

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

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 303 (2015), 101 – 105

UDC: 541.13

**ANODIC OXIDATION OF PREVIOUSLY DISSOLVED ELEMENTAL SULFUR IN
ALKALINE WITH FORMATION OF SULFATE IONS**

A.B. Bayeshov, G. Toktar, B.E. Mirzabekov

bayeshov@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru

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

Key words: sulfur, sulfate ions, electrolysis, electrode, anodic polarization, solidum hydroxide, infrared radiation spectroscopy

Abstract. In this article, for the first time was presented the elemental sulfur was dissolved in solidum hydroxide and the obtained product was investigated by infrared radiation spectroscopy. This obtained product was studied by electrolysis were the cell with the space of electrode was allocated and investigated the behavior of the sulfate which formed on the anodic side. The product which formed on the anodic side was identified by gravimetric method. The influences of different parameters for electrochemical reaction was studied, which: the current density, the concentration of sodium hydroxide and elemental sulfur, the duration of electrolysis. According to the result, were shown that, by the increasing of current density the current output of sulfate was decreased. When investigated the influence of sodium hydroxide concentration and sulfur concentration were identified that on the anodic side the highest current output was shown at low concentration and by the increasing of concentrations its values was reduced. The effect of electrolysis duration for sulfate current output were considered. On the obtained basis date was shown that by the increasing of the duration of electrolysis, formation of sulfate current output were decreased.

УДК: 541.13

**СЛІТІЛ ЕРІТІНДІДЕ АЛДЫН-АЛА ЕРІТІЛГЕН ЭЛЕМЕНТТІ КҮКІРТТІН
СУЛЬФАТ ИОНДАРЫН ТҮЗЕ АНОДТЫ ТОТЫГУЫ**

Ә.Б. Баешов, Г. Тоқтар, Б.Э. Мырзабеков

«Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Тірек сөздер: күкірт, сульфат-иондары, электролиз, электрод, анодты поляризация, натрий гидроксиді, ИК-спектроскопия

Аннотация. Алғаш рет ұнтақ түріндегі элементті күкіртті натрий гидроксиді ерітіп, алғынған өнімді ИК-спектроскопия әдісі арқылы саралтау нәтижелері көлтірілді. Осы алғынған өнімді электрод кеңістіктері катионитті МК-40 мембранасымен белгілген электролизерде электролиз жүргізгенде анод белгігінде сульфат – иондары түзілу заңдылықтары қарастырылды. Түзілген өнім мөлшері салмақтық анализ арқылы анықталды. Сульфат иондарының түзілуіне әр түрлі параметрлердің әсері зерттелді, олар: ток тығыздығы, натрий гидроксидінің және ерітілген күкірттің концентрациялары, электролиз ұзактығы. Эксперимент нәтижелерінде анодты ток тығыздығы артқан сайын, сульфат – иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы тәмендейтіндігі көрсетілді. Ал натрий гидроксиді мен күкірт концентрацияларының артуында түзілетін сульфат-иондарының ток бойынша шығымы біртінде тәмендейтетіндігі анықталды. Электролиз ұзактығы артқан сайын, сульфат – иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы тәмендейтіндігі көрсетілді.

Көмірсутекті шикізаттар өндірісінің маңызды бір саласы, мұнай-газды өңдеу барысында қосымша өнім ретінде шығатын күкіртті терен өңдеу мен пайдаланудың қазіргі заманға сай жана жолдарын қарастыру өзекті маселелердің бірі болып отыр. Жоғары күкіртті мұнайдың ең ірі кен орындары шоғырланған, Батыс Қазақстан аймақтарында мұнай өндіру мен өңдеудің қарқынды дамуы нәтижесінде милиондаған тонна күкірт: күкіртті сутектер, меркаптандар және басқа да күкіртті қосылыстар жинақталуда әрі оның мөлшері құн сайын артуда. Қазіргі уақытта Батыс Қазақстанда күкірт өндірісі оның сұранысынан біршама артық болып тұр, осы аймақтың

