

**«6D072000-Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған  
Авчукир Хайсаның «Индийді электрхимиялық рафинирлеуді есептеу әдістерін қолдана  
отырып жаңғырту» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына**

**ШКІР**

**1. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның жалпы ғылыми, мемлекеттік бағдарламалармен байланысы**

Индий – металын өндіру мөлшері жыл сайын қарқынды өсіп келеді. Бұл металл - жартылай өткізгіштер мен электроника өндірісінде көптеп қолданылатын, аса маңызды шашыраңқы, сирек металдардың бірі. Мырыш және қорғасын өндірісінің қалдықтарынан, біріншілік индийді бөліп алу бойынша әлемде Қытай мен Оңтүстік Корея мемлекеттері көш бастап тұр. Индий өндірісінің әлемдік қуаты 2018 жылғы деректер бойынша, біріншілік индий үшін 700-800 тоннаны құраса, екіншілік индий үшін, яғни металлургиялық өндіріс қалдықтарынан емес, техногендік, тұрмыстық қалдықтардан өндірілген индий қуаттылығы жылына 1000 тоннаны құраған. Дүние жүзінде өндірілген индийдің 56 % ИТО (indium tin oxide – индий мен қалайы оксидтерінің қоспасы) жабындар өндіруге жұмсалады. Сонымен қатар, индийдің негізіндегі, нақтырақ айтқанда, индий фосфиді – InP негізіндегі транзисторлар жоғары пайдалы әсер коэффициенті, жоғары қуаттылығымен, өте төмен «шу» коэффициентімен және жоғары жұмыс істеу жылдамдығымен ерекшеленеді, әрі аса жоғары жиілікте жұмыс істейтін телекоммуникациялық қабылдағыштар мен таратқыштарда қолданылып келеді. Аталған салаларда қолданылатын индийге қойылатын талаптардың жоғары екендігі айтпаса да түсінікті. Біріншілік қаралтым индий (99,98%) бұл салаларда қолдануға мүлдем жарамсыз. Сол себепті, тазалығы жоғары (99,999%) немесе тазалығы 99,9999% және одан жоғары индий өндіруге мүмкіндік беретін технологияларды дамыту мен арзандату кезек күттірмес мәселе.

Сексен жылдан астам тарихы бар, еліміздегі (жалпы одақ, бұрынғы СССР масштабында қарасақ) шашыраңқы элементтер: индий, галлий мен германий өндірісінің қалыптасуы мен дамуы – отандық металлургия тарихының жарқын сәттерінің бірі деп айтсақ еш қателеспейміз. Советтік кеңістіктегі алғашқы индий концентраты 1937 жылы Владикавказдағы «Электроцинк» зауытының өндіріс қалдықтарынан алынғаны белгілі. Содан бері бұрынғы кеңес республикаларының әр өңірінде индий өндіріліп келеді. Оның ішінде, алғашқылардың бірі болып, индий өндіруді өндірістік жолға қойған еліміздің белгілі өндірістерінде: Өскемендегі қорғасын-мырыш комбинаты мен Балқаш тау-кен металлургиялық комбинаттарының алар орны ерекше.

Еліміздің сирек металдар өндірісі әлеуетін арттыру, табиғи байлығымызды рационалды қолдануға мүмкіндік беретін индийді тазартудың арзан, әрі қарапайым – электрхимиялық әдістерін зерттеу мен дамыту мәселесі әрқашанда өзектілігін жойған емес. Сонымен қатар, диссертанттың бұл жұмысының мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары аясында жасалынуы, оның жоғары ғылыми маңызы мен өзектілігін айқындайтыны сөзсіз. Диссертация, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасы мен «Зерттеу мен талдаудың физикалық-химиялық әдістері орталығы» ғылыми-зерттеу зертханаларында, ғылыми базасында келесі жобалар: «Қазақстанның полиметалды және техногенді шикізатынан таза индийді электрохимиялық жолмен алудың технологиясы мен тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғысын өңдеу»,

(№0139/ПЦФ, 2015-2017 жж.) және «Қаралаш индийді электрохимиялық рафинирлеуді зерттеу мен модернизациялау», (№1580/ГФ4 2015-2017 жж) аясында орындалған.

