

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДАТА КАЛИЯ НА АНОДАХ ИЗ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ И УГЛЕРОДОМ

The anodi reception of kalium iodium on electrodes from transitive metals modified silicide and carbon is investigated.

В последние годы в связи со значительным дефицитом иода среди населения многих стран и особенно Республики Беларусь иодаты калия представляют определенный интерес в качестве добавок вместо иодида калия в продукты питания и корма для животных [1–3]. Это обусловлено тем, что иодат калия, в отличие от иодида калия, не разрушается, не влияет на качество продуктов, способствует сохранности консервированной продукции. Потребность в иодате калия значительная. Так, уже сегодня необходимо около 100 тыс. т соли, используемой в животноводстве для подкормки скота. Очевидно, что производство иодата калия в нашей республике будет увеличиваться.

Одним из перспективных способов получения иодата калия для указанных целей является электролиз щелочного водного раствора иодида калия, выгодно отличающийся высокой чистотой образующего продукта, которая определяется в основном коррозионной устойчивостью материала анода. В качестве анодных материалов при получении иодата калия чаще всего применяют платину, углеродные материалы и оксиды металлов [4–6]. Представляет интерес применение в качестве анодов при получении иодата калия переходных металлов, поверхность которых модифицирована кремнием и углеродом в различной последовательности, т. к. они отличаются высокой химической инертностью и хорошей электрической проводимостью [7]. Однако исследования в этом направлении практически не проводились.

В настоящей работе приведены данные по изучению влияния последовательности модификации кремнием и углеродом, а также состава и температуры электролита на электрокаталитические свойства электродов из титана, ниобия, молибдена и никеля в процессе анодного получения иодата калия.

Исследование активности электродов проводили в водных растворах электролитов, содержащих 0,1; 0,4; 0,8 и 1,2 моль/л KI, а также 30 г/л KOH и 2 г/л $K_2Cr_2O_7$ при температурах 293, 313, 333, 353 К с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены поляризационные кривые процесса анодного получения иодата калия на Ti/C/Si/C, Nb/C/Si/C, Mo/C/Si/C и Ni/C/Si/C электродах при различной концентрации иодид-ионов в растворе. Аналогичные кривые получены для других модифицированных электродов. Установлено, что независимо от последовательности модификации углеродом и кремнием и природы металлической основы скорость анодного получения иодата калия возрастает с увеличением концентрации иодид-ионов. Однако коэффициент уменьшения поляризации невелик и составляет лишь 1–1,5 мВ/моль, что характерно для процессов, протекающих в диффузионном режиме.

Поляризационные кривые, снятые в электролитах с различной концентрацией иодид-ионов обработаны методом наименьших квадратов, и построены зависимости $\lg i - \lg C$, по наклону которых были рассчитаны порядки реакции при различных поляризациях электродов. Результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что порядок реакции анодного окисления иодид-ионов мало зависит от природы металла основы и определяется в какой-то степени последовательностью модификации поверхности электрода углеродом и кремнием. Порядок реакции незначительно возрастает в ряду электродов $Me/Si/C \rightarrow Me/C/Si/C \rightarrow Me/C/Si$. Однако для всех изученных электродов порядок реакции имеет дробное значение.

