

ХИМИЯ

REPORTS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 5 (2014), 61 – 67

UDC 542.87;546.56

THE RECONSTRUCTION OF CUPRIC IONS (II) AND SULFITE IONS IN THE AQUEOUS SOLUTION

A.B. Baeshov, D.A. Abizhanova, G.Toktar

bayeshov@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru, diko77781@mail.ru,

D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, JSC, Almaty,
Republic of Kazakhstan, 050010.

Key words: Electrolyses, cupric ions (II), sulfite ions, cupric sulphide, reconstruction.

Abstract. In the aqueous solution regularities of joint cathode reconstruction of cupric ions (II) and sulfite ions were explored. The result of electrolysis was shown that the particle of sulphide was made from cathode. The main parameters of copper sulphide particles output current were studied, such as the density of the current ions of cupric ions (II), the concentration of sulphate sodium sulphide, the time duration. The highest output of cuprous sulfite was shown in optimal condition.

As a resulted, when divalent copper and tetravalent ions of such per are together restored in sulphate solution was shown that the production of sulphide particles on the titanium electrode. According to the index, which we have got, was offered the getting method of cupric sulphide (II) and cupric sulphide (I).

As a result , the divalent copper ions t and the sulphate ions were reduced on the cathod to elemental copper and elemental sulfur, after that it was identified that the active sulfur ions and the copper ions were connected then gave the copper sulphade .The obtained powder was analysed with X-rays and which determined that powder was the copper sulphade. At the same time,when we sent the powder to elemental analysis it was identified that the composition of powder contained with 63.63% of copper, 31.03% of sulfur.

УДК 542.87;546.56

СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ МЫС (II) ЖӘНЕ СУЛЬФИТ ИОНДАРЫНЫҢ БІРГЕ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Ә.Б. Баешов, Д.Ә. Әбіжанова, Г. Тоқтар

bayeshov@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru, diko77781@mail.ru

Д.В. Сокольский атындағы "Органикалық катализ және электрохимия институты" АҚ, Алматы

Тірек сөздер: Электролиз, мыс (II) иондары, сульфит иондары, мыс сульфиді, тотықсыздану.

Аннотация. Сулы ерітінділерде мыс (II) және сульфит иондарының катодта бірге тотықсыздану зандылықтары қарастырылды. Электролиз нәтижесінде катодта мыс сульфиді ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды. Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына электрохимиялық негізгі параметрлердің әсерлері қарастырылды: ток тығыздығы, мыс (II) иондары, натрий сульфиті және күкірт қышқылы концентрациясы, электролиз ұзактылығы. Оптимальді жағдайда мыс сульфидінің түзілуінің шығымы өте жоғары болатындығы көрсетілді.

Өндірісте күкірт және оның қосылыстарын алудағы басты шикізат пириттер мен табиғи таза

күкірт болып табылады. Әдеби деректер бойынша біздің Республикасында табиғи таза күкірттің бір жылдағы түзілу мөлшері 12 млн.т. құрайды. Сонымен қоса, түсті металдардың, яғни мыс, мырыш, қорғасын және т.б. кеңдерінде құрамында күкірт бар минералдар көп мөлшерде кездеседі [1].

Мемлекетіміздің халықшаруашылығы алдында осы құнды элементтің табиғи ресурстарын рациональды түрде жан-жақты пайдалану негізгі мәселелердің бірі болып тұр. Сондай-ақ, түсті металдардың күкіртті кеңдерін өңдеу кезінде халықогендер қалдық ретінде көп мөлшерде түзіледі, сондықтан олардан пайдалы қосылыстар алу, концентрлеу және қоршаған ортаны уланудан қорғау әдістерін жан-жақты қарастыру қажет. Күкірт және оның қосылыстарын қолдана отырып, күкірттің жаңа қолдану аймақтарын табу бүгінгі құннің актуальды мәселелердің бірі болып тұр [2].

