

А. Б. БАЕШОВ, Г. Ш. СЕРАЗИТДИНОВА, С. А. БАЕШОВА

## КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СЕЛЕНА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Показано, что при катодной поляризации композиционного электропроводного селенового электрода продуктом реакций является селеноводород. Исследовано влияние различных электрохимических параметров на выход по току образования  $H_2Se$ . Установлено, что в оптимальных условиях выход по току образования сероводорода превышает 90%.

Совершенствование технологии переработки селенсодержащих промпродуктов является одной из важных научно-технических проблем цветной металлургии и химической технологии. Применяющиеся в настоящее время термические методы переработки селенсодержащих медеэлектролитных шламов могут быть заменены более совершенными гидрохимическими процессами в водной среде. В результате многих научно-исследовательских работ принципиально показано, что электрохимические методы переработки селенсодержащих промпродуктов могут быть наиболее перспективными [1–4].

При электрохимической поляризации таких элементов, как селен, скорость электродных реакций

зависит от концентрации свободных носителей тока на поверхности электрода, и при этом появляются принципиально новые зависимости. Скорость электрохимических реакций зависит от освещения, содержания примесей, модификации селена, способа получения образца. В связи с этим внимание исследователей, занимающихся электрохимией селена, все чаще обращается на вопросы, связанные с повышением электропроводности селена.

Нами изучалось электрохимическое поведение селена путем придания ему электропроводности (создание композиционного селенового электрода «ноухау»). В работе приведены результаты катодного восстановления электропроводного селенового элек-

трода с площадью поверхности 7,2 см<sup>2</sup> (анодом служил спектрально чистый графитовый стержень).

Электролиз проводили в сернокислых растворах различной концентрации в стеклянном электролизере, снабженном катионитовой мембраной МК-40 для разделения электродных пространств и специальной трубкой для отвода сероводорода, образовавшегося в катодном пространстве, с последующим улавливанием его раствором гидроксида натрия. Опыты проводили в гальваностатических условиях, продолжительность их составила 0,5 ч. После электролиза в католите и улавливающем щелочном растворе определяли количество сelenоводорода иодометрическим титрованием [5, 6].

Как показали предварительные исследования, в сернокислом растворе при катодной поляризации интенсивно восстанавливается сelen-электрод с образованием сelenоводорода по реакции:



Прикатодное пространство в процессе электролиза приобретает красновато-коричневую окраску; по-видимому, это связано с частичным окислением сelenоводорода растворенным кислородом и образованием элементарного красного селена, так как опыты проводились без предварительного удаления растворенного кислорода из исследуемого раствора.

Следует отметить, что в аналогичных условиях без наложения поляризации при комнатной температуре сelen-электрод практически не растворяется и раствор остается бесцветным.

Влияние плотности тока на выход по току (ВТ) восстановления селена изучали в интервале 50–300 А/м<sup>2</sup> (рис. 1). Максимальный выход по току наблюдается при низких плотностях тока ( $i=50$  А/м<sup>2</sup>)

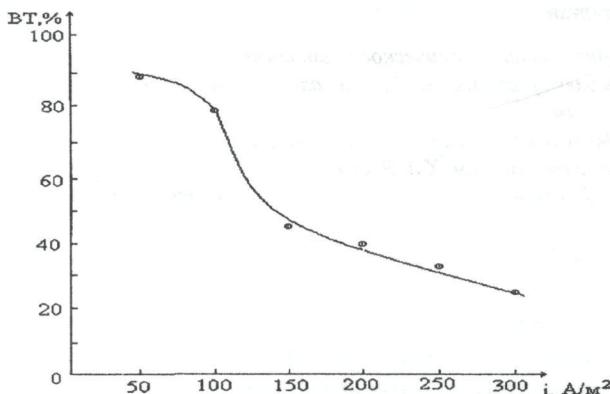


Рис. 1. Влияние плотности тока на образование сelenоводорода.  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1$  моль/л,  $\tau = 0,5$  ч,  $t = 30^\circ\text{C}$

и достигает 89,1%. Дальнейшее повышение плотности тока до 300 А/м<sup>2</sup> приводит к понижению ВТ восстановления селена до сelenоводорода и при 300 А/м<sup>2</sup> составляет 25,2%. Таким образом, в сернокислой среде сelen-электрод восстанавливается с образованием сelenоводорода с высокими ВТ только при низких плотностях тока.

На рис. 2 представлена зависимость ВТ образования сelenоводорода от концентрации серной кислоты. Результаты исследования показали, что максимальный выход по току образования сelenоводорода наблюдается при концентрации кислоты при 1,0 моль/л и достигает 89,1%. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты приводит к понижению выхода по току сelenоводорода и при 4 моль/л составляет 24,3%. Снижение ВТ образования сelenоводорода, очевидно, связано с каталитическим выделением водорода в концентрированных растворах кислот.

