

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 42 – 46

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ELEMENTARY SULPHUR BY POLARIZATION OF ALTERNATING CURRENT IN ACID SOLUTIONS

A. K. Mamyrbekova, A. B. Baeshov

Kazakhstan state university named after M. Auezov, Shimkent, Kazakhstan

E-mails: aizhan_akm@mail.ru, aigul_akm@mail.ru

Keywords: electrodissolution, sulfur, alternating current, voltamperogramma, electrolysis, density of a current, electrochemical activity.

Abstract. In work it is investigated electrochemical behaviour of elementary sulfur at polarization by a sine wave alternating current of industrial frequency 50 Hz in acid solutions. The mechanism of electrooxidation-reduction of sulfur in acid mediums is investigated by method of removal cyclic and anodic potentiodynamic polarizing curves. There is shown, that the sulfur has electrochemical activity in non-stationary currents with formation various sulfur containing compounds. The influence of the basic parameters of electrolysis is investigated: density of a current, concentration and temperature of electrolyte, frequency of a current and duration of electrolysis and also influence of ratio of amplitude anodic and cathodic of half-cycles of an alternating current and nature of a material of an auxiliary electrode on the mechanism of electrodissolution of sulfur.

УДК 541.13:546.22

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А. К. Мамырбекова, А. Б. Баевов

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: электрорастворение, сера, переменный ток, вольтамперограмма, электролиз, плотность тока, электрохимическая активность.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение элементарной серы при поляризации переменным током промышленной частоты 50 Гц в сернокислых растворах. На основании потенциодинамических циклических вольтамперограмм в кислой среде установлен механизм электроокисления-восстановления серы на электроде. Доказано, что сера обладает электрохимической активностью в нестационарных режимах электролиза в водных растворах с образованием различных серосодержащих соединений. Изучено влияние основных параметров электролиза: плотности тока, концентрации и температуры электролита, частоты тока и продолжительности электролиза, а также влияние соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов переменного тока и природы материала вспомогательного электрода на механизм электрорасстворения серы.

Внедрение процессов комплексной переработки серосодержащих материалов, их регулирование и нахождение оптимальных условий конкретного процесса требуют необходимости изучения электрохимического поведения серы и серосодержащих соединений [1]. Исследование электрохимического поведения серы и ее соединений представляет поэтому не только теоретический,

но и практический интерес, имеющий прикладное значение, углубляя и расширяя знания исследователей в области электрохимии [2]. Следует отметить, что в последние годы переменный ток находит все более широкое применение в различных отраслях химической технологии, однако электрохимическое поведение элементарной серы и ее соединений при поляризации переменным током на настоящее время практически не изучено. Использование нестационарных режимов электролиза позволило бы получить новую важную информацию по электрохимическим свойствам серы для переработки серосодержащих отходов.

Целью настоящей работы является изучение электрохимического поведения элементарной серы при поляризации промышленным переменным током в кислой среде, а также установление закономерностей электрорасщорения серы в зависимости от различных факторов (плотности тока, частоты тока, концентрации и температуры электролита).

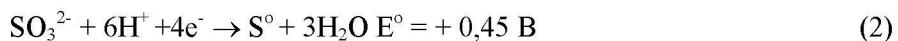
Для изучения электрохимического поведения элементарной серы разработан способ изготовления рабочего электропроводного композиционного сера-графитового электрода [3]. Потенциодинамические поляризационные кривые снимались на потенциостате СВА-1БМ с использованием трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейки ЯЭС-2. Кривые ток-потенциал регистрировали планшетным двухкоординатным самописцем Н307/1 при скорости развертки потенциала 5–100 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательным являлся платиновый электрод. Все значения потенциалов рабочего электрода приведены в работе относительно хлорсеребряного электрода. Для выяснения механизма процессов, протекающих на сера-графитовом электроде под действием переменного тока, снимались циклические катодно-анодные и анодно-катодные поляризационные кривые и, таким образом, в определенной степени имитировалась смена направления тока, имеющая место при поляризации переменным током. Эксперименты по установлению закономерностей электрорасщорения серы проводили в растворах серной кислоты в электролизере со специально изготовленным композиционным электропроводным сера-графитовым электродом и вспомогательными – титановым или графитовым электродами. Электродные пространства были разделены. В результате проведенных опытов по изучению электроокисления серы в кислой среде была исследована зависимость выхода продуктов электролиза от плотности тока на электродах, концентрации кислоты, температуры, частоты переменного тока и времени электролиза.

На катодно-анодной циклической поляризационной кривой сера-графитового электрода в 0,5 М растворе серной кислоты при смещении потенциала в катодном направлении наблюдается лишь ток выделения водорода. При потенциалах восстановления ионов водорода, происходит образование сероводорода, о чем свидетельствует появление сильного запаха, характерного для данного газа. Далее при смещении потенциала из катодной в анодную область, до потенциала выделения кислорода никаких токов окисления на вольтамперограмме не наблюдается.

