системах по данным парожидкостного равновесия.

Экспериментальные данные по изучению равновесия жидкость-пар в системе  $UF_6$ -BrF<sub>3</sub> позволяют проводить расчёты дистилляционных и ректификационных процессов разделения указанной системы на чистые компоненты и определять их оптимальные условия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Оствальд Р.В., Жерин И.И., Усов В.Ф. Изучение фазового равновесия жидкость пар в системе UF<sub>6</sub>—BrF<sub>3</sub> при 343,15 и 353,15 К // Современные техника и технологии: Труды IX междунар. научно-практ. конф. молодых учёных. Томск, 2003.
- Fischer J., Vogel R.C. Phase Equilibrium in the Condensed Systems Uranium hexafluoride – Bromine Trifluoride and Uranium hexafluoride – Bromine Pentafluoride // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – № 19. – P. 4829–4832.
- Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И. и др. Объемные свойства IF<sub>5</sub> и BrF<sub>3</sub>. Сообщение 1. Давление насыщенного пара пентафторида иода // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — Вып. 3. — С. 252—263.

Работа выполнена при поддержке гранта по фундаментальным исследованиям в области технических наук Министерства образования РФ № 017с2003 и гранта межотраслевой программы сотрудничества между Министерством образования РФ и Министерством РФ по атомной энергии № 032с2003 г.

- Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И. и др. Объемные свойства IF<sub>5</sub> и BrF<sub>3</sub>. Сообщение 2. Давление насыщенного пара пентафторида брома // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 263–273.
- Ярым-Агаев Н.Л., Калинченко В.П. // Математические методы химической термодинамики. — Новосибирск, 1982. — С. 118—126.
- Хала Э., Пик И., Фрид В. и др. Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г. Морачевского. — М.: Иностранная литература, 1962. — 438 с.
- Walter B., Eberhard J. Uran. Varbindungen mit Fluor. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie /Trg/ – Bd. c 8.: Berlin, Spriger, 1980. – 301 s.

УДК 621.357.2.035.4 (088.8)

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА КF·nHF

В.М. Беляев

Томский политехнический университет E-mail: belyaev vm@tpu.ru

Впервые предложен механизм электродных процессов электролиза расплава KF·nHF, сопровождающийся одновременным протеканием на катоде нескольких реакций. Сначала идет разряд ионов  $H^+$  или ионов  $(HF)_nH^+$ , а затем, после достижения соответствующего напряжения, в выделении водорода участвуют ионы  $K^+$ . Основной результат электролиза обеспечивается окислением на аноде ионов  $(HF)_nF^-$  до молекулярного фтора, а на катоде — восстановление ионного комплекса  $K^+(HF)_nF^-$  с выделением молекулярного водорода. Механизм обоснован термодинамическим анализом возможных суммарных электрохимических реакций, подтверждается теоретическими представлениями об электропроводности электролитов и объясняет аномальные явления электролиза расплава KF·nHF. Расчетные значения равновесных напряжений наиболее вероятных суммарных электродных реакций, обеспечивающих основной результат электролиза расплава KF·nHF, равны 3,51 В для KF·2HF при 363 К и 3,13 В для KF·HF при 523 К.

Слабая изученность механизма и кинетики процессов, протекающих при электролизе системы КF-HF, является одной из причин низкой плотности тока. Считается, что около 30 % рабочего напряжения фторных электролизеров расходуется на анодное перенапряжение. При этом величина перенапряжения от 3 до 4 В является исключением из всех известных электрохимических процессов. Анодное перенапряжение общепринято объяснять омическим перенапряжением, перенапряжением от газовых пузырьков и перенапряжением торможения передачи заряда [1]. Многие исследователи [2-4] считают, что газовое перенапряжение и торможение передачи заряда – связанные проблемы, которые вызваны формированием на анодной поверхности слоя фторированного углерода,  $(CF_x)_n$ .

