

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

УДК 541.138

В. И. АСТАШКО, В. Б. ДРОЗДОВИЧ, Г. И. НОВИКОВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ИОДАТА КАЛИЯ И ВОДОРОДА

Исследование электролиза щелочных растворов иодида калия с получением иодата калия и водорода представляет значительный интерес не только для электросинтеза иодата как окислителя, но и с точки зрения использования этого процесса в термоэлектрохимическом цикле разложения воды на водород и кислород [1]. С этой целью электрохимическое окисление иодида калия проводят в присутствии бихромата калия при повышенной температуре [2—5] в соответствии с суммарным уравнением



Используя стандартные термодинамические характеристики индивидуальных соединений для реакции (1), находим: $\Delta G_{298}^0 = 618,418$ кДж/моль; $\Delta H_{298}^0 = 678,174$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^0 = 200,556$ Дж/(моль·К).

Теоретическое напряжение разложения определится из соотношения

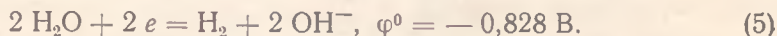
$$E^0 = - \frac{\Delta G_{298}^0}{zF}, \text{ В}, \quad (2)$$

где ΔG_{298}^0 — изменение термодинамического потенциала, Дж/моль; z — количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, $z=6$; F — константа Фарадея, $F=9,6484 \cdot 10^4$ Кл/г-эquiv. Отсюда $E^0=1,068$ В. Эта величина близка к значениям э. д. с. электрохимических стадий комбинированных циклов получения водорода из воды, которые оцениваются как практически осуществимые [6].

В связи с отсутствием некоторых термодинамических величин при повышенных температурах зависимость теоретического напряжения разложения от температуры (табл. 1) рассчитываем, используя выражения (2) и (3):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (3)$$

Температурный коэффициент теоретического напряжения разложения для реакции (1) составляет $\frac{dE}{dT} = -0,00034$ В/град. Величина напряжения разложения для стандартных условий соответствует электродным процессам:



Для практического осуществления электролиза исследовалось анодное окисление иодида калия на окиснорутениево-титановых анодах (ОРТА), анодах с активным слоем на основе двуокиси свинца, платино-титановых анодах (ПТА), графите ПГ-50, ПГ-40, МПГ-6 и электродном графите ЧЭЗ (ГОСТ 11256-76).

Электрохимическая активность анодов исследовалась методом снятия гальваностатических поляризационных кривых относительно нормального окиснорутутного электрода сравнения с использованием потенциостата П-5827 М в стеклянной ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере ар-

Таблица 1

Зависимость теоретического напряжения разложения от температуры

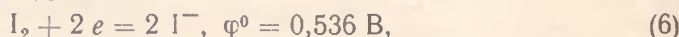
Т, К	298	313	333	348	363
ΔG_T^0 , кДж/моль	618,42	615,41	611,4	608,99	605,38
E_T , В	1,068	1,063	1,056	1,051	1,046

гона с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Поляризационные кривые снимались от низких плотностей тока к высоким. При каждой плотности тока электрод выдерживался до постоянного потенциала. Перед каждым опытом электрод промывался исследуемым раствором и поляризовался анодно током 10^{-2} А/см², после чего раствор заменялся. Исходные растворы щелочи предварительно подвергались длительному электролизу с использованием платиновых электродов. Растворы готовились на бидистиллированной воде с применением реактивов квалификации х. ч. Термостатирование ячейки проводилось с помощью термостата И-10 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Воспроизводимость величин стационарных потенциалов на графитовых электродах составляла ± 10 мВ.

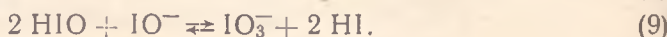
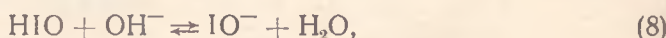
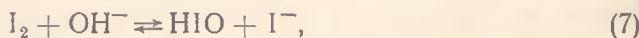
Аноды с активным слоем из двуокиси свинца [2, 4] и платино-иридиевого сплава [7] используются для электросинтеза кислородных соединений хлора, брома и иода. Как видно из рис. 1, двуокисно-свинцовые аноды имеют значительно более положительный потенциал по сравнению с другими электродами.

