

Такую тепловизионную диагностику аккумуляторных батарей следует выполнять во время работы АБ (штатного разряда) или во время контрольных зарядно-разрядных циклов, когда ток аккумуляторной батареи достаточно большой, что способствует выявлению дефектов в их начальной стадии. Например, в процессе эксперимента отчетливо видно, как в начале разряда у АБ №1 первый элемент в области соединения пластин с клеммой нагревается сильнее, чем другие элементы. Это может свидетельствовать о начавшемся разрушении данного участка электрода и увеличении его сопротивления. К концу нагрева температура выравнивается, и мы можем наблюдать уровень электролита. У данной АБ он одинаковый во всех элементах.

В то же время, высокая температурная чувствительность современных тепловизоров позволяет выявлять дефекты АБ и при сравнительно небольших токах во время их постоянного подзаряда, при этом обследование следует выполнять особенно аккуратно и внимательно, сводя к минимуму мешающие факторы т.к. градиенты температурных аномалий, вызванные дефектами АБ, могут составлять десятки доли градуса.

При обследованиях следует обращать внимание на разницу температур отдельных аккумуляторов в батарее. При работе АБ в режиме разряда, температура элемента с коротким замыканием между пластинами, на начальной его стадии, будет выше, чем у исправных элементов.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был проведен теоретический расчет уравнения теплового баланса свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Теоретические данные были проверены и подтверждены экспериментально. Исследование показало, что использование тепловизора для контроля состояния аккумуляторных батарей позволяет получить полную и объективную информацию о тепловых процессах, происходящих в аккумуляторе, в частности о наличии КЗ внутри отдельных элементов, неисправности паяных и сварных соединений токоведущих частей, о равномерности токовой отдачи элементов, температуре электролита, зашламлении и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов А. Н. Оценка исправности свинцово-кислотной аккумуляторной батареи тепловым методом // Инновационные технологии реновации в машиностроении: сб. трудов междунар. науч.-технич. конф., посвящ. 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана / под общ. ред. В. Ю. Лавриненко. 2019. Московский государственный областной университет, 2019. С. 307–310.
2. Воронов А. Н. Классификация неисправностей свинцово-кислотной аккумуляторной батареи // Труды Госнिति. 2013. Т. 112, № 1. С. 178–180.
3. Neeraj Khera, Shakeb A. Khan, Obaidur Rahman. Valve regulated lead acid battery diagnostic system based on infrared thermal imaging and fuzzy algorithm // International Journal of System Assurance Engineering and Management. 2020. Vol. 11. P. 614–624.

УДК 546.26+547.326+543.2+544.723.212

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING A CARBON SORBENT MODIFIED WITH A GLYCOLIC ACID OLIGOMER

М. С. Делягина¹, А. П. Володькин², Л. Г. Пьянова¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

M. S. Delyagina¹, A. P. Volod'kin², L. G. P'yanova¹

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Проведен синтез углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты, с использованием вакуумного ротационного испарителя. Выбраны оптимальные условия процесса модифицирования углеродного сорбента: продолжительность синтеза, температура поликонденсации, расход модификатора. Изучены физико-химические свойства исследуемых углеродных сорбентов, в том числе антиоксидантные.

Ключевые слова: углеродный сорбент, гликолевая кислота, поликонденсация, физико-химические свойства, антиоксидантные свойства.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-8-12

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся исследования по разработке и синтезу новых сорбентов высокого качества. Известно, что химическое модифицирование позволяет создать широкий спектр эффективных углеродных сорбентов для использования в лечебных целях [1, 2]. Большой интерес представляет получение и применение модифицированных углеродных материалов в качестве антиоксидантов. Химическое модифицирование поверхности углеродных сорбентов приводит к увеличению поверхностных функциональных групп, в результате реакций с которыми происходит нейтрализация активных форм кислорода и хлора [3].

В Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова» Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН) разрабатываются методы модифицирования поверхности углеродного сорбента различными веществами биоспецифического действия [4].

