

***Е. А. СТРЕЛЬЦОВ, **А. И. КУЛАК,
*С. М. РАБЧИНСКИЙ, *Т. А. АВЧИННИКОВА,
***С. К. ПОЗНЯК**

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА МАГНИЯ НА АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРА НА ПЛАТИНЕ В ХЛОРИДНО- КАЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

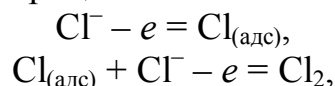
**Белорусский государственный университет (БГУ), Минск, Беларусь,*

***Институт общей и неорганической химии, Минск, Беларусь,*

****НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь.*

Одним из наиболее эффективных направлений глубокой переработки минерального хлоридного сырья — сильвинита, хлорида натрия, карналлита, является мембранный электролиз хлоридов с получением соответствующих щелочей, хлора, хлорпроизводных и других ценных химических продуктов [1]. В этих процессах наличие примесей ионов магния даже в незначительных концентрациях (порядка 10^{-5} – 10^{-6} моль/дм³) оказывает негативное влияние, приводя к быстрому выходу из строя катионообменных мембран [2,3]. По-видимому, это является одной из причин того, что к настоящему времени практически не изучались закономерности анодного выделения хлора в концентрированных растворах нескольких хлоридов, содержащих добавки $MgCl_2$. С другой стороны, представляет значительный интерес поиск путей глубокой (электрохимической) переработки смешанного хлоридного калий-магниевое сырьё — карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, без операции полного извлечения ионов магния из хлоридно-калиевого электролита.

Наиболее детально выделение хлора изучено на платине [4–6], графите [7] и оксидных рутениево-титановых анодах (ОРТА) [8,9]. На платиновом аноде наиболее вероятным является механизм разряд–электрохимическая десорбция:



причем в зависимости от степени заполнения поверхности адатомами хлора, величины адсорбции кислорода и ряда других параметров медленными могут быть как первая, так и вторая стадии [1,6,8].

Цель работы заключалась в исследовании влияния добавок $MgCl_2$ в водный раствор KCl (4 моль/дм³) на закономерности анодного окисления хлорид-ионов на платиновых электродах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочего электрода использовалась Pt-фольга толщиной 0,5 мм площадью 1,56 см². Плотность тока определялась на геометрическую

поверхность. Измерения проводили с помощью потенциостата Gamry G300, позволяющего учитывать омическое падение напряжения в электролите, в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространством. Температура раствора — 20 ± 1 °С. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, соединенный с поверхностью рабочего электрода через капилляр Луггина. Все потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Скорость развертки потенциала — 1 мВ/с.

Для приготовления растворов использовались реактивы KCl и MgCl₂ квалификации «х.ч.». Соли подвергали дополнительной перекристаллизации на бидистилляте. Растворы подкислялись соляной кислотой до pH 2.

Использовали Pt электроды с восстановленной и окисленной поверхностью. Для получения электродов с восстановленной поверхностью Pt электрод подвергали многократному (20 раз) циклированию потенциала в интервале от $-0,2$ до $+1,6$ В в $0,05$ моль/дм³ HCl с последующим выдерживанием при потенциале выделения водорода ($-0,23$ В) в течение 3 сек [10]. Для получения окисленной поверхности Pt электрод в растворе указанного выше состава подвергался циклированию потенциала (20 циклов) в интервале от $-0,2$ до $+1,6$ В с выдерживанием при потенциале $+1,6$ В в течение 60 сек. Согласно данным работы [4] при таких условиях обработки Pt электрода на его поверхности формируется устойчивая пленка фазового оксида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые в растворе KCl (кривая 1), растворе, содержащем одновременно KCl и MgCl₂ (кривые 2–4) и в индивидуальном растворе MgCl₂ (кривая 5). Концентрация хлорид-ионов в каждом из исследовавшихся растворов была постоянной. Из поляризационных кривых видно, что добавление MgCl₂ в раствор KCl приводит к существенному падению анодного тока. Следует отметить, что такое уменьшение тока происходит как на поверхности восстановленной, так и окисленной платины.

Равновесные потенциалы $E_p(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, рассчитанные по уравнению Нернста с использованием активностей хлорид-анионов (a_{Cl^-}), которые принимались равными средним ионным активностям (a_{\pm}) при парциальном давлении газообразного хлора, равном 1, приведены в таблице 1.

