

4
НОМЕР

БОНЦ

ISSN 2304-9081

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

On-line версия журнала на сайте

<http://www.elmag.uran.ru>

БЮЛЛЕТЕНЬ

ОРЕНБУРГСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА УРО РАН

Cetonia aurata (Linnaeus, 1761)

Золотистая бронзовка

Шовкун Д.Ф.



2019

УЧРЕДИТЕЛЬ

ОРЕНБУРГСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРО РАН

© Коллектив авторов, 2019

УДК 66.087.2 +66.087.3

*А. Баешов^{1,3}, А.К. Баешова², А.С. Кадирбаева¹, К.К. Лепесов^{3,4},
М.Ж. Нурушев⁴, Б.А. Капсальмов^{3,4}*

**ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СЕЛЕНА НА
ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ДВУХ ПОЛУПЕРИОДАХ ПРОМЫШЛЕННОГО
ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

¹ Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

² Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³ Казахско-Русский Международный университет, Актобе, Казахстан

⁴ Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Цель и методика. Исследовать процесс образования порошков селена, формирующихся одновременно в двух полупериодах переменного тока с частотой 50 Гц с использованием специальной установки, предложенной авторами.

Результаты. Впервые показано, что в сернокислом растворе анионы селена (IV) в определенных условиях на титановых электродах и в катодном, и в анодном полупериоде переменного тока восстанавливаются с образованием элементарного селена в виде ультрадисперсных порошков. Изучено влияние концентрации серной кислоты, селена (IV), плотности тока на титановых электродах на выход по току образования порошка селена.

Заключение. Установлено, что в оптимальных условиях общий выход по току образования порошков селена близок к 100%. Показано, что частицы полученного порошка селена имеют преимущественно сферическую форму, средние размеры их не превышают 1 мкм.

Ключевые слова: переменный ток, два полупериода, селенит-ион, восстановление, титан, графит, электроды.

*A. Baeshov^{1,3}, A.K. Baeshova², A.S. Kadirbaeva¹, K.K. Lepesov^{3,4},
M.Zh. Nurushev⁴, B.A. Kapsalyamov^{3,4}*

**FORMATION OF ULTRASULAR POWDERS OF SELENIUM ON A TITANIUM
ELECTRODE IN TWO SEMI-PERIODS OF THE INDUSTRIAL ALTERNATING
CURRENT**

¹ Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

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

³ Kazakh-Russian International University, Aktobe, Kazakhstan

⁴ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Objective. For the first time, the process of formation of selenium powders, which are formed simultaneously in two half-periods of alternating current with a frequency of 50 Hz, was studied using a special setup proposed by the authors.

Results. It has been shown for the first time that, in a sulfuric acid solution, selenium (IV) anions under certain conditions on titanium electrodes in both the cathode and anode half-periods of alternating current are reduced to form elemental selenium in the form of ultrafine powders. The effect of the concentration of sulfuric acid, selenium (IV), and the current density on titanium electrodes on the current efficiency of selenium powder formation was studied.

Conclusions. It is established that under optimal conditions the total current efficiency of selenium powder formation is close to 100%. It was shown that the particles of the obtained se-

lenium powder have a predominantly spherical shape, their average size does not exceed 1 μm .

Keywords: alternating current, two half-cycles, selenite ion, reduction, titanium, graphite, electrodes.

Введение

Одной из важнейших научно-технических проблем цветной металлургии и химической технологии является совершенствование процесса электролитического рафинирования меди и переработки отдельных его продуктов – медьэлектролитного шлама и медьсодержащего электролита. В медьэлектролитном шламе концентрируются селен, теллур, золото и серебро. Применяющиеся в последние годы термические процессы переработки шламов с целью извлечения из них ценных компонентов могут быть заменены более совершенными, в первую очередь, химическими процессами, протекающими в водной среде.

Электрохимическое рафинирование в растворе серной кислоты является практически единственным и повсеместно применяемым способом выделения благородных и редких элементов: золота, серебра, селена и теллура, а также мышьяка, сурьмы, цинка, свинца, серы и др. из черновой меди [1-3]. Образующийся при электролизе донный шлам представляется одним из основных источников получения золота, серебра, селена и теллура. Существующие схемы переработки шламов предусматривают их обезмеживание и извлечение из них указанных ценных элементов: селена и теллура, а также золота и серебра (сплав Доре).

