

УДК 66.091.3

KINETICS OF ANODIC PROCESSES IN ACETIC ACID SOLUTIONS

BILOUS T.A., TULSKY G.G.

National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute"
beloystany@yandex.ru

Anodic processes in the solutions of acetic acid without additives and with additives of potassium thiocyanate have been investigated by the voltammetry method at high potential on a platinum electrode. The role of potassium thiocyanate additive in acetic acid solution as a promoter in the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid has been shown.

Kinetics of the anode process has been investigated in the acetic acid solutions in the concentration range of 1...9 mol·dm⁻³. It has been shown that increasing the acetic acid concentration up to 6 mol·dm⁻³ promotes achieving the electrochemical potential of peroxyacetic acid synthesis.

Keywords: acetic acid, peroxyacetic acid, potassium thiocyanate.

КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

БЕЛОУС Т.А., ТУЛЬСКИЙ Г.Г.

Национальный Технический Университет "Харьковский Политехнический Институт"; *beloystany@yandex.ru*

Методом снятия вольт-амперных кривых исследованы анодные процессы в растворах уксусной кислоты в области высоких потенциалов без добавки и с добавкой роданида калия на платиновом электроде. Установлена роль добавки роданида калия в растворах уксусной кислоты как promotora в электрохимическом синтезе пероксиуксусной кислоты.

Исследована кинетика анодного процесса в растворах уксусной кислоты в диапазоне концентраций 1...9 моль·дм⁻³. Показано, что увеличение концентрации уксусной кислоты до 6 моль·дм⁻³ способствует достижению потенциалов электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты.

Ключевые слова: уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, роданид калия.

При электролизе растворов карбоновых кислот и их солей на аноде возможно протекание нескольких конкурирующих реакций: выделение кислорода; реакция Кольбе; образование пероксидных соединений. На механизм анодных реакций существенное влияние оказывают концентрация ионов CH_3COO^- и наличие добавок, которые, встраиваясь в двойной электрический слой, меняют механизм и кинетику электродного процесса.

Известно, что роданиды тормозят процесс выделения кислорода [1] и в их присутствии полностью подавляется реакция Кольбе [2], что облегчает электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты [3]. Применение электрохимических технологий для получения пероксиуксусной кислоты непосредственно на месте применения исключает потери целевого продукта в результате его хранения.

Методика эксперимента

Вольт-амперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Электролиты готовили из концентрированной уксусной кислоты марки «ХЧ». рН растворов уксусной кислоты определяли путем измерения на приборе рН-150 М.

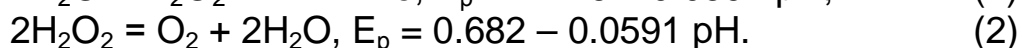
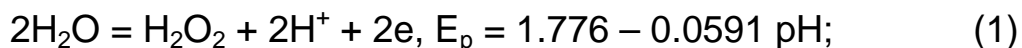
Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке при температуре 18-22 °С. Анод – платиновая пластина с рабочей поверхностью 1,32 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Поляризационные исследования проводили на плоском платиновом аноде с изолированной тыльной стороной. Платиновый анод был выбран из-за высокого перенапряжения протекания побочного процесса – выделения кислорода.

На рис. 1 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты.

Подъем тока начинается при потенциалах выше 1,7 В и сопровождается выделением кислорода. Учитывая значения потенциалов при выделении кислорода можно предположить, что протекание этого процесса происходит через образование пероксида водорода:



Расчетные значения равновесных потенциалов с учетом соответствующих значений pH исследуемых растворов уксусной кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения равновесных потенциалов с учетом pH

Концентрация CH_3COOH , моль · дм ⁻³	pH	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2}^p$, В	$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^p$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^p$, В
9	1,91	1,663	0,569	1,116
6	2,00	1,658	0,564	-
3	2,14	1,650	0,555	-
1	2,38	1,635	0,541	-

Известно, что платина является катализатором разложения пероксида водорода [1]. Поэтому единственным продуктом анодной реакции является кислород. С целью торможения реакции выделения кислорода целесообразно проводить процесс электролиза в концентрированных растворах уксусной кислоты с добавкой промоторов образования перекисной группы. Так же целесообразно исследовать кинетику анодных процессов в растворах уксусной кислоты на не платиновом аноде. В качестве альтернативного анодного материала перспективно исследовать диоксид свинца.

На рис. 2 представлены анодные потенциодинамические поляризационные зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты с добавкой промотора – роданида калия.

Сравнив рис. 1 и рис. 2 можно утверждать, что скорость электрохимического процесса с добавлением в раствор роданида калия возрастает. Известно, что роданид калия тормозит процесс выделения кислорода, адсорбируясь на поверхности электрода. Соответственно, скорость процесса должна была снизиться. Поскольку этого не наблюдается, можно утверждать, что добавление в раствор роданида калия облегчает протекание другого электрохимического процесса, предположительно – образования пероксида водорода.

Анодная потенциодинамическая поляризационная зависимость для раствора 9 моль · дм⁻³ CH_3COOH с добавкой роданида калия существенно отличается от остальных на рис. 2 наличием начала подъёма тока при потенциале примерно 1...1,1 В (связанного, вероятно, с встраиванием роданида в структуру двойного

электрического слоя), а затем подъема тока при потенциалах более 2,0 В. Этот подъем тока связан с совместным протеканием процессов (1) и (2), но соотношение долей тока на выделение пероксида возрастает за счет снижения выхода по току кислорода.

