

ISSN 2518-1467 (Online),  
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Ш Ы С Ы

---

---

## ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА  
PUBLISHED SINCE 1944

5

---

АЛМАТЫ  
АЛМАТЫ  
ALMATY

2016

ҚЫРКҮЙЕК  
СЕНТЯБРЬ  
SEPTEMBER

Б а с р е д а к т о р ы

х. ғ. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Абиев Р.Ш.** проф. (Ресей)  
**Абишев М.Е.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Аврамов К.В.** проф. (Украина)  
**Аппель Юрген** проф. (Германия)  
**Баймуқанов Д.А.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Байпақов К.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Байтулин И.О.** проф., академик (Қазақстан)  
**Банас Иозеф** проф. (Польша)  
**Берсимбаев Р.И.** проф., академик (Қазақстан)  
**Велихов Е.П.** проф., РҒА академигі (Ресей)  
**Гашимзаде Ф.** проф., академик (Әзірбайжан)  
**Гончарук В.В.** проф., академик (Украина)  
**Давлетов А.Е.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Джрбашян Р.Т.** проф., академик (Армения)  
**Қалимолдаев М.Н.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан), бас ред. орынбасары  
**Лаверов Н.П.** проф., академик РАН (Россия)  
**Лупашку Ф.** проф., корр.-мүшесі (Молдова)  
**Мохд Хасан Селамат** проф. (Малайзия)  
**Мырхалықов Ж.У.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Новак Изабелла** проф. (Польша)  
**Огарь Н.П.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Полещук О.Х.** проф. (Ресей)  
**Поняев А.И.** проф. (Ресей)  
**Сагиян А.С.** проф., академик (Армения)  
**Сатубалдин С.С.** проф., академик (Қазақстан)  
**Таткеева Г.Г.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Умбетаев И.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Хрипунов Г.С.** проф. (Украина)  
**Якубова М.М.** проф., академик (Тәжікстан)

**«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».**

**ISSN 2518-1467 (Online),**

**ISSN 1991-3494 (Print)**

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде  
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,  
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

---

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
д. х. н., проф. академик НАН РК  
**М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

**Абиев Р.Ш.** проф. (Россия)  
**Абишев М.Е.** проф., член-корр. (Казахстан)  
**Аврамов К.В.** проф. (Украина)  
**Апель Юрген** проф. (Германия)  
**Баймуканов Д.А.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Байпаков К.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Байтулин И.О.** проф., академик (Казахстан)  
**Банас Иозеф** проф. (Польша)  
**Берсимбаев Р.И.** проф., академик (Казахстан)  
**Велихов Е.П.** проф., академик РАН (Россия)  
**Гашимзаде Ф.** проф., академик (Азербайджан)  
**Гончарук В.В.** проф., академик (Украина)  
**Давлетов А.Е.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Джрбашян Р.Т.** проф., академик (Армения)  
**Калимолдаев М.Н.** проф., чл.-корр. (Казахстан), зам. гл. ред.  
**Лаверов Н.П.** проф., академик РАН (Россия)  
**Лупашку Ф.** проф., чл.-корр. (Молдова)  
**Мохд Хасан Селамат** проф. (Малайзия)  
**Мырхалыков Ж.У.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Новак Изабелла** проф. (Польша)  
**Огарь Н.П.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Полещук О.Х.** проф. (Россия)  
**Поняев А.И.** проф. (Россия)  
**Сагиян А.С.** проф., академик (Армения)  
**Сатубалдин С.С.** проф., академик (Казахстан)  
**Таткеева Г.Г.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Умбетаев И.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Хрипунов Г.С.** проф. (Украина)  
**Якубова М.М.** проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

**ISSN 2518-1467 (Online),**  
**ISSN 1991-3494 (Print)**

Собственник: РОО «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 №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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

