

碘酸钾的电化学制法的研究

林文修 阮丽琴

(福建师范大学化学系 福州 350007)

摘要 研究以碘和氢氧化钾为原料,应用电化学方法制备碘酸钾的最佳条件,并与氯酸钾氧化法对照。实验指出,电比学法优于氯酸钾氧化法。无隔膜的条件下,电解液的最佳配方为:碘 200g/L,氢氧化钾 85g/L,重铬酸钾 2g/L。最佳操作条件为:阳极 Pb—PbO₂,阴极 不锈钢电极,电流密度 $D_k = 25\text{A/dm}^2$,温度 50—60℃,电解时间 6 小时,在该条件下碘酸钾的产率 89.7%,电流效率 98%,产品纯度 99.2%。

关键词 碘酸钾 电解 碘

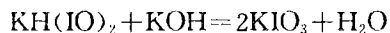
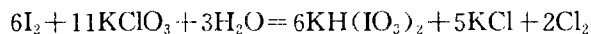
1 前言

碘酸钾 KIO₃ 是一种白色棱柱状单斜晶系结晶的无机化合物,相对密度 3.89,熔点 560℃,25℃时在水中的溶解度为 9.16g/ml,其水溶液呈中性,不溶于乙醇^[1]。

碘酸钾是工业上最重要的碘酸盐,在用碘与苛性碱反应生成碘化物的工艺过程中,可得到副产物碘酸盐。

食盐加碘是防治缺碘病的主要措施之一,过去采用碘化钾作为食盐加碘剂,因其化学稳定性差,需加 Na₂S₂O₃ 作为稳定剂。即使这样,放置四个月之后,碘的损失率仍高达 92%,自从九十年代起,全国施行以碘酸钾代替碘作为食盐加碘剂,其保存期可达三年之久。

碘酸钾的制法,过去常用氯酸钾直接氧化法^[2,3],该法是在稀硝酸介质中,用氯酸钾氧化碘生成碘酸氢钾,然后用氢氧化钾中和碘酸氢钾而制得。其化学反应方程式如下:



在反应器中,按配比 $m_{\text{I}_2} : m_{\text{KClO}_3} = 21 : 20$ 加入碘和氯酸钾,加水溶解,用稀硝酸调节酸度至 pH1~2,控制温度在 80~90℃之间,不断搅拌,同时逐氯。反应完全后,将溶液冷却至室温,碘酸氢钾即结晶析出,过滤,取出结晶加水溶解(加热),用氢氧化钾溶液中和至 pH=10,冷却、结晶、过滤,于 118℃干燥 3 小时,即得碘酸钾成品。

另一种制备 KIO₃ 的方法,是在碱性溶液中,用氧气氧化 KI 而制得^[4]。

鉴于氯酸钾直接氧化法制备碘酸钾,在反应过程中产生氯气,污染环境,又在产品中混有副产物,分离困难、成本高。因此,正在研究中的电化学法将取代氯酸钾法。1957年,T. Osuga and K. Sugino^[5]研究以 PbO_2 为阳极电解制备过碘酸及其盐,指出 PbO_2 是电解法制碘酸钾的最好阳极材料,但由于电解液中含有 SO_4^{2-} ,在产品分离上造成很大困难。Mehttrehers^[6,7]研究以 Pb 为基体,镀覆 PbO_2 作阳极,用碘溶于 KOH 溶液中作电解液,在硼酸盐存在下,直接阳极氧化制备过碘酸及其盐,获得较佳的产率和电流效率。Torigal and Ishiis^[8]采用特殊的 PbO_2 电极作阳极,盐酸作阴极液,隔膜法电解制备碘酸及其盐,转化率达 95%,电流效率为 70%。俄 Zенорусский, Т. Е. et al.^[9]研究以 KI 溶液中加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为阳极液,以石墨为阳极,在电流密度 $0.1\sim0.3\text{A}/\text{cm}^2$,温度 $60\sim95^\circ\text{C}$, $\text{pH}9.8\sim11.8$ 的条件下,电解法制碘酸钾,其转化率达 98%,电流效率为 90%。1996 年,雨果、纳里特利、希尔默^[10]等人研究基于 KI 溶液的连续、多级和顺序电解,以 I_2 和 KOH 作为电解液,其电解条件为电解液含 $400\sim450\text{g}/\text{L}$ KI,电流密度 $10\sim20\text{A}/\text{dm}^2$,石墨为阳极,不锈钢作阴极,在电解液中加入 $2\sim3\text{g}/\text{L}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 以抑制阴极上碘酸盐和次碘酸盐的还原,该法的主要优点是:(一)串联多级连续电解的每一个电解槽均处于最佳操作条件,每个电解槽的操作条件不随时间而变;(二)电解终端的次碘酸盐浓度极低,其电解过程的总反应方程式如下:



本文研究以 I_2 和 KOH 为电解液,电化学制备 KIO_3 的方法,并与化学法制备 KIO_3 比较。重点研究电解液配方、电极材料、电流密度、pH、温度对 KIO_3 产率和电流效率的影响,从而找出最佳电解条件。

2 实验部分

2.1 仪器和药品

GCA 型硅整流器,厦门整流器厂;
WMZK-OH 型温度批示控制器,上海医用仪表厂;
PZ266 型直流数字电压表,上海电表厂;
WS70-1 型红外线快速干燥器,上海宝山先进五金厂;
78-1 型磁力搅拌器;
碘(I_2)、碘化钾、氢氧化钾、重铬酸钾均是 CP 级化学试剂。

2.2 电极材料的制备

1.2.1 Pb-PbO₂ 电极

取铅棒一根(按电极表面积大小截取),经机械抛光后,先浸入 10% KOH 中除油 10 分钟,用水冲洗后再浸入热盐酸中半分钟以除去表面氧化物。按下列配方配制 PbO_2 电解液:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	350g/L
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	15g/L
明胶	少许

取新配制的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 电解液 500ml, 倒入烧杯中, 以铅棒(经表面处理)为阳极, 铜片为阴极, 在阳极电流密度 $D_A=3\text{A}/\text{dm}^2$, 80°C 下电解 3 小时, 在电解过程中要不断搅拌, 电解完毕用蒸馏水冲洗, 在 70°C 下烘干即得 $\text{Pb}-\text{PbO}_2$ 电极。

2.2.2 陶基 PbO_2 电极的制备

取一片经化学镀镍的陶瓷(按电极面积大小截取), 先浸入热的 10%KOH 中除油 10 分钟, 取出洗涤, 再浸入热的盐酸中除去表面氧化物, 取 2.2.1 配制的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 电解液 500ml, 以陶瓷为阳极、铜片作阴极, 在电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 80°C 下电解 3 小时, 取出阳极, 用蒸馏水冲洗, 在 70°C 下烘干, 即得陶基 PbO_2 电极。

2.3 实验方法(碘酸钾的制法)

2.3.1 电解法一

阴阳极均采用石墨电极, 电解液配方和电解操作条件如下:

KI	200g/L
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2g/L
pH	9.8~11.8
温度	60~95 $^\circ\text{C}$
阳极电流密度 D_A	0.1~0.3A/ dm^2
电解时间	6 小时

2.3.2 电解法二

以 $\text{Pb}-\text{PbO}_2$ 为阳极, 不锈钢为阴极, 按下列配方制备电解液:

碘 (I_2)	200g/L
KOH	85g/L
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2g/L

研究电极材料、电流密度、pH、温度对碘酸钾产率和电流效率的影响。

3 结果与讨论

3.1 氯酸钾氧化法制备碘酸钾

实验结果如表 1 所示。

表 1 氯酸钾氧化法制备 KIO_3 实验结果

编号	反应物比例	反应温度 $^\circ\text{C}$	产品纯度%	产率%
1	$m_{\text{I}_2} : m_{\text{KClO}_3} = 21 : 20$	80—85	98.8	72.0
2	$m_{\text{I}_2} : m_{\text{KClO}_3} = 22 : 20$	85—90	92.4	74.8

实验指出, 氯酸钾氧化法制备 KIO_3 的产品纯度较高, 但由于碘升华, 实验过程需要加入

适量 KI,其 KI 量按下列比例加入:

$$m_{KI} : m_{I_2} : m_{KClO_3} = 2 : 21 : 20$$

鉴于反应过程中产生氯气,造成环境污染,该法将逐步被电解法取代。

3.2 以石墨电极为阴阳极制备 KIO₃ 的实验结果

电解液配方和操作条件如下:

I ₂	200g/L
KOH	110g/L
KI	99g/L
K ₂ Cr ₂ O ₇	2g/L
电流密度	25A/dm ²
pH	8.0~9.5
温度	50~60

表 2 以石墨为阴阳极电解制备 KIO₂ 结果

编号	电流效率(A/dm ²)	纯度(%)	产率(%)	电流效率(%)
1	10	99.7	78	92
2	16	99.2	82	97
3	26	99.7	76	93

实验指出,以石墨为阴阳极制备 KIO₂ 的产品纯度高,但产率不高,且耗电大。

3.3 以石墨为阳极,不锈钢为阴极制备 KIO₃

制备实验结果见表 3。

表 3 以石墨为阳极,不锈钢为阴极实验结果

编号	反应温度(℃)	电流密度(A/dm ²)	纯度(%)	产率(%)	电流效率(%)
1	40~50	17	99.1	80	91
2	50~60	25	99.0	88	96
3	60~70	30	99.1	82	90
4	70~80	20	99.2	83	92

