

Түйіндеме

Мақалада Балқаш мыс балқыту зауытының металлургиялық газдарын шаюда шығарылған, ағынды ерітінділерден бөлінген техникалық тұздан таза аммоний перренатын электродиализ әдісімен өндірудегі зерттеулер нәтижелері ұсынылған. Өртүрлі түсті металлургия өнімдерінің және өнеркәсіптік өндірістің қалдықтарынан шығарылатын техникалық аммоний перренаты тұздарының ерітінділерін терең тазаланауына электродиализ әдісі мүмкіндік береді. Аталған әдіспен жоғары дәрежелі таза аммоний перренаты мен рений қышқылын алуға болады. Рений қышқылын алуда рений және элемент-қоспаларының құрамына электродиализ үрдісінің параметрлерінің әсері зерттелді. Рений қышқылын жоғары концентрацияда төмен құрамды элемент-қоспаларымен алу мүмкіндігі ГОСТ-пен регламенттейтін бұл үрдістің тиімді жағдайы (тоқ тығыздығы 300 А/м², ерітіндінің температурасы 50 °С) анықталды. Осы қышқылдан тұндырылған аммоний перренаты AP-0 маркасына, ал кейбір қоспалар құрамымен AP-00 маркасына сәйкес келеді.

Түйін сөздер: аммоний перренаты, техникалық, таза, ерітінділер, электродиализ, рений қышқылы.

Summary

The paper presents the results of research on obtaining pure ammonia perrenate from technical salt extracted from the waste fluids after the flushing of metallurgical gases of Balkhash copper smelting plant, by electrodialysis. Electrodialysis method allows deep cleaning solutions of ammonia perrenate technical salt, isolated from various products of non-ferrous metallurgy and production waste containing rhenium. The rhenium acid and ammonia perrenate of high purity can be obtained by electrodialysis. The influence of parameters of electrodialysis process on the content of rhenium and impurities in rhenium acid and in ammonia perrenate, which precipitated from this acid, has been studied. The optimum conditions of the process (current density 300 A/m², solution temperature 50 °C) for obtaining concentrated rhenium acid with the low content of impurities according to State standard were determined. The salt of ammonia perrenate which precipitated from this acid corresponds to Mark AR-0 and on the content of certain impurities to Mark AR-00.

Key words: ammonia perrenate, technical salt, solutions purification, electrodialysis, rhenium acid.

Поступила 04.07.2014



УДК 541.13:546.19

**Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014**

М.М.ДОСПАЕВ¹, И.В.ФИГУРИНЕНЕ^{2}, Д.М.ДОСПАЕВ³, В.Ю.КУЛИКОВ³*

¹Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева, Караганда

²Карагандинский государственный медицинский университет, electrochimik@mail.ru

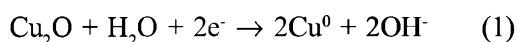
³Карагандинский государственный технический университет

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МЕДИ (I) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

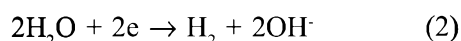
Методом вольтамперометрии изучено катодное поведение дисперсного оксида Cu₂O на медном, титановом и стальном электродах в растворе серной кислоты. Установлено, что восстановление Cu₂O протекает на всех исследуемых электродах по твердофазному механизму и через восстановление ионов Cu²⁺, образующихся при частичном растворении навески в электролите. Рассчитаны значения порядка реакции и энергии активации. Методом Зейделя-Гаусса изучено влияния плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов титана (IV), продолжительности процесса, температуры электролита на выход по току порошка меди при катодном восстановлении оксида меди (I). Получена математическая модель выхода по току порошка меди, с помощью которой рассчитана номограмма.

Ключевые слова: вольтамперограммы, катодное восстановление, электролиз, оксид меди(I), титан(IV), порошок меди

Введение. Развитие энергетики, автоматизации, машиностроения связано с дальнейшим ростом производства порошковой меди. В настоящее время порошкообразную медь получают преимущественно электролитическим путем, этот метод позволяет получать порошок, обладающий ценными свойствами [1]. Во всех известных технологиях примерно 4-5 % получаемого порошка приходят в негодность за счет окисления и накапливаются на производственных предприятиях [2]. Разработка новых методов переработки таких окисленных порошкообразных отходов является одной из важнейших задач современной науки. Согласно данным [3], процесс катодного восстановления оксида меди (I) до металлической в нейтральных и слабощелочных растворах протекает по твердофазному механизму по реакции:



На катоде помимо основного процесса (1) протекает реакция выделения водорода:



Необходимо отметить, что большинство работ, связанных с исследованиями механизма катодного восстановления оксида меди (I), выполнялось на анодных пленках, получавшихся в различных условиях проведения эксперимента. При этом многие авторы отмечают, что характер потенциодинамических кривых катодного восстановления анодных пленок, получаемых предварительно на медном электроде, зависит от потенциала, до которого проводилось анодное окисление и от времени выдержки электрода между анодным окислением и последующим катодным восстановлением. Указывается на сложность интерпретации полученных данных при исследовании полислоев оксидных пленок [4]. Еще сложнее провести сравнительный анализ данных по изучению процесса катодного восстановления порошков оксида меди (I). Авторами [5] разработан способ катодного восстановления оксидов металлов в виде порошка или гранул в расплаве электролита для получения металла с низкой концентрацией кислорода (не более 0,2 масс.%). При этом заявитель не имеет полного представления о механизме действия электролизера. Приведенный выше краткий обзор позволяет констатировать, что практически не изучен механизм катодного восстановления оксида одновалентной меди в кислых электролитах.

