

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы қ.)

ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫСТЫҢ

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Аннотация

Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыстың тұз қышқылы ертіндісінде еру мүмкіншіліктері зерттелді. Мыс еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, электролит және ертіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының, ертінді температурасының әсерлері қарастырылып, жоғарғы ток бойынша шығыммен ертіндігі көрсетілді. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері, электролиз кезінде түзілген мыс (I) хлориді тұзының рентгенограммасы $CuCl$ қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.

Кілт сөздер: айнымалы ток, поляризация, мыс, электролит, электролиз, рентгенография.

Ключевые слова: переменный ток, поляризация, медь, электролит, электролиз, рентгенография.

Keywords: alternating current, polarization, copper, electrolyte, electrolysis, x-radiography.

Қазіргі таңда металдардың маңызды қосылыстарын синтездеуде стационарлы емес режимдегі электролизді қолдану үлкен қызығушылық тудырып отыр. Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі, таза металдар немесе олардың қосылыстарын алуға, реагент шығынын кемітуге, қалдықсыз әрі қарапайым ұтымды технологиялық үрдістер құруға мүмкіндік тудырады[1].

Айнымалы токтың әртүрлі формасын қолдану анодтық еру үдерісінің жылдамдығын арттыруға, электрод пассивациясын жоюға мүмкіндік береді. Электролиз барысында айнымалы токты пайдалану кезінде электрод әлеуетінің тепе-теңдік жағдайынан ауытқуы, бірнеше электродтық реакциялардың жүруімен жүзеге асады [2-3].

Мыс (I) хлориді химиялық өндірісте, әсіресе органикалық заттарды синтездеуде кеңінен қолданылатын күшті тотықсыздандырғыш болып табылады. Мыс (I) хлориді мысты өндіруде аралық зат болып табылады. Ацетиленді тазартуда және анализ кезінде

СО газын сіңіруші құрал ретінде қолданылады. Органикалық синтез кезінде, мысалы метан мен этиленді хлорлауда катализатор қызметін атқарады. Мыс (I) хлоридін тұз қышқылы ерітіндісінде және әртүрлі тотықсыздандырғыштармен, мысалы сутегімен, натрий сульфаты және жаңа түзілген мыс ұнтақтарымен алудың бірнеше түрлері белгілі [4].

Мыс (I) хлоридін электрохимиялық жолмен тұз қышқылы және калий хлориді ерітінділерінде мыс электродын анодты поляризациялау арқылы электрод кеңістері ионитті мембранамен бөлінген электролизерде алуға болады. Тұрақты токпен поляризациялағанда мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде, мыс электродтарының бетінде келесі үдерістер орын алады: катодта – мыс (II) иондары сатылы тотықсызданады, ал анодта мыс электродының сатылы еруі келесі реакция бойынша жүре алады:



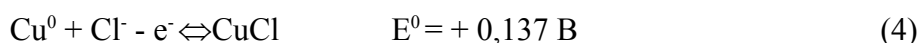
Электролиз үдерістері, біздің алдыңғы жұмысымызда [5] келтірілген сыйымдылығы 100 мл-лік термостатты шыны электролизерде тұз қышқылды ерітіндісінде жүргізілді. Электродтар ретінде таза мыстан (99,96 %) жасалған өлшемі $12,95 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ тік бұрышты екі пластинкасы қолданылды.

Электродтарды жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде катодты және анодты жартылай период кезінде тек бір валентті мыс иондарының түзілу реакциялары жүріп үлгереді. Егер ерітіндіде мыс (II) иондары болса, электролиз кезінде мыс электродының химиялық еруі диспропорциялану реакциясы іске асады [6]:

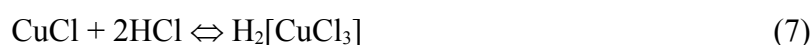


Жалпы алғанда, мыс электродтарын айнымалы токпен поляризациялау мыс (I) хлоридін өте жоғары ток бойынша шығыммен алуға мүмкіндік береді. Мыс (I) хлоридінің алынуына ток тығыздығының, тұз қышқылы және мыс (II) иондары концентрациясының әсерлері зерттелді.

