

**A. E. Konyrbaev, A. B. Bayeshov, G. A. Mintaeva, A. R. Brodsky**

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: bayeshov@mail.ru, Guldana\_-91@mail.ru

**PREPARATION OF CALCIUM SULFIDE  
BY CATHODIC POLARIZATION OF SULFUR-GRAPHITE  
COMPOSITE ELECTRODE IN CALCIUM CHLORIDE SOLUTION**

**Abstract.** In this article electrochemical properties of sulfur in calcium chloride solution are studied and the method of obtaining calcium sulfide by electrolysis is presented. The main research is carried out in laboratory conditions at room temperature in organic glass electrolyzer where the space of electrode was allocated with MK-40 cationite membrane. The influence of parameters, such as the current density, the concentration calcium chloride in solution on the formation of calcium sulfide is investigated. As a result of the conducted research the x-ray phase and infrared spectroscopy are analyzed. On the basis of the obtained results it is identified that at polarization of sulfur-graphite electrode in calcium chloride solution, calcium sulfide could be prepared. Under the appropriate conditions the formation of calcium hydrosulfide's current output is above than 92,2 %.

**Keywords:** sulfur-graphite, floatation gent, calcium sulfide, composite electrode, luminophore, roentgenogram, infrared spectroscopy, calcium hydrosulfide, polarization curve, effective energy.

ӨОЖ 541.13

**А. Е. Қоңырбаев, А. Б. Баешов, Г. А. Минтаева, А. Р. Бродский**

«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**КҮКІРТ-ГРАФИТ КОМПОЗИЦИЯЛЫ ЭЛЕКТРОДЫН  
КАЛЬЦИЙ ХЛОРИДІ ЕРТІНДІСІНДЕ КАТОДТЫ  
ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ КАЛЬЦИЙ СУЛЬФИДІН АЛУ**

**Аннотация.** Ғылыми еңбекте күкірттің кальций хлориді ертіндісіндегі электрохимиялық қасиеті зерттелінді, электролиз тәсілімен кальций сульфидің алу тәсілі ұсынылды. Негізгі зерттеу әдісі бөлме температура-сында, лабораториялық жағдайда МК-40 катионитті мембранамен электрод кеңестіктері бөлінген органи-калық шыны электролизерде жүгізілді. Кальций сульфидінің түзілуіне төмендегідей параметрлердің – ток тығыздығы, электролиз ұзақтығы мен ертіндідегі кальций хлоридінің концентрациясының әсері зерттелді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде электролизден кейін алынған ертінді мен тұнбаға рентгенофазалық және ИҚ спектроскопиялық анализ жасалынды. Алынған нәтижелерге сүйене отырып күкірт-графит элек-тродын кальций хлориді ертіндісінде поляризациялай отырып, кальций сульфидінің түзілетіні анықталды. Оптималды жағдайда кальций гидросульфидің түзілуінің ток бойынша шығымы 92,2 % асатындығы анық-талды.

**Түйін сөздер:** күкірт-графит, флотореагент, кальций сульфиді, композитті электрод, люминоформ, рентгенограмма, ИҚ-спектроскопия, кальций гидросульфиді, поляризациялық қисық, эффективті энергия.

Қазіргі күні мұнай өндірудің мөлшерінің артуына байланысты, қоршаған ортаның өндіріс қалдықтарымен ластану мәселесі артып отыр. Өндіріліп отырған Қазақстандық мұнайдың құра-мында күкіртті қоспалар көп мөлшерде кездесетіндіктен және мұнайды өндіру кезінде шыққан ілеспе газ құрамындағы күкіртсутек газын заласыздандырғанда, көп мөлшерде күкірт түзіледі.

