

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЛЬТАКСА

Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник, А.А. Ивлиев

Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: альтакс; выход по току; каптакс; переменный ток; подпитка; удельный расход электроэнергии; частота.

Аннотация: Разработана установка для изучения влияния частоты переменного тока на процесс электросинтеза органических веществ. Исследовано влияние частоты переменного синусоидального тока на выход по току и удельный расход электроэнергии в процессе электрохимического синтеза альтакса. Установлены эффективные режимы проведения электросинтеза альтакса на переменном токе.

Введение

В промышленности ускоритель вулканизации резиновых смесей – альтакс – получают окислением каптакса нитритом натрия в кислой среде. В литературных источниках описаны также процессы синтеза альтакса с использованием кислорода, галогенов, пероксидов и других окислителей. Подробно известные способы получения органических дисульфидов (в том числе и альтакса) рассмотрены в статье [1]. В настоящей работе отметим лишь то, что все существующие химические способы получения альтакса имеют недостатки. Так, применение органических растворителей удорожает целевой продукт и повышает взрыво- и пожароопасность производства. Использование в синтезе с участием кислорода солей тяжелых металлов приводит к их накоплению в производимом дисульфиде и требует дополнительных стадий очистки, а остатки токсичных катализаторов в целевом продукте вызывают серьезные экологические проблемы. Окисление каптакса хлором часто приводит к образованию продуктов переокисления и большому расходу щелочи. Процесс окисления нитритом натрия в кислой среде связан со значительным расходом кислоты и приводит к образованию больших количеств токсичных оксидов азота. Методы окисления хлором и нитритом натрия, кроме того, связаны с образованием загрязненных побочными органическими веществами солей, утилизация которых затруднительна. Пероксиды – дорогие окислительные агенты, получаемые, как правило, электролизом. Разложение пероксидов при длительном хранении снижает экономическую эффективность процессов с их использованием.

Уменьшить экологическую нагрузку производства альтакса можно за счет использования электрохимических методов его синтеза. Положительными отличиями электрохимических процессов являются: отсутствие необходимости использования химических окислителей, возможность управления процессом дополнительными факторами – величиной электродного потенциала, асимметрией, частотой и скважностью переменного и импульсного тока.

Российскими и зарубежными авторами описаны процессы электрохимического синтеза альтакса на постоянном токе и на переменном токе промышленной частоты. Однако в литературных источниках нет данных о проведении процесса на частотах переменного тока, отличных от промышленной. Между тем, такие исследования представляют интерес с точки зрения выявления более эффективных режимов синтеза.

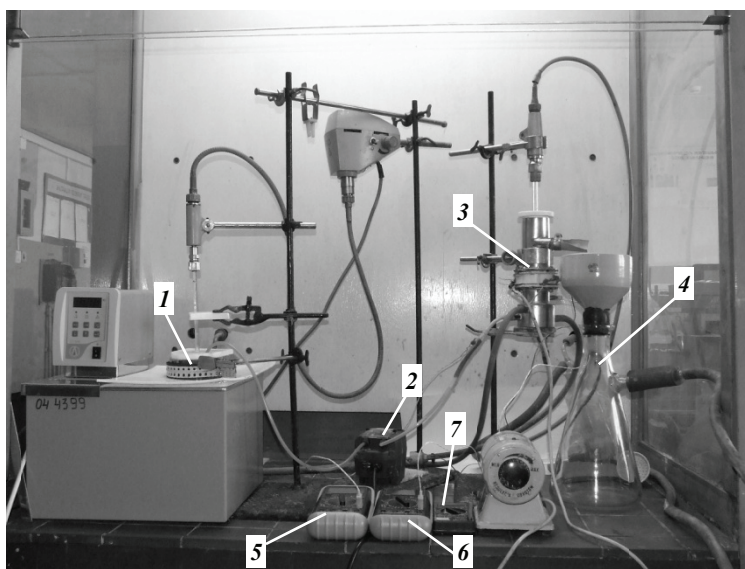
Экспериментальная установка и методика исследования

Для исследования влияния частоты переменного тока и температуры на процесс синтеза альтакса нами была разработана и собрана установка (рис. 1), позволяющая:

- подавать на электроды переменное напряжение с частотой 10...600 Гц при значении силы тока до 10 А;
- поддерживать температуру реакционной массы в диапазоне 298...343 К;
- осуществлять подпитку реакционного раствора 2-меркаптобензтиазолатным анионом, поступающим через мембрану в зону электродов из размещенной вокруг нее дополнительной емкости.