Күкірттің және оның қосылыстарының физико-химиялық қасиеттерін және кристалдық құрылымын білу оның әртүрлі өндірістік технологиялық жағдайдағы қасиеттерін түсіну және білу ұтымды жаңа технологияларды жасау кезінде өте қажет. Осы мәселені шешу үшін элементарлы күкірт және оның қосылыстарын алушың жаңа тәсілдерін жасау қажет. Осыған байланысты күкірт пен оның әртүрлі қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін зерттеуге қажеттілігі туындаиды.

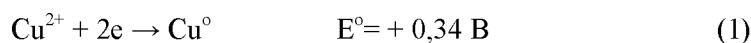
Күкірт пен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер көптеген авторлардың ғылыми енбектерінде және монографияларында жүйелі түрде қарастырылып, көптеген ғылыми мәліметтер көлтірілген [1-6].

Ұзынылып отырган жұмыстың негізгі мақсаты сулы ерітінділерде мыс (II) иондары мен сульфит иондарының бірге тотықсыздану процестеріне әр түрлі электрохимильтік параметрлердің катодтағы ток тығыздығының, мыс (II) және сульфит иондарының концентрацияларының, күкірт қышқылы концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсерлерін зерттеу.

Алдын-ала жүргізілген зерттеулер, қышқылды сулы ортада мыс (II) иондары мен сульфит иондарының катодта бірге тотықсызданып, мыс сульфиді ұнтақтарының түзілестіндігін анықталды.

Электродта жүретін электрохимиялық реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсер ететін факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы. Сол себепті, алдымен мыс сульфиді ұнтақтарының түзілүнің ток бойынша шығымына, титан электродындағы ток тығыздығының әсері қарастырылды. Электролиз, электродтар аралығы бөлінбеген көлемі 150 мл электролизерда жүргізілді. Катод ретінде титан 6 см², ал анод ретінде мыс 9,2 см² электродтары қолданылды. Негізгі зерттеулерде электролит ретінде 10 г/л натрий сульфиті, 7,5 г/л мыс (II) сульфаты және 50 г/л күкірт қышқылдарының аралас ерітіндісі қолданылды. Электролизден кейінгі алынған ұнтақ сүзіліп алынып, дистилденген сумен жуылды, содан кейін күкірт қышқылы ерітіндісінде өндеп, қайтадан сүзіп дистилденген сумен шайылады, сонында кептіріледі. Алынған ұнтақты рентгенографиялық әдіс арқылы зерттегендеге, қара түсті мыс сульфиді (CuS) ұнтағы түзілетіні анықталды.

Электролиз кезінде мыс (II) және күкірт (IV) иондары тәменгі реакциялар бойынша катодта тотықсыздана алады:



Жаңадан түзілген активті күкірт және мыс атомдары бір-бірімен тез әрекеттесіп мыс сульфидін түзе алады:

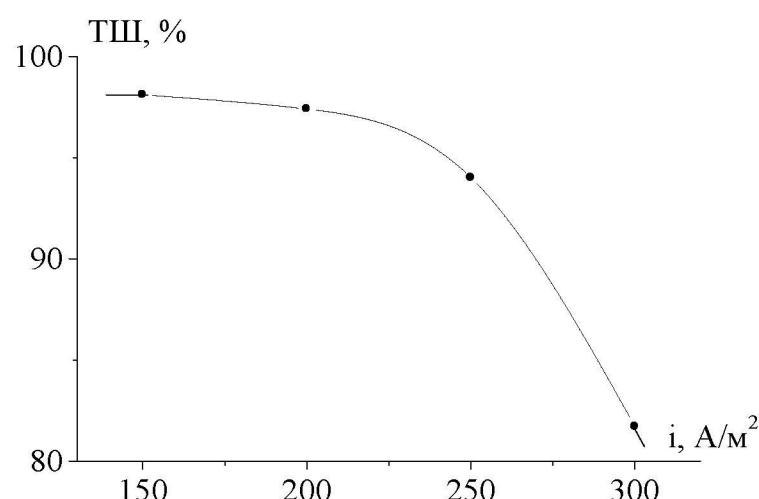


1 - суретте көрініп тұрғандай, мыс сульфиді ұнтақтарының түзілүнің ток бойынша шығымы ток тығыздығы артқан сайын тәмендейді. Бұл құбылысты қосымша сутегінің бөліну (5)