Мұнай құрамындағы күкірт іштен жанатын двигателдердің коррозияға ұшырауына, оның қуатын төмендетуге және қоршаған ортаның тазалығына әсерін тигізеді. Қазіргі кезде Еліміздің батыс аймағында миллиондаған тонна күкірт жинақталған. Осы көп мөлшерде жинақталған күкіртті өңдеп, одан пайдалы өнімдер алудың альтернативті бір жолы – флотореагенттер ретінде қолданылатын сульфидтерді синтездеу болып табылады. Күкірттің натрий гидроксиді ертіндісіндегі химиялық және электрохимиялық қасиеті туралы мәліметтер көптеген әдеби деректерде келтірілген [2-20]. Ал күкірттің кальций хлориді ертіндісіндегі қасиеттері туралы мәліметтер жоқтың қасы.

Кальций сульфиді – түсті металлургия өндірісінде, металл кендерін байыту процесінде флотореагент ретінде қолданылатын қосылыс болғандықтан өте көп мөлшерде қажет. Белгілі әдістер бойынша кальций сульфидін кальций сульфаты мен көмір оксидімен жоғары температураларда тотықсыздандыру арқылы алады [1].



Сілтілік және жерсілтілік металдардың сульфидін (1) реакция негізінде алу экономикалық тұрғыдан біршама тиімсіз, өйткені процесс көп сатылы, және жоғары температурада (1000–1050 °C) іске асырылады. Одан басқа бұл процесті іске асыру үшін арнайы генератор арқылы СО газын алу керек. Сол себепті біз лабораториялық жағдайда кальций сульфидін алудың біршама қарапайым тәсілі ретінде электрохимиялық әдістерді қарастырдық. Күкірт сульфидін алу үшін күкірт-графит композициялы электродын (кгкэ) қолданылды [1]. Күкірттің кальций хлориді ертіндісіндегі электрохимиялық қасиетін анықтау мақсатында кгкэ-да катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары түсірілді және кгкэ-дын қолдана отырып гальваностатикалық жағдайда электролиз жүргізіліп, кальций гидросульфиді синтезделді.

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру үшін «Autolab» потенциостаты қолданылды. Эксперименттер электрод кеңістіктері бөлінбеген үш электродты ұяшықта жүргізілді. Жұмысшы электроды ретінде арнайы дайындалған күкірт-графит электродының беткі шеті пайдаланылды, көмекші электрод ретінде платина сымы алынды. Барлық потенциал мәндері күміс-хлорлы (қаныққан калий хлориді ертіндісінде салынған Е (+0,203В)) электродына салыстыра келтірілген.

Күкірт-графит электродының кальций хлориді ертіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері, негізінен концентрациясы 100 г/л кальций хлориді ертіндісінде катодты поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