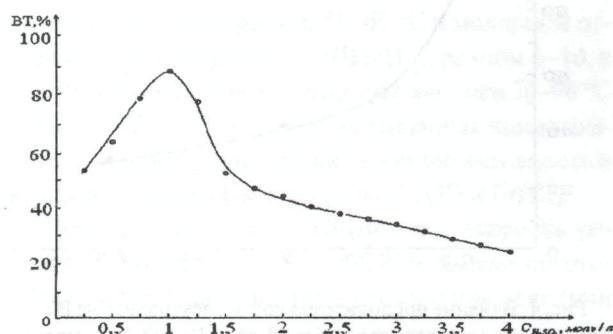


Рис. 2. Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на ВТ образования сelenоводорода.  $\tau = 0,5$  ч,  $i = 50 \text{ A}/\text{m}^2$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

Результаты изучения влияния температуры на ВТ образования сelenоводорода, представленные на рис. 3, показали, что в интервале температур 20–40 °C ВТ образования сelenоводорода повышается до 96%. Дальнейший рост температуры электролита до 70 °C ведет к понижению ВТ образования сelenоводорода, что объясняется усилением протекания побочных реакций – выделением водорода, так как с повышением температуры снижается перенапряжение выделения водорода. Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение температуры электролита оказывает сложное влияние на процесс образования сelenоводорода.

Влияние продолжительности электролиза на ВТ образования сelenоводорода изучали в 1M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С течением времени ВТ восстановления селена понижается (рис. 4), это предположительно

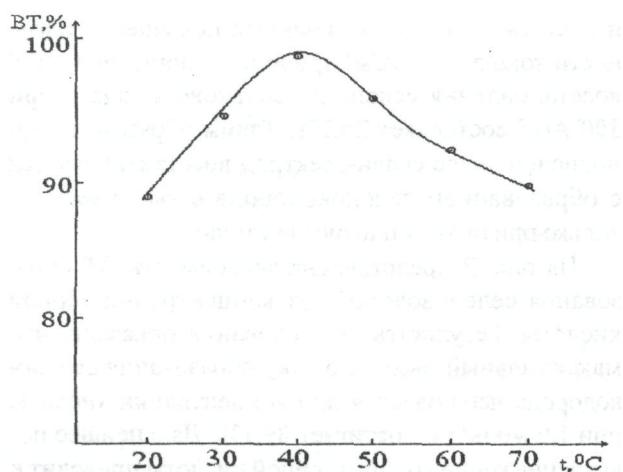


Рис. 3. Влияние температуры электролита на ВТ образования селеноводорода.  $t = 0,5 \text{ ч}$ ,  $i = 50 \text{ A/m}^2$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ моль/л}$

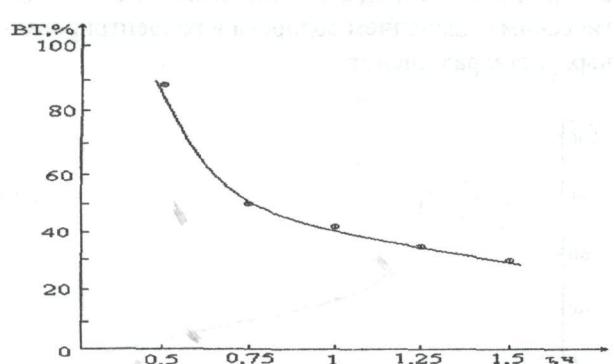


Рис. 4. Влияние продолжительности электролиза на ВТ образования селеноводорода.  $i = 50 \text{ A/m}^2$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ моль/л}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

объясняется тем, что при более продолжительном электролизе при катодное пространство насыщается продуктами восстановления, что приводит к концентрационной поляризации.

Таким образом, нами впервые исследовано поведение электропроводного композиционного селенового электрода при катодной поляризации в сернокислых растворах и установлено, что в процессе электролиза селен восстанавливается с образованием селеноводорода с высокими выходами по току. На основе экспериментальных данных определено,

что рост плотности тока и продолжительности электролиза приводят к понижению ВТ образования селеноводорода, а увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе и повышение температуры сначала способствуют увеличению ВТ восстановления селена, а далее уменьшению.

Результаты данного исследования можно использовать для получения особо чистого селена, широко применяющегося в полупроводниковой технике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 496963 (СССР). Способ извлечения селена из селенсодержащих материалов электровыщелачиванием / Букетов Е. А., Угорец М. З., Костиков А. И. и др. // БИ. 1977. №35.
2. А.с. 471806 (СССР). Способ извлечения селена из селенсодержащих материалов выщелачиванием / Букетов Е. А., Угорец М. З., Костиков А. И. и др. // БИ. 1977. №35.
3. Угорец М.З., Пивоварова Л.С., Семина О.И. и др. Исследования по извлечению селена из медеэлектролитных шламов методом катодной обработки в щелочных растворах // Химия и технология серы, селена, теллура. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 73-90.
4. Баешова А.К., Угорец М.З., Букетов Е.А., Баешов А.Б. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроксида натрия на твердых электродах // Журн. прикл. хим. 1980. Т. 53, №9. С. 2122-2124.
5. Крецков А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Изд.2-е. М.: Химия, 1965. С. 412.
- Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М.: Химия, 1973. С.202-205.

#### Резюме

Арнайы дайындалған тоқ өткізетін селен электродын күкірт қышқылы ертіндісінде катодты поляризацияланған кезде  $\text{H}_2\text{Se}$  қосылысы түзілгенідің көрсетілген. Әртүрлі электрхимиялық параметрлердің  $\text{H}_2\text{Se}$  түзілүінің тоқ бойынша шығымына әсері қарастырылған. Онтайлы жағдайда  $\text{H}_2\text{Se}$  түзілүінің тоқ бойынша шығымы 90%-дан асатындығы анықталған.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы;  
Международный Казахско-Турецкий  
университет им. Х.А. Ясави,  
г. Кентау

Поступила 11.11.2005.