

БАЕШОВ Ә.Б., АСАБАЕВА З.Қ., ИВАНОВ Н.С., БАЕШОВА С.Ә.

ПОЛИСУЛЬФИД-ИОНДАРЫНЫҢ КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Алғаш рет натрий гидроксиді ерітіндісінде элементті күкірт ұнтақтарын қарқынды араластыра отырып полисульфид ерітіндісі түріне өткізіп, оның катодты тотықсыздануы зерттелді және моносұльфид-иондары қосылыстары түзілуінің ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсерлері зерттелді.

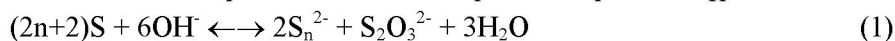
Қазіргі кезде Қазақстан Республикасының мұнай өндіру және өңдеу өндірістерінде өте көп мөлшерде мұнай өнімдері алынууда. Мұнайдың құрамы мен сапасы оның алынуы қазба орнына байланысты өзгеріп отырады. Алайда мұнай өндірісіндегі басты мәселе – оның құрамында күкірт және күкіртті қоспалардың бар болуында. Әрине мұнайдың құрамында басқа да қоспалар бар, бірақ күкірт секілді технологиялық үрдіске қиындық туғызатын басқа қоспа жоқ десе де болады. Осы орайда мұнай құрамындағы күкірт және оның қоспаларының мөлшерін анықтау және қоспаларды мұнай шикізатынан ажырату қай елдің болмасын мұнай өңдеу зауыттарының басты мәселесі болып табылады. Осындай мәселелерді шешу үшін күкірт пен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеудің теориялық және практикалық маңызы өте зор [1,2]. Сондай-ақ күкірт пен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер көптеген авторлардың ғылыми еңбектерінде және монографияларында жүйелі түрде қарастырылып, көптеген ғылыми мәліметтер келтірілген [3]. Күкірт элементі диэлектрик қасиетке ие болғандықтан, элементті күкірттің электрохимиялық қасиеттері толық қарастырылмаған.

Алдыңғы жұмыстарымызда [4,5] композициялы күкірт-графит (кокс) электродының қолдануымен сілтілі орталарда элементті күкірттің электрохимиялық қасиеттері қарастырылған. Яғни осы зерттеулерде электрод материалы ретінде арнайы дайындалған ток өткізетін композициялы күкірт электродын алу тәсілі алғаш рет жасалынып, зерттеу жұмысында қолданылған.

Алғашқы зерттеулерімізде композициялы электрод құрамындағы графит ток өткізгіш қызметін атқарып, диэлектрик болып табылатын элементті күкіртке электрохимиялық белсенділік беретіндігі көрсетілген болатын. Айта кету керек, бұл жағдайда элементті күкірт композициялы электродтың біріктіруші рөлін де атқарады. Бұл жұмыстарда композициялы күкірт электродын катодты және анодты поляризациялау арқылы, электролиз жағдайына байланысты күкірттің әртүрлі қосылыстарын алуға болатындығы көрсетілген.

Әдеби деректерден ұнтақты күкіртті сілтілі су ерітіндісіне салып араластыра қыздырғанда күкірттің полисульфидті ерітіндісінің түзілетіндігі белгілі. Біздің зерттеулеріміз элементті күкірт ұнтақтарын натрий гидроксиді ерітіндісіне салып қарқынды араластырғанымызда қызғылт-сары түсті полисульфид-иондарының түзілетіндігін көрсетті.

Ал біздің ұсынып отырған жұмысымыздың негізгі мақсаты – элементті күкірт ұнтақтарын алдын ала натрий гидроксиді ерітіндісін қарқынды араластыра отырып полисульфид ерітіндісі түріне өткізіп, оның электрохимиялық катодты тотықсыздануын зерттеу және күкірттің моносұльфидті қосылыстарын алу. Күкірт ұнтақтарын сілтілі ерітіндіге салып араластырғанда күкірт пен натрий гидроксидінің әсерлесуі әдебиеттегі мәліметтер бойынша төменгі реакция арқылы жүреді:



Біздің зерттеулеріміз бұл кезде негізінен күкірттің полисульфид-иондары және аз мөлшерде сульфит- және тиосульфат-иондары түзілетіндігін көрсетті:

Зерттеуге құрамында әртүрлі мөлшердегі полисульфид-иондары бар сілтілі ерітінділері алынды.

