

С.А. Силкин*, С.С. Белевский**, Н.И. Цынцару**, А.И. Шульман*,
А.Н. Щупляков*, А.И. Дикусар***

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

* Приднестровский университет им.Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова

** Институт прикладной физики АН М,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md

Индукционное соосаждение тугоплавких металлов (W, Mo) с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) [1–3] в определенных условиях позволяет получать аморфные (нанокристаллические) покрытия, обладающие уникальными коррозионными и механическими свойствами [2, 4–11]. В частности, осаждение Co-W сплавов из цитратного электролита при повышенных температурах [9–12] позволяет получить покрытия, износные характеристики которых в условиях сухого трения являются лучшими, чем покрытия из электролитического хрома и нитрида титана [6, 11]. Co-W покрытия с такими характеристиками осаждали из близкого к нейтральному цитратного раствора с добавкой борной кислоты и равными концентрациями сульфата кобальта и вольфрамата натрия (0,2 моль/л) [9–12].

Возможность практического использования таких растворов в значительной степени определяется тем, насколько их свойства сохраняются (изменяются) при длительной проработке электролита. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Общая схема эксперимента. Длительную обработку проводили в электрохимической ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами. Использовали электролит следующего состава (моль/л): $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,2; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65. Электроосаждение на плоские стальные образцы разной площади осуществляли из этого электролита при плотности тока $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ и объемной температуре раствора $T_0 = 60^\circ\text{C}$.

Электроосаждение проводили в трех сериях экспериментов с различной объемной плотностью тока, которая варьировалась изменением площади осаждаемых покрытий. Объем электролита в ячейке был равен 100 мл. Максимальная площадь покрываемой поверхности – 8 см^2 . Очевидно, что максимальная объемная плотность тока была равна 0,8 А/л (*I серия экспериментов*), а во II и III сериях она равнялась 0,4 и 0,2 А/л соответственно. Анодом служила пластинка из графита с постоянной площадью поверхности, расположенная параллельно плоскости катода. Осаждение проводили на одну из сторон стальной пластины, другая была изолирована.

Схема эксперимента предусматривала два типа электродов (катодов) - индикаторные (ИЭ) и электроды-коллекторы (КЭ). На первом типе электродов проводили осаждение при таком количестве пропущенного заряда, при котором толщина получаемых покрытий была равна ~15–20 мкм. Для этих электродов в зависимости от степени проработки электролита Q (А·час/л) определяли выход по току электроосаждения, морфологию покрытия, его состав и микротвердость. Объемная плотность тока изменялась (с изменением площади поверхности катода) только в случае осаждения на индикаторные электроды.

Осаждение на коллекторные электроды проводили после осаждения на ИЭ. Эта операция была предназначена для максимального (контролируемого) удаления исходных продуктов (ионов Co^{2+} и

вольфромат-иона) из раствора. После осаждения на КЭ производили осаждение на ИЭ с фиксацией выхода по току, морфологии и состава покрытия, но уже из раствора с более высоким уровнем проработки электролита.

Осаждение в I и II сериях экспериментов ($i_v = 0,8$ и $0,4$ А/л) проводили в условиях перемешивания раствора магнитной мешалкой как при осаждении на ИЭ, так и КЭ.

В III серии экспериментов ($i_v = 0,2$ А/л) осаждение на ИЭ проводили в отсутствие перемешивания, а на КЭ – при его наличии. На рис. 1, 2, 7–10 точками 1, 2, 3 показаны результаты соответственно для I–III серий.

В качестве примера в табл. 1 приведена схема проведения III серии экспериментов.

Таблица 1. Условия электроосаждения Co-W покрытий при длительной проработке электролита (III серия, $i_v = 0,2$ А/л)

№ п/п	Электрод	S, см ²	I, mA	t, час	Наличие перемешивания	Q, А·час/л	ΣQ, А·час/л
1	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	0,4
2	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	2,8
3	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	3,2
4	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	5,6
5	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	6
6	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	8,4
6	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	8,8
7	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	11,2
8	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	11,6
9	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	14,0
10	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	14,4

Перед каждым этапом осаждения на ИЭ определяли pH раствора и концентрацию W и Co в электролите. Эти же измерения проводили в исходном электролите до его проработки. Поскольку в процессе экспериментов происходило частичное упаривание электролита, для сохранения постоянного его объема периодически добавляли в него воду до первоначального объема (100 мл). Эту операцию производили после каждого этапа электроосаждения (на ИЭ, затем КЭ и т.д.).

Анализ раствора. Периодически (после осаждения на КЭ) проводили анализ раствора, определяя содержание Co^{2+} по методике [13, стр. 677] и WO_4^{2-} [13, стр. 600], а также pH раствора. Концентрацию кобальта и вольфрама определяли фотоколориметрически, измеряя оптическую плотность раствора Co^{2+} с нитрозо R-солью, а WO_4^{2-} после его восстановления Sn(II) и Ti(III) до W(V) (с образованием соответствующего окрашенного комплекса) [13]. В обоих случаях построение калибровочных графиков осуществляли из растворов, содержащих не только Co^{2+} и WO_4^{2-} , но и все компоненты раствора электролита при концентрациях, используемых в электролите.

Исследуемый электролит анализировали также до электролиза (до его проработки), поскольку перед электролизом он выдерживался в течение ~ 1 месяца в закрытой колбе. Было обнаружено, что определяемая вышеописанными методами концентрация и Co^{2+} и WO_4^{2-} оказалась меньшей, чем исходная (0,2 моль/л). Так, определяемая концентрация (моль/л) Co^{2+} была равна $0,179 \pm 0,004$, а $WO_4^{2-} - 0,150 \pm 0,004$. Для выяснения причин наблюдаемого снижения определяемых концентраций проводили спектрофотометрический анализ исходного раствора (спектрофотометр Lambda 25, Perkin Elmer, ширина кюветы составляла 10 мм).

Регистрировали спектры поглощения исходного раствора через несколько часов после его приготовления, а также через 2 недели и ~ 1,5 месяца. Кроме того, регистрировали спектры поглощения раствора в процессе длительного электролиза после различных величин пропущенного заряда.

Анализ поверхности покрытий. В зависимости от количества пропущенного заряда (Q, А·час/л) изменялись морфология, химический состав и физико-механические свойства получаемых покрытий. Для их анализа использован ряд методов: 1) морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM TESCAN); 2) локальный элементный анализ проводили на рентгеновской приставке к сканирующему электронному микроскопу (INCA Energy EDX). Поскольку использован локальный элементный анализ (ему подвергались участки поверхно-

сти в диаметре приблизительно несколько микрон, а глубина проникновения луча имела тот же порядок величины), приведенные ниже результаты представляли среднее из трех измерений.

В некоторых случаях результаты сканирующей электронной микроскопии обнаружили отличие в морфологии поверхности на различных ее участках. При этом анализу подвергались различные участки, поскольку локальный элементный анализ позволял это осуществить.

Определение микротвердости поверхности. В зависимости от степени проработки электролита определяли (с помощью микротвердомера ПМТ-3) микротвердость покрытий при различной нагрузке индентором Виккерса (50 и 100 г).

Результаты и их обсуждение

Изменение состава электролита в процессе его проработки. Наиболее примечательной особенностью использованного метода анализа раствора, как это уже указано выше, было то, что определяемая концентрация Co^{2+} и WO_4^{2-} в исходном электролите оказалась более низкой, чем заданная. Более того, в процессе проработки электролита определяемая концентрация исследуемых ионов возрастала (при относительно малых величинах пропущенного электричества, рис. 1, 2). При более высоких значениях Q имело место снижение концентрации Co^{2+} и WO_4^{2-} . Величины Q , при которых наблюдалось вышеописанное снижение, зависели от объемной плотности тока. При меньших ее значениях максимум определяемой концентрации достигался при меньших Q (рис. 2). Наиболее ярко это проявилось для изменения концентрации WO_4^{2-} в электролите (рис. 2).

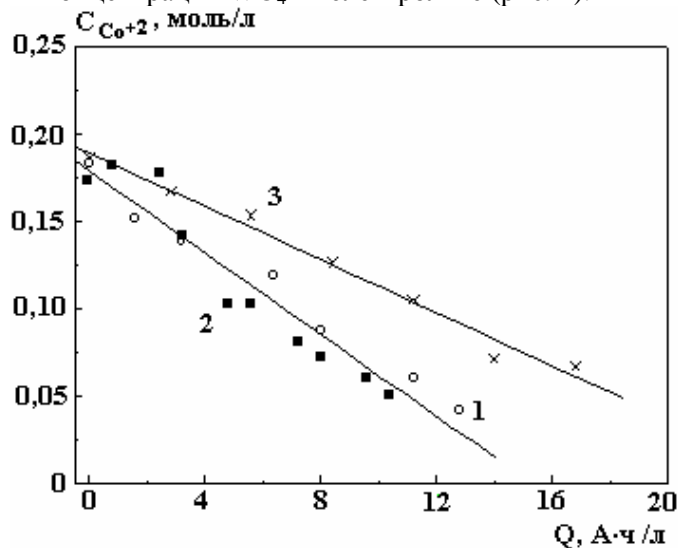


Рис. 1. Концентрация кобальта в электролите в зависимости от степени его проработки

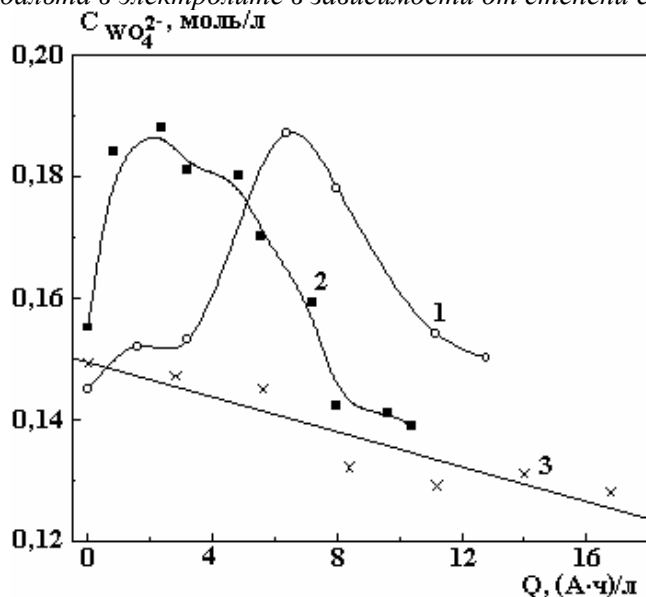


Рис. 2. Концентрация вольфрамата в электролите в зависимости от степени его проработки

Другая особенность изменения состава электролита заключалась в том, что при электроосаждении на ИЭ в условиях отсутствия перемешивания (III серия экспериментов) наблюдались более

резкое изменение концентрации WO_4^{2-} и менее резкое Co^{2+} (рис. 1, 2). Как будет показано ниже (по результатам измерений состава покрытий), наличие перемешивания увеличивает концентрацию кобальта в покрытии и снижает концентрацию вольфрама, что и обуславливает наблюдаемую разницу в скоростях снижения концентраций основных компонентов электролита. pH электролита практически не претерпевал изменений вплоть до $Q \approx 10$ А·час/л. Его величина находилась в пределах pH = 6,5–6,9. Это свидетельствовало о высокой буферной емкости раствора, задаваемой введением в состав электролита борной кислоты. При этом бора в покрытиях обнаружено не было.

Измерения спектров поглощения электролита показали, что кобальт входит в состав цитратного комплекса (максимум поглощения при $\lambda = 531$ нм, рис. 3). Цитратный раствор вольфрамата натрия является бесцветным и не поглощает в видимой области. Что же касается кобальт-вольфрамового электролита, то в этом случае наблюдаются два пика поглощения в видимой области (при 531 нм, что соответствует пику поглощения цитратного комплекса кобальта, и при $\lambda = 716$ нм, рис. 4). Не исключено, что второй пик обусловлен образованием в растворе соответствующего кобальт-вольфрамового гетерокомплекса (гетерокомплексов, возможно, и гетерополикомплексов).

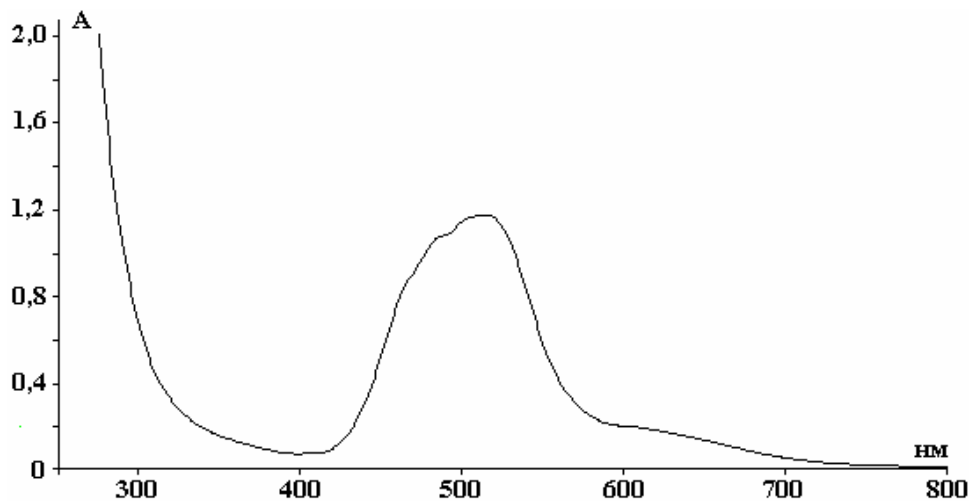


Рис. 3. Спектр поглощения раствора, содержащего соль кобальта, лимонную, борную кислоты и цитрат натрия относительно раствора соли кобальта и борной кислоты в концентрациях, соответствующих их концентрациям в электролите

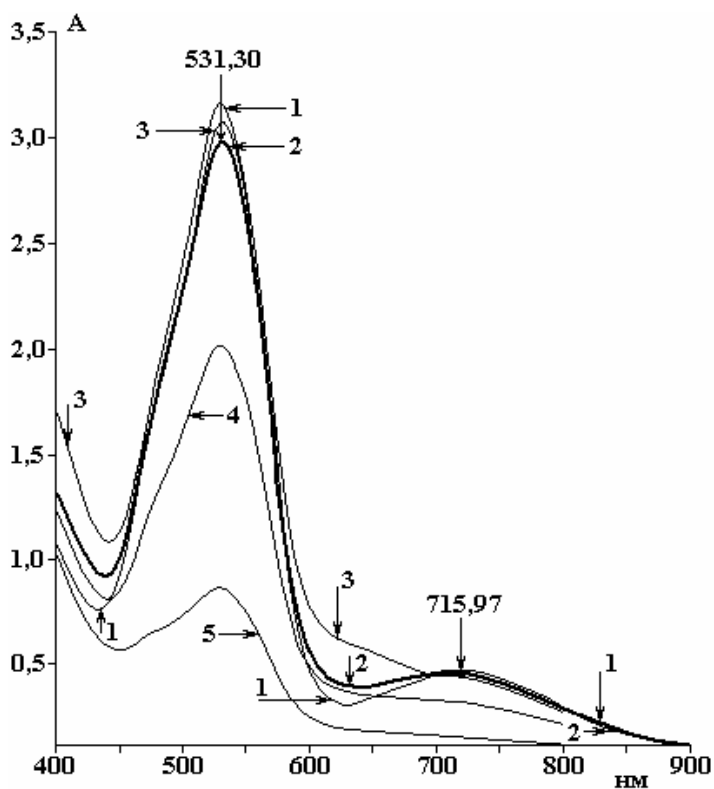


Рис. 4. Спектры поглощения растворов непроработанного электролита (свежеприготовленный – 1, после 2-3 недель – 2, через 1,5 месяца – 3) и проработанного (до 5 А·час/л – 4 и конечный раствор второй серии – 5)

Существенно отметить, что, судя по изменениям спектров поглощения в процессе выдержки электролита в течение длительного периода, состав раствора претерпевает изменения. В частности, пик поглощения при $\lambda = 716$ нм «размывается» и увеличивается поглощение в области 620–640 нм (рис. 4).

В процессе проработки снижается пик поглощения при $\lambda = 531$ нм (что соответствует изменению концентрации цитратного комплекса кобальта) и практически исчезает пик поглощения при $\lambda = 716$ нм (рис. 4).

Влияние степени проработки электролита на морфологию и состав покрытий. Как указывалось выше, в экспериментах для заданного (исходного) состава электролита (и температуры) была использована постоянная плотность тока электроосаждения, равная 1 A/дм^2 . Из поляризационной кривой, полученной для исходного состава электролита (непроработанного) (рис. 5), видно, что эта плотность тока близка к плотности предельного тока. Природа этой плотности тока специально не исследовалась, однако если учесть, что кривая, приведенная на рис. 5, получена в перемешиваемом электролите, и предположить, что измеряемый ток (в области предельного) является диффузионным, то при наличии перемешивания величина предельной плотности тока должна возрасти. Следовательно, при фиксированной плотности тока электроосаждения должна изменяться морфология поверхности, поскольку при наличии перемешивания электроосаждение будет проводиться при $i < i_{lim}$ (где i_{lim} – плотность катодного предельного тока диффузии).

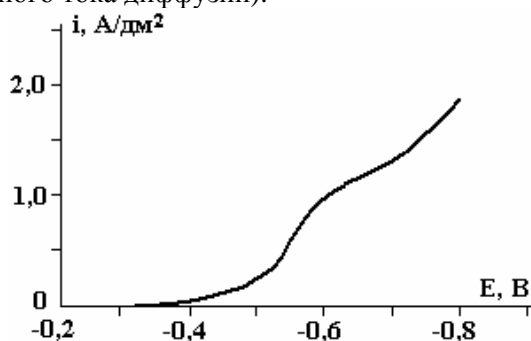


Рис. 5. Поляризационная кривая катодного индуцированного электроосаждения из исследуемого электролита (потенциал приведен относительно насыщенного Ag/AgCl электрода)

Действительно, при наличии перемешивания (рис. 6,а,б) морфология получаемой поверхности существенно отличается от наблюдаемой после электроосаждения при той же плотности тока, но в отсутствие перемешивания (рис. 6,в). В последнем случае наблюдается образование покрытия со «сфероидальной» структурой. В то время как в первых двух случаях она более «кристаллична». Наблюдаемый эффект достаточно хорошо известен в практике как электроосаждения, так и электрорастворения (см., например, [14]). В этих случаях при $i < i_{lim}$ наблюдается ярко выраженная кристалличность, а при $i \geq i_{lim}$ имеет место более равномерное электроосаждение (электрорастворение), поскольку в этом случае основное сопротивление переносу сосредоточено внутри диффузионного пограничного слоя. Это приводит к получению более гладких поверхностей (вплоть до полирования их). Визуально это проявляется в том, что покрытия, получаемые при электроосаждении в отсутствие перемешивания (при используемой плотности тока), были блестящими, а при наличии – матовыми.

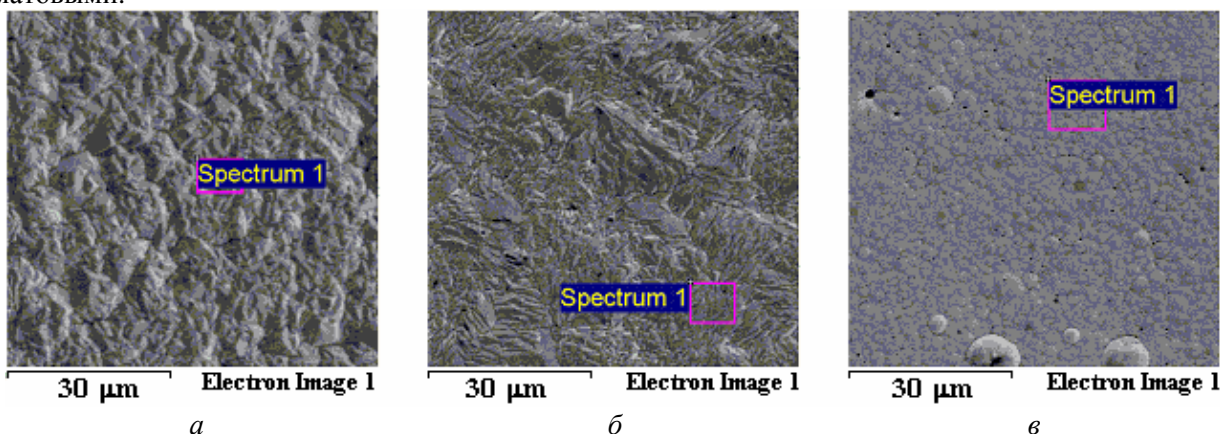


Рис. 6. Микрофотографии поверхности сплавов Co-W, полученные при 1 A/дм^2 после 3,2 A-час/л для I (а), II (б) и III (в) серий экспериментов

Однако не только морфология покрытий изменяется при наличии перемешивания. Существенно изменяется их состав (рис. 7, 8). Наличие перемешивания, увеличивающего (видимо) значение предельного тока, приводит к снижению концентрации вольфрама в покрытии (рис. 7) и увеличению концентрации кобальта (рис. 8). Следует при этом подчеркнуть, что до определенных (достаточно высоких) значений Q концентрация вольфрама в покрытии растет с увеличением Q , а кобальта – снижается (либо близка к постоянной) (рис. 7, 8).

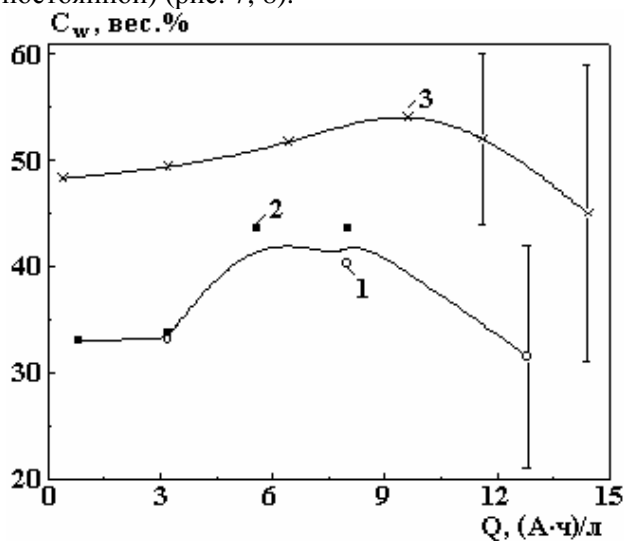


Рис. 7. Изменение концентрации вольфрама в покрытии в зависимости от степени проработки электролита

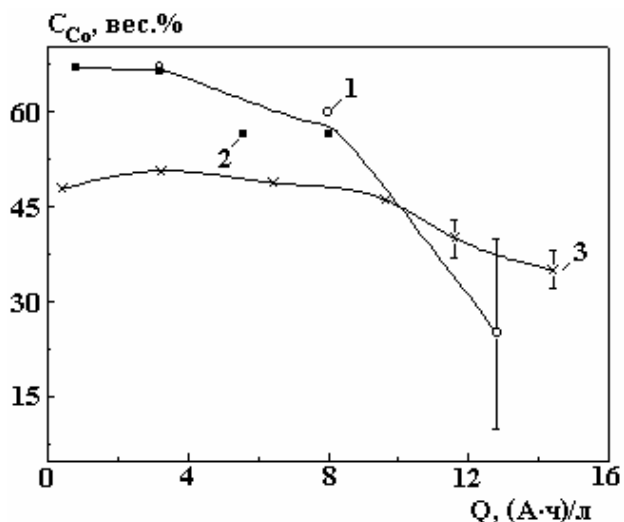


Рис. 8. Изменение концентрации кобальта в покрытии в зависимости от степени проработки электролита

Причины изменения состава покрытий с перемешиванием электролита будут рассмотрены ниже при обсуждении возможного механизма индуцированного соосаждения кобальта и вольфрама. Однако очевидно, что рост содержания вольфрама в сплаве с ростом Q и снижение концентрации кобальта обусловлены резким изменением концентрации цитрата кобальта в сравнении с вольфраматом в процессе проработки. Действительно, если учесть, что состав покрытий близок к стехиометрическому для Co_3W [9], то очевидно, что концентрация кобальта должна убывать в растворе с существенно большей скоростью, чем вольфрама. Это подтверждают и измерения концентрации электролита. Так, если после ~ 10 А·час/л концентрация WO_4^{2-} в растворе уменьшается до $\sim 0,16$ моль/л, то концентрация Co^{2+} – до $0,065$ моль/л (рис. 1, 2; I серия экспериментов).

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что они внутренне непротиворечивы. Это подтверждается также фактом, что и концентрация кобальта в растворе и в покрытии, а также концентрация вольфрама в покрытии не зависят от объемной плотности тока (разница для разных серий эксперимента вызвана исключительно наличием либо отсутствием перемешивания). Последний вывод подтверждается данными табл. 2, в которой приведены результаты исследования состава покрытий, полученных при $Q = const$ (3,2 А·час/л). Видно, что изменения наблюдаются только при пе-

реходе к III серии экспериментов, в которой перемешивание при осаждении на индикаторный электрод отсутствовало.

Таблица 2. Состав покрытий (вес. %), полученных в электролите после его проработки до $Q = 3,2 \text{ А}\cdot\text{час/л}$

№	Серия экспериментов	W	Co
1	I	$33,1 \pm 1,0$	$66,9 \pm 0,9$
2	II	$33,7 \pm 0,2$	$66,3 \pm 0,2$
3	III	$49,4 \pm 0,9$	$50,6 \pm 0,9$

Влияние изменения состава электролита на выход по току. Разница в условиях электроосаждения при наличии и отсутствии перемешивания проявляется также в изменении выхода по току электроосаждения (рис. 9). При принятой величине электрохимического эквивалента ($0,311 \text{ мг/кл}$ [7]) она была существенно выше при наличии перемешивания. В этом случае она достигала $\sim 87\%$. В отсутствие перемешивания максимальная величина выхода по току была $\sim 75\%$. Кроме того, величина выхода по току η не зависела от объемной плотности тока (совпадение значений для I и II серий экспериментов (рис. (9)) и уменьшалась при увеличении Q , причем в большей степени для случая отсутствия перемешивания при электроосаждении.