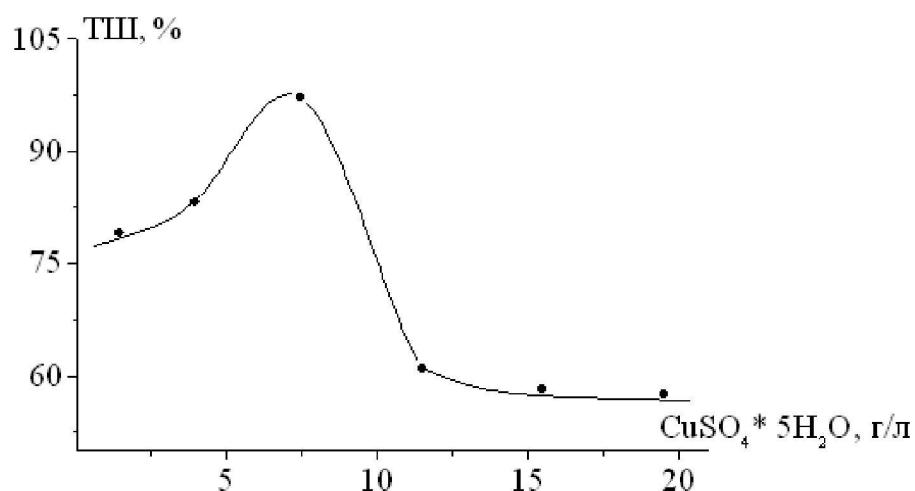
реакцияның үлесінің артуымен түсіндіруге болады:



Сонымен қатар, мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына мыс (II) иондары концентрациясының әсері қарастырылды. 2 - суретте көрініп тұргандай мыс (II) иондары концентрациясы өскен сайын мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы алдымен есіп (100% жақындал), концентрация жоғарылаған сайын қайтадан төмендейді. Бұл мыс иондарының жоғары концентрациясында мыс (I) сульфидімен қатар мыстың ұнтақтың түзілуімен түсіндіруге болады. Жоғары концентрацияда қосымша элементті мыс ұнтақтары да түзілетіндіктен, алынған ұнтақты сұйылтылған күкірт қышқылында ерітіп, содан кейін ауамен үрленеді. Содан кейін мыс сульфидін қайтадан фильтрлеп, дистилденген сумен шайып, кептіріп, салмағы өлшенеді. Демек, мыс (II) иондарының концентрациясы өскен сайын таза мыс ұнтақтарының түзілу үлесі жоғарылай бастайды. Тағы да айта кету керек жайт, мыс (II) иондарының концентрациясының көбеюі Cu_2S қосылысының түзілуіне мүмкіншілік тудырады.

