

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 543.13

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

© А.Б. Басшов, А.К. Басшова

Ключевые слова: электрохимия; переменный ток; поляризация; электроды; медь; титан.

Приведен обзор результатов научно-исследовательских работ, отражающих развитие электрохимии в Республике Казахстан. Приведены результаты исследований, проведенных авторами статьи, в которых показана возможность проведения целенаправленных процессов при поляризации переменным током с частотой 50 Гц с получением неорганических соединений и ультрадисперсных порошков металлов. Описаны новые способы сульфидирования окисленных медных руд, восстановления селенат- и теллулат-ионов, поляризации элементарной серы в составе композиционного электрода, преобразования тепловой энергии в электрическую.

В Казахстане имеются многотоннажные производства, в которых интенсивно применяются электрохимические методы. Например, на предприятиях АО «Каззахмыс» в г. Балхаш и Дзезказган получают медь, и ее чистота достигает 99,996 %, а на предприятии «Казцинк» методом электроэкстракции получают металлический цинк и методом цементации – кадмий, АО «Усть-Каменогорский титано-магний завод» выпускает магний, а в АО «Алюминий Казахстана» начал работать цех по получению алюминия методом электролиза расплавленных солей. Несомненно, электрохимические производства сопровождаются образованием отходов в виде стружек, лома, а также отработанных растворов, содержащих ценные компоненты. Постоянно существующая проблема переработки вторичных промпродуктов и необходимость совершенствования и интенсификации электрохимических процессов обусловили бурное развитие электрохимии в республике.

Больших успехов достигли казахстанские электрохимики как в области исследования электродных процессов с участием неорганических соединений и металлов, так и в области органического синтеза [1].

В 1939–1950 гг. в Казахстане работал д.т.н., профессор, член-корреспондент АН КазССР, ученый-электрохимик В.В. Стендер. Им проведен ряд фундаментальных исследований в области гидроэлектрометаллургии цветных металлов – меди и свинца, разработаны гидроэлектрометаллургические методы получения сурьмы и марганца, а также способ извлечения ванадия из руд.

Под руководством академика АН КазССР М.Т. Козловского исследовано влияние различных факторов на процессы электролиза солей различных металлов с ртутным катодом и электрохимическое окисление амальгам. На основании проведенных исследований разработаны гидрометаллургические методы получения таллия из пылей агломерации свинцовых концентратов и индия в процессе комплексной переработки продуктов свинцового производства. Также к

основным его достижениям относятся создание электрохимических методов анализа, определение малых количеств мышьяка. Им разработаны теоретические основы цементации и внутреннего электролиза, основы кулонометрии. Эти работы успешно продолжены членом-корреспондентом АН КазССР, д.х.н., профессором О.А. Сонгиной. Ею разработаны электрохимические методы исследования и анализа минерального сырья, теория и практика метода амперометрического титрования с твердыми электродами, методы электрохимического фазового анализа и вольтамперометрии твердых фаз. Установлены закономерности электрорастворения благородных металлов в различных кислотах и комплексообразователях, электрохимического поведения различных оксидов, халькогенидов.

Успешным развитием и продолжением работ, посвященных амальгамной химии, явились исследования, проведенные д.х.н., профессором С.П. Бухман. Ею осуществлены физико-химические и электрохимические исследования ртути содержащих систем с целью выявления общих закономерностей сплавообразования и взаимодействия в простых и сложных амальгамах, особенностей поведения металлов в процессе анодного окисления гомогенных и гетерогенных амальгам. Установлены общие закономерности и разработаны теоретические основы цементации амальгамами с различной растворимостью в ртути.

Логическим продолжением работ в области амальгамной химии явились исследования, имеющие как огромное теоретическое, так и практическое значение, проведенные д.х.н., профессором А.И. Зебревой, которая разработала электрохимические методы разделения и определения металлов с применением электродов различной природы (ртутных, амальгамных, ртутно-графитовых).

