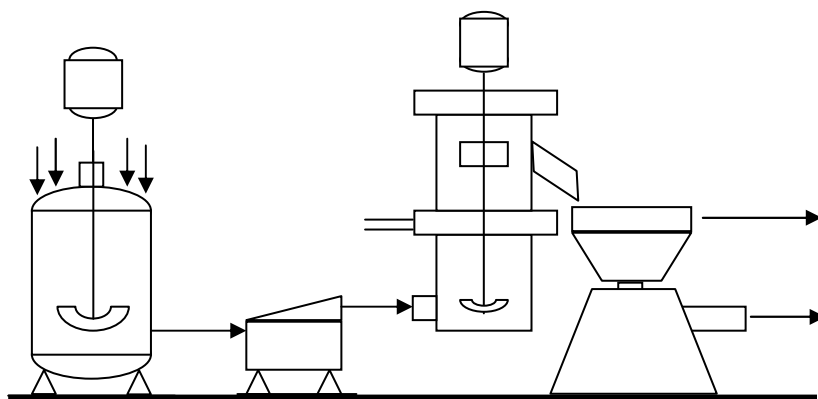


А.Б. КИЛИМНИК, Е.Э. ДЕГТЯРЕВА

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

УДК 541.138.3: 621.357.3
ББК Г 5/6
К392

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор
С.И. Дворецкий,
Кандидат химических наук, доцент
Б.И. Исаева

К392

Килимник, А. Б.

Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе : монография / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0702-5.

Рассмотрены научные основы электрохимических процессов синтеза веществ на переменном и пульсирующем токе. Особое внимание уделено разработке экологически чистых процессов получения органических соединений (на примере процесса синтеза альтакса). Освещены вопросы масштабного перехода от лабораторных к опытным и опытно-промышленным установкам.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области технологии электрохимических производств органических соединений, а также для преподавателей учебных курсов: "Физическая химия", "Электрохимия" и "Технология электрохимических производств".

УДК 541.138.3: 621.357.3

ББК Г 5/6

ISBN 978-5-8265-0702-5 © ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет" (ТГТУ), 2008
Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

А.Б. КИЛИМНИК, Е.Э. ДЕГТЯРЕВА

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ**

Рекомендовано Научно-техническим советом университета
в качестве монографии



Тамбов
◆ Издательство ТГТУ ◆
2008

Научное издание

КИЛИМНИК Александр Борисович
ДЕГТЯРЕВА Елена Эдуардовна

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
ЧИСТЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ**

Монография

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию М.А. Филатова

Подписано в печать 05.05.2008.
Формат 60 × 84/16. 6,74 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 224.

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета,
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

Традиционным химическим технологиям присущи многие недостатки: образование большого количества сильно загрязненных сточных вод ($43 \text{ м}^3/\text{т}$); накопление значительного количества трудноутилизуемых отходов минеральных солей ($800 \text{ кг}/\text{т}$), а также сложность создания унифицированных производств с быстрой сменой ассортимента производимых малотоннажных продуктов, обусловленная разнообразием необходимых окислителей или восстановителей [1]. Эти недостатки приводят к серьезным экологическим последствиям.

Перспективным направлением снижения отрицательного воздействия химической промышленности на окружающую среду является разработка производств на основе электрохимических процессов, позволяющих отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, существенно сократить или полностью исключить образование отходов минеральных солей, более эффективно использовать исходное сырье и материалы.

Замена химических стадий на электрохимические в процессах синтеза органических веществ позволяет:

- разрабатывать унифицированные технологические схемы производства различных веществ (вследствие универсальности окислителя и восстановителя – электрический ток);
- селективно осуществлять процесс, благодаря возможности установления требуемого значения потенциала электрода;
- снизить количество сточных вод и отходов за счет создания технологий с замкнутым циклом водопользования и исключения химических окислителей или восстановителей.

Указанные возможности электрохимического способа не были в достаточной мере использованы для разработки электрохимических технологий синтеза альтакса. Производство альтакса (ускоритель вулканизации) в настоящее время осуществляется традиционными методами химической технологии: окислением 2-меркаптобензтиазола нитритом натрия в кислой среде. Процесс сопровождается образованием оксида азота (II): 2 моля на 1 моль целевого продукта. В этом случае также накапливаются загрязненные органическими веществами растворы сульфата натрия. Поэтому систематическое исследование и разработка процесса электрохимического синтеза альтакса на переменном токе является важной научно-технической задачей.

Работа выполнена в соответствии с аналитической ведомственной целевой программе "Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008" (тема РНП 2.1.1.1.1635 "Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном и постоянном токе").

В предлагаемой монографии рассмотрены научные основы электрохимической технологии синтеза веществ на переменном токе:

- методологические подходы к разработке электрохимических процессов производства органических соединений;
- влияние нестационарных режимов проведения электрохимических процессов на качество целевых продуктов;
- природа влияния алифатических спиртов (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола, пропанола-1, гексанола-1 и этанола) вольтамперным и осциллографическим методами на электрохимическое поведение аниона 2-меркаптобензтиазолатата натрия на платиновом электроде;
- влияние плотности тока и скорости прокачки реакционной массы на технологические характеристики (выход по току и электроэнергии) процесса синтеза альтакса на переменном токе в присутствии алифатических спиртов (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола) для нахождения эффективных условий его проведения;
- масштабный переход от лабораторных установок к опытно-промышленным;
- инженерная методика расчета электродного блока электролизера для синтеза веществ на переменном токе.

В монографии представлены впервые полученные данные вольтамперометрического и осциллографического исследований электрохимического поведения 2-меркаптобензтиазолатата натрия на платиновом электроде в присутствии алифатических спиртов и установлена адсорбционная природа их влияния на реакцию анодного образования альтакса; экспериментальные материалы о влиянии алифатических спиртов (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола) на процесс получения альтакса на переменном токе частотой 50 Гц, а также влияния плотности тока и скорости прокачки раствора на технологические характеристики процесса (выход по току и затраты электроэнергии).

Описана разработанная авторами монографии установка на базе модуля "АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB" и персонального компьютера для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии на платиновом микроэлектроде, позволяющая получать необходимые исследователю зависимости $E-t$, $dE/dt-t$ и $dE/dt-E$.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области технологии электрохимических производств органических соединений, а также для преподавателей учебных курсов: "Физическая химия", "Электрохимия" и "Технология электрохимических производств".

1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

1.1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ

Анализ литературных источников по проблеме разработки способов получения веществ электрохимическим методом показывает необходимость проведения предварительного комплексного исследования, включающего в общем случае: изучение электродного поведения реагентов, промежуточных веществ и продуктов электрохимических реакций с целью установления механизма процесса и определения условий для проведения препаративного синтеза; исследование устойчивости электродных материалов в условиях синтеза целевого продукта; исследование влияние производственных факторов – режимов осуществления и аппаратурного оформления процессов с целью оптимизации технологии синтеза целевого продукта.

Данные этих исследований позволяют определить условия препаративного электрохимического синтеза, на базе которого составляют лабораторный регламент; при разработке последнего отрабатываются основные требования к аппаратурному оформлению химико-технологической схемы и режимам работы опытно-промышленной установки. Испытания опытно-промышленной установки дают представления о возможности масштабного переноса полученных результатов и, таким образом перейти к этапу организации промышленного выпуска продукта.

Объем и характер предварительных исследований определяется в каждом конкретном случае отдельно, так как глубина электрохимических исследований поведения интересующих экспериментатора веществ по литературным данным может быть различна, а для осуществления успешного электрохимического синтеза иногда возможно ограничиться минимальными

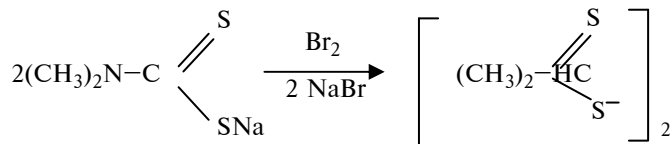
сведениями, указывающими на вероятность получения целевого вещества. Однако, здесь уместно заметить, что получение положительного или отрицательного результата и в этом случае не снимает необходимости последующего более полного изучения процесса для осуществления, масштабирования и оптимизации в целом технологии синтеза продукта.

Продуктивность такого подхода к разработке новых технологий будет показана ниже на примере создания научных основ процессов электрохимического синтеза важного для производства полимерных материалов химиката – альтакса (ди[2-бензтиазолил]дисульфид), производство которого в настоящее время испытывает серьезные трудности технологического, экономического и экологического порядка.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ

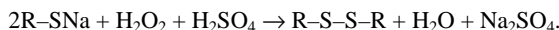
К органическим дисульфидам относятся вещества, содержащие дисульфидную группу (тиурам, альтакс и др.)

Тиурамы получают окислением диалкилдитиокарбаматов хлором, бромом, пероксидом водорода, оксидами азота. Синтез тетраметилтиурамдисульфида с 97 % выходом проводят путем окисления дитиокарбаматов хлором или бромом:



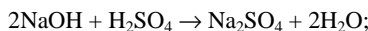
При непрерывном смешении хлористого циана с водным раствором диметилдитиокарбамата натрия при pH = 7...9 получают тетраметилтиурамдисульфид [2]. Тетраметилтиурамдисульфид с выходом 90 % образуется при окислении дитиокарбаматов смесью оксидов азота.

Также известен способ получения органических дисульфидов, основанный на окислении исходных серосодержащих соединений раствором пероксида водорода в серной кислоте по общей схеме:

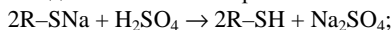


Окислением натриевых солей тиокислот или меркаптанов раствором пероксида водорода в серной кислоте получают тиурам или альтакс соответственно [3]. Процесс протекает в три стадии:

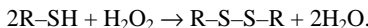
1) нейтрализация свободной щелочи



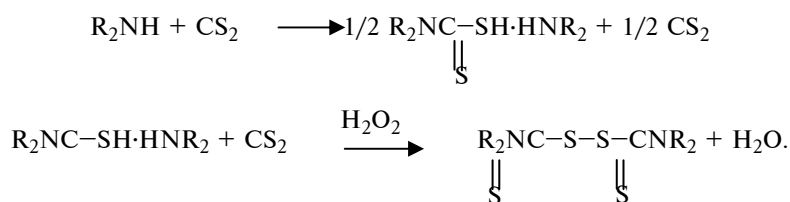
2) образование свободного сульфгидрильного соединения из его натриевой соли



3) окисление моносульфида в дисульфид



Наиболее перспективным направлением создания малоотходных химических технологий тиурамов является их получение взаимодействием диалкиламина, сероуглерода и пероксида водорода:



Изучена возможность данного варианта получения тиурамов Д и Е в спиртах C₁ – C₄ [4]. Увеличение избытка используемого амина позволяет добиться отсутствия сероуглерода в реакционной массе, но при этом несколько увеличивается содержание диалкилдитиокарбамата и диалкиламина. Проведение окисления при 20...30 °С и оптимальном соотношении реагентов обеспечивает получение тиурама Д с выходом 88...89 % (t_{пл} = 150 °С), а тиурама Е – с выходом 83 % (t_{пл} = 169...170 °С).

Тиолы RSH (R: этил, изопропил, бутил, 5-(2,5-диметилфеноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил и др.) легко превращаются в соответствующие симметричные дисульфиды RSSR при кипячении в присутствии EtPCl₂ и Na₂CO₃. В интенсивно перемешиваемый раствор 20 ммоль безводного Na₂CO₃, в течение 10 мин добавляют 21 ммоль EtPCl₂. По завершении реакции раствор охлаждают, фильтруют и упаривают. Органический концентрат растворяют в эфире, промывают водой, высушивают над Na₂SO₄ и получают дисульфид технической чистоты. Выход составляет 75...97 % [5].

В качестве мягкого окислителя тиолов по S-атому может быть применен четыреххлористый углерод. Тиолы RSH под действием четыреххлористого углерода в присутствии основания окисляются в дисульфиды RSSR (образуется также CHCl₃). Кислоты с общей формулой HCR'₃ тиолируются системой RSH-CCl₄ в присутствии основания с образованием RSCR'₃ [6].

2,2'-дибензтиазолилдисульфид получают окислением 10...20 % раствора 2-меркаптобензотиазола 10...30 % раствором пероксида водорода в смеси алифатического или ациклического спирта с 1...30 % воды при 25...80 °С; молекулярное отношение 2-меркаптобензотиазол : пероксид водорода 2 : 1...1,6. Процесс осуществляется следующим образом: к смеси, содержащей 10 г 2-МБТ (99 %), 90 г изо-РОН с 10 г H₂O и нагретой до 40 °С, прибавляют при перемешивании 12,4 г 10 % H₂O₂. Через 1,5 ч получают 9,66 г 2,2'-дибензтиазолилдисульфида с содержанием основного вещества 98,2 % [7].

С целью создания малоотходного производства альтакса были проведены исследования по димеризации 2-меркаптобензтиазола в водной среде с использованием в качестве окислителя воздуха или кислорода. Реакция осуществлялась в водной слабощелочной среде в присутствии катализатора – дисульфата фталоцианина кобальта (СФК). Окисление каптакса (температура плавления 176...177 °С) проводится при 60...75 °С. Фильтрат и часть промывных вод находятся в рецикле. Расход катализатора составляет 0,1 кг/тонну готового продукта. Качество получаемого альтакса высокое ($t_{пл} = 170$ °С). Выход по стадии окисления составляет 97...98 %. [8].

Ускорители вулканизации тиурамного ряда в промышленности получают окислением диалкилдитиокарбаматов натрия нитритом натрия в кислой среде. 2,2'-добензотиазолилдисульфид (альтакс) получают окислением каптакса. Дисульфидные производные каптакса, получают также путем окисления меркаптоаренотиазолов гипохлоритом натрия в щелочной среде или окислением хлором раствора кальциевой соли меркаптобензтиазола. В результате образуется большое количество сточных вод, содержащих минеральные соли и кислоты, загрязненные побочными органическими веществами – продуктами окислительного процесса. Приведенные данные свидетельствуют о значительных проблемах существующих в химическом производстве тиурамов и дисульфидов, с точки зрения эффективного использования сырья, так и проведения природоохранных мероприятий.

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ

Перейдем к рассмотрению электрохимических способов получения органических дисульфидов. Органические дисульфиды могут быть получены анодным окислением моносульфидов:



Побочными продуктами являются псевдодимерные сульфониевые соли [9].

Дисульфиды в органическом растворителе окисляются на аноде с образованием тиосульфатов. Окисление диэтилдисульфида в этансульфоокислоте сопровождается разрывом связи S – S и образованием сульфоокислоты с выходом 80 %; дибензилдисульфид окисляется в тиосульфат (выход 93 %). Дифенилдисульфид в смешанном растворителе (90 % ацетонитрила + 10 % воды) окисляется в тиосульфат (выход 80 %).

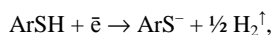
Протекание процессов дальнейшего окисления дисульфидов приводит к резкому уменьшению выхода дисульфида (табл. 1.1). Выход дисульфида достигает 70...90 % при окислении веществ с двумя и более арилтиогруппами в безводном ацетонитриле.

В присутствии 10 % воды с таким же выходом получается ArSSO_2Ar .

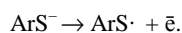
1.1. Анодное окисление сульфидов RSPH в 5 % растворе ацетонитрила в воде

R	Выход, %			
	RHSOR	RHS – SPh	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{SR}$	RSPH
Бензил	25	12	–	36
Метил	74	–	–	12
Триэтил	25	12	–	36

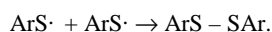
Ди-(2-бензтиазолил)дисульфид образуется в водных и в неводных растворах на постоянном и переменном токе [10]. В неводных растворах на катоде генерируется анион ArS^- :



а на аноде ArS^- окисляется в радикал $\text{ArS}\cdot$:



Радикалы $\text{ArS}\cdot$ димеризуются:



В водных растворах 2-меркаптобензтиазолат натрия анодной реакцией является окисление аниона (ArS^-). Затем следует стадия димеризации. Катодная реакция идет за счет разряда воды.

Приведенная схема реакций объясняет возможность получения альтакса как на переменном, так и на постоянном токе.

В патенте [11] приведены примеры получения ди-(2-бензтиазолил) дисульфида из 2-меркамеркаптобензтиазолат натрия в присутствии сульфата натрия при плотностях переменного тока промышленной частоты 6400...7400 A/m^2 и выходом по току до 95 % в зависимости от материала электрода (табл. 1.2). Максимальное значение выхода по току достигается при периодической подаче в раствор израсходованного в синтезе 2-меркаптобензтиазола. Если корректировку раствора не производить, то выход ди-(2-бензтиазолил)дисульфида снижается на графите до 13,4 %. Проведение процесса возможно с непрерывной корректировкой электролита и в периодическом режиме. Электролизер представляет собой лабораторный стакан со стержневыми электродами. На постоянном токе и с наложением переменного тока на постоянный ди-(2-бензтиазолил)дисульфид получается при плотности тока до 1000 A/m^2 . При больших плотностях тока (1250...1750 A/m^2) образуются сульфаты, которые при концентрации более 10 % препятствуют образованию ди-(2-бензтиазолил)дисульфида. Процесс рекомендуется проводить в каскаде электролизеров с вращающимися сетчатыми электродами. Осуществление процесса получения ди-(2-бензтиазолил) дисульфида на постоянном токе осложняется налипанием продукта на аноде.

Паста ди-(2-бензтиазолил)дисульфида образуется в микродисперсной форме с влажностью около 80 %. Это приводит к осложнениям на стадии фильтрации, к значительному расходу энергии при сушке пасты ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Для решения технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида с замкнутым циклом водопользования, были проведены исследования с целью найти состав реакционной массы, обеспечивающий фильтруемость осадка, установить оптимальные режимы массо- и теплообмена; выбрать плотность тока для эффективного осуществления процесса с минимальными затратами электроэнергии.

1.2. Электрохимический синтез ди-(2-бензтиазолил)дисульфида на переменном токе (50 Гц)

Состав электролита	U , В	i , А/м ²	t , °С	η_t , %	$t_{\text{шт}}$, °С	Материал электрода
2-МБТ – 33 г 30 % NaOH – 20 см ³ H ₂ O – 300 см ³	16	6400	70	95,0	171,5	Платина
29 % раствор 2-МБТ Na – 300 см ³ H ₂ O – 600 см ³	12	7400	75	23,0	170,0	Графит
29 % раствор 2-МБТ Na – 300 см ³ Na ₂ SO ₄ – 90 г H ₂ O – 600 см ³	8	7125 6875	75 75	13,4 34,3	163,0 170,0	Графит Графит

Наилучшие результаты были достигнуты при применении насыщенного раствора 2-меркаптобензтиазола натрия при скорости прокачки реакционной суспензии 100 см³/мин. Влияние плотности переменного тока на выход по току и веществу исследовано в интервале 0,7... 1,35 А/см² (платиновые электроды). При использовании технического 2-МБТ максимальное значение выхода по току (78 %) достигается при плотности тока 1 А/см². Увеличение избытка гидроксида натрия в растворе приводит к снижению выхода по току примерно на 50 %. Использование более чистого 2-МБТ (97 %) позволяет добиться 88 % выхода по току. Выход по веществу во всех случаях колеблется от 97 до 99 %. Добавка спиртов (пропанол, пентанол-2, 2-метилпропанол-1, н-гексанол) от 10 до 40 см³/дм³ улучшает фильтруемость пасты ди-(2-бензтиазолил)дисульфида и снижает ее влажность до 20...60 % [12].

С учетом полученных результатов разработана малоотходная электрохимическая технология получения ускорителя вулканизации – ди-(2-бензтиазолил)дисульфида [1]. Схема включает очистку плава 2-меркаптобензтиазола путем растворения его в аммиачной воде, окисление примесей пероксидом водорода, отделение смол декантацией и выделение очищенного 2-меркаптобензтиазола отгонкой водного аммиака с последующей фильтрацией. Фильтрат вместе с погоном аммиака возвращают в начало процесса на растворение 2-меркаптобензтиазола – сырья, а пасту 2-меркаптобензтиазола направляют на приготовление раствора его натриевой соли. Полученный раствор используется на стадии электрохимической димеризации 2-меркаптобензтиазола в бездиафрагменном электролизере, питаемом переменным током (50 Гц). Образовавшийся димер отфильтровывают, а фильтрат после отделения из него примесей направляется на приготовление раствора натриевой соли 2-меркаптобензтиазола, что предотвращает образование сточных вод [13]. Электрохимическая технология производства ди-(2-бензтиазолил)дисульфида обеспечивает многократное сокращение отходов. Выход ди-(2-бензтиазолил)дисульфида достигает 82...84 % в пересчете на 2-меркаптобензтиазол. Температура плавления целевого продукта выше 168 °С. Расход электроэнергии – 2,5 кВт·ч/кг [14].

В работах [15, 16] нами рассмотрены пути интенсификации электродных процессов на переменном токе. Обращено внимание на значительное влияние формы, частоты и скважности переменного и импульсного тока на свойства продуктов анодных и катодных реакций. Описанные в литературных источниках сведения могут оказаться полезными при выборе условий осуществления процессов синтеза органических соединений на переменном токе.

1.4. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Наибольшее число работ, связанных с применением переменного тока различной формы опубликовано по электроосаждению металлов. Рассмотрим некоторые процессы получения гальванических покрытий с использованием нестационарного тока различной формы. Обзор работ по электроосаждению сплавов при нестационарном режиме электролиза, влиянию состава раствора на качество покрытий, описание схем генераторов получения различных форм тока, методов изучения кинетики и механизма электродных процессов в таких системах приводится в монографии [17] и ряде других работ.

В монографии [18] описано влияние асимметричного переменного тока на электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. Асимметричный переменный ток получали наложением переменного тока на постоянный ток. Если требовался катодный ток больше анодного, то величиной анодной составляющей плотности тока управляли путем наложения переменного тока на ток однополупериодного выпрямления. Для регистрации формы тока и измерения потенциала электродов использовался осциллограф.

Пурин А. Б. показал, что при электроосаждении кобальта асимметричным переменным током из пирофосфатных электролитов в приэлектродном слое происходит распад пирофосфатного комплекса кобальта с образованием $[\text{Co}(\text{OH})]^+$, который восстанавливается до металлического кобальта. Обнаружено существование гидрокомплексов типа $x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot z[\text{Co}(\text{OH})]^+$, образующих в реакционной массе высокодисперсный золь.

Под действием переменного электрического поля происходит нарушение гидратных оболочек ионов – это положение было высказано в работе А.И. Ионкина и др. [19]. Изучив поляризацию платины при электролизе переменным током, они установили, что перенапряжение разряда ионов металлов в ряду $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ уменьшается. При постоянном токе перенапряжение в этом же ряду увеличивается, так как более гидратированному иону лития труднее подойти к поверхности катода. Авторы предположили, что переменное электрическое поле "срывает" гидратную оболочку с катионов и способствует их разряду в катодный полупериод.

Диденко А.И., Лебедев В.А., Образцов С.В. с сотрудниками [20] показали, что наилучшие физико-механические свойства покрытий из цинка, никеля, железа, меди, серебра и свинца получаются при использовании переменного тока с соответствующей для каждого элемента резонансной частотой. Численное значение резонансных частот подчиняется строгой закономерности и может быть вычислено по формуле:

$$f = K / (nA), \quad (1.1)$$

где f – частота асимметричного переменного тока, Гц; n – валентность осаждаемого элемента; A – атомная масса осаждаемого элемента; K – предельная резонансная частота разряда (или ионизация), равная 95 519 Гц.

Величина предельной резонансной частоты разряда хорошо согласуется со временем перезарядки двойного электрического слоя. Эксперименты по электроосаждению проводят на установке, в блок-схему которой входит: низкочастотный генератор переменного тока, устройство для получения асимметричного переменного тока, электролитическая ванна, амперметр и вольтметр, частотомер и осциллограф.

Установлено, что оксидные пленки, полученные при нестационарном режиме электролиза с использованием импульсных источников тока и прошедшие холодное и горячее уплотнение, имеют большую износостойкость и являются более коррозионно-стойкими [21].

Рассмотрены возможности применения в промышленности импульсных выпрямителей для нанесения гальванических покрытий [22]. Выпрямители формируют биполярный импульсный ток (положительные и отрицательные импульсы периодического реверсивного тока). Такой тип импульсного тока позволяет улучшить равномерность распределения толщины покрытий, а в случае твердого хрома – получить нерастрескивающийся осадок при пониженной твердости и пластичности.

Параметры импульсного тока влияют на скорость и качество гальванических покрытий. Так, для нанесения золотых, родиевых и им подобных покрытий опытным путем были подобраны следующие параметры импульсного тока: продолжительность импульса тока 0,2...2,0 мс, отношение рабочего времени к общему времени импульса 10...50 %. Для нанесения никелевых, медных и хромовых покрытий были установлены следующие режимы электролиза: продолжительность импульса тока 1,0...3,0 мс; отношение рабочего времени к общей продолжительности импульса 25...70 % [23]. Изучено электроосаждение никеля в импульсном потенциостатическом режиме из электролита Уотса [24]. Показано, что микроструктура осадка определяется адсорбционно-десорбционными процессами молекулярного водорода, адсорбированных атомов водорода, гидроксида никеля (II) и анионов электролита. Установлено, что молекулярный водород и гидроксид никеля (II) десорбируются во время паузы. Атомарный водород и анионы адсорбированы более сильно и ингибируют катодный процесс электроосаждения никеля. По результатам рентгеноструктурных исследований построены диаграммы, показывающие изменения текстуры покрытия в зависимости от параметров импульсов (частота, скважность, амплитуда). Полублестящие осадки были получены при импульсном электролизе с частотой 10...100 Гц и величине отношения длительности импульса к периоду 0,1...0,2.

Применение пульсирующего тока (длительность импульса – 1 мс, длительность паузы от 1 до 10 мс) позволило снизить шероховатость и увеличить микротвердость золотого покрытия, осажденного из цианистого электролита с использованием постоянного и пульсирующего тока [25]. Чем больше продолжительность паузы, тем больше снижается шероховатость и увеличивается микротвердость. Ориентация кристаллов при переходе от постоянного тока к пульсирующему току не меняется. Влияние пульсирующего тока на микротвердость более эффективно, чем увеличение плотности тока и температуры при использовании постоянного тока.

Исследовано влияние концентрации золота в электролите на пористость, твердость и морфологию получаемых покрытий [26]. При повышении концентрации золота в растворе увеличивается область потенциалов, при которых наблюдается предельный ток по золоту. Электролиз при плотности тока соответствующей предельной, позволяет снизить пористость и повысить твердость получаемых покрытий. При этих условиях морфология осадков становится более шероховатой. Отмечено также, что электроосаждение золота на предельном токе в импульсном режиме позволяет снизить толщину защитного покрытия в 2 раза по сравнению с электролизом на постоянном токе при тех же значениях плотности тока.

Использование реверсивного импульсного тока при электроосаждении компактных покрытий золота позволяет получить осадки наилучшего качества [27].

Рентгенографическим методом исследовано образование текстуры при электроосаждении золота на латунную подложку [28]. Показано, что ориентировка в слое, прилегающем к подложке и продолжающем ее структуру, слабее выражена, чем независимая от подложки текстура, развивающаяся по мере роста толщины покрытия. Влияние подложки усиливается при низких плотностях тока. Плотность и частота импульсного тока оказывают существенное влияние на текстуру покрытия. Так, при возрастании частоты появляется более совершенная текстура золота. При низких частотах и плотностях тока формируется текстура осадка, способствующая прочному сцеплению покрытия с подложкой, поэтому такие режимы целесообразно применять на первой стадии осаждения. Размер кристаллов в осадке золота составлял в случае постоянного тока 0,8...1,6 мкм, а в случае импульсного тока 0,6...0,9 мкм.

Импульсный режим электролиза позволяет снизить дендритообразование при меднении из кислых электролитов [29]. Осаждение меди проводили из сульфатных и нитратных электролитов на пластинки (20 × 25 мм), изготовленные из медной фольги толщиной 100 мкм. В результате образования дендритов по периметру образца толщина покрытия в центре его оказалась меньше заданной. Обнаружено, что решающее влияние на дендритообразование оказывают амплитуда и длительность анодных импульсов. При оптимальных значениях амплитуды и длительности импульсов удалось в значительной мере подавить дендритообразование, снизить шероховатость поверхности и увеличить реальную скорость наращивания меди в 1,5 раза.

Длительность прямого и обратного импульсов несинусоидального тока оказывает влияние на микротвердость при железнении [30]. Для получения покрытий с высокой микротвердостью длительность прямого импульса должна быть 20 мс, а длительность обратного импульса 1 мс.

В работе [31] рассматривается влияние различных форм тока на процесс электролитического осаждения цинка из слабокислых электролитов. Использовались следующие формы тока: 1) постоянный; 2) прямоугольные разнополюсные импульсы одинаковой амплитуды, но различной продолжительности (например: катодный 10 с, анодный 1 с); 3) асимметричный синусоидальный частотой 50 Гц; 4) пульсирующий (катодные прямоугольные импульсы, между которыми следует пауза). Изучалось влияние этих форм тока на выход по току цинка, пористость и рассеивающую способность электролита следующего состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 50 \text{ г/дм}^3$, $KCl - 100 \text{ г/дм}^3$, $H_3BO_3 - 20 \text{ г/дм}^3$, добавка 102 – $30 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, ПАВ-10 – $63 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, блескообразователь – $5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Показано, что изменение формы прямоугольных импульсов не увеличивает выход по току. Асимметричный синусоидальный ток (частота 50 Гц) может увеличить выход по току при использовании вибрирующего катода. Пульсирующий ток несколько снижает выход по току, если пауза в 10 раз длиннее импульса (например, импульс 1 мс, пауза 10 мс). Увеличение паузы пульсирующего тока приводит к резкому снижению пористости. Применение прямоугольных импульсов дает сильнопористое цинковое покрытие. Наибольшая рассеивающая способность электролита достигается при применении пульсирующего тока со следующими параметрами: время импульса 1 мс, время паузы 10 мс.

В работах [32, 33] представлены результаты исследования распределения цинка по профилю и окружности при его нанесении из электролитов на основе сульфата цинка и хлорида аммония с целью разработки и внедрения в производство высокопроизводительного процесса и оборудования для цинкования трубных изделий с получением бездендритных равномерно распределенных покрытий. Результаты исследования рассеивающей способности рабочего раствора при использовании постоянного и реверсивного тока показывают заметное увеличение рассеивающей способности в случае реверсивного тока, особенно выраженное в присутствии специальных добавок – смеси органических веществ. Реверсирование тока обеспечивает улучшение равномерности распределения металла и исключение дендритообразование, особенно при высоких плотностях тока. Введение ПАВ в электролит позволяет интенсифицировать процесс за счет увеличения рабочей плотности тока и приводит к уменьшению размера субзерен, причем особенно мелкозернистые осадки формировались при соотношении времени катодного периода к времени анодного, равном пяти к одному. В литературе имеются крайне ограниченные сведения о параметрах структуры электроосажденного цинка. Для сравнения можно взять данные [34] для осадков из цинкатного и фторборатного растворов. Влияние реверсирования тока неоднозначно: при плотностях тока около 2 А/дм^2 шероховатость возрастает, а при 4 А/дм^2 шероховатость уменьшается из-за снижения концентрации ионов цинка в прикатодном слое. Измерение микротвердости покрытий показали, что при использовании постоянного тока осадки толщиной около 90 мкм становятся рыхлыми, их микротвердость падает от 80 до 34 кг/мм^2 . Применение тока переменной полярности позволяет резко ослабить зависимость микротвердости от толщины покрытия.

На примере серноокислого электролита меднения Кругликов-вым С.С. с сотрудниками показаны возможности достижения равномерного распределения эффективной плотности тока и толщины гальванического покрытия по поверхности изделия при использовании раз-

личных режимов реверса тока [35]. Рассеивающая способность электролита в этом случае увеличивается до 76 %. В течение катодного импульса мгновенное распределение тока изменяется в направлении от менее равномерного к более равномерному распределению. Процесс целесообразно проводить в спокойном растворе, так как перемешивание раствора ухудшает равномерность распределения тока и металла. Наблюдается значительное снижение рассеивающей способности раствора электролита при применении реверсивного тока частотой 17... 20 Гц по сравнению с низкочастотным реверсивным или постоянным током, связанное с резким падением поляризуемости во время импульсов малой длительности. Этот эффект объясняется двухстадийным механизмом восстановления накапливающихся у поверхности электрода во время анодного периода ионов меди (II) из сернокислого электролита меднения [36].

В работе [37] приведены результаты сравнительных измерений выхода по току катодного процесса и удельного расхода электроэнергии при осаждении тантала из расплава на постоянном и реверсивном токах с катодным импульсом – 60 с и анодным – 3 с. Выход по току тантала выше на реверсивном токе при катодной плотности тока $1,6 \text{ А/см}^2$, а расход электроэнергии ниже во всем диапазоне катодных плотностей тока. Минимальный расход электроэнергии наблюдается при катодных плотностях тока ниже $2,2 \text{ А/см}^2$. Реверсивный ток рекомендуется использовать при получении тантала из расплава. Особенно эффективно электроосаждение тантала протекает при высоких плотностях тока, что позволяет увеличить производительность процесса. Качество танталовых покрытий на реверсивном токе значительно выше.