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

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

**M. Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d:

**Abiyev R.Sh.** prof. (Russia)  
**Abishev M.Ye.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Avramov K.V.** prof. (Ukraine)  
**Appel Jurgen,** prof. (Germany)  
**Baimukanov D.A.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Baipakov K.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Baitullin I.O.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Joseph Banas,** prof. (Poland)  
**Bersimbayev R.I.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Velikhov Ye.P.** prof., academician of RAS (Russia)  
**Gashimzade F.** prof., academician ( Azerbaijan)  
**Goncharuk V.V.** prof., academician (Ukraine)  
**Davletov A.Ye.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Dzhrbashian R.T.** prof., academician (Armenia)  
**Kalimoldayev M.N.** prof., corr. member. (Kazakhstan), deputy editor in chief  
**Laverov N.P.** prof., academician of RAS (Russia)  
**Lupashku F.** prof., corr. member. (Moldova)  
**Mohd Hassan Selamat,** prof. (Malaysia)  
**Myrkhalykov Zh.U.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Nowak Isabella,** prof. (Poland)  
**Ogar N.P.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Poleshchuk O.Kh.** prof. (Russia)  
**Ponyaev A.I.** prof. (Russia)  
**Sagiyani A.S.** prof., academician (Armenia)  
**Satubaldin S.S.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Tatkeyeva G.G.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Umbetayev I.** prof., corr. member. (Kazakhstan)  
**Khripunov G.S.** prof. (Ukraine)  
**Yakubova M.M.** prof., academician (Tadjikistan)

**Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.**

**ISSN 2518-1467 (Online),**

**ISSN 1991-3494 (Print)**

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 5551-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/>, <http://bulletin-science.kz>

---

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

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

**Aigul Mamyrbekova<sup>1</sup>, A. B. Bayeshov<sup>2</sup>, Aizhan Mamyrbekova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

<sup>2</sup>D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Kh. A. Yasavi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan.

E-mail: aigul\_akm@mail.ru

## RESEARCH OF KINETICS AND MECHANISM OF ELECTROOXIDATION-REDUCTION OF SULPHUR IN ALKALINE SOLUTIONS

**Abstract.** In this work kinetics and mechanism of electrode processes of oxidation-reduction of sulphur, proceeding on electro-conductive sulphur-graphite electrode in alkaline solutions by potentiodynamic method have been studied. In order to elucidate the mechanism of electrode processes occurring in the polarization by alternate currents on sulphur-graphite electrode, the anode-cathode and cathode-anode cyclic polarizing curves, anodic polarising curves were removed. According to polarizing measurements data, kinetic parameters, such as coefficient iontransfer ( $\alpha$ ), coefficients of diffusion ( $D$ ), heterogeneous constants of velocity ( $k_s$ ), effective energy of activation of process ( $A_{ef}$ ) were calculated. The analysis of results and measurements of the calculated kinetic parameters of electrode processes has shown that sulphur-discharge ionization in alkaline solution proceeds in two successive stages and is quasi-reversible process. Final influence on velocity of process renders the velocity of sulphur oxidation to sulfite ions, being slower and having, possibly, mixed nature of the control. In the field of potentials between the cathodic reduction of sulphur and its anodic dissolution, sulphur-graphite electrode is stable in investigated alkaline solutions and it can have oxidation and reduction processes involving sulphur-containing ions.

**Keywords:** sulphur, sulphur-graphite electrode, electrooxidation-reduction, kinetic parameters, electro dissolution.

УДК 541.135.7

**Айгуль Мамырбекова<sup>1</sup>, А. Б. Башов<sup>2</sup>, Айжан Мамырбекова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

<sup>2</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

**Аннотация.** В работе исследованы кинетика и механизм электродных процессов окисления-восстановления серы, протекающих на электропроводном серо-графитовом электроде в щелочной среде потенциодинамическим методом. Для выяснения механизма электродных процессов, протекающих при поляризации переменным током на серо-графитовом электроде, были сняты анодно-катодные и катодно-анодные циклические поляризационные кривые, а также анодные поляризационные кривые. По данным поляризационных измерений рассчитаны кинетические параметры: коэффициенты переноса заряда ( $\alpha$ ), коэффициенты диффузии ( $D$ ), гетерогенные константы скорости электродного процесса ( $k_s$ ) и эффективная энергия активации процесса ( $E_a$ ). Анализ полученных результатов и рассчитанных кинетических параметров электродных процессов показал, что разряд-ионизация серы в щелочных растворах протекает в две последовательные стадии

и является квазиобратимым процессом. Решающее влияние на скорость процесса в целом оказывает скорость стадии окисления серы до сульфит-ионов, являясь более медленной и имеющей, вероятно, смешанную природу контроля. В области потенциалов между катодным восстановлением серы и ее анодным растворением, серо-графитовый электрод является устойчивым в исследованных растворах щелочи и на нем могут протекать окислительно-восстановительные процессы с участием серосодержащих ионов.

**Ключевые слова:** сера, серо-графитовый электрод, электроокисление-восстановление, кинетические параметры, электрорастворение.

