

Ә. А. Б. БАЕШОВ, Б. Э. МЫРЗАБЕКОВ, Н. С. ИВАНОВ

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
«Қазақ-Британ техникалық н АҚ, университеті» АҚ, Алматы қ.)

КОМПОЗИЦИЯЛЫ ЭЛЕКТРОДТЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ КҮКІРТТІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

A. B. Baeshov, B. E. Myrzabekov, N. S. Ivanov

D. V. SOKOLSKY INSTITUTE OF ORGANIC CATALYSIS & ELECTROCHEMISTRY

Keywords: Sulfur, electroreduction, sulfur-graphite electrode, the polarization curve.

Abstract: In this article was studied that the composition of sulfur-graphite electrode's reduction reaction with sulfuric acid the influence of main parameters (the density of current, the concentration of sulfuric acid, the temperature of electrolyte were researched and the reduction of sulfur was shown by the effect of hydrogen. While the polarization of cathode the production of hydrogen sulfide was checked up by the current transferable composition of electrode was able to red ox on the side of cathode in sulfuric acid).

Бұл мақалада композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде тотықсыздану реакциялары қарастырылған. Негізгі параметрлердің (ток тығыздығы, күкірт қышқылы концентрациясы, электролит температурасы электролиз ұзақтығының) әсерлері зерттелінді және күкірттің тотықсыздануы сутегінің қатысында жүретіндігі көрсетілді. Катодты поляризация кезінде күкірт қышқылы ерітіндісінде ток өткізетін композициялы электрод құрамындағы күкірт катодты тотықсызданып, күкіртсутек газы түзілетіндігі анықталды.

Ключевые слова: сера, серо-графитовый электрод, электровосстановление, поляризационная кривая.

Тірек сөздер: күкірт, күкірт-графит электроды, электртотықсыздану, поляризациялық қисық.

Кіріспе

Күкірт-иондары мен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер көптеген авторлардың ғылыми еңбектерінде және монографияларында жүйелі түрде қарастырылып, көптеген ғылыми мәліметтер келтірілген [1-4]. Солай бола тұра, элементті күкірттің электрохимиялық қасиеттері әлі күнге дейін толық зерттелінбеген, оның себебі элементті күкірт ток өткізбейді, сондықтан электрохимиялық активтілікке ие емес деп есептелініп келген.

Композициялы күкірт электродын катодты поляризациялау арқылы күкіртсутек газын алудың практикалық маңызы өте зор. Яғни, бұл зат арқылы фармацевтикада, радиотехникада (жартылай өткізгіш қосылыстар алуда) және басқа да өндірістерде қолданылатын, химиялық өте таза күкірт алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар кенді байыту процестерінде және түрлі-түсті бояулар жасау өндірістерінде жиі қолданылатын металл сульфидтерін алуға болады. Осыған байланысты күкірт электродының катодты қасиетін жан-жақты зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып есептеледі. Бүгінгі күні элементті күкірт, мұнай өндірісінің қалдығы түрінде жинақталып, қоршаған ортаға теріс зардабын тигізуде [2]. Бұл техникалық таза емес қалдық түріндегі күкірттен өте таза күкірт, және оның таза қосылыстарын алу экономикалық тұрғыдан да өте тиімді.