## 2. Ғылыми нәтижелер және олардың негізделуі

PhD – философия докторы дәрежесін алуға ұсынылған, бұл диссертацияда Ин-2 маркалы тазалығы төмен индийді электрохимиялық рафинирлеу арқылы тазалығы жоғары катодтық индий алуудың жаңа әдісі ұсынылған, бұл келесі нәтижелерге негізделді:

1) Индийдің хлоридтік электролиттен индий электроды бетінде электрохимиялық тотықсыздануы заманауи электрохимиялық әдістермен зерттелініп, электродтық реакцияның әр сатысы терең қарастырылған. Атап айтқанда, электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдісімен индийдің электрохимиялық тотықсыздануының заряд тасымалдану сатысы мен масса тасымалдану сатысы бір-бірінен тәуелсіз зерттелініп, негізгі кинетикалық сипаттамалары: гетерогенді жылдамдық константасы – заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мен масса тасымалданудың жылдамдық константасы анықталынған; екі константа мәндерін өзара салыстыру арқылы индийдің тотықсыздануының лимиттеуші сатысы айқындалған.

2) Электрохимиялық импеданстық зерттеу нәтижесінде индийдің тотықсыздануы – химиялық-электрохимиялық (Х-ЭХ) механизммен жүзеге асатындығы көрсетілген. Оны, индий электродының годографындағы Геришер импедансының тіркелуі арқылы дәлелдеген. Сонымен қатар, индийдің хлоридтік қышқыл электролиттерден тотықсыздануы, индийдің теріс зарядталған жоғары хлоридтік комплексі -  $[InCl_4]^-$  арқылы емес төмен хлоридтік комплекстері –  $[InCl_n]^{3-n}$  (мұндағы,  $n < 3$ ) арқылы жүретіндігі көрсетілген, бұған себеп ретінде «көпір эффектісінің» орындалмауын дәлел ретінде қарастырған.

3) Индийдің электрохимиялық тұнуын платина, титан және шыны көміртек сияқты қатты электродтарда сызықты вольтамперометрия, циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістерімен зерттеп, электрод материалы табиғатының индийдің электртұну кинетикасына әсеріне талдау жасалынған. Нәтижесінде, титан электродында индийдің электрохимиялық тотықсыздану асқын кернеуінің төмен, тұну жылдамдығының жоғары болатындығы анықталған.

4) Электродтық реакция жылдамдығына әсер ететін негізгі факторлардың бірі – электролит құрамының индийдің электрохимиялық тотықсыздану кинетикасына әсері екі бөлімге бөлініп зерттелінген. Бірінші бөлімде, анион табиғатының әсері зерттелінсе; екінші бөлімде, беттік активті зат әсері мен иондық сұйықтықтан индийдің тұнуы қарастырылған. Барлық бөлімдерді электродтық реакцияның кинетикалық сипаттамалары: жылдамдық константалары, диффузия коэффициенттері мен активтену энергиялары есептелініп, аталған сандық сипаттамаларға жүгіне отырып қорытындылар жасалынған.

5) Индийдің электрохимиялық тұнуына беттік активті зат – тетрабутил аммоний хлориді әсері зерттелінген. Электрохимиялық нуклеация – электрокристалдану кинетикасына беттік активті зат, поляризация мәні мен температура сияқты факторлар әсері зерттелінген. Нуклеация кинетикасын зерттеуде заманауи әдістермен қоса, жетілдірілген модельдер, нуклеация модельдері қолданылып, процесс егжей-тегжейлі талданып, зерттелінген. Нәтижесінде: нуклеация жылдамдығы, нуклеация тығыздығы мен катод бетінде түзілген индий орталықтарының орташа радиусы есептелініп, тетрабутил аммоний ионының индийдің дендрит түзуін нуклеация жылдамдығын арттыру, индий орталықтарының радиусын кішірейту арқылы тежейтіні анықталынып, дәлелденген.