Изучена [38] пластичность, микроструктура и химический состав сплавов, получаемых путем электроосаждения с использованием периодичного реверсивного тока на вращающемся дисковом электроде (скорость вращения 2000 об/мин). Катодная и анодная плотности тока в импульсе равны 0,25 и 0,25...0,6 А/см^2 соответственно, продолжительности катодного и анодного периодов составляла соответственно 0,6...0,8 и 0,1 с. Процесс проводился при температуре 85 °С в растворе состава (в г/дм^3): $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} - 150$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} - 45$. Пластичность аморфных осадков сплава Ni – P, полученных на реверсивном токе, составляет 1...1,5 % (при толщине 50...70 мкм), что в 4...6 раз выше пластичности осадков, сформированных на постоянном токе и несколько выше пластичности аморфного сплава Ni – P, получаемого быстрым охлаждением. Пластичность покрытий, осажденных на постоянном и реверсивном токе при толщине 5 мкм практически одинакова.

Установлено, что использование реверсивного тока коренным образом меняет структуру аморфных осадков, полностью устраняя пустоты, характерные для аморфных покрытий, осаждаемых на постоянном токе, а также в значительной степени уменьшает содержание водорода в осадке.

В работе [39] приведены результаты экспериментальных исследований влияния импульсного тока на состав, цвет, отражательную способность защитно-декоративных покрытий золото-никель. Установлено, что использование импульсного тока позволяет управлять составом сплава и улучшить отражающую способность.

Показана возможность получения высококачественных покрытий сплавом Zn-Mn с содержанием марганца до 50 % из сульфатно-цитратных растворов в импульсном режиме электролиза. Катодный потенциал возрастает со временем вследствие образования на поверхности электрода блокирующей пленки, состоящей из цитратно-гидроксидных соединений цинка, что способствует достижению потенциала соосаждения ионов марганца. Электролиз при наложении импульсного тока на постоянный ток (длительность импульса $1 \cdot 10^{-4}$...1 с) позволяет повысить содержание марганца в покрытии при сохранении его качества [40].

В режиме постоянно-импульсного электролиза достигается наибольшая поляризация и соответственно максимальное содержание марганца в катодных осадках, однако их качество резко ухудшается при толщине свыше 5 мкм. При использовании импульсного тока можно получить качественные катодные отложения сплава Zn – Mn значительно большей толщины (до 15 мкм), однако содержание в них марганца мало, а скорость осаждения невелика. В связи с этим изучено электроосаждение сплавов при различных режимах пульсирующего тока, когда постоянная составляющая варьировалась в диапазоне от 0 до 100 % от его максимального значения. Значение поляризации электрода увеличивается с ростом тока в паузе между импульсами. Оно является промежуточным между минимальным значением поляризации, когда ток в паузе равен нулю, и максимальным, когда ток в паузе составляет 100 % от максимального значения постоянного тока. Возрастание перенапряжения за счет повышения плотности тока во время паузы обеспечивает рост содержания марганца в покрытии. Наложение импульсного тока на постоянный позволяет получить качественные покрытия с широким диапазоном составов сплава Zn – Mn толщиной 8...10 мкм, что невозможно осуществить путем электролиза на постоянном токе. Электронно-микроскопические исследования образцов, полученных на постоянном токе, показали, что на поверхности имеются сравнительно крупные образования, в то время как применение импульсного электролиза приводит к сильному измельчению размеров полусфер, хотя наряду с мелкими глобулами иногда наблюдаются отдельные крупные, количество и размер которых зависит от режима электролиза.

Исследовано влияние нестационарного режима электролиза на процесс электроосаждения сплава палладий-медь. Применение переменного магнитного поля, импульсного тока и вибрации катода привело к расширению диапазона плотностей тока, в котором получают блестящие покрытия и улучшаются физико-механические свойства осажденного сплава палладий-медь. В нестационарных режимах уменьшаются концентрационные затруднения, что приводит к увеличению скорости осаждения сплава и расширению допустимых плотностей тока при получении блестящих покрытий. Так, использование переменного магнитного поля, импульсного тока и вибрации катода увеличивает верхний предел плотности тока получения блестящих покрытий от 1 А/дм^2 до 1,5; 3,0 и 4,0 А/дм^2 соответственно. Применение нестационарных режимов электролиза приводит к снижению переходного электрического сопротивления. Наибольшее снижение переходного электрического сопротивления наблюдается при использовании импульсного тока, что связано с более равномерным распределением меди в сплаве. Внешний вид получаемых покрытий, в зависимости от содержания в них меди, меняется от белого до желтого цвета. Внутренние напряжения осадков с увеличением содержания меди в сплаве снижаются. Так, внутренние напряжения для палладия составляют 340 МПа, а у сплава палладий-медь с содержанием меди 30 мас. % эта величина составляет 160 МПа. Большее снижение внутреннего напряжения достигается при использовании импульсного тока [41, 42].

В работах [43 – 45] показано влияние некоторых органических соединений при различных режимах стационарного электролиза и импульсного тока на процесс электроосаждения хрома из электролитов – суспензий (дисперсная фаза TiO_2) и на свойства покрытий. Определены условия образования композиционных покрытий Cr– TiO_2 . Отмечены изменения в характере катодного процесса. Использовали электролит состава: $\text{CrO}_3 - 250 \text{ г/дм}^3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5 \text{ г/дм}^3$. В качестве дисперсной фазы применяли порошок диоксида титана рутильной формы квалификации "ч" с размером частиц 1...3 мкм в количестве 100 г/дм^3 . Растворимые добавки: галловая кислота – 3 г/дм^3 , КЭЖ – индивидуальный продукт переработки углеводов – 3 г/дм^3 . Исследования проводили с использованием стационарного электролиза или импульсного тока различной частоты и соотношений периодов импульса и паузы тока при перемешивании электролита с фиксированной скоростью. Температура раствора 50 °С, время электролиза 60 мин независимо от плотности тока. Включение дисперсной фазы в слой хрома происходит только в присутствии добавки КЭЖ при катодной плотности тока 90 А/дм^2 (стационарный электролиз), а также в импульсном режиме при частоте 70 Гц и соотношении длительности импульса к длительности паузы 1/1. Количество соосажденного диоксида титана составляет 0,5...0,8 мас. %. Определение выхода по току при 60 и 90 А/дм^2 (стационарный электролиз) затруднено из-за образования дендритов. Использование импульсного тока приводит к повышению выхода лишь на 13...20 %, но существенно изменяет структуру покрытий, что заметно при их визуальной оценке: они более светлые и не содержат признаков дендритообразования, наблюдаемого при стационарном электролизе. При всех условиях проведения процесса в импульсном режиме в 2...3 раза увеличивается твердость получаемых покрытий. Указанное повышение твердости особенно заметно при наличии в электролите добавки галловой кислоты. Оно отсут-

уется лишь при частоте импульсов 50 Гц, когда электролит модифицировался добавкой диоксида титана. В стационарном режиме электролиза в присутствии галловой кислоты резко снижается твердость покрытия. Применение импульсного тока приводит к увеличению выхода по току хрома и к значительному повышению твердости покрытий при наличии в электролите исследованных органических добавок.

Синусоидальный переменный ток используется и для получения микродисперсных порошков оксидов металлов. Так, в работе [46] приведены сведения о процессе получения микродисперсного порошка диоксида титана белого цвета при поляризации титана переменным синусоидальным током с плотностью $0,5...2,5$ А/см² в растворе гидроксида натрия при 50...100 °С. Авторами рассматриваемой работы найдены следующие условия проведения процесса: плотность тока – 2,25 А/см²; температура – 80 °С; концентрация гидроксида натрия – 46,5 %. Удельная поверхность полученного порошка диоксида титана – 40 м²/г.

В результате электрохимического синтеза с помощью переменного тока промышленной частоты получены оксиды ряда металлов [47 – 50]. Показано, что при определенных условиях эти процессы протекают с высокой скоростью. Продукты электролиза алюминия, титана, никеля и олова имеют развитую структуру, представленную мезопорами и обладают высокой удельной площадью поверхности и значительным сорбционным объемом. При термообработке наблюдается снижение значений удельной площади поверхности и суммарного объема пор, но оно менее значительно по сравнению с продуктами, полученными другими способами.

Экспериментальное изучение кинетики электрохимического окисления всех исследованных металлов показало, что скорость процесса определяется величиной плотности переменного тока (наиболее значимый фактор), зависит от состава, концентрации и температуры электролита.

Использование нестационарных режимов электролиза для интенсификации процесса электрохимического синтеза тетраэтилсвинца освещено в работе [51, 52]. Томиловым А.П. с сотрудниками установлено, что применение нестационарного режима катодного алкилирования свинца бромистым этилом в водной среде с образованием тетраэтилсвинца повышает производительность процесса в пять раз. Ими использованы чередующиеся импульсы различной полярности и продолжительности: плотность тока катодного импульса 0,1 А/см², продолжительность 1,6 с, плотность тока анодного импульса 0,01 А/см², скорость подачи бромэтила 6,7 см³/мин. Благодаря этому удалось повысить результирующую катодную плотность тока, которая при достаточно коротком катодном импульсе не успевает достичь значения, соответствующего преимущественному выделению водорода. Таким способом можно повысить выход тетраэтилсвинца по току. В нестационарном режиме электролиза производительность процесса достигает 19,5 г/ч (по сравнению с 4,1 г/ч в стационарном режиме). Интенсифицировать этот процесс удается также при наложении на свинцовый электрод ассиметричного синусоидального тока с частотой от 50 до 900 Гц. Полученные данные показывают, что частота синусоидального тока (в изученном диапазоне) практически не влияет на ход процесса. В условиях переменного-токового электролиза производительность электролизера составляет 22,4 г/ч при выходе по току 50 %.

Изучение электрохимического процесса синтеза моноалкилфосфитов алюминия [53] показало возможность его осуществления при электролизе с использованием переменного тока в бездиафрагменном электролизере с двумя алюминиевыми электродами. В качестве электролита применяют как водные растворы диалкилфосфитов, так и смеси их с моноалкилфосфитами и фосфористой кислотой. Например, электролизом 300 г смеси, содержащей 86 % диметилфосфита, 11 % монометилфосфита и 20 г воды, при токе 5,5 А и температуре раствора 70 °С в течение 4 часов получено 75,2 г монометилфосфита алюминия. Убыль алюминиевых электродов составила 6,8 г, что соответствует выходу по току 90 %. В аналогичном опыте монометилфосфит алюминия получен с выходом 89 %.

Простота аппаратного оформления и отсутствие в технологической схеме выпрямительного агрегата позволяют легко реализовать этот метод в промышленном масштабе.

1.5. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Важное значение для исследования электрохимических процессов в нестационарных условиях имеет наличие оборудования, позволяющего изменять форму, частоту, скважность импульсов и т.п. накладываемого на электроды напряжения. Приведем сведения из некоторых работ посвященных изучению процессов осаждения металлов с использованием реверсированного и импульсного тока. Принцип получения реверсированного тока состоит в быстром изменении направления тока с помощью относительно несложных переключателей. Для получения импульсного тока применяются специальные генераторы импульсов различной формы, скважности и длительности. В работе [54] описан источник питания, формирующий знакопеременный импульсный ток из полусинусоид и частей полусинусоид однофазного или трехфазного переменного тока промышленной частоты. Он состоит из входного выпрямителя, фильтра, тиристорного инвертора, трансформатора, управляемого выпрямителя и системы управления. В нем применен частотно-импульсный способ регулирования мощности в нагрузке. Основные технические характеристики источника питания: масса – 20 кг; размеры блока 200 × 400 × 530 мм; мгновенные значения программируемого импульсного знакопеременного тока от 50 до 200 А; напряжение на нагрузке от 6 до 12 В; регулируемое время импульсов и пауз от 0,2 до 20 мс.

Разработаны и изготовлены программируемые импульсные источники тока, управляемые как ЭВМ, так и от генератора импульсов со следующими параметрами: диапазон частот импульсов 1 Гц...100 Гц; скважность импульсов 2...100; амплитудное значение тока 0...50 А; длительность фронтов импульсов более 0,1 мкс, форма выходных импульсов тока прямоугольная. Получение покрытий с переменными по толщине свойствами при осаждении сплавов и металлов из простых растворов обеспечивается программируемыми режимами работы импульсного источника тока [55].

1.6. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАМ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Конструкция электролизера является очень важным фактором для успешного проведения синтеза. Иногда максимальный выход целевого продукта зависит от соблюдения каких-то очень специфических условий, однако, в большинстве случаев электролиз может быть проведен в типовых электролизерах. Существует несколько типов электролизеров: с диафрагмой и без диафрагмы.

Выбор конструкции электролизера, определяется в значительной степени свойствами веществ, подвергаемых электролизу и образующихся в процессе. Существенно усложняется конструкция электролизера при наличии диафрагмы. Бездиафрагменные электролизеры конструктивно значительно проще, но не всегда могут быть использованы.

Конструкция электролизера должна обеспечивать поддержание оптимальных параметров электрохимических реакций на протяжении всего времени их проведения: эффективный теплообмен, контроль температуры, перемешивание, отбор проб раствора в процессе электролиза.

Лабораторные и пилотные электролизеры изготавливаются, как правило, из стекла, являющегося материалом, сохраняющим достаточно высокую химическую стойкость в большинстве подвергаемых электролизу растворов. Для поддержания заданных гидродинамических условий электролизеры обычно имеют цилиндрическую форму. Перемешивание раствора осуществляется с помощью винтовых или пропеллерных мешалок, приводимых в движение от мотора, находящегося вне электролизера. В лабораторных электролизерах для перемешивания раствора используют магнитные мешалки. Температура в электролизере поддерживается с помощью теплоносителя, пропускаемого через внутренний змеевик или рубашку. Эффективный гидродинамический и тепловой режимы поддерживаются в электролизере

путем непрерывной циркуляции раствора. Использование циркуляционной технологической схемы позволяет корректировать состав электролита в промежуточной емкости.

Для изготовления лабораторных и крупненных электролизеров прямоугольной и иной формы применяются органическое стекло, полипропилен, винипласт, фторопласт и т.д.

Герметизация электролизера, необходимая для предотвращения уноса растворителя, достигается с помощью пришлифованной крышки, в которой находятся отверстия для подвода тока к электродам, отбора проб жидкости и газообразных продуктов, а в некоторых случаях – для присоединения обратного холодильника.

Для предотвращения окисления продуктов катодной реакции на аноде или восстановления продуктов анодной реакции на катоде, а также для исключения образования взрывоопасной смеси газов (кислорода и водорода) межэлектродное пространство разделяется пористой или ионообменной диафрагмами.

Лабораторные электролизеры обычно имеют объем для залива 1 дм^3 раствора, а пилотные – $3...5 \text{ дм}^3$. В циркуляционной технологической схеме на пилотной установке можно перерабатывать значительные объемы реакционного раствора.

1.7. ДИАФРАГМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

Диафрагменные лабораторные электролизеры изготавливают цилиндрической формы. Конструкция электролизера, в котором электродный процесс проводится в наружной камере, приведена в работе [56]. Корпусом электролизера служит стеклянная пробирка, закрытая резиновой пробкой. В пробке закрепляется цилиндрическая диафрагма.

Для электролизеров с объемом $100...200 \text{ см}^3$ лучше всего в качестве диафрагмы применять целлофан. Каркасом диафрагмы служит полиэтиленовая перфорированная трубка с диаметром перфорации $4 - 5 \text{ мм}$ и шагом $6 - 9 \text{ мм}$. Целлофановая пленка навивается на поверхность трубки в $3 - 4$ слоя. Шов заклеивается полихлорвиниловой смолой. Можно использовать и керамические диафрагмы, но при небольших объемах реакционного раствора в электролизере применение керамики нежелательно, так как в ней может поглотиться значительное количество органического вещества. В нижней части диафрагма закрывается резиновой пробкой со стеклянной трубкой для создания гидравлического затвора, через которую проходит ось мешалки. Частота вращения мешалки $500...1200 \text{ об/мин}$.

Анодом служит платиновая проволока, навитая на стеклянную трубку, а катодом – цилиндр, который по верхней кромке имеет $4 - 5$ отверстий для циркуляции раствора. Катод имеет два токоподводящих штыря параметром $1,5...2 \text{ мм}$, которые укрепляются в клеммах (на рисунке не показан), расположенных на верхней пробке. Такая конструкция позволяет легко производить замену катода. Для обеспечения достаточно интенсивной циркуляции раствора зазор между электродом и диафрагмой должен быть не менее 5 мм . Для поддержания требуемой температуры электролизер погружают в водяную баню или криостат. Если для охлаждения достаточно температура водопроводной воды, электролизер снабжают водяной рубашкой. Можно впасть кран нижнего слива, что позволяет сливать электролит без разборки электролизера.

Универсальный электролизер на нагрузку 20 А изготавливается на основе стеклянного стакана объемом 1 дм^3 . Он имеет двойную крышку, выполненную из органического стекла толщиной $5...8 \text{ мм}$. На нижней крышке крепится змеевик, в верхней крышке имеется отверстие, в котором на резиновом уплотнении крепится керамическая диафрагма. В паз нижней крышке вставляется прокладка из микропористой резины. Пространство между крышками уплотняется резиновой прокладкой. На крышке закрепляется катод и стеклянный змеевик для охлаждения электролита. В электролизерах такого типа нередко применяют охлаждаемые электроды. В нижней части диафрагмы на резиновой пробке укрепляется стеклянная трубка, через которую проходит мешалка турбинного типа. Анодом служит цилиндр из платиновой сетки. Общее межэлектродное расстояние не должно превышать 20 мм [56]. Недостатком электролизера этого типа является непригодность его для проведения опытов с циркуляцией раствора. Кроме того, уплотнение двойной крышки затруднительно, а турбинная мешалка не всегда обеспечивает эффективное перемешивание больших объемов раствора.

Электролизер для проведения электролиза при контролируемом значении электродного потенциала снабжают капилляром Луггина – Габера и электролитическим ключом, соединяющим раствор в электролизере с раствором в электроде сравнения. Электролизер имеет ось пропеллерную мешалку, проходящую через трубки во внутреннее отделение [57].

1.8. БЕЗДИАФРАГМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

Бездиафрагменные электролизеры обычно снабжены вертикальными цилиндрическими электродами, размещенными концентрически. Электроды изготавливаются обычно из графитовых или металлических труб или из листов фольги, свернутых в цилиндр. Для лучшего массообмена сплошные трубы или листы перфорируются. Электроды, особенно платиновые, могут быть изготовлены и из сетки. В некоторых случаях они могут иметь и другую форму, например, спирали.

Типовой цилиндрический лабораторный электролизер без диафрагмы [58] состоит из катода изготовленного из проволоки, свернутой в спираль и анода выполненного из металлической фольги или тонкого листа. Перемешивание раствора достигается с помощью турбинной мешалки, вращающейся со скоростью $600...800 \text{ об/мин}$. Температура раствора в электролизере поддерживается с помощью теплоносителя, подаваемого в змеевик. Слив раствора после электролиза производится через нижний кран.

В некоторых случаях целевой продукт электролиза получается в результате химических реакций, протекающих с участием продуктов, образующихся на электродах. Для изучения реакций такого рода используется лабораторный электролизер без диафрагмы [59]. Корпус электролизера выполнен из органического стекла. В крышке корпуса имеются отверстия, через которые электролизные газы выводятся в газоотделители, и труба для отвода газов при заполнении ячейки исходным раствором и подсоса воздуха при сливе раствора после электролиза. В дне электролизера находятся три трубы – для слива анолита, заполнения электролизера исходным раствором и для слива католита. Обращенные друг к другу, стороны анода и катода покрыты слоем фторопласта, поэтому электрохимические реакции протекают лишь на сторонах электродов, обращенных к стенкам корпуса. Пространство между стенками корпуса и электродами сообщается с центральным пространством через перфорацию, выполненную под углом 45° .

Данная конструкция дает возможность изучать продукты, образующиеся в крайних электродных пространствах за счет электрохимических реакций и в среднем, где промежуточные и конечные продукты получают за счет химических реакций.

1.9. ОПЫТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ

Опытные электролизеры, рассчитанные на сравнительно небольшие нагрузки, могут создаваться из стекла путем масштабирования цилиндрических лабораторных электролизеров.

Бездиафрагменный электролизер, применяющийся для электрохимического окисления спиртов в соответствующие кислоты, изготовлен по типу кожухотрубного стального теплообменника, и имеет цилиндрическую форму [60]. В электролизере размещается восемь труб диаметром $6,6 \text{ см}$, служащих катодами. В трубки вставляются модифицированные оксидами никеля графитовые аноды имеющие общую поверхность $0,4 \text{ м}^2$. Электролит циркулирует в межэлектродном пространстве внутри трубок. В межтрубное пространство поступает теплоноситель – вода. Аноды и токоподводы к ним закрепляются в текстолитовой крышке. Нижние концы анодов фиксируются с помощью

текстолитовой решетки. Электролизер полностью заполняется исходным раствором, и отделение газов, образующихся на электродах, производится в фазоразделителе, представляющим собой полый цилиндр, установленный на крышке электролизера и снабженный брызгоотбойником. Отсутствие газового пространства в электролизере устраняет опасность взрыва вследствие образования водорода и кислорода.

Существенное повышение интенсивности процесса может быть достигнуто путем принудительного перемешивания подвергаемого электролизу раствора. При этом в значительной мере облегчается доставка исходных веществ к поверхности электрода и отвод продуктов от нее. Кроме того, проведение процесса электролиза при интенсивном протоке позволяет решить проблему поддержания оптимального теплового режима в электролизере путем охлаждения или нагрева раствора вне электролизера, отделения продуктов электролиза и корректировки раствора по содержанию исходного вещества и других компонентов раствора.

Для турбулизации потока подвергаемого электролизу раствора используются два метода – вращение или возвратно-поступательное движение электрода и интенсивный проток раствора через электролизер за счет создания системы принудительной циркуляции. В некоторых случаях возможно сочетание обоих методов.

Предложены конструкции электролизеров с вращающимися электродами, в которых диски, находящиеся в вертикальном положении, укреплены на одном общем валу. Корпус электролизера имеет три отверстия – два для ввода раствора и одно для его вывода. Биполярные дисковые электроды помещаются между токоподводящими пластинами, которые жестко скреплены с вращающимся валом. Раствор, поступающий в электролизер через отверстия в токоподводящих пластинах, попадает в межэлектродное пространство, где распределяется радиально по отношению к биполярным дисковым электродам. Благодаря создаваемой вследствие вращения центробежной силе раствор быстро проходит между дисками и удаляется через специально предусмотренное отверстие [61].

Электролизер типа "труба в трубе" предназначен для электролиза двухфазных систем. Он устроен следующим образом: один из электродов, например, анод, представляет собой металлический вал, на который насажены сегменты, расположенные в плоскости, перпендикулярной валу с определенной заданной величиной шага. Катодом является корпус электролизера. Анод отделен от катода диафрагмой (ионообменной или керамической). Раствор электролита, содержащий твердую фазу, с помощью насоса подается в анодное пространство. За счет вращения вала и сегментов происходит интенсивное перемешивание суспензии. Катодит с помощью насоса подается в пространство, образованное корпусом электролизера и диафрагмой. Вывод растворов из катодного и анодного пространств осуществляется по отдельным трубам.

При получении ряда химических соединений скорость процесса падает вследствие образования на поверхности электрода различных пленок, замедляющих электрохимическую реакцию.

Эти пленки обычно состоят из продуктов электрохимических реакций, которые выпадают вследствие недостаточно хорошей растворимости или из-за различия кислотности среды у поверхности электрода и в объеме раствора. Для удаления таких пленок предложена конструкция электролизера, представляющая собой трубу из пластмассы диаметром 16 см. Катионитовая цилиндрическая диафрагма сварена по кромке с сеткой. Четыре графитовых анода устанавливаются по периметру электролизера. Катод диаметром и высотой 7,6 см представляет собой насаженный на ось металлический цилиндр. Скорость вращения катода от 10 до 100 об/мин. Четыре вертикальные резиновые лопасти прижаты к поверхности катода и непрерывно зачищают ее [61].

Существенно интенсифицировать некоторые процессы получения химических соединений позволяет вибрирующий электрод [62]. Колебания сетчатому электроду сообщаются от вибратора через стержень. Для предотвращения короткого замыкания платиновые сетчатые электроды, прикрепленные к спицам, разделены диафрагмой из полиэфирной ткани. Об эффективности использования вибрирующего анода можно судить из данных об электрохимическом окислении феррицианида в ферроцианид [63]. Применение вибрирующего анода позволяет повысить плотность тока до 2 кА/м^2 , при которой ферроцианид образуется с приемлемым выходом.

В литературе приводится описание промышленной установки для электросинтеза адиподинитрила, оснащенной капиллярно-щелевыми электролизерами [64]. Электродный пакет промышленного электролизера данного типа состоит из 100 дисков диаметром 500 мм; 12 таких электродных пакетов помещаются в один общий кожух размером $2100 \times 1600 \text{ мм}$, занимающий площадь $3,36 \text{ м}^2$. Электролизер снабжен общим насосом, обеспечивающим интенсивную циркуляцию раствора. Напряжение на электролизере 400...500 В. Производительность электролизера составляет 1680 т адиподинитрила в год.

Электролизер с малым межэлектродным расстоянием и интенсивной циркуляцией используется для превращения органических соединений при их малых концентрациях в растворе. В полом цилиндрическом катоде коаксиально расположен цилиндрический анод. Фиксация и закрепление электродов производится с помощью концевых плит, изготовленных из пластмассы, например полипропилена. В концевой плите сделан кольцевой паз, через который подается подвергаемый электролизу раствор. Центровка анода, что особенно важно при малом межэлектродном расстоянии, производится с помощью пластмассового хвостовика. Раствор из электролизера выводится по трубе. Электролизер данной конструкции предназначен для электрохимического окисления фенола, концентрация которого составляет 1...3 %. Несмотря на низкое содержание фенола, выход гидрохинона достаточно высок при анодных плотностях тока от 2 до 6 кА/м^2 , достигаемых за счет интенсивной циркуляции раствора. В электролизере аналогичной конструкции, известном под названием "щелевой", проводят и другие электрохимические реакции получения химических соединений, в частности реакции алкоксилирования, димеризации и дегидродимеризации, а также электрохимический синтез гипохлорита натрия путем электролиза разбавленных ($15...20 \text{ г/дм}^3$) растворов хлорида натрия или морской воды. Малые межэлектродные расстояния и интенсивный проток раствора через узкий зазор между электродами позволяют осуществлять процессы синтеза химических продуктов при высоких плотностях тока до 20 кА/м^2 . В то же время напряжение на электролизере, а, следовательно, и расход электроэнергии невелики. Например, при получении хлората натрия в электролизере с дисковыми электродами при расстоянии между ними 0,25 мм напряжение составляет 3,8...4,5 В [65].

Принудительная циркуляция раствора может осуществляться за счет эжектирования вводимыми в электролизер газами, [66]. Образующаяся в электролизере газожидкостная смесь вместе с электролитными газами через штуцер в крышке электролизера за счет разности плотностей и за счет напора газов отводится в сепаратор. В штуцер вставлен патрубок, по которому в систему под давлением подается эжектирующий газ. На конце патрубка имеется коническая насадка, из которой эжектирующий газ выходит с большой скоростью, эмульгируя раствор и увлекая его в сепаратор.

В сепараторе жидкость отделяется от газа и по дополнительной трубе возвращается в электролизер. За счет эжектирования улучшается перемешивание раствора, что приводит к некоторому повышению выхода продукта, снижению напряжения на клеммах электролитической ванны и расхода электроэнергии на процесс. Система с эжектированием раствора с помощью одновременной подачи в электролизер исходного вещества, воды и воздуха была применена при электрохимическом окислении ксантогената [67]. В этом случае газожидкостная эмульсия с большой скоростью поступает в межэлектродное пространство, расположенное на выходе из электролизера, благодаря чему достигается турбулизация потока.

В работе [68] описана конструкция бездиафрагменного электролизера с маятниковыми электродами, расположенными в вертикальной плоскости. Колебания электродов с частотой 5...100 Гц осуществляются с помощью электродвигателя, на валу которого закреплен эксцентрик. Электролизер с маятниковыми электродами, выполненными из стеклогуглерода (диаметр 150 мм), был испытан для осуществления электросинтеза сульфенамида М при токе до 100 А. Масштабный переход не привел к изменению выходных характеристик процесса.

1.10. ВЫВОДЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотренные материалы позволяют сделать следующие выводы.

Вопросы теории электродных процессов на переменном токе к настоящему времени разработаны недостаточно.

В опытах по влиянию частоты переменного на качество гальванопокрытий было установлено, что кривая зависимости частота переменного тока – свойство материала имеет размытый максимум. При оценке значения частоты переменного тока необходимо учитывать механизм электродной реакции. Вероятно, что в формуле (1.1) число электронов должно использоваться по данным исследования механизма реакции и, поскольку чаще всего в элементарной стадии принимает участие один электрон, то целесообразно рассматривать резонансные частоты постадийно. Если присоединение следующего электрона происходит к некоторому продукту первой стадии с другой молекулярной массой и структурой, то резонансная частота может измениться. Однако при молекулярных массах более 300 г/моль эта разница не велика, и ею можно пренебречь. Частота резонанса для ионов или молекул органических соединений с молекулярной массой более 150 г/моль не превышает 700 Гц для одноэлектронного элементарного акта. Возбуждение колебаний ионов на резонансной частоте возможно и с использованием гармоник синусоидального переменного тока с частотой 50 Гц.

Получение целевого продукта в катодном или в анодном цикле синусоидального переменного тока возможно лишь при оптимальном подборе частоты переменного тока и амплитуды напряжения. На каждой огибающей синусоиды может иметься участок, на котором электродные потенциалы соответствуют области потенциалов образования промежуточного вещества или целевого продукта. Причем, время, в течение которого сохраняется эта область электродных потенциалов должно быть достаточным, для накопления необходимого для последующих реакций количества промежуточного вещества (на поверхности электрода, либо в объеме раствора электролита). Для практического осуществления процессов электрохимического синтеза органических соединений на переменном токе очень важно, чтобы устойчивыми в условиях проведения процесса были не только целевые продукты, но и растворитель, и фоновый электролит (кроме случаев, когда растворитель одновременно является реагентом). Необходимо также нахождение состава растворов электролитов, обеспечивающих технологичность процесса (относительную легкость выделения целевого продукта и возможность регенерации реакционной массы).

Сочетая совокупность изложенных требований к подбору частоты переменного тока и его амплитуды с условиями массообмена и температурой реакционной массы, можно осуществлять селективно электрохимические синтезы органических веществ на переменном токе или с наложением переменного тока на постоянный ток.

Анализ литературных сведений о методах и способах получения альтакса на переменном токе свидетельствует о необходимости дополнительного изучения кинетики электродных процессов в указанных условиях. Отсутствуют данные электрохимического способа получения альтакса с добавлением алифатических (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола) спиртов (для улучшения фильтрации), природы их влияния на процесс и технологические характеристики этого способа получения. Таким образом, для создания научных основ процесса электросинтеза альтакса на переменном токе необходимо:

– провести исследование природы влияния алифатических спиртов (5-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола, пропанола-1, гексанола-1 и этанола) вольтамперметрическим и осциллографическим методами на электрохимическое поведение аниона 2-меркаптобензотриазолат натрия на платиновом электроде;

– изучить влияние плотности тока и скорости массообмена на технологические характеристики (выход по току и электроэнергии) процесса синтеза альтакса на переменном токе в присутствии алифатических спиртов для нахождения эффективных условий его проведения;

– решить вопросы масштабирования данного процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ

2.1. МЕТОДИКА ЦИКЛИЧЕСКОЙ И ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Циклические вольтамперные кривые на стационарном дисковом платиновом микроэлектроде ($S = 0,2 \text{ мм}^2$) получены с использованием установки СВА-1БМ и трехэлектродной электрохимической ячейки, выполненной из стекла марки "Пирекс" (рис. 2.1). Скорость развертки потенциала устанавливалась равной 5, 10, 20, 50 или 100 мВ/с. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В работе использованы химические реактивы марки "х.ч".

Платиновый и никелевые электроды перед установкой в электрохимическую ячейку полировали до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Суспензия микроалмазного порошка приготавливалась следующим образом: алмазный порошок насыпался в цилиндр с бидистиллированной водой; интенсивно встряхивался; отстаивался в течение семи минут; из верхнего слоя отбирался один миллилитр суспензии и наносился на стеклянную пластинку. Подготовленный электрод обезжиривали в растворе перманганата калия и промывали бидистиллированной водой, затем обрабатывали в растворе щавелевой кислоты и снова промывали бидистиллированной водой, ополаскивали рабочим раствором и помещали электрохимическую ячейку.

