

17. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudec I., Stefecka M. Surface modification of polyester cord by diaphragm underwater electrical discharge // Proc of XXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. 2001. Nagoya, Japan. V. 4. P. 63 – 64.

18. Martin J., Cichos F., Zenkevich E., et al. Spatially-resolved fluorescence detection of porphyrin properties and distribution on polymer film surfaces (тезисы доклада) // Труды XI Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003). Иваново, 2003. С. 162 – 164.

Поступила 02.04.04

Summary

Experimental results are presented showing the possibility of porphyrins immobilization on the surface of polypropylene activated by plasma chemical methods. Treatment of polymer in low-pressure oxygen plasma, in plasma afterglow or in plasma – solution system was used for the surface activation. Bonding of porphyrins with the activated surface was found to be partially reversible. Influence of the parameters of plasma chemical activation on the efficiency of porphyrin grafting has been studied. Results obtained by the modification of polymer in the plasma – solution system and in the low-pressure oxygen plasma are compared.

О.Н. Сизоненко, Э.И. Тафтай, А.К. Ткаченко, И.С. Швец

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЫСОКОВЯЗКИЕ СРЕДЫ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

В последние годы особую актуальность приобрело использование высоковязких сред в связи с расширяющимся применением таких систем в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, горнодобывающей, обогатительной, металлургической, строительных материалов, в сельском хозяйстве и др.

Важное значение высоковязких сред определяется также тем, что многие из них служат основой для получения большинства дисперсных материалов. К числу таких материалов относятся, например, такие нетрадиционные виды топлива, как биологическое, являющееся продуктом термической переработки отходов древесины, абразивные материалы, сорбенты и катализаторы, цементные и асфальтовые бетоны, бумага, картон и искусственные кожи, лаки, краски, наполненные полимерные материалы, керамика и металлокерамика, материалы на основе графита, в том числе электродные.

Исключительное многообразие дисперсных систем, их важное прикладное значение предопределяет необходимость изучения их свойств и разработки методов физико-химического управления свойствами на разных стадиях технологических процессов получения и их переработки.

Рассмотрению свойств дисперсных систем и, в частности, высоковязких сред, закономерностей их образования, условий существования и изменения под действием различных факторов посвящены многие специальные монографии и курсы коллоидной химии, из которых необходимо выделить фундаментальные труды [1 – 7]. Эти работы внесли крупный вклад в разработку современных представлений о дисперсном состоянии вещества, в учение о термодинамике поверхностных и электроповерхностных явлений, механизме адсорбции, свойствах граничных межфазных слоев и т.д.

Современные тенденции в развитии техники и различных технологий, связанных с применением высоковязких сред, выдвигают на первый план необходимость нового подхода к разработке методов управления их свойствами с учетом кинетических закономерностей физико-химических явлений и процессов в таких средах.

Особый интерес представляет поиск методов воздействия на высоковязкие среды, позволяющих одновременно снизить их вязкость и стабилизировать или разрушить систему, тем самым улучшить ее эксплуатационные свойства.

Известно, что применение механических и физических методов воздействия (электромагнитного, вибрационного, ультразвукового и т.д.) на коллоидные среды может способствовать изменению их физико-химических свойств [8–10]. Такие типы воздействия позволяют, как правило, предельно усреднять дисперсность высоковязкой среды, измельчая входящие в нее механические частицы до размеров менее 0,1 мкм, однако при этом не наблюдается изменения химической структуры молекул дисперсионной среды.

Добиться существенных изменений в физико-химических свойствах (снижение вязкости, дисперсности твердых включений и стабильности среды) не удастся ни одному из вышеперечисленных методов. Поэтому нестабильные при использовании и хранении высоковязкие среды в основном не могут быть применены в различных технологиях.

Выполненные ранее в ИИПТ исследования, связанные с изучением влияния высоковольтного электрического разряда на процессы структурообразования в водных дисперсиях слоистых алюмосиликатов [11], на активацию поверхностно-активных веществ (ПАВ) и реологические параметры нефти при добавке активированных ПАВ [12, 13], и рядом других работ научно обосновано, что электроразрядное воздействие способствует изменению физико-химических свойств сред.

