0,01М $InCl_3$ + 2М NaCl, pH=1.5



ә) 0,01М $InCl_3$ + 0,01М Na_5DTPA + 2М NaCl, pH=1.5

Сурет 50 – Индийдің түрлі құрамды электролиттердегі титан электродындағы циклдық вольтамперограммалары, 25С°

Мыс, қалайы, кадмий мен темірдің потенциалдарының катодты облысқа едәуір ығысуы хелаттардың түзілуіне және бұл металдардың индий рафинирлеуінде тиімді бөліну мүмкіндігіне дәлел болады.

Эксперименталды циклды вольтамперограммалар негізінде индий мен қоспа металдардың Na_5ДТПА қатысындағы катодты шыңдарының потенциалдар айырымы мен теориялық бөліну коэффициентерінің мәндері есептелді (кесте 10).

Кесте 10 – Қоспа металдардың бөліну коэффициенттерінің теориялық мәндері

Метал	$E^{п}_{к}$ қоспасыз., В	$E^{п}_{к.}$ Na_5ДТПА-мен, В	$\|\Delta E_к\|$	α_{Me}
Cd (II)	-0,78	-0,79	0,04	5,5
Sn (II)	-0,53	-0,61	0,14	$2,668*10^2$
Cu (II)	-0,44	-0,56	0,19	$1,453*10^3$
Fe (II)	-0,36	-0,49	0,26	$2,1624*10^4$
In (III)	-0,71	-0,75	0	-

10-кестеден көрініп тұрғандай, қалайы, мыс және темір сияқты металдардың бөліну коэффициенттерінің мәні жоғары екендігі байқалады, ол индийдің катодты тұнбаларындағы олардың мөлшерінің азайғандығын көрсетеді. Никель мен мырыш үшін поляризациялық қисықтарда катодты және анодты шыңдар байқалмады.

Алдыңғы зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып, анықталған электролиздің оңтайлы шарттарында индийді электррафинирлеу бойынша бірқатар тәжірибелер жүргізілді. Нәтижелерден көрініп тұрғандай (кесте 11), тұндырылатын индийдің тазалық дәрежесінің артқанына дәлел болатын талданатын үлгілердегі индийдің мөлшері артады.

Кесте 11 – Тұндырылған индий үлгілерінің ICP-MS әдісімен талдау нәтижелері

Электролит құрамы	pH	i, А/см^2	Элек-з уақыты, сағ.	ТБШ, %	Индий мөлшері, %
0,5 М $InCl_3$ + 2 М NaCl	1,5	0,030	10	103	99,9965
			5	98	99,9988
Азот қышқылында ерітілген ИН-2 қаралашты индий					99,9882

Құрамында индий тұзы бар хлоридті электролиттерде табылған электролиздің оңтайлы шарттарында шарап қышқылы мен ДТПА-ның натрийлі тұзы қатысында индийдің электролиттік рафинирлеуі жүргізілді (кесте 12-13).

Кесте 12 – Тұндырылған индий үлгілерінің ICP-MS әдісімен талдау нәтижелері

Электролит құрамы	pH	i, А/см^2	Элек-з уақыты, сағ.	ТБШ, %	Индий мөлшері, %
0,5 М $InCl_3$ + 1 М NaCl + 0,01 г/л Шарап қышқылы	~ 1,5	0,010	5	88	99,9947
0,5 М $InCl_3$ + 1 М NaCl + 0,1 г/л Шарап қышқылы				60	99,9971
0,5 М $InCl_3$ + 1 М NaCl + 1,0 г/л Шарап қышқылы				91	99,9988

Кесте 13 – Тұндырылған индий үлгілерінің ICP-MS әдісімен талдау нәтижелері

Электролит құрамы	pH	i, А/см^2	Элек-з уақыты, сағ.	ТБШ, %	Индий мөлшері, %
0,5 М $InCl_3$ + 2 М NaCl + 0,7 г/л Na_5ДТПА	~ 1,5	0,030	5	94	99,9964
0,5 М $InCl_3$ + 2 М NaCl + 3,5 г/л Na_5ДТПА				97	99,9993
0,5 М $InCl_3$ + 2 М NaCl + 7,0 г/л Na_5ДТПА				96	99,9977

Алынған нәтижелерден шарап қышқылы мен диэтилентриаминпентасірке қышқылының натрийлі тұзының концентрациясының артуымен катодты индий тұнбаларының тазалығы артады. Электролит құрамы индий хлориді мен натрий хлоридінен тұрған электролиз тәжірибелерінде индийдің тұну барысында дендриттердің түзілуі байқалды. Зерттелген органикалық қосылыстар кешентүзуші қасиеттерден басқа беттік активті қасиет те көрсетеді. БАЗ молекулалары катод бетінде адсорбцияланып, ол жерде тұнатын катодты

тұнбалар құрылымына әсер етеді. Қоспалардың адсорбциясы түрлі факторларға байланысты, сондықтан БАЗ-дың катодты тұнбалар сапасына әсерін болжау қиынға соғады. Жоғарыда аталған қосылыстар қатысында жүргізілген индийдің электролиттік рафинирлеуі барысында кристалдық тұнбалар алынды, ол дендрит түзілу процесінің тежелуін дәлелдейді.

3.3 Индий электрорафинирлеуі және оның негізгі сипаттамаларын анықтау

Металдарды электрохимиялық рафинирлеудің негізгі технологиялық көрсеткіштері металдың ток бойынша шығымы және электр энергиясының шығыны болып табылады. Бұл көрсеткіштер электролиз жүргізу шарттарына және электролизердің конструкциялық параметрлеріне байланысты. Тазалығы жоғары дәрежедегі, сапалы катодтық тұнбалар алған кезде аз энергия шығыны бар ток бойынша метал шығымының үлкен мәндеріне қол жеткізу қажет. Жұмыста қаралашты индийді электролиттік рафинирлеу кезінде электр энергиясының шығыны мен кернеудің электрод аралық қашықтығына және тоқ тығыздығына тәуелділігі анықталды.

Индийді электролиттік рафинирлеу кезінде алынатын катодтық тұнбалардың тазалық дәрежесі электролиздің келесідей шарттарына байланысты болады: тоқ тығыздығы, электролизді ванна ерекшеліктері, соның ішінде электрод аралық қашықтық, катод пен анодтың өзара орналасуы және т.б.

Металдарды электролиттік рафинирлеу кезіндегі энергия шығындары осы процестің негізгі техникалық-экономикалық көрсеткіштерінің бірі болып табылады. Алынатын өнімнің бірлігіне жұмсалатын тұрақты ток электр энергиясының үлестік шығысы электролизердегі кернеуге пропорционал және осы өнімнің тоқ бойынша шығымына кері пропорционал болады.

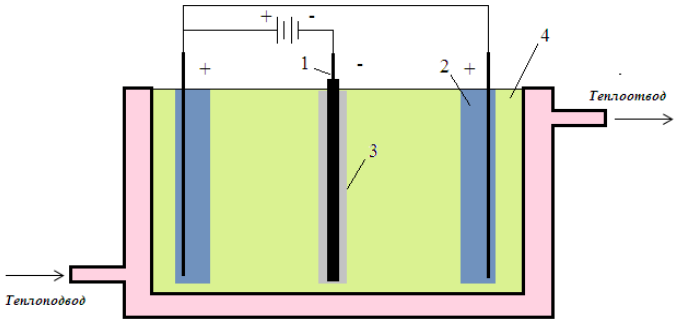
[155] жұмыста жүргізілген зерттеулер нәтижесінде индийдің хлоридті ерітінділерде рафинирлеуі барысында тоқ бойынша шығым өте аз аралықта ауытқиды. Сондықтан электр энергиясының меншікті шығымы электролизердегі кернеумен анықталады. Электролизер клеммаларындағы кернеу (Е) негізінен тоқ тығыздығына, жұмысшы температураға және электролизер конструкциясына тәуелді болады. Біздің жағдайда қолданылған электролизді құрылғының параметрлері индий аноды мен титан катоды арасындағы қашықтығымен, олардың геометриялық пішіндерімен және өлшемдерімен анықталады. Аталған параметрлерге өз кезегінде ерітіндінің электролиттік кедергісін өтуге және тоқ өткізетін электролизердің бөлшектерінің кедергісіне жұмсалатын кернеу мөлшері тәуелді болады. Одн басқа, электродтар конструкцияларында анод пен катодтың жұмысшы беттерінің максималды жақын орналасуы және электродтардың бүкіл беті бойынша олардың ара қашықтық теңдігі ескерілуі қажет.

Электролит кедергісіне байланысты электролиздік ванна кернеуінің құлауы тікелей катод пен анодтың арасындағы қашықтыққа тәуелді. Электрод аралық қашықтықты өзгерте отырып, электр энергиясының меншікті

шығынының өте аз мәнін қамтамасыз ететін кернеудің оңтайлы мәніне жетуге болады.

Осы мақсатта электрод аралық қашықтықтың электролиздің негізгі технологиялық көрсеткіштеріне әсері зерттелді: ток бойынша шығым (ТБШ) және өнім бірлігіне жұмсалатын электр энергиясының шығыны (Wменш.). Индийді тазарту үшін электролизер конструкциясында тиімді электрод аралық қашықтықты анықтау үшін электрод аралық қашықтық пен ток тығыздығының жалпы кернеуге әсерін зерттеу бойынша эксперименттер сериясы жүргізілді.

Зерттеулер органикалық шыныдан жасалған, тікбұрышты, электрод аралық қашықтықты (l) реттеуге болатын электролизерде (сурет 51) жүргізілді. Электрод аралық қашықтық 0,8-2,3 см аралығында өзгеріп отырды. Электролиз гальваностатикалық режимде құрамы: 0,5М $InCl_3$+2,0М NaCl, pH=1,3 болатын хлоридті электролиттерде ток тығыздығы (i): 50 А/м^2, 100 А/м^2, 200А/см^2 шарттарында өткізілді. Электролиздік ваннадағы кернеу микровольтметр көмегімен өлшенді. Анод ретінде Ин-2 маркалы қаралашты индий, катод ретінде титан пластинасы қолданылды.



1 – титан катоды; 2 – қаралашты индий аноды; 3 –тұндырылған индий; 4 – электролит(0,5М $InCl_3$+2,0М NaCl);

Сурет 51 – Электролиздік құрылғы

Индий электрорафинирлеуін жүргізу кезінде оңтайлы электрод аралық қашықтықты анықтау үшін индий анодының қалыңдығының өзгеруін ескеру қажет. Электролиздік ұяшықтағы электродтың геометриялық пішінінің әсері толық тізбек үшін Ом заңына негізделген [156]:

$$I = \frac{U}{R} \tag{36}$$

мұнда U – электролизер клеммасындағы кернеу, I - тізбектегі ток күші, R – жалпы кедергі (электрохимиялық реакция, фаза түзілу және электролит). Жүйедегі кедергі оның геометриялық және физикалық параметрлерімен анықталады және келесі теңдеумен көрсетіледі:

$$R = \frac{\rho}{ls}\ , \qquad (37)$$

мұнда ρ - электролиттің меншікті электр кедергісі, l-электрод аралық қашықтық, s-электродтардың көлденең қимасының ауданы.

Электролиз процесінде анод қалыңдығының өзгеруін анықтау үшін төменде берілген есептеулер жүргізілді:

$$\rho=\Delta m/V=\Delta m/S\cdot\Delta l; \qquad (38)$$

$$\Delta l=\Delta m/S\cdot\rho;\ (S=1см^2) \qquad (39)$$

мұндағы Δm – анод массасының өзгерісі, г; Δl – анод қалыңдығының өзгерісі, см; S – анодтың көлденең қима ауданы, $см^2$; ρ – индий тығыздығы, $г/см^3$.

i=50 $А/м^2$; ТШ=100% үшін:

$$\Delta m = \frac{ItM}{Fz} = \frac{5\cdot 10^3 A\cdot 114{,}82\ г/моль}{96500\ Кл/моль\ \cdot 3} = 0{,}007г$$

$$\Delta l = \frac{m}{S\rho} = \frac{0{,}007}{1\ см^2\cdot 7{,}3\ г/см^3} = 9{,}6\cdot 10^{-3}см$$

Ток тығыздығы (i=200 $А/м^2$) төрт есе артқан кезде анодтың қалыңдығы төрт есе азаяды. Анод қалыңдығының өзгерісі аз болуына байланысты осы фактордың электрод аралық қашықтыққа ықпалын ескермеуге болады.

Катодты токтың тығыздығының әртүрлі мәндерінде катод пен анод арасындағы қашықтықты өзгерткен кезде электролиздің негізгі технологиялық көрсеткіштері анықталды, мысалы, ток бойынша шығым (ТБШ), өнім бірлігіне электр энергиясының шығыны ($W_{менш.}$).

Келесі теңдеуді пайдалана отырып, индийдің ток бойынша шығымы (ТБШ) есептелді:

$$\text{ТБШ} = \frac{(m_1-m_0)\cdot 100\%}{\frac{ItM(In)}{zF}} \qquad (40)$$

мұндағы m_0 – титан катодының электролизға дейінгі массасы, m_1-электролиздан кейінгі катод массасы, I – ток күші, t – уақыт, M(In) – индийдің молярлық массасы, z – заряд саны, F – Фарадей тұрақтысы.

