

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 44 – 48

## ELECTROCHEMICAL WAY OF RECEIVING SULFIDE OF ZINC

A. B. Bayeshov, A. E. Konurbayev, M. T. Sarbayeva

JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail:

**Key words:** electrolysis, polarization, concentration, luminescence, zinc sulfide.

**Abstract.** In this scientific work in the first it is investigated process of electrolysis in sodium hydroxide of anode electrodes of zinc and it is gray - graphite cathodic electrodes. Isledovano influence of such parameters, as, current protnost, concentration of solution and temperature of electrolyte. Results of research showed on formation of sulfide of zinc.

УДК 541.13

## МЫРЫШ СУЛЬФИДІН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АЛУ

A. B. Баешов, A. E. Қоңырбаев, M. T. Сарбаева

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

**Тірек сөздер:** электролиз, поляризация, концентрация, люминесценттік қабілет, мырыш сульфиді.

**Аннотация.** Бұл ғылыми еңбекте алғаш рет натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш аноды және күкірт-графит катоды электродтарын қолданып, гальваностатикалық жағдайда электролиз жүргізілген. Мырыш электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы және электролит температурасының әсері зерттелінді. Зерттеу нәтижелері мырыш сульфидінің түзілетіндігі көрсетілді.

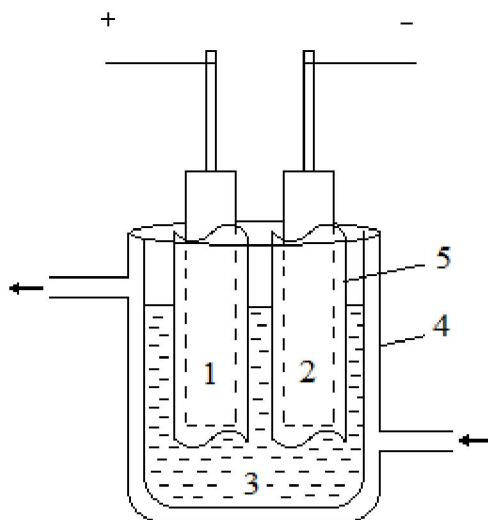
Мырыш сульфиді – ZnS люминесценттік қабілетке ие, бұл қасиеттінің болуына құрамында өте аз мөлшерде металл күйіндегі мыс (жасыл түсті шағылысу), кадмий және күмістің (көк түсті шағылысу) болуы жеткілікті [1]. Осы қасиеттеріне орай мырыш сульфиді түрлі өндіріс салаларында және әртүрлі бағытта қолданыс тауып келеді. Атап айтсақ, түрлі-түсті киноскоп өндірісінде, рентген трубкаларында, шағылмалы бағдарларда және т.б. Жартылай өткізгіштік қасиеті негізінде, жартылай өткізгішті лазерлерде де жиі қолданады. Өндірісте алынған мырыш сульфиді өте таза және жоғары сапалы бола бермейді. Сондықтан 100% -ды тазалықпен мырыш сульфидін алу үшін әдетте электрохимиялық әдіс қолданылды. Әдетте бұл әдіспен алынған металл тұздарының тазалығы жоғары болатындықтан химиялық реактив ретінде де пайдалануға болады.

Мырыш сульфиді ақ түсті ұнтақ. Суда ерімейді, ал ылғалды ауада мырыш сульфатына дейін тотықсызданады [2].

Мырыш сульфидін өндірісте күкіртті сутек газын мырыш тұздарынан өткізу арқылы алады. Дәл осындай қосылысты, мырыш және күкірт ұнтақтарының қоспасына соққы толқындарымен әсер ету арқылы алуға да болады. Ал табиғатта мырыш сульфиді сфалерит және вюрцит минералдары түрінде кездеседі. Мырыш сульфидінің негізгі шикізат көзі болып осы сфалерит болып табылады [3].

Тәжірибелер сыйымдылығы 200 мл термостатталған электролизерде, ерітіндіні араластырусыз 60 °С температурада жүргізілді (1-сурет). Электролит – NaOH ерітіндісі. Электродтар ретінде –

тазалығы 99,98% болатын мырыш және (50:50 қатынасындағы) күкірт-графиттен тұртын композициялы электрод қолданылды [4]. Күкірт-графит және мырыш электродтары тығыз тоқылған арнайы мата қапшыққа салынды. Түзеткіштен алынатын ток мөлшері лабораториялық трансформатор (ЛАТР) арқылы реттеліп отырды. Электролиз ұзақтығы – 3,0 сағат. Металл электродының салмағының өзгеруіне және ерітіндідегі түзілген тұнбаның мөлшеріне қарап, олардың ток бойынша шығымдары есептелінді.