При создании условий локального затвердевания электролита в тонкой пленке вблизи электродной поверхности раздела имеет место большое катодное перенапряжение, которое может достигать 8 В или даже выше. Впервые это явление было обнаружено в наших исследованиях среднетемпературного и высокотемпературного электролиза с принудительной циркуляцией электролита, выполненных по закрытой тематике в 1971–1974 гг. и частично опубликованных позднее в работах [5, 6]. В частности, на рис. 1 изображены экспериментальные зависимости напряжения на ячейке от состава электролита, полученные при исследовании высокотемпературного электролиза при плотностях тока 0,5; 1,0 и 1,5 А/см<sup>2</sup> (сплошные линии). Для сравнения на этом рисунке пунктирной линией показано расчетное падение напряжения на омическом сопротивлении электролита,  $\Delta U_{\mathfrak{M}}$ , при А/см<sup>2</sup>. Примерно 20 лет спустя экспериментальное и теоретическое исследование данного вопроса в среднетемпературном режиме электролиза опубликовали S.Y. Qian и B.E. Conway [7].



**Рис. 1.** Зависимость напряжения на ячейке от состава электролита при w=0,2 м/с, t = 250±2 °C

В работе [8] при анализе омического перенапряжения электролиза расплава KF·nHF при  $n \approx 1$  в интервале температур t = 250...280 °C обнаружено, что при плотностях тока примерно до 0,05 A/см<sup>2</sup> электропроводность расплава аномально низка. В интервале 0,05...0,15 A/см<sup>2</sup> электропроводность плавно увеличивается и затем устанавливается ее значение, которое примерно в 19 раз выше начального.

Еще одной особенностью рассматриваемого процесса является то, что нет определенности ни в механизме электродных реакций, ни в величине равновесного напряжения суммарной электрохимической реакции, протекающей на электродах [7–9], что, в свою очередь, не позволяет изучать и кинетику электродных процессов.

В экспериментах по исследованию влияния принудительной циркуляции электролита на параметры работы биполярного среднетемпературного электролизера [10] производилась запись вольтамперных характеристик (*i*–U) при помощи двухкосамопишущего ординатного потенциометра ПДС-021М. Обработка 134 характеристик, подобных изображенной на рис. 2, которые были получены при постепенном повышением напряжения на электродах, показала, что среднее значение напряжения, при котором появляется заметный ток,  $E_0 = 2,06\pm0,13$  В. Далее, примерно до 4,5 В, имеется прямолинейная начальная ветвь, которой также как и в работе [7], очевидно, отвечает низкая электропроводность электролита. В переходной области (примерно 4,5...5,5 В), отношение  $\Delta i/\Delta U$  начинает возрастать, а затем, в основной ветви, остается практически постоянным. Среднее значение так называемого напряжения разложения, т.е. напряжения, получаемого экстраполяцией на нулевую плотность тока основной ветви *i*-U характеристики,  $U_0 = 5,27 \pm 0,13$  В. Среднее значение отношений угловых коэффициентов начальной и конечной ветвей i-U характеристик, соответствующее отношению электропроводностей согласно [8], составляет величину 14,3±1,1. Однако возможно, что начальный ток в работе [10] связан с течением процесса только на крайних электродах (без включения в работу биполярного электрода).



Рис. 2. Вольт-амперные характеристики биполярного электролизера с двумя ячейками при С<sub>н</sub> = 41,6% вес., t = 90 °С и w = 1,2 м/с





Анализ 42 аналогичных характеристик (рис. 3), полученных в исследованиях по влиянию скорости движения электролита, *w*, относительно электродов на параметры работы униполярного высокотемпературного электролизера [6], дает среднее значение "напряжения разложения"  $U_0 = 4,78\pm0,18$  В при  $C_{\rm HF} \ge 26,0$ % вес. и t = 245...278 °C. Среднее значение  $E_0$  и отношение угловых коэффициентов начальной и конечной ветвей *i*–U характеристик определить невозможно из-за очень малой величины тока начальной ветви.

В работах [11, 12] предполагается, что при плавлении системы KF–HF в расплаве присутствуют ионы K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> и молекулы HF. Однако из анализа ряда работ, посвященных исследованию различных свойств системы KF–HF, следует несколько другое предположение об ионном составе рассматриваемого расплава.