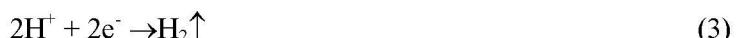
Анодно-катодная циклическая вольтамперометрия на сера-графитовом электроде показала, что в 0,5 М растворе серной кислоты при анодной развертке в области от нуля до «плюс» 2,5 В не наблюдается какого-либо тока окисления. Однако, в результате электролиза в гальваностатических условиях, было установлено, что при анодной поляризации сера-графитового электрода в серно-кислых растворах образуются сульфит-ионы по следующему уравнению:



При обратном ходе кривой наблюдается отчетливый пологий пик в интервале потенциала «плюс» 1,5–1,0 В, отвечающий, по-видимому, процессу восстановления сульфит-ионов, образованных при потенциалах выделения кислорода, до элементарной серы по следующему уравнению:



Отсутствие анодного тока окисления серы на полярограмме связано с протеканием этой реакции при потенциалах выделения кислорода. Однако, проведенный анализ образовавшихся продуктов после анодной развертки показал, что в растворе присутствуют сульфит-ионы. Далее в области потенциалов «минус» 0,75 В – «минус» 1,25 В и выше наблюдается ток выделения водорода по реакции:



При этих потенциалах при катодной поляризации наблюдается образование сероводорода, что подтверждается появлением сильного запаха, характерного для данного газа, а также результатами химического анализа продуктов электролиза, полученных после катодной поляризации сера-графитового электрода. Этот процесс можно выразить следующим уравнением:



Высота пиков тока при обратном восстановлении образовавшихся при анодной поляризации сульфит-ионов зависит от концентрации серной кислоты:

H ₂ SO ₄ , моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Ток пика, мА	1,2	1,5	2,0	2,2	2,4	2,5

С повышением температуры высота пика восстановления вышеуказанных сульфит-ионов понижается, и в растворе серной кислоты 0,5 моль/л получена следующая температурная зависимость:

Температура, °C	20	30	40	50	60	70
Ток пика, мА	1,2	1,3	1,6	0,6	0,3	0,1

С увеличением скорости развертки потенциала повышается высота максимумов тока восстановления сульфит-ионов до элементарной серы.

v, мВ/с	10	20	50	100
Ток пика, мА	1,2	1,6	1,8	2,0

Анализируя поляризационные измерения можно сделать вывод о том, что окисление серы в кислой среде зависит от различных электрохимических параметров.

Изучение электрохимических свойств серы потенциодинамическим методом и сопоставление полученных сведений с данными поляризационных измерений большого ряда авторов [4] подтверждают высказанные нами суждения о механизме электродных процессов на сера-графитовом электроде в кислых растворах.

При исследованиях влияния плотности тока на титановом электроде в интервале от 10 до 100 кА/м² на выход по току растворения серы, установлено, что в анодный полупериод переменного тока сера в кислой среде, в основном, электрохимически окисляется до сульфит-ионов по реакции 1, указанной выше.

В катодный полупериод на титановом электроде протекает реакция разряда ионов водорода, а также восстановление серы с образованием в объеме электролита сероводорода по реакции 4. Необходимо отметить, что обратное катодное восстановление сульфит-ионов протекает при более отрицательном потенциале и с высоким перенапряжением. Как показали экспериментальные данные, оптимальными плотностями тока на титановом электроде в кислой среде являются 50–60 кА/м². При этих значениях в растворе серной кислоты наблюдаются низкие значения выхода по току образования сульфит-ионов от 22 до 24 % соответственно. Из-за относительно низких значений выходов по току образования сульфит-ионов в кислой среде определенный интерес представила замена титанового электрода на графитовый. Как известно, титановый электрод в анодный полупериод пассивируется, что приводит к изменению формы тока, состоящего из большого импульса синусоидальной формы в прямом направлении и небольшого синусоидального импульса в обратном направлении [5]. При использовании графита в качестве вспомогательного электрода, через электролизер протекает практически симметричный ток, что подтверждается полученными нами осциллограммами. Исследования влияния плотности тока на графитовом электроде в интервале 50–350 А/м² показали, что с ростом плотности тока на графитовом электроде кажущиеся выходы по току образования сульфит-ионов остаются достаточно высокими. Полученные экспериментальные данные позволили определить оптимальные плотности тока на графитовом электроде, которые составили 150–250 А/м². Можно предположить, что в анодный полупериод сера окисляется по вышеуказанной реакции (1), а в катодный – предпочтительно осуществляется реакция восстановления серы до сульфид-ионов:



Образовавшиеся активные молекулы сероводорода, по-видимому, сразу же взаимодействуют с сульфат-ионами, что приводит к высоким значениям выхода по току образования сульфит-ионов:



Полученные результаты согласуются с приведенными экспериментальными данными авторов работ [68, с. 964], которые также предполагают, что при электрохимическом окислении серы, адсорбированной на иридии в серной кислоте основными продуктами являются SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -ионы, то есть возможно одновременное окисление серы до сульфат- и сульфит-ионов.