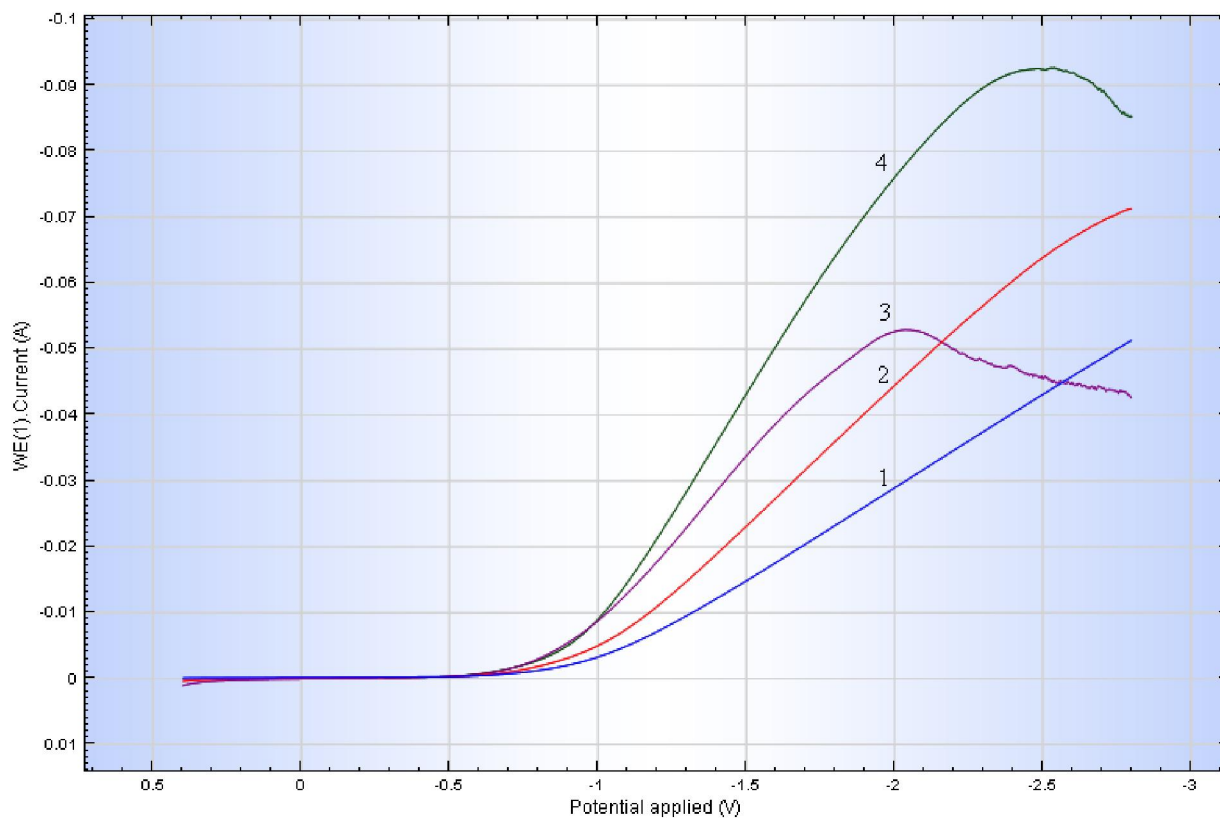
Әрбір тәжірибе алдында электрод бетін ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) қағазында тегістеп, сумен шайып соңынан фильтр қағазымен мұқият сүртілді.

Күкірт-графит электроды құрамындағы күкірт "минус" 0,8 В потенциалдар аумағында катодты тотықсызданған кезде электродтың айналасы сары түске ене бастайды, яғни бұл полисульфид-иондарының түзілгендігін көрсетеді. "Минус" 2,0 В-қа дейін күкірт-графит электродында сутек газының бөлінуі байқалмайды. Бұл, катодты тоқтың тек қана күкірттің полисульфид-және моно-сульфид-иондарға дейін тотықсыздануына шығынданып жатқанын білдіреді.

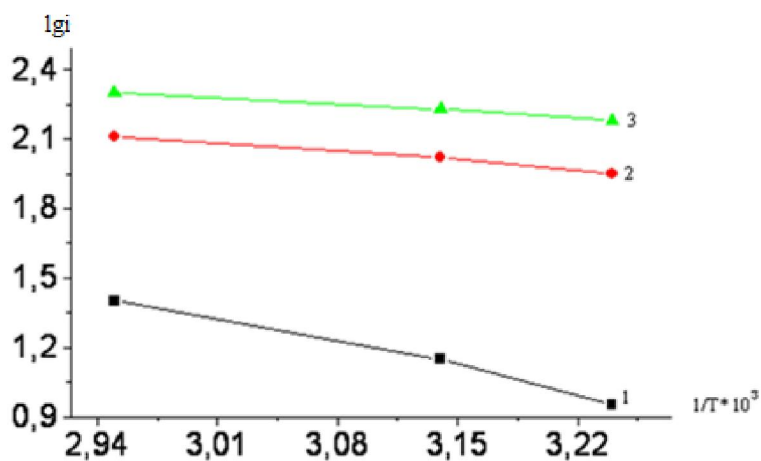
Кальций хлориді ертіндісінің концентрациясының мәні 150 г/л-ге дейін өскенде, күкірт-графит электродындағы катодты максимум ток мәнінің өсуі байқалады (1-сурет).

