

## FORMATION OF COPPER POWDER BY USING «Ti-Cu» ELECTRODE IN ACIDE SOLUTION AT POLARIZATION OF ALTERNATING CURRENT

A. B. Bayeshov, U. A. Abduvaliyeva, D. A. Abizhanova, N. S. Ivanov

D. V. Sokolsly Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: bayeshov@mail.ru, abdumida14@gmail.com

**Keywords:** electrochemistry, copper, titanium, alternating current, polarization, powder, oscillogram.

**Abstract.** The article describes the scientific data obtained from the study of electrochemical dissolution of copper, followed by obtaining the metal powders during polarization by alternating current in sulfuric acid solution of copper (II). In the process electrodissolution copper electrode and the formation of copper powders studied the effect of electrolysis parameters such as current density on the titanium and copper electrodes, the initial concentration of copper ions (II) and sulfuric acid, the frequency of the alternating current and the optimal conditions under which these processes are intensified. The measurement of amplitude current value by the time at polarization of copper with alternating and pulsed sinusoidal current in acid solution was shown. It is shown that the use of an industrial alternating current frequency of 50 Hz is the most optimal, since the observed maximum value of said output current of formation of copper powder that reaches 57.9% and the current efficiency of dissolution of copper is 77.9%.

УДК 541.3

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ «Ти-Си» ЭЛЕКТРОДОВ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

А. Б. Баевшов, У. А. Абдувалиева, Д. А. Абижанова, Н. С. Иванов

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** электрохимия, медь, титан, переменный ток, поляризация, порошок, осциллографма.

**Аннотация.** В статье приведены научные данные, полученные по исследованию электрохимического растворения меди, с последующим получением порошков металла при поляризации переменным током в сернокислом растворе меди (II). На процессы электрорастворения медного электрода и формирования порошков меди изучено влияние таких параметров электролиза, как, плотность тока на титановом и медном электродах, исходная концентрация ионов меди (II) и серной кислоты, частоты переменного тока и определены оптимальные условия, при которых указанные процессы интенсифицируются. Приведены осциллограммы изменения величины амплитуды тока от времени при поляризации меди переменным и синусоидальным импульсным токами в сернокислом растворе. Показано, что использование промышленного переменного тока частоты 50 Гц является наиболее оптимальным, так как при указанном значении наблюдается максимальный выход по току образования порошка меди, который достигает 57,9 %, а выход по току растворения меди составляет 77,9 %.

В настоящее время почти вся электрическая энергия вырабатывается в виде энергии переменного тока. Это объясняется преимуществом производства и транспортировки этого вида энергии. Переменный ток в основном получают на стационарных электростанциях, преобразуя с

помощью генераторов турбин механическую энергию в электрическую. Основное преимущество переменного тока по сравнению с постоянным заключается в возможности с помощью трансформаторов повышать или понижать напряжение и с минимальными потерями передавать электрическую энергию на большие расстояния, а в трехфазных источниках питания получать сразу два напряжения: линейное и фазное. Кроме того, генераторы и двигатели переменного тока более просты по устройству, надежней в работе и проще в эксплуатации по сравнению с машинами постоянного тока.

Ранее нами исследовано электрохимическое поведение меди в сернокислом растворе при поляризации постоянным током. Изучено анодное и катодное поведение меди в кислых растворах [1-15]. Целью настоящей работы явилось исследование электрохимического поведения меди при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц в сернокислых растворах и оценка влияния различных параметров электролиза на выход по току (ВТ) анодного и катодного процессов. Электролиз проводили в сернокислом растворе меди, в качестве электродов использовались медь и титан. Выход по току рассчитывали для катодного процесса на катодный полупериод переменного тока, а для анодной реакции - на анодный полупериод.

При высоких плотностях тока в диапазоне 20 – 180 кА/м<sup>2</sup> на поверхности титанового электрода формируется оксидная пленка ( $Ti_xO_y$ ), обладающая полупроводниковыми свойствами. В этой связи, когда титановый электрод находится в анодном полупериоде переменного тока, прекращается протекание тока в электрохимической цепи, и в этот момент на втором медном электроде не протекают никакие реакции. В катодном полупериоде переменного тока на титане восстанавливаются ионы меди (II) и водорода по реакции:



Осциллограмма тока при поляризации Cu-Ti пары электродов наглядно показана на рисунке 1. Из осциллограммы 1 видно, что величина тока анодного полупериода на титане срезается, а катодный остается без изменений. Следует отметить, что изменение величины тока анодного полупериода в каждом конкретном случае зависело от состава раствора и главным образом от плотности тока на титановом электроде.



