Фатима Мұхамбетжанқызы Жұмабайдың
6D072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» оқу бағдарламасы бойынша PhD философия докторы дәрежесін алу үшін «Электрохимиялық поляризация арқылы кейбір d- және p-металдардың қосылыстарын алудың жаңа әдістерін жасау» тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Металдардың бейорганикалық қосылыстары металлургияда, электроникада, медицинада және химиялық технологияда сұранысқа ие. Титан (III), темір (II, III), мыс, қорғасын және басқа да көптеген d- және p-элементтерінің қосылыстары ерекше маңызды болып табылады. Мұндай заттарға тұрақты сұраныстың болуы, оларды селективтілікке, энергия шығындарын азайтуға және экологиялық қауіпсіздікке баса назар аударылатын алу әдістерін жетілдіруді талап етеді. Дәстүрлі жоғары температуралы әдістер көптеген реагенттердің шығындарымен және улы қалдықтардың пайда болуымен іске асырылады. Электрохимиялық әдіс-тәсілдер мақсатты қосылыстарды жұмсақ жағдайларда синтездеуге мүмкіндік беретін, энергия үнемдейтін және және басқарылатын балама ретінде қарастырылады. Осындай әдістерді әзірлеу, ғылыми және практикалық маңызы бар өзекті мәселе болып табылады

Диссертациялық зерттеудің мақсаты: сулы ерітінділерде стационарлы және стационарлы емес токтармен электрохимиялық поляризациялау әдістеріне негізделген, титан, темір, мыс және қорғасын қосылыстарын алудың жаңа әдістерін жасау.

Зерттеу міндеттері:

ғайнымалы ток әсерімен жүргізілетін электролиз әдісімен биполярлы электродтарды пайдалану арқылы және поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен титанның электрохимиялық қасиеттерін зерттеу. Титан диоксидін, хлоридін және титан (III) сульфатын алудың электрохимиялық әдістерін жасау;

ғайнымалы токтың әрбір жартылай периодында бағытталған реакцияларды іске асыру мақсатында, тізбектеле жалғанған екі электролизер жүйесінде жүргізілетін электролиз әдісімен және поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен темірдің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу. Темірдің гидроксидін, оксидтерін, сульфаттарын, хлоридтерін алудың электрохимиялық әдістерін жасау; екі валентті темір иондарының үш валентті күйге дейін тотығу мүмкіндігін зерттеу;

ғайнымалы токпен жүргізілетін электролиз әдісімен және поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен мыстың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу, мыс (II) оксидін алу әдісін жасау; мыс (II) иондарының тотықсыздану процесін зерттеу, мыс (I) сульфиді мен иодидін алудың принципиалды жаңа әдістерін жасау.

ғайнымалы токпен поляризациялау кезінде биполярлы электродтарды пайдалану арқылы жүргізілетін электролиз әдісімен және поляризациялық

қисықтар түсіру арқылы сулы қышқылды ерітінділерде қорғасынның электрохимиялық қасиеттерін зерттеу; қорғасын (II) сульфатын алу әдісін жасау.

Зерттеу әдістері: өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен, катодты импульстік токпен, стационарлы токпен поляризациялау арқылы жүргізілетін электролиз. Айнымалы токтың әрбір жартылай периодын пайдаланып жүргізілетін және биполярлы электродтарды қолдана отырып жүргізілетін электролиз әдісі. Поляризациялық қисықтарды түсіру әдісі, рентгендік фазалық талдау, сканерлеуші электрондық микроскопия, элементтік талдау әдістері.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар (сипаттамалар):

1. Өндірістік жиіліктегі (50 Гц) айнымалы токтың әсерімен биполярлы электродтарды қолдану арқылы сулы қышқылды ерітінділерде электролизді жүргізу, пассивацияға бейім болып келетін, титан мен қорғасынның қарқынды еруіне ықпал етеді. Нәтижесінде, титан электродтарының массасының азаюы биполярлы электродтарсыз электролизге қарағанда 1,38 есе, ал қорғасын электродтарының массасының азаюы 2,4 есе артатыны анықталды.

