

С повышением содержания жиров и смол возрастает количество гель-частиц, которое вызвано совместным высаживанием частиц смолы и гелеобразных частиц.

Повышение содержания смол в вискозе с 0,1 до 0,5 % (от массы целлюлозы) увеличивает, при прочих равных условиях, продолжительность процесса обезвоздушивания в 3,5 раза [4]. Это объясняется тем, что вискоза, содержащая смолы, адсорбирует больше воздуха, чем вискоза, не содержащая их. Это явление основано не столько на адсорбции воздуха нерастворимыми частицами смол, сколько на снижении поверхностного натяжения вискозы омыляемыми и поэтому щелочерастворимыми компонентами смол.

С увеличением содержания жиров и смол понижается прозрачность прядильных растворов, и волокно получается более желтым. Прозрачность вискозы, полученной из целлюлозы, содержащей 0,3 % смолы, в 3–4 раза меньше, чем из целлюлозы, не содержащей смол [4].

В процессе отбелки целлюлозы смола присоединяет до 15 % (от массы смолы) хлора, который выделяется в виде HCl при последующем нагреве получаемых волокон при повышенных температурах, что приводит к снижению их термостойкости [5]. Изменение содержания жиров и смол в партиях целлюлозы сказывается практически на всех стадиях многостадийного процесса получения вискозной текстильной нити. Карта Парето и выведенные уравнения наглядно рекомендуют инженеру-технологу тактику проведения технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круглов М.Г. и др. Менеджмент систем качества. М.: ИПК Издательство стандартов. 1997. 368 с.
2. Иеикава К. Японские методы управления качеством. М.: Экономика. 1998. 215 с.
3. Пен Р. Планирование эксперимента в STATGRAPHICS. Красноярск: СибГТУ-Кларетианум. 2003. 246 с.
4. Серков А.Т. Вискозные волокна. М.: Химия. 1981. 296 с.
5. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. М.: Химия. 1987. 304 с.

Кафедра технологии целлюлозно-бумажного производства и химических волокон

УДК 541.147:021.794.4

Т.М.Чигорина, А.И.Горбунов

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ 2,6-ДИАЛКИЛФЕНОЛОВ

(Инновационно-технологический центр материаловедения ВНЦ РАН, г. Владикавказ)

Исследована возможность применения сульфопроизводных 2,6-диалкилфенолов в качестве добавки в электролит свинцового аккумулятора, с целью улучшения электрических характеристик и продления срока службы последнего. С помощью спектроскопии ЭПР исследован и предложен возможный механизм действия фенольных аккумуляторных добавок для оптимизации параметров системы.

В настоящее время основным автономным источником тока является свинцовый (кислотный) аккумулятор и, как указывают прогнозы ученых, остается в этом качестве и в 21 веке.

Несмотря на то, что свинцовый аккумулятор известен более 100 лет и хорошо изучен, в настоящее время продолжают работы по его усо-

вершенствованию. Перед производством химических источников тока стоит задача дальнейшего улучшения удельных характеристик элементов и аккумуляторов, увеличения надежности и срока хранения, а также снижения их стоимости. В этом важную роль играют разработки по использованию органических добавок, с целью продления

срока службы аккумуляторов. Большое значение имеют работы по защите активной массы положительного электрода аккумулятора и предотвращения коррозионного разрушения его решетки.

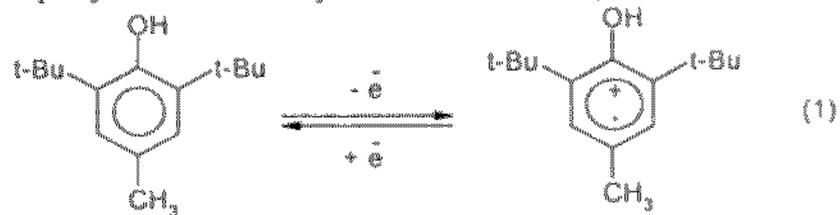
За последние годы было изучено большое количество добавок, вводимых в активную массу, в сплав решетки или в электролит готового аккумулятора. Механизм влияния добавок различен [1-6].

В данной статье исследуется влияние добавок сульфопроизводных 2,6-диалкилфенолов на работу свинцовых аккумуляторов. В случае применения в качестве добавок предлагаемых нами композиций, наблюдается практически полное восстановление эксплуатационных характеристик свинцовых батарей до начального (заводского) уровня и, даже сверх того, увеличение удельной емкости. При этом значительно снижается газовыделение и соответственно расход электролита.

При введении сульфопроизводных 2,6-диалкилфенолов в электролит, на электродах образуется прочный комплексный электропроводящий каркас, который обеспечивает как механический, так и электрический контакт не только между частицами активной массы, но и "приклеивает" активную массу к несущему токоотводу. Это обеспечивает невозможность осыпания активной массы, отсутствие "высокоомных", "искрящих" электрических контактов и повышенную коррозионную стойкость токоотвода (решетки).

Пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ) значимы не только как теоретически-практический прототип природных соединений, но и как реальные, технологически применяемые во многих областях химических и биологических проблем науки и техники, соединения. Естественно, что исследование каждого нового фенола и генетически связанного с ним соответствующего феноксильного радикала, ответственного за механизм действия фенола в применяемой системе (антираковый препарат, антиоксидант и т.д.) предполагает не только установление его структуры, но и возможность прогнозирования на основе полученных данных путей практического применения. Ранее описаны электрохимические и спектроскопические исследования некоторых производных 2,6-диалкилфенолов [7,8]. С помощью спектроскопии исследовано одноэлектронное окисление 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола. На основании этих исследований предлагается возможный механизм действия производных ПЗФ, в качестве электролитных добавок свинцовых аккумуляторов для оптимизации параметров системы.