Целью наших исследований являлось изучение электрохимического поведения оксида меди (I) в сернокислых растворах и создание принципиально нового метода получения порошка меди из оксида меди (I), позволяющего, не ухудшая качества продукта, повысить выход по току и снизить расход электроэнергии.

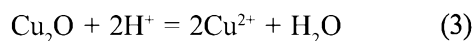
Экспериментальная часть. Для выполнения поставленной задачи нами предварительно изучено катодное поведение Cu_2O в потенциодинамических условиях на медном, титановом и стальном электродах в растворе серной кислоты. Поляризационные кривые снимали с помощью прижимного электрода специальной конструкции [6]. В отличие от известных электродов, преимуществом конструкции прижимного электрода является возможность поляризовать порошки за счет прямого контакта с поверхностью электрода. Вольтамперные измерения проводились при температуре 25 ± 1 °C, скорости развертки потенциала от 2 до 80 мВ/с и концентрации электролита 50-150 г/дм³.

Электролитическое получение порошка меди катодным восстановлением оксида меди (I) проводили в электролизере с донным расположением электрода – катода. Катод площадью 0,005 м² изготовлялся из меди, анод – из свинца такой же площади. Исходное количество порошкового Cu_2O составило 3,0 г.

Обсуждение результатов. Как видно из поляризационных кривых (рисунок 1) на медном и титановом электродах при восстановлении оксида одновалентной меди наблюдается подъем тока при $E = +0,4$ В и четко выраженная волна с начальным потенциалом $E \approx 0,0$ В. Поверхность электродов после снятия вольтамперной кривой покрывается красным осадком элементной свежообразованной меди в месте контакта с навеской. Согласно работе [7], восстановление твердых солей или оксидов металлов протекает путем следующих электродных реакций:

- 1 – прямой разряд твердой частицы;
- 2 – перенос электронов осуществляется через какое-то промежуточное образующееся на катоде вещество;
- 3 – электродному процессу предшествует распад частицы труднорастворимого вещества на ионы.

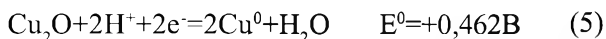
Оксид меди (I) сравнительно хорошо растворим в сернокислой среде



Первый подъем тока соответствует восстановлению ионов Cu^{2+} , образующихся при частичном растворении навески в растворе серной кислоты:



Следующая четко выраженная волна соответствует реакции:



которая протекает главным образом путем прямого переноса электронов. Потенциал восстановления Cu_2O на меди и титане практически одинаков.

На стальном электроде (рисунок 1, кривая 1) подъем тока, соответствующий, как в случае медного и титанового катодов, восстановлению ионов двухвалентной меди, несколько смещен. Это объясняется, по-видимому, влиянием материала-подложки. Продуктом восстановления Cu_2O также является элементная медь.

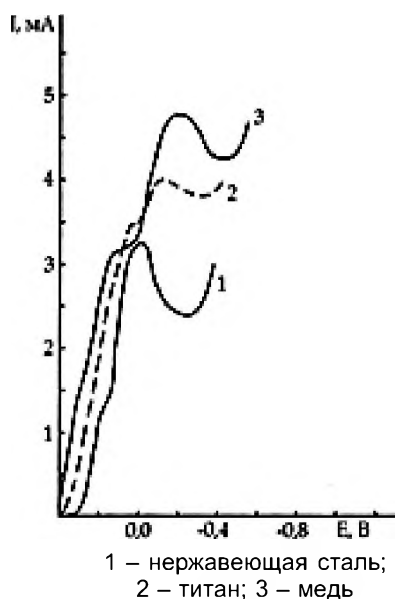


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые оксида меди (I) на твердых электродах в растворе серной кислоты, 100 г/дм³

Существенное влияние на скорость восстановления оксида одновалентной меди оказывает концентрация раствора H_2SO_4 (рисунок 2). Зависимость, построенная в координатах величины предельного тока – концентрация серной кислоты, имеет возрастающий характер. Найдено значение порядка реакции по H_2SO_4 , численное значение которого равно 1,08, что свидетельствует о влиянии концентрации серной кислоты на скорость катодного восстановления Cu_2O согласно принципу Ле-Шателье.

