

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 23 – 28

CATHODIC REDACTION OF PREVIOUSLY DISSOLVED ELEMENTAL SULFUR IN ALKALINE WITH FORMATION OF SULFIDE IONS

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

Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after named D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: bayeshov@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru

Key words: sulfur, sulfide-ions, electrolysis, electrode, cathode, polarization, sodium hydroxide, electrode.

Abstract. In this article, for the first time was presented the elemental sulfur was dissolved in sodium 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 sulfide which formed on the cathodic side. The product which formed on the cathodic side was identified by potentiometric 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 sulfide which formed on the cathodic side was given the highest result at low current density then decreased gradually. When investigated the influence of sodium hydroxide concentration and sulfur concentration were identified that the current output of product which formed on the cathodic side have no significant effect by the changing sodium hydroxide concentration, there for, by the increasing of sulfur concentration , formation of sulfide current output increased too. The effect of electrolysis duration for sulfide current output were considered. On the obtained basis date was shown that by the increasing of the duration of electrolysis, formed sulfide current output were decreased.

ӘОЖ 541.13

СІЛТІДЕ АЛДЫН-АЛА ЕРІТІЛГЕН ЭЛЕМЕНТТІ КҮКІРТТІН СУЛЬФИД – ИОНДАРЫН ТҮЗЕ КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Ә. Б. Баев, Г. Токтар, Б. Э. Мырзабеков

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

Тірек сөздер: күкірт, сульфид-иондары, электролиз, электрод, катод, поляризация, натрий гидроксиді, электрод.

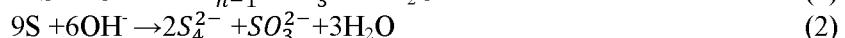
Аннотация. Алғаш рет ұнтақ түріндегі элементті күкіртті натрий гидроксиді ерітіндісінде ерітіл, алған өнімді ИК-спектроскопия әдісі арқылы сараптау нәтижелері көлтірілді. Алған өнімді электрод кеңістіктері катионнитті МК-40 мембранасымен бөлінген электролизерде катод бөлігінде сульфид-иондарын түзе тотықсыздану заңдылықтары электролиз жүргізу арқылы анықталды. Катод кеңістігінде түзілген өнім мөлшері ионометриялық әдіс арқылы анықталды. Бұл процестің жүруіне әр-түрлі параметрлердің әсері зерттелді, олар: ток тығыздығы, натрий гидроксидінің және ерітілген күкірттің концентрациясы, электролиз ұзактығы. Ток тығыздығы артқан сайын, сульфид-иондары түзілуінің ток бойынша шығымы алғашкы ток тығыздығы есken сайын артып, соынан төмендейтіндігі көрсетілді. Ал натрий гидроксиді мен күкірт концентрациясының әсерін қарастырғанда, катод бөлігінде түзілген өнімнің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының өзгерісінің әсері аса байқалмайды, ал күкірттің концентрациясы артқан сайын ток бойынша шығымы артады. Сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзактығының әсері қарастырылды. Алған нәтижелер негізінде электролиз ұзактығы артқан сайын, сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды.

Мұнай өндіретін әлемдегі 55 елдің ішінде Қазақстан Республикасы көмірсүтектері қоры бойынша 12-ші орынға ие. Біздің елде өндірілетін мұнай көлемі ТМД-да өндірілетін барлық мұнайдың 17-ден бір белгін қамтитын көрінеді. Алайда, кен орындарының геологиялық ерекшеліктеріне қарай, еліміздің мұнайы орта және жоғары күкіртті болып табылады [1, 2]. Соның салдарынан, мұнай шикізатын күкіртсуге тәзелетін тазалау процесі кезінде түзілетін қосымша өнім – элементарлы күкірт, қоқыс ретінде өндіріс аумағында жинақталуда. Әдебиеттерден белгілі химия өнеркәсібінде күкірт негізінен күкірт қышқылын алу үшін қолданылады, сондай-ақ қағаз, резина, сірінке жасауда, токыма өнеркәсібінде мата ағартуға, дәрі-дәрмек, косметикалық препараттар дайындауда, пластмасса, қопарғыш заттар, тыңайтқыш, улы химикалар алуда кеңінен қолданыс тауып келеді [3, 4]. Мұнай өндірісінің құрт артуына байланысты, жанама өнім ретінде күкірт өте көп мөлшерде белініп, толық қанды қолданыс таптай қалдық ретінде жинақталып калуда. Сол себепті, күкірттің өндіріске қажетті әр түрлі қосылыстарын алудың қарапайым әдістерін жасаудың маңызы өте зор және актуалды проблемалардың бірі. Күкірттің физика-химиялық қасиеттерін жанжақты білу, күкірттің қосылыстарын алудың теориялық негізі болып табылады. Элементті күкірт ток өткізбейді, суда және қышқылда ерімейді. Сондықтан оның бейорганикалық ортадағы электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелген [5-7].