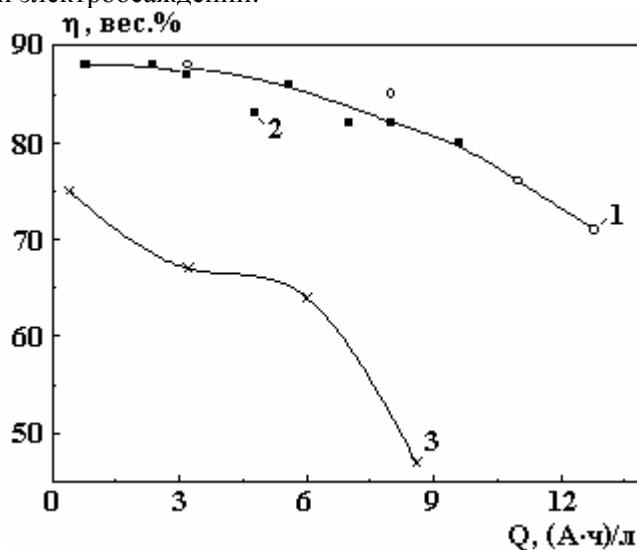


Рис. 9. Влияние степени проработки электролита на выход по току

Причину наблюдаемых изменений можно понять, если принять ранее уже выдвинутую гипотезу (см. предыдущий раздел), согласно которой наблюдаемый катодный предельный ток (рис. 5) является предельным диффузионным, а при $i > i_{lim}$ имеет место побочная реакция выделения водорода (разложения воды). Тогда увеличение i_{lim} при $i = const$ должно снижать выход по току водорода и увеличивать выход по току металла, что и наблюдается в эксперименте. Соответственно разбавление электролита по основным компонентам раствора (цитрату кобальта и вольфрамату) вследствие его проработки должно снижать величину i_{lim} , а следовательно, снижать выход по току металла и увеличивать выход по току побочной реакции, что также наблюдается в эксперименте (рис. 9). Изложенные результаты анализа являются дополнительным косвенным подтверждением гипотезы о том, что наблюдаемая предельная плотность тока является диффузионной.

Микротвердость покрытий. Приведенные на рис. 10 результаты измерений микротвердости получаемых поверхностей хорошо коррелируют с результатами предыдущих исследований, а также с представленными в настоящей работе данными об изменении состава покрытий с изменениями условий электролиза. Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдается ярко выраженная корреляция между концентрацией вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытия. Действительно: а) при увеличении концентрации вольфрама в поверхностном слое в отсутствие перемешивания по сравнению с покрытиями, полученными при его наличии, растет и его микротвердость (по крайней мере, до определенных значений Q) (ср. результаты, приведенные на рис. 7 и рис. 10); б) при увеличении степени проработки (до определенного предела) растут концентрация вольфрама и микротвердость (независимо при наличии или отсутствии перемешивания) (рис. 7, 10).

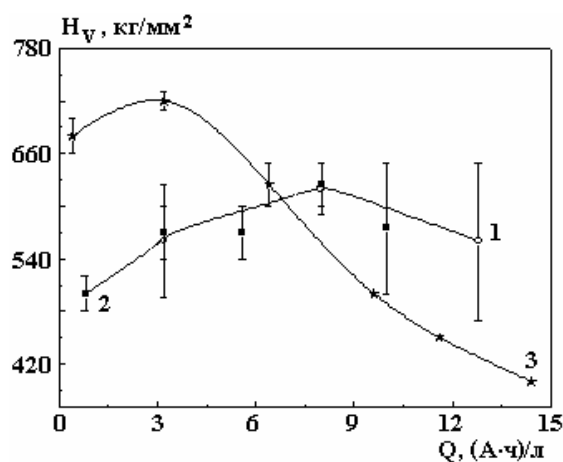


Рис. 10. Влияние степени проработки электролита на микротвердость покрытий

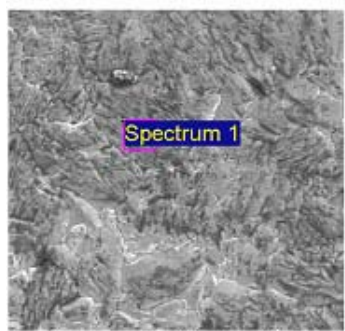
Следует указать на вполне допустимую точность определения микротвердости, поскольку она совпадает (в пределах ошибки измерений) для измерений с различными объемными плотностями тока (рис. 10). Так как и состав покрытий не зависит от объемной плотности тока (рис. 7, 8), то очевидно наличие корреляции между содержанием вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытий. Видно, однако, что при достаточно высоких Q микротвердость снижается с ростом степени проработки электролита. Это наблюдается при $Q > 8$ А·час/л при наличии перемешивания (*I* и *II* серии) и при $Q > 4$ А·час/л при его отсутствии (*III* серия).

Следует также отметить, что для покрытий, полученных при наличии перемешивания, значения микротвердости не зависели от величины нагрузки, что свидетельствует об их однородности (по глубине). Покрытия же, полученные в отсутствие перемешивания, были менее однородными. Значения микротвердости, измеренные при нагрузке 50 г, были на ~ 20 % выше, чем для нагрузки, вдвое большей (на рис. 10 приведены значения, полученные при нагрузке 50 г). Следует учесть также, что шероховатость покрытий, полученных при наличии перемешивания, была более высокой, чем в его отсутствие. Это также могло сказываться на полученных значениях микротвердости.

Выше было показано, что осаждение при наличии перемешивания происходило при $i < i_{lim}$, в то время как в его отсутствие при $i \sim i_{lim}$ (при малых Q). Кроме того, очевидно, что изменение концентрации вольфрамата и цитрата кобальта в процессе проработки должно снижать i_{lim} , причем это снижение должно сказываться на процессе в большей степени при отсутствии перемешивания. Именно по этой причине рост Q в этих условиях существенно снижает выход по току (рис. 9), а также микротвердость (рис. 10).

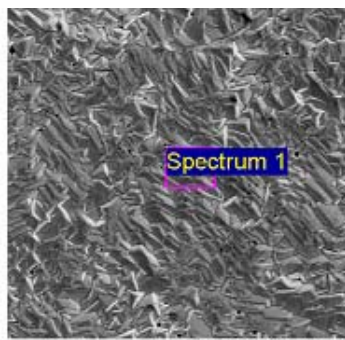
Как видно из результатов исследования морфологии поверхности при наличии перемешивания вплоть до ~ 8 А·час/л, она практически не изменяется, а в состав покрытий входят только вольфрам и кобальт, причем концентрация вольфрама увеличивается с ростом степени проработки (рис. 11,а,б). При $Q \sim 13$ А·час/л состав электролита изменяется настолько, что о качественном электроосаждении не может быть речи (рис. 11,в). В этом случае уменьшается не только микротвердость, но и имеет место существенная ее неоднородность по осаждаемой поверхности (рис. 10).

В отсутствие перемешивания (несмотря на то что поверхность в отличие от полученной при перемешивании является обогащенной вольфрамом (рис. 7) и более гладкой (рис. 6,в, рис. 12,а,б)) при определенной степени проработки на ней возникают участки с увеличенным содержанием углерода (а также кислорода и других компонентов раствора), причем количество таких участков растет с увеличением степени проработки (рис. 12). Сравнение результатов элементного анализа, приведенных на рис. 12, а также значений микротвердости (рис. 10) показывает, что наличие таких участков поверхности обусловлено «захватом» компонентов электролита и является причиной снижения микротвердости в условиях осаждения при $i \approx i_{lim}$. Как видно из микрофотографий и результатов анализа поверхности, на основной поверхности сплава осаждаются кобальт и вольфрам, а повышенное содержание углерода и других компонентов раствора имеет место только в определенных точках. Очевидно, что осаждение в условиях $i \approx i_{lim}$ является оптимальным с точки зрения состава покрытий и их физических свойств, однако оно одновременно и максимально чувствительно к изменениям состава электролита в процессе его проработки. Если же осаждение проводить при $i < i_{lim}$, то: а) концентрация вольфрама в покрытии и микротвердость будут иметь более низкие значения; б) будет наблюдаться более высокий выход по току; в) механические свойства покрытий будут менее чувствительны к изменению состава раствора.



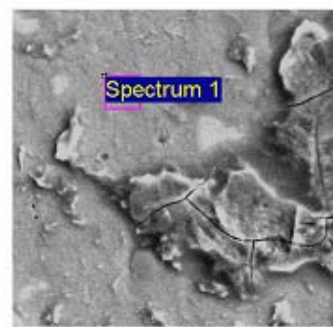
30 μm Electron Image 1

Element	Weight %	At %
Co K	66.70	86.21
W M	33.30	13.79
Total	100.00	100.00



30 μm Electron Image 1

Element	Weight%	At %
Co K	56.02	79.90
W M	43.98	20.10
Total	100.00	100.00



30 μm Electron Image 1

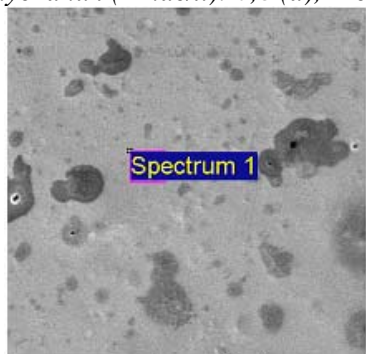
Element	Weight%	At %
C K	5.14	18.98
O K	11.21	31.08
Na K	4.96	9.57
S K	1.24	1.71
Fe K	1.67	1.33
Co K	37.26	28.04
W M	38.53	9.29
Total	100.00	Total

a

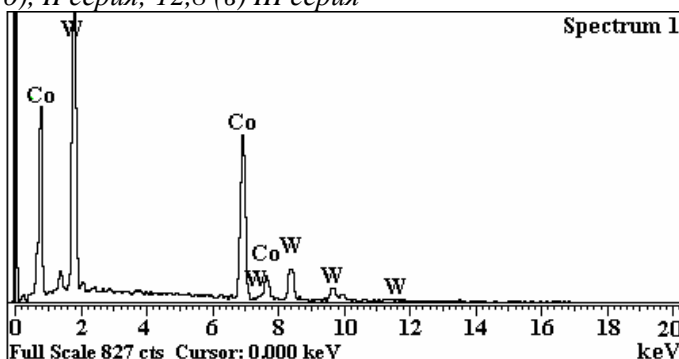
б

в

Рис. 11. Микрофотографии и содержание элементов в покрытиях, полученных в электролите после пропускания (А-час/л): 0,8 (а), II серия, 8,0 (б), II серия; 12,8 (в) III серия

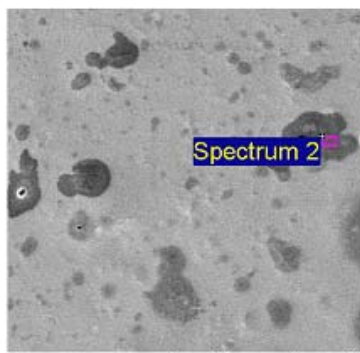


10 μm Electron Image 1

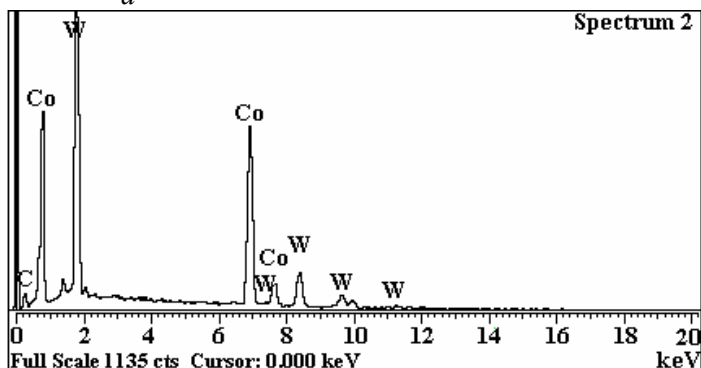


Element	Weight%	Atomic%
Co K	47.73	74.01
W M	52.27	25.99
Total	100.00	

a

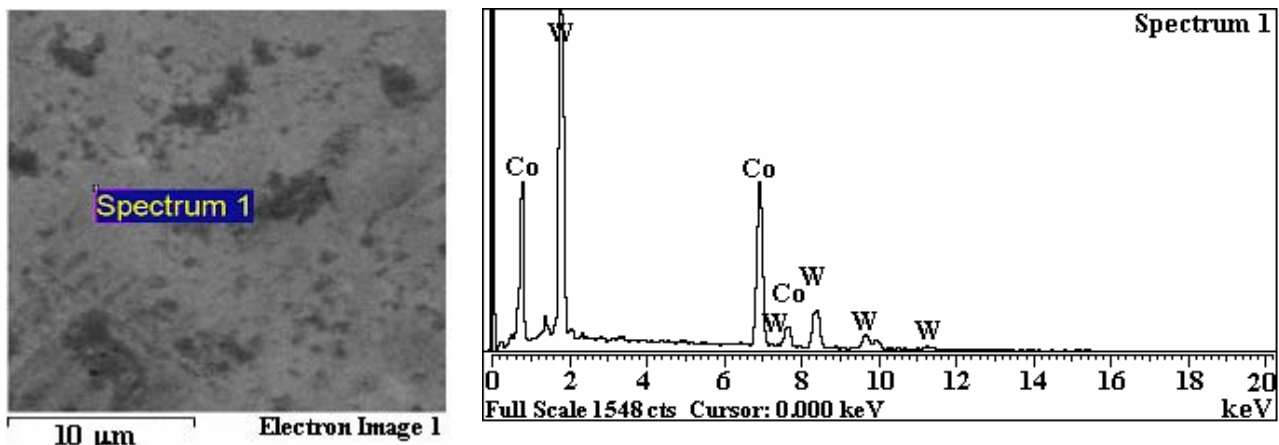


10 μm Electron Image 1



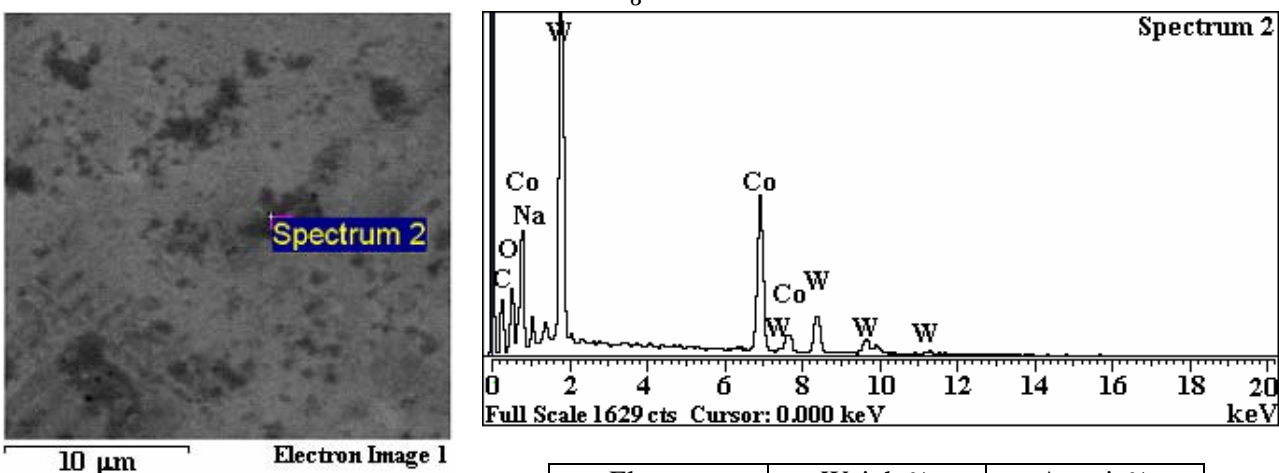
Element	Weight%	Atomic%
C K	4.93	27.87
Co K	47.23	54.45
W M	47.84	17.68
Total	100.00	

б



Element	Weight%	Atomic%
Co K	44.16	71.15
W M	55.84	28.85
Totals	100.00	Totals

6



Element	Weight%	Atomic%
C K	14.47	45.38
O K	9.06	21.33
Na K	2.34	3.84
Co K	32.88	21.01
W M	41.24	8.45
Totals	100.00	

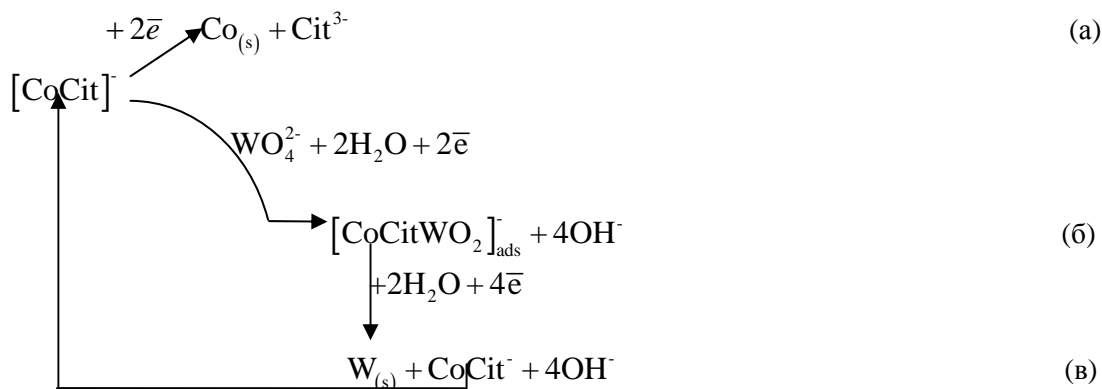
2

Рис. 12. Микрофотографии, содержание элементов в покрытиях и их спектральные характеристики, полученные при электроосаждении из исследуемого электролита (III серия экспериментов) после пропускания (А час/л): 6,4 (а, б), 11,6 (в, г). Анализируемые участки поверхности сплавов указаны на микрофотографиях

Качественным показателем того, что электроосаждение происходило при $i \sim i_{lim}$ или при $i < i_{lim}$, является внешний вид покрытий. В первом случае покрытие является блестящим, а во втором – матовым.

О взаимосвязи механизма электроосаждения состава, морфологии и механических свойств вольфрам-кобальтовых покрытий. Наблюдаемые особенности влияния условий электроосаждения на состав и свойства получаемых осадков могут быть интерпретированы, если известен механизм индуцированного соосаждения. Применительно к использованному составу электролита и условиям получения сплавов обнаруженные особенности (влияние перемешивания, изменение состава, морфологии и свойств покрытий с изменением степени его проработки) могут быть объяснены, если принять механизм Подлахи-Ландольта [15]. Согласно этому механизму цитрат металла группы железа (в данном случае цитрат кобальта $[CoCit]^-$) играет двойную роль. Во-первых, из него идет непосредственное осаждение кобальта, а во-вторых, он играет роль катализатора электроосаждения соосаждаемого ком-

понента (в данном случае вольфрама). Применительно к получению сплава Co-W схема выглядит следующим образом [15]:



Учитывая, что параллельно имеет место реакция выделения водорода, следует записать:



Как отмечается в [15], представленные выше реакции не более чем схемы и не отражают, например, точного состава участвующих в процессе комплексных ионов, в том числе и промежуточно-адсорбированного гетерокомплекса $[\text{CoCitWO}_2]^-$. Однако представленная схема показывает, что:

а) соотношение скоростей конкурирующих реакций (а) и (б, в) будет определять соотношение компонентов в сплаве;

б) перемешивание будет увеличивать парциальный ток той стадии, которая является более быстрой, потому что в этом случае возможны концентрационные ограничения скорости суммарного электрохимического процесса.

Если принять, что более быстрой является реакция (а), то при достаточно высокой общей скорости процесса (плотности тока) эта стадия будет ограничиваться скоростью диффузии и наблюдаемый предельный диффузионный ток (рис. 5) будет определяться скоростью подвода цитратного комплекса кобальта, а при $i = i_{lim}$ поверхностная концентрация комплекса будет определяться скоростью его регенерации в соответствии с реакциями (б) и (в). Иными словами, скорость перемешивания будет увеличивать скорость реакции (а), парциальный ток этой реакции и соответственно содержание кобальта в сплаве за счет уменьшения содержания вольфрама, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, можно считать установленным, что наблюдаемые значения i_{lim} являются предельными диффузионными токами по реакции (а), то есть определяются скоростью доставки CoCit^- к электродной поверхности. При $i < i_{lim}$ (в описываемых ниже экспериментах – при наличии перемешивания) помимо увеличения содержания кобальта в сплаве должна изменяться структура сплава. В этом случае при $i < i_{lim}$ наряду с образованием Co_3W (вследствие совместного протекания реакций (а – в)) будет образовываться кристаллический кобальт, что подтверждается данными, приведенными в [9], в которой показано, что в описываемых условиях (электролит, температура, электроосаждение при $i = 1 \text{ A/дм}^2$) наряду с Co_3W в состав покрытий входит кристаллический кобальт, а при электроосаждении плотностью тока $i > 1 \text{ A/дм}^2$ он отсутствует и наблюдается аморфизация покрытия.

Очевидно, что особенности морфологии покрытий (рис. 6, визуальные наблюдения, свидетельствующие о получении блестящих или матовых поверхностей) являются косвенным подтверждением механизма (а – в) при условии, что стадия (а) является диффузионно контролируемой.

В процессе длительной проработки электролита происходит уменьшение концентрации, прежде всего кобальта, в растворе вследствие того, что его больше в сплаве (в атомных процентах). Следовательно, i_{lim} должен снижаться, а в процессе проработки будет снижаться выход по току (рис. 9, причем в максимальной степени при отсутствии перемешивания, поскольку в этом случае его величина меньше). Значения выхода по току сплава должны быть меньшими в случае отсутствия перемешивания, поскольку в этом случае снижается значение i_{lim} и увеличивается доля реакции (г).

Кажется очевидным, что как с точки зрения достижения минимальной шероховатости поверхности, так и с точки зрения получения более высоких значений микротвердости, а возможно, и

коррозионных характеристик поверхности целесообразно проводить электроосаждение при $i \approx i_{lim}$ (в используемом электролите). Однако одновременно это приводит к более жестким требованиям применительно к изменению состава электролита, и прежде всего концентрации кобальта, определяющей величину i_{lim} . Обычно в практике электроосаждения целесообразно использовать рабочие плотности тока приблизительно вдвое меньшие предельных диффузионных [16], поскольку при $i \rightarrow i_{lim}$ наблюдается дендритообразование, а при $i > i_{lim}$ идет образование порошков. Очевидно, что этот вывод не распространяется на практику индуцированного соосаждения.

Жесткость требований к изменению состава проявляется, в частности, в том, что если осаждение происходит при $i \approx i_{lim}$ (в нашем случае – в отсутствие перемешивания при $i = 1 \text{ А/дм}^2$), то резко ограничивается допустимая степень проработки электролита без его корректировки. В описанных выше экспериментах это значение $Q \approx 4 \text{ А}\cdot\text{час/л}$. При этом концентрации кобальта и вольфрамата изменяются незначительно и близки друг к другу ($\sim 0,16$ и $0,14$ моль/л соответственно). При $Q > 4 \text{ А}\cdot\text{час/л}$ i_{lim} значительно снижается, что приводит к ухудшению качества покрытий (рис. 11, 12) и их микротвердости (рис. 10). Использование перемешивания и рабочей плотности тока, равной 1 А/дм^2 , обеспечивает возможность существенно расширить область допустимых значений степени проработки электролита без его корректировки (до $\sim 10 \text{ А}\cdot\text{час/л}$). При таких степенях проработки концентрация цитрата кобальта снижается настолько, что получение качественных покрытий невозможно (см. рис. 11, в).

Что же касается наблюдаемых аномалий изменения концентраций соли кобальта и вольфрамата (снижение в процессе выдержки в электролите без пропуска тока и рост в процессе электролиза, рис. 1, 2), то можно предположить, что восстановление WO_4^{2-} цитратом кобальта до гетерокомплекса (гетерокомплексов) может происходить не только электрохимически (реакция (б)), но и химически. Тогда при электролизе возможно его анодное окисление с образованием WO_4^{2-} и CoCit^- (то есть протекание реакции (б) в обратном направлении). Если это действительно имеет место, то выход по току такой реакции должен уменьшаться при увеличении анодной плотности тока, поскольку при повышении i_a будет наблюдаться преимущественное выделение кислорода на угольном аноде. Следовательно, область значений Q , при которых наблюдается рост концентрации WO_4^{2-} в электролите, будет уменьшаться при снижении анодной плотности тока. Именно этот эффект наблюдается в эксперименте (рис. 2), поскольку во *II серии экспериментов* (по сравнению с *I серией*) была снижена объемная плотность тока. Это означало, что при одной и той же площади анодной поверхности плотность анодного тока была ниже.

Возможный механизм восстановления предполагает, что образуемый по реакции (б) (или химически) комплекс может быть и комплексом с переносом заряда. Предложенный механизм является гипотезой, и для ее проверки необходимы дальнейшие исследования. Это же касается и доказательства природы катодного предельного тока. Для подтверждения необходимы измерения в контролируемых гидродинамических условиях.

Заключение

Проведено комплексное исследование состава цитратного электролита, применяемого для получения Co-W покрытий, содержащего (моль/л): сульфат кобальта (0,2), вольфрамат натрия (0,2), лимонную кислоту, борную кислоту (рН = 6,5) – как при его хранении, так и при длительном электролизе (до $Q \sim 17 \text{ А}\cdot\text{час/л}$) при наличии и отсутствии перемешивания. Показано, что при выдержке электролита без тока возможно образование гетерокомплексов, содержащих вольфрам и кобальт. Наличие таких компонентов (возможно, гетерополикомплексов) снижает определяемую концентрацию WO_4^{2-} и цитрата Co(II) в электролите, которая может увеличиваться при электролизе (до определенных значений Q) вследствие анодного их окисления с образованием WO_4^{2-} и Co(II).

