

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Допущено федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупнённой группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 Химические технологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология

Москва
2023

УДК 661.491.1
ББК 24.575; 24.120.113
Э455

Авторы: М. В. Абакумов, А. В. Колесников, В. Т. Новиков,
В. А. Бродский, М. К. Исаев

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, советник генерального
директора по научной работе ООО «ИнДженер»

Т. А. Харламова

Кандидат технических наук, доцент Российского
химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Р. В. Якушин

**Электрохимическое получение пероксида водорода. Теория и
Э455 практика:** учебное пособие/ М. В. Абакумов, А. В. Колесников,
В. Т. Новиков, В. А. Бродский, М. К. Исаев. – М. : РХТУ им. Д. И.
Менделеева, 2023. – 76 с.

ISBN 978-5-7237-2023-7

В пособии подробно рассматривается электрохимический метод получения пероксида водорода и его сравнение с другими методами получения: антрахинонным и изопропиловым. Приведены условия проведения методов получения, их технологические схемы, подробное описание стадий получения пероксида водорода из пероксодисерной кислоты и персульфата аммония. Приводится пример расчёта определения основных технологических параметров установки для электролитического получения пероксодисерной кислоты.

В главе 4 содержатся лабораторные работы по электрохимическому получению пероксида водорода, что позволит студентам закрепить и систематизировать теоретический материал на практике.

Предназначено для подготовки бакалавров по профессионально-образовательной программе 18.03.01 Химическая технология, профиль «Электрохимическая технология материалов и химических продуктов», а также для магистров, аспирантов, научных работников, которые интересуются промышленными методами получения пероксида водорода.

УДК 661.491.1
ББК 24.575; 24.120.113

ISBN 978-5-7237-2023-7

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Физико-химические свойства растворов пероксида водорода....	6
1.1. История открытия пероксида водорода.....	6
1.2. Физические свойства пероксида водорода.....	8
1.3. Химические свойства пероксида водорода.....	9
Глава 2. Методы промышленного получения пероксида водорода.	
Сравнительный анализ методов получения.....	14
2.1. Электрохимический метод.....	15
2.2. Антрахиноновый метод.....	16
2.3. Изопропиловый метод.....	19
2.4. Сравнение промышленных технологий получения пероксида водорода.....	22
Глава 3. Электрохимический метод получения пероксида водорода.....	24
3.1. Электрохимический способ получения пероксодисерной кислоты и персульфата аммония.....	24
3.2. Технологическая схема электрохимического производства пероксида водорода из пероксодисерной кислоты.....	29
3.3. Получение пероксида водорода из персульфата калия.....	34
3.4. Сравнительная оценка технологических схем получения пероксида водорода.....	37
3.5. Определение основных параметров установки для электро- химического получения пероксодисерной кислоты с целью производства 2000 т в год 85 %-го пероксида водорода.....	38
Глава 4. Лабораторные работы по получению пероксида водорода электрохимическим методом.....	45
Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ.....	45
Работа 1. Получение пероксодисерной кислоты электро- химическим методом.....	46
Работа 2. Получение анодных покрытий диоксида свинца.....	58
Работа 3. Оксидирование алюминия.....	65
Заключение.....	74

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода является важным химическим продуктом, который находит применение в различных отраслях промышленности. В зависимости от концентрации раствора пероксида водорода его области применения различны. Разбавленные растворы пероксида водорода (3–10 мас. %) широко используются в фармацевтической промышленности в качестве антисептического средства, в пищевой промышленности — для стерилизации упаковочных пакетов, изготовленных по технологии «Тетра Пак», в водоочистке, к примеру, плавательных бассейнов, в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности в качестве отбеливателя. Концентрированные растворы пероксида водорода имеют другие области применения. Они используются в электронной промышленности в качестве растворов травления печатных плат, в ракетно-космической отрасли высококонцентрированные растворы пероксида водорода применяются в качестве окислителя топлива ракет. Таким образом, область применения пероксида водорода различных концентраций достаточно обширна, что говорит об актуальности получения этого продукта.

Методы получения пероксида водорода также различны. В настоящее время в промышленности используются три основных метода получения пероксида водорода: электрохимический, антрахиноновый и изопропиловый. Выбор конкретного метода получения зависит от множества факторов: требуемой концентрации и чистоты растворов пероксида водорода, экономической обстановки в регионе, от области дальнейшего применения полученных растворов пероксида водорода.

Несмотря на то что технология промышленного получения пероксида водорода давно известна и в настоящее время накоплено множество сведений о его получении различными методами, некоторые проблемы остаются нерешёнными. Например, для электрохимического метода получения такими проблемами являются снижение энергозатрат на проведение процесса, замена платиновых анодов более дешёвыми электродными материалами, повышение каталитической активности анодных материалов и увеличение выхода по току продукта реакции. Решение этих проблем поз-

волит значительно снизить себестоимость получаемых растворов пероксида водорода электрохимическим методом.

Изучение технологии промышленного получения пероксида водорода (как и подробное рассмотрение любого другого химико-технологического процесса) позволяет узнать не только параметры проведения этого процесса, его основные технологические стадии, достоинства и недостатки в сравнении с другими методами получения, но (что не менее важно) получить будущим химикам-технологам навык анализа химического процесса, способность самостоятельно выделять и формулировать технологические проблемы и предлагать возможные пути их решения.

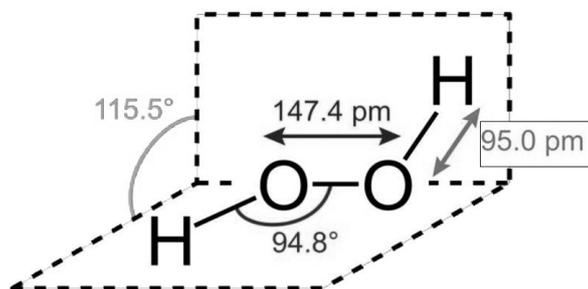
В пособии приводятся физические и химические свойства растворов пероксида водорода, подробно рассматривается электрохимический метод получения пероксида водорода из пероксодисерной кислоты, персульфата аммония и персульфата калия, сравнение этого метода с антрахинонным и изопропиловым методами. Приведён пример расчёта параметров установки для электрохимического получения пероксодисерной кислоты, необходимой для производства концентрированного раствора пероксида водорода.

В главе 4-й пособия содержится лабораторный практикум, в который включены работы по получению пероксодисерной кислоты в электролизёре фильтр-прессного типа, по получению анодных материалов диоксида свинца, а также работа по оксидированию алюминия, который является основным материалом для изготовления тары и ректификационных колонн в производстве пероксида водорода.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

1.1. История открытия пероксида водорода

Пероксид водорода — это соединение H_2O_2 , в котором есть пероксидная группировка $\text{O} - \text{O}$. Молекула пероксида водорода является сильно полярной. Связи между атомами кислорода довольно непрочные, что и обуславливает особые свойства этого соединения: оно неустойчиво и легко разлагается. Между молекулами пероксида водорода образуются водородные связи, за счёт которых жидкий пероксид водорода имеет относительно высокую вязкость. Молекула пероксида водорода имеет следующую структуру:



Пероксид водорода впервые получил в 1818 г. французский химик Луи Жак Тенар (1777 – 1857), действием сильно охлаждённой соляной кислоты на пероксид бария:



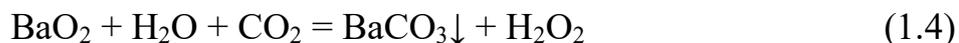
Хлорид бария Тенар удалял из раствора с помощью сульфата серебра, при этом в результате реакции обмена образуются осадки с ионами бария и хлора:



В дальнейших опытах для получения пероксида водорода стали использовать серную кислоту, которая позволяет перевести ионы бария в осадок сульфата бария и не использовать сульфат серебра:



Для получения пероксида водорода в начале XIX в. также использовали углекислый газ, который пропускали через взвесь BaO_2 в воде:



Концентрирование растворов H_2O_2 производили упариванием или вымораживанием. Для упаривания использовали чистые растворы пероксида водорода, нагревая их на водяной бане при температуре 70–75 °С, получали примерно 50 % раствор. При более сильном нагревании происходит разложение пероксида водорода по реакции:



Отгонку воды проводили при пониженном давлении, которое основано на сильном различии в давлении паров H_2O и H_2O_2 . При давлении 15 мм рт. ст. сначала отгоняется вода, а при 28 мм рт. ст. и температуре 69,7 °С отгоняется чистый пероксид водорода.

Другой способ получения концентрированных растворов (более 50 мас. %) — вымораживание, которое заключается в переводе растворов пероксида водорода, содержащих воду, в лёд. Окончательное обезвоживание пероксида водорода можно осуществить серной кислотой на холоде под стеклянным колоколом.

Исследователи XIX в., получавшие чистый пероксид водорода, отмечали опасность этого соединения. При попытке экстракции H_2O_2 от воды из разбавленных растворов диэтиловым эфиром с последующей отгонкой летучего эфира полученное вещество иногда без видимых причин взрывалось. Немецкий химик Ю. В. Брюль, получивший безводный H_2O_2 , отмечал, что он имеет запах озона и взрывается от прикосновения стеклянной палочки. Несмотря на малые количества H_2O_2 (около 1–2 мл) взрыв был такой силы, что смог пробить дыру в доске стола и разрушить содержимое ящика учёного.

1.2. Физические свойства пероксида водорода

Физические свойства чистого пероксида водорода представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физические свойства чистого пероксида водорода

Физическое свойство	Значение
Молярная масса, г/моль	34,01
Плотность, г/см ³	1,45
Кинематическая вязкость, см ² /с (при 20 °С)	1,245
Температура кипения, °С	150,2
Температура плавления, °С	-0,432

На рис. 1.1 приведены данные об изменении плотности растворов пероксида водорода различной концентрации, а на рис. 1.2 — изменение температуры замерзания растворов от их концентрации.

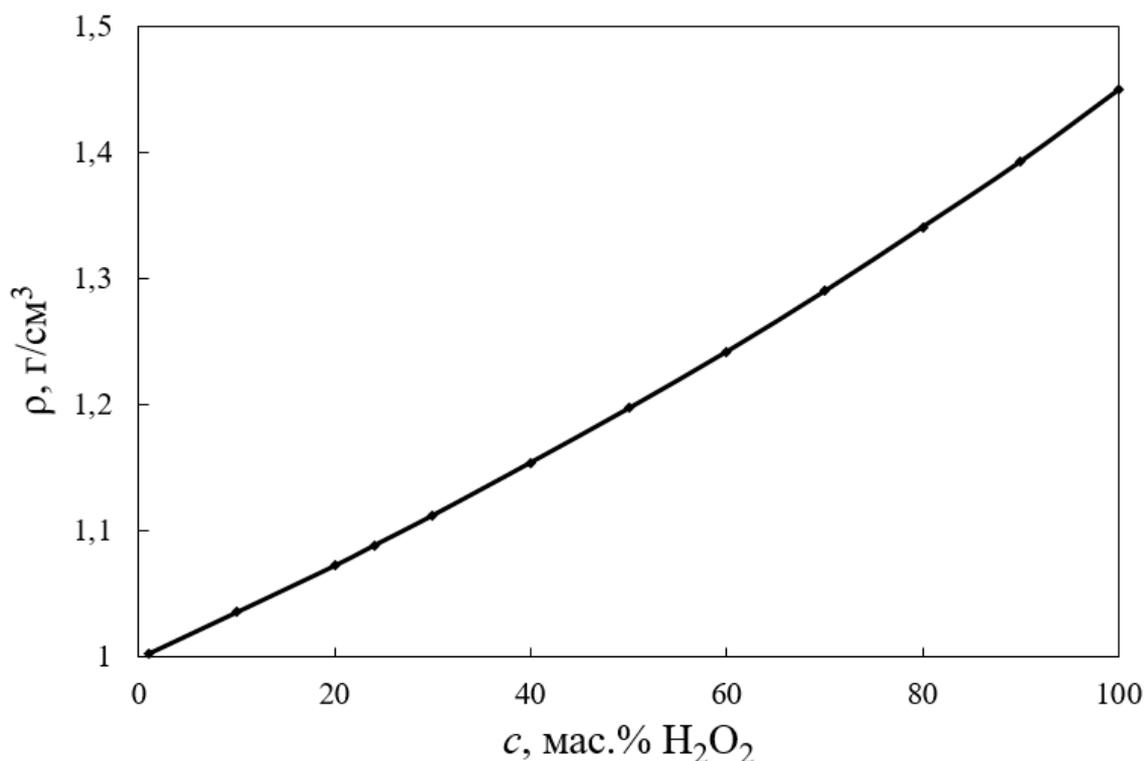


Рис. 1.1. Зависимость плотности растворов H₂O₂ от их концентрации при 18 °С

Как видно из приведённых данных, чистый пероксид водорода по своим физическим свойствам значительно отличается от разбавленных

растворов и воды. Он почти в полтора раза тяжелее воды. Температура его плавления немного ниже, чем температура плавления воды. Разбавленные растворы пероксида водорода замерзают при значительно более низкой температуре по сравнению с водой: 30 %-й раствор – при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а 60 %-й раствор – при $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения чистого пероксида водорода больше, чем температура кипения воды.

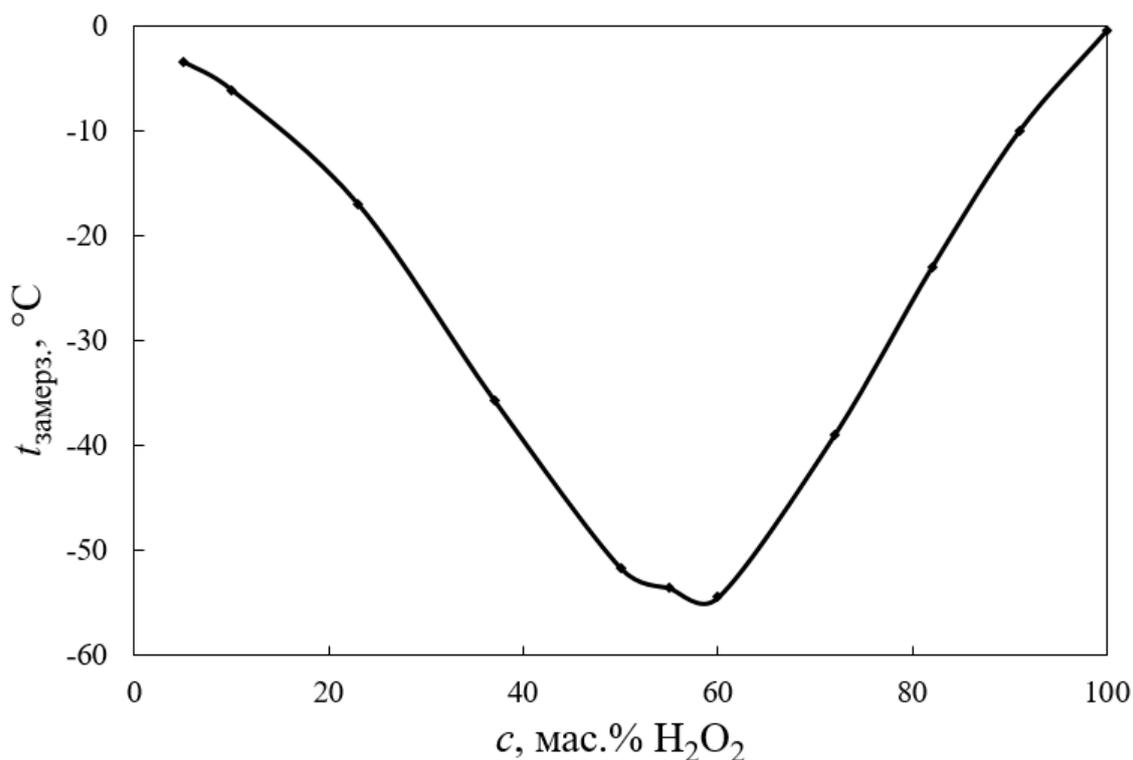


Рис. 1.2. Зависимость температуры замерзания растворов H_2O_2 от их концентрации

С концентрированными растворами пероксида водорода необходимо работать аккуратно, при этом обязательно нужно использовать перчатки для защиты рук. При попадании на руки таких растворов они вызывают сильный химический ожог, который сопровождается болью, и оставляют на коже белые пятна.

1.3. Химические свойства пероксида водорода

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, его константа диссоциации $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,4 \cdot 10^{-12}$. Чистый пероксид водорода является очень взрывоопасным веществом. При его разложении, реакция (1.5), выделяется большое количество энергии $98\text{ кДж/моль H}_2\text{O}_2$. Также опасность

представляют концентрированные водные растворы пероксида водорода, которые способны при механическом воздействии на них взрываться. В их присутствии многие органические соединения самовоспламеняются. Для хранения таких растворов используют тары и сосуды из алюминия или стекла.

30 %-й раствор пероксида водорода называется пергидролем, который, как и концентрированные растворы, вызывает ожоги кожи. Многие ионы тяжёлых металлов интенсивно разлагают пероксид водорода, играя при этом роль катализаторов. Для ускорения реакции разложения достаточно незначительное количество таких примесей в растворе. Примеры катализаторов реакции разложения пероксида водорода приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Катализаторы реакции разложения пероксида водорода

Катализатор	Энергия активации, кДж/моль	Относительная скорость реакции при 25 °С
Без катализатора	73	1
Ионы I ⁻	56	1,1·10 ³
Платина	48	2,3·10 ⁴
Ионы Fe ²⁺	42	2,5·10 ⁵
Фермент каталаза	7	3·10 ¹¹

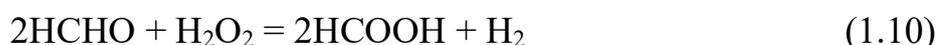
Реакция разложения пероксида водорода наиболее часто протекает по радикально-цепному механизму, при этом роль катализатора заключается в иницировании свободных радикалов. В смеси водных растворов H₂O₂ и Fe²⁺ происходит реакция переноса электрона с иона Fe²⁺ на молекулу H₂O₂ с образованием иона Fe³⁺ и неустойчивого анион-радикала [H₂O₂]⁻, который распадается на анион OH⁻ и свободный гидроксильный радикал OH[•]. Радикал OH[•] очень активен и поэтому в его присутствии окисляются многие органические соединения. Если же реагенты для окисления отсутствуют, то OH[•] реагирует с H₂O₂ с образованием менее активного радикала HO₂[•], который способен восстанавливать ионы Fe³⁺, что замыкает каталитический цикл:





Также активными катализаторами разложения пероксида водорода являются коллоидные растворы палладия, платины, иридия, золота, серебра, оксиды твёрдых металлов — MnO_2 , Co_2O_3 , PbO_2 и др., которые сами при этом не изменяются.