Электрэнергия шығынын келесі теңдеу бойынша анықтады:

$$W_{\text{менш}} = \frac{U\cdot 10^6}{a\cdot \text{ВТ}} \quad [кВт\cdot сағ/т] \qquad (41)$$

мұндағы U – электролизер клеммасындағы кернеу; a – электрохимиялық эквивалент.

(41) формуладан меншікті электр энергиясы электролизердегі кернеу аз және ток бойынша шығым жоғары болған сайын соғұрлым төмен болады.

Жоғарыда келтірілген (40) және (41) теңдеулерді пайдалана отырып, анод және катод процестері үшін ток бойынша металдың шығымы және электр

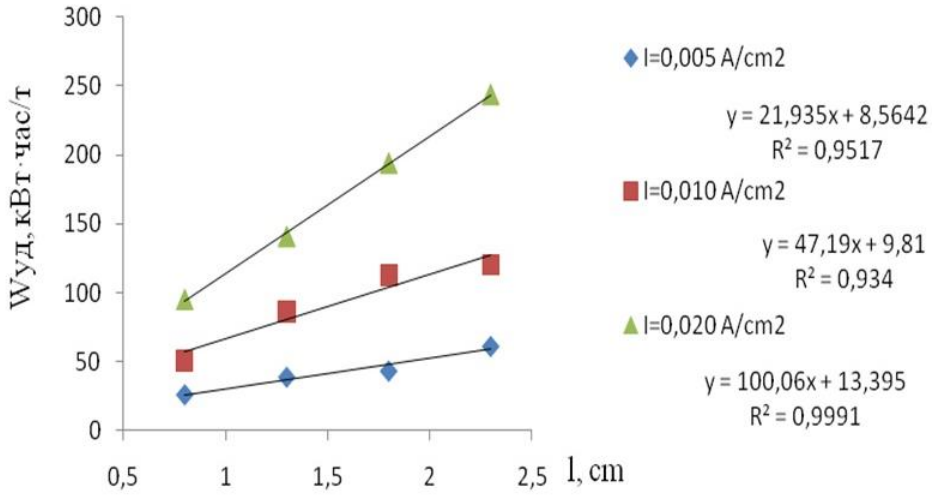
энергиясының меншікті шығыны есептелді. Алынған нәтижелер 14-кестеде көрсетілген.

Кесте 14 – Электролиздің негізгі технологиялық параметрлері

l, см	50 А/м^2				100 А/м^2				200 А/м^2			
	$ВТ_к$, %	$ВТ_а$, %	U,В	$W_{уд}$ кВт·час/т	$ВТ_к$, %	$ВТ_а$, %	U,В	$W_{уд}$ кВт·час/т	$ВТ_к$, %	$ВТ_а$, %	U, В	$W_{уд}$ кВт·час/т
0,8	79,82	74,23	0,03	26,31	83,33	106,44	0,06	50,41	92,08	92,08	0,12	95,05
1,3	89,63	103,64	0,05	39,06	85,43	85,43	0,10	86,06	94,53	93,48	0,19	140,73
1,8	96,64	99,44	0,06	43,47	84,73	87,53	0,13	112,39	95,58	85,78	0,26	194,13
2,3	79,83	105,04	0,07	61,40	89,63	87,53	0,15	120,31	96,13	96,98	0,33	244,02

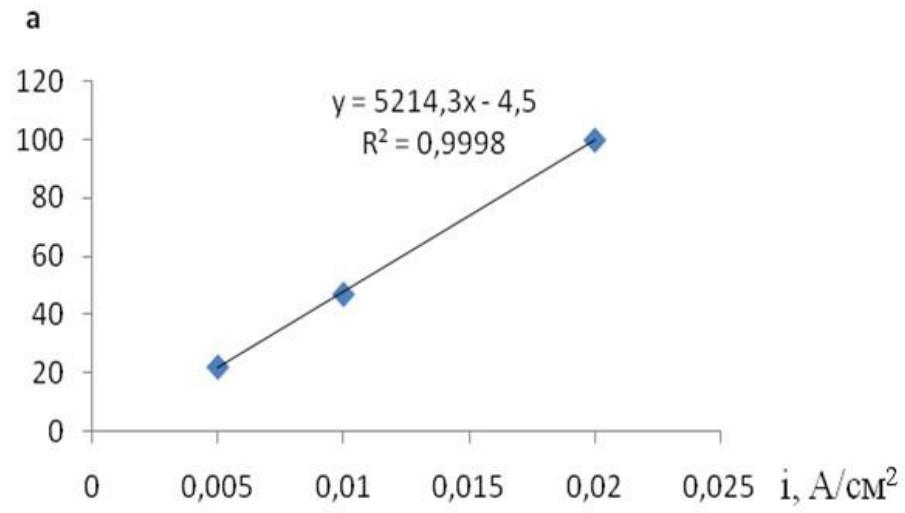
14-кестеде көрсетілгендей, әртүрлі ток тығыздығы мен электрод аралық қашықтықтағы катодтық және анодтық процестер үшін индийдің ток бойынша шығымы жоғары және өте қатты ерекшеленбейтін мәндері байқалады, олардың өзгеретін параметрлерге белгілі тәуелділігі байқалмайды. Электр энергиясының меншікті шығыны ток тығыздығының және электродтар арасындағы қашықтықтың артуымен өседі.

Түрлі ток тығыздығындағы электр энергиясының шығыны мен электрод аралық қашықтық арасындағы тәуелділік ($W_{менш.}$=f(l)) түзу сызықты сипатқа ие (сурет 52).

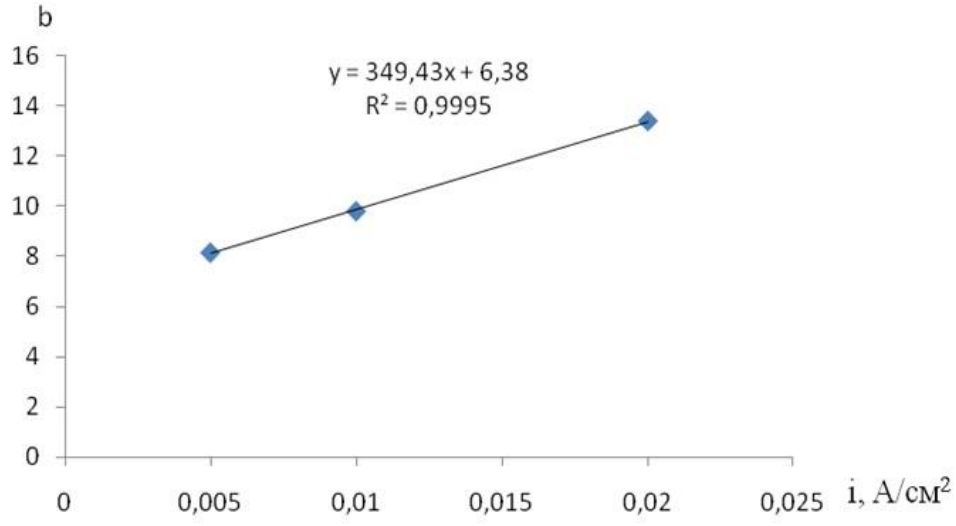


Сурет 52 – Электр энергиясының меншікті шығынының түрлі ток тығыздығындағы электрод аралық қашықтықтан тәуелділігі

Ток тығыздығының өсуімен сызықтық тәуелділіктің көлбеу бұрышы артады. Демек, ток тығыздығының артуымен электродтық қашықтықтың энергия шығындарына әсерінің күшеюі байқалады. Ток тығыздығы 0,005 А/см^2-ден 0,020 А/см^2-ге дейін ұлғайған кезде көлбеу бұрышы тиісінше 21-ден 100-ге дейін артады. Электр энергиясының шығынының электрод аралық қашықтықтан және токтың тығыздығынан тәуелділік теңдеуін шығару үшін электролиздің есептелген технологиялық көрсеткіштеріне графиктік талдау жүргізілді (53, 54-суреттер).



Сурет 53 – $W_{менш}$ =f(l) көлбеу бұрышының ток тығыздығына тәуелділігі



Сурет 54 – $W_{менш}$ =f(l) теңдеуінің бос мүшесінің ток тығыздығына тәуелділігі

Алынған нәтижелер негізінде электр энергиясы шығынының электрод аралық қашықтық пен ток тығыздығына тәуелділігін сипаттайтын теңдеу шығарылды:

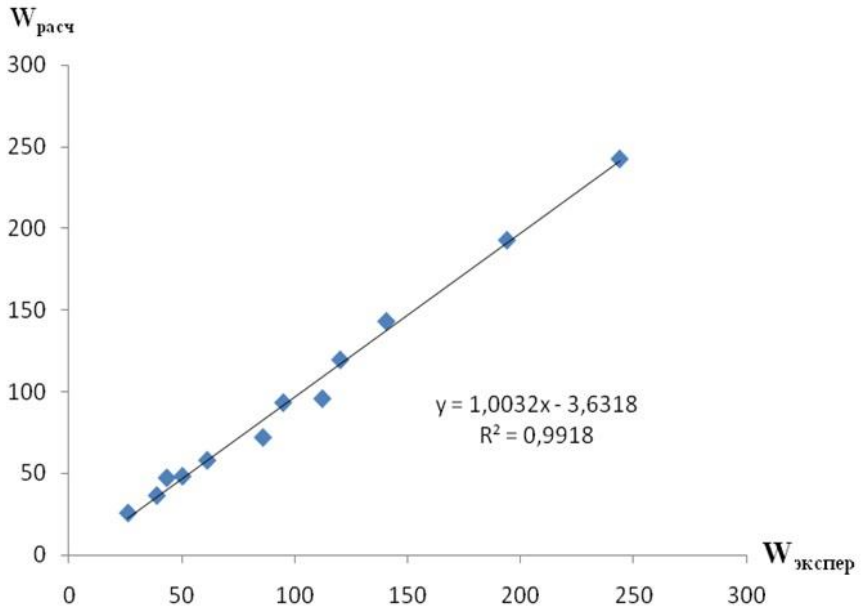
$$W_{менш.}=5214\cdot i\cdot l-4,5\cdot l+348\cdot i+6,43 \quad (42)$$

мұндағы i – ток тығыздығы, А/см^2; l – электрод аралық қашықтық, см.
Осыған байланысты, электролизер клеммаларындағы кернеу келесідей өрнектеледі:

$$U=\frac{1,43\cdot BT\cdot(5214\cdot i\cdot l-4,5\cdot l+348\cdot i+6,43)}{10^5} \quad (43)$$

(42, 43) теңдеулер ток тығыздығы мен электрод аралық қашықтықтың басқа мәндерінде электр энергиясының (кернеудің) теориялық мәндерін есептеуге мүмкіндік береді.

Алынған өрнектердің туралығын анықтау мақсатында белгілі бір электрод аралық қашықтық және ток тығыздығы кезінде электр энергиясы шығынының есептік және эксперименталды мәндерінің корреляциясы жүргізілді (55 сурет).



Сурет 55 – Есептік және тәжірибелік энергия шығындары

Электр энерияның шығынының есептік және эксперименталдық мәндері арасындағы корреляция коэффициенті іс жүзінде бірге тең, бұл электролиздің берілген жағдайларында энергия шығынын есептеу үшін (42) теңдеуді пайдалануға және осы процесті оңтайландыруға мүмкіндік береді.

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.

Электролиздің оңтайлы шарттарын анықтауға мүмкіндік беретін электрод аралық қашықтық пен ток тығыздығына индийдің ток бойынша шығымы мен энергия шығынының тәуелділігі негізінде электр энергиясының меншікті шығынын есептеу үшін математикалық өрнек алынды.

3.4 Хитозанның сорбциялық қасиеттерін дифференциалды импульсты вольтамперометрия әдісімен анықтау

Металдың электр рафинирлеуін тиімді жүзеге асыруды пайдаланылатын электролитті тазартпай жүргізу мүмкін емес, өйткені бастапқы реактивтердегі, сондай-ақ қаралашты индийдегі қоспалар ол анодтық ерігенде катод маңы кеңістігіне түседі және негізгі металмен бірге катодта бірге тұнады. Электролитті тазалау тәсілдеріне мынадай негізгі талаптар қойылады: а) іс жүзінде қолайлы жылдамдықпен қоспаларды жоюдың қажетті дәрежесі; ә) индийдің катодта қаралашты металдан ерігеннен көп мөлшерде бөлінуіне байланысты электролиттегі кемуінің орнын толтыру; б) электролиттің бөгде зиянды заттармен ластану мүмкіндігін жою; г) аппаратуралық жабдықтаудың қарапайымдылығы; д) қолданылатын реагенттердің қол жетімдігі; е) тазалау операциясына жұмсалатын төмен шығындар.

Барлық осы талаптарға рафинирлеу электролитін цементтеу және сорбциялық тазартуды пайдалану сәйкес келеді.

Электролиз жүргізу кезінде электролитте үнемі катодтық тұнбалардың ластануына алып келетін қоспалардың жиналуы жүреді. Осыған байланысты, ластануды болдырмаудың тиімді тәсілдерінің бірі қоспаларды тазалығы жоғары индий губкасында цементтеу жолымен электролит ерітіндісін үздіксіз тазалау болып табылады. Цементтеумен тазарту электр оң потенциалды металмен потенциалы теріс немесе терістеу металды ығыстыруға негізделген. Бұл процестің кинетикасы коррозия процесіне ұқсас [157]. Егер M_1 – бұл потенциалы теріс металл, біздің жағдайда индий, ал M_2-потенциалы оң, мысалы мыс болса, онда индийдің цементтеуші дәндердің бетінде мыстың алғашқы мөлшері пайда болған кезде гальваникалық жұп түзіледі және осы жүйе арқылы белгілі бір ток өтеді. Токтың өтуі M_1 және M_2 электродтарының поляризациясын және индий үшін потенциалды оң мәндерге, ал мыс үшін теріс мәндерге жылжытуды тудырады.