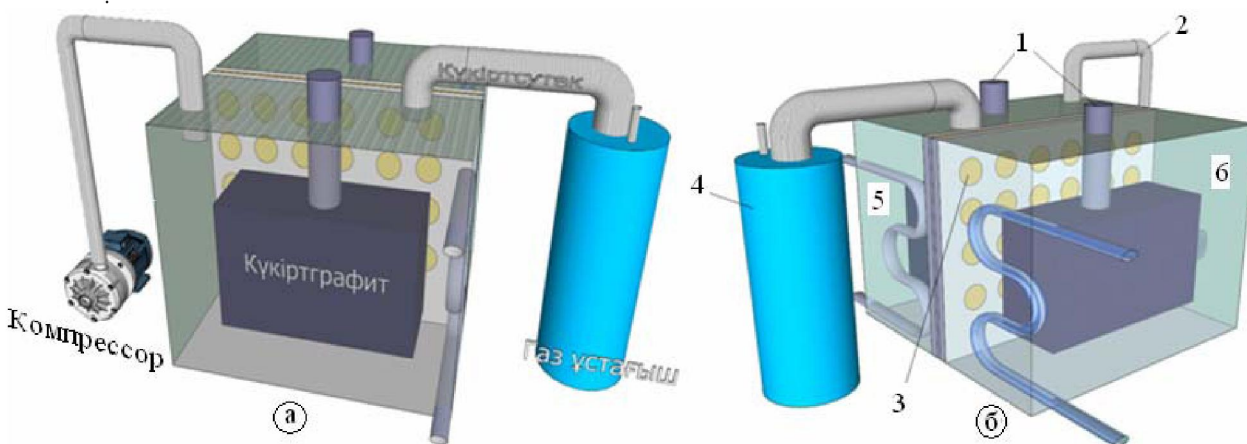
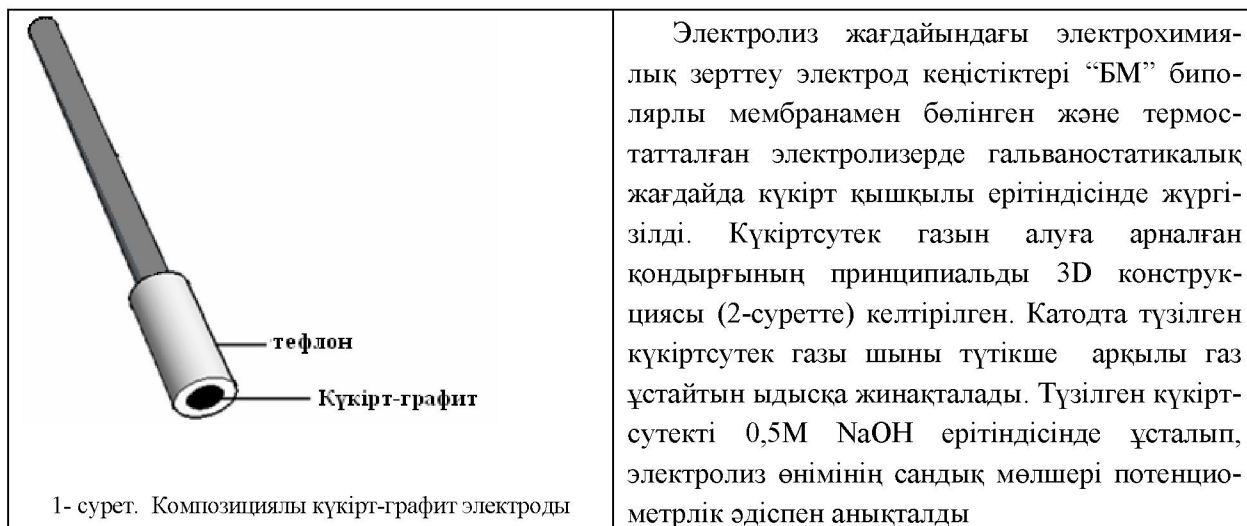
Осыған орай біздің жұмысымыздың мақсаты композициялы күкірт-графит электродын катодты поляризациялай отырып күкіртсутек газын алу және осы алынған газдан ары қарай күкірттің тағы бір маңызды қосылысы бояулар алу өндірісінде кеңінен қолданылатын – “литопон” пигментін алуға бағытталды.

Зерттеу әдістемесі

Сулы ерітінділерде күкірттің электрохимиялық тотығу-тотықсыздануы потенциодинамикалық режимде поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы және гальваностатикалық жағдайларда электролиз жүргізу арқылы зерттелді. Вольтамперометрлік зерттеулер катод және анод кеңістігі бөлінген үш электродты, термостатталған электролизерде жүргізілді. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан КСІ (E=+203 мВ) ерітіндісіне батырылған күміс-хлор электроды және көмекші электрод ретінде ауданы үлкен платина электроды қолданылды. Жұмысшы электрод ретінде

тефлонмен қапталған диаметрі – 4мм болатын 3:1 қатынастағы күкірт-графит электроды пайдаланылды (1-сурет).