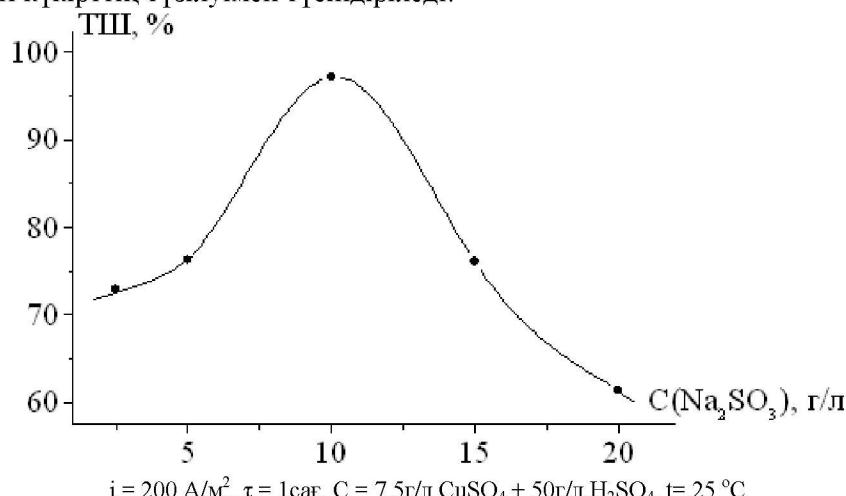


1- сурет. Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына катодтағы ток тығыздығының әсері.
 $10\text{г/л Na}_2\text{SO}_3 + 7,5\text{г/л CuSO}_4 + 50\text{г/л H}_2\text{SO}_4, t= 25^{\circ}\text{C}, \tau= 1\text{сар.}$



2- сурет. Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына мыс (II) иондары концентрациясының әсері
 $10\text{г/л Na}_2\text{SO}_3 + 50\text{г/л H}_2\text{SO}_4, i_k= 200 \text{ A/m}^2, t= 25^{\circ}\text{C}, \tau= 1\text{сар.}$

Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий сульфиті концентрациясының әсері зерттелді (3-сурет). Натрий сульфиті концентрациясының оптимальды жағдайы 10г/л концентрация кезінде байқалатыны анықталды. Бұл құбылыс натрий сульфитінің жоғары концентрациясында электролиз кезінде мыс сульфидімен қатар, қосымша заттардың, негізінен элементті күкірттің түзілуімен түсіндіріледі.

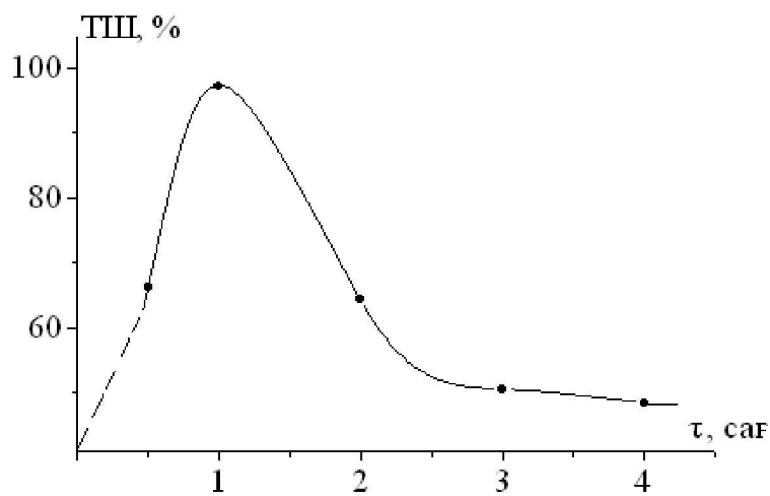


3- сурет. Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий сульфиті концентрациясының әсері.

Сонымен бірге, мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері қарастырылды. 1- кестеде көрініп тұргандай күкірт қышқылының концентрациясының әсері ток бойынша шығымға аса әсер етпейтіндігі анықталды. Сонымен қатар, мыс сульфиді ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері қарастырылды. 4- суретте көрініп тұргандай уақыт өткен сайын, Cu_xS түзілуінің ток бойынша шығымның 1сағатқа дейін көбейіп, ал содан кейін төмендейтіні анықталды. Бұл құбылысты уақыт өткен сайын, мыс сульфиді құрамында мыс ұнтақтарының көбеюімен түсіндіруге болады.

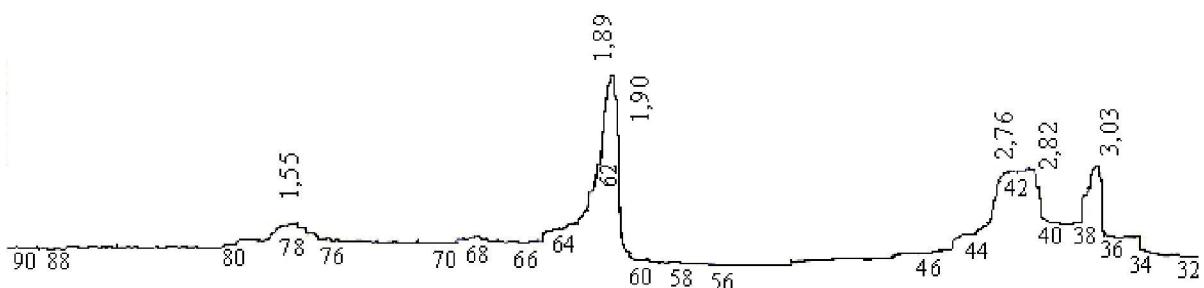
Кесте- 4. Мыс сульфиді ұнтақтарының ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері.