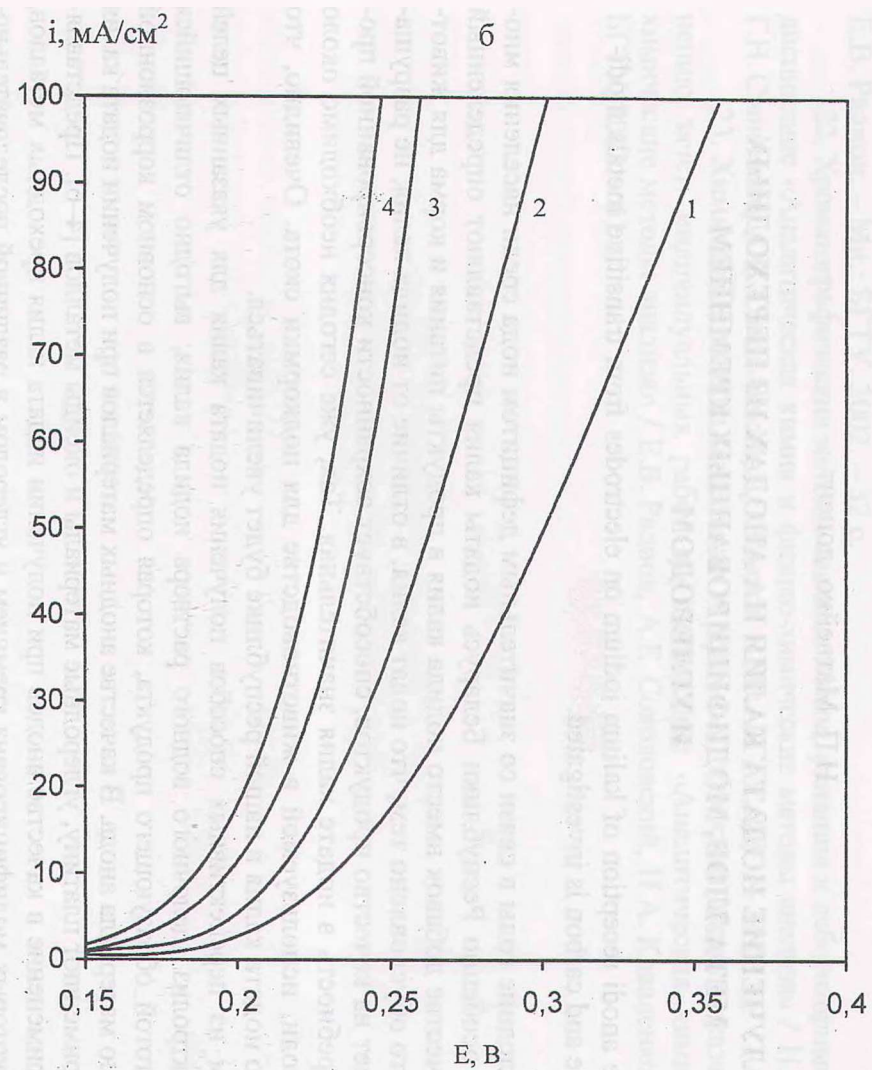
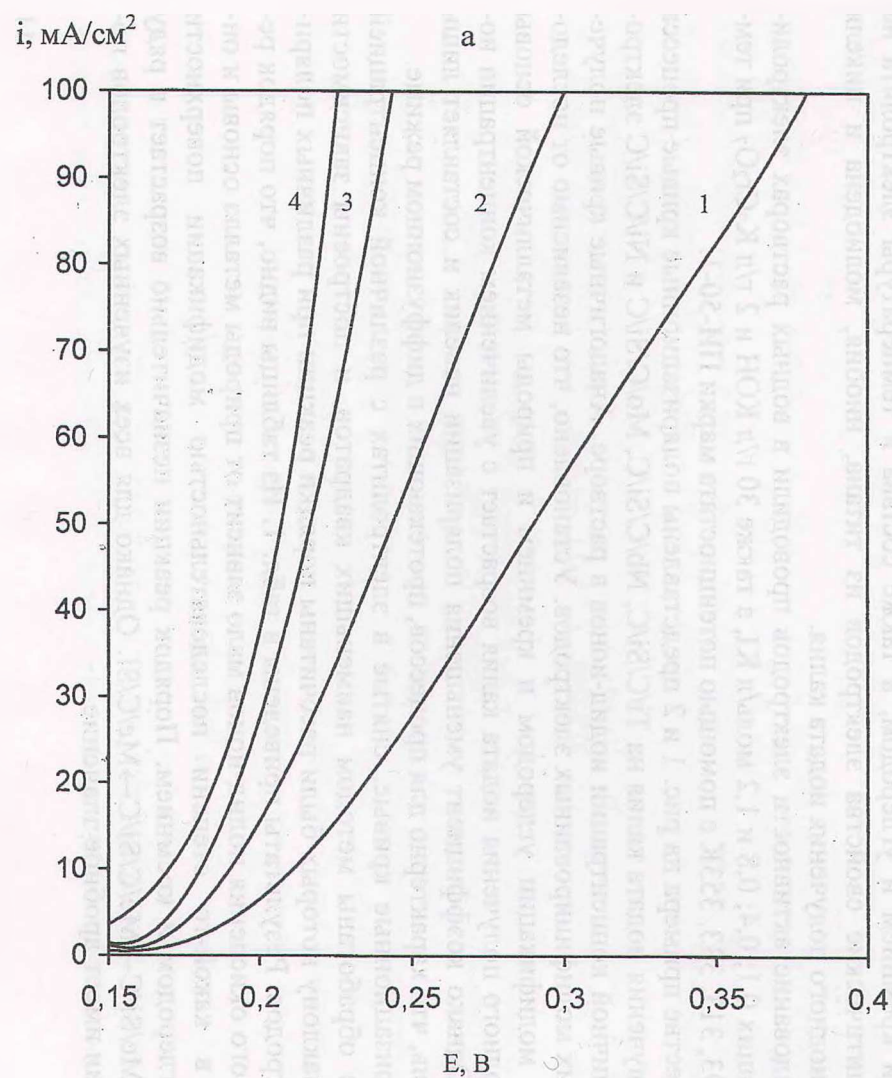