Тұз қышқылы ерітіндісінде, айнымалы токтың анодты жартылай периодында мыстың ионизациялануы келесі реакция бойынша жүреді:

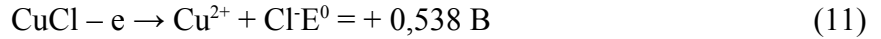


Түзілген CuCl суда нашар ериді, бірақ тұз қышқылды ортада олар әртүрлі құрамдағы ерігіш хлорид комплекстерін түзе алатындығы белгілі [7]:





Сонымен қатар түзілген Cu^+ иондары төменгі реакция бойынша Cu^{2+} иондарына дейін тотыға алады:



[8-9] жұмыс мәліметтері бойынша, тұз қышқылды ортада мыстың тотығуы (4)-реакция бойынша бір валентті иондардың түзілуі орын алады, (11)-реакцияның жылдамдығы бірінші сатыға қарағанда әлде қайда төмен.

Айнымалы токпен поляризациялау кезінде мыстың еруіне мыс электродындағы ток тығыздығының әсері $50\text{-}200 \text{ А/м}^2$ аралығында зерттелді (1-сурет). Мыс электродтарындағы ток тығыздығы 50 А/м^2 болғанда, мыстың бір валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 45% төмендеуі. Ток тығыздығын біртіндеп арттыру, мыс (I) хлориді түзілуінің ток бойынша шығымының күрт төмендеуіне әкеледі. Мұның себебі, ток тығыздығының артуымен, мыс электродының нашар еритінін бір валентті мыс хлоридінің электрод бетіне түзілуі нәтижесінде пассивтеліп, мыс электроды еруінің ток бойынша шығымы төмендейді.

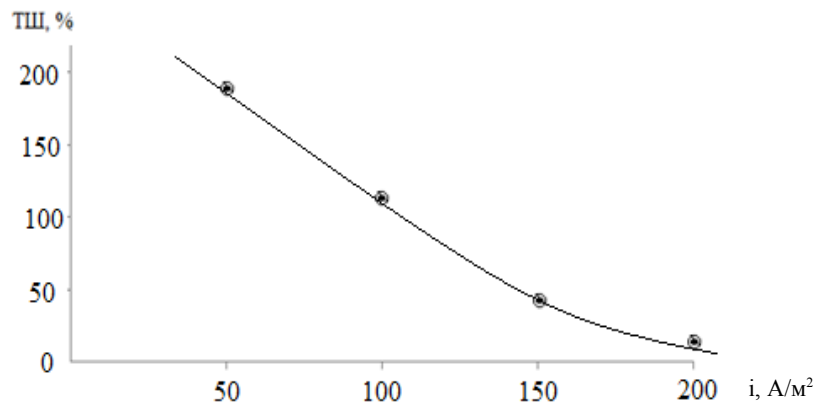
$$[\text{HCl}] = 2 \text{ Н}, \tau = 0,5 \text{ с.ғ.}, t = 25^\circ\text{C}$$

1 сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

Тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондары қатысында айнымалы токпен поляризацияланған мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері зерттелді (2-сурет). Электродтағы ток тығыздығын арттырғанда, катод әлеуеті теріс мәнге, ал анод әлеуеті оң мәнге ығысады. Осылайша, әлеует амплитудасының артқы, мыс (I) иондарының түзілуіне бағытталған электродтық үдерістердің жылдамдығын төмендетеді.

Мыс электродын мыс (II) хлориді ерітіндісіне салғанда, металдың еруі мыс (I) иондарының түзілуімен төмендегі реакция бойынша жүреді:



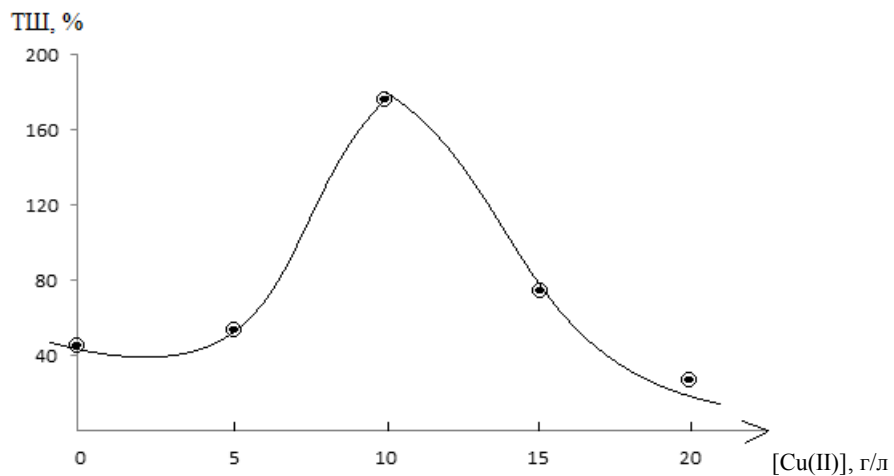


$[\text{HCl}] = 2 \text{ Н}, [\text{CuCl}_2] = 0,1\text{М}, \tau = 0,5 \text{ с.а.ф.}, t = 25^\circ\text{C}$

2 сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондары қатысында айнымалы токпен поляризацияланған

мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтары еруінің ток бойынша шығымына, ерітіндідегі мыс (II) иондарының алғашқы концентрациясының әсері зерттелді (3-сурет).



