

ISSN 2224-5227

2016 • 1

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
БАЯНДАМАЛАРЫ

ДОКЛАДЫ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

REPORTS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ЖУРНАЛ 1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1944 г.
PUBLISHED SINCE 1944



Бас редактор
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Редакция алқасы:

хим.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.** (бас редактордың орынбасары), эк.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әділов Ж.М.**, мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Арзықұлов Ж.А.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Бишімбаев У.К.**, а.-ш.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Есполов Т.И.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Мұтанов Г.М.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Өтелбаев М.О.**, пед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пралиев С.Ж.**, геогр.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Северский И.В.**; тарих.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Сыдықов Е.Б.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Тәкібаев Н.Ж.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Харин С.Н.**, тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбүсейітова М.Х.**, экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА корр. мүшесі **Бейсембетов И.К.**, биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жамбакин К.Ж.**, тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Кәрібаев Б.Б.**, мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Локшин В.Н.**, геол.-мин. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Өмірсеріков М.Ш.**, физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рамазанов Т.С.**, физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Садыбеков М.А.**, хим.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; ҚР ҰҒА құрметті мүшесі, а.-ш.ғ. докторы, проф. **Омбаев А.М.**

Редакция кеңесі:

Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина), Украинаның ҰҒА академигі **Неклюдов И.М.** (Украина), Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Гордиенко А.И.** (Беларусь), Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Дука Г.** (Молдова), Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Илолов М.И.** (Тәжікстан), Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Эркебаев А.Э.** (Қырғызстан), Ресей ҒА корр. мүшесі **Величкин В.И.** (Ресей Федерациясы); хим.ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша), тех.ғ. докторы, профессор **Потапов В.А.** (Украина), биол.ғ. докторы, профессор **Харун Парлар** (Германия), профессор **Гао Энджун** (КХР), филос. ғ. докторы, профессор **Стефано Перни** (Ұлыбритания), ғ. докторы, профессор **Богуслава Леска** (Польша), философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания), профессор **Вуйцик Вольдемар** (Польша), профессор **Нур Изура Удзир** (Малайзия), д.х.н., профессор **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы)

Главный редактор
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов** (заместитель главного редактора), доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **Ж.М. Адилов**, доктор мед. наук, проф., академик НАН РК **Ж.А. Арзыкулов**, доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **В.К. Бишимбаев**, доктор сельскохозяйств. наук, проф., академик НАН РК **Т.И. Есполов**, доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **Г.М. Мутанов**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **М.О. Отелбаев**, доктор пед. наук, проф., академик НАН РК **С.Ж. Пралиев**, доктор геогр. наук, проф., академик НАН РК **И.В. Северский**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **Е.Б. Сыдыков**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Н.Ж. Такибаев**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **С.Н. Харин**, доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Х. Абусейтова**, доктор экон. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И.К. Бейсембетов**, доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Ж. Жамбакин**, доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Б. Карибаев**, доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **В.Н. Локшин**, доктор геол.-мин. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Ш. Омирсериков**, доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Т.С. Рамазанов**, доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.А. Садыбеков**, доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; почетный член НАН РК, доктор сельскохозяйств. наук, проф., **А.М. Омбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Украины **Гончарук В.В.** (Украина), академик НАН Украины **И.М. Неклюдов** (Украина), академик НАН Республики Беларусь **А.И.Гордиенко** (Беларусь), академик НАН Республики Молдова **Г. Дука** (Молдова), академик НАН Республики Таджикистан **М.И. Илолов** (Таджикистан), член-корреспондент РАН **Величкин В.И.** (Россия); академик НАН Кыргызской Республики **А.Э. Эркебаев** (Кыргызстан), д.х.н., профессор **Марек Сикорски** (Польша), д.т.н., профессор **В.А. Потапов** (Украина), д.б.н., профессор **Харун Парлар** (Германия), профессор **Гао Энджун** (КНР), доктор философии, профессор **Стефано Перни** (Великобритания), доктор наук, профессор **Богуслава Леска** (Польша), доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания), профессор **Вуйцик Вольдемар** (Польша), профессор **Нур Изура Удзир** (Малайзия), д.х.н., профессор **В.Н. Нараев** (Россия)

«Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан» ISSN 2224-5227

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5540-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год. Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18

<http://nauka-nanrk.kz>, reports-science.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

©Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016 г.