6) Индийдің анодтық еруіне электролит құрамы, температура мен депрессорлық қоспа әсері зерттелініп, поляризациялық кедергі, алмасу тоқ тығыздығы мен активтену

энергиясы мәндері есептелінген. Депрессорлық қоспа ретінде висмут лигатурасын ( $\text{In}_2\text{Bi}$ ) қосу индийдің анодтық еруін оңайлатып, поляризациялық кедергі мәнін төмендететіндігі анықталған.

7) Электрхимиялық рафинирлеу электролизерінің симуляциялық моделі жасалынып; зерттеу нәтижесінде анықталған, индийдің разряд-иондану кинетикалық параметрлерін және токтың үшіншілік таралу тендеуін қолдану арқылы индийді электрхимиялық рафинирлеудің моделі құрастырылған. Симуляциялық модель электролизер құрылысын жақсарту мен электролиздің оңтайлы шарттарын табуға мүмкіндік берген.

8) Зерттеу нәтижесінде табылған оңтайлы электролиз шарттарын пайдалана отырып, индийдің электрхимиялық рафинирлеуі жүргізіліп, катодтық индий тазалығы индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектроскопия әдісімен анализденген. Алынған катодтық индий құрамы үтірден кейін төрт тоғызға тазарып, Ин000 маркаға сәйкес келетін өнім алынған.

### **3. Изденушінің диссертацияда тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтижелерінің тұжырымдары мен қорытындыларының негізделу және шынайылық дәрежесі**

Авчукир Хайсаның диссертациялық жұмыс аясында алған нәтижелері «Ғылыми дәрежелерді тағайындау ережелерінің» 2, 5, 6 тармақтарына толығымен сәйкес келеді. Олай дейтін себебім: диссертанттың алған нәтижелері диссертациялық жұмыстың мақсаты мен қойылған міндеттерге толық жауап береді; бұл диссертациялық жұмыс – теориялық маңыздылығы жоғары, жетілдірілген модельдер, теориялар, математикалық аппарат сауатты қолданылған, нақты қолданбалы міндетті шешуге бағытталған ғылыми зерттеу еңбегі болып табылады.

Жұмыстың шынайылық дәрежесі күмән келтірмейді, себебі: диссертант өз еңбегінде бірқатар қазіргі заманның талабына сай электрхимиялық, физикалық-химиялық әдістерді, сонымен қоса электрхимиялық процестерді модельдеуді қолдана отырып, жаңа, тұшымды нәтижелер алған және нәтижелері электрхимия саласының танымал, халықаралық журналдарынан (Journal of Electroanalytical Chemistry,  $\text{IF}=3,8$ ; Russian Journal of Electrochemistry – Электрохимия журналында,  $\text{IF}=1,1$ ) рецензиядан өтіп, жарық көрген және бірнеше халықаралық электрхимия конференцияларында баяндама жасау арқылы сыннан өткен, осылардың барлығы диссертанттың электрхимия саласы бойынша өте жоғары біліктілігін айғақтайды. Жұмыста барлық бөлімдердің мазмұны толық ашылған, алынған нәтижелер мен жасалынған қорытындылар жоғары сенімділік дәрежесімен сипатталады.

### **4. Изденушінің диссертацияда тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтижесі (қағидасы) мен қорытындысының жаңалық дәрежесі**

Изденуші диссертациясында жан-жақты ғылыми-зерттеу нәтижесінде келесідей жаңа нәтижелерді ұсынған:

- Электрхимиялық импеданстық спектроскопия әдісімен индийдің сулы хлоридтік электролиттерден электрхимиялық тотықсыздануының заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константалары есептелініп, реакцияның лимиттеуші сатысы және индийдің электрхимиялық тотықсыздануының химиялық-электрхимиялық механизммен жүретіндігі анықталған.