Внимание исследователей и технологов привлекает возможность развития методов гидрометаллургического извлечения селена и теллура из медьэлектролитных шламов. С обзорами, посвященными данной проблеме, можно ознакомиться в работе Е.А. Букетова с соавт.. [4].

Изучены процессы обработки шламов азотной кислотой [5], гипохлоритом и газообразным хлором [6], хлорным железом [7], кислородом в автоклаве [8] или озоном [9] в нормальных условиях либо полностью (азотная кислота, хлор, гипохлорит кальция), либо частично (хлорное железо, кислород) переходят в раствор. Например, при парциальном давлении кислорода около 5 Мпа, температуре 180⁰С в сернокислый раствор переходит 75-90% селена и теллура. К недостаткам методов, используемых кислые растворы,

относятся агрессивность среды и связанные с этим трудности аппаратного оформления процессов и частичный переход в растворы золота и серебра. Этих недостатков лишены способы обработки шламов в щелочной среде.

После выщелачивания, то есть после перевода селена из шлама в раствор, его извлекают разными способами, которые были разработаны на основе многочисленных научных исследований [10-18].

Целью нашей работы является разработка принципиально нового электрохимического способа извлечения селена из сернокислых растворов при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц.

Методика эксперимента.

Способ осуществляется методом электролиза путем поляризации растворов, содержащих селенит-ионы переменным током промышленной частоты.

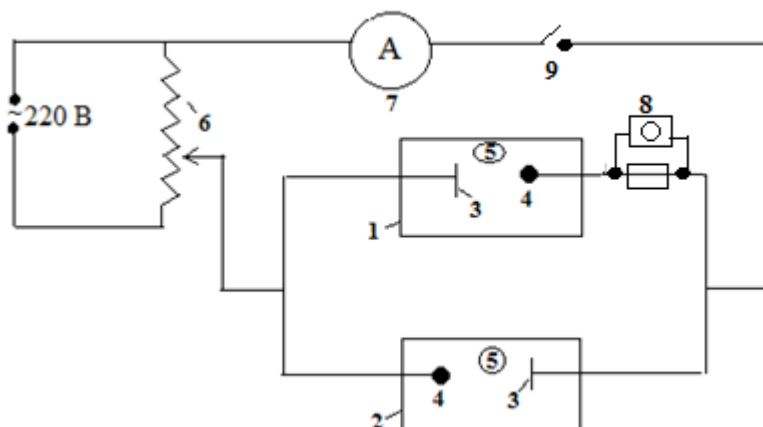


Рис. 1. Принципиальная схема установки для восстановления селенит-ионов в анодном и катодном полупериодах переменного тока.

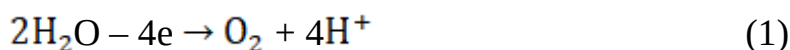
Обозначения: 1, 2 – электролизеры; 3 – графитовые электроды; 4 – титановые проволочные электроды; 5 – сернокислый раствор, содержащий селенит-ионы (анионы селена (IV)); 6 – ЛАТР – источник переменного тока; 7 – амперметр; 8 – осциллограф; 9 – ключ.

Принципиальная схема установки изображена на рисунке 1. Электролиз осуществляется в двух электролизерах (1,2), в которых размещены два плоских графитовых (3) электрода и два проволочных титановых (4) электрода. Два электролизера (назовем их условно «первый» и «второй») соединяются между собой параллельно и порядок расположения электродов в них различается. Как видно из рис. 1 в первом электролизере электроды располагаются в следующем порядке «графитовый и титановый», а во втором электролизере – «титановый и графитовый». Электролизеры заполняются сернокислым раствором (5), содержащим селенит-ионы. Подача переменного тока

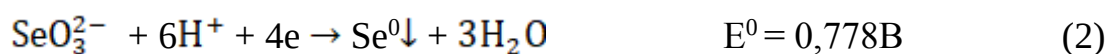
осуществляется и регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора ЛАТР (6), величина тока, протекающего через электрохимическую цепь измеряется амперметром (7).

