

RATIONALE FOR THE CHOICE OF LACTIC ACID WORKING CONCENTRATION FOR ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SULPHUROUS ACID

Vodolazchenko S.O., Deribo S.G., Chahine I.H., Pavlov B.V.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

Disadvantages of traditional methods of peroxolactic acid synthesis stimulate the search of new technological solutions which meet the requirements of modern production. A high-purity peroxolactic 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 lactic acid and the potential of the anode. The choice of staging of electrochemical synthesis of peroxolactic acid is substantiated. The E – pH diagram of the $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ system is constructed. It has been shown that the peroxo group can be formed by both the oxidation of the acetate ion at the anode-electrolyte interface and the action of the peroxo compound synthesized on the anode surface on lactic acid molecule. Anodic processes in the solutions of lactic acid in the concentration range of 0,5...8 mol/dm³ have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. It has been shown that increasing the lactic 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 lactic acid at which the maximum current efficiency are in the range of 3...4 mol/dm³.

Keywords: lactic acid, peroxolactic acid, electrochemical synthesis, platinum anode, combined processes.

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ РОБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НАДМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ

Водолажченко С.О., Дерібо С. Г., Шахин И.Х., Павлов Б.В.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Пероксимолочна кислота (ПОМК) – 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 ПОМК пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання. На теперішній час ПОМК одержують в промислових масштабах хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої молочної кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатора [1]. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують H_2SO_4 .

Процес утворення ПОМК хімічним способом проходить зі значними втратами пероксиду водню, протягом 8...12 діб, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання. Застосування електрохімічних технологій одержання ПОМК, 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 молочної кислоти та потенціалу аноду.

1. Методика експерименту

Електроліти готували з концентрованої молочної та сульфатної кислот марки «хч». Поляризаційні виміри проводили за допомогою потенціостату Р-45Х в електрохімічній комірці при температурі 291...295 К. В якості аноду використовували платинову пластину з робочою поверхнею 1,13 см². Платиновий анод мав сформовану оксидну плівку. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою

скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховано відносно водневого електроду.

Концентрацію напрацьованої ПОМК та пероксиду водню визначали методом йодометричного титрування.

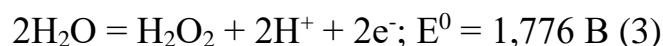
2. Результати експерименту та їх обговорення

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

1. цільовий (утворення ПОМК):



2. побічні: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-; E^0 = 1,228 \text{ В} \quad (2)$



Наведені стандартні потенціали процесів (2) і (3) близькі один до одного. Тому електрохічний синтез ПОМК буде суміщений з процесами виділення кисню та утворення пероксиду водню. Пероксид водню, через низьку стабільність при контакті з платиною буде розпадатися з виділенням кисню.

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу цільового продукту необхідно було встановити умови керування суміщеними анодними процесами та запропонувати можливі їх механізми при високих анодних потенціалах. Для досліджень використовували водні розчини молочної кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³, що відповідає діапазону рН = 1,4...2,7.

Для досягнення високих анодних потенціалів для реалізації процесу (1) було обрано анодний матеріал з високою перенапругою виділення кисню, відполірована його поверхня, ізольовані тильна та торцеві сторони. Також кінетика анодного процесу на платині в водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні рН та потенціалів [3, 4].

На рисунку 2 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в водних розчинах 0,5...8,0 моль/дм³ молочної кислоти.

Підйом густини струму для всього діапазону досліджуваних концентрацій молочної кислоти починається в діапазоні потенціалів 1...1,1 В (рис. 2, а). Рів-

новажний потенціал для рівняння (3) в цих умовах ($\text{pH} = 1,4 \dots 2,7$) складає 1,07 В. Тобто, зсув потенціалу в більш позитивну область призводить до активізації виділення кисню. До потенціалів 1,5...1,6 В виділення кисню перебігає зі значною перенапругою.

Зростання густини струму співпадає з досягненням потенціалів перебігу реакцій утворення пероксиду водню та ПОМК. При більш позитивних значеннях потенціалу, більших за 1,6 В, процеси (1) та (3) є суміщеними. Частину струму, яка витрачається на кожен з цих процесів, можна визначити за результатами аналізу кількості кисню, який виділився, та ПОМК, що утворилася.