Зерттеу нәтижелері электролит температурасы артқан сайын вольтамперлік қисықтағы катодтық максимум тоғының өсетіні анықталды. С. В. Горбачев әдісі бойынша эффективті энергиясы активация мәні есептелінді (1-кесте). Ол  $l_{gi} - 1/T$  тәуелділік графигі негізінде есептелінді (2-сурет). Эффективті энергия активация мәні 2,97–10,48 кДж/моль-ге тең болды, яғни бұл кальций хлориді ертіндісінде күкірттің катодты тотықсыздану процесі диффузиялық шектеумен жүретіндігін көрсетеді.

Келесі зерттеулерде КГКЭ-дын катод ретінде қолданылып электролиз жүргізілді. Электрохимиялық зерттеу әдісі лабораториялық жағдайда МК-40 катионитті мембранамен электрод кеңістіктері бөлінген органикалық шыны электролизерде жүгізілді. Композициялы күкірт – графит электроды, ток өткізетін графит ұнтағымен күкірт ұнтақтарын 50:50 (масс%) жақсылап араластыра отырып жасалынды [16]. Электролиз нәтижесінде түзілген полисульфид иондары фотоколориметриялық анализ арқылы іске асырылып отырылды.



1-сурет – Күкірт-графит электродының катодты потенциалды динамикалық поляризациялық қисықтары.  
CaCl<sub>2</sub>, г/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150;  $v = 20$  мВ/с,  $t = 25$  °С



2-сурет – Кальций хлориді ертіндісінде күкірттің катодты тотықсыздануы кезінде  $lgi$  мен ертінді температурасы арасындағы тәуелділігі

1-кесте – Өр түрлі аса кернеулік мәндеріндегі күкірттің тотықсыздануының эффективті энергия активация мәндері.

|                     |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|
| $\Delta E$ , мВ     | -800  | -1600 | -2400 |
| $E_{эф}$ , кДж/моль | 10,48 | 3,76  | 2,97  |

Электролиз нәтижесінде композитті электрод құрамындағы элементті күкірт катодта сульфид және полисульфид - иондарын түзе тотықсызданады. Ал, катодта түзілген сульфид – иондары кальций иондарымен әрекеттесіп кальций сульфидіне өтеді. Түзілген қосылыс нашар еритін тұз болғандықтан, ертінді көлемінде жүзгін (тұнба) түрінде жүріп біртіндеп электролизер түбіне шөгеді.



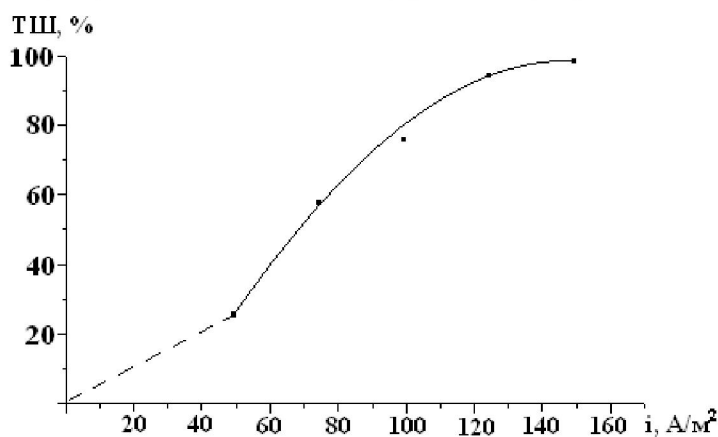
Түзілген кальций сульфиді ертіндінің рН ортасына байланысты гидролизденіп, кальций гидросульфидіне өтеді.



Композициялы күкірт – электроды катодты поляризациялау кезіндегі кальций хлориді ертіндісіндегі еруіне, негізгі электрохимиялық параметрлері зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, катодты поляризациялау кезінде күкірт электродының интенсивті еруі байқалады.

Полисульфид иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымына катодты тоқ тығыздығының әсері 50 – 200 А/м<sup>2</sup> аралығында, бөлме температурасында, 55,5 г/л CaCl<sub>2</sub> ертіндісінде зерттелді (3-сурет). Тәжірбие нәтижелері, катодты тоқ тығыздығының өсуіне байланысты электрод кеңестігінде полисульфид иондары түзілуінің тоқ бойынша шығымының артатынын көрсетті.