1-сурет – Мырыш сульфидін алуға арналған қондырғының құрылысы:  
1 – мырыш электроды; 2 – күкірт-графит композициялы электроды (S:C = 50:50);  
3 – электролит (NaOH); 4 – термостатталған электролизер; 5 – арнайы жасалған мата қапшық (диафрагма)

Анодта мырыш электроды тотығып  $Zn^{2+}$  иондарын түзе ерітіндіге өтеді:



Ал, катодта күкірт тотықсызданып, полисульфид иондарын түзе ерітіндіге өтеді:



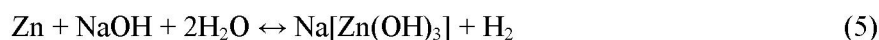
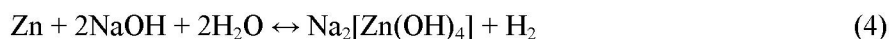
Нәтижесінде, мырыштың катиондары сульфид аниондарымен ерітінді көлемінде әрекеттесіп, мырыш сульфиді қосылысы түзіледі:



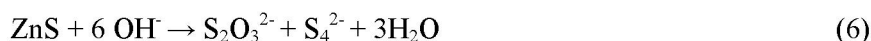
Концентрациясы жоғары сілтілі ерітінділерде мырыш иондары сілтілі ортадағы гидроксид-иондарымен қосылып, цинкатты қосылыстар түзілуі мүмкін:  $Na[Zn(OH)_3]$ ,  $Na_2[Zn(OH)_4]$ .

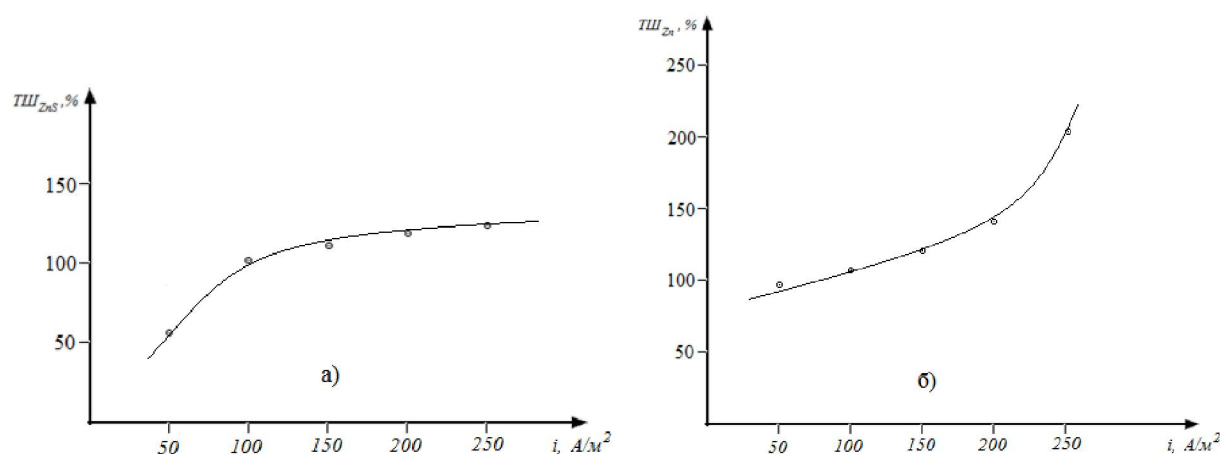
Мырыш сульфиді тұнбаның түзілуіне (а) және мырыш электродының (б) еруінің ток бойынша шығымдарына электродағы ток тығыздығының әсері 50-250  $A/m^2$  аралығында зерттелінді (2-сурет). Тізбектен өткен токтың тығыздығы артқан сайын мырыш сульфидінің түзілуінің және мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымнан жоғарылағанын байқауға болады.

