

УДК 621.35

Т. А. БІЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, А. М. КОРОГОДСЬКА, М. О. ПОДУСТОВ

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ РОБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Використання електрохімічного синтезу дозволяє одержувати пероксиоцтову кислоту високої чистоти. Обґрунтовано вибір стадійності електрохімічного синтезу пероксиоцткової кислоти. Побудована діаграма Е – рН системи $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. Методом вольт-амперометрії досліджені анодні процеси в водних розчинах оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³ на платиновому електроді. Електрохімічний синтез пероксиоцткової кислоти суміщений з виділенням кисню з води. Показано, що збільшення концентрації оцтової кислоти до 6 моль/дм³ зсуває рівноважний потенціал на платиновому електроді у позитивний бік, що викликано зростаючою адсорбцією органічних сполук. Встановлено, що робочі концентрації оцтової кислоти, при яких досягається максимальний вихід за струмом, знаходяться у діапазоні 2...5 моль/дм³.

Ключові слова: оцтова кислота, пероксиоцтова кислота, електрохімічний синтез, платиновий анод, суміщені процеси.

Использование электрохимического синтеза позволяет получать пероксиуксусную кислоту высокой чистоты. Обоснован выбор стадийности электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты. Построена диаграмма Е – рН системы $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. Методом вольт-амперометрии исследованы анодные процессы в водных растворах уксусной кислоты в диапазоне концентраций 0,5...9 моль/дм³ на платиновом электроде. Электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты совмещенный с выделением кислорода с воды. Показано, что увеличение концентрации уксусной кислоты до 6 моль/дм³ сдвигает равновесный потенциал на платиновом электроде в положительную сторону, что вызвано возрастающей адсорбцией органических соединений. Установлено, что рабочие концентрации уксусной кислоты, при которых достигается максимальный выход по току, находятся в диапазоне 2...5 моль/дм³.

Ключевые слова: уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, электрохимический синтез, платиновый анод, совмещенные процессы.

Disadvantages of traditional methods of peroxyacetic acid synthesis stimulate the search of new technological solutions which meet the requirements of modern production. A high-purity peroxyacetic acid may be produced by electrochemical method. The aim of this work was to determine the nature of the substances involved in the combined processes on the platinum anode in a wide range of concentrations of acetic acid and the potential of the anode. The choice of staging of electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is substantiated. The E – pH diagram of the $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ system is constructed. It has been shown that the peroxy group can be formed by both the oxidation of the acetate ion at the anode-electrolyte interface and the action of the peroxy compound synthesized on the anode surface on acetic acid molecule. Anodic processes in the solutions of acetic acid in the concentration range of 0,5...9 mol/dm³ have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. It has been shown that increasing the acetic acid concentration up to 6 mol/dm³ shifts the equilibrium potential on the platinum electrode in the positive direction which is caused by the increasing adsorption of organic compounds. It has been established that the working concentration of acetic acid at which the maximum current efficiency are in the range of 2...5 mol/dm³. It has been shown that the formation of peroxyacetic acid is possible when the current densities greater than 100...150 mA/cm².

Keywords: acetic acid, peroxyacetic acid, electrochemical synthesis, platinum anode, combined processes.

Вступ. Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості, як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах, як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві, в промисловості для синтезу епоксидних з'єднань і т.п. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПООК пов'язана з обмеженим виробництвом та недовгим терміном зберігання.

На теперішній час ПООК одержують в промислових масштабах хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої оцтової кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатору [1]. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують H_2SO_4 . Процес утворення ПООК хімічним способом проходить зі значними втратами пероксиду водню, а кінцевий продукт потребує засто-

сування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання.

Застосування електрохімічних технологій одержання ПООК, в широкому діапазоні робочих концентрацій безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [2 – 4].

Мета роботи. Встановити природу речовин, які приймають участь у суміщених процесах на платиновому аноді, в широкому діапазоні концентрацій оцтової кислоти та потенціалу аноду.

Методика експерименту. Електроліти готували шляхом розбавлення концентрованої оцтової кислоти марки «хч» дистильованою водою. рН водних розчинів оцтової кислоти визначали рН-150 М.

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостату ПІ-50-1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Поляризаційні виміри проводили в електрохіміч-

ній комірці при температурі 18 – 22 °С. В якості аноду використовували платиновий диск з робочою поверхнею 1,13 см². Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховані відносно водневого електроду.

Результати експерименту та їх обговорення.