Во-первых, из диаграммы плавкости системы КF–HF [13] следует, что из пяти соединений типа КF·nHF, образующихся в этой системе, лишь одно, КF·HF, имеет ярко выраженный сингулярный угол, свидетельствующий о том, что при плавлении оно практически не разлагается на образующие его компоненты. Это говорит о том, что при плавлении системы KF–HF с концентрацией HF больше, чем в соединении KF·HF ( $C_{\rm HF} = 25,6\%$  вес.) в расплаве будут находиться в различных соотношениях все соединения типа KF·nHF и молекулы HF, а при  $C_{\rm HF} \le 25,6\%$  – только KF·HF и KF.

Во-вторых, исследованиями систем  $MeF_x$ –HF [14–21] установлено, что при диссоциации фторидов щелочных металлов в HF образуется только два типа простых ионов:  $Me^+$  и HF<sub>2</sub>. Ионы щелочных металлов в этих расплавах являются слабо сольватированными. Ион HF<sub>2</sub> является термически устойчивым соединением. Отщепление молекулы HF от него, согласно [11, 22], требует затраты энергии приблизительно 60 ккал/моль. Поэтому избыточные, по отношению к стехиометрическому составу бифторидов щелочных металлов, MeF·HF, молекулы HF входят в сольватную оболочку ионов HF<sub>2</sub>, образуя с ними достаточно устойчивые соединения типа H<sub>n</sub>F<sub>n+1</sub><sup>-</sup>. Энергия связи молекул HF с ионами HF<sub>2</sub> равна приблизительно 7...8 ккал/моль [23].

Совокупность вышесказанного позволяет предполагать, что при C<sub>HF</sub> > 25,6 % вес. состав расплавленной системы KF–HF представлен, в основном, ионами K<sup>+</sup>, HF<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>F<sub>5</sub> и молекулами HF, а при C<sub>HF</sub> < 25,6% вес. – ионами K<sup>+</sup>, HF<sub>2</sub> и молекулами KF.

Вероятность присутствия в расплаве KF·nHF ионов  $H^+$  (простых или сольватированных) должна быть очень низкой. Тем не менее, только их наличие может объяснить разность электропроводностей, обнаруженную A.J. Arvia и J.B. Cusminsky [8].

Общеизвестно, что электропроводность любых электролитов равна сумме электропроводностей анионов и катионов. В нашем случае

$$\chi = \chi_{K^{+}} + \sum_{n} \chi_{(HF)_{n}F^{-}} + \sum_{n} \chi_{(HF)_{n}H^{+}}, \qquad (1)$$

где  $\gamma_i$  – электропроводность отдельного иона, которую в теоретической электрохимии представляют произведением концентрации образующего ион электролита,  $c_i$ , степени его диссоциации,  $\alpha_i$ , подвижности иона,  $\lambda_i$ , и его заряда,  $z_i$ . Тогда, если в токообразующей электрохимической реакции участвуют не все ионы, то омическая составляющая перенапряжения будет определяться только суммой электропроводностей участвующих в процессе электролиза ионов. Очевидно, что именно такая модель одновременного протекания нескольких электродных реакций отвечает процессу электролиза расплава KF·nHF, когда при малых напряжениях в катодном процессе участвуют только ионы Н<sup>+</sup> (простые или сольватированные), а затем, после достижения соответствующего напряжения, включаются ионы K<sup>+</sup>.

Последовательность включения электродных реакций в сопряженный процесс, в случае отсутствия данных по теплоте образования,  $\Delta H_T^0$ , и энтропии,  $S_T^0$ , ионов в расплаве KF·nHF, можно определить по значениям ЭДС, *E*, или равновесных напряжений, *-E*, возможных суммарных токообразующих электродных реакций, которые вычисляются по формулам [24]:

$$E = E_{P,T}^{0} + \Delta E; \ E_{P,T}^{0} = -\frac{\Delta G_{P,T}^{0}}{nF}; \ \Delta E = -\frac{RT}{nF} \sum_{i} v_{i} \ln q;$$
  
$$\Delta G_{P,T}^{0} = \Delta H_{298}^{0} + \sum_{i} v_{i} (H_{T}^{0} - H_{298}^{0})_{i} - (2)$$
  
$$-T[\Delta S_{298}^{0} + \sum_{i} v_{i} (S_{T}^{0} - S_{298}^{0})_{i}],$$

где  $E_{P,T}^0$  – стандартная величина ЭДС суммарной электрохимической реакции при давлении P и температуре T;  $\Delta G_{P,T}^0$ ,  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии рассматриваемой реакции, соответственно;  $v_i$ ,  $a_i$ ,  $(H_T^0 - H_{298}^0)_i$  и  $(S_T^0 - S_{298}^0)_i$  – стехиометрические коэффициенты, активности и высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии веществ, участвующих в суммарной электрохимической реакции, соответственно; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея. Стехиометрические коэффициенты, а исходных веществ – отрицательны.

