

Определение подвижных форм железа в почвах (вытяжка Тамма)

Почва	τ_{X} , с	$\tau_{\text{X}+\text{Fe}}$, с	$\Delta\tau$, с	Содержание железа, г/кг почвы	
				Хронопотенциометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
Чернозем мощный	3,8	5,2	1,4	2,230	2,140
Содовый корковый солонец	2,7	5,7	3,0	0,743	0,693
Темно-серая оподзоленная	2,9	5,1	2,2	1,041	1,078
Серая оподзоленная	2,6	4,0	1,4	1,367	1,278
Черноземно-луговая солончаковая	2,1	4,1	2,0	0,826	0,867
Дерново-подзолистая	2,4	4,2	1,8	1,101	1,038

коэффициент вариации в диапазоне 10^{-6} — 10^{-5} М не превышал 5,5 %. Параллельно железо определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» (таблица).

По сравнению с традиционными колориметрическими приемами определение железа инверсионно-хронопотенциометрическим методом имеет преимущество благодаря простоте и экспрессности определений. Устранена необходимость дополнительных химических операций, связанных с окислением Fe (II) \rightarrow Fe (III), так как процесс электролитического концентрирования металла на электроде осуществляется в условиях гарантирующих восстановление Fe (II) и Fe (III). Методика применима для исследования окрашенных растворов.

1. Захаров М. С., Пнев В. В., Московских Л. А. Пленочная хронопотенциометрия с накоплением.— *Электрохимия*, 1971, 7, № 8, с. 1092—1095.
2. Пнев В. В., Карнаухов А. И. Теория вольт-амперометрии с заданным сопротивлением цепи.— *Укр. хим. журн.*, 1977, 43, № 5, с. 483—487.
3. Карнаухов А. И., Гриневич В. В., Скобец Е. М. Дифференциальный вариант инверсионной хронопотенциометрии с заданным сопротивлением в окислительной цепи.— Там же, 1973, 39, № 7, с. 718—723.
4. *Агрохимические методы исследования почв*.— М.: Наука, 1975.— 656 с.

Укр. с.-х. акад., Киев

Поступила 21.06.84

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРАТА НАТРИЯ В ДИАФРАГМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

А. К. Горбачев, В. Н. Потапов, Е. Ф. Максимчук

Качество получаемой каустической соды диафрагменным методом электролиза в значительной мере определяется содержанием в ней хлората натрия. Опыт работы диафрагменных хлорных электролизеров с окисно-рутениевыми титановыми анодами показал, что при повышенной плотности тока наблюдается повышенное содержание хлората натрия в католите, а затем в жидкой каустической соде. Процесс образования хлората натрия исследован в основном в бездиафрагменных электролизерах при получении хлората натрия и калия в области pH 6—10 [1—8] и не изучен в условиях работы диафрагменного хлорного электролизера при более низких значениях pH анолита [9].

Чтобы определить пути снижения содержания кислородсодержащих соединений хлора в каустической соде, изучали процессы образования гипохлорита и хлората натрия в анолите хлорного диафрагменного электролизера. В хлорных диафрагменных электролизерах наряду с основными процессами протекают побочные, которые и приводят к за-

Таблица 1

Значения ΔG_{298} и констант равновесия побочных реакций хлорного электролизера

Номер реакции	Побочные реакции	ΔG_{298} , кДж/моль	Константа равновесия	$\lg K_p$
1	$\text{Cl}_{2p} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$	19,37	$3,9 \cdot 10^{-4}$	-3,41
2	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	42,749	$3,23 \cdot 10^{-8}$	-7,49
3	$\text{HClO} + \text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-37,085	$3,36 \cdot 10^6$	6,53
4	$\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	-91,067	$1,07 \cdot 10^{16}$	16,03
5	$2 \text{ClO}^- + \text{HClO} = \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	-110,658	$1,9 \cdot 10^{19}$	19,28
6	$\text{ClO}^- + 2 \text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	-70,096	$2,19 \cdot 10^{12}$	12,34
7	$3 \text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	-25,081	$2,57 \cdot 10^4$	4,41
8	$6 \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^- - 6 e = 4 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{O}_2 + 2 \text{ClO}_3^-$	74,466	—	—
9	$\text{HClO} = 1/2 \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	-51,084	10^9	8,99
10	$\text{ClO}^- = 1/2 \text{O}_2 + \text{Cl}^-$	-93,998	$3,47 \cdot 10^{16}$	16,54
11	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2 \text{OH}^- + \text{Cl}^-$	171,457	—	—