E d i t o r i n c h i e f

M.Zh. Zhurinov, academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov (deputy editor in chief), Doctor of Chemistry, prof., academician of NAS RK; **Zh.M. Adilov**, Doctor of Economics, prof., academician of NAS RK; **Zh.A. Arzykulov**, Doctor of Medicine, prof., academician of NAS RK; **V.K. Bishimbayev**, Doctor of Engineering, prof., academician of NAS RK; **T.I. Yespolov**, Doctor of Agriculture, prof., academician of NAS RK; **G.M. Mutanov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **M.O. Otelbayev**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **S.Zh. Praliyev**, Doctor of Education, prof., academician of NAS RK; **I.V. Seversky**, Doctor of Geography, prof., academician of NAS RK; **Ye.B. Sydykov**, Doctor of Historical Sciences, prof., academician of NAS RK; **N.Zh. Takibayev**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **S.N. Kharin**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **M.Kh. Abuseitova**, Doctor of Historical Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **I.K. Beisembetov**, Doctor of Economics, prof., corr. member of NAS RK; **K.Zh. Zhambakin**, Doctor of Biological Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **B.B. Karibayev**, Doctor of Historical Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **V.N. Lokshin**, Doctor of Medicine, prof., corr. member of NAS RK; **M.Sh. Omirserikov**, Doctor of Geology and Mineralogy, prof., corr. member of NAS RK; **T.S. Ramazanov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., corr. member of NAS RK; **M.A. Sadybekov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, Doctor of Chemistry, prof., corr. member of NAS RK; **A.M. Ombayev**, Honorary Member of NAS RK, Doctor of Agriculture, prof.

Editorial staff:

V.V. Goncharuk, NAS Ukraine academician (Ukraine); **I.M. Neklyudov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **A.I. Gordienko**, NAS RB academician (Belarus); **G. Duca**, NAS Moldova academician (Moldova); **M.I. Iolov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **A.E. Erkebayev**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **V.I. Velichkin**, RAS corr.member (Russia); **Marek Sikorski**, Doctor of Chemistry, prof. (Poland); **V.A. Potapov**, Doctor of Engineering, prof. (Ukraine); **Harun Parlar**, Doctor of Biological Sciences, prof. (Germany); **Gao Endzhun**, prof. (PRC); **Stefano Perni**, Doctor of Philosophy, prof. (UK); **Boguslava Leska**, dr, prof. (Poland); **Pauline Prokopovich**, Doctor of Philosophy, prof. (UK); **Wójcik Waldemar**, prof. (Poland), **Nur Izura Udzir**, prof. (Malaysia), **V.N. Narayev**, Doctor of Chemistry, prof. (Russia)

Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2224-5227

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5540-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of.219-220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/> reports-science.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 1, Number 305 (2016), 57 – 64

UDC 541.13

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SULPHUR-GRAPHITE COMPOSITE
ELECTRODE IN SOLUTION OF CALCIUM CHLORIDE****A.B.Baeshov¹, A.E.Konurbaev², A.K.Baeshova³, A.A.Adaybekova⁴**¹«Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan²Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstanbaeshov@mail.ru, 777altin@mail.ru**Key words:** sulfur, graphite, calcium chloride, electrode, polarization, the cell, the electrolyte

Abstract. For the first time the regularities of dissolution of sulfur-graphite electrode in calcium chloride a solution by the method of removing the cyclic potentiodynamic polarization curves. The influence of the concentration of calcium chloride, the potential sweep rate and temperature of the solution in the oxidation of sulfur in the consist of the composite sulfur-graphite electrode.

It is shown that the removal of the cathode-anode cyclic polarization curves in the composite sulfur electrode at the potential bias in the cathodic direction, at "minus" 0,5 polarograms were observed on the current recovery of sulfur to polysulfide ions, and the electrode surface is painted in yellow. By moving the potential till "minus" 1,5 allocation of hydrogen was not observed. By moving potential from cathode to anodic region at the potential of the "minus" 0,3 on polarogram was recorded at a maximum current of oxidation of the polysulfide ions to sulfur, and in the area of potential "plus" 1,2 the formation of oxygen was fixed.

It is found that with increasing concentration of calcium chloride in the range 25 - 150 g/l, and the sweep rate of the potential (25-150 mV/s), the reduction current value increased linearly.

The influence of the temperature of the electrolyte in the process of cathodic reduction of sulfur was studied and it is shown that with increasing temperature in the range of 25-65 °C the amount of current sulfur recovery grows. The effective activation energy of the calculated depending $\lg i - 1/T$ is 2,97-10,48 kJ / mol, which indicated the occurrence of reduction reaction of sulfur in diffusion mode.

ӘОЖ 541.13

**КОМПОЗИЦИЯЛЫ КҮКІРТ–ГРАФИТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ КАЛЬЦИЙ ХЛОРИДІ
ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ****А.Б.Баешов¹, А.Е.Конурбаев², А.К.Баешова³, А.А.Адайбекова⁴**¹«Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты»АҚ, Алматы,²Қазақстан²Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстанbaeshov@mail.ru, 777altin@mail.ru**Түйінсөздер:** күкірт, графит, кальций хлориді, электрод, поляризация, электролизер, электролит.

Аннотация. Алғаш рет күкірт-графит композициялық электродының кальций хлориді ерітіндісінде электрохимиялық еру заңдылықтары циклдік және катодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы анықталды. Күкірт-графит электродының тотықсыздану процесіне кальций хлориді концентрациясының, потенциал өзгеру жылдамдығының және электролит температурасының әсерлері зерттелді.