Осы тәуелділіктердің қиылысуы, егер M_1 және M_2 беттері цементтеу процесінде өзгермегенде сақталатын компромисті (стационарлық) потенциалға сәйкес болады. Алайда, практикада цементтеуші металдың (индий) беті азаяды, ал катодты аймақтарды құрайтын мыстың беті артады. Осының бәрі стационарлық потенциалдың оң бағытта ығысуын тудырады. Сондықтан анодты аумақтардың бетін ұлғайту үшін индийді дисперсті ұнтағы – индий губкасы түрінде енгізу қажет.

Ерітіндіден цементтеу арқылы индийге қарағанда потенциалдары электр оң металдар жойылады. Цементтеу процесін технологиялық ерітінділерді электролиз кезінде зиянды әсер ететін қоспалардан тазарту үшін қолданады. Индийді рафинирлеу кезінде мұндай қоспалар мыс, темір, кадмий, таллий, мырыш және т.б. болып табылады. Ерітіндідегі қоспалардың тепе-тең қалдық

концентрациясы оны цементтеуден кейін есептеу жолымен анықталуы мүмкін [158].

Электролитті цементтеу арқылы тазалаудан басқа жұмыста сорбент қабаты арқылы электролит ерітіндісін өткізу кезінде қоспаларды жоюмен байланысты сорбциялық тазалау пайдаланылған. Сорбент ретінде жұмыста зерттелетін металдарға қатысты жоғары сорбциялық қасиеттерге ие, химиялық тұрақты, экологиялық қауіпсіз және регенерациялау мүмкіндігі бар хитозан қолданылған.

Индийді рафинирлеу электролитіндегі қоспа металдардың құрамын анықтау үшін олардың аз болуына байланысты жоғары сезімтал әдістерді пайдалану қажет. Бұл талапқа осы жұмыста қолданылған дифференциалды импульсті вольтамперометрия (ДИВ) әдісі сәйкес келеді. ДИВ әдісінің анықтау шектері 10^{-10} –10^{-9} М құрайды, бұл ретте қайтымсыз жүйелер үшін сезімталдыққа байланысты шығындар аса көп емес [159].

Дәстүрлі стационарлық сынап-тамшы электродтармен салыстырғанда қабыршақты электродтарда инверсиялық вольтамперометриялық талдау барысында жоғары сезімталдыққа қол жеткізіліп, шыңдарды анық көруге болады. Анықтау сезімталдығы қабыршақтың қалыңдығына, яғни тұндырылған сынаптың мөлшеріне байланысты.

Бастапқыда калибрлеу қисықтарын құру үшін 56-суретте ұсынылған мыс, қорғасын және кадмийдің стандартты ерітінділерінің анодты вольтамперограммалары алынды. Суреттердегі ойымдарда зерттелген металдардың электр тотығу шыңдарының тогының мәндерінің олардың электролиттегі концентрациясына тәуелділігінің калибрлеу графиктері келтірілген.

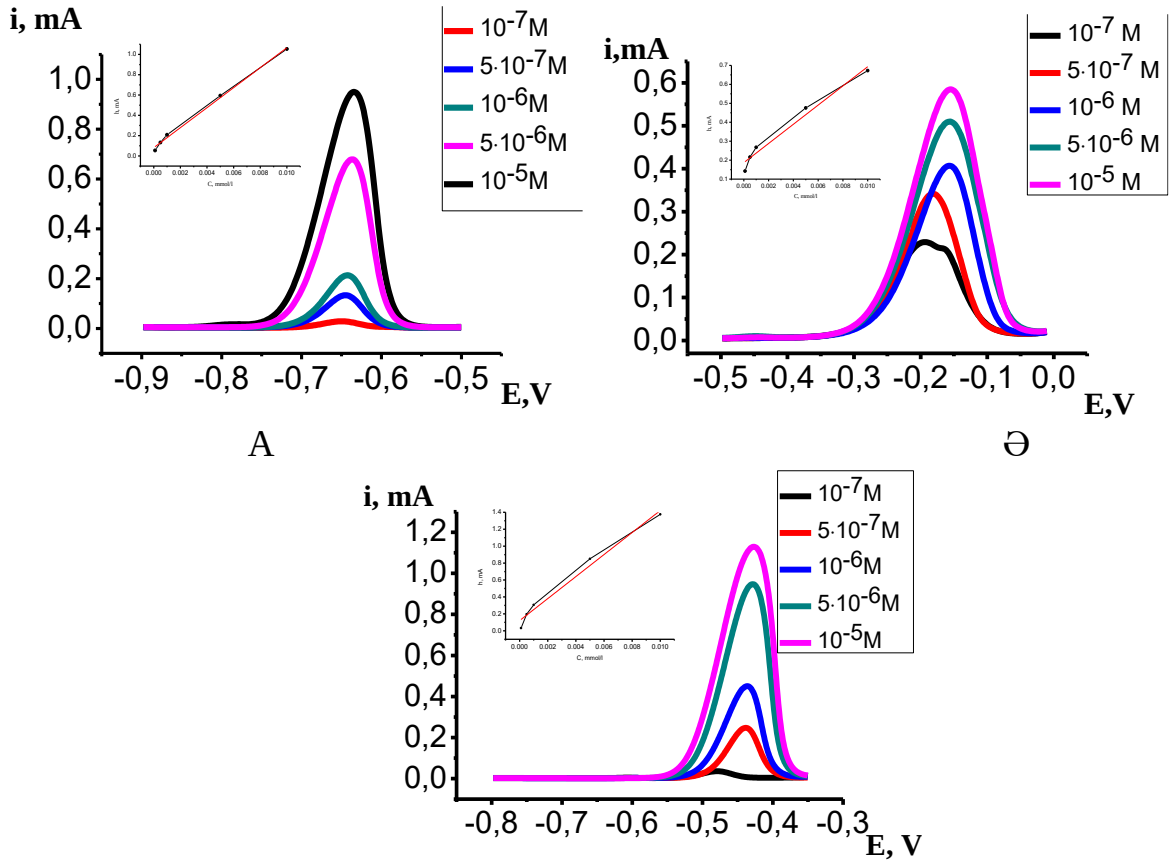
Анодты инверсиялық вольтамперометрия әдісімен металл иондарының мөлшерін анықтау анодтан концентраттың еруіне негізделген, бұл биіктігі амальгамадағы металл концентрациясына байланысты ток шыңының пайда болуына әкеледі. 56-суретте көрсетілгендей, анод шыңы (i_{ap}) тогының мәні металл иондарының концентрациясының ұлғаюымен өседі [160].

Дифференциалды импульсты вольтамперограммадағы шыңның биіктігі электр-белсенді заттың концентрациясына c_a тура пропорционал және басқа факторлар қатарына импульс амплитудасына E_A және импульс ұзақтығына t_p байланысты болады.

Инверсиялық вольтамперометрияда Рендлс – Шевчик теңдеуі пайдаланылады:

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Me^0(Hg)}^{1/2} \cdot c_{Me^0(Hg)} \cdot \nu^{1/2} \quad (44)$$

Мұндағы, D_{Me} – анықталатын заттың амальгамадағы диффузия коэффициенті.



A – Cd^{2+}, Ә – Cu^{2+}, Б – Pb^{2+}

Сурет 56 – Дифференциалды импульсты режимде алынған анодты инверсиялық вольтамперограммалар мен сәйкес калибрлеу қисықтары. Потенциалдың түрлену жылдамдығы– 10мВ/с, импульс амплитудасы – 50мВ, t_{dep}=5мин, r=2000об/мин

Жұқа қабыршақты сынап электродын қолданған кезде шың тоғы кернеудің берілу жылдамдығына v тура пропорционал және сынапты қабыршақтың ауданы A_F мен ондағы металл концентрациясына тәуелді:

$$I_p = k \cdot n^2 \cdot A_F \cdot v \cdot t_э \cdot C_{Me0(Hg)} \quad (45)$$

Зерттелетін иондардың тепе-теңдік концентрациясын анықтау металдарды сорбциялау жүзеге асырылғанға дейін және кейін ДИВ әдісімен жүргізілді. Эксперименталды нәтижелер 57-суретте көрсетілген, олардың ішінде электролиттегі қоспа металдар құрамының айтарлықтай төмендеуі байқалады.

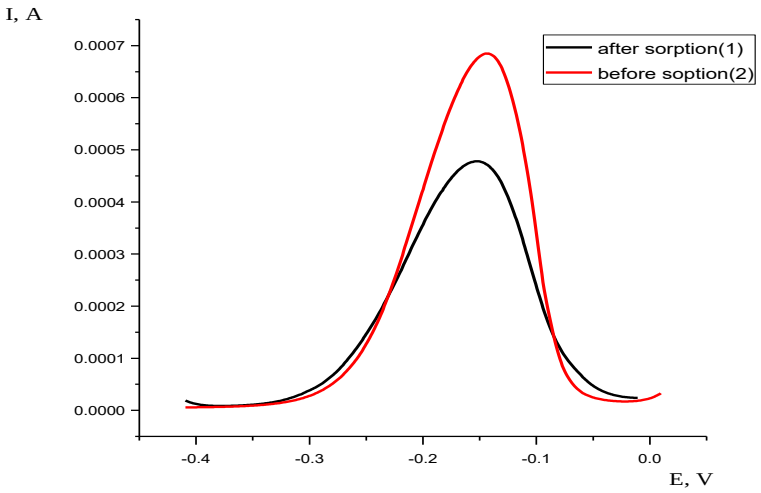
Алынған нәтижелер келесі теңдеулердің көмегімен сорбцияланған метал мөлшерін және оны жою тиімділігін есептеуге мүмкіндік берді:

$$Q = \frac{\upsilon(C_i - C_e)}{W} \quad (46)$$

Q - ерітіндіден сорбцияланған заттың мөлшері, υ - сорбат көлемі, C_i - сорбцияға дейінгі концентрация, C_e – сорбциядан кейінгі концентрация және W – сорбент массасы.

$$\%\ \text{Sorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (47)$$

Есептелген мәндер 15 – кестеде көрсетілген.



Сурет 57 – Хитозанмен сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі мыс иондары үшін дифференциалды импульсты режимде алынған анодты инверсиялық вольтамперограммалар

Кесте 15 – Метал иондарының хитозанмен сорбциялану көрсеткіштері

	Cd^{2+}		Cu^{2+}		Pb^{2+}	
C_i, 10^{-5}моль/л	Q, мг/г	Сорбция, %	Q, мг/г	Сорбция, %	Q, мг/г	Сорбция, %
1	0,212	9,43	0,822	63,38	0,994	23,99
2	0,936	11,92	1,61	64,72	4,188	50,53
4	5,168	57,47	3,906	76,89	10,94	66,0
6	9,288	68,86	6,18	80,00	18,98	76,3
8	13,964	77,65	8,128	81,1	26,522	80,0

Эксперименталды нәтижелер Ленгмюр мен Фрейндлихтың классикалық теңдеулері сияқты қарапайым адсорбциялық изотермалар бойынша модельденді. Осы теңдеулерден басқа адсорбция бойынша тәжірибелік деректерді интерпретациялау үшін Темкин мен Дубинин-Радушкевич теңдеулері қолданылды [161].