Профессором, д.х.н. В.А. Захаровым проведены фундаментальные работы в области электрохимических методов исследования и анализа редких, цветных и благородных элементов и объектов окружающей среды.

Значительный вклад в развитие электрохимической науки в Казахстане внес д.х.н., профессор В.П. Гладышев. Им установлены новые закономерности физико-химических свойств металлических систем и впервые объяснены уникальные свойства ртути. Разработана теория генерации отрицательных ионов *p*-элементов, теория катодной дезинтеграции металлов, открыты новые реакции с участием водорода и новые классы металлических систем, содержащих водород. Предложены новые методы расчета термодинамических и кинетических параметров окислительно-восстановительных процессов. Разработаны и внедрены новые технологии получения таллия, индия, кадмия и висмута.

Более поздние исследования, проведенные в области электрохимии, отличаются тем, что они посвящены разработке электрохимических способов получения пленок полупроводниковых соединений для использования в солнечных элементах (д.х.н., профессор М.Б. Дергачева).

Вопросы разделения солей переходных металлов в растворах на основе мембранных и гидролитических процессов и связанные с ними исследовательские работы позволили академику НАН РК, д.т.н., профессору А.А. Жарменову получить сведения о структурных изменениях мембран в растворе солей переходных металлов и установить закономерности, описывающие явления в этих системах.

Исследовательские работы по органическому синтезу в каталитических, электрохимических и электрокаталитических системах проводились под руководством профессора, д.х.н. И.В. Кириллуса.

Научные исследования, проводимые академиком, Президентом НАН РК, профессором, д.х.н. М.Ж. Журинковым, посвящены изучению электрохимического поведения различных классов органических соединений и разработке новых методов электрохимического синтеза новых биологически активных препаратов. Различные аспекты данного вопроса детально изучаются академиком НАН РК, профессором, д.х.н. А.М. Газалиевым, профессорами, д.х.н. С.Д. Фазыловым и К.С. Надиловым.

Академик НАН РК, профессор, д.х.н. Е.А. Мамбетказиев, д.х.н., профессор В.Н. Стацюк успешно развивают химию и электрохимию координационных соединений.

Новое научное направление в электрохимии, интенсивно развивающееся в настоящее время д.х.н., профессором М.К. Наурызбаевым, это – управление электрохимическими процессами с помощью ПАВ в многокомпонентных системах с целью совершенствования технологии в гидрометаллургии и гальванотехнике.

Поиски и разработки в области получения химических источников тока, в частности, литий-ионных, проводят д.х.н., профессор А.П. Курбатов и к.х.н. А.Е. Галеева

А теперь считаем целесообразным более подробно остановиться на исследованиях, проводимых нами (д.х.н., профессор А.Б. Башов и д.т.н., профессор А.К. Башова с сотрудниками). При выполнении экспериментов, посвященных электродным процессам с участием меди и ее ионов, а также некоторых других металлов, мы обратили внимание на то, что если при поляризации использовать не постоянный, как это было обычно принято, а переменный ток, электрохимические реакции протекают по-другому и получаются ин-

тересные и неожиданные результаты [2–4]. Нами разработан способ получения медного порошка путем поляризации медного и титанового электродов переменным током. Особенность формирования мелкодисперсного порошка при поляризации переменным током заключается в том, что порошок металла, полученный в катодном полупериоде, частично растворяется в анодном полупериоде, т. е. преобразовывается его структура и происходит измельчение, разрушение крупных агрегатов, и размеры частиц порошка составляют 0,1–0,3 мкм и меньше. Показана возможность получения ультрадисперсных порошков меди в присутствии системы титан (IV) – титан (III). Необходимо отметить, что медные порошки, получающиеся поляризацией постоянным током, имеют более крупные размеры частиц (50–100 мкм). Как известно, на основе ультрадисперсных порошков металлов получают высококачественные плакирующие металлизированные смазки, обладающие эффектом безызносности. Использование таких смазок позволяет уменьшить механические нагрузки и способствовать долговечной эксплуатации трущихся деталей двигателей внутреннего сгорания, турбореактивных двигателей [5–7].