2. Тізбектеле жалғанған екі электролизер жүйесінде «титан-темір» электродтық жұпты айнымалы токпен поляризациялау оның әрбір жартылай периодында темірдің екі валентті күйіне дейін (Fe^{2+}) тотығуына әкеледі. Бұл жағдайда көрінетін ток бойынша шығым 170-180%-ке жетеді, яғни бір ұяшықты жүйелердің өнімділігінен екі есе жоғары.

3. Қышқыл сулы ерітінділердегі титан (III) сульфаты мыс (II) иондарын элементті күйдегі, белсенді дисперсті мысқа дейін тотықсыздандырады. Алынған мыс натрий тиосульфатымен немесе молекулалық иодпен әрекеттесіп, сәйкесінше мыс (I) сульфидін немесе мыс (I) иодидін түзеді. Реакциялар бөлме температурасында өтеді, ал дәстүрлі әдістерде бұл қосылыстарды алу үшін жоғары температуралар (100^{o} С және одан да жоғары) қажет.

Зерттеудің негізгі нәтижелері және алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

1. Алғаш рет титан электродының айнымалы ток (50 Гц) немесе импульсті токпен алдын-ала поляризациялағаннан кейін өздігінен еритіні, демек, сулы қышқылды ерітінділерде бұл металдың пассивті күйін жоюға болатыны анықталды. Титан биполярлы электродтарын айнымалы токпен 400-2500 А/м² аралығында поляризациялау нәтижесінде пассивті оксидті пленкасы бұзылып, Ti (III) иондары түзілетіні анықталды. Биполярлы электролиз схемасының электродтардың массасының азаюын 1,38 есе арттыратыны көрсетілді, бұл металды ұсынылған әдіспен ерітудің тиімділігін дәлелдейді. Осыған ұқсас тәсіл Pb (II) иондарын түзе еритін қорғасын электродтарына қолданылды, электролиздің биполярлық схемасы электродтардың массасының азаюын 2,4 есеге арттыратыны анықталды.

2. Алғаш рет арнайы құрылған екі тізбектей қосылған электролизерлер қондырғысында «титан-темір» электродтар жұбын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезінде айнымалы токтың әрбір жартылай периодында темірдің тотығуы екі валентті күйге дейін жүретіні көрсетілді, көрінетін ток бойынша шығым 170-180% шамасында, яғни темір бір электролизерде поляризациялауға қарағанда 2 есе қарқынды ериді. Қосымша

тәжірибелер нәтижесінде темір (III) сульфатын алу әдісі жасалды. Тәжірибелер барысында алғаш рет темір (II) иондарын үш валентті күйге дейін қатты фазалық тотықтырғыш, ұнтақ тәрізді қорғасын диоксиді арқылы тотықтыру мүмкіндігі анықталды.

3. Титан (III) сульфатының мыс (II) иондарын сулы қышқыл ерітінділерде бөлме температурасында тотықсыздандырып, жоғары реакциялық қабілетке ие майда дисперсті элементті мыс ұнтағын түзетіндігі алғаш рет анықталды. Жаңадан түзілген белсенді мыс натрий тиосульфаты немесе молекулалық иод сияқты бейорганикалық реагенттермен реакцияларға түсіп, сәйкесінше, Cu_2S және CuI түзетіні алғаш рет көрсетілді. Мыс (I) сульфиді мен мыс (I) иодидін алудың қыздыруды, агрессивті тотықтырғыштарды немесе көп сатылы процестерді қажет етпейтін бір сатылы әдісін жасау технологиялық жаңалық болып табылады. Бұл әдіс реакциялардың сулы ортада, бөлме температурасында жүруімен, улы жанама өнімдердің түзілуімен, сілтілі металдардың тұздары мен күшті тотықсыздандырғыштардың қатысуымен жоғары температурада жүргізілетін белгілі синтез әдістерінен ерекшеленеді. Технология жасыл химия процестеріне, мыс қалдықтарын қайта өңдеуге және өндірістерде түсті металдарды тотықсыздандыруға бейімделуі мүмкін.