Существующие методики синтеза олигомеров гидроксикислот имеют ограничения и недостатки. Синтез олигомеров часто требует наличие катализаторов (металлы и оксиды металлов), данный метод не подходит для получения олигомеров медицинского назначения, так как катализаторы проявляют токсичность. Процесс получения олигомеров гидроксикислот состоит из нескольких стадий: концентрирование растворов кислот, поликонденсация, стадии очистки полученного олигомера, что требует больших затрат энергии. Это приводит к низкому выходу продукта и большим расходам реактивов. Недостатком прямого синтеза олигомеров из раствора гидроксикислот на стадии их концентрирования являются трудность удаления из реакционной массы воды, присутствие которой оказывает негативное влияние на молекулярную массу полимера, существенно снижая ее [5].

В последние годы для получения олигомеров гликолевой кислоты широко применяют вакуумные ротационные испарители различных моделей, что позволяет исключить недостатки процесса. Применение вакуумных ротационных испарителей способствует интенсификации процессов массо- и теплообмена в реакционной среде. Одновременное проведение процесса концентрирования растворов гидроксикислот с поликонденсацией (удаление воды) существенно сокращает продолжительность синтеза. На процесс олигомеризации гидроксикислот оказывает влияние скорость вращения реакционной колбы, что увеличивает выход продукта. Регулирование скорости перемешивания реакционной массы (постепенное уменьшение скорости вращения до минимальной по мере увеличения вязкости реакционной массы) способствует уменьшению продолжительности процесса и снижению расхода реактивов.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель данной работы – оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты с использованием вакуумного ротационного испарителя, и исследование его свойств.

III. ТЕОРИЯ

Объект исследования – гранулированный углеродный сорбент (S), характеризующийся мезопористой структурой, удельной поверхностью $350 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ и преобладающим размером гранул 0,50 мм. В качестве модификатора использована гликолевая кислота (99 мас. %, «MerkSchuchardt OHG», Германия). Она хорошо растворима в воде, вступает в реакцию поликонденсации с образованием биоразлагаемых олиго- и полимеров, обладает антибактериальными и антиоксидантными свойствами [6].

Поликонденсация гликолевой кислоты на углеродном сорбенте проведена на ротационном (роторном) испарителе RV 05 basic 1-B (ИКА, Германия), оснащенный химической вакуумной системой MZ 2C (Vacuubrand, Германия). Процесс модифицирования углеродного сорбента гликолевой кислотой включал две стадии. Первая стадия - пропитка сорбента 25-50 %-ным водным раствором гликолевой кислоты в течение 24 ч. в статических условиях (по влагоемкости). Вторая стадия – проведение поликонденсации при температуре 180-190°C в течение 4 ч. с постепенным снижением скорости вращения колбы с 250 до 50 об/мин. Процесс осушителями в вакууме при 15-20 мм рт.ст.

Количественное определение кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых углеродных сорбентов изучали методом Бема. Метод основан на селективной хемосорбции гидроокиси натрия и карбоната натрия, при условии, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют. Пробу сорбента массой 0,5000 г помещают в коническую колбу объемом 250 мл, добавляют 25 мл водного раствора NaOH. Закрывают

колбу и встряхивают в течение 30 минут. Далее фильтруют суспензию через фильтр «синяя лента». Переносят 5 мл фильтрата в колбу для титрования вместимостью 50 мл. Добавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют водным раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Аналогично проводят холостой опыт и опыт с Na_2CO_3 .

В качестве маркеров активных радикалов кислорода, хлора могут быть использованы пероксид водорода, гипохлорит натрия. В данной работе изучали антиоксидантные свойства углеродных сорбентов по отношению к активным формам хлора, используя гипохлорит натрия. Способность исследуемых образцов углеродного сорбента нейтрализовать активные формы хлора посредством его сорбции исследовали титриметрическим методом. Сущность метода состоит в определении массовой концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия (ГХ) после контакта с исследуемыми образцами. Свободным активным хлором называют хлор, находящийся в растворе в виде хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона в зависимости от pH среды. Исходная концентрация гипохлорита натрия 40.4 г/л, соотношение сорбент /раствор ГХ = 1/20, время контакта от 15 мин до 24 ч. По полученным данным построили зависимость концентрации активного хлора от времени контакта с углеродными сорбентами.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С помощью физико-химических методов анализа исследованы свойства исходного и полученных образцов модифицированного олигомером гликолевой кислоты углеродного сорбента (табл. 1).