Вероятные электродные реакции при электролизе расплава KF·nHF представлены в табл. 1, из которой видно, что на аноде выделение газообразного фтора в виде атомов или молекул возможно по реакциям **A** или **B**. Выделение на катоде газообразного водорода в атомарном или молекулярном виде с участием простых или сольватированных ионов H<sup>+</sup> возможно по реакциям **C**, **D**, а с участием ионов K<sup>+</sup> – по реакциям **E**, **F** и **G**, **H**. Возможно также и выделение металлического калия по реакции **I** с дальнейшим выделением водорода химическим путем.

Вероятные анодные реакции			Вероятные катодные реакции			
Α	$(HF)_n F^ e^- \iff F^+ + n(HF)$	С	$(HF)_n H^+ + e^- \rightleftharpoons H + n(HF)$			
В	$2(HF)_n F^ 2e^- \iff F_2 + 2n(HF)$	D	$^{2}(\mathrm{HF})_{n}\mathrm{H}^{+}+2\mathrm{e}^{-}\rightleftharpoons\mathrm{H}_{2}+2\mathrm{n}(\mathrm{HF})$			
		E	$K^+ + (HF) + e^- \rightleftharpoons H + KF$			
		F	$2K^+ + 2(HF) + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2KF$			
		G	$2K^{+} + (HF)_{n}F^{-} + e^{T} \iff H + (n-1)(HF) + 2KF$			
		Н	$4K^{+} + 2(HF)_{n}F^{-} + 2e^{i} \iff H_{2} + 2(n-1)(HF) + 4KF$			
		I	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$			

Таблица 1. Вероятные электродные реакции при электролизе расплава KF-nHF

Таблица 2. Вероятные реакции при электролизе расплава КF·nHF в условно молекулярной форме

Суммарная электрохимическая реакция							
A+C	$HF \pm e \rightleftharpoons H + F$						
A + D	$2HF \pm 2e^{-} \overleftrightarrow{H_2} + 2F$						
B + C	$2HF \pm 2e^{-} \rightleftharpoons 2H + F_{2}$						
B + D	$2HF \pm 2e^{-} \overleftrightarrow{H_2} + F_2$						
A + E	KF nHF±e ↔ H+F+KF+(n-1)HF						
A + F	2KF nHF $\pm$ 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> +2F+2KF + 2(n-1)HF						
B + E	$2KF nHF \pm 2e^{-} \rightleftharpoons 2H + F_2 + 2KF + 2(n-1)HF$						
B + F	$2KF nHF \pm 2e^{-} \rightleftharpoons H_2 + F_2 + 2KF + 2(n-1)HF$						
A + G	2KF nHF±e <sup>+</sup> → H+F+2KF+(2n-1)HF						
A + H	4KF nHF $\pm$ 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> +2F +4KF + 2(2n-1)HF						
B + G	4KF nHF $\pm$ 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ 2H +F <sub>2</sub> +4KF + 2(2n-1)HF						
B + H	4KF nHF $\pm$ 2e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> +F <sub>2</sub> +4KF + 2(2n-1)HF						
A + I	KF nHF±e → K+F+nHF						
B + I	$2KF nHF \pm 2e^{-} \rightleftharpoons 2K + F_2 + 2nHF$						

Так как теплоты образования,  $\Delta H_7^0$ , и энтропии,  $S_7^0$ , ионов в расплаве KF·nHF неизвестны, то для приближенного расчета допустимо записать вероятные суммарные электродные реакции в условномолекулярной форме (табл. 2). Результаты расчета значений ЭДС по формулам (2) и термодинамическим свойствам веществ, участвующих в суммарных электродных реакциях (табл. 3), сведены в табл. 4.