$i_{\text{Cu}} = 50 \text{ кА/м}^2, [\text{HCl}] = 2\text{Н}, \tau = 0,5 \text{ с.а.ф.}, t = 25^\circ\text{C}$

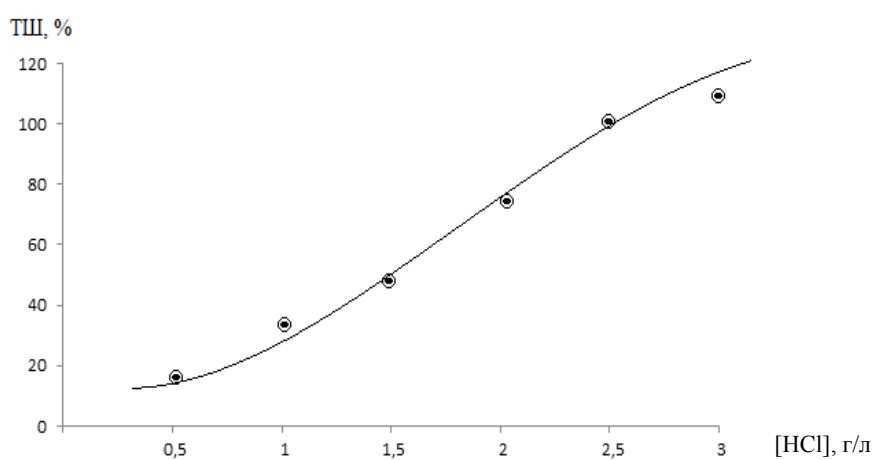
3 сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтары еруінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының әсері

Ерітіндідегі мыс (II) иондарының бастапқы концентрациясының өсуі, мыс (I) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының артуына әкеледі. Бұл тәуелділікті мыс электродының 1-реакция бойынша мыс (II) иондарының қатысуымен химиялық еруі және

айнымалы токтағы анодты жартылай периодындағы электрохимиялық реакциясының бірінші сатысы бойынша жүретіндігімен түсіндіруге болады.

Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының электрохимиялық еру ерекшелігі 0,5-3,0 Н концентрация аралығында зерттелді (4-сурет). Тұз қышқылы концентрациясының жоғарылауымен мыс (I) хлориді 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.

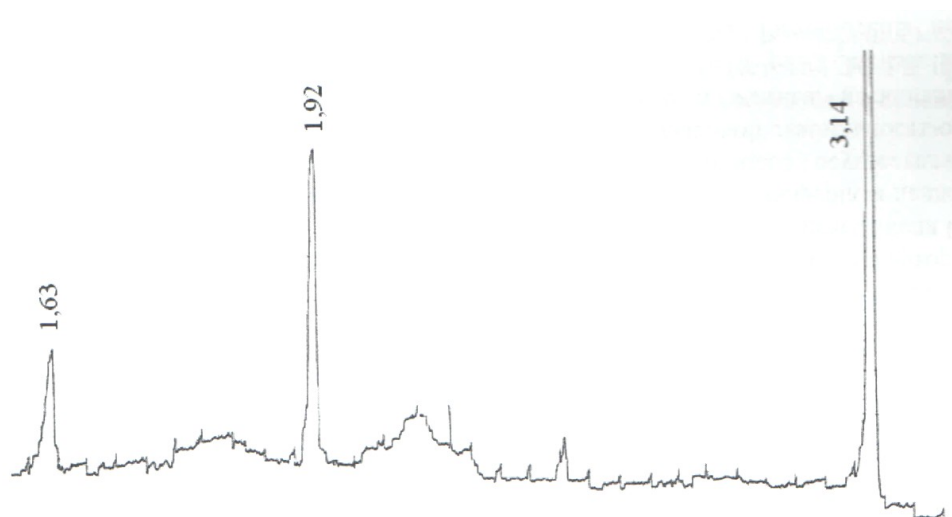


$$i_{Cu} = 50 \text{ кА/м}^2, [Cu^{2+}] = 10 \text{ г/л}, \tau = 0,5 \text{ с.а.г.}, t = 25^{\circ}\text{C}$$

4 сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері

Ерітінді температурасы 50°C жоғарылағанда мыс электродының бір валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 100 % аса жоғарылайды.