Ленгмюр моделі

Ленгмюр адсорбциясы изотермасының теңдеуі адсорбция мөлшері Q_e (моль/кг) мен сұйық фазадағы адсорбаттың тепе-тең концентрациясы C_e (моль/м^3) арасындағы қатынасты көрсетеді:

$$Qe = \frac{Q_0 \cdot K_L C_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (48)$$

Теңдеу константалары сызықты теңдеу координаталары бойынша тұрғызылған түзулердің қиылысынан және көлбеуінен анықталды (сурет 3):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (49)$$

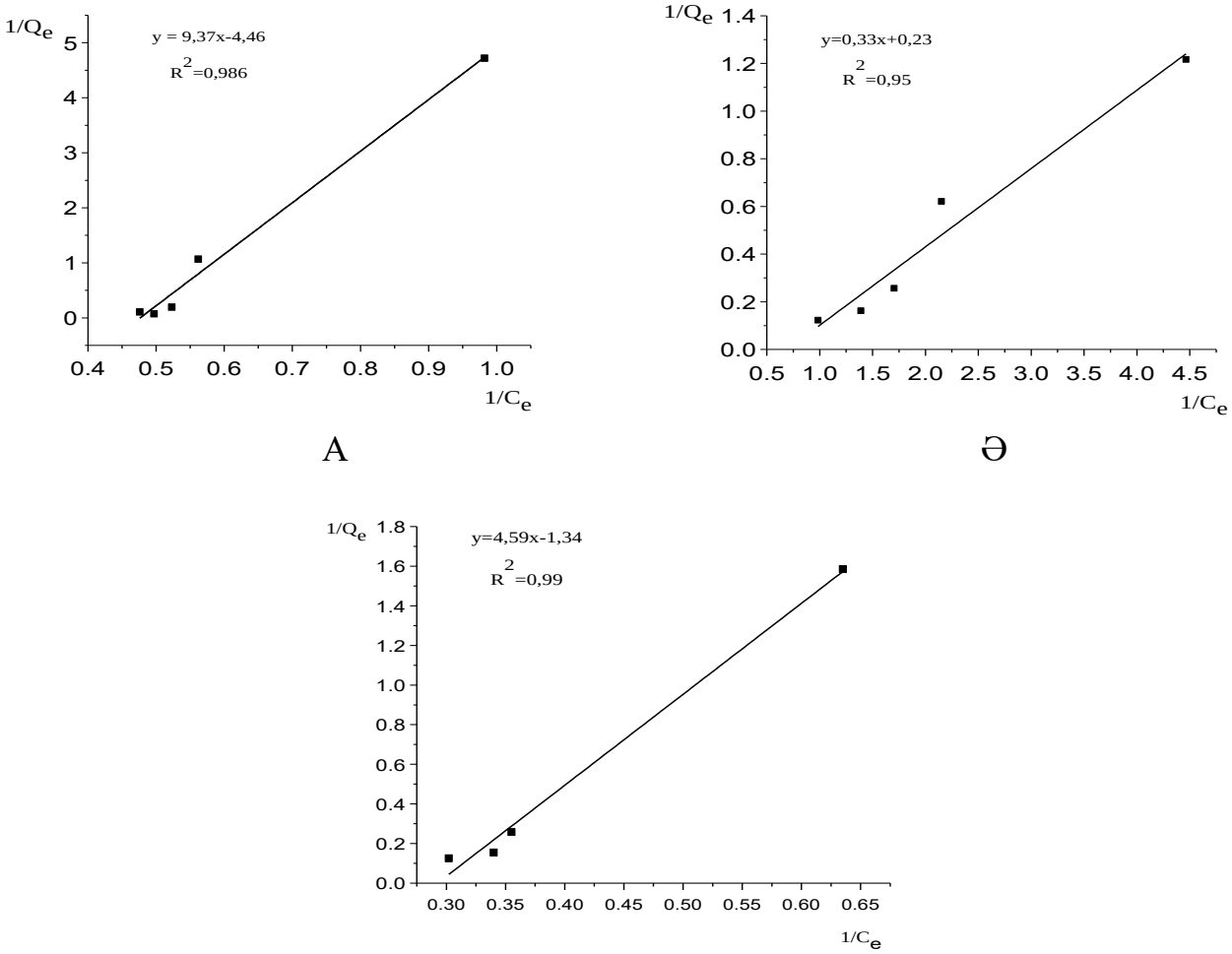
Мұндағы, Ce - адсорбаттың тепе-теңдік концентрациясы (мг/л), Q_e - тепе-теңдіктегі адсорбенттің 1 граммына келетін адсорбцияланған металл мөлшері (мг/г), Q_o – моноқабаттың максималды өткізгіштік қасиеті (мг/г), K_L – Ленгмюр изотермасы константасы (L / мг).

Металдардың хитозанмен сорбциясы кезінде алынған мәндер өңделіп, кесте түрінде келтірілді (кесте 16).

Кесте 16 – Ленгмюр изотермасының параметрлері

Кадмий иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	$1/C_e$	Q_e(мг/г)	$1/Q_e$
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	1,124	1,018	0,982	0,212	4,717
3	2,248	1,78	0,562	0,936	1,068
4	4,496	1,912	0,523	5,168	0,193
5	6,744	2,10	0,476	9,288	0,107
6	8,992	2,01	0,497	13,964	0,072
Мыс иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	$1/C_e$	Q_e(мг/г)	$1/Q_e$
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,635	0,224	4,464	0,994	1,585
3	1,27	0,465	2,151	4,188	0,497
4	2,54	0,587	1,704	10,94	0,258
5	3,81	0,72	1,389	18,98	0,155
6	5,08	1,016	0,984	26,522	0,125
Қорғасын иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	$1/C_e$	Q_e(мг/г)	$1/Q_e$
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	2,072	1,575	0,635	0,994	1,585
3	4,144	2,05	0,488	4,188	0,497
4	8,288	2,818	0,355	10,94	0,258
5	12,432	2,942	0,340	18,98	0,155
6	16,576	3,315	0,302	26,522	0,125

Кестеде келтірілген мәндер бойынша металдардың Ленгмюр изотермасы бойынша сызықты графиктері (сурет 58) тұрғызылды. Ленгмюр изотермасынң сызықты графигінің иілу бұрыштарынан әр метал үшін изотерма константалары K_L мен моноқабаттың максимальді өткізу қабілеті Q_0 анықталды. Олар әр металл үшін мынадай мәндер көрсетті: кадмий үшін K_L=0,110 л/мг, Q_0=2,353 мг/г; мыс үшін K_L=3,044 л/мг, Q_0=8,403мг/г; қорғасын үшін K_L=0,235 л/мг, Q_0=8,333мг/г.



А – Cd^{2+}, Ә – Cu^{2+}, Б – Pb^{2+}

Сурет 58 – Ленгмюр адсорбциялық изотермалары

Алынған мәндер бойынша моноқабаттың максимальді өткізу қабілеті мыс иондары мен қорғасын иондары үшін жоғары мән көрсетті. Алынған изотерма константасы K_L мәні арқылы сорбцияның жүруін сипаттайтын тепе – теңдік параметрі R_L есептелді. Ол мәндер кадмий иондарының сорбциясы үшін R_L=0,335-0,471; мыс иондары үшін R_L=0,132-0,254; қорғасын иондары үшін R_L=0,170-0,402 мәндер аралығын құрады. Тепе–теңдік параметрі арқылы сорбцияның жақсы жүргендігін айта аламыз. Кадмий иондары үшін моноқабаттың максималды өткізу қабілеті төмен мән көрсеткенімен корреляция коэффициенті басқа екі металдың коэффициентіне қарағанда жоғары мән көрсетті: кадмий үшін R^2=0,986; мыс үшін R^2=0,95; қорғасын үшін R^2=0,88. Ленгмюр изотермасы метал иондарының хитозанмен сорбциясын зерттеуге жақсы таңдалғанын көрсетіп, сорбцияның моноқабат түзе жүретінін көрсетті.

Фрейндлих моделі

Фрейндлих адсорбция изотермасы әдетте гетерогенді беттің адсорбциялық мінездемелерін сипаттау үшін қолданылады. Бұл модель

бойынша адсорбциялық орталықтар энергияның әр түрлі шамаларына ие болғандықтан, бірінші кезекте максималды энергиясы бар белсенді сорбциялық орталықтар толтырылады. Бұл деректер Фрейндлих ұсынған эмпирикалық теңдеуге жиі сәйкес келеді:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (50)$$

Мұндағы K_f - Фрейндлих изотермасының тепе-теңдік константасы (мг/г), n - адсорбция қарқындылығы; C_e - адсорбаттың тепе-теңдік концентрациясы (мг/л), Q_e - тепе-теңдіктегі адсорбенттің 1 граммына келетін адсорбцияланған металл мөлшері (мг/г).

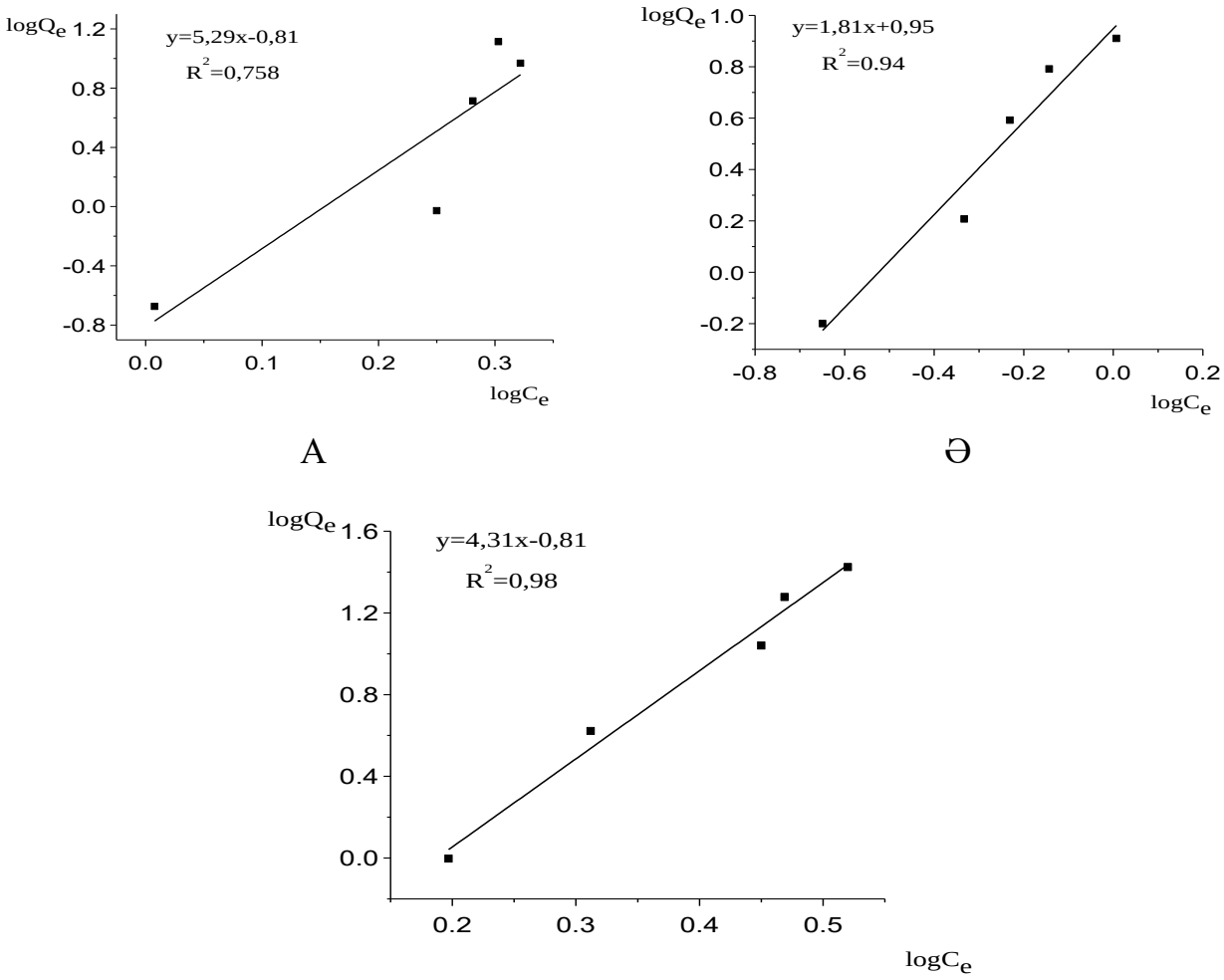
4-суретте кадмий, мыс, қорғасынның хитозанда адсорбциясы бойынша Фрейндлихтың сызықты теңдеуінің $\log Q_e$ - $\log C_e$ координатасында эксперименталды мәліметтері келтірілген:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (51)$$

Металдардың хитозанмен сорбциясы кезіндегі мәндер Фрейндлих изотермасын тұрғызуға қажетті мәндер түрінде өңделіп, кесте түрінде көрсетілді (кесте 17). Табылған параметрлер бойынша Фрейндлих изотермалары тұрғызылды (сурет 59).

Кесте 17 – Фрейндлих изотермасының параметрлері

Кадмий иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	log C_e	Q_e(мг/г)	log Q_e
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	1,124	1,018	0,0077	0,212	-0,674
3	2,248	1,78	0,25	0,936	-0,028
4	4,496	1,912	0,281	5,168	0,713
5	6,744	2,10	0,322	9,288	0,968
6	8,992	2,01	0,303	13,964	1,113
Мыс иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	log C_e	Q_e(мг/г)	log Q_e
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,635	0,224	-0,649	0,994	-0,2
3	1,27	0,465	-0,577	4,188	0,294
4	2,54	0,587	-0,542	10,94	0,666
5	3,81	0,72	-0,495	18,98	0,851
6	5,08	1,016	0,0068	26,522	0,910
Қорғасын иондары үшін					
S/N	C_0(мг/л)	C_e(мг/л)	log C_e	Q_e(мг/г)	log Q_e
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	2,072	1,575	0,197	0,994	-0,003
3	4,144	2,05	0,312	4,188	0,622
4	8,288	2,818	0,45	10,94	1,04
5	12,432	2,942	0,469	18,98	1,278
6	16,576	3,315	0,520	26,522	1,424



А – Cd^{2+}, Ә – Cu^{2+}, Б – Pb^{2+}

Сурет 59 – Фрейндлих адсорбция изотермалары

Изотерманың сызықты қисықтарының иілу бұрыштарынан изотерма константасы K_f мен адсорбция үдерісі кезіндегі адсорбциялық беріктілік функциясы 1/n анықталды. Кадмий иондары үшін K_f=15,596 мг/г, 1/n=1,931; мыс иондары үшін K_F=1,259 мг/г, 1/n=1,810; қорғасын иондары үшін K_f=1,224 мг/г, 1/n=4,3139 мәндер аралығын құрады. 1/n мәні аз болған сайын гтерогенділік шамасы да жоғары болады. 1/n мәні мыс иондары мен кадмий иондарында аз мән көрсетіп, ол металдардың сорбция гетерогенді ортада, ал қорғасын иондарының сорбциясының гетерогендігі төмен болған көрсетеді. Гетерогенділік шамасы қорғасын иондары үшін төмен мән көрсеткенімен, корреляция коэффициенті ең жоғары мән көрсетті R^2=0,98. Ал мыс ионы үшін R^2=0,941, кадмий ионы төмен корреляция мәнін R^2=0,758 көрсетті. Ленгмюр изотерасы бойынша кадмий иондары жақсы зерттелсе, Фрейндлих изотермасы бойынша қорғасын иондары үшін жақсы зерттелді.

