

УДК: 541.13

А. Б. БАЕШОВ¹, А. С. КАДИРБАЕВА¹, А. К. БАЕШОВА², М. Ж. ЖУРИНОВ¹

¹Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы,
²эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ)

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ МЫС (II) СУЛЬФАТЫН ЖӘНЕ ХЛОРИДІН АЛУ

A. B.¹. Bayeshov, A. S.¹. Kadirbayeva, A. K.². Bayeshova, M. J.¹. Jurinov

¹«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V.Sokolsky», Almaty

²Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty)

SYNTHESIS OF CHLORIDE (I) AND COPPER SULFATE (II) FOR INDUSTRIAL POLARIZATION ACIDIC ENVIRONMENT

Keywords: Synthesis of chloride (I) and copper sulfate (II) for industrial polarization.

Abstract: The investigated electrochemical behavior of copper in solutions of hydrochloric acid and sulfuric acid from industrial polarization alternating current. The influence various parameters of current efficiency of copper dissolution: the current density on copper electrode, electrolyte concentration and copper ions (II), temperature of electrolyte. The optimum conditions for the formation of chloride and copper sulfate (II). The purpose of this study is to obtain copper sulfate (II) chloride and copper (I) at the polarization industrial alternating current. Feature of the electrochemical method is processes profitability, purity of the products, conducting electrolysis at room temperature, improved working conditions, also not observed poisonous gases. After electrolysis solutions in sulfuric acid and hydrochloric acid formed by the copper compound, evaporated, filtered and dried. XRD results prove that the compound is formed of copper sulfate (II) chloride and copper (I). Under optimum conditions, the current efficiency formation of copper sulfate (II) chloride and copper (I) in solutions of sulfuric acid and hydrochloric acid, respectively 108.7 % and 198.3 %.

Аннотация. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыстың күкірт және тұз қышқылы ертітінділерінде еру заңдылықтары анықталды. Мыс сульфаты және мыс (I) хлоридінің түзілуінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, электролит және ертітіндідегі мыс (II) иондарының концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылып, мыстың жоғарғы ток бойынша шығыммен ертітіндігін көрсетілді. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері негізінде, мыс сульфаты және мыс (I) хлоридінің түзілуінің оптимальді жағдайлары қалыптастырылды.

Ключевые слова: өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы мыс (II) сульфатын және хлоридін алу.

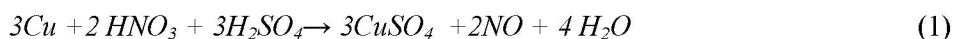
Терік сөздер: электрод, поляризация, электролизер, период, электролит.

Қазіргі таңда электр энергиясының барлығы дерлік айнымалы ток түрінде алынады, себебі айнымалы токты тасымалдау ыңғайлы болып табылады. Бұл айнымалы токтың өндірісте кеңінен қолданылуына мүмкіндік береді. Айнымалы токтың тұрақты тоқтан негізгі артықшылығы – токкернеуін жоғарылату немесе төмендету, өте оңай және алыс ара қашықтыққа электр энергиясын шығынсыз тасымалдауға мүмкіндік тудырады [1, 2].

Әдеби деректер бойынша, мыс сульфаты тамақ өндірісінде фиксатор және консервант ретінде қолданылады, ал медицинада – көз, тері ауруларына қарсы табылмас антисептик. Мыс сульфаты химия өндірісінде әртүрлі химиялық қосылыстар алуда, оның ішінде, органикалық бояғыштар, минералды бояулар және жасанды талшықтар алуда кеңінен пайдаланылады, ал металлургияда – мыс ұнтақтарына алуда, мыс қаптамаларын қалыптастыруда кеңінен қолданыс тауып келеді [3].

Мыс (I) хлориді химиялық өндірісте, әсіресе органикалық заттарды синтездеуде кеңінен қолданылатын күшті тотықсыздандырғыш болып табылады. Ацетиленді тазартуда және анализ кезінде СО газын сіңіруші құрал ретінде қолданылады. Органикалық синтез кезінде, мысалы метан мен этиленді хлорлауда катализатор қызметін атқарады [4].