Бұл жұмыста күкірттің сілтілі ортада алғаш рет химиялық және электрохимиялық қасиеттері қатар қарастырыла отырып, электролиз нәтижесінде катод кеңістігінде кен байту процесінде флотореагент ретінде кеңінен қолданылатын натрий сульфиді қосылысының түзілу заңдылықтары жан-жақты қарастырылған.

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

Әдеби деректер бойынша [8-9] элементті күкірт гидроксид иондарымен әрекеттесіп әр түрлі механизмдер негізінде диспропропиляу реакцияларына түседі:



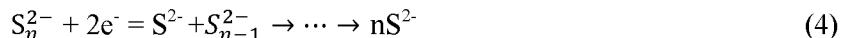
Демек күкірт ұнтағы натрий гидроксиді ерітіндісімен әрекеттескен кезде - сульфид-, полисульфид-, тиосульфат-, сульфит-иондарын түзе ери алады. Полисульфид иондары құрамынан күкірттің ад-атомдары болады. Оның саны 2 мен 6-ның аралығында болатындығы әдебиеттен белгілі [10-15]. Бұндай ерітіндінің күкірттің сілтілі суспензиялық ерітіндісі деп те айтуда болатын сияқты.

Бұл ұснылып отырған ғылыми жұмыстың негізгі мақсаты, сілті ерітіндісінде алдын-ала ерітілген элементті күкірттің сульфид-иондарын түзе тотықсыздандыруна әр түрлі параметрлердің: ток тығыздығының, NaOH және күкірттің концентрациялары, электролиз ұзақтығының әсері алғаш рет зерттелінді.

Электролиз, электродтар аралығы МК-40 катионитті мембрана сымындылығы 150 мл арнайы электролизерда жүргізілді. Катод ретінде 54 см² болат (темір) және анод ретінде 57 см² графит электродтары қолданылды.

Электродтағы жүретін реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсер ететін басты факторлардың бірі – электродтағы ток тығыздығы. Сол үшін, алдымен сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына, электродтағы ток тығыздығының әсері 50-250 А/м² интервалында, бөлме температурасында зерттелінді.

Электролиз кезінде катодта сутегінің бөліну және күкірттің тотықсыздандыру реакциялары орын алады:



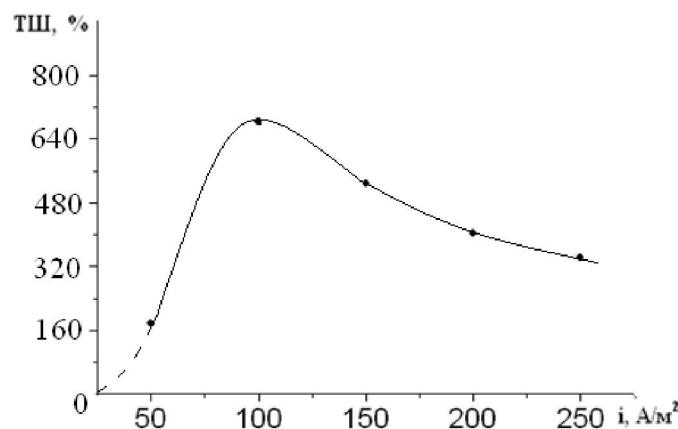
Катодтағы алынған өнім мөлшері ионселективті электрод көмегімен анықталды [16, 17]. Аталған электрод белгілі бір ион концентрация мөлшерін анықтауга негізделген, анықталатын әр ионның өзіндік арнайы электроды қолданылады, ол соған сай селективті болып табылады. Оның ион мөлшерін анықтау мүмкіндігінің диапазоны өте кен. Яғни, 10⁻⁵-10⁻¹ моль/л аралығында, өте қарапайым әрі жылдам. Бұл жұмыста иономердің И-160 МИ модельді түрі пайдаланылды.