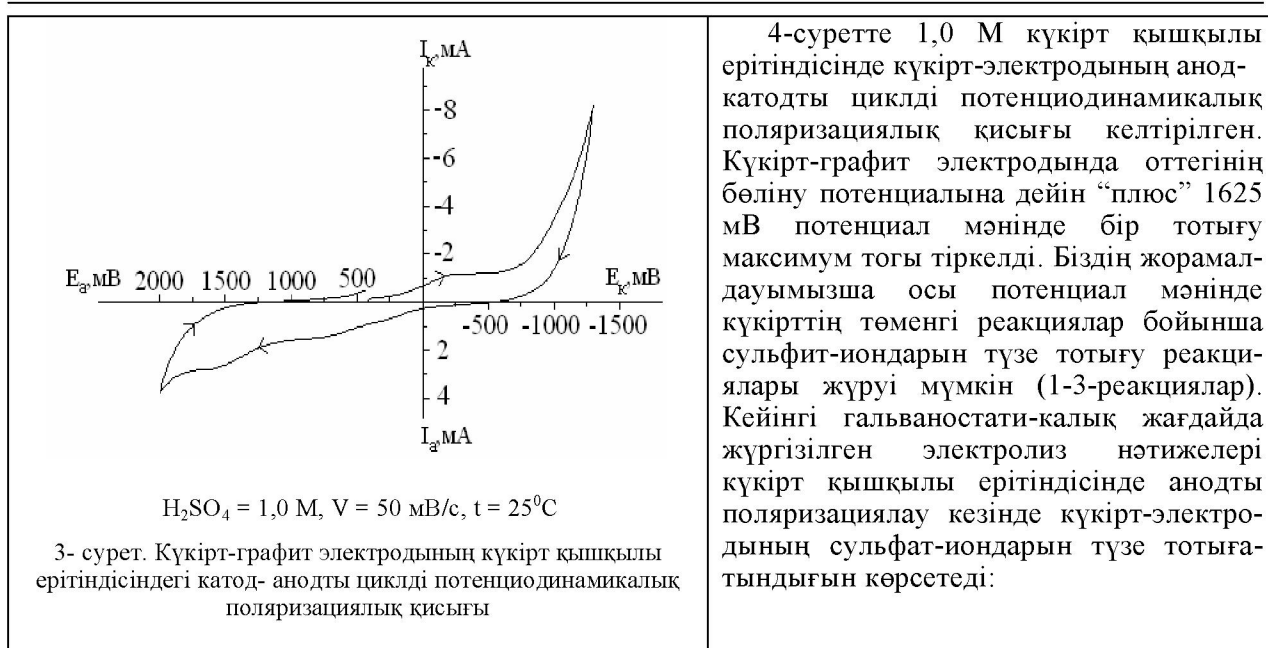
Әрбір тәжірибе алдында жұмысшы электродты ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) материалында тегістеп, майсыздандырып, сумен шайып соңынан фильтр қағазымен мұқият тазаладық.



2-сурет – Сулы ерітінділердегі элементарлы күкірттің электрохимиялық қасиетін зерттеуге арналған қондырғы (а - алдынан, б – артынан қарағандағы көрінісі): 1 – композициялы күкірт-графит электродтары, 2 – компрессор, 3 – БМ биполярлы мембрана, 4 – күкіртсутек газын ұстауға арналған “газ ұстағыш” қондырғысы, 5 – катод камерасы, 6 – анод камерасы

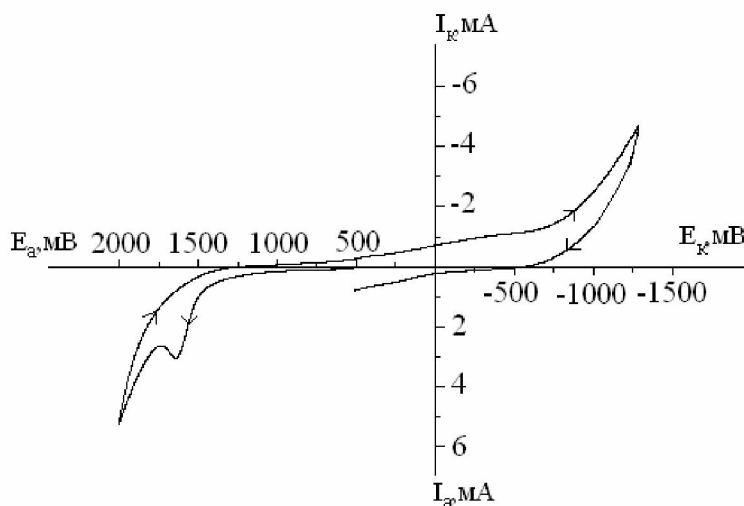
Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі бойынша зерттелді. Күкірт қышқылының 1,0М ерітіндісіндегі композициялы күкірт-графит электродының катод-анод циклді поляризациялық қисығы 3-суретте келтірілген. Катод-анод циклді поляризациялық қисығында, потенциал мәні катод бағытына ығысқанда полярограммада тек сутегінің бөлінуі ғана байқалады. Ары қарай катодтан анод аумағына қарай ығысқанда оттегінің бөліну потенциалына дейін “плюс” 1000-1750 мВ аралығында полярограммада аздап байқалатын тотығу тогы тіркеледі.