Неизвестные значения энтропии и высокотемпературных составляющих трифторида калия, KF·2HF, приняты в расчете равными аналогичным значениям для KF·HF. Для расчета  $\Delta E$  активность HF принята равной его парциальному давлению,  $p_{HF}$ , над расплавом KF·nHF; активности получаемых на электродах газов приняты равными их парциальному давлению, т.е.  $(1-p_{HF})$ ; активности остальных веществ,  $a_i$ , приняты равными единице. Ассоциация молекул HF в расчетах не учитывается.

Вероятные суммарные электродные реакции в табл. 4 разбиты на четыре группы:

- Выделение водорода разрядом на катоде ионов (HF)<sub>n</sub>H<sup>+</sup> по реакциям **D** и **C**.
- 2. Выделение водорода с участием ионов K<sup>+</sup> и молекул HF по реакциям E и F.

Таблица 3. Термодинамические свойства веществ [24] для расчета равновесных напряжений суммарных электродных реакций при электролизе системы KF—HF

			r						
Вещество и его агрегатное состояние*		A 770	$S_{298}^{0},$ кал/(моль•К)	Высокотемпературные составляющие**					
		$\Delta H_{f,298}^{\circ},$ ккал/моль		$(H_T^0 - H_{298}^0)$	), ккал/моль	$(S_T^0 - S_{298}^0)$ , кал/(моль·К)			
				<i>T</i> =363 K	<i>T</i> =523 K	<i>T</i> =363 K	<i>T</i> =523 K		
KF HF	К	-	-	1,9	10	3,5	17		
KF 2HF	К	-299,8	-	-	-	-	-		
KF	К	-135,90	15,917	1,2	2,7	3,0	6,7		
K	К	0	15,34	1,3	2,2	3,8	6,0		
F	Г	18,88	37,917	0,5	1,2	1,5	3,0		
F <sub>2</sub>	Г	0	48,44	0,7	1,8	2,2	4,5		
Н	Г	52,098	27,391	0,5	1,2	1,4	2,8		
H <sub>2</sub>	Г	0	31,208	0,7	1,6	2,0	3,8		
HF	Г	-64,8	41,51	0,6	1,6	1,7	3,8		
* к – кристаллическое, г – газообразное;									
** определены интерполированием									

Суммарные электродные реакции			<i>T</i> =363	К (расплав	KF·2HF)	<i>Т</i> =523 К (расплав КF·HF)					
		$\Delta G^0_{298}$	$\Delta G^0_{P,T}$	$-E_{P,T}^{0}$	$-\Delta E$	-E	$\Delta G^0_{298}$	$\Delta G^0_{P,T}$	$-E_{P,T}^{0}$	$-\Delta E$	-E
		ккал/моль		В			ккал/моль		В		
1	B + D	130,60	130,77	2,84	0,10	2,94	130,60	131,20	2,84	0,12	2,96
	A + D	160,20	158,64	3,44	0,10	3,54	160,20	154,45	3,35	0,12	3,47
	B + C	227,78	226,56	4,91	0,10	5,01	227,78	222,92	4,83	0,12	4,95
	A + C	128,69	127,21	5,52	0,10	5,62	128,69	123,09	5,34	0,12	5,46
2	B + F	155,14	139,45	3,02	0,10	3,12	153,68	135,08	2,93	0,00	2,93
	A + F	177,15	162,10	3,51	0,10	3,61	175,69	159,65	3,46	0,00	3,46
	B + E	252,31	235,24	5,10	0,10	5,20	250,85	226,80	4,92	0,00	4,92
	A + E	140,95	131,55	5,70	0,05	5,75	140,22	125,03	5,42	0,00	5,42
3	B + H	179,67	148,13	3,21	0,30	3.51	176,75	138,96	3,01	0,12	3.13
	A+H	209,27	176,01	3,82	0,30	4.22	206,35	162,21	3,52	0,12	3.64
	B + G	276,84	243,92	5,29	0,30	5.59	273,92	230,68	5,00	0,12	5.12
	A + G	153,22	135,90	5,89	0,30	6,29	151,76	126,97	5,51	0,12	5.63
4	B + I	282,24	262,99	5,70	-0,17	5,53	280,78	250,13	5,42	-0,13	5,29
	A+I	163,50	150,66	6,53	-0,20	6,33	162,77	135,37	5,87	-0,13	5,74