Осциллополярограммы (частота 50 Гц) получены на установках (рис. 2.2 и рис. 2.3), собранных по усовершенствованной нами схеме, описанной в [69]. Отличительной особенностью примененной нами установки (рис. 2.2) является использование переключателя, позволяющего изменять направление поляризации исследуемого электрода (анодная или катодная). Для записи кривых с экрана осциллографа применяли цифровую камеру "Никон".

Использование схемы, показанной на рис. 2.2, вызывает определенные трудности при преобразовании данных с экрана осциллографа в цифровой вид, связанные с необходимостью тщательной юстировки системы осциллограф – цифровая камера. Это обстоятельство привело нас к созданию другой более совершенной установки, показанной на рис. 2.3. Особенностью этой установки является использование модуля "АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB" в комплекте с персональным компьютером и переключателей, позволяющих изменять направление поляризации исследуемого электрода (анодная или катодная) и осуществлять различные режимы измерения: $E - t$ (переключатель 4 устанавливается в положение "а", переключатель 5 в положение "выключено"), $dE/dt - t$ (переключатель 4 устанавливается в положение "б", переключатель 5 в

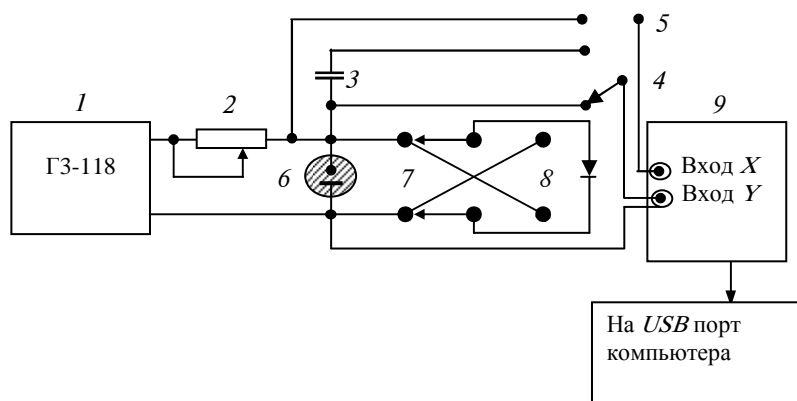
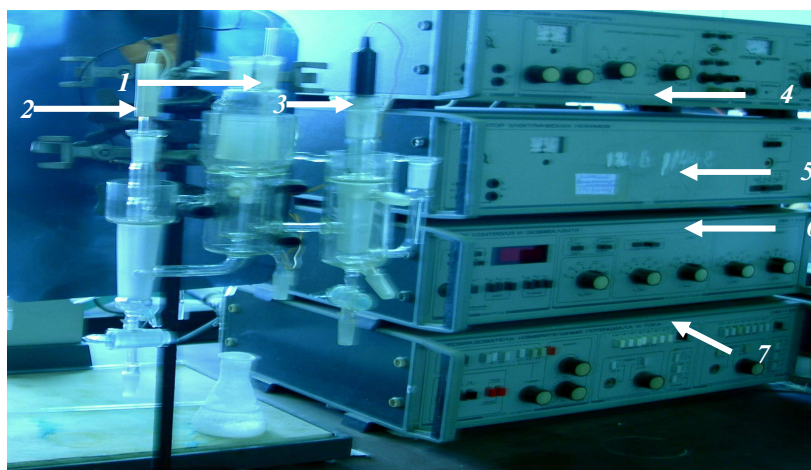


Рис. 2.1. Установка для съемки циклических вольтамперных кривых: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – регулятор условий эксперимента; 5 – регулятор электрических режимов; 6 – блок контроля и эквивалента; 7 – преобразователь измерительный потенциала и тока

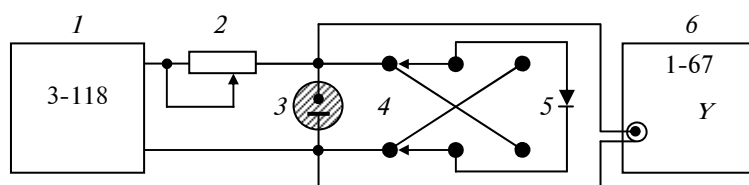


Рис. 2.2. Схема установки с шунтирующим диодом для поляризации микроэлектрода заданным током:
1 – генератор звуковой низкочастотный ГЗ-118; 2 – переменный резистор; 3 – электрохимическая ячейка; 4 – переключатель; 5 – диод; 6 – осциллограф С1-67

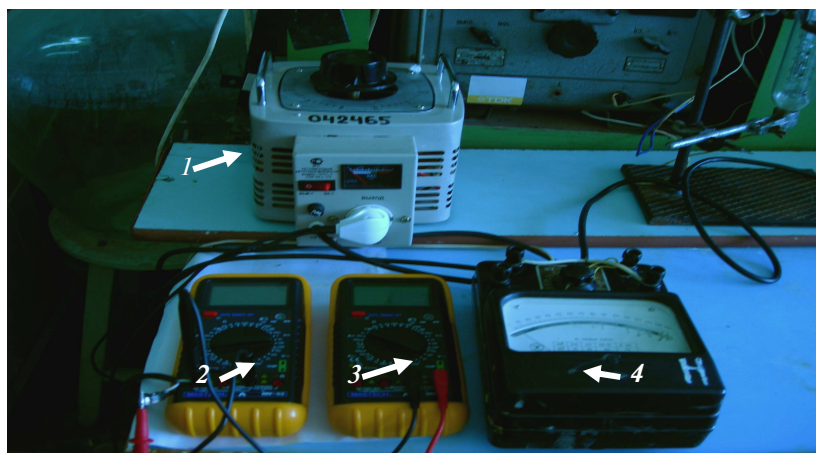
положение "выключено") и $dE/dt - E$ (переключатель 4 устанавливается в положение "б", а переключатель 5 переводится в положение "включено"). Тумблер 7 позволяет переключать режим работы платинового микроэлектрода (на рис. 2.3 показано положение тумблера для анодной поляризации рабочего электрода).

Рабочий платиновый микроэлектрод имел поверхность $0,2 \text{ мм}^2$. Вспомогательный электрод имел площадь поверхности $\sim 16 \text{ мм}^2$. Двухэлектродная электрохимическая ячейка изготовлена из стекла "Пирекс".

Рис. 2.3. Схема компьютеризированной установки с шунтирующим диодом для поляризации микроэлектрода заданным током:
1 – генератор звуковой низкочастотный ГЗ-118; 2 – переменный резистор ($0 \dots 2 \text{ МОм}$); 3 – конденсатор ($0,047 \text{ мкФ}$); 4, 5 – переключатели режимов измерения $E - t$, $dE/dt - t$, $dE/dt - t$; 6 – электрохимическая ячейка; 7 – тумблер (анод-катод); 8 – диод; 9 – модуль "АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB"

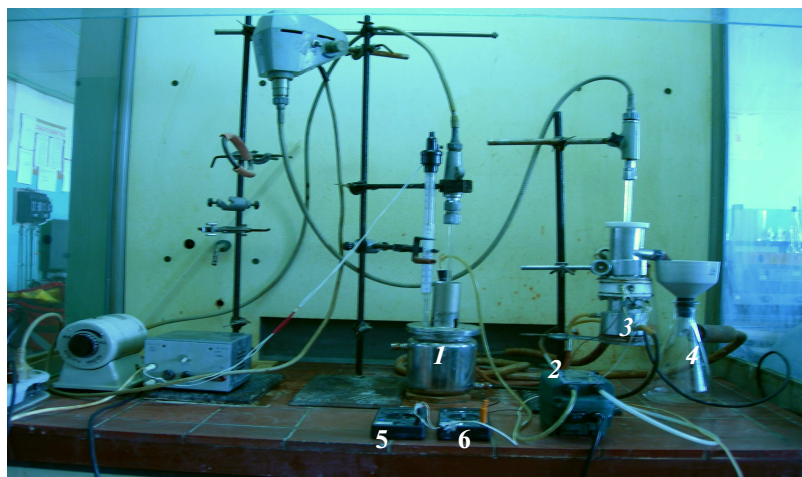
2.2. ВЫБОР КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Для получения альтакса с использованием переменного тока промышленной частоты были изготовлены электролизеры следующих типов: диафрагменный электролизер с катионитовой мембраной; бездиафрагменный электролизер с плоскими электродами; бездиафрагменный электролизер со стержневыми электродами и бездиафрагменный электролизер с кольцевыми электродами. Испытание диафрагменного электролизера показали его непригодность из-за быстрого заполнения анодного отсека альтаксом. В щелевом электролизере опы-



быть выключен, так как в процессе электролиза выделяется достаточно тепла и к его концу температура достигает значения 70...72 °С. Выход по току равен 80 %. Графитовые электроды забиваются и после высыхания перестают проводить электрический ток. Это обстоятельство требует применения безпористых стеклоуглеродных стержней. В электролизерах со стержневыми и кольцевыми платиновыми электродами получены удовлетворительные результаты. Выход по току составил 88 %.

ты проводили на стеклоуглеродных анодах и катодах. Электроды были установлены на расстоянии 5 мм. В линии прокачки электролита были установлены фильтры с целью отвода полученного альтакса и избежания проникновения в межэлектродное пространство нерастворенного каптакса. Однако, избежать забития камеры электролизера альтаксом не удалось. Анод из стеклоуглерода подвергался разрушению. Процесс идет при плотности тока 1000 А/м², напряжение на электродах 30...17 В при температуре 20...60 °С. Продукт приобретает серый цвет. Температура плавления 171 °С. Электролизер со стержневыми электродами представляет собой термостатированный цилиндрический аппарат, через крышку которого введены два электрода (графитовые стержни или платиновая проволока), мешалка и термометр. Предварительный подогрев до температуры 65 °С осуществляется с помощью термостата, затем он может



2.3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Установка состоит из термостатированного аппарата с мешалкой для приготовления насыщенного щелочного раствора каптакса, емкости для сбора реакционной массы, насоса "ЭТАТРОН В-Ф 6-1" или РМР-304, электролизера со сменными электродами (платина, сталь и никель), регулируемого источника переменного тока и колбы Бунзена с воронкой Бюхнера для фильтрования реакционной массы. Температура контролируется в аппарате для приготовления реакционной массы, при входе в электролизер, перед электродной сборкой и в межэлектродном пространстве (рис. 2.4). Электрическая часть установки показана на рис. 2.5.

Рис. 2.4. Экспериментальная установка для синтеза альтакса:

1 – термостатированный аппарат для приготовления реакционной массы; 2 – перистальтический насос; 3 – электролизер; 4 – колба Бунзена с воронкой Бюхнера; 5, 6 – мультиметры для измерения температуры

Рис. 2.5. Электрическая часть установки:

1 – регулируемый автотрансформатор TDGC2-3; 2 – мультиметр для измерения силы тока MASTECH mu-62; 3 – мультиметр для измерения напряжения MASTECH mu-62; 4 – милливольтметр M 254

2.4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНОГО СИНТЕЗА АЛЬТАКСА

Приготовить реакционную массу следующего состава: каптакс ($t_{пл} = 179\text{ °C}$) – 0,64 моль/дм³; NaOH – 0,64 моль/дм³; дистиллированная вода до 1 дм³; добавка спирта 0,5 см³/дм³.

Приготовление реакционной массы проводится в аппарате 1 (рис. 2.4) при температуре 70 °С и непрерывном перемешивании. После растворения каптакса в водном растворе гидроксида натрия в реакционную массу вводят добавку спирта. Затем включают насос 2, подают напряжение на электролизер 3; включают мешалку электролизера и насос вакуумного фильтра 4.

После прокачки 1 дм³ реакционной массы выключить переменный ток, мешалку насос и терморегулятор. Промыть пасту продукта 100 см³ 0,64 М раствора NaOH и 200 см³ горячей дистиллированной воды до pH = 7.

Взвесить влажную пасту продукта после чего высушить ее при температуре 100...105 °С. Затем взвесить сухой продукт и рассчитать влажность пасты, массу полученного альтакса, выход по току (η , %) и затраты электроэнергии (W , кВт·ч/кг).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ПРОЦЕСС АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

На электрохимическое поведение органических соединений на металлических электродах существенное влияние оказывают процессы адсорбции реагентов и продуктов электродной реакции, а также компонентов реакционной массы. Ниже нами рассмотрены вопросы адсорбции органических соединений на границе раздела: электрод-раствор электролита.

3.1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДсорбЦИИ СПИРТОВ

Развитая ранее Фрумкиным и Дамаскиным [70] теория адсорбции широко применяется для описания процессов адсорбции органических соединений на границах раздела: электрод-раствор. Недавно эта теория была усовершенствована путем использования изотермы адсорбции для двух компонентной системы [71]. Таким образом, были решены некоторые проблемы, возникающие при использовании изотермы Фрумкина [72].

Аналитическая модель, основанная на изотерме для двухкомпонентной системы, является системой трех уравнений, не линейных по отношению к неизвестным параметрам, характеризующим двойной электрический слой. Чтобы установить применимость этой модели к реальным физическим процессам, необходима оценка адсорбционных параметров. Первые методы для оценки адсорбционных параметров были полуэмпирическими и использовали только часть экспериментальных результатов измерений дифференциальной емкости в зависимости от потенциала электрода и концентрации поверхностно-активного вещества [73].

При адсорбции поверхностно-активных органических веществ из водных растворов на поверхности электрода наблюдаются закономерности, обусловленные изменением параметров двойного электрического слоя. Количественная теория адсорбции органических веществ создана на основе данных, полученных при изучении адсорбционных явлений на границе ртуть/электролит [70, 73].

Вопросы применимости созданных представлений к твердым металлам, преимущественно для процесса адсорбции алифатических спиртов рассмотрено в [74]. Было установлено, что для таких металлов, как свинец, таллий, кадмий, серебро, галлий, наблюдается явно выраженная зависимость адсорбции алифатических спиртов от заряда поверхности. Для всех исследованных металлов на кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в присутствии поверхностно-активного органического вещества наблюдается область низких значений емкости и пики адсорбции – десорбции. Из-за легкой окисляемости большинства твердых металлов удалось наблюдать лишь катодные пики адсорбции – десорбции, которые были выражены хуже, чем в случае жидких ртути и галлия. Этот результат связывался авторами с неоднородностью твердой поверхности. Высказывалось также предположение о зависимости формы кривых $C - E$ от химических свойств металла, от способности металла адсорбировать водород или кислород и от характера взаимодействия металла с молекулами растворителя. Исключение представляют результаты, полученные на олове в случае которого на кривых $C - E$ в растворах, насыщенных гексиловым спиртом, наблюдается катодный пик адсорбции – десорбции, выраженный так же хорошо, как и на ртути. Исследования по адсорбции органических веществ на твердых металлах часто носили качественный характер, и на основе этих данных была невозможна количественная проверка применимости теории Фрумкина – Дамаскина к описанию адсорбционных явлений на твердых металлах. Проведенные исследования адсорбции алифатических спиртов на свинцовом и висмутовом электродах. В этих исследованиях на свинце и висмуте показано хорошее соответствие между рассчитанными из теории Фрумкина – Дамаскина и из экспериментальных данных изотерм адсорбции, кривых $C - E$ и зависимостей заполнения поверхности адсорбатом от потенциала [74].

На основании экспериментальных значений дифференциальной емкости, измеренных на границе ртуть – 0,1 М раствор NaF в воде, найдены строгие оценки адсорбционных параметров этанола. Для этой цели были использованы нелинейный регрессионный анализ и аналитические модели дифференциальной емкости, основанные, с одной стороны, на изотерме для двухкомпонентной системы и, с другой – на изотерме Фрумкина с линейной зависимостью аттракционной константы от потенциала электрода. Обсуждается способность этих аналитических моделей адекватно предсказывать значения дифференциальной емкости при различных потенциалах. Полученные статистические оценки адсорбционных параметров этанола сравниваются с полученными ранее приближенными значениями параметров адсорбции нормальных спиртов на ртутном электроде, найденных с использованием изотермы Фрумкина с линейной зависимостью константы взаимодействия в адсорбционном слое от потенциала [75].

Разработан вариант статического метода нахождения адсорбционных параметров, основанный на оптимизации кривых дифференциальной емкости в растворах простых органических веществ. Метод использован для анализа ранее опубликованных данных по адсорбции на ртутном электроде этилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового спиртов из их водных растворов на фоне 0,1 М NaF. Обсуждается применимость к этим системам некоторых феноменологических моделей для обратимости адсорбции органических соединений [76].

Предложен вариант статического метода для нахождения адсорбционных параметров путем оптимизации неравновесных кривых дифференциальной емкости в присутствии органических веществ, адсорбция которых на идеально-поляризуемом электроде в первом приближении следует изотерме Фрумкина и модели двух параллельных конденсаторов. Метод использован для анализа ранее опубликованных данных по адсорбции на границе Hg/H₂O *n*-бутилового, *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов [77].

Рассмотрена совместная адсорбция на электроде двух компонентов, один из которых снижает емкость плотного слоя, а другой не приводит к ее изменению [78]. Проанализировано адсорбционное поведение модельных систем 0,1М NaF + *n*-C₄H₉OH и 0,1 М NaCl + *n*-C₄H₉OH; проведено сопоставление данных расчета и эксперимента. Сделан вывод о том, что по высоте анодного максимума C , E -кривых при известных параметрах индивидуальной адсорбции можно судить о латеральном взаимодействии соадсорбирующихся частей.

Исследования адсорбции значительного числа органических соединений, в том числе метанола, показали, что адсорбция органических веществ на металлах платиновой группы носит необратимый характер [79]. Это доказывается в первую очередь отсутствием обмена между органическими молекулами, адсорбированными на электроде, и такими же молекулами, находящимися в растворе. Более того, различными методами установлено, что при контакте с электродом органических веществ происходят их химические превращения, включающие в себя дегидрирование, самогидрирование, окисление и распад молекул с разрывом связей между атомами углерода. Именно продукты таких превращений и адсорбируются на электродах. Поэтому термин "адсорбированное органическое вещество" (метанол, этанол и т.д.) для электродов из каталитически активных металлов относится к сумме продуктов переменного состава, зависящего от условий, в которых происходит адсорбция, в частности от потенциала электрода.

Такие измерения позволяют сделать выводы о кинетике адсорбции органического вещества и получить предварительные сведения о механизме адсорбции. Как правило, сдвиг потенциала электрода в катодную сторону вызывается дегидрированием органического вещества, а сдвиг потенциала в анодную сторону – его гидрированием.

Изучение адсорбции на платине алифатических органических соединений, содержащих три и более углеродных атома, показало, что при увеличении длины углеродной цепи степень деструкции молекулы в процессе адсорбции уменьшается [79].

При адсорбции этанола на поверхности удалось зафиксировать два типа адсорбированных частиц [80]. Состав первых частиц был идентифицирован как СОН. А состав вторых – как полностью дегидрированная молекула этанола. Соотношение между количествами этих частиц на поверхности определяется величиной рН раствора и потенциалом адсорбции. Подобно метанолу, этанол адсорбируется на платине и в области высоких анодных потенциалов.

В вольтамперометрических исследованиях адсорбция может привести к разделению волн и к другим нежелательным явлениям. В присутствии слабо адсорбирующегося вещества пиковые токи на вольтамперограмме с линейной разверткой потенциала могут увеличиваться. С другой стороны, если продукт или реагент адсорбируется прочно, то перед нормальным пиком или после него может возникнуть отдельный адсорбционный пик. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала не всегда получается кривая в виде пика и не обязательно должны быть прямолинейными графики зависимости пикового тока от концентрации [81].

3.1.2. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Полученные нами циклические вольтамперограммы (ЦВА) на стационарном платиновом электроде в 0,1 М растворе 2-МБТ на щелочном фоне при скоростях развертки потенциала (ν) от 5 до 100 мВ/с приведены на рис. 3.1. На всех ЦВА наблюдается волна с предволной, на которой расположен пик. Величина максимума тока этого пика существенно зависит от скорости развертки потенциала.

Потенциал полуволны окисления аниона 2-МБТ равен 0,875 В.

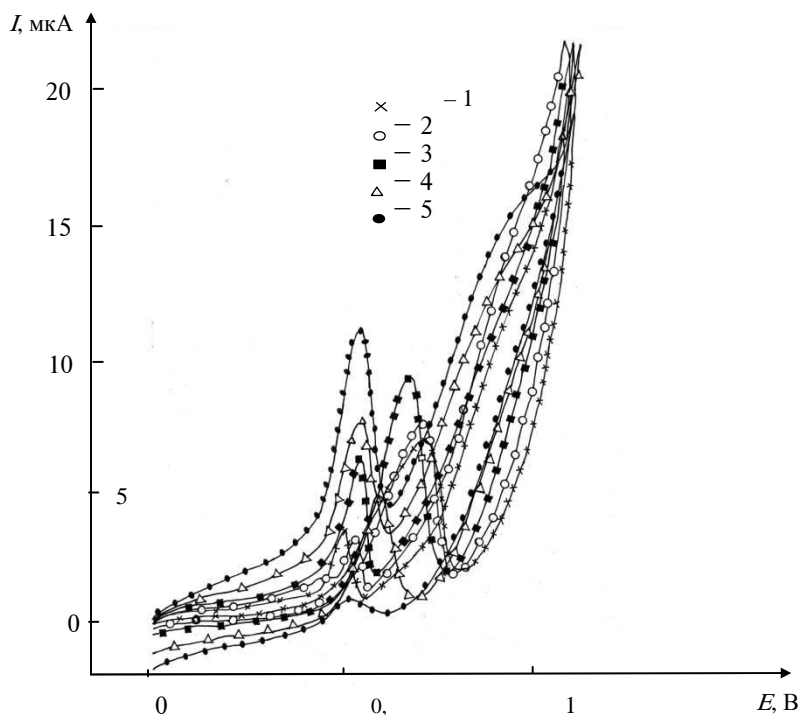
Предельный ток волны может быть определен приблизительно, так как волна располагается вблизи потенциалов разряда фона.

Величина предельного тока волны увеличивается с ростом скорости развертки потенциала (рис. 3.2).

Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна ($r^2 = 0,9963$) и практически проходит через начало координат:

$$I_b = 0,8957 \nu^{1/2}.$$

Наиболее четко волна окисления аниона 2-МБТ наблюдается при скорости развертки потенциала равной 100 мВ/с, по-



этому она может быть использована для аналитического определения концентрации

Рис. 3.1. ЦВА на платине в растворе 0,1 М 2-МБТ + 1 М NaOH при ν , мВ/с:
1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

аниона 2-МБТ. При потенциалах положительнее 1,3 В наблюдается разряд фонового электролита. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к изменению высоты пиков на прямом (1) и обратном (2) ходе ЦВА на платине в щелочном растворе 2-МБТ (рис. 3.3). На прямом ходе зависимость I_p от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна:

$$I_p = 1,05 \nu^{1/2}.$$

На обратном ходе указанная зависимость имеет экстремальный вид

$$I_p = 0,0595 \nu^{3/2} - 1,2845 \nu + 7,5803 \nu^{1/2} - 6,2698.$$

Потенциал пика на прямом ходе ЦВА (кривая 1, рис. 3.4) смещается в положительную сторону при изменении скорости развертки потенциала от 5 до 20 мВ/с на 0,06 В и достигает величины 0,655 В.

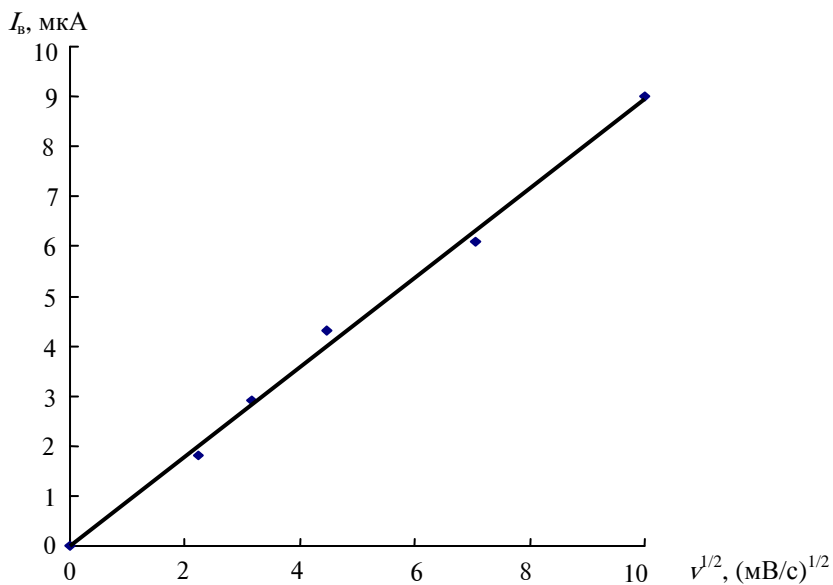


Рис. 3.2. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала

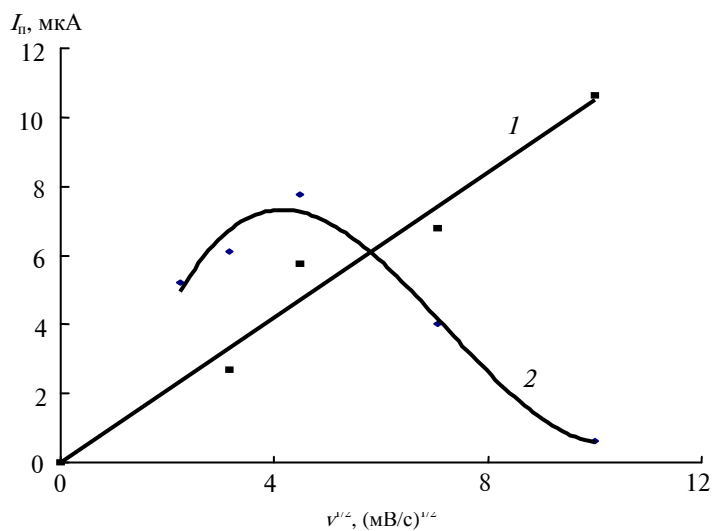


Рис. 3.3. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика

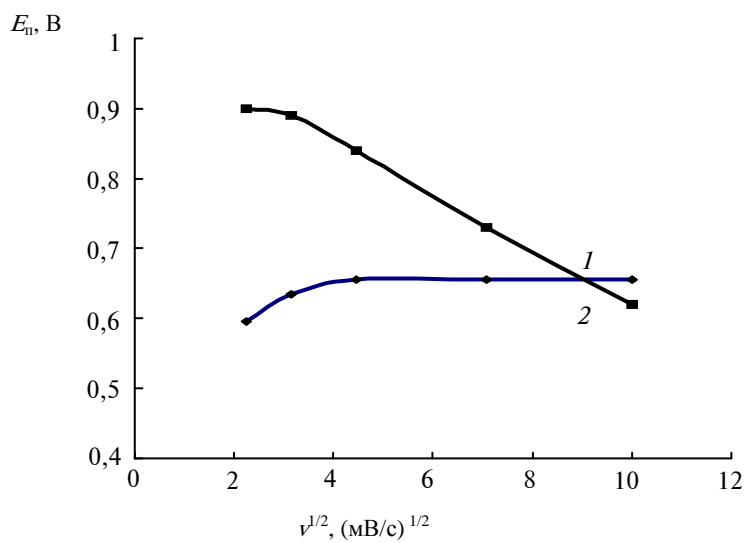


Рис. 3.4. Влияние скорости развертки потенциала на величину потенциала пика

Дальнейшее увеличение скорости развертки потенциала не приводит к изменению потенциала пика. Зависимость потенциала пика от скорости развертки имеет вид:

$$E_{п} = 0,315 - 0,0002 v^2 + 0,0045 v^{3/2} - 0,0467 v + 0,2086 v^{1/2}.$$

Потенциал пика (кривая 2, рис. 3.4) на обратном ходе ЦВА уменьшается с ростом скорости развертки потенциала:

$$E_{п} = 0,9756 - 0,0008 v - 0,0278 v^{1/2}.$$

Величина потенциала пика линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (при v от 20 до 100 мВ/с):

$$E_{п} = 1,0153 - 0,0397 v^{1/2}.$$

Появление пика на предволне обычно связывают с адсорбцией продукта электродной реакции [77]. Сложный характер зависимости величин $I_{п}$ и $E_{п}$ от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода нерастворимой в водном растворе пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, влияющей на последующие адсорбционные процессы.

3.1.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-2-ГЕКСАНОЛА

Введение 2-метил-2-гексанола в раствор приводит к раздвоению предволны и к исчезновению на ней пика адсорбции аниона 2-МБТ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 3.5). При уменьшении скорости развертки потенциала на предволне появляется невысокий пик при потенциалах 0,47...0,44 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции аниона 2-МБТ при потенциалах на 0,16...0,18 В отрицательнее, чем в отсутствие спирта (рис. 3.4). Потенциал полуволны не изменяется.

Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-2-гексанола (рис. 3.6) линейна:

$$I_{в} = 1,257 v^{1/2}.$$

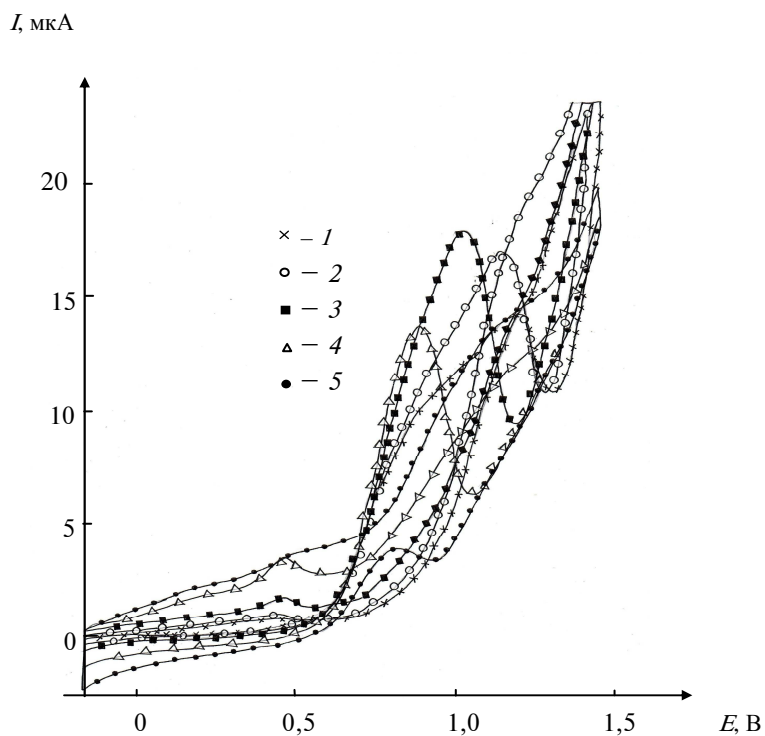


Рис. 3.5. ЦВА на платине в 1 М NaOH + 0,1 М 2-МБТ с добавкой 2-метил-2-гексанола при v , мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

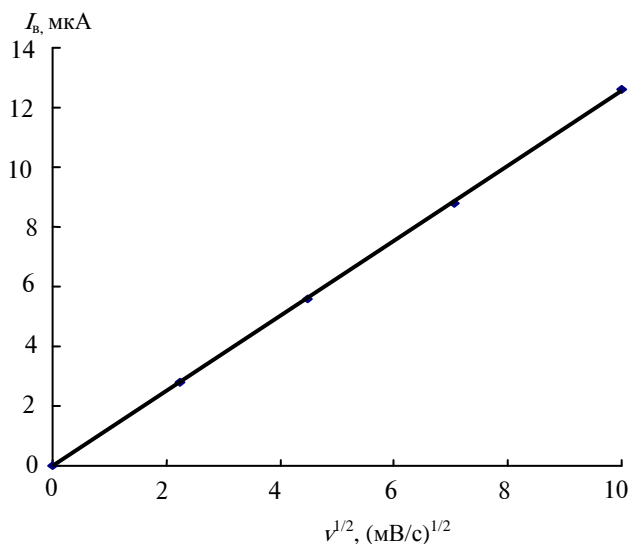


Рис. 3.6. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-2-гексанола

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9999. Обращает на себя внимание увеличение величины углового коэффициента этой зависимости на 40,34 % при введении 2-метил-2-гексанола. Это свидетельствует о существенном увеличении скорости окисления аниона 2-МБТ с ростом скорости развертки потенциала, по-видимому, за счет большей растворимости 2-меркаптобензтиазола в спирте.

Высота пика на предволне линейно зависит от скорости развертки потенциала (рис. 3.7). Уравнение зависимости предельного тока предволны от скорости развертки потенциала имеет вид ($r^2 = 0,9996$):

$$I_{\text{пр. п}} = 0,033 v.$$

Положение пика на предволне указывает на то, что она отвечает адсорбции аниона 2-МБТ. Потенциал пика линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 3.8). Уравнение этой зависимости при величине достоверности аппроксимации 0,9968 имеет вид:

$$E_{\text{п}} = 0,0063 v^{1/2} + 0,4359$$

На обратном ходе ЦВА появляется пик, располагающийся в области анодных токов.