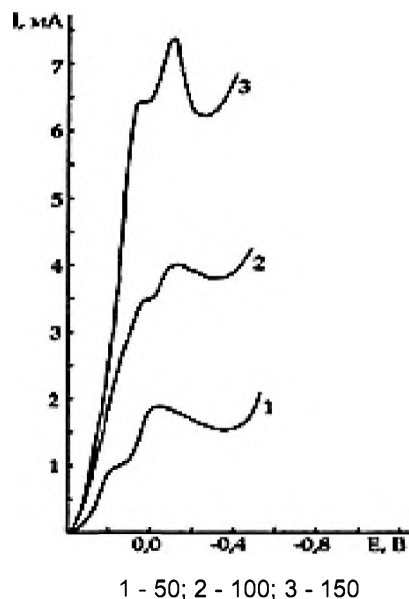


Рисунок 2 – Влияние концентрации серной кислоты (г/дм³) на катодное восстановление Cu_2O на электроде из нержавеющей стали

Влияние скорости развертки потенциала на катодное восстановление оксидов меди изучено на стальном электроде (рисунок 3). Увеличение скорости развертки от 4 до 80 мВ/с способствует повышению высоты обеих волн катодного восстановления Cu_2O . Высота первой волны возрастает в связи с тем, что толщина приэлектродного слоя при больших скоростях развертки потенциала становится тоньше, увеличивается скорость диффузии образующихся по реакции (3) ионов Cu^{2+} к поверхности катода и соответственно возрастает скорость реакции (4).

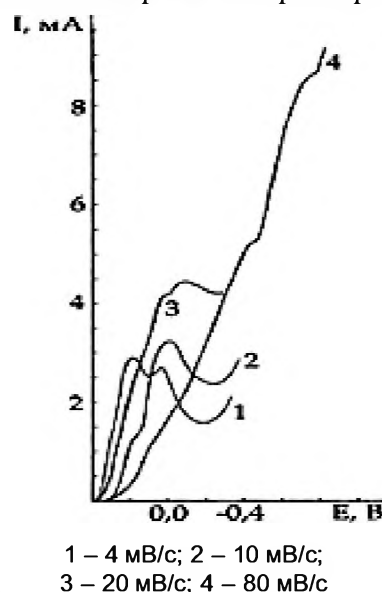


Рисунок 3 – Влияние скорости развертки потенциала (мВ/с) на высоту волны восстановления Cu_2O

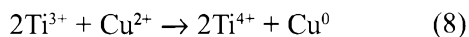
Высота второй волны также заметно возрастает при больших значениях скорости развертки. Это можно объяснить, на наш взгляд, только одновременным протеканием процессов твердофазного разряда Cu_2O (5) и реакции восстановления ионов одновалентной меди до элементарного состояния:



стандартные потенциалы, которых очень близки. Следовательно, на основании изучения влияния скорости развертки потенциала на восстановление оксида одновалентной меди можно уточнить его механизм. Вначале восстанавливаются химически образованные ионы Cu^{2+} до Cu^+ , затем одновременно протекают реакция восстановления ионов одновалентной меди и прямой разряд частиц Cu_2O , результатом которых является элементарная медь.

Для процессов, протекающих при катодной поляризации оксида меди (I) в сернокислых растворах, рассчитаны значения энергии активации при различных перенапряжениях, которые равны 12,04-11,60 кДж/моль, что характеризует протекание указанных процессов в диффузионном режиме.

Проведенные нами исследования показали, что в сернокислых растворах наряду с катодным восстановлением Cu_2O протекает реакция побочного выделения водорода. В процессах электролиза до 30 % тока затрачивается на реакцию (2). В работе [8] были рассмотрены варианты получения порошка меди химическим восстановлением трехвалентным титаном. Авторами [9] повышение выхода по току порошка меди на 15-18 % достигнуто совмещением двух процессов: непосредственного разряда ионов меди Cu^{2+} и окислительно-восстановительной реакции:



В присутствии титана (IV) на катоде, помимо реакции восстановления ионов Cu^{2+} и реакции (8), протекает процесс его восстановления до $\text{Ti}(\text{III})$:

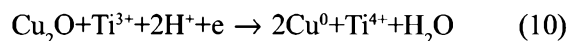


Дальнейшее взаимодействие их с ионами меди по реакции (8) приводит к образованию дополнительного количества порошка меди, и выход по току соответственно возрастает. Одновременно регенерируются ионы титана (IV),

которые вновь восстанавливаются на катоде и участвуют в следующем акте процесса, то есть в данном случае титан (IV) является катализатором.

При последовательном изучении влияния факторов методом Зейделя-Гаусса исследовано влияние плотности тока, концентрации серной кислоты, титана(IV), продолжительности электролиза и температуры электролита на выход по току порошка меди.

Для исключения побочного процесса выделения водорода в качестве катализатора использовали сульфат четырехвалентного титана. Были построены точечные графики частных зависимостей, которые приведены на рисунке 4. Из рисунка 4 а видно, что с ростом плотности тока выход по току порошка меди первоначально повышается, а затем снижается. В присутствии $\text{Ti}(\text{IV})$ наблюдается такая же тенденция, однако выход по току при этом гораздо выше. Мы полагаем, что в присутствии титана (IV), помимо основного твердофазного процесса катодного восстановления Cu_2O протекает реакция (3), а образующиеся ионы $\text{Ti}(\text{III})$ (реакция 9) в прикатодном пространстве взаимодействуют с ионами двухвалентной меди по реакции (8) и оксидом меди (I):