3-сурет –  
Композициялы күкірт-графит электродының  
сульфид-иондарын түзе еруінің  
тоқ бойынша шығымына катодтағы  
тоқ тығыздығына әсері:  
C<sub>CaCl</sub> = 2М, τ = 5сағ, t = 25 °С



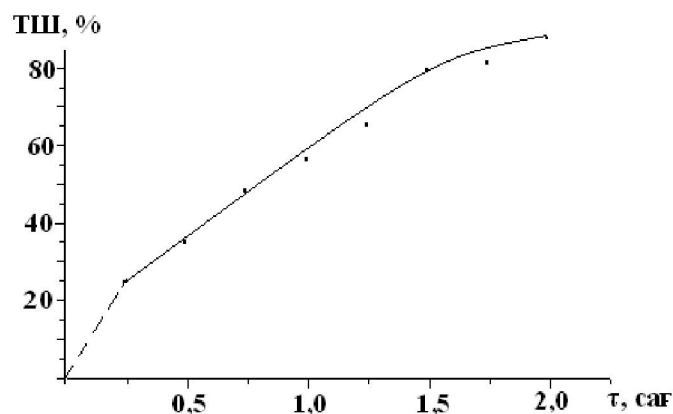
Электролиз нәтижесінде сульфид және полисульфид иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымына кальций хлориді концентрациясының әсері 2-кестеде келтірілген. Кальций хлориді ертіндісінің 0,5–2,5М ертінді концентрациясында электролиз жүргізгенімізде, композициялы күкірт-графит электродындағы полисульфид-ионының түзілуінің тоқ бойынша шығымының ең төменгі мәні 2,5М CaCl ертіндісінде байқалды.

2-кесте – Композициялы күкірт-графит электродының полисульфид иондарын түзе еруінің тоқ бойынша шығымына кальций хлориді концентрациясының әсері: i = 50 А/м<sup>2</sup>, τ = 0,5 сағ, t = 25 °С

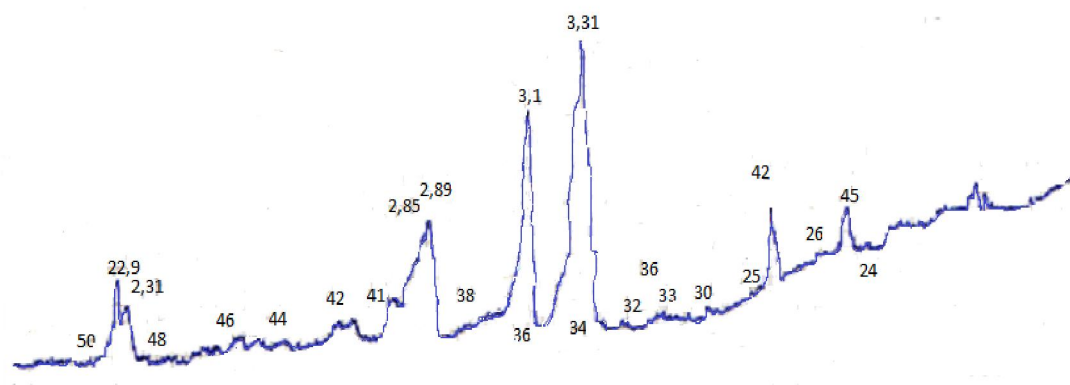
|                                       |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| C, М                                  | 0,5  | 1,0  | 1,5  | 2,0  | 2,5  |
| ГШ (S <sub>n</sub> <sup>2-</sup> ), % | 23,5 | 37,6 | 42,5 | 56,4 | 61,2 |

Осы тәжірбиедегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, күкірт электродының электрохимиялық еруінің тоқ бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері (0,25–2,0 сағ. аралығында) зерттелді (4-сурет).