Мырыш электродынан 100% жоғары ток бойынша шығыммен еруі, мырыш электродының химиялық (4) және (5) реакциялары бойынша да еруімен түсіндіріледі. Мысалы, мырыш электроды натрий гидроксидінің концентрациясына байланысты төменгі реакциялар бойынша NaOH-мен әрекеттесе алады:

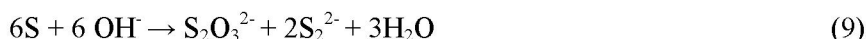


Сілтілі ерітіндіде күкірт, сілті концентрацияларына байланысты төменгі химиялық реакциялар нәтижесінде әрекеттеседі [6]:





2-сурет – Мырыш сульфидінің (а) түзілуінің және электродтың еруінің (б) ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері:  
 $C_{\text{NaOH}} = 2,5\text{M}$ ;  $\tau = 3,0\text{ сaғ}$ ;  $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$



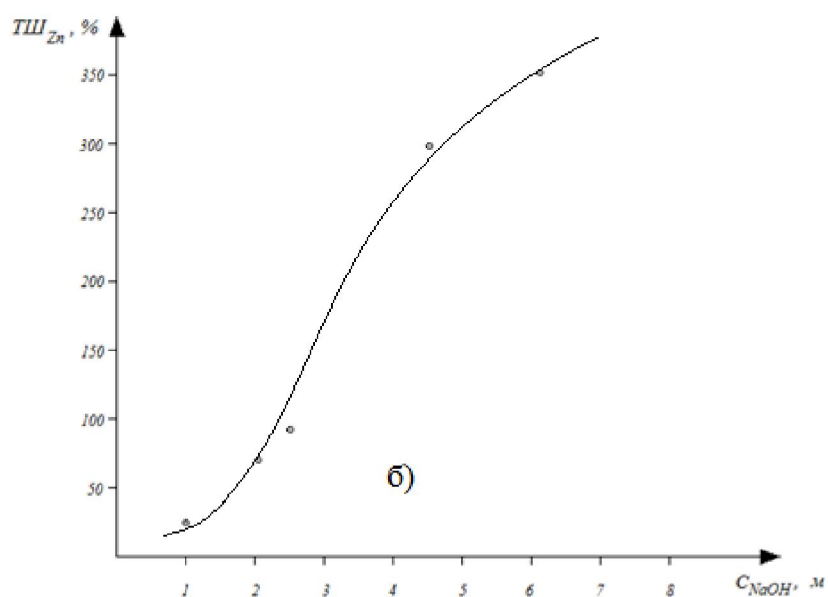
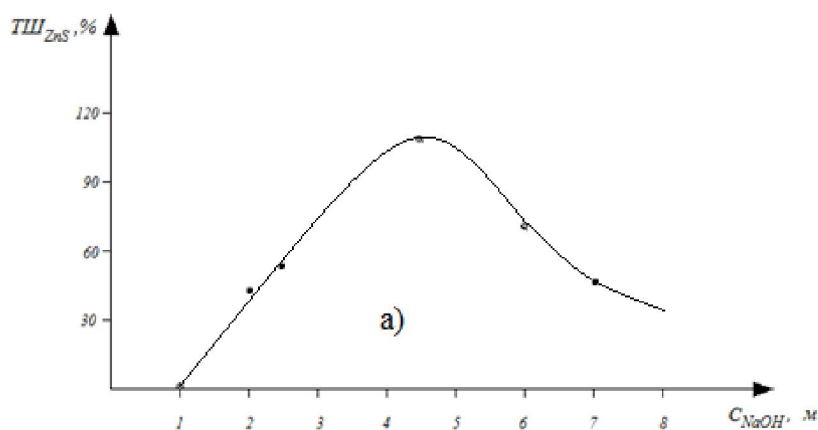
$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$  және  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  цинкат комплекстерінің тұрақсыздық константасының мәндері сәйкесінше  $4,3 \cdot 10^{-15}$ ,  $4,3 \cdot 10^{-16}$ -ға тең, ал мырыш сульфидінің ерігіштік көбейтіндісінің мәні  $7,4 \cdot 10^{-27}$  [7], сол себепті мырыш цинкаты құрамындағы мырыш ионы күкірт сульфиді және полисульфид иондарымен әрекеттесіп, мырыш сульфиді түзіледі.

Натрий гидроксидінің концентрациясы артқан сайын  $\text{ZnS}$  тұнбаның түзілуінің ток бойынша шығымы (а) алғашқыда жоғарылап, сонан соң аздап төмендейді. Бұл құбылысты, мырыш цинкаты оксокомплекстерінің түзілуімен байланысты деп түсіндіруге болады. Шамасы мырыш цинкаты оксокомплексдердің түзілуі, мырыштың активтілігін төмендетіп, оның сульфидінің түзілу жылдамдығын төмендетеді. Ал мырыштың цинкатты комплексінің түзілуі оның еру жылдамдығын, демек еруінің ток бойынша шығымын жоғарылатады. Сол себепті металдың еруінің ток бойынша шығымы (б) 350%-ға дейін жетеді.

