



УДК 621.35

Т.А. БІЛОУС, аспірант,

Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри,

А.Г. ТУЛЬСЬКА, канд. техн. наук, старший викладач кафедри,

О.М. МУРАТОВА, молодший науковий співробітник кафедри

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), м. Харків

ЗБІЛЬШЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА PbO_2 -АНОДИ

Наведено результати експерименту щодо збільшення енергоефективності електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. Методом вольтамперометрії досліджено вплив добавок іонів CNS^- , I^- , Cl^- , Br^- , F^- на кінетику анодних процесів у водному розчині 3 моль/дм³ CH_3COOH + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 на PbO_2 -електроді. Встановлено, що добавки іонів F^- , I^- , Cl^- , Br^- збільшують енергоефективність електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти (вихід за струмом становить 2,05–2,32 %).

Ключові слова: пероксиоцтова кислота, енергоефективність, оцтова кислота, сульфатна кислота, електрохімічний синтез, промотори, PbO_2 -анод.

Пероксиоцтова кислота (ПООК) є сильним дезінфектантом з широким спектром антимікробної активності. До переваг її використання відносять відсутність стійких токсичних похідних, незначну залежність від рН, ефективність та короткий час контакту. Широкому розповсюдженню ПООК перешкоджає її висока вартість, пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання. У промислових масштабах кислоту одержують хімічним синтезом (процес утворення ПООК відбувається зі значними втратами пероксиду водню, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та забезпечення спеціальних умов зберігання). Синтез ПООК електрохімічними методами безпосередньо на місцях використання виключає витрати на хімічний синтез, транспортування та зберігання продукту, оскільки його виробляють у необхідній для споживання кількості [1–3].

Водночас треба зазначити, що проведення електрохімічного синтезу цільового продукту практично не можливе без протікання побічних суміщених процесів [1–3]. Цей фактор знижує енергоефективність зазначеного методу одержання ПООК. Щоб загальмувати виділення кисню та збільшити енергоефективність електрохімічного синтезу, доцільно проводити процес електролізу в концентрованих водних розчинах оцтової кислоти з додаванням промоторів утворення пероксо-груп та використовувати анодні матеріали з високою перенапругою виділення кисню (Pt, PbO_2) [1–3].

Актуальною проблемою для електрохімічного синтезу ПООК є пошук промоторів утворення пероксо-груп. Відомо, що аніони, адсорбовані на поверхні платини, впливають на селективність анодного процесу і швидкість виділення кисню. Тому великий інтерес становить дослідження впливу добавок роданід- [4] та галоген-іонів на кінетику анодних процесів у водних розчинах оцтової кислоти (тим більше, що Cl^- та F^- є інтенсифікаторами процесу електрохімічного синтезу пероксодисульфатної кислоти та її солей).

Мета цієї роботи – експериментально дослідити вплив роданід- та галоген-іонів на кінетику анодних процесів у водному розчині 3 моль/дм³ CH_3COOH + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 на PbO_2 -аноді та на основі отриманих результатів рекомендувати склад електроліту, що надає змогу забезпечити максимальний вихід за струмом ПООК, тобто збільшити енергоефективність синтезу.

У ході експерименту електроліти готували з концентрованих хімічно чистих кислот – оцтової та сульфатної. Вольт-амперні залежності отримували за допомогою потенціостату Р-45Х. Швидкість розгортки потенціалу становила 10 мВ/с.

Полярizzaційні виміри проводили в електрохімічній комірці при температурі 284–287 К. Як анод використовували PbO_2 , нанесений на титановий струмопідвід із підшаром RuO_2 з робочою поверхнею 1,1 см². Допоміжний електрод – платиновий. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою

скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховано відносно водневого електроду.

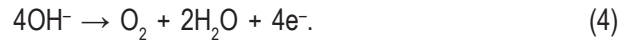
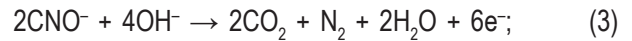
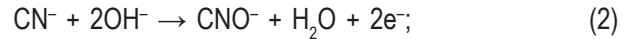
Електроліз проводили в електролізері, катодний та анодний простір якого розділяли діафрагмою з полівінілхлориду. Товщина шару електроліту становила 10 мм. Задану температуру електроліту підтримували пропусканням проточної води (278–281 К) через охолоджувальну камеру електролізера. Джерело живлення постійного струму – Б5-46. Анод – PbO₂, нанесений на титановий струмопідвід із підшаром RuO₂ з робочою поверхнею 11,34 см². Допоміжний електрод – 12Х18Н10Т.