Установлено, что перемешивание при $i = \text{const}$ (1 А/дм^2) значительно влияет на:

- а) состав сплава;
- б) морфологию покрытий;
- в) их микротвердость.

Наблюдаемые изменения являются следствием механизма индуцированного соосаждения, в качестве которого использован механизм Подлахи-Ландольта применительно к используемому составу электролита и режимам электролиза.

Показано, что оптимальными условиями электроосаждения являются такие, которые обеспечивают осаждение при плотности тока, соответствующей плотности предельного диффузионного тока восстановления цитрата кобальта. При этом достигаются: максимальная концентрация вольфрама в сплаве, полирование поверхности и максимальные значения микротвердости, однако осуществле-

ние таких условий электроосаждения очень чувствительно к изменению состава электролита в процессе его длительной проработки.

Авторы выражают благодарность Х. Цесиулису и С. Ющенко за полезные обсуждения результатов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New-York. Academic Press. Inc. 1963.
2. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
3. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition I. Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
4. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich-in Tungsten Thin Films of Amorphous Co-W Alloys // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 665.
5. Ibrahim M.A.M., Abd El Kerim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
6. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // Wear. 2003. V. 225. P. 917–923.
7. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W: роль гидродинамических условий // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 86–91.
8. Grabco D.Z., Dikusar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E., Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of Co-W Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. № 1. P. 11–17.
9. Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yaponitseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikusar A.I. Composition, Structure and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43, № 5. P. 312–317.
10. Кублановский В., Берсирова О., Японцева Ю., Цынцару Н., Белевский С., Дикусар А. Импульсное электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам из цитратного электролита, их коррозионные характеристики // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2007. № 6. С. 80–90.
11. Belevskii S., Dikusar A., Tsyntsaru N. Sliding and Wear-Resistance of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings Dependence on Synthesis Parameters // Proc. of the Int. Conf. “BALTTTRIB 2007”, Akademia, Kaunas, 21-23 November 2007. P. 111–116.
12. Silkin S.A., Tin'kov O.V., Petrenko V.I., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2006. № 4. P. 7–13.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Т. 2. М.: Химия. 1969.
14. Datta M., Landolt D. On the Influence of Electrolyte Concentration, pH and Temperature on Surface Brightening of Nickel under ECM Conditions // J. Appl. Electrochem. 1977. V. 7. N 3. P. 247–252.
15. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N. 3 P. 893–899.
16. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М: Янус-К., 1997.

Поступила 11.07.08

Summary

It was carried out a complex of research of citrate electrolyte composition applied for obtaining of Co-W films and containing (mol/l): cobalt sulphate (0,2), sodium wolframate (0,2), citric acid, sodium citrate, boric acid (pH = 6,5) both at its storage, and at long electrolysis (to Q ~ 17 A. hour/l.). Influence of degree of study, of electrolyte agitation and of current density volume on changes of its composition, and also films structure and their microhardness is shown. Observable changes are as a consequence of induced codeposition mechanism of Podlaha-Landolt concerning to the used electrolyte composition and electrolysis modes.

М.К. Болога, И.В. Кожевников, О.И. Мардарский

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ОХЛАЖДЕНИЯ ПЛОСКОЙ СТЕНКИ

Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

Введение. Одно из самых эффективных и перспективных способов интенсификации теплообмена – использование электроконвективных явлений [1]. Под воздействием внешнего электрического поля в диэлектрической жидкости образуются свободные объемные заряды, которые, двигаясь, увлекают нейтральную среду, интенсивно ее перемешивая. При этом электрогидродинамические течения возникают при определенной напряженности поля, и по мере ее увеличения наблюдается переход из ламинарного в турбулизированный режим течения. Скорости течений, в зависимости от электрофизических свойств рабочего вещества, могут достигнуть до 1 м/с. Как правило, электроконвекция в целях интенсификации процесса используется для перемешивания теплоносителя, вследствие которого уменьшается толщина теплового пограничного слоя и увеличивается коэффициент теплоотдачи стенки к жидкости.

В данной работе электрическое поле применяется для создания направленного перпендикулярно теплоотдающей поверхности потока теплоносителя при одновременной его турбулизации.

Экспериментальная установка и методика исследований

Экспериментальная установка (рис. 1) включает рабочую камеру, схему питания нагревателя, схему измерения температур теплоотдающей поверхности и теплоносителя, цепь высокого напряжения и термостат для стабилизации температуры рабочего вещества.

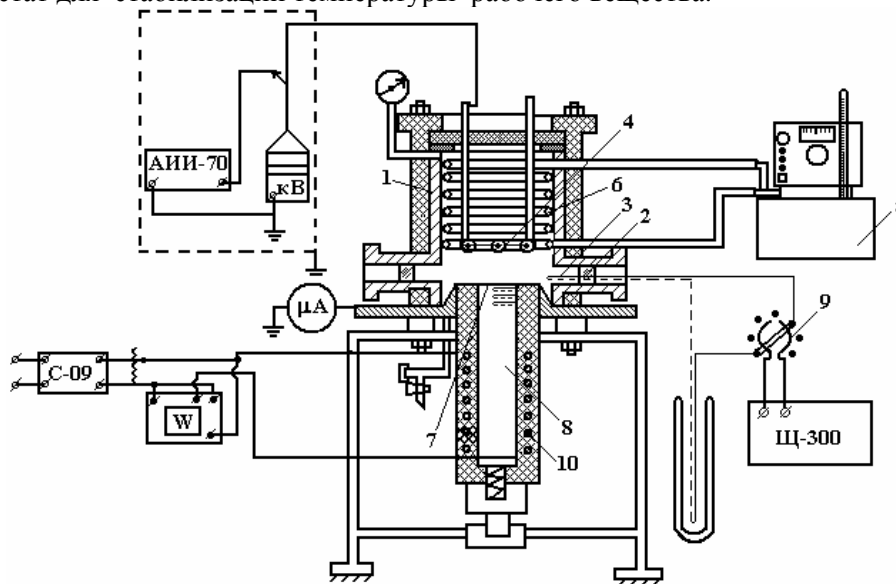


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Рабочая камера 1 представляет собой вертикальный цилиндр $\varnothing 150$ мм, высотой 110 мм, изготовленный из нержавеющей стали, снабженный тремя окнами. Два окна предназначались для наблюдения и регистрации электроконвекции, а окно 2 – для ввода металлической гильзы, в которой размещалась медь – константовая термопара 3, фиксирующая температуру рабочей среды. В верхней съемной крышке камеры из органического стекла устанавливался высоковольтный электрод 4.

Температура жидкого теплоносителя поддерживалась постоянной с помощью термостата 5, подключенного к холодильнику 6.

Высоковольтный электрод 4 выполнен в виде решетки из изолированных проводов с перфорациями со стороны противозэлектрода 7.

Теплоотдающая поверхность 7, торец латунного стержня 8 $\varnothing 40$ мм с диафрагмой $\varnothing 80$ мм и толщиной 0,1 мм были цельными. Такое конструктивное решение выполнено для сведения к минимуму растечек тепла по диафрагме.

На определенных расстояниях от теплоотдающей поверхности по оси стержня располагались спаи дифференциальных термопар. Холодные спаи термопар погружались в трансформаторное масло и помещались в сосуд Дьюара с тающим льдом. Через двухполюсный переключатель 9 термопары подключались к комбинированному прибору Ц-300. В нижней части латунного стержня устанавливался омический нагреватель 10, который был подсоединен к источнику стабилизированного напряжения. Подаваемая электрическая мощность измерялась ваттметром W.

В качестве источника высокого напряжения использовался однополупериодный выпрямитель АИИ – 70. В цепь высокого напряжения подключался киловольтметр С–196 для измерения разности потенциалов между теплоотдающей поверхностью и высоковольтным электродом.

Проведение эксперимента начиналось с промывки рабочей камеры и с последующей ее заливки очищенным трансформаторным маслом. Стабилизированным источником напряжения устанавливалось необходимое значение мощности на нагревателе, а с помощью термостата – температура рабочей среды. Подавалась определенная разность потенциалов на электроды.

Система выдерживалась под напряжением до наступления стационарного состояния, характеризующегося неизменной во времени электродвижущей силой термопар. После регистрации показаний термопар, за счет варьирования разности потенциалов на электродах, система перестраивалась на новый стационарный режим при постоянстве других параметров.

В такой последовательности эксперименты проводились при различных напряженностях электрического поля, температурах теплоносителя, геометриях высоковольтного электрода и межэлектродных расстояниях.

Результаты исследований и выводы

В значительной степени эффективность охлаждения плоской стенки зависит от геометрии противозэлектрода (высоковольтного электрода) (рис. 2), оказывающей существенное влияние на электризацию теплоносителя. Последняя более интенсивна в областях максимальной напряженности электрического поля, в частности на перфорациях [1]. Диэлектрическая жидкость заряжается одноименным с решеткой зарядом. Под действием сил кулона возникает электроконвективная турбулизация среды, интенсивность которой усиливается с увеличением напряжения (кривая 3, рис.2). В отличие от сетчатого и плоского электродов (кривая 1 и 2, рис.2), решетка с перфорациями создает направленную прокачку теплоносителя перпендикулярно стенке [2] и его транспорт из межэлектродного промежутка (МЭП), что повышает коэффициент теплоотдачи α в семь раз по сравнению с естественной конвекцией.

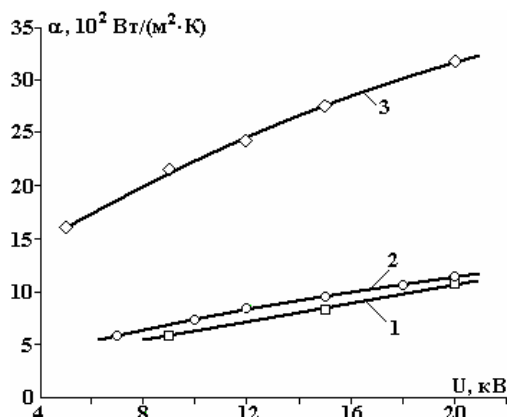


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от напряжения при различной геометрии высоковольтного электрода: 1 – сетка $1,5 \times 1,5$ мм (из нержавеющей проволоки $\varnothing 0,1$ мм); 2 – пластина; 3 – решетка из изолированных проводов $\varnothing 1$ мм с перфорацией

С сужением МЭП ($d < 3$ мм), расстояния между перфорациями, теплоотдающей поверхностью и решеткой становятся соизмеримыми. Каждая перфорация начинает выполнять функцию отдельного электрода, аналогично игольчатому [1], и приводит к снижению скорости прокачки диэлектрической жидкости. Увеличивается гидравлическое сопротивление зазора между электродами,

уменьшается интенсивность перемешивания теплоносителя и, как следствие, ухудшается процесс теплообмена (рис. 3).

Повышение температуры теплоносителя $T_{ж}$ (рис. 4) и температурного напора ΔT – разности температур стенки и жидкости (рис. 5) – в случае решетчатого электрода приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи. Возрастает электропроводность и снижается вязкость трансформаторного масла с температурой [1], усиливаются турбулизация и прокачка рабочей среды. При этом наблюдается тенденция к ослаблению зависимости α от ΔT при больших температурных напорах (рис. 5), что, видимо, связано с насыщением электризации жидкого диэлектрика, обусловленной термической неоднородностью.

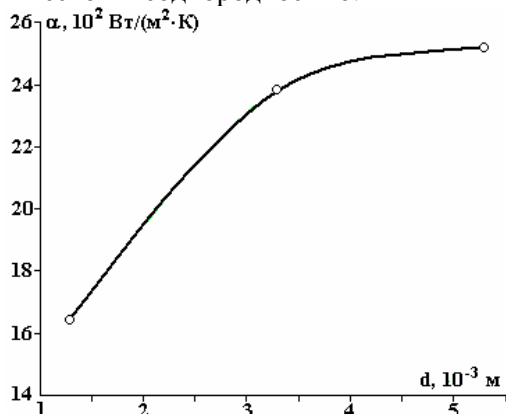


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплоотдачи α от межэлектродного расстояния d , $T_{жс} = 324$ К

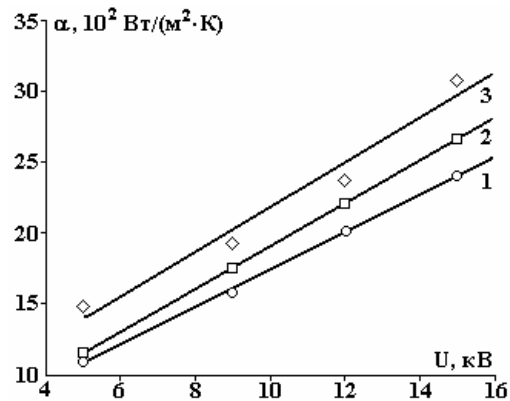


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплоотдачи от напряжения при различной температуре теплоносителя $T_{жс}$, К: 1 – 308; 2 – 324; 3 – 341

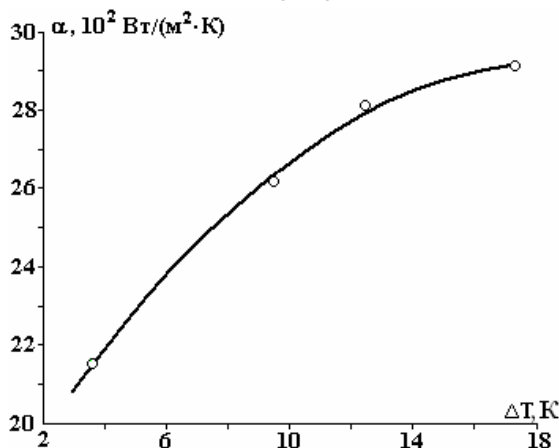


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплоотдачи α от температурного напора, $T_{жс} = 324$ К

Заключение

Установлено, что использование решетчатого электрода с перфорациями значительно ускоряет процесс охлаждения плоской стенки. Коэффициент теплоотдачи увеличивается в семь раз, что обусловлено одновременной турбулизацией и прокачкой теплоносителя перпендикулярно теплоотдающей поверхности и, как следствие, из межэлектродного промежутка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца. 1977. 320 с.
2. Bologa M.K., Kojevnicov I.V., Kozhuhari I.A. Multistage electrohydrodynamical pump // Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2000, vol. 1, p. 57–60.

Поступила 30.09.08

Summary

Results of electric field influence on the process of plane wall cooling are presented. Geometry of high voltage electrode, field parameters, temperature of the heat agent, and the interelectrode gap length are optimized. The high efficiency of the electrode with a set of perforations coated with insulation is established.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛУБЯНЫХ ВОЛОКОН

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru*

Введение

Переработка целлюлозных материалов лежит в основе множества технологических процессов в различных отраслях промышленности. Использование плазменно-растворных методов модифицирования целлюлозосодержащих материалов может представлять значительный интерес, поскольку они сочетают в себе высокую химическую активность плазмы и селективность процессов, протекающих в растворах. В частности, применение плазменно-растворной обработки для модифицирования грубых лубяных волокон, приобретающих в последние годы все большее распространение на текстильном рынке, является, на наш взгляд, весьма перспективным. Цель модификации лубяных волокон – придание им свойств, необходимых для совместной переработки с другими видами сырья (хлопковыми, шерстяными, химическими волокнами). С практической и экономической точек зрения большой интерес представляет модификация пенькового и джутового технических волокон, а также отходов трепания льна. Эти волокна обладают высокой гигроскопичностью и гигиеничностью, прочностью, стойкостью к УФ излучению, что и обуславливает поиск возможностей получения новых видов текстильного сырья на их основе.

Основные примеси лубяных волокон имеют одну и ту же природу, различие в содержании большинства из них незначительно. Исключением является лигнин, содержание которого в льняном волокне составляет 4–5 %, в пеньковом 5–7, а в джутовом более 12 % [1,2]. Именно высоким содержанием лигнина объясняются прочность и грубость технических волокон. Образуя жесткие связи с целлюлозной составляющей, лигнин «армирует» элементарные волокна, скрепляя их в длинные и прочные комплексные пучки. Необходимо разрушить грубые лубяные пучки до элементарных волокон и тонких комплексных, включающих 4–5 элементарных волокон.

Лигнин представляет собой природный полимер сложного строения, основу которого составляют фенолпропановые структуры, соединенные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями, поэтому он проявляет высокую устойчивость к действию щелочей. Для достижения необходимой степени его удаления (не менее 50%) лубяные волокна подвергают 2–3-часовой обработке щелочными растворами (5–10 г/л гидроксида натрия) при температуре не менее 100⁰С. Однако даже достаточно жесткие условия обработки (концентрация щелочи 15 г/л) не позволяют достичь необходимой полноты удаления лигнина из пенькового и особенно джутового волокон. Так, при использовании специально подобранных делигнифицирующих препаратов, применяемых при химической модификации лубяных волокон, максимальная степень удаления лигнина из льняного волокна составляет 55%, пенькового – 38 % [3, 4].

Использование системы плазма – раствор для делигнификации грубого лубяного волокна представляется весьма перспективным. Типы плазменно-растворных систем, их физические свойства, химические эффекты и возможности технологических применений подробно рассматриваются в работах [5–7]. Возможности инициирования и ускорения традиционных окислительных процессов в растворах электролитов с помощью плазменной активации – в [8]. В этой работе проанализирована генерация химически активных частиц в плазменно-растворных системах, эффективность использования первичных активных частиц в плазменных и плазменно-растворных системах атмосферного давления. Кроме того, в [8] показана принципиальная возможность использования плазменно-растворных систем для интенсификации процессов делигнификации природных полимерных материалов, поскольку составы активных частиц, участвующих в процессах отбеливания и делигнификации целлюлозных материалов и частиц, образующихся в водных растворах электролитов под действием разрядов, близки. Для достижения наибольшего эффекта модифицирования обрабатываемого материала необходимо применение такой плазменно-растворной системы, в которой зона плазмы генерируется непосредственно в объеме раствора и реакции активированного раствора могут быть скомбинированы с прямым действием плазмы на модифицируемый материал [9].

Цель данной работы – оценка возможности использования плазменно-растворной обработки торцевым разрядом [6] для делигнифицирования льняного, пенькового и джутового волокон.

Таблица 1. Содержание лигнина в волокне после обработки

Волокно	Остаточное содержание лигнина, %		
	в исходном волокне	после плазменно-растворной обработки*	после плазменно-растворной и щелочной обработок
Льняное	4,0	3,6	1,3
Пеньковое	5,8	4,9	2,1
Джутовое	15,2	14,8	9,3

*Время обработки – 20 мин.

Методика эксперимента

Принципиальная схема системы плазма–раствор с использованием «торцевого» разряда приведена на рис. 1.

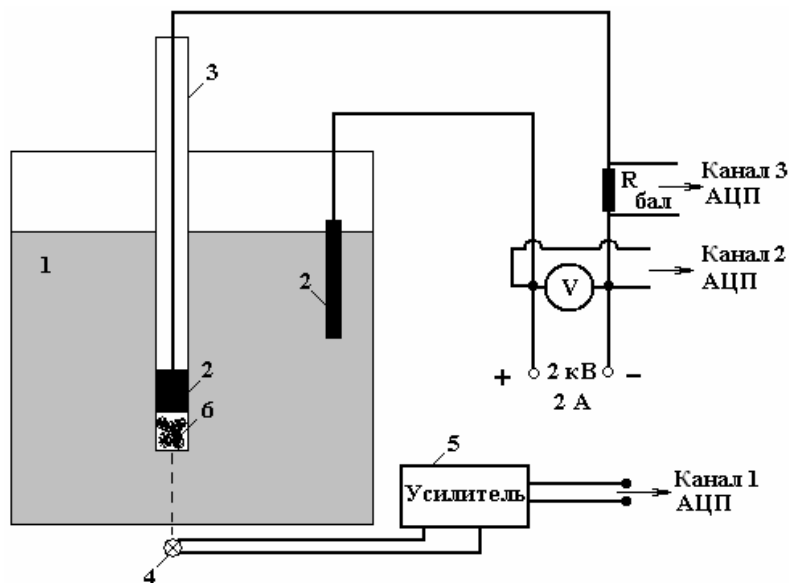


Рис. 1. Принципиальная схема установки для торцевого разряда: 1 – раствор электролита, 2 – электроды, 3 – стеклянная трубка, 4,5 – схема регистрации излучения, 6 – зона плазмы

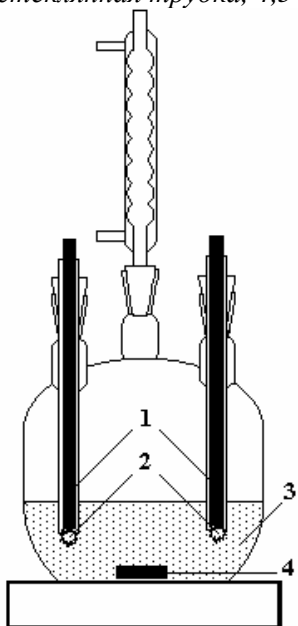


Рис. 2. Схема реактора для обработки полимерного материала торцевым разрядом: 1 – электроды; 2 – зона плазмы; 3 – раствор с помещенным в него обрабатываемым материалом; 4 – магнитная мешалка

Обработку измельченного волокна (2–4 мм) проводили в стеклянном реакторе объемом 1 л (рис. 2). Целлюлозный материал помещали в раствор и обрабатывали в течение 10–25 мин. В обработанных волокнах определяли остаточное содержание лигнина сернокислотным способом [10]. При

использовании в качестве рабочего раствора NaOH (0,4 г/л) ток разряда в момент зажигания составлял 1А, при использовании водопроводной воды – 0,2 А. Электроды изготавливались из графита.

Результаты и их обсуждение

О влиянии плазменно-растворной обработки на растворимость лигнина лубяных волокон можно судить по данным табл. 2.

Таблица 2. Содержание лигнина в лубяных волокнах после плазменно-растворной обработки в зависимости от начальной температуры раствора

Волокно	Исходное содержание лигнина, %	Остаточное содержание лигнина после плазменно-растворной обработки, %	
		Начальная температура раствора 20 ⁰ С	Начальная температура раствора 90 ⁰ С
Льняное	4,0	3,8	2,2
Пеньковое	5,8	4,8	3,8
Джутовое	15,2	14,8	10,2

*Условия обработки: *концентрация NaOH – 0,4 г/л, время обработки – 20 мин.

Из представленных данных можно видеть, что после одностадийной плазменно-растворной обработки содержание лигнина в лубяном волокне уменьшилось незначительно. Степень делигнификации льняного, пенькового и джутового волокон не превышала соответственно 10, 15 и 3%. Но в результате последующей 60-минутной щелочной обработки с пониженной концентрацией щелочи (5 г/л) степень удаления лигнина из льняного волокна достигла 68 %, пенькового – 64, джутового – 39%. Это существенно превышает показатели, получаемые с использованием специально подобранных делигнифицирующих препаратов, используемых при химической модификации лубяных волокон. Так, максимальная степень удаления лигнина из льняного волокна составляет 55%, пенькового – 38% [3, 11]. В условиях плазменно-растворной обработки инициируются «скрытые» деструкционные процессы, приводящие к ослаблению значительной части химических связей в макромолекулах лигнина, что и обуславливает разрушение последнего и интенсивное растворение значительной его части на стадии химической обработки. Поэтому для обеспечения необходимой степени удаления лигнина из волокон с высокой степенью лигнификации целесообразно построение процесса модификации по двухстадийной схеме. Первая стадия: предварительная активация деструкции лигнина путем обработки волокна в щелочной среде (0,4 г/л) в зоне разряда. Вторая стадия: 60-минутная химическая обработка волокна щелочным раствором гидроксида натрия с концентрацией 5 г/л при 100⁰ С.

Зависимости степени делигнифицирования волокна от времени плазменно-растворной активации представлены на рис. 3.

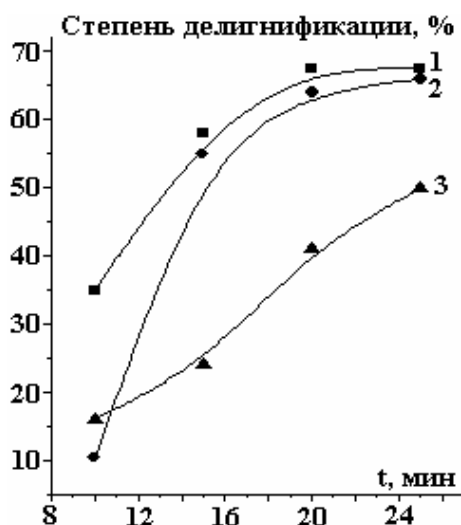


Рис. 3. Зависимость степени делигнификации волокна в результате двухстадийной обработки от времени плазменно-растворной активации: 1 – лен, 2 – пенька, 3 – джут

Содержание лигнина в волокне, как было уже отмечено выше, непосредственно после плазменно-растворной обработки снижается незначительно, но увеличение ее продолжительности сказывается при последующей щелочной обработке волокна. Видимо, оставаясь в структуре, лигнин претерпевает существенные деструкционные изменения, глубина которых увеличивается с возрастанием дозы плазменно-растворной обработки. Необходимо отметить, что значительное влияние на деструкцию лигнина оказывает температура раствора в начале обработки. Наиболее эффективно протекает процесс при начальной температуре 90⁰С (табл. 2).

Возникают опасения, что при воздействии разряда наряду с активацией растворения лигнина могут иметь место и деструкционные процессы в самом волокне [11], что окажет негативное влияние на его прочностные характеристики. Поэтому было изучено влияние длительности разрядного воздействия на общую потерю массы волокна (табл. 3).

