

## КАТОДТЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ ЭЛЕМЕНТТІ КҮКІРТТІҢ НАТРИЙ ХЛОРИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Арнайы дайындалған ток өткізетін композициялы күкірт электродының натрий хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері катодты поляризациялау кезінде 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 (ток тығыздығы, электролит концентрациясы және электролиз ұзактығы, ерітінді температурасы) өсерлері қарастырылды.

Қазіргі таңда қоршаған ортаны қорғау және табиғи байлыктарды толық, тиімді пайдалану проблемасы өте маңызды және өзекті мәселелердің бірі. Яғни, қоршаған ортаның ластануының негізгі себептерінің бірі – өндірістердің қарқынды дамуы болып отыр, осындағы өндірістерден бөлініп жатқан әртүрлі химиялық заттардың өсері қоршаған ортаға залал келтіріп отыр [1-3]. Сондай-ақ, мұнай өнеркәсібінің өрекеті нәтижесінде құрамында күкірт пен оның қосылыстары бар экологиялық өте зиянды калдықтар көп мөлшерде бөлінеді. Оларды электрохимиялық жолмен за-лалсыздандыру және олардан пайдалы заттарды бөліп алу жолдарын қарастыру бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі.

Осындағы мәселелерді шешу үшін күкірт пен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеудің теориялық және практикалық маңызы өте зор.

Алдыңғы жұмыстарымызда [4-5] тұрақты токпен поляризацияланған күкірт электродының электрохимиялық қасиеттері сілтілі ортада және натрий карбонаты ерітіндісінде қарастырылған.

Осы зерттеулерде электрод материалы ретінде арнайы дайындалған ток өткізетін композиция-

лы күкірт электроды колданылды. Біз, ток өткізетін компакты күкірт электродын алу тәсілін алғаш рет жасадық.

Сондай-ақ ток өткізгіш күкірт-электроды ді-электрик күкіртке электрохимиялық активтілік береді. Күкірт электродын катодты поляризациялау арқылы, электролиз жағдайына байланысты күкірттің әртүрлі қосылыстарын алуға болатындығы көрсетілді [4,5].

Осыған орай, ұсынылған жұмыстың негізгі максаты – ток өткізетін композициялы күкірт электродының натрий хлориді ерітіндісіндегі катодты еру заңдылықтарын зерттеу және күкірттің пайдалы қосылыстарын алу.

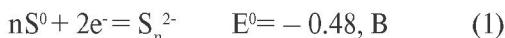
Электрохимиялық зерттеу өдісі МК-40 катионнитті мембраннымен электрод қеңістіктері бөлінген арнаулы шыны электролизерінде гальваностатикалық жағдайда жүргізілді. Катод қеңістігіне күкірт – графит электроды, ал анод қеңістігіне – графит электроды салынды.

Алдын ала жүргізілген зерттеулер, ток өткізетін композициялы күкірт электродын натрий хлориді ерітіндісінде катодты поляризациялау кезінде элементарлы күкірттің қарқынды еруін, сульфид-ион және полисульфид-иондарының түзілетіндігін көрсетті.

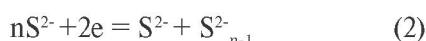
Электролиз нәтижесінде алынған ертінді құрамындағы сульфид- және полисульфид иондарының мөлшері иодометрлік титрлеу талдауы арқылы аныкталды [6].

Ұсынылып отырған жұмыста натрий хлориді ертіндісінде катодты поляризациялау кезіндегі күкірттің электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелініп отыр. Зерттеу жұмыстары барысында натрий хлориді ертіндісінде композициялық электрод құрамындағы элементті күкірттің еруйнің ток бойынша шығымына: тұрақты ток тығыздығының, натрий хлориді ертінді концентрациясының, электролиз ұзактығының, электролит температурасының өсерлері қарастырылды.