Нәтижелердің теориялық және практикалық маңыздылығы

Бұл зерттеуде алынған нәтижелер электрохимия саласындағы, нақтырақ айтқанда, титан, темір, мыс және қорғасынның сулы ерітінділерде стационарлы емес токтардың әсерінен және биполярлы электролиз схемасын қолдану кезіндегі қасиеттері туралы түсініктерді кеңейтеді. Өндірістік жиіліктегі айнымалы ток әсерімен жүргізілетін электролизде биполярлы электродтарды қолданудың жоғары тиімділігі алғаш рет анықталды.

Монополярлы және биполярлы титан электродтарын айнымалы токпен поляризациялау арқылы титан гидроксидін, диоксидін, хлоридін және сульфатын синтездеу мүмкіндігі көрсетілді. Темірдің әртүрлі тотығу дәрежесіндегі қосылыстарын (гидроксидтер, оксидтер, сульфаттар, хлоридтер) алудың электрохимиялық әдістері жасалып, темірдің еру процесін қарқындату үшін айнымалы токтың әрбір жартылай периодын пайдалануға мүмкіндік беретін техникалық шешім ұсынылды.

Алдын ала синтезделген, күшті тотықсыздандырғыш болып табылатын титан (III) сульфатын қолдана отырып, мыс (I) иодиді мен сульфидін алу әдісі жасалды. Сондай-ақ айнымалы ток әсерімен, биполярлы электролиз схемасын қолдану арқылы қорғасын (II) сульфатын алу әдісі жасалды. Алынған қосылыстар қолданбалы құндылыққа ие және өнеркәсіптің әртүрлі салаларында, техникада, соның ішінде электроникада, металлорганикалық синтезде және арнайы мақсаттағы материалдарды жасауда қолдануға болады.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға (жобаларға) сәйкестігі

Тақырып «Лак-бояу өнеркәсібінде пайдаланылатын бейорганикалық пигменттерді екіншілік металлургиялық шикізаттан алудың электрохимиялық әдістерін жасау» жобасының тақырыбымен байланысты, ИРН AP 08856929, «Табиғи ресурстарды, оның ішінде су ресурстарын ұтымды пайдалану, геология,

қайта өңдеу, жаңа материалдар мен технологиялар, қауіпсіз бұйымдар мен конструкциялар» бағыты бойынша 2020-2022 жылдарға арналған ғылыми жобалар бойынша гранттық қаржыландыру аясында орындалды.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмысты орындау барысында жасалған ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелері 25 ғылыми еңбектерде, атап айтқанда, бір монография, екі мақала Scopus және Web of Science базасына енгізілген сілтемелендіру индексі бар журналдарда, процентильдері 44%, 27%, квартильдері Q2 және Q4; төрт мақала Қазақстан Республикасының Ғылым және жоғары білім министрлігінің білім және ғылым саласын бақылау комитеті тарапынан бекітілген басылымдарда; бір мақала, «Жаһандық ғылым және инновациялар, 2020: Орталық Азия» атты Халықаралық ғылыми-практикалық журналда; он мақала және тезистер Отандық және шетелдік халықаралық ғылыми конференциялардың еңбектер жинақтарында жарияланды, бір Еуразиялық патент, бір Қазақстан Республикасының өнертабысқа патенті, пайдалы модельге бес патент алынды.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан үлесі

1. Bayeshova A., Bayeshov A., Zhumabay F., Osińska M., Łęska B. Electrochemical dissolution of titanium under alternating current polarization to obtain its dioxide // Open Chemistry 2024; 22: 20240104. https://doi.org/10.1515/chem-2024-0104 received May 2, 2024 – эксперименттер жасау, оларды сипаттау, рәсімдеу.

2. Bayeshova A.K., Bayeshov A., Zhumabay F.M. On the Dissolution of a Copper Electrode with the Production of Copper (II) Oxide During Alternating Current Polarization in a Sulfate Electrolyte // Portugaliae Electrochimica Acta, 42. – 2024. – P. 273-283 – эксперименттер орындау, нәтижелерді өндеу, сипаттау, рәсімдеу, редакциялау.