Композициялы күкірт-графит электродында кальций хлориді ерітіндісінде катодты-анодты циклдік потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіргенде, потенциалды катод бағытына қарай ығыстырғанда, «минус» 0,5 В-тан бастап күкірттің полисульфид –иондарына дейін тотықсыздандану тоғы байқалады, ал бұл кезде электрод беті сарғыш түске боялады. «Минус» 1,5

V-қа катодта сутек газының бөлінбейтіндігі көрсетілді. Ал потенциалды катодтан анод бағытына қарай ығыстырғанда, «минус» 0,3 В мәнінде полярограммада түзілген полисульфид – иондарының қайтадан элементті күкіртке дейін тотығу максимумы тіркеледі. «Плюс» 1,2 В потенциалдарында оттектің бөліну тоғы байқалады.

Кальций хлоридінің концентрациясы 25 – 150 г/л аралығында және потенциал беру жылдамдығы (25-150 мВ/с) артуы кезінде күкірттің тотықсыздану тоғының мәні түзу сызықты түрде өсетіндігі анықталды.

Электролит температурасы 25-65⁰С интервалында өскенде, вольтамперметрлік қисықтағы катодтық ток мәндерінің өсетіндігі көрсетілді. Температура және ток логарифмі тәуелділіктері

$(\lg i - \frac{1}{T})$ негізінде есептелген эффективті активтендіру энергиясының мәндері 2,97 – 10,48 кДж/моль-ге тең, бұл кальций хлориді ерітіндісінде күкірт электродының катодты тотықсыздануы диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Қазіргі кезде мұнай-газ өндіріс саласының дамуына байланысты, қоршаған ортаның өндірістік қалдықтармен ластану мәселесі туындап отыр. Қазақстанда алынатын мұнайдың көп бөлігінде күкірттің мөлшері жоғары болып табылады. Мұнай және мұнай өнімдерін өңдеу кезінде күкірт негізгі қалдықтардың біріретінде қарастырылады [1].

Күкірт және оның қосылыстарының физика-химиялық қасиеттерін білу, ұтымды және қарапайым жаңа технологияларды жасау кезінде өте қажет [2-11]. Осыдан басқа элементарлы күкірттің қажетті қосылыстарын алудың жаңа тәсілдерін жасау бүгінгі күннің өзекті проблемаларының бірі. Сол себепті, күкірт және оның әртүрлі қосылыстарын алу үшін оның электрохимиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеу қажеттіліктері туындайды [12-15]. Күкірт диэлектрлік қасиетке ие, демек ток өткізбейді, сол себепті оның электрохимиялық қасиеттерін зерттеу үшін композициялы электрод жасалды. Ол үшін ұнтақ күкірт пен графиттен біркелкі қоспа дайындалып, электрод ретінде пайдаланылды. Мұндай электродты композициялы күкірт-графит электроды деп атауға болады. Айта кету керек, графит электроды инертті болғандықтан, тотығу-тотықсыздану процесіне қатыспайды. Графит электр тоғын жақсы өткізетіндіктен, оны электр тоғын өткізуді қамтамасыз ететін зат ретінде қолданылды.

Алдын-ала жүргізілген зерттеулер күкірт электродының кальций хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттеу кезінде, кальций сульфиді – яғни люминоформда, медицина саласында және тері өндірісінде қолдануына мүмкіндік беретін өнім түзілетіндігін көрсетті [16].

Күкірт-графит композициялы электроды құрамындағы күкірттің кальций хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін анықтау мақсатында анод-катодты және катод-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары түсірілді.

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру үшін «Autolab» потенциостаты қолданылды. «Autolab» потенциостат/гальваностат коррозиялық зерттеулерде, биоэлектрохимия, аккумуляторлық батереяларды зерттеуде және басқа да көптеген бағыттарда қолданылатындығы белгілі. Эксперименттер электрод кеңістіктері бөлінген үш электродты ұяшықта жүргізілді. Жұмысшы электрод ретінде арнайы дайындалған күкірт-графит (C:S = 50:50) электродының беттік шеті пайдаланылды, екінші қосымша электрод ретінде платина сымы алынды. Барлық потенциал мәндері қаныққан калий хлориді ерітіндісіне салынған күмісхлорлы салыстыру электродына салыстыра келтірілген (+0,203В).

Күкірт-графит электродының кальций хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттерінегізінен концентрациясы 100 г/л кальций хлориді ерітіндісінде анодты-катодты және катодты-анодты циклді поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

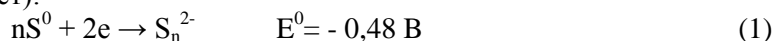
Әрбір тәжірибе алдында электрод ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) материалында тегістеліп, сумен шайылып, соңынан фильтр қағазымен мұқият сүртілді.

Катодты процесс кезінде күкірттің тотықсыздануына стандартты потенциалдардың нақты анықталған мәні жоқ. Әдеби деректер бойынша ол мәндер «минус» 0,48 В және «минус» 0,58 В аралығында ауытқиды, бірақ көп жағдайда «минус» 0,48 В потенциалға тең болады [2].