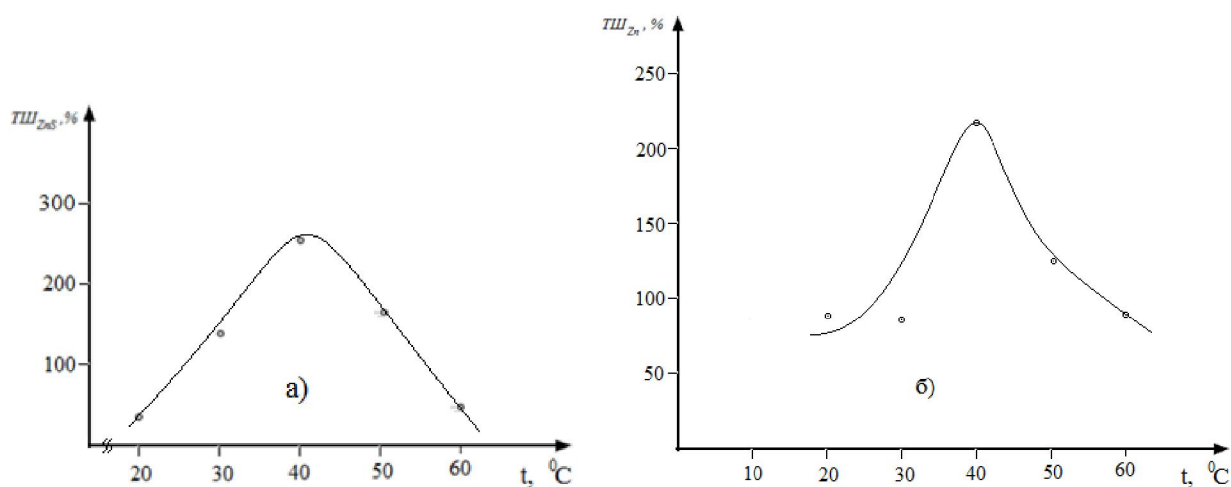
Мырыш және композициялы күкірт-графит электродтарын натрий гидроксидінің сулы ерітіндісінде поляризациялағанда: мырыш сульфидінің  $\text{ZnS}$  түзілуінің және мырыштың еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері  $20\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  аралығында қарастырылды (4-сурет). Электролит температурасының артуымен,  $\text{ZnS}$  түзілуі мен мырыштың еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда артып, соңынан төмендейді. Шамасы, бұл кезде ерітіндідегі разрядталған иондардың диффузиялық қозғалысының артуы, мырыш электродының өз сульфиді қабатымен толық қаптауының нәтижесінде деп жорамалдауға болады. одан басқа температура жоғарылаған сайын сутегі және оттегі газдарының бөліну аса кернеулігінің төмендейтіндігін де ескеру керек.

Ерітіндідегі түзілген тұнбаны сүзіп, жуып-шайғаннан соң, жабық ыдыста кептірілген ақ түсті ұнтақты рентгено фазалық анализбен анықтағанда, зерттеу нәтижелері,  $\text{ZnS}$  қосылысының түзілетіндігін көрсетті (сурет-5).