**Таблица 4.** Расчетные значения равновесных напряжений (—Е) суммарных электродных реакций при электролизе системы *KF*—*HF* (*P* = 1 бар)

- 3. Выделение водорода с участием ионов К<sup>+</sup> и ионов (HF)<sub>n</sub>F<sup>-</sup> по реакциям G и H.
- 4. Восстановление ионов К<sup>+</sup> до металлического калия по реакции **I**.

Наиболее вероятные катодные реакции первой и второй групп отвечают начальной (до 3 В) области напряжения *i*–*U* характеристики. Из этих двух электродных реакций с близкими равновесными напряжениями на катоде будет преобладать реакция **D** (-E = 2,94...2,96 В), т.к. реакция **F** (-E = 2,93...3,12 В) обеспечивается только диффузией молекул HF, а реакция **D** – диффузией и миграцией ионов (HF)<sub>n</sub>H<sup>+</sup>.

При этом участие в переносе тока ионов  $K^+$  маловероятно, что, согласно формуле (1), дает низкую электропроводность расплава на начальной ветви *i*-*U* характеристики.

При достижении предельного тока по ионам (HF)<sub>n</sub>H<sup>+</sup> (или уравнивания порядков массовых скоростей доставки ионов (HF), H<sup>+</sup> и молекул HF) доля участия ионов K<sup>+</sup> в катодном процессе начнет расти, что отразится на i-U характеристике изменением ее угла наклона. Однако, как видно из табл. 4, в переходной области *i*-U характеристики с участием ионов К<sup>+</sup> возможно протекание не только катодной реакции F, но и катодной реакции H (близки равновесные напряжения суммарных электродных реакций, которые лежат в интервале -E = 3,13...3,51 В). По кинетическим соображениям реакция Н будет преобладать из-за значительно более высокой концентрации (HF), F-ионов, чем молекул HF, несмотря даже на то, что у  $(HF)_{n}F^{-}$ -ионов обратное направление миграции. Очевидно, что именно реакции В и Н будут обеспечивать основной результат электролиза расплава KF·nHF – выделение на аноде молекулярного фтора за счет окисления ионов  $(HF)_{n}F^{-}$ , а на катоде – выделение молекулярного водорода восстановлением ионного комплекса  $K^+(HF)_nF^-$ . Равновесное напряжение этой суммарной электродной реакции для KF·2HF при 363 K равно 3,51 B, а для KF·HF при 523 K – 3,13 B.

Полученные теоретические значения равновесных напряжений начальной ветви *i*–U характеристики (2,94 В для KF·2HF и 2,96 В для KF·HF) хорошо согласуются с визуальными наблюдениями за началом выделения газов на аноде и катоде при электролизе системы KF–HF. Так, например, выделение пузырьков водорода при электролизе соединения KF·2HF при  $t \approx 100$  °C начинается при напряжении 3,2 ± 0,2 В [25–27], а выделение пузырьков фтора при электролизе соединения KF·HF при t = 250...282 °C – при напряжении 2,65...2,77 В [28–30].

Кроме этого, правильность термодинамического анализа возможных электрохимических реакций при электролизе системы KF–HF подтверждает и тот факт, что молекулярный характер выделения фтора в вероятных электродных реакциях рабочей области i-U характеристики хорошо объясняет большую инертность углеродистых анодов к фтору, чем, например, к кислороду при электролизе водных растворов.