Мыс сульфатын алудың химиялық әдісі бойынша – азот және күкірт қышқылы қоспа ерітіндісі қолданылады[5]:



Бұл әдістің өзіне тән кемшіліктері де бар: бөлме температурасында мыс сульфатының түзілуі өте баяу жүреді, сондықтан реакция жылдамдығын арттыру үшін бұл реакцияны жоғарғы температураларда жүргізеді. Ал, алынған өнім азот қышқылымен ластанады, сондықтан таза мыс (II) сульфатын алу үшін оны тазарту мақсатында 2-3 рет қайта кристалдау қажеттілігі туындайды. Бұл химиялық әдістің тағы бір үлкен кемістігі, (1) реакция бойынша мыс сульфаты түзілу барысында улы газ – азот оксиді бөлінеді, ол өз кезегінде жұмыс жағдайын күрт нашарлатады;

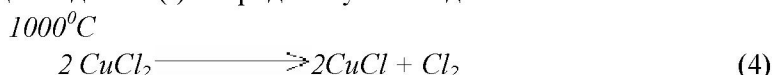
Ал, мыс (I) хлоридін алудың химиялық тәсілмен алудың бірнеше әдісі бар. Мысты таза хлор газымен әрекеттестіру арқылы [6]:



Осы реакцияға ұқсас реакцияны (O_2 , HNO_3 , $KClO_3$) тотықтырғыштар қатысында жүгізу болады:



Мыстың (II) хлоридін ыдырату арқылы да мыс(I) хлоридін алуға болады:



Бұл әдістіндеөзіне тән кемшіліктері де бар: бөлме температурасында мыс сульфатының түзілуі өте баяу жүреді, сондықтан реакция жылдамдығын арттыру үшін бұл реакцияны жоғарғы температураларда жүргізеді. Мыс(I) хлоридін алудың химиялық әдісінің тағы бір үлкен кемістігі, (4) реакция бойынша мыс (I) хлоридін түзілу барысында улы газ – хлор бөлінеді.

Аталған кемшіліктерді жою мақсатында мыс сульфаты және мыс (I) хлоридін электрохимиялық жолмен өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу тәсілдері қарастырылады.

Электрохимиялық әдістің артықшылығы – процестің қарапайымдылығы, алынған өнімнің тазалығы, улы газдың бөлінбеуі, электролиздің бөлме температурасында өтуі, жұмыс жағдайының жақсаруы.

Мыс электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық қасиетін зерттеуге арналған тәжірибелер сыйымдылығы 100 мл-лік термостатталған шыны электролизерде жүргізілді. Электрод кеңістігі бөлінбеген электродтар ретінде титан сымы (ауданы $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$) және мыстан жасалған (өлшемі $13,68 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) тік бұрышты пластинка қолданылды. Егер мыс және титан жұбы электродтарын H_2SO_4 ерітіндісінде жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялайтын болсақ, мыс электродының мыс (II) иондарын түзе отырып қарқынды еритіндігін байқауға болады. Айта кету керек екі мыс электродын айнымалы токпен поляризациялананда олардың еруі байқалмады.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде мыстың еруінің ток бойынша шығымына (ТШ) титан электродындағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (1-сурет). Суретте көрсетілгендей зерттеу нәтижелері, титандағы ток тығыздығын арттыру барысында, мыс электродының еруінің ток бойынша шығымының артатындығы, ал 100 кА/м^2 соң, төмендейтіні байқалады. Ток тығыздықтары $90-110 \text{ кА/м}^2$ аралығында мыстың еруінің ток бойынша шығымының максималды мәндерін байқауға болады. Титан электродында ток тығыздығы 100 кА/м^2 жоғары болғанда, оның бетінде винтельдік қасиеттері төмен оксид пленкалары түзіліп, нәтижесінде мыс электродының бағытты еруін төмендетеді. Бұл зерттеулерде мыстың еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелді.

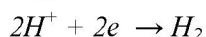
Мыс-титан электродтар жұбын күкірт қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде айнымалы токтың анод жартылай периодында, мыс екі валентті катиондарын түзе ери алады:



Ерітіндіге өткен мыс (II) иондары сульфат-иондарымен әрекеттесіп мыс сульфатын түзеді:

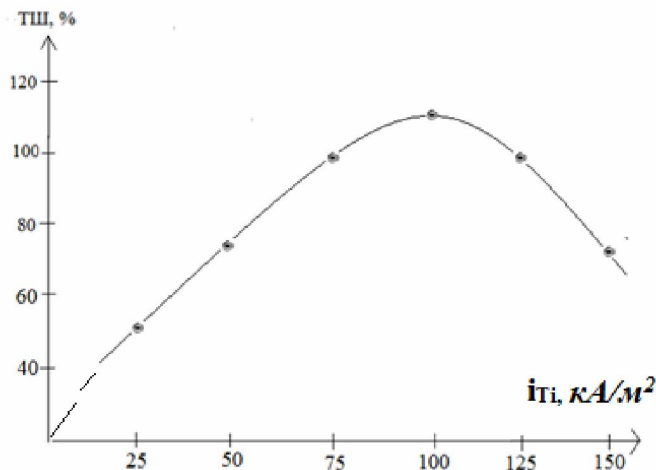


Осы сәтте айнымалы токтың катодты жартылай периодында титан электроды болады дағы, онда сутегі иондарының тотықсыздануы жүреді:



Ал, айнымалы токтың анодты жартылай периодында титан электродының бетінде титан оксиді түзіледі, ол жартылай өткізгіштік қасиетке ие, нәтижесінде электрохимиялық тізбектен ток

жүрмей қалады.