Результаты и обсуждение

При электрохимической поляризации переменным током каждый электрод в каждом электролизере находится то в анодном, то в катодном полупериоде. При этом в электролизерах происходит восстановление селенит-ионов с образованием элементного селена в виде дисперсного порошка. Процессы, протекающие на электродах можно описать более конкретно следующим образом: в том случае, когда в первом электролизере (1) графитовый электрод (3) находится в анодном полупериоде, на нем происходит выделение кислорода:



В этот момент титановый электрод находится в катодном полупериоде и на его поверхности анионы селена (IV) восстанавливаются с образованием элементного селена в виде порошка [19]:



Известно, что протекание переменного тока с частотой 50 Гц по цепи обуславливает частую постоянную смену направления тока [20]. В наших экспериментах в том случае, когда в первом электролизере графитовый электрод находится в катодном полупериоде, а титановый – в анодном, на его поверхности мгновенно формируется тонкий оксидный слой, имеющий состав Ti_xO_y . Эта оксидная пленка обладает полупроводниковыми свойствами и протекание тока через этот электролизер приостанавливается. В этот момент ток протекает через второй электролизер (2), в котором графитовый электрод (3) находится в анодном полупериоде и на нем выделяется кислород по реакции (1), а титановый электрод в этот момент находится в катодном полупериоде и на его поверхности протекает восстановление анионов селена (IV) по реакции (2). Описанный цикл повторяется в двух электролизерах в каждом полупериоде переменного тока с частотой 50 Гц с образованием порошка селена. Результаты опытов контролировали по величине выхода по току (ВТ), который рассчитывается по массе образовавшихся порошков. Выход по току образования селена рассчитывали на каждый полупериод переменного

тока в каждом электролизере. Установлены зависимости (отражены на рисунках 2-5) общего выхода по току образования порошков селена в двух электролизерах, то есть образовавшиеся в двух полупериодах переменного тока при частоте 50Гц.

В ходе экспериментов было установлено, что в каждом электролизере образуется практически одинаковое количество порошка селена. В этой связи при расчете суммарного выхода по току мы суммировали массы порошков, образовавшихся в каждом электролизере.

В процессе электролиза в обоих электролизерах наблюдается интенсивное образование порошка селена на титановых электродах. Исследовано влияние плотности тока на титановых электродах, концентрации селенит-ионов и концентрации серной кислоты в растворе на выход по току образования порошка. Эти зависимости получены для каждого электролизера

Как видно из рисунка 2, увеличение концентрации серной кислоты приводит к резкому снижению выхода по току образования порошка селена.