Таблица 3. Влияние длительности плазменно-растворной обработки на потерю массы лубяных волокон

Время обработки, мин	Потеря массы волокна, %					
	Льняное		Пеньковое		Джутовое	
	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок
10	2,1	11,4	4,6	12,0	1,5	6,8
15	4,7	12,4	6,9	13,8	4,3	10,8
20	6,1	13,5	9,0	18,0	6,2	14,4
25	7,9	20,1	11,1	21,4	8,5	16,9

Данные табл. 3 характеризуют влияние разрядной обработки на степень очистки волокон от общих примесей. Очевидно, что действие разряда инициирует деструкцию не только лигнина, но и всего комплекса сопутствующих веществ. При этом комбинированное воздействие кратковременной плазменно-растворной (10–15 мин) и химической (60 мин) обработок позволяет достичь той же степени очистки волокна, что и 2–3-часовая (в зависимости от вида волокна) обработка в щелочном растворе при 100⁰С [12]. Но после 25-минутной активации в плазменно-растворной системе и последующей щелочной обработки льняное и пеньковое волокна теряют около 20% своей массы. В работах [3, 12] по химической модификации лубяных волокон было установлено, что для обеспечения процесса, безопасного с точки зрения сохранности целлюлозной составляющей, на стадии щелочной обработки предельными значениями потери массы волокна являются 12–13% для льна и 14–18% для пеньки. Следовательно, оптимальная длительность плазменно-растворной обработки в изучавшейся системе для льняного волокна не должна превышать 10–15 мин, для пенькового – 15–20, для джутового – 25–30 мин. Такая длительность плазменно-растворной активации и была выбрана для обработки волокна в воде. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание лигнина в волокне после плазменно-растворной обработки в воде

Волокно	Время плазменно-растворной обработки, мин	Исходное содержание лигнина в волокне, %	Содержание лигнина после двухстадийной обработки, %
Лен	10	4,0	1,9
Пенька	15	5,8	2,6
Джут	25	15,2	11,8

Можно видеть, что при разрядной обработке без применения щелочи степень делигнификации льняного волокна достигает 52,5%, а пенькового – 55%, что служит весьма высоким показателем удаления лигнина для этих целлюлозных материалов. Для джута (степень делигнификации 22%) такая обработка оказалась недостаточной, для повышения ее эффективности на обеих стадиях необходимы использование щелочных сред в совокупности с делигнифицирующими препаратами и увеличение продолжительности процесса.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что основные примеси лубяных волокон, в частности лигнин, претерпевают в процессе плазмохимических обработок глубокие деструкционные изменения, в результате которых и происходят их разрушение и удаление из срединных пластинок, скрепляющих элементарные волокна между собой в лубяных пучках. Следовательно, достигается одна из задач модификации лубяного сырья – расщепление грубых комплексных волокон на элементарные и тонкие комплексные с техническими характеристиками, обеспечивающими их дальнейшую переработку в качестве текстильного сырья. Плазменно-растворная обработка в сочетании с усовершенствованными традиционными технологиями может быть эффективным методом делигнификации лубяных волокон.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №08-03-57500 р.цр.а и Гос.контракта 02.513.11.3229

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев М.А.* Химия льна и лубоволокнистых материалов. М.: Гизлегпром. 1963. 141 с.
2. Справочник по химической технологии обработки льняных тканей. М.: Легкая индустрия. 1973. 408 с.
3. *Губина С.М., Стокозенко В.Г.* Теоретические и технологические аспекты химической котонизации. Текстильная промышленность. 2006. № 1. С. 18–20.
4. *Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Губина С.М., Григорьев С.В.* Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2007. № 13. С. 96–100.
5. *Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260–278.
6. *Maximov A.I.* Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions. Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. № 1–2. P. 1–8.
7. *Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Nikiforov A.U., Titova J.V.* The Observation of Plasma Structures in Electrolyte Solution. Plasma Chem. and Plasma Proc. 2006. V. 26. N 1–2. P. 205.
8. *Максимов А.И., Никифоров А.Ю.* Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. 2007. Т.41. № 6. С. 513–519.
9. *Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование высокомолекулярных соединений. Возможности и ограничения // Химические волокна. 2004. № 5. С. 22–25.
10. *Оболенская А.В. и др.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность. 1965.
11. *Титова Ю.В., Воронова М.И., Максимов А.И.* Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С.817–820.
12. *Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Губина С.М., Ермолаева Н.А.* Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. № 5. С. 35–38.

Поступила 03.09.08

Summary

Delignification processes of rough bast fibers under the action of face discharge were under study. The residual lignin and fiber mass losses were determined after plasma-solution treatment and after further shorter chemical one with reduced alkalinity. Such two-stage treatment was shown to be effective as far as delignification degree was 68 % for flax, 64 % for hemp and 39% for jute.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ

*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
ул. Лоцманская, 3, г. Санкт-Петербург, 190008, Россия, eaivliev@mail.ru*

Введение. Одной из основных проблем нефтедобывающей промышленности является неполная (как правило, не более 40%) добыча нефти первичными методами из нефтяного пласта. Для некоторых нефтяных пластов, содержащих запасы высоковязкой нефти, за счет собственной потенциальной энергии пласта удается добыть не более 10–15%. В последующем на нефтяной пласт, для повышения эффективности нефтяного коллектора, осуществляется дополнительное воздействие вторичными методами. Основные из них связаны с вытеснением нефти путем закачки в пласт через дополнительные скважины-инъекторы различных водных растворов, которые позволяют повысить нефтедобычу еще на 15–20% [1].

В нефтяных пластах нефть насыщает пустоты, трещины и каверны между твердыми фракциями породы, слагающими нефтеносные пласты. Большинство нефтяных месторождений расположено в осадочных породах, которые являются хорошими коллекторами нефти. В продуктивной зоне пласта кроме нефти находится также и связанная вода. В большинстве коллекторов она составляет 20-30% от объема порового пространства [2].

Во всем мире существует большое количество заброшенных или законсервированных коллекторов, в которых остается еще достаточное количество нефти. Повышение нефтеотдачи всего на 1% равносильно открытию нового месторождения.

В физико-химическом отношении нефть представляет собой смесь углеводов и органических соединений. Плотность нефти 820–950 кг/м³, электропроводность колеблется в широких пределах 10⁻⁶–10⁻¹⁴ См/м, электрокинетический потенциал составляет обычно 40–150 мВ [3].

Помимо гидравлических методов исследуются возможности вторичного воздействия на пласт различными физическими полями - тепловыми, ультразвуковыми, магнитными, высокочастотными, электромагнитными, а также их комбинациями [1]. Наряду с традиционными вторичными методами повышения эффективности нефтяных коллекторов несомненными перспективами обладают методы, основанные как на электрической обработке коллекторов в целом, так и призабойной зоны, непосредственно прилегающей к нефтедобывающей скважине [4].

Анализ известных технических решений. Выполненный анализ литературной и патентной информации позволяет выделить следующие способы и методы электрической обработки нефтяных коллекторов.

Использование постоянного, переменного и высокочастотного тока для прогрева нефтяного пласта и создания явлений электрофореза. При наличии пластов с кварцевым песком при пропускании высокочастотного тока возникает пьезоэффект, то есть колебания кварцевых песчинок и соответственно повышенное выделение из нее нефти [5].

Воздействие на зону около добывающей скважины однополярным электрическим током перед началом эксплуатации. Положительный результат достигается за счет комплекса электрокинетических эффектов. При этом увеличенная проницаемость пласта сохраняется и после прекращения действия электрического тока [6].

Воздействие на зону около добывающей скважины электрическим током для разогрева этой зоны до температуры, исключающей кипение поровой влаги [7].

Использование совместного электроосмотического и теплового действия постоянного электрического тока для создания в нефтесодержащем пласте минерализованного канала, для чего после подключения скважин к источнику питания в катодную скважину подается минерализованная жидкость, а величина тока ограничивается температурой кипения минерализованной жидкости [8].

Использование явления электрофореза, для чего к добывающей скважине подключается положительный полюс источника питания, а к дополнительному электроду – отрицательный [9].

Посредством пропускания ниже призабойной зоны переменного электрического тока грунт разогревается до 130–150⁰С, и образованный температурный фронт вытесняет нефть в направлении добывающей скважины [10].

Управление проницаемостью прилегающей к добывающей к скважине призабойной зоны импульсным током. Увеличение проницаемости достигается за счет механического разрушения цементирующих веществ в тонких капиллярах, лимитирующих скорость фильтрации [11].

Воздействие на призабойную зону добывающей скважины электрическим разнополярным импульсным током с амплитудой до 3000А со скважностью импульсов 1–3 и крутизной заднего фронта импульса 10–150 мкс. Положительный эффект достигается не только за счет электрокинетических и термодинамических эффектов, но и за счет резонансных свойств нефтесодержащего пласта [12].

За счет создания между анодным электродом и добывающей скважиной (катодом) напряжения постоянного тока 150–450 В и плотности тока 0,1–10 А/см² вызываются химические и ионно-плазменные процессы, в результате которых на обсадной трубе (катоде) выделяются водород и щелочь, способствующие снижению поверхностного натяжения нефтяной пленки и растворению остаточных нефтебитумов [13].

Совместное действие постоянного и переменного тока с амплитудой, обеспечивающей иницирование в нефти окислительно-восстановительных реакций для разложения содержащихся в ней полициклических соединений, на соединения с низкой молекулярной массой и гидрирование нефти [14].

Совместное действие постоянного электрического тока и подаваемого в перфорированные электроды аноды под давлением 1,5–5 атм раствора электролита (водный раствор NaCl или неорганических кислот) [15]. Данный способ позволяет выполнить электроосмотическое вытеснение нефти в направлении к добывающей (катодной) скважине в нефтяных пластах с малым водонасыщением.

Выполненный анализ показывает многообразие методов и способов электрической обработки. Каждый из них требует дополнительного исследования эффективности и практической реализуемости, что, естественно, невозможно осуществить в рамках одной статьи. Поэтому в дальнейшем ограничимся методами, основанными на использовании электроосмотических сил, которые возникают в капиллярно пористых средах при воздействии на них постоянного электрического поля. В ряде случаев эти методы могут оказаться более эффективными, чем гидравлические.

Электроосмотическое воздействие на призабойную зону нефтяного коллектора.

Положительный эффект от использования электроосмоса для вытеснения нефти водой по сравнению с гидравлическим вытеснением может наблюдаться тогда, когда нефтяной коллектор является мелкопористым.

Поровая влага представляет собой водный раствор электролита. При этом на границе капилляров образуется двойной электрический слой, диффузионная часть которого состоит, как правило, из положительных ионов-катионов. Концентрация катионов оказывается выше, чем анионов, поэтому при электроосмосе результирующий поток влаги будет направлен от анода к катоду. Одной из особенностей электроосмоса, по сравнению с обычной гидравлической фильтрацией, является иная зависимость скорости движения жидкости от радиуса пор. В наиболее общем случае можно представить две модели распределения двух жидкостей (воды и нефти) в поровом пространстве. В первом случае частицы воды и нефти чередуются друг с другом в поровом пространстве, во втором – две жидкости располагаются параллельно поверхности поры. Тогда в первом случае говорят об электроосмотическом вытеснении при поступлении воды извне в нефтяной пласт, а во втором случае – о совместном электроосмотическом течении двух жидкостей под действием электрического поля [4].

Практическая реализация электроосмотического метода требует существенных затрат электроэнергии. Потребляемая мощность определяется напряжением источника постоянного тока и сопротивлением растеканию между анодным и катодным электродами.

На рис. 1 представлены возможные схемы создания электроосмотического потока к призабойной зоне добывающей скважины, где 1 – источник постоянного тока, 2 – добывающая скважина, 3 – дополнительная скважина, 4 – нефтесодержащий слой, 5 – катодный электрод, 6 – анодный электрод, 7 – изоляционная вставка, 8 – дополнительный поверхностный электрод.

Если источник постоянного тока подключается непосредственно к верхним основаниям скважин, то большая часть тока (соответственно и электрической энергии) расходуется на обработку сло-

ев земли, не содержащих нефти (рис. 1,а). Более экономичным является подключение источника питания к нижним частям скважин с изоляцией последних от основной скважины (рис. 1,б). Использование вместо вспомогательной скважины поверхностного анодного электрода (рис. 1,в) приводит к существенному увеличению сопротивления растеканию и, как следствие, к неоправданно высоким энергозатратам. Минимальных энергозатрат удастся достичь, если подвергать электрообработке не весь нефтяной пласт, а только призабойную зону около добывающей скважины. Кроме того, в добывающей скважине размещается насосное оборудование, поэтому опускать в нижнюю часть добывающей скважины каких-либо электрических кабелей и электродов в большинстве случаев невозможно. Таким образом, наиболее практически реализуемыми и обеспечивающими минимальные энергозатраты являются способы электроосмотической обработки призабойной зоны, представленные на рис.1,г,д. При этом в силу значительно меньшего удельного электрического сопротивления металлической скважины (по сравнению с окружающим грунтом) основание добывающей скважины будет работать как биполярный электрод, вследствие чего достигается существенное снижение сопротивления растеканию между анодным и катодным электродами.

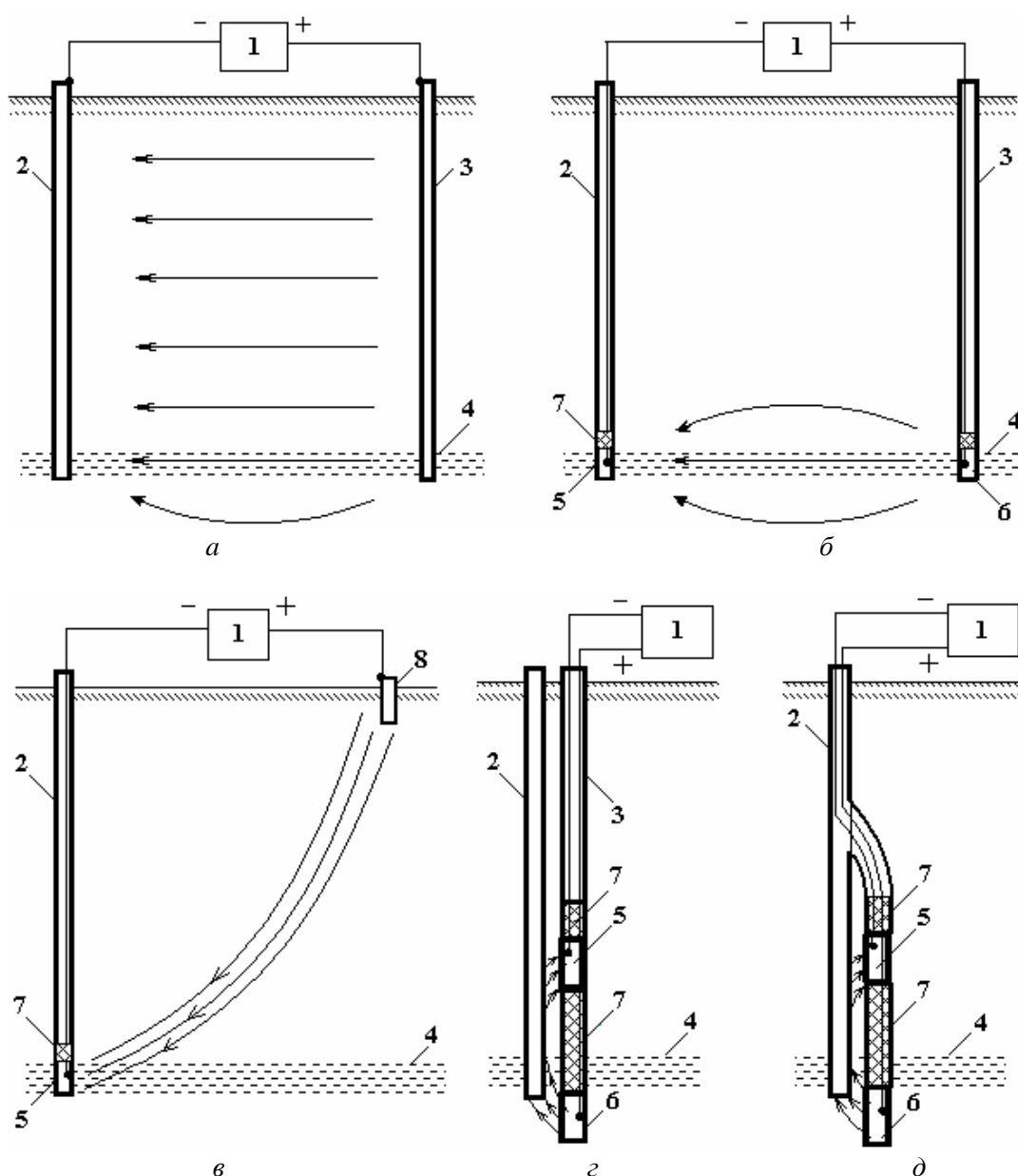


Рис. 1. Схемы подключения источника постоянного тока для создания электроосмотического потока к призабойной зоне добывающей скважины

Лабораторный эксперимент

Для обоснования возможности минимизации энергозатрат при реализации электроосмотического метода повышения нефтеотдачи по схемам рис. 1,г,д был выполнен лабораторный эксперимент, результаты которого представлены ниже.

Схема лабораторной установки приведена на рис. 2. В пластмассовом боксе 1 находится 4-слойная среда. Слой *c* – нефтенасыщенная смесь, слои *b* и *d* – глина, слой *a* – парафин. Толщины слоев $c=15$ см, $d=5$ см, $b=10$ см, $a=1$ см. Перфорированные металлические трубки 2 находились на расстоянии 40 см друг от друга. Анодный и катодный электроды 3 – металлические цилиндры диаметром 4 мм и длиной 10 мм – расположены на расстоянии 5 см от ближней перфорированной трубки. Перфорированные трубки в верхней части закрыты изоляционными пробками 5. Из бака 6 в нефтесодержащий слой поступал 1% раствор поваренной соли 7. Раствор, прошедший через нефтесодержащий слой через патрубок 8, поступал в накопительную емкость 9.

Лабораторный эксперимент проводился в три этапа.

На первом этапе при отключенных ключах K_1 и K_2 из бака 6 через перфорированные трубки 2 через нефтенасыщенный слой *c* фильтровался 1% водной раствор NaCl. При этом из патрубка 8 в бак 9 в течение 10 минут поступал аналогичный прозрачный водной раствор NaCl.

На втором этапе замыкался ключ K_1 , и между электродами протекал ток 100 мА. Через 1,5 минуты после начала электроосмотической обработки начался выход нефти. Через 35 минут источник питания выключался, при этом скорость фильтрации жидкости снизилась примерно в 10 раз, а выход нефти полностью прекратился. Затем источник питания посредством ключа K_1 снова включался, и через 2 минуты скорость фильтрации достигала прежнего значения с одновременным выходом нефти.

На третьем этапе после получасового отключения источника питания напряжение подавалось посредством замыкания ключа K_2 между дополнительными электродами 3, установленными в непосредственной близости от перфорированной металлической трубки 2 (ключ K_1 находился в отключенном состоянии). Одновременно из бака 6 фильтровался водной 1% раствор NaCl. Наблюдалась картина, полностью аналогичная второму этапу лабораторного эксперимента.

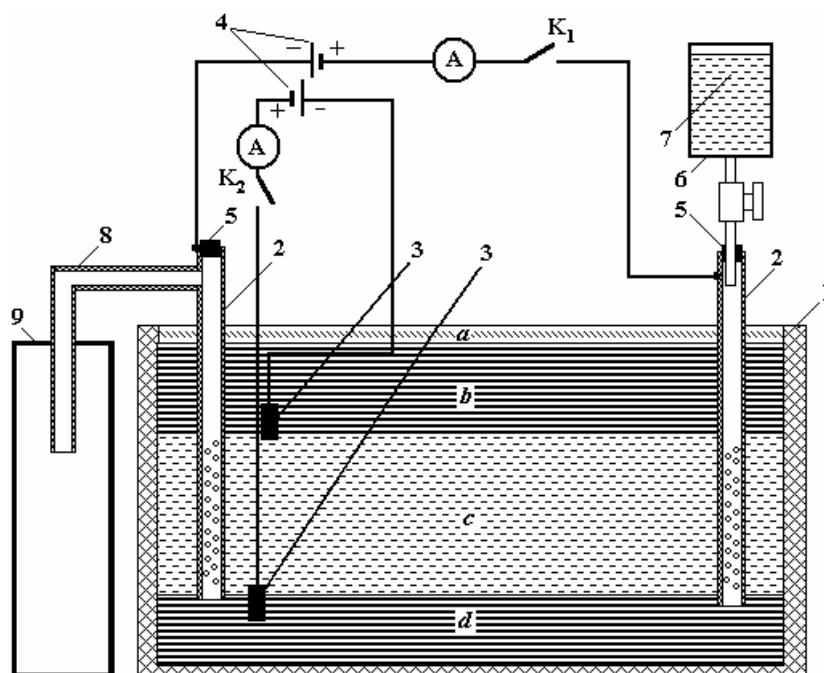


Рис. 2. Схема лабораторной установки

Таким образом, лабораторный эксперимент подтверждает возможность применения электроосмоса для увеличения выхода нефти без использования в качестве электродов самих скважин [16].

Выводы

1. Применение электроосмотической обработки как нефтяных коллекторов, так и призабойной зоны скважины наиболее целесообразно для мелкопористых нефтесодержащих слоев. В этом случае электроосмотическая фильтрация к добывающей скважине более эффективна, чем гидравлическая.

2. Для минимизации энергозатрат при электроосмотической обработке электроды для создания электроосмотического потока следует располагать непосредственно у добывающей скважины (в призабойной зоне). Последняя в этом случае должна работать как биполярный электрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сургучев Л.М. Применение методов повышения нефтеотдачи и перспективы их применения за рубежом // Нефтяное хозяйство. 1987. № 5. 1987. С. 72–76.
2. Амелин И.Д., Андриасов Р.С., Гиматудинов Ш.К. Эксплуатация и технология разработки нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1978. 356 с.
3. Дроздов Н.Г. Статическое электричество в промышленности. М.: Госэнергоиздат, 1949. 280 с.
4. Тихомолова К.П. Электроосмос. Л.: Химия, 1989.
5. Авторское свидетельство SU77736, Класс 4а 41, Способ электрофизической обработки нефтяного пласта/ Ганин В.А., Часовников А.С. Оpubл. 13.12.1948.
6. Авторское свидетельство SU899867, МКИ⁵ E21В 43/00, Способ эксплуатации гидрогеологической скважины/ Ткаченко Ю.Г, Фазлуллин М.И., Шарапанов Н.Н., Пантелеев В.М., Черняк Г.Я. Оpubл. 23.01.1982. Бюл. № 3.
7. Авторское свидетельство SU1273514, МКИ⁵ E21В 43/28, Способ подготовки скважины к эксплуатации/ Абдульманов И.Г., Попов Е.А., Селяков В.И., Кулаков В.В. Оpubл. 30.11.1986. Бюл. № 44.
8. Авторское свидетельство SU1596112, МКИ⁵ E21В 43/25, Способ создания в пласте канала с минерализованной жидкостью/ Носов П.И., Афанасьева О.В., Латыпов М.И., Михайлов А.П. Оpubл. 30.09.1990. Бюл. № 36.
9. Авторское свидетельство SU1670109, МКИ⁵ E21В 43/25, Способ освоения пласта/ Кукуруза В.Д., Кукуруза А.Ф. Оpubл. 15.08.1991. Бюл. № 30.
10. Авторское свидетельство SU1694872, МКИ⁵ E21В 43/25, Способ разработки нефтяного месторождения/ Хван В.Е. Оpubл. 30.11.1991. Бюл. № 44.
11. Патент WO92/12326, МКИ⁵ E21В 43/26, Способ управления проницаемостью призабойной зоны/ Абдульманов И.Г., Попов Е.А., Селяков В.И., Солодилов Л.Н. Оpubл. 23.07.1992.
12. Патент RU2087682, МКИ⁵ E21В 43/25, Способ повышения производительности скважины (варианты) и устройство для осуществления способа/ Колмыков А.Ю., Мамедов В.М. Оpubл. 20.08.1997.
13. Патент RU2163662, МКИ⁵ E21В 43/25, Способ воздействия на нефтяной пласт/ Исаев М.К., Касимов Р.Г., Ягудин М.С. Оpubл. 27.02.2001.
14. Патент RU2303692, МКИ⁵ E21В 43/16, Электрохимический способ вторичной добычи нефти путем инициирования в ней окислительно-восстановительных реакций/ Уиттл Дж. К., Белл К.У. Оpubл. 08.05.2003. Бюл. № 21.
15. Патент RU2275499, МКИ⁵ E21В 43/24, Способ добычи вязкой нефти из пласта/ Балыхин Г.А., Петров Н.В., Воробьев А.Е., Машковцев И.Л., Марко А., Деб С.Н. Оpubл. 27.04.2006. Бюл. № 12.
16. Патент RU 93029463, МКИ⁵ E21В 43/00, Способ повышения дебита низкопроницаемых пластов/ Ивлиев Е.А., Иоссель Ю.Я., Липатов В.В., Редькин П.П. Оpubл. 27.05.96. Бюл. 5.

Поступила 30.07.08

Summary

In the article features of secondary oil production with application of electric processing of well bottom zones are considered. Special attention is focused on electroosmotic method. The data of laboratory experiment confirms efficiency of electroosmotic processing of well bottom zones of oil production.