1-сурет – Ионселективті электродтарды қолдану арқылы сульфид-иондарды мөлшерін анықтауга арналған кондырығының көрінісі:
 1 - анықтаушы электрод (сульфид-ион селективті электрод- xc-sgl.-001,02-58);
 2 - көмекші электрод (электрод-AgCl 0,3 M KCl мен толтырылған); 3 - термодатчик ТДЛ-1000;
 4 - мостик (көпірше); 5 - химиялық стакан; 6 - зерттелетін ерітінді (курамында сульфид ионы бар); 7 - иономер

Элементті күкірт сілті ортада ерігенде, немесе гидроксид иондарымен әрекеттескенде Na_2S , Na_nS , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 қосылыстарын түзеді. Біздін бұл зерттеуімізде күкірт ерітіндіде әр түрлі валентті күйде болады. Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіде катодты тотықсызданғанда ток бойынша шығым электрохимиялық реакциялар тек элементті күкірт қатысады деп есептелінді.

Электродтағы ток тығыздығы артқан сайын сульфид-иондарының түзілуінің ТШ алғашқыда жоғарылап, сонан соң төмендейді, зерттеу нәтижесіне сәйкес, ең жоғары ток шығымы 100 A/m^2 -та байқалады. Сульфид иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 100 %-дан жоғары болуы, полисульфид иондарының күрттің сілтілі ортада еріген кезде көп мөлшерде түзілуімен түсіндіруге болады (2-сурет).

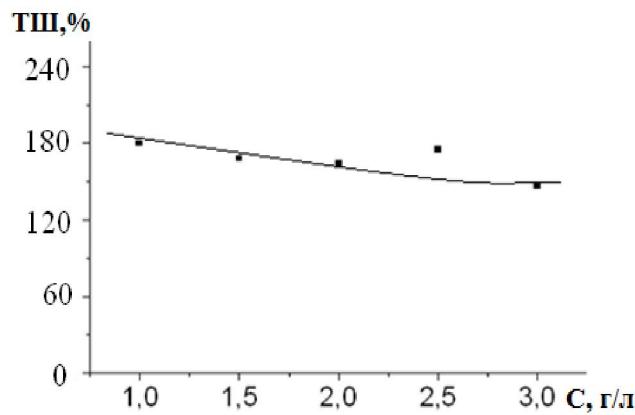


50 г/л $\text{S}+1 \text{ M NaOH}$; $\tau = 1,0$ сар; $t = 25^\circ\text{C}$

2-сурет –Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

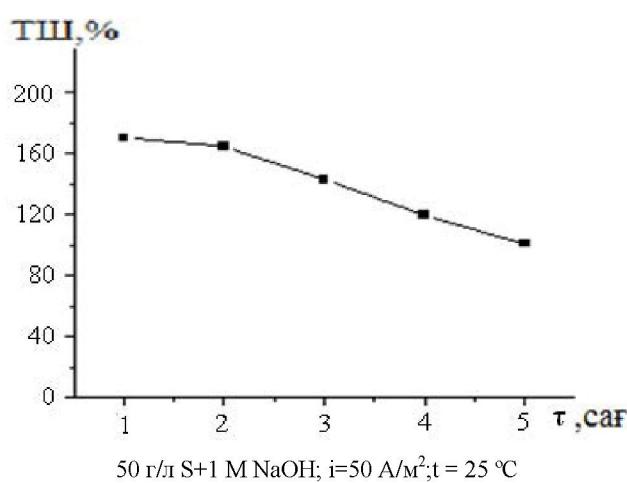
Электролиз нәтижесінде түзілген сульфид-иондарының ток бойынша шығымына натрий гидроксидінің концентрациясының әсері 3-суретте көрсетілген.

Сілтілі күкірт сусpenзиясындағы сілті концентрациясының сульфид-түзілуінің ток бойынша шығымына күрделі әсер етпейтіндігі анықталды.