Графикалық тәсілмен табылған K_F және 1/n теңдеу параметрлері (50) адсорбция теңдеуін табуға мүмкіндік береді, оның негізінде тепе-тең

жағдайларда адсорбциядан кейін ерітіндіден адсорбцияланған иондардың санын есептеуге болады.

Тепе-теңдік константалары (51) теңдеуде көрсетілген координаттардағы түзудің көлбеуінің бұрышынан және оны ордината осіне дейін экстраполяциялау арқылы табылды. Графикалық тәсілмен анықталған (50) теңдеу параметрлері K_f және 1/n адсорбция теңдеуін табуға мүмкіндік береді, бұл теңдеу негізінде тепе-теңдік жағдайындағы адсорбциядан кейінгі ерітіндіден адсорбцияланған иондар мөлшерін анықтауға болады.

Кадмий, мыс және қорғасынның хитозанмен адсорбциясы үшін Фрейндлих теңдеуі сәйкесінше келесідей:

$$Q_e = 0{,}714 \cdot C_e^{0{,}93}$$
$$Q_e = 1{,}259 \cdot C_e^{1{,}81}$$
$$Q_e = 1{,}224 \cdot C_e^{4{,}31}$$

Эксперименттік нәтижелер корреляция коэффициенттерінің аз мәндеріне байланысты Темкин мен Дубинин-Радушкевич изотермаларымен сипатталуы мүмкін емес.

18 – кестеде графикалық тәсілмен табылған Ленгмюр, Фрейндлих теңдеулерінің параметрлері келтірілген.

Кесте 18 – Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} иондарының хитозанмен сорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих изотерма константалары

	Ленгмюр изотермасы				Фрейндлих изотермасы			
Металл иондары	Q_0 (мг/г)	K_L (л/мг)	R_L	R^2	$\frac{1}{n}$	n	K_f (мг/г)	R^2
Cd^{2+}	2,353	0,109	0,890	0,99	0,931	1,08	0,714	0,76
Cu^{2+}	8,433	3,044	0,057-0,254	0,95	1,810	0,552	1,259	0,95
Pb^{2+}	8,333	0,235	0,17-0,40	0,99	4,314	0,232	1,224	0,98

Ескертпе. R^2– корреляция коэффициенті.

Кесте мәліметтерінің салыстыруынан Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} иондарының хитозанмен сорбциясы Ленгмюр моделімен (ең үлкен R^2) жақсы сипатталатыны көрініп тұр. Бұл зерттелген металдардың сорбциясы мономолекулярлы қабаты бар Ленгмюр моделінің қолданылуының шекаралық шарттарын қанағаттандыратынын көрсетеді.

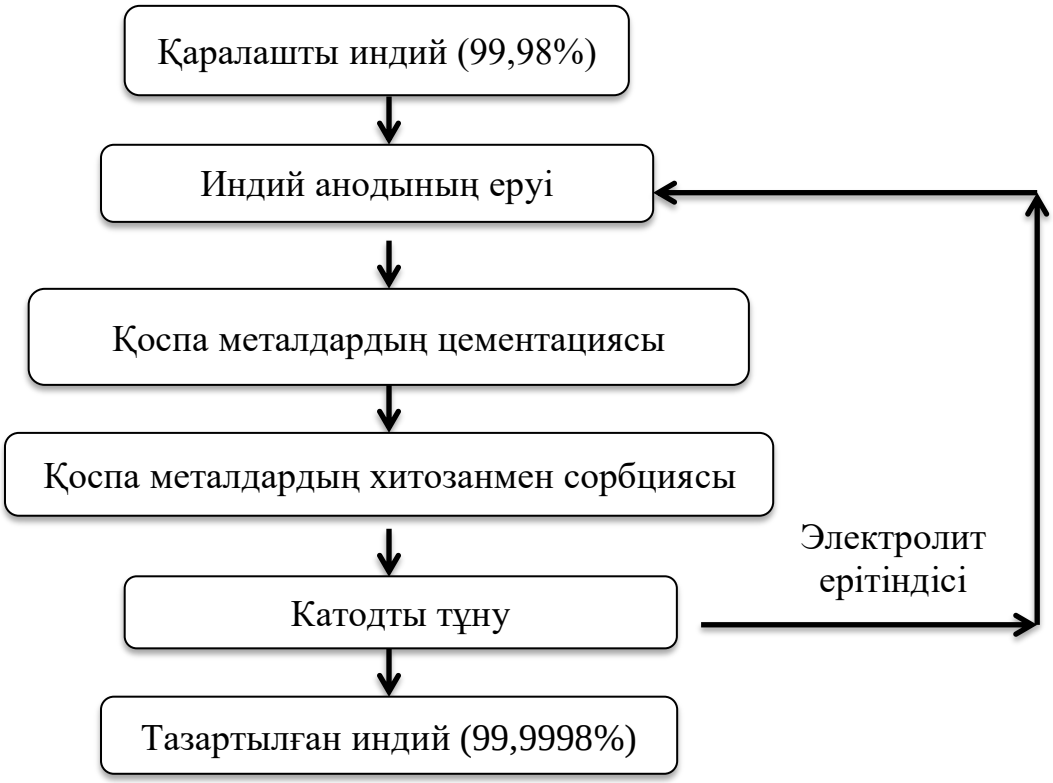
Қорытындылай келе, қаралашты индийдің электрохимиялық рафинирлеуінде хитозанды электролитті ластайтын бөгде металдарды сорбциялауға қолдануға болатыны дәлелденді. Себебі, сорбция барысында электролиттегі бөгде металдардың концентрациялары орташа есеппен 2-5 есе азайды.

4 ТАЗАЛЫҚ ДӘРЕЖЕСІ ЖОҒАРЫ ИНДИЙДІ ЦЕМЕНТАЦИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУ САТЫЛАРЫН ҚАМТИТЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ ӘДІСІМЕН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Қаралашты индийді мырыштың жартылай өнімдерінен (мырышты тазарту қалдықтары, вельц немесе фьюминг процестерінің, мыс-кадмий кектерінен) және қорғасыннан (тотықсыздану балқымасының шаңдарынан, вельц-оксидтері және қорғасынның рафинирлеу қалдықтарынан) алынады. Бұл жартылай өнімдер күкірт қышқылымен өңделеді және мырыш, мыс және кадмий шығарылғаннан кейін, қаралашты индийді электролизбен немесе цементтеумен бөліп алады. Қаралашты металдағы индий мөлшері қоспалардың сандық құрамына байланысты 96-99 % құрайды.

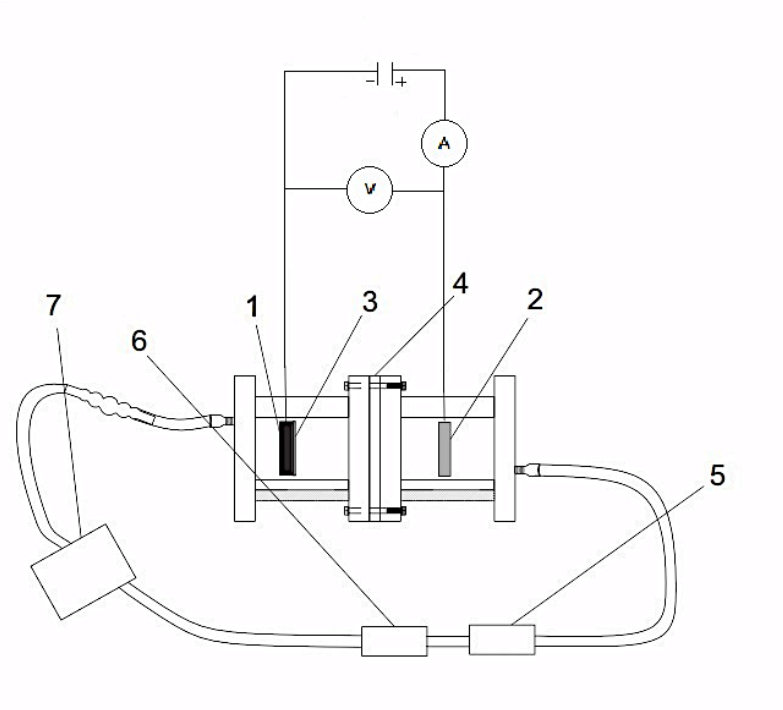
Электролиз металдарды бөлу мен өңдеудің тиімді және кеңінен қолданылатын әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдістің басқа әдістермен салыстырғанда артықшылығы - процесті үлкен масштабта және үздіксіз жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Төменде индийді электрохимиялық әдіспен тазартудың жартылай өндірістік сызбасы келтірілген (сурет 60).



Сурет 60 – Жоғары дәрежелі тазалықтағы индийді электрохимиялық рафинирлеу технологиясы сатыларының принципиалды технологиялық сызбасы

Электрохимиялық рафинирлеу келесідей қондырғыда жүргізілді (сурет 61).



Сурет 61 – Сорбциялық және цементациялық тазарту бөлімдері бар қаралашты индий электролизінің технологиялық сызбасы

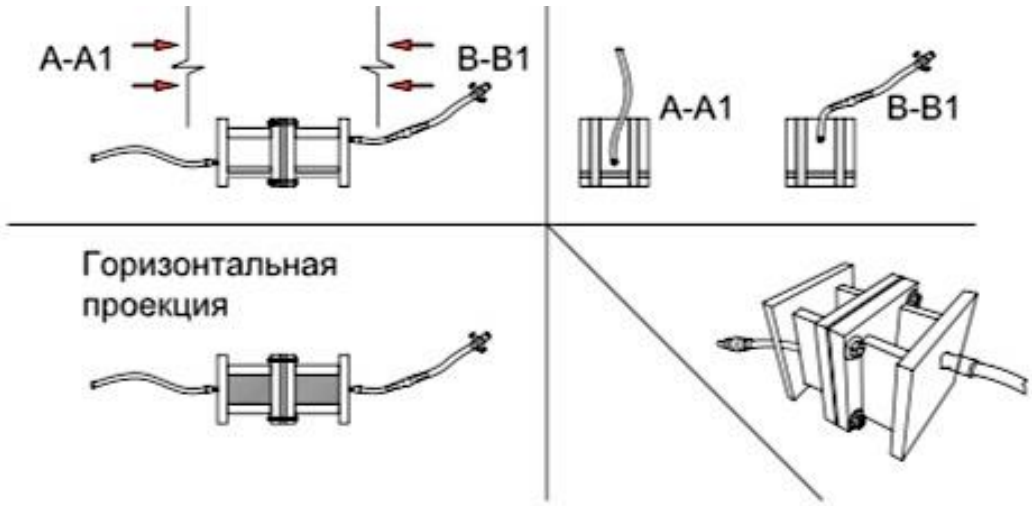
Қондырғының құрамдас бөліктері: 1 – титан катоды, 2 – қаралашты индий аноды, 3 – тұнған индий, 4 – анион алмасқыш мембрана, 5 – цементациялық бөлік, 6 – сорбциялық бөлік, 7 – сорғы, V – вольтметр, А – амперметр және тоқ көзі.

Электролизердің технологиялық сызба-нұсқасы мен оның сипаттамасы

Жұмыста католиттің қоспалармен ластануын азайту мақсатында катодты және анодты кеңістіктері бөлінген, сыртқы циркуляция арқылы анолиттің цементациялық және сорбциялық камераларынан өтуін қамтамасыз ететін электролиздік құрылғы ұсынылды (сурет 62).

Электролизер негізгі екі бөліктен тұрады: электролизді бөлік анодты және катодты камераларды қамтиды, ал сорбциялық және цементациялық камералар электролитті алдын-ала тазалауға арналған бөлікті құрайды. Анод қаралашты индий, ал катод титан пластинасы.

Электролиз барысында тазалығы жоғары индийді тұндыру цементациялық және сорбциялық камералар арқылы сорғы көмегімен айналып тазарып отыратын электролиттен үздіксіз жүріп отырады. Цементациялық және сорбциялық камералар анион алмасқыш МА-40 маркалы мембрана арқылы бөлінген. Қоспалармен байытылған электролит анодты камерадан цементациялық камераға келеді, ол жерде электролит электр оң қоспалармен қатар, анодты бөлімнен түскен шламның микробөлшектерінен де тазарады. Цементациялық камерада электртерістеу металмен контактілі ығыстыру әдісімен электролиттен қоспалар жойылады.



