

УДК 661.833.624.097.8

Л.Е.ВОРОПАЕВ, И.М.ЖАРСКИЙ, канд-ты хим. наук,
А.В.КАПИЦА, В.Н.СТАНИШЕВСКИЙ, канд. техн. наук (БТИ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСОКАРБОНАТА КАЛИЯ

Пероксокарбонаты калия, обладающие мягкими окислительными свойствами, являются перспективными окислителями при отбелке целлюлозы и лубяных волокон, приготовлении моющих средств. Они также могут быть использованы для очистки сточных вод [1].

Промышленное производство пероксокарбонатов до настоящего времени не налажено, что связано с недостаточной изученностью процесса электросинтеза. Выполненные работы [1–3] посвящены исследованиям механизма электросинтеза пероксокарбоната калия, влияния материала анода на механизм процесса и выход по току.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий электролиза и состава электролита на выход по току пероксокарбоната натрия. Было определено влияние анодной плотности тока, температуры электролита, наличия перемешивания и концентрации карбоната калия, бихромата калия, вольфрамата калия, фторида калия, фторфторида аммония и силиката натрия на анодный выход по току пероксокарбоната калия.

Исследования проводились в электролизере с пористой стеклянной диафрагмой. В качестве источника питания использовали стабилизатор типа Б5-49; температуру электролита поддерживали на требуемом уровне с помощью термостата У-2 с точностью $\pm 0,2^\circ$.

На первом этапе эксперимента было проведено ранжирование указанных переменных, для чего реализовали план Плакетта—Бермана [4], при уровне варьирования независимых переменных, приведенных в табл. 1.

Условия проведения опытов и экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Выход по току взят для степени проработки, отвечающей 300 Кл/мл. По результатам опытов было рассчитано уравнение регрессии

$$V_{\text{т}} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 = 55,125 - 9,258x_1 + 5,425x_2 + 1,01x_3 + 1,675x_4 + 3,708x_5 + 1,67x_6 + 4,49x_7 + 0,81x_8 - 0,86x_9 - 2,99x_{10}.$$

Как следует из вычисленных коэффициентов уравнения, наибольшее влияние на увеличение выхода по току пероксокарбоната калия оказывает снижение температуры. Выход будет значительно возрастать с увеличением концентрации фторида калия и бихромата калия. Остальные параметры оказывают сравнительно меньшее влияние.

С учетом полученных результатов была проведена вторая серия опытов (табл. 3).

Таблица 1

Уровни варьирования независимых переменных *

$t, ^\circ\text{C}$	$i, \text{A}/\text{m}^2$	Мембрана	Перемешивание	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Na_2WO_4	KF	NH_4BF_4	Na_2SiO_3	K_2CO_3
x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}
20	3000	нет	нет	0,005	0,01	0,01	0,01	0,001	3
30	5000	есть	есть	0,01	0,1	0,1	0,1	0,01	5

* Концентрация компонентов электролита дана в кмоль/м³.

Таблица 2

Условия проведения и результаты эксперимента

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	$V_{\text{т}} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6, \%$	U, В
+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	58,5	8,3
-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	73,5	7,8
+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	-	56,8	5,9
-	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	88,5	8,3
-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	+	62,7	6,8
-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	50,9	7,4
+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	+	36,4	6,3
+	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	36,5	8,13
+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+	51,6	7,64
-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	52,7	8,63
+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	33,4	5,97
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58,0	6,54

Остальные добавки не вводились в раствор; опыты вели при перемешивании в растворе карбоната калия с концентрацией 5 моль/л. Условия и результаты эксперимента приведены в табл. 4.

Значения выхода по току пероксикарбоната даны для степени проработки, отвечающей 3 Кл/мл.

В результате нами получено следующее уравнение регрессии:

$$V_{т\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6} = 71,4 - 2,26x_1 - 3,71x_2 - 4,3x_3 - 2,06x_4 + 2,5x_1x_2 + 3,54x_1x_3 - 2,21x_1x_4.$$

Как следует из уравнения, наибольшее влияние оказывает фторид калия.

Отсюда можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями для электрохимического синтеза пероксикарбоната калия являются: плотность тока 4000 А/м²; температура 20 °С, концентрация: фторида калия 0,5 моль/л, бихромата калия 0,05, карбоната калия 5 моль/л. Электросинтез необходимо проводить при перемешивании и с разделением катодного и анодного пространства электролизера.

Наличие в растворе вольфрамата натрия, борфторида аммония и силиката натрия не оказывают благоприятного влияния на выход по току пероксикарбоната калия.

В результате эксперимента определены условия синтеза пероксикарбоната калия, при которых выход по току достигает 87 %.

Таблица 3

Уровни варьирования независимых переменных по второй серии опытов

t, C	$i, \text{A/m}^2$	KF	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
x_1	x_2	x_3	x_4
13	5000	0,1	0,04
25	7000	0,5	0,1

Таблица 4

Условия и результаты проведения второй серии опытов

x_1	x_2	x_3	x_4	$V_{т\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}, \%$
+	+	+	+	62,7
-	-	+	+	72,2
-	+	+	-	59,5
+	-	+	-	73,4
+	+	-	-	73,0
-	-	-	-	87,8
-	+	-	+	75,5
+	-	-	+	66,9

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчик А.Ю., Вашкялис А.И. Химия перекисных соединений. — М., 1963. — 257 с.
2. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электролиз окислителей и восстановителей. — Л., 1981. — 221 с.
3. Хомутов Н.Е., Скляренко Н.Т. О взаимной связи кинетических параметров реакций анодного образования перекисных соединений и их каталитического разложения в смешанных растворах поташа и пентабората калия. — Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1967, 12, № 1. — 107 с.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1978. — 462 с.