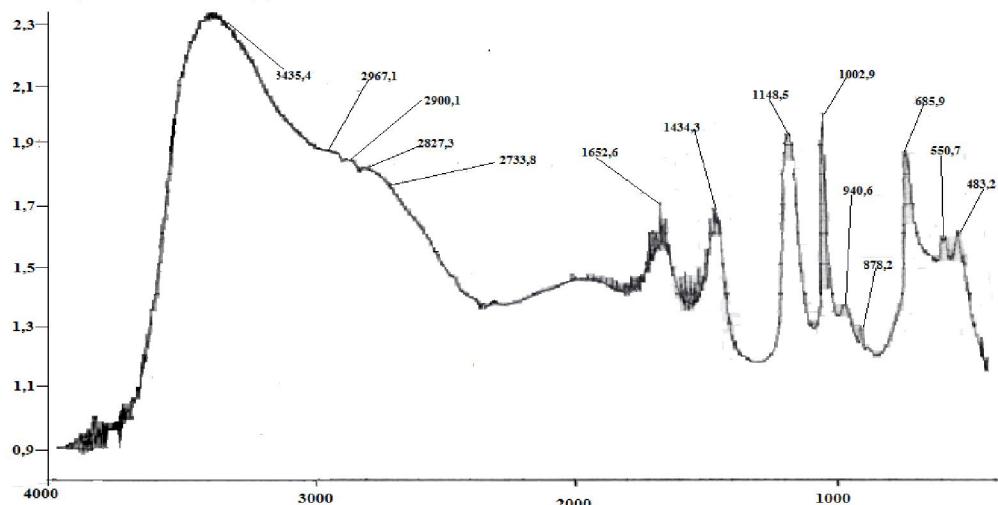
климаттың жағдайына (температураның күрт өзгеруі, жел т.б.) байланысты, уақыт өткен сайын үлкен териториялардың күкіртпен ластануы жүруде, бұл тек қана Батыс Қазақстандаған емес, бүкіл әлемдік деңгейде экологиялық мәселелерді туғызуда. Соңдықтан қазіргі таңда мұнай-газ өндірісі кезінде шығатын күкірттің ұзақ уақытқа консервациялау мен ауыл шаруашылығында, медицинада, ветеринарияда пайдаланудың жаңа рационалды жолдарын қарастыру маңызды мәселелердің бірі болып табылады [1].

Күкірттің физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты білу, күкірттің қосылыстарын алушың теориялық негізі болып табылады. Элементті күкірт ток өткізбейді, суда және қышқылда ерімейді. Соңдықтан оның бейорганикалық ортадағы электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелген [2].

Бұл жұмыста күкірттің сілтілі ортада алғаш рет химиялық және электрохимиялық қасиеттері қатар қарастырыла отырып, электролиз нәтижесінде анод кеңістігінде сода алу процесінде шикізат ретінде қолданылатын натрий сульфаты алу жолдары жан-жақты қарастырылған.

Элементті күкірттің натрий гидроксидіндегі химиялық қасиетін зерттеу мақсатында ұнтақты күкіртті 0,5–5,0 М натрий гидроксиді ерітіндісінде 90°C температурада механикалық мешалкамен араластыра отырып ерітілді.

Әдеби деректер бойынша [2] элементті күкірт ұнтағы натрий гидроксиді ерітіндісімен әрекеттескен кезде - сульфид-, полисульфид-, тиосульфат-, сульфит-иондарын түзе ери алады. Әдетте полисульфид-иондары құрамынан күкірттің адатомдары болады. Оның саны 2 мен 6-ның аралығында болатындығы әдебиеттерде көрсетілген. Бұндай ерітіндін күкірттің сілтілі суспензиялық ерітіндісі деп те айтуға болатын сияқты. Күкірт ерітілген сілтілі ерітінділерге ИК-спектроскопиялық анализ жасалды.