Рисунок 1 – Изменение величины амплитуды тока от времени в сернокислом растворе меди при поляризации переменным током частотой 50 Гц с использованием медного и титанового электрода

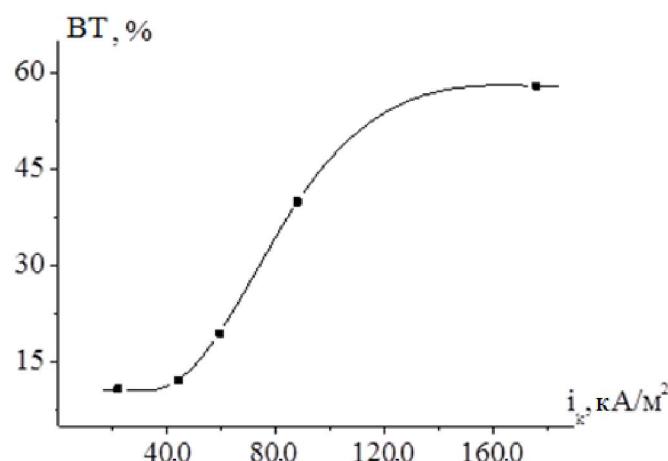
Для сравнения на рисунке 2 приведена осциллограмма, где отражено изменение величины амплитуды тока от времени при поляризации импульсным током синусоидального вида.

Исследовано растворение медного электрода и восстановление ионов меди (II) в сернокислом растворе меди (II) в зависимости от плотности тока на титановом катоде и медном аноде (рисунок 3). С повышением катодной плотности тока на титановом электроде наблюдается закономерное увеличение выхода по току образования порошка меди.

Оптимальной плотностью тока является 176,0 кА/м<sup>2</sup>, дальнейшее увеличение нецелесообразно, так как повышается температура раствора (Джоулевое тепло).



Рисунок 2 – Изменение величины амплитуды тока от времени в сернокислом растворе меди при поляризации импульсным током синусоидального вида (в электрохимическую цепь последовательно соединен диод)



$i_{Cu} = 400 \text{ A/m}^2$ ; 5 г/л Cu(II) + 50 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\tau = 0,5 \text{ ч}$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$

Рисунок 3 – Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току (BT) образования порошка меди при поляризации переменным током

Совместно с исследованием процесса формирования порошка меди также получены результаты по анодному растворению меди в данных условиях. В таблице 1 представлены результаты исследований, проведенных по изучению влияния анодной плотности переменного тока на ВТ растворения меди. Показано, что увеличение плотности переменного тока со 100 до 800  $\text{A/m}^2$  приводит к интенсификации процесса растворения меди и увеличению ВТ с 29,3 % до 110,6 %, соответственно.

Таблица 1 – Влияние плотности переменного тока на меди на ВТ растворения меди  
 $\tau = 0,5 \text{ ч}$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ; 5 г/л Cu(II) + 50 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $i_{Ti} = 176,0 \text{ kA/m}^2$

$i_{Cu}, \text{A/m}^2$	100	200	300	400	800
ВТ, %	29,3	30,2	31,0	77,9	110,6

В серной кислоте медь растворяется по следующей реакции:



При нахождении в анодном полупериоде переменного тока медный электрод может растворяться с образованием одно- и двухвалентной меди:





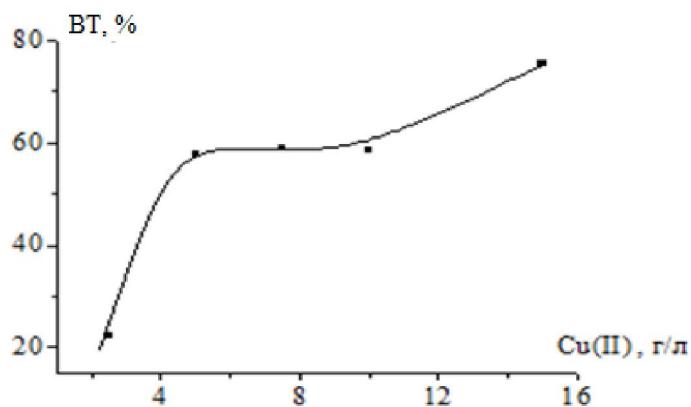
Следует отметить, что одновалентные ионы меди в сернокислом растворе не устойчивы. Поэтому в основном образуются двухвалентные ионы меди. Последние реагируя в растворе с сульфат-ионами образуют сульфат меди по уравнению:



Увеличение ВТ растворения меди, превышающий 100 % объясняется протеканием реакции диспропорционирования:



На рисунке 4 представлены результаты по влиянию исходной концентрации меди (II) (от 2,5 до 15 г/л) на выход по току образования порошка меди при поляризации переменным током.



$$i_{\text{Cu}} = 400 \text{ A/m}^2; i_{\text{Ti}} = 176,0 \text{ kA/m}^2; 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}$$

Рисунок 4 – Влияние концентрации меди (II) на ВТ образования порошка меди при поляризации переменным током

Увеличение содержания меди (II) в растворе приводит к увеличению ВТ образования порошка меди, что является закономерным для данного процесса. Но при высоких концентрациях (выше 10 г/л) меди на катоде начинают формироваться компактные осадки.

Исследовано влияние исходной концентрации меди в растворе на ВТ растворения медного электрода при поляризации переменным током. Как видно из таблицы 2, с повышением концентрации меди (II) от 2,5 до 7,5 г/л наблюдается увеличение ВТ растворения меди с 57,0 до 90,9 %, дальнейшее повышение практически не влияет.

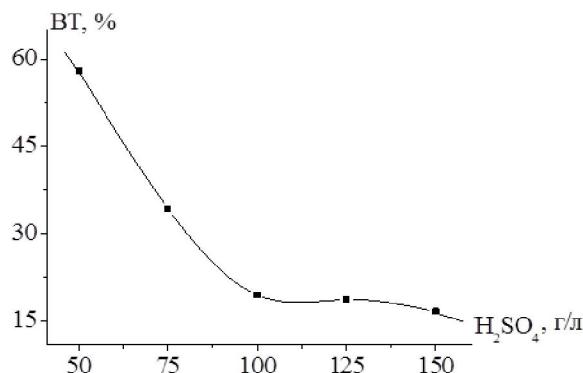
Таблица 2 – Влияние концентрации меди (II) на ВТ растворения медного электрода:  
 $i_{\text{Cu}} = 400 \text{ A/m}^2; i_{\text{Ti}} = 176,0 \text{ kA/m}^2; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}; 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$

C, г/л	2,5	5	7,5	10	15
TП, %	57,0	77,9	90,9	89,2	89,3

Исследовано влияние концентрации серной кислоты на выход по току образования порошка меди при поляризации переменным током. Как видно из рисунка 5, с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается снижение ВТ образования порошка меди, что объясняется обратным химическим растворением в серной кислоте образующихся порошков меди в присутствии кислорода воздуха [16]:



При исследовании влияния концентрации серной кислоты на выход по току растворения меди, установлено, что при поляризации переменным током с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выход по току растворения меди снижается (таблица 3), что связано с частичной пассивацией медного электрода.



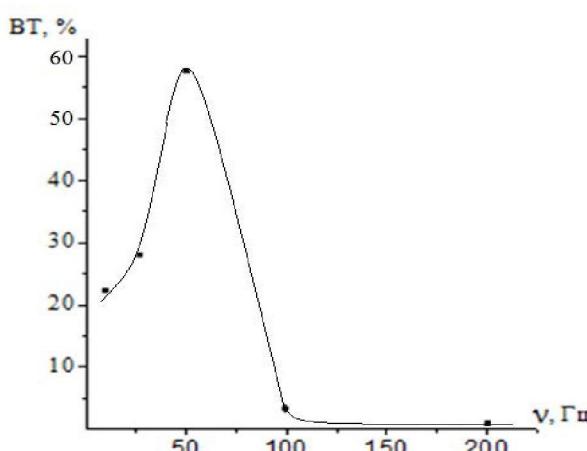
$i_{Cu} = 400 \text{ A/m}^2; i_{Ti} = 176,0 \text{ kA/m}^2; 5 \text{ г/л Cu(II)}; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}$