Сурет 62 – Электролизді ұяшық

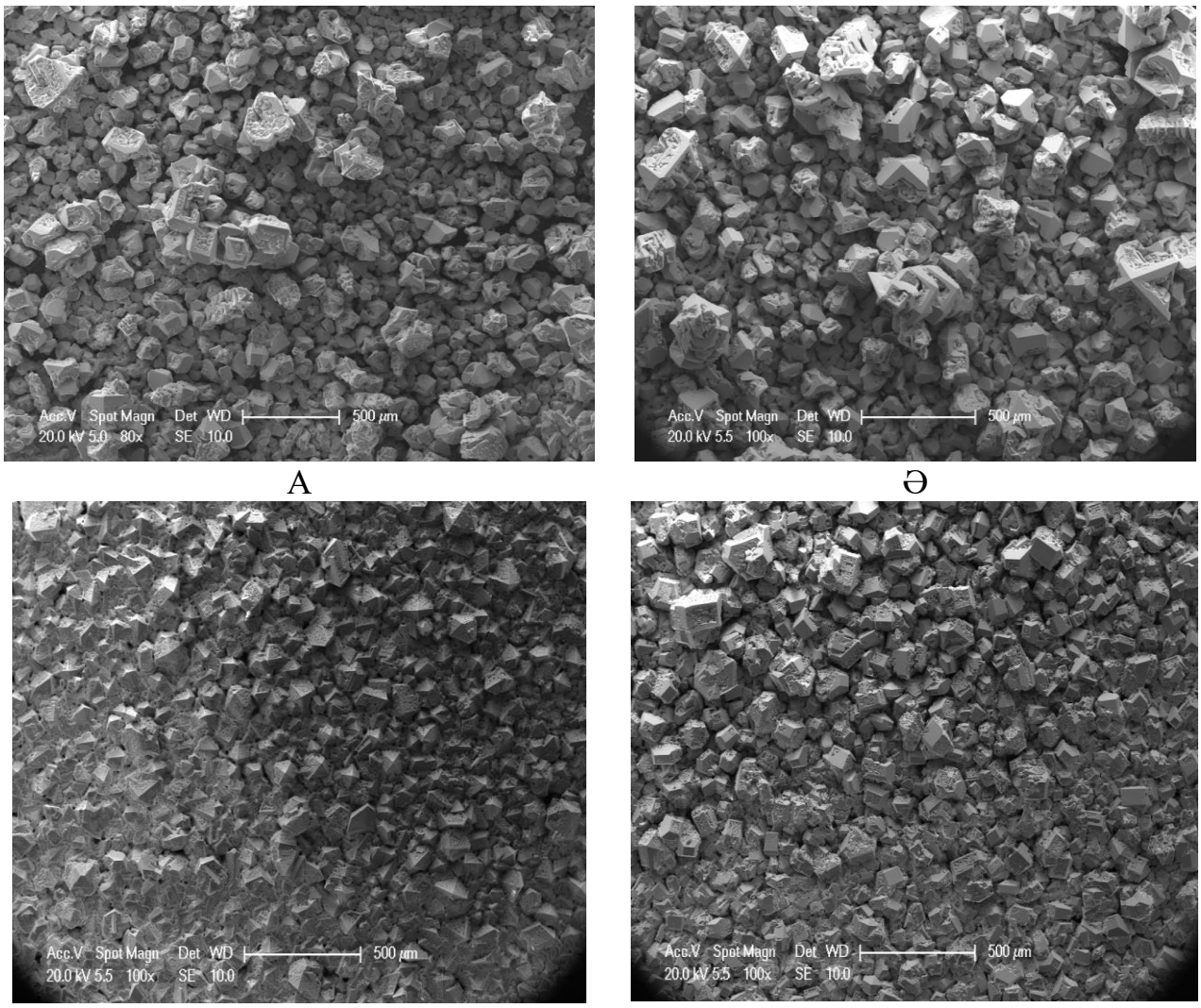
Цементация процесі оны жүргізу шарттарына және ығыстырушы металл қасиеттеріне байланысты болады. Практикада цементацияны көбінесе ұнтақ тәрізді металмен жүргізеді: бұл құбылыс гетерогенді болып табылады, демек ығыстырушы металдың меншікті беттік ауданы көп болған сайын реакция соғұрлым тиімді жүреді. Жоғары белсенді ұнтақтар беті дамыған және ішкі кеуектерінің саны өте көп мөлшердегі борпылдақ құрылымға ие болуы керек.

Цементациялық камераға тазартылған металдық индий губкасын орналастырамыз. Цементациялық камерадан кейін электролит хитозан сорбенті бар бөлімге келеді. Электролит құрамындағы қоспа металдар хитозанда комплекс түзу реакциясы бойынша сорбцияланады. Кейін электролит катодты секцияға келіп, титан катодында жоғары тазалықты индий тұнады. Электролизер конструкциясы катодты камерадағы электролит деңгейі анодты бөлімдегіге қарағанда жоғары болуын қарастырған. Электролитті тазартуға арналған қосымша бөлімі бар осы құрастырылған ұяшықты қолдану катодты тұнбалардың тазалығын жоғарылатуға мүмкіндік береді.

Электролизді жүргізу

Индийді электр тұндыру индий хлоридінің концентрациясы 0,5 моль/л және ток тығыздығы 30 мА/см^2 шарттарында электролитті алдын-ала тазартуға мүмкіндік беретін цементациялық және сорбциялық камералары бар ұяшықта жүргізілді.

Алынған катодты тұнбалардың құрылымы мен кристалдығын анықтау үшін олардың бетінің сканерлеуші электронды микроскоппен талдауы жасалды. Талдау нәтижесінде алынған микросуреттерден (сурет 63) көрініп тұрғандай, сорбент және цементация қатысында жүргізілген электролиз нәтижесінде түзілген индийдің беті біртегіс, тығыз болып табылады, яғни дендритті индий тұнбаларының түзілуі байқалмайды.



А Ә

Б В

А және Ә – сорбент қатысынсыз, Б және В – сорбент қатысында

Сурет 63 – Титан электродының индий тұнғаннан кейінгі микросуреттері

Электролиз нәтижесінде алынған таза индий үлгілеріндегі қоспа металдардың құрамын ICP-OES және ICP-MS әдістерінің көмегімен анықтады. Индийдің катодты тұнбаларының ерітінділерін талдауға дайындау келесідей жүргізілді: электролиз жүргізілгеннен кейін электртұндырылған индий үлгілері азот қышқылында (аса таза) ерітіліп, бидистилденген сумен белгілі бір көлемге дейін сұйылтылды. Талдау нәтижелері 19-кестеде көрсетілген. Электролиз тәжірибелері бірнеше рет жүргізілді.

Катодты тұнбалардағы қоспа металдардың мөлшері төмендейді және индий тазалығының дәрежесінің артуына әкеледі [162]. Алынған нәтижелер хитозанды басқа металдарды рафинирлеу кезінде электролиттің қоспа металдарының тиімді сорбенті ретінде ұсынуға мүмкіндік береді. Және де рафинирлеу электролитін алдын-ала тазарту үшін цементациялық және сорбциялық сатыларды қолдану қаралашты индийдің құрамындағы қоспа металдардың мөлшерін едәуір азайтып, индийдің тазалық дәрежесін екі ретке жоғарылатады.

Кесте 19 – Катодты тұнбадағы қоспа металдардың мөлшері

Ме	Катодты тұнбалардың құрамы, $*10^{-3}$ масс.%		
	Қаралашты индий	Электролизден кейінгі индий үлгісінің құрамы	Цементация және сорбция қатысындағы электролизден кейін
Cd	1,0	0,048	0,0217
Cu	1,0	0,077	0,035
Fe	1,0	0,769	0,145
Ni	1,0	-	-
Pb	1,0	1,107	0,049
Tl	1,0	-	-
Zn	3,0	0,0291	-
Sn	1,0	0	0
In	99,98	99,9983	99,9998

«-» металдың мөлшері анықтау шегінен (30мкг/л) төмен.

Электролиз процесінің технологиялық көрсеткіштері мен материалдық балансты есептеу

Металдарды алудың гидрометаллургиялық процестері және химиялық өнімдерді синтездеу процестері электр энергиясының шығындарымен сипатталады. Оларды есептеу үшін электрохимиялық аппараттағы кернеу балансын құру қажет. Кернеу балансының құрамдас бөліктерін бағалау мен талдау шығындарды азайту жолдарын қарастырады, оның нәтижесі ретінде кейбір жағдайларда өнім алуға жұмсалатын меншікті электр энергия шығындарын азайтуға болады.

Электрохимиялық аппараттардағы материалдық есептеулер электролиз барысында алынатын негізгі және қосалқы өнімдердің, оған жұмсалатын бастапқы шикізат мөлшерін анықтау үшін, сонымен қатар өнім бірлігіне шаққандағы шикізат пен материалдар шығындарын есептеу үшін және де электролизердің конструктивті есептерін жүргізу мақсатында орындалады. Баланстарды құру кезінде алынған мәліметтер технико-экономикалық есептеулер жүргізу үшін қолданылады.

Материалдық есептеулерді жүргізудің негізі болып зат сақталу заңы табылады. Электрохимиялық аппараттардағы процестердің ерекшелігі катодтық және анодтық кеңістіктердің бөлінуі. Сондықтан жалпы материалдық есептеумен қатар катодтық және анодтық кеңістіктер үшін де жеке есептеулер жүргізілуі мүмкін.

Катодта тотықсызданатын немесе анодты тотығатын заттың массасы Фарадей заңымен анықталады.

Электролизердегі кернеу келесі формуламен есептеледі:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{\text{эл-т}} + \Delta U_{\text{диафр}} + \Delta U_{\text{эл-д}} + \Delta U_{\text{конт}}$$

Электрохимиялық процестер үшін кернеудің жалпы балансына ең салмақты үлес электролиттегі кернеудің төмендеуі қосады. Оны төмендету үшін өнеркәсіптік электролизерлерде электролиз процесін жоғары температурада, электрод аралығы аз қашықтықта және фондық электролит ерітіндісінде жүргізу ұсынылады.

Аталған факторлар электродтардың поляризациясына да айтарлықтай әсер етеді, бұл электрсинтез процестері үшін электр энергиясының меншікті шығындарының айтарлықтай төмендеуіне мүмкіндік береді.

Жүргізілген электролиз процесі барысында меншікті энергия шығындары есептелді (кесте 20).

Wm меншікті энергия шығындары (Вт·сағ/кг немесе кВт·сағ/т) - бұл алынатын өнім массасының бірлігіне жұмсалатын шығындар:

$$W_m = \frac{UIt}{m} = \frac{UIt}{qI\text{ТбШ}} = \frac{U}{q\text{ТбШ}}$$

мұндағы U - электролизердегі кернеу (немесе кернеудің төмендеуі), В; I - электролизердегі ток күші, А; τ - электролиз уақыты, сағ; m - алынатын өнімнің массасы, кг немесе т; q - электрохимиялық эквивалент, кг/А·сағ; Вт - алынатын өнімнің ток бойынша шығымы, бірлік үлесі.

Кесте 20 – Түрлі шарттарды жүргізілген электролитті рафинирлеу процестерінің энергетикалық көрсеткіштері

	Электролиз шарттары	W_m,Вт*саг/кг	ТБШ, %
1	Цементациясыз және сорбциясыз	1764,54	99,95
2	Цементация және сорбциямен	1483,67	98,3

Электролизерлерде гидрометаллургиялық процестер мен электрохимиялық синтез жүргізген кезде метал иондары бойынша диффузиялық шектеулерді ескермеу үшін көбінесе электролит ерітінділерінің циркуляциясын қолданады.

Ваннадағы зат концентрациясының өзгерісі ΔС, г/дм^3, циркуляция жылдамдығымен байланысты:

$$\Delta C = \frac{m'}{V} = \frac{0{,}9\text{г/сағ}}{3{,}6\text{дм}^3\text{/сағ}} = 0{,}25\text{г/дм}^3$$

Мұндағы m' – компонент массасының уақыт бірлігіндегі өзгерісі, г/сағ; V – циркуляция жылдамдығы, дм^3/сағ.

Заттың электрохимиялық процеске қатысу дәрежесі оның ыдырау дәрежесі мен зат бойынша шығымымен сипатталады.

Заттың ыдырау дәрежесі ($К_{ыд}$, %) берілген электролит компонентінің қанша үлесі электрохимиялық өзгеріске ұшырағанын көрсетеді, мысалға қаралашты индийдің ыдырау дәрежесін есептеп көрсек:

$$К_{ыд} = \frac{m_{\text{баст}} - m_{\text{соң}}}{m_{\text{соң}}} \cdot 100\% = \frac{113{,}2948 - 110{,}5963}{110{,}5963} \cdot 100\% = 2{,}44\%$$

Мұндағы $m_{баст}$ және $m_{соң}$ – электролиттегі заттың бастапқы және соңғы массалары.

Материалды баланс химико-технологиялық процестер есептеулерінің негізі болып табылады. Материалды баланс есептеулеріне негізгі және қосалқы өнімдердің шығуын, шикізат бойынша шығындалу коэффициенттерін, өндірістік жоғалуларды жатқызуға болады. Материалды ағындарды анықтап қана, өндірістік құрал-жабдық пен коммуникацияның конструктивті есептеулерін жүргізуге, экономикалық тиімділік пен процестің мақсаттылығын бағалауға болады.

Материалдық баланстың негізі зат масссасының сақталу заңы болып табылады. Материалдық баланс осы заңға сәйкес қосалқы реакцияларды ескерумен негізгі басты реакцияның теңдеуі бойынша құрады. Аппаратқа келетін барлық материалдардың жалпы массасы, яғни келген немесе жұмсалған, процестен кейін шығатын барлық материалдың жалпы массасына тең болуы керек. Берілген жұмыста соңғы өнім таза индийдің 5г- ына есептелген материалдық баланс 21-кестеде берілді.