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного получения иодата калия при различной концентрации иодид-ионов и температуре 25 °С. Электроды: а) Ti/C/Si/C; б) Nb/C/Si/C.
Концентрация иодид-ионов (моль/л): 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2

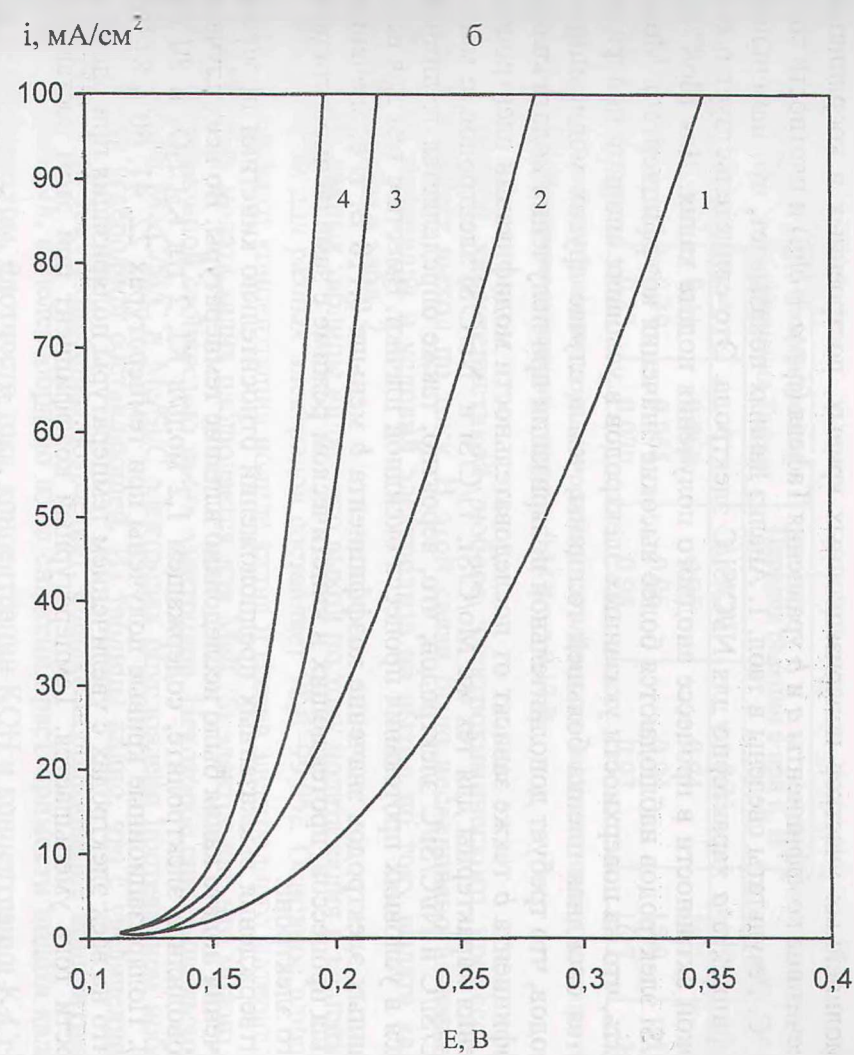
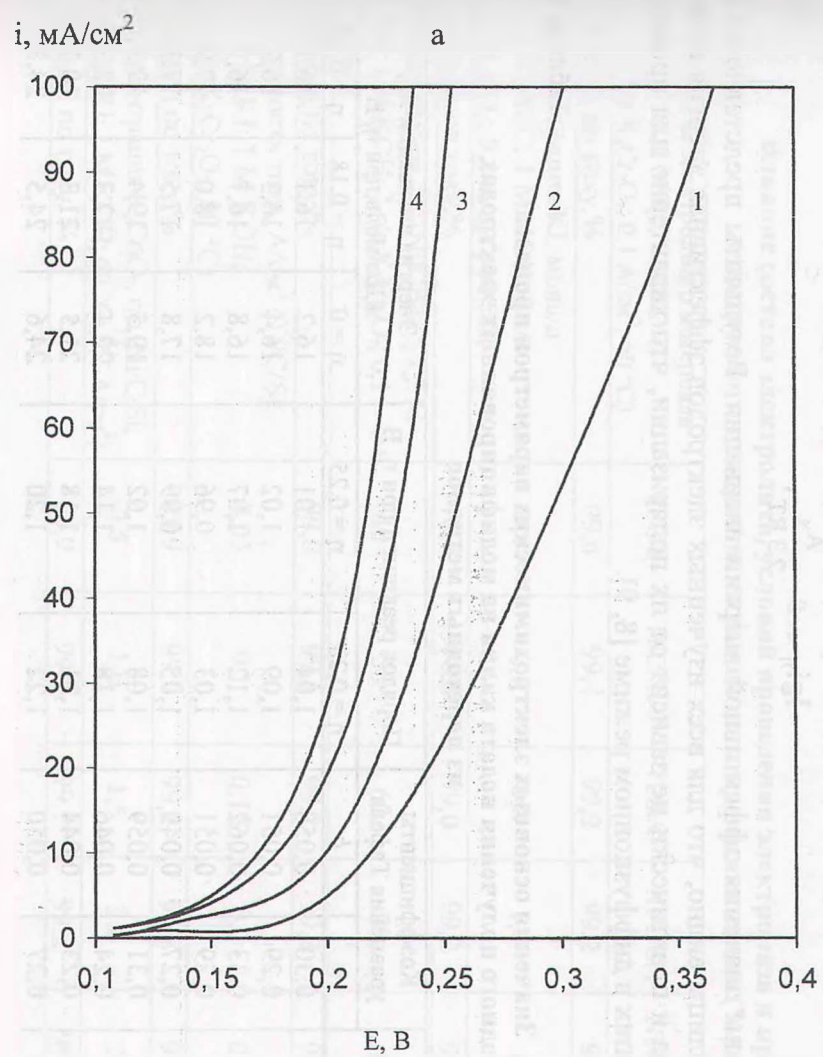