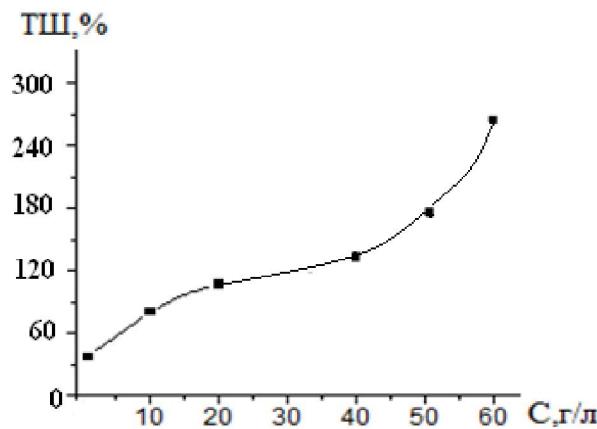


3-сурет –Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына сілті концентрацияның әсері

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



4-сурет –Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері



1 M NaOH; i= 50 A/m²; τ = 1,0 сaғ; t = 25 °C

5-сурет – Күкірт ерітілген сілтілі ерітіндіні катодты поляризацияланғанда сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірттің концентрациясының әсері

Зерттеу нәтижесінде, электролиз уақыты ұзарған сайын, сульфид-иондары түзілуінің ток бойынша шығымы катоды поляризациялағанда 172%-ден 104 %-ке дейін төмендейтіндігін көруге болады, бұл концентрациялық поляризацияның туындауымен байланысты.

Соңғы зерттеуде осы катод бөлігінде түзілген өнімге күкірттің концентрациясының әсері зерттеді (5-сурет).

Зерттеу нәтижесі, күкірттің концентрациясы артқан сайын, катод бөлігінде түзілген сульфид-иондарының ток бойынша шығымы 36%-дан 268 %-га дейін артатындығы анықталды.

Корыта айтқанда, элементті күкіртті натрий гидроксиді ерітіндісінде химиялық еріту арқылы дайындалған сілтілі күкірт суспензиясынкатоты поляризациялау арқылы сульфид-иондарын жоғары ток шығымымен алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Надиров Н.К. нефть и газ Казахстана. - А.: 1995. -400 с.
- [2] Проблемы серы и серосодержащего сырья <http://www.mining-media.ru>.
- [3] Сера Казахстана: проблемы и инвестиции <http://newchemistry.ru/>
- [4]Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Нефтяные отходы и способы их утилизации. –А.:КазНУ, 2003.– 160 с.
- [5]Химическая энциклопедия: в 5-ти томах. - М.: Сов.энциклопедия, 1990. - Т. 2. – 672 с
- [6] Meyer B.N. Elemental sulfur's Chemistry and physics. –London.: Inter.Publ, 1965.- 254 p.
- [7] Лекаев В.М., Елкин Л.Н. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. – М.: Изд.МХТИ, 1964. – 161с.
- [8]Баешов А.Б., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. А.: Гылым, 1997. – 160 с.
- [9]Баешов А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю. Композициялы күкірт электродының натрий гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті. КР YFA Хабарлары, 2007. № 6, 32-34с.
- [10]Томилов А.П., Кабак Л.В., Варшавский С.Л. Электролитическое восстановление серы // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1963. № 3, - 703-704с.
- [11] Кузьмина Н.Н., Сонгина О.А. Окисление сульфита, сульфида и тиосульфата на вращающемся платиновом аноде // Изв. вузов. Хим. и хим технол. - 1963. № 2, 201-207с.
- [12]Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С., Капсалямов Б. Электрохимическое поведение элементной серы в щелочной среде при катодной поляризации. Химия и химическая технология, тез. Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. Алматы, 2004. 70-72с.
- [13] Баешов А.Б., Токтар Г., Мырзабеков Б.Е. Анодты поляризацияланған күкірттің натрийхлориді ерітіндісінде тотыгуы. НАН РК доклад. Алматы. 2015. №2, 74-77.
- [14] Gosman B. Polarographic studies with the dropping meraerecathode. There duction of sulphurousacid, Coll. Czech. Chem. Comm. 1930.№2, 185-197p.
- [15] Баешов А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю. Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздандыу.Химия және химиялық технология, VI халықар. Бірімжанов съезінің еңбектері. Караганды, 2008. 133-136с.
- [16]Камман К. Работа с ионоселективными электродами М.: Мир, 1980. 283с.
- [17]Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
- [18]Chernikov V.A., Alexachin R.M., Golubev A.V. Agroecology. - Moscow: Kolos, 2000. -536 p.
- [19]Smith W. andHoogland J.G. The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum-I // Electrochim. Acta. -1971. -P.11.
- [20]Smith W., Hoogland J.G. The mehanisme of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum-II // Ibid. - 1971. -P.821.