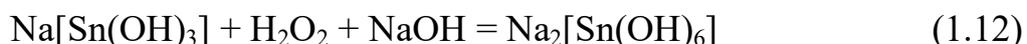
Растворы пероксида водорода обладают сильным окислительным действием. При попадании раствора высокой концентрации на бумагу, опилки и другие горючие вещества они воспламеняются. Многие органические вещества в растворах H_2O_2 обесцвечиваются (к примеру, краситель индиго). Окисление формальдегида происходит до муравьиной кислоты:



Наибольшие окислительные свойства разбавленные растворы пероксида водорода проявляются в кислой среде:



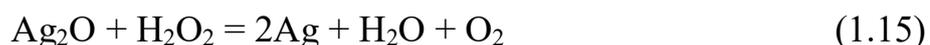
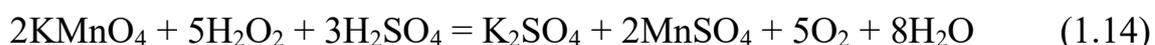
Но возможно окисление и в щелочной среде:

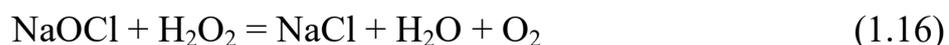


Восстановление потемневших картин от чёрного сульфида свинца можно производить их обработкой разбавленными растворами пероксида водорода, при этом протекает следующая реакция:

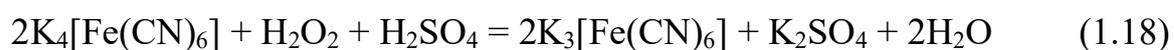


В присутствии сильных окислителей пероксид водорода способен проявлять свойства восстановителя с одновременным выделением кислорода, например:





В реакции (1.16) образуются возбуждённые молекулы кислорода, которые испускают оранжевую флуоресценцию. Аналогично из раствора солей золота выделяется металлическое золото, из оксида ртути получается металлическая ртуть и т.д. Такое свойство пероксида водорода позволяет провести окисление гексацианоферрата (II) калия, а затем, изменив условия проведения реакции, восстановить продукт в исходное соединение с помощью того же реактива. Первая реакция протекает в кислой среде, вторая — в щелочной:



Таким образом, пероксид водорода в зависимости от условий реакции может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Вопросы:

1. Кто впервые получил пероксид водорода? Приведите примеры реакций, с помощью которых было проведено получение пероксида водорода.
2. С помощью каких методов в XIX веке учёные производили концентрирование растворов пероксида водорода?
3. В чём различие физических свойств разбавленных растворов пероксида водорода и концентрированных?
4. В чём заключается опасность работы с концентрированными растворами пероксида водорода?
5. Напишите уравнения реакций, в которых пероксид водорода проявляет окислительные свойства.
6. Напишите уравнения реакций, в которых пероксид водорода проявляет восстановительные свойства.
7. Катализаторы разложения пероксида водорода.

8. Причина высокой вязкости пероксида водорода.
9. С какими веществами пероксид водорода образует соли?
10. Кислотно-основные свойства пероксида водорода.

Список литературы к главе 1

1. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко. — Л. : Химия, 1974. — С. 200.
2. Паушкин Я. М. Химия реактивных топлив. — М. : Изд. Акад. наук СССР, 1962. — С. 436.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1971. — С. 456.
4. Химия и технология пероксида водорода / Л. И. Мухортова, Ю. Т. Ефимов, И. В. Глушков, Т. Г. Константинова — Чебоксары : Изд-во Чуваш. ун-та, 2020. — С. 104.
5. Кубасов В. Л., Банников В. В. Электрохимическая технология неорганических веществ. — М. : Химия, 1989. — С. 288.
6. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes / K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comminellis, A. Savall // *Electrochimica Acta*, 2002. — V. 48. — P. 431–436.
DOI:10.1016/S0013-4686(02)00688-6.
7. Shunichi Fukuzumi, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam. Recent progress in production and usage of hydrogen peroxide // *Chinese Journal of Catalysis*, 2021. — V. 42. — P. 1241–1252. DOI:10.1016/S1872-2067(20)63767-6.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ

Пероксид водорода имеет широкое промышленное применение. Основная его часть используется на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания целлюлозы и бумаги (до 56 %). Также он применяется в химической, текстильной, фармацевтической, кожевенной, металлургической промышленностях. Концентрированные растворы пероксида водорода находят применение в производстве электронной техники и в ракетно-космической отрасли (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Области промышленного применения растворов пероксида водорода в %

В мире функционирует около сотни крупных производств по получению пероксида водорода. В промышленных масштабах его получают электрохимическим, антрахинонным и изопропиловым методами. В научном плане особые перспективы имеет технология каталитического синтеза пероксида водорода из исходных элементов. Её уникальность заключается в возможности осуществления процесса в одну стадию, что позволяет

упростить производство, а также получить продукт высокой степени чистоты. Однако такая технология требует высоких энергетических затрат при сравнительно низком выходе пероксида водорода. В связи с этим получение пероксида водорода этим способом широкого распространения пока не получило.

2.1. Электрохимический метод

Электрохимический метод получения пероксида водорода является наиболее энергозатратным и в то же время дающим наиболее высокие показатели качества продукта. Поэтому этот метод применяют в специальных целях, когда требуется высокая чистота получаемого продукта без наличия каких-либо органических примесей, к примеру, в фармацевтической или электронной промышленности.

Суммарная химическая реакция получения H_2O_2 имеет вид:



В электрохимическом методе пероксид водорода получают путём гидролиза пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которая образуется в результате анодного окисления растворов серной кислоты высокой концентрации. В результате электролиза протекают побочные реакции: гидролиз пероксодисерной кислоты с образованием пероксомonosерной кислоты H_2SO_5 (кислота Каро) и гидролиз кислоты Каро:



Гидролиз растворов пероксодисерной кислоты (2.3) проводят при пониженном давлении — 10^4 Па, чтобы уменьшить потери H_2O_2 от разложения в растворах с повышенной температурой: на выходе из гидролизёра 90–115 °С. Суммарный выход H_2O_2 при гидролизе составляет 80–87 %.

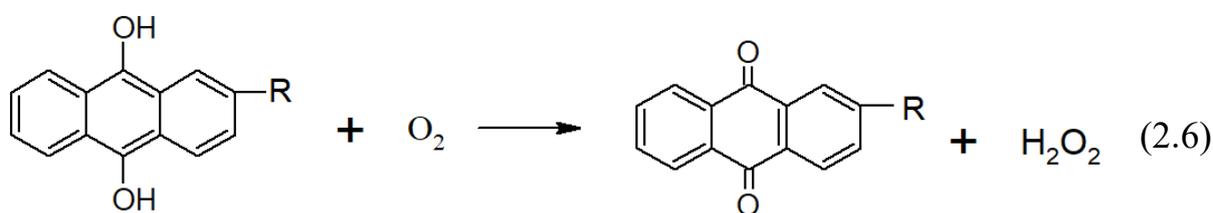
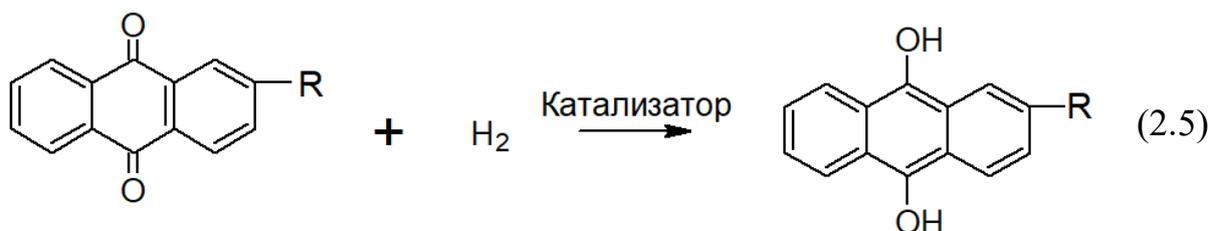
Концентрирование раствора пероксида водорода осуществляют методом ректификации его смеси с водой и серной кислотой.

Основным недостатком электрохимического метода является высокий расход электроэнергии, который составляет не менее 40 % себестоимости продукта. Достоинством метода является отсутствие органических примесей в получаемом перексиде водорода, что позволяет получать сорта пероксида водорода высокой степени чистоты в диапазоне концентраций от 30 до 98 мас. %.

2.2. Антрахиноновый метод

Антрахиноновый метод является наиболее распространённым во всём мире. В этом методе замещённые антрахиноны или тетрагидроантрахиноны, растворённые в смеси специально подобранных органических растворителей (в рабочем растворе), подвергаются гидрированию водородом в присутствии катализатора, в качестве которого применяют палладиевую чернь, с образованием соответствующих гидроантрахинонов.

Реакции каталитического восстановления 2-алкилантрахинонов и окисления 2-алкилгидроантрахинонов представлены ниже:



Процесс каталитического восстановления 2-алкилантрахинонов (2.5) ведут при 35–55 °С и давлении 0,3 МПа, так как при более высоких температурах и давлении образуются побочные продукты. Далее полученные гидроантрахиноны окисляют кислородом обратно в антрахиноны с одновременным образованием пероксида водорода (2.6). Технологические параметры при этом имеют следующие значения: температура 35–75 °С, давление 0,1–0,5 МПа. Антрахиноны возвращают с рабочим раствором на

стадию гидрирования, завершая тем самым технологический цикл.

Технологический цикл включает шесть основных стадий: гидрирование рабочего раствора, его фильтрацию, последующее окисление, экстракцию пероксида водорода, регенерацию рабочего раствора и очистку водного раствора пероксида водорода (рис. 2.2). Также в состав производства входят вспомогательные узлы (процесс производства включает 13 рабочих узлов).

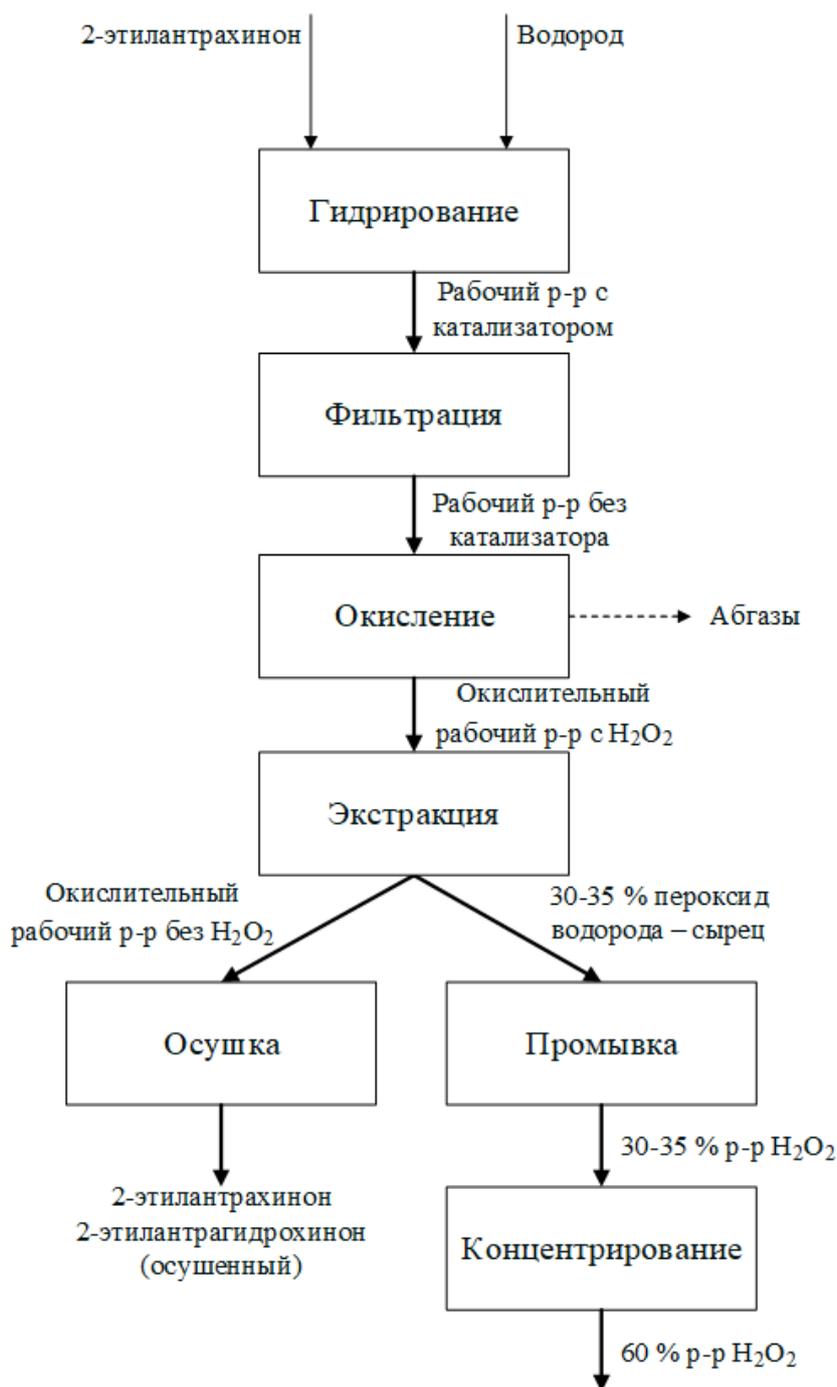


Рис. 2.2. Схема производства H₂O₂ антрахинонным методом

Образующийся на стадии окисления пероксид водорода экстрагируют водой, получая при этом водные растворы, содержащие 20–45 мас. % пероксида водорода, которые выпускают в виде товарного продукта с массовой долей пероксида водорода 20–50 % или осуществляют его концентрирование. Обычно средняя удельная производительность реакционного объёма аппарата окисления (в пересчёте на 100 %-й пероксид водорода) составляет 15 кг/(м³·ч).

В табл. 2.1 представлены общие расходы материальных и энергетических ресурсов при производстве пероксида водорода антрахинонным методом.

Таблица 2.1

Общие расходы материальных и энергетических ресурсов при производстве пероксида водорода антрахинонным методом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход в пересчёте на 100 %
Водород	нм ³ /т	730
2-этилантрахинон	кг/т	0,9
Технологический воздух	нм ³ /т	4100
Катализатор	кг/т	0,02
Ортофосфорная кислота	кг/т	0,3
Стабилизатор	кг/т	1,3
Деминерализованная вода	м ³ /т	4,1
Производственный пар	кг/т	900 + 1750 (на концентрирование)
Электроэнергия	кВт·ч/т	7775
Воздух КИП	нм ³ /т	70,0
Азот	нм ³ /т	25,0
Оборотная вода, ΔТ 8 °С	м ³ /т	490,0
Захоложенная вода, ΔТ 5 °С	м ³ /т	48,0

На стадиях гидрирования и окисления неизбежно образование некоторых побочных продуктов, которые плохо подвергаются регенерации, поэтому требуют утилизации. Основное вещество (антрахинон) после стадии регенерации возвращается в рабочий цикл.

Все существующие различия в производстве пероксида водорода антрахинонным методом заключаются в аппаратном оформлении, приме-

няемых катализаторах гидрирования и композициях растворителей для рабочего раствора.

Недостатками антрахинонного метода являются трудноутилизируемые отходы, высокая опасность процесса и невысокая рентабельность при мелкомасштабном производстве.

2.3. Изопропиловый метод

Промышленной технологией получения пероксида водорода изопропиловым методом является жидкофазное окисление изопропилового спирта кислородом воздуха. Технологическая схема включает три главных стадии: стадию окисления спирта и две стадии ректификации для разделения реакционной смеси; на первой из них происходит выделение пероксида водорода в виде его водного раствора (может содержать от 27,5 до 50 мас. % H_2O_2). Часто в технологическую схему вводится ещё один технологический узел — узел гидрирования ацетона. Таким путём схема производства замыкается (рис. 2.3): исходный спирт — его окисление — разделение конечных продуктов — гидрирование ацетона — окисление спирта.

Технологический процесс получения пероксида водорода изопропиловым методом начинается с подготовки основного сырья — изопропилового спирта (ИПС). С целью отделения тяжелокипящих примесей в техническом продукте проводят дистилляцию спирта на колонне.