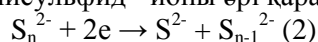
Әдеби деректер бойынша [17-18] натрий және калий гидроксиді ерітінділерінде күкірттің катодты тотықсыздану кезінде, электрод беті кеңістігіндегі электролит сарғылт түске боялады, яғни бұл полисульфид-иондарының түзілгендігін көрсетеді. Күкірт-графит электродында сутек

газы бөлінбейді. Бұл жерде катодты токтың тек күкірттің полисульфид-және моносльфид-иондарға дейін тотықсыздануына кеткенін дәлелдейді.

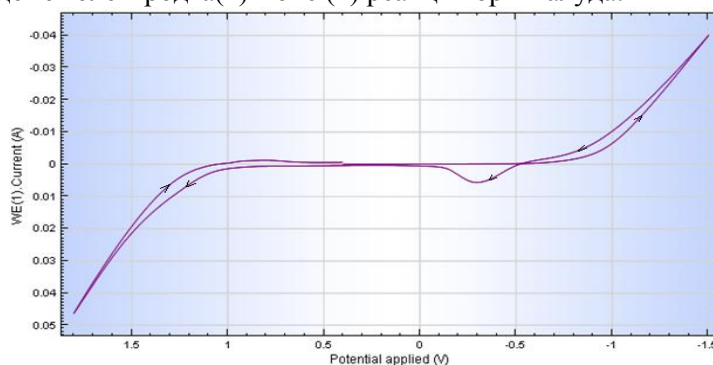
Кальций хлориді ерітіндісінде күкірт композициялық электродының катодты-анодты циклдік полярограммасында потенциалды «плюс» 0,40 В-тан катод бағытына қарай ығыстырғанда, «минус» 0,5В потенциалда күкірттің полисульфид-ион түзе тотықсыздану тоғы тіркелді (1 – сурет):



жоғарыда көрсетілген потенциалдан бастап, электрод беті сарғылт түске боялады. Полисульфид - ионы әрі қарай моносльфидке дейін тотықсызданады деп жорамалдауға болады:



«минус» 1,5 В-қа дейін катодта сутек иондарының тотықсыздану тоғы және сутек газының бөлінуі байқалмайды, демек электродта(1) және (2) реакция орын алуда.



$v=20\text{мВ/с}$; $t=25^0\text{С}$; 100 г/лCaCl_2 ;

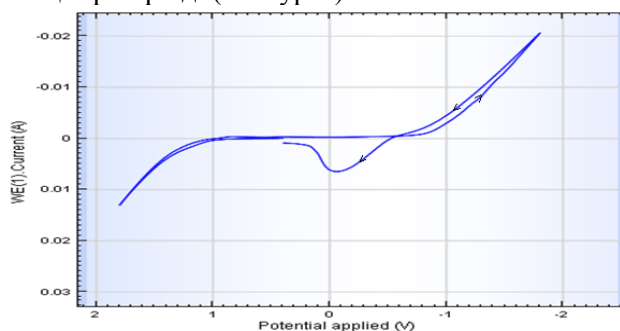
1-сурет – Күкірт-графит электродының кальций хлориді ерітіндісіндегіциклдік катодты-анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Күкірт-графит электродының потенциалын катодтан анод бағытына қарай ығыстырғанда, «минус» 0,30 В потенциалдар аумағында түзілген полисульфид-иондарының анодты тотығу максимумы полярограммада тіркелді:



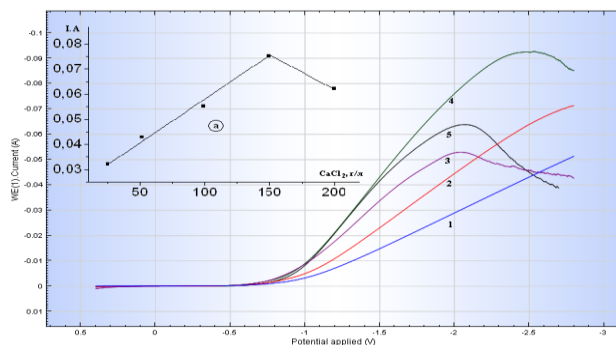
«Плюс» 1,2 В потенциалдарында оттек газының бөлінуі байқалады. Оттектің бөліну потенциалдарында, элементті күкірттің төрт және алты валентті күйге дейін тотығу реакциялары да жүруі мүмкін, бірақ бұл иондардың түзілуі туралы мәліметтер полярограммада тіркелмейді.

Күкірт электродында түсірілген анодтық-катодтық циклдік поляризациялық қисықтар осы келтірілген мәліметтерді толықтыра түседі (2 – сурет).