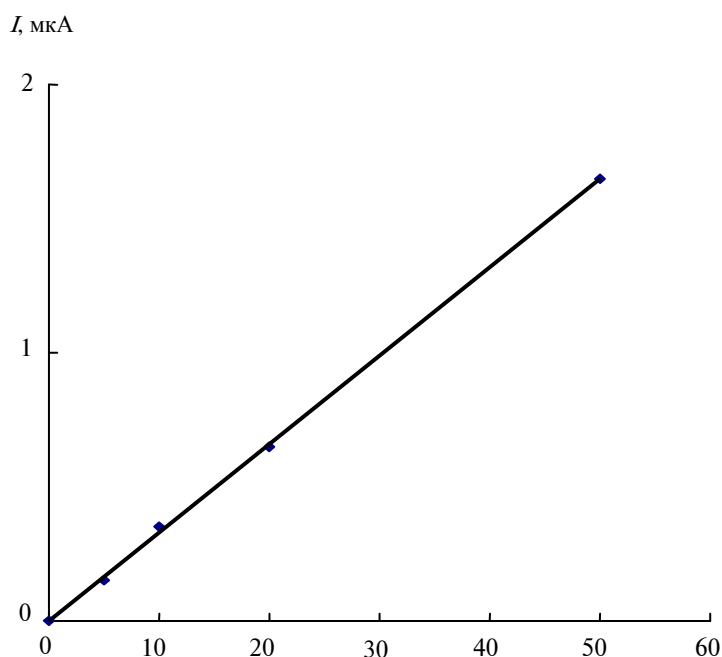
Зависимость высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала описывается уравнением:

$$I_{\text{п}} = 0,0631 v^{3/2} - 1,587 v + 10,311 v^{1/2} - 2,9105.$$

Значение достоверности аппроксимации равно 0,9999.

Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА (кривая 2 на рис. 3.3 и кривая на рис. 3.9) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ.

Рис. 3.7. Зависимость предельного тока пика на предволне окисления



аниона 2-МБТ от скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-2-гексанола

Об этом также свидетельствует и положение указанного пика на ЦВА в присутствии 2-метил-2-гексанола: пик расположен при потенциалах 0,835...1,22 В (рис. 3.10).

Зависимость потенциала максимума этого пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала при доверительной вероятности аппроксимации равной 0,9584 прямолинейна и описывается уравнением:

$$E_{п} = -0,0518v^{1/2} + 1,3199$$

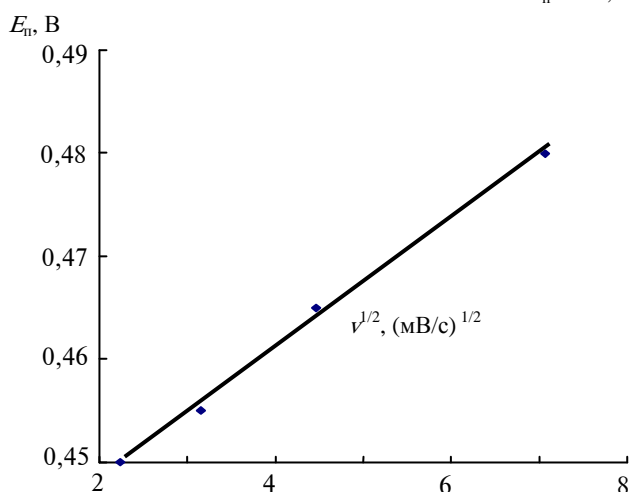


Рис. 3.8. Зависимость потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на прямом ходе ЦВА в присутствии 2-метил-2-гексанола

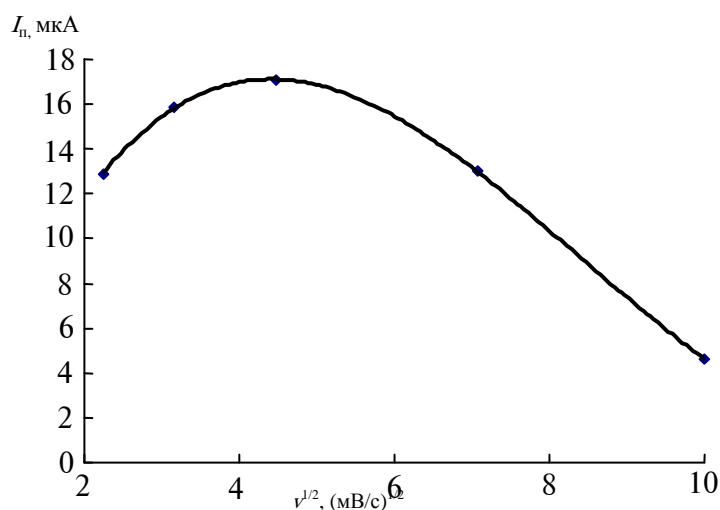


Рис. 3.9. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика на обратном ходе ЦВА в присутствии 2-метил-2-гексанола

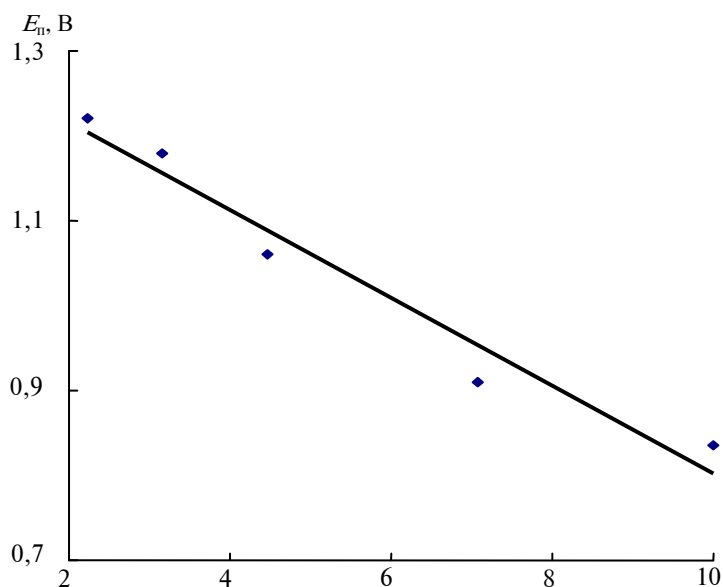


Рис. 3.10. Зависимость потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в присутствии 2-метил-2-гексанола

Сложный характер зависимости величин $I_{п}$ от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в 2-метил-2-гексаноле пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния 2-метил-2-гексанола на электродный процесс.

3.1.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-3-ГЕКСАНОЛА

Введение 2-метил-3-гексанола в раствор приводит к исчезновению пика адсорбции аниона 2-МБТ на

предволне при скоростях развертки потенциала 50 и 100 мВ/с (рис. 3.11).

Сама предволна раздваивается, и при уменьшении скорости развертки потенциала на ней появляются невысокие пики. По-видимому, эти пики отвечают адсорбции спирта и продукта окисления аниона 2-МБТ. Потенциал полуволны остается таким же, как и в отсутствие спирта.

Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-3-гексанола (рис. 3.12) линейна и проходит через начало координат:

$$I_b = 1,03 v^{1/2}.$$

Обращает на себя внимание увеличение величины углового коэффициента этой зависимости на 14,99 % при введении 2-метил-3-гексанола. Это свидетельствует о заметном влиянии 2-метил-3-гексанола на скорость анодного окисления аниона 2-МБТ.

Высота первой предволны линейно зависит от скорости развертки потенциала (прямая 1, рис. 3.13). Уравнение зависимости предельного тока первой предволны от скорости развертки потенциала имеет вид:

$$I_{пр,1} = 0,0343 v.$$

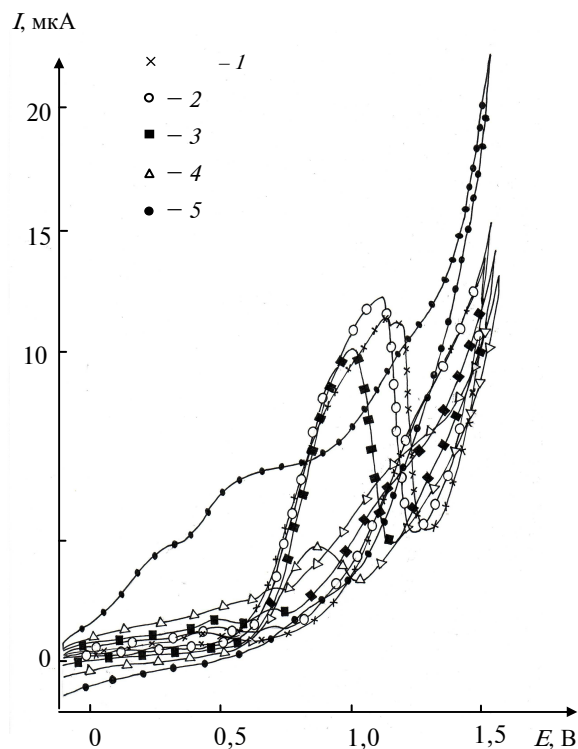


Рис. 3.11. ЦВА на платине в 1 М NaOH + 0,1 М 2-МБТ с добавкой 2-метил-3-гексанола при v , мВ/с: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100. Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9681.

Высота второй предволны также линейно зависит от скорости развертки потенциала (прямая 2, рис. 3.13):

$$I_{пр,2} = 0,0278 v.$$

Величина достоверности аппроксимации практически равна 0,9994.

Положение предволн указывает на то, что первая из них отвечает адсорбции спирта, а вторая – адсорбции аниона 2-меркаптобензтиазола.

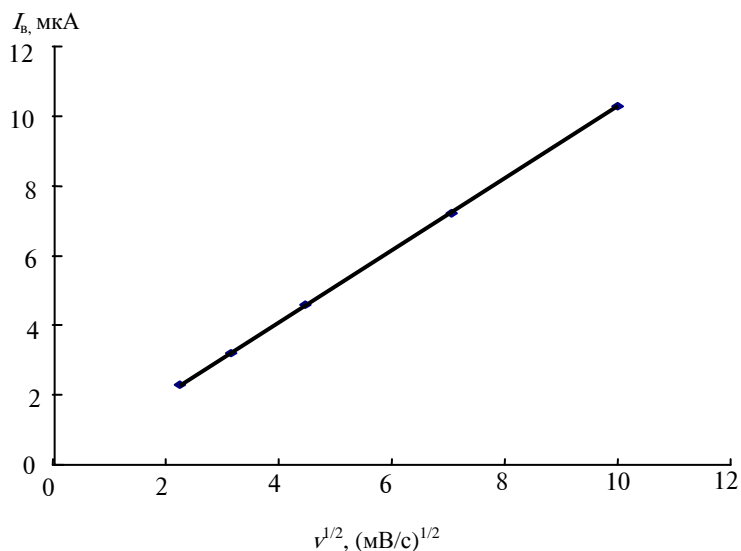


Рис. 3.12. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-3-гексанола

На обратном ходе ЦВА появляются пики, располагающиеся в области анодных токов. Высота первого из них линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (прямая 1, рис. 3.14):

$$I_{п, 1} = 15,587 - 1,4563 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9471.

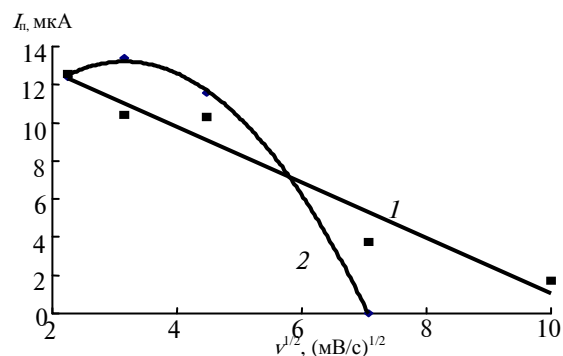
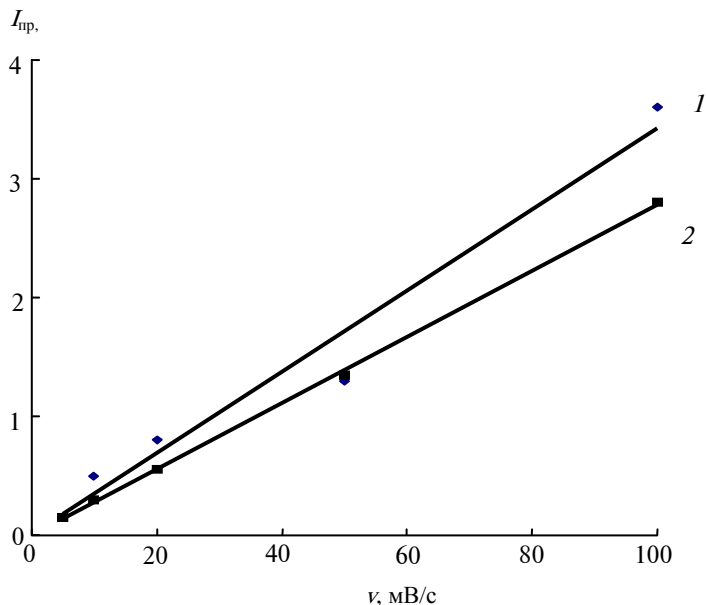
Зависимость высоты второго пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (прямая 2, рис. 3.14) описывается уравнением:

$$I_{п, 2} = -0,8628 v + 5,4427 v^{1/2} + 4,6273.$$

Значение достоверности аппроксимации равно 0,9995.

Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА (кривые 2 на рис. 3.3 и рис. 3.14) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции аниона 2-МБТ.

Рис. 3.13. Зависимость предельного тока предволны окисления аниона 2-МБТ от скорости развертки потенциала в присутствии 2-метил-3-гексанола



2-метил-3-гексанола

Рис. 3.14. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика на обратном ходе ЦВА в присутствии 2-метил-3-гексанола

Об этом также свидетельствует и положение указанных пиков на ЦВА в присутствии 2-метил-3-гексанола (рис. 3.11): первый пик расположен при потенциалах 0,845...0,900 В и отвечает адсорбции-десорбции спирта, а второй – при потенциалах 0,965...1,150 В и соответствует адсорбции-десорбции аниона 2-МБТ.

Сложный характер зависимости величин $I_{п}$ от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в 2-метил-3-гексаноле пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида (как и в случае присутствия 2-метил-2-гексанола).

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния 2-метил-3-гексанола на электродный процесс. Возможность адсорбции на платине спиртов с длинными углеродными цепями без существенной деструкции показана в монографии [81].

3.1.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 5-МЕТИЛ-2-ГЕКСАНОЛА

Введение 5-метил-2-гексанола в раствор приводит к исчезновению пиков на прямом ходе ЦВА (рис. 3.15) при скоростях развертки потенциала 10...100 мВ/с. При скорости развертки потенциала 5 мВ/с на



Рис. 3.15. ЦВА на платине в растворе 0,1 М 2-МБТ на фоне 1 М NaOH с добавкой 5-метил-2-гексанола при v , мВ/с:
1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

предволны появляется пик при потенциале 0,66 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. В отсутствие спирта величина потенциала этого пика равна 0,59 В (рис. 3.4). Потенциал полуволны при этом остается тем же. Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 5-метил-2-гексанола (рис. 3.16) также линейна:

$$I_b = 0,98 v^{1/2}.$$

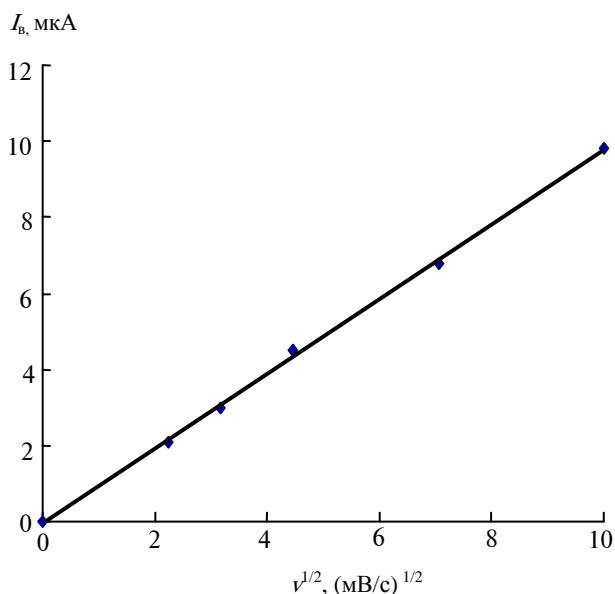


Рис. 3.16. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 5-метил-2-гексанола

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9993.

Обращает на себя внимание рост величины углового коэффициента этой зависимости на 9,41 % при введении 5-метил-2-гексанола. Это свидетельствует о заметном увеличении скорости окисления аниона 2-МБТ с ростом скорости развертки потенциала.

Высота предволны на прямом ходе ЦВА увеличивается с ростом скорости развертки потенциала (рис. 3.17).

Уравнение зависимости предельного тока предволны от скорости развертки потенциала имеет вид:

$$I_{\text{пр. п. х.}} = 0,2218 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,999.

На обратном ходе ЦВА появляется пик, располагающийся в области анодных токов.

Зависимость высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала описывается уравнением:

$$I_{\text{п}} = -1,3726 v + 7,152 v^{1/2} - 1,1945.$$

Значение достоверности аппроксимации равно 1. Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА (кривая 2 на рис. 3.3 и кривая на рис. 3.18) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Об этом также свидетельствует и положение указанного пика на ЦВА в присутствии 5-метил-2-гексанола при потенциалах 0,80...0,91 В (рис. 3.19).

Зависимость потенциала этого пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала при доверительной вероятности аппроксимации равной единице криволинейна и описывается уравнением:

$$E_n = -0,0585v + 0,3663v^{1/2} + 0,3369.$$

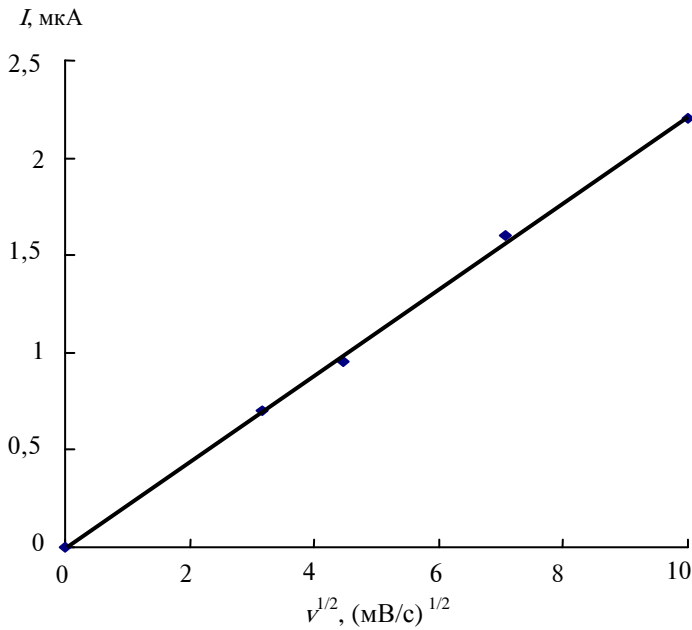


Рис. 3.17. Зависимость предельного тока предволны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии 5-метил-2-гексанола

Сложный характер зависимости величин I_n от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в 5-метил-2-гексанолу пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния 5-метил-2-гексанола на электродный процесс.

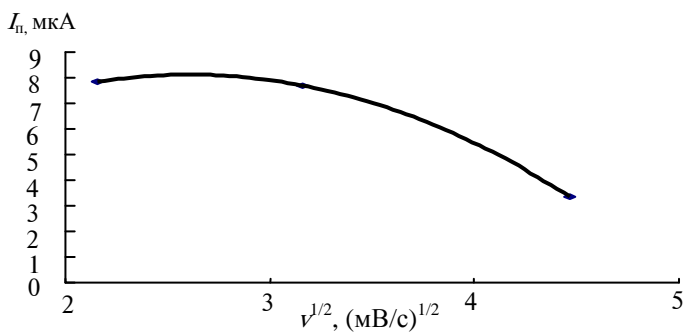


Рис. 3.18. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика на обратном ходе ЦВА в присутствии 5-метил-2-гексанола

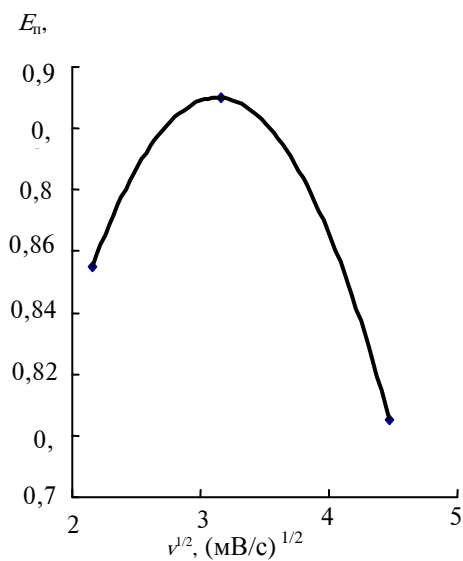


Рис. 3.19. Зависимость потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в присутствии 5-метил-2-гексанола

3.1.6. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРОПАНОЛА-2

Введение пропанола-2 в раствор приводит к значительному уменьшению высоты пика на предволне (рис. 3.20). Потенциал пика на предволне в потенциалах 0,680...0,765 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. В положительнее, чем в отсутствие спирта (рис. 3.4). При скорости развертки потенциала 5 мВ/с пик на предволне исчезает.

Потенциал полуволны не изменяется. Предельный ток волны увеличивается с ростом скорости развертки потенциала (рис. 3.21). Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии пропанола-2 линейна:

$$I_b = 1,1269 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации равна 0,9758. Обращает на себя внимание увеличение величины углового коэффициента на 25,81 % при введении пропанола-2 по сравнению со значением характерным для раствора не содержащего спирт.

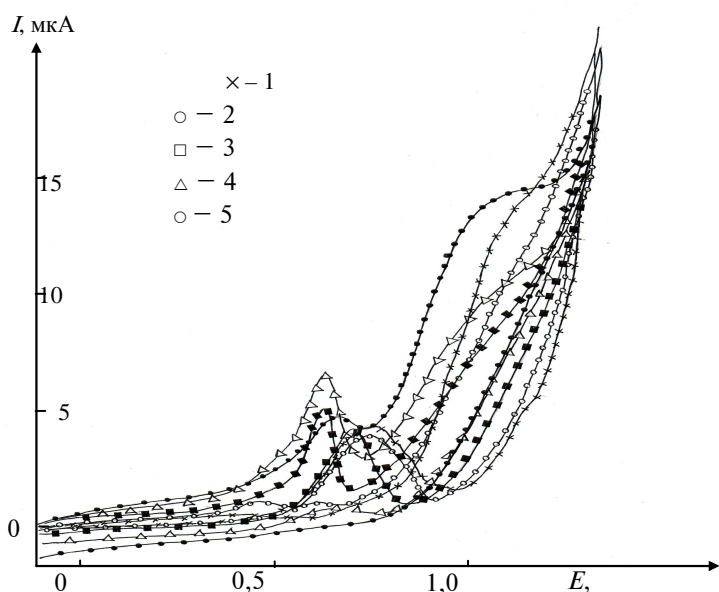
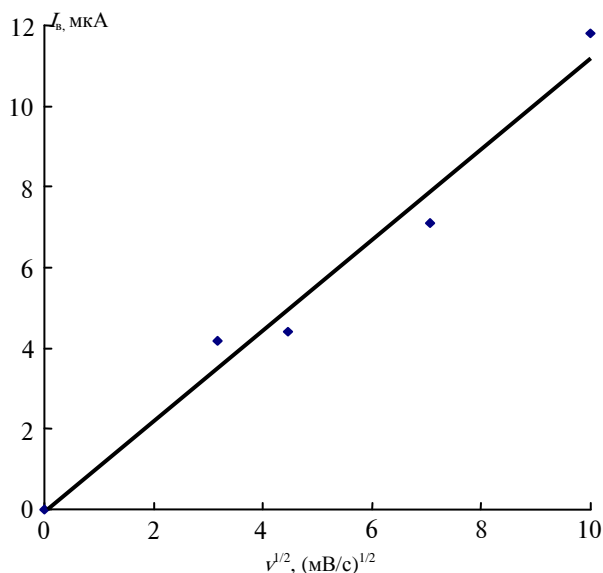


Рис. 3.20. ЦВА на платине в 0,1 М 2-МБТ + 1 М NaOH с добавкой пропанола-2 при v , мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

Это свидетельствует о существенном увеличении скорости окисления аниона 2-МБТ с ростом скорости развертки потенциала, по-видимому, за счет большей растворимости 2-меркаптобензтиазола в спирте.

Высота пика на предволне зависит от скорости развертки потенциала (рис. 3.22). Предельный ток предволны вначале растет, а затем при скоростях развертки потенциала выше 50 мВ/с практически не изменяется.

Рис. 3.21. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии пропанола-2



ла в присутствии пропанола-2

Положение пика на предволне также указывает на то, что она отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Потенциал пика линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 3.23). Уравнение этой зависимости при $r^2 = 0,9044$ имеет вид:

$$E_p = 0,011 v^{1/2} + 0,6558.$$

На обратном ходе ЦВА появляется пик, располагающийся в области анодных токов. Зависимость высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала описывается уравнением:

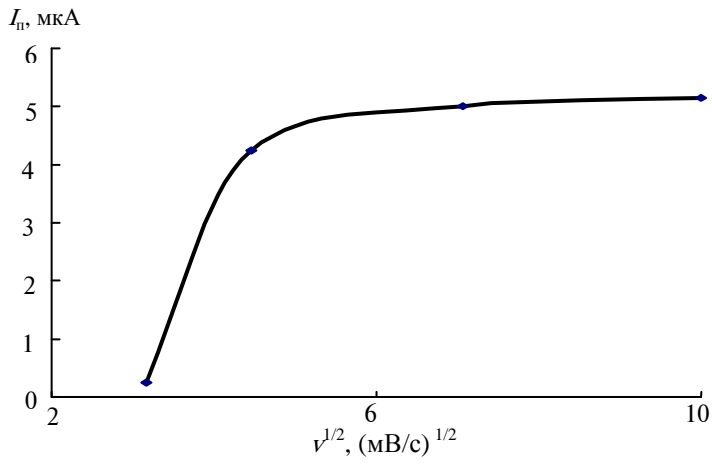


Рис. 3.22. Зависимость предельного тока пика на предволне окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии пропанола-2

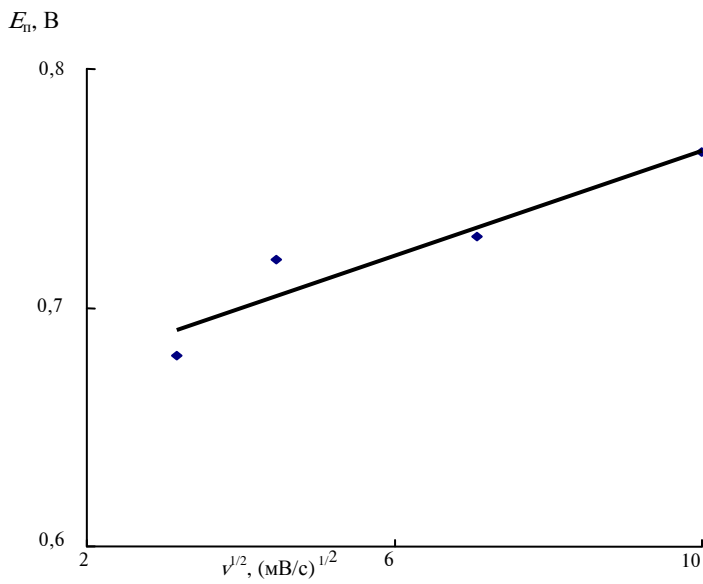


Рис. 3.23. Зависимость потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на прямом ходе ЦВА в присутствии пропанола-2

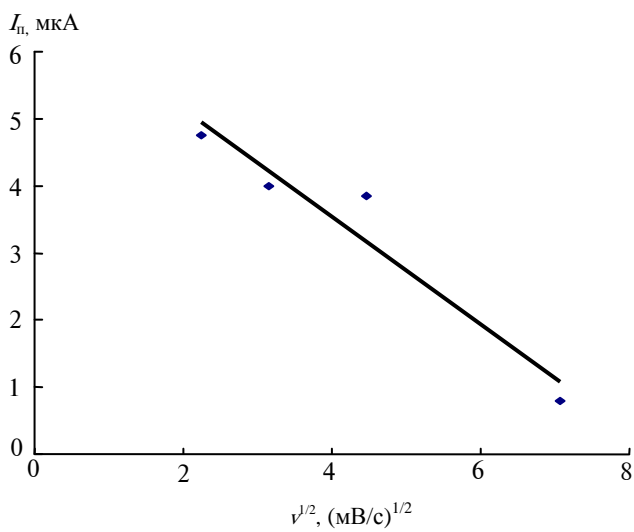


Рис. 3.24. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика на обратном ходе ЦВА в присутствии пропанола-2

$$I_p = -0,8016 v^{1/2} + 6,7447.$$

Значение достоверности аппроксимации равно 0,9304.

Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала в области значений 20...100 мВ/с на обратном ходе ЦВА (рис. 3.3 и рис. 3.24) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Об этом также свидетельствует и положение указанного пика на ЦВА в присутствии пропанола-2 при потенциалах 0,715...0,835 В (рис. 3.25).

Зависимость потенциала этого пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала при доверительной вероятности аппроксимации равной 0,972 прямолинейна и описывается уравнением:

$$E_n = -0,0257 v^{1/2} + 0,8928.$$

Расположение пиков на обратном ходе ЦВА в области анодных токов можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в пропаноле-2 пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

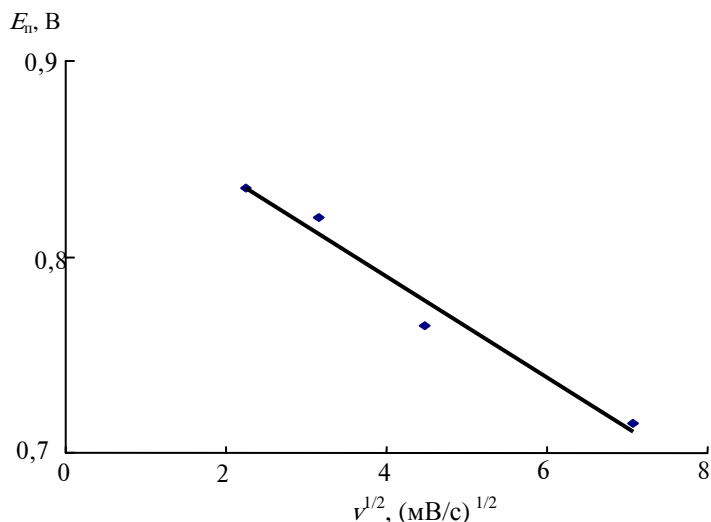


Рис. 3.25. Зависимость потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в присутствии пропанола-2

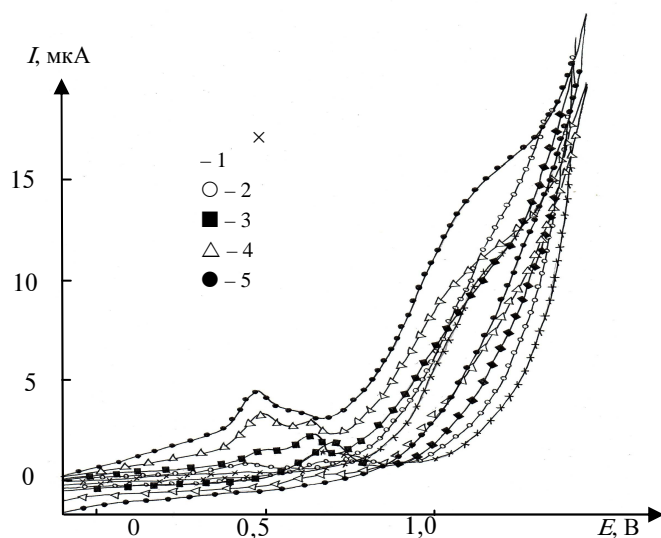


Рис. 2.26. ЦВА на платине в растворе 0,1 М 2-МБТ на фоне 1 М NaOH с добавкой этанола при $v, \text{мВ/с}$: 1–5; 2–10; 3–20; 4–50; 5–100

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния пропанола-2 на электродный процесс.