1- сурет – Құрамында 50 г еріген күкірт бар көлемі бір литр 1М натрий гидроксиді ерітіндісінде ИК-спектроскопиялық анализ

Зерттеу нәтижелері бұл кезде натрий тиосульфаты, – SO_3^{2-} – иондарын түзе еритіндігін көрсетті, дегенмен тек 1 М натрий гидроксиді ерітіндісінде натрий тиосульфаты иондары басқа концентрацияға қарағанда салыстырмалы түрде интенсивті түзіле еритіндігі анықталды (1 – сурет).

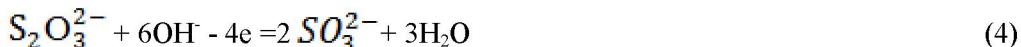
Келесі зерттеулерімізде құрамында күкірт ерітілген 1 М натрий гидроксиді ерітіндісінде электрохимиялық қасиеттері жан-жақты қарастырылды. Электролиз арқылы алдын-ала дайындалған күкірттің суспензиялық ерітіндісін анод кеңістігінде сульфат-иондарын түзе тотыгуына әр түрлі параметрлердің әсері зерттелді. Олар: тоқ тығыздығы, NaOH және күкірттің концентрациялары, электролиз ұзақтығы. Сульфат-иондарының түзілуінің оптимальды жағдайы қарастырылды.

Электролиз, электродтар аралығы МК-40 катионитті мембраннымен бөлінген сыйымдылығы 150 мл арнайы электролизерда жүргізілді. Катод ретінде 54 cm^2 болат (темір) және анод ретінде 57 cm^2 графит электродтары қолданылды.

Электродтағы жүретін реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсер ететін басты факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы. Сол үшін, алдымен сульфат-иондарының

түзілуінің ток бойынша шығымына, электродтағы ток тығыздығының әсері $50-250 \text{ A/m}^2$ аралығында, бөлме температурасында зерттелінді.

Электролиз кезінде анодта тәменде көрсетілген реакциялар орын алуды мүмкін:



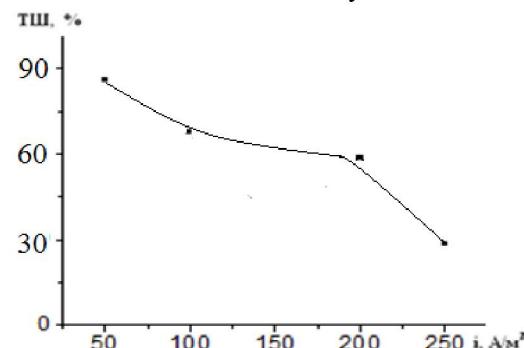
Анод кеңістігінде түзілген сульфат-иондарының мөлшері салмақтық анализ арқылы анықталды [3].

Күкірт ұнтақтарын, жоғарыда көрсетілген жағдайларда натрий гидроксиді ерітіп, сол электролитті электролиздің анод және катод кеңістігіне құяды. Бұл жұмыста анод кеңістігінде сульфат-иондарының түзілу процесстері зерттелді.

Элементті күкірт сілті ортада ерігенде, немесе гидроксид иондарымен әрекеттескенде сульфид-, полисульфид-, тиосульфат-, сульфит-иондары түзіледі. Күкірт ерітіндіде әр түрлі валентті қүйде болады. Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты тотықсызданғанда немесе анодты тотықтырғанда ток бойынша шығым электрохимиялық реакцияларда элементті күкірт қатысады деп есептелінді.

2-суретте көрініп түрғандай, электролиздің анод кеңістігінде сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ток тығыздығы артқан сайын тәмендейді. Бұл қосымша процесс – гидроксид иондарының оттегін түзе зарядталуымен байланысты (5-реакция). Анодтағы ток тығыздығы 50 A/m^2 болғанда сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 82,5 %-дан аспайды, ал 250 A/m^2 кезінде - 30 %-дан тәмен.