1 – сурет. Мыс-титан жұбы электродтарын айнымалы токпен поляризацияланғанда мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері

$$i_{Cu} = 200 \text{ кА/м}^2, [\text{H}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ г/л}, \tau = 0,5 \text{ ч}, t = 20^\circ\text{C}$$

Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыстың еруінің ток бойынша шығымына мыс электродындағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (2-кесте). Ток тығыздығын 50-250 кА/м² аралығында мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымы жоғарылайды.

2-кесте. Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына мыс электродындағы ток тығыздығының әсері ($i_{Ti} = 125 \text{ кА/м}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ г/л}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$, $t = 20^\circ\text{C}$).

2-кесте.

i_{Cu} , А/м ²	50	100	150	200	250
ТП, %	68,1	81,2	98,6	110,1	127,3

Мыс электроды айнымалы токтың анодты жартылай периодында мыстың Cu(II) иондарына дейін (5-реакция) химиялық тотығуы жүре алады. Анод жартылай периодында түзілген екі валентті мыс иондары мыс электродымен әрекеттесіп химиялық репропорциялану реакциясы орын алады:



Көрсетілген химиялық (7) реакцияның жүруі мыстың еруінің ток бойынша шығымының 100 %- дан асуына мүмкіншілік береді (2-кесте).

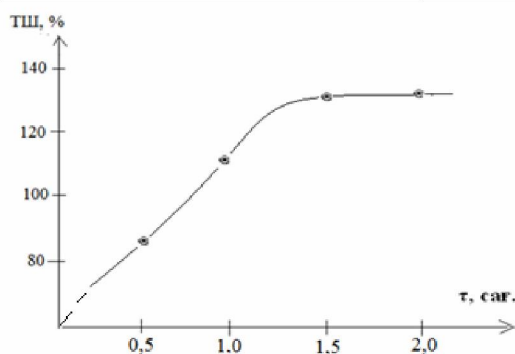
Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері зерттелінді (3-кесте).

3-кесте. Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері ($i_{Ti} = 125 \text{ кА/м}^2$; $i_{Cu} = 200 \text{ А/м}^2$; $\tau = 0,5 \text{ ч}$; $t = 20^\circ\text{C}$)

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, г/л	50	100	150	200	250
ТП, %	107,2	128,3	120,4	112,6	95,4

Қышқыл концентрациясын өзгерту мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымына мардымды әсер етеді. Күкірт қышқылының концентрациясы 50-100 г/л интервалында мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымы 107-128%-ға артады, ал концентрацияны одан ары жоғарылату өнімнің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі. Бұл құбылысты анодты жартылай периодында титан электродының бетінде түзілетін оксидтің жартылай өткізгіштік қасиетінің өзгеруімен түсіндіруге болады.

Мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері зерттелінді (2-сурет).



2-сурет. Мыс-титан жұбы электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

$$i_{Ti} = 125 \text{ кА/м}^2; i_{Cu} = 200 \text{ А/м}^2; [\text{H}_2\text{SO}_4] = 100 \text{ г/л}; t = 20^\circ\text{C}$$

Электролиз ұзақтығы 0,25-1,25 сағат аралығында, мыс сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымы айтарлықтай жоғарылайды.

Бұл құбылысты былай түсіндіруге болады, уақыт өткен сайын электролиттегі мыс (II) иондарының концентрациясы өсе бастайды. Бұл кезде мыс электроды (7) химиялық репропорция реакциясының жылдамдығы өсе бастайды.

Нәтижесінде мыстың еруінің ток бойынша шығымы 100 % артық болып есептелінеді.

Келесі зерттеулерімізде мыс (I) хлоридін алу мақсатында айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді.

Айнымалы токпен поляризациялау кезінде тұз қышқылы ерітіндісіндегі мыстың еруіне, мыс электродтарындағы ток тығыздығының әсері 50-200 А/м² аралығында зерттелді (5-кесте). Айнымалы токтың әрбір анод жартылай периодтарында мыс электродтары бір валентті иондарын түзе тотығады, себебі хлоридті ерітінділерге бір валентті иондардың тұрақтылығы жоғары. Мыс электродтарындағы ток тығыздығы 50 А/м² болғанда, мыстың бір валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 45 % төмендеу. Ток тығыздығын біртіндеп арттыру, мыс (I) хлоридінің түзілуінің ток бойынша шығымының күрт төмендеуіне әкеледі. Мұның себебі, ток тығыздығының артуымен, мыс иондарының катод жартылай периодында қайта тотықсыздану реакциясы орын алады, нәтижесінде мыс электродының еруінің ток бойынша шығымы төмендейді.