- Индийдің әртүрлі қатты электродтарда тотықсыздану кинетикасы зерттелініп, титан электродында индийдің электрототықсыздануы жылдам жүретіні айқындалған.

- Электрхимиялық нуклеация сатысы жан-жақты зерттелініп, тетрабутиламмоний хлоридінің индийдің катодта тұнуы барысында дендрит түзуін тежеу қабілетіне ие екендігі, оның аз концентрациясында тығыз, сапалы қаптама алуға мүмкіндік беретіні табылған.

- Алғаш рет, индийдің протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұндырлуы зерттелінген.

- Висмутты депрессорлық қоспа ретінде пайдалану индийдің анодтық еруін, процестің активтену энергиясын төмендету нәтижесінде жылдамдатып, анодтық асқын кернеуді төмендететіндігі анықталған.

- Индийдің разряд-иондануының кинетикалық сипаттамаларын пайдалана отырып рафинирлеудің симуляциялық моделі COMSOL Multiphysics бағдарламасында жасалынған.

- Зерттеу нәтижесінде анықтаған оңтайлы электролиз шарттарын қолдану арқылы тазалығы Ин000 маркасына сәйкес келетін металдық индийді алудың жаңа әдісі жасалынған.

#### **5. Ғылыми нәтижелердің практикалық және теориялық маңызы**

Ғылыми нәтижелердің теориялық маңыздылығы - индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын жан-жақты зерттеуде; реакция кинетикасына әр түрлі факторлар: электролит құрамы, беттік активті зат пен электрод табиғатының әсерін көрсететін реакция кинетикасының көптеген сандық сипаттамаларын анықтауда, - деп есептеймін. Аталған нәтижелердің электрхимиялық рафинирлеуді модельдеуде пайдаланылуы жұмыстың теориялық маңызын арттыра түседі және индийді тазартумен қатар, жалпы сирек металдар электрхимиясының дамуына үлес қосарына күмәнім жоқ.

Диссертациялық жұмыста ұсынылған тазалығы жоғары (99,9999%) индий алудың жаңа әдісі Қазақстан Республикасында өндірілетін тазалығы - 99,98% индийді терең тазартуға, әрі құны жоғары өте таза индий өндіруге мүмкіндік береді және бұл, жұмыстың практикалық маңыздылығын айқындайды.

#### **6. Диссертация бойынша ұсыныстар мен кемшіліктер**

Диссертациялық жұмыстың мазмұнына, теориялық және ғылыми-практикалық маңыздылығына қарсылығы жоқ, жұмыстың құндылығын еш түсірмейтін келесідей ескертулер келтіруге болады:

1) Әдеби шолу бөлімі қысқаша жазылған, индийдің электродта тұнуы электрхимиясына біршама талдау жүргізілгенімен, индийді рафинирлеудің электрхимиялық рафинирлеуден өзге әртүрлі әдістерінің технологиясына талдау жеткілікті деңгейде жасалынбаған. Индийді электрхимиялық рафинирлеуде симуляциялық модельдеуді қолдануға арналған 1.4 бөлім қысқалау жазылған.

2) Диссертацияның 2.4 бөліміндегі, симуляциялық модельдеудің негізгі теңдеулері нөмірленбеген. Дегенмен, өзге бөлімдердегі, зерттеу нәтижелерін талдау мен оларды талқылауда пайдаланылған теңдеулер нөмірленген.

3) 3.1.1 бөлімде, 38 бетте, индийдің электрхимиялық тотықсыздануының заряд тасымалдану сатысын зерттеуде 10-суретте индий электродының годографы – Найквист қисығы келтіріліп, жақсы талданған. Бірақ, дәл осы жүйенің Боде қисықтары келтірілмеген. Яғни, импеданстың шынайы құраушысы мен жиілік арасындағы тәуелділікті көрсететін – Боде қисығы келтіріліп, талданса артық болмас еді.