3.1.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛА

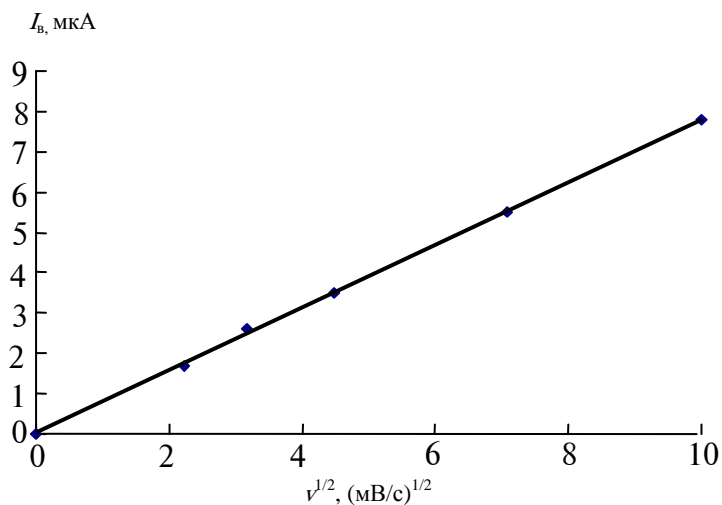
Введение этанола в раствор приводит к раздвоению предволны на прямом ходе развертки потенциала и к исчезновению на ней второго пика при скоростях развертки потенциала 10 и 5 мВ/с (рис. 3.26). По-видимому, второй пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ при тех же потенциалах, что и в отсутствие спирта (рис. 3.4).

Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии этанола (рис. 3.27) также линейна:

$$I_B = 0,7783 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9995. Обращает на себя внимание уменьшение величины углового коэффициента этой зависимости на 13,11 % при введении этанола. Это свидетельствует о существенном уменьшении скорости окисления аниона 2-МБТ в присутствии этанола, по-видимому, за счет меньшей растворимости аниона 2-МБТ в спирте.

Рис. 3.27. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ в присутствии этанола от корня квадратного из скорости развертки



потенциала

Зависимость потенциала полуволны окисления аниона 2-МБТ в присутствии этанола от корня квадратного из скорости развертки потенциала не линейна (рис. 3.28).

При значении величины достоверности аппроксимации равной 0,9836 она имеет вид:

$$E_{1/2} = 0,13268 \lg v^{1/2} + 0,8291.$$

Высота первого пика на предволне линейно зависит от скорости развертки потенциала (рис. 3.29, прямая I). Уравнение зависимости предельного тока предволны от корня квадратного из скорости развертки потенциала имеет вид:

$$I_{\text{пр. п. 1}} = 0,1538 v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации (r^2) равна 0,9809.

Зависимость высоты второго пика от скорости развертки потенциала при значении достоверности аппроксимации равном единице имеет вид:

$$I_{\text{пр. п. 2}} = -0,02 v + 0,1543 v^{1/2} + 0,8607$$

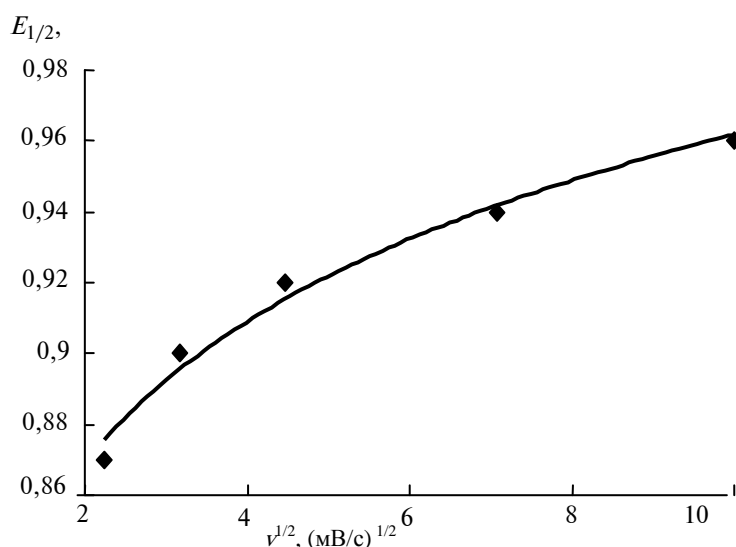


Рис. 3.28. Зависимость потенциала полуволны окисления аниона 2-МБТ в присутствии этанола от корня квадратного из скорости развертки потенциала

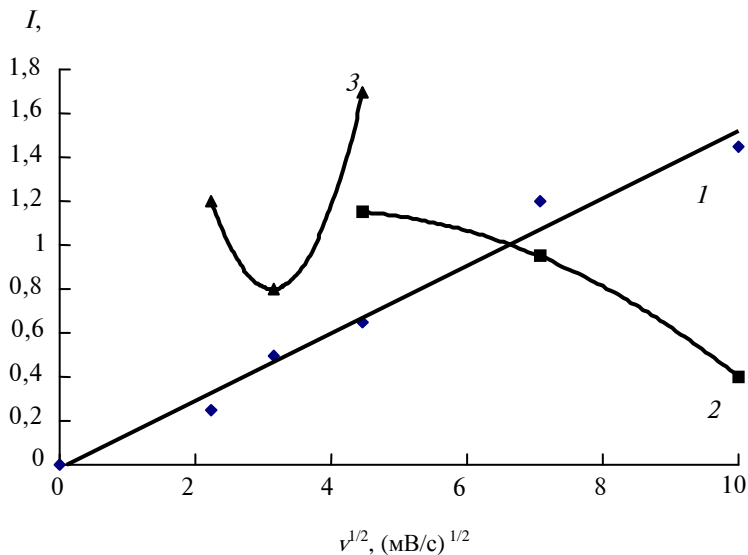


Рис. 3.29. Зависимость тока пиков на предволне окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала на прямом ходе ЦВА (1 – первый пик; 2 – второй пик) и на обратном ходе ЦВА (3) в присутствии этанола

Положение первого пика на предволне указывает на то, что она расположена вблизи потенциалов, отвечающих адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Потенциал этого пика зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 3.30, кривая 1). Уравнение этой зависимости при величине достоверности аппроксимации 0,9629 имеет вид:

$$E_{п,1} = -0,0026 v + 0,037 v^{1/2} + 0,3892$$

Максимум второго пика на прямом ходе развертки потенциала располагается при потенциалах 0,585...0,664 В (рис. 3.30, кривая 2).

Зависимость его потенциала от скорости развертки потенциала при значении достоверности аппроксимации равном единице описывается уравнением:

$$E_{п,2} = -0,0048 v + 0,0556 v^{1/2} + 0,5119$$

Высота его растет с уменьшением скорости развертки потенциала от 100 до 20 мВ/с. На обратном ходе ЦВА появляется один пик, располагающийся в области анодных токов при потенциалах 0,714...0,734 В (рис. 3.30, кривая 3). Зависимость потенциала максимума пика от корня

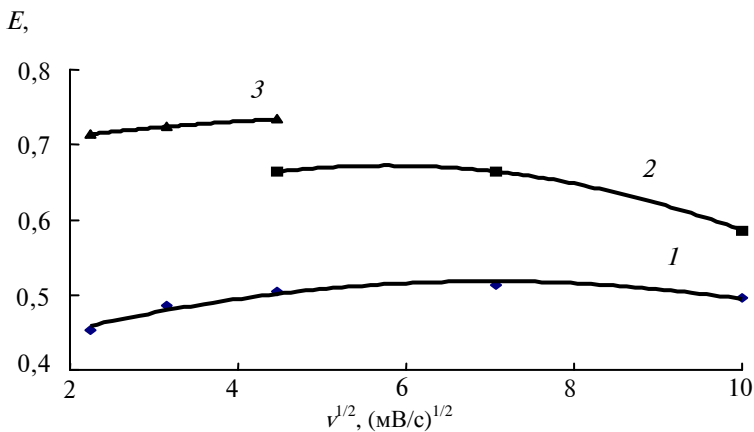


Рис. 3.30. Зависимость потенциала первого (1) и второго (2) пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на прямом ходе ЦВА и пика (3) на обратном ходе ЦВА в присутствии этанола

квадратного из скорости развертки потенциала криволинейна и при величине достоверности аппроксимации равной единице описывается уравнением:

$$E_{п,о.х.} = -0,0015 v + 0,0187 v^{1/2} + 0,6794.$$

Его высота не линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 3.30, кривая 3). Зависимость высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала описывается уравнением:

$$I_{п,о.х.} = 0,5031 v - 3,1513 v^{1/2} + 5,7347.$$

Значение достоверности аппроксимации равно единице. Экстремальный вид зависимости высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА позволяет сделать вывод о том, что этот пик отвечает процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Об этом также свидетельствует и положение указанного пика на ЦВА в присутствии (рис. 3.30) и в отсутствие (рис. 3.4) этанола.

Сложный характер зависимости величин I_d от скорости развертки потенциала объясняется образованием практически нерастворимой в этаноле пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

3.1.8. ВЫВОДЫ

Установлено, что введение 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола, 5-метил-2-гексанола в раствор приводит к подавлению пика на предволне, отвечающей окислению аниона 2-МБТ. Это, по-видимому, свидетельствует об адсорбционной природе влияния этих алифатических спиртов на электродный процесс.

Одинаковый характер зависимости высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в отсутствие и в присутствии 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола, 5-метил-2-гексанола позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта анодной реакции окисления аниона 2-МБТ, осложненному наличием на поверхности электрода трудно растворимой пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Установлено, что введение пропанола-2 в раствор приводит к увеличению величины углового коэффициента зависимости высоты волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала на 25,81 % по сравнению со значением характерным для раствора, не содержащего спирт. Это указывает на то, что окисление аниона 2-МБТ на платиновом электроде происходит в адсорбционной пленке спирта.

Показано, что расположенные в области анодных токов на обратном ходе ЦВА пики в присутствии пропанола-2 отвечают процессу адсорбции продукта анодной реакции окисления аниона 2-МБТ, осложненному наличием на поверхности электрода трудно растворимой пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Установлено, что введение этанола в раствор приводит к раздвоению предволны на прямом ходе развертки потенциала и к исчезновению на ней второго пика при скоростях развертки потенциала 10 и 5 мВ/с. Показано, что первый пик расположенный на предволне вблизи области потенциалов, отвечающей адсорбции продукта первичной анодной реакции $ArS_{ад}$, соответствует процессу адсорбции аниона 2-МБТ. Второй пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ при тех же потенциалах, что и в отсутствие спирта.

Экстремальный характер зависимости высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала на обратном ходе ЦВА в отсутствие и в присутствии этанола позволяет сделать вывод о том, что процесс адсорбции-десорбции продукта анодной реакции окисления аниона 2-МБТ осложнен наличием на поверхности электрода трудно растворимой пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Найдено, что при введении этанола в раствор высота волны окисления аниона 2-МБТ заметно уменьшается (при скорости развертки потенциала 100 мВ/с снижение достигает 13,11 %).

Объяснен факт отсутствия влияния этанола на фильтруемость пасты ди-(2-бензтиазолил)дисульфида в предположении, что в водно-этанольном щелочном растворе, как и в водно-щелочном растворе, растворимость продукта анодной реакции невелика и поэтому образуется дисперсная система из мелких кристаллов целевого продукта в реакционном растворе.

На основании анализа полученных результатов схема процесса получения суспензии ди-(2-бензтиазолил)дисульфида эффективно отделяющегося на стадии фильтрации может быть записана в виде:

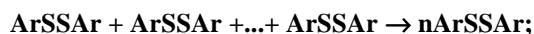
– разряд аниона 2-МБТ (ArS^-) в адсорбционном слое алифатических спиртов на электроде с образованием радикала ($ArS_{ад}^{\cdot}$)



– димеризация $ArS_{ад}^{\cdot}$ в ди-(2-бензтиазолил)дисульфид ($ArSSAr$):



– группирование молекул ди-(2-бензтиазолил)дисульфида в более крупные частицы:



– выход крупных частиц $ArSSAr$ в водный раствор реакционной массы с образованием суспензии.

3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА МЕТОДОМ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

3.2.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА

Осциллограммы зависимостей $E - t$, $dE/dt - t$ и $dE/dt - E$ анодного окисления 2-меркаптобензтиазола на фоне 1 М раствора NaOH (частота 50 Гц и $T = 300$ К) полученные нами на установке, собранной по схеме изображенной на рис. 2.2, приведены на рис. 3.31 – 3.33. Такие осциллограммы можно сопоставлять между собой и делать выводы о природе процессов протекающих на электроде при различных условиях (состав раствора, температура, частота переменного тока) [83 – 85]. При этом необходимо учитывать, что при съемке осциллограмм $dE/dt - E$ с использованием двухэлектродной ячейки потенциал рабочего электрода измеряется относительно вспомогательного электрода для поляризации рабочего электрода переменным током. На осциллограммах наблюдаются участки, отвечающие процессам обновления поверхности электрода, заряжения двойного электрического слоя и окисления анионов OH^- и ArS^- .

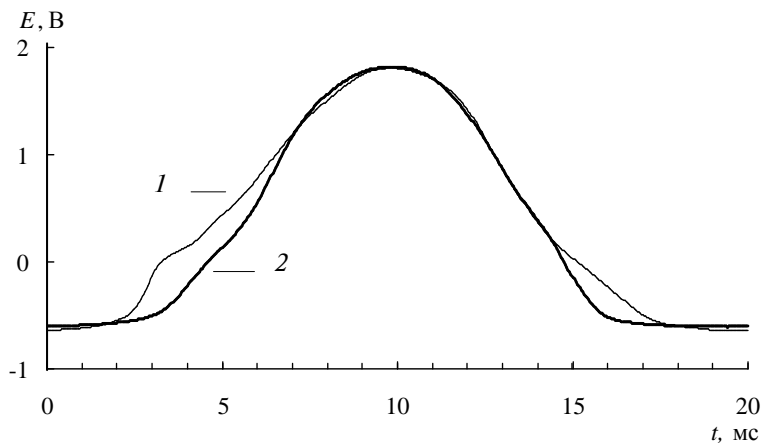
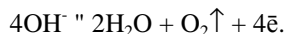


Рис. 3.31. Зависимости $E-t$ на платиновом микроэлектроде:
1 – 1 М раствор NaOH; 2 – 0,1 М раствор 2-МБТ на фоне 1 М NaOH

Первый и последний участки на кривой 1 (рис. 3.31) в интервале времени 0...4 и 15...20 мс отвечают процессам обновления поверхности электрода, второй участок в интервале времени 4...5 мс – процессу заряжения двойного электрического слоя и третий участок в интервале времени 5...15 мс – процессу окисления аниона OH^- :

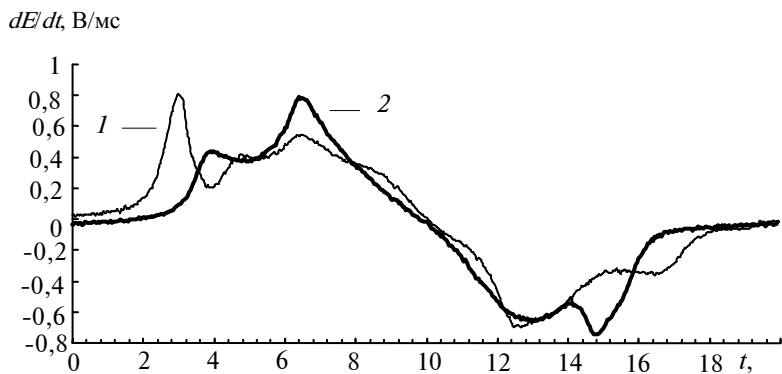


Введение в раствор 2-меркаптобензтиазола приводит к смещению первого участка на 1 мс (кривая 2, рис. 3.31) и к практически полному исчезновению второго участка за счет адсорбции продукта реакции. Третий участок, по-видимому, отвечает одновременному разряду анионов OH^- и ArS^- .

На графиках зависимости $dE/dt-t$ наблюдаются пики, отвечающие указанным выше процессам (рис. 3.32). Рассматриваемая в этих координатах зависимость более наглядно и точно показывает области обновления поверхности электрода, заряжения двойного электрического слоя, адсорбции и окисления ионов.

Можно определить соответствующие пикам потенциалы относительно вспомогательного платинового электрода для указанных выше процессов, используя график зависимости $dE/dt-E$ (рис. 3.33).

Так, пику окисления аниона ArS^- соответствует потенциал 0,85 В (прямой ход). На обратном ходе этой зависимости пик, отвечаю-



щий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует.

Рис. 3.32. Зависимости $dE/dt-t$ на платиновом микроэлектроде:
1 – 1 М раствор NaOH; 2 – 0,1 М раствор 2-МБТ на фоне 1 М NaOH

Разность значений прямого хода кривых 2 и 1 позволяет выделить парциальную кривую для процесса окисления аниона ArS^- и адсорбции-десорбции продукта анодного процесса (рис. 3.34).

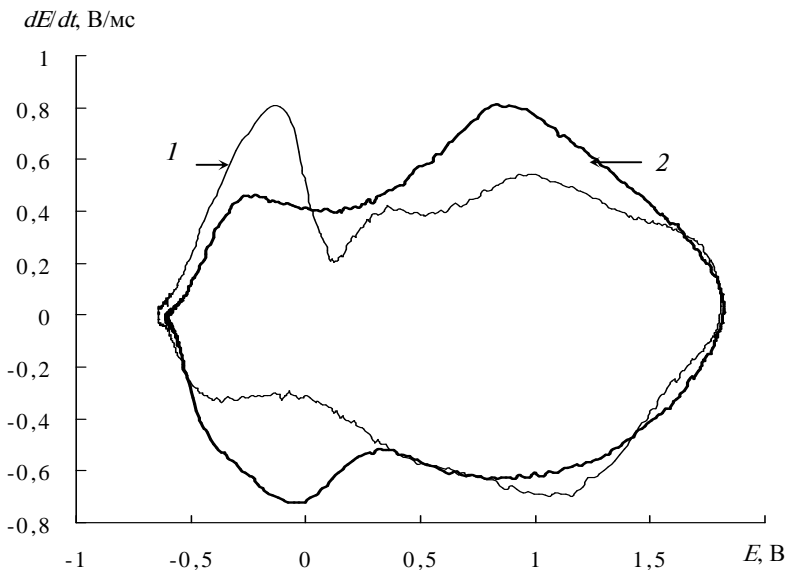


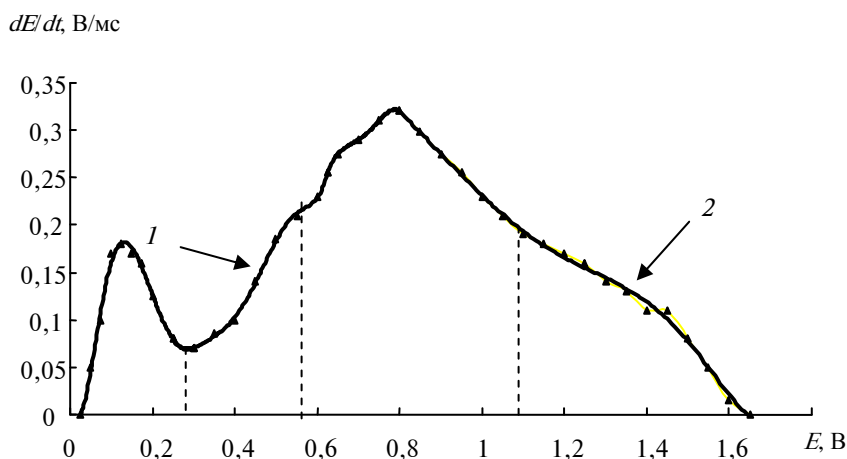
Рис. 3.33. Зависимости $dE/dt-E$ на платиновом микроэлектроде:
1 – 1 М раствор NaOH; 2 – 0,1 М раствор 2-МБТ на фоне 1 М NaOH

Уточненное значение потенциала пика равно 0,79 В. Разница потенциалов пика, найденных по данным рис.

3.33 и рис. 3.34, составляет 60 мВ. Этот прием получения парциальной кривой $dE/dt - E$ полезен для анализа экспериментальных данных, как и в других методах исследования электродных процессов.

Рис. 3.34. Парциальная кривая $dE/dt - E$

На полученной парциальной кривой можно также выделить области адсорбции (1) и десорбции (2) продуктов анодной реакции (рис. 3.34). Вид этой кривой, по-видимому, свидетельствует об обратимости адсорбции первичного продукта, осложненной процессом удаления с поверхности электрода пленки альтакса.



3.2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-2-ГЕКСАНОЛА

При введении 2-метил-2-гексанола в фоновый раствор на осциллограмме зависимости $E - t$ наблюдается смещение первого участка на 0,3 мс (кривая 2, рис. 3.35) и практически полное исчезновение второго участка за счет адсорбции спирта. Добавление 2-метил-2-гексанола в раствор (фон + 0,1 М 2-МБТ) приводит к смещению первого участка на 0,2 мс (кривая 4, рис. 3.35). На осциллограмме зависимости $dE/dt - t$ при добавлении 2-метил-2-гексанола в фоновый

раствор гидроксида натрия отсутствует пик, наблюдающийся на фоновой кривой при $t = 6,56$ мс (рис. 3.35, кривая 1).

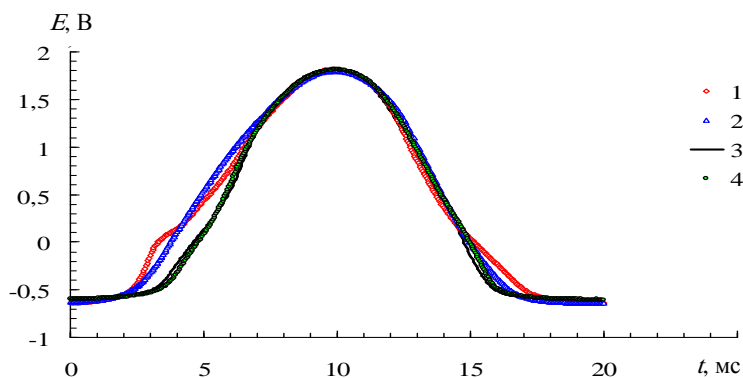


Рис. 3.35. Зависимости $E - t$ на платиновом микроэлектроре:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ 2-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ 2-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора

В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик при $t = 6,56$ мс с высотой 0,265 В/мс (рис. 3.36, кривая 3). Введение в этот раствор 2-метил-2-гексанола приводит к увеличению высоты пика до 0,2814 В/мс (рис. 3.36, кривая 4). Этот пик смещается на 0,5 мс влево. Его высота на 0,0163 В/мс больше, чем в отсутствие спирта (рис. 3.36, кривая 2).

На обратном ходе осциллограммы, наблюдаются пики десорбции спирта (кривая 2, $t = 13,28$ мс) и восстановление димера в щелочном растворе 2-МБТ (кривая 3, $t = 12,64$ мс). Высота пика, отвечающего окислению аниона 2-МБТ (рис. 3.36, кривая 4), равна 0,079 В/мс. В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик высотой 0,093 В/мс. Он на 0,014 В/мс больше, чем в присутствии 2-метил-2-гексанола.

На кривой 3 (рис. 3.37), полученной путем вычитания кривой 2 из кривой 1, наблюдается пологий пик при $t = 6$ мс, соответствующий адсорбции спирта.

При введении 2-метил-3-гексанола в фоновый раствор на осциллограмме зависимости $E - t$ первый участок смещается на 0,4 мс (кривая 2, рис. 4.9), а второй участок практически полностью подавляется за счет адсорбции спирта. Добавление 2-метил-3-гексанола в раствор (фон + 0,1 М 2-МБТ) приводит к смещению влево первого участка на 0,3 мс (кривая 4, рис. 3.39).

Используя график зависимости $dE/dt - E$, можно определить соответствующие пикам потенциалы относительно вспомогательного платинового электрода (рис. 3.38).

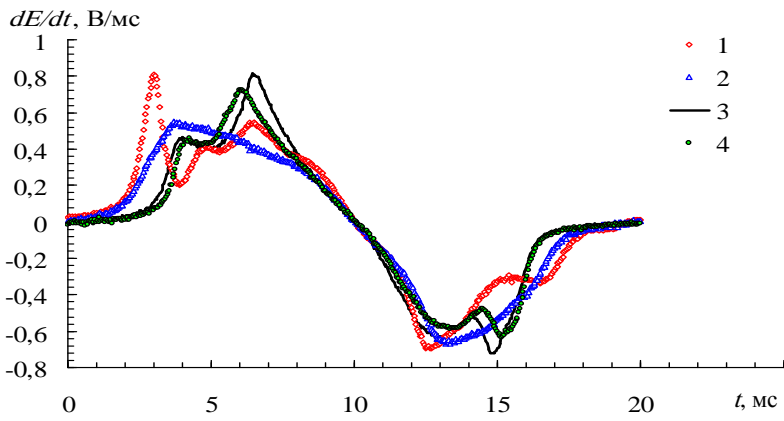


Рис. 3.36. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектроде:
 1 – фон; 2 – фон + 2 см^3 2-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3 2-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора

Так, пику окисления аниона OH^- соответствует потенциал 0,96 В (прямой ход). На обратном ходе этому пику соответствует потенциал 1,06 В.

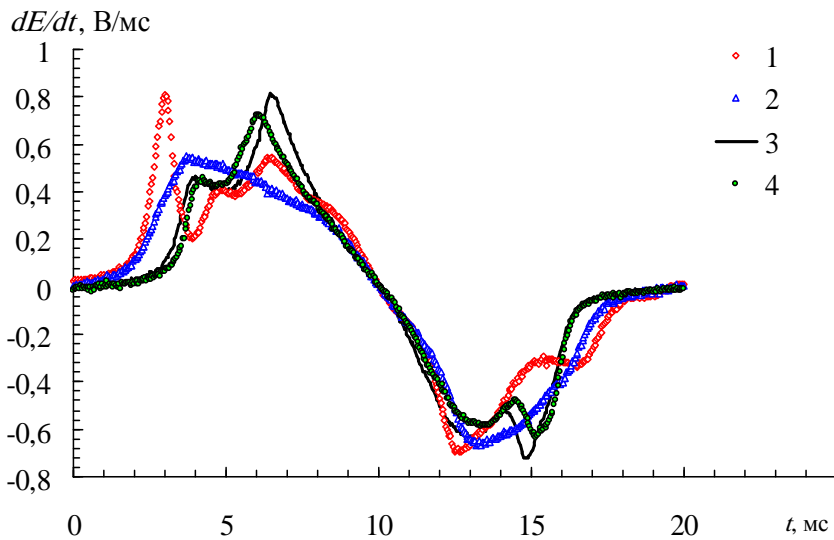


Рис. 3.37. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектроде:
 1 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3 2-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора;
 2 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 3 – разность значений кривых 1 и 2

Пик окисления аниона ArS^- соответствует потенциал 0,85 В (прямой ход), на обратном ходе этой зависимости пик, отвечающий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует.

Пик адсорбции 2-метил-2-гексанола на фоне соответствует потенциал 0,95 В, а в растворе содержащем 0,1 М 2-МБТ потенциал пика равен 0,73 В.

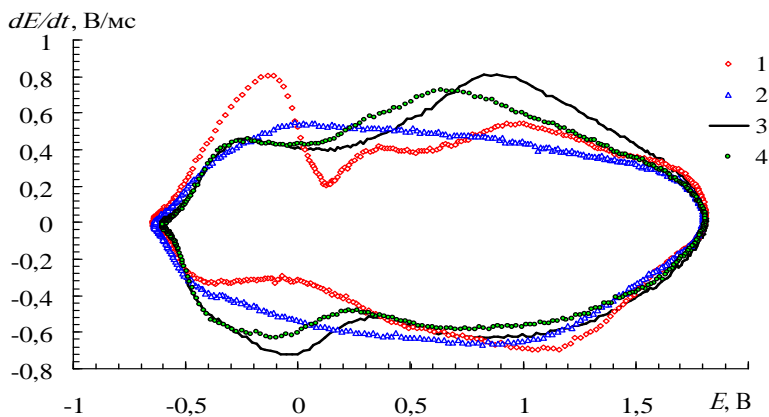


Рис. 3.38. Зависимости $dE/dt - E$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ 2-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ 2-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора

3.2.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-3-ГЕКСАНОЛА

На осциллограмме зависимости $dE/dt - t$ с добавкой 2-метил-3-гексанола в фоновый раствор пик, присутствующий на фоновой кривой при $t = 6,56$ мс подавляется (рис. 3.40, кривая 2).

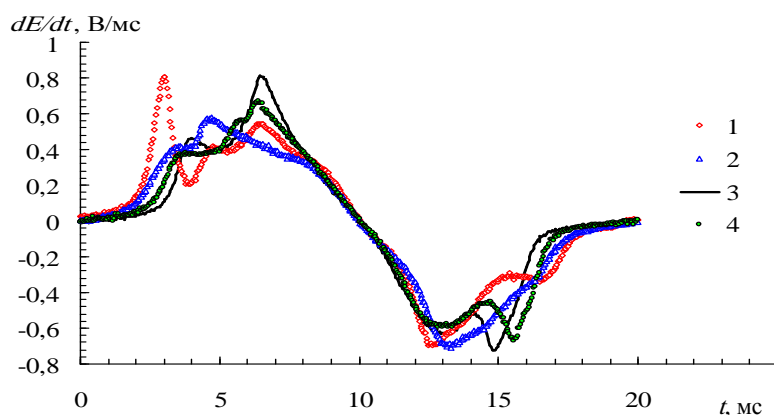
Добавление 2-МБТ в фоновый раствор гидроксида натрия также приводит к росту пика на 0,265 В/мс относительно фоновой кривой при $t = 6,56$ мс (рис. 3.40, кривая 3). При введении в щелочной раствор 2-МБТ 2-метил-3-гексанола наблюдается понижение пика до 0,239 В/мс относительно кривой в присутствии только спирта (рис. 3.40, кривая 4). Его высота на 0,0256 В/мс меньше, чем на осциллограмме, полученной в отсутствие спирта.

На обратном ходе осциллограмм наблюдаются пики десорбции спирта (кривая 2, $t = 13,36$ мс) и восстановления димера в щелочном растворе 2-МБТ (кривая 3, $t = 12,64$ мс).

Рис. 3.39. Зависимости $E - t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 4 см³ 2-метил-3-гексанола на 1 дм³ раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 4 см³ 2-метил-3-гексанола на 1 дм³ раствора

Рис. 3.40. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектроде:



1 – фон; 2 – фон + 2 см³ 2-метил-3-гексанола на 1 дм³ раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ 2-метил-3-гексанола на 1 дм³ раствора

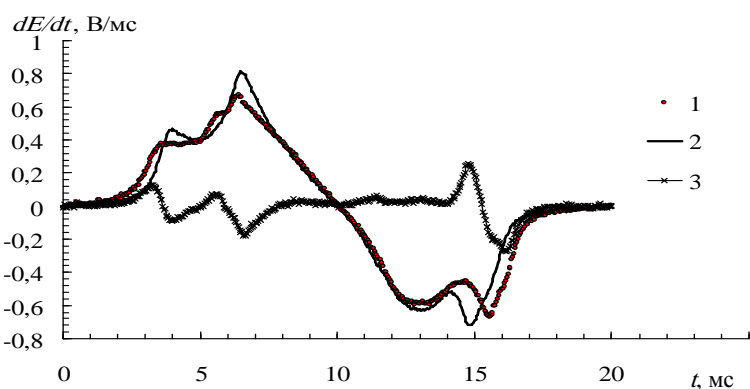
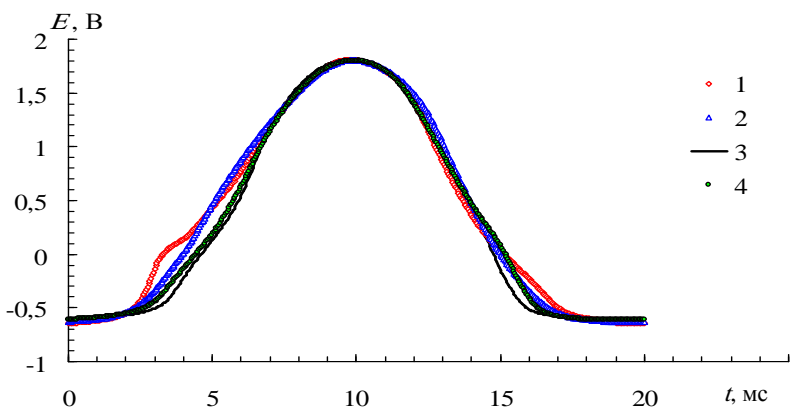


Рис. 3.41. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 4 см³ 2-метил-3-гексанола на 1 дм³ раствора;
2 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 3 – разность значений кривых 1 и 2



Высота пика восстановления димера равна 0,099 В/мс (рис. 3.40, кривая 4). В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик высо-

той 0,093 В/мс. Он на 0,006 В/мс ниже, чем на осциллограмме полученной в присутствии 2-метил-3-гексанола.