**Введение.** Все большее значение приобретает решение проблемы выделения и использования сернистых соединений из природного газа, нефти и коксохимического сырья. Снижение напряженности экологической ситуации, сложившейся в результате вредного воздействия серосодержащих отходов химической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, осуществляется вовлечением их в передел. В связи с этим проблема поиска и развития различных подходов к решению вопросов рационального использования продуктов сероочистки нефти и газа является важной и актуальной. Для решения задачи необходимо всестороннее исследование элементарной серы и ее соединений. Непрерывно растет потребность в изучении электрохимических свойств серы и ее различных соединений, результаты которых позволят объяснить ее поведение при разработке новых технологических процессов.

Следует отметить, что изучению закономерностей электрохимического поведения металлов в водной среде посвящено очень много работ. Значительно меньше изучено электрохимическое поведение неметаллов, в частности серы, плохо проводящей электрический ток, несмотря на большие потенциальные возможности этого исследования. Для разработки и совершенствования электрохимических технологий, основанных на электролизе серосодержащих материалов, необходима информация о поведении элементарной серы при электрохимическом растворении электродов, содержащих серу или ее сплавов с различными металлами.

Механизм электрохимического окисления-восстановления серы и ее кислородсодержащих соединений в водных растворах представляет определенный теоретический и практический интерес.

Известно лишь несколько работ по электрохимическому поведению элементарной серы в водных растворах. В работах российских ученых [1] исследовано анодное поведение серы в щелочных растворах на платине, кобальте и молибдене. Известно также поведение серы в апротонных растворителях в диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране и диметилформамиде на золотом, платиновом и графитовом электродах, а также в расплавах [2-4]. Японскими учеными [5] исследована кинетика окисления суспензированных частиц элементарной серы, покрытых слоем сульфидом меди, в кислых и щелочных аммиакатных растворах. Окисление дисперсной серы изучено на электродах из платины, никеля и нержавеющей стали [6]. Как показали результаты этой работы, потенциал окисления порошковой серы зависит от материала-подложки. Авторы отмечают, что перенапряжение выделения кислорода в присутствии серы увеличивается и смещается в более положительную область по сравнению с фоновым раствором. Данное явление авторы объясняют частичной пассивацией поверхности анода и адсорбцией атомов серы на поверхности электрода. Механизм электрохимического восстановления на ртути элементарной серы в растворенном состоянии изучен в работе [7, 8].

Анализ литературных данных показал, что сера проявляет электрохимическую активность, восстанавливается и окисляется в определенных средах на электродах в зависимости от их материала с образованием различных продуктов. Однако систематические исследования по электрохимическому поведению серы в водных растворах не проводились. В связи с этим, представляло интерес изучение электрохимического поведения серы.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей электродных процессов электроокисления-восстановления серы в щелочных растворах и выяснение механизма электродных процессов методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых.

**Методика эксперимента.** Кинетические закономерности анодных процессов электрохимического окисления серы в щелочных растворах исследованы методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Поляризационные измерения выполняли с помощью потенциостата СВА-1БМ с использованием трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейки

ЯЭС-2. Термостатирование осуществляли термостатом ИТЖ-0-03. Кривые ток-потенциал регистрировали планшетным двухкоординатным самописцем Н301/1 при скорости развертки 10-100 мВ/с. Рабочим электродом служил специально изготовленный серо-графитовый электрод ( $S = 0,04 \text{ см}^2$ ) [9]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – платиновый электрод. В работе все значения потенциала рабочего электрода приведены по отношению к хлорсеребряному электроду ( $E^\circ = +0,203 \text{ В}$ ).

Изучено поведение серо-графитового электрода в растворах гидроксида калия в интервале концентраций 0,5-5,0 М, при температурах раствора 20-70 °С и скоростях развертки потенциала 10-100 мВ/с. Для выяснения механизма электродных процессов, протекающих на серо-электроде специальной конструкции, были сняты анодно-катодные и катодно-анодные циклические поляризационные кривые.