5-кесте. Тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері ([HCl] = 2 Н, τ = 0,5 сағ., t = 25⁰С)

$i, \text{ А/м}^2$	50	100	150	200	250
ТШ, %	45,0	28,3	15,6	8,2	4,1

Тұз қышқылы ерітіндісінде екі валентті мыс иондарын қосқанда, мыс электродының еруінің ТШ күрт жоғарылайды. Ток тығыздығы 50 А/м² болғанда ТШ мәні 190 % асады. Бұл құбылыс 7-реакцияның жылдамдығының күрт өсуіне байланысты. (6-кесте).

6-кесте. Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтарының еруінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі мыс (II) иондарының концентрациясының әсері (i_{Cu} = 50 кА/м², [HCl] = 2Н, τ = 0,5 сағ., t = 25⁰С)

[Cu (II)], г/л	0	5.0	10.0	15.0	20.0
ТШ, %	40,0	43,2	198,3	78,8	35,5

Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының электрохимиялық еру ерекшелігі 0,5-3,0Н концентрация аралығында зерттелді (7-кесте). Тұз қышқылының концентрациясының жоғарылауымен мыс (I) хлоридінің түзілуінің ток бойынша шығымы артады.

Бұл құбылысты ерітіндінің қышқылдылығының өсуімен мыстың хлоридті комплекстерінің тұрақтылығының артатындығымен, анионның концентрация өсуімен, оның тотықтырғыштық қасиеті артатындығымен, әрі қышқыл концентрациясының артуымен оның электр өткізгіштігі жоғарылайтындығымен түсіндіруге болады. 3Н тұз қышқылы ерітіндісінде мыстың еруінің ток бойынша шығымы 100 % асады.

7-кесте. Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтарының ерітінді тоқ бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері ($i_{Cu} = 50 \text{ кА/м}^2$, $[Cu^{2+}] = 10 \text{ г/л}$, $\tau = 0,5 \text{ с.ғ.}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

[HCl], Н	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
ТШ, %	18,2	33,1	50,0	76,6	100,6	108,7

Күкірт және тұз қышқылы ерітінділерінде жүргізілген электролизден кейін, электролит буландырылып, сүзіп кептіріп, мыс тұздары бөлініп алынды. Рентгенофазалық анализ нәтижелері сәйкесінше мыс (II) сульфатының ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) және мыс (I) хлоридінің ($CuCl$) түзілгендігін көрсетті.

Қорытындылай келе, алынған зерттеу нәтижелері негізінде алғаш рет өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс-титан және мыс-мыс жұптары электродтарының күкірт және тұз қышқылы ерітінділерінде электрохимиялық қасиеттері жүйелі түрде зерттелді. Мыс сульфатының және мыс (I) хлоридінің түзілуін тоқ бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, электролит концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылып, оптималды жағдайлары қалыптастырылды. Тиімді жағдайларда, күкірт қышқылы ерітіндісінде мыс (II) сульфаты және тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (I) хлоридінің түзілуін тоқ бойынша шығымдары сәйкесінше 108,7 % және 198,3 % құрады.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2011. № 2. С. 3-23.
- 2 Шульгин Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журн. физич. химии. – 1979. – № 3. – С. 2048-2051.
- 3 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, Т. 2. 1972. – 697 с.
- 4 Лидин Р. А. и др. Химические свойства неорганических веществ. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
- 5 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества, М., Химия, 1974. С. 238.
- 6 Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.

REFERENCES

- 1 Baeshov A. *Izvestiya NAN RK, seriyachimii i tehnologii*, **2011**, № 2, 3-23 (in Russ).
- 2 Shulgin L. P. L.: *Nauka. Journal of Physical Chemistry*, **1979**, № 3, 2048-2051 (in Russ).
- 3 Ripan R., Chatanu I. M.: *Mir*, **1972**, 697 (in Russ).
- 4 Lidin R.A. M.: *Chemistry*, **2000**, 480 (in Russ).
- 5 Karyakin UY.V., Angelov I.I. *Moskva, Izdatelstvo «Chemistry»*, **1974**, 408 (in Russ).
- 6 Furman A. A. M.: *Chemistry*, **1980**, 416 (in Russ).

Резюме

А. Б. Баешов¹, А. С. Кадирбаева¹, А. К. Баешова², М. Ж. Жұринов¹

¹Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қ.

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ.)

СИНТЕЗ ХЛОРИДА (I) И СУЛЬФАТА МЕДИ (II) ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Исследовано электрохимическое поведение меди в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током. Показано растворение меди с высоким выходом по току, при исследовании влияния плотности переменного тока, концентрации электролита, концентрация ионов меди (II) в растворе, продолжительности электролиза на выход по току образования и на скорость растворения сульфата меди (II) и хлорида меди (I). Определены оптимальные условия образования хлорида и сульфата меди (II).