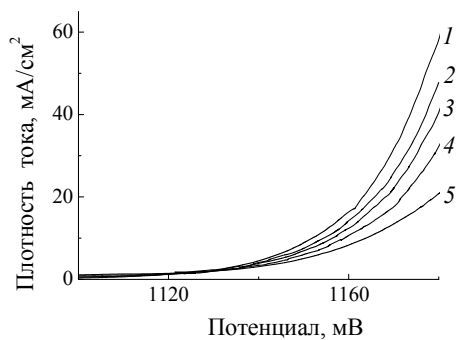
На начальных участках поляризационных кривых линейаризация в тафельских координатах $\eta - \lg i$ имеет место в области перенапряжений $\eta \leq 70$ мВ. По наклонам прямолинейных участков кривых определены тафельские коэффициенты b , а экстраполяцией зависимостей $\eta - \lg i$ на нулевое перенапряжение получены значения токов обмена (таблица 1).

Из приведенных данных следует, что с увеличением концентрации катионов магния в растворе возрастает коэффициент b и уменьшаются токи обмена.

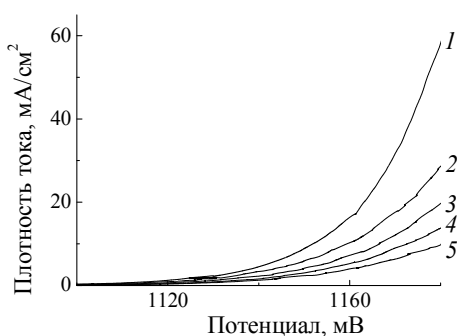
Характерно, что на поверхности окисленной платины токи обмена уменьшаются в 1,42, и еще более существенно — в 2,37 раза на поверхности восстановленной платины при увеличении активности $MgCl_2$ от 0 до 3,85 (рис. 2). Следует отметить, что зависимость токов обмена от активности $MgCl_2$ является близкой к линейной в широком интервале активностей.

С учетом данных фактов — существенного влияния состояния платиновой поверхности на ингибирующую способность добавок $MgCl_2$, близкую к линейной зависимость плотности анодного тока от молярности $MgCl_2$, других, приведенных в таблице 1 данных, можно предположить, что вероятной причиной падения токов окисления в присутствии ионов магния является вытеснение части разряжающихся адсорбированных на поверхности

платины хлорид-анионов. Такого рода конкурирующая адсорбция может быть эффективна лишь при условии, если адсорбирующиеся частицы заряжены отрицательно либо являются нейтральными, поскольку наблюдаемый эффект ингибирования реализуется не только на начальных участках тафелевских кривых, но и при высоких анодных поляризациях. Логично предположить, что роль таких частиц могут выполнять ионные ассоциаты, включающие катионные аквакомплексы $Mg(H_2O)_n^{2+}$ и нейтрализующие их заряд хлорид ионы. Учитывая высокую концентрацию хлорид-ионов в электролите, можно ожидать, что наряду с нейтральными ионными ассоциатами типа $\{[Mg(H_2O)_n^{2+}]2[Cl^-]\}^0$ в адсорбционном слое присутствуют отрицательно заряженные ассоциаты типа $\{[Mg(H_2O)_n^{2+}]3[Cl^-]\}^-$ и $\{[Mg(H_2O)_n^{2+}]4[Cl^-]\}^{2-}$.



a



б

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на Pt-электроде с восстановленной (*a*) и окисленной поверхностью (*б*) в растворах: 4 моль/дм³ KCl (1), 3 моль/дм³ KCl + 0,5 моль/дм³ MgCl₂ (2), 2 моль/дм³ KCl + 1 моль/дм³ MgCl₂ (3), 1 моль/дм³ KCl + 1,5 моль/дм³ MgCl₂ (4), 2 моль/дм³ MgCl₂ (5)