В состав установки входит термостатированный аппарат с мешалкой 1 для приготовления исходного насыщенного щелочного раствора каптакса, перистальтический насос 2 «ETATRON B-F 1-3», электролизер 3 со специальным отсеком подпитки, колба Бунзена с воронкой Бюхнера 4, мультиметры для измерения температуры 5–7 (см. рис. 1, а).

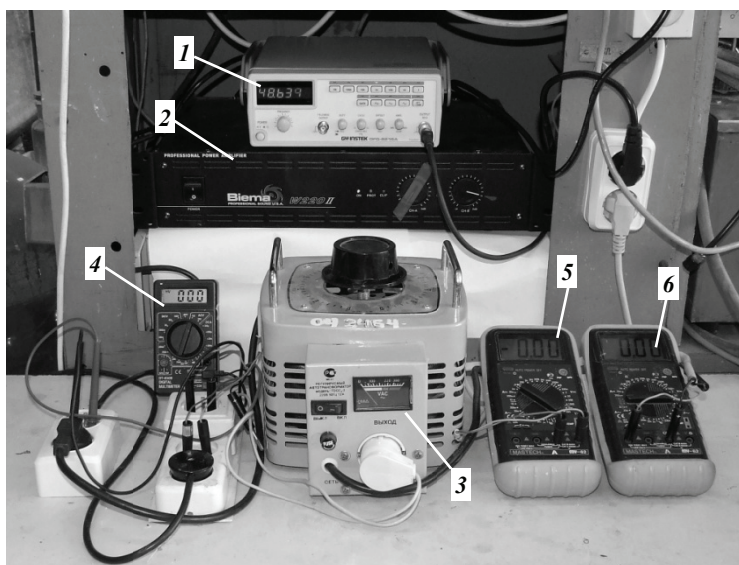
Электрическая часть установки состоит из генератора синусоидальных колебаний GFG-8216А 1, усилителя мощности Виета W220 2 и ЛАТРа 3, мультиметров 4–6 для измерения напряжений на выходе усилителя и на клеммах электролизера, а также поляризующего тока (см. рис. 1, б).



а)

Рис. 1. Установка для изучения влияния частоты переменного тока и температуры на технологические параметры процесса синтеза альтакса (начало):

а – общий вид



б)

Рис. 1. Окончание:

б – электрическая часть установки

Работа на этой установке осуществляется следующим образом. Отсек подпитки перед началом опыта заполняют исходным каптаксом. В аппарате 1 при заданной температуре и непрерывном перемешивании готовится реакционная масса состава: каптакс – $0,63 \text{ моль/дм}^3$; гидроксид натрия – $0,64 \text{ моль/дм}^3$. После растворения каптакса в водном растворе гидроксида натрия раствор перекачивают насосом 2 в электролизер. Включают вакуумный насос фильтра.

Затем включают электрическую часть (см. рис. 1, б) в следующей последовательности. На генераторе 1 устанавливают значение частоты переменного тока, затем включают усилитель мощности 2. Усиленное напряжение заданной частоты с усилителя мощности подают на автотрансформатор 3, с которого напряжение поступает на электролизер. По мультиметрам 4–6 задают необходимое значение силы тока и напряжения.

Исследования велись в установившемся режиме работы установки. В ходе синтеза фиксировались значения температуры в контрольных точках технологической схемы. По завершении синтеза пасту целевого продукта отмывали и направляли на сушку при температуре $373 \dots 378 \text{ К}$. Опыты проводились на различных частотах переменного тока. Эксперименты повторяли в одинаковых условиях до шести раз.

Полученную в ходе синтеза пасту целевого продукта промывали $0,64 \text{ М}$ гидроксидом натрия, а затем дистиллированной водой. Промывные воды после отмывки щелочью пасты целевого продукта направлялись на корректировку и повторное использование, а после отмывки дистиллированной водой подвергались разделению и очистке, после чего также возвращались в рецикл.

