

2. Алексанова Л.П. Распределение компонентов вещественного состава углей по классам крупности /Л.П.Алексанова, Ю.С.Нагорный, В.М.Гуляев // Кокс и химия. – 1992. – № 10. – С.5-6.
3. Мельничук А.Ю. Исследование закономерностей термической деструкции углей широкой гаммы метаморфизма / А.Ю.Мельничук, Е.Р.Лемке, В.М.Гуляев, Л.И.Глущенко // Кокс и химия. – 1994. – № 6. – С.2-6.
4. Гуляев В.М. О влиянии степени измельчения компонентов угольной шихты на качество кокса / В.М.Гуляев, В.Д.Барский // Кокс и химия. – 2011. – № 2. – С.10-15.
5. Gulyaev V.M. Influence of the Size Distribution of Batch Components on Coke Quality / V.M.Gulyaev, V.D.Barskii // Coke and Chemistry. – New York: Allerton Press, Inc. – 2011. – V.54. – № 2. – P.40-46.
6. Барский В.Д. Практический математико-статистический анализ в коксохимии / В.Д.Барский, Л.А.Коган. – М.: Металлургия, 1975. – 185с.
7. Барский В.Д. Индуктивный регрессионный анализ / В.Д.Барский, А.П.Карпов. – Свердловск: Ср.-Ур. кн. изд-во, 1976. – 44с.
8. О рациональном распределении в шихте углей различных марок по крупности / В.И.Журавлев, А.И.Вирозуб, М.В.Лурье [и др.] // Кокс и химия. – 1983. – № 12. – С.4-6.
9. Горский В.Г. Симплексный метод планирования экстремальных экспериментов / В.Г.Горский, В.З.Бродский // Заводская лаборатория. – 1965. – № 7. – С.831-836.
10. Гуляев В.М. О влиянии степени измельчения компонентов угольной шихты на качество кокса / В.М.Гуляев, В.Д.Барский // Кокс и химия. – 2011. – № 2. – С.10-15.
11. Gulyaev V.M. Influence of the Size Distribution of Batch Components on Coke Quality / V.M.Gulyaev, V.D.Barsky // Coke and Chemistry. – New York: Allerton Press, Inc. – 2011. – V.54. – № 2. – P.40-46.

Поступила в редколлегию 20.04.2012.

УДК 661.474:541.13

АНТОНОВ В.Р.*, мол.наук.співр.
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ОВЧІННИКОВ А.І.*, к.т.н.

Дніпродзержинський державний технічний університет
*ПАТ «НВО «Йодобром»

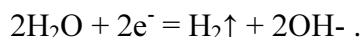
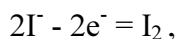
ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ $K_2Cr_2O_7$ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОЛІЗУ ЙОДИД-ЙОДАТНОГО РОЗЧИНУ ПРИ ОДЕРЖАННІ КАЛІЮ ЙОДНУВАТОКИСЛОГО

Вступ. Ліквідація йоддефіцитних захворювань шляхом універсального йодування харчової солі є одним з найбільш ефективних способів. У більшості країн для йодування харчової солі використовують йодат калію. Застосування як йодовмісткої добавки йодату калію обумовлено його більшою хімічною і термічною стійкістю в порівнянні з йодидом калію і меншими вимогами до упаковки.

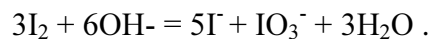
Для забезпечення населення України йодованою сіллю в ПАТ «НВО «Йодобром» була розроблена і промислово освоєна технологія одержання калію йоднуватокислового (йодат калію) [1], який використовується в якості йодовмісткої добавки.

Основною стадією одержання калію йоднуватокислового є процес електролізу йодид-йодатного розчину при температурі $65 \div 75^\circ C$, в результаті якого на аноді відбува-

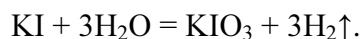
ється окислення йодиду до йоду, а на катоді – утворення гідроксиду[2]:



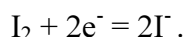
При взаємодії продуктів анодної і катодної реакцій відбувається гідроліз вільного йоду з утворенням йодиду та йодату:



Сумарна електрохімічна реакція одержання йодату калію виглядає:



Також на катоді можуть відбуватися побічні реакції, що призводять до зниження виходу за струмом йодату калію, наприклад:



Для запобігання відновлення на катоді вільного йоду процес електролізу ведуть у присутності біхромату калію, масова концентрація якого в розчині електроліту складає до 2 г/дм³ [2].