Далее нами было изучено влияние плотности тока на сера-графитовом электроде в интервале 50–300 А/м², при оптимальных плотностях тока на титановом и графитовом электродах равных 60 кА/м² и 200 А/м² соответственно. В исследуемом интервале плотностей тока на сера-графитовом электроде кажущийся выход по току растворения серы достигает 290 % при плотности тока 200 А/м². В кислой среде электрорастворение сера-графитового электрода наиболее эффективно с графитовым вспомогательным электродом, чем при использовании титанового электрода. Низкая скорость растворения сера-графитового электрода в паре с титановым связана с пассивацией последнего образующимися оксидными соединениями материала электрода. На графитовом электроде подобного явления не обнаружено, что объясняется отсутствием на его поверхности оксидных соединений даже при высоких анодных потенциалах.

Изучено также влияние концентрации серной кислоты на электроокисление элементарной серы при прохождении переменного тока. При поляризации сера-графитового и титанового электродов сера растворяется с относительно небольшими выходами по току образования сульфит-ионов. В случае, когда вторым вспомогательным электродом является графит, эффективность электрорастворения серы значительно повышается. Причем, максимальное содержание сульфит-ионов наблюдается при низких концентрациях серной кислоты, дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты приводит к уменьшению доли тока, расходующегося на основную электрохимическую реакцию (5.1). Вероятно, что на снижение выхода по току образования сульфит-ионов оказывается протекание побочных реакций на электроде.

Влияние температуры на эффективность растворения серы в растворе серной кислоты как с титановым, так и с графитовым электродами, показали, что с повышением температуры от 20 до 70 °C изменяется скорость электрохимического процесса. Рассмотрено электрохимическое поведение серы при изменении частоты тока. В пределах частот поляризующего тока от 50 до 1000 Гц наблюдается снижение скорости растворения серы с выходом по току от 290 до 36,8 %.

Таким образом, обобщая экспериментальные данные по исследованию электрохимического поведения серы в кислой среде, следует отметить, что процесс разряда-ионизации серы существенно зависит от материала вспомогательного электрода. Установлено, что при поляризации сера-графитового электрода, электродные процессы протекают с высокими выходами по току, когда в качестве вспомогательного электрода используется графитовый. Природа материала вспомогательного электрода, концентрация электролита и другие параметры электролиза оказывают существенное влияние на выход по току растворения серы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Онгарбаев Е.К. Пути переработки и использования отходов добычи и транспортировки нефти // Новости науки Казахстана. НИИ КазНУ. – 2004. – № 2. – С. 225-230.
- [2] Айбасов Е.Ж., Утегенов М.М., Айбасов Г.Е., Кейкин Н.К. Получение гранулированной серы // Новости науки Казахстана. – 2000. – № 3. – С. 31-32.
- [3] Предпрат. 17771 РК. Способ изготовления серо-графитового электрода / Баешов А.Б., Мамырбекова А.К., Омарова А.К. и др.; опубл. 15.09.2006, бюл. №9.
- [4] Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 263 с.
- [5] Мамырбекова А.К., Баешов А.Б., Капсалямов Б.А., Баешова С.А. Исследование электрохимического поведения серы в щелочной среде при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Хим. серия. – 2004. – № 3(35). – С. 221-224.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Tuleutaev B.K., Ongarbaev E.K. *Novosti nauki Kazahstana. NII KazNU*, **2004**. N 2. 225-230 (in Russ.).
- [1] Ajbasov E.Zh., Utegenov M.M., Ajbasov G.E., Kejkin N.K. *Novosti nauki Kazahstana*, **2000**. N 3. 31-32 (in Russ.).
- [2] Predpat. 17771 RK. Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K., Omarova A.K. i dr.; opubl. 15.09.2006, *bjul.* N 9 (in Russ.).
- [3] Jakimenko L.M. Jelektrodyne materialy v prikladnoj elektrohimii. M.:Himija, **1977**. 263 s. (in Russ.).
- [4] Mamyrbekova A.K., Baeshov A.B., Kapsaljamov B.A., Baeshova S.A. *Vestnik KazNU im. al'-Farabi, him. Serija*, **2004**. N 3(35). 221-224 (in Russ.).

**ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕГІ
КҮКІРТТІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ**

А. К. Мамырбекова, А. Б. Баевов

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан

Тірек сөздер: электрлік еру, күкірт, айнымалы ток, вольтамперограмма, электролиз, ток тығыздығы, электрохимиялық белсенділік.

Аннотация. Жұмыста әндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде күкірттің қышқылды ерітінділерінде электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Күкіртті тотығу-тотықсыздану механизмі циклді және анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисыктар түсіру арқылы қышқылды ортада анықталды. Күкірттің электролиздің стационарлы емес режимінде электрохимиялық активтілігі анықталды. Электролиздің негізгі параметрлерінің (ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы, электролит температурасы, ток жиілігі, электролиз ұзақтығы, анодты және катодты жартылай периодтарының амплитуда қатынасы және электродтың материалы) айнымалы токпен күкірттің электрлік еру механизмдеріне әсері анықталды.

Поступила 15.09.2014г.