### Экспериментальная часть

При поляризации серо-графитового электрода на катодно-анодной циклической вольтамперограмме, представленной на рисунке 1, при смещении потенциала в катодную область заметного тока восстановления серы не наблюдается, однако приэлектродное пространство окрашивалось в характерный желтый цвет, присущий полисульфид-ионам. Этот процесс можно описать следующим уравнением:

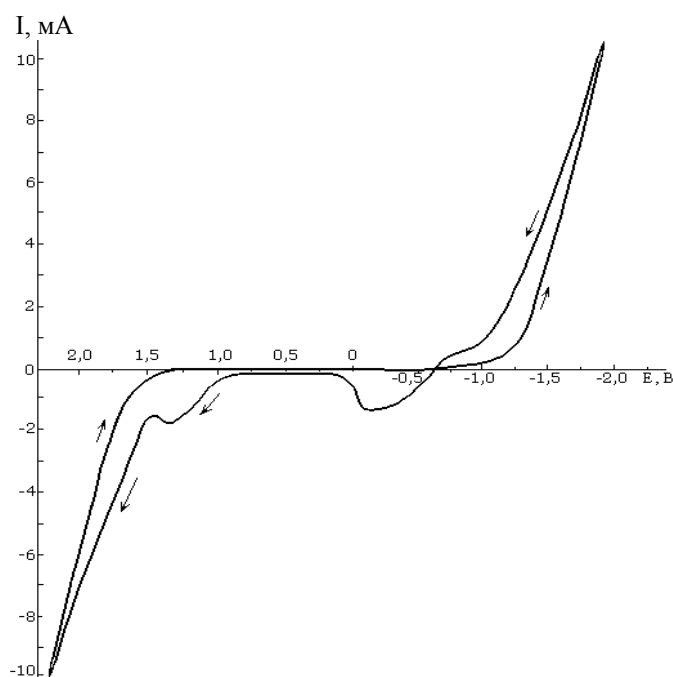


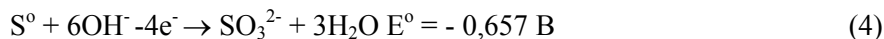
Рисунок 1 – Катодно-анодная циклическая вольтамперограмма серо-графитового электрода в 2 М КОН при  $v = 10 \text{ мВ/с}$  и  $t = 20 \text{ °С}$

Результаты исследования кинетических закономерностей позволяют сделать вывод о том, что окислительно-восстановительные реакции различных по составу полисульфид-ионов будут протекать с образованием одних и тех же конечных продуктов (сульфид-ионов) и с равной степенью завершенности. Реакцию превращения полисульфид-иона в сульфид-ион можно представить в виде:



При смещении потенциала из катодной области в анодную на полярограмме наблюдаются две волны с максимумами тока, один отчетливый при потенциале «минус» 0,25 В, а второй – при «плюс» 1,25 В. На основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно

полагать, что при анодной развертке первый максимум тока соответствует окислению полисульфид-ионов до элементарной серы, а второй – окислению свежееобразованной серы до сульфит-ионов по следующим реакциям:



Об образовании сульфит-ионов свидетельствуют результаты химического анализа продуктов электролиза, полученных после анодной поляризации серо-графитового электрода. Как видно, окисление свежееобразованной серы до сульфит-ионов протекает с высоким перенапряжением. Кроме того, в присутствии сульфит-иона на электроде наблюдается смещение потенциала выделения кислорода в более положительную область.

Изучение анодного поведения сера-графитового электрода после предварительной катодной поляризации при потенциале «минус» 1,75 В в зависимости от концентрации представлено на рисунке 2. Из зависимости  $\lg i - \lg C_{\text{кон}}$  определен порядок реакции образования серы и сульфит-ионов равный 0,41 и 0,44 соответственно, что характерно для сложных электрохимических реакций, протекающих через промежуточные стадии. Зависимость  $\lg i - \lg C_{\text{кон}}$  представлена на рисунке 3. Линейное возрастание скорости процессов с увеличением концентрации щелочи указывает на участие гидроксил-иона в окислении полисульфид-ионов и серы. Скорость процесса растворения элементарной серы в щелочных растворах возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением концентрации растворов. Хотя содержание сульфит-ионов в растворе обусловлено главным образом процессом окисления серы, некоторая доля их образуется также за счет реакции диспропорционирования серы в щелочной среде по уравнению:

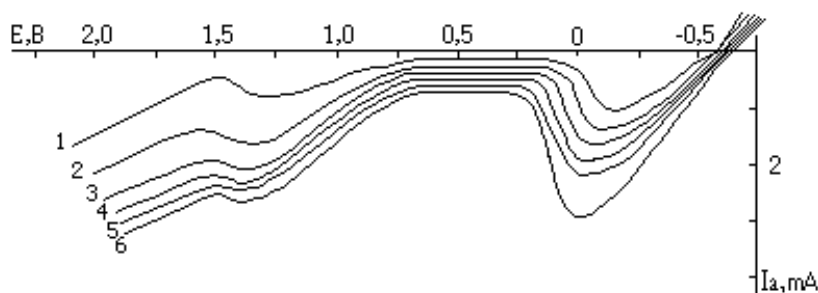
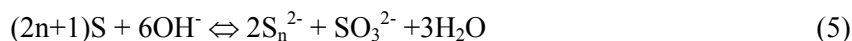


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые серо-графитового электрода в зависимости от концентрации KOH ( $v = 10 \text{ мВ/с}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ): 1 – 0,5 М; 2 – 1,0 М; 3 – 2,0 М; 4 – 3,0 М; 5 – 4,0 М; 6 – 5,0 М

Для выяснения характера анодной поляризации серо-графитового электрода было также изучено влияние температуры.

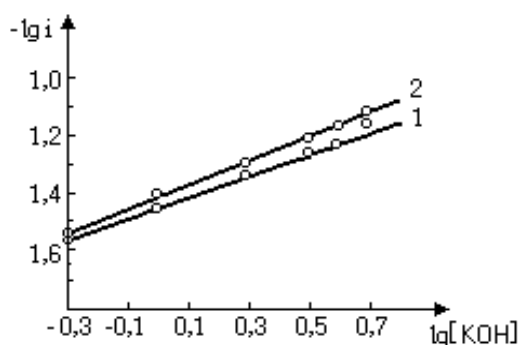


Рисунок 3 – Логарифмические зависимости величины максимумов тока окисления полисульфид-ионов (1) и серы (2) от концентрации электролита



Ход вольтамперограмм аналогичен поляризационным кривым, полученных при исследовании влияния концентрации электролита. При температурах 20-70 °С на всех полярограммах наблюдаются две волны окисления в виде четко выраженных максимумов тока, соответствующих окислению полисульфид-ионов и серы. Предельный ток при этом пропорционален температуре электролита.

Были сняты также потенциодинамические кривые в 1 М растворе гидроксида калия на серо-электроде при различных скоростях развертки потенциала (рисунок 4). Изучение влияния скорости развертки потенциала в интервале 5-100 мВ/с на серо-электроде показало, что с увеличением скорости развертки потенциала повышается высота максимумов тока окисления полисульфид-ионов и серы. Зависимости обоих пиковых токов, соответствующих окислению полисульфидов и образовавшейся серы от скорости развертки напряжения, имеют нелинейный характер (рисунок 5). Электродные процессы контролируются, вероятно, одновременно кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии [10].

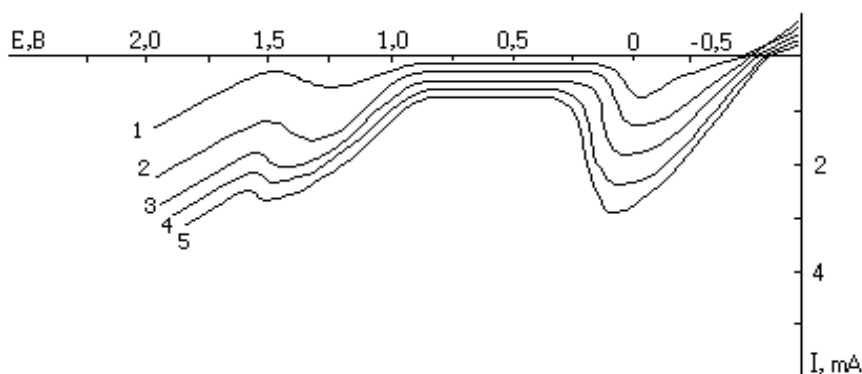


Рисунок 4 – Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-графитового электрода в зависимости от скорости развертки потенциала:  
1 – 5 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 20 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с,  $C_{\text{KOH}} = 2 \text{ M}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

На основании обработки поляризационных кривых для характеристики механизма процесса электроокисления-восстановления серы определены следующие кинетические параметры: коэффициенты переноса заряда ( $\alpha$ ), коэффициенты диффузии ( $D$ ), гетерогенные константы скорости электродного процесса ( $k_s$ ) и эффективная энергия активации процесса ( $E_a$ ) (таблица).