Процесс окисления спирта осуществляют в системе, состоящей из реактора-окислителя и соответствующей теплообменной аппаратуры: подогревателей спирта и воздуха, конденсаторов, холодильников. Процесс проводят под давлением 1,1 МПа и при температуре 105–150 °С в реакторе-окислителе колонного типа с барботёром, разделённым внутри на восемь секций барботажными колпачковыми тарелками. С помощью колпачков осуществляется эффективное диспергирование газа в жидкой реакционной смеси в каждой секции. На этой стадии происходит окисление ИПС до пероксида водорода и ацетона:



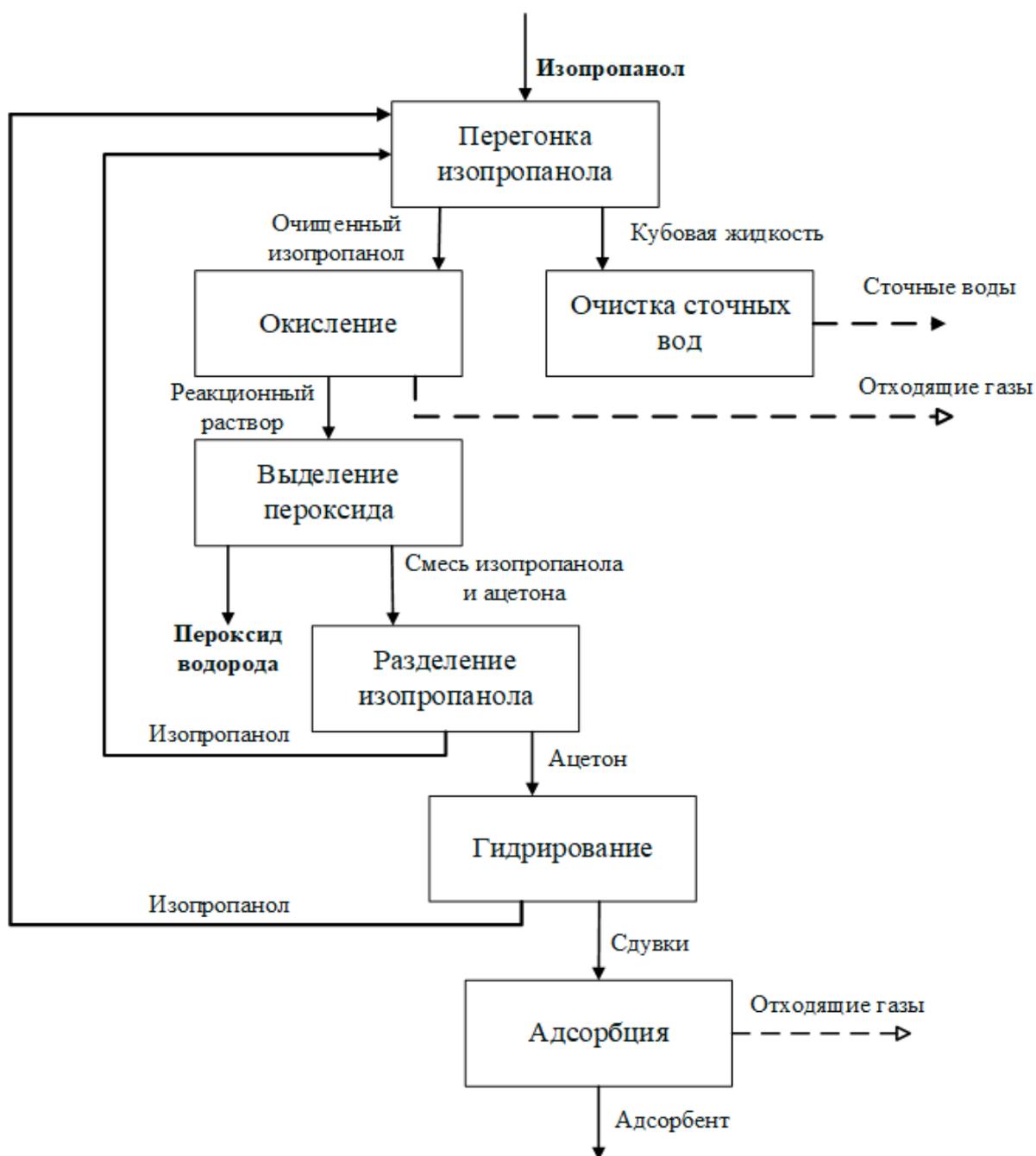


Рис. 2.3. Схема получения пероксида водорода окислением изопропилового спирта

Пероксид водорода выделяют из реакционных смесей в ректификационной колонне. Процесс осуществляют под вакуумом (остаточное давление 24–35 кПа) при температуре в кубе колонны до 88 °С. Температура верха колонны, куда уходят пары ИПС, ацетона, воды, в зависимости от применяемого давления и состава паров может колебаться в пределах 55–60 °С.

Процесс гидрирования ацетона осуществляется в системе с рециклом

водорода в трубчатом контактном аппарате. Пары ацетона и водорода поступают в аппарат сверху и при прохождении через слой катализатора взаимодействуют по уравнению реакции:



Парогазовая смесь, прошедшая катализатор и состоящая после завершения реакции гидрирования из водорода и ИПС с примесью ацетона (массовая доля до 3 %), проходит конденсационную систему и фазоразделитель, после чего сконденсированный спирт возвращается в систему окисления, а водород остаётся в рецикле, куда через фазоразделитель вводят свежий водород для восполнения затраченного. Данная стадия замыкает технологический процесс, позволяя достигать безотходного производства.

Общие материальные и энергетические затраты изопропилового метода представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Общие материальные и энергетические затраты при производстве пероксида водорода изопропиловым методом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход
Изопропиловый спирт	кг/т	12,5
Водород	нм ³ /т	255
Фосфат натрия однозамещённый двуводный	кг/т	0,4
Аммоний азотно-кислый	кг/т	0,06
Натрий оловянно-кислый	кг/т	0,015
Пар	Гкал/т	1,717
Холод минус 10 °С	Гкал/т	0,092
Вода обратная	м ³ /т	398

Недостатком изопропилового метода получения пероксида водорода является повышенная взрывоопасность.

2.4. Сравнение промышленных технологий получения пероксида водорода

Из существующих методов получения пероксида водорода электрохимический метод является наиболее энергозатратным, но позволяет получать наиболее качественный продукт, в котором отсутствуют органические примеси. Поэтому этот метод используют для получения высококонцентрированного продукта, как правило, в специальной технике (табл. 2.3).

Качество продукта, получаемого по двум другим технологиям, примерно одно и то же, так же, как и его себестоимость. При этом антрахиноновый метод распространён в большинстве стран мира, а в Российской Федерации наиболее распространён изопропиловый метод.

Таблица 2.3

Сравнение промышленных методов получения пероксида водорода

Метод получения пероксида водорода	Токсичность	Качество и марка пероксида водорода	Основные примеси	Отношение стоимости конечного и исходного продуктов
Электрохимический	–	Высокая	Серная кислота	Высокое
Антрахиноновый	3 класс	Техническая	Органические соединения	Среднее
Изопропиловый	2 класс	Техническая	Органические соединения	Низкое

Недостатком антрахинонового метода является большое количество отходов, которые более токсичны, чем в изопропиловом методе. В изопропиловом методе токсичные отходы можно свести практически к нулю, если применить технологию по замкнутому циклу. В то же время эта технология более взрывоопасна, так как в ней в качестве рабочих жидкостей используются смеси жидкого окислителя (пероксида водорода) с легковоспламеняющимися жидкостями — ИПС, ацетоном. При этом в процессе окисления образуются органические пероксиды и их число может возрастать при отклонении технологического процесса от оптимального режима. На стадии выделения пероксида водорода из реакционного раствора органические пероксиды полностью разлагаются.

Вопросы:

1. Области применения разбавленных и концентрированных растворов пероксида водорода.
2. Краткое описание электрохимического метода. Основные достоинства и недостатки этого метода.
3. Краткое описание антрахинонного метода. Основные достоинства и недостатки метода.
4. Краткое описание изопропилового метода. Его основные достоинства и недостатки.
5. Сравнение промышленных методов получения пероксида водорода: чистота получаемого продукта, основные примеси, себестоимость.

Список литературы к главе 2

1. Серышев Г. А. Химия и технология перекиси водорода. — Л. : Химия, 1984. — С. 200.
2. Улыбин В. Б., Ефремов С. В., Романцова О. В. Сравнительный анализ различных методов получения пероксида водорода. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. — 2012. — № 3. — С. 267 – 272.
3. ИТС НДТ 34–2020. Производство прочих основных неорганических химических веществ. — М. : Бюро НДТ. — 2020. — С. 66.
4. Современное состояние и актуальные вопросы производства пероксида водорода и пероксидных соединений в России / А. А. Михайлов, А. В. Жубриков, А. Г. Медведев, Д. А. Гришанов, Т. А. Трипольская, П. В. Приходченко // Хим. технол. — 2018. — № 13. — С. 602 – 607.
5. ГОСТ Р 50632-93 Водорода пероксид высококонцентрированный. Технические условия (с изменениями № 1, 2). Утверждён и введён в действие Постановлением Госстандарта России от 30.12.93 № 313. Дата введения 1995-01-01. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200028073>.
6. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия (с изменением № 1, с поправкой). Утверждён и введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.06.88 № 2417. Дата введения 1989-07-01. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200019362>.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Непосредственно получить пероксид водорода электрохимическим методом из водорода и кислорода нельзя, так как скорость разложения пероксида водорода намного превышает скорость его образования. Поэтому сначала получают более устойчивые промежуточные продукты. На аноде получают пероксодисерную (надсерную) кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а затем путём гидролиза этих соединений получают пероксид водорода H_2O_2 .

Эти способы разработаны достаточно давно. По первому из них, методу Тейхнера (1905 г.), электролизом серной кислоты получают пероксодисерную (надсерную) кислоту и затем её разложением — пероксид водорода.

По второму — способу Питча и Адольфа (1910 г.) электролизу подвергают кислый раствор бисульфата или сульфата аммония и получают персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Затем его переводят в труднорастворимый персульфат калия, который отделяют от раствора. Пероксид водорода получают разложением персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

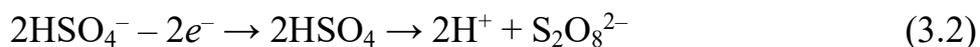
Риделю и Левенштейну в 1927–1930 гг. удалось преодолеть трудности непосредственного получения пероксида водорода из персульфата аммония и создать процесс по схеме — электролиз бисульфата аммония с образованием персульфата аммония и разложение персульфата аммония на пероксид водорода.

3.1. Электрохимический способ получения пероксодисерной кислоты и персульфата аммония

Электрохимический метод получения пероксида водорода из пероксодисерной кислоты и её солей включает три основные стадии: 1) получение пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ путём анодного окисления серной кислоты или её солей, 2) гидролиз пероксодисерной кислоты и 3) дистилляция пероксида водорода и очистка рабочих растворов.

Существует несколько различных точек зрения на механизм образо-

вания пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Согласно одной из них пероксодисерная кислота образуется в результате электрохимической реакции:



На рис. 3.1 приведена зависимость относительного содержания H_2SO_4 , HSO_4^- и SO_4^{2-} в растворе серной кислоты от её концентрации.

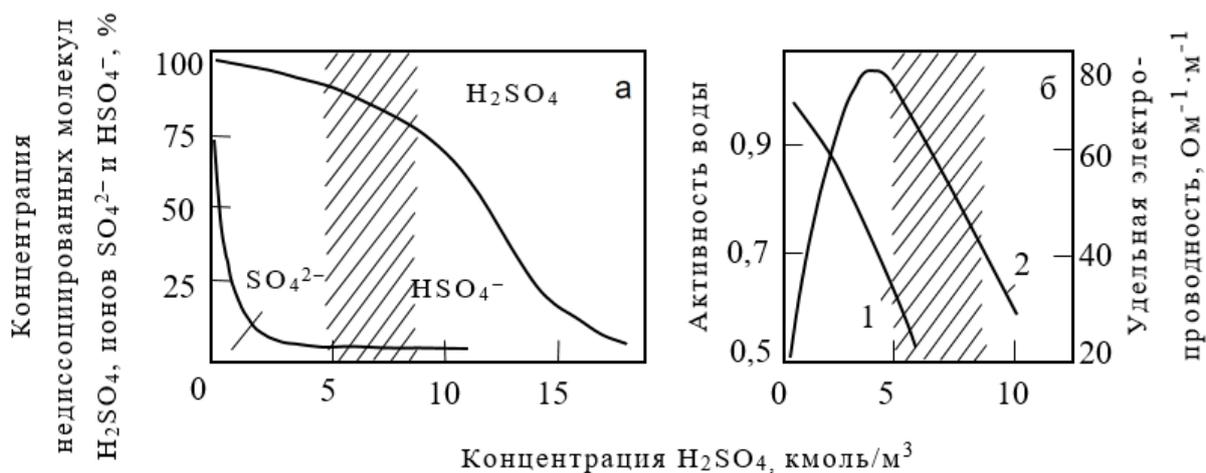


Рис. 3.1. Зависимость влияния концентрации серной кислоты на относительное содержание недиссоциированных молекул H_2SO_4 , ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} (а) и на активность воды (1) и удельную электропроводность (2) раствора серной кислоты (б)

Из этой зависимости следует, что с повышением концентрации кислоты равновесие реакции её диссоциации смещается в сторону образования ионов HSO_4^- . Наиболее высокий выход по току пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ имеет место при электролизе серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 5–7 кмоль/м³. В соответствии с приведённой зависимостью в этой области концентраций наблюдается также наибольшее содержание ионов HSO_4^- . Установленная закономерность позволяет сделать вывод о том, что образование $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ происходит преимущественно при непосредственном разряде ионов HSO_4^- и их последующей димеризации.

На скорость образования ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ влияют следующие факторы: состав раствора электролита, условия электролиза и материал анода.

Состав раствора электролита

Получение пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ осуществляют электролизом растворов серной кислоты высокой концентрации. Это способствует уменьшению скорости выделения кислорода на аноде за счёт снижения активности воды. При этом, однако, учитывают, что электропроводность сильно концентрированных растворов серной кислоты (выше 800 г/л) низкая, и сильно концентрированные кислоты приводят к более быстрому разрушению ионообменных мембран. Помимо этого, в сильноокислой среде происходит гидролиз $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с образованием пероксомonosерной кислоты (кислота Каро) по реакции:



С учётом этих факторов на практике используют достаточно высокую концентрацию серной кислоты в растворе электролита. Обычно концентрация серной кислоты составляет величину 500–800 г/л.

Пероксомonosерная кислота H_2SO_5 также подвержена гидролизу, однако скорость её гидролиза во много раз меньше, чем у $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, и поэтому кислота Каро всегда присутствует в электролите. Гидролиз протекает по реакции:



Образовавшийся пероксид водорода окисляется на аноде:



Одновременно кислота Каро сама может подвергаться анодному окислению:



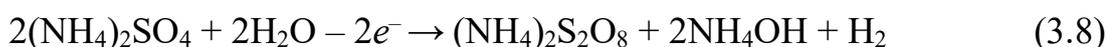
Кроме того, накапливающиеся в электролите пероксид водорода (3.4) и пероксомonosерная кислота (3.3) могут взаимодействовать друг с другом:



Таким образом, все эти побочные процессы снижают выход по току пероксодисерной кислоты.

В другом варианте получения пероксида водорода, а именно в случае получения пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, уменьшение концентрации серной кислоты в растворе электролита способствует увеличению выхода по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В качестве исходного продукта в данном случае используют сульфат (или гидросульфат) аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4HSO_4 .

Процесс анодного окисления сульфата аммония с получением персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ описывается следующим суммарным уравнением:



или в случае окисления гидросульфата по реакции:



Катодный процесс в любом из приведённых электрохимических способов отображается следующей реакцией:



Влияние вводимых в электролит добавок на реакцию анодного окисления серной кислоты

При введении в раствор электролита добавок можно значительно понизить скорость побочных процессов и тем самым увеличить выход по току пероксодисерной кислоты. Добавки соединений фтора, а также цианидов и роданидов существенно повышают потенциал выделения кислорода и выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Так, например, введение в раствор электролита ионов F^- и SiF_6^{2-} повышает выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на 20 %; введение ионов BF_4^- увеличивает выход примерно на 14 %. В промышленности наиболее широко используются добавки роданида аммония и соляной кислоты. Введение в раствор электролита $0,3 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_4\text{SCN}$ и $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$ позволяет увеличить

выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ примерно на 20 %.

Имеются данные о том, что на иридиевых и родиевых анодах введение в электролит добавки увеличивает перенапряжение выделения кислорода и скорость образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Например, на Ir в присутствии Cl^- скорость образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ увеличивается в 15 раз, а скорость выделения O_2 уменьшается в 6 раз.

Механизм действия Cl^- : разряжаясь, анионы Cl^- включаются в поверхностный слой электрода, что улучшает адсорбционные свойства Ir и Rh и повышает концентрацию радикалов HSO_4^\cdot на поверхности анодов.

Условия проведения электролиза

На процесс образования пероксодисерной кислоты существенное влияние оказывает температура электролита. Повышение температуры приводит к значительным потерям целевого продукта, так как при этом ускоряется процесс гидролиза пероксодисерной кислоты с образованием кислоты Каро (3.3). Для снижения температуры электролита до 10–16 °С были предложены охлаждаемые платинотитановые аноды, позволяющие получать растворы с концентрацией $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 300 кг/м³ вместо 230 кг/м³ без снижения выхода по току.

Уменьшению скорости протекания побочных процессов в значительной мере способствует повышение анодной и объёмной плотности тока. Этот эффект основан на увеличении величины перенапряжения реакции выделения кислорода и уменьшении концентрации кислоты Каро в прианодной зоне.

В процессе электролиза с получением пероксодисульфата аммония можно поддерживать более высокую температуру раствора электролита и более низкую объёмную плотность тока. Такие условия электролиза удаётся реализовать благодаря небольшой концентрации кислоты Каро в электролите из-за его малой кислотности.

Применяемые анодные материалы

Анодные материалы, используемые в рассматриваемом процессе, должны обладать высокой коррозионной стойкостью и высоким перенапряжением выделения кислорода. Наиболее полно этим требованиям отве-

чают платиновые аноды. Немаловажную роль в процессе анодного окисления серной кислоты играют оксидные соединения на поверхности платины.

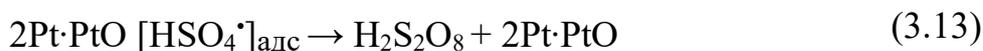
Механизм реакций, протекающих на поверхности окисленной платины, может быть представлен следующей схемой. При потенциале анода 2,2–2,3 В происходит разряд ионов HSO_4^- и адсорбция радикалов HSO_4^\cdot :



Далее по механизму электрохимической десорбции или рекомбинации радикалы HSO_4^\cdot превращаются в $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



или



Для изготовления анодов в производстве $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ рекомендуется использовать полированную платиновую фольгу для достижения высокой плотности тока. При длительной эксплуатации анодов происходит частичное растворение платины и увеличение шероховатости её поверхности, что приводит в конечном счёте к снижению выхода по току пероксодисерной кислоты из-за уменьшения истинной плотности тока.

Кроме платиновых анодов возможно применение тонкоплёночных алмазных анодов с добавками бора. Они показывают высокие значения перенапряжений как выделения водорода, так и выделения кислорода. Стоит отметить, что для промышленного получения пероксодисерной кислоты чаще используют аноды с покрытием из благородных металлов (платинированный титан, тантал, ниобий, иридий, родий).

3.2. Технологическая схема электрохимического производства пероксида водорода из пероксодисерной кислоты

Производство пероксида водорода электрохимическим методом включает следующие стадии: приготовление раствора электролита, электролиз раствора серной кислоты, гидролиз пероксодисерной кислоты, кон-

центрирование раствора (укрепление) пероксида водорода.

Описание технологической схемы

Раствор электролита для получения пероксодисерной кислоты готовят из очищенной дистилляцией серной кислоты, поступающей со стадии гидролиза, с добавлением свежей серной кислоты. Дистилляция серной кислоты после гидролиза позволяет удалять примеси из технологического цикла производства.

Раствор электролита перед подачей в анодные камеры электролизёров подвергают электрохимической очистке в катодных камерах и после этого к нему добавляют до $0,3 \text{ кг/м}^3$ роданида аммония NH_4SCN и до $0,03 \text{ кг/м}^3$ HCl . Технологическая схема получения пероксида водорода электролизом серной кислоты с получением пероксодисерной кислоты представлена на рис. 3.2.