Однако анализ этих работ показывает, что в выполненных ранее исследованиях не рассматривались высоковязкие среды, для которых одним из важнейших требований является сохранение после обработки исходного химического состава при улучшении физико-химических свойств. К таким средам относят все углеводородные среды и те, в которых при непосредственном высоковольтном электрическом разряде происходит их разложение.

Поэтому цель настоящей работы – исследование особенностей электроразрядного воздействия на высоковязкие среды для улучшения их физико-химических характеристик без изменения исходных химических свойств.

В качестве объекта исследований выбрана высоковязкая эмульсия, склонная к расслоению по удельному весу, являющаяся продуктом термической переработки отходов древесины – биотопливо «Dynamotive».

Выбор этой среды продиктован научным и практическим интересом, поскольку применение в двигателях альтернативных видов топлива чрезвычайно актуально. Исследования по использованию биотоплива в газотурбинных двигателях (ГТД) показали сложности и проблемы при его сжигании.

Таблица 1. Физико-химические показатели биотоплива «Dynamotive»

| Показатель | Результаты анализа |
|---|--------------------|
| Плотность, кг/м ³ , при температуре, °С: | |
| 20 | 1218 |
| 90 | 1187 |
| Кинематическая вязкость, 10 ⁻⁶ м ² /с, при температуре, °С: | |
| 50 | 33,6 |
| 80 | 9,1 |
| Кислотность, 10 ³ мг КОН / кг биотоплива | 86,4 |
| Содержание воды и низкомолекулярных кислот, % мас. | 27,0 |
| Коксуемость общая по Конрадсону, % мас. | 20,8 |
| Содержание золы, % мас. | 0,02 |
| Содержание серы, % мас. | 0,22 |

Эти сложности вызваны свойствами среды, которая, как отмечено выше, является высоковязкой эмульсией, склонной к расслоению по удельному весу, и представляет собой гетерогенную грубодисперсную систему, содержащую большое количество коксовых частиц, приводящих к засорению фильтров топливных форсунок. Биотопливо «Dynamotive» представляет собой смесь органических кислот, фенольных смол, углеводов, кетонов, безводных сахаров, воды и обладает способностью интенсивно окисляться кислородом воздуха при нормальной температуре с увеличением вязкости и образованием высыхающей лаковой пленки, подобно олифе. Кроме того, пленка обладает изначальной липкостью из-за содержания в ней фенолоальдегидных спирторастворимых смол типа резолов. Топливо растворяется только в полярных растворителях, лучше всего в метаноле (СН₃ОН).

Анализ физико-химических показателей биотоплива проводился с использованием стандартных методов, принятых для нефтепродуктов [14]. Дисперсный состав частиц в биотопливе определялся фотоэлектронным счетчиком в 0,5% растворе биотоплива в метаноле (анализы выполнялись в лаборатории НПО «Заря-Машпроект»).

Поскольку биотопливо склонно к расслоению по удельному весу, для получения достоверных результатов пробы топлива усреднялись и каждый раз перед проведением испытаний тщательно перемешивались.

Физико-химические показатели средней пробы исходного топлива представлены в табл. 1, а дисперсный состав частиц в нем – в табл. 2.

Таблица 2. Дисперсный состав частиц биотоплива «Dynamotive»

| Распределение частиц по размерам, 10^{-6} м | Количество частиц в объеме, % отн. |
|---|------------------------------------|
| от 5 до 10 | 40,2 |
| от 10 до 25 | 59,2 |
| от 25 до 50 | 0,6 |
| от 50 и выше | Следы |

Экспериментальные исследования проводились на стенде, принципиальная электрическая схема которого приведена на рис. 1.

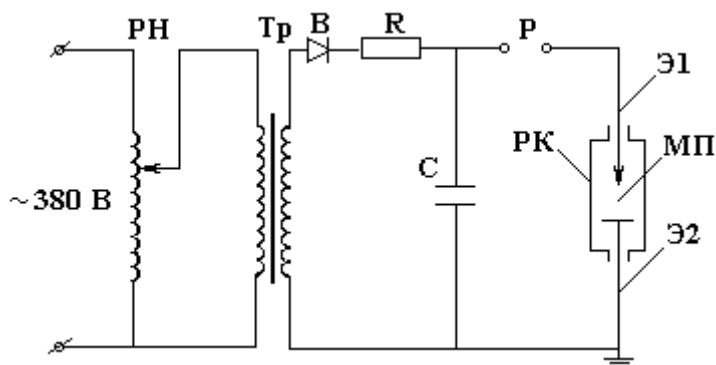


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема стенда.