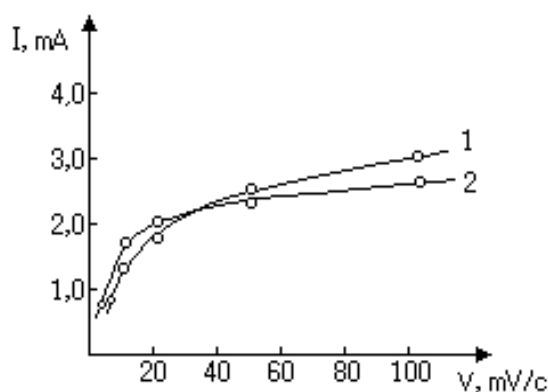


Рисунок 5 – Зависимость величины максимумов тока окисления полисульфид-ионов (1) и серы (2) от скорости развертки потенциала

Исходя из значений потенциала пика  $E_p$  и полупика  $E_{p/2}$  вольтамперограмм, коэффициенты переноса ( $\alpha$ ) электронов для первой и второй стадии анодных процессов рассчитаны по уравнению Мацуды и Аябе [11]:

$$\alpha = \frac{1,857RT}{nF(E_{P/2} - E_P)}, \quad (5)$$

где  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции.

Повышение температуры от 20 до 70 °С обуславливает незначительное снижение величины  $\alpha_1$  для стадии окисления полисульфид-ионов от 0,059 до значений 0,045 соответственно, характерных для необратимых процессов. Значения  $\alpha_2$  для второй стадии окисления серы до сульфит-ионов при тех же температурах показывают также необратимость процесса (0,049–0,034). Низкие значения коэффициентов переноса  $\alpha_2$  процесса окисления серы до сульфит-ионов позволяют сделать заключение о том, что вторая стадия переноса электронов является значительно более медленной, то есть очевидно, что торможение осуществляется на собственно электрохимической стадии.

Расчет гетерогенных констант скоростей электродных процессов проводили по уравнению Мацуды [12]:

$$\lg k_s = 1,14 - \lg \frac{f}{\sqrt{D}} + \frac{1}{2} \lg(\alpha \cdot n \cdot \nu) + \alpha \cdot n \cdot \frac{E_P}{0,059}, \quad (6)$$

где  $f$  – коэффициент активности ионов в электролите;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $\alpha$  – коэффициент переноса;  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции;  $\nu$  – скорость развертки потенциала, В/с;  $E_P$  – потенциал пика, В.

Как видно из таблицы, гетерогенная константа скорости первой стадии окисления полисульфид-ионов на порядок выше гетерогенной константы скорости второй ступени процесса. Низкие значения  $k_s$  второй стадии позволяют рассматривать ее как наиболее медленную в суммарном электродном процессе. Анализ констант скоростей электродного процесса окисления полисульфид-ионов и элементарной серы, согласно критериям по Мацуде и Аябе, свидетельствует о квазиобратимом протекании процессов на сера-графитовом электроде. Рассчитанное из температурно-кинетических зависимостей значение эффективной энергии активации  $E_a$  для первой стадии процесса в изученном температурном интервале 20–70 °С равно 11,45 кДж/моль, для второй стадии процесса наблюдается незначительное снижение энергии активации до 9,33 кДж/моль. Полученные значения энергии активации свидетельствуют о диффузионном контроле электрохимических процессов.

Кинетические параметры окисления серы

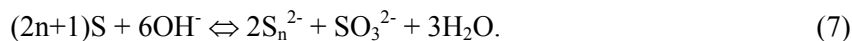
$\alpha$	$D$ , см <sup>2</sup> /с	$k_s$ , см/с	$E_a$ , кДж/моль
Для первой стадии $S_n^{2-} - 2e^- \rightarrow nS^0$			
0,059	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	11,45
Для второй стадии $S^0 + 6OH^- - 4e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 3H_2O$			
0,049	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	9,33

Таким образом, сопоставляя результаты поляризационных исследований с имеющимися в литературе данными по электрохимическому поведению серы и ее соединений, можно предположить следующую схему процессов, происходящих на серо-графитовом электроде.

В катодной области поляризации при отрицательных потенциалах происходит восстановление серы до полисульфидов различной формы по реакции (1). Результаты исследования кинетических закономерностей позволяют сделать вывод о том, что окислительно-восстановительные реакции различных по составу полисульфид-ионов будут протекать с образованием одних и тех же конечных продуктов (сульфид-ионов) и с равной степенью завершенности.