REFERENCES

- [1] Nadyrov N.K. Oil gaz of Kazakhstan,Almaty:1995,400p.(in Russ)
- [2] Problems of sulfur and sulfur feedstock <http://www.mining-media.ru>.
- [3]Sulfur of Kazakhstan: Problems and investment <http://newchemistry.ru/>
- [4]Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A. Oil waste and methods of disposal.A.: KazNU, **2003**,160p (in Russ).
- [5]Chemical Encyclopedia. M.:Cov.encyclopedia, **1990**, 2, 672p (in Russ).
- [6]Meyer B.N. Elemental sulfur's Chemistry and physics,London.: Inter.Publ, **1965**, 256p (in Eng).
- [7] Lekaev V.M., Elkin L.N. Physico-chemical and thermodynamic constants of elemental sulfur.M.: Publ.MCTI, **1964**, 161 p (in Russ).
- [8] Baeshov A.B., Jdanov C.I., Tulebaev A.K.and etc. Electrochemistry of sulfur and its compounds.A.:Gylym, **1997**,160 p (in Russ).
- [9] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova C.A., Nogerbekov B.U. Vestnik NAN RK, **2007**,6,P.32-34(in Kaz).
- [10]Tomilov A.P., Kabak L.V., Varshavsky C.L.Jurnal VHO ImD.I. Mendeleev,**1963**,3, P.703-704(in Russ).
- [11]Kuzmyina N.N., Congyna O.A. Publ.univer. Chemic and chemical technology, **1963**,2,P.201-207(in Russ).
- [12] Baeshov A.B., Omarova A., Baeshova C., Kafslayamov B.Chemistry and Chemical Engineering, Proc. Intern.scientific and practical. Conf. Young Scientists. Almaty, **2004**,P.70-72(in Russ).

- [13] Baeshov A.B., Toktar G., Mirzabekov B.E. Doklady NAN RK, **2015**, 2, P. 74-77 (in Kaz).
- [14] B.Gosman. Polarographic studies with the dropping meraere cathode. The reduction of sulphuous acid, Coll. Czech.Chem. Comm. **1930**, 2, P.185-197 (in Eng).
- [15] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova C.A. Nogerbekov B.U. Chemic and chemical texnology, VI inter. Beremzhanov Congress works. Karagandi, **2008**, P.133-136 (in Kaz).
- [16] K. Kamman Working with ion-selective electrodes. M.: Mir, **1980**, 283 p (in Russ).
- [17] Morf B. The principle of ion-selective electrodes and membrane transport. M.: Mir, **1985**, 280 (in Russ).
- [18] Chernikov V.A., Alexachin R.M., Golubev A.V. Agroecology. Moscow: Kolos, **2000**. 536 p. (in Eng).
- [19] Smith W., Hoogland J.G. Electrochim. Acta. **1971**. P.11 (in Eng).
- [20] Smith W., Hoogland J.G. Ibid., **1971**, P.821 (in Eng).

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО РАСТВОРЕНОЙ В ЩЕЛОЧИ СЕРЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СУЛЬФИД-ИОНОВ

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

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

Ключевые слова: сера, ионы сульфид, электролиз, электрод, катодная поляризация, гидроксид натрия, ионоселективный электрод.

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 катиноитовой мембраной МК-40 электродными пространствами установлены закономерности восстановления полученных продуктов в катодном пространстве с образованием сульфид-ионов. Концентрация образовавшихся в катодном пространстве ионов определена ионометрическим методом. Исследовано влияние различных параметров на протекание данного процесса, а именно, плотности тока, концентрации гидроксида натрия и растворенной серы, продолжительности электролиза. С увеличением плотности тока вначале выход по току образования сульфид-ионов возрастает, а позднее уменьшается. Показано, что изменение концентрации гидроксида натрия существенного влияния на выход по току образовавшихся в катодном пространстве продуктов не оказывает, повышение концентрации растворенной серы приводит к увеличению выхода по току. Рассмотрено влияние продолжительности электролиза на выход по току образования сульфид-ионов. На основании полученных данных показано, что с увеличением продолжительности электролиза выход по току образования сульфид-ионов уменьшается.

Поступила 29.07.2015г.