Концентрацію виробленої ПООК визначали методом йодометричного титрування.

У ході дослідження отримано поляризаційні залежності для розчину 3 моль/дм³ CH₃COOH + 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ з добавками іонів: CNS⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻. Додавання іонів здійснювалося шляхом введення в електроліт відповідних солей лужних металів.

На рис. 1 продемонстровано вплив концентрації CNS⁻ в електроліті на протікання анодних процесів на PbO₂.

Добавка NH₄CNS в діапазоні концентрацій 0,001–0,1 моль/дм³ призводить до переважної адсорбції CNS⁻ на поверхні робочого електроду та до зниження поляризації аноду за потенціалів, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійні ділянки в діапазоні потенціалів 1,5–1,9 В для залежностей 2–4 на рис. 1 відповідають процесу електрохімічного окиснення CNS⁻, що проходить у кислому середовищі за таким механізмом [5]:



CNS⁻ починає окислюватися за потенціалів понад 1,4 В [5]. Спочатку відбувається утворення ціанід іону (1), потім його окислення до ціанат іону (2), який надалі окислюється до CO₂ і N₂ (3). Одразу після цього відбувається розряд OH⁻, що супроводжується виділенням кисню (4) [5].

Прямолінійна ділянка за потенціалів 2,1–2,7 В для залежностей 1–4 на рис. 1 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [1–3]. Робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 1000–4000 А/м².

На рис. 2 продемонстровано вплив концентрації I⁻ в електроліті на протікання анодних процесів на PbO₂.

Добавка KI у діапазоні концентрацій 0,001–0,1 моль/дм³ призводить до переважної адсорбції I⁻ на поверхні робочого електроду та до зниження поляризації аноду за потенціалів, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійні ділянки в діапазоні потенціалів 1,3–1,9 В для залежностей 2–4 на рис. 2 відповідають процесу електрохімічного окиснення I⁻, що відбувається в кислому середовищі за таким механізмом [6]:

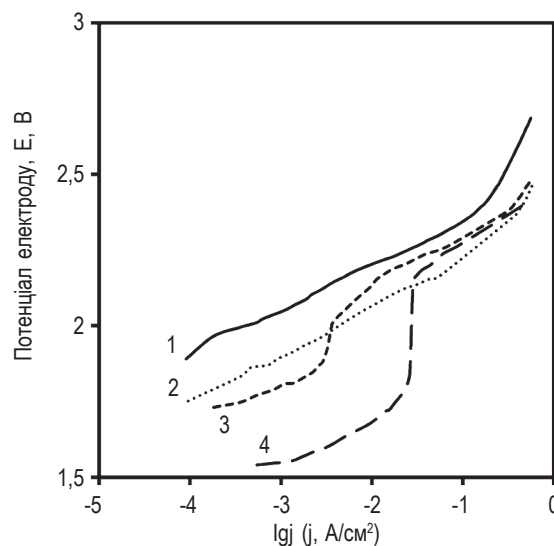
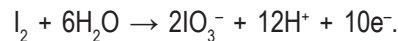
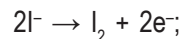
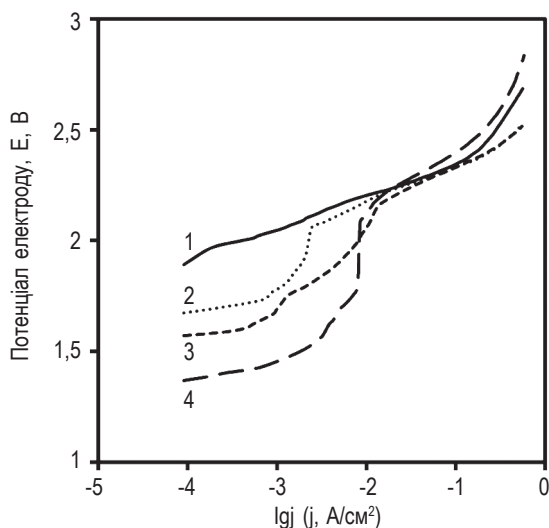