Кристалізацію йодату калію ведуть з розчину електроліту при охолодженні останнього від 70°C до 20°C. В процесі кристалізації може відбуватися захват кристалами йодату калію розчину електроліту. При подальшому промиванні кристалів дистильованою водою відділяються залишки розчину електроліту, який тримається на поверхні кристалів за рахунок поверхневого натягнення, внутрішні захвати маточнику, що містять біхромат калію, залишаються. Оскільки біхромат калію відноситься до речовин I класу небезпеки, необхідно звести до мінімуму ризик забруднення готового продукту біхроматом калію. Цього можна досягти зменшенням концентрації біхромату калію в розчині електроліту.

Постановка задачі. Метою даної роботи є визначення умов процесу електролізу йодид-йодатного розчину, які забезпечують мінімальну концентрацію біхромату калію в розчині електроліту.

Результати роботи. Методика досліджень. Лабораторні дослідження проводили в посудині об'ємом 0,3 дм³ з сорочкою, підключеною до термостату. Температура розчину електроліту підтримувалася постійною і становила 70°C. Сила струму через електрохімічне вічко задавалася програматором ПР-8 і підтримувалася та контролювалася за допомогою потенціостата ПІ-50-1. Потенціал катода вимірювали відносно стандартного хлор-срібного електрода. В якості катода використовувалася пластина з титану ВТ1-0 з площею поверхні 0,04 дм², як анод – окисний рутенієво-титановий анод (ОРТА) з площею поверхні 0,24 дм².

Електролітом служив йодид-йодатний розчин, аналогічний розчину електроліту, що застосовується на дослідно-промисловій установці одержання калію йоднатовокислового, з масовою концентрацією йодиду калію 65 г/дм³ і 120 г/дм³ йодату калію. В якості вихідних реагентів для приготування електроліту застосовували калій йоднатовокислій марки «ч» [3], калій йодистий марки «ч» [4], біхромат калію 1 сорту [5] та воду дистильовану [6].

Випробування проводилися на дослідно-промисловій установці, обладнаній електролізером з титановими катодами площею 2,3 м² і окисними рутенієво-титановими анодами площею 7,2 м². Робочий режим електролізера: напруга від 3,6 до 4 В, сила струму від 1450 до 1750 А, температура розчину електроліту від 65 до 70°C.

Вихід за струмом йодату калію (w) визначався по збільшенню концентрації йодату калію в електроліті за 1 годину при постійному струмі, %:

$$w = \frac{C_b V_b - C_f V_f}{\Delta m_t} * 100,$$

де C_b, C_f – початкова і кінцева концентрації йодату калію, кг/м^3 ;

V_b, V_f – початковий і кінцевий об'єми електроліту, м^3 ;

Δm_t – теоретичний приріст мас, що визначається за формулою, кг :

$$\Delta m_t = \frac{tIM_r}{nF},$$

де I – сила струму, що проходить через розчин, А ; t – тривалість електролізу, ч ;

M_r – молекулярна маса йодату калію, $0,214 \text{ кг/моль}$; F – число Фарадея, $26,8 \text{ А*ч}$;

n – кількість електронів.

Масову концентрацію йодату калію в розчині електроліту визначали непрямим йодометричним методом за допомогою тіосульфату натрію в кислому середовищі і у присутності надлишку йодиду калію, масову концентрацію вільного йоду – зворотним йодометричним титруванням тіосульфатом натрію у присутності крохмалю, масову концентрацію йодиду калію – потенціометричним титруванням розчином нітрату срібла після переходу всіх форм йоду в йодид [7].

В результаті дослідження було вивчено вплив масової концентрації біхромату калію в йодид-йодатному розчині на вольт-амперну характеристику титанового катода і вихід за струмом йодату калію. Одержані залежності наведені на рис.1 і в табл.1.