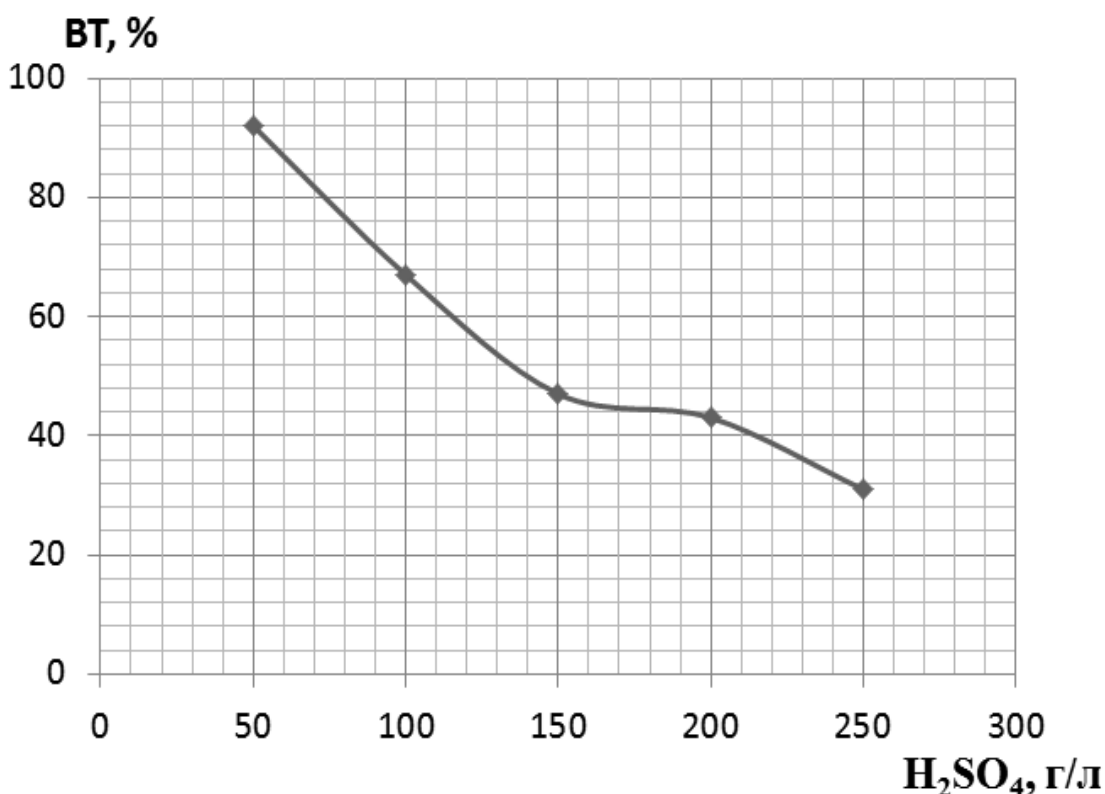


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на выход по току образования селена: при $i(Ti) = 15000 \text{ A/m}^2$; $Se(IV) = 15 \text{ г/л}$; $\tau = 0,5 \text{ ч}$.

По-видимому, это связано с изменением состава и структуры образовавшихся оксидных пленок на титане, которые влияют на его вентильные свойства в анодном полупериоде переменного тока. Можно полагать, что с увеличением концентрации серной кислоты формируются рыхлые оксидные пленки с низкими полупроводниковыми свойствами, что соответственно приводит к снижению величины катодного тока в соседнем электролизере. Максимальный суммарный выход по току образования порошков селена наблюдается при концентрации серной кислоты, равной 50 г/л.

Повышение концентрации анионов селена (IV) приводит к закономерному росту выхода по току. В каждом электролизере в катодном полупериоде переменного тока анионы селена (IV) восстанавливаются при плотностях тока выше предельного и, соответственно, с образованием порошкообразного селена. Как видно из рисунка 3, при концентрации селена (IV), равной 5 г/л, ВТ составляет 60,2%, а при 25 г/л – 97,1%.

