

А. Б. БАЕШОВ, А. К. МАМЫРБЕКОВА, А. К. ОМАРОВА, С. А. БАЕШОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Для разработки новых и усовершенствования существующих технологий переработки серосодержащих материалов, включающих методы электролиза, необходима информация об электрохимическом поведении серы и ее различных соединений. Исследования процессов окисления серы на твердых электродах [1] свидетельствуют о том, что потенциал окисления порошковой серы зависит от материала электрода-подложки. Авторы отмечают, что перенапряжение выделения кислорода в присутствии серы смещается в более положительную область по сравнению с фоновым раствором и объясняют это частичной пассивацией поверхности анода вследствие адсорбции атомов серы на его поверхности.

В работах [2, 3] изучено анодное поведение элементной серы, предварительно растворенной в щелочных растворах на электродах из платины, кобальта, молибдена и золота. Исследовано также поведение серы в аprotонных растворителях: в диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране и диметилформамиде на золотом, платиновом и графитовом электродах, а также в расплавах [4, 5].

Целью данной работы является исследование механизма электрохимического окисления электропроводного сера-электрода в щелочной среде.

Ранее нами исследовано поведение композиционного электропроводного сера-электрода в различных средах при поляризации переменным током [6, 7]. Настоящая статья является продолжением этих исследований и посвящена изучению кинетики и механизма электродных процессов окисления серы.

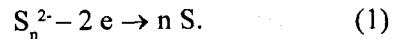
Кинетические закономерности протекания анодных процессов окисления серы в щелочных растворах исследованы методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате СВА-1БМ с использованием трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейки ЯСЭ-2. Термостатирование осуществляли термостатом ИТЖ-0-03. Кривые ток-потенциал

регистрировали планшетным двухкоординатным самописцем Н301/1 при скорости развертки 5–100 мВ/с. Рабочим электродом служил специально изготовленный электропроводный сера-электрод ($S=0,04 \text{ см}^2$) [8]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – платиновый электрод. Все значения потенциала рабочего электрода приведены к потенциальну хлорсеребряного электрода ($E^\circ = +0,203 \text{ В}$).

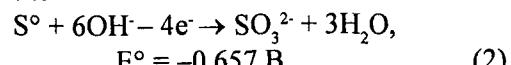
Изучено влияние концентрации гидроксида калия при 0,5–5,0 М, температуры раствора 20–70 °C на анодное поведение электропроводного сера-электрода.

На анодной поляризационной кривой компактного электропроводного сера-электрода до потенциала выделения кислорода никаких токов окисления не наблюдается, а на катодной поляризации фиксируется ток восстановления серы до полисульфид-ионов. В условиях нашего исследования ток выделения водорода не наблюдается.

После предварительной катодной поляризации при потенциале $-1,75 \text{ В}$ в течение 2 мин на анодных поляризационных кривых до выделения кислорода наблюдаются две волны, первая из которых четко выражена в виде максимума тока в области потенциалов $-0,25 \text{ В}$ до $+0,12 \text{ В}$, вторая волна наблюдается в более электроположительной области потенциалов $+1,15 \text{ В}$ – $-1,25 \text{ В}$ (рис. 1). Можно полагать, что полисульфид-ионы, образовавшиеся при предварительной катодной поляризации, сначала окисляются до элементной серы по реакции



Далее элементная сера окисляется до сульфид-ионов:



Образование сульфат-ионов, по всей вероятности, происходит при потенциалах ($+1,5$ – $+2,0 \text{ В}$) выделения кислорода:

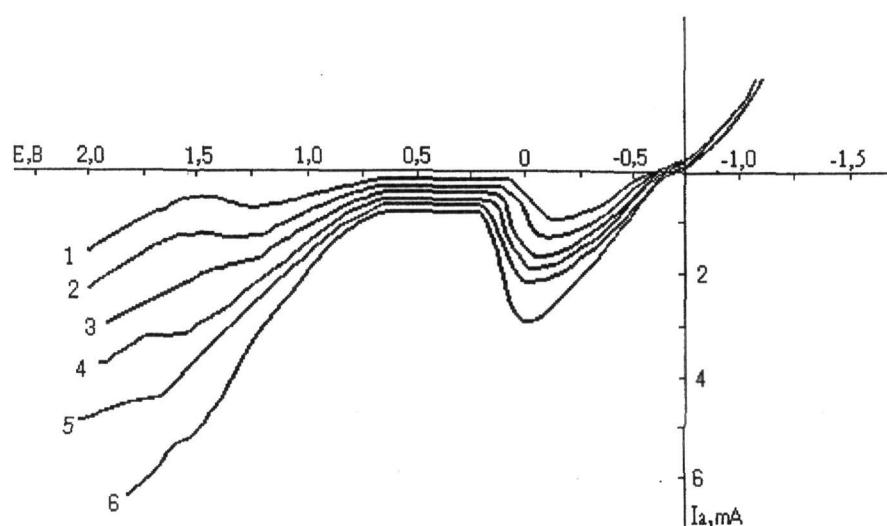
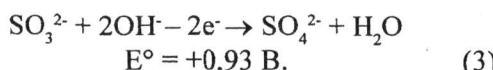


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода в зависимости от концентрации гидроксида калия, моль/л:
1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0;
4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 5,0



Протекание реакции (2) свидетельствует о том, что свежеобразованная сера обладает высокой катодной электрохимической активностью.

