

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

УДК 541.135.6

В. И. АСТАШКО, В. Б. ДРОЗДОВИЧ, Г. И. НОВИКОВ,
Г. Н. КОХАНОВ, В. Л. КУБАСОВ, В. Б. БУССЕ-МАЧУКАС

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ

Перспективность и экономическая целесообразность реализации электрохимических процессов и, в частности, иодид-иодатного термоэлектрохимического цикла разложения воды на водород и кислород в значительной мере зависят от наличия недефицитных электродных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью и необходимой коррозионной стойкостью [1—3].

Электролиз щелочного раствора иодида калия представляет также практический интерес для получения иодата калия как окислителя [4—9]. Электросинтез иодатов проводят с использованием анодов с активным слоем на основе двуокиси свинца [5, 6], металлов и сплавов металлов платиновой группы [10]. Рассматривалась также возможность применения окиснорутениево-титановых анодов (ОРТА) [8] и анодов из двуокиси марганца [9]. Известно [5, 6], что окисносвинцовые аноды имеют более положительный потенциал по сравнению с другими электродами. Электроды из двуокиси свинца и марганца чувствительны к катодной поляризации и коротким замыканиям, что возможно при остановке электролизеров [1, 10]. Поведение ОРТА в щелочных электролитах изучено недостаточно [8, 10].

Анодное окисление иодида калия происходит при более отрицательных потенциалах, чем окисление хлоридов или бромидов [11]. В связи с этим нами была изучена коррозионная стойкость графита, некоторых окиснометаллических и платино-титановых анодов (ПТА).

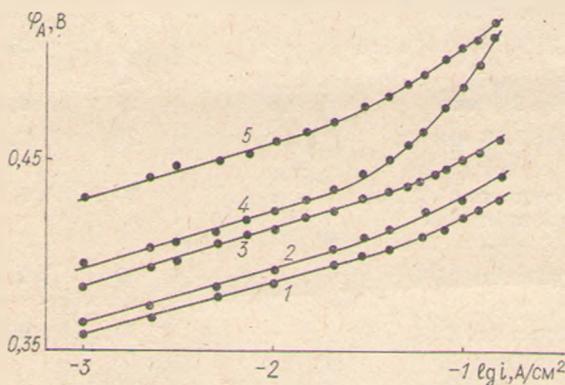
Коррозионная стойкость исследовалась весовым методом. Для работы использовалась стеклянная термостатируемая ячейка объемом 1 л. Термостатирование осуществлялось с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Растворы готовились на дистиллированной воде с применением реактивов квалификации х. ч. Для предотвращения кристаллизации иодата калия на аноде раствор в течение опыта периодически заменялся. ОРТА и окиснокобальтовые аноды готовились термическим разложением солей, ПТА получены электрохимическим нанесением платины. Перед нанесением активного слоя титан (марка ВТ-1-0) подвергался пескоструйной обработке. Графитовые аноды перед опытом предварительно кипятились в 6 М соляной кислоте с последующей отмывкой. После электролиза аноды кипятились в большом количестве 0,2 М щелочи, затем тщательно отмывались водой и сушились при температуре 120°C до постоянной массы.

Химический износ графита, не поляризуемого током, пересчитывали в г/1000 А·ч исходя из времени пребывания анода в электролите, условно относя это время к работе электрода при плотности тока 1000 А/м^2 . Опыты с окиснометаллическими анодами проводились до исчезновения активного слоя и загибания электрода. Длительность испытаний для

ПТА и графита составляла 500—600 ч. Износ платинового покрытия ПТА контролировался с помощью β -толщиномера.

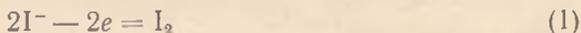
Поляризационные кривые снимались гальваностатически. Перед снятием каждой кривой электрод поляризовался анодно током 10^{-2} А/см². Потенциалы анодов измерялись относительно нормального окиснортутового электрода сравнения. В работе потенциалы приведены по нормальному водородному электроду.