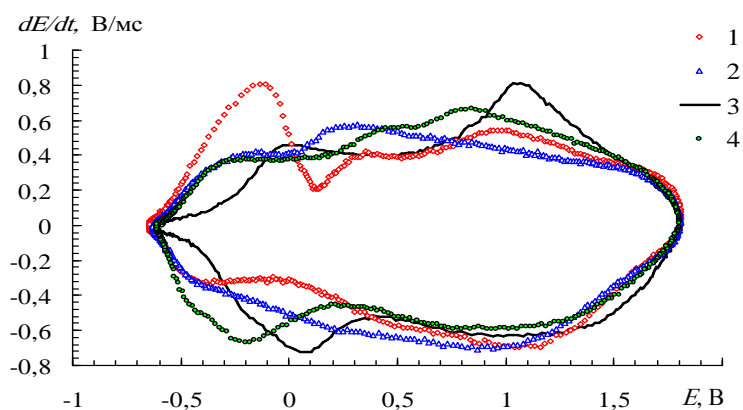


Рис. 3.42. Зависимости $dE/dt - E$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см^3 2-метил-3-гексанола на 1 дм^3 раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3 2-метил-3-гексанола на 1 дм^3 раствора

На кривой 3 (рис 3.41) пологий пик, соответствующий адсорбции спирта располагается при $t = 5,76$ мс. Соответствующие пикам потенциалы относительно вспомогательного платинового электрода определены по графику зависимости $dE/dt - E$ (рис. 3.42).

Так, пику окисления аниона OH^- соответствует потенциал 0,96 В (прямой ход). На обратном ходе этому пику соответствует потенциал 1,06 В.

Пику окисления аниона ArS^- соответствует потенциал 0,85 В (прямой ход). На обратном ходе этой зависимости

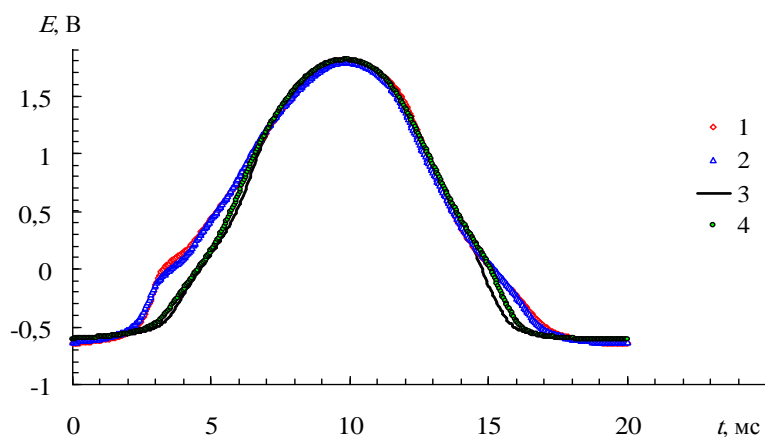
пик, отвечающий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует. Пику адсорбции 2-метил-3-гексанола на фоне соответствует потенциал 1,02 В, а в присутствии 0,1 М 2-МБТ потенциал равен 0,84 В.

3.2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 5-МЕТИЛ-2-ГЕКСАНОЛА

При введении 5-метил-2-гексанола в фоновый раствор на осциллограмме зависимости $E - t$ наблюдаем смещение первого участка на 0,2 мс (кривая 2, рис. 3.43) и к не полному исчезновению второго участка за счет меньшей адсорбции спирта. Добавление 5-метил-2-гексанола в раствор (фон + 0,1 М 2-МБТ) приводит к смещению первого участка кривой на 0,04 мс (кривая 4, рис. 3.43).

Рис. 3.43. Зависимости $E - t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора



На осциллограмме зависимости $dE/dt - t$ с добавлением в фоновый раствор гидроксида натрия 5-метил-2-гексанола, появляется пик $t = 6,24$ мс (рис. 3.44). В щелочном растворе 2-МБТ наблюдается пик при $t = 6,56$ мс, высота которого равна 0,265 В/мс. При введении в щелочной раствор 2-МБТ 5-метил-2-гексанола этот пик понижается (рис. 3.44, кривая 4). Его высота равна 0,219 В/мс (на 0,046 В/мс меньше, чем на осциллограмме, полученной в отсутствии в фоновом растворе спирта).

На обратном ходе осциллограмм наблюдаются пики десорбции спирта (кривая 2, $t = 12,36$ мс) и восстановления димера в щелочном растворе 2-МБТ (кривая 3, $t = 12,64$ мс). Высота пика (рис. 3.44, кривая 4) равна 0,067 В/мс. В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе высота пика составляет 0,093 В/мс (рис. 3.44, кривая 3). Он на 0,026 В/мс выше, чем на осциллограмме полученной в присутствии 5-метил-2-гексанола.

На кривой 3 (рис 3.45) обнаруживается пологий пик при $t = 5,68$ мс, соответствующий адсорбции спирта.

Потенциалы пиков относительно вспомогательного платинового электрода были определены с использованием графика зависимости $dE/dt - E$ (рис. 3.46). Пику окисления аниона OH^- соответствует потенциал 0,96 В (прямой ход). На обратном ходе этому пику соответствует потенциал 1,06 В.

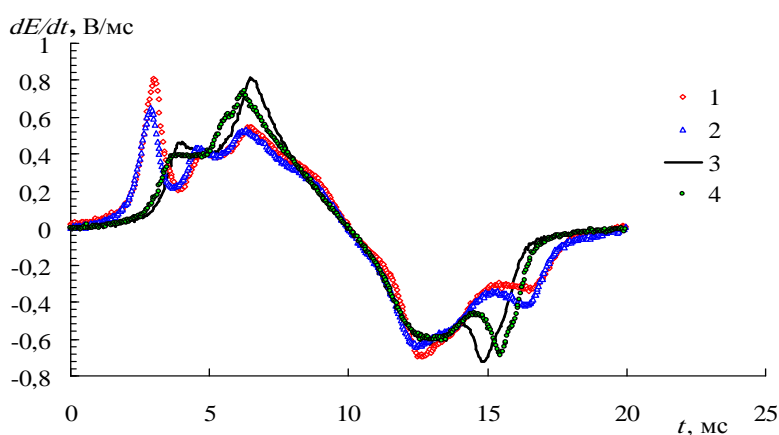
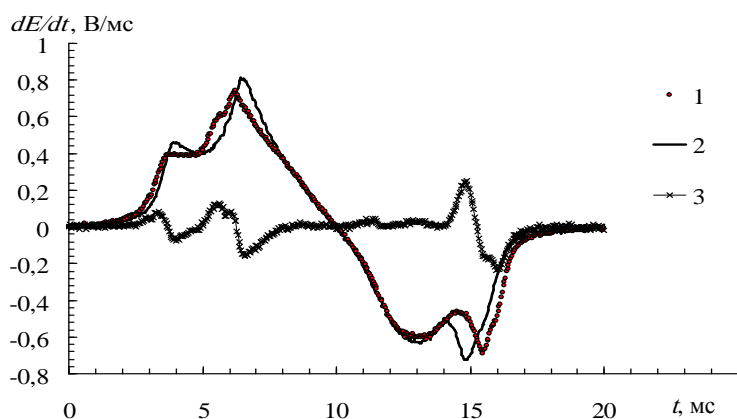


Рис. 3.44. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектрде:
 1 – фон; 2 – фон + 2 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора;
 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3
 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора

Пик окисления аниона ArS^- соответствует потенциал 0,85 В (прямой ход), на обратном ходе этой зависимости пик, отвечающий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует. Пик адсорбции 5-метил-2-гексанола на фоне соответствует потенциал 0,959 В, а в растворе содержащем 0,1 М 2-МБТ этот потенциал смещен в отрицательную сторону на 0,164 В и составляет 0,795 В.

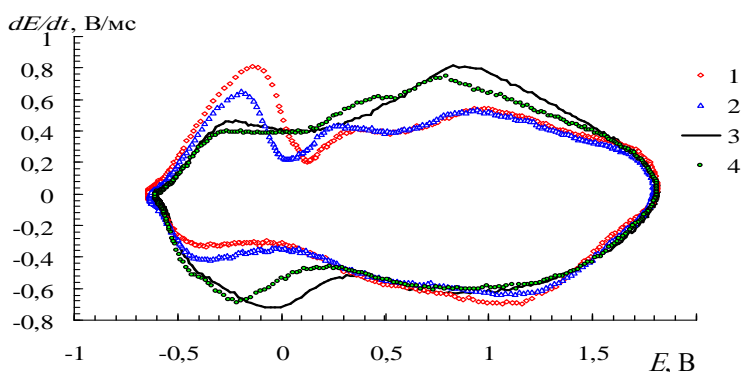


Рис. 3.45. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектрде:
 1 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см^3 5-метил-2-гексанола на 1 дм^3 раствора;
 2 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 3 – разность значений кривых 1 и 2

Рис. 3.46. Зависимости $dE/dt - E$ на платиновом микроэлектрде:

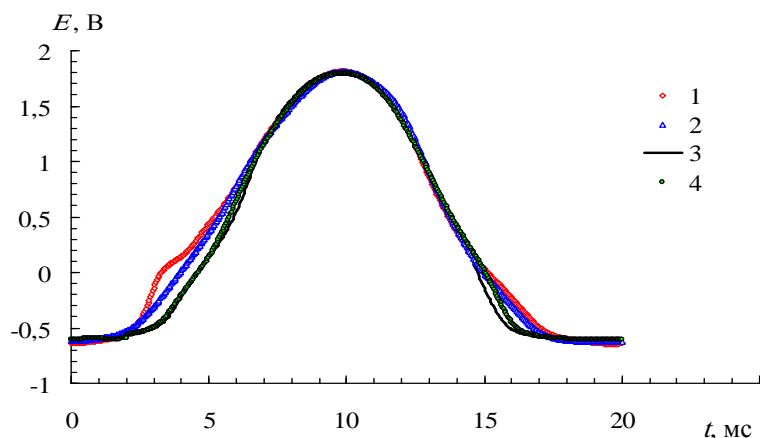
1 – фон; 2 – фон + 2 см³ 5-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора;
 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³
 5-метил-2-гексанола на 1 дм³ раствора

3.2.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАНОЛА-1

При введении гексанола-1 в фоновый раствор на осциллограмме зависимости $E-t$ первый участок смещается на 0,4 мс (кривая 2, рис. 3.47) и полностью исчезает второй участок за счет адсорбции спирта. Добавление гексанола-1 в раствор (фон + 0,1 М 2-МБТ) практически не приводит к смещению первого участка (кривая 4, рис. 3.47).

В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик высотой 0,093 В/мс (рис. 3.48) относительно фоновой кривой 1. Введение гексанола-1 в фоновый раствор приводит к уменьшению высоты этого пика относительно кривой 2 (рис. 3.48) на 0,019 В/мс.

Рис. 3.47. Зависимости $E-t$ на платиновом микроэлектроре:



1 – фон; 2 – фон + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора

На осциллограмме зависимости $dE/dt-t$ при введении гексанола-1 в фоновый раствор гидроксида натрия появляется пик при $t = 6,04$ мс (рис. 3.48, кривая 2), который сдвинут влево на 0,5 мс относительно фоновой кривой. В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик при $t = 6,56$ мс высотой 0,265 В/мс относительно фоновой кривой (рис. 3.48, кривая 3). В присутствии в этом растворе гексанола-1 высота пика (рис. 3.48, кривая 4) уменьшается до 0,139 В/мс. Его высота ниже на 0,126 В/мс относительно пика на осциллограмме,

полученной в отсутствие в фоновом растворе спирта.

На обратном ходе осциллограммы пики десорбции спирта и восстановление димера в щелочном растворе 2-МБТ расположены при 12,92 и 12,64 мс соответственно (рис. 3.48, кривые 2 и 3). Высота пика (рис. 3.48 кривая 4) равна 0,112 В/мс. На кривой 3 (рис. 3.49), полученной путем вычитания кривой 2 из кривой 1, наблюдается отвечающий процессу адсорбции спирта пик при $t = 5,56$ мс. Соответствующие пикам потенциалы относительно вспомогательного платинового электрода определены по графику зависимости $dE/dt-E$ (рис. 3.50). Максимум пика окисления аниона OH^- расположен при потенциале 0,96 В (прямой ход, $t = 6,56$ мс). На обратном ходе максимум пика этой реакции соответствует потенциалу 1,06 В при $t = 12,64$ мс.

Рис. 3.48. Зависимости $dE/dt-t$ на платиновом микроэлектроре:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора

Максимуму пика окисления аниона на ArS^- соответствует потенциал 0,85 В (прямой ход, $t = 6,56$ мс); на обратном ходе этой зависимости пик, отвечающий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует.

Пика адсорбции гексанола-1 на фоне соответствует потенциал 0,76 В при $t = 6,12$ мс.

При совместном присутствии в фоновом растворе спирта и 2 МБТ пика адсорбции гексанола-1 отвечает потенциал 0,41 В, а максимум пика окисления 2-МБТ – 0,66 В.

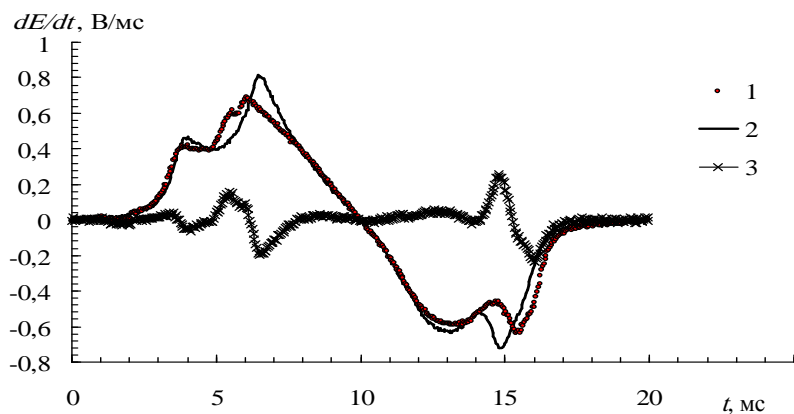


Рис. 3.49. Зависимости $dE/dt - t$ на платиновом микроэлектроде:
 1 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 4 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора;
 2 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 3 – разность значений кривых 1 и 2

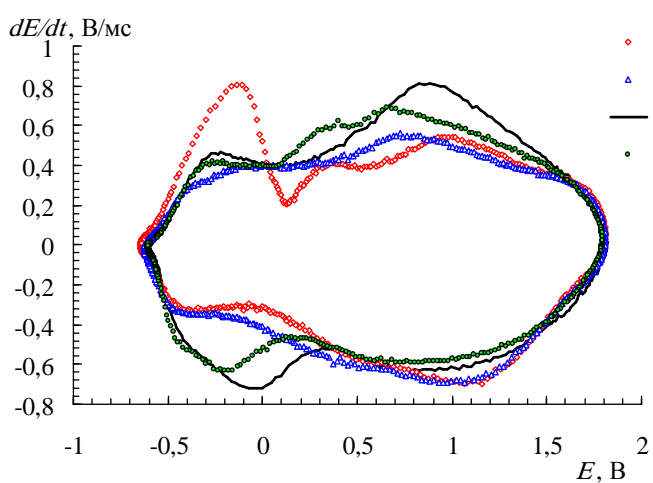


Рис. 3.50. Зависимость $dE/dt - E$ на платиновом микроэлектроде:
 1 – фон; 2 – фон + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ гексанола-1 на 1 дм³ раствора

3.2.6. РЕЗУЛЬТАТЫ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРОПАНОЛА-2

При введении пропанола-2 в фоновый раствор на осциллограмме зависимости $E - t$ первый участок смещается относительно фоновой кривой на 1,1 мс (кривая 2, рис. 3.51), а второй участок исчезает из-за адсорбции спирта. Добавление пропанола-2 в раствор (фон + 0,1 М 2-МБТ) приводит к смещению кривой 4 на 0,4 мс вправо относительно фоновой кривой (рис. 3.51). В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик ($t = 6,56$ мс) с высотой 0,265 В/мс относительно фоновой кривой (рис. 3.52, кривая 3). На осциллограмме зависимости $dE/dt - t$ кривая 4 (рис. 3.52) при $t = 6,16$ мс имеет пик, высота которого равна 0,184 В/мс. Он на 0,081 В/мс ниже, чем на осциллограмме полученной в отсутствие в растворе спирта.

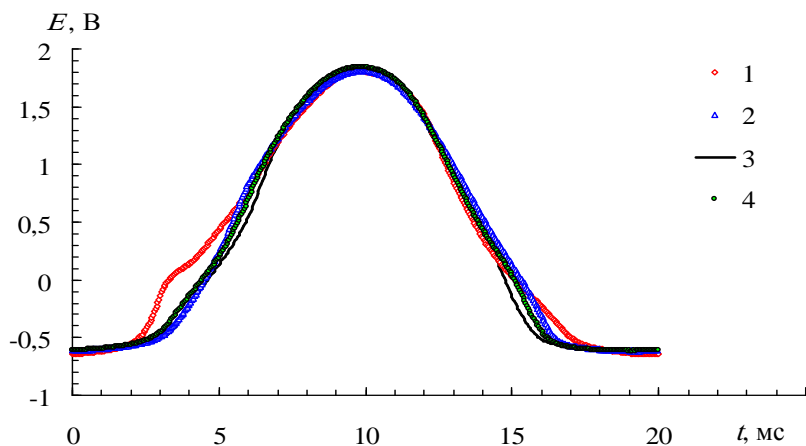


Рис. 3.51. Зависимость $E-t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ пропанола-1 на 1 дм³ раствора; 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ пропанола-2 на 1 дм³ раствора

На обратном ходе осциллограммы, наблюдаются пики десорбции спирта (рис. 3.52, кривая 2, $t = 13,28$ мс) и восстановления димера в щелочном растворе 2-МБТ (рис. 3.52, кривая 3, $t = 12,64$ мс).

Высота пика при $t = 13,28$ мс (рис. 3.52, кривая 4), отсчитанная от кривой 2 равна 0,077 В/мс. В присутствии 2-МБТ в фоновом растворе наблюдается пик при $t = 12,64$ мс высотой 0,093 В/мс (рис. 3.52, кривая 3). Он на 0,016 В/мс выше, чем на ос-

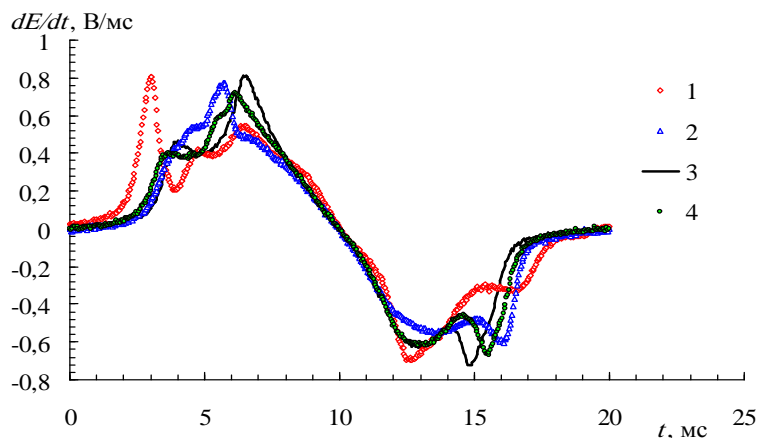


Рис. 3.52. Зависимость $dE/dt-t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ пропанола-2 на 1 дм³ раствора;
3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ пропанола-2 на 1 дм³ раствора

циллограмме полученной при добавлении в этот раствор пропанола-2.

На кривой 3 (рис 3.53), полученной путем вычитания кривой 2 из кривой 1, обнаружен при $t = 5,56$ мс пик, отвечающий адсорбции пропанола-2.

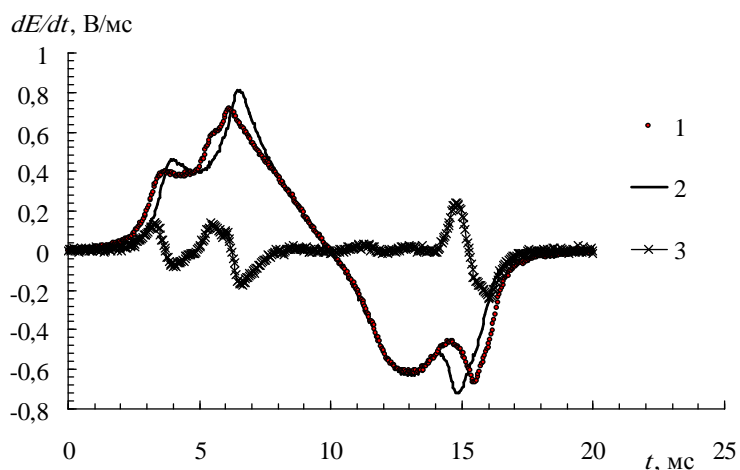


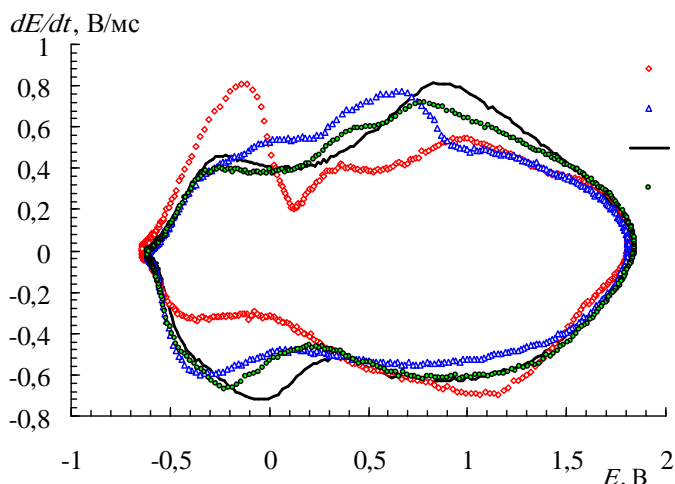
Рис. 3.53. Зависимости $dE/dt-t$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³пропанола-2 на 1 дм³ раствора;
 2 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 3 – разность значений кривых 1 и 2

Соответствующие максимумам пиков потенциалы относительно вспомогательного платинового электрода определены по графику зависимости $dE/dt - E$ (рис. 3.54). Пика окисления аниона OH^- соответствует потенциал 0,96 В (прямой ход, $t = 6,56$ мс). На обратном ходе кривой этому процессу отвечает пик с потенциалом максимума 1,06 В при $t = 12,64$ мс. Процессу окисления аниона AgS^- соответствует пик при потенциале 0,85 В (прямой ход, $t = 6,56$ мс), на обратном ходе этой зависимости пик, отвечающий восстановлению продукта анодной реакции, отсутствует. Пика адсорбции пропанола-2 на фоне соответствует потенциал 0,9 В, а в присутствии в растворе 0,1 М 2-МБТ потенциал пика равен 0,785 В при $t = 6,16$ мс.

Рис. 3.54 – Зависимость $dE/dt - E$ на платиновом микроэлектроде:

1 – фон; 2 – фон + 2 см³ пропанола-2 на 1 дм³ раствора;
 3 – фон + 0,1 М 2-МБТ; 4 – фон + 0,1 М 2-МБТ + 2 см³ пропанола-2 на 1 дм³ раствора



3.2.7. ВЫВОДЫ

Анализ полученных результатов показывает, что в присутствии 2-метил-2-гексанола парциальное значение производной напряжение по времени максимально и равно 0,0163 В/мс (табл. 3.1). А для растворов содержащих 2-метил-3-гексанол или 5-метил-2-гексанол значение производной $\Delta(dE/dt)$ убывает и равно (-0,1256 В/мс) и (-0,0462 В/мс) соответственно.

Эти результаты свидетельствуют о том, что адсорбция 2-метил-2-гексанола наиболее сильно выражена (рис. 3.55). Влияние алифатических спиртов на величину парциального значения производной dE/dt , по-видимому, определяется структурой

спиртов. Ниже показаны структурные формулы некоторых алифатических спиртов (табл. 3.2).

Чем ближе метильная группа к гидроксильной группе, тем сильнее адсорбционное влияние алифатических спиртов. Особенно сильно это проявляется в случае, когда метильная и гидроксильная группы находятся при одном и том же атоме углерода.

3.1. Парциальные значения производных потенциала по времени (индекс 1 для спиртов; индекс 2 для 2-МБТ) для пиков и их величины, отнесенные к значениям производных в отсутствие спирта (индекс 0)

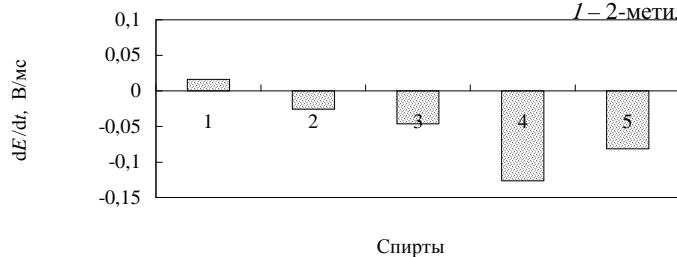
Спирт	$\Delta(dE/dt)_1$	$\Delta(dE/dt)_2$	$100\Delta(dE/dt)_1, \% (dE/dt)_0$	$100\Delta(dE/dt)_2, \% (dE/dt)_0$
2-метил-2-гексанол	0,0163	0,277	6,15	104,49
2-метил-3-гексанол	-0,0256	0,246	-9,66	92,80
5-метил-2-гексанол	-0,0462	0,212	-17,43	79,97
Гексанол-1	-0,1260	0,147	-47,53	55,45
Пропанол-2	-0,0814	0,220	-30,70	82,99

3.2. Структурные формулы спиртов

Название спирта	Структурная формула спирта
2-метил-2-гексанол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
2-метил-3-гексанол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
5-метил-2-гексанол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Парциальное значение производной $\Delta(dE/dt)_2$ для каптакса в присутствии алифатических спиртов имеет аналогичную зависимость от структуры спирта (рис. 3.56). В присутствии 2-метил-2-гексанола концентрация каптакса в адсорбционной пленке спирта выше, чем в присутствии других алифатических спиртов.

Рис. 3.55. Парциальные значения производных потенциала по времени для пиков адсорбции алифатических спиртов:
 1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – пропанол-2



Значение производной $\Delta(dE/dt)$ в ряду гексанол-1 → пропанол-2 увеличивается (в присутствии пропанола-2 -0,0814 В/мс). Это объясняется более разветвленной структурой пропанола-2. Подобный вид зависимости наблюдается и для парциальной производной пика 2-МБТ в присутствии этих же спиртов (рис. 3.55 и рис. 3.56).

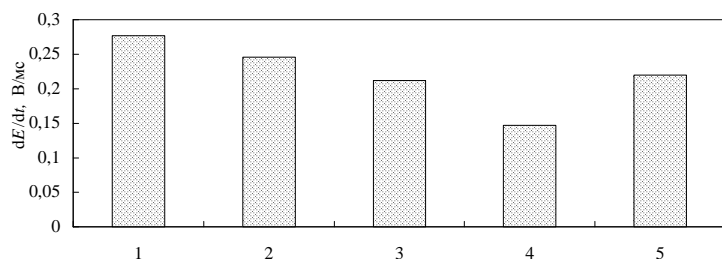


Рис. 3.56. Парциальные значения производных потенциала по времени для пика 2-МБТ в присутствии спиртов:

1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – пропанол-2

Сравнение значений угловых коэффициентов уравнений зависимости предельных токов волн от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии различных спиртов показывает, что величина углового коэффициента указанной зависимости возрастает в ряду:

гексанол-1 → 5-метил-2-гексанол → 2-метил-2-гексанол.

В присутствии 2-метил-2-гексанола значение этого коэффициента наибольшее и равно 1,2570. Это наблюдение подтверждает вывод о том, что на поверхности электрода процесс происходит в адсорбционном слое спирта и хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии: наибольшее увеличение углового коэффициента зависимости $I_{d2} = A \cdot v^{1/2}$ в присутствии 2-метил-2-гексанола. Эти значения свидетельствуют о том, что в слое 2-метил-2-гексанола скорость окисления 2-МБТ увеличивается на 40,34 %.

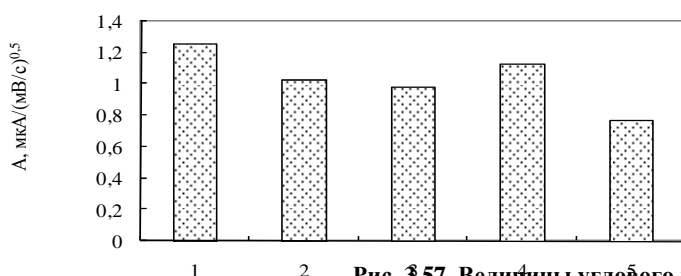


Рис. 3.57. Величины углового коэффициента A уравнений зависимости предельных токов волн от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии различных спиртов:

1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – этанол

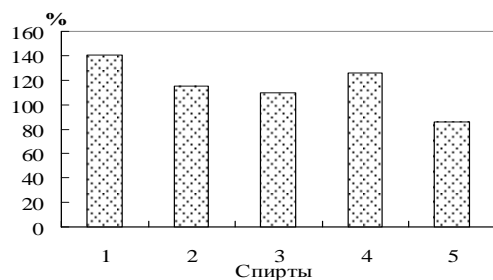
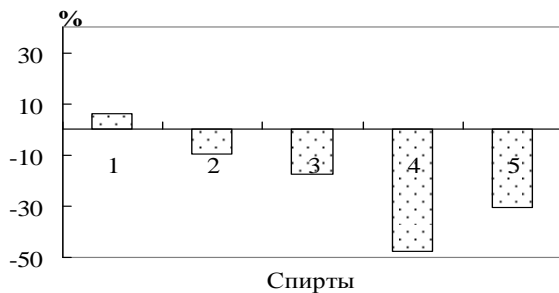


Рис. 3.58. Изменение коэффициента А относительно его значения в отсутствие спиртов:



1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – этанол

Рис. 3.59. Парциальные значения производных потенциала по времени для пиков адсорбции спиртов отнесенные к значениям производных в отсутствие спиртов:

1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – пропанол-2

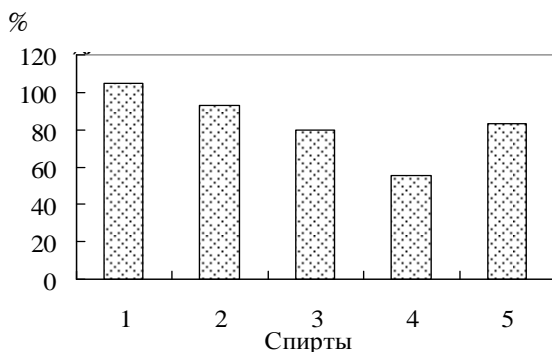


Рис. 3.60. Парциальные значения производных потенциала по времени для пиков окисления 2-МБТ отнесенные к значениям производных в отсутствие спиртов:

1 – 2-метил-2-гексанол; 2 – 2-метил-3-гексанол; 3 – 5-метил-2-гексанол; 4 – гексанол-1; 5 – пропанол-2

Вышеизложенные выводы подтверждаются относительными значениями углового коэффициента, полученными методом циклической вольтамперометрии и парциальными значениями производных потенциала по времени для пиков (спиртов и 2-МБТ) найденных методом осциллографической вольтамперометрии (рис. 3.58 – 3.60).

4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТАКСА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

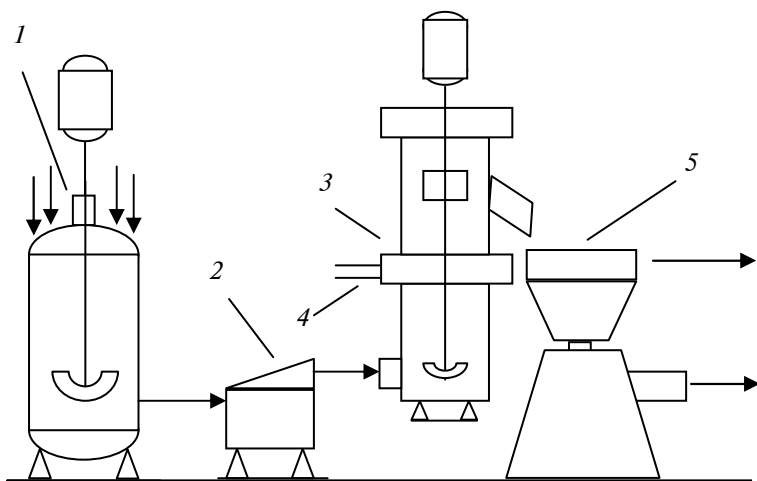
4.1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для исследования влияния спиртов (5-метил-2-гексанола, 3-метил-2-гексанола, 2-метил-2-гексанола) разработана и изготовлена усовершенствованная пилотная установка для синтеза альтакса с использованием переменного тока промышленной частоты [85].

Технологическая схема процесса получения альтакса на переменном токе (рис. 4.1) содержит: термостатированный аппарат 1 с мешалкой для приготовления насыщенного щелочного раствора каптакса; перистальтический насос РМР-4 2; электролизер 3 со сменными электродами 4; колбу Бунзена с воронкой Бюхнера 5 – для отделения целевого продукта и регулируемый источник переменного тока (на рис. 1 не показан).