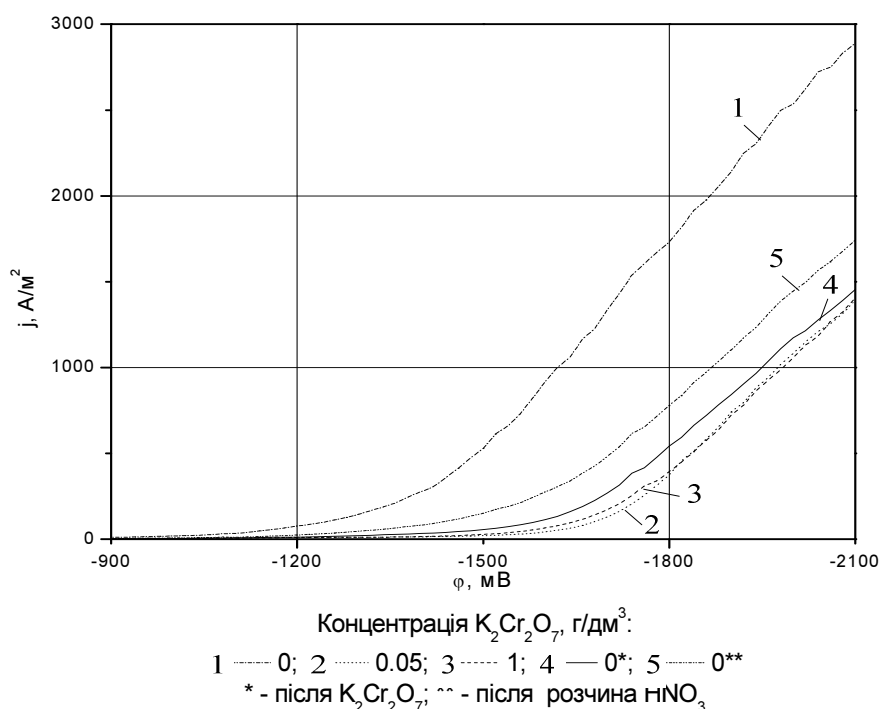


Рисунок 1 – Залежність катодної щільності струму від потенціалу катода (титан ВТ1-0)

Як видно з рис.1, наявність в йодид-йодатному розчині біхромату калію з масовою концентрацією $0,05 \text{ кг/м}^3$ знижує потенціал титанового катода на 400 мВ і запобігає відновленню на катоді йоду, підвищуючи вихід за струмом йодату калію з $49,22 \%$ до $98,45 \%$. Подальше підвищення концентрації біхромату калію в розчині електроліту практично не впливає на потенціал титанового катода і вихід за струмом йодату калію, що свідчить про практично повне запобігання відновленню йоду на катоді.

Таблиця 1 – Вплив масової концентрації біхромату калію в розчині електроліту на вихід за струмом йодату калію

Концентрація $K_2Cr_2O_7$, г/дм ³	Вихід за струмом, %	Примітка
0	49,2	Новий катод
0,05	98,5	--/--
0,1	99,4	--/--
0,25	99,7	--/--
0,5	99,2	--/--
1	98,9	--/--
2	99,5	--/--
0	98,3	Катод з попереднього експерименту
0	98,0	Катод після обробки лугом
0	85,9	Катод після обробки азотною кислотою

Розкид виходу за струмом йодату калію при концентрації біхромату калію в розчині більше 0,5 кг/м³ обумовлений погрішністю визначення кінцевого об'єму електроліту і впливом біхромату калію на визначення концентрації йодатів в йодид-йодатному розчині.

Збільшення виходу за струмом йодату калію можна пояснити зміною поверхні катода, наприклад, утворення на поверхні плівки гідратованого оксиду хрому. Гідратований оксид хрому створює просторові труднощі для доступу йоду і йодату до поверхні катода, що виключає побічні реакції відновлення йоду і йодату калію на катоді, які призводять до зниження виходу за струмом йодату калію. Виключення реакції відновлення йоду і йодату калію пояснює зниження потенціалу катода при додаванні біхромату калію [4].

В ході проведення експериментів було відмічено, що при використанні титанового катода, який попередньо працював в йодид-йодатному розчині з домішкою біхромату калію, в процесі електролізу розчину, що не містить біхромат калію, спостерігається збереження вольт-амперної характеристики титанового катода та високого виходу за струмом йодату калію. Збереження титановим катодом пасивуючих властивостей у відсутності біхромату калію в розчині електроліту пояснюється утворенням на його поверхні сполуки хрому.