При смещении потенциала в анодную область происходит процесс окисления полисульфид-ионов до элементарной серы при значениях потенциалов «минус» 0,5 – 0 В по реакции (3), а предельный ток определяется скоростью диффузии полисульфид-ионов к поверхности электрода.

Второй максимум тока при потенциалах «плюс» 1,15 – «плюс» 1,25 В связан с окислением серы до сульфит-ионов по реакции (4). Скорость процесса окисления элементарной серы в щелочных растворах возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением концентрации растворов гидроксида калия. Хотя содержание сульфит-ионов в растворе обусловлено главным образом первичным процессом окисления элементарной серы, некоторая доля их образуется также за счет реакции диспропорционирования серы в щелочной среде по уравнению:



Температурные исследования показывают, что повышение температуры приводит к возрастанию скорости процесса электрорастворения серы. Анализ полученных результатов и рассчитанных кинетических параметров электродных процессов показал, что разряд-ионизация серы в щелочных растворах протекает в две последовательные стадии и является квазиобратимым процессом. Решающее влияние на скорость процесса в целом оказывает скорость стадии окисления серы до сульфит-ионов, являясь более медленной и имеющей, вероятно, смешанную природу контроля.

**Выводы.** Таким образом, на основании потенциодинамических поляризационных кривых установлен механизм электроокисления-восстановления серы на электроде и оценены кинетические параметры электроокисления серы. В области потенциалов между катодным восстановлением серы и ее анодным растворением, серо-графитовый электрод является устойчивым в исследованных растворах щелочи и на нем могут протекать окислительно-восстановительные процессы с участием серосодержащих ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Михнев А.Д., Баев А.В., Власова Ю.Ю. Анодное поведение серы в щелочных растворах на платине, кобальте и молибдене // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1988. - №2. - С. 55-58.
- [2] Томилов А.П., Каабак Л.В., Варшавский С.Л. Электролитическое восстановление серы // Ж. Всес. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. - 1963. - Т.8. - №6. - С. 703-705.
- [3] Hamilton I.C., Woods R. An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes // J. Appl. Electrochem. - 1983. - №6. - P. 783-794.
- [4] Marassi R., Mamantov G., Chambers J.W. Electrochemical behavior of sulfur and sulfide in molten sodium tetrachloroaluminate saturated with chlorid natria // J. Electrochem. Soc. - 1976. - V.123. - №8. - P. 1128-1132.
- [5] Kametani H., Kobayashi M., Yamada K. Электрохимическое окисление серы, активированной сульфидом меди // Нихон коге кайси, J. Mining and Met. Inst. Jap. - 1985. -V. 101. - №1173. - P. 725-731.
- [6] Баешов А., Баешова А.К., Лисова И.В., Борова Е.Н. Электрохимическое поведение дисперсной элементарной серы на твердых электродах в щелочных растворах // Комплексное использование минерального сырья. - 1989. - №8. - С. 20-23.
- [7] Киселев Б.А. О восстановлении на ртути элементарной серы из водных суспензий // Электрохимия. - 1969. - Т.5. - №6. - С. 725-726.
- [8] Жданов С.И., Киселев Б.А. Электрохимическое восстановление элементарной серы на ртути // Электрохимия. - 1969. - Т.5. - №2. - С.176-178.
- [9] Предпат. 17771 РК. Способ изготовления серо-графитового электрода/ Баешов А.Б., Мамырбекова А.К., Омарова А.К. и др.; опубл. 15.09.2006, бюл. №9.
- [10] Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. - М.: Мир, 1974. - 552 с.
- [11] Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. - М.: ВШ, 1983. - 191 с.
- [12] Будников Г.К. Принципы и применение вольтамперной осциллографической полярографии. - Казань: Изд. Казан. ун-та, 1975. - 197 с.

