

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 97 – 102

REGULARITIES OF ELECTROCHEMICAL FORCE FORMATION IN GALVANIC COUPLE OF SULFUR(GRAPHITE) AND PLUMBUN DIOXIDE

A. B. Bayeshov, A. A. Adaybekova, G. Toktar, A. K. Bayeshov, A. E. Konyrbaev

Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry after named D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bayeshov@mail.ru, 777altin@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru

Key words: sulfur, graphite, lead, acid, electrode, current, charge.

Abstract. In this article, the possibility for obligation of chemical power sources by using galvanic couple of sulfur-graphite and plumbun dioxide. During this study, the influence of time duration and sulfur acid concentration for the formation of electrochemical force between «(C)S – PbO₂»Galvanic couple and the generated electrochemical force in this system and the short circuit current values were investigated. By the increasing of sulfur acid concentration from 25 to 125 g/l the value of EMF and SCC were raised immediately. If the concentration higher

than 125g/l the values were decreased. By the increase of sulfur acid concentration, the raise value of EMF and SCC explained by elevation of electrical conduction of electrolyte and in this situation was shown by the slow down elemental sulfur oxidation process, the value of EMF and SCC were decreased at a high concentration of sulfur acid. The changes of EMF and SCC by the time between the electrodes in «(C)S – PbO₂» galvanic couple were studied. In there were investigated that the maximum value of EMF was equal 1050 mV and at the beginning the value of SCC was equal 40 mA and then decreased gradually. Sulfur in galvanic element act as a negative charge and PbO₂ as a positive charge. For the first time was shown elemental sulfur can use to obtain electric current.

ӨОЖ 541.13

«КҮКІРТ(ГРАФИТ)» – «ҚОРҒАСЫНДИОКСИДІ» ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫНДАҒЫ ЭЛЕКТР ҚОЗҒАУШЫ КҮШТІҢ ТҮЗІЛУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

А. Б. Баешов¹, А. А. Адайбекова¹, Г. Тоқтар¹, А. К. Баешова², А. Е. Қоңырбаев³

^{1,2} «Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан,

³ Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: күкірт, графит, қорғасын, қышқыл, электрод, ток, заряд.

Аннотация. Мақалада «күкірт-графит» – «қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау мүмкіншіліктері қарастырылды. Зерттеу кезінде «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтарына – күкірт қышқылы концентрациясының және уақыттың әсері анықталды және бұл жүйеде туындайтын электр қозғаушы күш (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәні анықталды. Күкірт қышқылының концентрациясын 25-125 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, ЭҚК және ҚТТ мәндерінің күрт өсетіндігі, ал одан жоғары концентрацияларда төмендейдігі көрсетілді. Күкірт қышқылының концентрациясының өсуіне байланысты ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің өсуі, электролиттің ток өткізгіштігінің өсуімен түсіндіріледі. Ал бұл кезде элементті күкірттің тотығу реакциясының тежелуіне байланысты күкірт қышқылының жоғары концентрацияларында ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің төмендеуі байқалады. «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш пен қысқа тұйықталған ток мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі зерттелінді. Мұнда ЭҚК максималды мәні 1050 мВ-қа тең, ал, ҚТТ мәні бастапқыда 40 мА шамасына тең болып, одан ары қарай оның мәні төмендейтіндігі анықталды. Күкірт гальваникалық элементтің теріс зарядты, ал PbO₂ – оң зарядты электрод рөлін атқарады. Алғаш рет элементті күкіртті электр тоғын алу үшін қолдануға болатындығын көрсетілді.

Қазіргі қоғамда химиялық ток көздерін қолдану кең өріс алуда. Көптеген машиналар мен аппараттарды стационарлы электр станцияларынан электр тоғынмыс немесе алюминий сымдарын қолдану арқылы тасымалдау қиын болғанда оларды автономды электр энергия көздерімен қоректендіруге мұқтаж болады. Осы кездехимиялық ток көздері, әртүрлі аппараттар мен қондырғылардың жұмыс істеуі үшін өте қажетті және сенімді электр тоғының көзі болып табылады [1-7].