Рис. 4.1. Технологическая схема процесса получения альтакса:

1 – емкость для приготовления реакционной массы; 2 – перистальтический насос; 3 – электролизер; 4 – электродный блок; 5 – фильтр



Температура контролируется в аппарате для приготовления реакционной массы (t_1), – при входе в электролизер (t_2), – перед электродным блоком (t_3) и в межэлектродном пространстве (t_4).

Электролизер 3 колонного типа состоит из корпуса и рубашки для теплообмена, платиновых электродов в виде спиралей, между которыми устанавливаются фторопластовые изоляторы. Расстояние между электродами 0,5 см. Корпус изготовлен из нержавеющей стали. Внутренний диаметр электролизера 50 мм. Для устранения токов утечки внутренняя поверхность корпуса электролизера покрыта резиной. В нижней части электролизера имеется входной штуцер для ввода реакционной массы, а в верхней части электролизера тангенциально расположенный патрубок для вывода суспензии содержащей целевой продукт. Электролизер снабжен двухъярусной мешалкой. Нижний ярус служит для перемешивания реакционной массы в нижней части электролизера, а верхний ярус предназначен для облегчения удаления суспензии содержащей целевой продукт из аппарата через верхний патрубок.

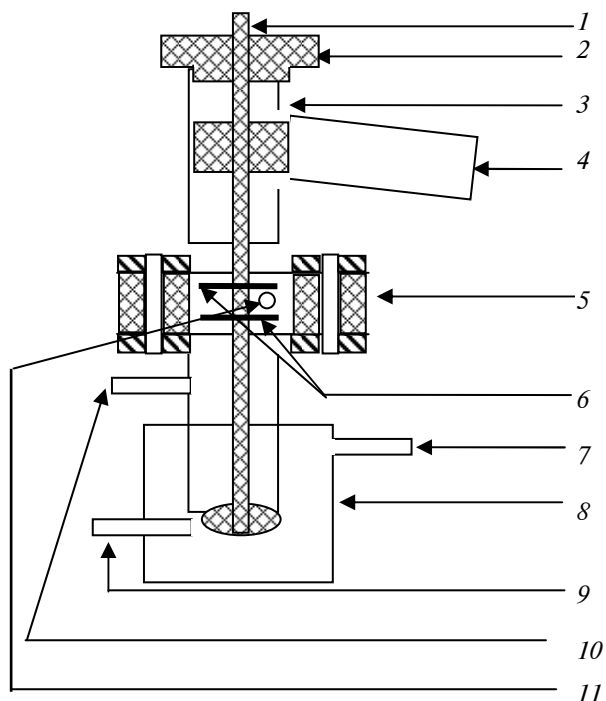


Рис. 4.2. Схематичное изображение устройства электролизера:

1 – двухъярусная мешалка; 2 – крышка электролизера; 3 – корпус электролизера; 4 – патрубок для вывода суспензии из электролизера; 5 – фторопластовое кольцо для размещения электродов; 6 – электроды; 7 – штуцер для вывода теплоносителя; 8 – рубашка для подвода тепла;

9 – штуцер для ввода теплоносителя; 10 – штуцер для ввода термомпары перед электродной сборкой; 11 – штуцер для ввода термомпары в межэлектродное пространство

Установка работает следующим образом: реакционная масса подается с помощью насоса через нижний штуцер в электролизер и проходит через зону электродов; образующаяся суспензия целевого продукта поднимается к патрубку и верхним ярусом мешалки выводится из электролизера.

Приготовление реакционной массы проводится в аппарате 1 при температуре 70 °С и непрерывном перемешивании. После практически полного растворения каптакса в водном растворе гидроксида натрия в реакционную массу вводят добавку спирта. Затем включают насос 2, подают напряжение на электролизер 3; включают насос вакуумного фильтра. Полученную пасту продукта направляют на промывку и сушку, первые промывные воды – на повторное использование. Сушка проводится при температуре 100...105 °С.

Разработанная лабораторная установка позволяет проводить изучение влияния состава реакционного раствора и режима электролиза на выход по току и затраты электроэнергии и на другие показатели процесса при различных скоростях прокачки реакционной массы.

В ходе экспериментов фиксируют значения температур в контрольных точках технологической схемы. После завершения электролиза отделяют продукт и проводят корректировку раствора. Процедуру выполнения эксперимента повторяют с одинаковой плотностью тока не менее шести раз.

По результатам опытов рассчитывают выходные параметры процесса получения альтакса (выход по электроэнергии и току).

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА И СКОРОСТИ ПРОКАЧКИ СУСПЕНЗИИ НА ВЫХОД ПО ТОКУ АЛЬТАКСА И ЗАТРАТЫ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Влияние плотности переменного тока на выход по току и по энергии было исследовано в интервале от 0,4 до 0,6 А/см² (платиновые электроды), в растворе состава: каптакс (95 %) – 0,64 моль/дм³, гидроксид натрия (93 %) – 0,64 моль/дм³, дистиллированная вода до 1 дм³ и 0,5 см³/дм³ 2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола или 5-метил-2-гексанола при скорости прокачки реакционной массы 1 дм³/ч. Условия проведения экспериментов и их результаты приведены в табл. 4.1 – 4.3.

Альтакс поступает на фильтр в виде белой воздушной пены. При плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ выход по току достигает 39,5 %, а затраты электроэнергии составляют 3,3 кВт·ч/кг.

При увеличении плотности тока наблюдается снижение выхода по току и увеличение затрат электроэнергии до 11,8 кВт·ч/кг. Температура плавления полученного альтакса при всех плотностях тока 168...170 °С.

4.1. Влияние плотности тока в присутствии 2-метил-2-гексанола на технологические характеристики процесса синтеза альтакса при скорости прокатки $1 \text{ дм}^3/\text{ч}$

$t_2, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_3, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_4, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ мин}$	$i, \text{ A/cm}^2$	$U, \text{ В}$	$\eta, \%$	$W, \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$
58,5	48,5	56,0	0	0,4	8,0	39,5	3,3
62,5	49,5	56,5	5		8,0		
65,5	50,5	57,5	10		8,0		
65,5	50,5	58,0	15		8,0		
66,5	52,5	58,0	20		8,0		
66,5	52,5	58,0	25		8,0		
55,5	47,5	56,5	0	0,5	9,0	20,8	7,2
61,5	52,5	56,5	5		9,0		
65,5	53,5	59,5	10		9,0		
69,5	56,5	59,5	15		9,0		
71,5	56,5	59,5	20		9,0		
71,5	56,5	59,5	25		9,0		
50,5	47,5	51,0	0	0,6	10,0	12,5	11,8
63,5	51,5	56,0	5		10,0		
67,5	53,5	56,5	10		10,0		
71,5	56,5	57,5	15		10,0		
72,5	57,5	58,0	20		10,0		
72,5	58,5	58,0	25		10,0		

Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока (рис. 4.3) описывается уравнением

$$\eta = 520i^2 - 655i + 218,3.$$

Альтакс образуется в виде белой пасты. Оптимальная плотность тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, при которой выход по току 35,8 %, затрата энергии 2,1 кВт·ч/кг. При увеличении плотности тока снижается выход по току и увеличивается затраты электроэнергии до 6,3 кВт·ч/кг. Температура плавления полученного альтакса при всех плотностях тока находится в пределах от 168 до 170 °С.

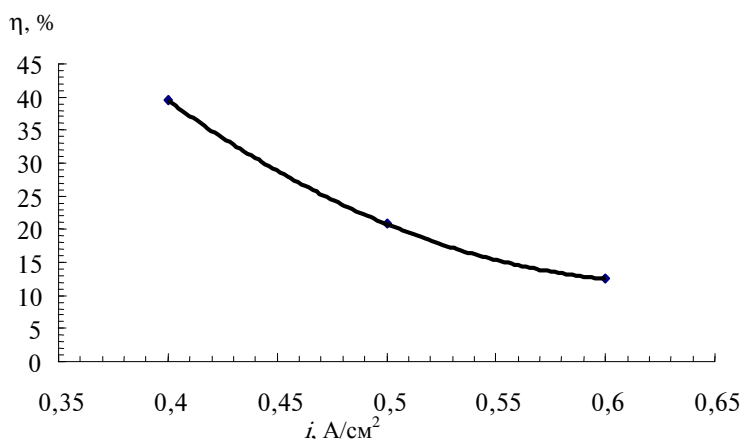


Рис. 4.3. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокатки $1 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (реакционная масса с добавкой 2-метил-2-гексанола)

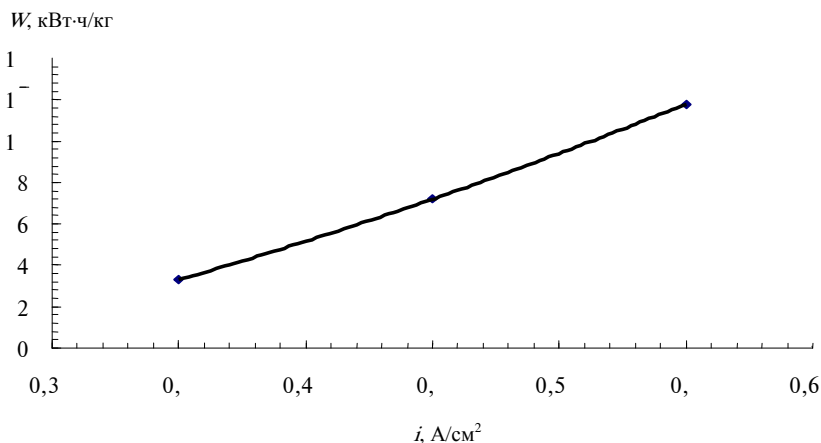


Рис. 4.4. Зависимость выхода альтакса по электроэнергии от плотности тока при скорости прокачки 1 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-2-гексанола)

Зависимость выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.4) описывается эмпирическим уравнением:

$$W = 35 i^2 + 7,5 i - 5,3.$$

4.2. Влияние плотности тока в присутствии 2-метил-3-гексанола на технологические характеристики процесса синтеза альтакса при скорости прокачки 1 дм³/ч

$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_4, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$i, \text{А/см}^2$	$U, \text{В}$	$\eta, \%$	$W, \text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$
52,5	48,5	49,5	0	0,4	8,8	35,8	2,1
59,5	49,5	49,5	5		8,8		
61,5	50,5	50,5	10		8,8		
63,5	50,5	50,5	15		8,8		
65,5	52,5	51,0	20		8,8		
69,5	52,5	52,5	25		8,8		
54,5	46,5	48,5	0	0,5	10,0	36,7	3,8
58,5	51,5	49,0	5		9,5		
62,5	51,5	51,0	10		9,5		
65,5	51,5	52,5	15		9,5		
67,5	51,5	52,5	20		9,5		
69,5	51,5	52,5	25		9,5		
48,5	43,5	48,5	0	0,6	10,0	22,3	6,3
59,5	45,5	48,5	5		10,0		
65,5	49,5	48,5	10		10,0		
68,5	50,5	52,5	15		10,0		
70,0	50,5	52,5	20		10,0		
70,5	51,5	52,5	25		10,0		

Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока (рис 4.5) описывается уравнением:

$$\eta = -765 i^2 + 697,5 i - 120,8.$$

Зависимость выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.6) описывается уравнением:

$$W = 40 i^2 - 19 i + 3,3$$

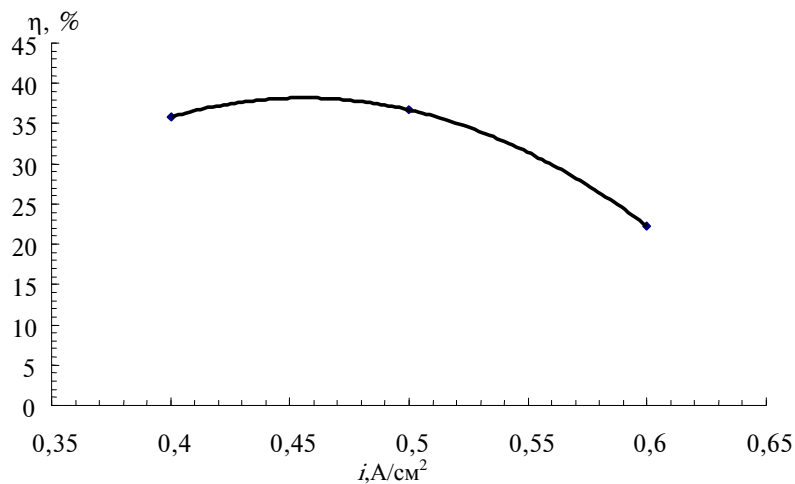


Рис. 4.5. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокачки 1 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-3-гексанола)

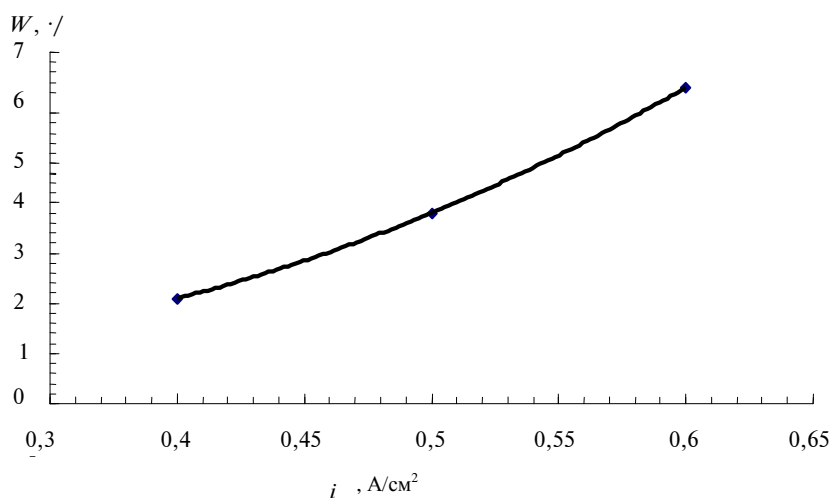


Рис. 4.6. Зависимость выхода по электроэнергии альтакса от плотности тока при скорости прокачки 1 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-3-гексанола)

При добавлении в состав реакционной массы 5-метил-2-гексанола образуется альтакс в виде белой пасты. Температура плавления 170 °С при всех плотностях тока. При плотности тока 0,6 А/см² наблюдалось получение альтакса с максимальным выходом по току 42,1 % при затрате электроэнергии 3,5 кВт·ч/кг (табл. 5.3). А наименьший выход по току 27,8 % при затрате электроэнергии 5,6 кВт·ч/кг при плотности тока 0,5 А/см².

4.3. Влияние плотности тока в присутствии 5-метил-2-гексанола на технологические характеристики процесса синтеза альтакса при скорости прокачки 1 дм³/ч

t_2 , °С	t_3 , °С	t_4 , °С	τ , мин	i , А/см ²	U , В	η , %	W , кВт·ч/кг
50,5	43,5	44,0	0	0,4	9	38,0	3,6
56,5	46,5	49,0	5		8,5		
58,5	47,5	52,0	10		8,5		
59,5	48,5	52,0	15		8,5		
61,5	48,5	52,0	20		8,5		
62,5	48,5	52,0	25		8,5		
51,5	43,5	44,0	0	0,5	10,0	27,8	5,6
57,5	46,5	49,0	5		9,8		
59,5	49,5	52,0	10		9,8		
63,5	50,5	52,0	15		9,8		
65,5	50,5	52,0	20		9,8		
66,5	50,5	52,0	25		9,8		
51,5	45,5	44,5	0	0,6	12,0	42,1	3,5
53,5	49,5	49,5	5		10,2		
65,5	49,5	52,5	10		10,2		

68,5	51,5	53,0	15		10,2		
71,5	51,5	53,0	20		10,2		
73,5	51,5	53,0	25		10,2		

Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока (рис. 4.7) описывается уравнением:

$$\eta = 1225 i^2 - 1204,5 i + 323,8.$$

Уравнение зависимости выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.8) имеет вид:

$$W = -205 i^2 + 205,5 i - 45,9.$$

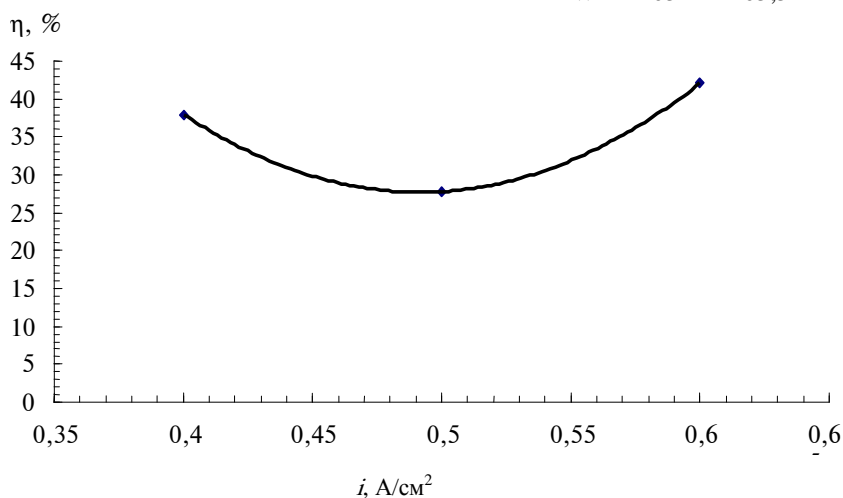


Рис. 4.7. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокатки 1 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 5-метил-2-гексанола)

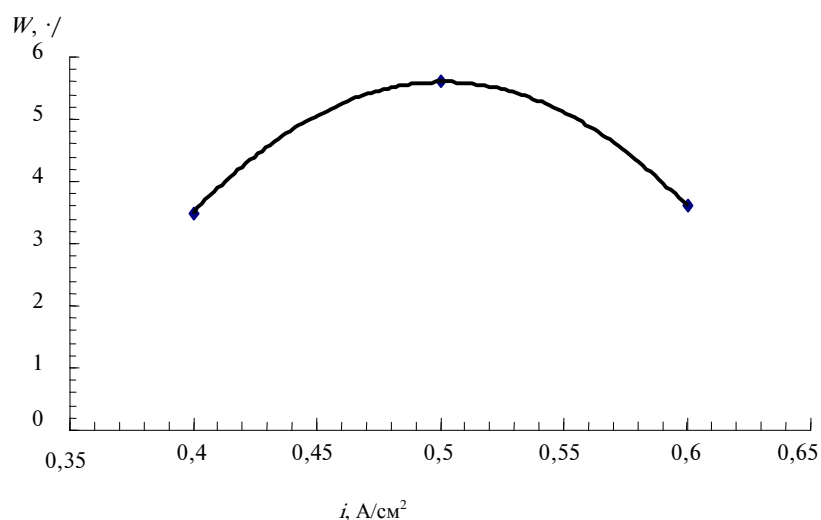


Рис. 4.8. Зависимость выхода по энергии альтакса от плотности тока при скорости прокатки 1 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 5-метил-2-гексанола)

Увеличение скорости прокатки реакционной массы приводит к улучшению технологических показателей процесса.

При добавлении 2-метил-2-гексанола в реакционную массу образующаяся паста альтакса имеет белый цвет и хорошо фильтруется. Температура плавления 168 ... 171 °С, влажность 60 % (табл. 4.4). Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольший выход по току (92,8 %) и минимальные затраты электроэнергии (1,4 кВт·ч/кг) достигаются при плотности тока 0,37...0,4 А/см² (рис. 4.9).

4.4. Влияние плотности тока на технологические характеристики процесса синтеза альтакса в присутствии 2-метил-2-гексанола [86]

$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_4, ^\circ\text{C}$	$i, \text{A/cm}^2$	U, B	$\eta, \%$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$W, \text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$	Влаж-ность, %
53,5	47,5	58,5	0,3	7,0	58,2	168...171	1,9	59,8
51,0	46,5	55,0	0,4	8,0	92,8	168...171	1,4	58,9
52,0	46,5	59,5	0,5	9,5	49,4	168...171	3,1	60,2

54,0	47,5	60,5	0,6	11,0	39,5	168...171	4,5	60,5
------	------	------	-----	------	------	-----------	-----	------

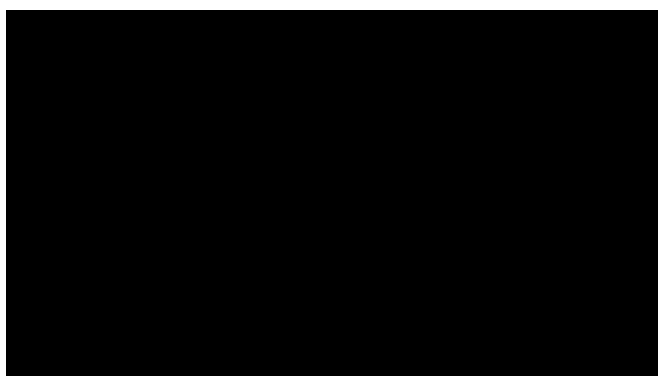


Рис. 4.9. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокатки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-2-гексанола)

Зависимость выхода по току от плотности тока описывается уравнением:

$$\eta = -82200 i^4 + 166543 i^3 - 124018 i^2 + 39923 i - 4587,8.$$

Уравнение зависимости выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.10) имеет вид:

$$W = -416,67 i^3 + 610 i^2 - 277,83 i + 41,6.$$

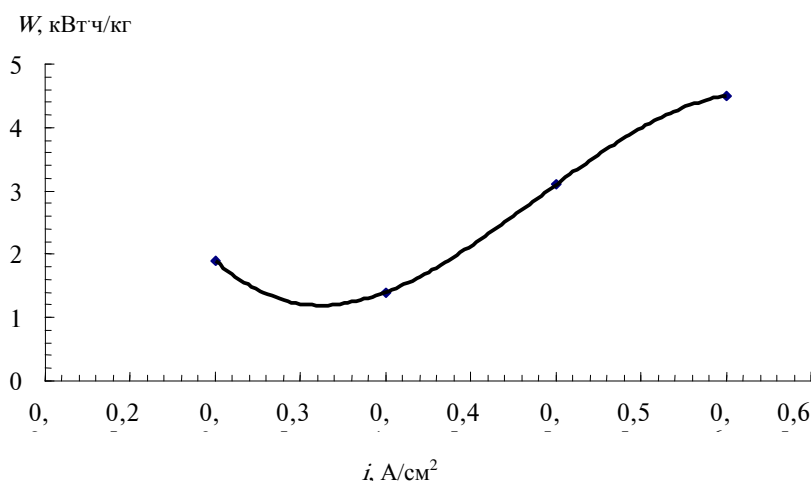


Рис. 4.10. Зависимость выхода по энергии альтакса от плотности тока при скорости прокатки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-2-гексанола)

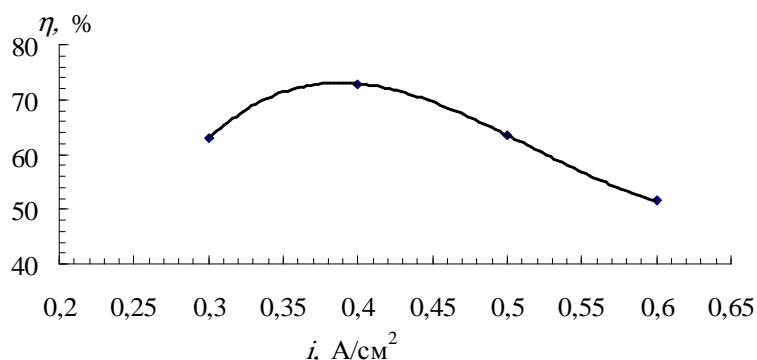
При добавлении 2-метил-3-гексанола в реакционную массу получаемая паста альтакса имеет белый цвет, фильтруется хорошо. Температура плавления равна 168...171 °С, влажность 62 % (табл. 4.5).

4.5. Влияние плотности тока на технологические характеристики процесса синтеза альтакса в присутствии 2-метил-3-гексанола

$t_2, \text{°C}$	$t_3, \text{°C}$	$t_4, \text{°C}$	$i, \text{A/cm}^2$	$U, \text{В}$	$\eta, \%$	$t_{\text{пл}}, \text{°C}$	$W, \text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$	Влаж-ность
53,5	47,5	60,5	0,3	7	62,9	168...171	1,8	62,1
54,0	48,5	60,5	0,4	8,0	72,9	168...171	1,8	61,8
52,0	47,5	61,5	0,5	9,0	63,5	168...171	2,6	62,5
54,0	47,5	61,5	0,6	11,0	51,4	168...171	3,5	62,3

Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольший выход по току (72,9 %) и минимальные затраты электроэнергии (1,8 кВт·ч/кг) достигаются при плотности тока 0,37...0,4 А/см² (рис. 4.11 и рис. 4.12).

Рис. 4.11. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокатки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-3-гексанола)



Зависимость выхода по току от плотности тока описывается уравнением:

$$\eta = 2800 i^3 - 4330 i^2 + 2095 i - 251,5.$$

Уравнение зависимости выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.12) имеет вид:

$$W = -116,67 i^3 + 180 i^2 - 82,833 i + 13,6$$

В присутствии 5-метил-2-гексанола в реакционной массе паста альтакса получается белого цвета с температурой плавления 167... 170 °С, она легко отфильтровывается. Влажность пасты продукта снижается до 55 %. Условия проведения экспериментов и их результаты приведены в табл. 4.6.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольший выход по току 71,7 % и минимальные затраты электроэнергии 1,9 кВт·ч/кг достигаются при плотности тока 0,35...0,4 А/см².

Зависимость выхода по току от плотности тока (рис. 4.13) описывается уравнением:

$$\eta = -70267 i^4 + 136713 i^3 - 97687 i^2 + 30177 i - 3319,9.$$

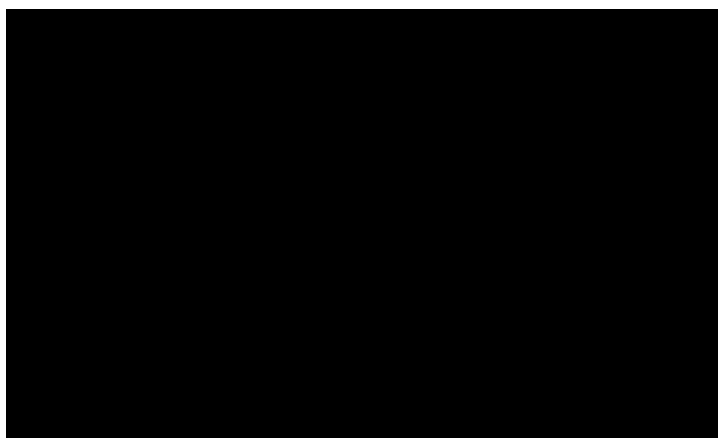


Рис. 4.12. Зависимость выхода по электроэнергии альтакса от плотности тока при скорости прокатки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 2-метил-3-гексанола)

4.6. Влияние плотности тока на технологические характеристики процесса синтеза альтакса в присутствии 5-метил-2-гексанола

$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_4, ^\circ\text{C}$	$i, \text{A/cm}^2$	$U, \text{В}$	$\eta, \%$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$W, \text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$	Влаж-ность, %
52,5	47,5	55,5	0,3	7,0	63,4	167...170	1,8	55,3
51,5	47,5	54,5	0,4	8,8	71,7	167...170	1,9	54,9
52,5	48,5	56,5	0,5	9,8	44,2	167...170	3,6	55,2
51,5	47,5	53,5	0,6	11,8	42,3	167...170	4,5	54,5

Уравнение зависимости выхода по электроэнергии от плотности тока (рис. 4.14) имеет вид:

$$W = -400 i^3 + 560 i^2 - 243 i + 35,1.$$

При проведении электролиза в отсутствие спирта со скоростью прокачки 1 дм³/ч наблюдается вспенивание продукта, низкий выход по току и электроэнергии. Это связано со значительным потреблением каптакса в анодной реакции на поверхности электрода. Недостаток концентрации каптакса в приэлектродной зоне приводит к тому, что значительная часть тока расходуется на разряд ионов фона. Увеличение скорости прокачки до 6 дм³/ч приводит к росту выхода по току (рис.4.15).

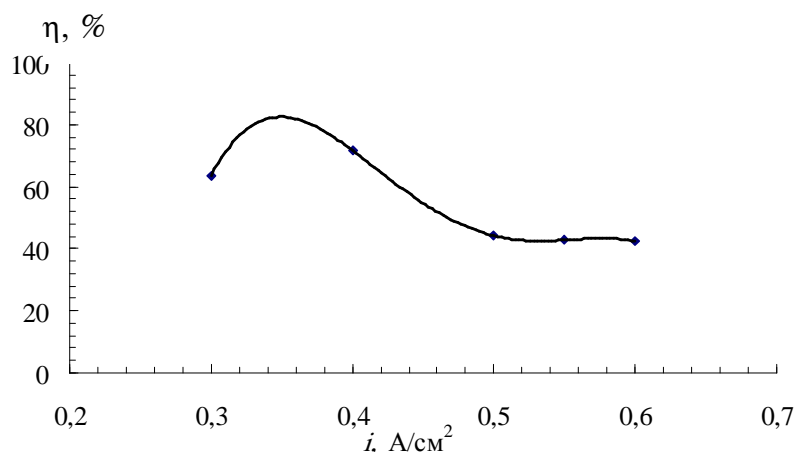


Рис. 4.13. Зависимость выхода по току альтакса от плотности тока при скорости прокачки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 5-метил-2-гексанола)

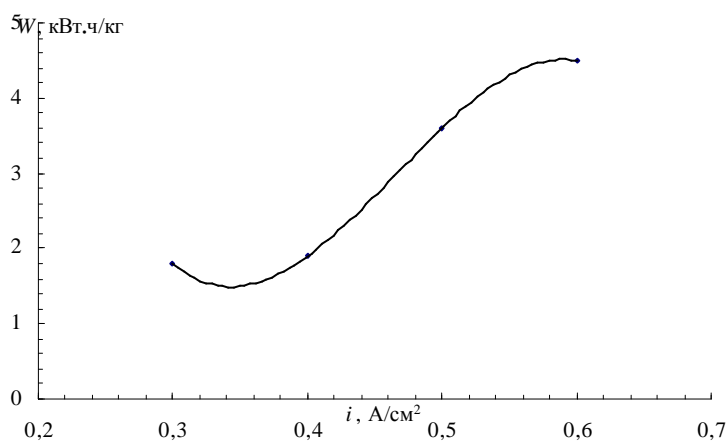


Рис. 4.14. Зависимость выхода по электроэнергии альтакса от плотности тока при скорости прокачки 6 дм³/ч (реакционная масса с добавкой 5-метил-2-гексанола)

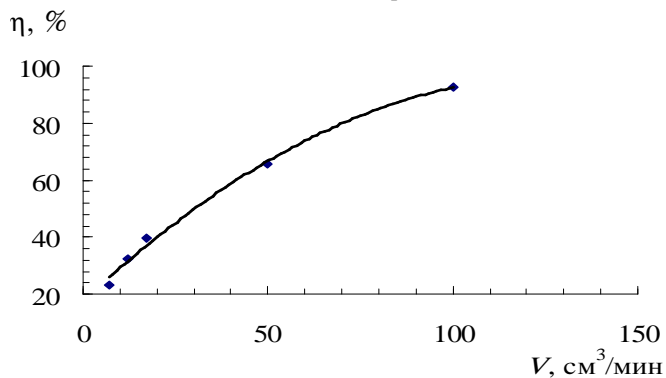


Рис. 4.15. Влияние скорости прокачки реакционной массы без добавки спирта на выход по току альтакса

4.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СПИРТОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТАКСА

Полученные данные свидетельствуют о том, что минимальные затраты электроэнергии 1,4 кВт·ч/кг достигаются в присутствии 2-метил-2-гексанола (плотность тока 0,37...0,4 А/см², выход по току – 92,8 %).

Массообмен также оказывает существенное влияние на процесс электрохимического синтеза альтакса. Лучшие результаты были достигнуты при скорости прокачки раствора 6 дм³/ч.

Качество целевого продукта (альтакса) практически одинаково при синтезе его в исследованных режимах проведения процесса [86].

Исследование влияния добавок спиртов (2-метил-2-гексанола, 2-метил-3-гексанола, 5-метил-2-гексанола) на фильтруемость и влажность альтакса показало, что добавки этих спиртов улучшают фильтруемость и снижают влажность альтакса до 55...60 % уже при добавлении 0,5 см³/дм³ раствора. При использовании пропанола, пентанола-2, 2-метилпропанола-1 и н-гексанола для достижения того же эффекта необходимо добавлять от 10 до 40 см³/дм³. Снижение влажности и улучшение фильтруемости пасты, по-видимому, связано с тем, что энергия сольватации альтакса выше, чем энергия его гидратации (поэтому при добавлении спирта в раствор происходит вытеснение молекул воды молекулами спирта), причем энергия сольватации увеличивается с ростом числа атомов углерода в первичных спиртах и с усложнением их структуры. Улучшение условий фильтрации альтакса происходит за счет большей гидрофобности сольватированных кристаллов альтакса [12].