3. Bayeshova A.K., Kongyratbay A.M., Zhumabay F.M., Bayeshov A., Leska B. Obtaining of lead (II) sulfate by polarization of bipolar lead electrodes with alternating current // «Вестник КарГУ». Серия «Химия». – 2019. – № 4(96). – P.83-91 – эксперименттер орындау, әдебиеттер жинау, нәтижелерді өңдеу, сипаттау.

4. Баешова А.К., Жұмабай Ф.М., Абукасова А.Б., Баешов А. Мыс (I) иодидін алудың жаңа әдісін жасау // Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы. – 2019. – № 1(126). – Б. 8-15 – эксперименттер орындау, нәтижелерді өндеу, сипаттау, рәсімдеу, редакциялау.

5. Bayeshova A.K., Bayeshov A., Zhumabay F.M. Shakenova M.Sh. Iron sulfates production being polarized by the direct and alternating current // Complex Use of Mineral Resources. – 2019. – № 4. – P.57-63 – эксперименттер орындау, әдебиеттер жинау, нәтижелерді өндеу, сипаттау, рәсімдеу, редакциялау.

6. Баешова А.К., Баешов А.Б., Жұмабай Ф.М., Кадирбаева А.С. Растворение железа в растворе хлорида натрия при поляризации переменным током // Комплексное использование минерального сырья. – 2021. – №3 (318). – С. 51-61 – эксперименттер орындау, әдебиеттер жинау, нәтижелерді өндеу, сипаттау.

7. Баешова А.К., Баешов А., Жұмабай Ф.М. Монография. «Электрохимический синтез соединений некоторых d- и p- металлов при

поляризации переменным током» // Алматы: ИД «Жибек жолы». – 2022 – әдебиет жинақтау, рәсімдеу, титан, мыс, темір, қорғасынға қатысты эксперименттер жасау, нәтижелерін өндеу, деректерді жинақтау.

8. Баешова А.К., Баешов А., Жұмабай Ф.М. Способ получения диоксида титана. Евразийский Патент на изобретение № 042064, опубл. 30.12.2022.

9. Баешова А.К., Баешов А., Жұмабай Ф.М., Тажибаева А.Ш. Химический способ получения сульфида одновалентной меди. Өнертабысқа ҚР патенті, № 36190, бюл. № 17, 28.04.2023.

10. Баешов А., Баешова А.К., Жұмабай Ф.М., Шакенова М.Ш. Үш валентті темір сульфатын алу тәсілі. ҚР патенті, 4329, бюл. № 9, 27.09.2019.

11. Баешов А., Баешова А.К., Турлыбекова М.Н., Абдувалиева У.А., Жұмабай Ф.М., Абукасова А.Б. Мыс (I) иодидін алудың химиялық тәсілі. ҚР патенті, 3829, бюл. № 14, 05.04.2019.

12. Баешова А. К., Баешов А., Баешова С. А., Мырзабеков Б.Э., Жұмабай Ф.М. Екі валентті темір иондарын тотықтыру тәсілі. ҚР патенті, 4604, бюл. № 22, 14.01.2020.

13. Баешова А. К., Баешов А., Жұмабай Ф.М. Титан диоксидін алу тәсілі. ҚР патенті, 6326, бюл. № 47, 26.11.2021.

14. Баешова А.К., Баешов А., Қоңыратбай Ә.М., Жұмабай Ф.М. Қорғасын (II) сульфатын алу тәсілі. ҚР патенті, 4261, бюл. № 33, 29.08.2019.

8-14 еңбектерде – патенттік ізденіс жасау, эксперименттер орындау, нәтижелерді өндеу, тапсырыстар дайындау, рәсімдеу.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, әдеби шолудан, 6 тараудан, қорытындыдан құралған. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 195 дереккөзді қамтиды, оның арасында докторанттың авторлық бірлестікте жазылған жарияланымдарына сілтемелер жасалған. Жұмыстың мазмұны 150 беттен, 75 сурет және 21 кестеден, қосымшалардан тұрады.