Каталитическая активность и селективность ОРТА и ПТА обеспечивают высокую скорость анодного окисления иодида калия и чистоту целевого продукта. Однако низкая коррозионная стойкость ($\sim 0,06$ г/1000 А·ч) и высокая стоимость делают нерентабельным их практическое использование.

Следует отметить, что на гладком платиновом электроде при потенциалах более 0,35 В наблюдается интенсивное окрашивание приэлектродного слоя. Это свидетельствует о том, что при анодном окислении иодида калия в щелочном растворе возможно как прямое образование иодата калия по уравнению (4), так и образование молекулярного иода по уравнению



с последующим химическим превращением его в иодат по реакциям:



При этом увеличение pH раствора до 14 и температуры до 80 °С, а также перемешивание электролита приводят к быстрому исчезновению окраски вследствие возрастания скорости химического превращения иода в иодат, что согласуется с данными [2, 3, 11].

Среди графитовых анодов наиболее электрохимически активны электроды из графита МПГ-6 и ЧЭЗ (рис. 1, кривая 3) с открытой пористостью 13 и 16%. Наряду с этим аноды из графита обладают

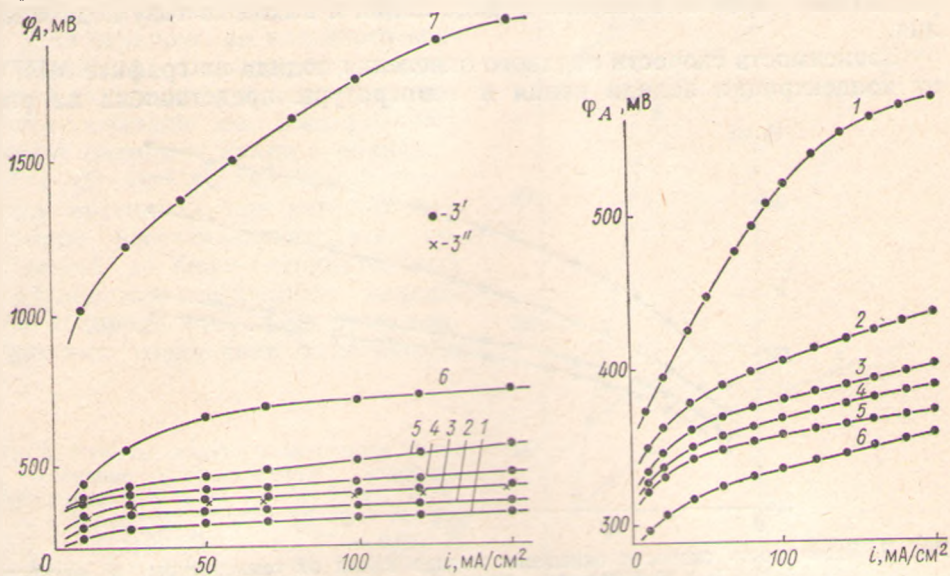


Рис. 1. Поляризационные кривые для анодов: 1 — ОРТА, 2 — ПТА, 3 — МПГ-6 (3'), ЧЭЗ (3''), 4 — ПГ-40, 5 — ПГ-50, 6 — PbO₂ при pH=9-10, 7 — PbO₂ при pH=14. Электролит: 1,5 М KI, 1 М КОН, 25 °С

Рис. 2. Влияние концентрации иодида калия на скорость анодного окисления иодида при температуре 75 °С в 1 М КОН: 1 — 0,3 М; 2 — 0,6; 3 — 0,9; 4 — 1,2; 5 — 1,5; 6 — 3 М

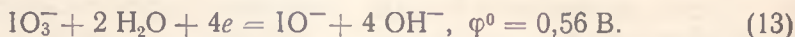
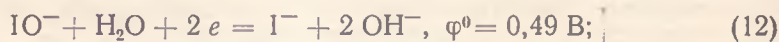
приемлемой коррозионной стойкостью, равной ~0,1 г/1000 А·ч. Более низкая электрохимическая активность графитов ПГ-50 и ПГ-40 (рис. 1, кривые 4, 5), по-видимому, обусловлена уменьшением рабочей поверхности анодов в результате адсорбции иода [8] и экранирования пор электрода вследствие торможения отвода продуктов окисления — иода и иодата, которые имеют большую плотность по сравнению с остальным электролитом [9, 10].