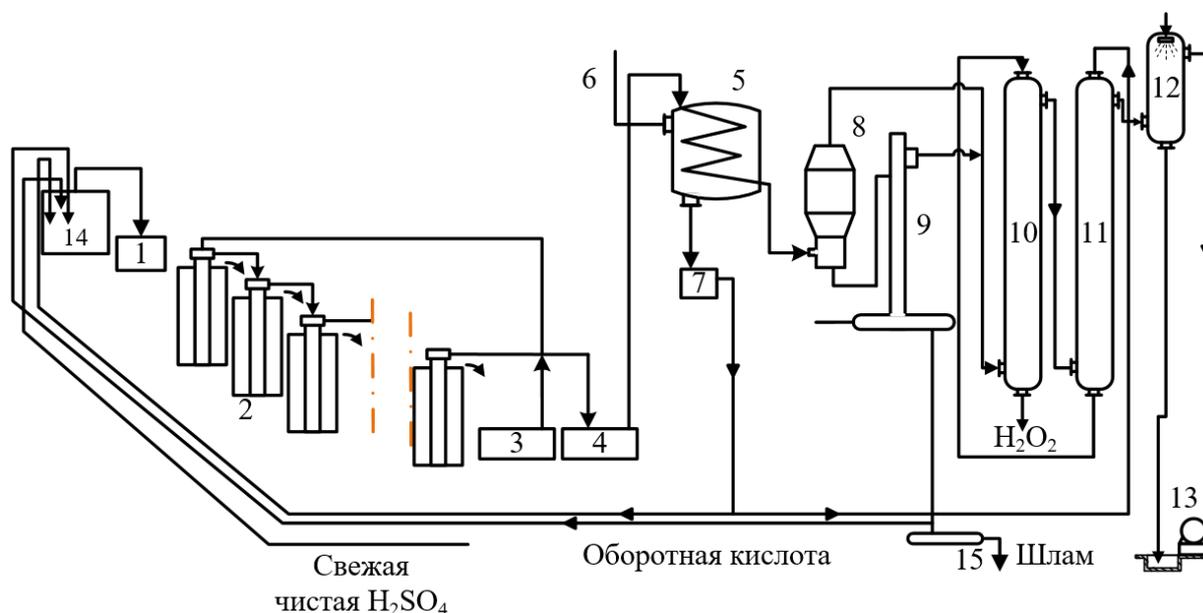


Рис. 3.2. Технологическая схема процесса получения пероксида водорода электролизом серной кислоты:

- 1 – сборник электролита; 2 – электролизная ванна (каскад); 3 – сборник католита; 4 – сборник анолита; 5 – свинцовый дистилляционный аппарат (гидролизёр); 6 – отверстие для сбора пара; 7 – бак для конденсата пара; 8 – сепаратор; 9 – вспомогательный дистилляционный аппарат; 10, 11 – ректификационные колонны; 12 – барометрический конденсатор; 13 – вакуумный насос; 14 – сосуд для приготовления кислоты; 15 – дистиллятор

В производстве пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве исходного соединения используют гидросульфат аммония NH_4HSO_4 , по-

лученный после осаждения пероксодисульфата калия $K_2S_2O_8$. Раствор гидросульфата аммония обрабатывают диоксидом серы с целью разложения кислоты Каро и добавляют роданид аммония NH_4SCN . При необходимости в производственный цикл добавляют свежий гидросульфат аммония NH_4HSO_4 .

Технологические схемы для получения пероксида водорода из пероксодисерной кислоты и персульфата аммония близки по оформлению.

Электролиз проводят в ваннах, которые устанавливают в количестве 27 шт.

Каскадное расположение ванн и последовательное перетекание растворов необходимо для осуществления непрерывного процесса. Надо также иметь в виду, что по мере повышения концентрации пероксодисерной кислоты её выход по току снижается вследствие ускорения вредных побочных реакций. При концентрации $H_2S_2O_8$ 250 г/л её выход по току составляет около 65 %, а при концентрации $H_2S_2O_8$ 9–10 г/л он равен примерно 85 %. Располагая ванны каскадом удаётся получить средний выход по току пероксодисерной кислоты 75–80 %.

Свежий электролит, содержащий 500–530 г/л H_2SO_4 , поступает в катодное отделение верхней ванны каскада и последовательно самотёком проходит через катодные пространства 26 нижестоящих ванн каскада.

В вытекающий из нижней ванны электролит (католит) добавляют промотор и затем перекачивают его в напорный бачок 3. Из напорного бачка электролит самотёком поступает в анодные ячейки верхней ванны, а затем, пройдя через все анодные ячейки ванн каскада, собирается внизу, в приёмнике для пероксодисерной кислоты 4 (сборник анолита). Концентрация пероксодисерной кислоты в этом растворе электролита 240–250 г/л, концентрация серной кислоты около 280 г/л. Силу тока на ваннах и скорость циркуляции электролита рассчитывают исходя из этой концентрации пероксодисерной кислоты. Объёмная плотность тока в описанных ваннах около 150–200 А/л.

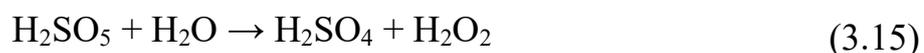
Перетекание раствора электролита через катодные пространства ванн каскада необходимо для поддержания постоянной концентрации серной кислоты. При отсутствии циркуляции раствора концентрация серной

кислоты в катодных пространствах понижается благодаря переносу SO_4^{2-} в анолит. Получение растворов с концентрацией $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ свыше 250 г/л в ваннах каскада нецелесообразно вследствие наблюдающегося при этом значительного понижения выхода по току. Раствор, содержащий $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, направляют на гидролиз. Образующаяся паровая смесь $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ поступает на конденсацию в ректификационные колонны 10, 11 с насадкой, а серная кислота после очистки дистиляцией (очистке может быть подвергнута и часть кислоты) и корректировки концентрации вновь подаётся на питание катодных ячеек.

Стадия гидролиза

Раствор пероксодисерной кислоты из анодной камеры электролизёра каскада направляют в сборник и оттуда его подают в гидролизёры (поз. 5 на рис. 3.2). Процесс гидролиза ведут при остаточном давлении 13,0–14,5 кПа, при этом в паровую фазу переходят пары воды и H_2O_2 и происходит упаривание серной кислоты. Из гидролизёров паровую фазу подают в ректификационную колонну, в которой получают 30–40 %-й раствор H_2O_2 — пергидроль. Раствор из гидролизёров, содержащий 1000–1100 кг/м³ H_2SO_4 , 0,5–2,0 кг/м³ H_2O_2 и 1,5–2,0 кг/м³ H_2SO_5 разбавляют и после охлаждения возвращают в технологический цикл.

В процессе гидролиза протекают следующие реакции:



Суммарная реакция:



При получении пероксида водорода из пероксодисульфата аммония раствор со стадии электролиза перекачивают в бак, в котором происходит обменная реакция с гидросульфатом калия:



Процесс осуществляют при 15 °С, подавая на каждый литр раствора 0,10–0,11 кг гидросульфата калия KHSO_4 . При этом образуется осадок пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, который центрифугируют и передают на гидролиз. Маточный раствор из реакционного бака после корректировки и добавления NH_4SCN направляют на электролиз. К пероксодисульфату калия добавляют серную кислоту и полученный раствор гидролизуют под вакуумом в керамических реакторах при температуре 75–80 °С. В реакторы подают пар под давлением 400 кПа. Образующиеся при гидролизе пероксид водорода и пары воды направляют в ректификационную колонну, из которой выводят конденсат, содержащий до 35 % H_2O_2 и 0,2 % H_2SO_4 . Раствор после гидролиза возвращают в бак для проведения обменной реакции с персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Концентрирование, стабилизация и хранение пероксида водорода

Получаемый электролизом 30–35 %-й пероксид водорода либо является конечным продуктом, либо поступает на дальнейшее концентрирование («укрепление»).

Концентрирование пероксида водорода, т. е. превращение 30–35 % раствора H_2O_2 в продукт, содержащий 85–95 % H_2O_2 , осуществляется перегонкой в специальных ректификационных аппаратах при 66–77 °С и остаточном давлении 55 мм рт.ст. Устойчивость растворов пероксида водорода сильно уменьшается при наличии примесей. Следы платины, железа, меди, марганца, свинца (в виде ионов) и многих других веществ ускоряют процесс разложения. Совершенно чистый 90 %-й H_2O_2 при 30 °С теряет за год около 0,5 % активного кислорода, т. е. является вполне стойким продуктом.

Устойчивость реальных растворов пероксида водорода значительно ниже, так как трудно достичь идеальных условий для обеспечения высшей чистоты продукта. Для обеспечения приемлемой стабильности пероксида водорода и получения высоких выходов при электролизе и гидролизе необходимо обеспечение определённых условий. Конструкционные материалы не должны сами каталитически ускорять процесс разложения пероксида водорода и не должны загрязнять электролит веществами, способ-

ными вызывать каталитическое разложение. Исходные продукты, применяемые в процессе, должны быть тщательно очищены — вода и серная кислота — дистилляцией, соли — перекристаллизацией и т.д.

Несмотря на все принимаемые меры, пероксид водорода, получаемый в производственных условиях, разлагается с заметной скоростью. Чтобы повысить устойчивость H_2O_2 , добавляют в растворы различные стабилизирующие добавки, например, 0,5 г/л пиррофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 г/л салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$. Для этой цели используют также фосфорную и бензойную кислоты, 8-оксихинолин и др.

Скорость разложения пероксида водорода повышается с температурой.

Растворы пероксида водорода хранят в алюминиевой таре. Алюминий — наилучший материал, практически инертный в отношении процесса разложения пероксида водорода и коррозионно-стойкий в его растворах любой концентрации. Наличие в растворах пероксида водорода ничтожных количеств ионов хлора вызывает интенсивную коррозию алюминия. Однако это явление можно полностью предотвратить введением в раствор ингибитора нитрата аммония. Количество ингибитора, необходимого для подавления коррозии, зависит от концентрации хлорида в растворе. Сосуды для хранения растворов пероксида водорода должны иметь выход для выделяющегося при разложении кислорода.

С 85–95 %-м H_2O_2 следует обращаться с большой осторожностью. Недопустимо соприкосновение его с органическими веществами. Необходим тщательный надзор при его хранении, так как возможно самопроизвольное разложение со взрывом.

3.3. Получение пероксида водорода из персульфата калия

Способ получения пероксида водорода из персульфата калия отличается от других способов тем, что из цикла электролиза выводится твёрдый продукт персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. При кристаллизации персульфата калия практически все примеси остаются в электролите. Твёрдый продукт оказывается весьма чистым и дальнейшее разложение его происходит с высоким

выходом пероксида водорода. В электролите же для получения персульфата калия допускается содержание несколько больших количеств примесей, чем в остальных двух способах.

Другой отличительной чертой данного способа является применение электролизёров без разделения анодного и катодного пространств диафрагмами.

В бездиафрагменных ваннах для подавления процесса катодного восстановления персульфата аммония графитовые катоды (в виде круглых стержней) снабжаются защитной обмоткой — шнуром из кислотостойкого асбеста. Анод представляет собой алюминиевый гуммированный стержень с платиновыми штырьками, на которых натянут пучок платиновых проволок.

Технологическая схема представлена на рис. 3.3.

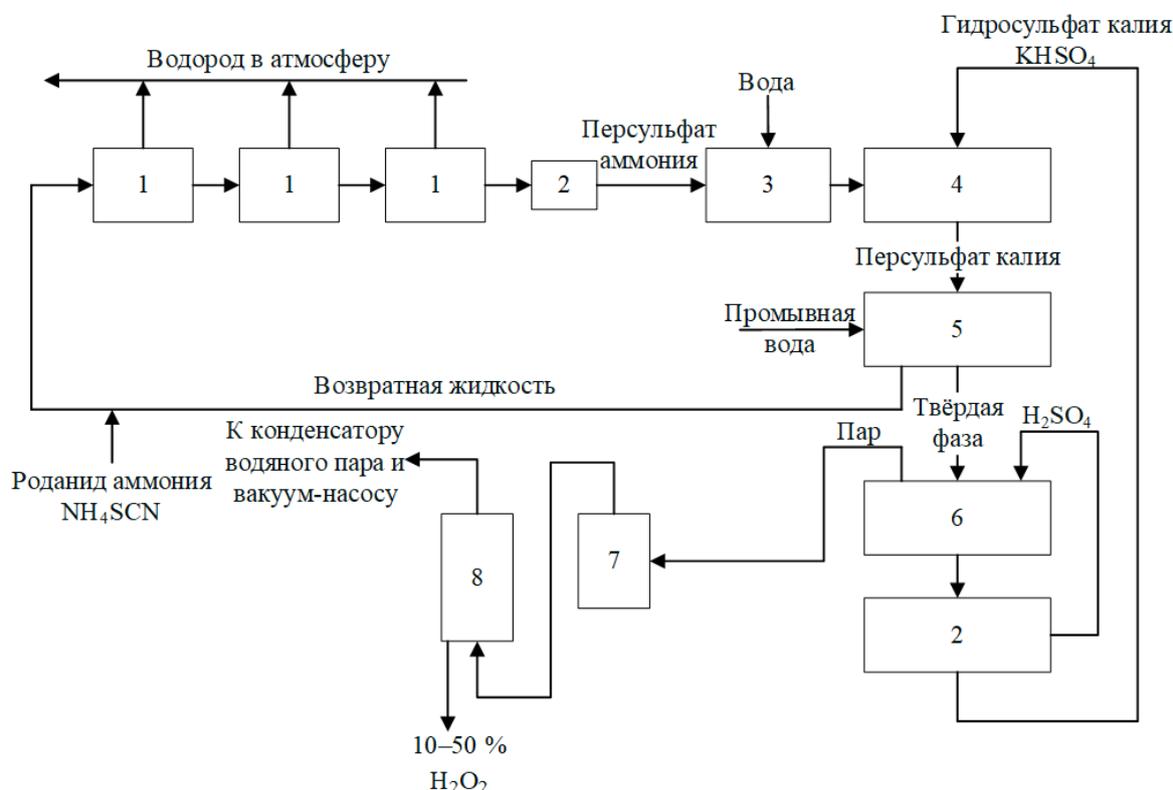


Рис. 3.3. Технологическая схема производства пероксида водорода из персульфата калия:

- 1 – электролизёр; 2 – фильтр; 3 – вакуумный холодильник; 4 – бак для проведения обменной реакции; 5 – центрифуга; 6 – гидролизёр; 7 – брызгоуловитель; 8 – ректификационная колонна

Для охлаждения электролита ванна имеет стеклянные холодильники. Температура электролита 35–38 °С. Объёмная плотность тока 12–17 А/л. Напряжение на ванне 5,5–6,5 В, нагрузка 4500 А. Корпус ванны керамический размерами 950×700×950 мм.

Электролизные ванны расположены каскадом и раствор в них последовательно поступает из одной ванны в другую. В каскаде последовательно соединяются 11 ванн, из которых одна резервная.

Электролит (оборотный) поступает в верхнюю ванну каскада. Он содержит 275–300 г/л сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 70–90 г/л H_2SO_4 , 40 г/л K_2SO_4 и 75–80 г/л персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В результате электролиза концентрация персульфата аммония повышается до 160–170 г/л. Средний выход по току около 85 %. Электролит, вытекающий из нижней ванны каскада, проходит через фильтр и охлаждается в вакуумном холодильнике. После охлаждения электролит поступает в реактор, в котором проводят конверсию (обменную реакцию) при температуре около 15 °С. В этот реактор на каждый литр раствора вводят 100–110 г гидросульфата калия KHSO_4 . В результате обменной реакции образуется персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, который выпадает в осадок. Таким образом, удаётся вывести из цикла около 50 % перекисного кислорода.

Гидролиз твёрдого персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводится периодически в специальном аппарате (рис. 3.4) с добавлением серной кислоты.

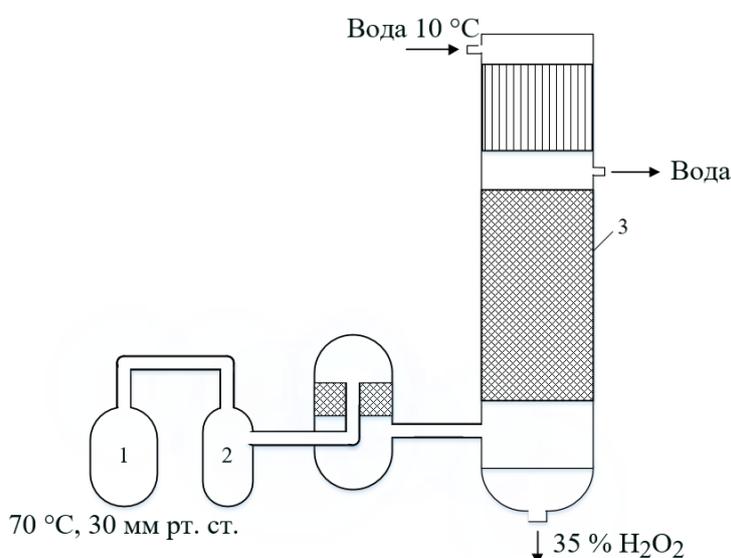


Рис. 3.4. Аппарат для гидролиза персульфата калия:
1 – реактор гидролиза; 2 – ловушка; 3 – дефлегматор

Образующийся при гидролизе бисульфат калия KHSO_4 используют при конверсии персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Персульфат калия отделяют на центрифуге, а раствор корректируют и после добавления роданида аммония NH_4SCN (0,1 мг/л) возвращают на электролиз.

3.4. Сравнительная оценка технологических схем получения пероксида водорода

По расходу электроэнергии все описанные методы получения пероксида водорода различаются незначительно (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Расход электроэнергии при электрохимическом методе получения пероксида водорода

Способ получения 30 % раствора H_2O_2	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т 100 % H_2O_2
Из пероксодисерной кислоты	13 000
Из персульфата аммония	15 000
Из персульфата калия	14 000–15 000

Некоторое различие в расходе пара имеется при гидролизе. Наименьший расход пара около 25 кг/кг H_2O_2 наблюдается при гидролизе наиболее концентрированного по содержанию активного кислорода твёрдого персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. При гидролизе растворов пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (~250 г/л) расход пара находится в пределах 28–29 кг/кг H_2O_2 . Наивысший расход пара, достигающий 40 кг/кг H_2O_2 , происходит при гидролизе растворов персульфата аммония (~230–240 г/л).

Способ получения пероксида водорода гидролизом персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ более сложен в аппаратном оформлении. При организации производства пероксида водорода из $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ необходимо располагать достаточным количеством охлаждающей воды с температурой 8–9 °С, что может потребовать в летнее время наличия холодильной установки.