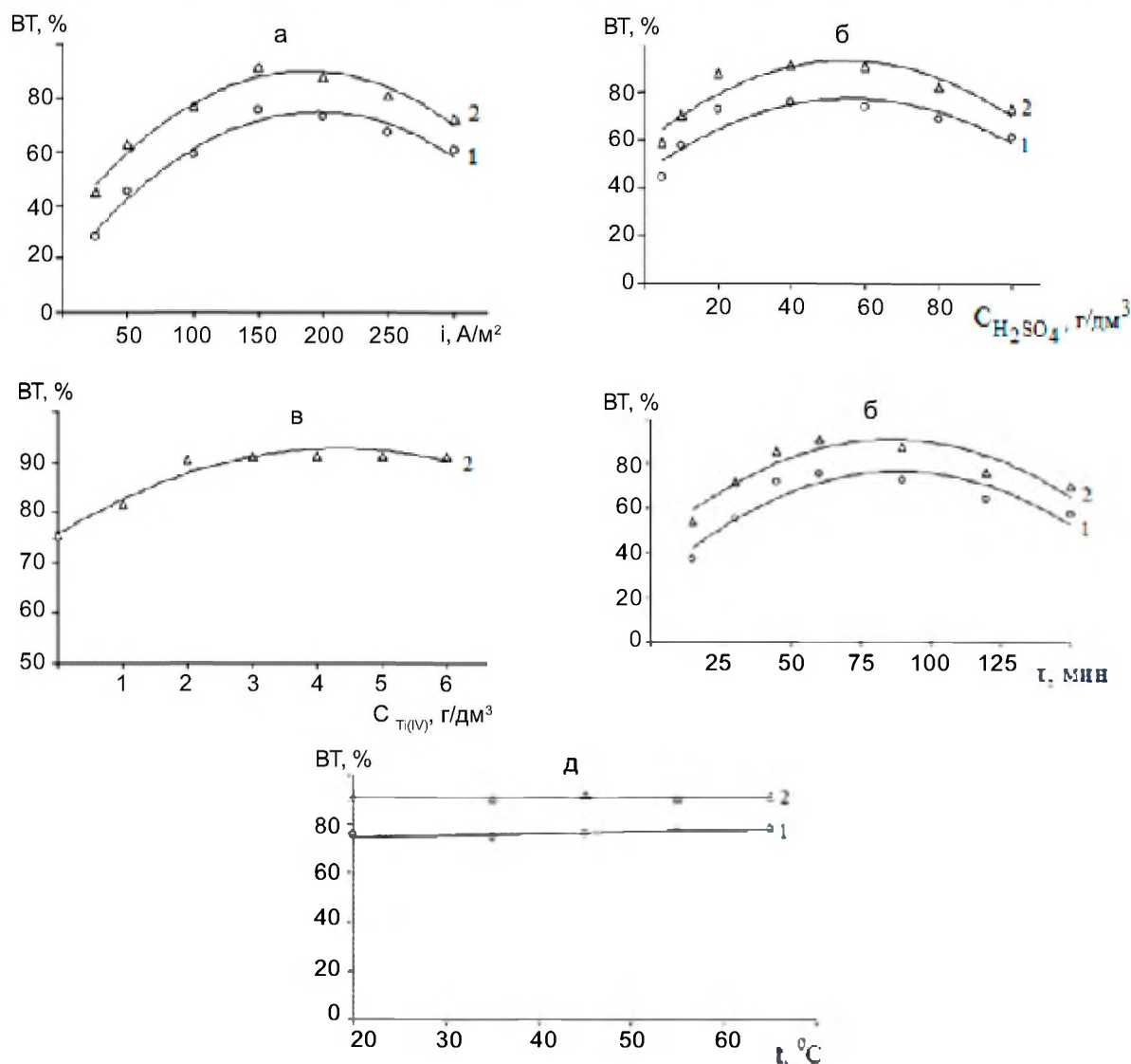


Образовавшиеся ионы $\text{Ti}(\text{IV})$ вновь восстанавливаются на катоде до трехвалентного титана и снова участвуют в процессе восстановления Cu^{2+} и Cu_2O .

Концентрация серной кислоты, как видно из рисунка 4 б, оказывает существенное влияние на выход по току порошка меди. Так, с увеличением кислотности растворов до 100 г/дм³ в присутствии катализатора, выход по току составляет 83,08 %, тогда как выход по току при той же концентрации в отсутствии титана (IV) составляет лишь 71,45 %. Относительно высокий выход по току в присутствии $\text{Ti}(\text{IV})$ обусловлен протеканием помимо основных процессов и реакции (10).

С повышением концентрации $\text{Ti}(\text{IV})$ (рисунок 4 в) выход по току увеличивается, а при достижении концентрации 3 г/дм³ выход по току практически не меняется, т.е. имеется тенденция к "насыщению", это свидетельствует о каталитическом действии ионов $\text{Ti}(\text{IV})$.

При продолжительности электролиза (рисунок 4 г) в интервале 15-60 минут выход по току



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (11) и (12); 1 – без титана(IV); 2 – с добавлением титана(IV); а – плотность тока; б – концентрация серной кислоты; в – концентрация титана (IV); г – продолжительность; д – температура электролита

Рисунок 4 – Зависимость выхода по току порошка меди из оксида меди (I) от заданных факторов

Cu_2O без Ti (IV) повышается с 36,98 до 75,47 %, а в его присутствии с 54,05 до 91,28 %. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к снижению выхода по току порошка, что объясняется окончанием процесса восстановления, т.е. истощением запаса Cu_2O и усилением побочного процесса выделения водорода.