грязнению католита гипохлоритом и хлоратом натрия. Возможность протекания этих процессов обусловлена термодинамическими характеристиками системы $\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$, а скорость — кинетикой побочных реакций. Рассмотрим основные термодинамические характеристики этой системы.

Изобарно-изотермические потенциалы реакций рассчитывали по формуле

$$\Delta G_{298} = \Sigma \Delta G_{298} \text{ПР} - \Sigma \Delta G_{298} \text{ПВ},$$

где ПР — продукты реакции; ПВ — исходные вещества или ионы. Значения ΔG_{298} для веществ и гидратированных ионов брали из справочников [10—12].

Результаты расчетов основных термодинамических характеристик побочных реакций приведены в табл. 1. Судя по величине ΔG_{298} и констант равновесия побочных реакций, самопроизвольно со значительными концентрациями конечных продуктов будут протекать реакции (3) — (6), способствующие образованию гипохлорита и хлората натрия в растворе, и реакции (8) — (10), снижающие концентрацию HClO и гипохлорита натрия в растворе.

Используя термодинамические характеристики приведенных реакций, можно оценить основные формы активного хлора при различных рН анолита, рассчитать равновесные концентрации активного хлора, хлорноватистой кислоты и ионов ClO^- . Формы активного хлора в анолите могут определять механизм и кинетику образования хлората натрия в диафрагменных электролизерах.

В соответствии с реакцией (1) хлорноватистая кислота находится в равновесии с растворенным хлором. Константа гидролиза равна:

$$K_r = \frac{[\text{HClO}] \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{[\text{Cl}_{2p}]}, \quad (12)$$

где $[\text{Cl}_{2p}]$ — концентрация растворенного хлора; a_{H^+} , a_{Cl^-} — активность ионов H^+ и Cl^- соответственно; $[\text{HClO}]$ — концентрация HClO в растворе.

Учитывая, что в кислых средах основная форма активного хлора в растворе — HClO и растворенный хлор [13], находим

$$[\text{Cl}_{2p}] = C_{a.x} - [\text{HClO}], \quad (13)$$

где $C_{a.x}$ — концентрация активного хлора в кислых растворах.

Из уравнений (12) и (13) получим

$$[\text{HClO}] = \frac{K_r \cdot C_{a,x}}{K_r + a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}. \quad (14)$$

Согласно реакции (2), хлорноватистая кислота находится в равновесии с ионами ClO^- . Концентрации HClO и ClO^- через константу диссоциации K_d равны:

$$[\text{HClO}] = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot C'_{a,x}}{K_d + a_{\text{H}^+}}; \quad (15)$$

$$[\text{ClO}^-] = \frac{K_d \cdot C'_{a,x}}{K_d + a_{\text{H}^+}}, \quad (16)$$

где $C'_{a,x}$ — концентрация активного хлора в слабокислых и щелочных растворах.

Уравнения (10) и (14) позволяют оценить соотношение основных форм активного хлора в кислых растворах, а уравнения (15) и (16) — в слабокислых, нейтральных и щелочных средах.