#### REFERENCES

- [1] Mihnev A.D., Baev A.V., Vlasova Ju.Ju. Izvestiia vuzov. Tsvetnaia metallurgii, **1988**, №2, 55-58 (in Russ.).
- [2] Tomilov A.P., Kaabak L.V., Varshavskij S.L. Zh. Vses. him. obshh-va im. D.I. Mendeleeva, **1963**, T.8, №6, 703-705 (in Russ.).
- [3] Hamilton I.C., Woods R. J. Appl. Electrochem., **1983**, №6, 783-794 (in Eng.).
- [4] Marassi R., Mamantov G., Chambers J.W. J. Electrochem. Soc., **1976**, V.123, №8, 1128-1132 (in Eng.).
- [5] Kametani H., Kobayashi M., Yamada K. Nihon koge kajsi, J. Mining and Met. Inst. Jap., **1985**, V. 101, №1173, 725-731 (in Eng.).
- [6] Baeshov A., Baeshova A.K., Lisova I.V., Borova E.N. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja, **1989**, №8, 20-23 (in Russ.).
- [7] Kiselev B.A. Jelektrohimija, **1969**, T.5, №6, 725-726 (in Russ.).

- [8] Zhdanov S.I., Kiselev B.A. *Jelektrohimiya*, **1969**, T.5, №2, 176-178 (in Russ.).
- [9] Predpat. 17771 RK. Sposob izgotovlenija sero-grafitovogo jelektroda/ Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K., Omarova A.K. i dr.; opubl. 15.09.2006, bjul. №9 (in Russ.).
- [10] Galjus Z. Theoretical basis of electrochemical analysis. M.:Mir, **1974**. 552 p. (in Russ.).
- [11] Gorohovskaja V.I., Gorohovskij V.M. Practical works by electrochemical methods of analysis. M.:VSh, **1983**. 191 p. (in Russ.).
- [12] Budnikov G.K. The principles and application of the current voltage oscillographic polarography. Kazan': Izd. Kazan.un-ta, **1975**. 197 p. (in Russ.).

**Айгуль Мамырбекова<sup>1</sup>, А. Б. Башов<sup>2</sup>, Айжан Мамырбекова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,  
<sup>2</sup>Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,  
<sup>3</sup>Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

### **СІЛТІЛІ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ КҮКІРТТІҢ ЭЛЕКТРОТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ КИНЕТИКАСЫ МЕН МЕХАНИЗМІН ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Жұмыста потенциодинамикалық әдіспен сілтілік ортада электрөткізгіш күкірт-графитті электродында жүретін күкірттің тотығу-тотықсыздану электродты процестерінің кинетикасы мен механизмі зерттелген. Күкірт-графитті электродында айнымалы токпен поляризациялау кезінде жүретін электродты процестердің механизмін зерттеу үшін анод-катодты және катод-анодты циклді поляризациялық қисықтар, сонымен қатар анодты поляризациялық қисықтар түсірілген. Поляризациялық өлшеулердің мәліметтері бойынша кинетикалық параметрлер: зарядтың тасымалдау коэффициенттері ( $\alpha$ ), диффузия коэффициенттері ( $D$ ), электродты процестің гетерогенді жылдамдық константалары ( $k_s$ ) және эффективті активтену энергиясы ( $E_a$ ) есептелінген. Алынған нәтижелер мен электродты процестердің есептелген кинетикалық параметрлердің талдауы бойынша сілтілік ортада күкірттің иондануы екі саты бойынша және квазикайтымды болып табылатындығы анықталды. Процестің жылдамдығына күкірттің сульфит-иондарға дейін тотығу сатысының жылдамдығы аса маңызды әсерін көрсетеді, бұл сатысы едәуір баяу жүреді және аралас табиғатқа ие. Күкірттің катодты тотықсыздану және оның анодты еру процестерінің потенциалдар аймағында күкірт-графитті электрод зерттелген сілті ерітінділерде тұрақты болып келетіндігі және оның бетінде құрамында күкіртті бар иондарының қатысында тотығу-тотықсыздану процестерінің жүру мүмкіндігі анықталды.

**Түйін сөздер:** күкірт, күкірт-графитті электрод, электрототығу-тотықсыздану, кинетикалық параметрлері, электрохимиялық еру.

#### **Сведения об авторах:**

Мамырбекова Айгуль Кумекбаевна – к.х.н., доцент; Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа химической инженерии и биотехнологии, кафедра биотехнологии. E-mail: aigul\_akm@mail.ru.

Башов Абдуали Башович – д.х.н., профессор; Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан. E-mail: aigul\_akm@mail.ru.

Мамырбекова Айжан Кумекбаевна – к.х.н., доцент; Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясауи, медицинский факультет, кафедра лабораторных дисциплин. E-mail: aizhan\_akm@mail.ru.

## **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 described work 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](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <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.nauka-nanrk.kz)

**ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)**

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

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т. М. Апендиев*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 11.10.2016.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

17,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 5.