C(H ₂ SO ₄)	50	100	150	200
ТПШ, %	97,2	93,2	93,4	93,6

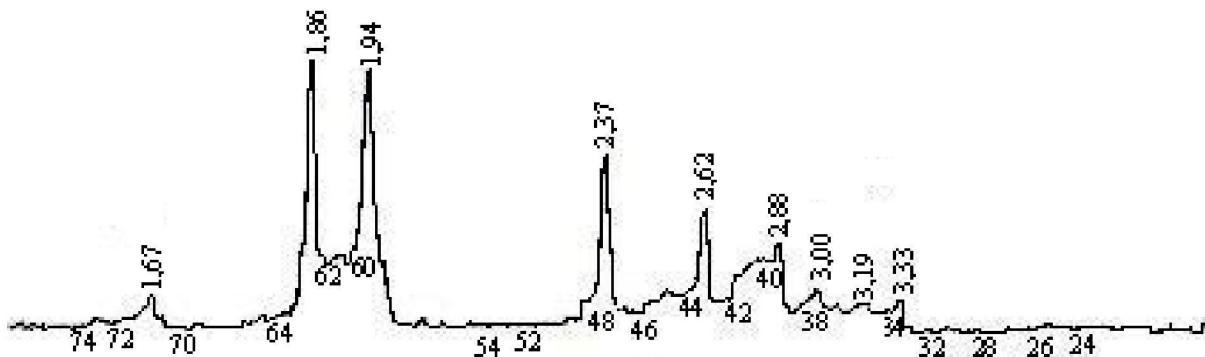


4- Мыс сульфиді ұнтақтарының түзілудегі ток бойынша пішімдегі электролиз ұзақтығының әсері

Сулы ерітінділерде мыс (II) және сульфит иондары қатысында катодта электрохимиялық жолмен алынған мыс сульфиді ұнтақтары рентгенографиялық әдіспен анықталды. Рентгендік зерттеулер ДРОН-4- 0.7 дифрактометрінде жүргізілді. Американдық картотека ASTM эталонымен салыстырыла жасаланды. Мыс (II) иондарының концентрациясы төмен болған кезде, CuS қосылысының түзілетіні көрсетілді. Мыс (II) сульфиді ұнтақтарының рентгенограммасы 5- суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижелері 2.82; 1.90; 3.03 рефлекстері – CuS (ASTM 6-464), 3.03; 2.76; 1.90; 1.56 рефлекстері – Cu₉S₈ (ASTM 36-379), 2.52; 2.32 рефлекстері – CuO (ASTM 5-661) болатынын көрсетті. Ал, мыс (II) иондарының жоғарғы концентрацияларында Cu₂S қосылысы түзіледі. Мыс (I) сульфиді ұнтақтарының рентгенограммасы 6- суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижелері 1.67; 1.86; 1.94; 2.37; 2.62; 2.88; 3.00; 3.19; 3.33 рефлекстері – Cu_xS (ASTM 23-957), (1.96>x>1.86) болатынын көрсетті. Сонымен қатар, алынған ұнтақтарды элементті анализде де талдауға бергенімізде, ұнтақтың құрамын 63,63% мыс, 31,03% күкірт құрайтыны анықталды.