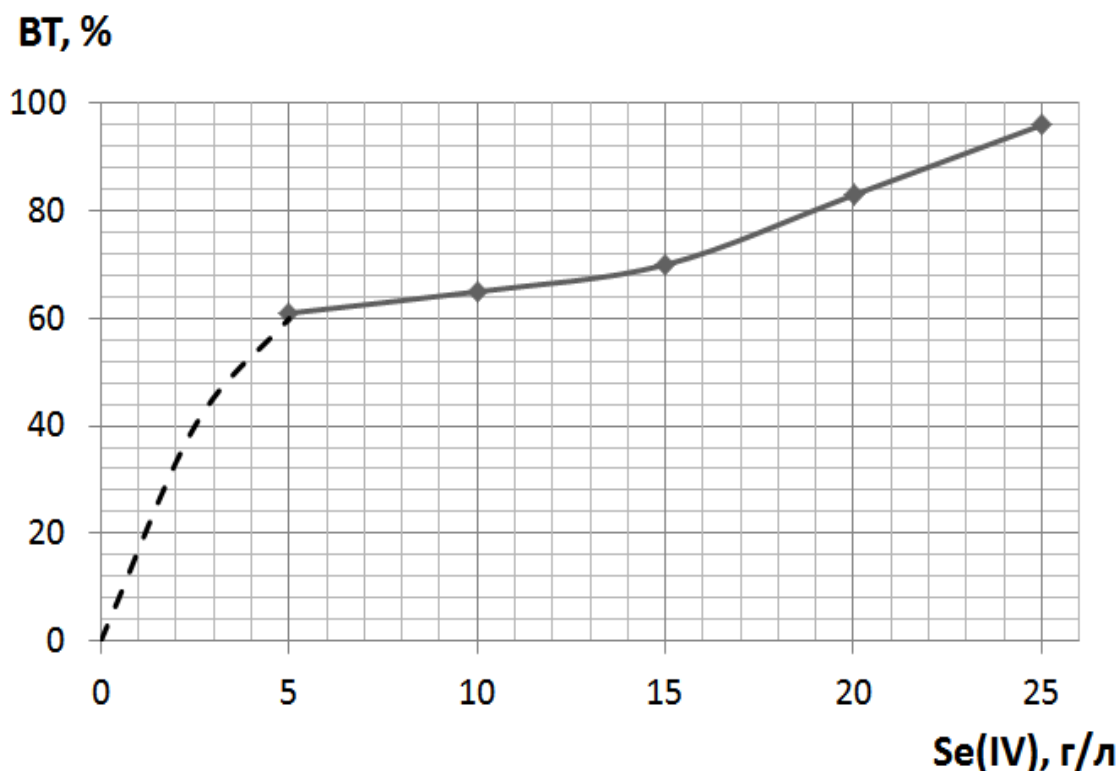


Рис. 3. Влияние концентрации ионов селена (IV) на выход по току образования порошков селена: $[H_2SO_4] = 100$ г/л; $i(Ti) = 15000$ А/м²; $\tau = 0,5$ ч.

Как видно из рисунка 4, с увеличением плотности тока на титановых электродах сначала наблюдается повышение выхода по току (рис. 4). Как известно, при поляризации постоянным током согласно уравнению Тафеля,

увеличение плотности тока сопровождается смещением потенциала электрода на катоде в более отрицательную область, а на аноде – в более положительную.

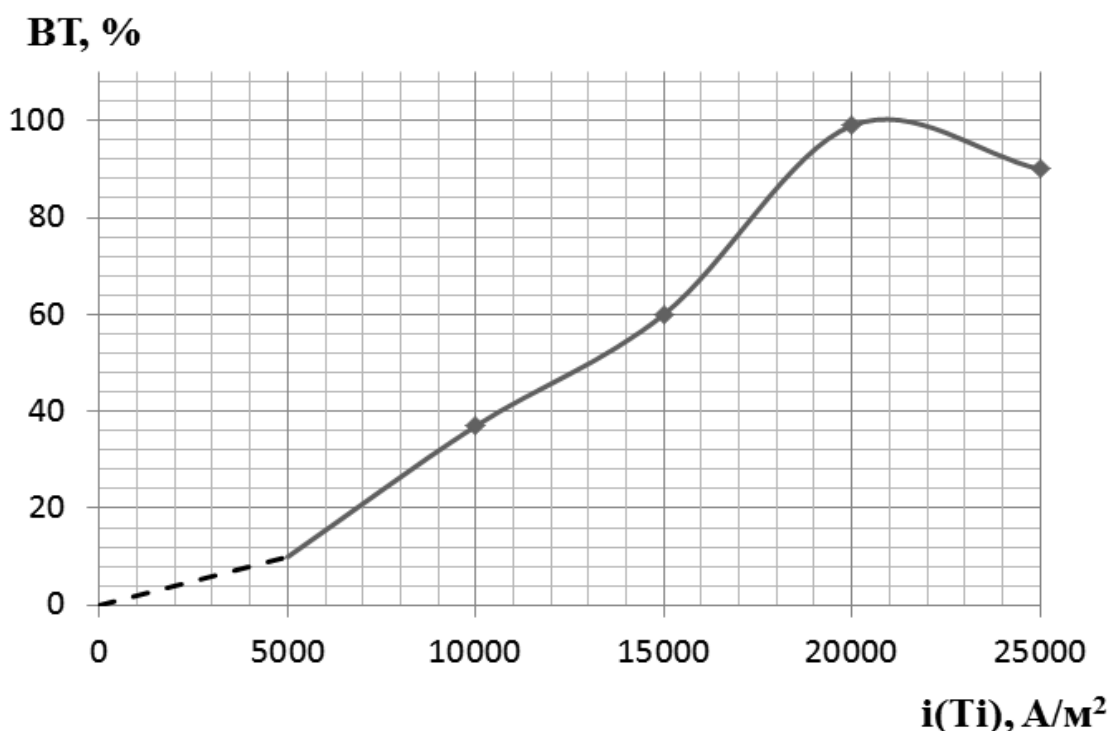


Рис. 4. Влияние плотности тока на титановых электродах на выход по току образования порошков селена: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100 \text{ г/л}$; $\text{Se (IV)} = 5 \text{ г/л}$; $\tau = 0,5 \text{ ч}$.

По-видимому, при поляризации переменным током наблюдается аналогичное явление, способствующее смещению потенциала в катодном полупериоде переменного тока, и это, соответственно, оказывает благоприятное действие на процесс катодного восстановления анионов селена (IV), то есть способствует повышению выхода по току образования порошка селена.