Скорость окисления иодида на ОРТА, ПТА и окиснокобальтовых анодах (рисунок) в области плотностей тока 10^{-3} — 10^{-1} А/см² (для графита 10^{-3} — 10^{-2} А/см²) описывается тафелевской зависимостью с накло-



Гальваностатические поляризационные кривые для анодов: 1 — ОРТА (30% RuO₂—70% TiO₂); 2 — Co₃O₄; 3 — ПТА; 4 — МПГ-6; 5 — ЧЭЗ. Электролит: 250 г/л KI, 56,1 г/л KOH, 2 г/л K₂Cr₂O₇, температура 25 °С

ном 0,028—0,032 В, близким к наклону $b \approx 2,3 RT/2F$ и соответствующим электродной реакции



с последующим превращением иода в иодат. Образование свободного иода на исследуемых анодах наблюдается по интенсивному окрашиванию приэлектродного слоя, что также отмечено в работах [6, 8]. В щелочных растворах образование иодата возможно как в результате химического превращения иода, так и непосредственно в электродном процессе [11].

Аноды на основе двуокиси рутения наиболее электрохимически активны, однако, как следует из таблицы, их коррозионная стойкость зависит от состава активного слоя. Уменьшение содержания двуокиси титана приводит к снижению ресурса работы электродов от ~350 ч для ОРТА (30% RuO₂—70% TiO₂) до 30 и 20 ч для анодов с активным слоем состава 35% RuO₂—65% Fe₂O₃ и RuO₂:TiO₂:SiO₂=1:1:1 соответственно. Ресурс работы окиснокобальтовых анодов составляет 70—75 ч.

Считается [12], что избирательное растворение рутения обусловлено преимущественным растворением фазы RuO₂ по сравнению с фазой твердых рутильных растворов RuO₂—TiO₂. Титан же в основном растворяется из рутильной фазы RuO₂—TiO₂ по сравнению с анатазной фазой TiO₂. Этим, по-видимому, можно объяснить низкую коррозионную стойкость анодов с добавками окислов железа и кремния.

Электрохимическая активность окиснокобальтовых анодов близка к ОРТА поэтому представляет определенный интерес исследование их каталитической активности и коррозионной стойкости в зависимости от состава и условий формирования активного слоя.

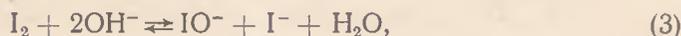
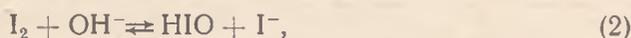
Коррозионная стойкость анодов

Анод	Характеристика анода	Состав электролита, г/л	Температура, °С	Плотность тока, А/см ²	Износ анода, г/1000 А·ч
ОРТА	RuO ₂ 30% TiO ₂ 70% δ ≈ 11 мкм*)	KI 230—240 KIO ₃ 20—25 K ₂ Cr ₂ O ₇ 2 рН 13,8—14	25	0,2	0,08
ОРТА	RuO ₂ 35% Fe ₂ O ₃ 65% δ ≈ 10 мкм	тот же	25	0,1	нестойкий
ОРТА	RuO ₂ : TiO ₂ : SiO ₂ = 1 : 1 : 1	«	25	0,1	нестойкий
Окиснокобальтовый	Co ₃ O ₄ δ ≈ 9,5 мкм	«	25	0,2	нестойкий
ПТА	δ ≈ 8,75 мкм	«	25	0,1	0,05
Графит	МПГ-6 пористость 13% плотность 1,8	«	80	0,2	≤ 0,1
Графит	ЧЭЗ пористость 17%	«	80	0,1	0,12
Графит	НЭЗ пористость 23%	«	80	0,1	0,15
Графит	[5]	KI 200 K ₂ Cr ₂ O ₇ 2 рН 8,5—9,5	40—50	0,16	1,6
Двуокись свинца	[5]	тот же	40—50	0,16	19

*) Толщина слоя.