В методе получения H_2O_2 из персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ можно допустить работу с несколько более загрязнённым электролитом, так как при осаждении персульфата калия все примеси остаются в растворе, а в твёр-

дую фазу переходит чистый продукт. Таким образом, при гидролизе получается высокий выход H_2O_2 , достигающий 91 %. Несмотря на это сложность аппаратного оформления процесса и большое число операций в схеме делают метод получения пероксида водорода из персульфата калия малоперспективным.

Себестоимость 30 %-го пероксида водорода, получаемого электролизом серной кислоты на заводе средней производительности, складывается из следующих составляющих: стоимость электроэнергии, пара, воды и холода, стоимость сырья, реагентов и вспомогательных материалов; цеховые и общезаводские затраты и амортизация оборудования; зарплата основных рабочих.

3.5. Определение основных параметров установки для электрохимического получения пероксодисерной кислоты с целью производства 2000 т в год 85 %-го пероксида водорода

Зададим исходные условия для получения пероксида водорода:

- 1) выход по стадии ректификации (укрепления) H_2O_2 90 % (0,9);
- 2) выход по стадии гидролиза 80 % (0,8);
- 3) выход по току 85 % (0,85).

Для выполнения условий рассчитаем необходимую массу пероксида водорода на 100 %-ю концентрацию из исходных условий задания (необходимо получить 2000 т в год 85 %-го H_2O_2) по формуле:

$$m(100\text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2) = m(85\text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2) \cdot \omega, \quad (3.18)$$

где $m(100\text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2)$ — масса пероксида водорода с концентрацией 100 мас. %, т; $m(85\text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2)$ — масса раствора пероксида водорода с концентрацией 85 мас. %, т; ω — массовая доля пероксида водорода.

По формуле (3.18) рассчитываем количество т 100 %-го H_2O_2 , которое нужно для получения 2000 т 85 %-го H_2O_2 .

$$2000 \cdot 0,85 = 1700 \text{ т } 100\text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2,$$

т.е. за год в пересчёте на 100 %-ю концентрацию нужно получить 1700 т H_2O_2 .

Рассчитаем, сколько нужно подать 30 %-го H_2O_2 в пересчёте на 100 %-й продукт в отделение ректификации с учётом выхода пероксида водорода на стадии ректификации:

$$m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. рект.}) = \frac{m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2)}{\text{ВТ(на ст. рект.)}}, \quad (3.19)$$

где $m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. рект.})$ — масса 100 %-го пероксида водорода с учётом выхода H_2O_2 на стадии ректификации, т; $m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2)$ — масса пероксида водорода с концентрацией 100 мас. %, т; ВТ(на ст. рект.) — выход H_2O_2 на стадии ректификации.

Рассчитываем массу 100 %-го H_2O_2 , которую необходимо подать на стадию ректификации, по формуле (3.19):

$$1) \quad m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. рект.}) = \frac{1700}{0,9} = 1888 \text{ т}$$

или в пересчёте на 30 %-й H_2O_2 :

$$m(30\% \text{-го р-ра } \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. рект.})}{\omega} \quad (3.20)$$

$$m(30\% \text{-го р-ра } \text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1888}{0,3} = 6290 \text{ т } 30\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2$$

Рассчитаем, сколько должно получить персульфатных растворов отделение гидролиза (стадия гидролиза), учитывая, что на стадии ректификации получается 1800 т 100 %-го H_2O_2 и выход стадии гидролиза составляет 80 % (0,8):

$$m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. гидр.}) = \frac{m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. рект.})}{\text{ВТ(ст. гидр.)}} \quad (3.21)$$

$$2) \quad m(100\% \text{-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. гидр.}) = \frac{1888}{0,8} = 2360 \text{ т}$$

Рассчитаем количество ампер-часов (количество электричества), необходимое для получения пероксида водорода по реакциям:



При прохождении $2 \cdot 26,8$ А·ч выделяется 34 г H_2O_2 . Тогда по пропорции на 1000 г H_2O_2 затрачивается:

$$x = \frac{1000 \cdot 53,6}{34} = 1576 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$$

На получение 2360 т 100 %-го H_2O_2 расходуется:

$$Q = m(100 \text{ %-го } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ на ст. гидр.}) \cdot 1000 \cdot 1576$$

$$Q = 2360 \cdot 1000 \cdot 1576 = 3,72 \cdot 10^9 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Так как выход по току равен 85 % по условию задания, поэтому требуемое количество электричества составит:

$$3) \quad Q = \frac{3,72 \cdot 10^9}{0,85} = 4,38 \cdot 10^9 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Электролизный цех работает без перерывов круглый год, т. е. 365 дней по 24 часа в сутки. Тогда рабочее время оборудования составит:

$$\tau_{\text{рабоч.}} = 365 \cdot 24 = 8760 \text{ ч.}$$

Учитывая, что 5 % времени оборудование будет в ремонте

$$\tau_{\text{рем.}} = 8760 \cdot 0,05 = 438 \text{ ч,}$$

находим фонд рабочего времени оборудования как разность всего расчетного времени за вычетом времени на ремонт оборудования:

$$\tau = 8760 - 438 = 8322 \text{ ч}$$

Условная сила тока из расчета на один электролизёр составит:

$$I = \frac{Q}{\tau}, \quad (3.24)$$

где Q — количество электричества, А·ч; τ — фонд рабочего времени оборудования, ч.

$$I = \frac{4,38 \cdot 10^9}{8322} = 525 \, 800 \text{ А}$$

На основании практических данных выбираем нагрузку на один электролизёр 2000 А. Число электролизёров (ванн) при этом составит:

$$\frac{525\,800}{2000} = 262,9 \text{ шт.}$$

Округляем число электролизёров до 270 шт. Располагаем электролизёры (ванны) по 27 шт. в каскаде, следовательно, получаем всего 10 каскадов.

Напряжение на одном электролизёре 4,5 В, потери в шинах и контактах принимаем 10 %. Следовательно, напряжение в расчёте на один электролизёр (с учётом потерь) должно быть: $4,5 + 0,45 \approx 5$ В. На каждом каскаде из 27 электролизёров напряжение составит: $5 \cdot 27 = 135$ В. Включаем последовательно два каскада в одну серию с общим напряжением: $135 \cdot 2 = 270$ В. Выбираем для питания электролизёров выпрямительную систему ИПГ-12/6000-380, рассчитанную на номинальный выходной ток до 6000 А при 300 В. Систему выпрямителя включаем параллельно на общие шины, подводящие ток одновременно ко всем 10 каскадам. Схема подключения электролизёров в каскадах к выпрямителю приведена на (рис. 3.5).

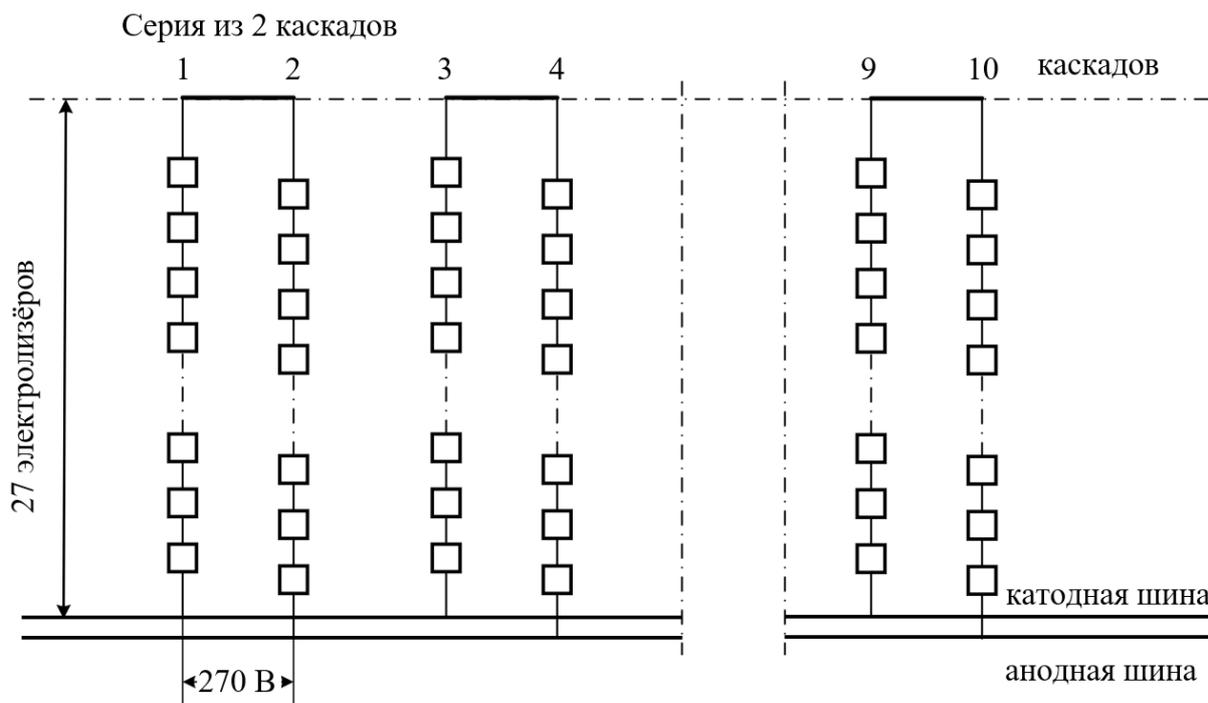
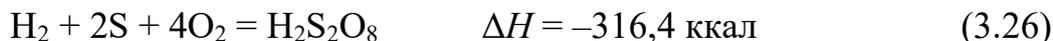


Рис. 3.5. Схема подключения электролизёров в сериях и каскадах к выпрямителю

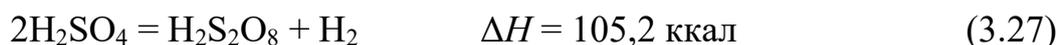
Количество охлаждающей воды

Напряжение на электролизёре составляет 4,5 В.

Напряжение разложения ($E_{\text{разл.}}$) определяем по тепловому эффекту реакций:



суммарная реакция:



Напряжение разложения определяем по формуле:

$$E_{\text{разл.}} = \frac{-\Delta H}{n \cdot F} \quad (3.28)$$

Тогда напряжение разложения для суммарной реакции (3.27) составит:

$$E_{\text{разл.}} = \frac{\Delta H}{23} = \frac{105,2}{2 \cdot 23} = 2,2 \text{ В}$$

Напряжение разложения H_2O принимаем:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-(-68,3)}{2 \cdot 23} = 1,48 \text{ В},$$

где $-68,3$ — теплота образования 1 моль жидкой воды в ккал/моль.

Количество теплоты суммарной реакции составит:

$$Q = 0,86 \cdot 2000 \cdot (4,5 - 2,2 \cdot 0,85 - 1,48 \cdot 0,15) = 4128 \text{ ккал} \approx 4000 \text{ ккал}$$

Задаёмся температурой анолита 19°C , при этом охлаждающая вода не должна нагреваться выше 15°C , предполагаем, что температура поступающей воды 10°C . Находим, что каждый 1 м^3 охлаждающей воды уносит:

$$1000 \cdot (15 - 10) = 5000 \text{ ккал}$$

Охлаждающей воды потребуется:

$$\frac{4000}{5000} = 0,8 \text{ м}^3 \text{ в 1 ч на 1 электролизёр (ванну)}$$

Скорость циркуляции электролита

Гидролизное отделение должно получить персульфатных растворов в количестве, эквивалентном 2360 т 100 %-го H_2O_2 или $\frac{2360}{8322} = 0,283 \text{ т}$ в 1 ч.

По реакции гидролиза:



34 г H_2O_2 соответствует 194 г $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

0,283 г H_2O_2 соответствует x г $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Следовательно, из отделения электролиза каждый час должно выходить пероксодисерной кислоты:

$$x = \frac{0,283 \cdot 194}{34} = 1,6 \text{ т 100 \% -й } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

Концентрацию $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в анолите доводят до 250 г/л (или 250 кг/м³).

Тогда, из всех 10 каскадов должно каждый час вытекать $\frac{1,6}{0,25} = 6,4 \text{ м}^3$ или из каждого каскада 0,64 м³ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Вопросы:

1. Методы получения пероксида водорода электрохимическим способом.
2. Состав электролита и условия электролиза для получения пероксодисерной кислоты.
3. Уравнения катодных и анодных реакций при электрохимическом получении пероксодисерной кислоты.
4. Состав электролита и условия электролиза для получения персульфата аммония.
5. Уравнения катодных и анодных реакций при электрохимическом получении персульфата аммония.
6. Описание технологической схемы получения пероксида водорода из персульфата аммония.
7. Стадия гидролиза при получении пероксида водорода электрохимическим способом.

ским методом: условия проведения реакции гидролиза.

8. Стадия концентрирования (ректификации) при получении пероксида водорода электрохимическим методом.
9. Описание технологической схемы получения пероксида водорода из персульфата калия. Достоинства и недостатки этого метода получения.
10. Сравнение энергозатрат электрохимического метода получения пероксида водорода из пероксодисерной кислоты, персульфата аммония и персульфата калия.

Список литературы к главе 3

1. Прикладная электрохимия / Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Ротинян, П. М. Вячеславов, П. Б. Животинский, А. А. Гальнбек — Л. : Химия, 1967. — С. 624.
2. Кубасов В. Л., Банников В. В. Электрохимическая технология неорганических веществ. — М. : Химия, 1989. — С. 288.
3. Современное состояние и актуальные вопросы производства пероксида водорода и пероксидных соединений в России / А. А. Михайлов, А. В. Жубриков, А. Г. Медведев, Д. А. Гришанов, Т. А. Трипольская, П. В. Приходченко // Химическая технология. — 2018. — № 13. — С. 602–607.
4. Electrocatalyst derived from fungal hyphae and its excellent activity for electrochemical production of hydrogen peroxide / Zhang Hai-Xia, Yang Shi-Chao, Wang Yun-Lu, Xi Jian-Chao, Huang Jing-Cheng, Li Jiang-Feng, Chen Ping, Jia Rong // *Electrochimica Acta*, 2019. — V. 308. — P.74–82.
DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.011.
5. Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media / Victor Colic, Sungeun Yang, Zsolt Revay, Ifan E. L. Stephens, I. Chorkendorff // *Electrochimica Acta*, 2018. — V. 272. — P. 192–202.
DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.170.
6. Shunichi Fukuzumi, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam. Recent progress in production and usage of hydrogen peroxide // *Chinese Journal of Catalysis*, 2021. — V. 42. — P. 1241–1252. DOI:10.1016/S1872-2067(20)63767-6.

ГЛАВА 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Основные правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ

1. При приготовлении растворов кислот или щелочей работа проводится только в резиновых перчатках.

2. При приготовлении электролита (раствора серной кислоты) необходимо наливать кислоту в воду. Рекомендуется сначала налить в термостойкую колбу на 2 литра 1 литр воды и затем добавлять кислоту тонкой струйкой в воду, постоянно перемешивая раствор. Колбу с раствором электролита при этом необходимо непрерывно охлаждать холодной водой, поскольку растворение серной кислоты сопровождается выделением большого количества тепла.

3. При попадании серной кислоты (концентрированной или раствора) на руки необходимо незамедлительно её нейтрализовать 3 %-м раствором гидрокарбоната натрия, а затем промыть руки большим количеством проточной холодной воды.

4. При любой неисправности установки (не работает термостат, прорыв шланга, протечка электролита из электролизёра и т.д.) необходимо сначала выключить источник тока, а уже потом исправлять неисправность в работе установки.

5. Электролизёр должен находиться в химическом подносе с высокими бортовыми стенками для предотвращения растекания электролита (серной кислоты) по лаборатории в случае протечки электролизёра.

6. Перед проведением эксперимента необходимо внимательно осмотреть установку, проверить целостность шлангов на отсутствие протечек, герметичность электролизёра, исправность термостатов, chillera (охладителя), перистальтических насосов.

7. Во время работы электролизёра необходимо периодически (не реже одного раза в 20–25 минут) осматривать установку на предмет протечек электролита из электролизёра.

Работа 1. Получение пероксодисерной кислоты электрохимическим методом

Цель работы: получение пероксодисерной кислоты $H_2S_2O_8$ электрохимическим методом на лабораторной установке. Исследование зависимости выхода по току пероксодисерной кислоты от времени проведения электролиза, количества вводимой добавки роданида аммония NH_4SCN , концентрации серной кислоты H_2SO_4 в растворе электролита, а также от анодной плотности тока.

Устройство и принцип работы лабораторной установки

Лабораторная работа проводится на лабораторной установке, схема которой показана на рис. 4.1.

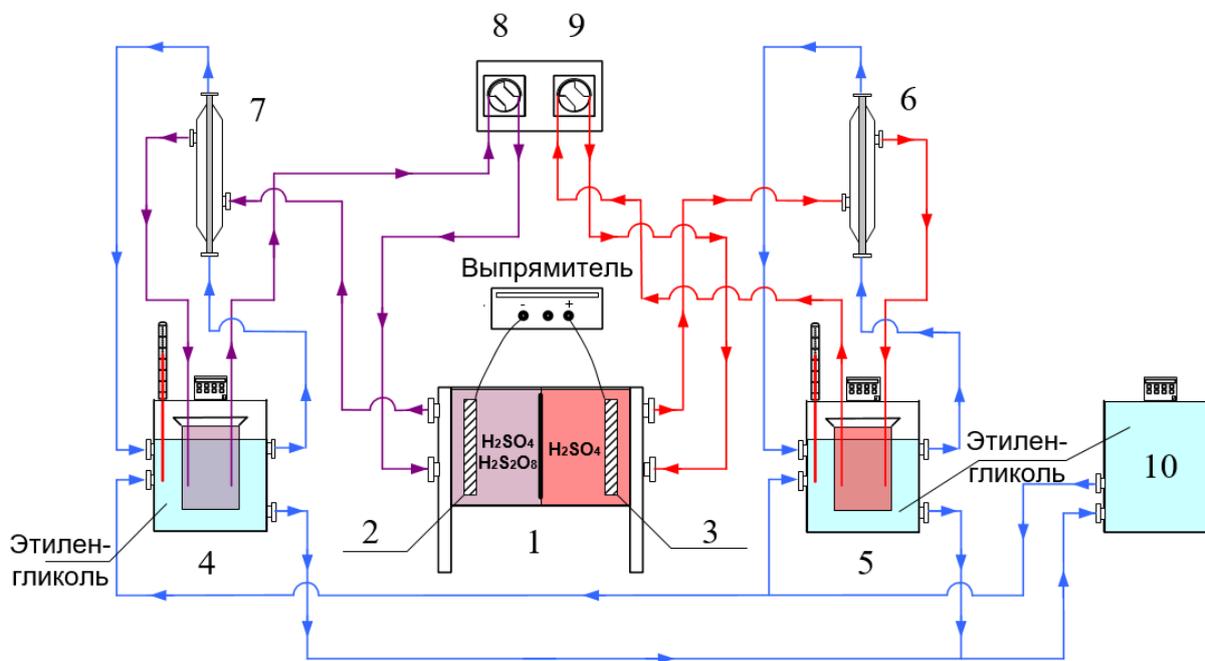


Рис. 4.1. Схема лабораторной электрохимической установки для получения пероксодисерной кислоты:

- 1 — электролизёр фильтр-прессного типа; 2 — анод; 3 — катод; 4 — термостат (ёмкость анолита); 5 — термостат (ёмкость католита); 6, 7 — холодильники; 8, 9 — перистальтические насосы для прокачки анолита и католита соответственно;
- 10 — гликолевый охладитель (чиллер)

Катодное и анодное пространства ячейки электролизёра разделены ионообменной мембраной (на практике возможно применение катионооб-

менной или анионообменной мембраны). В лабораторном электролизёре используется анионообменная мембрана МА-41 российского производства компании АО «Щёкиноазот». Выбор мембраны обоснован её доступностью и экономической целесообразностью по сравнению с импортными аналогами.