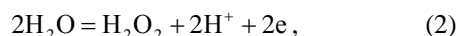
При електролізі водних розчинів оцтової кислоти на аноді протікають наступні суміщені процеси:

- 1) цільовий (утворення ПООК):

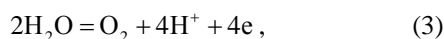


$$E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOOH}} = 1,8186 - 0,0591 \cdot \text{pH};$$

- 2) побічні:



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2} = 1,776 - 0,0591 \cdot \text{pH};$$



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,228 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Наведені стандартні потенціали близькі один до одного. Тому практично не можливе проведення електрохімічного синтезу цільового продукту (ПООК) без участі побічних суміщених процесів.

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу необхідно було встановити природу речовин, які приймають участь в анодному процесі. Для досліджень використовували водні розчини оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³, що відповідає діапазону pH = 1,4...2,7.

Для визначення областей термодинамічної вірогідності існування речовин, які приймають участь в (1 – 3), в широкому діапазоні електродних потенціалів було побудовано діаграму E – pH системи CH₃COOH – H₂O (рис. 1).

Лінія 1 (рис. 1) відповідає рівновазі системи CH₃COOH/CH₃COOOH (1); лінія 2 – рівновазі системи H₂O/H₂O₂ (2); лінія 3 – рівновазі системи H⁺/H₂O₂ (E_{H⁺/H₂O₂} = 1,776 – 0,0886 · pH); лінія 4 – рівновазі системи CH₃COO⁻/CH₃COOH (pH = 3,7); лінія b – рівновазі системи H₂O/O₂ (3).

Для обґрунтування технологічних показників електролізу необхідно визначити шляхи утворення пероксо-групи при синтезі ПООК. Пероксо-група може бути утворена, як шляхом окислення ацетат-іону на границі розділу анод-електроліт, так і при дії перо-

ксо-сполуки, синтезованої на поверхні аноду, на молекулу оцтової кислоти.

Аналіз діаграми (рис. 1) свідчить про те, що паралельно з процесом (2) можливе утворення ПООК по хімічному механізму, за участі пероксо-сполук, синтезованих на аноді:



Тому, при реалізації першого шляху необхідно створити умови, при яких перебіг процесів виділення кисню (3) та утворення пероксиду водню (2) буде гальмуватися, а перебіг утворення ПООК (1) полегшиться. При реалізації другого шляху необхідно створити умови, при яких перебіг процесу виділення кисню (3) буде гальмуватися, а перебіг процесів утворення пероксиду водню (2) та ПООК (4) полегшиться.

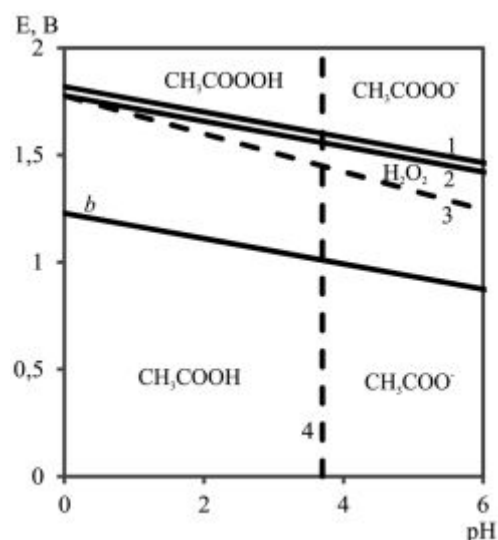


Рис. 1 – Діаграма E – pH системи CH₃COOH – H₂O

Так як платина являється каталізатором розпаду пероксиду водню, то в подальшому доцільно організувати електроліз в якому переважно буде реалізовуватися процес (1).

Для дослідження умов реалізації процесу (1) були проведені вольт-амперні дослідження.

Полярizzaційні виміри проводили на плоскому платиновому аноді з ізольованою тильною та торцевими сторонами. Платиновий анод було обрано через високу перенапругу протікання побічного процесу – виділення кисню. Також кінетика анодного процесу на платині в водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні pH та потенціалів [3, 4].

На рисунку 2 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в водних розчинах оцтової кислоти.

Підйом струму для 0,5 моль/дм³ оцтової кислоти (рис. 2) починається при потенціалі 1...1,1 В. Рівно-

важний потенціал для рівняння (3) в цих умовах (рН = 2,67) складає 1,07 В.

Тобто, здвиг потенціалу в більш позитивну область призводить до зсуву рівноваги рівняння (3) в бік виділення кисню. Рівноважний потенціал рівняння (1) в цих умовах (рН = 2,67) складає 1,66 В. Цей потенціал досягається при густині струму 5,5...6,1 мА/см². При більш позитивних значеннях потенціалу процеси (1) та (3) є суміщеними. Частина струму, яка витрачається на кожен з цих процесів, можна визначити за результатами аналізів кількості кисню, який виділюється, та ПООК, що утворилася.