$v=20\text{мВ/с}$; $t=25^0\text{С}$; 100г/лCaCl_2 ;

2-сурет – Күкірт-графит электродының кальций хлориді ерітіндісіндегі циклдік анодты-катодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

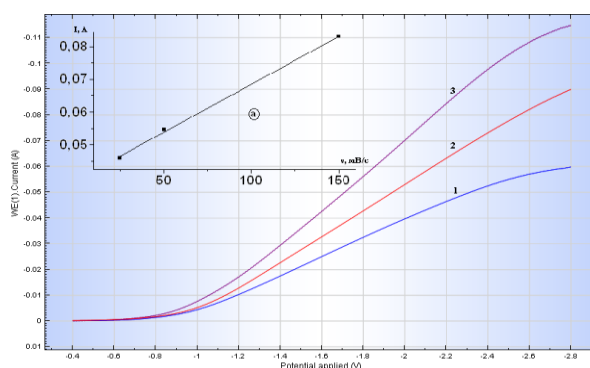


$v=20\text{ мВ/с}$; $t=25^{\circ}\text{C}$; CaCl_2 , г/л: 1) 25; 2) 50; 3) 100; 4) 150; 5) 200;

3-сурет – Күкірт-графит электродының әр түрлі кальций хлориді ерітінділердегі катодты потенциалдына қатысты поляризациялық қисықтары (а – катод потенциалы «минус» 2,0 В болған кездегі күкірттің тотықсыздану тоқтарының мәндерінің кальций хлориді концентрациясына тәуелділігі)

Кальций хлориді ерітіндісінің концентрациясын арттыру барысында, күкірттің тотықсыздану жылдамдығының өсуі байқалады. Электрод потенциалы «минус» 2,0 В болғанда, тотықсыздану тоғының мәні CaCl_2 25 г/л болғанда 0,030 А болса, ал 150 г/л-де 0,075 А тең болды (3-сурет). Кальций хлоридінің одан да жоғары концентрацияларында катодтық потенциалдарда поляраграммада катодты тоғының төмендеуі тіркелді, күкірттің бұл кездегі еру жылдамдығының төмендеуін электрод бетінің кальций сульфиді қосылысымен қапталуымен түсіндіруге болады, себебі, бұл қосылыстың ерігіштігі төмен. Кальций хлориді ерітіндісінің концентрациясын арттырған сайын катод бетіндегі электролит сары түске бояла бастайды.

Потенциал беру жылдамдығының артуы кезінде күкірт-графит электродының тотықсыздану тоғының өсуі поляраграммада байқалады (4-сурет).



100 г/л CaCl_2 ; $t=25^{\circ}\text{C}$; v , мВ/с: 1) 25; 2) 50; 3) 150;

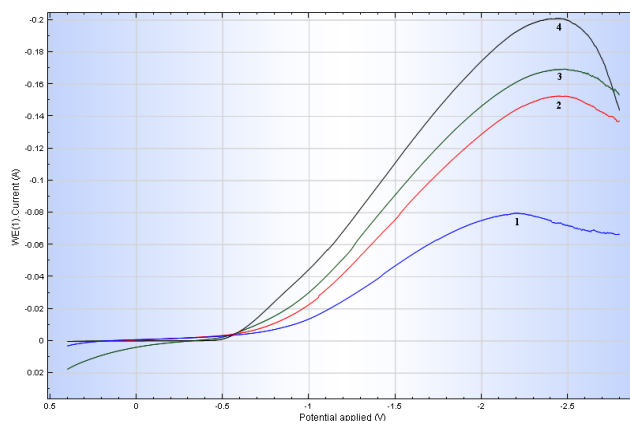
4-сурет – Кальций хлориді ерітіндісінде күкірт-графит электродының катодты потенциал беру жылдамдығының әсері (а – катод потенциалы «минус» 2,2 В болған кездегі күкірттің тотықсыздану тоқтарының (I) мәндерінің потенциал беру жылдамдығына (v) тәуелділігі)

Кальций хлориді ерітіндісінде күкірт-графит электродының тотықсыздануына ерітінді температурасының әсері $25-65^{\circ}\text{C}$ интервалында зерттелінді (5-сурет). Электролит температурасы артқан сайын вольтамперлік қисықтағы катодтық ток максимумының мәні жоғарылайды. Горбачев [19-20] әдісі бойынша $I_{g,ip} - 1/T$ тәуелділік графигінен эффективті активтену энергиясының мәні есептелді (6-сурет), оның мәндері 2,97 – 10,48 кДж/моль-ге тең болды, бұл кальций хлориді ерітіндісінде күкірт-графит электродының катодты тотықсыздануы реакциясы диффузиялық шектеумен жүретіндігін көрсетеді (1-кесте).

1-кесте – Әр түрлі аса кернеулік мәндеріндегі эффективті активтену энергиясының мәні

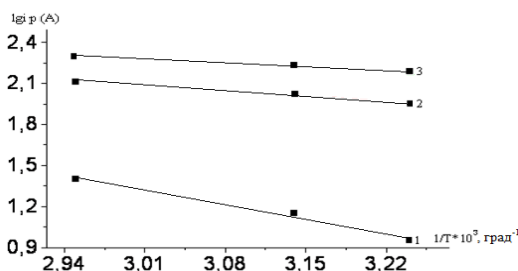
ΔE , мВ	-800	-1600	-2400
-----------------	------	-------	-------

$E_{эф}$, кДж/моль	10,48	3,76	2,97
---------------------	-------	------	------



$v=20\text{мВ/с}$; 100г/лCaCl_2 ; $t, ^\circ\text{C}$: 1) 25; 2) 35; 3) 45; 4) 65;