Збільшення концентрації молочної кислоти 2,0 моль/дм³ призводить до зростання анодної густини струму. При подальшому зростанні концентрації молочної кислоти анодна густина струму знижується. Зниження анодної густини струму можна пояснити витісненням молекул води молекулами молочної кислоти з поверхні аноду.

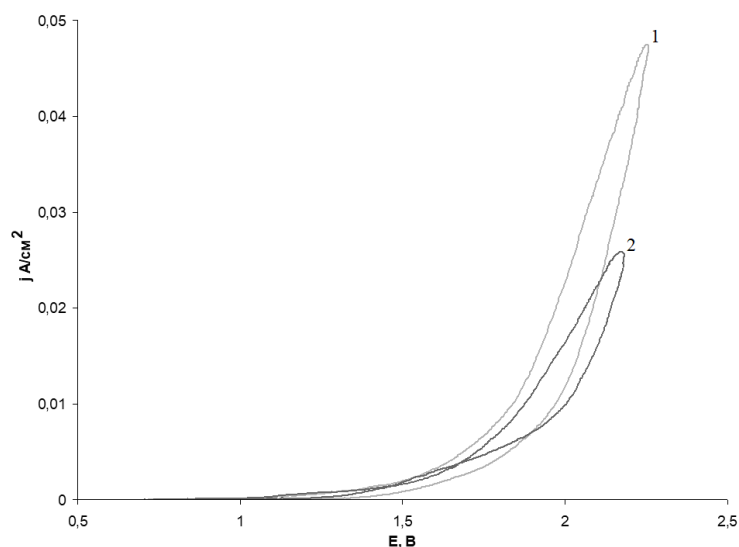


Рис. 1. Циклічні поляризаційні залежності на платиновому аноді в розчинах карбонових кислот, $C = 3$ моль/дм³: 1 – ацетатна кислота; 2 – молочна кислота;

Одержані циклічні поляризаційні залежності показують вплив природи карбонової кислоти на перебіг анодного процесу на платиновому електроді в обла-

сті високих потенціалів. Розчини оцтової кислоти проявляють більш високу активність у порівнянні з розчинами молочної кислоти. З іншого боку розчини молочної кислоти характеризуються іншою поведінкою зворотного ходу циклічної залежності. Якщо для оцтової кислоти спостерігається різниця між прямим і зворотнім ходом на всьому діапазоні від потенціалів початку перебігу реакції (3) до максимальних досліджувальних потенціалів. Що свідчить про переважну участь кисень вмістних часток радикального типу в адсорбційних процесах на поверхні платиногового аноду. То для молочної кислоти, при потенціалах $\approx 1,66$ В, спостерігається однакова густина струму для прямого і зворотного ходу. При більш негативних потенціалах густина струму зворотного ходу перебільшує густину струму прямого ходу.

Це вказує на відміну в природі часток адсорбованих на поверхні платиногового аноду. При потенціалах менших за 1,66 В на поверхні платиногового вже відсутні пероксид радикальні частинки. Тому таку відмінність в поляризаційних залежностях для наведених карбонових кислот можна пояснити в відмінністю в ступені адсорбції молочної кислоти у порівнянні з оцтовою. Перебіг адсорбційних процесів за участю молекул цих карбонових кислот потребує подальшого дослідження. Але одержанні результати дозволяють зробити висновок про безпосередню участь молекул молочної кислоти в процесах анодного окислення до пероксимолочної кислоти.

Зважаючи на невеликий анодний струм окиснення чистих розчинів карбонових кислот було досліджено вплив добавки $0,5$ моль/дм³ H₂SO₄ до розчинів молочної кислоти (рис. 2, б). Сульфатна кислота була обрана для додавання у електроліт через те, що вона використовується при хімічному синтезі ПОМК і її присутність у кінцевому розчині є допустимою за нормативними документами. Концентрація доданої сульфатної кислоти у кількості $0,5$ моль/дм³ була обґрунтована у роботі [4].