Токи обмена i_0 и тафелевские наклоны b в растворах хлоридов калия и магния на Pt-электродах с восстановленной и окисленной поверхностью

| Поверхность платины | Раствор с концентрацией соли (моль/дм ³) | b , мВ (наклон) | i_0 , мА/см ² | Равновесный потенциал E_p (Cl ₂ /Cl ⁻), мВ |
|---------------------|--|-------------------|----------------------------|---|
| Окисленная | 4 KCl | 35,8±0,9 | 0,61±0,05 | 1112 |
| | 3 KCl + 0,5 MgCl ₂ | 37,9±0,5 | 0,59±0,04 | 1115 |
| | 2 KCl + 1 MgCl ₂ | 39,6±0,8 | 0,56±0,04 | 1115 |
| | 1 KCl + 1,5 MgCl ₂ | 43,3±0,6 | 0,52±0,05 | 1111 |
| | 2 MgCl ₂ | 48,1±1,5 | 0,43±0,05 | 1102 |
| Восстановленная | 4 KCl | 30,4±0,5 | 0,71±0,03 | 1112 |
| | 3 KCl + 0,5 MgCl ₂ | 31,9±0,6 | 0,68±0,06 | 1115 |
| | 2 KCl + 1 MgCl ₂ | 34,2±0,7 | 0,61±0,03 | 1115 |
| | 1 KCl + 1,5 MgCl ₂ | 37,2±0,8 | 0,57±0,04 | 1111 |
| | 2 MgCl ₂ | 38,9±0,4 | 0,30±0,03 | 1102 |

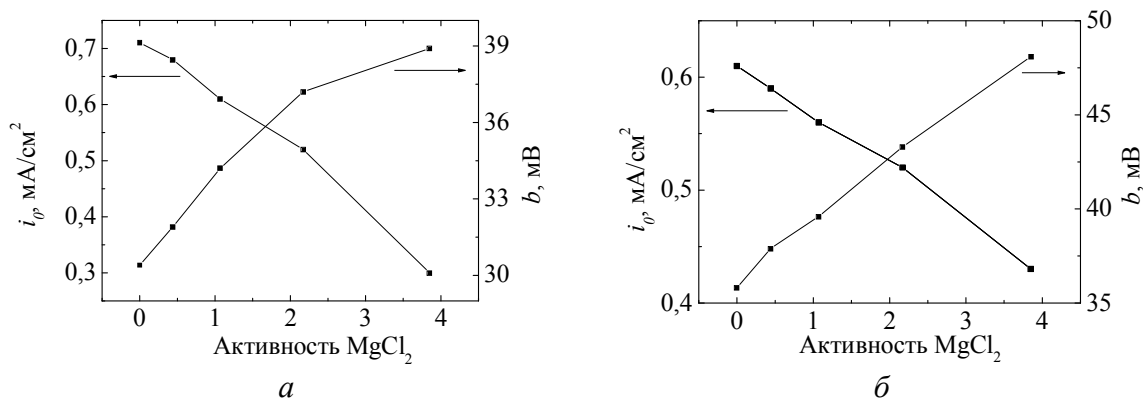


Рис. 2. Зависимость токов обмена i_0 и тафелевского коэффициента b от средней ионной активности $MgCl_2$ на Pt электроде с восстановленной (а) и окисленной поверхностью (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлен эффект влияния катионов Mg^{2+} на скорость анодного выделения хлора, проявляющийся в уменьшении как токов обмена реакции $Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$, так и плотности тока анодного окисления хлорид-ионов в

условиях анодной поляризации электрода. В концентрированных растворах хлоридов калия и магния, вследствие возрастания роли ион-ионных взаимодействий и формирования ионных ассоциатов типа $\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}]_m[\text{Cl}^-]\}^{2-m}$ происходит уменьшение поверхностной концентрации электроактивных анионов хлора, что, в конечном итоге, способствует общему снижению скорости реакции выделения молекулярного хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
2. *Crompton T. R.* Analysis of seawater. United Kingdom: Springer, 2006. 710 p.
3. *O'Brien T.F., Vommaraju T.V., Hine F.* Handbook of Chlor-Alkali Technology. Vol. 1: Fundamentals. New York: Springer, 2005. 386 p.
4. *Dickenson T., Greef E.* // *Electrochimica Acta*. 1969. Vol. 14, № 6. P. 467–489.
5. *Флисский М. М.* // *Электрохимия*. 1966. Т. 2, № 8. С. 942–946.
6. *Кришталик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
7. *Флисский М. М.* // *Электрохимия*. 1967. Т. 3, № 6. С. 770–773.
8. *Trasatti S.* // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 3. P. 369–382.
9. *Эренбург Р. Г., Кришталик Л. И., Ярошевская И. Л.* // *Электрохимия*. 1975. Т. 11, № 7. С. 1068–1072.
10. *Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А.* // *Доклады АН СССР*. 1958. Т. 118, № 3. С. 530–533.