Согласно экспериментальным данным повышение температуры электролита не влияет на ход процесса. По мере повышения температуры (рисунок 4 д) наблюдается незначительный рост выхода по току, что обусловлено улучшением продвижения разряжающихся ионов к катоду в ре-

зультате увеличения скорости диффузии.

Значимость частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблицы 1, 2).

Полученные уравнения для выхода по току порошка меди из оксида меди (I) без каталитической системы Ti(IV)/Ti(III) (таблица 1) и с добавлением титана (таблица 2) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются согласно [10, 11] в виде их произведения с нормировкой по центральному экспериментальному значению: без $C_{\text{Ti(IV)}}$

$$BT = \frac{(-0,0015i^2 + 0,5937i + 16,554)(-0,0099C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 + 1,1182C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 45,879)}{72,73^2[(-0,0064\tau^2 + 1,1342\tau + 26,542)]^{-1}} \quad (11)$$

с $C_{Ti(IV)}$

$$BT = \frac{(-0,0016i^2 + 0,6003i + 33,615)(-0,0116C_{H_2SO_4}^2 + 1,2733C_{H_2SO_4} + 58,361)}{89,05^3[(-0,9065C_{Ti(IV)}^2 + 7,8646C_{Ti(IV)} + 75,683)(-0,0063\tau^2 + 1,09\tau + 44,088)]^{-1}} \quad (12)$$

Таблица 1 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току порошка меди при катодном восстановлении оксида меди (I) без титана (IV)

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = -0,0015i^2 + 0,5937i + 16,554$	0,9696	36,50 > 2	значима
$BT = -0,0099C_{H_2SO_4}^2 + 1,1182C_{H_2SO_4} + 45,879$	0,8044	5,347 > 2	значима
$BT = -0,0064\tau^2 + 1,1342\tau + 26,542$	0,846	2,346 > 2	значима
$BT = 0,0698t + 73,154$	0,684	1,08 < 2	не значима

Таблица 2 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току порошка меди при катодном восстановлении оксида меди (I) с титаном (IV)

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = -0,0016i^2 + 0,6003i + 33,615$	0,9678	36,50 > 2	значима
$BT = -0,0116C_{H_2SO_4}^2 + 1,2733C_{H_2SO_4} + 58,361$	0,8426	5,347 > 2	значима
$BT = -0,9065C_{Ti(IV)}^2 + 7,8646C_{Ti(IV)} + 75,683$	0,9515	9,597 > 2	значима
$BT = -0,0063\tau^2 + 1,09\tau + 44,088$	0,8408	2,346 > 2	значима
$BT = -0,0059t + 91,416$	0,032	0 < 2	не значима

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета найдены значения коэффициента корреляции $R=0,9095$, $t_R=22,94$ 2 и $R=0,6331$ и его значимость $t_R=5,388$ 2, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением. Доверительный интервал,

вычисленный через значение t_R [12], составляет 2,067 и 8,6020 % соответственно. С использованием полученной модели процесса (11) была построена номограмма для выхода по току медного порошка при катодном восстановлении оксида меди (I) (таблица 3). С использованием

Таблица 3 – Номограмма выхода по току (%) порошка меди от заданных факторов

$i, A/m^2$		30				85				150			220				
$C_{Ti(IV)},$ г/дм ³	$C_{H_2SO_4}$ $\tau, \text{мин}$	15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70
		15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70
0	30	28,6	31,7	34,7	34,7	41,7	46,2	50,5	50,5	50	55,4	60,6	60,5	50,3	55,8	61	61
		28,6	31,7	34,7	34,7	41,7	46,2	50,5	50,5	50	55,4	60,6	60,5	50,3	55,8	61	61
		28,6	31,7	34,7	34,7	41,7	46,2	50,5	50,5	50	55,4	60,6	60,5	50,3	55,8	61	61
		28,6	31,7	34,7	34,7	41,7	46,2	50,5	50,5	50	55,4	60,6	60,5	50,3	55,8	61	61
	60	34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,7	61,6	61	67,6	74	73,9	61,4	68,1	74,5	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,7	61,6	61	67,6	74	73,9	61,4	68,1	74,5	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,7	61,6	61	67,6	74	73,9	61,4	68,1	74,5	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,7	61,6	61	67,6	74	73,9	61,4	68,1	74,5	74,4
	90	36,7	40,7	44,5	44,4	53,4	59,2	64,8	64,7	64,1	71	77,7	77,6	64,5	71,5	78,2	78,1
		36,7	40,7	44,5	44,4	53,4	59,2	64,8	64,7	64,1	71	77,7	77,6	64,5	71,5	78,2	78,1
		36,7	40,7	44,5	44,4	53,4	59,2	64,8	64,7	64,1	71	77,7	77,6	64,5	71,5	78,2	78,1
		36,7	40,7	44,5	44,4	53,4	59,2	64,8	64,7	64,1	71	77,7	77,6	64,5	71,5	78,2	78,1