В кислых средах

$$\frac{[\text{HClO}]}{C_{a,x}} = \frac{K_r}{K_r + a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}, \quad (17)$$

$$\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{HClO}]} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{K_r}, \quad (18)$$

в нейтральных и щелочных растворах —

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{C'_{a,x}} = \frac{K_d}{K_d + a_{\text{H}^+}}; \quad (19)$$

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{K_d}{a_{\text{H}^+}}. \quad (20)$$

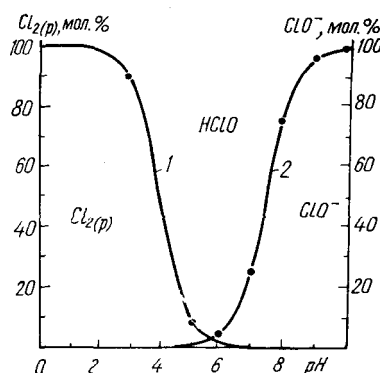
Используя эти уравнения, построили диаграмму равновесных соотношений основных форм активного хлора в зависимости от pH анолита с концентрацией хлорида натрия 263,2 г/л при температуре 293 К и давлении хлора 101,3 кПа (рисунок). В расчетах при построении диаграммы активность ионов Cl^- оценивали, исходя из среднего коэффициента активности хлорида натрия ($f_{\pm} = 0,828$ [14]), остальные константы принимали равными: $K_d = 3,23 \cdot 10^{-8}$ [9, 15], $K_r = 3,9 \cdot 10^{-4}$ [9]. Такие значения констант подтверждены термодинамическими расчетами (табл. 1).

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы. В сильноокислых растворах ($\text{pH} < 2$) невозможно образование хлората натрия по реакциям (5)–(8), так как в этих условиях основной формой активного хлора является растворенный хлор. В области pH анолита 2–5 (кривая 1) активный хлор находится в форме HClO и растворенного хлора, а ионы ClO^- практически отсутствуют. Последнее подтверждено экспериментально в работе [1]. Поэтому есть основание утверждать, что образование хлората натрия по реакциям (5), (6), (8) вряд ли возможно. Учитывая значительную долю HClO в активном хлоре при pH 3–6, предпочтение следует отдать реакции образования хлората натрия (7). Только при pH раствора более 6, где активный хлор находится в форме HClO и ClO^- , образование хлората натрия может протекать по реакциям (5), (6), (8).

В хлорных диафрагменных электролизерах pH анолита может изменяться в широких пределах — от 3 до 7. Поэтому требуется экспериментально подтвердить возможные варианты образования хлората натрия в этих условиях. Для определения кинетических характеристик процесса образования хлората натрия в анолите необходимо прежде

всего определить, химическим или электрохимическим путем идет образование хлората натрия в хлорном диафрагменном электролизере. Этот вопрос является спорным даже в процессах получения хлоратов натрия и калия. В одних работах отдается предпочтение химическому и совместному образованию хлоратов щелочных металлов [1—5], в других — электрохимическому [6—8].

Опыты проводили в термостатированной стеклянной ячейке при температуре 353 К. В анодное пространство ячейки вмонтирован окисно-рутениевый титановый анод площадью 30 см² и распылитель газа для подачи хлора от внешнего источника, которым служил электролизер для электролиза соляной кислоты. Платиновый катод отделен от анодного пространства пористой стеклянной диафрагмой. В анодное пространство ячейки заливали 100 мл забуферированного раствора. Растворы готовили на основе хлорида натрия кон-



центрацией 4,5 н. с добавкой необходимого количества соляной кислоты или фосфатной смеси. При проведении эксперимента непрерывно контролировали pH раствора с помощью вмонтированных в ячейку электродов.

Диаграмма зависимости состава активного хлора от pH раствора.

При изучении химического образования хлората натрия на ячейку не подавали напряжения и тем самым полностью исключали протекающие реакции электрохимического окисления ионов (8). Хлор в ячейку вводили через распылитель газа от внешнего хлорного электролизера. Через некоторые промежутки времени отбирали пробы для определения гипохлорита и хлората натрия. Чтобы определить количество хлората натрия, образовавшегося электрохимическим путем в указанных условиях, через ячейку пропускали ток и находили количество кислородсодержащих соединений хлора. В идентичных условиях за одинаковое время сравнивали количество образовавшегося хлората натрия без пропускания тока через ячейку и при пропускании. По разности определяли количество хлората натрия, образовавшегося электрохимическим путем. Опыты проводили при объемной плотности тока 3,5 и 33—46 А/л. Последние соответствуют объемным плотностям тока в электролизерах типа БГК-50. Основные условия и результаты приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что основное количество хлората натрия (94—100 %) образуется в хлорных диафрагменных электролизерах химическим путем. В растворах хлорида натрия с pH 2,1 хлорат получен в незначительных количествах. Этот факт объясняется тем, что