Бүкіл әлемде жыл сайын миллиардтан астам гальваникалық элементтер мен аккумуляторлар қарқынды түрде өндіріліп келеді. Теориялық жағынан қарастыратын болсақ, химиялық ток көздерін (ХТК) немесе гальваникалық элементті әртүрлі тотығу-тотықсыздану реакциялар негізінде жасауға болады [8-10].

Осы заманға сай химиялық ток көздерінің функционалды көрсеткішін арттыру, бүгінгі күннің негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Олар – ЭҚК және ҚТТ мәндерінің жоғары болуымен, электрод материалының қоршаған ортаға теріс әсері болмауымен және экономиялық тұрғыда тиімділігімен ерекшеленеді [11-15]. Бұл жұмыста алғаш рет теріс электрод ретінде композициялы күкірт-графит пайдаланылды. Елімізде өндірілетін мұнайдың көп бөлігі жоғары күкіртті болып келеді және мұнай өнімдерін өңдеу кезінде күкірт негізгі қалдықтардың бірі болып табылады. Қазіргі күні елімізде бірнеше миллион тонна элементті күкірт жинақталып қалған [16, 17]. Осыған байланысты химиялық ток көздерін алуда элементті күкіртті қолданудың маңызы ерекше және өзекті экологиялық мәселені шешудегі шешімдерінің біріне айналуы мүмкін.

Ұсынып отырған жұмысымызда химиялық ток көзі ретінде күкірт қышқылы ерітіндісіне батырылған «күкірт-графит» – «қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасында орнығатын электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары қарастырылды. Яғни:

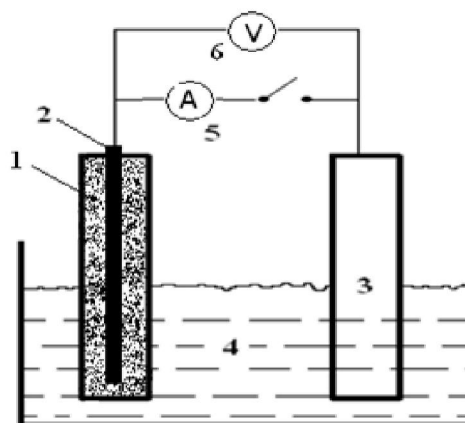


гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің орнығу құбылысы зерттелді.

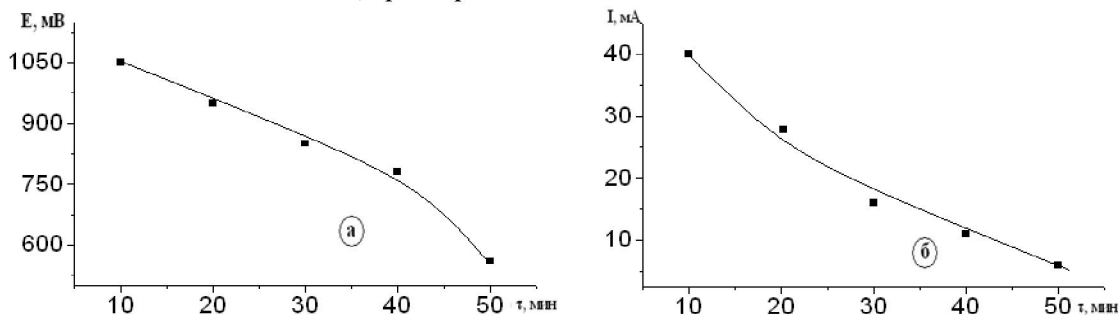
Зерттеу жұмыстары сыйымдылығы 100 мл химиялық стаканда жүргізілді. Бұл ыдыс күкірт қышқылымен толтырылып, электродтар ретінде «қорғасын диоксиді» мен «күкірт-графит» композиті қолданылды. Күкірт-графит электроды – гальваникалық элементтің теріс полюсі, ал қорғасын диоксиді – оң полюсі қызметін атқарады. Тәжірибе 1-суретте көрсетілген қондырғыда жүргізілді. Электродтар вольтметрге тікелей жалғанып электр қозғаушы күш (ЭҚК) мәндері тұрақты өлшеніп отырылды. Ал, белгілі уақыттан (10 минут) кейін тізбекке амперметр қосылып, қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәні анықталып, қайтадан ажыратылып қойылып отырды. Қорғасын диоксиді электроды, жан-жағында майда тесіктері бар пластмассадан жасалған цилиндрдің ортасына қорғасын электродын орналастырып, жан-жағын қорғасынның сульфатымен толтырып ток күші $I=0,13A$, ЭҚК $E=3,1V$ және $\tau = 20$ мин. жағдайда анодты поляризациялау арқылы алынды. Ал композициялы күкірт-графит электродын дайындау профессор А. Б. Башовтың шәкірттерімен ұсынылған тәсіл арқылы жасалды [18-20]. Күкірт – диэлектрик, ток өткізбейді, ал ал ток өткізетін композициялы күкірт-графит электроды, графит және күкірт ұнтақтарын араластырып 140 °С температурада балқыту арқылы алынды.