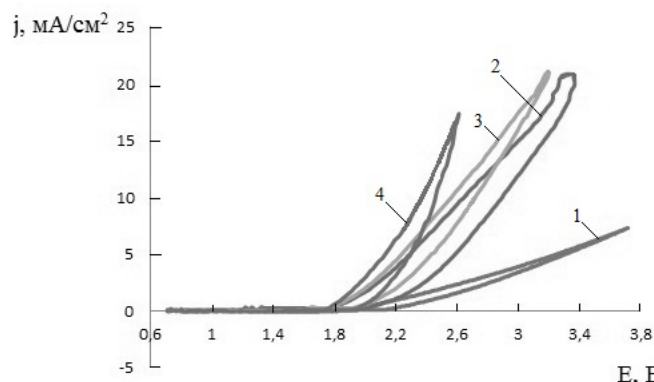


Рис.1. Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах CH_3COOH (моль \cdot дм^{-3}): 1 - 9; 2 - 6; 3 - 3; 4 - 1

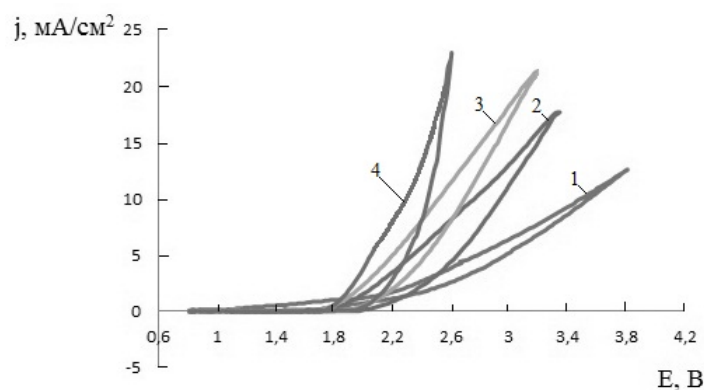
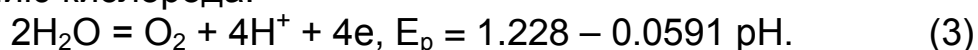


Рис.2. Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах CH_3COOH (моль \cdot дм^{-3}) с добавкой роданида калия: 1 - 9; 2 - 6; 3 - 3; 4 - 1

Для понимания механизма электрохимических реакций на рис. 3 приведены полулогарифмические зависимости для растворов 9 моль \cdot дм^{-3} CH_3COOH без добавки (линия 1) и с добавкой роданида калия (линия 2). Линия 1 характеризуется одним тафелевским участком с $b = 60$ мВ. При потенциалах более 2,0 В участок с электрохимическим контролем заканчивается и начинается переходная область.

Первый прямолинейный участок кривой 2 на рис. 3, приходящийся на области потенциалов 1...1,2 В, соответствует выделению кислорода:



Следует отметить, что прямолинейный участок кривой 2 характеризуется тафелевским участком с $b = 60$ мВ, что соответствует процессу выделения кислорода.

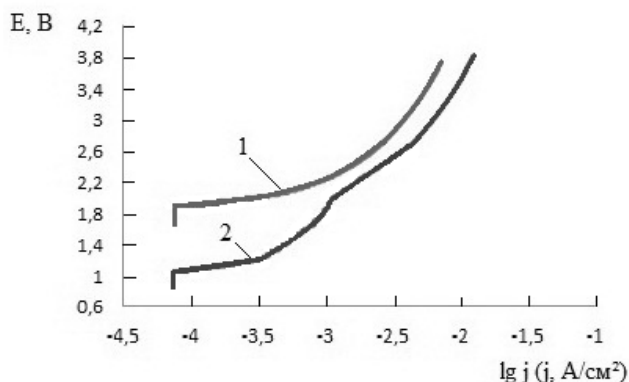


Рис.3. Вольт-амперные зависимости на платиновом аноде в 9 моль·дм⁻³ CH₃COOH: 1 – без добавки KCNS; 2 – с добавкой KCNS

Второй прямолинейный участок на кривой 2 (рис. 3), который находится в промежутке потенциалов 1,8...2,6 В, соответствует электрохимическому процессу образования пероксида водорода. Рабочие плотности тока при этом составляют порядка 10² А·м⁻².

В области более высоких плотностей тока и потенциалов возможно протекание еще одного совмещенного

процесса – образования озона и побочных реакций – синтез Кольбе и деструкция уксусной кислоты.

Следующим этапом исследований, направленных на увеличение рабочих плотностей тока, является исследование влияния температуры на выход по току целевого продукта и замена платинового анода.

Выводы

Методом вольтамперометрии исследованы анодные процессы в растворах уксусной кислоты без добавки и с добавкой роданида калия на платиновом электроде. В растворах CH₃COOH без добавки роданида калия наблюдается подъем тока при потенциалах выше 1,7 В в результате выделения кислорода через образование пероксида водорода. Добавление в растворы CH₃COOH роданида калия приводит к торможению процесса выделения кислорода и облегчает протекание процесса образования пероксиуксусной кислоты. Обоснованы технологические показатели электросинтеза пероксиуксусной кислоты.

Список литературы

- [1] Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 212 с., ил.
- [2] Хидиров Ш.Ш. Вольтамперометрическое исследование электродных процессов в ацетатных растворах на платиновом электроде / Ш.Ш. Хидиров // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – №2. – С. 158-164.
- [3] Пат. 2216537 Россия, МПК⁷ С 07 С 409/24. Способ получения пероксиуксусной кислоты.