

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 309 (2016), 209 – 213

A. Mamyrbekova, A.B. Bayeshov², A. Mamyrbekova³¹M. Auezov South Kazakhstan State university, Shymkent, Kazakhstan;²D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;³Kh.A. Yasavi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan)e-mail: aigul_akm@mail.ru**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SULPHUR
IN VARIOUS ENVIRONMENTS AT POLARIZATION
BY NON-STATIONARY CURRENTS**

Abstract. The electrochemical behavior of sulphur in the alkaline and acidic environments at polarization pulse, symmetric and asymmetrical alternating current has been researched. Influence of ratios of amplitude of anode and cathode half-cycles on regularity of electrochemical behavior of sulphur and influence of current frequency in different environments has been studied. It is found that in alkaline and acidic environments, sulphur discharge ionization process occurs via different mechanisms, thereby changing the qualitative composition of the ions. The change of the ratio of the amplitudes of anodic and cathodic half-periods gives a possibility to regulate the electrochemical process and receive various sulphur compounds. It is found that the maximum content of sulfite ions is observed at 50 Hz current frequency, both in alkaline and acidic environments. Increase of frequency of an alternating current from 50 to 1000 Hz leads to reduction of an output on education current sulfite ions to 63% in alkaline and 46,8% in sour the environments.

Keywords: Sulphur, sulphur-graphite electrode, electrodisolution, non-stationary current, electroconductive.

УДК 541.135.7

A. Мамырбекова¹, А.Б. Баешов², А.Мамырбекова³¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы;³Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан)**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ В РАЗЛИЧНЫХ
СРЕДАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ ТОКАМИ**

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение серы в щелочной и кислой средах при поляризации импульсным, симметричным и несимметричным переменным током. Изучено влияние соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов на закономерность электрохимического поведения серы и влияние частоты тока в различных средах. Установлено, что в щелочной и кислой средах процесс разряда-ионизации серы протекает по разным механизмам, вследствие чего меняется качественный состав ионов. Изменение величины соотношения амплитуд анодного и катодного полупериодов дает возможность регулировать электрохимический процесс и получать различные соединения серы. Установлено, что максимальные значения содержания сульфит-ионов наблюдается при частоте тока – 50 Гц как в щелочной, так и в кислой средах. Повышение частоты переменного тока от 50 до 1000 Гц приводит к уменьшению выхода по току образования сульфит-ионов до 63% в щелочной и 46,8% в кислой средах.

Ключевые слова: сера, серо-графитовый электрод, электрорастворение, нестационарный ток, электропроводность.

Введение. Исследования в области нестационарного электролиза показали, что применение переменного тока расширяет возможности исследования механизма катодных и анодных процессов, открывает принципиально новые способы решения технологических вопросов. Однако преимущества нестационарного электролиза не используются в полной мере из-за недостаточной

изученности. Обзор отечественной и зарубежной литературы показал, что в последние годы переменный ток находит все более широкое применение в различных отраслях химической технологии, однако электрохимическое поведение серы и ее соединений при поляризации переменным током практически не изучено [1-3].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов переменного тока и частоты тока на электрохимическое поведение серы в щелочной и кислой средах.

Методика эксперимента

Для проведения исследований влияния формы тока осуществляли поляризацию электропроводного серо-графитового электрода специальной конструкции асимметричным и импульсным токами с помощью специальной установки. Установка состоит из системы диодов и сопротивлений, позволяющих получать импульсный, симметричный, асимметричный токи с нужным соотношением катодных и анодных составляющих. Поляризацию электродов при электролизе осуществляли источником переменного тока типа В-24. За изменениями в синусоидальной волне переменного тока в ходе электролиза наблюдали с помощью электронного осциллографа С1-77. Осциллографом и амперметрами контролировали соотношение величин амплитуды анодного и катодного полупериодов переменного тока.

В ранее проведенных исследованиях нами применялся в качестве вспомогательного электрода – титановый проволочный электрод [4], в работе с асимметричным током титановый электрод заменяли на графитовый, так как титановый электрод обладает выпрямляющим эффектом.