Полученные данные показывают, что основное количество хлората натрия (94—100 %) образуется в хлорных диафрагменных электролизерах химическим путем. В растворах хлорида натрия с pH 2,1 хлорат получен в незначительных количествах. Этот факт объясняется тем, что

Таблица 2
Образование NaClO₃ химическим и электрохимическим путем

pH раствора	Анодная плотность тока, А/м ²	Объемная плотность тока, А/л	Концентрация NaClO ₃		Доля NaClO ₃ (%), образовавшегося	
			при продувке хлора	при электролизе	химическим путем	электрохимическим путем
2,1	1450	3,5	0,02	0,02	100,0	0
2,8—3,0	1450	46,0	0,14	0,14	100,0	0
4,0—6,0	1450	46,0	0,52	0,53	98,1	1,9
6,0—8,0	1450	3,5	0,48	0,50	96,0	4,0

в сильноокислых средах ($\text{pH} \leq 2,1$) в анолите отсутствует активный хлор в форме ClO^- и весьма незначительна его концентрация в форме HClO (см. рисунок). Следует отметить, что при более высоких pH доля хлората натрия, образовавшегося электрохимическим путем, несколько увеличивается. Судя по диаграмме (кривая 2), этот факт объясняется значительной долей ионов ClO^- в растворе при $\text{pH} > 6$.

Интересно было определить основные кинетические параметры реакции химического образования хлората натрия в условиях хлорного диафрагменного электролизера. Кинетику образования хлората натрия изучали в забуферированном растворе, приготовленном на основе раствора хлорида натрия (4,5 моль/л) с добавкой необходимого количества фосфатной смеси и соляной кислоты. Опыты проводили в термостатированном стеклянном реакторе, в который были вмонтированы стеклянный и каломельный электроды, позволяющие непрерывно контролировать pH раствора. В раствор добавляли гипохлорит натрия из расчета $2,3 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-1}$ г·экв/л. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и определяли содержание активного хлора и хлората натрия. По этим результатам рассчитывали выход хлората натрия и константу скорости его образования.

Как показано выше, в области pH 3—6 химическое образование хлората натрия наиболее вероятно по реакции (7). В этом случае скорость реакции образования NaClO_3 равна:

$$V = K_c [\text{HClO}]^3, \quad (21)$$

где K_c — константа скорости реакции.

Подставляя значения $[\text{HClO}]$ из уравнения (14) в выражение (21), получим

$$\frac{dC}{dt} = K_c \frac{K_r^3 \cdot C_{a,x}^3}{(K_r + a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})^3}. \quad (22)$$

Интегрируя и решая уравнение (22) относительно K_c , получим формулу для расчета:

$$K_c = \frac{(K_r + a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})^3}{2K_r^3 \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{C_{\tau,a,x}^2} - \frac{1}{C_{0,a,x}^2} \right), \quad (23)$$

где $C_{0,a,x}$ и $C_{\tau,a,x}$ — концентрация активного хлора в растворе в начале опыта и через определенное время соответственно; τ — время, с.

Используя экспериментальные результаты по изменению концентрации активного хлора во времени, рассчитывали константы скорости реакции при различных pH раствора (табл. 3). Найденные величины констант скорости образования хлората натрия удовлетворительно согласуются с данными работы [2]. Полученные значения констант скорости свидетельствуют о том, что химическая стадия образования хлората натрия не может лимитировать его образование в анолите. Хлор в анодном пространстве имеется в большом избытке и также не может лимитировать образование хлората натрия при pH анолита более 4.