3.4 以陶基 PbO₂ 为阳极,不锈钢为阴极制备 KIO₂

电解液配方如下:

碘	200g/L
KOH	85g/L
K ₂ Cr ₂ O ₇	2g/L

制备实验结果见表 4。

表 4 以陶基 PbO₂ 为阳极,不锈钢为阴极的实验结果

编号	反应温度(℃)	电流密度(A/dm ²)	产率(%)	电流效率(%)	纯度(%)
1	50~60	25	86	92	99.1
2	50~60	20	85	90	99.2

3.5 以 Pb—PbO₂ 为阳极,不锈钢为阴极的实验结果

电解液配方同 3.4,实验结果见表 5。

表 5 以 Pb—PbO₂ 为阳极,不锈钢为阴极实验结果

编号	反应温度(℃)	电流密度(A/dm ²)	产率(%)	纯度(%)	电流效率(%)
1	50~60	25	89.7	98	99.2
2	50~60	24	88.6	96	99.3

实验指出,以 Pb—PbO₂ 为阳极,不锈钢为阴极,电解制备 KIO₃ 产率和电流效率均较高,且电极耐用,无剥落现象,适合于电解法制备 KIO₃。

3 结论

(1) 电解法制备 KIO₃ 的最佳电解液配方为:

- 碘(I₂) 200g/L
- 氢氧化钾 85g/L
- 重铬酸钾 2g/L

(2) 电解最佳条件

- 阳极 Pb—PbO₂
- 阴极 不锈钢电极
- 温度 50~60℃
- pH 值 8.5~9.5
- 电流密度 D_A 25A/dm²

该法制备的 KIO₃ 产率为 89.7%,电流效率达 98%,产品纯度 99.2%。

参 考 文 献

- [1] 化工百科全书, 第3卷, 北京: 化工出版社, 1989, 124
- [2] 高茂章编, 世界精细化工手册(续编), 化工部科技情报研究所, 1986, 841.
- [3] H. Biltz, W. Biltz, Laboratory Methods of Inorganic Chemistry 2nd, New York: John Wiley Sons, 1928, 20.
- [4] 李佳彩等, 无机盐工业, 1995(5).
- [5] T. Osuga and K. Sugino, J. Electrochem. Soc, 1957, 104: 448.
- [6] C. L. Mehlretter, U. S. Pat. 1958(2): 830, 941.
- [7] C. L. Mehlretter and C. S. Wise, Ind. Eng. Chem., 1959, 51: 511.
- [8] E. Torigai and E. Ishii, Bull Osaka Ind. Research Inst, 1956, 7: 195.
- [9] Astashko V. L. et al., 1981, SU 865983, N. P. Matveiko et. al., 1984, SU 109630.
- [10] 雨果, 纳里特利, 希尔默等, 1996, Cn 112540 A.
- [11] 田中正三郎原著, 赖耿阳译著, 电化学实验, 台湾台南: 复汉出版社, 1988.



《盐湖研究》1999 年征订启事

《盐湖研究》是国家科技部(原国家科学技术委员会)批准的、由中国科学院青海盐湖研究所主办的综合性科技刊物。1972 年创刊(原名《盐湖科技资料》),1986 年更名为《盐湖研究》,1993 年起公开发行。面向国内外报导盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》可供有关从事地学、无机化学、化工、盐化工、分析化学、采选矿技术等学科的科研、设计和管理人员及轻化工、冶金、建材系统的有关人员参阅。

本刊为季刊,16开80页,单价8.00元/本,刊号:CN63-1026/P,国内由《盐湖研究》编辑部出版发行,国外由中国国际图书贸易总公司(北京399信箱)发行。单位订购通过银行信汇,个人订购通过邮局汇款。

收款单位:中国科学院青海盐湖研究所

开户银行:中国工商银行青海省分行直属支行

银行帐号:15326404313

邮局汇款:青海省西宁市新宁路 18 号《盐湖研究》编辑部 收

邮 编:810008

电 话:0971—6144306

传 真:0971—6146002。

The Study on Preparation of Potassium Iodate by Electrochemistry Method

Lin Wenxiu Luan Liqing

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Abstract

This paper investigated the preparation of potassium iodate by Electrochemical Method. The influence of electrode material, Current density, electrolyte temperature, pH on current efficiency and potassium iodate yield was studied.

The optimum experimental conditions for the preparation of Potassium iodate are as follows:

Anode	Pb—PbO ₂
Cathode	Resistant Steel
Current Density (A/dm ²)	25
pH	8.5~9.5
Electrolyte temperature	50—60℃
Current efficiency	98%
Potassium iodate yield	89.7%

Keywords Potassium iodate, Electrolyte, Iodate.