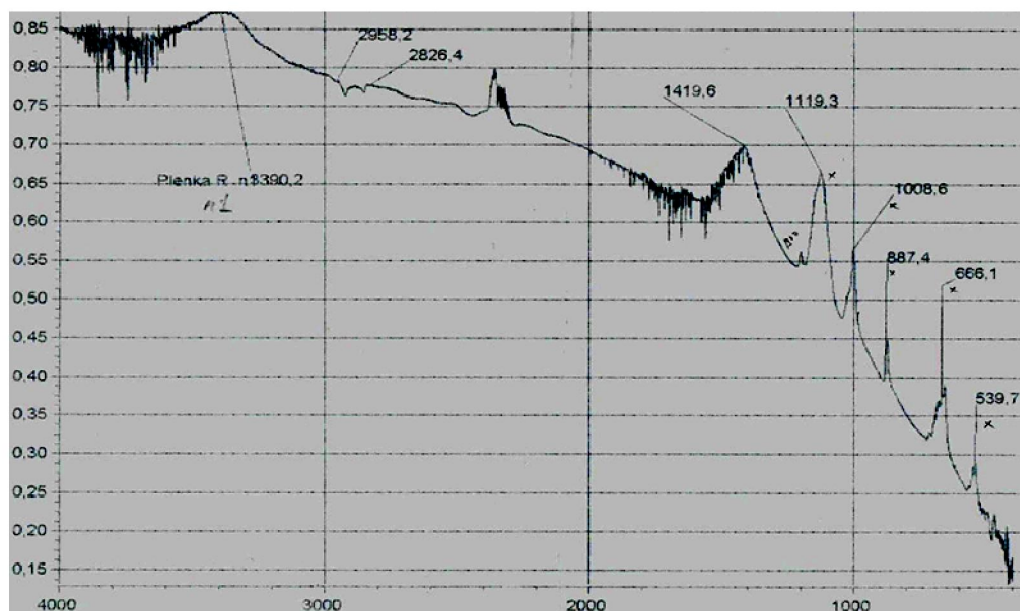
Полисульфид иондарының түзілу тоқ бойынша шығымы, 0,25 сағаттан 2,0 сағат аралығында зерттегенімізде уақытты жоғарлатқан сайын тоқ бойынша шығымының жоғарлауы байқауға болады. Оптималды режимде алынған кальций сульфиді ертіндісіне рентгенофазалық және ИК-спектроскопиялық анализ нәтижесі 5- және 6-суреттерде көрсетілген. Рентгенофазалық анализ нәтижесі алынған тұнбаның кальций сульфидінен және аз мөлшерде кальций оксидінен тұра-тынын, ал ИК спектроскопиялық анализ нәтижесі ертінді құрамында кальций гидросульфиді, кальций сульфиді және кальций тиосульфатынан тұратынын көрсетеді.



4-сурет – Композициялы күкірт-графит электродының сульфид – иондарын түзе еруінің тоқ бойынша шығымына электролиз уақытының әсері:  $C_{CaCl} = 2M$ ,  $\tau = 5$  с,  $t = 25^\circ C$



5-сурет – Электролиз нәтижесінде түзілген тұнда кальций сульфидінің рентгенофазалық анализ нәтижесі



6-сурет – Кальций гидросульфиді мен сульфидінің ИҚ-спектроскопиялық анализ нәтижесі

Кальций сульфидінің түзілгенін (ASTM 8-464) рентгенофазалық түсірілген рефлекстерден (2.85x 3.017 1.642) байқауға болады, олар –  $CaS$  қосылысына тән.

Алынған эксперимент нәтижелері – кальций гидросульфидің алу жолы өте қарапайым және тимді болып табылатындығын көрсетті, кальций гидросульфиді халық шаруашылығының әртүрлі салаларында қолданыс табады. Мысалы, түсті металлургияда металл кендерін флотациялық байыту процесінде, флотореагент ретінде – натрий немесе кальций сульфидің қолданады. Кальций сульфиді мен натрий сульфидің химиялық қасиеттері бір-біріне ұқсас. Бірақ натрий сульфиді оңай гидролизденіп, өндірісте қолдану кезінде күкірт сутек газын көп мөлшерде бөлініп, ортаны ластайды, ал кальций сульфидінің иісі жоқ. Сол себепті, байыту фабрикаларында натрий сульфидінің орнына кальций сульфидің қолдану бағытында үлкен жұмыстар жүргізілуде. Бұл проблеманың туындауы кальций сульфидің алу әдістерінің өте күрделілігінде.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып және зерттеу жұмыстарын қортындылай келе, күкірт-графит электродын кальций хлориді ертіндісінде поляризациялай отырып, кальций сульфидінің түзілетіні анықталды. Бұл қосылыстың флотореагенттік қабілеті бар, сол себепті нарықта үлкен сұранысқа ие.

### ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А.Б., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. – Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.
- [2] Бірімжанов Б.А. Жалпы химия. – Алматы: әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, 2001. – 744 б.
- [3] Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия // М.: Химия, 1974. – 422 с.
- [4] Бондарь Л.П., Петровская М.А., Пилипчук Л.А. и др. // Структура и электрофизические свойства серы: обзор. Инф. ВНИПИ. – М.: НИИТЭхим, 1983. – 31 с.
- [5] Бондарь Л.П., Бороховский В.А., Дацко Р.П. и др. Физико-химические свойства серы // ВНИПИ сера. – М.: НИИТЭхим, 1985. – 40 с.
- [6] Markov V.V., Melihova L.G., Eliseev A.A. Preprint of XXIII IUPAC international Symposium on Macromolecules // Madrid, 1974. – Vol. 2, N 3. – P. 2-12.
- [7] Химическая энциклопедия: В 5-ти томах. – М.: Сов. Энциклопедия, 1990. Т. 2. – 672 с.
- [8] Крючкова-Чернобильская Г.М. Неорганическая химия. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1980. – 302 с.
- [9] Шампин Д.Л. Неорганическая химия / Под ред. Г. Г. Лучинского. М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
- [10] Князев А., Смарыгин С.Н. Неорганическая химия: 3-е издание. – М., 2005. – 804 с.
- [11] Грунвальд В.Р. Техника газовой серы. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
- [12] M. Bouroushian Electrochemistry of Metal Chalcogenides Springer-verlag Berlin Heidelberg. – London, 2010. – P. 68-72.
- [13] Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids // The Journal of PHYSICAL CHEMISTRY B. – 2011. – N 115. – 13873 p.
- [14] Жданов С.И. Электрохимическое поведение серы и ее неорганических соединений // Журн. Электрохимия. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1981. – Т. 17. – С. 230-283.
- [15] Allen P.L., Hikling A. Their Potentials in Aqueous Solutions and Ed., Prentice-Hall // Trans. Faraday. Soc. – 1957. – Vol. 53, N3. – P. 626.
- [16] Асабаева З.Қ., Баешов А.Б., Баешова С.А. Элементті күкірттің кальций хлориді ертіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР тұңғыш президентінің қоры (жас ғалымдар кеңесі) Қазіргі Қазақстандағы инновациялық даму және ғылымның қажеттілігі: атты III халықар. ғылыми конф. мақалалар жинағы. – Алматы, 2009. – Т. 3. – Б. 128-129.
- [17] Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С., Капсалямов Б. Электрохимическое поведение элементной серы в щелочной среде при катодной поляризации // Химия и химическая технология: тез. Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Алматы, 2004. – С. 70-72.
- [18] Баешов А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю., Композициялы күкірт электродының натрий гидроксиді ертіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия сериясы. – 2007. – № 6. – Б. 32-34.
- [19] Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972. – 432 с.
- [20] Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды IV всесоюзного совещания по электрохимии. – М.: Наука, 1959. – С. 61-71.