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ЛАМП ДЛЯ БАКТЕРИЦИДНОЙ ОБРАБОТКИ

*Объединенный институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, 19, стр.2, г. Москва, 125412, Россия, vasilyak@yandex.ru*

Введение

Бактерицидная обработка воды, воздуха и поверхностей ультрафиолетовым (УФ) излучением – экологически безопасный, экономичный и удобный в эксплуатации метод, который сочетает в себе высокую эффективность обеззараживания и отсутствие вредного влияния на воздух и воду [1–3]. В качестве источников бактерицидного УФ излучения [1–4] обычно используется электрическая дуга в парах ртути. Лампы низкого давления имеют высокий КПД (35–50%) преобразования электрической энергии в УФ излучение с длиной волны 254 нм при погонной мощности разряда до 2–3 Вт/см. Лампы высокого давления имеют низкий КПД (10–15%) в области бактерицидного УФ, однако их мощность на порядок выше, чем ламп низкого давления. Существенным недостатком ртутных бактерицидных ламп является наличие металлической ртути. В ртутных лампах низкого давления содержится от 3 до 10 мг ртути, а в лампах высокого давления – сотни миллиграмм. Постоянное повышение требований по экологической безопасности и введение дополнительных ограничений на использование металлической ртути стимулировали разработки новых источников бактерицидного УФ излучения. В последнее время достигнуты серьезные успехи в разработке нового поколения УФ ламп низкого давления, в которых источником паров ртути служит амальгама. Основная масса ртути находится в связанном состоянии (амальгаме), а в свободном – только 0,03 мкг на лампу, поэтому давление паров ртути при температуре до 50° С ниже ПДК. Эти лампы существенно безопаснее, чем люминесцентные, используемые для освещения. Амальгамные лампы имеют высокий КПД (35–45%) и ресурс 12000–16000 часов.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке безртутных источников УФ излучения на основе импульсных разрядов в инертных газах и их смесях с галогенами (эксимерные смеси) [2–5], в спектре излучения которых содержится значительная доля УФ излучения. Поскольку пиковая мощность импульса излучения ксеноновой лампы может составлять 3–10 МВт, то возникает естественный вопрос, есть ли различия при бактерицидной обработке сред УФ излучением такой импульсной лампы и обычных ртутных ламп. Широкий спектр импульсного разряда ставит также вопрос – влияет ли на процесс обеззараживания импульсное излучение видимого диапазона. Исследования дезинфекции импульсным излучением показали, что при превышении импульсом излучения пороговой мощности, помимо «обычного» бактерицидного действия, может реализоваться еще дополнительный механизм воздействия УФ излучения на микроорганизмы – импульсный нагрев [6–9]. В данной статье проанализированы оба механизма, условия их возникновения и возможности импульсных систем при бактерицидной обработке.

Механизмы дезинфекции импульсным излучением

1. Бактерицидное УФ излучение. УФ излучение из бактерицидного диапазона 205–315 нм всегда производит бактерицидное действие, которое заключается в поглощении УФ фотонов молекулами ДНК внутри клетки, разрывом связей в молекуле ДНК и образованием новых связей, в результате чего микроорганизм теряет способность к воспроизведению. Кривая эффективности бактерицидного воздействия УФ излучения в зависимости от длины волны хорошо согласуется с кривой поглощения УФ излучения молекулами ДНК. Максимум этой кривой находится в области 265 нм [1–3], поэтому излучение ртутных ламп низкого давления с длиной волны 254 нм обладает высокой бактерицидной эффективностью. Число выживших микроорганизмов N экспоненциально падает с ростом полученной энергии (бактерицидной дозы D), $N = N_0 \exp(-kD)$, где N_0 – число начальных микроорганизмов, k – константа, характеризующая степень чувствительности данного вида микроорганизма к УФ облучению. Величина УФ дозы, необходимой для десятикратного уменьшения, зависит от вида микроорганизма и для многих бактерий и вирусов лежит в области 2–20 мДж/см² [1, 3]. Для большинства практических применений величина бактерицидной дозы D определяется не пиковым зна-

чением интенсивности излучения, а интегралом бактерицидной облученности $E(\lambda, t)$ по времени воздействия t [1–4]:

$$D = \iint E(\lambda, t) S(\lambda) d\lambda dt,$$

где λ – длина волны, $S(\lambda)$ – относительная бактерицидная эффективность в зависимости от длины волны. На рис. 1 показан пример определения бактерицидной эффективности импульсной ксеноновой лампы $S_\lambda I_\lambda$, а также приведены относительная спектральная кривая бактерицидного действия S_λ и распределение энергии излучения по спектру импульсной ксеноновой лампы в диапазоне 200–300 нм I_λ .

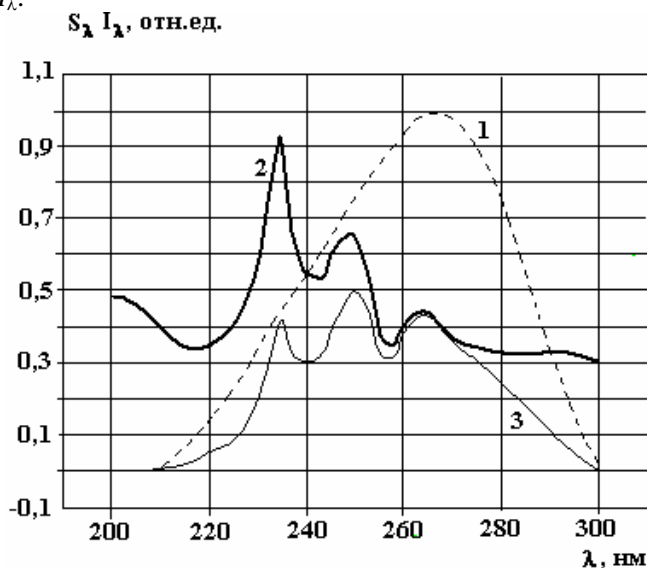


Рис. 1. Определение бактерицидной эффективности импульсной ксеноновой лампы $S_\lambda I_\lambda$. 1 – относительная спектральная кривая бактерицидного действия S_λ , 2 – распределение энергии излучения по спектру импульсной ксеноновой лампы в диапазоне 200–300 нм I_λ , 3 – произведение $S_\lambda I_\lambda$

2. Импульсный перегрев микроорганизмов. Вопрос об отличиях воздействия импульсного излучения по сравнению с непрерывным исследовался в США и Германии [6–14], в России [15, 16], Японии [17, 18], Иране [19], Канаде [20] и других странах. Первые исследования процесса дезинфекции мощными импульсными лампами были выполнены в Японии, и импульсная технология запатентована в 1984 году [17]. В ранних работах сделано предположение, что при мощном импульсном воздействии в процессе дезинфекции участвует не только УФ излучение, но и видимый свет. Однако через 15 лет было доказано, что в процесс обеззараживания импульсным излучением основной вклад вносят УФ фотоны [6–9].

К настоящему времени установлено, что импульсное излучение обладает бактерицидным действием и механизм его воздействия на микроорганизмы зависит от пиковой плотности мощности УФ излучения, причем для каждого вида микроорганизмов существует свое значение пороговой пиковой мощности. Согласно полученным данным [6, 7], механизм дезинфекции импульсным излучением имеет две составляющие: одна из них – общеизвестное воздействие бактерицидным УФ излучением, другая – разрушение микроорганизма в результате его перегрева при поглощении всего УФ излучения. При пиковой плотности мощности УФ излучения ниже пороговой обеззараживание определяется только УФ излучением бактерицидного диапазона 205–315 нм, и степень обеззараживания зависит от интегральной бактерицидной дозы согласно вышеприведенной формуле.

При высоких плотностях импульсного излучения, когда суммарная плотность мощности УФ излучения в спектральных диапазонах А, В, С (200–400 нм) выше пороговой, скорость подвода лучистой энергии превышает скорость сброса тепловой энергии микроорганизмом в окружающую среду, и происходит перегрев микроорганизма, приводящий к его дезинтеграции [7]. Экспериментально показано, что излучение в видимой области спектра не вносит существенного вклада в нагрев микроорганизмов. Уровень необходимой плотности мощности зависит от термостойкости облучаемых микроорганизмов и среды, их окружающей. Для стабильной дезинтеграции необходим нагрев до температуры более 130°C, при которой происходят необратимые изменения, вплоть до закипания жидкости внутри микроорганизма и выброса ее наружу. Пример такого разрушения представлен на рис. 2 при облучении спор плесени *Aspergillus Niger* двумя импульсами с пиковой плотностью УФ излучения

33 кВт/см² [7]. Хорошо видна разорванная пустая оболочка. Согласно расчетам [7], для импульсного нагрева до таких температур бактерий *e-coli* необходимо получать пиковую плотность мощности излучения на обрабатываемой поверхности в воздухе (10³ Вт/см²) и в воде (10⁴ Вт/см²) (рис. 3). Как следует из расчетов, нагрев начинает сказываться уже при значениях 10² Вт/см² в воздухе и 10³ Вт/см² в воде, поскольку для многих микроорганизмов нагрев до температуры 70°C является критическим. Перегрев зависит от свойств окружающей среды. Для воды мощности излучения должны быть выше, поскольку теплопередача от микроорганизма в воде выше, чем в воздухе. По этой же причине перегрев и дезинтеграция микроорганизмов на поверхности из воска или парафина выше, чем на металлической поверхности. Отметим, что при столь высоких плотностях импульсной энергии наблюдались оплавления поверхности парафина [6, 7].

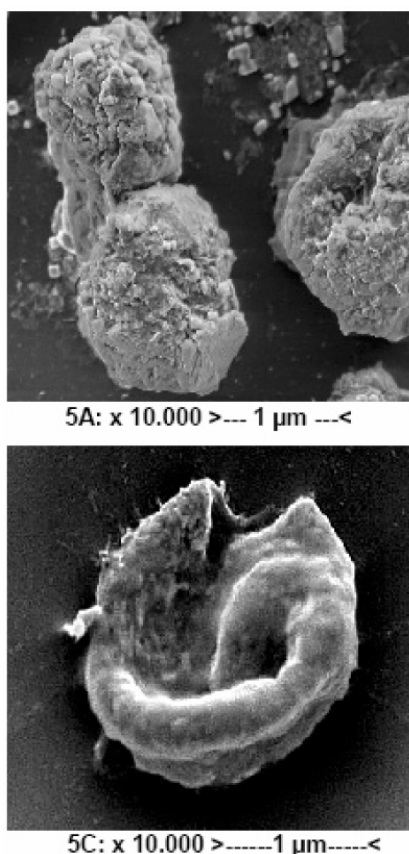


Рис. 2. Воздействие импульсного излучения на споры *Aspergillus Niger*. На фотографиях указан масштаб. 5А – исходные споры. 5С – одиночная спора *Aspergillus Niger* после воздействия 2 импульсов излучения с пиковой мощностью 33 кВт/см². Вершина споры разорвана перегретой внутриклеточной жидкостью, которая вылетела из споры наружу. Вокруг споры образуется кратер из вылетевших остатков [6, 7]

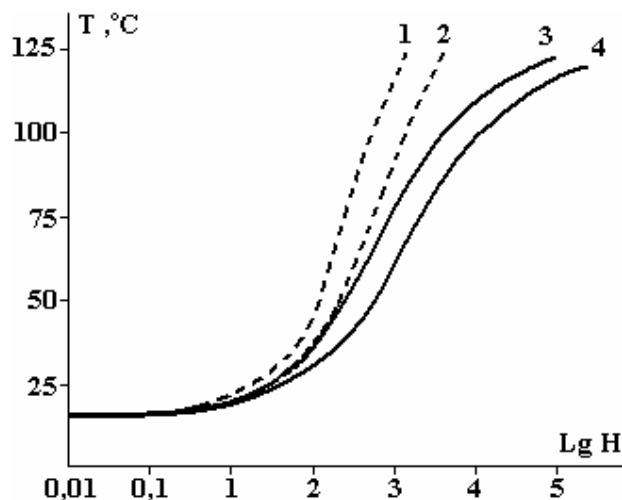


Рис. 3. Рассчитанные температуры нагрева для бактерии *e-coli* в зависимости от пиковой плотности мощности H (Вт/см²) УФ излучения в воздухе (1, 2) и в воде (3,4) для двух длительностей импульса: 100 (1 и 3) и 1 мс (2 и 4) [6, 7]

Еще раз отметим, что основной вклад в нагрев микроорганизмов дает УФ излучение, а не видимый свет или инфракрасное излучение. Скорее всего это связано с тем, что УФ излучение поглощается на меньшей глубине, чем видимое или инфракрасное, а также с тем, что при размерах мишени микрон и менее на процессы рассеяния и поглощения фотонов оказывает влияние волновая природа света, длинноволновые фотоны будут больше рассеиваться и огибать микрочастицу, чем УФ фотоны. Экспериментально показано, что импульсного перегрева и разрушения микроорганизмов можно достичь и при использовании только мягкого УФ излучения из областей А и В (280–400 нм), если его интенсивность выше пороговой, что позволяет обеспечить дезинфекцию без применения жесткого бактерицидного УФ излучения из области С (200–280 нм).

Кроме величины пиковой мощности необходимо обеспечить подвод энергии к мишени, достаточной для нагрева. Если импульс излучения очень короткий, например менее 1 мкс, то этого времени может не хватить для нагрева микроорганизма. Другими словами, для реализации перегревного механизма необходимо обеспечить и импульсную мощность излучения, чтобы подвод энергии был выше, чем сброс тепла от микроорганизма в окружающую среду, и поглощенную дозу энергии для того чтобы ее хватило для нагрева микроорганизма до высокой температуры. Так как воздействие этих температур кратковременно, их может оказаться недостаточно для дезинтеграции спор и некоторых видов бактерий, так же как при обычном нагреве необходимо определенное время воздействия для разрушения всех микроорганизмов данного типа.

Источники УФ излучения

Основными факторами, определяющими эффективность источников УФ излучения, являются: бактерицидная эффективность, бактерицидный поток лампы, ресурс, падение бактерицидного потока к концу срока службы лампы, компактность и стоимость блока запуска и питания (ПРА), безопасность и технологичность использования источника бактерицидного излучения.

Применение бактерицидных газоразрядных ламп, в которых основным излучающим элементом является атом ртути, обусловлено тем, что он имеет резонансный электронный переход с длиной волны излучения 253,7 нм, что близко к максимуму кривой бактерицидной чувствительности. В ртутных и амальгамных лампах низкого давления КПД преобразования вложенной в лампу электрической энергии в излучение на длине волны 253,7 нм достигает 35–50% [1–3], что составляет более 90% всего УФ излучения. В этих источниках давление инертного газа составляет 800–5000 Па, а давление паров ртути – 10–15 Па. Амальгамные лампы, благодаря троекратно повышенной погонной мощности УФ излучения по сравнению с ртутными лампами низкого давления позволяют эффективно решать задачи бактерицидной обработки воздуха, воды и поверхностей. Использование электронных компактных ПРА, работающих на частоте 20–50 кГц, позволило повысить КПД системы лампы-ПРА, увеличить срок службы лампы до 16000 часов и варьировать электрическую мощность лампы в процессе ее работы. Высокий бактерицидный КПД, удобство работы с ПРА, ресурс более 1000–16000 часов и относительная дешевизна привели к широкому использованию ртутных и амальгамных ламп низкого давления.

Дуговой разряд при высоком давлении паров ртути 10^3 – 10^5 Па имеет более низкий КПД в области бактерицидного УФ излучения – 15%, а с учетом кривой бактериальной эффективности это значение снижается до 10–11% [4]. Практически все промышленно выпускаемые бактерицидные ртутные лампы высокого давления излучают УФ излучение с длиной волны менее 200 нм, что приводит к наработке высокотоксичного озона. Ртутные лампы низкого давления изготавливают в основном из боросиликатного стекла или специальных сортов кварца, которые не пропускают коротковолновое излучение и исключают наработку озона, что выгодно отличает их от озonoобразующих ламп.

Основным заявляемым преимуществом импульсных ксеноновых ламп является большая пиковая мощность в импульсе, которая достигает 5–50 МВт при длительности импульса 1–200 мкс. Первоначально ксеноновые лампы были разработаны для накачки твердотельных лазеров, а затем стали применяться и для обеззараживания. Спектральный состав излучения зависит от плотности разрядного тока (рис. 4) [6, 7] и схемы включения лампы. На диапазон длин волн от 200 до 300 нм приходится 25–30% всего излучения в диапазоне 100–1100 нм и 40% на весь УФ диапазон. Соответственно бактерицидная эффективность составит 10–13% от суммарного излучения лампы. На рис. 1 приведена бактерицидная эффективность импульсной ксеноновой лампы. Полученный результат согласуется с данными для ксеноновых ламп типа ИНП-7/120 и ИФП-8000 [1, 3]. С учетом потерь на пропускание колбы лампы и тепловых потерь бактерицидная эффективность составит ~10% от вкладываемой в лампу электрической энергии. Широкий спектр излучения импульсных ксеноновых ламп скорее недостаток, чем преимущество, так как его коротковолновая часть может приводить к нежелательному образованию озона, к побочным химическим реакциям и наработке вредных для человека соединений. Для уменьшения интенсивности излучения в коротковолновой области спектра уменьшают плотность тока в лампе (рис. 4), пиковая мощность излучения при этом тоже уменьшается. Также используют дополнительные защитные пленки или специальные сорта кварца, однако это значительно увеличивает стоимость ламп и уменьшает ресурс из-за поглощения УФ излучения кварцевой колбой.

Срок службы импульсных ксеноновых ламп определяется числом вспышек, которые может обеспечить лампа. Чем выше энергия импульса, тем меньше число срабатываний лампы, которое варьируется от 10^3 до 10^8 импульсов. Средняя мощность лампы регулируется изменением частоты следования импульсов. При частоте вспышек 30 Гц и ресурсе 10^8 импульсов получаем время непре-

рывной работы лампы менее 1000 часов. При практическом применении импульсных ламп падение УФ излучения к концу срока службы составляет 25–50%.

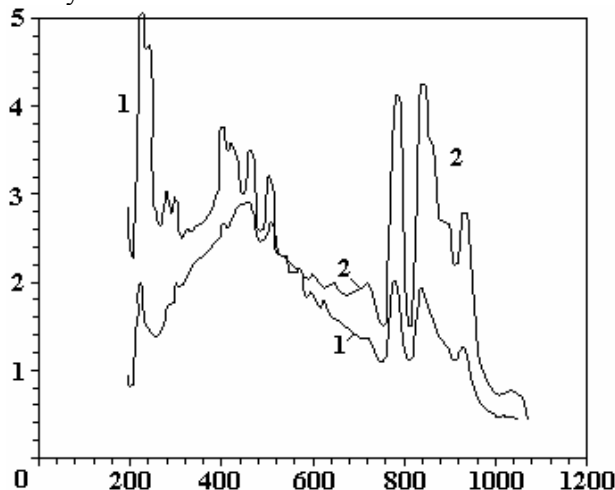


Рис. 4. Спектр излучения импульсной ксеноновой лампы при плотности тока 6,5 (1) и 1 кА/см² (2). [(Technical Bulletins and Catalogues on Flash lamps by Perkinelmers Opto-Electronics Corp. (former EG&G Corp.), 1989-1999. Address: 35 Congress Street, Salem, Ma, USA)]

Для зажигания импульсных ксеноновых ламп используют две основные электрические схемы, в которых в качестве накопителя энергии служат импульсные конденсаторы. В одной схеме импульсная лампа постоянно подключена к конденсатору и к лампе постоянно приложено рабочее высокое напряжение 1–5 кВ. Для получения разряда на лампу от специальной схемы подается высоковольтный импульс амплитудой 10–30 кВ, который инициирует электрический пробой. В другой схеме между накопительным конденсатором и лампой находится высоковольтный ключ, например искровой разрядник или тиратрон. Использование коммутатора увеличивает стоимость импульсного источника питания и уменьшает его ресурс. Применение мощной импульсной высоковольтной техники значительно увеличивает габариты и сложность источника питания для импульсных ламп и предъявляет повышенные требования по безопасности при работе с этим оборудованием.

Таким образом, импульсные источники УФ излучения характеризуются высокой (до 50 МВт) пиковой мощностью, бактерицидной эффективностью УФ излучения около 10%, сроком службы около 1 000 ч и громоздким высоковольтным источником питания. Лампы с высокой удельной нагрузкой, такие как ртутные лампы высокого давления и импульсные ксеноновые лампы, требуют интенсивного теплоотвода, что делает конструкцию оборудования на их основе более сложной по сравнению к оборудованию с ртутными или амальгамными лампами низкого давления.

Возможности импульсного УФ обеззараживания

1. При импульсной мощности в зоне обеззараживания ниже пороговой (1–3 кВт/см²) импульсные источники УФ излучения могут быть использованы аналогично обычным бактерицидным лампам. В этом случае бактерицидное воздействие зависит от доли УФ излучения бактерицидного диапазона, которая составляет около 25% от всего импульса излучения [2–4, 6] и около 40% от УФ излучения всех УФ диапазонов (А, В и С) [6]. Согласно действующим методическим указаниям, бактерицидный эффект УФ излучения определяется не пиковым значением интенсивности излучения, а интегралом бактерицидной облученности по времени воздействия в соответствии с приведенной формулой. Соответственно бактерицидная эффективность и бактерицидный КПД преобразования энергии импульсных ламп составят 10–13% от суммарного излучения лампы [4], что в несколько раз ниже, чем ртутных ламп низкого давления, и примерно соответствует ртутным лампам высокого давления. Тем не менее применение импульсных ламп может быть необходимым в специальных производствах и условиях, где не допускается наличие ртути, либо для повышения экологической безопасности.

При обеззараживании воздуха в помещении с помощью импульсной лампы с низкой частотой вспышек могут возникнуть проблемы. Воздух в помещениях перемешивается под действием вентиляции и конвекционных потоков с характерными скоростями движения воздуха не более 0,1–0,2 м/с в помещениях с людьми для их комфортного пребывания. Излучение одного импульсного источника эффективно обеззараживает воздух рядом с ним, однако вследствие сильного убывания интенсивности излучения с расстоянием оказывает малый эффект на удаленные области. Как следствие – сум-

марное время обработки должно быть достаточно большим для перемешивания воздуха в комнате и количество импульсов должно быть большим, что сводит на нет преимущества мощного импульсного источника. Отметим, что эффективность обеззараживания воздуха в помещении стационарными открытыми облучателями малой мощности доказана многолетней практикой [1, 3, 21] и установлены практически необходимые мощности непрерывного УФ излучения для большинства используемых помещений. При постоянном облучении вся вода или воздух получают некую среднюю дозу УФ излучения.

Аналогичная ситуация при низкой частоте вспышек может реализоваться и при обеззараживании воздуха или воды в проточном режиме, например в установках закрытого типа, где облучение производится в полностью закрытой камере, через которую проходит воздух или вода. Вследствие достаточно малого времени пребывания обрабатываемой среды в зоне облучения необходимо обеспечить достаточно высокую частоту вспышек для надежного обеззараживания проходящего воздуха или воды.

Итак, если плотность мощности УФ излучения меньше пороговой, то единственное преимущество импульсного источника – это возможность в течение очень короткого, по сравнению с ртутной лампой, промежутка времени произвести дезинфекцию, например медицинских материалов или упаковки [11–14, 22].

2. При плотности мощности УФ излучения выше пороговой ($1\text{--}3\text{ кВт/см}^2$) и при достаточной длительности импульса появляются дополнительные возможности обеззараживания, поскольку будут работать оба механизма, описанных выше. Эффективность обеззараживания может многократно возрасти. Импульсную термическую дезинфекцию или стерилизацию можно проводить по отношению к микроорганизмам, устойчивым к бактерицидному УФ излучению. Кроме этого появляется дополнительная возможность стерилизовать пищевые продукты, биологические растворы, медицинские материалы, контактные линзы или другие образцы только мягким УФ излучением из областей А и В [6, 7, 14], если жесткое бактерицидное излучение из области С не применимо из-за инициирования нежелательных химических реакций или повреждения образца, например медицинских препаратов или пищевых продуктов. Можно производить стерилизацию упаковочного материала и образцов внутри упаковки импульсным УФ излучением, проходящим через материал упаковки [5–8, 11, 13]. Есть исследования [15], в которых импульсное УФ излучение из областей А и В применялось в медицинских целях для лечения поверхностных ран и язв.

Однако при этом способе в условиях, отличающихся от тестовых испытаний, могут быть получены неудовлетворительные результаты. Термическая дезинтеграция микроорганизмов принципиально отличается от механизма воздействия бактерицидного УФ излучения на ДНК, поэтому эффективность обеззараживания, полученную опытным путем на малых расстояниях от импульсного источника, где интенсивность выше пороговой, нельзя экстраполировать и применять на больших расстояниях, поскольку интенсивность УФ излучения на единице площади уменьшается и механизм термической деструкции перестанет работать. Требуемые мощности излучения будут сильно занижены, а эффективность обеззараживания очень завышена. Например, пусть пиковая мощность УФ излучения равна 5 МВт, а длина лампы – 0,5 м. Если тестовые испытания проводить на расстоянии 10 см от оси лампы, то, принимая для оценки цилиндрический источник, получим пиковую плотность УФ излучения $1\text{--}2\text{ кВт/см}^2$, что достаточно для начала термической деструкции микроорганизмов в воздухе или на поверхности. На расстоянии 2 м источник приближается к точечному, поэтому плотность излучения падает обратно пропорционально квадрату расстояния и составит не более $20\text{--}50\text{ Вт/см}^2$, что существенно ниже пороговой, следовательно, термическая деструкция не работает. Если используется открытый облучатель для обеззараживания воздуха в помещении с расстоянием между стенами 4 м, то для реализации перегревного механизма импульсная мощность УФ излучения должна составлять $\sim 500\text{ МВт}$, что недостижимо для существующих импульсных ламп. Следовательно, реализовать перегревной механизм во всем объеме при обеззараживании помещений одиночными открытыми импульсными облучателями невозможно.