Первоначально ёмкости для анолита и католита (поз. 4 и 5) заполняют раствором серной кислоты (хч) одинаковой концентрацией 300–700 г/л (в зависимости от выбранного варианта задания). Для повышения выхода по току перед проведением электролиза в анолит вводят добавку роданида аммония NH_4SCN марки хч в количестве 1–5 г/л (в зависимости от варианта задания). Объёмы католита и анолита составляют 1 литр. Для поддержания температурного режима анолит и католит независимо циркулируют через холодильники (4 и 5). Температуру хладагента (этиленгликоля) в холодильниках поддерживают на низком значении (около 0 °С) при помощи охлаждающего устройства — чиллера. Такое охлаждение раствора электролита необходимо, так как образующаяся пероксодисерная кислота при температурах выше 15 °С начинает необратимо распадаться, что приводит к значительному снижению выхода продукта. Циркуляция растворов осуществляется перистальтическими насосами (8 и 9). Для подачи тока на электроды используют источник тока Mastech NY10010E с максимальной токовой нагрузкой до 10 А.

В работе используется электролизёр фильтр-прессного типа (рис. 4.2). Электролизёр состоит из двух идентичных камер, разделённых ионообменной мембраной. В качестве анода используется платинированный ниобий, в качестве катода — нержавеющая сталь. Площадь каждого из электродов составляет 0,225 дм².

В анодной камере циркулирует раствор серной кислоты и образовавшаяся в процессе электролиза пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), в катодной камере — раствор серной кислоты.

Католит и анолит непрерывно циркулируют со скоростью 14 л/ч по изолированным контурам, объём анодной и катодной камер 55 см³. Вход циркулирующих растворов осуществляется через нижние патрубки, выход — через верхние.

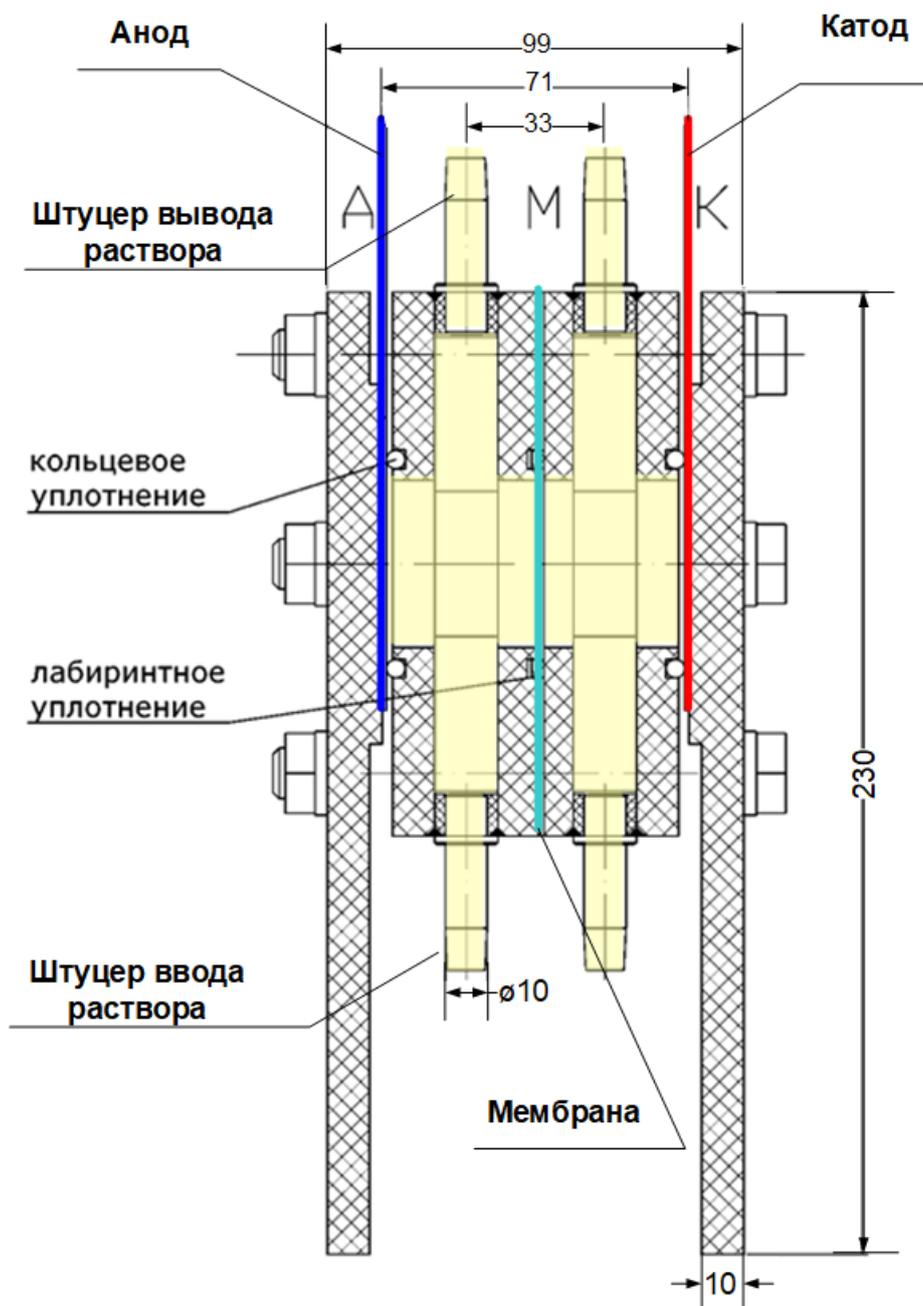


Рис. 4.2. Схема мембранного электролизёра фильтр-прессного типа для получения пероксодисерной кислоты:

А – анод; М – мембрана; К – катод

Подготовка к проведению работы

Для проведения электролиза готовят растворы электролита в соответствии с вариантом задания.

Для аналитического контроля образующейся пероксодисерной кислоты готовят необходимые растворы. Все растворы нужно готовить только в мерных колбах.

Растворы для аналитического контроля $H_2S_2O_8$.

1. Раствор сульфата железа (II) 0,1 н ($FeSO_4$).

Раствор готовят согласно методике приготовления титрованных растворов по общей фармакопейной статье (ОФС) «Титрованные растворы». Для этого 27,80 г сульфата железа (II) растворяют в 500 мл 9,8 %-й серной кислоты и доводят объём раствора водой до 1000,0 мл.

2. Раствор 9,8 %-й серной кислоты.

Раствор готовят путём разбавления концентрированной серной кислоты (98 % или 18,4 М). 9,8 %-й серной кислоте соответствует 1,066 М, поэтому для её приготовления нужно отобрать мерной пипеткой 57,9 мл концентрированной серной кислоты на 1000 мл воды. Или 29 мл серной кислоты на 500 мл воды.

3. Раствор перманганата калия 0,1 н ($KMnO_4$).

Раствор готовят из стандарт-титра 0,1 г-экв. Внешнюю поверхность ампулы со стандарт-титром $KMnO_4$ (рис. 4.3, а) промывают проточной и дистиллированной водой.



Рис. 4.3. Ампулы со стандарт-титрами (а), бойки для ампул со стандарт-титрами (б)

Приготовление раствора проводят в чистых перчатках. В мерную колбу на 1000 мл вставляют воронку. Рекомендуется использовать воронку с большим внешним диаметром. Сначала стеклянный боёк (рис. 4.3, б)

вставляют в воронку и нижний конец ампулы раскалывают ударом о боёк. После этого, не переворачивая ампулу с содержимым, берут второй боёк и раскалывают им верхний конец ампулы. Далее ампулу тщательно промывают дистиллированной водой и полностью переносят всё содержимое стандарт-титра в мерную колбу.

Перемешиванием добиваются полного растворения перманганата калия, добавляя дистиллированную воду, затем доводят объём раствора до метки.

4. Приготовление раствора серной кислоты с концентрацией 500 г/л.

В термостойкую мерную колбу на 2 литра наливают около 1 литра дистиллированной воды. Далее в колбу добавляют 545 мл концентрированной серной кислоты. Растворение серной кислоты в воде проводят при постоянном охлаждении колбы. Кислоту добавляют в воду порциями, тонкой струйкой, постоянно перемешивая раствор в колбе. После растворения всего объёма кислоты раствор в колбе оставляют охлаждаться в холодной воде, пока его температура не снизится до комнатной. После этого раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Если необходимо приготовить раствор серной кислоты другой концентрации (например, 600 г/л), расчёт необходимого объёма проводят по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (4.1)$$

где V — объём кислоты, мл; m — масса кислоты, г; ρ — плотность концентрированной серной кислоты 1,8356 г/см³.

$$V = \frac{600}{1,8356} = 326,8 \text{ мл},$$

т.е. для приготовления раствора серной кислоты с концентрацией 600 г/л нужно 326,8 мл серной кислоты поместить в мерную колбу на 1 литр и довести дистиллированной водой до метки.

Методика обратного титрования пероксодисерной кислоты перманганатом калия

Сначала титруют холостую пробу 0,1 н раствором сульфата железа (II) 0,1 н раствором перманганата калия. Для этого в коническую колбу объёмом 250 мл с помощью пипетки переносят 20 мл 0,1 н раствора сульфата железа (II) и титруют 0,1 н раствором KMnO_4 . Цвет раствора при титровании изменяется из светло-зелёного в светло-розовый. Объём пошедшего на титрование KMnO_4 записывают как V_0 .

После этого отбирают из анолита 5 мл электролита и переносят его в колбу на 50 мл. Записывают время отбора пробы от начала электролиза. Доводят содержимое до метки водой и тщательно перемешивают раствор. Далее в коническую колбу на 250 мл добавляют 20 мл 0,1 н раствора FeSO_4 и добавляют 2 мл разбавленного исследуемого раствора из колбы на 50 мл. Раствор титруют 0,1 н KMnO_4 . Объём пошедшего на титрование KMnO_4 записывают как V_1 .

Расчёт массы пероксодисерной кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в г проводят по формуле:

$$m = \frac{(V_0 - V_1) \cdot M(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) \cdot f(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) \cdot V_{\text{эл.}} \cdot n(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3}}{V_{\text{пр.}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}, \quad (4.2)$$

где m — масса пероксодисерной кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), г; V_0 — объём 0,1 н раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование 20 мл 0,1 н раствора FeSO_4 , мл; V_1 — объём 0,1 н раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование 20 мл 0,1 н раствора FeSO_4 с 2 мл исследуемого раствора, мл; $M(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ — молярная масса пероксодисерной кислоты, г/моль; $f(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ — фактор эквивалентности пероксодисерной кислоты; $V_{\text{эл.}}$ — рабочий объём электролита (анолита), мл; $n(\text{KMnO}_4)$ — нормальность KMnO_4 , г-экв/л; $V_{\text{пр.}}$ — объём исследуемой пробы, мл; $V_{\text{к}}$ — объём колбы для разбавления исследуемой пробы анолита, мл; $V_{\text{п}}$ — объём пробы, отбираемой из анолита, мл.

Пример расчёта. На титрование холостой пробы израсходовалось

20 мл 0,1 н раствора KMnO_4 . На титрование 20 мл 0,1 н раствора FeSO_4 с 2 мл исследуемого раствора израсходовалось 18,8 мл 0,1 н раствора KMnO_4 . Находим массу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в рабочем растворе электролита.

$$m = \frac{(20-18,8) \cdot 194 \cdot 0,5 \cdot 1000 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot \frac{50}{5} = 58,2 \text{ г}$$

Определение выхода по току пероксодисерной кислоты

Характеристикой эффективности электрохимического процесса является выход по току (ВТ).

Выход по току — это отношение количества электричества, затраченное на получение целевого продукта, к общему количеству затраченного электричества.

$$\text{ВТ} = \frac{Q_i}{Q_\Sigma} \cdot 100 \%, \quad (4.3)$$

где Q_i — это количество электричества, затраченное на проведение i -й реакции, А·ч; Q_Σ — суммарное количество электричества, затраченное на электролиз, А·ч.

С другой стороны, ВТ можно определить как отношение массы продукта, полученного в результате эксперимента (практическая масса), к массе продукта, которую можно было бы получить при 100 %-м его выходе (теоретическая масса).

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%, \quad (4.4)$$

где $m_{\text{практ.}}$ — практическая масса, г; $m_{\text{теор.}}$ — теоретическая масса, г;

Теоретическую массу рассчитывают по закону Фарадея:

$$m_{\text{теор.}} = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot \tau, \quad (4.5)$$

где M — молярная масса целевого продукта, г/моль; n — количество электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея

(96484,5 Кл/моль или 26,8 А·ч/моль); I — сила тока, А; τ — время от начала электролиза, ч.

Пример расчёта. В результате электролиза серной кислоты через 2 часа после начала электролиза при силе тока 10 А было получено 58,2 г пероксодисерной кислоты. Рассчитайте выход по току пероксодисерной кислоты.

Рассчитаем теоретическую массу пероксодисерной кислоты, которую можно было бы получить во время электролиза при 100 % выходе по току:

$$m_{\text{теор.}} = \frac{194}{2 \cdot 26,8} \cdot 10 \cdot 2 = 72,4 \text{ г}$$

Тогда выход по току пероксодисерной кислоты составит:

$$\text{ВТ} = \frac{58,2}{72,4} \cdot 100\% = 80,4 \%$$

Порядок проведения лабораторной работы

Общий вид установки для получения пероксодисерной кислоты представлен на рис. 4.4.

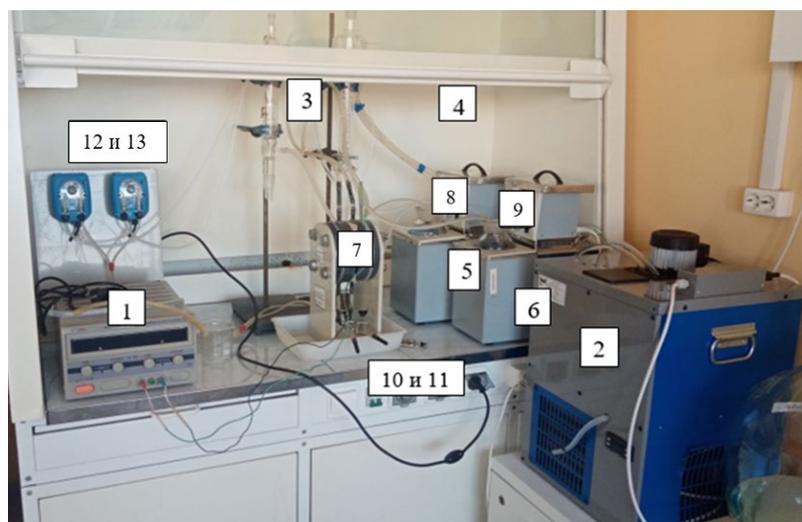


Рис. 4.4. Установка для получения пероксодисерной кислоты:

- 1 – источник тока (НУ2010 Mastech); 2 – гликолевый охладитель (GRS) (чиллер); 3, 4 – обратные холодильники; 5, 6 – термостаты (LT-200); 7 – электролизёр; 8 – резервуар католита; 9 – резервуар анолита; 10, 11 – зажимы для слива электролита; 12, 13 – перистальтические насосы

За 40 мин до проведения эксперимента нужно включить охлаждающее устройство (чиллер), для того чтобы температура хладагента достигла нужного значения — не выше 5 °С.

1. Перед началом работы необходимо слить из каждой камеры электролизёра 7 воду, которая используется для предотвращения высыхания ионообменной мембраны в нерабочее время. Для этого необходимо взять ёмкость анолита 9 из термостата 6, поставить её рядом с электролизёром 7 и слить полностью всю воду из анодного пространства, открыв зажим 11 шланга для слива анолита. Для слива воды нужно открыть крышку у обратного холодильника 4. После слива основного объёма воды включить насос 12 и 13, чтобы перекачать остатки воды. После слива воды из камеры анолита, выключить насос, закрыть зажим 11, закрыть крышку обратного холодильника 4. То же самое проделать и с камерой католита.

2. Заполнить ёмкости 8 и 9 раствором электролита, который был приготовлен на этапе подготовки к проведению эксперимента. Каждая ёмкость рассчитана на объём 1 литр электролита. Для измерения объёма использовать мерный цилиндр на 1 л.

3. В ёмкость с раствором анолита добавить добавку роданида аммония NH_4SCN в количестве 1–5 г/л в зависимости от предложенного преподавателем варианта эксперимента.

4. Поставить ёмкость с анолитом в термостат 6, а ёмкость с католитом в термостат 5. Опустить всасывающую и подающую трубочки в соответствующие банки с католитом и анолитом.

5. Включить термостаты и после их запуска включить насосы на термостатах для прокачки хладагента по холодильникам 3 и 4.

6. Включить насосы для прокачки электролита через систему охлаждения и электролизёр. Подождать, пока электролит полностью заполнит всю систему.

7. Включить источник тока 1, установив на нём необходимое значение тока.

8. Записать время начала электролиза.

9. Электролиз проводится в течение 5 часов. В течение этого времени каждый час отбираются пробы на титрование для определения концен-

трации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в растворе анолита.