Кесте 21 – Тазалығы жоғары дәрежедегі индийді электрохимиялық рафинирлеу әдісімен алу процесінің материалдық балансы

Жұмсалған		Шыққан	
Шикізат атауы	Мәні, г	Негізгі өнімнің, қалдықтың немесе шығындардың атауы	Мәні, г
Қаралашты индий	5	Таза индий	4,94
$InCl_3$	33,2	Құрамында қоспасы бар электролит ерітіндісі	298
NaCl	17,6		
Дистелденген су	245		
HCl	5		
Хитозан	5	Қоспасы бар хитозан	6
Индий губкасы	3	Қоспасы бар индий губкасы	3
Барлығы	313,8		311,94

Есептелген технологиялық параметрлердің мәндері анықталған оптималды параметрлерге сәйкес келеді және осы шарттарда алынатын индий тұнбаларының тазалық дәрежесі мен процестің тиімділігіне әсер етеді.

Сәйкесінше, берілген оптималды шарттарда алынатын индийдің тазалық дәрежесі 99,9998%-ға тең. Бұл көрсеткіш электронды өнеркәсіпте қолданылатын индийге қойылатын талапқа сәйкес және таза индийдің бағасы қаралашты индийдікінен 20 есе қымбат болғандықтан, экономикалық жағынан тиімділігі үлкен болып тұр.

ҚОРЫТЫНДЫ

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.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ:

1 Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition New York: Springer, 2011. – 375 p.

2 Allen J. Bard, Larry R.Faulkner. Electrochemical methods: fundamentals and applications. – 2 nd ed., -2000. – P.814.

3 Миомандр Ф. Электрохимия. – М: Техносфера, 2008. – 360 с.

4 Александров С.Е., Греков Ф.Ф. Технология полупровониковых материалов: учебное пособие. – Изд. 2-е, испр. – СПб.: Издательство “Лань”, 2012. – 240с.

5 Казанбаев Л.А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья: дис. … док. тех. наук: 05.16.02. – Челябинск, 2002. – 300с.

6 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Травкин В.Ф. Индий. Технологии получения. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2004. – 168 с.

7 Alfantazi A.M., Moskalyk R. R. Processing of indium: a review // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16. – P. 687-694.

8 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Акимова Н.П., Колесников А.В. Исследование распределения и форм нахождения индия по полупродуктам цинкового производства //Изв.ВУЗов. Цветная металлургия. – 2002. – № 5. – С.38-45.

9 Колобов Г.А., Павлов В.В., Мосейко Ю.В. Рафинирование галлия и индия // Теория и практика металлургии. -2013. – №3-4. – С.62-67.

10 Jiang W.L., Deng Y., Yang B., Liu D.C., Dai Y., Xu B.Q. Application of vacuum distillation in refining crude indium //Met. -2013.- Vol.32, №6. –P.627-631.

11 Chung Y., Lee C.Y. Electrochemical behaviors of indium //Journal of Electrochemical Science and Technology. – 2012. – Vol.3, №1. – P.1-13.

12 Drapala J., Kuchar L. Metallurgy of Pure Metals. –2015. – 227 p.

13 Колобов Г.А., Ракова Н.Н., Печерица К.А., Карпенко А.В. Рафинирование индия // Металлургия. – 2014. – Т.31, №1. – С.98-103.

14 Watt A., Philip A. Electroplating and Electrorefining of Metals. – Watchmaker Publishing, 2005. – 680 p.

15 Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А., Марченко А.К. Электрохимическое рафинирование индия в расплавах хлоридных солей //Цветные металлы. – 2000. – № 5. – С. 46-49.

16 Dong-ming Zeng, Ai-ping Hu, Wan-yin Shu, You-nian Liu, Cun-xi Lei. Study on the method of recovering and separating indium from residue containing indium //Journal of Central South University of Technology. – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 104-106.

17 Guerriero R., Meregalli L. Indium recovery from sulphuric solutions by supported liquid membranes //Hydrometallurgy. – 1988. – Vol. 20, № 1. – P. 109-120.

18 Yonghwa Chung, Chi-Woo Lee. Electrochemical behaviors of indium //Journal of Electrochemical Science and Technology. – 2012. – Vol. 3, № 1. – P. 1-13.

19 Лосев В.В. Механизм стадийных электродных процессов на амальгамах //В кн.: Итоги науки. Электрохимия. – М.: ВИНИТИ, 1971. – Т.6. – С. 65-71.

20 Молодов А.М., Лосев В.В. О природе катодного процесса восстановления индия на амальгаме из кислых растворов // Электрохимия. - 1965. – Т.1, № 6. – С. 45-60

21 Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. – Киев: Техника, 1970. -270 с.

22 Бухман С.П., Сотников Б.А., Стекольников Ю.А. Амальгамные методы получения и рафинирования металлов с применением биполярных электродов, часть II // Вестник ТГТУ. -2010. –Том.16, №1. -С.80-93.

23 Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. -Алма-Ата : Наука КазССР, 1971. – 392 с.

24 Козин, Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии //Алма-Ата: Наука КазССР – 1964. – 261 с.

25 Мусина А.С. Бухман С.П. О поведении труднорастворимых металлов в ртути. - Алматы, 2004. – 187 с.

26 Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеяных и легких редких металлов. // М.: Металлургия. - 1977. С.79-92.

27 Минаматская конвенция о ртути. www.mercuryconvention.org 22.10.2018

28 Zhou Z., Hong B., Zeng D.M. Preparation of high-purity indium by electrorefining //Trans. Nonferrous Met. Soc. – 2004. – Vol.14, № 3. – P.637-640.

29 Hee N. K., Lee J. Y., Kim J. Y. Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol.110. – P.120-127.

30 Яценко С.П. Индий свойство и применение. – М.: Наука, 1987. – 256 с.

31 Lee M.S., Sohn K.Y. Comparison of indium purification between vacuum refining and electrowinning // Journal of Materials Science. – 2003. – Vol. 38, № 24. – P.4843-4848.

32 Козин Л.Ф., Нагибин С.Н., Чабаненко Е.И. Электрохимическое рафинирование индия в водных растворах с твердыми электродами // Высокочистые вещества. - 1996. - № 5. - С. 30-45.

33 А. с. SU 1802533 Al. СССР. Способ очистки индия /Л.Ф. Козин, С.Н.Нагибин, Е.И. Чабаненко; опубл. 02.01.91.

34 А. с. SU 1693890 Al. СССР. Электролит для электрохимического рафинирования индия /Л.Ф. Козин, С. Н. Нагибин, Е. И. Чабаненко; опубл. 29.09.89.

35 А. с. SU 972866 Al. СССР. Электролит для рафинирования индия /А.В.Городыский, В.Ф., Козин, С.В. Волков, Л. Ф. Козин; опубл. 06.03.81.

36 Грейвер Н.С., Сажин Н.П., Стригин И.А. Основы металлургии. Редкие металлы. – М.: Металлургия, 1967. – 561 с.

37 Справочник по редким металлам. Индий. / Пер. с англ. Под ред. В.Е.Плющева. – М.: Мир, 1965. 218 с.

38 Muller L. // Freiberger Rorschungsh B. 1963. N 90. S. 105-129.

39 Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А., Марченко А. К. Разработка усовершенствованной технологии экстракции индия из сернистых растворов // Цветные металлы. - 2000. - № 5. - С.42-43.

40 Титов П.С., Анисимова И. В. Исследование процесса электроосаждения индия из сульфатных растворов // Цветная металлургия. - 1968. - № 4. - С.85-89.

41 Chung Y., Lee C. W. Nucleation Process of Indium on a Copper Electrode // Journal of Electrochemical Science and Technology. - 2013. - Vol. 4, № 3. - P.93-101.

42 Колобов Г.А., Елютин А. В., Ракова Н.Н., Бруэк В.Н., Основы рафинирования цветных металлов: учебное пособие /. - М.: Изд. дом МИСиС, 2009. - 93 с.

43 Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. – М.:Наука / МАИК Интерпериодика, 2000. – 277 с.

44 Яценко С.П. Индий, свойства и применение, - М.: Наука, 1987, - 256 с.

45 Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. - М.: Металлургия, 1969. С. 303-317.

46 Butler J. N. Activity Coefficients of Liquid Indium-Mercury Amalgams at 25° //J. Phys. Chem. – 1964. - № 68. – P. 1828-1833.

47 Сутурин С.И., Никитина В.Д., Дьяков В.Е., Семенов А.Е., Яковлев М.А., Гребенников Н.С.; Способ электролитического рафинирования индия /А.с.531380. СССР. / опубл. 05.07.1978, Бюл. № 5. - 2 с.

48 Козин Л.Ф. Электрохимические методы очистки металлов и их соединений. // В кн.: Металлы высокой чистоты. - М.: Наука, 1976. - С.162.

49 Заяв. 9431988 (Япония), МКИС 25С1/22, С25С1/00. Способ рафинирования индия / Цужо Ф., Тиаки М, Синдзи Э // Сумитомо киндзуку кодзан k.k.№62.189486; Заявл. 29.07.87. Опубл. 02.02.1989.

50 А. с. 407506 (СССР). С22 В 58/00. Способ очистки индия от примесей /Л.И. Юрченко, В. Е. Дьяков, И. Н. Селиванов, А. Е. Семенов, М. А. Яковлев; опубл. 05.07.78, Бюл. № 25. - 2с.

51 А. с. 355876. СССР. С22. Способ получения индия электролитическим рафинированием /Л.И. Юрченко, С.А. Алексеев, В.Е. Дьяков, А.Е. Семенов, М.А. Яковлев; опубл. 05.07.78, Бюл. №25. - 2 с.

52 Man-Seung Lee, Keun-Yong Sohn. Comparison of indium purification between vacuum refining and electrowinning //Journal of Materials Science. – 2003. – Vol. 38, № 24. – P. 4843-4848.

53 Мальцев В.И., Гиганов Г.П., Успенская А.В. и др. // Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов: Науч. тр.// – М.: Металлургия. -1968. -Т.12. -С.38-43.

54 Журкин А. М., Ли Ханьгуань. // Металлургия цветных металлов: Науч. тр./ Ленинградский политехн. ин-т. - М.: Металлургия, 1963. № 223. С. 69-74.

55 Ратько А. И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. -1974. -№ 24. -С.19 - 20.

56 Томилов, А. П. Прикладная электрохимия: учебник для вузов / А. П. Томилов. – Изд 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 520 с.

57 William Lash Miller Paperback: 22 pages Publisher: Forgotten Books (September 13, 2018) Language: English

58 Чернявский, Д. А. Материалы и упрочняющие технологии // Материалы 13-й Российской науч.-техн. конф. – Курск, 2006. – С.39–44.

59 Кудрявцев Н. Т, Томилов. А.П. Прикладная электрохимия: учебник . – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 552 с.

60 Ротинян, А. Л. Прикладная электрохимия: учебник. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.

61 Иванова Н.П., Великанова И.А. Гидроэлектрометаллургия: электронный конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». – Минск: БГТУ, 2010. - 103 с.

62 Трунин Е.Б. Получение индия и галлия высокой чистоты методом электропереноса в магнитном поле //Неорганические материалы. – 2003. – № 8. – С. 936-939.

63 Gore G. Electrolytic Separation, Recovery and Refining of Metals // Wexford College Press. -2003, P. 320.

64 Zhi-hua Zhou, Jian-ming Ruan, Hong-bing Mo. Preparation of 6N high-purity indium by method of physical-chemical purification and electrorefining // Journal of materials science. – 2005. – Vol. 40. – P. 6529–6533.

65 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Загребин С.А. Физико-химический метод получения индиевого порошка высокой чистоты //Цветные металлы. – 2003. – №1. – С. 33-35.

66 Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Загребин С.А. Вакуум-термическое рафинирование индия //Цветные металлы. – 2003. – №1. – С. 36-38.

67 Vanhees J., Francois J.P., Van Poucke L. C. Standard Reduction Potential of the Indium-Indium(III) Electrode //J. Phys. Chem. – 1981. – № 85. – P.1713-1718.

68 Бахчисарайцьян Н. Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии: Учебное пособие для вузов / под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. – Изд. 3-е, перераб. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

69 Hee Nam Kang, Jin-Young Lee , Jong-Young Kim. Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining //Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 110. – P. 120–127.

70 Юхневич Р., Валашковский Е., Видуховский А., Станкевич Г. Техника борьбы с коррозией / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1978. – 304 с.

71 Блащук Е. Ф., Лаворко П.К. Гальванотехника. - М., 1961. – 246 с.

72 Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Изд. «Химия», 1977. – 264 с.

73 А.с. SU 1524516 A1. СССР. Способ рафинирования индия электролизом /А.А. Никитин, А.Г. Жуланова, А.Н. Нефедов, Л.П. Щербакова,

Л.А. Осадчев, Н.А. Кульчицкий, А.А. Изергин, Е.А. Ефремов, В.Н. Северцев, А.В. Яковлева; опубл 17.09.87.

74 Li-min Yu, Wen-quan Jiang, Hai-feng Sun. Chemical process of purification indium //Chin. J. Nonferrous Metals. – 2009. – Vol. 19, №3. – P. 589-594.

75 Основы рафинирования цветных металлов: учебное пособие / Г.А. Колобов, А.В. Елютин, Н.Н. Ракова, В.Н. Бруэк. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 93 с.

76 Лазовский В.Н., Лунин С.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1987. – 186 с.

77 Кочегаров В. М., Забурдаева Ф. И., Зяблова Е. А. Исследование электрохимических свойств индия // ЖПХ. - 1962. –- Т. 35, №6. - С. 1376-1379.