Электролиз кезінде түзілген мыс (I) хлориді тұзының рентгенограммасы (5-сурет) CuCl қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.



5 сурет – CuCl (ASTM 6 - 344) рентгенограммасы

Қорытындылай келе, алынған зерттеу нәтижелері негізінде айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының тұз қышқылды мыс (II) ерітіндісінде еріту арқылы мыстың бір валентті хлоридін алуға болатындығы көрсетілді. Тиімді жағдайларда, тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (I) хлоридінің айнымалы токпен анодты жартылай периодындағы түзілуінің ток бойынша шығымы 180 % құрады.

ӘДЕБИЕТ

- 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 *Шульгин Л.П.* Электрохимические процессы на переменном токе.- Л.: Наука, 1974. С. 74.
- 4 *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества, М., Химия, 1974. С. 408.
- 5 *Кадирбаева А.С., Нұрділлаева Р.Н.* Cu-Ni негізіндегі құймалардың электрохимиялық еру ерекшелігін айнымалы ток қатысында зерттеу. «Жас Ғалым» студенттер мен магистранттардың ХІХ ғылыми-теориялық конференциясының материалдары, Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ, Түркістан, 2011. С. 21-25 .
- 6 *Баешов А.Б.* Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений.- Алма-Ата:Наука, 1990. С. 28-32.
- 7 *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. М.: Мир, Т. 2. 1972. С.697.
- 8 *Черная С.С., Мецевский Е.В.* Потенциометрическое исследование комплексообразования ионов меди (I) и меди (II) в хлоридных водных растворах // Изв.АнЛитССР. Сер.хим. 1963. №3. С. 336-340.
- 9 *Астахова Р.К., Красиков Б.С.* К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах // Журнал прикладной химии. 1971. №2. С. 363-371.

REFERENCES

- 1 Baeshov A. *Izvestiya NAN RK, seriyachimiitehnologii*, **2011**, №2, 3-23 (in Russ).
- 2 Shulgin L. P. L.: *Nauka. Journal of Physical Chemistry*, **1979**, №3, 2048-2051 (in Russ).
- 3 Shulgin L.P. L.: *Nauka*, **1974**, 74 (in Russ).
- 4 KaryakinUY.V., Angelov I.I. *Moskva, Izdatelstvo «Chemistry»*, **1974**, 408 (in Russ).
- 5 Kadirbayeva A.S. Nurdillaeva R.N. *HKTU, materials Conference*, **2011**, 21-25 (in Kaz).
- 6 Baeshov A.B. – Alma-Ata: Nauka, **1990**, 28-32 (in Russ).
- 7 Ripan R., Chatanu I. M.: Mir, **1972**, 697 (in Russ).
- 8 Chernaya S.S., Meseevskii E.V. *Izvestiya AnLitSSR. Ser.Chem*, **1963**, 3, 336-340 (in Russ).
- 9 Astahova R.K., Crasikov B.S. *Journal of Applied Chemistry*, **1971**, 2, 363-371 (in Russ).

Резюме

А.Б. Баешов, А.С. Кадирбаева, Т.Е. Гаипов, М.Ж. Журинов

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы)

РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Исследовано электрохимическое поведение меди в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током. Исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения меди: плотности тока на медном электроде, концентрации электролита и ионов меди (II), температуры электролита. На основании проведенных исследований рентгенограммы во время электролиза доказано образование соли хлорида меди (I).

Ключевые слова: переменный ток, поляризация, медь, электролит, электролиз, рентгенография.

Summary

A.B. Bayeshov, A.S. Kadirbayeva, T.E. Gaipov, M.J. Jurinov

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

THE COPPER DISSOLUTION FROM POLARIZATION CURRENT IN THE ACIDIC ENVIRONMENT

The investigated electrochemical behavior of copper in solution hydrochloric 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. Based on the study, radiographs during electrolysis, proved the formation of salt copper chloride (I).

Keywords: alternating current, polarization, copper, electrolyte, electrolysis, x-radiography.

Поступила 21.02.2013 г.