3. Работы по обеззараживанию воды и воздуха путем деструкции микроорганизмов при нагреве импульсным излучением находятся на стадии экспериментальных исследований, не разработана нормативная база по их применению, нет рекомендации и методики конструирования и применения промышленных установок, не определены минимальные значения пиковой плотности мощности излучения для дезинтеграции различных видов микроорганизмов и зависимость этих значений от условий внешней среды и длительности импульсов излучения, не выбраны типы микроорганизмов для надежной оценки качества оборудования.

Для практического применения метода импульсной термической дезинтеграции бактерий и спор необходим набор экспериментальных статистически достоверных данных о требуемых потоках мощности импульсного излучения для дезинтеграции каждого вида микроорганизмов и их зависимости от окружающей среды, скорости нарастания импульса мощности излучения и длительности воздействия импульса на микроорганизм. Из-за кратковременности воздействия перегрева его может оказаться недостаточно для дезинтеграции спор и некоторых видов бактерий. Необходимо провести испытания по каждому виду микроорганизмов. Сегодня такая база данных существует только для непрерывного УФ излучения на длине волны 254 нм. Проводить прямую аналогию доз, необходимых для обеззараживания ртутными и импульсными лампами, нельзя, поскольку дозы импульсного излучения могут отличаться от дуговых ртутных разрядов. Например, из приведенных в [23, 24] данных видно, что для некоторых микроорганизмов необходимые дозы импульсного УФ излучения могут быть как выше, так и ниже доз при непрерывном УФ облучении. Метод термической деструкции микроорганизмов импульсным УФ излучением требует дополнительных исследований для определения его возможностей на объектах с очень малыми размерами 100–300 нм, таких как вирусы, которые соизмеримы с длиной волны УФ излучения.

Примеры оборудования с импульсными лампами

В настоящее время во всех установках используют импульсные лампы с разрядом в инертном газе ксеноне. Установки для бактерицидной обработки с импульсными ксеноновыми лампами предлагают такие фирмы, как "LightStream" (США), "PurePulse Technologies, Inc." (США), "Xenon Corporation", "Steribeam" (Германия), "Мелитта" (Россия).

"LightStream" производит оборудование для обеззараживания воды с расходами 80–800 м³/час. Применяется одна ксеноновая лампа с импульсной мощностью 6 МВт с частотой следования импульсов 1–30 Гц. Средняя мощность УФ-С излучения 2400 Вт, потребляемая мощность 15 кВт, что эквивалентно КПД = 16%. Необходимая УФ доза определяется интегрированием по всему спектру и по времени действия импульса, причем импульсному излучению не приписывается никаких дополнительных преимуществ, в том числе и механизм импульсного перегрева. Естественно, что такие системы проигрывают ртутным лампам низкого давления по эффективности преобразования электроэнергии в УФ излучение, но не содержат ртути. Такой же подход к определению дозы бактерицидного УФ излучения и его эффективности принят и в оборудовании компании "Xenon Corporation".

Производимое "Steribeam" в Германии оборудование основано на эффекте деструкции при импульсном перегреве и представляет собой закрытые боксы. Оно предназначено для дезинфекции медицинских препаратов, растворов и инструментов, пищевых продуктов, упаковочных материалов и различных поверхностей для пищевой, медицинской, парфюмерной промышленности. Используются ксеноновые лампы вспышки с полной энергией 800 Дж, длительностью импульса 250 мкс, доля УФ излучения в С области (UVC) составляет 12–15%, UVB-10–12%, UVA-10–15%, доля всего УФ излучения – 40–42%. Полная доза на поверхности образца - 500-800 мДж/см², интенсивность УФ излучения на поверхности образца – 2–4 кВт/см². Поскольку в закрытых боксах образец находится на заранее определенном расстоянии от лампы, то интенсивность излучения и УФ доза на поверхности образца будут превышать пороговые значения, поэтому можно с уверенностью утверждать, что работают оба механизма обеззараживания. Оборудование не предназначено для обработки больших объемов или потоков жидкости и газа перегревным механизмом.

Открытые импульсные облучатели "Альфа-01" и "Альфа-05" компании "Мелитта-УФ" (Россия) предназначены для обеззараживания воздуха или поверхностей в помещениях. В этом случае плотность мощности импульсного излучения будет зависеть от размеров помещения, от расстояния до источника и места расположения источника. В паспорте установки "Альфа-01" указано, что частота следования импульсов – 2,5 Гц, потребляемая мощность – 2 кВт, производительность – 5000 м³/час, в предположении, что идет дезинфекция помещений с объемом 100 м³. Оценки показывают, что при пиковой мощности излучения установки "Альфа-01" 2–10 МВт в помещении объемом 60–100 м³ пиковая плотность мощности излучения во всем спектральном диапазоне на поверхности стен составляет 50–200 Вт/см², что ниже пороговой для реализации механизма термического разрушения, поэтому эффективность обеззараживания воздуха в таких помещениях будет зависеть только от полученной дозы бактерицидного УФ излучения. Эффективность обеззараживания будет зависеть от скорости перемешивания воздуха в помещении, как и в случае маломощной ртутной лампы. Проведем сравнение энергетических затрат импульсного и непрерывного источников. Для 99% обеззараживания помещения с объемом 100 м³ рекомендуемое время обработки установкой "Альфа-01" составляет 1,5 мин, что соответствует затратам электроэнергии 180 кДж. При использовании ртутных

ламп согласно РД [1] для 99% дезинфекции воздуха необходимо затратить в УФ диапазоне 260 Дж/м³ или 26 кДж для помещения 100 м³, что существенно меньше, чем энергетические затраты "Альфа-01". Для достижения того же эффекта при использовании ртутных ламп низкого давления в течение того же времени их УФ мощность будет составлять ~300 Вт, и при 30–40% эффективности работы ртутных УФ ламп их полная мощность составит менее 1 кВт.

Таким образом, применение импульсных ламп для бактерицидной обработки открытых помещений, воздуха или воды не имеет преимуществ по сравнению с традиционными ртутными лампами низкого давления. Не рекомендуется применять импульсные источники с низкой частотой следования для обеззараживания воздуха в помещениях и потоков воды или воздуха, поскольку невозможно обеспечить бактерицидную дозу во всем обработанном объеме.

Эксплуатация импульсных систем обеззараживания

Энергетические затраты при импульсном методе обеззараживания воды и воздуха сравнимы и даже выше, чем при использовании ртутных ламп низкого давления. На практике следует учитывать потери в системах импульсного питания, например в блоке питания лампы L7684 японской фирмы Hamamatsu потери составляют 50% от средней мощности лампы. Еще одним существенным недостатком данного метода является очень высокая стоимость оборудования. При одинаковом энергопотреблении (2 кВт) оборудование для импульсной стерилизации фирмы «Мелитта» стоит 12 000 евро, "Steribeam" – 88 000 евро, а стоимость оборудования с использованием амальгамных ламп низкого давления с той же потребляемой мощностью не превышает 1100 EURO. Ресурс импульсных ксеноновых ламп, импульсных конденсаторов и разрядников зависит от параметров разряда и составляет 10⁵–10⁸ импульсов или около 100–1000 часов непрерывной работы, а для технологических применений ресурс должен составлять 8000–10000 час. Оборудование с источниками импульсного УФ излучения пока не может конкурировать по энергетическим и финансовым затратам с традиционными ртутными лампами низкого давления в системах обеззараживания воды и воздуха в больших объемах. Однако для бактерицидной обработки материалов и упаковки мягким УФ излучением, а также в системах, где не допускается использование приборов, содержащих ртуть, ксеноновые лампы являются, по-видимому, наиболее приемлемым вариантом.

Применение мощной высоковольтной импульсной техники значительно увеличивает габариты и сложность силового питания для импульсных ламп, предъявляет повышенные требования по безопасности, требует высококвалифицированного обслуживающего персонала, повышает эксплуатационные расходы.

Для обеззараживания воды и воздуха путем деструкции микроорганизмов при нагреве импульсным излучением не разработана нормативная база по применению и эксплуатации промышленных установок, не выбраны типы микроорганизмов для надежной оценки качества оборудования.

Основные характеристики и возможности при бактерицидной обработке ртутными и импульсными ксеноновыми лампами приведены в таблице.

Выводы

1. Дезинфекция импульсным излучением зависит от пиковой мощности и длительности импульса УФ излучения. При мощности ниже пороговой (1–3 кВт/см²) обеззараживание осуществляется бактерицидным УФ излучением, необходимая доза которого определяется интегрированием импульса излучения по времени и по бактерицидному спектру. Импульсные ксеноновые лампы в несколько раз проигрывают по эффективности преобразования электроэнергии в УФ излучение экологически безопасным амальгамным лампам и могут быть использованы в специальных условиях, когда не допускается наличие ртути либо для повышения экологической безопасности. Если мощность импульсного УФ излучения меньше пороговой, то единственное преимущество – это возможность в течение короткого промежутка времени произвести обеззараживание, например медицинских материалов или упаковки.

2. При мощности импульса УФ излучения выше пороговой 1–3 кВт/см² работает еще один механизм стерилизации, когда в результате перегрева микроорганизма при поглощении УФ излучения в спектральных диапазонах А, В, С происходит его термическое разрушение. Излучение в видимой и инфракрасной областях спектра не вносит существенного вклада в нагрев микроорганизмов. Термическую стерилизацию при мощности выше пороговой можно проводить на расстояниях не более 10–15 см от лампы. Этот механизм позволяет проводить: 1) стерилизацию по отношению к микроорганизмам, устойчивым к бактерицидному УФ излучению, например плесени; 2) обеззараживание и стерилизацию только мягким УФ излучением из областей А и В, если жесткое бактерицидное излучение из области С неприменимо из-за инициирования нежелательных химических реакций или повреждения образца; 3) стерилизацию образцов внутри прозрачной упаковки. Можно стерилизовать

биологические растворы, медицинские материалы, контактные линзы или другие образцы, поверхности, пищевые продукты, производить стерилизацию упаковочного материала и образцов внутри упаковки импульсным УФ излучением, проходящим через материал упаковки. На больших расстояниях (~1 м) от лампы перегревной механизм не работает при существующих мощностях ламп.

Параметры ртутных и импульсных ксеноновых ламп для бактерицидной обработки.

Параметры	Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления	Амальгамная лампа	Импульсная ксеноновая лампа
Количество металлической ртути в лампе, мг	3–10	100–300 и более	0,00003 в парах	Нет
КПД бактерицидного излучения (с учетом кривой бактериологической эффективности), %	30–40	8–11	30–40	8–10
Ресурс лампы, тыс. часов	12–16	3–5	12–16	1 (при частоте 30 Гц)
Ресурс источника питания, тыс. часов	50	50	50	1–5
Масса источника питания, кг	0,2	5–10	0,5	5–30
Стоимость источника питания, евро	5–10	200–400	50–100	5000–10000
Гарантированное обеззараживание воздуха в помещениях или потоков воды и воздуха	Да	Да	Да	Частота повторения импульсов должна быть достаточно высокой. При низкой частоте импульсов некоторые объемы не получают необходимую дозу УФ излучения
Возможность использования перегревного механизма стерилизации	Нет	Нет	Нет	Позволяет стерилизовать микроорганизмы, устойчивые к УФ излучению, стерилизовать растворы и предметы внутри упаковок
Наработка озона и других побочных веществ	Нет	Есть	Нет	Есть
Простота эксплуатации	+	+	+	- Требуется высококвалифицированный персонал
Безопасность эксплуатации	+	- Нарабатывается озон	+	- Высокое напряжение (5–15 кВ) Нарабатывается озон
Эксплуатационные расходы	Низкие	Низкие	Низкие	Высокие
Наличие нормативной базы	Есть	Есть	Есть	Нет

3. Не рекомендуется применять импульсные источники с низкой частотой следования для обеззараживания воздуха в помещениях, а также потоков воды или воздуха, поскольку невозможно гарантированно обеспечить бактерицидную дозу во всем обработанном объеме.

4. Работы по обеззараживанию воды и воздуха путем деструкции микроорганизмов при нагреве импульсным излучением находятся на стадии экспериментальных исследований, не разработаны нормативная база по их применению, рекомендации, а также методики конструирования и приме-

нения промышленных установок, не определены минимальные значения пиковой плотности мощности излучения для дезинтеграции различных видов микроорганизмов и зависимость этих значений от условий внешней среды, не выбраны типы микроорганизмов для надежной оценки качества оборудования. Метод термической деструкции импульсным УФ излучением не может быть рекомендован к широкому применению до решения этих вопросов.

5. Стоимость оборудования на основе импульсных ксеноновых ламп на порядок больше, чем при использовании амальгамных ламп. Устройства с импульсными ксеноновыми лампами имеют более высокие энергозатраты, низкий ресурс, высокие эксплуатационные расходы, в них применяется высокое постоянное напряжение (~ 5 кВ) и импульсное (до 30 кВ), высоковольтные провода создают большую опасность. Для эксплуатации и обслуживания импульсных установок требуется высококвалифицированный обслуживающий персонал.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вассерман А.Л., Шандала М.Г., Юзбашев В.Г.* Ультрафиолетовое излучение в профилактике инфекционных заболеваний. М: Медицина, 2003. 208 с.
2. *Roger Phillips: "Sources and Applications of Ultra Violet Radiation"*, Academic Press, London LTD, 1983, ISBN 0-12-553880.
3. Справочная книга по светотехнике (Под. ред. Ю.Б. Айзенберга). М.: Знак, 2006. 972 с.
4. *Васильев А.И., Красночуб А.В., Кузьменко М.Е., Петренко Ю.П., Печеркин В.Я.* Анализ современных промышленных источников бактерицидного ультрафиолетового излучения // Светотехника. 2004. № 6. С. 42–45.
5. *Jinno M., Motomura H., Ikeda Y., and Aono M.* Fundamental Research on Xenon and Xenon-Rare Gas Pulsed Dielectric Barrier Discharge Fluorescent Lamps // Proc. of the XXVI ICPIG 2003/ Greifswald. Germany. July 2003. P. 320–321.
6. *Wekhof A., F.-J.Trompeter, O.Franken.* Pulsed UV Disintegration(PUVD): a new sterilization mechanism for packing and broad medical-hospital application. The First International Conference on Ultraviolet Technologies, June 14-16, 2001, Washington D.C. USA.
7. *Wekhof A.* Disinfection with flash lamps // PDA J. of Pharmaceutical Science and Technology. 2000. V.54. P.264–267.
8. *Dunn J., Burgess D., Leo F.* Investigation of Pulsed Light for terminal Sterilization of WFI Filled Blwo/Fill/Seal Polyethylene Containers // PDA J. of Pharmaceutical Science and Technology. 1997. V.51, N3. P.111–115.
9. *Schaefer R., Grapperhaus M.,Linden K. G.* Status Report on the Development and Use of Pulsed UV Technologies for Treating Water // IUVA World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies. Los Angeles. 2007. August 27–29. TuePM8.
10. *McDonald, K.F.; Curry, R.D.; Hancock, P.J.* Comparison of pulsed and CW ultraviolet light sources to inactivate bacterial spores on surfaces // IEEE Transactions on Plasma Science. 2002. Vol. 30. Issue 5. P. 1986–1989.
11. *McDonald, K.F.; Curry, R.D., Clevenger, T.E.; Unklesbay, K.; Eisenstark, A.; Golden, J.; Morgan, R.D.* A comparison of pulsed and continuous ultraviolet light sources for the decontamination of surfaces // Plasma Science, IEEE Transactions on. 2000. Vol. 28. Issue 5. P. 1581–1587.
12. *Dunn, J., Bushnell, A., Ott, T., and Clark, W.* Pulsed white light food processing. // Cereal Foods World. 1997. V.42. N7. P. 510–515.
13. *Lagunas-Solar M. C.; Piña C.; MacDonald James D.; Bolkan L.* Development of Pulsed UV Light Processes for Surface Fungal Disinfection of Fresh Fruits //Journal of Food Protection. 2006. Vol. 69. N 2. P. 376–384.
14. *Dunn J., Ott T., Clark W.* Pulsed-light treatment of food and packaging //Food Technol. 1995. V. 49. N9. P. 95–98.
15. *Камруков А.С., Корон Е.Д., Шашковский С.Г. и др.* Способ дезинфекции и стерилизации открытых поверхностей объектов, жидкости и воздуха. Патент РФ № 2001629. 1993.
16. *Камруков А.С., Козлов Н.П., Шашковский С.Г., Ялович М.С.* Новые биоцидные ультрафиолетовые технологии и аппараты для санитарии, микробиологии и медицины // Безопасность жизнедеятельности. 2003. № 1. С. 32–40.
17. *Hiromoto A.* Method of sterilization. USA Patent 4464336, 1984.

18. *Otaki M., Okuda A., Tajima K., Iwasaki T., Kinoshita S., Ohgaki S.* Inactivation differences of microorganisms by low pressure UV and pulsed xenon lamps // *Water Sci. Technol.* 2003. V.47. N3. P. 185–190.
19. *Sharifi-Yazdi M. K., Darghahi H.* Inactivation of pathogenic bacteria using pulsed UV-light and its application in water disinfection and quality control // *Acta Medica Iranica.* 2006. Vol. 44. N5. P. 305–308.
20. *Wang T., Macgregor S.J., Anderson J.G., Woolsey G.A.* Pulsed ultra-violet inactivation spectrum of *Escherichia coli* // *Water Res.* 2005. V. 39 P. 2921–2925.
21. *Сарычев Г.С.* Облучательные светотехнические установки. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
22. *Jun S., Irudayaraj J., Demirci A., Geiser D.* Pulsed UV-light treatment of corn meal for inactivation of *Aspergillus niger* // *Journal of Food Science and Technology.* 2003. V. 38. P. 883–888.
23. http://www.nemw.org/Balsurv2_UV.htm.
24. *Anderson J. G., Rowan N. J., MacGregor S. J., Fouracre R. A., and Farish O.* Inactivation of Food-Borne Enteropathogenic Bacteria and Spoilage Fungi Using Pulsed-Light // *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2000. V. 28. N. 1. P. 83–88.

Поступила 12.08.08

Summary

Analytical analysis of the capabilities of pulsed UV lamps for germicidal treatment is completed. A comparison with traditional low pressure and high pressure mercury lamps is done. The equipments with pulse xenon lamps have higher energy costs, low resource, high operating costs compared with the low-pressure mercury lamps. Xenon lamps may be used in equipments or under clean conditions without mercury.

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПЛОТНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КРИТИЧЕСКОГО ТОКА В YBCO ПЛЕНКАХ В СЛАБЫХ ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114, Украина, vesta-news@yandex.ru,
ayup@levch.fti.ac.donetsk.ua

Известно, что для эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (далее YBCO), ориентированных осью c перпендикулярно подложке, характерны высокие ($\sim (1-4) \cdot 10^6$ А/см² при температуре $T = 77$ К) значения критической плотности тока j_c [1], которые на два-три порядка превосходят соответствующие значения j_c в наиболее совершенных монокристаллах [2]. Очевидно, это связано с более эффективными механизмами пиннинга вихревой решетки, однако до настоящего времени отсутствует единое мнение по поводу этого механизма. Среди возможных вариантов предлагаются пиннинг на точечных включениях инородной несверхпроводящей фазы (например, Y_2O_3) [3], поверхностный пиннинг на неоднородностях плёнки по толщине [4] и пиннинг на квазиодномерных дефектах – несверхпроводящих ядрах краевых и винтовых дислокаций, возникающих в YBCO пленке в процессе роста и пронизывающих её по всей толщине [5–10]. Хотя для выращенных в различных условиях пленок свой вклад в процесс пиннинга вихрей дают все упомянутые механизмы, для определения доминирующего механизма необходимо проводить дополнительные исследования, как, например, в работе [11], но с учетом предложенной поправки.

В работе использовались YBCO пленки, ось c которых была ориентирована нормально к плоскости, выращенные на монокристаллических $SrTiO_3$ (001) подложках (5x5x0,5 мм) импульсно-лазерной абляцией керамической стехиометрической мишени K_vF лазером с длиной волны $\lambda = 248$ нм. Измерения проводились на двух пленках: П1 – толщиной $D = 125$ нм, П2 – 112 нм. Зависимости критической плотности сверхпроводящего тока $j_c(H, T)$ от температуры T и нормального к плоскости пленки постоянного магнитного поля H определялись с помощью измерения температурных зависимостей магнитного момента $m(H, T)$ на СКВИД-магнитометре в диапазоне внешних полей от 5 мТл до 2 Тл. Для круглой сверхпроводящей пленки радиусом r и толщиной D первичная намагниченность $M(H, j_c)$ была найдена в [12]. Учитывая, что $m = M V$, где $V = \pi r^2 D$ – объем плёнки, для магнитного момента имеем:

$$m(H, j_c(T)) = j_c(H, T) \cdot D \cdot r^3 \cdot \frac{2}{3} \left[\arccos\left(\frac{1}{\cosh x}\right) + \frac{\sinh x}{(\cosh x)^2} \right] \equiv j_c(H, T) \cdot D \cdot r^3 \cdot \frac{\pi}{3} \cdot F(x), \quad (1)$$

где $x(H, T) = H/H_c(T)$, $H_c = j_c(T) D/2$ – характерное поле проникновения магнитного потока в образец (поле насыщения намагниченности), $F(x)$ – функция насыщения намагниченности для тонкого ($r \gg D$) диска. Поскольку в отличие от толщины радиус диска не входит в аргумент функции $F(x)$, последняя должна слабо зависеть от формы пленки. В дальнейшем предполагается, что формула (1) применима и для плёнок другой формы (в частности, квадратной), если вместо радиуса в неё подставлять некоторый характерный (для данной формы) размер r_{eff} .

В состоянии насыщения намагниченности, когда $x \gg 1$, $F(x) \approx 1$ и критическая плотность тока просто пропорциональна магнитному моменту:

$$j_c(H, T) = \frac{3 \cdot m(H, T)}{\pi \cdot D \cdot r_{eff}^3}. \quad (2)$$

Из сравнения (2) с выражением для магнитного момента прямоугольной пленки в насыщенном критическом состоянии [13] нетрудно убедиться, что для квадратной пленки $r_{eff} = (a/2) \cdot (4/\pi)^{1/3} \approx (a/2) \cdot 1,08$, где a – сторона квадрата. Следует отметить, что абсолютное зна-

чение j_c , определенное по данной методике, зависит как от толщины образца D , так и от его латерального размера и формы (через r_{eff}^{-3}).

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитного момента для пленки П1, полученные при различных магнитных полях. Качественно подобные результаты наблюдались также для пленки П2. Из рис.1 видно, что подавляющая часть измеряемой области температур и полей приходится на режим насыщения намагниченности (монотонное убывание магнитного момента с ростом поля при фиксированной температуре). В этой области для перевода магнитного момента m в j_c можно пользоваться формулой (2). В то же время для полей $H < 10$ мТл в области низких температур (ниже 80 К) наблюдается отклонение от монотонности, проявляющееся в пересечении кривых $m(H = \text{const}, T)$ при разных H (для 5 мТл и 15 мТл при 74 К на рис.1). Чтобы восстановить истинное значение j_c по измеренным m в этой области температур и полей, необходимо учесть поправку на неполное насыщение намагниченности, определяемую функцией $F(x)$ (1). Для этого удобно произвести обращение функции $S(x) = F(x)/x$, ввиду монотонности которой $j_c(m)$ определяется однозначно из (1) и равно:

$$j_c(H, T) = \frac{2H}{D} \cdot \frac{1}{S^{-1} \left[\frac{3 \cdot m(H, T)}{2\pi \cdot D \cdot r_{\text{eff}}^3} \right]} \equiv \frac{2H}{D} \cdot \frac{1}{S^{-1} \left[\frac{3 \cdot m(H, T)}{D \cdot a^3} \right]}, \quad (3)$$

где $S^1(x)$ обозначает функцию, обратную $S(x)$. Зависимости, пересчитанные по (3) $j_c(H = \text{const}, T)$, вместе с соответствующими экспериментальными для $m(H = \text{const}, T)$, в полях 5 мТл и 15 мТл приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что для данных, полученных в поле 15 мТл (а в ещё больших полях и тем более), во всем температурном диапазоне формула (3) сводится к (2), тогда как для данных в поле 5 мТл и температуре меньше 80 К необходимо пользоваться формулой (3).