Підтвердженням того, що плівка являє собою з'єднання хрому основного характеру, є збереження високого виходу за струмом йодату калію 98 % після обробки катода розчином гідроксиду натрію і зниження виходу за струмом йодату калію до 85,9 % після обробки катода розчином азотної кислоти.

За результатами проведених досліджень було висловлено припущення про можливість проведення процесу електролізу без добавки біхромату калію в розчин електроліту. На дослідно-промисловій установці одержання калію йодуватокислого поставлено експеримент по напрацюванню йодату калію з йодид-йодатного розчину калію, що не містив біхромат. В ході робіт планового оновлення розчину електроліту було замінено йодид-йодатний розчин з біхроматом калію на йодид-йодатний розчин, що не містить біхромат калію. Електролізер пропрацював без зниження виходу за струмом і зага-

льної продуктивності йодату калію безперервно 5 місяців до наступної заміни електроліту. За цей час було вироблено 8,5 тонн калію йодуватокиислого.

При запуску електролізера після зупинки і тривалого простою з використанням йодид-йодатного розчину, що не містить біхромат калію, відмічено зменшення виходу за струмом йодату калію і зниження продуктивності електролізера. Введенням в розчин електроліту біхромату калію підтверджено, що масова концентрація біхромату калію $0,05 \text{ г/дм}^3$ в розчині електроліту є достатньою для придушення побічних реакцій і відновлення високого виходу за струмом. В подальшому доцільно більш детально дослідити механізм плівкоутворення на поверхні анодів, виготовлених з різних матеріалів.

Висновки.

1. Підвищення концентрації біхромату калію в розчині електроліту до $0,05 \text{ г/дм}^3$ призводить до зниження потенціалу титанового катода на 400 мВ і підвищення виходу за струмом йодату калію з 49% до 98 %, подальше підвищення концентрації біхромату калію в розчині електроліту практично не впливає на вольт-амперну характеристику титанового катода і вихід за струмом йодату калію.

2. Зменшення масової концентрації біхромату калію в розчині електроліту з 2,0 до $0,05 \text{ г/дм}^3$ дозволяє знизити витрату біхромату калію і зменшити його масову концентрацію в розчині електроліту на стадії кристалізації йодату калію, що знижує ризик забруднення готового продукту біхроматом калію.

3. Встановлено утворення стійкої пасивуючої плівки в процесі електролізу на поверхні титанового катода в йодид-йодатному розчині, який містив біхромат калію, що дозволяє здійснювати процес електролізу в йодид-йодатному розчині, що не містить біхромат калію, із збереженням високого виходу за струмом; в подальшому доцільно більш детально дослідити механізм утворення захисної плівки на поверхні анодів, виготовлених з різних матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. UA79902 Україна, МПК (2006) C01B 11/00 C01B 9/00 C25B 1/24 (2007.01). Спосіб одержання йодату калію / ВАТ „НВО „Йодобром”; заявник і патентовласник ВАТ „НВО „Йодобром”. – № а 200600206; заявл. 12.01.2006; опубл. 25.07.2007, Бюл. № 11. – 4с.: іл.
2. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений / Фиошин М.Я. – М.: Издательство «Химия», 1974. – 216с.: ил.
3. ГОСТ 4202-75. Реактивы. Калий йодноватокиислый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 4202-65; введ. 01.01.77 без ограничения. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 18с.: ил. – (Гос. стандарты СССР). – УДК 546.32'155-41(083.74). Группа Л51.
4. ГОСТ 4232-74. Калий йодистый. Технические условия. – Введ. 01.01.75 без ограничения. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 15с.: ил. – (Гос. стандарты СССР). – УДК 546.32'15-41:006.354. Группа Л51.
5. ГОСТ 2652-78. Калия бихромат технический. Технические условия. – Введ. 01.01.80 без ограничения. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 15с.: ил. – (Гос. стандарты СССР). – УДК 661.876.22:006.354. Группа Л17.
6. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. – Введ. 01.01.74 без ограничения. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 16с.: ил. – (Гос. стандарты СССР). – УДК 663.634:006.354. Группа Л53.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга 2 / Крешков А.П. – М.: Издательство «Химия», 1971. – 456с.: ил.
8. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Якименко Л.М. – М.: Издательство «Химия», 1977. – 264с.: ил.

Надійшла до редколегії 02.09.2011.