

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, З.Қ. АСАБАЕВА, С.А. БАЕШОВА, Б.Ю. НӨГЕРБЕКОВ

КОМПОЗИЦИЯЛЫ КҮКІРТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ НАТРИЙ ГИДРОКСИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Сілтілі ортада ток өткізетін композициялы күкірт электродының катодты қасиеттері алғаш рет зерттелді. Катодты поляризацияланған күкірттің – сульфид (S^{2-}) және полисульфид (S_n^{2-}) иондарын түзе тотықсызданатындығы анықталды. Сульфид иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсері зерттелді.

Бұрынғы кездерде, элементті күкірт – көмір-ге, мұнайға, әкке, ас тұзына қарағанда өнді-

ріске, халық шаруашылығына қажетті негізгі химиялық шикізаттың бірі болып табылатын [1,2]. Күкірт химия өнеркәсібінде – күкірт қышқылын өндіруде, сіріңке жасауда қолданыс тауып жүр. Резинаның төзімділігін, серпімділігін арттыру үшін, элементті күкіртті қосу арқылы каучукті вулканизациялайды. Күкірт медицинада тері ауруларына қарсы дәрі жасауда, ауылшаруа-шылығында жүзім, мақта зиянкестерін құртуға қолданылып жүр. Ал қазіргі күні, мұнай өндіру кезінде, жанама өнім түрінде күкірт өте көп мөлшерде бөлініп, қолданыс таппай қалдық түрінде жинақталып қалып қойып отыр. Сол себепті, күкірттің өндіріске қажетті әртүрлі қосылыстарын алудың қарапайым әдістерін жасаудың практикалық маңызы өте зор. Күкірттің физика-химиялық қасиетін жан-жақты зерттеу, күкірттің қосылыстарын алудың теориялық негізі болып табылады.

Элементті күкірт диэлектрик, ток өткізбейді және суда ерімейді, сондықтан оның электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелген. Күкірттің электрохимиялық қасиеті органикалық ортада аздап болса да қарастырылған [3].

Күкірттің бейорганикалық қосылысы – натрий сульфиді, түсті металдар рудаларын байыту кезінде флотореагент ретінде кеңінен қолданыс тауып жүр. Сол себепті бұл жұмыста электрохимиялық әдіспен күкірттен, күкірт сульфидін алу тәсілдері жан-жақты қарастырылды.

Жұмыстың негізгі мақсаты: ток өткізетін композициялы күкірт электродының, сілтілі ортадағы катодты электрохимиялық қасиеттерін зерттеу және оның сульфидті қосылыстарын алу.

Электрохимиялық зерттеу әдісі МК-40 катионитті мембранамен электрод кеңістіктері бөлінген арнаулы шыны электролизерінде гальваностатикалық жағдайда жүргізілді.

Біздің бұрынғы ғылыми еңбектерімізде [5] композициялы күкірт-графит электродын дайындау әдісі ұсынылған болатын. Бұл электродтың құрамына

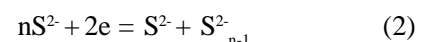
қажетті графит – өте қымбат материалдардың бірі. Біз графиттің орнына өндіріс қалдығы болып табылатын модифицирленген көмір қалдығын қолдануды жөн көрдік.

Электродтарды дайындау үшін құрамында ток өткізетін компонент бар модификацияланған көмір ұнтағымен (ноу-хау) күкірт ұнтақтарын 50:50 (масс.%) жақсылап араластыра отырып, 110-120 °С дейін балқығанша қыздырып, белгілі бір формаға келтіріп, қатты күйге енгенше бөлме температурасында салқындатады. Композициялы күкірт электродын дайындауда күкірттің мөлшері шектен тыс арттырылса, онда бұл электродтың ток өткізгіштігі нашарлайды, себебі күкірт-диэлектрик нәтижесінде бұндай композициялы қосылыс электрод ролін атқара алмайды.

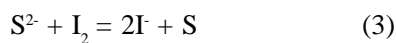
Сондай-ақ композициялы күкірт-электродын катодты поляризациялау кезіндегі еруіне, негізгі электрохимиялық параметрлер – ток тығыздығы, сілті концентрациясы, ерітінді температурасы және электролиз ұзақтығына әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, сілтілі ерітіндіде катодты поляризациялау кезінде күкірт-электродының қарқынды еруі байқалады. Композициялы күкірт электродының катодты тотықсыздануы кезінде электрод кеңістігіндегі электролит сары-қызғылт түске боялады, бұл ерітінді құрамында полисульфид-иондарының бар екендігін көрсетеді және мынадай күкірт гомотізбектің түзілуімен түсіндіріледі -S-S-S-...-S. Ерітіндінің түсінің қарқындылығы, полисульфид-иондары құрамындағы адатомды күкірттің болуымен түсіндіріледі. Электролиз жүру кезінде, элементарлы күкірт полисульфид-иондарын түзе тотықсызданады:



Полисульфид-иондары ары қарай тотықсызданып, моносульфид-иондарына дейін тотықсыздана алады:

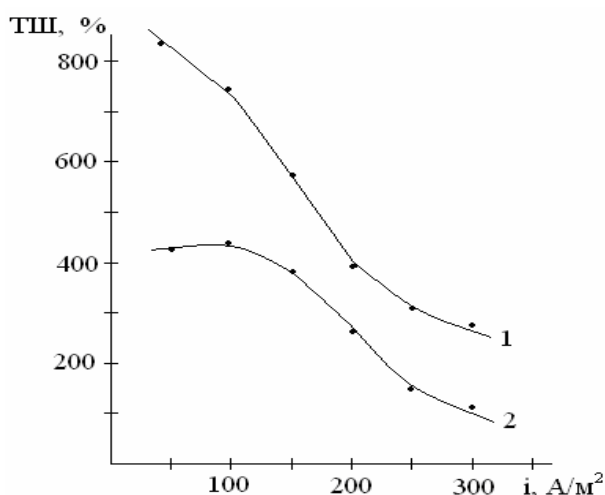


Электролиз нәтижесінде түзілген күкірт иондарына анализ жүргізіліп отырылды [4]. Сульфид- және полисульфид-иондарын анықтау үшін 250 мл көлемді конус колбаға 50-100мл алдын ала нейтралданған ерітінді құйылды. Оған 10 мл глицерин қосып, 150 мл-ге дейін дистилденген сумен сұйылтылды. Сонан соң, 20мл мырыш карбонаты суспензиясын қосып, фильтрленді. Фильтрдегі тұнба ыстық сумен жуылды, 200 мл көлемді өлшеуіш колбада фильтрат суытылып, дистилденген сумен сұйылтылды. Ерітіндідегі сульфид-ион йодометриялық әдіспен анықталды. Анализ келесі реакция бойынша анықталады:



Фильтрдегі тұнбаны 250 мл колбаға салып, 25-30 мл 0,1 н йод ерітіндісін қосып, 5 мл тұз қышқылымен қышқылдайды. Фильтрді шыны таяқшамен араластырып, крахмал қатысында натрий тиосульфатымен түссізденгенше титрлейді. Ал полисульфид-иондарын анықтау үшін зерттелінетін ерітіндіні 10 минут 50-60 °С-қа дейін қыздырады. Фильтратқа 5 мл 40%-ті формальдегид және 10 мл 10 %-ті сірке қышқылын қосып, 1-2 мл 0,5 % крахмал қатысында йод ерітіндісімен көк түске өткенше титрлейді.

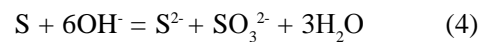
Катодтағы ток тығыздығының сульфид-иондарының түзілуінің ток шығымына әсері 50-300А/м² интервалында, бөлме температурасында, 1М NaOH ерітіндісінде жүргізілді (1-сурет). Сульфид- және полисульфид-иондарының ең жоғарғы ток бойынша шығымы төменгі ток тығыздықтарында байқалады. Ток тығыздығының артуы, сульфид- және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша



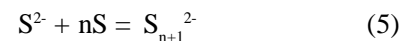
1-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзеуінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері: 1 - S²⁻; 2 - S_n²⁻ (C_{NaOH} = 1М, τ = 0,5 с.ағ., t = 20 °С)

шығымын төмендетеді. Күкірт электродындағы ток тығыздығы 50А/м² болғанда сульфид- және полисульфид-иондарының түзілуі сәйкесінше 874% және 420%-ға, ал 300А/м² ток тығыздығында – 276% және 116,5%-ға тең.

Сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымын 100%-дан асуы күкірт пен гидроксид-иондарының әсерлесуі арқылы іске асады, демек диспропорция реакциясының [6] орын алуы-мен түсіндіруге болады:

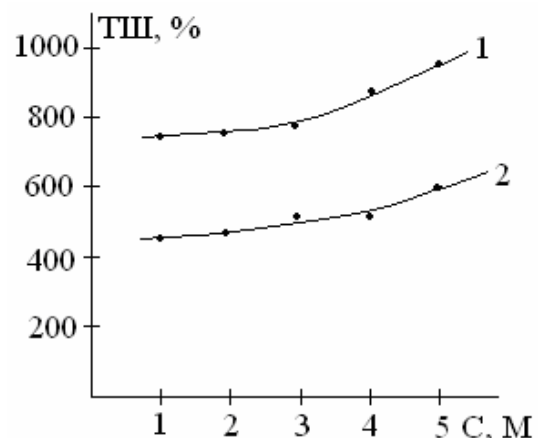


Диспропорция реакциясы негізінде түзілген моносульфид- иондары, элементті күкірт атомдарымен әсерлесіп, полисульфид- иондары түзіле алады:

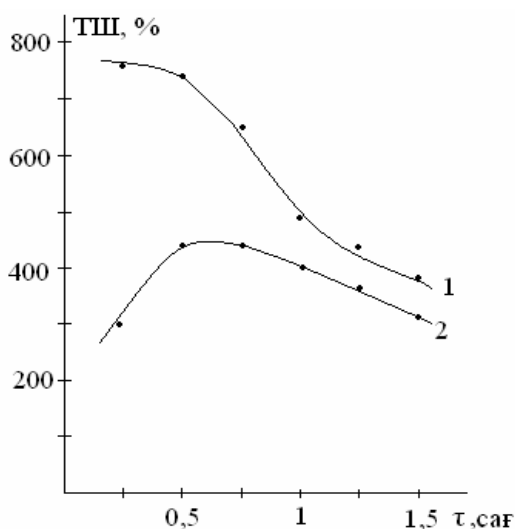


Катодты поляризация кезінде (4), (5) химиялық реакциялардың жылдамдығының күрт өсуі байқалады. Бұл құбылысқа біз алғаш рет назар аударып отырмыз.

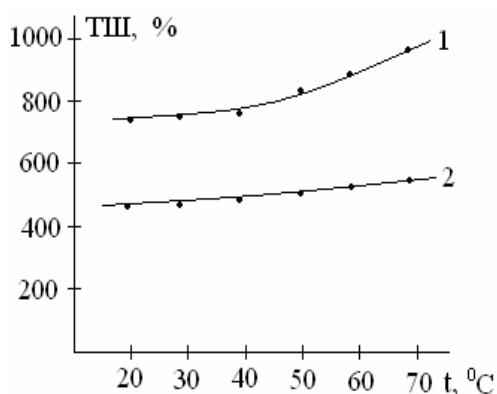
Электролиз процесіндегі сульфид- және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері 2-суретте келтірілген. 1-5 М сілті концентрациясында электролиз жүргізгенімізде, композициялы күкірт-электродындағы полисульфид-ионының түзілуінің ток бойынша шығымының ең төменгі мәні 1М NaOH ерітіндісінде байқалады. Сілті концентрациясы ұлғайған сайын сульфид- және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы сілті ерітіндісінің концентрациясы өскен сайын жоғарылайды. Сульфид-иондарының ток бойынша шы-



2-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзеуінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері: 1 - S²⁻; 2 - S_n²⁻ (i_s = 100 А/м², τ = 0,5 с.ағ., t = 20 °С)



3-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтағының әсері: 1 – S²⁻; 2 – S_n²⁻ (i_S = 100 A/m², C_{NaOH} = 1M, t = 20 °C)



4-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері: 1 – S²⁻; 2 – S_n²⁻ (i_S = 100 A/m², t = 0,5 сағ., C_{NaOH} = 1M)

ғымының жоғарылауын күкірт электродының гидроксид-иондарымен химиялық әрекеттесу реакцияларының (4), (5) жылдамдығының артуымен түсіндіріледі.

Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролиз уақытының (0,2-1,5 сағ. аралығында) күкірт электродының тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері зерттелінді (3-сурет).

Күкірттің еруінің ток бойынша шығымы, 0,2 сағаттан 1,5 сағат аралығында, сульфид-иондары түзе еруінің ток бойынша шығымы күрт төмендейді (755%-дан 379,7 %-ға дейін). Ал полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы электролиз уақыты өскен сайын 300%-дан 324 %-ға дейін өсіп, арықарай төмендеуі байқалады.

Күкірт электродының электрохимиялық еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының (20-70 °C) әсері зерттелінді (4-сурет). Ерітінді температурасының жоғарылауымен сульфид- және полисульфид-иондарының ток бойынша шығымының жоғарылайтындығы байқалады. Температура 20-70 °C-қа дейін өскенде, сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 742%-дан 961,8%-ға дейін, ал полисульфид-иондарының ток бойынша шығымы 430 %-дан 506,1 %-ға дейін өсетіндігін байқауға болады.

Сонымен қорыта айтқанда, катодты поляризация кезінде, күкірттің тотықсызданып, сульфид- және полисульфид-иондарының жоғарғы ток бойынша шығымымен түзе ерітіндігі анықталды. Катодты поляризацияланған күкірт электродының гидроксид-иондарымен химиялық әрекеттесу жылдамдығының күрт өсетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

1. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 327 с.
2. Баеиов А.Б., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы: Ғылым, 1997. 160 с.
3. Киселев Б.А., Жданов С.И. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах. М.-Л.: Химия, 1964. Т.7. С.260.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. С. 202-205.
5. Баеиов А., Мамырбекова А. и др. Способ изготовления сера-графитового электрода. Предпатент РК № 17771.
6. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 326 с.

Резюме

Впервые исследовано электрохимическое поведение электропроводного композиционного сера электрода в растворе гидроксида натрия при катодной поляризации. Показано, что продуктом катодной поляризации являются сульфид- и полисульфид-ионы. Изучено влияние различных параметров электролиза на выход по току образования вышеуказанных ионов.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК, г. Алматы

Поступила 3.12.2007 г.