С повышением концентрации гидроксида калия потенциал выделения кислорода смещается в более электроположительную область, вследствие чего при концентрациях щелочи 4–5 М ток окисления серы до сульфит-ионов становится мало заметным. Из зависимости $\lg i - \lg C_{\text{кон}}$ определен порядок реакции окисления полисульфид-ионов и элементной серы, равный 0,49 и 0,85 соответственно. Зависимость $\lg i - \lg C_{\text{кон}}$ представлена на рис. 2 (кривые 1 и 2).

При анодном окислении полисульфид-ионов при 20–70 °C на всех полярограммах наблюдаются два тока окисления в виде четко выраженного максимума и волны (рис. 3). Величина максимума тока окисления полисульфид-иона и серы при этом увеличивается пропорционально температуре электролита (рис. 4).

Рассчитанные по зависимости $\lg i - 1/T$ средние значения эффективной энергии активации свидетельствуют о протекании процессов окисления полисульфид-ионов и серы в диффузионном и диффузионно-кинетическом режиме (13,51 и 22,71 кДж/моль) соответственно. Это позволяет предположить, что процессы окисления полисульфид-ионов лимитируются диффузией ионов,

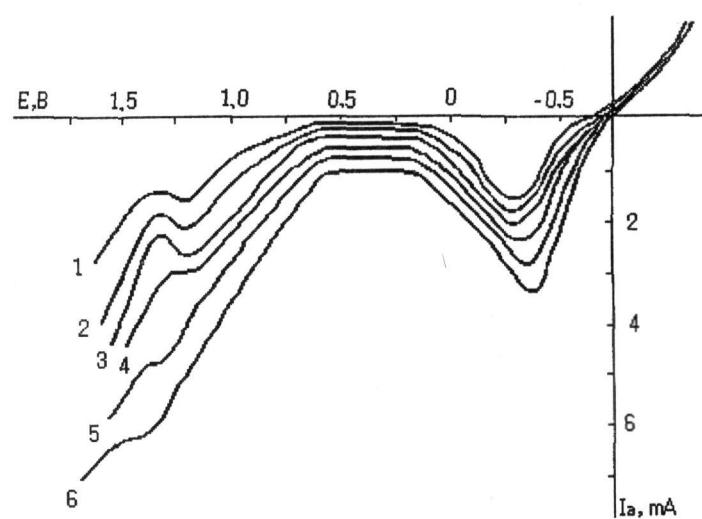
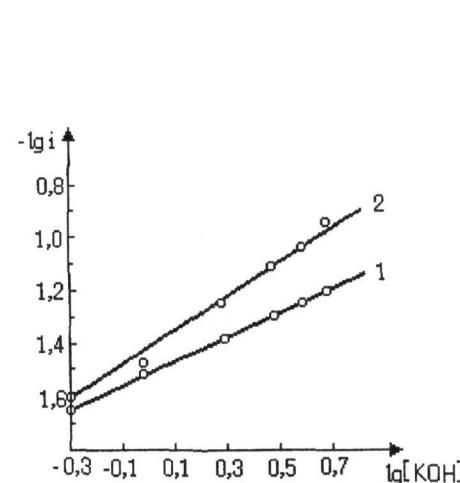


Рис. 2. Логарифмические зависимости величин максимумов тока окисления полисульфид-ионов (кривая 1) и серы (кривая 2) от концентрации гидроксида калия

Рис. 3. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода в зависимости от температуры электролита, °C:
1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70

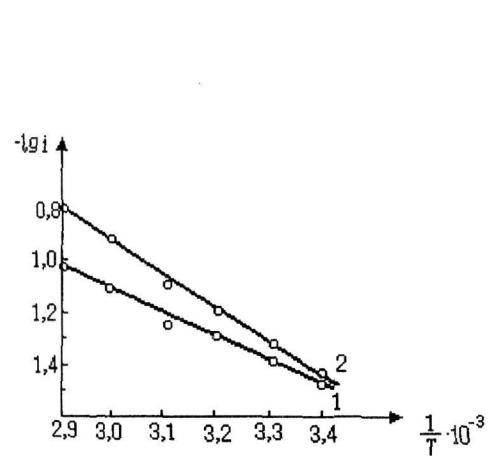


Рис. 4. Логарифмическая зависимость величины максимумов тока окисления полисульфид-ионов (кривая 1) и серы (кривая 2) от температуры раствора