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного получения иодата калия при различной концентрации иодид-ионов и температуре 25 °С. Электроды: а) Mo/C/Si/C; б) Ni/C/Si/C. Концентрация иодид-ионов (моль/л): 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2

Из прямолинейных участков поляризационных кривых, построенных в координатах $\lg i - \eta$, были рассчитаны коэффициенты a и b уравнения Тафеля ($\eta = a + b \lg i$) и плотности тока обмена при 25 °С. Результаты сведены в табл. 1. Анализ данных показывает, что наименьшее значение коэффициента a характерно для Ni/C/Si/C электрода. Это свидетельствует о его наиболее высокой активности в процессе анодного получения иодата калия. Для Mo/C/Si, Ti/C/Si и Nb/C/Si электродов наблюдаются более высокие значения коэффициента a . Можно предположить, что на поверхности указанных электродов в условиях анодной поляризации формируется оксидная пленка большей толщины, чем в случае других модифицированных электродов, что требует дополнительной поляризации при получении иодата калия. Значения коэффициента b также зависят от последовательности модификации электродов. Большие значения характерны для тех же Mo/C/Si, Ti/C/Si и Nb/C/Si электродов, а меньшие – для Ti/C/Si/C и Ni/C/Si/C электродов, что, вероятно, также определяется толщиной формирующейся в условиях протекания процесса оксидной пленки. Вместе с тем для всех модифицированных электродов значение коэффициента b меньше 0,118 В, т. е. значения, характерного для процессов, протекающих в кинетическом режиме с замедленной стадией переноса одного электрона.

Для подтверждения высказанных предположений относительно кинетики процесса анодного получения иодата калия было исследовано влияние температуры. Во всех случаях электролиз проводили в электролите, содержащем 1,2 моль/л KI, 2 г/л K₂Cr₂O₇ и 30 г/л КОН (рН 13,8). Поляризационные кривые получены при температурах 22, 41, 60 и 81 °С. Установлено, что на всех электродах с увеличением температуры поляризация при одной и той же плотности тока уменьшается. Температурный коэффициент при этом составляет 1–1,5 мВ/град.