При плотностях тока выше 20000 A/m^2 наблюдается снижение ВТ образования порошка, что связано с протеканием побочных электродных процессов в катодном полупериоде, в частности, в данном случае реакции образования водорода.

При плотности тока на титановом электроде, равной 20000 A/m^2 суммарный выход по току в двух электролизерах составляет 98,9%, а при 25000 A/m^2 - 90,1%.

Формы частиц образовавшихся порошков и их размеры установлены путем исследования с помощью электронного микроскопа марки ISM6610W. Микрофотографии представлены на рисунке 5.

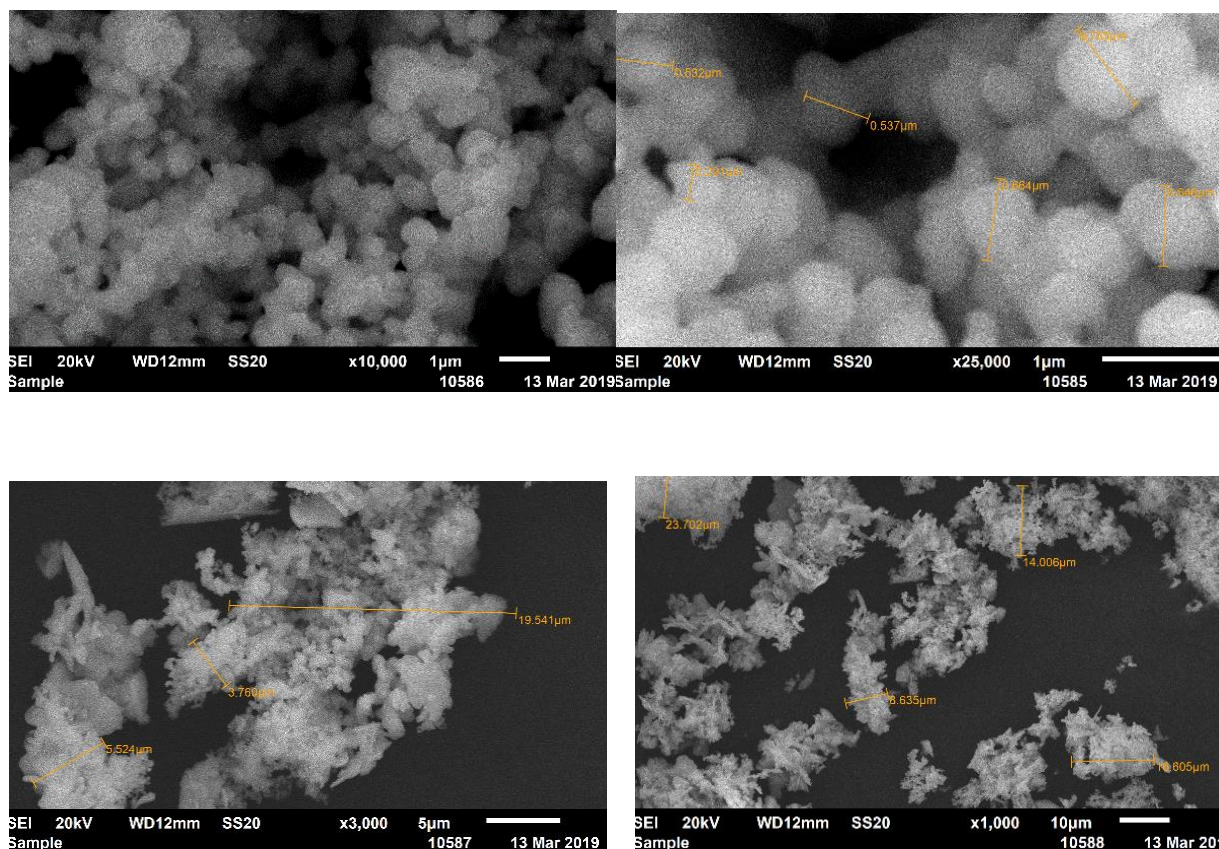


Рис. 5. Микрофотографии порошков селена.

Как видно из приведенных микрофотографии, частицы полученного порошка селена имеют преимущественно сферическую форму, средние размеры частиц которых составляют не более 1 мкм.