Порядок отключения электролизной установки:

1. Выключить источник постоянного тока.
2. Выключить насосы перекачки электролита.
3. Выключить термостаты.
4. Слить рабочий раствор анолита так, как это было описано в пункте 1 на с. 54. Поставить ёмкость с раствором анолита, предварительно закрыв её крышкой, в холодильник на хранение.
5. Слить рабочий раствор католита из электролизёра и закрыть ёмкость крышкой. Раствор католита можно использовать несколько раз, поэтому ёмкость с этим раствором можно оставить на хранение в вытяжном шкафу.
6. Поставить ёмкости с дистиллированной водой в термостаты 5 и 6. Опустить в них соответствующие шланги. Включить насосы для заполнения электролизёра водой. После полного заполнения электролизёра водой выключить насосы 12 и 13.
7. Отключить чиллер 2.

Запись результатов эксперимента

Полученные данные в результате эксперимента можно записывать на отдельные листы или в лабораторный журнал. Рекомендуемая запись ведения лабораторного журнала или лабораторных листов представлена в табл. 4.1 и табл. 4.2 на примере электрохимического получения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Таблица 4.1

Запись результатов лабораторной работы

Дата _____							
Название эксперимента _____							
Концентрация H_2SO_4 , г/л	Концентрация до- бавки NH_4SCN , г/л	Температура элек- тролита t , °C	Анодная плотность тока i_a , A/дм ²	Сила тока I , A	Начальное напря- жение на электро- лизёре U_n , В	Конечное напряже- ние на электролизёре U_k , В	

Результаты аналитического контроля процесса образования пероксодисерной кислоты записывают в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Результаты эксперимента по получению $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

№	Время от начала электролиза τ , ч	V_0 , мл	V_1 , мл	$m(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8)$, г	ВТ, %	U , В	t , °С
1							
2							
3							
4							
5							

По результатам эксперимента построить зависимость ВТ – время электролиза. Значения ВТ откладываются на оси ординат (y) в процентах. Время электролиза τ откладывается на оси абсцисс (x) в часах.

По указанию преподавателя лабораторная работа выполняется по одному из предлагаемых вариантов (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Варианты заданий

Вариант	Состав электролита, г/л		Условия электролиза	
	H_2SO_4	NH_4SCN (вводится только в анолит)	Плотность тока i_a , кА/м^2	Сила тока I , А
1	500	1	5	8
2	500	5	5	8
3	700	1	5	8
4	700	5	5	8
5	300	1	5	8
6	300	5	5	8
7	500	1	7	10
8	700	1	7	10
9	700	5	7	10

Контрольные вопросы:

1. Условия получения пероксодисерной кислоты анодным окислением серной кислоты: анодные плотности тока, температура электролита, электродные материалы.
2. Для чего необходимо разделение католита и анолита ионообменной мембраной при получении пероксодисерной кислоты?
3. Побочные реакции в процессе получения пероксодисерной кислоты. Уравнения побочных реакций.
4. Почему получение пероксодисерной кислоты электрохимическим методом проводят при пониженной температуре?
5. Какова роль добавки роданида аммония NH_4SCN в процессе получения пероксодисерной кислоты?
6. Зависимость выхода по току пероксодисерной кислоты от времени электролиза.
7. Назовите условия проведения последующих стадий получения пероксида водорода: гидролиза и ректификации.
8. Приведите катализаторы разложения пероксида водорода.
9. Перечислите материалы для изготовления ректификационных колонн и тар для хранения концентрированных растворов пероксида водорода.
10. Области применения разбавленных и концентрированных растворов пероксида водорода.
11. Физические свойства растворов пероксида водорода.
12. Приведите примеры и роль стабилизирующих добавок, применяемых для растворов пероксида водорода.

Работа 2. Получение анодных покрытий диоксида свинца

Цель работы: получение покрытий диоксида свинца PbO_2 из плюмбитных щелочных электролитов при разных условиях проведения электроосаждения. Исследование влияния условий электролиза на структуру и свойства получаемых покрытий. Изучение влияния добавки композиционного материала TiO_2 , а также материала основы на структуру получаемых осадков.

Введение

Аноды на основе диоксида свинца относятся к малоизвестным электродным материалам, которые находят применение в электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ. Такие аноды могут быть применены при получении пероксодисерной кислоты электрохимическим методом, в синтезе перхлоратов, периодатов, броматов, йодатов, в реакциях окисления бензола, фенола, толуола и в других процессах электрохимического окисления. Диоксид-свинцовые аноды имеют ряд достоинств: они могут работать при высоких положительных потенциалах, имеют высокое перенапряжение выделения кислорода, являются химически стойкими.

Электрохимический диоксид свинца может осаждаться в двух полиморфных модификациях: орторомбической α - PbO_2 и тетрагональной β - PbO_2 . Основное влияние на получение определённой модификации оказывает pH электролита. В кислых средах преимущественно получается β -модификация, в щелочных — α -модификация. α - PbO_2 имеет более компактную структуру, чем β - PbO_2 , поэтому в α -модификации лучше контакт между зёрнами осадка.

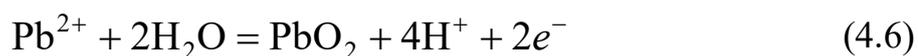
Важную роль при осаждении диоксида свинца играют следующие факторы: материал основы, анодная плотность тока, температура, корректировка и перемешивание электролита, природа вводимой в электролит добавки.

В качестве материала основы для электроосаждения диоксида свинца могут применяться различные материалы: графит, нержавеющая сталь, никель, олово, алюминий, магний, тантал и титан. Наибольшее распростра-

нение для осаждения диоксида свинца получил титан.

Электроосаждение осадков диоксида свинца возможно, как из кислых, так и из щелочных электролитов. В качестве кислых электролитов наиболее часто применяют азотнокислый нитратный и метансульфоновый электролиты, хотя возможно также осаждение из перхлоратного и сульфаминового электролитов. Известно, что электроосаждением из кислых электролитов можно получить устойчиво работающее диоксид-свинцовое покрытие на подложках различных вентильных металлов, предварительно защищённых тонким слоем благородных металлов или их оксидов. Однако из кислых электролитов не удаётся получать толстые осадки. Максимальная толщина плотных, хорошо сцеплённых с основой осадков PbO_2 составляет 100–200 мкм. Осадки из кислых электролитов обладают значительными внутренними напряжениями, которые с увеличением толщины осадка изменяются от растяжения к сжатию.

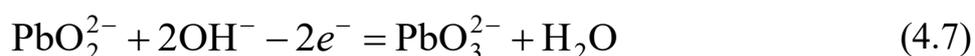
В процессе электролиза из кислых электролитов на аноде протекает реакция:



В результате протекания реакции происходит уменьшение концентрации ионов свинца и значительное увеличение кислотности раствора. Поэтому электролит необходимо корректировать во время электролиза. Корректировка электролита может осуществляться периодически или непрерывно введением оксида PbO или гидроксида свинца (II) $Pb(OH)_2$, углекислого свинца $PbCO_3$.

В отличие от кислых, щелочные электролиты позволяют осаждать компактные ненапряжённые покрытия диоксида свинца, обладающие металлическим блеском, на основу из конструкционных материалов (никель, нержавеющая сталь). Примерами щелочных электролитов являются плюмбитные, этилендиаминтетраацетатные.

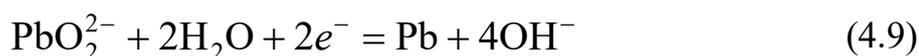
В щелочных растворах электросинтез плюмбат-анионов PbO_3^{2-} происходит в соответствии с реакцией:



Образовавшиеся плюмбат-анионы разлагаются на аноде с образованием диоксида свинца:



Одновременно на катоде происходит выделение металлического свинца:



Осадки из щелочных электролитов получают мелкокристаллическими и имеют значительно меньшую пористость, чем осадки из кислых электролитов.

Необходимо отметить, что щелочные растворы электролитов при электролизе являются нестойкими. При протекании через них 4–7 А·ч/дм³ электричества происходит выделение кирпично-красных донных отложений, которые приводят к ухудшению качества получаемых покрытий.

Для получения покрытий диоксида свинца толщиной 1–2 мм применяют основу в виде мелкой сетки, имеющей большую поверхность на единицу объёма.

Важную роль при электроосаждении диоксида свинца играют добавки неорганических, органических или поверхностно-активных веществ, вводимые в электролит перед электроосаждением в небольших (как правило до 1 г/л) количествах. В зависимости от типа вводимых добавок они могут выполнять разные функции: снижать внутренние напряжения в осадке, придавать покрытию металлический блеск, сглаживать структуру осадка. Однако добавки не являются универсальными и для каждого электролита требуется введение определённой добавки. Примерами добавок, оказывающих положительное влияние на осаждение диоксида свинца из плюмбитных электролитов, являются: этиленгликоль (C₂H₄(OH)₂), хлорат калия (KClO₃), желатин, перхлорат натрия (NaClO₄), салициловая кислота (C₆H₄(OH)COOH).

Современные исследования по электроосаждению диоксида свинца

направлены на получение покрытий с заданными свойствами: повышенной жёсткостью, прочностью, шероховатостью, каталитической активностью. Придание поверхности определённых свойств возможно включением в структуру осадка частиц композиционных материалов. В качестве таких материалов применяют ZrO_2 , TiO_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , SnO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 .

Таким образом, главными современными задачами получения покрытий диоксида свинца с заданными структурой и свойствами являются: установление влияния природы вводимой добавки и её концентрацией в растворе электролита на свойства получаемых покрытий, а также влияния условий проведения электролиза и материала основы на структуру получаемого осадка. Решение этих задач позволит получать анодные покрытия диоксида свинца с заданными свойствами.

Методика выполнения работы

1. Приготовление электролита. Щелочной плюмбитный электролит готовят химическим растворением свежесождённого гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ (хч) в горячем ($80-90\text{ }^\circ\text{C}$) растворе щёлочи $NaOH$ (хч). Гидроксид свинца получают взаимодействием эквивалентных количеств $Pb(NO_3)_2$ (хч) и $NaOH$. Выпавший $Pb(OH)_2$ отмывают от нитрат-ионов трёхкратной декантацией дистиллированной водой, так как присутствие NO_3^- анионов даже в небольших количествах отрицательно сказывается на качестве получаемых покрытий.

2. Электролиз проводят в стеклянной электрохимической ячейке ёмкостью 0,1 л с рубашкой, по которой циркулирует вода от циркуляционного термостата LOIP LT-308 для поддержания температуры электролита на заданном значении в пределах $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве материала анодов возможно применять свинец, титан и нержавеющую сталь марки 08X18H10T (по указанию преподавателя) размерами $20\times 20\times 1$ мм и рабочей поверхностью $0,02\text{ дм}^2$. В качестве катодов применяют никелевые пластины размером $20\times 20\times 1$ мм. Диоксид свинца осаждают до толщины не менее 100 мкм.

Электроды перед покрытием обезжиривают венской известью, промывают дистиллированной водой и травят в азотной кислоте. Неактивные части электрода покрывают лаком, стойким к агрессивным средам. Пере-

мешивание электролита осуществляют с помощью магнитного якоря на магнитной мешалке MSH-300. Для подачи тока на электроды используют лабораторный цифровой источник тока КА3005D. Схематичное изображение установки приведено на рис. 4.5.

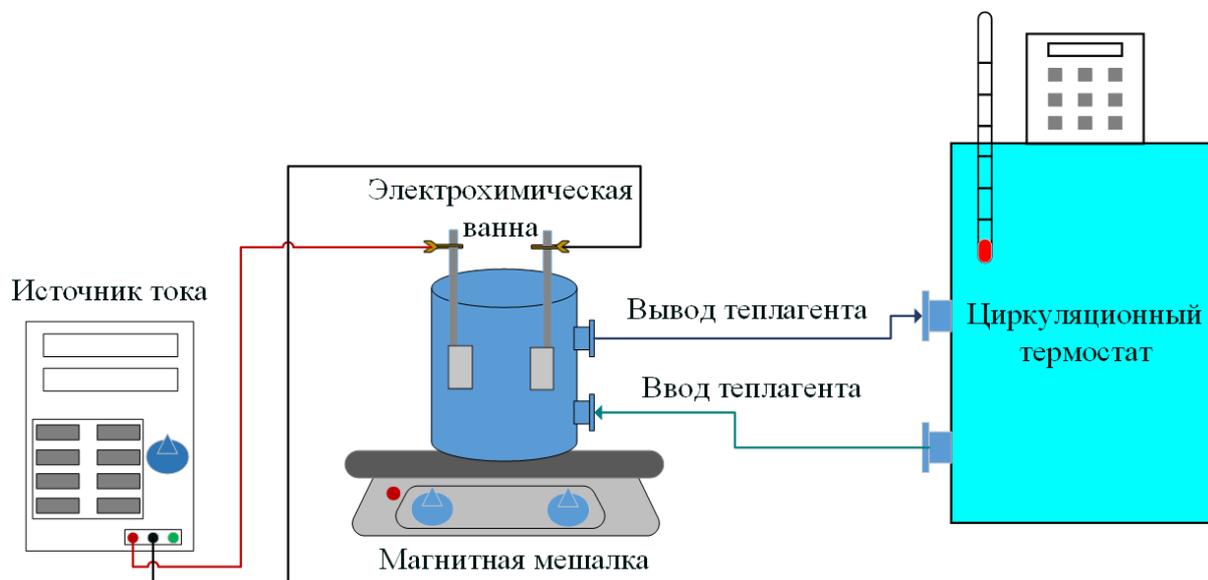


Рис. 4.5. Схема установки для электроосаждения диоксида свинца

Время электролиза рассчитывают по заданной анодной плотности тока и толщине покрытия (100 мкм).

3. В процессе электролиза происходит обеднение раствора ионами свинца за счёт выделения на аноде PbO_2 и разряда ионов свинца на катоде. Корректировку электролита по свинцу производят добавлением свежесозданного гидроксида свинца $Pb(OH)_2$.

4. Качество получаемых осадков PbO_2 оценивают по их внешнему виду (макроструктура, блеск, цвет, равномерность покрытия и т. д.).

5. Расчёт анодного выхода по току получаемых осадков производят методом гравиметрии. Гравиметрический анализ проводят следующим образом: подготовленную для нанесения покрытия основу, высушенную в сушильном шкафу при $100\text{ }^\circ\text{C}$, взвешивают на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой с погрешностью $\pm 0,0002\text{ г}$. После этого осаждают диоксид свинца. Полученное покрытие тщательно промывают дистиллированной водой, сушат при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и взвешивают на

аналитических весах. По разнице масс до и после электроосаждения находят массу полученного осадка диоксида свинца и рассчитывают выход по току:

$$BT = \frac{\Delta m_{\text{практ.}}}{\Delta m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%, \quad (4.10)$$

где BT — выход по току PbO_2 , %; $\Delta m_{\text{практ.}}$ — масса экспериментально полученного осадка PbO_2 , г; $\Delta m_{\text{теор.}}$ — теоретическая масса электроосаждённого PbO_2 , рассчитанная по закону Фарадея, г.

6. После проведения работы отключают источник тока, магнитную мешалку и циркуляционный термостат. Ячейку для электроосаждения промывают водой от раствора электролита.

7. Экспериментальные данные записывают в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Результаты эксперимента по получению PbO_2

$t_{\text{электролита}}, ^\circ\text{C}$	$i_a, \text{A/дм}^2$	$BT, \%$	Качество полученного покрытия
			Описать цвет осадка, наличие или отсутствие его растрескивания или отслоения, губки, бархатистости, шероховатости

По указанию преподавателя работа может выполняться по одному из следующих вариантов заданий (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Варианты заданий

Вариант	Состав электролита, г/л			Условия электроосаждения		
	PbO	$NaOH$	TiO_2	Материал основы	Плотность тока $i_a, \text{A/дм}^2$	Температура электролита $t, ^\circ\text{C}$
1	до насыщения	40	—	титан	3	60
2	до насыщения	40	—	титан	1	60
3	до насыщения	80	—	титан	3	60
4	до насыщения	80	—	титан	1	60

Вариант	Состав электролита, г/л			Условия электроосаждения		
	PbO	NaOH	TiO ₂	Материал основы	Плотность тока i_a , А/дм ²	Температура электролита t , °С
5	до насыщения	40	1	титан	3	60
6	до насыщения	40	–	никель	1	60
7	до насыщения	40	–	никель	3	60

В выводах по работе необходимо сравнить покрытия, полученные при различных условиях проведения осаждения. Сделать вывод о влиянии TiO₂ в составе электролита, температуры, плотности тока, основы для осаждения на свойства получаемых покрытий.

Контрольные вопросы:

1. Физические свойства диоксид-свинцовых анодных покрытий.
2. Примеры электролитов для электроосаждения диоксида свинца.
3. Примеры материалов основы для получения покрытий диоксида свинца.
4. Условия электроосаждения диоксид-свинцовых покрытий из щелочных плюмбитных электролитов: анодная плотность тока, температура электролита, материал катода.
5. Уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде при электроосаждении диоксида свинца из щелочного плюмбитного электролита.
6. Для чего требуется корректировка электролита при электроосаждении диоксида свинца? Как производится корректировка электролита во время электролиза?
7. Виды добавок, вводимых в электролит при электроосаждении диоксида свинца.
8. Примеры добавок, улучшающих свойства диоксид-свинцовых покрытий при электроосаждении диоксида свинца.
9. Область применения анодов на основе диоксида свинца.

Работа 3. Оксидирование алюминия

Цель работы: электрохимическое формирование оксидных плёнок на алюминии, исследование влияния состава электролита и условий оксидирования на свойства получаемых оксидных плёнок, ознакомление с процессом окрашивания оксидной плёнки.

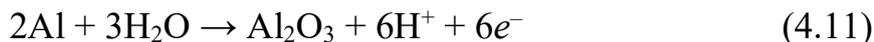
Введение

Алюминий принадлежит к числу электроотрицательных металлов; его стандартный потенциал $E^{\circ}_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1,66$ В. Поэтому в активном состоянии он легко подвергается коррозии. Однако в тех средах, которые способствуют его пассивированию, на поверхности алюминия образуется тонкая оксидная плёнка Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она предохраняет алюминий от коррозии во многих нейтральных и слабокислых растворах, а также в атмосферных условиях, но в недостаточной степени. Алюминий является основным материалом, который практически полностью инертен к растворам пероксида водорода. Поэтому из алюминия изготавливаются тары и ректификационные колонны в производстве растворов пероксида водорода. Искусственное наращивание более толстых оксидных слоёв на поверхности алюминия возможно путём электрохимической обработки на аноде. Электролиты для анодного окисления алюминия принято подразделять на две группы.

1. Электролиты, в которых оксид алюминия практически нерастворим, например, растворы слабых неорганических и органических кислот (борной, винной, лимонной) или их солей. Образующиеся в этих электролитах плёнки барьерного типа толщиной до 1 мкм почти не имеют пор и являются диэлектриками. Такие плёнки используются главным образом для изготовления электролитических конденсаторов.