Катодная реакция **H**, обеспечивающая выделение водорода в области основной ветви i-U характеристики, также хорошо объясняет появление при низких концентрациях HF в электролите большого катодного перенапряжения и его рост с уменьшением концентрации HF (рис. 1). Очевидно, что отвод из приэлектродного слоя молекул KF, образующихся в результате протекания рассматриваемой катодной реакции, невозможен без наличия избыточного, по отношению к стехиометрическим составам соединений KF·2HF или KF·HF, содержания HF. Таким образом, термодинамические расчеты и литературные данные подтверждают предлагаемый впервые механизм электролиза расплава KF·nHF с одновременным протеканием нескольких электродных реакций. Сначала в катодном процессе участвуют только простые или сольватированные ионы H<sup>+</sup>, низкая концентрация которых вызывает быстрый рост напряжения. После достижения соответствую-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fluorine chemistry: a comprehensive treatment // Mary Howe-Grant, Editor Encyclopedia reprint series, 1995, Sec. 1. – P. 1–27.
- Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. 1988. V. 18. - P. 839-848.
- Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. 1990. V. 20. - P. 916-924.
- Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. 1990. V. 20. – P. 925–931.
- Kurin N.P., Shashkin B.F., Belyaev V.M., Lozhkomev S.N., Sviridov A.B., Duisebaev B.O. Development of high intensive middle temperature fluorine elektrolyzers // 15<sup>th</sup> Intern. Symp. on Fluorine Chemistry. – Vancouver, Canada, 1997.
- Курин Н.П., Шашкин Б.Ф., Беляев В.М и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 92–101.
- Qian S.Y., Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. 1994. V. 24. - P. 195-200.
- Arvia A.J., Cusminsky J.B. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. - P. 1019-1032.
- 9. Brown O.R. // Electrochem. Acta. 1980. V. 25. P. 367-368.
- Kurin N.P., Shashkin B.F., Belyaev V.M. et al. Development of chemical and physical basis of high-intensity methods of fluorine electrochemical production and construction of high unit production unipolar and bipolar fluorine electrolyzers // 12<sup>th</sup> Intern. Congress of Chemical and Process Eng. – Praha, 1996.
- Саймонс Дж. Фтор и его соединения: В 2 т. М.: Иностранная литература, 1953. – Т. 1.
- Cusminsky J.B. // Rev. Fac. cienc. quim. Univ. nac. La Plata. 1964. – V. 34. – P. 183.
- Cady G.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. -P. 1431-1434.

щего напряжения, в перенос тока включаются ионы  $K^+$ , что приводит к значительному увеличению суммарной электропроводности электролита. Расчетные значения равновесных напряжений этих наиболее вероятных суммарных электродных реакций **B** и **H**, которые обеспечивают основной результат электролиза расплава KF·nHF, равны 3,51 B при 363 K для KF·2HF и 3,13 B при 523 K для KF·HF.

- 14. Woolf A.A. // J. Chem. Soc. 1950. № 12. P. 3678-3681.
- Clifford A.F., Beachell H.C., Jack W.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957. – V. 5. – P. 57–70.
- Waugh J.S., Humphrey F.B., Yost D.M. // J. Phys. Chem. 1953. – V. 57. – P. 486–490.
- Peterson S.W., Levy H.A. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. -P. 1416-1418.
- Gote G., Tompson H. // Proc. Roy. Soc. 1951. V. 210A. -P. 206.
- 19. Forrester J.D. et al. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 58.
- 20. Darmois E. // J. Chem. Phys. 1956. V. 53. P. 445.
- Федотова Т.Д., Опаловский А.А., Габуда С.П. // В кн.: Радиоспектрографические методы в структурных исследованиях. – М.: Наука, 1967. – С. 213.
- 22. Almlof J. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 17. P. 49-52.
- 23. Аджемян Ц.А., Куценок Ю.Б., Сапрохин А.М. // Сб. статей ГИПХ. Л., 1968. С. 113.
- Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1970. — 519 с.
- 25. Watanabe N. et al. // J. Electrochem. Soc. Japan. 1961. V. 29. P. 177.
- 26. Rudge A.J. // Chem. Ind. (London). -1949. -V. 16. -P. 247-253.
- 27. Rudge A.J. // Chem. Ind. (London). -1956. -V. 23. -P. 504-511.
- Cusminsky J.B., Arvia A.J. // An. Asoc. quim. Argent. 1962. -V. 50. - P. 321.
- 29. Dmowski W. // Przem. chem. 1971. V. 50. P. 492.
- Fredenhagen H.K., Kreft O.T. // Z. Elektrochem. 1929. Bd. 35. – S. 670.