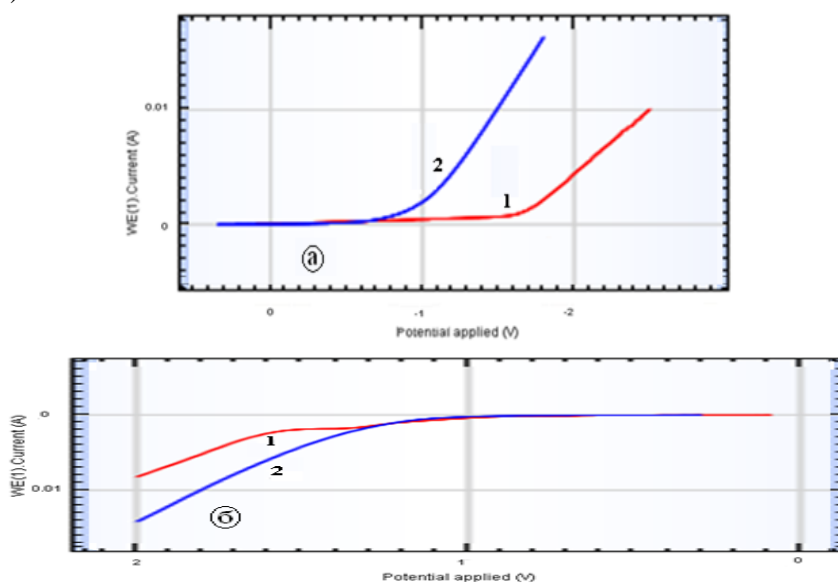
5-сурет – Күкірт-графит электродының әр түрлі температурадағы катодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары



$\Delta E, \text{ мВ}$: 1 – 800; 2 – 1600; 3 – 2400;

6-сурет – Әр түрлі аса кернеулік мәндеріндегі $\lg i$ мәнінің ерітінді температурасына ($1/T$) тәуелділігі

Кальций хлориді ерітіндісінде күкірт-графит электродында жүретін реакцияларды терең түсіну мақсатында графит электродында да катодты және анодты поляризациялық қисықтар түсірілді (7 – сурет).

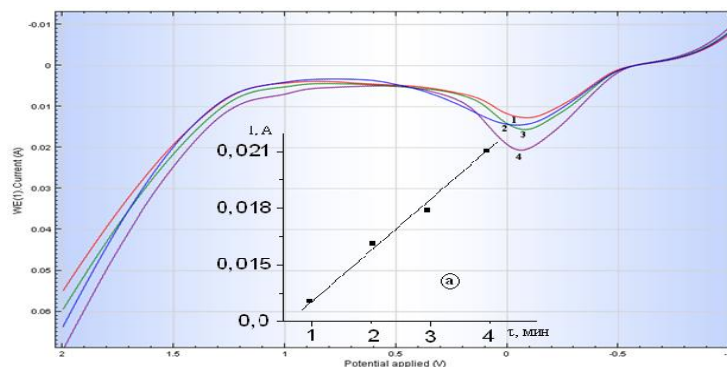
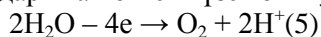


Егер назар аударатын болсақ, күкірт-графит электродында «минус» 0,5-0,7 В потенциалдар

аумағында күкірттің тотықсыздану реакциясы іске асады, ал графит электродында «минус» 1,7 В потенциалдарында су молекуласының тотықсыздану реакциясы жүреді (7 – сурет):

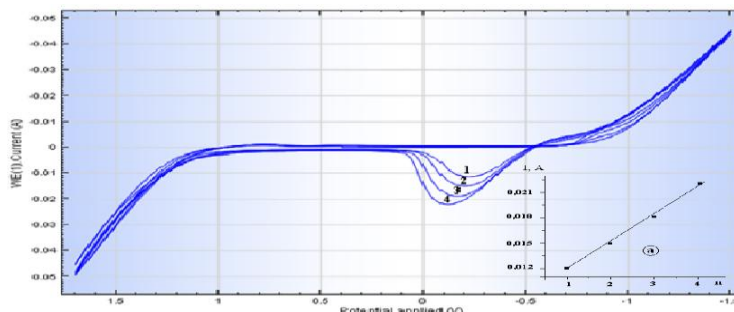


Графит электродының анодты поляризациялық қисығында оттек бөлінуі «плюс» 1,70 В байқалады, ал күкірт-графит электродында тотығу реакциясы «плюс» 1,15 В-та тіркелді. Демек, осы потенциалдарда күкірт электроды тотығып, ол біртіндеп сутек молекуласы мен гидроксид-иондарынан оттек түзе тотығу реакциясына жалғасады деп жорамалдауға болады:



100г/лCaCl₂; v=20мВ/с; t=25⁰С; E_{0 const}=-1,0В;
τ, мин; 1-1; 2-2; 3-3; 4-4;