Продолжение таблицы 3

$i, \text{A/m}^2$		30				85				150			220				
$C_{\text{пл(л)}}$ г/дм^3	$C_{K_2SO_4}$ $\tau, \text{мин}$	15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70	15	25	40	70
	120	33,9	37,5	41,1	41	49,3	54,7	59,8	59,7	59,2	65,6	71,7	71,7	59,6	66	72,2	72,1
		33,9	37,5	41,1	41	49,3	54,7	59,8	59,7	59,2	65,6	71,7	71,7	59,6	66	72,2	72,1
		33,9	37,5	41,1	41	49,3	54,7	59,8	59,7	59,2	65,6	71,7	71,7	59,6	66	72,2	72,1
		33,9	37,5	41,1	41	49,3	54,7	59,8	59,7	59,2	65,6	71,7	71,7	59,6	66	72,2	72,1
	30	32,3	35,8	39,2	39,1	47,1	52,1	57	57	56,4	62,5	68,4	68,4	56,8	63	68,9	68,8
		32,3	35,8	39,2	39,1	47,1	52,1	57	57	56,4	62,5	68,4	68,4	56,8	63	68,9	68,8
		32,3	35,8	39,2	39,1	47,1	52,1	57	57	56,4	62,5	68,4	68,4	56,8	63	68,9	68,8
		32,3	35,8	39,2	39,1	47,1	52,1	57	57	56,4	62,5	68,4	68,4	56,8	63	68,9	68,8
1,5	60	39,4	43,7	47,8	47,8	57,4	63,6	69,6	69,6	68,9	76,3	83,5	83,4	69,3	76,8	84,1	84
		39,4	43,7	47,8	47,8	57,4	63,6	69,6	69,6	68,9	76,3	83,5	83,4	69,3	76,8	84,1	84
		39,4	43,7	47,8	47,8	57,4	63,6	69,6	69,6	68,9	76,3	83,5	83,4	69,3	76,8	84,1	84
		39,4	43,7	47,8	47,8	57,4	63,6	69,6	69,6	68,9	76,3	83,5	83,4	69,3	76,8	84,1	84
	90	41,4	45,9	50,2	50,2	60,3	66,8	73,1	73	72,3	80,2	87,7	87,6	72,8	80,7	88,3	88,2
		41,4	45,9	50,2	50,2	60,3	66,8	73,1	73	72,3	80,2	87,7	87,6	72,8	80,7	88,3	88,2
		41,4	45,9	50,2	50,2	60,3	66,8	73,1	73	72,3	80,2	87,7	87,6	72,8	80,7	88,3	88,2
		41,4	45,9	50,2	50,2	60,3	66,8	73,1	73	72,3	80,2	87,7	87,6	72,8	80,7	88,3	88,2
	120	38,2	42,4	46,4	46,3	55,7	61,7	67,5	67,4	66,8	74	81	80,9	67,2	74,5	81,5	81,4
		38,2	42,4	46,4	46,3	55,7	61,7	67,5	67,4	66,8	74	81	80,9	67,2	74,5	81,5	81,4
		38,2	42,4	46,4	46,3	55,7	61,7	67,5	67,4	66,8	74	81	80,9	67,2	74,5	81,5	81,4
		38,2	42,4	46,4	46,3	55,7	61,7	67,5	67,4	66,8	74	81	80,9	67,2	74,5	81,5	81,4
	30	34,5	38,2	41,8	41,7	50,2	55,6	60,8	60,8	60,2	66,7	73	72,9	60,6	67,1	73,4	73,4
		34,5	38,2	41,8	41,7	50,2	55,6	60,8	60,8	60,2	66,7	73	72,9	60,6	67,1	73,4	73,4
		34,5	38,2	41,8	41,7	50,2	55,6	60,8	60,8	60,2	66,7	73	72,9	60,6	67,1	73,4	73,4
		34,5	38,2	41,8	41,7	50,2	55,6	60,8	60,8	60,2	66,7	73	72,9	60,6	67,1	73,4	73,4
3	60	42,1	46,6	51	50,9	61,3	67,9	74,2	74,2	73,5	81,4	89,1	89	74	82	89,7	89,6