Заключение

Таким образом, в данной работе впервые приведены результаты исследования процесса образования порошков селена, формирующихся одновременно в двух полупериодах переменного тока с частотой 50 Гц с использованием специальной установки, предложенной нами.

Впервые показано, что в сернокислом растворе анионы селена (IV) в определенных предлагаемых условиях восстанавливаются на титановых электродах и в катодном, и в анодном полупериодах переменного тока с образованием ультрадисперсных порошков селена, частицы которых имеют сферические формы и размеры не более 1 мкм. Установлено, что в оптимальных условиях общий выход по току образования порошков селена близок к 100%.

(Настоящая работа выполнена при дополнительном участии в рамках грантового финансирования на 2018 -2020 годы Комитета науки МОН РК по приоритету: «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта №

АРО5135766 по теме «Исследование процессов межфазового распределения компонентов литий- бор - магниевого гидроминерального сырья природного и техногенного происхождения»)

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин А.И., Номберг М.И. Электролитическое рафинирование меди. М.: Metallurgizdat, 1963. 2019 с.
2. Баймаков Ю.В., Жулин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgiya, 1977. 336 с.
3. Исаков В.Т. Электролиз меди. М.: Metallurgiya. 1970. 224 с.
4. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата. Наука КазССР, 1975. 336 с.
5. Айрапетян Г., Епископосян М. Получение селена и теллура кислотным способом из анодных шламов Алавердинского меднохимического комбината. Промышленность Армении. 1961. № 10: 32-36.
6. Лайкин В.К. Гидрохлорирование анодных шламов. В сб.: Гидрохлорирование соединений редких металлов. А-Ата, Наука КазССР. 1971: 37-39
7. Цефт А.Л., Русин Л.Д. К вопросу гидрометаллургической переработки шламов от электролиза меди и никеля. Тр. Вост.-Сибир. филиала АН СССР, вып 25. 1960: 64-68
8. Масленицкий И.Н. Флотационно-автоклавная схема обработки анодных шламов никелевого электролиза. Цветные металлы. 1959. № 7: 36-40.
9. Мкртчян Р.Т., Тер-Аракелян К.А., Паносян Г.С., Бабаян Г.Г. Технология переработки медеэлектролитных шламов озонированием в кислой среде. В сб.: Тез. докл. Всесоюз. Совещ. «Химия и технология редких и рассеянных элементов». Ереван, 1978: 124-125.
10. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Наука КазССР, 1989. 172 с.
11. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. М.: Наука. 1964: 56.
12. Кудрявцев а.А. Химия и технология селена и теллура. М.: наука. 1968. 339 с.
13. Баешов А., Баешова А. К., Букетов Е. А. Анодное поведение селена (IV) в растворах гидроксидов лития, натрия, калия. Известия вузов. Цветная металлургия. 1985. 2: 66-69.
14. Bayeshov A., Ivanov N., Myrzabekov B. Electrochemical behavior of Selenium as part of Composite Electrode in Sulfuric Acid Medium. Journal of Advances in Chemistry. 2014. 7 (3): 1378-1385.
15. Баешов А., Кожиков Б. Е., Букетов Е. А. Электрокаталитическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте. Доклады АН СССР. 1984. Т. 278. № 3: 646-650.
16. Ногербеков Б.Ю., Баешов А., Абдувалиева У. А. и др. Формирование порошков селена при поляризации катодным импульсным током в сернокислом растворе селена (IV). Известия НАН РК. 2015. № 3: 5-10.
17. А.с. СССР № 1072491. Баешов А.Б., Баешова А.К., Кожиков Б.Е., Букетов Е.А. Способ получения элементарного селена. Оpubл. 1982
18. Баешов А., Кожиков Б. Е., Баешова А. К. и др. Электрохимическое восстановление «трудновосстанавливающихся» анионов, In: 37th Meeting ISE. USSR: Vilnius, 1986: 28-30.
19. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
20. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами. Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия НАН РК (серия химии и технологии). 2011. 2: 3-23.

Получена 18 октября 2019 г.