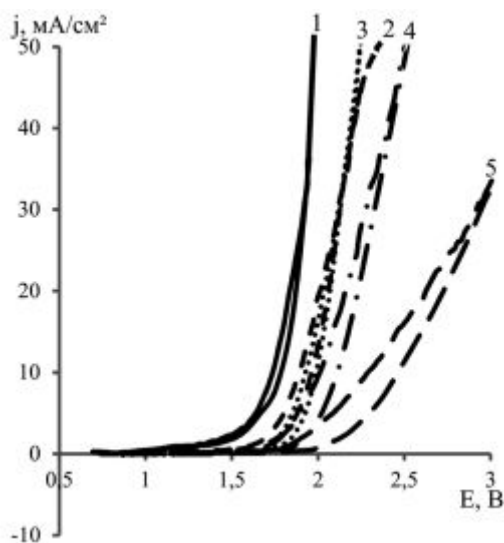


Рис. 2 – Анодні поляризаційні залежності на платині в розчинах оцтової кислоти, моль/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 6; 5 – 9.

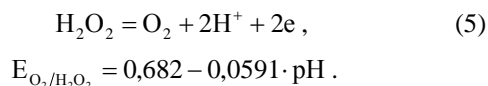
Підйом струму для 1...9 моль/дм³ оцтової кислоти (рис. 2) починається при потенціалах 1,6...1,8 В та супроводжується суміщеними процесами утворення пероксиду водню по рівнянню (2), ПООК по рівнянню (1) та виділення кисню по рівнянню (3).

Таблиця 1 – Значення рівноважних потенціалів з урахуванням відповідних значень рН

Концентрація оцтової кислоти, моль/дм ³	рН	$E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}$, В
0,5	2,67	1,661	1,618	1,070	0,524
1	2,52	1,669	1,627	1,079	0,533
3	2,18	1,689	1,647	1,099	0,553
6	1,78	1,713	1,671	1,123	0,577
9	1,43	1,734	1,691	1,143	0,597

Для подальшого обґрунтування робочих концентрацій оцтової кислоти в електроліті на рисунку 3 наведено залежність анодного потенціалу від концентрації оцтової кислоти при відповідних значеннях густини струму. На хід залежностей (рис. 3) значно впливає адсорбція ацетат-іонів та молекул оцтової кислоти

на поверхні платинового електроду. Для низьких значень густини струму 0,1...0,4 мА/см² (рис. 3) спостерігається максимум при концентраціях оцтової кислоти 3...3,5 моль/дм³, що відповідає максимуму електропровідності таких розчинів [5].



В цьому діапазоні потенціалів виділення кисню може перебігати через утворення пероксиду водню:

Розрахункові значення рівноважних потенціалів з урахуванням відповідних значень рН досліджуваних розчинів оцтової кислоти наведено в таблиці 1.

На вихід за струмом продуктів таких суміщених процесів значний вплив має концентрація оцтової кислоти в електроліті. Слід зауважити, зі збільшенням концентрації оцтової кислоти в електроліті, при однакових анодних потенціалах, знижуються робочі густини струму. З одного боку це пов'язано зі зміною співвідношення концентрації ацетат-іонів і молекул CH₃COOH, а з іншого, зі зміною рН розчинів.

В роботі [5] показано, що найбільшу електропровідність мають розчини оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 2,1...4,5 моль/дм³. Це дає змогу припустити, що утворення пероксо-групи, в цьому діапазоні концентрацій, протікає за участі в цільовій анодній реакції ацетат-іону.

На основі вище сказаного, зроблено висновок проте, що електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні концентрацій оцтової кислоти 2...5 моль/дм³ при густині струму більше за 100...150 А/м².

Для збільшення виходу за струмом ПООК слід використовувати промотори утворення пероксо-групи. В якості промоторів утворення пероксо-групи можуть бути використані: роданіди, хлориди, йодиди, фториди та інші.

Відповідно в діапазоні таких концентрацій оцтової кислоти у розчині міститься найбільша кількість ацетат-іонів і саме вони переважно приймають участь в анодному процесі.