8-сурет – Алдын-ала «минус» 1,0 В-та әр түрлі уақытта поляризацияланған күкірт-графит электродының анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығы (а – катод потенциалы «минус» 2,0 В поляризация кездегі күкірттің тотықсыздану токтарының (I) мәндерінің уақытқа (τ) тәуелділігі)



v=20мВ/с; t=25⁰С; 100 г/лCaCl₂;

9-сурет – Кальций хлориді ерітіндісіндегі күкірт-графит электродында бірнеше рет қайталанып түсірілген катодты-анодты және анодты-катодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары (а – түзілген полисульфид иондарының тотығу максимумдарының (I) қайталау ретіне (n) тәуелділігі)

Кальций хлориді ерітіндісінде күкірт-графит электродының циклдік катодты-анодты және анодты-катодты потенциодинамикалық поляризациялық қисығының қайталанымдылығы зерттелді. Полярограмманың қайталанымдылық реті артқан сайын анодқа қарай бағытталған кездегі полисульфид-иондарының тотықсыздану тоғының максимумының мәні өсе бастайтындығын 9 – суретте келтірілген циклдік поляризациялық қисықтар көруге болады.

Қорыта айтқанда, алғаш рет күкірт-графит композициялық электродының кальций хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті-анодты, катодты және циклдік поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Алынған мәліметтер мен заңдылықтарды теориялық, практикалық мәнге ие және өнеркәсіпте кеңінен пайдаланылатын кальций сульфиді қосылысын алу технологиясын жасауда қолдануға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А. Б., Жданов С. И., Тулебаев А. К. и др. Электрохимия серы и ее соединений // Алматы Ғылым. -1997, 160 с
- [2] Бірімжанов Б.А. Жалпы химия // Алматы: әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті. – 2001, 744 б.
- [3] Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия // М.: Химия. -1974, 422 с.
- [4] Бондарь Л.П., Петривская М.А., Пилипчук Л.А. и др. //Структура и электрофизические свойства серы: обзор. Инф. ВНИПИ. – М.: НИИТЭхим. -1983., 31 с.
- [5] Бондарь Л.П., Бороховский В.А., Дацко Р.П. и др. Физико-химические свойства серы // ВНИПИ сера.- М.:НИИТЭхим. - 1985, 40 с.
- [6] Markov V.V., Melihova L.G., Eliseev A.A. Preprint of XXIII IUPAC international Symposium on Macromolecules. – Madrid. -1974, Vol. 2, № 3. - P. 2-12.
- [7] Химическая энциклопедия: в 5-ти томах // М.: Сов.энциклопедия. – 1990, Т. 2, 672 с.
- [8] Крючкова-Чернобельская Г.М. Неорганическая химия. -3-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1980. – 302 с.
- [9] Шамшин Д.Л. Неорганическая химия / под ред. Г.Г.Лучинского // М.: Высшая школа. – 1975, 302 с.
- [10] Князев А., Смарицын С.Н. Неорганическая химия. 3-е издание // М.-2005,804 с.
- [11] Грунвальд В.Р. Техника газовой серы // М.: Химия . -1992, 272 с.
- [12] M. Bouroushian Electrochemistry of Metal Chalcogenides Springer-verlag Berlin Heidelberg, London.- 2010, P 68-72.
- [13]Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids The Journal of PHYSICAL CHEMISTRY B.-2011, №115,13873p.
- [14]Жданов С.И. Электрохимическое поведение серы и ее неорганических соединений // Журн. Электрохимия. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ. -1981, Т. 17. - С. 230-283.
- [15]Allen P.L., Hikling A.Their Potentials in Aqueous Solutions and Ed.,Prentice-Hall // Trans. Faraday.Soc.–1957, Vol.53, № 3, P 626.
- [16] Асабаева З.К., Баешов А.Б., Баешова С.А. Элементті күкірттің кальций хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР тұңғыш президентінің қоры (жас ғалымдар кеңесі) Қазіргі Қазақстандағы инновациялық даму және ғылымның қажеттілігі: атты III халықар. ғылыми конф. мақалалар жинағы – Алматы. – 2009, Т. 3, Б. 128-129.
- [17] Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С., Капсалиямов Б. Электрохимическое поведение элементной серы в щелочной среде при катодной поляризации // Химия и химическая технология: тез. Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. Алматы. -2004,С. 70-72.
- [18] Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Ногербеков Б.Ю., Композициялы күкірт электродының натрий гидроксиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия сериясы. – 2007, № 6, Б. 32-34.
- [19] Левин А.И. Теоретические основы электрохимии // М.:Металлургия.-1972,432 с.
- [20] Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды IV всесоюзного совещания по электрохимии. – М.: Наука.-1959, С. 61-71.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B., Zhdanov S.I., Tulebaev A.K. Electrochemistry of sulphur and its connections. *Almaty: Gylym*, **1997**, 160 (in Russ).
- [2] Birimzhanov B.A. General chemistry. *Almaty: KazNU n/a al-Farabi*, **2001**, 744 (in Kaz).
- [3] Petrov M.M., Mikhilev L.A., Kukushkin Yu.N. Inorganic chemistry. *M.: KHimiya*, **1974**, 422 (in Russ).
- [4] Bondar' L.P., Petrivskaya M.A., Pilipchuk L.A. Structure and electrophysics properties of sulphur. *M.: NIITEKhim.*, **1983**, 31 (in Russ).
- [5] Bondar' L.P., Borokhovskij V.A., Datsko R.P. Physical and chemical properties of sulphur. *M.: NIITEKhim.*, **1985**, 40 (in Russ).
- [6] Markov V.V., Melihova L.G., Eliseev A.A. Preprint of XXIII IUPAC international Symposium on Macromolecules. - Madrid, **1974**, 3, 2-12 (in Eng).
- [7] Chemical encyclopedia in five volumes. *M.: Sov.ehntsiklopediya*, **1990**, 2, 672 (in Russ).
- [8] Kryuchkova-Chernobel'skaya G.M. Inorganic chemistry. *M.: Meditsina*, **1980**, 302 (in Russ).
- [9] Shamshin D.L. Inorganic chemistry. *M.: Vysshayashkola*, **1975**, 302 (in Russ).
- [10] Knyazev A., Smarygin S.N. Inorganic chemistry. *M.*, **2005**, 804 (in Russ).
- [11] Grunval'd V.R. Technique of gas sulphur. *M.: Chemistry*, **1992**, 272 (in Russ).
- [12] Bouroushian M. Berlin Heidelberg, *London*, **2010**, 68-72 (in Eng).
- [13] Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, 115,13873 (in Eng).
- [14] Zhdanov S.I. The Journal Electrochemistry, Results of science and technique. *M.: VINITI*, **1981**, 17, 230-283 (in Russ).
- [15] Allen P.L., Hikling A. Their Potentials in Aqueous Solutions and Ed., Prentice Hall Trans. Faraday. Soc. – **1957**, 3, 1626 (in Eng).
- [16] Asabaeva Z.K., Baeshov A.B., Baeshova S.A. Solution of calcium chloride electrochemical properties of elemental sulfur // Fund of the First President of the Republic of Kazakhstan (the Council of young scientists) of the need for innovation and the development of science in Kazakhstan: III scientific conference. The collection of articles – *Almaty*, **2009**, 128-129 (in Kaz).
- [17] Baeshov A.B., Omarova A., Baeshova S., Kapsalyamov B. Electrochemical behavior of elemental sulfur in an alkaline medium in the cathodic polarization // Chemistry and Chemical Engineering: mes. Intern. scientific and practical. Conf. young