5- сурет. Мыс (II) сульфиді ұнтақтарының рентгенограммасы



6- сурет. Мыс (I) сульфиді ұнтақтарының рентгенограммасы

Зерттеулер нәтижелері, еківалентті мыс және төрт валентті күкірт иондары күкірт қышқылы ерітінділерінде бірге тотықсызданған кезде титан электродында мыс сульфидінің ұнтақтары түзілестіндігін көрсетті. Алынған көрсеткіштерге сүйене отырып мыс сульфидін алу әдісін жасауға болады. Электролиздің негізгі өнімі мыс сульфидінің CuS және Cu₂S ұнтақтары екені анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Спицын В.И. Проблема халькогенов и халькогенидов в современной науке и технике. //Комплексное использование минерального сырья. 1979.№1. С.38-45.
- [2] Баешов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы:Гылым, 1997.С.160.
- [3] Батталова Ш.Б., Курбагалиева Г.В., Сакиева З.Ж. О сероочистке нефти и нефтепродуктов //Нефть и газ. 2001. №2. С.46-56.
- [4] Бишимибаева Г.К., Соломин В.А., Джусупбеков У.Ж., Джакметов Е.А., Ляпунов В.В., Жумабекова С.О. Особенности состава продукта сероочистки тенгизской нефти.//Изв.вузов. Химия и хим. технол. 2003.Т.46, №1. С.163-164.
- [5] Martinez – Ortiz F., Molina A., Serna C. New methods for the application of an alternating current. // J.Electroanal.Chem. 1991.Vol.308, №1-2. P.97-112.
- [6] Баешов А.Б., Баешова А.К., Баешова С.А., Электрохимия (теориясы мен қолданылуды), Алматы, Қазақ университеті, 2013.

REFERENCES

- [1] Spicyn V.I. Problema chalkogenov i chalkogenidov v sovremennoi naуke i technike, 1979,1,38-45 (in Russ.).
- [2] Baeshov A., Zhdanov S.I., Tulebaev A.K. i dr. Almaty: Gylym, 1997, 160 (in Russ.).
- [3] Battalova Sh.B., Kurbangaliева G.V., Sakieva Z.Zh. Neft i gaz, 2001,46-56 (in Russ.).
- [4] Bishimbaeva G.K., Solomin B.A. Dzhusupbekov U.Zh., Dzhachmetov E.A., Lyapunov B.B., Gumabekova S.O. Izv.vuzov. Chimiya i chimicheskaya technol., 2003, T.46,1, 163-164 (in Russ.).
- [5] Martinez – Ortiz F., Molina A., Serna C. New methods for the application of an alternating current. J.Electroanal.Chem. 1991, 308, 1-2.-P.97-112.
- [6] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Baeshova S.A., Electrochimiya (teoriyasy men koldanyluy), Almaty, Kazak universiteti, 2013 (in Kaz.).

СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) И СУЛЬФИТ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.Б. Баешов, Д.А. Абижанова, Г.Токтар
diko77781@mail.Ru

АО «Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», 050010, г. Алматы, ул. Кунаева 142

Ключевые слова: Электролиз, ионы меди (II), сульфит ионы, сульфида меди, восстановление

Аннотация. Исследованы закономерности совместного катодного восстановления ионов меди (II) и сульфита в водном растворе. Показано, что на катоде формируются порошки сульфида меди. Исследовано влияние различных параметров на выход по току образования порошков сульфида меди: плотности тока, концентрации ионов меди (II), сульфита натрия и серной кислоты, продолжительности электролиза. Установлено, что образование сульфида меди протекает с высокими выходами по току.

Авторлар жөніндегі мәлімет

1. Баешов Әбдуәлі Баешұлы, 1946ж., х.ғ.д., профессор, «Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қаласы, Қонаев көшесі 142, тел.-факс 8(727) 291-58-08,
2. Әбіжанова Динара Әшірәліқзы, 1981ж., жетекші инженер, «Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қаласы, Қонаев көшесі 142, diko77781@mail.Ru
3. Токтар Гүлмира, 1985ж., PhD докторант, Қазақ-Британ Техникалық университеті, Алматы қаласы, Төле би көшесі 53

Поступила 10.08.2014 г.