Підйом струму для 0,5...9 моль/дм³ молочної кислоти (рис. 2, а) починається при потенціалах 1,4...1,5 В та супроводжується суміщеними процесами утворення пероксиду водню по рівнянню (2), ПОМК по рівнянню (1) та виділення кисню по рівнянню (3). Збільшення концентрації з 0,5 до 4 моль/дм³ призводить до зростання швидкості анодного процесу, подальше збільшення концентрації призводить до зниження швидкості процесу. Із збільшенням концентрації молочної кислоти відбувається витіснення молекул води з границі розділу фаз і вода все менше приймає участь у перебігу анодного процесу.

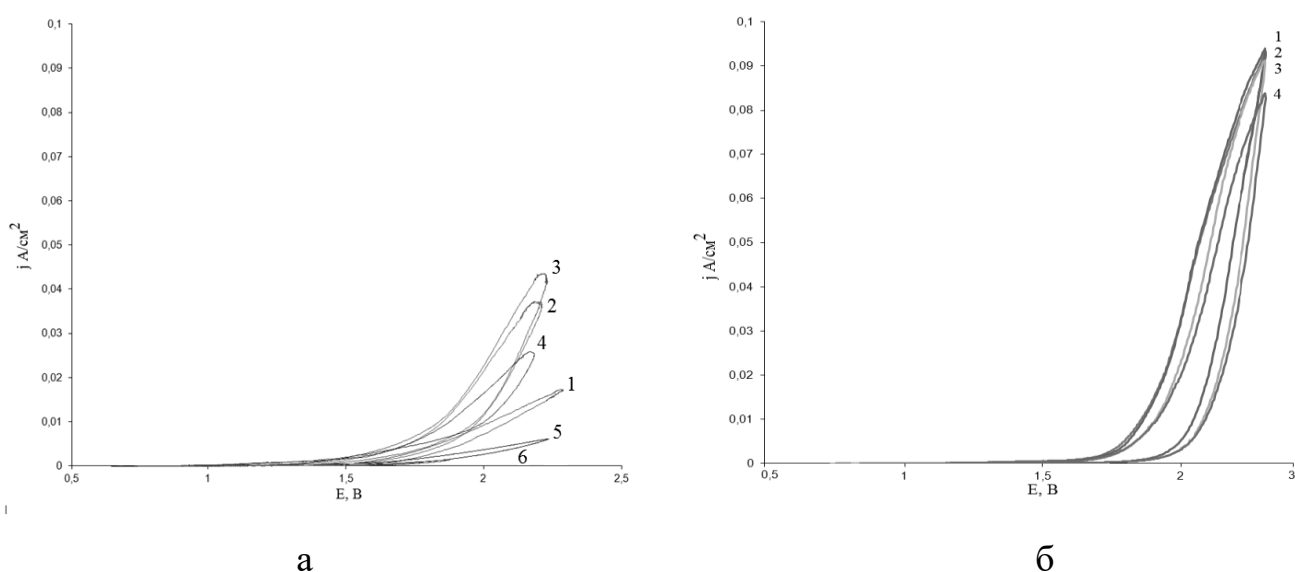


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності на платині в розчинах молочної кислоти (а), моль/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6, 6 – 8; та в розчинах молочної кислоти з 0,5 моль/дм³ H₂SO₄ (б), моль/дм³: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5;

Для подальшого обґрунтування робочих концентрацій молочної кислоти в електроліті на рисунку 3 наведено залежність густини струму при потенціалі аноду 2,0 В від концентрації молочної кислоти. Такий хід залежності, та наявність максимуму вказує на конкурентний вплив адсорбції молекул молочної кислоти у порівнянні з молекулами розчинника, а саме води.