Зерттеу кезінде «күкірт-графит»–«қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және ҚТТ-тың түзілу заңдылықтарына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациялары мен уақыттың әсері қарастырылды.

1-сурет –
«(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы
электр тогының түзілу құбылыстарын
зерттеуге арналған қондырғының схемасы:
1 – қорғасын сульфаты ұнтағы;
2 – қорғасын электроды;
3 – күкірт-графит композициялы электроды;
4 – күкірт қышқылыерітіндісі;
5 – амперметр;
6 – вольтметр

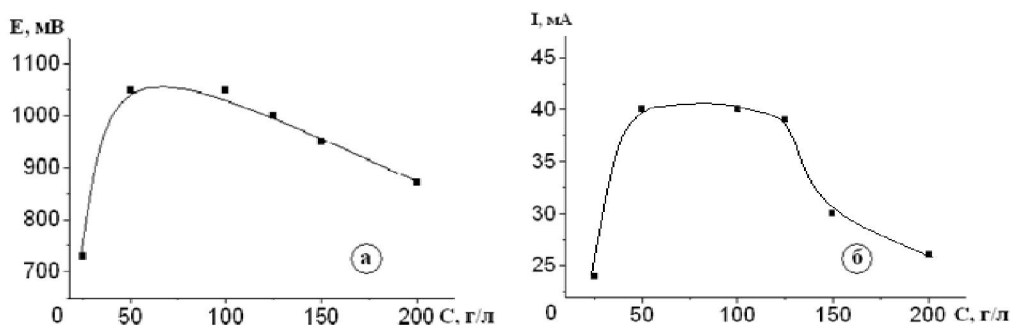


2-суретте «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш (а) пен қысқа тұйықталған ток (б) мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі келтірілген. Эксперимент нәтижелері бойынша ЭҚК максималды мәні 1050 мВ-ты көрсетеді, ал, ҚТТ мәні бастапқыда 40 мА шамасына тең болып, ары қарай оның мәні төмендей бастайтындығын анықтадық.



2-сурет – «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі: (100 г/л H₂SO₄)

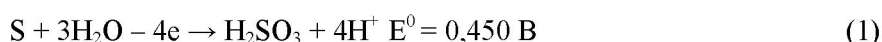
Төмендегі 3-суретте электр қозғаушы күш пен қысқа тұйықталған токқа күкірт қышқылы концентрациясының әсері 25 – 200 г/л аралығында зерттелді.



3-сурет – «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш (а) пен қысқа тұйықталған токтың (б) концентрация бойынша өзгеруі (τ = 10 мин.)

Күкірт қышқылының концентрациясын 25-125 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, ЭҚК және ҚТТ мәндерінің күрт жоғарылағандығы, ал одан жоғары концентрацияларда төмендейтіндігі көрсетілді. Күкірт қышқылының концентрациясының өсуіне байланысты ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің өсуі, электролиттің ток өткізгіштігінің өсуімен түсіндіруге болады. Ал қышқыл концентрациясының жоғары концентрацияларында төмендеуі элементті күкірттің тотығу реакциясының (1) тежелуімен түсіндіруге болады. ЭҚК және ҚТТ максималды мәндері күкірт қышқылының 50-125 г/л концентрацияларында тіркелді, яғни ЭҚК мәні 1050 мВ болса, ҚТТ мәні 40 мА тең болды.