В случае пористых графитовых электродов наблюдается менее интенсивное окрашивание приэлектродного слоя вследствие накопления иода в порах и, по-видимому, частичное его превращение в иодат и гипонитрит по реакциям [12]:



Для графитовых электродов наблюдается снижение потенциала начала выделения иода с 0,43 до 0,34 В при увеличении концентрации иодида калия в растворе от 0,3 до 1,5 М. Необходимо указать, что в присутствии молекулярного иода в 0,2—1 М растворе щелочи устанавливается смешанный обратимый потенциал $\phi^0 = 0,35 \text{ В}$ (по н. в. э.). Это

соответствует данным работ [13, 14]. Кроме того, возможно образование иодата [12] по реакциям



Изучено влияние состава электролита и условий проведения электролиза на скорость окисления иодида калия и выход по току иодата калия.

Зависимость скорости анодного окисления иодида на графите МПГ-6 от концентрации иодида калия и температуры представлена на рис.

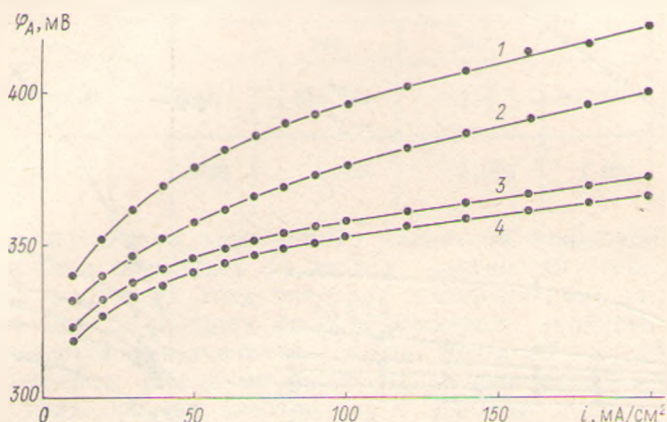


Рис. 3. Зависимость скорости окисления иодида калия от температуры в растворе 1,5 М KI, 1 М КОН: 1 — 25 °С; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 75 °С

2, 3, откуда следует, что оптимальные условия электролиза находятся в области концентрации иодида 1,0—1,5 М и температуры 60—80 °С. Дальнейшее увеличение концентрации иодида калия недопустимо ввиду снижения растворимости иодата в четырехкомпонентной системе KI—KIO₃—KOH—H₂O. Проведение электролиза при температуре более 85—

Таблица 2

Влияние состава и условий электролиза на выход по току (η , %) иодата калия

Концентрация KI, М (1 М КОН, $6,8 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 А/см ² , 80 °С)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	—
η , %	95,7	96,9	97,4	98,5	99	—
Температура, °С (1,5 М KI, 1 М КОН, $6,8 \times 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 А/см ²)	25	40	60	70	80	90
η , %	96,5	96,9	97,5	97,8	98,3	97,5
Концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, М $\cdot 10^3$ (1,5 М KI, 1 М КОН, 80 °С, 0,1 А/см ²)	0,385	1,76	3,38	6,76	10,13	13,51
η , %	97	97,3	97,7	98,4	99,3	99
Плотность тока, А/см ² (1,5 М KI, $6,8 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 М КОН, 80 °С)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
η , %	95,4	98,5	96,8	96,9	96,5	96,6
Концентрация КОН, М (1,5 М KI, $6,8 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 80 °С, 0,1 А/см ²)	0,01	0,1	0,2	0,5	1	—
η , %	96	97	98	97,7	98,3	—

90 °С связано с интенсивным ростом газонаполнения и увеличением омических потерь в электролите [15].