РН – регулятор напряжения; *Тр* – высоковольтный трансформатор; *В* – выпрямитель; *R* – токоограничивающее сопротивление; *P* – воздушный искровой разрядник; *РК* – разрядная камера; *Э1* – положительный электрод-острие (анод); *Э2* – отрицательный электрод-плоскость (катод); *МП* – межэлектродный промежуток

Принцип работы по такой схеме состоит в следующем: напряжение сети переменного тока 380 В через регулятор напряжения (*РН*) подается на высоковольтный трансформатор (*Тр*), который повышает напряжение до нескольких десятков тысяч вольт. Через высоковольтный выпрямитель (*В*) и токоограничивающий резистор *R* выпрямленный ток поступает на высоковольтный импульсный конденсатор *C*, заряжая его до заданного напряжения U_0 . При достижении на конденсаторе напряжения U_0 происходит пробой воздушного искрового разрядника *P* и энергия, накопленная в конденсаторе *C*, поступает через электроды на межэлектродный промежуток (*МП*), в результате чего происходит пробой водного промежутка с выделением в нем энергии, накопленной конденсатором *C*.

В результате этого в жидкости между электродами, встроенными в электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК), который является технологическим узлом (рис. 2), возникает искровой, быстро расширяющийся канал, сопровождающийся возникновением волны сжатия, трансформирующейся в ударную волну, и пульсирующей парогазовой полости, которые воздействуют на гибкую (резиновую) мембрану *1*, разделяющую жидкость в разрядной камере 2 и камеру с обрабатываемой средой 5. В нижней камере 2, заполненной водой, размещены друг против друга два электрода: положительный (острие) 3 и отрицательный 4, имеющий на конце токовода плоскую пятидесятимиллиметровую пластину. Во время работы ЭРГУК вода в нижней камере прокачивается, охлаждая его и унося пузырьки газа, образующиеся во время разрядов.

Верхняя камера 5, меньшего диаметра, через уплотнительные кольца вставлена в нижнюю разрядную камеру. В нижней камере закреплена мембрана *1*. Расстояние мембраны от канала разряда

регулируется с помощью сменных шайб 6, устанавливаемых между фланцами нижней и верхней камер.

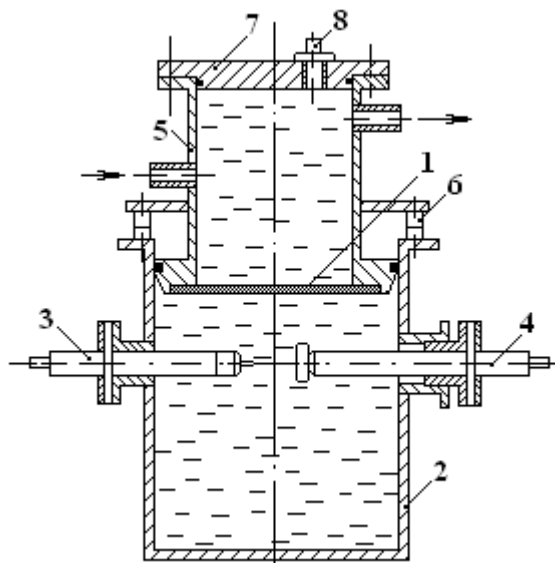


Рис. 2. Электроразрядный генератор упругих колебаний (ЭРГУК). 1 – мембрана; 2 – нижняя камера (заполнена водой); 3 – положительный электрод-острие (анод); 4 – отрицательный электрод-плоскость (катод); 5 – верхняя камера (заполнена биотопливом); 6 – сменные шайбы; 7 – крышка

Биотопливо поступает в верхнюю камеру через нижний штуцер, а уходит из камеры через верхний. Верхняя камера закрывается крышкой 7, на которой размещена пробка 8. Межэлектродное расстояние в нижней камере может регулироваться как перемещением отрицательного электрода 4, так и токовода в положительном электроде 3.