При модифицировании углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты на вакуумном ротационном испарителе получен образец с удельной площадью поверхности 53 м²/г и количеством нанесенного модификатора не менее 13 мас. %. Снижение значения удельной площади поверхности модифицированного образца с 205 (до оптимизации синтеза) до 53 м²/г вероятнее всего связано с более равномерным и полным закрытием поверхности углеродного сорбента за счет интенсификации процесса (перемешивание, вакуум).

Оптимизация процесса получения модифицированного углеродного сорбента позволила снизить продолжительность процесса на 3 часа, сократить расход исходного модификатора в два раза (от 50 до 25%-ного водного раствора) и исключить из технологической схемы стадию термообработки образца при 220-230°C.

Содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности исследуемых образцов углеродных сорбентов представлено в таблице 2.

Установлено, что при модифицировании углеродного сорбента гликолевой кислотой наблюдается увеличение содержания общих функциональных групп на поверхности образцов в 4.3 раза, что подтверждает протекание процесса поликонденсации и закрепление модификатора на поверхности сорбента в виде олигомера.

Исследованы антиоксидантные свойства углеродных сорбентов в модельных условиях. По данным титриметрического метода построена зависимость содержания активного хлора в растворе гипохлорита натрия после контакта с исследуемыми углеродными сорбентами (рис. 1). Показано, что концентрация активного хлора при контакте с исходным углеродным сорбентом (S) в течение 3 ч. снижается от 40.4 до 16.1 г/л, при контакте с углеродным сорбентом, модифицированным олигомером гликолевой кислотой в оптимальных условиях, S-GK-O - от 40.4 до 0.8 г/л.

ТАБЛИЦА 1
УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Образец*	Концентрация кислоты, %	Продолжительность синтеза, ч.	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Количество нанесенного модификатора по данным термического анализа, мас. %
S	-	-	355	-
S-GK	50	31 (пропитка – 24 часа, термообработка 7 часов)	205	11
S-GK-O	25	28 (пропитка – 24 часа, термообработка 4 часа)	53	13

*S – исходный углеродный сорбент; S-GK – модифицированные углеродные сорбенты до оптимизации параметров процесса модифицирования; S-GK-O – модифицированные углеродные сорбенты после оптимизации параметров процесса модифицирования

ТАБЛИЦА 2
СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ
УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

Образец	Общие группы, мг-экв/г	Фенольные группы, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г
S	0.075	0.025	0.050
S-GK-O	0.320	0.245	0.075

Более высокая способность модифицированного углеродного сорбента по сравнению с немодифицированным образцом к нейтрализации активных форм хлора на примере гипохлорита натрия может быть объяснена повышенным содержанием поверхностных функциональных кислородсодержащих групп и снижением рН среды (<4.5) за счет нанесенного модификатора (олигомера гликолевой кислоты).

Это создает дополнительные центры адсорбции. При увеличении времени контакта до 16 ч. концентрация активного хлора для исходного сорбента S снижается до 0.5 г/л, для модифицированного сорбента S-GK-O до 0.1 г/л. Известно, что увеличение времени контакта способствует адсорбции активного хлора углеродными материалами [7].