Полученные результаты были рекомендованы для разработки лабораторного регламента электрохимического синтеза альтакса на переменном токе.

5. ВОПРОСЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

5.1. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К МАСШТАБИРОВАНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В лабораторных условиях электрохимический синтез веществ в потенциостатическом режиме или на переменном токе проводят в электролизерах с токовой нагрузкой до нескольких ампер. Это ограничение связано с имеющимися в распоряжении экспериментатора источниками электрического тока (П-5827, П-5848, ПИ-50, EP20A и др.), а также возможностью размещения установки для электросинтеза внутри вытяжного шкафа. Немаловажное значение имеет также и экономия реагентов в ходе разработки электрохимической технологии получения целевого продукта.

При масштабном переходе следует учитывать необходимость сохранения экспериментально найденных плотностей тока для оптимального режима проведения процесса и минимально возможных с конструктивной точки зрения межэлектродных расстояний (с целью уменьшения энергозатрат на получение целевого продукта). Существенным является и вопрос отвода тепловой энергии выделяющейся в ходе электросинтеза. Для уменьшения количества тепловой энергии ($Q = I^2 R t$) следует применять растворы электролитов с высокой электропроводностью или использовать электролизеры с минимальным расстоянием между электродами.

При использовании электролизеров с большей токовой нагрузкой приходится переходить от потенциостатического к ступенчатому гальваностатическому методу и осуществлять процесс либо в ступенчатом режиме в одном электролизере, либо с применением каскада электролизеров, каждый из которых работает до определенной степени выработки исходного вещества, когда достигается максимально допустимое значение электродного потенциала.

В случае применения переменного тока для электросинтеза веществ при масштабировании процесса необходимо учитывать особенности прохождения переменного тока через раствор электролита и между электродами. Обязательным является сохранение экспериментально найденного значения плотности тока и межэлектродного расстояния.

Переход от потенциостатического режима на лабораторной установке к гальваностатическому режиму на укрупненном электролизере можно осуществить, используя разработанную нами методику:

а) записывают кривую $I - t$ при заданном электродном потенциале, необходимом для селективного получения целевого продукта (концентрация реагента выбирается исходя из возможностей имеющегося потенциостата с тем, чтобы в начальный момент ток не превысил предельно допустимого значения, например, 1,0 А);

б) на основании полученной кривой $I - t$ строят график зависимости $\lg(I_n'/I_t) - t$ и рассчитывают коэффициент пропорциональности (K):

$$K' = [\Delta \lg(I_n'/I_t)] / \Delta t \quad (5.1)$$

Коэффициент пропорциональности можно рассчитать также с использованием уравнения:

$$K' = 0,434 D S' / (V' \delta), \quad (5.2)$$

где D – коэффициент диффузии реагента; S' – площадь катода; V' – объем раствора электролита в электролизере; δ – толщина диффузионного слоя; $D\delta = \text{const}$ при стационарном режиме массообмена.

Для стационарного режима массообмена в укрупненном электролизере коэффициент пропорциональности (K) рассчитывают по формуле:

$$K = K' V' S' / (V S), \quad (5.3)$$

где S – площадь катодов укрупненного электролизера, V – объем электролита в укрупненном электролизере.

в) величину начального тока (I_n) рассчитывают, исходя из допустимой плотности тока (i_n) в электролизере, определяемой свойствами мембраны в диафрагменном электролизере и условиями тепло- и массообмена:

$$I_n = S i_n; \quad (5.4)$$

г) начальную концентрацию реагента (C_n) для большего электролизера определяют по уравнению:

$$C_n = C_n' i_n K' / (i_n' K), \quad (5.5)$$

где C_n' – начальная концентрация реагента в опыте на лабораторном электролизере, i_n' и i_n – начальные плотности тока в лабораторном и укрупненном электролизерах.

д) время синтеза рассчитывают с учетом выхода по току и необходимой степени выработки реагента (до 0,0001 C_n):

$$t = [\lg(C_n / C_k)] / (K\eta), \quad (5.6)$$

где η – выход по току целевого продукта.

е) число ступеней (N) выбирается, исходя из требуемого приближения к потенциостатическому режиму для обеспечения необходимой селективности процесса; время синтеза на каждой ступени может быть выбрано одинаковым:

$$t_n = t/N, \quad (5.7)$$

ж) ток (I_n) на каждой ступени (n) рассчитывают по формуле:

$$I_n = S 10 [\lg i_n - \{(2n - 1)/N\} \lg(i_n / i_k)], \quad (5.8)$$

где I_n – ток на ступени, А; S – площадь поверхности электрода, м²; i_n и i_k – начальная и конечная плотности тока соответственно, А/м².

Расчеты, проведенные по этой методике, дали хорошие результаты при осуществлении электрохимических процессов в электролизере с токовой нагрузкой 25 А.

Однако, в некоторых практических случаях возможны отклонения технологических параметров от заданных значений (например, тепло- или массообмена), влекущие за собой изменение выхода по току на данной ступени. Переход на новую ступень в этом случае задерживается или ускоряется в зависимости от реальной ситуации. Момент перехода на новую ступень определяется по величине допустимого значения электродного потенциала.

5.2. ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТАКСА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Электродный блок электролизера для синтеза альтакса на переменном токе представляет собой две металлические спирали 1, расположенные горизонтально и закрепленные в кольце 2, выполненном из политетрафторэтилена. Спирали скреплены между собой фторопластовыми изоляторами 3. На рис. 5.1 показан элемент мешалки 4, проходящей через электродный блок.

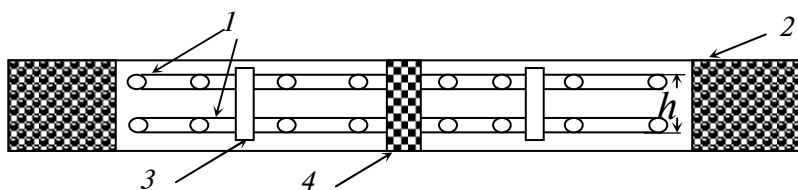


Рис. 5.1. Электродный блок электролизера для получения альтакса

Скорость анодного окисления вещества на основании законов электролиза М. Фарадея в дифференциальной форме можно записать в виде:

$$dm/dt = I c \eta_T / 100. \quad (5.9)$$

Разделив переменные уравнения (5,9) и проинтегрировав получившееся выражение, считая, что в начальный момент времени концентрация окислившегося вещества равна нулю, а в момент времени t – m_1 , получим:

$$m_1 = I t c \eta_T / 100, \quad (5.10)$$

Величину тока рассчитывают по формуле:

$$I = 100 \cdot m_1 / (t c \eta_T), \quad (5.11)$$

где m_1 – масса окисленного 2-меркаптобензтиазола, кг; I – электрический ток, пропускаемый через электролизер, А; t – время электролиза объема раствора, находящегося между электродами, с; c – электрохимический эквивалент 2-меркаптобензтиазола, кг/(А·с); η_T – выход по току целевого вещества, %.

Рабочую площадь поверхности электродов рассчитываем по формуле:

$$S = I/i, \quad (5.12)$$

где S – рабочая площадь поверхности электродов, м²; I – электрический ток, А; i – рабочая плотность тока, А/м². Диаметр проволоки для изготовления электродов (d_1) связан с величиной рабочего тока и допустимой плотностью тока через сечение металлического проводника уравнением:

$$d_1 = (4I/\pi i)^{0.5}, \quad (5.13)$$

где I – величина рабочего тока, А; i_1 – допустимая плотность тока через сечение металлического проводника, А/м². Рабочая длина проволоки (l , м) для изготовления электрода связана с площадью поверхности электрода, определяемой по формуле (5.12), и диаметром проволоки, рассчитываемым по формуле (5.13), уравнением:

$$l = S / (\pi d_1). \quad (5.14)$$

С учетом уравнения (5.13), получим выражение (5.15):

$$l = S / [\pi (4I/\pi i)^{0.5}]. \quad (5.15)$$

Скорость прокачки реакционного раствора рассчитываем по формуле

$$v = m_1 / (Ct), \quad (5.16)$$

где C – концентрация реакционного раствора, кг/м³.

Внутренний диаметр корпуса электродной сборки (d_2) рассчитываем по формуле:

$$d_2 = [4m_1 / (\pi h C) + 2 I d_1^2 / h + 5 V_{н.} / h + V_{м.}]^{0.5}, \quad (5.17)$$

где h – расстояние между верхними границами электродов, м; $V_{н.}$ и $V_{м.}$ – объемы части изолятора и мешалки, находящиеся в зоне электродов, м³.

Расчеты по этой методике позволяют производить масштабный переход при конструировании опытно-промышленных электролизеров [87].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии описана методология разработки электрохимических процессов получения органических и неорганических веществ на переменном токе, основанная на анализе литературных данных о методах установления механизма электродных реакций, влияния состава реакционного раствора и конструкции электролизера на технологические характеристики, а также способах нахождения эффективных режимов электролиза.

Использование этой методологии сыграло значительную роль в изучении процессов электрохимического окисления и восстановления неорганических и органических веществ различных классов в нестационарных режимах проведения реакций. Их результаты явились научной основой создания ряда промышленных электрохимических производств.

Существенное место в работах по установлению механизмов электродных процессов будут, по-прежнему, иметь методы циклической и осциллографической вольтамперометрии. Можно ожидать, что развитие осциллографической вольтамперометрии на твердых электродах на базе модуля "АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB" и персонального компьютера, позволит получать зависимости $I-t$, $E-t$, $dE/dt-t$ и $dE/dt-E$, необходимые исследователю (разработчику технологии) для выяснения природы влияния состава реакционного раствора на свойства целевых продуктов.

Для установления условий адсорбции реагентов и добавок в состав реакционного раствора целесообразно также использовать результаты импедансных исследований, выполненных с применением мостов переменного тока (например, Р-5021).

Применение нестационарных электрохимических процессов (в том числе на переменном токе) для получения различных веществ с заданными свойствами целевых продуктов еще не исчерпало всех своих возможностей.

Решающее значение будут иметь работы по созданию опытно-промышленных и промышленных электролизеров, которые позволят интенсифицировать электрохимические процессы и таким образом решить проблему конкурентоспособности электрохимических производств.

Дальнейшее развитие исследований по совершенствованию процесса получения альтакса, рассмотренного в данной монографии, предполагается в направлении оптимизации всей технологической схемы, экспериментальной проверке возможности масштабирования стадии электросинтеза, установления оптимальных размеров электродного блока проточного электролизера и разработки обоснованных рекомендаций для проектирования опытно-промышленного производства альтакса.

Выполненные в работе исследования являются научной основой для развития работ в области создания новых и совершенствования известных процессов производства органических и неорганических соединений в нестационарных условиях проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рапопорт, Ю.М. Малоотходные технологии органических соединений для производства полимеров на основе электрохимических реакций. / Ю.М. Рапопорт, Е.Я. Ситнер, Б.Н. Горбунов, А.Б. Килимник, Л.Г. Феоктистов // Химическая промышленность. – 1996. – № 4 (231). – С. 19 – 21.
2. Блох, Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г.А. Блох // Л: Химия, 1972. – 559 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. – Москва, 1961. – С. 146.
4. Шаветов, В.А. Получение тиурамов Д и Е в спиртовой среде / В.А. Шаветов, А.Н. Золотов, В.Б. Алексеева // Тезисы докладов к IX Всесоюзной научно-технической конференции г. Тамбов, 1990. (Филиал НИИХимполимер, г. Березники). – С. 97.
5. Khan Rahat, H. Простая методика окисления тиолов в дисульфиды / H. Khan Rahat, C. Rastogi Ramesh // Chem. and Ind. Индия – 1989. – No. 9. – P. 282 – 283.
6. Heydenreich, M. CCl_4 как мягкий окислитель в химии серы / M. Heydenreich, E. Wenschuh // Chemiedozententag., 1988, Leipzig, 23 – 25 März, 1988.
7. Kukučka, Z. А.с. 254947 ЧССР, МКИ С 07 Д 277/78 Способ получения 2,2'-добензотиазолилдисульфида / Kukučka Zubonur, Muntágová Zubica Holčík Ján, Kubečka Tomáš, Koudelka Zdislav. – № 3933-869. Заявл. 29.05 86; Опубл. 15.11.88.
8. Коваленко, И.П. Синтез 2,2'-добензотиазолилдисульфида каталитическим окислением 2-меркаптобензотиазола / И.П. Коваленко, Л.Г. Саркисян, В.Г. Савилова // Тезисы докладов к IX Всесоюзной научно-технической конференции г. Тамбов. 1990. – С.91 – 92.
9. Бейзер, М. Органическая электрохимия: В 2-х кн., кн.2 / Под. ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – М., Химия. – 1988. – С. 503 – 506.
10. Горбунов, Б.Н. Электрохимический синтез азот-, кислород- и серосодержащих химикатов для полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Л.Г. Феоктистов, А.Б. Килимник и др. // Химикаты для полимерных материалов: Обзорная информ. / НИИТЭХИМ. – М., 1986. – С. 12 – 14.
11. Gardner, J. Production of Organic Disulfides / J. Gardner. // Patent № 2385410, Cl. 204 – 72 (USA). Patented: Sept. 25, 1945/
12. Бояршинов, А.Б. Технология электрохимического синтеза альтакса и вопросы получения легкофильтрующейся и пожаробезопасной формы целевого продукта. / А.Б. Бояршинов, В.Б. Михайлов, А.Б. Килимник, И.А. Анкудинова, Л.Г. Феоктистов // Тез. докл на XIII совещ. по электрохимии орг. соед. Тамбов. – 1994 – С. 159 – 160.

13. Горбунов, Б.Н. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимеров / Б.Н. Горбунов, Ю.М. Рапопорт, Е.Я. Ситнер, М.А. Шейнин // Тез. докл. На IX Всесоюз. Конф. Тамбов, 1990. – С. 92.
14. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез ди(2-бензотиазолил) дисульфида на переменном токе частотой 50 Гц / А.Б. Килимник, Б.Н. Горбунов, И.А. Анкудимова и др. // Тез. докл. на XII Всесоюз. совещ. по электрохимии орг. соед. Москва – Караганда, 1990. – С. 159 – 160.
15. Дегтярева, Е.Э. Интенсификация электрохимических процессов синтеза органических и неорганических соединений на симметричном и несимметричном переменном токе / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Тезисы докладов X Научной конференции. Тамбов. – 2005. – С. 48.
16. Килимник, А.Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А.Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева // Вестник ТГТУ. – Т. 12, № 1. – Тамбов, 2006 – С. 92 – 105.
17. Озеров, А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров, А.К Кривцов, В.А. Хатиев и др // Волгоград: Нижнее-Волж. из-во, 1972. – С. 160.
18. Пурин, А.Б. Электроосаждение металла пирофосфатных электролитов / А.Б. Пурин // Рига: Зинатне, 1975. – С. 196.
19. Ионкин, А.И. В кн.: Исследования в области прикладной электрохимии / А.И. Ионкин, В.М. Караваев, А.И. Кошелев и др. // Тр. Новочерк. политех. ин-та им. С. Орджоникидзе, 1970. – С. 97 – 103.
20. Диденко, А.И. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока / А.И. Диденко, В.А. Лебедев, С.В. Образцов и др. // Интенсификация электрохимических процессов. Под ред. Томилова А. П. М.: Наука, 1988. – С. 192 – 193.
21. Коломбини, К. Использование импульсных источников тока при анодировании / К. Коломбини // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 4. – С. 77 – 78.
22. Коломбини, К. Применение импульсных источников тока при твердом хромировании / К. Коломбини // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993 – Т. 2. № 3. – С. 58 – 61.
23. Osero, N.M. Нанесение гальванических покрытий на импульсном токе / Osero Norman M. // Metal Finish. – Vol. 89. No. 1A. – P. 660, 662 – 663.
24. Kollia, C. Никелирование с помощью импульсного электролиза: текстурные и микроструктурные изменения / C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Floment, G. Maurin // J. Appl. Electrochem. – 1990. – Vol. 20. No 6. – P. 1025 – 1032.
25. Lin, K. Процесс кристаллизации и свойства осадков золота, полученных постоянным и пульсирующим током / Lin Kwang-Lung, Liu Wu-Chien // SUR-FIN'91: Proc. 78-th AESF Annu. Techn. Conf., Toronto, June 24 – 27, 1991. – Orlando (Fla). – 1991. – P. 373 – 386.
26. Vincent, B. Осадки золота, полученные при импульсном электролизе / B. Vincent, P. Bercot, G. F. Creusat, G. Messin, J. Pagetti // Plat. and Surface Finish. – 1990. – Vol. 77, No. 12. – P. 71 – 75.
27. Электроосаждение твердых золотых покрытий в импульсном и импульсно-реверсивном режимах // Proc. 80-th AESF Annu. Techn. Conf., Anaheim Calif., June 21 – 24, 1993: SUR-FIN'93. – Orlando (Fla). – 1993. – P. 387.
28. Кублановский, В.С. Влияние режимов электролиза на структуру и физико-механические свойства золотых покрытий / В.С. Кублановский, К.И. Литовченко, В.В. Емельянов, Л.П. Ануфриев // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2. – № 3 – 4. – С. 33 – 35.
29. Донченко, М.И. Применение импульсного режима электролиза для снижения дендритообразования при меднении из кислых электролитов / М.И. Донченко, Т.И. Матронюк, А.П. Пахалюк, В.Е. Кондратьев // Безотход. технолог. хим., нефтехим., гальван. пр-в и в стройиндустрии. Ресурсосбережение – 90: Тез. докл. 2 обл. межотрасл., науч.-техн. конф. – Куйбышев. – 1990. – С. 23 – 24.
30. Пархоменко, В.Д. Влияние длительности прямого и обратного импульсов несинусоидального тока на микротвердость при железнении / В.Д. Пархоменко, А.П. Пархоменко // Достижения науки и техники АПК. – 1994 – № 1. – С. 37 – 38.
31. Grunwald, E. Влияние форм тока на процесс электролитического осаждения цинка из слабокислых электролитов / E. Grunwald., Cs. Juhos C. Dumitru, Cs. Varhelyi, S. Laszlo // Galvanotechnik. – 1991. – Vol. 82. – No. 4. – P. 1203 – 1212
32. Попович, В.А. Электроосаждение цинка реверсируемым током: распределение металла, структура и свойства покрытий / В.А. Попович, Ю.Д. Гамбург, Н.А. Сердюченко, Г.С. Белименко, Т.П. Ямнова // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 333 – 342.
33. Каданер, Л.И. Равномерность гальванических покрытий / Каданер Л.И. // Изд-во Харьковского ун-та. 1960. – 413 с.
34. Поперека, М.Я. Внутренние напряжения электролитически осажденных металлов / Поперека, М.Я. // Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1966. – 350 с.
35. Кругликов, С.С. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность серноокислого электролита меднения / С.С. Кругликов, М.М. Ярлыков, Т. Е. Юрчук // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 3. – С. 298 – 302.
36. Кругликов, С.С. Влияние биполярного импульсного тока на рассеивающую способность серноокислого электролита меднения / С.С. Кругликов, Т.Е. Юрчук, А.Е. Федотова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. Т. 1. – № 3 – 4. – С. 60 – 62.
37. Kock, W. Использование реверсивного тока при получении тантала электролизом расплава / W. Kock, P. Paschen // Metall. – 1990. – Vol. 44. – No. 12. – P. 1153 – 1158.
38. Zeller, R.L. Электроосаждение пластичных аморфных осадков сплава никель-фосфор с использованием периодического реверсивного тока / R.L. Zeller, U. Landau // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138. – No. 4. – P. 1010 – 1017.
39. Панченко, В.Г. Влияние импульсных режимов электролиза на морфологию защитно-декоративных покрытий сплавов золото-никель / В.Г. Панченко, Н.А. Костин, В.И. Каптоновский // Приклад. электрохимия. Теория, технолог. и защит. св-ва гальван. покрытий / Казанский хим. технолог. институт. – Казань. – 1990. – С. 52 – 57.
40. Данилов, Ф.И. Электроосаждение сплавов цинк-марганец в импульсном режиме / Ф.И. Данилов, В.В. Герасимов, Сухолин Д.А. // Электрохимия / – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 352 – 355

41. Виноградов, С.Н. Электроосаждение сплава палладий–медь с использованием нестационарных режимов электролиза / С.Н. Виноградов, Г.Н. Мальцева, Н.А. Гуляева // Электрохимия. – 2001. – 37. – № 7. – С. 838 – 840.
42. Виноградов, С.Н. Электроосаждение сплавов палладия / С.Н. Виноградов // Изд-во Саратов. ун-та. – 1978. – С. 93.
43. Водопьянова, С.В. Электроосаждение хрома из электролитов–суспензий с использованием импульсного тока / С.В. Водопьянов, Е.П. Зенцова, Р.С. Сайфуллин, Р.С. Курамшин, Д.Н. Гильмутдинов, О.А. Карезина // Электрохимия. – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 337 – 339.
44. Щербаков, А.М. Свойства осадков хрома полученных при импульсном электролизе / А.М. Щербаков, М.А. Шлугер // Изв. Вузов. Химия и хим.технология. – 1978. – Т. 21. – № 9. – С. 1347.
45. Солодкова, Л.Н. Катодный процесс при осаждении хрома из хромокислых электролитов с органической добавкой / Л.Н. Солодкова, С.В. Ващенко, З.А. Соловьева // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – № 7. – С. 950.
46. Коробочкин, В.В. Кинетика электросинтеза на переменном токе тонкодисперсного диоксида титана / В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев // 3 Регион. совещ. респ. Сред. Азии и Казахстана по хим. реактивам, 16 – 19 окт., 1990. Тез. докл. – Т. 2. – Ташкент. – 1990. – С. 62.
47. Коробочкин, В.В. Характеристики пористой структуры продуктов, полученных электролизом металлов с помощью переменного тока / В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, А.В. Султанова // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 101 – 103.
48. Коробочкин, В.В. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе / В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, Л.Д. Быстрицкий, Е.П. Ковалевский // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 3. – С. 89 – 94.
49. Ханова, Е.А. Исследования параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе / Е.А. Ханова, В.В. Коробочкин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 89 – 94.
50. Коробочкин, В.В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите / В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. № 1. – С. 36 – 41.
51. Розин, Ю.И. Интенсификация процесса электрохимического синтеза тетраэтилсвинца в нестационарном режиме / Ю.И. Розин, С.М. Макарошкина, Л.В. Житарева, А.П. Томилов // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С. 1540 – 1542.
52. Розин, Ю.И. Электрохимический синтез тетраэтилсвинца на орошаемом свинцовом электроде / Ю.И. Розин, С.М. Макарошкина, К.М. Самарин, А.П. Томилов // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 12. – С. 1617.
53. Осадченко, И.М. Электрохимический синтез моноалкилфосфитов алюминия переменным током. / И.М. Осадченко, А.П. Томилов // Тезисы докл на XIII совещ. по электрохимии орг. соед. Тамбов. – 1994. – С. 109.
54. Парамонов, С.В. Источник питания для поверхностной электрохимической обработки металлов знакопеременным импульсным током / С.В. Парамонов // 5 Всес. науч. техн. конф. "Пробл. преобраз. техн." Киев, 16 – 20 сент. – 1991: Тез. докл. Ч 2. – Киев, 1991. – С. 26 – 27.
55. Загородний, А.П. Импульсные источники тока для нанесения гальванопокрытий / А.П. Загородний, А.С. Лаврус // Тез. докл. Науч- практ. семина. Киев, 28 – 30 мая 1991. – Киев. – 1991. – С. 15 – 16.
56. Томилов, А.П. Электрохимический синтез органических веществ/ А.П. Томилов, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов // Л., Химия. – 1976. – С. 54 – 56.
57. Фиошин, М.Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнов // М., Химия. – 1985. – С. 172.
58. Беренблит, В.В. Электрохимический синтез перфтордикарбоновых кислот / В.В. Беренблит, Е.С. Пантимова, Д.С. Родарев и др. // ЖПХ – 1974. – Т. 47. – № 11. – С. 2427 – 2431.
59. Шляпников, В.А. К вопросу об анодном образовании хлоратов / В.А. Шляпников, М.М. Флиссский, Е.И. Адаев // ЖПХ – 1976. – Т. 49. – № 11. – С. 2413 – 2416.
60. Реморов, Б.С. Электросинтез изомасляной кислоты на графитовом аноде в присутствии солей никеля / Б.С. Реморов, В.П. Понкратов, И.А. Авруцкая М.Я. Фиошин // Электрохимия. 1980. – Т. 16. – № 6. – С. 877 – 880.
61. Фиошин, М.Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнов // М.: Химия. – С. 194 – 195.
62. Родионов, Н. П. Электролизер с непрерывно обновляющейся поверхностью твердого рабочего электрода / Н.П. Родионов, И.А. Лавров, С.Г. Майрановский, В.П. Гультия // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – № 9. – С. 1401 – 1403.
63. Beck, F. Elektroorganische Chemie / F. Beck // Berlin, Akademie-Verlag, 1974. – 391 p.
64. Харламова, Т.А. Дальнейшее развитие электрохимического синтеза адиподинитрила / Т.А. Харламова, А.П. Томилов, В.Л. Климов // Химическая промышленность. – 1980. – № 4. – С. 200 – 204.
65. Фиошин, М. Я., Смирнова М. Г. Электросинтез окислителей и восстановителей / М. Я. Фиошин, М. Г. Смирнова //Л., Химия. – 1981 – 212 с.
66. Шляпников, В.Л. Роль перемешивания электролита при электросинтезе хлоратов. / В.Л. Шляпников // ЖПХ – 1976. – Т. 49. – № 2. – С. 370 – 372.
67. Леонов, С.Б. Электрокаталитическое окисление ксантогената при флотации полиметаллических руд / С.Б. Леонов, А.П. Баранов, В.З. Запов // Цветные металлы. – 1976. – № 8. – С. 85.
68. Килимник, А.Б. Электролизер для синтеза органических соединений / А.Б. Килимник, Б.Н. Горбунов, Л.Г. Феоктистов и др. // Вестник ТГТУ. – 1995. – Т. 1. – № 1. – С. 104 – 106.
69. Делимарский, Ю.К. Полярография на твердых электродах / Ю.К. Делимарский, Е.М. Скобец //Киев: Техника. – 1970. – 220 с.
70. Фрумкин, А.Н. Современные аспекты электрохимии / А.Н. Фрумкин, Б.Б. Дамаскин // под ред. Бокриса Дж.О' М., Конуея Б.Е. – М.: Мир – 1967. – С. 170.
71. Дамаскин, Б.Б. Пересмотр теории влияния электрического поля на обратимую адсорбцию органического вещества / Б.Б. Дамаскин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 10. – С. 1415.

72. Дамаскин, Б.Б., Степина Е.В. Влияние электрического поля на адсорбцию органических соединений, которая подчиняется изотерме Фрумкина / Б.Б. Дамаскин, Е.В. Степина // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 7. – С. 920.
73. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков // М. : Наука. – 1968. – с.
74. Фрумкин, А.Н. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии / А.Н. Фрумкин, Б.Б. Дамаскин // М: Наука. – 1972. – С. 11 – 12.
75. Вачева, В.Ц. Использование дифференциальной емкости для расчета адсорбционных параметров этилового спирта на границе Hg/H₂O / В.Ц. Вачева, Б.Б. Дамаскин, М.К. Каишева // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – № 8. – С. 848.
76. Дамаскин, Б.Б. Новый метод анализа равновесных кривых дифференциальной емкости при адсорбции на электроде простых органических веществ / Б.Б. Дамаскин, В.А. Сафонов, О.А. Батурина // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – № 8. – С. 856.
77. Дамаскин, Б.Б. Статистический метод нахождения адсорбционных параметров для простых органических веществ из неравновесных кривых дифференциальной емкости / Б.Б. Дамаскин, В.А. Сафонов, О.А. Батурина // Электрохимия. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С. 117.
78. Дамаскин, Б.Б. Моделирование совместной адсорбции на электроде неорганических ионов и молекул органического вещества / Б.Б. Дамаскин, О.А. Батурина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 1. – С. 87 – 94.
79. Фрумкин, А.Н. Двойной слой и электродная кинетика / А.Н. Фрумкин, В.Н. Андреев, Л.И. Богуславский, Б.Б. Дамаскин, Р.Р. Догондзе, В.Е. Казаринов, Л.И. Кришталек, А.М. Кузнецов, О.А. Петрий, Ю.В. Плесков // М: Наука. – 1981. – С. 112 – 114.
80. Сокольский, Д.В. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах / Д.В. Сокольский, Г.Д. Закумбаева // Алма-Ата: Наука. – 1973. – С. 279.
81. Бонд, А.М. Полярнографические методы в аналитической химии / Пер. англ. Под ред. С.И. Жданова // М: Химия. – 1983. – С. 133 – 134.
82. Дегтярева, Е.Э. Анодное окисление 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудимова // XVI Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений "ЭХОС-2006", Новочеркасск. – 2006. – С. 70.
83. Дегтярева, Е.Э. Анодное окисление аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудимова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 10. – С. 1268 – 1271.
84. Дегтярева, Е.Э., Установка для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Вестник ТГТУ. – 2007. – Т. 13. – № 4. – С. 886 – 890.
85. Дегтярева, Е.Э. Установка для электрохимического синтеза органических дисульфидов / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник, И.А. Анкудимова // Тезисы докладов IX Научной конференции ТГТУ. Тамбов. – 2004. – С. 247.
86. Дегтярева, Е.Э. Влияние плотности тока на технологические характеристики процесса синтеза альтакса в присутствии спиртов / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Сборник материалов 3-й международной научно-практ. конференции "Глобальный научный потенциал". Тамбов – 2007. – С. 886 – 890.
87. Дегтярева, Е.Э. Инженерная методика расчета электродного блока электролизера для получения альтакса на переменном токе / Е.Э. Дегтярева, А.Б. Килимник // Всероссийская школа-семинар "Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий". – Там- бов. – 2007. – С. 886 – 890.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	
1. Методология разработки процессов электрохимического синтеза веществ на переменном токе	
1.1. Методологические подходы к разработке научных основ процессов электрохимического синтеза веществ	
1.2. Химические способы их получения органических дисульфидов	
1.3. Электрохимический синтез органических дисульфидов	
1.4. Влияние переменного тока на свойства продуктов анодных и катодных реакций	
1.5. Оборудование для проведения электрохимических процессов на переменном токе	
1.6. Электролизеры для проведения электрохимических процессов на переменном токе	
1.7. Диафрагменные электролизеры	
1.8. Бездиафрагменные электролизеры	
1.9. Опытные электролизеры	
1.10. Выводы и постановка задач исследования процессов электрохимического синтеза веществ	
2. Экспериментальные методы исследования влияния различных параметров на процессы образования целевых продуктов	
2.1. Методика циклической и осциллографической вольтамперометрии	
2.2. Выбор конструкции электролизера	
2.3. Описание экспериментальной установки	

2.4. Методика проведения препаративного синтеза альтакса	
3. Результаты исследования электрохимического поведения веществ на платиновых электродах	
3.1. Исследование влияния алифатических спиртов на процесс анодного окисления 2-меркаптобензтиазола методом циклической вольтамперометрии	
3.1.1. Теоретические представления об адсорбции спиртов	
3.1.2. Анодное окисление 2-меркаптобензтиазола в растворе гидроксида натрия	
3.1.3. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола в присутствии 2-метил-2-гексанола	
3.1.4. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола в присутствии 2-метил-3-гексанола	
3.1.5. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола	
3.1.6. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола в присутствии пропанола-2	
3.1.7. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола в присутствии этанола	
3.1.8. Выводы	
3.2. Исследование процесса анодного окисления 2-меркаптобензтиазола методом осциллографической вольтамперометрии	
3.2.1. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола	
3.2.2. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола в присутствии 2-метил-2-гексанола	
3.2.3. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола в присутствии 2-метил-3-гексанола	
3.2.4. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола	
3.2.5. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола в присутствии гексанола-1	
3.2.6. Результаты осциллографического исследования анодного процесса в щелочном растворе 2-меркаптобензтиазола в присутствии пропанола-2	
3.2.7. Выводы	
4. Лабораторный процесс получения альтакса на переменном токе	
4.1 Описание экспериментальной установки	
4.2. Исследование влияния плотности тока и скорости прокачки реакционной массы на выход по току и энергии альтакса	
4.3. Обсуждение результатов исследования влияния добавок спиртов на процесс получения альтакса	
5. Вопросы масштабирования процесса электрохимического производства альтакса на переменном токе	
5.1. Общие подходы к масштабированию электрохимических процессов	
5.2. Инженерная методика расчета электродного блока электролизера для получения альтакса на переменном токе	
Заключение	
Список литературы	