Рисунок 5 – Влияние концентрации серной кислоты на ВТ образования порошка меди при поляризации переменным током

Таблица 3 – Влияние концентрации серной кислоты на выход по току растворения меди при поляризации переменным током  $i_{Cu} = 400 \text{ A/m}^2; i_{Ti} = 176,0 \text{ kA/m}^2; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}; 5 \text{ г/л Cu(II)}$

C, г/л	50	75	100	125	150
TП, %	77,9	71,4	44,7	42,6	40,7

При исследовании влияния частоты переменного тока (рисунок 6), установлено, что кривая ВТ образования порошка меди проходит через максимум. Оптимальной частотой тока, при котором ВТ образования порошка меди достигает максимального значения (57,9 %) является 50 Гц. Снижение выхода по току при частоте тока выше 50 Гц вызвано с уменьшением величины средней амплитуды тока при увеличении частоты переменного тока, что ведет к снижению поляризации электродов. В данном случае использование промышленного переменного тока частоты 50 Гц является наиболее оптимальным.



$i_{Cu} = 400 \text{ A/m}^2; i_{Ti} = 176,0 \text{ kA/m}^2; 5 \text{ г/л Cu(II)} + 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}$

Рисунок 6 – Влияние частоты переменного тока на ВТ образования порошка меди при поляризации переменным током

При указанной величине частоты наблюдается максимальный ВТ (77,9 %) электрорасщорения меди. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние частоты переменного тока на выход по току растворения меди  $i_{Cu} = 400 \text{ A/m}^2; i_{Ti} = 176,0 \text{ kA/m}^2; \tau = 0,5 \text{ ч}; t = 20^\circ\text{C}; 5 \text{ г/л Cu(II)} + 50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$