На основании поляризационных кривых, полученных при различной температуре, для всех электродов были построены $\lg i - 1/T$ зависимости. Оказалось, что между $\lg i$ и $1/T$ наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Это было отмечено ранее для композиционных электродных материалов, состоящих из углерода и бисилицида переходного металла. По наклону $\lg i - 1/T$ зависимостей при постоянной поляризации, используя уравнение Аррениуса

$$\lg i_{\eta} = B - \frac{A_{\eta}}{2,3 RT}, \quad (1)$$

были рассчитаны значения эффективной энергии активации. Результаты представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что для всех изученных электродов эффективная энергия активации невелика и практически не зависит от их поляризации, что характерно для процессов, протекающих в диффузионном режиме [8, 9].

Таблица 1

Значения основных электрохимических параметров процесса анодного получения иодата калия на модифицированных электродах из переходных металлов

Электрод	Коэффициенты уравнения Тафеля		Порядок реакции n при η , В		Энергия активации A_{η} , кДж/моль, при η , В		
	a	b	$\eta = 0,20$	$\eta = 0,25$	$\eta = 0$	$\eta = 0,18$	$\eta = 0,22$
Nb/Si/C	0,30	0,058	1,04	1,01	16,2	16,1	16,1
Nb/C/Si/C	0,29	0,051	1,09	1,02	16,4	16,3	16,2
Nb/C/Si	0,33	0,062	1,12	1,07	16,8	16,7	16,7
Ti/Si/C	0,29	0,051	1,03	0,96	18,2	18,0	17,9
Ti/C/Si/C	0,27	0,049	1,05	0,99	17,8	17,5	17,3
Ti/C/Si	0,31	0,059	1,08	1,02	19,5	19,4	19,3
Ni/Si/C	0,24	0,046	1,18	1,14	22,4	22,3	22,3
Ni/C/Si/C	0,23	0,044	1,21	1,18	21,5	21,3	20,7
Ni/C/Si	0,27	0,050	1,22	1,20	24,6	24,5	24,3

Электрод	Коэффициенты уравнения Тафеля		Порядок реакции n при η , В		Энергия активации A_η , кДж/моль, при η , В		
	a	b	$\eta = 0,20$	$\eta = 0,25$	$\eta = 0$	$\eta = 0,18$	$\eta = 0,22$
Mo/Si/C	0,31	0,068	0,95	0,94	16,3	16,2	16,1
Mo/C/Si/C	0,30	0,065	0,96	0,94	15,9	15,8	15,6
Mo/C/Si	0,33	0,070	0,98	0,97	16,7	16,6	16,6

Примечание. Значения порядков реакции для электродов на основе никеля даны при $\eta = 0,18$ и $\eta = 0,23$ В, а эффективной энергии активации – при $\eta = 0,14$ и $\eta = 0,17$ В.

Важной характеристикой любого электрохимического процесса получения веществ является выход по току. В этой связи было исследовано влияние природы электродного материала и условий электролиза на выход по току иодата калия. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что выход по току иодата калия в зависимости от условий электролиза для разных электродов составляет 98,6–99,9%. Основное влияние на выход по току оказывают концентрация иодида калия и состав электродного материала. Высокий выход по току иодата калия наблюдается для Me/C/Si электродов, что можно объяснить хорошей коррозионной стойкостью таких электродов. Некоторое снижение выхода по току иодата калия на Me/C/Si/C и Me/Si/C электродах обусловлено протеканием побочного процесса окисления углеродной составляющей. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации KI выход по току монотонно возрастает. Однако использование концентраций, превышающих 1,5 моль/л, нецелесообразно из-за снижения растворимости иодата калия [10]. Изменения температуры, плотности тока, концентрации KOH и концентрации $K_2Cr_2O_7$ практически не влияют на выход по току иодата калия на всех исследованных электродах. При этом выход по току колеблется в интервале 98,9–99,9%. Таким образом, оптимальными условиями получения иодата калия являются: температура 60–80°C (более высокая температура электролиза вызывает интенсивные газонаполнение и увеличение омических потерь в электролите [11]); концентрация KI – 1,0–1,5 моль/л.