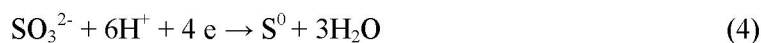
Жоғарғы ток тығыздықтарында күкірт-электроды сульфат-иондарында түзе тотығады. Бірақ бұл реакциялар оттегінің бөліну потенциалында жүреді [5].

Ал анодтан кері катод бағытына қарай ығыстырғанда потенциалдың «плюс» 1000 мВ – «минус» 500 мВ аралығында тотықсыздану тогы байқалады. Бұл түзілген сульфит-иондарының қайта элементті күкіртке дейін тотықсыздануына сәйкес келеді:



$H_2SO_4 = 1,0 \text{ M}, v = 50 \text{ мВ/с}, t = 25^\circ\text{C}$

4-сурет. Күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катодты циклді потенциалдинамикалық поляризациялық қисығы

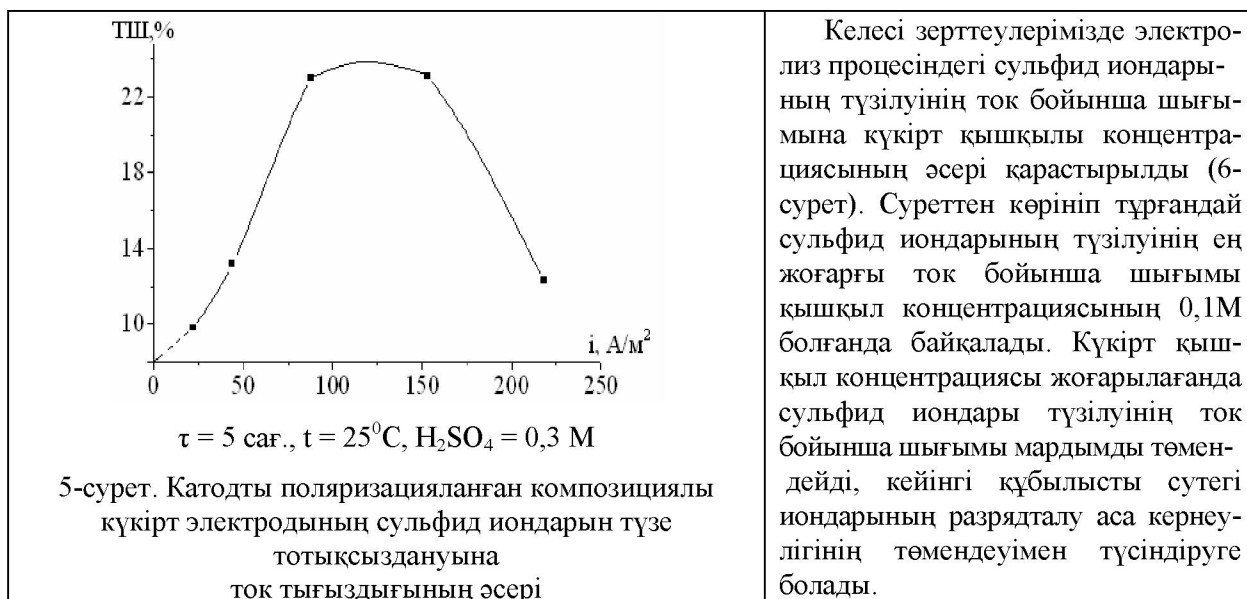


Потенциалдың «минус» 750 мВ және жоғары потенциалдар аумағында сутегінің бөліну тогы байқалады. Сутегінің бөліну потенциалы кезінде күкіртсутектің жағымсыз иісінің бөлінуі байқалады, сондай-ақ химиялық анализ нәтижелері де бұл газдың түзілетіндігін көрсетеді. Күкіртсутек газының түзілуі төмендегі реакциялар бойынша жүре алады:



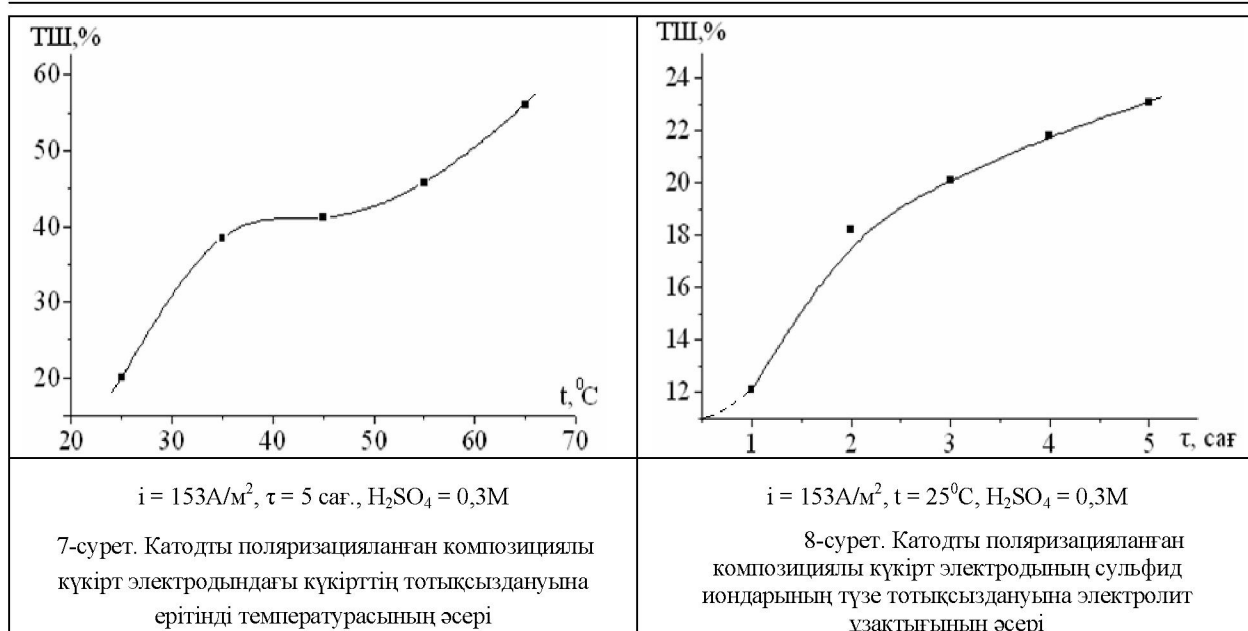
Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті күкірттің катодты тотықсыздануы

Электролиз кезіндегі күкірт электродының катодтағы ток тығыздығының сульфид иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері 25-250 A/m² интервалында, 0,3M H₂SO₄ ерітіндісінде зерттелінді (5-сурет). Күкірттің тотықсыздануының ең жоғарғы ток бойынша шығымы 150 A/m² ток тығыздықтарында байқалады және 23,1 %-ды құрайды. Ары қарай ток тығыздығының артуы, күкіртсутек түзілуінің ток бойынша шығымын төмендетеді, бұл қосымша процестері үлесінің көбеюімен, ал негізінен сутегі иондарының тотықсыздануымен түсіндіріледі.



Сондай-ақ осы тәжірибелердегі онтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролиз ұзақтығының (8-сурет), күкірт электроды тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері зерттелінді.

Күкірт еруінің ток бойынша шығымы, 1 сағаттан 5 сағат аралығында қарастырғанымызда сульфид иондары түзілуінің ток бойынша шығымы, электролиз уақыты артқан сайын жоғарылайтындығы байқалады.