		42,1	46,6	51	50,9	61,3	67,9	74,2	74,2	73,5	81,4	89,1	89	74	82	89,7	89,6
		42,1	46,6	51	50,9	61,3	67,9	74,2	74,2	73,5	81,4	89,1	89	74	82	89,7	89,6
		42,1	46,6	51	50,9	61,3	67,9	74,2	74,2	73,5	81,4	89,1	89	74	82	89,7	89,6
	90	44,2	48,9	53,5	53,5	64,3	71,3	78	77,9	77,2	85,5	93,5	93,4	77,7	86,1	94,1	94,1
		44,2	48,9	53,5	53,5	64,3	71,3	78	77,9	77,2	85,5	93,5	93,4	77,7	86,1	94,1	94,1
		44,2	48,9	53,5	53,5	64,3	71,3	78	77,9	77,2	85,5	93,5	93,4	77,7	86,1	94,1	94,1
		44,2	48,9	53,5	53,5	64,3	71,3	78	77,9	77,2	85,5	93,5	93,4	77,7	86,1	94,1	94,1
	120	40,8	45,2	49,4	49,4	59,4	65,8	72	71,9	71,2	78,9	86,4	86,3	71,7	79,5	86,9	86,8
		40,8	45,2	49,4	49,4	59,4	65,8	72	71,9	71,2	78,9	86,4	86,3	71,7	79,5	86,9	86,8
		40,8	45,2	49,4	49,4	59,4	65,8	72	71,9	71,2	78,9	86,4	86,3	71,7	79,5	86,9	86,8
		40,8	45,2	49,4	49,4	59,4	65,8	72	71,9	71,2	78,9	86,4	86,3	71,7	79,5	86,9	86,8
	30	34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,6	61,6	61	67,6	73,9	73,9	61,4	68	74,4	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,6	61,6	61	67,6	73,9	73,9	61,4	68	74,4	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,6	61,6	61	67,6	73,9	73,9	61,4	68	74,4	74,4
		34,9	38,7	42,3	42,3	50,9	56,4	61,6	61,6	61	67,6	73,9	73,9	61,4	68	74,4	74,4
5	60	42,6	47,2	51,7	51,6	62,1	68,8	75,2	75,2	74,5	82,5	90,3	90,2	75	83,1	90,9	90,8
		42,6	47,2	51,7	51,6	62,1	68,8	75,2	75,2	74,5	82,5	90,3	90,2	75	83,1	90,9	90,8
		42,6	47,2	51,7	51,6	62,1	68,8	75,2	75,2	74,5	82,5	90,3	90,2	75	83,1	90,9	90,8
		42,6	47,2	51,7	51,6	62,1	68,8	75,2	75,2	74,5	82,5	90,3	90,2	75	83,1	90,9	90,8
	90	44,8	49,6	54,3	54,2	65,2	72,2	79	78,9	78,2	86,6	94,8	94,7	78,7	87,2	95,4	95,3
		44,8	49,6	54,3	54,2	65,2	72,2	79	78,9	78,2	86,6	94,8	94,7	78,7	87,2	95,4	95,3
		44,8	49,6	54,3	54,2	65,2	72,2	79	78,9	78,2	86,6	94,8	94,7	78,7	87,2	95,4	95,3
		44,8	49,6	54,3	54,2	65,2	72,2	79	78,9	78,2	86,6	94,8	94,7	78,7	87,2	95,4	95,3
	120	41,3	45,8	50,1	50,1	60,2	66,7	73	72,9	72,2	80	87,5	87,4	72,7	80,5	88,1	88
		41,3	45,8	50,1	50,1	60,2	66,7	73	72,9	72,2	80	87,5	87,4	72,7	80,5	88,1	88
		41,3	45,8	50,1	50,1	60,2	66,7	73	72,9	72,2	80	87,5	87,4	72,7	80,5	88,1	88
		41,3	45,8	50,1	50,1	60,2	66,7	73	72,9	72,2	80	87,5	87,4	72,7	80,5	88,1	88