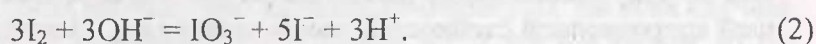
Таблица 2

Влияние состава электролита, условий проведения электролиза и природы электродного материала на выход по току иодата калия (%)

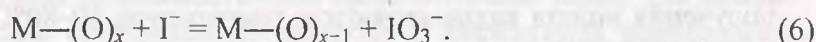
Природа электродного материала (1,2 М KI; 1 М KOH; 2 г/л $K_2Cr_2O_7$; 0,1 А/см ² ; 60 °С)	Ti/C/Si	Ti/C/Si/C	Ti/Si/C	Ni/C/Si	Ni/C/Si/C	Ni/Si/C
Выход по току, %	99,6	99,4	99,2	99,2	98,1	99,0
Концентрация KI, моль/л (Ti/C/Si/C; 1 М KOH; 2 г/л $K_2Cr_2O_7$; 0,1 А/см ² ; 60 °С)	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5
Выход по току, %	98,6	98,8	99,0	99,2	99,4	99,7
Температура, °С (Ni/C/Si/C; 1,2 М KI; 1 М KOH; 2 г/л $K_2Cr_2O_7$; 0,1 А/см ²)	40	50	60	70	80	90
Выход по току, %	99,0	99,1	99,2	99,3	99,1	99,3
Плотность тока, А/см ² (Ti/C/Si; 1,2 М KI; 1 М KOH; 2 г/л $K_2Cr_2O_7$; 80 °С)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Выход по току, %	99,9	99,7	99,5	99,8	99,5	99,4
Концентрация $K_2Cr_2O_7$, г/л (Ni/C/Si; 1,2 М KI; 1 М KOH; 60 °С; 0,1 А/см ²)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Выход по току, %	98,9	99,0	99,1	99,2	99,3	99,2

Природа электродного материала (1,2 М KI; 1 М KOH; 2 г/л K ₂ Cr ₂ O ₇ ; 0,1 А/см ² ; 60 °С)	Ti/C/Si	Ti/C/Si/C	Ti/Si/C	Ni/C/Si	Ni/C/Si/C	Ni/Si/C
Концентрация KOH, моль/л (Ni/Si/C; 1,2 М KI; 2 г/л K ₂ Cr ₂ O ₇ ; 0,1 А/см ² ; 80 °С)	0,02	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0
Выход по току, %	99,1	99,0	99,2	99,3	99,1	99,2

Проводя анализ всей совокупности полученных результатов по анодному получению иодата калия, можно сделать следующие выводы. Переходные металлы, поверхность которых модифицирована углеродом и кремнием, обладают высокой активностью и могут быть использованы взамен графитовых электродов для анодного получения иодата калия из водных щелочных растворов. На таких электродах процесс анодного окисления иодида калия протекает в смешанном режиме при небольшой и в диффузионном режиме при значительной поляризации. Как и на других электродных материалах лимитирующей стадией всего процесса образования иодата калия является реакция взаимодействия иода или трииодидного комплекса с OH⁻-ионами, согласно уравнениям (2) и (3) соответственно.



Вероятно, на исследованных электродах в щелочных водных растворах иодид-ионы разряжаются на тех участках поверхности, где адсорбированы ионы OH⁻ по уравнениям (4), (5) и (6) [12].



Выход иодата калия по току мало зависит от природы анодного материала и последовательности его модификации углеродом и кремнием и при концентрации иодида калия 1–1,5 моль/л составляет 99,0–99,9 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филонов В.П., Германович Ф.А., Мурох В.И. и др. // Национальная политика здорового питания в Республике Беларусь: Материалы Междунар. конф. – Мн., 2001. – С. 19–24.
2. Технология пищевых производств / Под ред. Л.П. Ковальской. – М.: Колос, 1997 – 231 с.
3. Велданова М.В. // Медицинский научный и учебно-методический журн. – 2001. – № 1. – С. 182 – 197.
4. Асташко В.И., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. – 1981. – № 2. – С. 41–47.
5. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Писарчик Н.М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. – М., 1984. – Деп. в НИИТЭХИМ. 30.03.84, № 276.
6. Байрамов Ф.Г., Мамедов М.Д. // Азербайджанский хим. журн. – 1975. – № 6. – С. 119–121.
7. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1997. – № 3. – С. 25–31.
8. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
9. Белевский С.Ф., Горбачев С.В. // Журн. физ. химии. – 1962. – Т. 36. – С. 742–746.
10. Асташко В.И., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. фізика-хім. навук. – 1981. – № 2. – С. 41–47.
11. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.И. Электролиз воды. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
12. Сонгина О.А. // Заводская лаборатория. – 1955. – № 6. – С. 665–669.