Эксперименты проводили в 2 М растворе гидроксида калия и 0,5 М растворе серной кислоты, при комнатной температуре, продолжительностью электролиза – 0,5 ч с разделением электродных пространств катионитовой мембраной МК-40. Изменения величин соотношения амплитуды токов катодного и анодного полупериодов осуществляли, поддерживая в одном полупериоде постоянную плотность тока, в другом – меняя ее от 0 до 200 А/м². Количественное содержание образовавшихся ионов в растворе определяли титриметрическими методами анализа [5], соответственно по величине анодного и катодного полупериода переменного тока рассчитывали выход по току.

Экспериментальная часть

Нами была изучена зависимость влияния амплитуды катодного полупериода на растворение серы при постоянной анодной составляющей i_k/i_a (рис. 1).

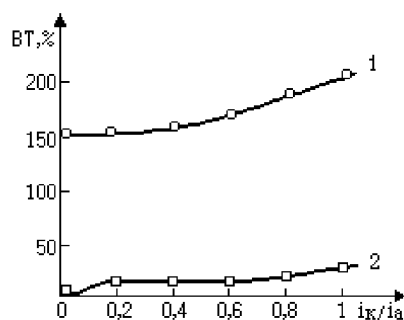
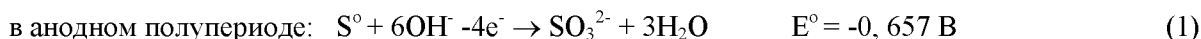


Рисунок 1 – Зависимость выхода по току растворения серы от соотношения i_k/i_a ($i_a=100$ А/м²) в 2 М растворе гидроксида калия с образованием: 1 – SO_3^{2-} ; 2 – S^{2-}

Поляризация электропроводного серо-графитового электрода анодными импульсными токами при $i_k=0$ ведет к растворению серы с образованием в электролите сульфит-ионов. Кажущийся выход по току образования сульфит-ионов составляет 150%. Постепенное повышение величины амплитуды катодного тока ведет к образованию в электролите сульфид-ионов и заметному росту кажущегося выхода по току образования сульфит-ионов. При $i_k/i_a = 1$ кажущийся выход по току сульфит- и сульфид-ионов равен 200% и 25% соответственно. Распределение тока и количества прошедшего электричества в катодном и анодном полупериодах существенно влияет на долю электрохимического растворения серы.

При электролизе протекают следующие реакции:



Высокие выходы по току (более 100 %) сульфит-ионов позволяют предположить протекание реакции химического диспропорционирования наряду с электрохимическим процессом:



При поляризации серы в 0,5 М растворе серной кислоты анодным импульсным током также ведет к ионизации серы с образованием сульфит-ионов (рис. 2). Но кажущийся выход по току образования сульфит-ионов значительно выше, чем при поляризации анодными импульсами в щелочной среде и достигает 450%.

Постепенное увеличение амплитуды катодного импульса до симметричной формы тока приводит к снижению кажущегося выхода по току образования сульфит-ионов до 290%.

Количественное определение сульфид-ионов показало, что содержание их в растворе незначительное и практически не зависит от соотношения i_k/i_a . Вероятно, в растворе протекает следующая реакция:

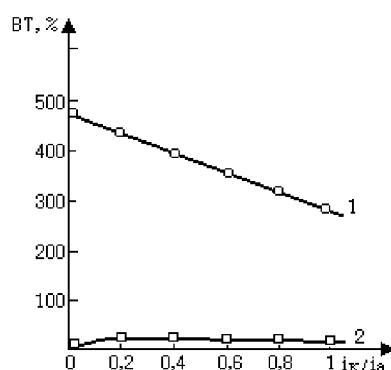
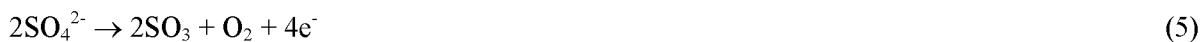


Рисунок 2 – Зависимость выхода по току растворения серы от соотношения i_k/i_a ($i_a=200 \text{ A/m}^2$) в 0,5 М растворе серной кислоты с образованием: 1 – SO_3^{2-} ; 2 – S^{2-}

Высокие кажущиеся выходы по току образования сульфит-ионов в серной кислоте предположительно можно объяснить непосредственным разрядом ионов сульфата с образованием кислорода и последующей регенерацией ионов SO_4^{2-} :



Для полного представления характера протекания электрохимических процессов разряда-ионизации серо-графитового электрода нами было изучено и влияние соотношения амплитуды анодного полупериода при постоянной катодной составляющей (i_k/i_a) на электрохимическое поведение серы в щелочной и кислой средах.