Қорытынды

Сонымен қорыта айтқанда, күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт-графит электродының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар және электролизден кейінгі ерітінді анализдерінің нәтижелерінен күкірттің анодты тотығуы «плюс» 1625 мВ және оттегінің бөліну потенциал мәндерінде, ал катодты тотықсыздануы сәйкесінше сутегінің бөліну потенциалдарында жүретіндігін көрсетеді.

Катодты поляризация кезінде, күкірт қышқылы ерітіндісінде, ток өткізетін композициялы электрод құрамындағы күкірттің катодты тотықсызданып, күкіртсутек газы түзілетіндігі анықталды.

Онтайлы жағдайда күкірттің сульфид- иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымы 56% жететіндігі көрсетілді. Бұл зерттеулердің нәтижесін қолдана отырып, техникалық элементті таза емес күкірттен күкіртсутек газын немесе металл сульфидтерін алу технологиясын жасауға болатындығын айтуға болады. Ал таза күкіртсутек газы, таза элементті күкірт алудың негізгі шикізаты болып табылады.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Башов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. -Алматы:Гылым, 1997. – 160 с.
- 2 Башов А.Б., Омарова А., Капсалиямов Б. Экологические проблемы нефтяной промышленности Тенгизшевройл // Тр. Международной конф-ции «Ауезовские чтения-4» и третьей науч. Конф-ции вузов Южного Казахстана, Шымкент. – 2004, т.7. – С.65-69.
- 3 Башов А.Б., Омарова А., Башова С., Капсалиямов Б. Электрохимическое поведение элементной серы в щелочной среде при катодной поляризации // Тезисы Международной научно-практической конф-ции молодых ученых «Химия и химическая технология», Алматы. – 2004. С.70-72.
- 4 Башов Ә.Б., Асабаева З.Қ., Башова С.А., Ногербеков Б.Ю., Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздануы / Труды «VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии» КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда. – 2008. С. 133-136.
- 5 Асабаева З.Қ. Электрохимиялық әдіспен күкірттің бейорганикалық қосылыстарын синтездеу әдістерін жасау: хим. ғыл. канд. дисс. жұмыс: 02.00.05; 11.17.10. – Алматы: «Д.В. Сокольский атындағы ОКЭИ» АҚ, 2010. – 114 б.

REFERENCES

1. Bayeshov A., Zhdanov S.I., Tulebayev A.K. i dr. Elektrokhimiya sery i eye soyedineny. -Almaty:Gylm, 1997.-160 s.
2. Bayeshov A.B., Omarova A., Kapsalyamov B. Ekologicheskiye problemy neftyanoy promyshlennosti Tengizshevroyl // Tr. Mezhdunarodnoy konf-tsii «Aueyovskiyе chteniya-4» i tretyey nauch. Konf-tsii vuzov Yuzhnogo Kazakhstana, Shymkent, - 2004, t.7,-s.65-69.

3. Bayeshov A.B., Omarova A., Bayeshova S., Kapsalyamov B. Elektrokhimicheskoye povedeniye elementnoy sery v shchelochnoy srede pri katodnoy polarizatsii // Tezisy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konf-tsii molodykh uchenykh «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya», Almaty, - 2004, s.70-72

4. Bayeshov A.B., Asabayeva Z.Қ., Bayeshova S.A., Nogerbekov B.Үу., Күкірттің натры карбонат еритиндисінде катодты тотықсыздануы /Trudy «VI Mezhdunarodnogo Beremzhanovskogo syezda po khimy i khimicheskoy tekhnologii» KarGU im. Ye.A. Buketova, Karaganda, 2008, s. 133-136.

5. Asabayeva Z.Қ. Elektrokhimiyalyқ әдіспен күкірттің beyorganikalық kosylыstaryn sintezdeu әдістерin zhasau: khim. ғыл. kand. diss. zhұmys: 02.00.05; 11.17.10. – Almaty: «D.V. Sokolsky atyndary OKEL» АҚ, 2010. – 114 б

Резюме

А. Б. Баешов, Б.Э. Мырзабеков, Н.С. Иванов

(АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского”, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, Республика Казахстан,

Исследован реакции электровосстановления серы в составе серо-графитового электрода в сернокислой среде. Изучено влияние плотности тока, концентрация кислоты, температуры электролита и показано, что сера восстанавливается с образованием сероводородного газа.

Поступила 14.08.2014 г.