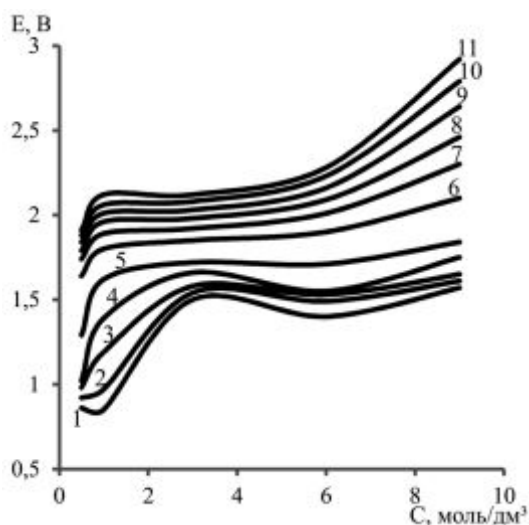


Рис. 3 – Залежності анодного потенціалу від концентрації оцтової кислоти при густині струму, mA/cm^2 : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 1; 6 – 5; 7 – 10; 8 – 15; 9 – 20; 10 – 25; 11 – 30.

При густинах струму $> 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні концентрацій оцтової кислоти $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ потенціал анодного процесу практично не зазнає змін, що вказує на участь в анодному процесі також і молекул оцтової кислоти за механізмом (4). Для встановлення кількісного співвідношення молекул та іонів оцтової кислоти, що прийняли участь в анодному процесі, необхідно дослідити адсорбційні процеси у цих умовах.

Висновки.

На підставі термодинамічного аналізу визначено, що електрохімічний синтез ПООК у водних розчинах оцтової кислоти суміщений з процесами генерації кисню та пероксо-сполук.

Встановлено, що в залежності від концентрації оцтової кислоти та потенціалу аноду, електрохімічний синтез ПООК перебігає через окислення ацетат-іону або молекул оцтової кислоти. Побудовано діаграму $E - \text{pH}$ системи $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що в діапазоні концентрацій $3 \dots 3,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ оцтової кислоти у водному розчині

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксооцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 24 – 28. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

міститься найбільша кількість ацетат-іонів і саме вони переважно приймають участь в анодному процесі. При густинах струму $> 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні концентрацій $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ оцтової кислоти участь в анодному процесі приймають також і молекули оцтової кислоти

Показано, що електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні концентрацій оцтової кислоти $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ при густині струму більше за $100 \dots 150 \text{ A}/\text{m}^2$.

Список літератури

1. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. *Kinetics of formation of peroxyacetic acid*. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, No 7, pp. 1125 – 1130.
2. Moraleda I., Llanos J., Sáez C., Rodrigo M. A., Cañizares P. *Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid*. Electrochemistry Communications, 2016, Vol. 73, pp. 1 – 4.
3. Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
4. Bilous T. A., Tulskey A. G., Matrunchuk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.
5. Shcherbakov V. V., Barbotina N. N., Ponamareva T. N. *Electroconductivity changing tendency of concentrated of formic and acetic acids binary aqueous solutions and water-formic acid-acetic acid ternary solution*. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No 8, pp. 925 – 928.

References (transliterated)

1. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. *Kinetics of formation of peroxyacetic acid*. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, No 7, pp. 1125 – 1130.
2. Moraleda I., Llanos J., Sáez C., Rodrigo M. A., Cañizares P. *Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid*. Electrochemistry Communications, 2016, Vol. 73, pp. 1 – 4.
3. Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
4. Bilous T. A., Tulskey A. G., Matrunchuk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.
5. Shcherbakov V. V., Barbotina N. N., Ponamareva T. N. *Electroconductivity changing tendency of concentrated of formic and acetic acids binary aqueous solutions and water-formic acid-acetic acid ternary solution*. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No 8, pp. 925 – 928.

Надійшла (received) 09.10.17

Обоснование выбора рабочих концентраций уксусной кислоты для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты / Т. А. Белоус, Г. Г. Тульский, А. Н. Корогодская, М. А. Подустов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 24 – 28. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Justification of the choice of working concentrations of acetic acid for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid / T. A. Bilous, G. G. Tulsy, A. M. Korohodska, M. O. Podustov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 48 (1269). – P. 24 – 28. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Білоус Тетяна Андріївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Белоус Татьяна Андреевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Bilous Tetiana Andriyivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, postgraduate student; tel.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Тульский Геннадий Георгиевич – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Технічної електрохімії; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Тульский Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой Технической электрохимии; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Tulsy Gennadiy Georgiyovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Technical electrochemistry; tel.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Корогодська Алла Миколаївна – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технічної електрохімії; тел.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Корогодская Алла Николаевна – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры Технической электрохимии; тел.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Korohodska Alla Mykolayivna – Doctor of Technical Sciences, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Подустов Михайло Олексійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.

Подустов Михаил Алексеевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой Автоматизации технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.

Podustov Mykhailo Olekiyovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Automation of technological systems and environmental monitoring; tel.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.