Принцип действия фенольных аккумуляторных добавок, при использовании фенолов типа ионола, основан на первоначальном, очень быстром окислении фенола в концентрированной серной кислоте. В первичном акте этого процесса образуется катион-радикал ионола (1):



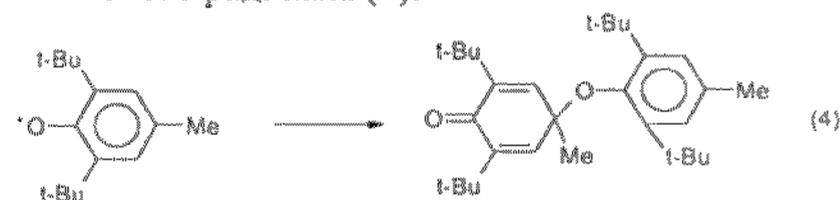
В первичный момент катион-радикал ионола и сам ионол блокируют поверхность свинцовой пластины аккумулятора за счет образования комплекса со свинцовой поверхностью (2,3).



Кроме того, образуется комплекс феноксильного радикала со свинцом, а радикал, в свою очередь, является продуктом фрагментации (распада) катион-радикала фенола.

Образование комплексов с поверхностью свинцовой пластины препятствует осаждению на ней сульфата свинца. Феноксильный радикал за счет комплексообразования, аналогичного комплексообразованию со свинцом, также стабилизируется.

Описанные выше процессы являются первичными. Основными веществами, ответственными за увеличение срока службы аккумулятора, являются продукты превращений феноксильного ионольного радикала (4):



Эти продукты окисления ионола блокируют поверхность свинца, аналогично выше описанным комплексам (2) и (3), однако сами быстрым изменениям в кислой среде не подвержены.

Отработана методика получения натриевой соли сульфокислоты 2,6-ди-трет-бутилфенола путем алкилирования фенолсульфокислот жидким изобутиленом без катализатора или третичным спиртом в присутствии хлорной кислоты. Разработанный способ - эффективен и целесообразен, так как упрощается схема синтеза, уменьшается число стадий выделения, и соответственно увеличивается выход целевого продукта на 50 %. В

центрации серной кислоты и распространяется на всю область рабочих концентраций электролита.

Анализируя результаты испытаний (таблица), приходим к заключению, что:

- введение солей сульфокислот 2,6-ди-трет-бутилфенола (ПЗФ) в электролит позволяет уменьшить количество добавки (в сравнении с известным-ионолом), в связи с их хорошей растворимостью и высокой температурой плавления (выше 250°C), т.е. исключается вынос вещества;

- за счет адсорбции ПЗФ увеличивается дисперсность и плотность сульфата свинца, образующегося в процессе разряда диоксид свинцового положительного электрода аккумулятора;

- стабилизируется емкость аккумуляторов во время эксплуатации и увеличивается срок службы последних в 1,5-2 раза.

Испытанный состав электролитной добавки, в сравнении с известным, имеет на 40-50 % больший срок службы (таблица) и более высокие электрические характеристики [9-11], а именно:

- разрядное напряжение выше на 8-10 %;
- способность к приему заряда на 50-60 % выше;
- исключается возможность сульфатации электродов.

Десульфированное действие производного ПЗФ (формула 5), возможно, основано на его влиянии на морфологию кристаллов PbSO₄.

В результате образуются более дефектные по своей форме кристаллы PbSO₄, которые электрохимически более активны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия. 1972. С. 376.
2. Coor C.D. // J. Amer. Chem.Soc. V. 96. 1975. P. 312.
3. Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия. 1975.
4. Патент РФ 2066340. Топливная композиция //Чигорина Т.М., Горбунов А.И. 1996.
5. Lander J.J. // J. Electroch. Soc. 1998. V. 289. P. 105.
6. А.с. 1389620 (СССР). Свинцовый аккумулятор // В.И.Гончаров, А.И.Русин, В.С.Молостов, В.Г.Чернов. 1988.
7. Горбунов А.И., Монастырская В.И., Климов Е.С. ЖОРХ. 1991. Т.27. Вып. 11. С. 2382-2388.
8. Монастырская В.И., и др. ЖОРХ. 1997. Т.33. Вып. 10. С. 1490-1496.
9. Чигорина Т.М., Горбунов А.И., Люткин Н.И. Электролитные добавки в кислотные аккумуляторы. // Тез. Всероссийской конференции по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Махачкала. 1997. С. 41.
10. Чигорина Т.М., Горбунов А.И. Органические добавки на основе сульфированных производных пространственно-затрудненных фенолов. //Тез. V Международной конференции "Наукоёмкие химические технологии". Москва. 1998. Т.1. С. 144.
11. Чигорина Т.М., Горбунов А.И. Разработки на основе пространственно-затрудненных фенолов, применяемые в электротехнической промышленности и медицине. //Тез. VI Международной конференции "Наукоёмкие химические технологии". Москва. 1999. С. 292.

Инновационно-технологический центр материаловедения ВНИЦ РАН и РСО-Алания

УДК 676.1.054.1

Ю. Д. Алашкевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ НОЖЕВЫХ РАЗМОЛЬНЫХ МАШИН

(Сибирский государственный технологический университет)

В работе делается попытка установить закономерности развития ножевых размалывающих машин на основе теоретических и экспериментальных исследований.

Процесс предварительной обработки волокнистых суспензий в отраслях промышленности, связанных с глубокой химической переработкой биомассы дерева оборонной промышленно-

стью, производством химических волокон и другими отраслями химического производства, представляет крупную технико-экономическую проблему.