Күкірт электродында төмендегідей реакция орын алады, яғни, күкірт тотығады және оның иондары ерітіндіге өтеді:



Электрондар сыртқы тізбек бойынша күкірт-графит электродынан қорғасын диоксидінен (PbO₂) өтіп, онда тотықсыздану реакциясы негізінде қорғасын сульфаты түзіледі:



Теория тұрғысынан түзілетін екі электрод арасында ЭҚК мәні төмендегідей болуы керек:

$$E = E_1 - E_2 = 1,682 - 0,450 = 1,232 \text{ В}$$

Сонымен біз ұсынған гальваникалық элементте, композициялы күкірт-графит электродында тотығу реакциясы (1), ал қорғасын диоксидінде тотықсыздану реакциясы (2) жүзеге асады. Демек, күкірт гальваникалық элементтің теріс зарядты, ал PbO₂ – оң зарядты электрод рөлін атқарады.

Қорытындылай айтсақ, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі «күкірт-қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбын, зертханаларда химиялық тоқ көзі ретінде қолдануға болады. Көрсетілген гальваникалық жұбында электр қозғаушы күштің максималды мәні 1050 мВ, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері алғашқы сәтте 40 мА мәнді құрайды. Сонымен қатар алғаш рет элементті күкіртті электр тогын алу үшін қолдануға болатындығын көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 256 с.
- [2] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
- [3] Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. – Красноярск: Платина, 2002. – 268 с.
- [4] Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 208 с.
- [5] Львов А.Л. Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 4. – С. 45–49.
- [6] Романов В.В., Хапиев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.
- [7] Эрлей-Груз Т. Химические источники электроэнергии. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
- [8] Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
- [9] Абакумова Ю.П. Химические источники тока. – СПб.: СПбГУПС, 2004. – 26 с.

- [10] Лебедев О.А. Химические источники тока. – СПб.: ЛЭТИ, 2002. – 55 с.
- [11] Гинделис Я.Е. Химические источники тока (Курс лекций). – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. – 174 с.
- [12] Башов А.Б., Асабаева З.Қ., Башова С.А., Мусина З.М. Электрохимический способ получения сульфида цинка с применением композиционного сера электрода. Научно-техническое общество «КАХАК» Мат-лы IV Междунар. конф. «Инновационные идеи и технологии - 2011». – Алматы, 2011. – С. 169-172.
- [13] Башов А.Б., Конурбаев А., Башова А.К., Журинов. Химический источник тока. Иннов. патент № 26304 РК. Опубл. Бюл. №10, 2012.
- [14] Башов А. Электрохимия в комплексной переработке минерального сырья Республика Казахстан / Мат-лы докладов XVI Российской конф. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, 2013. – С. 25-27.
- [15] Башов А.Б., Мусина З.М., Абдувалива У.А., Қоңырбаев А.Е. Күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын-графит жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау // Промышленность Казахстана. – 2014. – №4(85). – 46-49 с.
- [16] Проблемы серы и серосодержащего сырья <http://www.mining-media.ru>.
- [17] *Сера Казахстана: проблемы и инвестиции* <http://newchemistry.ru/>
- [18] Башов А.Б., Мамырбекова А. и др. Способ изготовления сера-графитового электрода. Предпатент РК №17771, бюл. №9, 2006.
- [19] Башов А.Б., Капсалямов Б. А., Қоңырбаев А.Е. и др. Способ получения полисульфидов щелочных металлов. Предпатент РК №15849, бюл. №6, 2005
- [20] Башов А.Б., Иванов Н., Мырзабеков Б Композициялы күкірт-графит электродын жасау технологиясы және осы электрод арқылы электролиз жүргізу // Промышленность Казахстана. – 2014. – № 4(85). – 50-54 с.