Расход ПТА рассчитывался по изменению толщины платинового покрытия, измеренной с помощью β-толщиномера. При этом скорость коррозии платины при потенциалах 0,43—0,45 В в исследованных условиях составляет $\sim 0,2 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·ч), что значительно выше скорости растворения монолитной платины ($0,9 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·ч)) при электролизе щелочных карбонатных растворов [10]. Такой расход платины может обуславливаться прерыванием электролиза через каждые 6—7 ч работы. В этом случае скорость коррозии значительно превышает стационарную в результате депассивации платины [10].

Расход графита, указанный в таблице, представляет сумму электрохимического и химического износа. Химический износ составляет 0,06 г/1000 А·ч. Электрохимический износ не превышает 0,09 г/1000 А·ч. С увеличением пористости и снижением рН расход графита возрастает. Известно [13], что коррозионная стойкость графита определяется совершенством структуры и условиями электролиза. Степень совершенства структуры характеризуется модулем упругости, который для МПГ-6 равен $1,03 \cdot 10^5$ Н/м², а для поликристаллических материалов, полученных методами электродной технологии, на порядок ниже. Кроме того, повышенный износ пористого графита, вероятно, определяется подкислением электролита в порах [10]. В соответствии с этим скорость химического износа может возрастать вследствие окисления графита иодноватистой кислотой или гипоиодитом, образующимися по реакциям [6]:



С ростом pH раствора и температуры концентрация иодноватистой кислоты и гипоиодита падает в результате их быстрого превращения в иодат [6, 8].

Учитывая, что отношение суммы электрохимического и химического износа к механическому близко к 1 [10], общий расход графитового анода при электролизе иодата калия в рассматриваемых условиях составит около 0,3 г/1000 А·ч.

Summary

Investigation has been made of the corrosion stability of graphite anodes based on ruthenium dioxide and platinum-titanium anodes with electrolysis of potassium iodide.

Литература

1. Колотыркин Я. М., Лосев В. В., Шуб Д. М., Рогинская Ю. Е. Малоизнашиваемые металлоокисные аноды и их применение в прикладной электрохимии.— Электрохимия, 1979, т. 15, вып. 3, с. 291—301.
2. Якименко Л. М. Перспективы развития электролиза в химической промышленности.— Химическая промышленность, 1976, № 4, с. 33—37.
3. Асташко В. И., Дроздович В. Б., Новиков Г. И., Ерошов М. Е. и др. О возможности получения водорода в иодид-иодатном термоэлектрохимическом цикле.— Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Электрохимическая энергетика». М., 1979, с. 24—25.
4. Schumacher J. C. Electrolytic production of potassium iodate.— Chem. Eng. Progr., 1960, vol. 56, p. 83—85.
5. Aiyu L., Sugino K., Fugii S., 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.
6. Teng C. F., Lee Y. P. Pb dioxide electrode in production KIO₃.— Hua Hsueh Tung PaO, 1962, N 1, p. 51—52.
7. Пат. 11015 (Япония).
8. Калиповский 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: Изд-во ЭЛМ, 1974, с. 245—256.
9. Байрамов Ф. Г., Мамедов М. Д. Исследование процесса электролитического получения иодата натрия на аноде из двуокиси марганца.— Азербайджанский химический журнал, 1975, № 6, с. 119—122.
10. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии.— М.: Химия, 1977.— 264 с.
11. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник.— Л.: Химия, 1978.— 392 с.
12. Узбеков А. А., Клементьева В. С., Спицын М. А., Новиков Е. А. Электрохимическое исследование избирательности растворения компонентов окиснорутеневых титановых анодов в хлоридных растворах.— Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума «Малоизнашиваемые аноды и применение их в электрохимических процессах». М., 1979, с. 8—9.
13. Южанина А. В., Кокоулин Д. В., Машкович Л. А. и др. Исследование электрохимического окисления углеродных материалов.— Электрохимия, 1979, т. 15, вып. 3, с. 308—314.