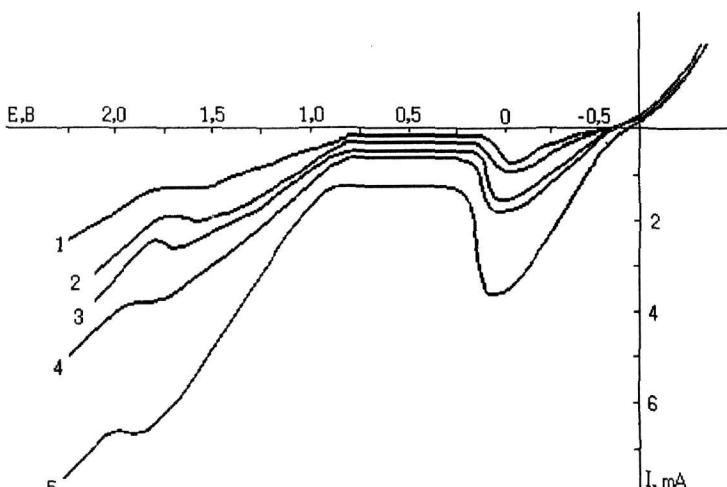


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода в зависимости от скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

а окисление серы протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

На рис. 5 представлены анодные потенциодинамические кривые, предварительно катодно поляризованного сера-электрода при различных скоростях развертки потенциала. Изучение влияния скорости развертки анодного потенциала при 5–100 мВ/с на сера-электроде показало, что с увеличением скорости развертки потенциала повышается высота максимумов тока окисления полисульфид-ионов и элементной серы.

Зависимость величины максимумов тока от скорости развертки потенциала представлена на рис. 6. Она является прямолинейной, что свидетельствует о диффузионном характере процесса окисления.

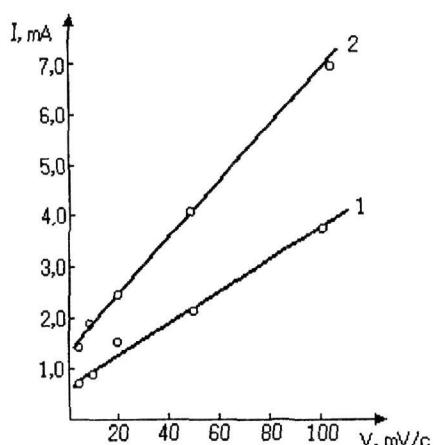


Рис. 6. Зависимость величин максимумов тока окисления полисульфид-ионов (кривая 1) и серы (кривая 2) от скорости развертки потенциала

По данным поляризационных измерений рассчитаны коэффициенты переноса (α_n), гетерогенные константы скорости (K_g) и коэффициенты диффузии (D) полисульфид- и сульфит-ионов по методике Галюса [9]. Для полисульфид-ионов они соответственно равны: 0,12; $2,71 \cdot c^{-1}$; $4,1 \cdot 10^{-4}$ см/с, а для сульфит-ионов – 0,056; $2,58 \cdot c^{-1}$; $1,03 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое поведение композиционного электропроводного сера-электрода в щелочном растворе методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Показано, что после предварительной катодной поляризации сера-электрода продукт восстановления – полисульфид-ионы анодно окисляются до элементной серы и далее до сульфит-ионов до потенциала выделения кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Баев А., Баева А.К., Лисова И.В., Борова Е.Н. Электрохимическое поведение дисперсной элементарной серы на твердых электродах в щелочных растворах // Комплексное использование минерального сырья. Алматы, 1989. № 8. С. 21-23.
- Михнев А.Д., Баев А.В., Власова Ю.Ю. Анодное поведение серы в щелочных растворах на платине, кобальте и молибдене // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1988. №2. С. 55-58.
- Mikhnev A.D., Baev A.V. // Int. Soc. Electrochem. 37 Mect, Vilnius, Aug. 24-31, 1986. Extend. Abstr. V. 4. P. 332-333.
- Томилов А.П., Каабак Л.В., Варшавский С.Л. Электрохимическое восстановление серы // Журн. всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. 1963. Т. 8, №6. С. 703-704.
- Marassi R., Mamantov G., Chambers J.W. Electro-

chemical behavior of sulfur and sulfide in molten sodium tetrachloroaluminate saturated with clorid natria // J. Elect-rochem. Soc. 1976, 123. N 8. P. 1128-1132.

6. Баев А.Б., Мамырбекова А.К., Баевова С.А. Исследование окисления-восстановления серы при поляризации переменным током в щелочной среде // Поиск. Сер. ест.-техн. наук. Алматы, 2005. №2. С. 19-25.

7. Баев А.Б., Мамырбекова А.К., Баевова С.А. Получение соединений серы при поляризации электропроводного сера-электрода переменным током в щелочной и кислой средах // Материалы международной научно-практической конференции. СКГУ им. М. Козыбаева. Петропавловск, 2005. Ч. 1. С. 60-64.

8. Баев А., Мамырбекова А., Омарова А. и др. Способ

изготовления сера-графитового электрода. Предпатент РК по заявке № 2005/03.12.1 от 09.03.05.

9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

Резюме

Сілтілі ерітінділерде күкірттің анодты қасиеттері потенциалды-динамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

УДК 541.13: 546.22

Институт катализа
и электрохимии

Поступила 2.06.06г.