Вопросы, касающиеся получения селена, теллура и извлечения их из руд, промпродуктов и отработанных растворов путем восстановления, всегда являются актуальными. В более ранних работах [8–10] нами было установлено, что системы переменновалентных катионов $Ti^{4+} - Ti^{3+}$, $Fe^{3+} - Fe^{2+}$, $Cu^{2+} - Cu^{+}$ с успехом могут быть использованы для восстановления селенат- и теллурад-ионов. С другой стороны, представляет интерес поведение селенат-ионов под действием переменного тока на таких электродах, как железо и титан. Нами было показано [11], что при поляризации переменным током происходит интенсивное растворение титанового электрода с образованием трехвалентных ионов, являющихся восстановителями, а железо в аналогичных условиях растворяется с образованием двухвалентных ионов [12].

Известно, что при поляризации постоянным током свинец в сернокислых растворах покрывается пленкой сульфата, затем оксида свинца (IV), и на поверхности последнего выделяется кислород. Эксперименты, проведенные под действием переменного тока в растворах серной кислоты с использованием свинца в паре с титановым электродом, показали, что происходит растворение свинцового электрода, ионы свинца в приэлектродном пространстве взаимодействуют с SO_4^{2-} анионами, и на дно электролизера выпадает обильный осадок сульфата двухвалентного свинца, на титановом электроде выделяется водород. Полученные результаты можно использовать для синтеза солей свинца.

Процессы поляризации металлических электродов использованы нами для синтеза ряда неорганических соединений. Поляризуя два металла (желательно с отрицательными потенциалами, например, Ni, Zn, Fe, Al, Sn, Pb и т. д.), погруженные в кислые растворы, можно синтезировать неорганические соединения этих металлов. Например, поляризуя два железных или алюминиевых электрода в солянокислом и сернокислом растворе промышленным переменным током, можно синтезировать хлориды или сульфаты этих металлов с высокими выходами по току. Сущность процесса заключается в следующем: в анодном полупериоде железо или алюминий растворяется по реакции $Me - ne \rightarrow Me^{n+}$. В катодном полупериоде обратное восстано-

ление образовавшихся ионов металла Me^{n+} не происходит из-за отрицательных значений величины потенциала восстановления. В результате на этих электродах в катодном полупериоде выделяется водород, а в приэлектродных пространствах формируются хлориды и сульфаты вышеуказанных металлов.

Одним из направлений проводимых нами научных исследований является изучение электрохимического поведения серы. По мере интенсивного развития деятельности нефтегазового комплекса в Западных регионах Республики Казахстан накопилось большое количество элементарной серы. Однако в настоящее время нет приемлемого способа переработки серы, к тому же всем известны трудности вступления серы в какие-либо химические или электрохимические реакции из-за ее инертности. Нами предложен способ изготовления композиционного электрода, в составе которого сера проявляет электрохимическую активность. Состав и форма его позволяют проводить электролиз при плотностях тока 5–600 А/м².

Электролиз проводили с разделением электродных пространств катионитовой мембраной МК-40, в щелочных растворах в гальваностатических условиях при различных температурах. Анодом служил графитовый стержень, а в качестве катода – сера-графитовый композиционный электрод.

Как показали результаты исследований, при катодной поляризации в щелочном растворе наблюдается интенсивное растворение сера-электрода по реакции:



В ходе электролиза элементарная сера восстанавливается с образованием полисульфид-ионов, т. е. электролиз завершается синтезом полисульфида щелочного металла.

Аналогичным образом можно получить сульфиды натрия и кальция. Следует отметить, что полисульфиды щелочных металлов широко применяются в обогащательных фабриках и являются основным флотореагентом – сульфидизатором при флотационном обогащении руд цветных металлов.

На основании данных, полученных в результате изучения электрохимического поведения элементарной серы и меди, а также их соединений, разработаны электрохимические способы сульфидирования окисленных труднообогатимых медных руд. После электрохимической подготовки степень извлечения меди во флотоконцентрат повышается более чем на 15–20 %.