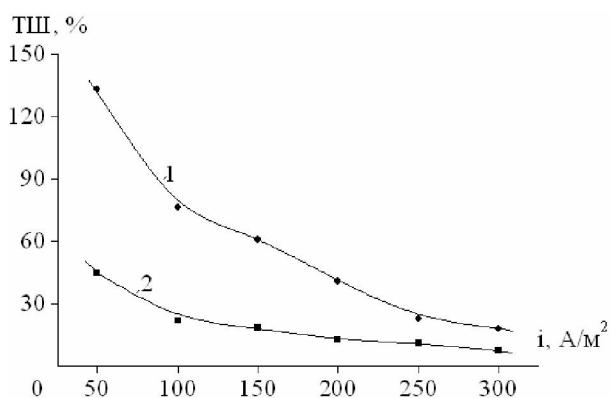
Зерттеу нәтижелері көрсеткендегі, натрий хлориді ертіндісінде катодты поляризациялау кезінде күкірт-электродының қарқынды еруі барлық жағдайда байқалады. Композициялық күкірт электродының катодты тотықсыздануы кезінде, катод кеңістігіндегі электролит сары-қызылт түске боялып, бұл ертінді құрамында полисульфид-иондарының бар екендігін көрсетіп және мынадай күкірт гомотізбектің түзілуімен түсіндіріледі -S-S-S-...-S. Ертіндінің түсінің қарқындылығы, полисульфид-иондары құрамындағы адатомды күкірттің болуымен түсіндіріледі. Электролиз жүру кезінде, элементарлық күкірт полисульфид-иондарын түзе тотықсызданады:



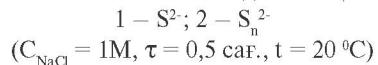
Полисульфид-иондары ары қарай тотықсызданып, моносульфид-иондарына дейін тотықсыздана алады:



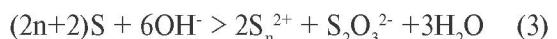
Катодтағы ток тығыздығының сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына өсері 50-300 А/м<sup>2</sup> интервалында, бөлме температурасында, 1M NaCl ертіндісінде жүргізілді (1-сурет). Сульфид- және полисульфид-иондарының ең жоғарғы ток бойынша шығымы тәменгі ток тығыздықтарында (50-100 А/м<sup>2</sup>), байқалады, ал ток тығыздығының 300 А/м<sup>2</sup> дейін артуы, электролиз өнімінің ток бойынша шығымын тәмендетеді. Яғни, ток бойынша шығымының тәмендеуі косымша электрод процесі – сутегі иондарының разрядталуымен байланысты. Күкірт электродындағы ток тығыздығы 50 А/м<sup>2</sup> болғанда, сульфид- және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы сәйкесінше 133 % және 44,6 %-ға, ал 300 А/м<sup>2</sup> ток тығыздығында сәйкесінше – 17,9 % және 7,3 %-ға тең.



1-сурет. Композициялық күкірт электродының сульфид- және полисульфид-иондарын түзе еруйнің ток бойынша шығымына ток тығыздығының өсері:



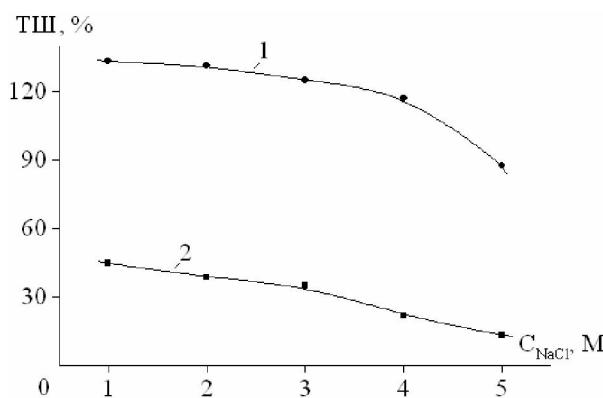
Егер назар аударсак, күкірт катодта 100 % жоғары ток бойынша шығымымен тотықсызданады. Теория түрғысынан ток бойынша шығым 100%-дан аспау керек. Біздін тәжірибелерімізде күкірттің ток бойынша шығымымен еріп жаткан сиякты болып көрінуін, катодтағы күкірттің тотықсыздануына химиялық диспропорция реакциясының (3) қабаттаса жүргімен түсіндіруге болады:



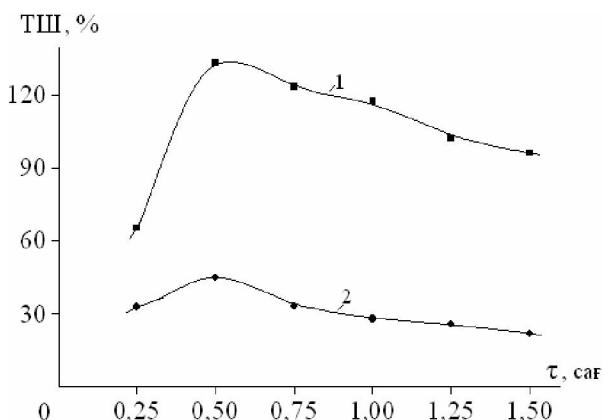
Құрамында күкірті бар композициялық электродты натрий хлориді ертіндісінде 30 минут поляризацияламай ұстағанда, күкірттің ертіндіге өтуі тіптен байқалмайды. Бұл тәжірибелердің нәтижелерінен біз мынадай тұжырым жасаймыз. Шамасы, композициялық электрод құрамындағы күкірт, катодты поляризацияланған кезде, жоғарғы химиялық белсенділікке ие болады. Нәтижесінде күкірттің еруйнің ток бойынша шығымының өсуі байқалады. Біздінше, бұл – жаңа құбылыс. Бұны түсіну үшін жан-жақты курделі зерттеулер жүргізу қажет деп ойлаймыз.

Электролиз процесіндегі сульфид және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына натрий хлориді концентрациясының өсері 2-суретте келтірілген. Натрий хлориді концентрациясының мөлшері ұлғайған сайын сульфид және полисульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы тәмендейді, бұл құбылыс ертіндінің сүйкітілгенінде өзгеруіне байланысты диффузиялық шектелуімен байланысты деп тұжырым жасауға мүмкін береді.

Сондай-ақ осы тәжірибелердегі онтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролиз ұзактығы-



2-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына натрий хлор концентрациясының әсері:  
1 – S<sup>2-</sup>; 2 – S<sub>n</sub><sup>2-</sup> ( $i_s = 50 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ )

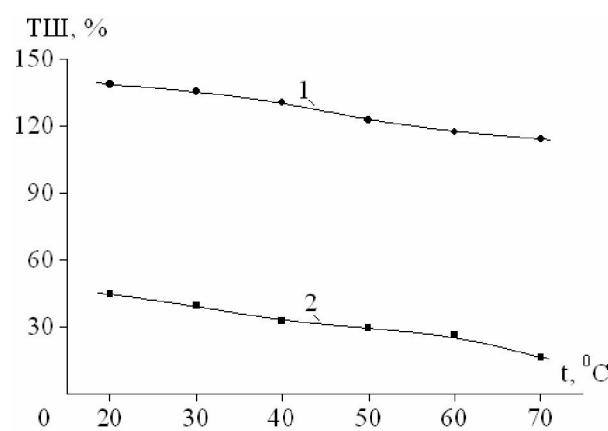


3-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақташының әсері:  
1 – S<sup>2-</sup>; 2 – S<sub>n</sub><sup>2-</sup> ( $i_s = 50 \text{ A/m}^2$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1\text{M}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ )

ның (3-сурет) және электролит температурасының (4-сурет) күкірт электродының тотықыздануының ток бойынша шығымына әсерлері зерттелінді. Электролиз кезінде электролит ара-ластырылып отырған жоқ.