Scientists. *Almaty*, **2004**, 70-72 (in Russ).

[18] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Nogerbekov B.Yu. Solution of sodium hydroxide sulfur composite electrode electrochemical properties // *News of NAS RK*. **2007**, 4, 32-34 (in Kaz).

[19] Levin A.I. *Theoretical Foundations of Electrochemistry* // Moscow: Metallurgy, **1972**, 432 (in Russ).

[20] Gorbachev S.V. Effect of temperature on electrolysis as a method for studying the kinetic nature of the electrochemical processes // *Proceedings of IV All-Union Conference on Electrochemistry. M.: Nauka*, **1959**, 61-71 (in Russ).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СЕРА-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

А.Б.Башов¹, А.Е.Конурбаев², А.К.Башова³, А.А.Адайбекова⁴

Ключевые слова: сера, графит, хлорид кальция, электрод, поляризация, электролизер, электролит

Аннотация. Впервые установлены закономерности растворения композиционного сера-графитового электрода в растворе хлорида кальция методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние концентрации хлорида кальция, скорости развертки потенциала и температуры раствора на процесс окисления серы в составе композиционного сера-графитового электрода.

Показано, что при снятии катодно-анодных циклических поляризационных кривых на композиционном сера-электроде при смещении потенциала в катодном направлении, при «минус» 0,5 В на полярограмме наблюдается ток восстановления серы до полисульфид-ионов, поверхность электрода окрашивается в желтый цвет. При смещении потенциала до «минус» 1,5 В выделение водорода не наблюдается. При смещении потенциала от катодной в анодную область при потенциале «минус» 0,3 В на полярограмме фиксируется максимум тока окисления полисульфид-ионов до серы, а в области потенциалов «плюс» 1,2 В фиксируется ток образования кислорода.

Установлено, что с увеличением концентрации хлорида кальция в пределах 25 – 150 г/л и скорости развертки потенциала (25-150 мВ/с) величина тока восстановления прямолинейно увеличивается.

Изучено влияние температуры электролита на процесс катодного восстановления серы и показано, что с увеличением температуры в пределах 25-65 °С величина тока восстановления серы растет. Величина эффективной энергии активации, рассчитанной из зависимости $\lg \frac{1}{T}$, составляет 2,97-10,48 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции восстановления серы в диффузионном режиме.

Поступила 12.01.2016 г.

**PUBLICATION ETHICS AND PUBLICATION MALPRACTICE
IN THE JOURNALS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the originality detection service Cross Check <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.reports-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т.А. Апендиев*
Верстка на компьютере *С.К. Досаевой*

Подписано в печать 05.02.2016.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,25 п.л. Тираж 2000. Заказ 1.