Влияние состава электролита и условий электролиза на выход по току иодата калия представлено в табл. 2. Как видно из нее, выход по току иодата калия составляет 95—99%. Снижение выхода объясняется протеканием побочных процессов: окисления графита и восстановления иодата на катоде.

Для ограничения катодного восстановления кислородных соединений галогенидов и получения высоких выходов по току [16—20] вводят бихромат калия в количестве $(1-5) \cdot 10^{-2}$ М. Последний повышает потенциал, при котором происходит восстановление этих соединений до более отрицательных значений, чем потенциал выделения водорода [16]. При этом кислородные соединения галогенидов

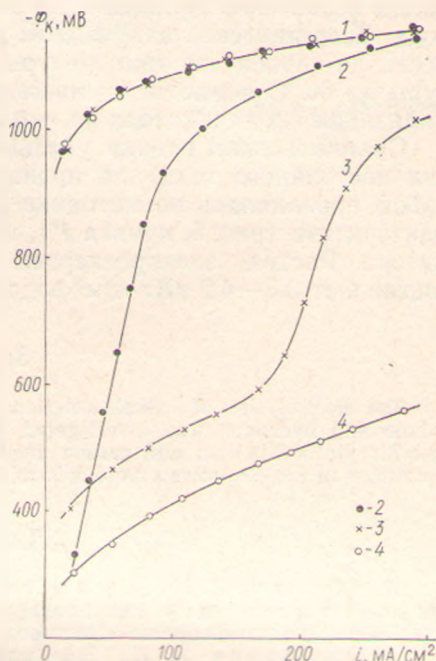


Рис. 4. Влияние иодата и бихромата калия на катодное восстановление водорода. Электролит: 1,5 М KI, 1 М КОН, 75 °С. 1 — с бихроматом калия $6,7 \cdot 10^{-3}$ М; 2 — без бихромата калия; 3 — 0,14; 4 — 0,3 М KIO_3

могут восстанавливаться только на поверхности, которая не покрыта окисной пленкой, ионами хромата, адсорбированным водородом или гидроксил-ионами [20].

На рис. 4 показано влияние бихромата на катодное восстановление водорода. С увеличением концентрации иодата калия восстановление его происходит настолько глубоко, что на катоде из палладированного титана не наблюдается выделения водорода до плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ (рис. 4). В присутствии бихромата скорость выделения водорода (рис. 4,

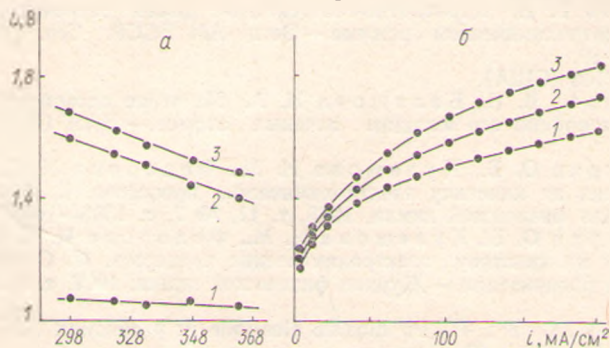


Рис. 5. Напряжение на ячейке электролизера в зависимости от температуры T, K (при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$) (а) и вольт-амперная характеристика электролизера при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (б). Межэлектродное расстояние 5 мм. а) 1 — теоретическое напряжение разложения; 2 — напряжение разложения без учета омических потерь; 3 — напряжение на ячейке. Электролит 1,5 М KI, 1 М КОН. б) 1 — 1,5 М KI; 2 — 0,6 М KI; 3 — 0,3 М KI в 1 М КОН

кривая 1) не зависит от концентрации иодата. Это позволяет проводить электролиз в бездиафрагменных электролизерах, что значительно упрощает конструкцию аппарата.

Влияние температуры на напряжение электролиза при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ представлено на рис. 5, откуда следует, что основной вклад в баланс напряжения на ячейке вносит поляризация анода и катода. Теоретическое напряжение разложения (рис. 5, кривая 1) практически не зависит от температуры, в то время как увеличение температуры до 80°C приводит к снижению омических потерь и суммарной поляризации анода и катода на $\sim 0,2 \text{ В}$.