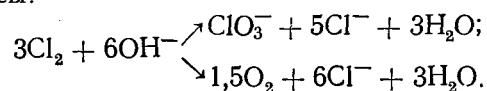
Основным фактором, определяющим концентрацию образовавшегося хлората натрия в анолите хлорного диафрагменного электролизера,

Т а б л и ц а 3
Константы скорости химической реакции образования хлората натрия

Температура, К	Константы скорости реакции при pH анолита		
	4	5	6
298	$0,0064 \pm 0,0010$	$0,0072 \pm 0,0010$	$0,0062 \pm 0,0012$
323	$0,055 \pm 0,014$	$0,088 \pm 0,018$	$0,087 \pm 0,013$
353	$0,614 \pm 0,011$	$1,15 \pm 0,35$	$0,95 \pm 0,11$

является рН анолита, который зависит от количества ионов OH^- , падающих в анолит через диафрагму, и расхода щелочи на различные реакции. В анодном пространстве ионы OH^- расходуются, с одной стороны, на образование гипохлорита (реакции (2)–(4)) и хлората натрия (реакции (5)–(7)), с другой — на нейтрализацию кислоты, образующейся при анодном выделении кислорода ($\text{H}_2\text{O} - 2e = \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$), и химическое образование кислорода в результате разложения хлорноватистой кислоты (реакция (9)) и гипохлорита натрия (реакция (10)). Судя по величине ΔG_{298} (см. табл. 1), эти реакции в условиях электролиза должны протекать самопроизвольно.

Представляя процессы суммарными реакциями, исходя из начальных веществ, получим следующую схему расхода хлора и щелочи на побочные процессы:



Анализ приведенных реакций, протекающих в анолите, показывает, что чем больше щелочи, поступившей в анолит, будет израсходовано на выделение кислорода и нейтрализацию рассола, тем меньше в одинаковых условиях будет образовываться хлората натрия.

Таким образом, эффективными методами снижения хлората натрия в хлорных диафрагменных электролизерах являются подача подкисленного рассола и ускорение процесса разложения HClO и ClO^- . Для этого необходимо подобрать эффективные катализаторы разложения данных веществ.

1. Кокоулина Д. В., Кришталюк Л. И. Об объемной реакции образования хлората натрия в анолите хлорного электролизера.— *Электрохимия*, 1971, 7, вып. 3, с. 346—352.
2. Флисс И. Е., Быняева М. К. О процессе самоокисления в растворах гипохлорита натрия.— *Журн. прикл. химии*, 1957, 30, № 3, с. 339—345.
3. Hammar L., Wranglen G. Cathodic and anodic efficiency losses in chlorate electrolysis.— *Electrochim. acta*, 1964, 9, N 1, p. 1—16.
4. Шляпников В. А., Филиппов Т. С. К вопросу об образовании хлоратов при электрохимическом способе их получения. 1.— *Электрохимия*, 1966, 2, № 11, с. 1273—1281.
5. De Valera V. The mechanism of chloride electrolysis.— *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, N 2, p. 250—260.
6. Foerster F. The electrolysis of hypochlorite solutions.— *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1924, 46, p. 23—50.
7. Foerster F. *Electrochemie Wässeriger Lösungen*.— Leipzig: Barth, 1922.— 900 S.
8. Über die Sauerstoffabscheidung und Chloratbildung bei der Alkalichloridelectrolyse mit verschiedenen Anodenmaterialien / H. H. Walter, H. D. Portmann, R. Kressner, H. Hoffmann.— *Chem. Tech.*, 1978, 30, N 12, S. 640—642.
9. Хейфец Л. И., Гольдберг А. Б., Мазанко А. Ф. Физико-химические основы математического моделирования хлорных электролизеров с фильтрующей диафрагмой.— *Итоги науки: Сер. Электрохимия* / ВИНТИ, 1983, 19, с. 244—276.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— Т. 2. 916 с.
11. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник.— М.: Химия, 1977.— 390 с.
12. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.— 396 с.
13. Бондаренко Н. В. Автореф. канд. дис.— М., 1980.— 18 с.
14. Справочник химика / Под ред. Б. Л. Никольского.— М.; Л.: Химия, 1964.— 1008 с.
15. Кришталюк Л. И. Исследование влияния условий электролиза на стойкость графитовых анодов хлорной ванны.— *Журн. прикл. химии*, 1961, 34, № 8, с. 1807—1814.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 25.05.84