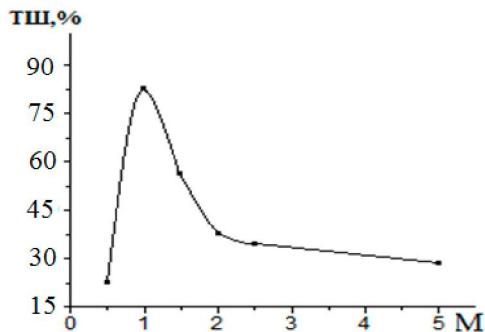
Тоқ тығыздығы артқан сайын, оттегі газының анод кеңістігінде активті түрде бөлінуі сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының тәмендеуіне алып келеді.



1 M NaOH + 50 g/l S; $i=50 \text{ A/m}^2$; $\tau = 1,0 \text{ сар}$; $t = 25^\circ\text{C}$

2-сурет –Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні анодты поляризациялаганда сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Электролиз нәтижесінде түзілген сульфат-иондарының ток бойынша шығымына натрий гидроксидінің концентрациясының әсері 3-суретте көрсетілген.

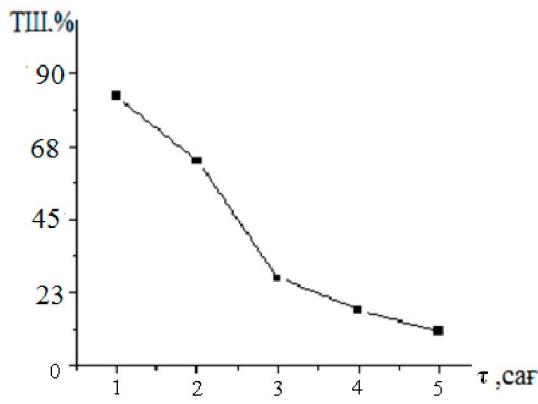


50 г/л S; $i=50 \text{ A/m}^2$; $\tau = 1,0 \text{ сағ}$; $t = 25^\circ\text{C}$

3-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндін анодты поляризациялаганда сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері

Суретте көрсетілгендей, сульфат- иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына сілті концентрациясының әсерін қарастырганмызыда, сульфат- иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 0,5 M ең минималды мәнге ие болды – 22,5 %, ал 1 M NaOH ерітіндісінде – 82,5 % жоғарғы ток бойынша шығымды көрсетті.

Осы тәжірибелердегі оптимальды мәндерді пайдалана отырып, сульфат- иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына, электролиз ұзақтығы 1-5 сағат аралығында зерттелді, тәжірибе нәтижесі 4-суретте көрсетілген.

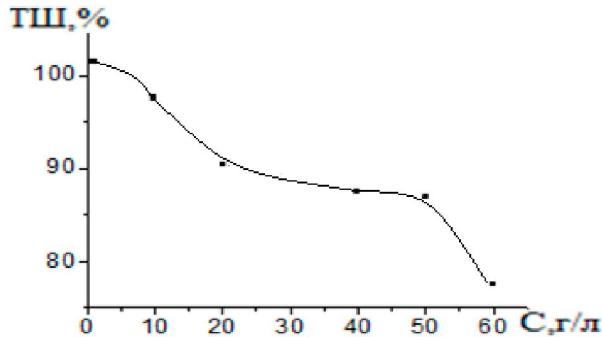


50 г/л S+1 M NaOH; $i = 50 \text{ A/m}^2$; $t = 25^\circ\text{C}$

4-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндін анодты поляризациялаганда сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

Зерттеу нәтижесінде, электролиз уақыты ұзарған сайын, сульфат- иондары түзілуінің ток бойынша шығымы 81%-дан 12%-ға дейін төмендейтіндігін көруге болады.

Соңғы зерттеуде осы анод бөлігінде түзілген өнімге күкірттің концентрациясының әсері зерттелді (5- сурет).



1 M NaOH; $i = 50 \text{ A/m}^2$; $\tau = 1,0 \text{ сағ}$; $t = 25^\circ\text{C}$

5-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндін анодты поляризациялаганда сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірттің концентрациясының әсері

Зерттеу нәтижесі, күкірттің концентрациясы артқан сайын, анод кеңістігінде түзілген сульфат-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы біртіндеп азаятындығы анықталды. Бұл күбылысты элементті күкірттің мөлшері көбейген сайын, оны сілтілі ерітіндіде еру кезінде полисульфид-иондарының үлесінің көбеюімен түсіндіруге болады. Элементті күкірттің сульфат иондарына дейін тотығуына 6 электрон кетсе, сульфид-иондарының тотығуына 8 электрон қажет.