Күкірттің еруінің ток бойынша шығымы, 0,25 сағаттан 1,5 сағат аралығында, сульфид-иондарының түзе еруінің ток бойынша шығымы электролиз уақыты өсken сайын 65 %-дан 133 %-ға дейін өсіп, ары қарай 96 %-ға дейін төмендеуі байқалады, ал полисульфид-иондарының еруінің ток бойынша шығымы 32,6 %-дан 44,6 %-ға дейін өсіп, ары қарай 21,7 %-ға дейін төмендеуі байқалады. Ток бойынша шығымының төмендеуі электрод бетінде күкірттің тотықыздану өнімдерінің қанығуымен байланысты.

Ал ерітінді температурасының жоғарылауымен сульфид және полисульфид-иондарының ток



4-сурет. Композициялы күкірт электродының сульфид-иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері:  
1 – S<sup>2-</sup>; 2 – S<sub>n</sub><sup>2-</sup> ( $i_s = 50 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1\text{M}$ )

бойынша шығымының аномальді түрде төмендейтіндігі анықталды. Температура 20-70 °C-ка дейін өсkenде, сульфид-иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы 138,5 %-дан 114 %-ға дейін, ал полисульфид-иондарының ток бойынша шығымы 44,6 %-дан 16,3 %-ға дейін төмендейтіндігін байқауға болады.

Химияның негізгі зандаудықтары бойынша кез келген химиялық реакцияның жылдамдығы ерітінді температурасы өсken сайын жоғарылау керек. Біздің жағдаймызда электрод реакцияларымен қабаттасып жүретін химиялық диспропорция тәжірибе жылдамдығы артуға тиіс еді. Бірақ эксперимент нәтижелері, ерітінді температурасының өсуі, күкірттің тотықыздануының ток бойынша шығымының төмендейтіндігін көрсетіп отыр. Әрине, бұл аномальді құбылыс. Бұндай аномальді құбылыс, көптеген металдардың айнымалы токпен еріту кезінде де байқалған. Бұл құбылыстың сырын ашу жан-жақты зерттеулерді қажет етеді.

Корыта айтканда, катодты поляризация кезінде, натрий хлориді ерітіндісінде, ток өткізетін композициялы электрод күрәмінде күкірттің тотықызданып, жоғарғы ток шығымымен сульфид және полисульфид-иондарының түзе ерітіндігі анықталды. Ерітінді температурасы жоғарылаған кезде, күкірттің сульфид-иондарын түзе тотықыздануының ток бойынша шығымының төмендейтіндігі алғаш рет анықталды.

Зерттеу нәтижелері – металлургия, химия және женіл өнеркәсіп салаларында кеңінен колданылатын күкірт және оның қосылыстарын алушын жана тәсілдерін жасауға негіз бола алады.

## ӘДЕБИЕТ

1. Баешов А.Б., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.
2. Киселев Б.А., Жданов С.И. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах. М. -Л. Химия, 1964. Т.7. – 260 с.
3. Попов В.Ф., Толстыхин О.Н. Общая экология // Электронное учебное пособие. – Якутск, 2000. – 300 с.
4. Баешов А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Нөгербеков Б.Ю. Құқірттің 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 А.Б., Асабаева З.Қ., Баешова С.А., Нөгербеков Б.Ю. Композициялы құқірт электродының натрий

гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // Известия НАН РК. 2007. №6. С. 32-34.

6. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. С.202-205.

## Резюме

Исследовано электрохимическое поведение серы, находящееся в составе электропроводного композиционного электрода, в растворе хлорида натрия при катодной поляризации. Установлено, что сера восстанавливается с высокими выходами по току с образованием сульфид- и полисульфид-ионов ( $S^{2-}$ ,  $S^{\frac{2}{n}-}$ ). Рассмотрено влияние различных параметров электролиза (плотность тока, концентрация раствора, продолжительность времени, температура) на выход по току образования сульфид-ионов.