Полученный продукт анализировали спектрофотометрически и по температуре плавления. Исходя из полученных экспериментальных данных, рассчитывались технологические параметры процесса: удельный расход электроэнергии w , выход по току η , производительность электролизера (съем продукта с единицы площади поверхности электролизера в единицу времени).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние частоты переменного тока на выход альтакса по току и удельный расход электроэнергии изучено в интервале частот 20...575 Гц. Синтез проводился на платиновых электродах при объемной скорости прокачки электролита 1 дм³/ч и плотности тока 1 А/см². Целевой продукт содержался в выходящей из электролизера белой пасте и поступал на стадии промывки и сушки.

Нами установлено, что внешний вид целевого продукта и его чистота не зависят от частоты переменного тока во всем исследованном диапазоне частот. Полученный нами порошок альтакса имеет белый цвет. Температура плавления целевого продукта не менее 445 К (высший сорт по ГОСТ 7087–75).

Полученные зависимости выхода альтакса по току и удельного расхода электроэнергии от частоты подаваемого переменного напряжения показаны на рис. 2. Аппроксимационные уравнения зависимости выхода по току и удельного расхода электроэнергии от частоты приведены в таблице. Зависимость выхода по току от частоты в диапазоне 20...70 Гц описывается уравнением (1) и существенного влияния на значение выхода по току не оказывает. Влияние частоты переменного тока в диапазоне 20...70 Гц на удельные затраты электроэнергии в препаративном

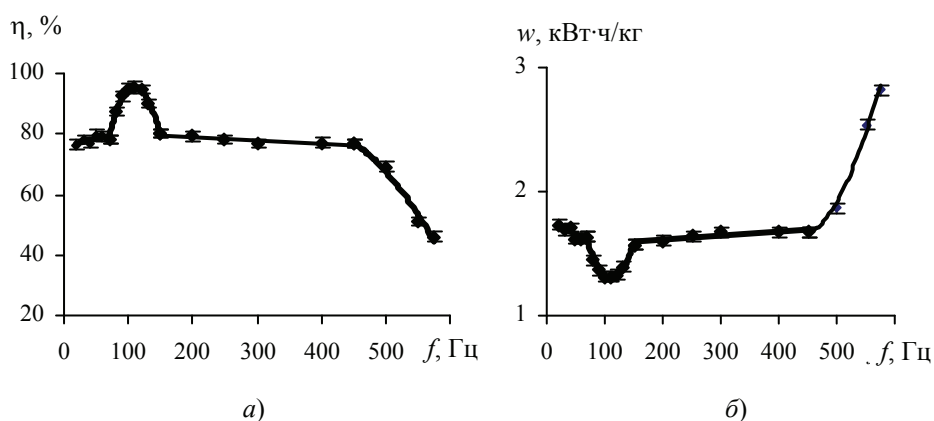


Рис. 2. Зависимость выхода альтакса по току (а) и удельного расхода электроэнергии (б) от частоты подаваемого переменного напряжения

Уравнения зависимости выхода альтакса по току η и удельного расхода электроэнергии w от частоты переменного тока f

Диапазон частот, Гц	η , %		w , кВт·ч/кг	
20...70	$0,0406f + 76,374$	(1)	$-0,0023f + 1,7695$	(5)
70...150	$-0,0102f^2 + 2,2511f - 28,122$	(2)	$0,0002f^2 - 0,0403f + 3,5316$	(6)
150...450	$-0,0119f + 81,293$	(3)	$0,0004f + 1,539$	(7)
450...575	$-0,0009f^2 + 0,6663f - 39,564$	(4)	$6 \cdot 10^{-5}f^2 - 0,05053f + 12,5137$	(8)

синтезе альтакса описывается уравнением (5). В указанном интервале частот с ростом частоты удельные затраты электроэнергии снижаются, однако это снижение незначительно.

Зависимость выхода альтакса по току от частоты в диапазоне 70...150 Гц описывается эмпирическим уравнением (2). С ростом частоты выход по току увеличивается по параболическому закону, достигая максимального значения при частоте 110 Гц, а затем плавно снижается. Удельный расход электроэнергии с ростом частоты уменьшается и достигает наименьшего значения (1,3 кВт·ч/кг) при частоте около 100...110 Гц, а затем растет. Зависимость описывается эмпирическим уравнением (6).