Сравнительная оценка удельных энергозатрат (в виде электроэнергии постоянного тока) на производство водорода рассмотренным способом проводилась по методике [15] на основании вольт-амперных характеристик (рис. 5, кривая 1'), полученных для лабораторного электролизера. Расход электроэнергии при плотности тока $500\text{--}1500 \text{ А/м}^2$ составляет $3,8\text{--}4,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ водорода и $1,1\text{--}1,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ иодата калия.

Summary

The electrolysis of alkali solutions of potassium iodide resulting in potassium iodate and hydrogen was investigated. The electrochemical activity of different oxidic metallic platinum-titanium and carbon anodes were studied. The optimal composition and conditions of the electrolysis were determined.

Литература

1. Асташко В. И., Дроздович В. Б., Ерошов М. Е. и др. О возможности получения водорода в иодид-иодатном термоэлектрическом цикле.— Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Электрохимическая энергетика». М., 1979, с. 24—25.
2. Джафаров Э. Л., Эфендиева Ш. М., Байрамов Ф. Г., Мусаев А. М. Электросинтез иодатов на аноде из двуокиси свинца.— Азербайджанский химический журнал, 1966, № 2, с. 125—128.
3. Калиновский Е. А., Байрамов Ф. Г., Эфендиева Ш. М. и др. Электросинтез иодата калия, бромата калия и хлората калия на аноде из двуокиси рутения.— В сб.: Исследования в области неорганической и физической химии. Баку, 1974, с. 245—256.
4. Aiya L., Fugii S., Sugino K., Shirai K. Improved Electrolytic Processes for the Production of Iodic Acid, Periodic Acid and Their Salts Using a Special Lead Dioxide Anode.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 5, p. 419—424.
5. Shumacher J. C. Electrolytic Production of potassium iodate.— Chem. Eng. Progr., 1960, vol. 56, p. 83—85.
6. Новиков Г. И. Карбонатно-галогенидные циклы ступенчатого разложения воды в термоэлектрохимическом режиме.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук, 1978, № 4, с. 84—89.
7. Пат. 3732153 (США).
8. Казаринов В. Е., Балашова Н. А. Изучение адсорбции иода на гладкой платине и десорбции его методом меченых атомов.— ДАН СССР, 1960, т. 134, № 4, с. 864—867.
9. Хачатурян О. Б., Кулешова Н. М., Федорова Н. С. Влияние естественной конвекции на кинетику электрохимических процессов. I. Новая стадия торжования.— Журнал физической химии, 1978, т. 11, № 7, с. 1598—1603.
10. Хачатурян О. Б., Кулешова Н. М., Федорова Н. С. Влияние естественной конвекции на кинетику электрохимических процессов. II. Особенности метода определения типа поляризации.— Журнал физической химии, 1978, т. 11, № 7, с. 1604—1609.
11. Teng C.-F., Lee Y.-P. Pb dioxide electrode in production KJO_3 .— Hua Hsueh Tung Pao, 1962, N 1, p. 51—52.
12. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник, изд. 2-е.— М.: Химия, 1978.— 316 с.
13. Заходякина Н. А., Новицкий М. А., Соколов Л. А., Луковцов П. Д. Исследование процессов анодного окисления иодида на платиновом микрорезисторе.— Электрохимия, 1965, т. 1, вып. 2, с. 138—142.
14. Parsons R. Handbook of electrochemical constants.— N. Y., 1959, p. 69.

15. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А. Электролиз воды.— М.: Химия, 1970, с. 263.
16. Шляпников В. А., Филиппов Т. Р. О катодном восстановлении при получении хлоратов.— Электрохимия, 1969, т. 5, вып. 10, с. 866—868.
17. Пат. 3535216 (США).
18. Шляпников В. А. О механизме образования хлората натрия.— Журнал прикладной химии, 1969, т. 42, с. 2182—2187.
19. Федотьев Н. П. и др. Прикладная электрохимия.— Л., 1967, с. 341.
20. Веселовская И. Е. Катодное восстановление хлората.— Журнал прикладной химии, 1967, т. 37, с. 76—79.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
06.03.80