номограммы можно определить оптимальные области ведения процесса.

Выводы. Таким образом, в потенциодинамических условиях методом вольтамперометрии изучено катодное поведение оксида меди (I) на медном, титановом и стальном электродах в растворе серной кислоты. Установлено, что восстановление Cu_2O в сернокислой среде протекает на всех исследуемых электродах главным образом путем прямого переноса электронов по твердофазному механизму и через восстановление ионов Cu^{2+} , образующихся при частичном растворении навески в растворе серной кислоты. Продуктом восстановления Cu_2O является элементная медь. Полученные величины энергии активации свидетельствуют о протекании процесса катодного восстановления оксида меди (I) в диффузионно-кинетическом режиме. Рассчитанное значение порядка реакции указывает на влияние природы электролита на скорость катодного восстановления оксида меди (I).

Методом Зейделя-Гаусса изучено влияния плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов титана (IV), продолжительности электролиза, температуры электролита на выход по току порошка меди при катодном восстановлении оксида меди (I). Определены оптимальные условия электролитического получения порошка меди из оксида меди (I) с использованием электрокаталитической системы Ti(IV)/Ti(III) . Получена математическая модель выхода по току порошка меди, с помощью которой рассчитана номограмма.

На основании проведенных исследований разработан способ получения порошка меди из оксида одновалентной меди и получен инновационный патент РК [13].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.
- 2 Брынза А.П., Кривун С.В. Электролизер для получения медного порошка // Порошковая металлургия. – 1962. – № 1. – С. 72-74.
- 3 Горбунова И.В., Лямина Л.И., Горбунова К.М. Некоторые кинетические данные твердофазного катодного восстановления закиси меди // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 1087- 1093.
- 4 Hauffe K., Rainhold K. // *Berichte Bunsenges. Physik. Chem.* – 1973. – Bd. 77. – S. 310.
- 5 Пат. 2347015 РФ. Электрохимическое восстановление оксидов металлов / Шук Э.А., Ригби Г.Д., Ратчев И.; опубл. 20.02.2009.
- 6 Баешова А.К., Баешов А., Угорец М.З., Букетов Е.А. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроокиси натрия на твердых электродах. // ЖПХ. – 1980. – Т. 53. Ч. 2. – С. 2122-2125.
- 7 Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензий труднорастворимых веществ на электродах. // Успехи химии. – 1973. – Т. XLII. № 2. – С. 323-342.
- 8 Помосов А.В., Котовская Н.Л. Исследование электровосстановления сульфата титана (IV) при получении высокодисперсной порошковой меди. // ЖПХ. – 1966. – Т. 39. № 9. – С. 1960-1965.
- 9 А.С. 1082066 СССР. Способ получения порошка меди./ Баешов А., Кожакон Б.Е., Букетов Е.А.; опубл. 1983.
- 10 Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. – 1978. – № 4. – С.31-38.
- 11 Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. – 2008. – № 2. – С.13-18.
- 12 Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник МОН РК, НАН РК. – 2000. – № 4. – С. 22 -30.
- 13 Инн. патент 22908 РК. Способ получения порошка меди / Доспаев М.М., Баешов А., Каримова Л.М., Доспаев Д.М., Жумашев К.Ж. опубл. 2010, Бюл. № 5.

REFERENCES

- 1 Nomberg M.I. *Proizvodstvo mednogo poroshka ehlektroliticheskim sposobom*. M.: Metallurgiya, 1971, 134. (in Russ.).
- 2 Brynza A.P., Krivun S.V. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1962, 1, 72-74. (in Russ.).
- 3 Gorbunova I.V., Lyamina L.I., Gorbunova K.M. *Ehlektrokhimiya*. 1987, 23, 1087- 1093. (in Russ.).
- 4 Hauffe K., Rainhold K. // *Berichte Bunsenges. Physik. Chem.* 1973, 77, 310 (in Germ.).
- 5 Pat. 2347015 RU. *Ehlektrokhimicheskoe vosstanovlenie oksidov metallov*. Shuk Je.A., Rigbi G.D., Ratchev I. opubl. 20.02.2009. (in Russ.)
- 6 Baeshova A.K., Baeshov A., Ugorets M.Z., Buketov E.A. *Zhurnal prikladnoj khimii*. 1980, 53. 2, 2122-2125. (in Russ.).
- 7 Dausheva M.R., Songina O.A. *Uspekhi khimii*. 1973, XLII. 2, 323-342. (in Russ.).
- 8 Pomosov A.V., Kotovskaya N.L. *Zhurnal prikladnoj khimii*. 1966, 39. 9, 1960-1965. (in Russ.).
- 9 A.S. 1082066 USSR. *Sposob polucheniya poroshka medi*. Baeshov A., Kozhakov B.E., Buketov E.A. 1983. (in Russ.).
- 10 Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR*. 1978, 4, 31-38. (in Russ.).

11 Malyshev V.P. *Doklady Natsional'noj akademii nauk RK*. 2008, 2, 13-18. (in Russ.).

12 Malyshev V.P. *Vestnik MON RK, NAN RK*. 2000, 4, 2212. (in Russ.).

13 Inn. Pat. 22908 KZ *Sposob poluchenija poroshka medi*. Dospaev M.M., Baeshov A., Karimova L.M., Dospaev D.M., Zhumashev K.Zh.. opubl. 2010, 5. (in Russ.).

Түйіндіме

Вольтамперометрия әдісімен күкірт қышқылы ертіндісінде мыс, титан және құрыш электродтарында дисперсті Cu_2O -ның катодтық қасиеті зерттелді. Cu_2O -ның тотықсыздануы зерттелінуші электродтарда қаттыфазалық механизммен және Cu_2O ұнтағының бір бөлігі ерігенде түзілетін Cu^{2+} иондарының тотықсыздануы арқылы жүретіні анықталды. Реакцияның реттік көрсеткіші және активациялау қуаты есептелді. Зейдель-Гаусс әдісімен тоқ тығыздығының, күкірт қышқылы титан(IV) иондарының концентрацияларының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының бірвалентті мыс тотығын катодты тотықсыздандырғанда түзілетін мыс ұнтағының тоқ шығымына әсері анықталды. Мыс ұнтағы тоқ шығымының математикалық моделі алынды соның көмегімен номограмма есептелді.

Түйін сөздер: вольтамперограммалар, катодтық тотықсыздану, электролиз, мыс тотығы (I), титан (IV), мыс ұнтағы.

Summary

Cathodic behavior of dispersed Cu_2O on the copper, titanium and steel electrodes in sulfuric acid solution is studied by voltamperometry method. It is found that the reduction conducts at all Cu_2O investigated electrodes by solid phase mechanism and via recovery of Cu^{2+} ions, produced by partial dissolution of the sample in the electrolyte. The values of the reaction order and the activation energy were calculated. The influence of current density, concentration of sulfuric acid, titanium (IV) ions, duration and temperature of the electrolyte to the current output of copper powder in the cathodic reduction of copper oxide (I) was studied by Gauss-Seidel method. A mathematical model of the output current of copper powder was obtained, by using which the nomogram is calculated.

Key words: voltamperometry, cathodic reduction, electrolysis, copper oxide (I), titanium (IV), copper powder

Поступила 27.03.2014