В настоящее время во всем мире, в т. ч. и в Республике Казахстан, уделяется большое внимание вопросам создания альтернативных источников энергии. Думается, что в решении данной проблемы электрохимия не должна оставаться на стороне. Интересным и своевременным представляются разработки, посвященные созданию электрохимических способов преобразования тепловой энергии Солнца или геотермальных вод в электрическую энергию. При использовании переменновалентных катионов, в частности, системы $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, нам удалось достичь величины коэффициента термоэлектродвижущей силы между графитовыми электро-

дами 0,79–0,9 мВ/град. Этот коэффициент электродвижущей силы (ЭДС) для графитовых электродов в 23–26 раз выше по сравнению с известными металлическими термопарами (0,034 мВ/град).

Таким образом, считаем, что электрохимическая наука в Республике Казахстан развивается на достаточно высоком уровне. Исследования, проводимые учеными-электрохимиками страны, посвящены решению актуальных технологических проблем, имеющих на предприятиях электрохимических производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая наука Казахстана. Алматы: Казак университеті, 2002. 360 с.
2. Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарным током // Современное состояние и перспективы развития науки и образования в Центральном Казахстане: материалы Междунар. науч. конф. Караганда, 2008. С. 209-216.
3. Баешова А.К. Электродные процессы при поляризации меди переменным током в кислых растворах // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. 2001. № 5. С. 78-82.
4. Баешов А.Б., Баешова А.К., Сарбаева Г.Т. Электрохимическое поведение меди, алюминия и свинца в водных растворах при поляризации переменным током // Наука и технология 93. Шымкент, 1993. С. 325-332.
5. Коношная Ю.П. Открытия советских ученых. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 478 с.
6. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Эффект безызносности. Открытие № 41 от 12.11.66 // Цит. по Коношная Ю.П. Открытия советских ученых. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988.
7. Кудряшкин И.Г., Кукушкин А.А., Данилов Н.В. Производство и расширение рынка сбыта изделий из медных порошков // Цветные металлы. 1999. № 5. С. 45-48.
8. А.с. № 1072491. СССР. Способ получения элементарного селена / Баешова А.К., Баешов А.Б., Кожяков Б.Е., Букетов Е.А.
9. Электрокаталитическое восстановление кислородсодержащих соединений селена и теллура // Двойной слой и электрохимическая кинетика (материалы 13 Фрумкинских чтений). Тбилиси, 1985. С. 75.
10. Баешов А.Б., Дарибаев Ж.Е., Баешова А.К., Тулебаев А.К., Журин М.Ж. Восстановление селенат-ионов в присутствии переменновалентных катионов железа // Поиск. Алматы, 1996. № 6. С. 4-9.
11. Баешов А.Б., Букетов Г.К., Баешова А.К. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Тезисы докладов I науч.-теорет. и науч.-метод. конф. профессорско-преподавательского состава ТурГУ им. Х.А. Яссави. С. Туркестан, 1992. С. 134-135.
12. Егинбаева А.Ж., Баешова А.К., Баешов А.Б. Исследование электрохимических процессов на железных электродах при поляризации переменным током в солянокислых растворах // Наука и образование Южного Казахстана. 2001. № 25. С. 190-193.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Bayeshov A.B., Bayeshova A.K. DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMISTRY IN REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

An overview of the results of research works, reflecting the development of electrochemistry in the Republic of Kazakhstan is shown. The results of research carried out by the authors, in which the possibility of purposeful processes at the polarization of alternating current with a frequency of 50 Hz to obtain inorganic compounds and ultrafine powders of metals are given. New ways of sulfiding of oxidized copper ores, recovery of tellurate and selenate ions, polarization of elemental sulfur in the composite electrode, transformation of thermal energy into electrical are described.

Key words: electrochemistry; alternating current; polarization; electrodes; copper; titanium.