Электрохимиялық зерттеу электрод кеңістігі МК-40 катионитті мембранасымен бөлінген көлемі 100мл шыны электролизерінде жүргізілді. Катод және анод ретінде графит электродтарын қолдана отырып алдын ала алынған күкірттің полисульфидті ерітіндісін катодты тотықсыздандыру

арқылы күкірттің әртүрлі адатомды полисульфидінің және моносұльфидінің түзілу мүмкіншіліктері қарастырылды. Электролиз жүргізу барысында ерітіндідегі күкірттің полисульфид-иондарының катодты тотықсыздануына әртүрлі параметрлердің (ток тығыздығы, электролит концентрациясы, электролиз ұзақтығы және ерітінді температурасы) әсерлері зерттелінді. Зерттеу нәтижелері төмендегі суреттерде, кестеде келтірілген.

Эксперимент барысында электролизден кейін ерітіндіге өткен моносұльфид-иондарының концентрациясы есептелініп, оның нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. Күкірттің полисульфид-иондарынан моносұльфид-иондарын түзе тотықсыздану мөлшеріне ток тығыздығының (А) және натрий гидроксиді концентрациясының (Б) әсері: ($\tau = 30$ мин, $10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}$, $t=20^\circ\text{C}$)

А)

$i, \text{ A/m}^2$	25	50	100	125	150	175
$S^{2-}, \text{ г/л}$	0,019	0,025	0,048	0,079	0,064	0,109

Б)

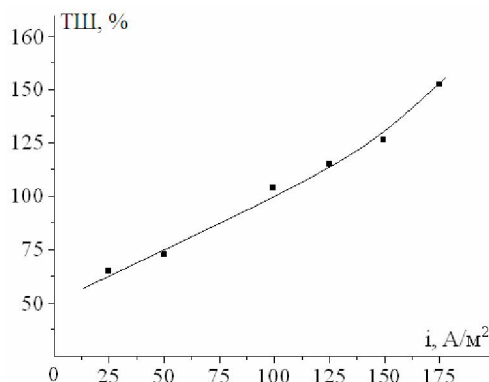
$i = 150 \text{ A/m}^2$, $V = 100 \text{ мл}$, $10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $t=20^\circ\text{C}$:

$\text{NaOH}, \text{ г/л}$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
$S^{2-}, \text{ г/л}$	0,11	0,072	0,064	0,057	0,048

1-кестеге назар аударсақ, моносұльфид-иондарының түзілуі катодтағы ток тығыздығы артқан сайын жоғарылайды, ал натрий гидроксиді концентрациясы жоғарылаған сайын төмендейтіндігін көрсетеді.

Катодтағы ток тығыздығының күкірттің моносұльфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері $25\text{-}175 \text{ A/m}^2$ аралығында, бөлме температурасында, 30 г/л NaOH ерітіндісінде, күкірт полисульфид-иондарының концентрациясы 10 г/л болғанда зерттелінді (1-сурет). Эксперимент нәтижелері катодты ток тығыздығының өсуіне байланысты кеңістігінде моносұльфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының (ТШ) өсетіндігін көрсетеді. Мысалы, 25 A/m^2 катодты ток тығыздығында ТШ – $65,8 \%$ болса, ал 175 A/m^2 – $152,3 \%$ -ға тең.

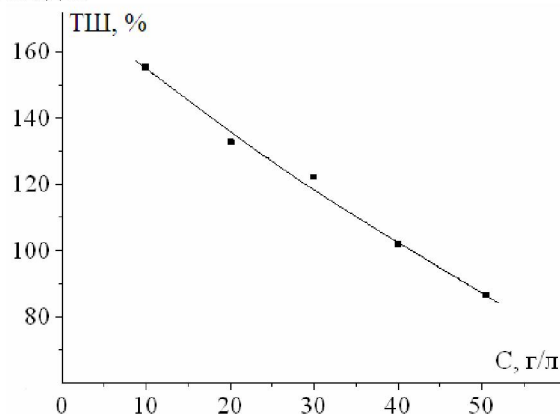
Зерттеу нәтижелерінен көрініп тұрғандай, моносұльфид-ионының түзілуінің жоғарғы ток бойынша шығымы катодтағы жоғарғы ток тығыздықтарында байқалады. Яғни жоғарғы ток тығыздықтарында электрод әлеуеттерінің поляризациясы Тафель теңдеуіне сәйкес катод аумағына қарай мардымды ығысуынан, күкірт ад-атомдарының катодты тотықсыздану поляризациясы жеңілдейді деп жорамалдауға болады.