78 Козин В.Ф., Омельчук А.А. Кинетика и механизм образования ионов одновалентного индия в системе $In^0 – In_2(SO4)_3 – In_2SO_4$ //Цветная металлургия. - 2006. - № 2. - С. 45-50.

79 Пчельников А.П., Лосев В.В. Образование одновалентного индия при анодном растворении индиевого электрода //Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 5. – С. 482-489.

80 Yonghwa Chung, Chi-Woo Lee. Nucleation Process of Indium on a Copper Electrode //Journal of Electrochemical Science and Technology. – 2013. – Vol. 4, № 3. – P. 93-101.

81 Rakhymbay G.S., Jumanova R.J., Burkitbaeva B.D., Argimbaeva A.M., Kurbatov A.P., Nauryzbaev M.K. Optimization of condition for electrochemical refining rough indium from chloride electrolytes //International Journal of Biology and Chemistry. - 2014. - Vol. 7, №1. - P. 27-32.

82 Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Бейсенова Г.С., Авчукир Х., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К. Изучение электрохимического поведения индия на титановом электроде методом циклической вольтамперометрии // Химическия журнал Казахстана. - 2015. - №3 (51). - С. 34-41.

83 Баймаков Ю.Б., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. – М.: Металлургиздат, 1963. – 616 с.

84 Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. – М.: Химия, 1985. – 256 с.

85 Козин В.Ф., Близнюк А.В. Изучение электрохимического поведения индия в системе $In^0 – In_2(SO_4)_3$ методом тонкослойного электролиза //Цветная металлургия. – 2005. – № 3. – С. 28-32.

86 Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургиздат, 1963. – 432 с.

87 Смоляг Н. Л. Технология электрохимических производств: учеб. метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». – Минск: БГТУ, 2007. – 92 с.

88 В.В.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. Электрохимия. – М.: Химия, Колос, 2001. – 672 с.

89 Якименко, Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. – М.: Химия, 1981. – 280 с.

90 Вапиров В.В., Ханина Е.Я., Волкова Т.Я. Основы электрохимии Учебное пособие для студентов инженерно-технических специальностей университетов издательство. – 38 с.

91 Лопатин В.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 295с.

92 Великанова И. А., Иванова Н. П., Жарский И. М. Сборник задач: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» . – Минск : БГТУ, 2013. – 105 с.

93 Омельчук А.А., Будник В.Г., Зарубицкий О.Г., Мелехин В.Т., Горбач В.Н. Электролиз в тонких слоях расплавленных электролитов //ЖПХ. – 1990. – №3. – С. 555-559.

94 Омельчук А.А., Мелехин В.Т., Казанбаев Л.А., Козлов М.Н., Марченко А.К. Электрохимическое рафинирование индия через тонкие слои расплавленных электрлитов // Цветные металлы. - 1992. - №2. - С. 22-25.

95 Дружинина О.С., Мякинькова Г. Д., Марунина К. И. и др. // Науч. тр. / Гиредмет - М., 1964. Т. 13. С. 56 -62.

96 А. с. СССР 266753. / А. Т. Нижник, Л. Г. Агеева, Г. М. Ждановских - 1970.

97 А. с. СССР 355876. / Л. И. Юрченко, С. А. Алексеев, В. Е. Дьяков и др. - 1978.

98 А. с. СССР 407506. /Л. И. Юрченко, В. Е. Дьяков, Н. М. Селиванов и др. - 1978.

99 А. с. СССР 531380. / С. Н. Сутурин, В. Д. Никитина, В. Е. Дьяков и др. - 1978.

100 A.c. SU 864815 A. СССР. Способ очистки индия / А.В. Елютин, А.А. Бельский, С.М. Барышникова, Л.И. Констатинова, Л.И. Красинская, Е.А.Юдин; опубл. 11.04.80.

101 Кублановский В.С., Городыский А. В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. – Киев: Наук. думка, 1978. – 210 с.

102 Козин В.Ф., Шека И.А., Белинский В.Н. Изучение кислотности приэлектродных слоев при электроосаждении индия. //Украинский химический журнал. – 1983. – Т. 49, №2. – С. 148 -153.

103 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

104 Mani V.N., Balaraju K. Syudy on the impurities segregation behavior during zone refining of indium // http://een.iust.ac.ir/profs/Sadr/Papers/omdp8.pdf 11.06.2017

105 Козин Л.Ф. Кинетика и электродные процессы в водных растворах. // Киев: Наук, думка, 1983. – 37 с.

106 Пат. 2154033 РФ: МКИ 7 C02F1/62, C02F1/28. Способ удаления ионов многовалентных металлов из кислых водных сред / Е.А. Федорова, Г.Е.

Мельникова, К.Н. Тишков, Н.Б. Мельникова, Л.А. Смирнова; патентообладатель Нижегородский государственный технический университет. - № 99103771; заявлено 23.02.99; опубл. 10.08.2000, Бюл. №22

107 Пат. 2110482 РФ: C02F1/46, C02F1/28. Способ электрохимически управляемой сорбции растворимых органических веществ и ионов тяжелых металлов из водных растворов и устройство для его реализации / М.М. Гольдин, Н.Н. Найда; патентообладатель Вестерн Пасифик Компани Инк. (BZ) - № 97103744/25; заявлено 19.03.1997; опубл. 10.05.1998.

108 Gabai B., dos Santos N.A.A., Azevedo D.C.S., Brandani S., Cavalcante Jr C.L. // Braz. J. Chem. Eng. -1997. -Vol.14. –P. 00-00. DOI: 10.1590/S0104-66321997000300002.

109 Wang X., Chen Q., Yin Zh,. Zhang P., Long Z, Su Z. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony // Hydrometallurgy. –2003. -Vol.69. - P. 39–44.

110 Cahyaningrum S.E., Narsito, Santoso S.J., Agustini R. // The Third Nanoscience and Nanotechnology Symposium, Bandung, Indonesia. -2010. P. 203-207.

111 Liu X., Hu Q, Fang Zh, Zhang X., Zhang B. Magnetic Chitosan Nanocomposites: A Useful Recyclable Tool for Heavy Metal Ion Removal // Langmuir. - 2009. – Vol. 25. - P.3-8.

112 Скрябина К.Г. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / под ред. К.Г.Скрябина, Г.А.Вихорева, В.П.Варламова. –М.: Наука, 2002. - С. 217 – 224.

113 Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. // Separation and Purification Technology. - 2004. –Vol. 38. - P. 43–74.

114 Guibal E, Vincent T, Navarro R. Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials // Journal of Material Science. - 2014. –Vol. 49. - P. 5505–5518.

115 Yasmeen G. Abou El-Reash, Amr M. Abdelghany , Ahmed Abd Elrazak. Removal and Separation of Cu(II) from Aqueous Solutions Using Nano-Silver Chitosan/Polyacrylamide Membranes // International Journal of Biological Macromolecules. – 2015. – Vol.10. – P. 1-31.

116 Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol.38. – P. 270-275.

117 ГОСТ Р 51301 - 99. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы опредения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). - Введ. 1999-08-02. - М.: Госстандарт Россия: Изд-во стандартов, 1999. – С. 66-90.

118 Vasconcelos Helder L., Camargo Tiago P., Gonc_alves Norberto S., Ademir Neves, Laranjeira Mauro C.M., Farvere Valfredo T.. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption // Reactive & Functional Polymers. – 2008. – Vol.68. – P.572–579.

119 Władysław Kamiński, Zofia Modrzejewska. Application of Chitosan Membranes in Separation of Heavy Metal Ions.//Separation Science and Technology. – 1997. – Vol.32. – P.2659-2668.

120 Quek S.Y., Wase D.J., Forster C.F.. The use of sago waste for the sorption of lead and copper. // Water SA 24 (3). -1998 . –Vol. 251. -256p..

121 Deans.J.R., Dixon.B.G. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. //Water Res. 26 (4). -1992. Vol.469. - 472p.

122 H. Xu, P. Yang, Q. Zheng, J. Liu, L. Jin, Chin. J. Chem. – 2010. – 28. – P.2287—2292. DOI: 10.1002/cjoc.201090378

123 R Schmuhl, HM Krieg and K Keizer* Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. //Water SA. – 2001. – Vol.27. P. 35-50.

124 Jagner D, Danielsson L, Josefson M, Westerlund S. //Analitical Chim Acta. – 1981. – Vol.127. – P.147-156

125 Ahmed R, Valenta P, Nu¨rberg HW. //Mikrochim Acta. – 1981. – Vol.12. – 171-184.

126 Jagner D, Westerlund S. //Anal Chim Acta. – 1980. – 117. – P.159–164

127 Stradiotto N.R., Barbeira P.S., Mazo L.H. //Analyst. – 1995. – Vol.120. – P.1647–1650.

128 Djane N, Armalis S, Ndung'u K, Johansson G, Mathiasson L. //Analyst. – 1998. – Vol.123. – P.393-396

129 E.S. Pilkington, C. Weeks, A.M. Bond. //Anal. Chem. – 1976. – Vol.48. – 1665p.

130 H. Bultstein, A.M. Bond. // Anal. Chem. – 1976. – Vol.48. – P.759.

131 L. Vos, Z. Komy, G. Reggers, E. Roekens, R. Van Grieken. //Anal. Chim. Acta. – 1986. – Vol.184. – P. 271.

132 J.H. Aldstadt, H.D. Dewald. //Anal. Chem. – 1992. – Vol.64. – P.3174.

133 J. Ružicˇka, E.H. Hansen, Flow. //Injection Analysis, 2nd Edition, Wiley, New York. – 1988.

134 M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro. Flow Injection Analysis. Principles and Applications. //Horwood, Chichester. – 1987.

135 J.L. Burguera. Flow-Injection Atomic Spectrometry. //Marcel Dekker, New York. – 1989.

136 M.F. de Oliveira, A.A. Saczk. L.L. Okumura, A.P. Fernandes, M. de Moraes, N. R. Stradiotto. //Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – P. 135-140. DOI: 10.1007/s00216-004-2733-8

137 Munoz E, Palmero S, Garcia M.A., //Talanta. – 2002. Vol.57, №21. – P.985–992.

138 Korolczuk M. //Electroanalysis. – 2000. – Vol.12. – P.1502–1504.

139 J.F van Staden, M.C Matoetoe. //Anal. Chim. Acta. – 2000. – Vol.411. – P.201-207. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00785-6

140 G. Henze, translated from German by A.V. Garmash, A.I. Kamenev, Polyarografiya i voltamperometriya. Teoreticheskie osnovyi i analiticheskaya praktika [Polarography and voltammetry. Theoretical bases and analytical practice]. //Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii. – 2012. – 284 p. (In Russian)

141 M. Vanderborght and E. Van Grieken. Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon. //Anal.Chem. – 1977. – Vol.49, № 2. – P.311 – 316.

142 A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada. IOSR-JAC. 2012. – Vol.3. – P.38-45. DOI: 10.9790/5736-0313845

143 T.N Webber and R.K. Chakravarti : Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. //J.Am.Inst.Chem.Eng. – 1974. – Vol. 20, №228. – 238 p.

144 E. Voudrias, F. Fytianos and E. Bozani : Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials. // Global Nest, The Int.J. – 2002. – Vol.4, № 1. – P.75-83.

145 S. Mohan, and J. Karthikeyan. Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal. // Environ. Pollut.. – 1997. – Vol.97. – P.183-187

146 R. Guadalupe, H.E Reynel-Avila, A. Bonilla-Petriciolet, I. Cano-Rodríguez, C. Velasco-Santos, and A.L. Martínez-Hernández. Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies. //Proceedings of World Academy Of Science, Engineering And Technology. – 2008. – Vol. 30.

147 Козин Л.Ф., Нагибин С.Н. Поведение примесей свинца и олова при электролизе в индиевом хлоридно-бромидно-хлорно-кислом электролите // Высокочистые вещества. – 1990. – № 4. – С. 96-101.

148 Omanovic S., M. Metikos-Hukovic. A study of the kinetics and mechanisms of electrocrystallization of indium oxide on an in situ prepared metallic indium electrode //Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 458. – P. 52–62.

149 ГОСТ 10297-94. Индий. Технические условия. – Введ. 01.01.1997. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 8 с.

150 ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия. – Введ. 01.01.1978. – М: Стандартинформ, 2008. – 19 с.

151 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.

152 Malyszko J., Malyszko E. Study of the electroreduction of Indium (III) Ions at gold from acidic bromide solution by the rotating ring-disc electrode technique // Monatshefte fur Chemie. – 1985. – Vol. 116. – P. 19-32.

153 Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., Кудрявцев Н.Т., Кузьмин Л.Л., Томилов А.П. Прикладная электрохимия /под ред. Н.Т. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 552 с.

154 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.

155 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.

156 T. Anitha, P. Senthil Kumar, and K. Sathish Kumar. Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2014. DOI: 10.1002/ep.11943.

157 Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.

158 R. Dongre, M. Thakur, D. Ghugal, J. Meshram, Bull. Mater. Sci., 2012. – 35. – P. 875–884. DOI: 10.1007/s12034-012-0359-6

159 V.I. Zelentsov, T. Ya. Datsko, Primenenie adsorbtsionnyih modeley dlya opisaniya ravnovesiya v sisteme oksigidroksid alyuminiya ftor [Application of adsorption models for describing the equilibrium in the fluorine oxyhydroxide system], //Electronic material processing. – 2012. – Vol.48. P.65-73. (In Russian).

160 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.

161 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.

162 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.