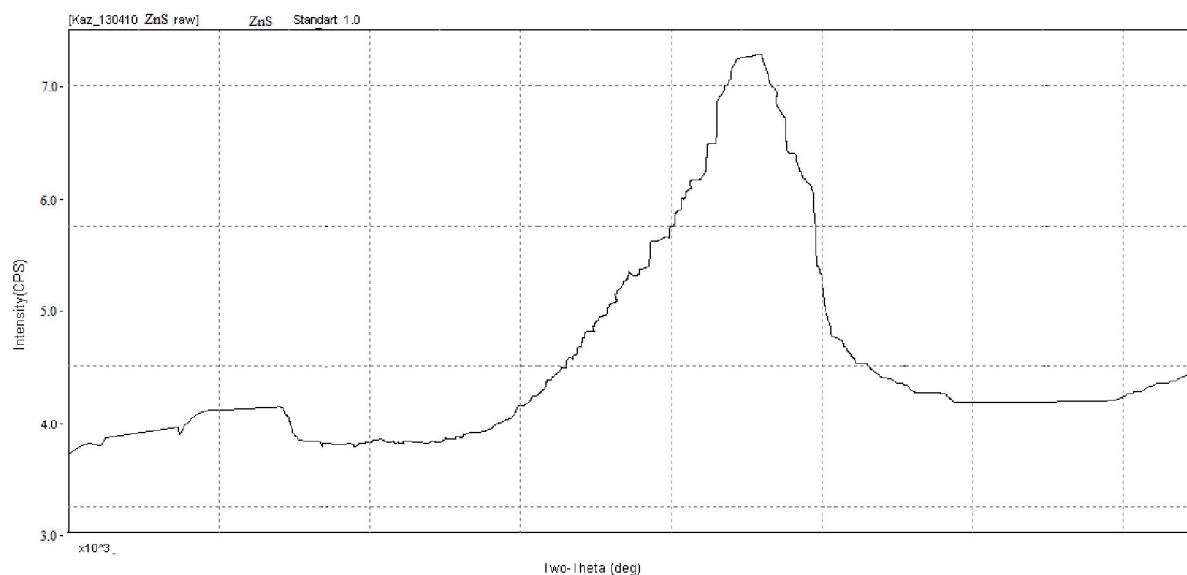
Барлық рефлексер мырыштың (II) сульфидінің фазаларына сәйкес:  $3.12_x$ ;  $1.90_s$ ;  $1.63_4$ ; (ASTM 39-1363)  $3.00\text{A}^0$ ;  $1,85\text{A}^0$ ;  $1.63\text{A}^0$ .



3-сурет – Мырыш сульфидінің түзілуінің (а) және мырыштың еруінің (б) ток бойынша пшығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері:  
 $i = 50 A/m^2$ ;  $\tau = 3,0 \text{ сағ}$ ;  $t = 60 \text{ }^\circ C$



4-сурет – Мырыш сульфидінің түзілуінің (а) және мырыштың еруінің (б) ток бойынша пшығымына электролиз уақытының әсері:  $C_{NaOH} = 2,5M$ ;  $i = 50 A/m^2$ ;  $t = 60 \text{ }^\circ C$



5-сурет – Электролиз нәтижесінде түзілген қосылыстың рентгено фазалық анализ (РФА) нәтижесі

Сонымен, жүргізілген ғылыми жұмыста алғаш рет, натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш аноды және күкірт-графит катоды электродтарын қолданып, гальваностатикалық жағдайда электролиз жүргізгенде мырыш сульфидінің түзілетіндігі анықталды. Бұл зерттеу нәтижелері негізінде таза мырыш сульфидін алуға болатындығы көрсетілді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: Высшая школа, 2000. – 592 с.
- [2] Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии: учебник. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 777 с.
- [3] Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – 2<sup>nd</sup> ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. – 1340 p.
- [4] Башов А., Конурбаев А., Иванов Н. Способ изготовления сераграфитового композиционного электрода // Иннов. патент РК № 28116, бюл. № 2, 2014.
- [6] Справочник химии. – Т. 3. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1205 с.
- [7] Башов А., Жданов С.Н., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. – Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.

#### REFERENCES

- [1] Karapetyants M.H., Drakin S.I. Obshaya i neorganicheskaya himiya. M.: 2000. P. 592 (in Russ).
- [2] Gorbunov A.I. Teoreticheskie osnovy obshey himii. M., 2004. P/ 777 (in Russ).
- [3] Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 1998. P. 1340 (in Engl).
- [4] Bayeshov A., Konurbayev A., Ivanov N. Sposob izgotovleniya seragrafitovy kompozisionnogo elektroda. Patent RK N 28116, bulletin N 2, 2014 (in Russ).
- [6] Spravochnik himii. M-L., 1964. P. 1205 (in Russ).
- [7] Bashov A., Zhdanov S.N., Tulebayev A.K. i dr. Electrohimiya seri i eyo soedinenii. Almaty, 1997. P. 160 (in Russ).

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

А. Б. Башов, А. Е. Конурбаев, М. Т. Сарбаева

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

**Ключевые слова:** электролиз, поляризация, концентрация, люминесценция, сульфид цинка.

**Аннотация.** Впервые показано, что при поляризации цинкового анода и сера-графитового композиционного электрода и проведении электролиза в щелочном водном растворе формируется осадок сульфида цинка. Исследовано влияние таких параметров, как, плотность тока, концентрация раствора и температура электролита на образование сульфида цинка.

Поступила 12.11.2014г.