Таблица 3. Физико-химические свойства биотоплива после электроразрядной обработки в оптимальном режиме

| Наименование | Физико-химические свойства биотоплива | |
|--|---------------------------------------|-----------------|
| | до обработки | после обработки |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 1218 | 1210 |
| Кинематическая вязкость при 50 °С, 10 ⁻⁶ м ² /с | 29,3 | 15,0 |
| Кислотность, 10 ³ мг КОН / кг | 86,4 | 65 |
| Суммарное содержание воды и низкомолекулярных кислот, % мас. | 27 | 42 |
| Коксуемость, общая по Ко-нрадсону, % мас. | 24,9 | 19,7 |
| Содержание коксовых частиц, оставшихся после фильтрации 50·10 ⁻⁶ м ³ топлива на сетке 56 мкм, % мас. | 0,3 | 0,075 |
| Распределение коксовых частиц по размерам, % отн.: | | |
| от 5 до 10 мкм | 40,2 | 86,3 |
| от 10 до 25 мкм | 59,2 | 13,4 |
| от 25 до 50 мкм | 0,6 | 0,4 |
| от 50 и более | Следы | Следы |

При проведении экспериментов энергия в канале разряда не превышала 1 кДж. При этом в качестве основных выходных параметров определялись кинематическая вязкость, однородность, стабильность и дисперсный состав частиц биотоплива.

Кинематическая вязкость биотоплива определялась согласно ГОСТ 33–82 с помощью вискозиметра ВПЖ-2, погрешность измерений составляла $\pm 1\%$. Плотность среды определялась пикнометрическим методом, дисперсный состав твердых частиц в среде определялся фотоэлектронным счетчиком по методикам, изложенным в [14]. Однородность среды и ее стабильность во времени определялись взятием проб среды из разных слоев и ее вязкостью.

Результаты исследований по изменению физико-химических свойств биотоплива при запасаемой энергии в конденсаторе 640 Дж представлены в табл. 3. В результате электроразрядной обработки произошло снижение коксуемости топлива на 15% и диспергирование крупных коксовых частиц на более мелкие. Доля частиц от 10 до 25 мкм снизилась с 59,2 до 13,4%, а доля частиц от 5 до 10 мкм возросла с 40,2 до 86,3%, что позволило улучшить фильтруемость топлива. Так, 0,5% раствор обработанного топлива в метаноле проходит через бумажный фильтр с пористостью 3 мкм практически без осадка, в то время как необработанное топливо оставляет осадок на фильтре.

Установлены наиболее эффективные режимы электроразрядного воздействия, при которых происходит гомогенизация и стабилизация среды, снижаются в два раза кинематическая вязкость и дисперсность твердых включений.

Оценка гомогенизации и стабилизации грубодисперсной гетерогенной системы (биотоплива) проводилась определением физико-химических свойств однородной среды, которые оставались неизменными при хранении биотоплива в закрытой таре более двух месяцев.

Таким образом, выполненные исследования подтвердили принципиальную возможность использования электроразрядного воздействия для необратимых изменений свойств высоковязкой среды (биотоплива), ее гомогенизации и стабилизации без изменения химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. В 2 т. М., 1978.
2. Жуков И.И. Коллоидная химия. Суспензии. Т. 1. Л., 1949.
3. Крайт Г.Р. Наука о коллоидах. В 2 т. / Пер. с англ. / Под ред. В.П. Мишена. М., 1955.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 1982.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхности / Пер. с англ. / Под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. М., 1979.
6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967.
7. Клейтон В. Эмульсии / Пер. с англ. / Под ред. П.А. Ребиндера. М., 1960.
8. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М., 1988.
9. Зубрилов С.П., Селивестров В.М., Браславский М.И. Ультразвуковая кавитационная обработка топлив на судах. Л., 1988.
10. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М., 1983.
11. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
12. Сизоненко О.Н., Колмогорова Р.П., Тафтай Э.И. и др. Влияние высоковольтного электрического разряда в растворах ПАВ на их моющее и ингибирующее действие // Нефтяное хозяйство. 2003. № 2. С. 53–55.
13. Сизоненко О.Н. Синергетический эффект в изменении фильтрационных характеристик пористых насыщенных жидкостью сред при электроразрядном воздействии // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. Днепропетровск, 2003. Вып. 42. С. 173–186.
14. Государственные стандарты Союза ССР. Нефтепродукты. Методы испытания: Сборник в 2 ч. М., 1987.

Поступила 17.05.04

Summary

The technique and results of experimental researches of electric discharge influence on high viscosity media (biofuel), its homogenization and stabilization without change of chemical properties of environment are reported.