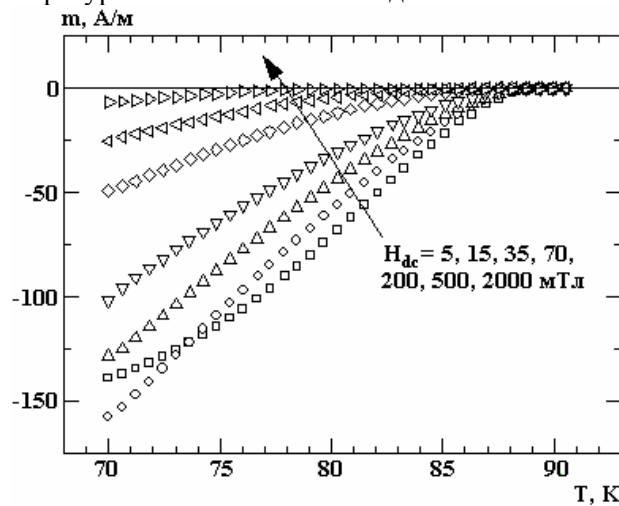


Рис. 1. Зависимости магнитного момента m от температуры для пленки П1, измеренные при внешних магнитных полях 5 (), 15 (O), 35 (Δ), 70 (∇), 200 (◇), 500 (◁) и 2000 (▷) мТл

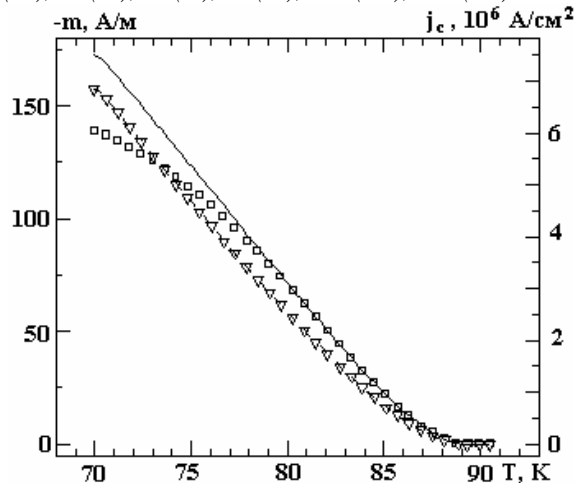


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента m (символы) и рассчитанных из них согласно формуле (3) критических плотностей тока (линии) для образца П1 в полях 5 мТл (,

сплошная линия) и 15 мТл (∇ , пунктир)

Таким образом, в данной работе приведены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей плотности критического тока $j_c(H, T)$ в тонких эпитаксиальных плёнках YBCO, полученных лазерной абляцией на монокристаллическую подложку STO. Также предложен метод пересчета экспериментальной температурной зависимости намагниченности в зависимость плотности критического тока от температуры с учетом поправки на неполное насыщение намагниченности, что позволяет расширить область применимости данной методики на более низкие значения поля и температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerber Ch., Anselmetti D., Bednorz J.G., Mannhart J., Schlomm D.J. Growth spirals in YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films // Nature, 1991, v. 350, p.279–280.
2. Solovjov V.F., Pan V.M., Freihardt H.C. Anisotropic flux dynamics in single-crystalline and melt-textured YBa₂Cu₃O_{7- δ} // Phys. Rev. B, 1994, v.50, 13724–13734.
3. C.J. van der Beek, Konczykowski M., Abal'oshev A., Abal'osheva I., Gierlowski P., Lewandowski S.J., Indenbom M.V., Barbanera S. Strong pinning in high temperature superconducting films // Phys. Rev. B, 2002, v.66, 024523.
4. Коссе А.И., Кузовлев Ю.Е., Левченко Г.Г., Медведев Ю.В., Прохоров А.Ю., Хохлов В.А., Михеенко П.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. С. 832–836.
5. Пан В.М. Пиннинг и динамика вихрей Абрикосова в YBa₂Cu₃O_{7- δ} // УФМ. 2000. Т.1. № 1. С. 49–152.
6. Федотов Ю.В., Рябченко С.М., Пашицкий Э.А., Семенов А.В., Вакарюк В.И., Пан В.М., Флис В.С. Магнитно-полевые и температурные зависимости плотности критического тока в тонких ВТСП пленках YBa₂Cu₃O_{7- δ} // ФНТ. 2002. Т. 28. С. 245–261.
7. Pan V.M., Pashitskii E.A., Ryabchenko S.M., Komashko V.A., Pan A.V., Dou S.X., Semenov A.V., Tretiachenko K.G., Fedotov Yu.V. Mechanisms of limitation and nature of field dependency of critical current in HTS epitaxial YBaCuO films // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2003. V. 13. P. 3714–3717.
8. Pan V.M., Cherpak Yu.V., Komashko V.A., Pozigun S.A., Tretiatchenko C.G., Semenov A.V., Pashitskii E.A., Pan A.V. Supercurrent transport in YBa₂Cu₃O_{7- δ} epitaxial thin films in a dc magnetic field // Phys. Rev. B, 2006, v.73, 054508.
9. Dam B., Huijbregtse J.M., Klaassen F.C., R. C. F. van der Geest, Doornbos G., Rector J. H., Testa A. M., Freisem S., Martinez J. C., Stäuble-Pümpin B., Griessen R. The origin of high critical currents in YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films // Nature. 1999. V. 339. P. 439–441.
10. Huijbregtse J.M., Dam B., R.C.F.van der Geest, Klaassen F.C., Elberse R., Rector J.H., Griessen R. Natural strong pinning sites in laser-ablated YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films // Phys. Rev. B, 2000. V.62. P. 1338–1349.
11. Коссе А.И., Прохоров А.Ю., Левченко Г.Г., Шаталова Г.Е., Письменова Н.Е., Семенов А.В., Черноморец М.П., Ковальчук Д.Г., Левченко Г.Г. Особенности магнитно-полевой зависимости критического тока сверхпроводящих пленок YBa₂Cu₃O_{7- δ} , полученных методом лазерной абляции на подложках SrTiO₃ // ФТВД. 2005. Т.15. С. 131–137.
12. Brandt E.H. Susceptibility of superconductor disks and rings with and without flux creep // Phys. Rev. B, 1997. V. 55. P. 14513–14526.
13. Chen D.X., Goldfarb R.B. Kim model for magnetization of type-II superconductors // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 2489–2491.

Поступила 15.08.08

Summary

We report the results of experimental study of temperature dependencies of critical current density $j_c(H, T)$ for thin epitaxial YBCO films prepared by laser ablation on single crystal substrate SrTiO₃. A method for conversion of experimental temperature dependence of magnetization to the temperature dependence of critical current density taking into account for incomplete saturation of magnetization is presented. It allows expanding the application field of this method for lower magnetic fields and temperatures.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ ТРУБЫ ПРИ ВЗРЫВЕ МИКРОПРОВОДНИКА

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
Октябрьский пр., 43-а, г. Николаев, 54018, Украина, dpte@iipr.com.ua*

Введение

В ряде технологий, использующих в качестве источника энергии электрический взрыв микропроводника, применяются полиэтиленовые патроны [1]. Одной из таких технологий является развальцовка труб в решётках теплообменных аппаратов. В этом случае в трубу помещается заполненный водой полиэтиленовый патрон цилиндрической формы, на оси симметрии которого находится микропроводник. После электровзрыва микропроводника формируется заполненная плазмой полость – канал разряда. Полость, интенсивно расширяясь (запасаемая энергия электровзрыва может достигать 40 кДж), генерирует ударную волну, которая воздействует на стенку трубы и деформирует ее. Но интенсивное движение жидкости вдоль оси трубы приводит к быстрому падению давления в жидкости и, следовательно, к снижению качества получаемого соединения. Ограничив осевую скорость расширения воды, например при помощи установки на торцах патрона дополнительных масс, можно увеличить время и, значит, интенсивность и равномерность нагружения трубы.

Некоторые результаты исследования гидродинамики электровзрыва микропроводника в патроне, помещенном в трубу, для модельного закона ввода электрической мощности приведены в статье [2].

В настоящей работе рассматривается гидродинамическая нагрузка на стенку трубы и на закрывающие патрон диски, один из которых неподвижен, а второй перемещается по трубе до неподвижной жёсткой преграды. При этом вводимая в канал разряда электрическая мощность получена по экспериментальным данным (по измеренным зависимостям тока и напряжения в канале разряда от времени).

Постановка задачи

Полагаем, что стенка трубы абсолютно жесткая, как и одно из оснований цилиндрического патрона (разрядной камеры). Диск, закрывающий патрон с другой стороны, - недеформируем и подвижен. На оси симметрии цилиндра находится микропроводник (рис. 1). Заполняющая разрядную камеру жидкость идеальная и сжимаемая, а канал разряда заполнен идеальной низкотемпературной плазмой.

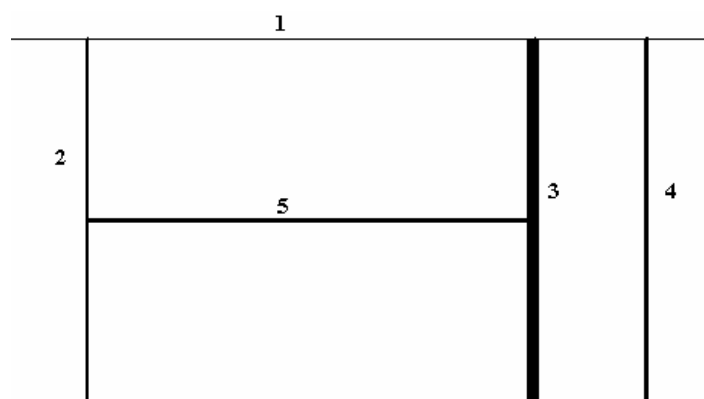


Рис. 1. Схема области исследования: 1 – поверхность трубы; 2 – жесткий неподвижный диск; 3 – жесткий подвижный диск; 4 – преграда; 5 – микропроводник

Математическая постановка задачи. В области жидкости, ограниченной контактной поверхностью плазма-вода и поверхностью цилиндра с абсолютно жесткими боковой поверхностью и одним из оснований и вторым жестким основанием, перемещающимся без трения по закону движе-

ния твердого тела, необходимо решить систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанных в цилиндрической системе координат, совместно с уравнением состояния в двучленной форме [3]. На абсолютно жестких поверхностях ставится условие равенства нулю нормальной составляющей вектора скорости жидкости, на подвижном диске скорость жидкости равна скорости движения диска. На контактной поверхности плазма-вода требуется выполнение условия баланса энергии [4]. Подробнее математическая постановка задачи описана в статье [2].

Закон ввода электрической мощности в канал разряда, задаваемый в данной работе, приведен на рис. 2. Длина микропроводника $l = 45$ мм, внутренний радиус трубы $R_k = 8,5$ мм, масса подвижного диска $m = 5$ г, первоначальное удаление его от преграды $\delta = 5$ мм.

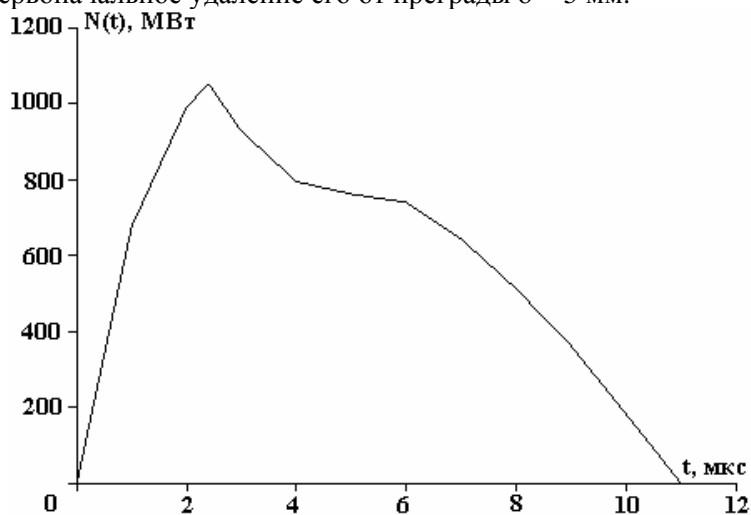


Рис. 2. Вводимая в канал разряда электрическая мощность

Результаты решения задачи

Некоторые результаты решения задачи приведены на рис. 3–5. При построении расчётной сетки начало координат было помещено в центр микропроводника, ось Oz – на его оси симметрии (координата z возрастает слева направо), ось Or совпадает с радиусом цилиндра, проходящим через начало координат.

Расширение появляющегося в результате электрического взрыва микропроводника канала разряда приводит к образованию ударной волны в окружающей канал жидкости и к движению диска. Эта волна вместе с отраженными от поверхностей трубы и диска волнами создают сложную волновую картину. Подвижность одного из дисков приводит к нарушению одномерности течения, что характерно для цилиндрической разрядной камеры с неподвижными основаниями и микропроводником, находящимся на оси симметрии, длина которого равна длине камеры. В момент времени достижения фронтом ударной волны поверхности трубы ($t \approx 5$ мкс) значения давления на боковую поверхность цилиндра вблизи оснований разнятся на 10,5% (рис. 3, кривая 1). Постепенно неоднородность распределения параметров жидкости по осевой координате распространяется по всей разрядной камере (рис. 3, кривые 2, 3).

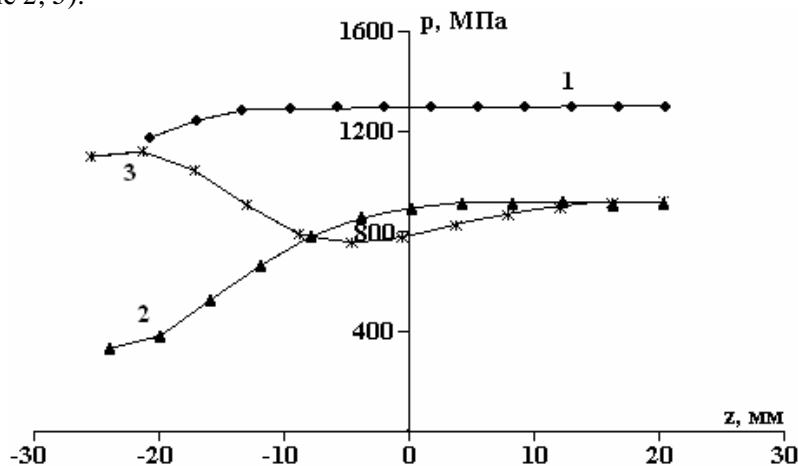


Рис. 3. Распределение давления вдоль поверхности трубы при t , мкс: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 25

Радиальные распределения давления на поверхности оснований цилиндра, как и других гидродинамических характеристик, существенно разнятся с момента расширения канала разряда (рис. 4). Распределение давления вдоль неподвижного основания довольно быстро выравнивается, а вдоль подвижного – оставалось неоднородным в течение всего рассматриваемого периода времени (до $t = 50$ мкс).

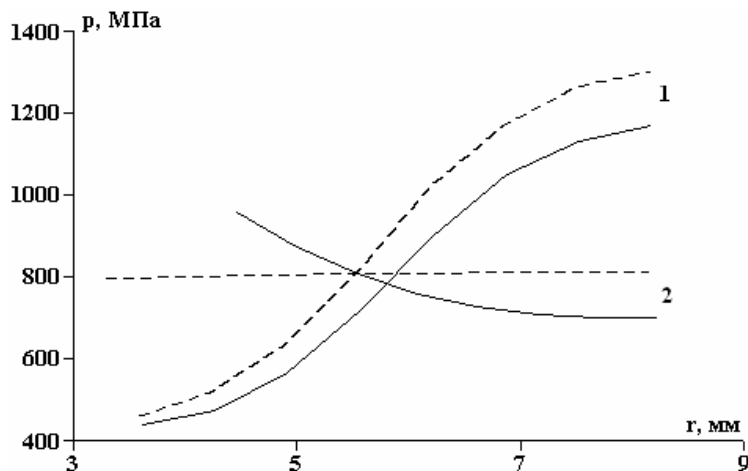


Рис. 4. Распределение давления по радиусу подвижного (сплошные линии) и неподвижного (пунктирные) оснований цилиндра при t , мкс: 1 – 5; 2 – 20

Второй максимум давления в канале разряда больше первого. Он образуется в результате суперпозиции волны давления, генерируемой каналом разряда (ввод энергии еще продолжается) и отраженной от стенки трубы волны (рис. 5, кривая 1). По окончании ввода электрической мощности давление в канале меняется незначительно.

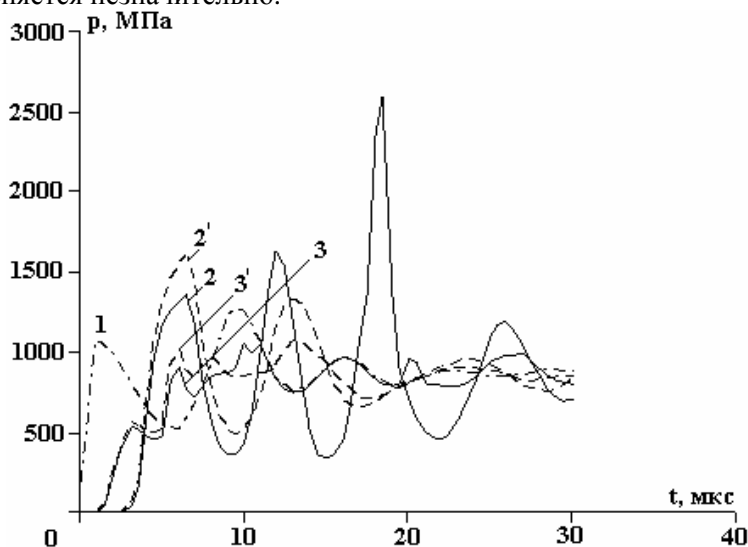


Рис. 5. Давление в канале разряда и в точках на подвижном (сплошные линии) и неподвижном основаниях цилиндра: 1 – давление в канале; 2– 2' – $r = R_k$; 3– 3' – $r = 0,5 R_k$

Самое большое значение давления в жидкости достигается вблизи стенки трубы и подвижного диска (рис. 5, кривая 2). Значение первого максимума здесь примерно на 10% меньше, чем в симметричной области около неподвижного основания (рис. 5, кривая 2'). Но последующие максимумы давления у подвижного основания значительно выше. Наибольшее же значение достигается здесь в момент удара диска о преграду, поскольку имеет место суперпозиция двух отраженных волн: от поверхности трубы и диска. Период колебания давления здесь меньше, чем в аналогичной области вблизи неподвижной границы, поскольку выше скорость расширения канала разряда и, следовательно, меньше время пробега волны давления от канала разряда до поверхности трубы. Радиальная координата на подвижном диске достигает величины, превышающей $0,5 R_k$, поэтому давление в этой точке на поверхности подвижного диска (рис. 5, кривая 3) равно давлению в канале разряда (рис. 5, кривая 1). Радиальная координата на неподвижном основании цилиндра достигает максимального

значения в момент прихода отражённой от стенки трубы волны давления – и в дальнейшем изменяется несущественно. Но площадь, занимаемая плазмой на обоих основаниях цилиндра, весьма значительна, поскольку объем канала разряда сравним с объемом жидкости (объем патрона равен $10,2 \text{ см}^3$, а объем канала разряда в момент окончания счета – $1,9 \text{ см}^3$). То есть помимо гидродинамического воздействия на диски, особенно на подвижный, существенно влияет плазма.

Заключение

Для получения равномерного гидродинамического нагружения поверхности трубы необходимо ограничить обрабатываемую область неподвижными дополнительными массами.

Регулируя расположение подвижного диска и преграды, можно получить на задаваемых участках поверхности трубы и диска большие значения давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта/ Под. ред. Г.А. Гулого. М., 1977.
2. Барбашова Г.А. Исследование гидродинамических процессов при электрическом разряде в малом объеме жидкости // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 35–39.
3. Численное решение многомерных задач газовой динамики/ Под. ред. С.К.Годунова. М., 1976.
4. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.

Поступила 26.09.08

Summary

Hydrodynamic processes in the limited area of pipe under electrical explosion of a thin wire are studied. The hydrodynamic loading on the wall of pipe, particularly, considered.

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ТКАНИ ИЗ МОНОФИЛОМЕНТНЫХ НИТЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, Россия, evk@isuct.ru*

Введение

В случае плазмохимического травления в воздухе ткани из комплексных волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в широкой области параметров разряда проявляется эффект загрузки [1]. Химически реагирующая плазма оказывается системой сильно нелинейной, обладающей многочисленными и разнообразными каналами обратной связи. Газовыделение изменяет свойства плазмы и, как следствие, кинетику целевого процесса. Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается на закономерностях выделения продуктов реакций.

Механизм плазмоокислительной деструкции лавсановой ткани в разряде кислорода и воздуха при малой загрузке реактора во многом подобен [2]. Тем не менее есть существенное отличие – заметное влияние гетерогенных химических реакций в плазме воздуха на концентрацию реагента (атомов кислорода) в газовой фазе.

В работе [3] было показано на примере тканых материалов из различных синтетических волокон, что характер переплетения нитей и поверхностная плотность тканей могут оказывать сильное влияние на скорость плазменного травления. Авторы [4] провели исследование плазмохимической деструкции тканей ПЭТФ разной структуры (отечественной ткани из комплексных волокон и тканей из монофиломентных одиночных нитей итальянского производства разных переплетений и плотности) в разряде кислорода. Результаты показали, что разница в скоростях травления тканей связана с различием в геометрической и эффективной (реальной) поверхности материала, подвергаемого действию активных частиц. Удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и образования газообразных продуктов, рассчитанные в соответствии с полной поверхностью волокон для тканей различных структур, хорошо согласуются друг с другом и со скоростью травления пленки ПЭТФ. Необходимо отметить, что эффективная поверхность ткани одной и той же структуры при плазмолизе в кислороде и воздухе в общем случае отличается.

Целью настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику стационарного процесса травления и образования газообразных продуктов при действии плазмы кислорода на поверхность ткани из монофиломентных нитей ПЭТФ.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [5]. Условия проведения опытов и параметры обработки плазмой те же, что и в работе [1]. Линейная скорость потока газа в одной части экспериментов поддерживалась постоянной и равной 30 см/с; в другой части – менялась от 10 до 100 см/с. Объектом исследования являлась ткань итальянского производства из монофиломентных нитей ПЭТФ с торговой маркой “SAATELENE 6264”. Параметры ткани, определенные на растровом электронном микроскопе “Tesla BS-300”, следующие: диаметр нити – 64 мкм, зазор между нитями – 100 мкм, удельная плотность – 5,83 мг/см². Длину образующей цилиндра из ткани изменяли в пределах 2–18 см. При этом геометрическая площадь обрабатываемого материала увеличивалась от 20,5 до 184 см², а доля поверхности реактора, закрытая тканью, – от 6 до 56%. Как говорилось выше, эффективная поверхность ткани отличается от геометрической. Для малой загрузки реактора (до 10%) при использовании одного и того же плазмообразующего газа эффективная площадь исследуемой монофиломентной ткани ~ в 3,3 раза меньше, чем комплексной, разница в эффективных площадях ткани одной структуры при травлении в разряде кислорода и воздуха ≈ 2 [4].

Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла 1·10⁻⁴ г. Состав газообразных продуктов травления,

скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А с датчиком РМО-4С.

Обсуждение результатов

Согласно результатам масс-спектральных измерений, при всех условиях эксперимента расходуется кислород, продуктами деструкции являются молекулы CO_2 , CO , H_2O и H_2 .

На рис. 1 для давления 100 Па и тока разряда 80 мА приведены средние скорости убыли массы W , найденные как отношение потерь массы всем образцом к его геометрической площади, а на рис. 2 при тех же условиях – скорости расходования O_2 и образования газообразных продуктов (W_i). Выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 ($\varphi_i = W_i / W_{\text{O}_2}$) представлены на рис. 3. Удельные скорости всех процессов снижаются (для убыли массы ~ в 2 раза при увеличении загрузки в 9 раз), асимптотически приближаясь к постоянному значению. Суммарная мольная доля продуктов в газовой фазе увеличивается от 0,13 до 0,47. Тем не менее выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 остаются постоянными.

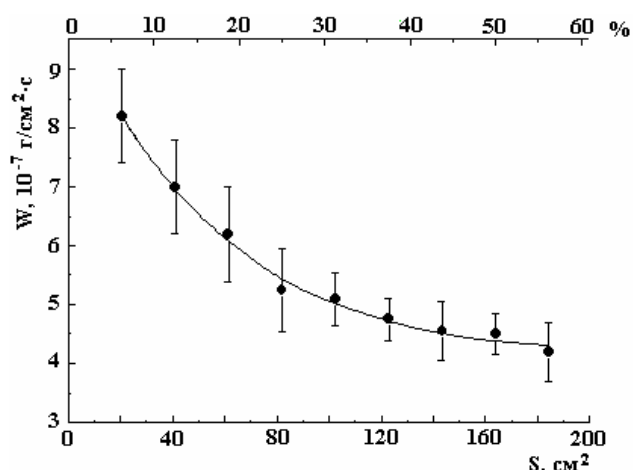


Рис. 1. Скорость убыли массы монофиломентной ткани в зависимости от степени загрузки реактора

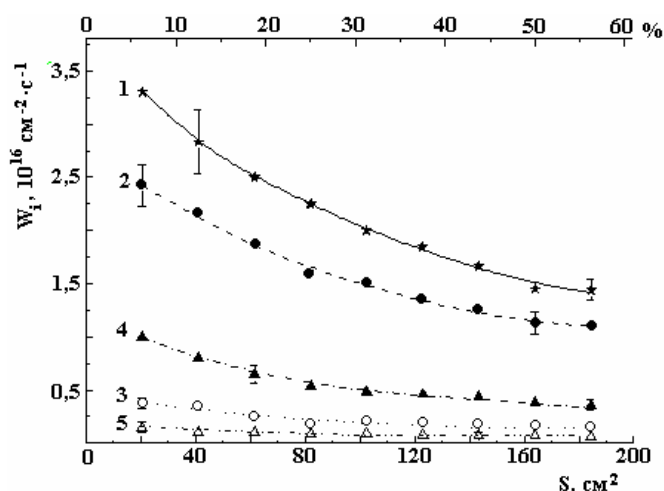


Рис. 2. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от степени загрузки реактора

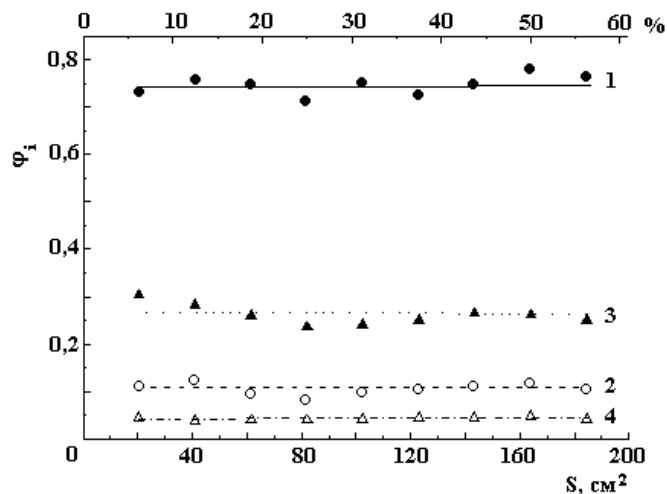


Рис. 3. Выходы CO_2 (1), CO (2), H_2O (3), H_2 (4) на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от степени загрузки реактора

Эти результаты сравнили с данными, полученными при изучении эффекта загрузки реактора комплексной тканью ПЭТФ в плазме воздуха при тех же параметрах разряда [1]. Такое сравнение корректно, поскольку при малой загрузке закономерности плазмоокислительной деструкции тканей ПЭТФ разной структуры близки, для минимальной одинаковой загрузки (20,5 см²) скорость травления лавсановой ткани в воздухе не намного (~ в 1,5 раза) превышает скорость травления монофиломентной ткани в кислороде.