v, Гц	10	30	50	100	200
TП, %	56,1	62,7	77,9	7,0	7,7

Таким образом, нами исследовано влияние плотности тока, исходной концентрации ионов меди (II) и серной кислоты в растворе, а также частоты переменного тока на ВТ образования порошка меди и ее растворения при поляризации переменным током пары электродов «титан-медь». Установлено, что максимальный ВТ образования порошка (75,5 %) наблюдается при катодной плотности тока 176,0  $\text{kA/m}^2$ , частоты переменного тока 50 Гц, концентрации серной кислоты и ионов меди (II) в растворе 50 и 15 г/л, соответственно. Оптимальными условиями растворения меди являются следующие параметры: анодная плотность тока на меди – 800  $\text{A/m}^2$ , концентрации меди (II) – 5 г/л, концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л, частота тока – 50 Гц. При этом максимальный ВТ растворения меди составляет 110,6 %. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что, используя переменный ток промышленной частоты, можно получать порошки меди.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баешов А.Б., Макаров Г.В., Букетов Е.А. Участие купроинов в электродном процессе при электрографинировании меди / В кн. «Химическая технология и силикаты», изд-во «Наука», А-Ата, 1974, с.349-351.
- [2] Букетов Е.А., Баешов А.Б., Макаров Г.В. О механизме ионизации меди в системе Cu-Cu(II)-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -  $\text{H}_2\text{O}$  / В кн. «Физико-химическое изучение систем с участием элементов первой группы», изд-во «Наука», А-Ата, 1974, с.9-13.
- [3] Баешов А.Б., Макаров Г.В., Букетов Е.А. Исследование процесса ионизации меди в сернокислых растворах / Ж.прикл. химии, № 9, 1975, -С. 1896-1899.
- [4] Баешов А.Б., Макаров Г.В., Букетов Е.А. Об электрохимическом поведении меди в сернокислых растворах / Тезисы докладов XI-Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, «Наука», М. №3, 1975, с. 235-237.
- [5] Баешов А.Б., Макаров Г.В., Букетов Е.А. Об образовании порошка при электрографинировании меди / В кн. «Теоретические основы переработки органического минерального сырья», Караганда, изд-во КарГУ, 1976, с.13-17.
- [6] Баешов А.Б., Макаров Г.В., Утнасина Н., Угорец М.З., Новик С.Н. Электрографинирование меди в сернокислых растворах в присутствии титана (IV) / В кн. «Теоретические основы переработки органического минерального сырья», Караганда, изд-во КарГУ, 1976, с.18-22.
- [7] Баешов А.Б. Изучение путей появления металлической меди в медеэлектролитном пламе при электрографинировании меди / Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции молодых ученых, посвящен-ной XXV съезду КПСС и XIV съезду КП Казахстана, «Наука», 1976, с.52-53.
- [8] Баешов А.Б. Поведение низковалентных ионов  $\text{Cu}^+$  в процессе электрографинирования меди в сульфатном растворе / В кн. «Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции», Усть-Каменогорск, 1977, с.172-173.
- [9] Макаров Г.В., Букетов Е.А., Каплан Н. О механизме электродных процессов при электрографинировании меди в сульфатных растворах / В кн. «Теоретические основы переработки минерального и органического сырья», вып. IV. – Караганда, изд-во КарГУ, 1977, с. 11-14.
- [10] Баешов А.Б., Борова Е.Н., Баешова А.К., Журинов М.Ж. Способ получения медного порошка по методу Баешова-Журинова / А.с. СССР № 1441830 от 27.01.87 – 4 с.
- [11] Баешов А.Б., Борова Е.Н., Журинов М.Ж. Получение порошковой меди переменным током из сернокислых растворов / В кн.: Сборник по химии, А-Ата, 1988, вып. II , с. 127-133.
- [12] Баешов А.Б., Доспаев М.М., Рустембекова К., Баешова А.К. О формировании оксида меди (I) при поляризации медного электрода переменным током / В кн.: Иссл-ние электрохим-ких превращений простых и сложных веществ в растворе, Караганда, КарГУ, 1990, с. 9-15.
- [13] Bayeshov A.B., Nurdillayeva R.N., Zhylysbayeva A.N. Electrochemical behavior of Cu-Zn Alloy(Brass) in Acid Media at Polarization with Assimmitric Alternating Current / Physical Chemistry, Abstroet Book for., 2012, p. 97, Mugla, Turkiye, P. 225-227.
- [14] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э. Электрохимическое поведение медного электрода в солянокислой среде / Вестник НАН РК, №5, 2012, с.33-37.
- [15] Баешов А.Б., Кадирбаева А., Журинов М. Мыстың электрохимиялық еру ерекшелігін айнымалы ток қатысында зерттеу / Тр. Пятой межд. научно-практич. конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы, КБТУ, 2013, Т. 1, С.43-46.
- [16] <http://www.alhimikov.net/cuprum/01.html>

## REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Buketov Ye.A. V kn. «Himicheskaya tehnologuya i silikaty», Izd-vo «Nauka», A-Ata, 1974, 349-351. (in Russ.).
- [2] Buketov Ye.A., Bayeshov A.B., Makarov G.V. V kn. «Fiziko-himicheskoe izuchenie sistem s uchastiem elementov pervoj gruppy», izd-vo «Nauka», A-Ata, 1974, 9-13. (in Russ.).
- [3] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Buketov Ye.A. Zh.prikl. himii, 1975, 9, 1896-1899. (in Russ.).
- [4] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Buketov Ye.A. Tezisy dokladov XI-Mendeleevskogo sъezda po obshhej i prikladnoj himii, M. «Nauka», 1975, 3, 235-237. (in Russ.).
- [5] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Buketov Ye.A. V kn. «Teoreticheskie osnovy pererabotki organicheskogo mineral'nogo syr'ja», Karaganda, izd-vo KarGU, 1976, 13-17. (in Russ.).
- [6] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Utnasina N., Ugorets M.Z., Novik C.N. V kn. «Teoreticheskie osnovy pererabotki organicheskogo mineral'nogo syr'ja», Karaganda, izd-vo KarGU, 1976, 18-22. (in Russ.).