4) 51 беттегі, 18-сурет, индийдің титан электродында разряд-иондану вольтамперограммасының катодтық тармағынан, потенциалды сканерлеу жылдамдығын арттырған сайын вольтамперограмманың катодтық аймағының солға, теріс потенциалдар аймағына қарай жылжитынын көруге болады. Бұл тәуелділік, индийдің тотықсыздануында қосарласқан гомогенді реакцияның орын алатынын көрсетеді және осындай сапалық сипаттамалар диссертация мәтінінде келтірілмеген.

5) Индийдің анодтық еруін зерттеуде, 20 – Кесте, 106 бетте поляризациялық кедергі мәндері келтірілген. Бірақ диссертация мәтінінде поляризациялық кедергі мәндері қалай

анықталғандығына тоқталмаған. Бұл жерде, поляризациялық кедергі жартылай логарифмдік поляризациялық қисықтан – Эванс диаграммасынан табылды ма, олай болса төмен поляризация аймағын қолданып табылды ма, әлде басқаша жолмен анықталды ма айтылмаған.

6) Висмутты депрессорлық қоспа ретінде пайдалану, кейбір қоспа элементтерді (Zn, Tl) электрхимиялық белсенді емес интерметаллидтер күйінде байланыстырып, анодтық шламға өткізеді делінген. Бұл интерметаллидтердің түзілу Гиббс бос энергиясы өзгерісінің сан мәндері келтірілмеген және индиймен салыстырмалы талдау жасалынбаған, тек «ауызша» сипаттаумен шектелген.

7) 121 беттегі, 67 – суретте коаксиалды және коаксиалды емес геометриялы электролиз катодының бетінде токтың таралу диаграммасы салыстырылып, келтірілген. Токтың катод бетінде таралуындағы бұл өзгешеліктің қосымша реакция жылдамдықтарына әсеріне тоқталмаған. Меніңше, ток тығыздығы жоғары аймақтарда (егер шекті ток мәнінен асып кететін болса), қосымша реакциялардың үлесі арта түсуі қажет.

8) 124 бетте келтірілген 25 – Кестедегі электролиздің технологиялық сипаттамалары: ток бойынша шығым мен меншікті электрэнергия шығынының есептелу теңдеулері келтірілмеген, жалпы алғанда, белгілі теңдеулер қолданылатындығы түсінікті болғанымен, дегенмен, мәтінде жазбаша сипаттап немесе сілтеме беру қажет еді деп есептеймін.

Қайталап айтқым келеді, жоғарыда келтірілген ұсыныстар мен ескертулер диссертациялық жұмыстың мазмұнын, теориялық және практикалық құндылығын төмендетпейді.

#### **7. Ғылыми дәрежелерді беру ережелерінде көрсетілген талаптарға диссертация мазмұнының сәйкестігі**

Авчукир Хайсаның «6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған «Индийді электрхимиялық рафинирлеуді есептеу әдістерін қолдана отырып жаңғырту» тақырыбындағы диссертациялық жұмысы маңыздылығы, тәжірибелік зерттеулер көлемі, әдістемелік деңгейі, алынған мәліметтердің жаңалығы қазіргі кездегі өзекті мәселе – тазалығы жоғары сирек металдары алу технологияларын жетілдіруді мәселесін шешуге мүмкіндік береді және «6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығына сәйкес келеді. Диссертациялық бөлімдердің өзара ішкі бірлігі мен байланысы сақталынып, жұмыс түсінікті тілде жазылған, Қазақстан Республикасының БҒМ білім беру және ғылым саласындағы бақылау және аттестация комитетінің «Ғылыми дәрежелерді тағайындау ережелерінің» талаптарына толықтай сай келеді, ал оның авторы Авчукир Хайса «6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) дәрежесін алуға толыққанды лайық деп санаймын.

Д.В. Сокольский атындағы  
Жанармай, катализ және  
электрхимия институтының  
«Электрхимиялық технологиялар»  
зертханасының меңгерушісі,  
ҚР Ұлттық ғылым  
академиясының академигі,  
х.ғ.д., профессор



А. Баешов