2. Электролиты, достаточно хорошо растворяющие оксид алюминия (растворы кислот H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие). В них образуются пористые, проницаемые для раствора плёнки, толщина которых в зависимости от условий электролиза составляет 1–500 мкм. Такие плёнки получают с целью защиты от коррозии, декоративной отделки, повышения твёрдости и износостойкости, электроизоляции.

Реакция анодного окисления алюминия может быть выражена следующим уравнением:



При протекании электрического тока на границе металл–раствор образуется тонкая плотная плёнка барьерного типа, рост которой происходит в результате миграции в ней ионов алюминия навстречу ионам кислорода (рис. 4.6).

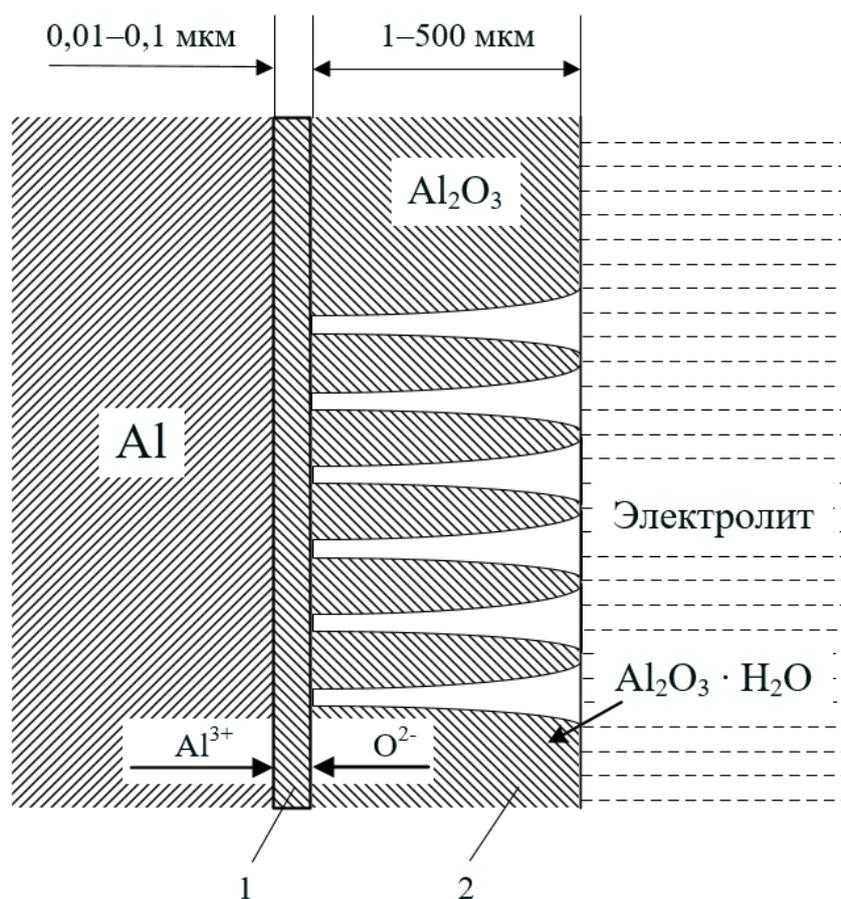


Рис. 4.6. Схема образования оксидной плёнки на алюминии:

1 – плотная часть плёнки; 2 – пористая часть плёнки

Толщина барьерного слоя (0,01–0,1 мкм) остаётся приблизительно постоянной в течение электролиза, так как внешняя его сторона подвергается растворяющему воздействию электролита по химической реакции:



При этом образуется и растёт пористая часть оксидной плёнки. Поскольку образование оксида алюминия представляет собой электрохимическую реакцию (4.11), то с точки зрения расхода электричества реакцию (4.12) можно рассматривать как реакцию анодного растворения алюминия, т. е. для (4.11) и (4.12) суммарное уравнение:



Таким образом, на аноде протекают параллельно реакции (4.11) и (4.13), а также реакция выделения кислорода:



Каждый из этих трёх процессов характеризуется своим выходом по току.

С ростом концентрации кислоты (при постоянных температуре и плотности тока) и при повышении температуры (при постоянной плотности тока) увеличивается скорость растворения оксида, уменьшается толщина оксидной плёнки и увеличивается её пористость. Поэтому наращивание толстых плёнок в растворе серной кислоты проводят при низкой температуре (около 0 °С) или в комбинированных электролитах, менее агрессивно действующих на плёнку.

Скорость образования оксида должна возрастать пропорционально плотности тока. Однако с повышением плотности тока вследствие выделения джоулевой теплоты температура в зоне роста плёнки повышается. Это, в свою очередь, приводит к повышению скорости растворения оксида, а следовательно, и к замедлению ускорения его роста.

Щавелевая кислота обладает, в сравнении с серной, меньшим растворяющим действием, что позволяет наращивать более толстые плёнки без понижения температуры электролита. Путём сочетания сильной неорганической кислоты (серная) с более слабыми органическими кислотами (щавелевая, сульфосалициловая, борная) в различных пропорциях разработаны оптимальные составы электролитов, в которых можно получать достаточно толстые оксидные плёнки с заданными свойствами.

Напряжение на электролизёре при анодном оксидировании алюми-

ния значительно выше, чем во многих процессах электроосаждения металлов. Потенциалы выделения водорода из этих растворов на свинцовом катоде не превышают 1 В, падение напряжения в растворах при $i_a = 100\text{--}300 \text{ А/м}^2$ невелико. Вследствие высокого омического сопротивления плёнок основное падение напряжения сосредоточено на аноде и зависит от толщины и пористости оксида.

Оксидные плёнки обладают следующими свойствами:

1. Оксидные плёнки обладают хорошим сцеплением с основой. Эластичность плёнок невелика и большей частью ухудшается с понижением температуры процесса.

2. Оксидные плёнки отличаются высокой твёрдостью и износостойкостью. С понижением температуры процесса твёрдость получаемых покрытий возрастает.

3. Электроизоляционные свойства плёнок, характеризуемые значением пробивного напряжения, зависят от их толщины и пористости.

4. Оксидные плёнки пористы и обладают большой адсорбционной способностью. Эти свойства используют для повышения защитной способности плёнок путём их наполнения: их обрабатывают пассиваторами, паром или горячей водой, вызывая гидратацию оксида, уменьшение его плотности и, следовательно, увеличение его объёма, что приводит к уменьшению пористости.

Методика проведения работы

1. Опыт проводят в электролите состава H_2SO_4 (180–200 г/л) при следующих условиях:

- начальная сила тока $I = 0,5 \text{ А}$, который затем повышают до 3 А;
- время электролиза $\tau = 15 \text{ мин}$;
- температура электролита 18–25 °С.
- в качестве катодов используют пластины из свинца.

Работу следует проводить в следующем порядке:

➤ Вырезать из алюминиевой фольги образец размером 5×10 см с токоподводом длиной 7 см и шириной 2 см.

➤ Провести подготовку образца перед анодным оксидированием. Последовательность операций и режимы обработки приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Последовательность операций при подготовке поверхности образцов из алюминия перед анодным оксидированием

Операции	Состав раствора		Режим работы	
	компонент	концентрация, г/дм ³	t, °C	τ, мин
1. Обезжиривание химическое	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	30	60–70	5–10
	Na ₂ CO ₃	30		
	Жидкое стекло	30		
2. Промывка горячей водой	–	–	60	1–2
3. Промывка холодной водой	–	–	18–25	1–2
4. Травление химическое	NaOH	100	50–60	0,5–1
5. Промывка горячей водой	–	–	60	1–2
6. Промывка холодной водой	–	–	18–25	1–2
7. Осветление	HNO ₃	350–450	18–25	0,25–0,5
8. Промывка холодной водой	–	–	18–25	1–2
9. Электрополирование	H ₃ PO ₄	730–860	60–80	3–5
	H ₂ SO ₄	580–640		
	Катапин БПВ	0,5–1,0		
	Триэтаноламин	4–6		
10. Промывка холодной водой	–	–	18–25	1–2

➤ По окончании всех операций высушить образец фильтровальной бумагой.

После подготовки образца нельзя касаться пальцами покрываемой поверхности.

➤ Собрать электрическую схему установки для проведения анодного оксидирования алюминия, состоящую из источника тока и электролизёра (рис. 4.7).

➤ Укрепить образец в клемме крышки электролизёра и опустить его в электролит так, чтобы была погружена вся рабочая поверхность образца.

➤ Включить источник тока в сеть и с помощью регулятора напряже-

ния установить по встроенному амперметру заданную начальную силу тока 0,5 А, зафиксировав время начала электролиза. Через каждые 3 мин увеличивать силу тока на 0,5 А до 3 А и продолжить электролиз до истечения указанного в задании времени.

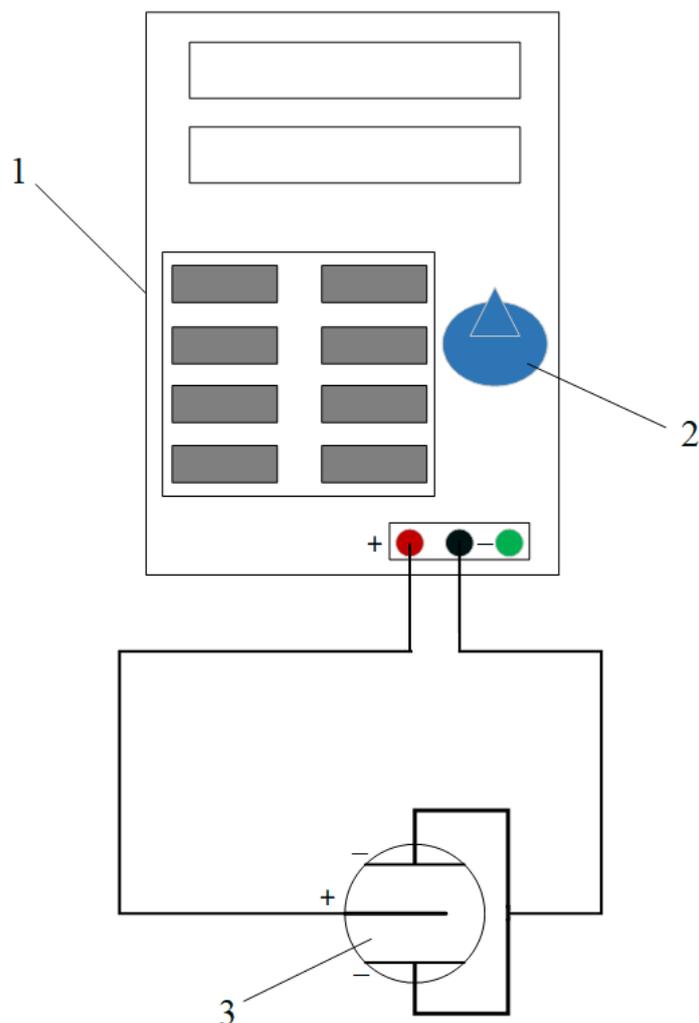


Рис. 4.7. Электрическая схема установки анодного оксидирования алюминия:

1 – источник тока; 2 – регулятор напряжения; 3 – электролизёр

➤ По окончании электролиза выключить источник тока, вынуть из клеммы оксидированный образец, промыть его проточной водой и высушить.

➤ Полученный оксидированный образец алюминия разрезать на три равные части для последующего их окрашивания в органических красителях и неорганическими соединениями.

Порядок окрашивания

➤ Первые две части образца по одной погрузить в стаканы с предварительно нагретыми до 75–90 °С растворами анилиновых органических красителей на 10–15 мин.

➤ Промыть образцы холодной дистиллированной водой, а затем обработать в течение 30 мин в кипящей дистиллированной воде для закрытия пор в плёнке и закрепления в ней красителя.

➤ Третью часть образца обработать последовательно в двух растворах: $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ — 10–15 г/л и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — 100 г/л. Для этого данную часть образца погрузить сначала в раствор феррицианида калия $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ на 5 мин, затем промыть в стакане непроточной водой и погрузить в раствор хлорида железа (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на 5 мин, после чего промыть также непроточной водой; эти операции повторяют несколько раз до получения хорошей окраски.

➤ Окрашенный образец промыть окончательно проточной холодной водой и высушить на воздухе.

Окрашивание этим способом, называемое наполнением по реакции двойного обмена, обусловлено образованием в порах плёнки трудно растворимого окрашенного в синий цвет соединения в результате химического взаимодействия реагентов указанных растворов:



Обработка результатов эксперимента

Исходные данные и режимы электролиза записать в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Исходные данные и режимы электролиза

Сила тока I , А	Время электролиза τ , мин	Напряжение на электролизёре U , В	Площадь поверхности образца S , см ²	Состав и концентрация электролита оксидирования, г/л

Контрольные вопросы:

1. Свойства оксидных плёнок на алюминии.
2. Схема образования оксидной плёнки на алюминии.
3. Типы электролитов и примеры их составов для оксидирования алюминия.
4. Электролит 1 типа или 2 типа лучше использовать для получения оксидной плёнки на алюминии для изготовления материалов в производстве тар и ректификационных колонн для растворов пероксида водорода?
5. Стадии подготовки поверхности алюминия к процессу оксидирования.
6. Условия электрохимического оксидирования алюминия: анодная плотность тока, температура электролита, продолжительность электролиза.
7. Уравнения анодных реакций, протекающих при оксидировании алюминия.
8. Способы получения окрашенного анодно-оксидного покрытия.
9. Напишите химическую реакцию, протекающую при окрашивании по реакции двойного обмена.

Список литературы к главе 4

1. Практикум по прикладной электрохимии: учеб. пособие для вузов / Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др.; под ред. В. Н. Варыпаева, В. Н. Кудрявцева — 3-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1990. — С. 304.
2. Томилов А. П. Прикладная электрохимия: учебник для вузов. — М. : Химия, 1984. — С. 520.
3. Кубасов В. Л., Банников В. В. Электрохимическая технология неорганических веществ: учебник для техникумов. — М. : Химия, 1989. — С. 288.
4. Состав и физико-химические свойства композиционных материалов $PbO_2 - TiO_2$, полученных из коллоидных электролитов / В. А. Кныш, Т. В. Лукьяненко, П. Ю. Демченко, Р. Е. Гладышевский, А. Б. Величенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2018. — С. 572–581. DOI: 10.1134/S0044185618060165.

5. Джафаров Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. — Баку : Изд-во АН АзССР, 1967. — С. 102.
6. Runge J. M. The Metallurgy of Anodizing Aluminum. — Springer, 2018. — P. 496.
7. Скопинцев В. Д. Оксидирование алюминия и его сплавов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. — С. 120.
8. Румянцев Е. М., Давыдов А. Д. Технология электрохимической обработки металлов. — М. : Высшая школа, 1984. — С. 159.
9. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов; пер. Л. И. Павлова под ред. д.т.н. В. С. Синявского. — М. : Metallurgia, 1986. — С. 152.
10. Получение пероксодисерной кислоты электрохимическим методом / М. В. Абакумов, А. В. Колесников, М. К. Исаев, Ч. М. Ньейн, И. Д. Ахметов // Химическая промышленность сегодня. — 2022. — № 4. — С. 36–43. DOI: 10.53884/27132854_2022_4_36.
11. Электроосаждение покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов с композиционными добавками и анализ их структуры / Ч. М. Ньейн, М. В. Абакумов, В. В. Касаткина, А. В. Колесников, Д. В. Мазурова // Химическая промышленность сегодня. — 2022. — № 5. — С. 24–33. DOI: 10.53884/27132854_2022_5_24.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пероксид водорода является значимым продуктом в современном мире. Его области применения обширны, что говорит о высокой актуальности его получения. Он применяется в текстильной и целлюлозно-бумажной отраслях промышленности в качестве отбеливателя, в фармацевтической индустрии его разбавленные растворы (3–10 мас. %) используются в качестве антисептического средства. Концентрированные растворы пероксида водорода высокой чистоты находят применения в электронной промышленности в качестве растворов для травления печатных плат и в ракетно-космической отрасли в качестве окислителя топлива для ракет.

В связи с широкой областью применения растворов пероксида водорода были разработаны и продолжают совершенствоваться методы его получения. В промышленности применяются как химические, так и электрохимические методы его получения. Следует ещё раз отметить, что выбор конкретного метода промышленного получения растворов пероксида водорода зависит от многих факторов, главными из которых являются области дальнейшего применения пероксида водорода, требования к чистоте получаемого продукта, экономическая обстановка в регионе, доступность исходного сырья для его получения и т.д. К примеру, в регионе с относительно дешёвой электроэнергией и развитым промышленным производством серной кислоты целесообразно получать пероксид водорода электрохимическим методом, который требует высоких энергозатрат. В других случаях целесообразно применять химические методы его получения. В мировой промышленности самым распространённым методом получения пероксида водорода является антрахиноновый, что объясняется низкой себестоимостью получаемого пероксида водорода по сравнению с другими методами его получения.

Другой областью применения пероксида водорода является водочистка, поскольку при разложении пероксида водорода не образуется опасных и токсичных соединений. Разложение происходит с образованием водорода и кислорода. Поэтому пероксид водорода применяется для очистки плавательных бассейнов.

Особо следует отметить опасность работы с концентрированными растворами пероксида водорода. Такие растворы при соприкосновении с небольшим количеством органического вещества могут прореагировать с сильным взрывом. Также следует осторожно относиться к растворам средней концентрации. При попадании их на кожу они оставляют ожоги белого цвета.

Несмотря на то, что технология промышленного электрохимического получения пероксида водорода была разработана достаточно давно, до сих пор остаются нерешёнными некоторые важные проблемы. Главными проблемами являются снижение энергозатрат на стадии электролиза, замена дорогостоящих платиновых анодов более дешёвыми электродными материалами, повышение селективности процесса и увеличение выхода целевого продукта. Решение этих проблем позволит внести значительный вклад в развитие химико-технологического производства пероксида водорода.

Таким образом, в данном пособии был достаточно подробно рассмотрен электрохимический метод получения пероксида водорода. Авторы надеются, что пособие поможет читателю подробно познакомиться с технологией получения пероксида водорода, понять современные проблемы и задачи, решение которых поможет усовершенствовать данную технологию.

Учебное издание

АБАКУМОВ Максим Васильевич,
КОЛЕСНИКОВ Артём Владимирович,
НОВИКОВ Василий Тимофеевич,
БРОДСКИЙ Владимир Александрович,
ИСАЕВ Максим Константинович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА**

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 19.04.2023 г. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 4,3. Уч.-изд. л. 4,1. Тираж 200 экз.
Заказ .

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.
Издательский центр.
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9