- [7] Bayeshov A.B. *Tezisy dokladov respublikanskoy konferencii molodyh uchenyh, posvjashchen-noj XXV s'ezdu KPSS i XIV s'ezdu KP Kazahstana*, «Nauka», 1976, 52-53. (in Russ.).
- [8] Bayeshov A.B. V kn. «Tezisy dokladov respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferencii», Ust'-Kamenogorsk, 1977, 172-173. (in Russ.).
- [9] Bayeshov A.B., Makarov G.V., Buketov Ye.A., Kaplan N. V kn. «Teoreticheskie osnovy pererabotki mineral'nogo i organiceskogo syr'ja», vyp.IV – Karaganda, izd-vo KarGU, 1977, 11-14. (in Russ.).
- [10] Bayeshov A.B., Borova E.N., Bayeshova A.K. A method for producing copper's powder by Bayeshov-Zhurinov's method / Certificate of authorship. USSR № 1441830, 27.01.87, 2. (in Russ.).
- [11] Bayeshov A.B., Borova E.N., Zhurinov M.Zh. V kn.: *Sbornik po himii, A-Ata*, 1988, II, 127-133. (in Russ.).
- [12] Bayeshov A.B., Dospayev M.M., Rustembekova K., Bayeshova A.K. V kn.: Issl-nie jelektrohim-kih prevrashhenij prostyh i slozhnyh veshhestv v rastvore, Karaganda, KarGU, 1990, 9-15. (in Russ.).
- [13] Bayeshov A.B., Nurdillayeva R.N., Zhylysbayeva A.N. *Physical Chemistry, Abstroet Book for.*, 2012, 97, Mugla, Turkiye, 225-227 (in Eng.).
- [14] Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. *Vestnik NAN RK*, 5, 2012, 33-37. (in Russ.).
- [15] Bayeshov A.B., Kadirbayeva A., Zhurinov M.Zh. Tr. Pjatoy mezhd. nauchno-praktich. konf. «Problemy innovacionnogo razvitiya neftegazovoj industrii» Almaty, KBTU, 2013, 1, 43-46. (in Russ.).
- [16] <http://www.alhimikov.net/cuprum/01.html> (in Russ.).

## ҚҰКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ «Ti-Cu» ЭЛЕКТРОДТАРЫН ҚОЛДАНА ОТЫРЫП АЙНЫМАЛЫ ТОК АРҚЫЛЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ МЫС ҰНТАҚТАРЫНЫң ҚАЛЫПТАСУЫ

Баешов Ә.Б., Абдувалиева У.А., Әбіжанова Д.Ә., Иванов Н.С.

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: электрохимия, мыс, титан, айнымалы ток, поляризация, ұнтақ, осциллограмма.

**Аннотация.** Макалада құрамында мыс (II) иондары бар құкірт қышқыллы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған мыстың электрохимиялық еруі және оның ұнтақтарын алу бойынша ғылыми мәліметтер келтірілген. Мыс электродының электрохимиялық еруіне және мыс ұнтақтарының түзілуіне электролиз параметрлерінің, яғни титан және мыс электродтарындағы ток тығыздығы, құкірт қышқыллы мен мыс (II) иондарының бастапқы концентрациясы және айнымалы ток жиілігінің әсерлері қарастырылып, бұл процесстер жүруінің оңтайлы шарттары табылды. Мысты құкірт қышқыллы ерітіндісінде айнымалы және синусоидалы импульсті токтармен поляризациялау барысында түсірілген ток амплитудасы мәнінің уақытқа тәуелді өзгеруінің осциллограммалары келтірілді. Жиілігі 50 Гц болған өндірістік айнымалы токты қолданған кезде мыс ұнтақтары түзілуінің (57,9 %) және мыс электроды еруінің (77,9 %) максималды ток шығымдары байқалады, сондықтан осы ток жиілігі оңтайлы шарттардың бірі болып табылатындығы көрсетілді.

Поступила 22.05.2015 г.

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 4, Number 356 (2015), 28 – 38

## MATHEMATICAL MODELING AS A TOOL FOR OIL SPILL EMERGENCY RESPONSE: CASE STUDY OF KASHAGAN OIL FIELD, KAZAKHSTAN

B. E. Bekmukhamedov, B. D. Akhmetov, Zh. Sh. Zhantayev

National Center of Space Research and Technology, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: baur\_gis@mail.ru; eng.akhmetov@gmail.com; nckit@spaceres.kz

**Key words:** Kashagan, oil spill, oil field, spreading, evaporation, emulsification, mathematical modeling.

**Abstract.** Oil spills are dangerous to the environment. Kashagan, one of the biggest oil fields in Caspian Sea, have high probability to release oil contaminations to the sea. In case of emergency situations, we must be ready to