Рисунок 1 – Вольтамперні залежності на PbO₂-електроді, отримані в 3 моль/дм³ CH₃COOH + 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ з концентрацією добавки CNS⁻, моль/дм³:
1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1

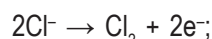


**Рисунок 2 – Вольтамперні залежності на PbO₂-електроді, отримані в 3 моль/дм³ CH₃COOH + 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ з концентрацією добавки Γ, моль/дм³:
1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1**

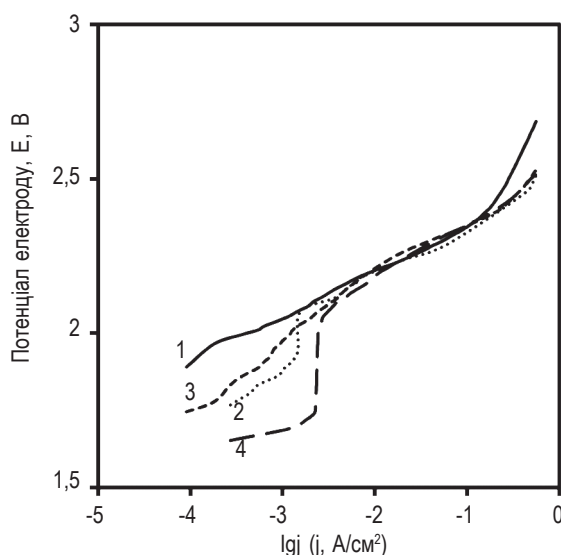
Прямолінійна ділянка за потенціалів 2,1–2,7 В для залежностей 1–4 на рис. 2 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [1–3]. Робочі густини струму при цьому знаходяться у діапазоні 1000–4000 А/м².

На рис. 3 продемонстровано вплив концентрації Cl⁻ в електроліті на протікання анодних процесів на PbO₂.

Добавка KCl в діапазоні концентрацій 0,001–0,1 моль/дм³ призводить до переважної адсорбції Cl⁻ на поверхні робочого електроду та до зниження поляризації аноду за потенціалів, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійні ділянки в діапазоні потенціалів 1,6–1,9 В для залежностей 2–4 на рис. 3 відповідають процесу електрохімічного окиснення Cl⁻, що проходить у кислому середовищі за таким механізмом:



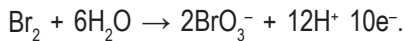
Прямолінійна ділянка при потенціалах 2,2–2,7 В для залежностей 1–4 на рис. 3 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [1–3]. Робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 1000–4000 А/м².



**Рисунок 3 – Вольтамперні залежності на PbO₂-електроді, отримані в 3 моль/дм³ CH₃COOH + 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ з концентрацією добавки Cl⁻, моль/дм³:
1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1**

На рис. 4 продемонстровано вплив концентрації Br^- в електроліті на протікання анодних процесів на PbO_2 .

Добавка KBr в діапазоні концентрацій $0,001\text{--}0,1$ моль/дм³ призводить до переважної адсорбції Br^- на поверхні робочого електроду та до зниження поляризації аноду за потенціалів, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолинійні ділянки в діапазоні потенціалів $1,7\text{--}2,0$ В для залежностей 2–4 на рис. 4 відповідають процесу електрохімічного окиснення Br^- , що протікає у кислому середовищі за таким механізмом:



Прямолинійна ділянка за потенціалів $2,1\text{--}2,7$ В для залежностей 1–4 на рис. 4 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [1–3]. Робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні $1000\text{--}4000$ А/м².

На рис. 5 проілюстровано вплив концентрації F^- в електроліті на протікання анодних процесів на PbO_2 .

Добавка KF в діапазоні концентрацій $0,001\text{--}0,1$ моль/дм³ призводить до переважної адсорбції F^- на поверхні робочого електроду та до зниження поляризації аноду за потенціалів, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолинійна ділянка за потенціалів $1,6\text{--}1,9$ В для залежностей 2–4 на рис. 5 відповідає процесу електрохімічного окиснення F^- , що проходить в кислому середовищі за таким механізмом: $2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2e^-$.