Увеличение частоты переменного тока от 150 до 450 Гц приводит к снижению выхода альтакса по току (3). В этом диапазоне частот выход альтакса по току уменьшается на 3,5 %. При этом удельный расход электроэнергии линейно возрастает (7).

Дальнейшее увеличение частоты поляризующего переменного тока (выше 450 Гц) приводит к плавному снижению выхода альтакса по току до 46 %. Влияние частоты переменного тока на выход по току в диапазоне 450...575 Гц описывается (4). Удельный расход электроэнергии на синтез в интервале частот 450...575 Гц увеличивается с ростом частоты до 2,8 кВт·ч/кг по параболическому закону (8).

Итак, частота переменного тока оказывает существенное влияние на технологические параметры процесса синтеза альтакса. Зависимость изученных параметров от частоты переменного тока имеет экстремальный характер, возможно, это связано с тем, что разряд подвергается колеблющийся в двойном электрическом слое на резонансной частоте ион-дипольный ассоциат. Причем, частота переменного тока, отвечающая максимуму выхода по току, соответствует частоте, при которой достигается минимальное значение удельного расхода электроэнергии.

Заключение

Таким образом, нами установлено, что максимальный выход по току целевого продукта достигается при частоте 110 Гц. Удельный расход электроэнергии на 7 % ниже, чем в известном способе получения альтакса с добавкой в реакционный раствор 2-метил-2-гексанола, и составляет 1,3 кВт·ч/кг. Съём продукта с единицы площади поверхности электрода выше, чем в способе, описанном в работе [2], и увеличен с 23 до 59 кг/(м²·ч).

Найденные технологические параметры процесса синтеза альтакса на переменном токе позволят снизить экологическую нагрузку производства целевого продукта.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Синтез органических дисульфидов / А.Б. Килимник, Е.С. Бакунин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 908–912.
2. Дегтярева, Е.Э. Кинетика и аппаратурно-технологическое оформление процесса синтеза альтакса на переменном токе : дис. канд. техн. наук : 05.17.08, 02.00.05 : защищена 25.10.2008 : утв. 29.01.2009 / Дегтярева Елена Эдуардовна. – Тамбов, 2008. – 156 с.

The Influence of Alternative Current Frequency on Process Characteristics of Altax Electrochemical Synthesis

E.S. Bakunin, A.B. Kilimnik, A.A. Ivliev

Department of Chemistry, TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: altax; alternative current; current yield; frequency; kaptax; replenishment; specific energy consumption.

Abstract: A system for studying the influence of the alternating current frequency on the process of electrochemical synthesis of organic compounds has been developed. The influence of the alternating current frequency on the current yield and specific electric energy consumption in the electrochemical synthesis of altax has been studied. Effective modes of the electrochemical synthesis of altax have been identified.

Einfluss der Frequenz des Wechselstromes auf die technologischen Charakteristiken des Prozesses der elektrochemischen Synthese des Altaxes

Zusammenfassung: Es ist die Anlage für das Erlernen des Einflusses der Frequenz des Wechselstromes auf den Prozess der Elektrosynthese der organischen Stoffe entwickelt. Es ist den Einfluss der Frequenz des variablen sinusförmigen Stromes auf den Ausgang nach dem Strom und den spezifischen Verbrauch der Elektroenergie im Laufe der elektrochemischen Synthese des Altaxes untersucht. Es sind die wirksamen Regimes der Durchführung der Elektrosynthese des Altaxes auf dem Wechselstrom bestimmt.

Influence de la fréquence du courant alternatif sur les caractéristiques technologiques du processus de la synthèse électrochimique de l'altaxe

Résumé: Est étudiée une installation pour l'étude de l'influence de la fréquence du courant alternatif sur le processus de la synthèse électrique des substances organiques. Est étudiée l'influence de la fréquence du courant sinusoïdal alternatif sur la sortie par le courant et la consommation spécifique de l'énergie électrique au processus de la synthèse électrochimique de l'altaxe. Sont établis les régimes efficaces de la réalisation de la synthèse électrochimique de l'altaxe sur le courant alternatif.

Авторы: *Бакунин Евгений Сергеевич* – аспирант кафедры «Химия»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Ивлиев Александр Анатольевич* – студент группы СХТ-41, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».