REFERENCES

- [1] Bagocky V.C., Flerov V.N. The latest achievements in the field of chemical power sources. *M.: Gosenergoizdat*, **1963**, 256 (in Russ).
- [2] Bagocky V.C., Skundyn A.M. Chemical current sources. *M.: Energoizdat*, **1981**, 360 (in Russ).
- [3] Kedryncky Y.A., Yakovlev V.G. Li-ion batteries. *Krasnoyarsk: Platyna*, **2002**, 268 (in Russ).
- [4] Taganova A.A., Pak Y.A. Hermetic chemical power sources for portable devices: *Handbook, CPb.: Ximizdat*, **2003**, 208 (in Russ).
- [5] Lvov A.L. Educational Journal after named Sorosov. **1998**, 4,45–49 (in Russ).
- [6] Romanov V.V., Xashyev U.M. Chemical current sources. *M.: Sov. Radio*, **1978**, 264 (in Russ).
- [7] Erdy-Gruz T. Chemical energy sources. *M.: Mir*, **1974**, 304 (in Russ).
- [8] Varipaev V.N., Dacoyan M.A., Nykolsky V.A. Chemical current sources. *M.: Vysshaya shkola*, **1990**, 240 (in Russ).
- [9] Abakumova U.P. Chemical current sources. SPb.: *CPbGUPC*, **2004**, 26 (in Russ).
- [10] Lebedev O.A. Chemical current sources. SPb.: LETY, **2002**, 55 (in Russ).
- [11] Gyndelys Ya.E. Chemical current sources (a course of lectures). *Saratov: Yzd-voSaratovskogo un-ma*, **1984**, 174 (in Russ).
- [12] Bayeshov A.B., Asabayeva Z.H., Bayeshova C.A., Musyna Z.M. Scientific - Technical Company "KAKHAK" Proceedings of the IV International Conference "Innovative ideas and technologies - 2011", *Almaty*, **2011**, 169-172 (in Russ).
- [13] Chemical current sources, Bayeshov A.B., Konurbayev A., Bayeshova A.K., Jurynov M., *Innovation Patent № 26304 RK, Bull. 10*, **2012** (in Russ).
- [14] Bayeshov A. V sb.: materialy dokladov XVI Rossiskiy konferenciya, *Ekaterinburg*, **2013**, 25-27 (in Russ).
- [15] Bayeshov A.B., Musyna Z.M., Abduvalyeva U.A., Konyrbaev A.E. *Industry of Kazakhstan*, **2014**, 4(85), 46-49 (in Kaz).
- [16] <http://www.mining-media.ru> (in Russ).
- [17] <http://newchemistry.ru/> (in Russ).
- [18] Bayeshov A.B., Mamyrbekova A. idr. A method of manufacturing sulfur-graphite electrode. *Prepatents RK №17771, Bull. 9*, **2006** (in Russ).
- [19] Bayeshov A.B., Kapsalyamov B.A., Konyrbayev A.E. i dr. The method for producing polysulfides of alkali metals. *PrepatentsRK №15849, Bull.6*, **2005** (in Russ).
- [20] Bayeshov A.B., Yvanov N., Mirzabekov B. *Industry of Kazakhstan*, **2014**, 4(85), 50-54 (in Russ).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЕ «СЕРА (ГРАФИТ)» – «ДИОКСИД СВИНЦА»

А. Б. Башов, А. А. Адайбекова, Г. Токтар, А. К. Башова, А. Е. Конурбаев

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

Ключевые слова: сера, графит, свинец, кислота, электрод, ток, заряд.

Аннотация. В статье рассмотрена возможность создания химического источника тока с использованием гальванической пары «сера-графит»–«диоксид свинца». Исследовано влияние концентрации серной кислоты и продолжительности эксперимента на формирование электродвижущей силы между электродами в гальванической паре «(C)S – PbO₂» и определены значения электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого

замыкания (ТКЗ), формирующихся в данной системе. Показано, что с повышением концентрации серной кислоты от 25 до 125 г/л, значения ЭДС и ТКЗ увеличиваются, дальнейшее же ее повышение приводит к понижению значений указанных величин. Повышение ЭДС и ТКЗ объясняется тем, что с увеличением концентрации раствора увеличивается электропроводность электролита. Снижение значений ЭДС и ТКЗ объясняется тем, что при высоких концентрациях происходит торможение реакции окисления элементарной серы. Исследовано влияние продолжительности эксперимента на ЭДС и ТКЗ, формирующихся между электродами в гальванической паре «(С)S – PbO₂». В данном случае максимальное значение ЭДС равно 1050 мВ, значение ТКЗ при малой продолжительности эксперимента составляет 40 мА, с увеличением продолжительности наблюдается снижение данной величины. В гальванической системе сера выполняет роль отрицательного, а PbO₂ – роль положительного электрода. Впервые показана возможность применения элементарной серы для получения электрического тока.

Поступила 03.06.2015г.