На рисунке 3 представлена зависимость влияния величины амплитуды анодного полупериода на поведение серы в растворе гидроксида калия. Как видно из представленной зависимости, при постоянной катодной составляющей окисление-восстановление серы протекает по следующему механизму: сера в катодный полупериод восстанавливается до сульфид-ионов по реакции (2) и полисульфид-ионов:



Приэлектродное пространство при этом приобретает желтый цвет, обусловленный образованием полисульфид-ионов. Наряду с полисульфид-ионами (S_n^{2-}) в растворе присутствуют и тиосульфат-ионы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), содержание которых в электролите незначительно. Сопоставление полученных данных с ранее проведенными нами исследованиями электрохимического поведения серы в щелочной среде также свидетельствует в пользу высказанных суждений о протекании

реакции химического диспропорционирования:



Химический анализ продуктов электролиза показал, что в растворе электролита присутствуют также сульфит-ионы. Присутствие этих ионов можно объяснить протеканием реакции химического растворения серо-графитового электрода в щелочной среде по реакции (3). Постепенное увеличение амплитуды анодного импульса ведет к снижению выхода по току образования S_n^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, а при соотношении $i_a/i_k = 1$ установлено отсутствие полисульфид- и тиосульфат-ионов в электролите.

Исследование соотношений анодных и катодных полупериодов в растворе серной кислоты представлено на рисунке 4. Состав ионов существенно отличается от состава электролита при поляризации серо-графитового электрода в щелочной среде. Опыты показали, что в растворе присутствуют сульфид-ионы. При соотношении $i_a/i_k = 0$ ($i_k = 100 \text{ A/m}^2$) наблюдается выделение сероводорода по реакции:



На зависимости указано суммарное значение выхода по току образования сульфид-ионов, образовавшихся как в виде газа, так и в растворе электролита.

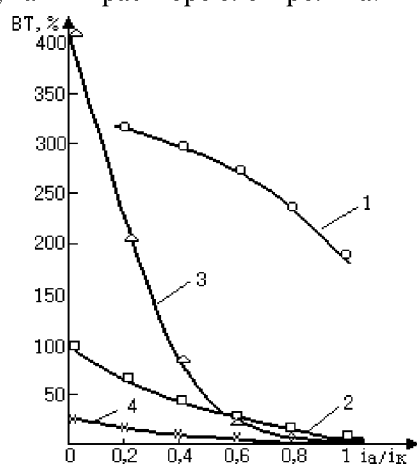


Рисунок 3 – Зависимость выхода по току растворения серы от соотношения i_a/i_k ($i_k = 100 \text{ A/m}^2$) в 2 М растворе гидроксида калия с образованием: 1 – SO_3^{2-} ; 2 – S^{2-} ; 3 – S_n^{2-} ; 4 – $S_2O_3^{2-}$

Рост соотношения до $i_a/i_k = 1$ приводит к дальнейшему растворению серо-графитового электрода с образованием сульфит-ионов, что закономерно связано с увеличением доли анодного тока.

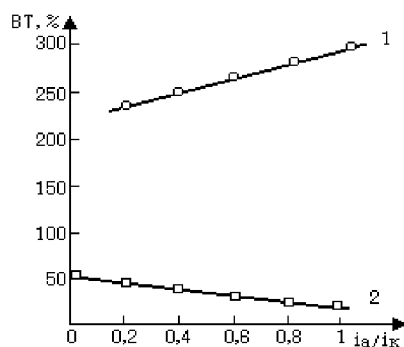


Рисунок 4 – Зависимость выхода по току растворения серы от соотношения i_a/i_k ($i_k = 200 \text{ A/m}^2$) в 0,5 М растворе серной кислоты с образованием: 1 – SO_3^{2-} ; 2 – S^{2-}

Нами также изучено влияние частоты промышленного переменного тока на электрорастворение серы в щелочной и кислой средах. Установлено, что максимальные значения

содержания сульфит-ионов наблюдаются при частоте тока – 50 Гц как в щелочной, так и кислой средах. Кажущийся выход по току образования сульфит-ионов составляет 205% и 290% соответственно. Повышение частоты переменного тока от 50 до 1000 Гц приводит к уменьшению выхода по току образования сульфит-ионов до 63% в щелочной и 46,8% в кислой средах.