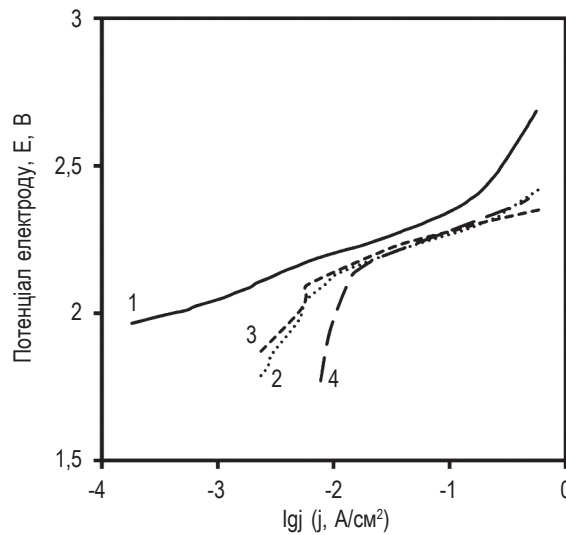


Рисунок 4 – Вольтамперні залежності на PbO_2 -електроді, отримані в 3 моль/дм³ $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5$ моль/дм³ H_2SO_4 з концентрацією добавки Br^- , моль/дм³:
1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1

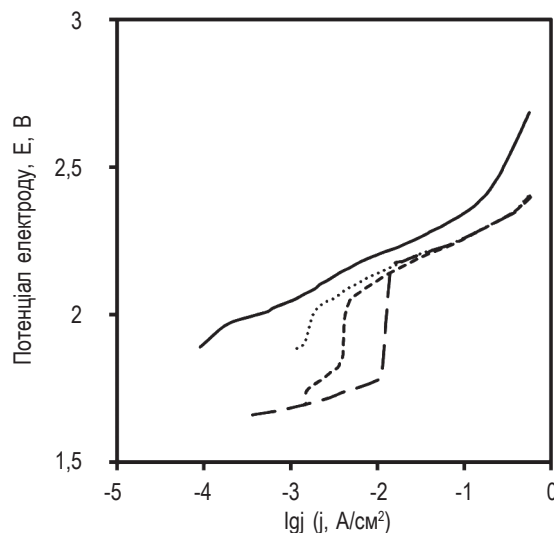


Рисунок 5 – Вольтамперні залежності на PbO_2 -електроді, отримані в 3 моль/дм³ $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5$ моль/дм³ H_2SO_4 з концентрацією добавки F^- , моль/дм³:
1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1



Прямолінійна ділянка за потенціалів 2,1–2,7 В для залежностей 1–4 на рис. 5 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [1–3]. Робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 1000–4000 А/м².

Введення до складу електроліту добавок іонів CNS⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻ призводить до гальмування суміщеного анодного процесу – виділення кисню. Збільшення анодного потенціалу відбувається за рахунок адсорбції на поверхні платинового аноду введених аніонів та зменшення числа активних центрів виділення кисню. Слід зауважити, що збільшення концентрації добавок (CNS⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻) у діапазоні 0,001–0,1 моль/дм³ призводить до переважної адсорбції введених іонів на поверхні PbO₂-електроду.

У табл. 1 наведено результати електрохімічного синтезу ПООК на PbO₂-аноді (тривалість електролізу становить 30 хв).

Результати електрохімічного синтезу, наведені у табл. 1, підтверджують вплив добавок на енергоефективність електрохімічного синтезу ПООК на PbO₂-аноді. Найефективнішою є добавка F⁻, оскільки її введення до складу електроліту сприяє досягненню максимального виходу за струмом ПООК (2,32 %). Добавка CNS⁻ не ефективна.

Концентрації ПООК, отримані при електрохімічному синтезі (табл. 1), співвідносні з концентраціями ПООК у робочих розчинах для дезінфекції, наведеними у табл. 2.