$V = 100 \text{ мл}$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}$, $t=20^\circ\text{C}$

1-сурет. Полисульфид-иондарының моносұльфид-иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымына, графит электродындағы ток тығыздығының әсері

Ал ары қарай, электролиз үдерісіндегі сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері 2-суретте қарастырылған. Натрий гидроксиді концентрациясының мөлшері ұлғайған сайын моносльфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейді, бұл құбылысты сутегі иондарының тотықсыздануының аса кернеулігінің төмендеуімен түсіндіруге болады.



$V = 100 \text{ мл}; \tau = 30 \text{ мин}; t = 20^\circ \text{C}; i = 150 \text{ А/м}^2$

2-сурет. Күкірттің полисульфид-иондарының моносльфид-иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрацияның әсері

Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролизден кейін ерітіндіге өткен моносльфид-иондарының электролиз уақыты есептелініп, оның нәтижелері 2-кестеде келтірілген.

2-кесте. Күкірттің полисульфид-иондарының моносльфид-иондарын түзе тотықсыздану мөлшеріне электролиз уақытының әсері: ($V = 100 \text{ мл}; 10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}; t = 20^\circ \text{C}; i = 150 \text{ А/м}^2$)

τ , сағат	0,5	1	2	3	4
S^{2-} , г/л	0,064	0,067	0,070	0,072	0,075

Жоғарыдағы кестеден күкірттің полисульфидті ерітіндісін катодты тотықсыздандыру кезінде түзілген сульфид-иондарының мөлшерінің 0,5 сағаттан 4,0 сағат аралығында біртіндеп жоғарылайтындығын байқауға болады. Электролит уақыты өскен сайын ерітіндінің біртіндеп түссізденуі байқалады, бұл құбылыс алғашқыда полисульфид-иондарының біртіндеп моносльфид-иондар күйіне өтетіндігін көрсетеді:

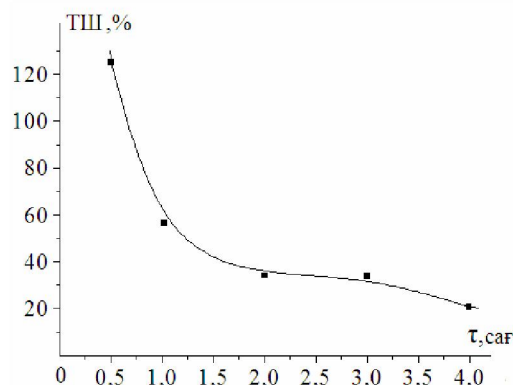


Ал ары қарай электролиз уақытының (0,5-4,0 сағ. аралығында) полисульфид-иондарының моносльфидке дейін тотықсыздануына әсері зерттелінді (3-сурет). Эксперимент нәтижелері электролиз уақытының өсуіне байланысты моносльфид-иондары түзілуінің ток бойынша шығымының төмендейтіндігін көрсетеді.

Одан әрі полисульфид-иондарының катодты моносльфид-иондарына дейін тотықсыздануының мөлшері (3-кесте) және ток бойынша шығымына электролит температурасының ($20-70^\circ \text{C}$) әсері зерттелінді (4-сурет). Ерітінді температурасының жоғарылауымен сульфид-иондарының түзілуінің мөлшерінің және ток бойынша шығымының жоғарылайтындығы байқалады.