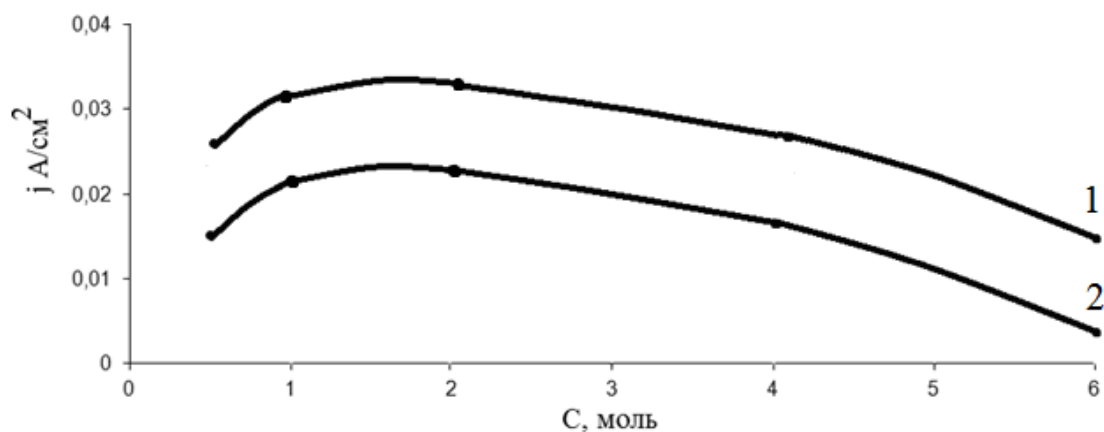


Рис. 3. Залежності анодної густини струму від концентрації молочної кислоти при потенціалі аноду 2,0 В
1: з 0,5 моль/дм³ H₂SO₄, 2: без додавання H₂SO₄

Враховуючи що при високих анодних потенціалах (більше 2,2...2,3 В) починається перебіг процесів які описуються реакціями Кольбе і реакції Гофера-Места, вважаємо за недоцільне проводити електроліз при таких потенціалах, та обрати, як доцільну по дальших досліджень концентрацію молочної кислоти 3 моль/дм³.

При додаванні до розчинів молочної кислоти сульфатної кислоти до концентрації 0,5 моль/дм³ хід поляризаційних залежностей змінюється через значне зростання анодної густини струму. Значне зростання анодної густини струму відбувається при потенціалах, що є позитивнішими за 1,75...1,80 В, що вказує на можливість утворення пероксиду водню та ПОМК.

3. Висновки.

Електрохімічний синтез ПОМК суміщений з анодними процесами виділенням кисню та пероксиду водню. Потенціали синтезу ПОМК досягаються при застосуванні платиного аноду, вкритого шаром PtO₂, стійкого до анодної поляризації при високих анодних потенціалах в розчинах кислот. Обґрунтовано склад електроліту для Електрохімічного синтезу ПОМК: 3,0 моль/дм³ молочної кислоти, 0,5 моль/дм³ сульфатної кислоти. Анодний потенціал не повинен перебільшувати значення потенціалів перебігу реакції Кольбе для цих умов.

Література

[1] Kolyagin G.Y., Vasilyeva I.S., Kornienko V.L. Obrazovanye nadkyslot yz sootvetstvuiushchykh orhanycheskykh kyslot pry əlektrovsstanovlenyy kysloroda v hazodyffuzyonnom əlektrode [The formation of peracids from the corresponding organic acids during the electroreduction of oxygen in the gas diffusion electrode]. *Electrochemistry*. 2010, vol. 46, no 8, pp. 1018 – 1020.

[2] Bilous T. A., Tulskaya A. G., Matrunchyk O. L. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.

[3] Bilous T.A., Tulskaya A.G., Chahine I.H., Samoilenko S.A. Obgruntuvannia vyboru promotoriv utvorennia perokso-hrup dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoi kysloty [Justification of promoters of peroxide-particles formation for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”], Kharkov, NTU “KhPI” Publ., 2018, no 39 (1315) , pp. 14 – 18.

[4] Bilous T. A. Obgruntuvannya skladu elektrolitu dlya elektrohimichnogo syntezu peroksiotovoyi kisloti / T. A. Bilous, G. G. Tulskij, O. L. Matrunchik // *Visnik Nac. tehn. un-tu "HPI" : zb. nauk. pr. Ser. : Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya.* – Harkiv : NTU "HPI", 2017. – № 49 (1270). – S. 10-14.