Таблиця 1 – Результати електрохімічного синтезу ПООК на PbO₂-електроді

Склад електроліту, моль/дм ³	Густина струму, мА/см ²	Вихід за струмом H ₂ O ₂ , %	Вихід за струмом ПООК, %	Концентрація ПООК, %
Вихідний розчин (ВР): CH ₃ COOH – 3, H ₂ SO ₄ – 0,5	280	0,35	1,97	0,079
ВР + 0,001 NH ₄ CNS	280	0,38	1,60	0,068
ВР + 0,001 KI	280	0,35	2,28	0,093
ВР + 0,001 KCl	280	0,38	2,25	0,092
ВР + 0,001 KBr	280	0,28	2,05	0,084
ВР + 0,001 KF	280	0,31	2,32	0,095

Таблиця 2 – Області використання та концентрації робочих розчинів ПООК

Області використання ПООК	Концентрація робочих розчинів, %
Підприємства молочної промисловості (дезінфекція)	0,015–0,025
Приміщення та обладнання птахопереробного цеху (дезінфекція); тушки птахів, шкарлупа яєць (зниження мікробної забрудненості)	0,02–0,03
Вироби медичного призначення (дезінфекція та стерилізація)	0,1

ВИСНОВКИ

1. Показана можливість електрохімічного синтезу ПООК з концентраціями 0,07–0,1 %, що є достатніми для практичного використання.

2. Введення до складу електроліту добавок іонів CNS⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻ призводить до гальмування суміщеного анодного процесу – виділення кисню. Доведено, що збільшення концентрації добавок (CNS⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻) в діапазоні 0,001–0,1 моль/дм³ приводить до переважної адсорбції введених іонів на поверхні платинового електроду.

3. Добавка CNS⁻ не ефективна. Доцільно використовувати добавки іонів F⁻, I⁻, Cl⁻ та Br⁻ до електроліту, оскільки вони сприяють досягненню максимального виходу за струмом кінцевого продукту (2,05–2,32 %), тобто збільшують енергоефективність електрохімічного синтезу ПООК.

4. Електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні потенціалів 2,1–2,7 В та в діапазоні густин струму 1000–4000 А/м². За таких умов спостерігається максимальна енергоефективність цього методу синтезу ПООК.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. **Bilous T. A.** The choice of anode material for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid / T. A. Bilous, A. G. Tulskaaya, O. L. Matrunchyk // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : monograph. – Kyiv : KNUVD, 2017. – P. 230–234.
2. **Білоус Т. А.** Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 24–28.
3. **Білоус Т. А.** Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, О. Л. Матрунчик // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 10–14.
4. **Хидиров Ш. Ш.** Реакция электросинтеза Кольбе в условиях модифицирования поверхности платинового анода CNS-ионами / Ш. Ш. Хидиров, Х. С. Хибиев // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 1319–1322.
5. Electrochemical oxidation of thiocyanates on boron-doped diamond electrode in alkaline solutions / T. A. Kenova, I. S. Vasil'eva, V. L. Kornienko, V. P. Varnin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, No. 11. – P. 1723–1728.
6. **Fierro S.** Simultaneous detection of iodine and iodide on boron doped diamond electrodes / S. Fierro, C. Cominellis, Y. Einaga // Talanta. – 2013. – Vol. 103. – P. 33–37.

Поступила в редакцию 19.12.2018

Представлены результаты эксперимента по увеличению энергоэффективности электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты. Методом вольтамперометрии исследовано влияние добавок ионов CNS^- , I^- , Cl^- , Br^- , F^- на кинетику анодных процессов в водном растворе 3 моль/дм³ CH_3COOH + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 на PbO_2 -электрод. Установлено, что добавки ионов F^- , I^- , Cl^- , Br^- увеличивают энергоэффективность электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты (выход по току составляет 2,05–2,32 %).

The experiment results with regard to the increase in energy efficiency of the peroxyacetic acid electrochemical synthesis are presented. The influence of additives of ions CNS^- , I^- , Cl^- , Br^- , F^- on the anodic processes' kinetics in a water solution 3 mole/dm³ CH_3COOH + 0,5 mole/dm³ H_2SO_4 on the PbO_2 -electrode is investigated by the voltammetry method. It is established that additives of ions F^- , I^- , Cl^- , Br^- increase the energy efficiency of the peroxyacetic acid electrochemical synthesis (current output is 2,05–2,32 %).



**30 МАЯ
2019 ГОДА**

**ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЕ,
ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ,
ЭНЕРГОМЕНЕДЖМЕНТ
В ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ — 2019**

Контакты: +7 499 638-23-29 | info@seymartec.ru | http://seymartec.ru