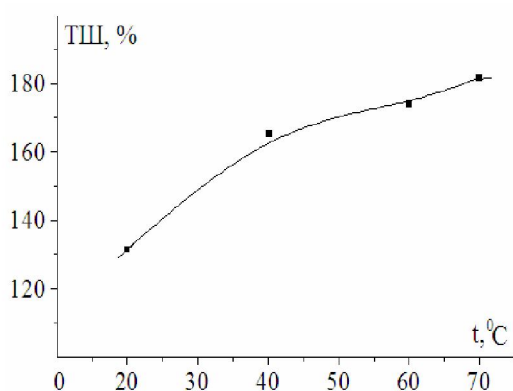
3-кесте. Күкірттің полисульфидінің моносльфид-иондарын түзе тотықсыздануына ерітінді температурасының әсері: ($V = 100 \text{ мл}; 10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}; i = 150 \text{ А/м}^2; \tau = 30 \text{ мин}$)

t , $^\circ \text{C}$	20	40	60	70
S^{2-} , г/л	0,064	0,067	0,069	0,072



$V = 100 \text{ мл}$; $10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}$; $t = 20^\circ \text{C}$; $i = 150 \text{ A/м}^2$

3-сурет. Күкірт полисульфидінің моносұльфид-иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері



$V = 100 \text{ мл}$; $10 \text{ г/л } S_n^{2-} + 30 \text{ г/л NaOH}$; $\tau = 30 \text{ мин}$; $i = 150 \text{ A/м}^2$

4-сурет. Күкірттің полисульфидінің моносұльфид-иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері

Сонымен, қорыта айтқанда, катодты поляризация кезінде натрий гидроксиді ерітіндісінде күкірт полисульфид-иондары катодты тотықсызданып, моносұльфид-иондарының түзе тотықсыздануы алғаш рет зерттелді. Полисульфид-иондарының біртіндеп толық моносұльфид-иондарына өтетіндігі көрсетілді.

Зерттеу нәтижелері – металлургия, химия және жеңіл өнеркәсіп салаларында кеңінен қолданылатын күкірт және оның қосылыстарын алудың жаңа тәсілдерін жасауға негіз бола алады.

ӘДЕБИЕТ

1. Природная сера // Под ред. Менковского М.А. М.: Химия, 1972. С.240.
2. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. С.327.
3. Баешов А.Б., Жданов С.И., Түлебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы: Ғылым, 1997. – С.160.
4. Баешов Ә.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.Ә., Нөгербеков Б.Ю., Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздануы /Труды «VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии». КарГУ им. Е.А. Букетова. Караганда, 2008. С. 133-136.
5. Баешов Ә.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.Ә., Нөгербеков Б.Ю. Композициялы күкірт электродының натрий гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // Известия НАН РК. 2007. № 6. С. 32-34.

LITERATURE

1. Menkovski M.A. – M.: *Chemistry*, **1972**. – С.240 (in Russ).
2. Menkovski M.A., Yavorski B.T. *Chemistry*, **1985**. – С.327 (in Russ).
3. Bayeshov A.B., Zhdanov S.I., Tulebaev A.K. Alma-ata: *Ғылым*, **1997**. – С.160 (in Russ).
4. Bayeshov A.B., Asabaeva Z.K., Bayeshova S.A., Nogerbekov B. Yu. *Karaganda*, **2008**, с.133-136 (in Kaz).
5. Bayeshov A.B., Asabaeva Z.K., Bayeshova S.A., Nogerbekov B. Yu. *Izvestiya RK*, **2007**, с. 32-34 (in Kaz).

Баешов А.Б., Асабаева З.К., Иванов Н.С., Баешова С.А.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФИД-ИОНОВ

АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.Алматы

Впервые получен раствор полисульфида из раствора натрия гидроксида, в котором растворяли порошок элементарной серы с интенсивным перемешиванием, а также исследовано его катодное восстановление. Изучено влияние различных электрохимических параметров электролиза на выход по току получения соединений моносульфид-ионов.

Bayeshov A.B., Asabaeva Z.K., Ivanov N.S., Bayeshova S.A.,

CATHODIC RESTORATION OF POLYSULFIDES-IONS

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty

For the first time the solution of polysulfide from a sodium hydroxide solution in which dissolved a powder of elementary sulphur with intensive hashing is received, and also its cathodic restoration is investigated. Influence of various electrochemical parametres electrolyze on an exit on a current of reception of connections of monosulfides-ions is studied.