(Контактная информация: **Нурушев Мурат Жусыпбекович** – доктор биологических наук, академик РАЕН, Заслуженный деятель науки РК, профессор кафедры экологии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева; адрес: 010000, Республика Казахстан, Астана, ул. Мунайтпасова, 5; E-mail: nuryshev@mail.ru)

LITERATURA

1. Levin A.I., Nomberg M.I. Electrolytic refining of copper. M.: Metallurg Publishing House, 1963. 209 p.
2. Baimakov Yu.V., Zhurin A.I. Electrolysis in hydrometallurgy. M.: Metallurgy, 1977. 336 s.
3. Isakov V.T. Electrolysis of copper. M.: Metallurgy. 1970. 224 p.
4. Buketov E.A., Ugorets M.Z. Hydrochemical oxidation of chalcogenes and chalcogenides. Alma-Ata. Science of the Kazakh SSR, 1975. 336 p.
5. Hayrapetyan G., Episkoposyan M. Obtaining selenium and tellurium by the acid method from the anode sludge of the Alaverdi Copper Chemical Plant. Industry of Armenia. 1961. No. 10: 32-36.
6. Laykin V.K. Hydrochlorination of anode sludge. In: Hydrochlorination of compounds of rare metals. A-Ata, Science of the Kazakh SSR. 1971: 37-39
7. Ceft A.L., Rusin L.D. On the issue of hydrometallurgical processing of sludge from the electrolysis of copper and nickel. Tr. East Siberia Branch of the USSR Academy of Sciences, issue 25. 1960: 64-68
8. Maslennitsky I.N. Flotation-autoclave scheme for processing anode sludges of nickel electrolysis. Non-ferrous metals. 1959. No. 7: 36-40.
9. Mkrtchyan R.T., Ter-Arakelyan K.A., Panosyan G.S., Babayan G.G. Technology for processing copper electrolyte sludge by ozonation in an acidic environment. In Sat: Proc. doc. All-Union. Meeting. "Chemistry and technology of rare and trace elements." Yerevan, 1978: 124-125.
10. Baeshov A., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. Science of the Kazakh SSR, 1989. 172 s.
11. Graver T.N., Zaitseva I.G., Kosover V.M. Selenium and tellurium. M.: Science. 1964: 56.
12. Kudryavtsev A.A. Chemistry and technology of selenium and tellurium. M.: science. 1968. 333 p.
13. Baeshov A., Baeshova A. K., Buketov E. A. Anodic behavior of selenium (IV) in solutions of lithium, sodium, potassium hydroxides. University News. Non-ferrous metallurgy. 1985. 2: 66-69.
14. Bayeshov A., Ivanov N., Myrzabekov B. Electrochemical behavior of Selenium as part of Composite Electrode in Sulfuric Acid Medium. Journal of Advances in Chemistry. 2014.7 (3): 1378-1385.
15. Baeshov A., Kozhakov B. E., Buketov E. A. Electrocatalytic reduction of selenium (VI) in hydrochloric acid. Reports of the USSR Academy of Sciences. 1984. T. 278. No. 3: 646-650.
16. Nogerbekov B.Yu., Baeshov A., Abduvalieva W.A. et al. Formation of selenium powders upon polarization by a cathode pulsed current in a sulfuric acid solution of selenium (IV). News of NAS RK. 2015. No. 3: 5-10.
17. A.S. USSR № 1072491. Baeshov A.B., Baeshova A.K., Kozhakov B.E., Buketov E.A. A method of obtaining elemental selenium. Publ. 1982.
18. Baeshov A., Kozhakov B. E., Baeshova A. K. et al. Electrochemical recovery of "hard-to-recover" anions, In: 37th Meeting ISE. USSR: Vilnius, 1986: 28-30.
19. Handbook of electrochemistry / Ed. A. M. Sukhotina. L.: Chemistry, 1981. 488 p.
20. Baeshov A. Electrochemical processes during polarization by unsteady currents. National report on science "On the state and development trends of world and domestic science." Izvestiya NAS RK (a series of chemistry and technology). 2011. 2: 3-23.

Образец ссылки на статью:

Баешов А., Баешова А.К., Кадирбаева А.С., Лепесов К.К., Нурушев М.Ж., Капсаямов Б.А. Формирование ультрадисперсных порошков селена на титановом электроде в двух полупериодах промышленного переменного тока. Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2019. 4. 10с. [Электр. ресурс] (URL: <http://elmag.uran.ru:9673/magazine/Numbers/2019-4/Articles/BA-2019-4.pdf>). DOI: 10.24411/2304-9081-2019-15002