### REFERENCES

- [1] Baeshov A. B., Zhdanov S. I., Tulebaev A. K. Electrochemistry of sulphur and her connections. Almaty: Gylym, 1997, 160 (in Russ).
- [2] Birimzhanov B.A. General chemistry. Almaty: KazNU ym. al-Farabi, 2001, 744 (in Kaz).
- [3] Petrov M.M., Mikhilev L.A., Kukushkin YU.N. Inorganic chemistry. M.: Khimiya, 1974, 422 (in Russ).
- [4] Bondar' L.P., Petrivskaya M.A., Pilipchuk L.A. Structure and electrophysics properties of sulphur. M.: NIITEKhkhim, 1983, 31 (in Russ).
- [5] Bondar' L.P., Borokhovskij V.A., Datsko R.P. Physical and chemical properties of sulphur. M.: NIITEKhkhim, 1985, 40 (in Russ).
- [6] Markov V.V., Melihova L.G., Eliseev A.A. Preprint of XXIII IUPAC international Symposium on Macromolecules. Madrid, 1974, 3, 2-12 (in Eng).

- [7] Chemical encyclopaedia in five volumes. M.: Sov. ehntsiklopediya, **1990**, 2, 672 (in Russ).
- [8] Kryuchkova-CHernobel'skaya G.M. Inorganic chemistry. M.: Meditsina, **1980**, 302 (in Russ).
- [9] SHamshin D.L. Inorganic chemistry. M.: Vysshaya shkola, **1975**, 302 (in Russ).
- [10] Knyazev A., Smargin S.N. Inorganic chemistry. M., **2005**, 804 (in Russ).
- [11] Grunval'd V.R. Technique of gas sulphur. M.: KHimiya, **1992**, 272 (in Russ).
- [12] M. Bouroushian Berlin Heidelberg, London, **2010**, 68-72 (in Eng).
- [13] Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemisrty B, **2011**, 115, 13873 (in Eng).
- [14] ZHDanov S.I. The Journal Electrochemistry, Results of science and technique. M.: VINITI, **1981**, 17, 230-283 (in Russ).
- [15] Allen P.L., Hikling A. Their Potentials in Aqueous Solutions and Ed., Prentice Hall Trans. Faraday. Soc. **1957**, 3, 1626 (in Eng).
- [16] Asabaeva Z.K., Baeshov A.B., Baeshova S.A. KR tungyw prezidentynin hory, Kazyrgy Kazakstandagy innovatsialyk damu jane gylymnin kaajetiliktery: atty III halyhar. gylymi konf. mahalalar zhinagy. Almaty, **2009**, 128-129 (in Kaz).
- [17] Baeshov A.B., Omarova A., Baeshova S., Kapsalyamov B. KHimiya i khimicheskaya tekhnologiya: tez. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. molodykh uchenykh. Almaty, **2004**, 70-72 (in Russ).
- [18] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Nogerbekov B.YU. YZVESTIY NAN RK. **2007**, 4, 32-34 (in Kaz).
- [19] Levin A.I. Teoreticheskie osnovy ehlektrokhimii. M.: Metallurgiya, **1972**, 432 (in Russ).
- [20] Gorbachev S.V. Trudy IV vsesoyuznogo soveshaniya po ehlektrokhimii. M.: Nauka, **1959**, 61-71 (in Russ).

**А. Е. Кобырбаев, А. Б. Башов, Г. А. Минтаева, А. Р. Бродский**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимия им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казакстан

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
КОМПОЗИЦИОННОГО СЕРА-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА  
В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ**

**Аннотация.** В научной работе исследованы электрохимические свойства серы в растворе хлорида кальция и предложен способ получения сульфида кальция методом электролиза. Исследования проводились в лабораторных условиях, при комнатной температуре в электролизере из органического стекла с разделенными электродными пространствами катионитовой мембраной МК-40. Исследовано влияние таких параметров, как плотность тока, продолжительность электролиза и концентрация хлорида кальция в растворе на образование сульфида кальция. В результате проведенных исследований на полученные после электролиза раствор и осадок проведены рентгенофазовый и ИК спектроскопический анализы. На основе проведенных исследований установлено, что при поляризации сера - графитового электрода в растворе хлорида кальция образуется сульфид кальция. Показано, что при оптимальных условиях выход по току образования гидросульфида кальция превышает 92,2 %.

**Ключевые слова:** сера-графит, флотореагент, сульфид кальция, композитный электрод, люминоформ, рентгенограмма, ИК спектроскопия, гидросульфид кальция, поляризационная кривая, эффективная энергия.