Қорыта айтқанда, тұнғыш рет элементті күкіртті еріту арқылы дайындалған сілтілі күкірт суспензиялы электролиттен электролиз нәтижесінде сульфат-иондарын түзе тотығу заңдылықтары анықталды.

ӘДЕБИЕТТЕР

- [1] Мұнай-газ шикізаттарын өндөу барысында шығатын косымша өнім күкірттен өсімдік ауруына қарсы қолданылатын коллоидтық күкірттің жогары дисперсті жұқтырығыш ұнтағын алу тәсілі. Халықаралық Студенттер мен жас галымдардың «Гылым әлемі» конференция // КазҰУ Алматы, 2011
- [2] Баешов А.Б., Жданов С.И., Тulebaev A.K. и dr. Электрохимия серы и ее соединений Алматы: Гылым, 1997. С. 160.
- [3] Крещков А.П. Основы аналитической химии. Книга 2. Теоретические основы. Количес. анализ. Москва: Издательство «Химия», 1971. С. 347.
- [4] А.Б.Баешов, З.К.Асабаева, С.А.Баешова, Б.Ю.Нөгербеков. Композитиялық күкірт электродының натрий гидроксиді өртіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.Алматы: НАН РК, 2007. №6. С. 32-34

REFERENCES

- [1] Munay-gaz shykizattarin ondeu barisinda shigarilgan kosinsha onim kukirten ocimdir auruina karsi koldanilatin kolloytik kukirttin jogari dycfersti juktirgish untagin alu tasili.Xalkahalik ctudentter men jas galimdarnin «Gilim alemi» konferensya // Kaz YU Almaty, 2011
- [2] Bayeshov A.B., Zhandosov C.N., Tulebaev A.K. y dr. Electroxyymya seri I ee coedenyi Almaty Gilim, 1997. C. 160.
- [3] Kreshkov A.F. Acnovi analytyqeskoj xumyu. Kniga 2. Tevoryqueskoe osnovoi.Kolyqes. analyz. Moskowa: Izdatelstova «Хумуя», 1971. С. 347.
- [4] A.B.Bayeshov, Z.K.Asabaeva, S.A.Bayeshova, B.U.Nogerbekov. Komfozysyali kukirt electrodnin natry gydroksydi ertindisinegi electrxyymyalik kasyeti.Almaty:NAN RK, 2007. №6. С. 32-34

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО РАСТВАОРЕННОЙ В ЩЕЛОЧИ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СУЛЬФАД ИОНОВ

А.Б. Баешов, Г. Токтар, Б.Э. Мырзабеков

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сера, ионы сульфат, электролиз, электрод, анодная поляризация, гидроксид натрия, ИК-спектроскопия

Аннотация. Впервые приведены результаты анализа методом ИК-спектроскопии продуктов, полученных при растворении порошкообразной элементной серы в растворе гидроксида натрия. Методом электролиза в электролизере с разделенными катионитовой мембранный МК-40 электродными пространствами установлены закономерности окисления полученных продуктов в анодном пространстве с образованием сульфат-ионов. Концентрация образовавшихся в анодном пространстве ионов определена весовым методом. Исследовано влияние различных параметров на процессор образования, сульфат-ионов: плотности тока, концентрации гидроксида натрия и растворенной серы, продолжительности электролиза. Результаты экспериментов показали, что с увеличением анодной плотности тока уменьшается выход по току образования сульфат-ионов. Установлено также, что с повышением концентрации гидроксида натрия и растворенной элементной серы выход по току образования сульфат-ионов постепенно снижается. Данный показатель, т.е. выход по току образования сульфат-ионов уменьшается также и с увеличением продолжительности электролиза.

Поступила 01.09.2015 г.