Выводы. Таким образом, нами исследовано влияние соотношений амплитуд анодного и катодного полупериодов и частоты тока на электрохимическое поведение серы. Установлено, что в щелочной и кислой средах процесс разряда-ионизации серы протекает по разным механизмам. Вследствие чего меняется качественный состав ионов. Изменение величины соотношения амплитуд анодного и катодного полупериодов дает возможность регулировать электрохимический процесс и получать различные соединения серы. В работе определена оптимальная частота промышленного переменного тока в щелочной и кислой средах. Показано, что изменение частоты переменного тока оказывает влияние на скорость растворения серографитового электрода при поляризации промышленным переменным током.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. Нестационарный электролиз. - Волгоград: Ниж-Волж. кн. изд-во, 1972. - 160 с.
- [2] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алматы: Наука КазССР, 1989. – 107 с.
- [3] Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. - Киев: Наукова думка, 1989. - 167 с.
- [4] Мамырбекова А.К., Баешов А.Б., Капсалямов Б.А., Баешова С.А. Исследование электрохимического поведения серы в щелочной среде при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ им. аль-Фараби, хим. серия. - 2004. - №3 (35). – С. 221-224.
- [5] Уильямс У.Дж. Определение анионов. - М.: Химия, 1982.- 622 с.

REFERENCES

- [1] Ozerov A.M., Krivcov A.K., Hamaev V.A. Nonstationary electrolysis. - Volgograd: Nizh-Volzh. kn. izd-vo, 1972. 160 p. (in Russ.).
- [2] Baeshov A. Electrochemical methods of extracting copper, chalcogen compounds and synthesis. – Almaty: Nauka KazSSR, 1989. 107 p. (in Russ.).
- [3] Kostin N.A., Kublanovskij V.S., Zabudovskij V.A. Pulsed electrolysis. - Kiev: Naukova dumka, 1989. 167 p. (in Russ.).
- [4] Mamyrbekova A.K., Baeshov A.B., Kapsalyamov B.A., Baeshova S.A. *Vestnik KazNU im. al-Farabi, him. serija*, 2004, №3 (35), 221-224 (in Russ.).
- [5] Uil'jams U.Dzh. Determination of anions. - M.: Himija, 1982. - 622 p. (in Russ.).

А. Мамырбекова¹, А.Б. Баешов², А. Мамырбекова³

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;

²Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы;

³Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

ӘР ТҮРЛІ ОРТАЛАРДА СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕГІ КҮКІРТТІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Аннотация. Сілтілік және қышқылдық орталарда импульсті, симметриялық және симметриялық емес айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі күкірттің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Әр түрлі орталарда күкірттің электрохимиялық қасиеттеріне анодты және катодты жарғылай периодтарының амплитуда қатынастарының және ток жиілігінің әсері зерттелді. Күкірттің разряд-ионизациялану процесі сілтілік және қышқылдық ортада ерекше механизмдер бойынша іске асатындығы, осыған байланысты иондардың сапалық құрамы да өзгертіндігі анықталды. Анодты және катодты жарғылай периодтарының амплитудалар арақатынасы шамасының өзгеруі электрохимиялық процесі реттеуге және күкірттің бірнеше қосылыстарын алуға мүмкіндік береді. Сульфит-иондар мөлшерінің максималды мәндері тоқ жиілігі – 50 Гц кезінде қышқылдық және сілтілік ортада байқалатыны анықталды. Айнымалы ток жиілігінің 50 ден 1000 Гц дейін өсуі сульфит-иондарының тоқ бойынша шығымын 63%-ға сілтілік және 46,8 % -ға дейін қышқылдық ортада азаюына әкеледі.

Түйін сөздер: күкірт, күкірт-графитті электрод, электрохимиялық еру, стационарлы емес ток, электрөткізгіштік.

Сведения об авторах:

Мамырбекова Айгуль Кумекбаевна – к.х.н., доцент;

Баешов Абдуали Баешович – д.х.н., профессор;

Мамырбекова Айжан Кумекбаевна – к.х.н., доцент