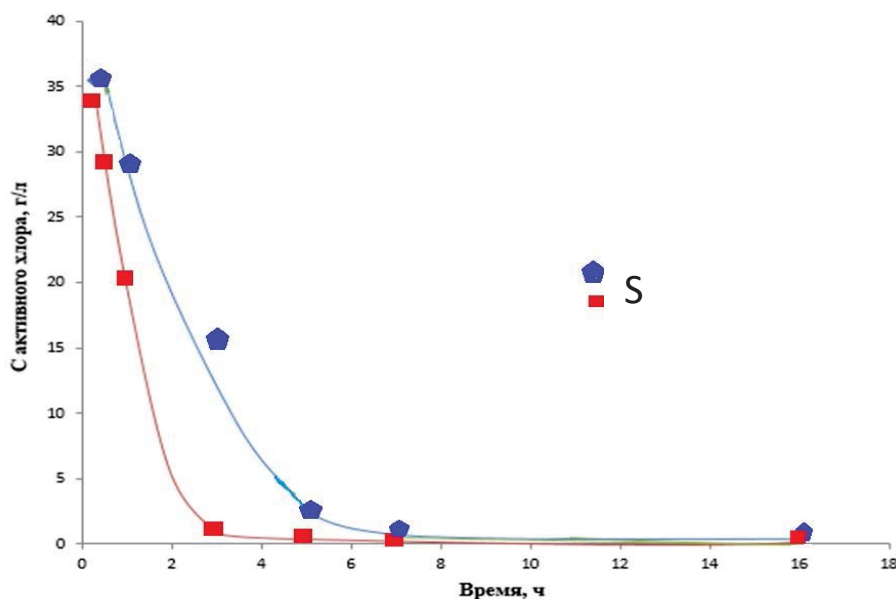


Рис. 1. Зависимость содержания активного хлора от времени контакта с исследуемыми образцами сорбента

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ЦНХТ ИК СО РАН оптимизирована методика модифицирования углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты. Разработанный метод синтеза позволяет получить модифицированные углеродные сорбенты, проявляющие биоспецифические свойства, с заданными физико-химическими характеристиками. Процесс получения модифицированных сорбентов включает в себя стадию пропитки раствором гидроксикислоты оптимальной концентрации, поликонденсацию без использования катализаторов с применением вакуумного ротационного испарителя. Продолжительность процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты сокращена на 3 часа, снижена температура термообработки до 200°C. Полученные результаты подтверждают эффективность использования вакуумного ротационного испарителя для проведения поликонденсации гликолевой кислоты на углеродном сорбенте. Это позволило сократить продолжительность процесса получения углеродных сорбентов биоспецифического действия, увеличить количество нанесенного модификатора, снизить расход дорогостоящей гликолевой кислоты.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты, с применением вакуумного ротационного испарителя привела к сокращению продолжительности процесса, снижению расхода модификатора и уменьшению количества стадий при модифицировании. При этом достигаются необходимые физико-химические и биоспецифические (антиоксидантные) свойства полученных углеродных материалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность инженеру ЦНХТ ИК СО РАН Н. В. Антоничевой за выполнение термического анализа образцов углеродного сорбента. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маянов Е. П., Золкин П. И., Аберяхимов Х. М., Романова О. Г. Углеродные материалы в медицине // Вестник Российской академии естественных наук. 2016. № 2. С. 26–30.
2. Рачковская Л. Н., Попова Т. В., Котлярова А. А. Сорбционные материалы для практического здравоохранения // Евразийский союз ученых. Фармацевтические науки. 2015. № 8 (17). С. 65–67.
3. Kokalari I., Gassino R., Giovannozzi A.M. [et al.] // Free radical biology and medicine. 2019. № 134. P. 165–176.
4. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая М. С. Основы технологических подходов к синтезу модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения // Российский химический журнал. 2018. Т. 62, № 1–2. С. 160–170.
5. Шкарин А. А., Яркова А. В., Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т. Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 385. С. 224–226.
6. Кедик С. А. [и др.]. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. № 2 (3). С. 18–35.
7. Salama R. S., Kiwaan H., Mostafa M. R. Remediating Free Chlorine from Aqueous Solution Using Hydrous Zirconium Oxide Impregnated Carbons // Journal of chemical engineering & process technology. 2016. Vol. 7, is. 3. P. 1–11. DOI: 10.4172/2157-7048.1000296.

УДК 546.26+543.2+544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРОМ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

INVESTIGATION OF THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF A CARBON SORBENT MODIFIED WITH A LACTIC ACID OLIGOMER

М. С. Делягина¹, О. О. Спицына², Н. Н. Леонтьева¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

M. S. Delyagina¹, O. O. Spitsina², N. N. Leont'eva¹

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Модифицирован углеродный сорбент олигомером молочной кислоты с применением вакуумной ротационной установки. Определены оптимальные параметры синтеза модифицированного