В плазме воздуха меньшие изменения в составе газовой фазы, определенные по суммарной мольной доле продуктов (от 0,21 до 0,31), приводят к более значительному загрузочному эффекту - удельная скорость убыли массы падает \sim в 5 раз и меняется соотношение каналов деструкции материала в пользу канала с образованием CO и H₂. Даже большое количество обрабатываемого материала (так называемая “большая загрузка”) является меньшим возмущением для плазмы кислорода, чем малая загрузка для плазмы воздуха. Вероятно, такая ситуация связана с тем, что деструкция полимеров при травлении в воздухе – преимущественно плазмоокислительная, и эффект загрузки должен проявляться тем сильнее, чем выше доля продуктов по отношению к реагенту (кислороду). Действительно, при увеличении количества обрабатываемого материала в 8-9 раз в области, расположенной за образцом, отношение суммарного парциального давления продуктов травления к парциальному давлению молекул O₂ выросло от 0,15 до 0,88 в разряде кислорода и от 3 до 14 в разряде воздуха. Одновременно увеличивается мольная доля O₂, расходуемого из газовой фазы на процессы в разряде, – от 0,11 до 0,43 и от 0,52 до 0,71, в кислороде и воздухе соответственно. Кроме того, надо иметь в виду, что по набору частиц и протекающих объемных процессов плазма кислорода – это менее сложная система, чем плазма воздуха, с меньшим количеством каналов обратной связи. Так, например, при моделировании процессов активации газа в плазме низкого давления для определения состава нейтральных частиц рассматривались кинетические схемы, состоящие из 43 и 88 реакций в кислороде и воздухе соответственно [6]. Один из основных химически активных компонентов плазмы кислорода – атомарный кислород. Атомы выступают как источник энергии для инициирования гетерогенных реакций, как химический реагент, способствующий и образованию функциональных окисленных групп на поверхности, и их разрушению (травлению). В разряде воздуха, кроме канала диссоциации O₂ прямым электронным ударом, появляются новые каналы диссоциации, это реакции с участием возбужденных состояний N₂(A³Σ_u⁺) и N₂(B³Π_g). В результате поток атомов O(³P) на стенку реактора уменьшается существенно меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из уменьшения концентрации молекул O₂ в исходном плазмообразующем газе [6].

Картина, складывающаяся при изучении загрузочного эффекта, в некоторых деталях напоминает картину, которую мы наблюдали при исследовании закономерностей деструкции полимеров в смесях O₂ с инертными газами (N₂, Ar). Для разных исследованных пленочных полимеров (ПЭТФ, ПП, ПЭ) при уменьшении содержания кислорода в плазмообразующем газе расходование его в реакциях происходит более интенсивно, а в газовой фазе увеличивается доля продуктов, образование которых требует меньше кислорода (CO и H₂) [7,8]. Скорость этих процессов резко возрастает при содержании кислорода в смеси меньше 10–20%. По-видимому, имеет место конкуренция процессов с участием атомарного и молекулярного кислорода газовой фазы.

Исследован загрузочный эффект в разряде O₂ в широкой области параметров разряда (давлений – от 50 до 200 Па и токов – от 20 до 110 мА) при постоянной линейной скорости потока газа. Данные экспериментов показали сохранение общего эффекта при всех параметрах разряда, а именно: с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и выделения газообразных продуктов травления. Выходы газообразных продуктов реакций на одну расходуемую молекулу O₂ в пределах разброса данных существенно не меняются.

Эффект загрузки может проявляться как зависимость скорости травления материала от расхода рабочего газа при постоянной площади поверхности этого материала [9]. Как правило, подобного рода зависимости – это кривые с максимумом. Мы провели гравиметрические и масс-спектральные измерения при постоянном давлении (100 Па) и токе разряда (80 мА), изменяя линейную скорость потока газа. Воздействию плазмы подвергались образцы шириной 2 и 18 см, степень загрузки реактора составляла соответственно 6 и 56%. Обозначим их как малая загрузка (МЗ) и большая загрузка (БЗ). Результаты исследований (рис. 4–6) показали, что только для МЗ зависимости всех скоростей от потока газа имеют традиционный характер.

Линейная скорость потока газа отражает время контакта химически активных частиц (ХАЧ) плазмы с образцом. Время контакта τ_k определяется как $\tau_k=l/V$, где l – длина образца в направлении потока газа, V – линейная скорость потока газа. Мы представили полученные данные в полупологарифмическом масштабе в виде зависимостей скоростей процессов от времени контакта (рис. 7, 8). В таких координатах зависимости, полученные для образцов с разной геометрической поверхностью, обобщаются в виде единых кривых с максимумом. Левые ветви кривых соответствуют ситуации, когда время контакта ХАЧ с образцом меньше характерных времен химических реакций и поэтому в значительной мере влияет на скорости исследуемых процессов. Влияние это существенно до тех пор, пока эти времена не сравниваются или пока не начинают играть роль конкурирующие процессы. Для

БЗ во всем исследуемом диапазоне расходов рабочего газа скорости находятся за пределами этого участка. Интересным является тот факт, что положение максимума для скоростей образования разных газообразных продуктов не совпадает. Вероятно, характерные времена химических реакций с образованием этих продуктов различаются. В области справа от максимума определяющим становится накопление продуктов гетерогенных химических реакций в газовой фазе, приводящее к спаду скоростей генерации и потоков на поверхность активных частиц в плазме.

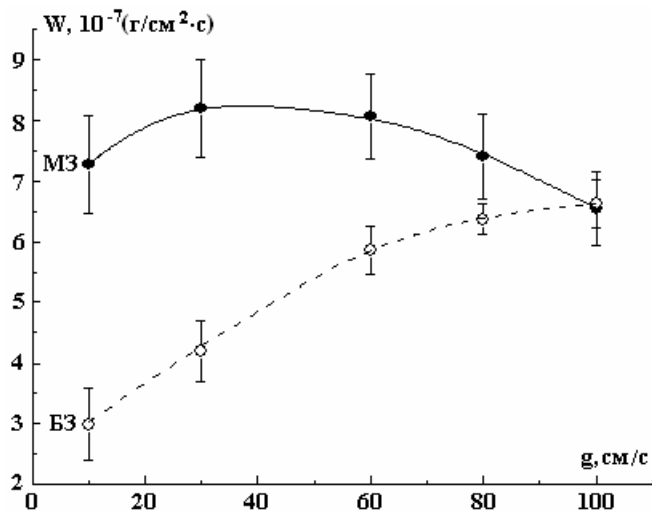


Рис. 4. Скорость убыли массы монофиламентной ткани в зависимости от расхода газа

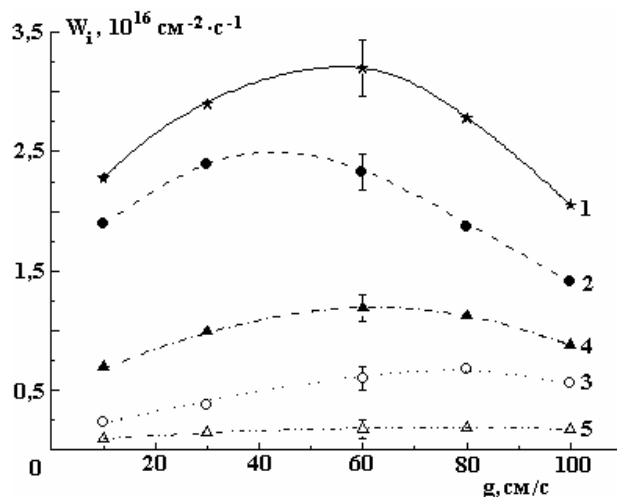


Рис. 5. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от расхода газа при МЗ реактора

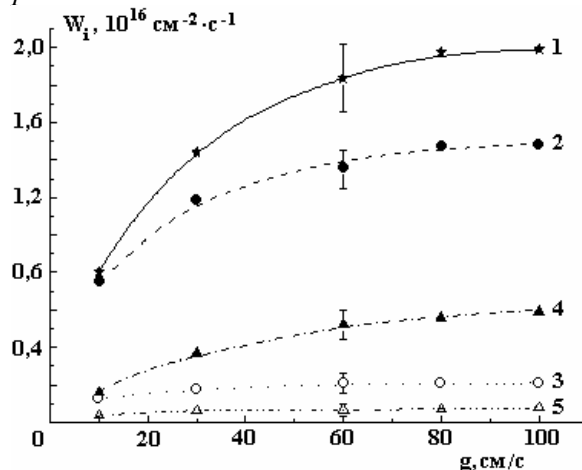


Рис. 6. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от расхода газа при БЗ реактора

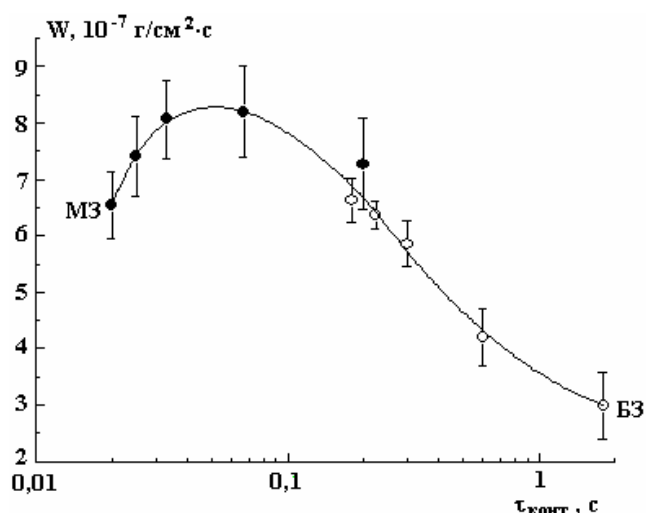


Рис. 7. Скорость убыли массы монофиламентной ткани в зависимости от времени контакта газа с образцом

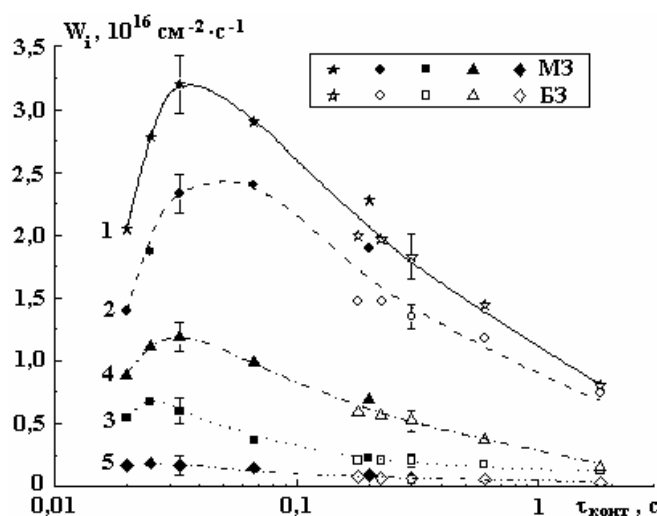


Рис. 8. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от времени контакта газа с образцом

Выводы

При плазмохимическом травлении в кислороде ткани из монофиламентных нитей ПЭТФ в широкой области параметров разряда проявляется эффект загрузки – с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости травления, расходования кислорода из газовой фазы и образования газообразных продуктов деструкции ткани. Однако при прочих равных условиях кислородная плазма оказывается более устойчивой к загрузочному эффекту, чем плазма воздуха, – снижение всех скоростей происходит относительно медленнее и соотношение каналов деструкции не меняется. Связано это со следующими причинами: неравновесная плазма O_2 – менее сложная система с меньшим количеством каналов обратной связи; при загрузке изменения в составе газовой фазы по отношению к реагенту в плазме кислорода ниже, чем в плазме воздуха. Можно предположить, что в разряде кислорода накопление продуктов деструкции в газовой фазе хотя и приводит к определенному снижению скоростей генерации и потоков активных частиц на поверхность, но соотношение потоков сохраняется. При временах контакта плазмы с образцом, меньших характерных времен химических реакций, скорости гетерогенных процессов определяются временем контакта. Взаимное влияние гетерогенных и объемных процессов становится заметным лишь при временах контакта плазмы с образцом, превышающих характерные времена химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха // Электронная обработка материалов. 2008. № 2. С. 60–66.
2. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т.31. № 6. С. 449–452.

3. Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Менагаришвили С.Д. Кинетика деструкции пленочных и волокнистых материалов в тлеющем разряде // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1990. № 5. С. 107–109.
4. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А., Иванов А.Н. Влияние структуры текстильных материалов на скорость их травления в плазме кислорода // Химия высоких энергий. 2000. Т.34. № 6. С. 456–459.
5. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследование температурных зависимостей скоростей травления полиамидной пленки в плазме кислорода // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
6. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер.Б. Т.УШ-1. Химия низкотемпературной плазмы. М., 2005. С. 130–170.
7. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот – кислородных смесей на поверхность полипропилена // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 231–233.
8. Шутов Д.А., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при действии плазмы аргон – кислород на пленку полиэтилена // Сборник трудов IY Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохимии (ISTAPS-2005). Иваново, Россия, май 2005. Т. 1. С. 118–120.
9. Данилин Б.С., Киреев В.Н. Применение низкотемпературной плазмы для травления материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.

Поступила 27.10.08

Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature oxygen plasma on the surface of the Italian production fabric from poly(ethylene terephthalate) monofilament threads are resulted. Gravimetric and mass-spectrum techniques were used in this work. Contact time of plasma with the fabric example determines specific rates of heterogeneous processes if it is less then characteristic times of chemical reactions. Mutual influence of heterogeneous and volumetric processes has become appreciable only when contact times exceed characteristic times of chemical reactions. Consequently specific rates of etching, oxygen absorption from gas phase and gaseous products formation decrease when reactor load degree is increased. However correlation of degradation channels does not change. For wide interval of discharge parameters oxygen plasma as compared with air plasma is steadier to loading effect.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOUR OF TWO TUNISIANS KAOLINS

Unité Matériaux, Technopole Borj Cedria, B.P. 95-2050 Hammam-Lif, Tunisia

mohamed_sagittaire@yahoo.fr

1. Introduction

Ceramic product depends on the nature and the properties of utilised raw material. The increase in temperature for singly fired ceramic clays exceed the energy threshold of the reactivity of mineral material and produces a series of reaction and transformations that lead to the formation of new phases and the disappearance of others [1]. For the some firing conditions the halloysite clay produced a higher bulk density than the kaolinite clay as well as finer mullite crystals. Mullite is formed in kaolinite clay at a lower temperature than in halloysite clay [2]. The kaolinite forms metakaolinite by heating from 550°C to 950°C, and mullite mainly forms above 1200°C [3].

The objective of this paper is to study the thermal transformation of two Tunisians kaolins chooses.

2. Materials and methods

Two samples are selected for this study: Kasserine clay (K) and Tabarka clay (T). We add a suffix “b” or “p” to indicate respectively if the clay is crude or purified.

Purification:

The clay fraction was purified by classical methods [4], repeated cation exchange with 1N NaCl solution, washing and sedimentation and dialysis. The fine clean sediment was freeze dried.

Chemical analysis:

The samples are attacked by a mixture of three acids (HCl, H₂SO₄ and HNO₃); all elements pass in solution only the silica that it measured out by gravimetric [5].

The chemical elements, as Al, Fe, Mg, Ca, Na and K are measured by atomic absorption.

X-ray diffraction:

Mineralogical analysis was performed by XRD, using a Philips diffractometer PW 1050/81, with the $K\alpha_{1,2}$ radiation of the copper. In this method, oriented specimens are prepared on glass microscope slides. The slides have a density of 20 mg of samples and were successively given treatment of:

- i) Drying at 20°C
- ii) Heating for two hours an 500°C

Infrared spectroscopy:

FT-IR spectra were recorded in the region 4000-350 cm⁻¹ in an EQUINOX model 55 infrared Fourier transform spectrometer, using the KBr pellet technique (about 2 mg of sample and 200 mg of KBr were used in the preparation of the pellets).

Cation exchange capacity:

Clay is saturated first with other solutions. The excess of the reagent added is measured by volumetric method.

N₂ adsorption experiments:

The specific surface areas of the samples were determined by the corresponding nitrogen adsorption isotherms at 77 K, obtained from Micrometric Autosorb 2050 Analyser, after out degassing the samples at 120°C, with the residual pressure of 10-5 mmHg. The BET method was used for the corresponding calculations. Total pore volume (V_t) was determined at P/P₀=0.98.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the two clays:

The centesimal compositions of raw and purified samples are given in Table 1. The following preliminary points may be noticed:

a) The loss on ignition of the Kasserine clay is very important (33.20 %); it can be due to the presence of a supplementary water layer.

b) The (SiO₂/Al₂O₃) ratio is close to 1 for all samples. Therefore we can deduct that the two minerals are of types 1/1.

- c) The $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio of the Tabarka clay (1.15) is very close to the theoretical kaolinite 1.18 [6].
 d) The amounts of SiO_2 (38.77 %) and Al_2O_3 (37.20 %) of purified Tabarka clay are nearly equal to those given by the literature for a kaolinite.

Table 1. Chemical analysis of the samples

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ZnO	PF
K_b	35,12	28,90	0,19	0,63	0,28	1,29	0,15	0,24	33,20
K_p	45,95	28,52	0,17	0,08	0,12	0,08	0,14	0,25	24,69
T_b	44,36	38,77	0,50	0,33	0,08	0,11	0,02	0,17	15,66
T_p	46,03	37,20	0,46	0,36	0,08	0,05	0,04	0,19	15,59

The XRD pattern of the Tabarka clay (fig.1) shows sharp peaks at $d = 7.15, 4.45, 4.35, 4.17, 3.84$ and 3.57 \AA due to well crystallized kaolinite [7].

The XRD pattern of the Kasserine clay (fig.2) shows sharp peaks at $d = 10, 4.48, 3.34$ and 2.58 \AA due to halloysite $4\text{H}_2\text{O}$ [8].

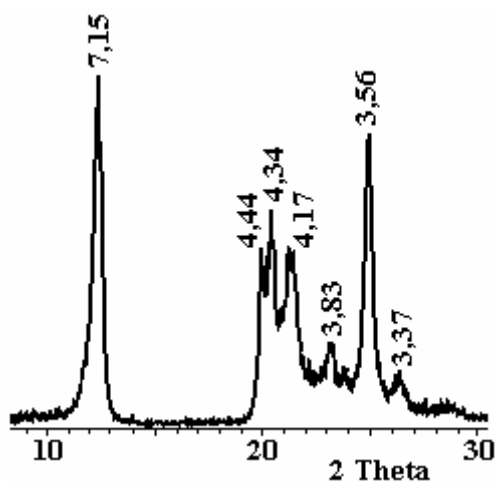


Fig. 1. XRD pattern of crude Tabarka clay

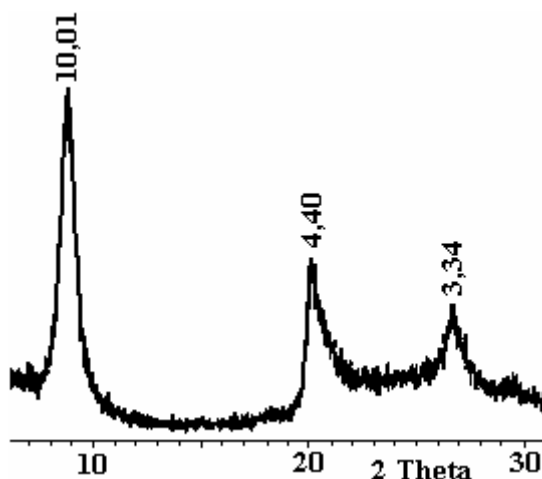


Fig. 2. XRD pattern of crude Kasserine clay

The diffractograms (fig.3) show that these two samples are respectively of kaolinite and halloysite that will be destroyed at 500°C . The confirmation of our results with those gotten by other authors [9] is returned in the following Table.

Table 2. Identification of samples

Minerals	Normal Glass	Glass heated at 500°C
Kaolinite	7,29 Å	Détruite
Halloysite	10 Å	Détruite

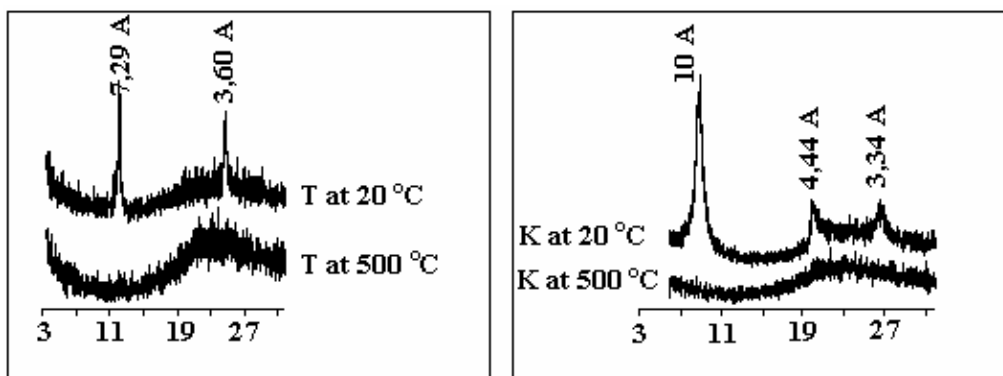


Fig. 3. XRD of oriented films of purified samples and heated at 500°C

The exam of IR spectra shows that (fig. 4, 5):

a) IR spectra of raw and purified samples are identical; so no foulness associated to the two clays.

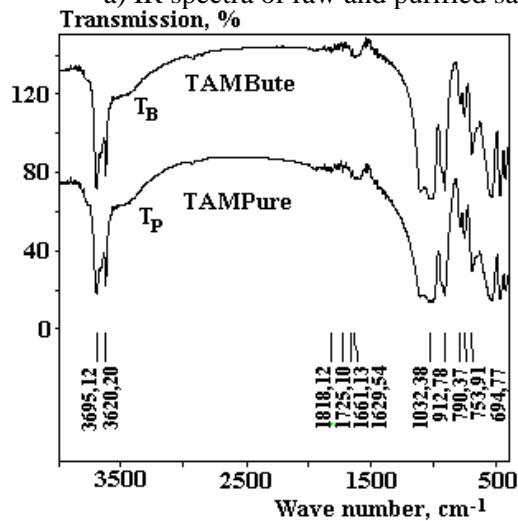


Fig. 4. IR spectra of raw and purified Tabarka clay

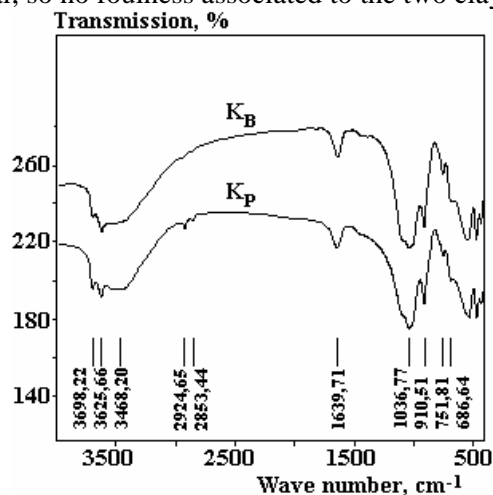


Fig. 5. IR spectra of raw and purified Kasserine clay

b) In the region between 3500 and 4000 cm^{-1} , the IR spectrum of the Tabarka clay (fig.4) shows thins and intense bands whereas the bands of the kasserine clay (fig.5) are larges and less intense. It proves that Tabarka clay is better crystallized than Kasserine clay.

c) Referring on results of IR spectroscopic analysis for a kaolinite, given by Vander Marel and Bents Pacher in 1976, we deduce that Tabarka clay is a kaolinite well-crystallized (Table 3).

Table 3. IR bands (cm^{-1}) of Tabarka clay

3695, 3660 and 3620	Al-OH of valence
940 and 913	Al-OH of deformation
1032	Si-O-Si of valence
1005	Si-O-Al of valence
695 and 539	Si-O-Al of deformation

d) Fig.5 shows bands at 3698, 3625 1036 and 912 cm^{-1} characterizes the clayey mineral of kaolin family [10]. The adsorption massif at 3468 cm^{-1} and the band of deformation at 1640 cm^{-1} (vibrations OH of the hydration water clay), show that the kasserine clay is a halloysite.

Fig. 6 presents the DTA curves of the studied samples. The main changes pointed out by TG and DTA, during the heating of the samples are the following:

a) Lower to 200°C: a first endothermic pick that can be correlated with a pre-dehydration process, which takes place as a results of the reorganization in the octahedral layer, first occurring at the OH of the surface [11]. This explains the importance of the first loss of the Kasserine sample (Table 4) in relation to the one of the Tabarka sample.

b) 500–600°C: a second endothermic pick due to dehydroxylation of the clay. During this temperature kaolinite forms metakaolinite by dehydroxylation [12].

c) 976–1000°C: an exothermic pick that doesn't correspond to a weight loss but it indicates the transition of phase to high temperature of the amorphous product, due to the decomposition of the kaolinite. In well-crystallized samples the decomposition of kaolinite starts at higher temperature [13]. So the observation of these two picks of our samples permits us to conclude that Tabarka sample is better crystallized than Kasserine sample.

d) The calculation of losses in mass (Table 4) of kasserine clay and Tabarka clay shows that it is respectively a halloysite and a kaolinite [14].

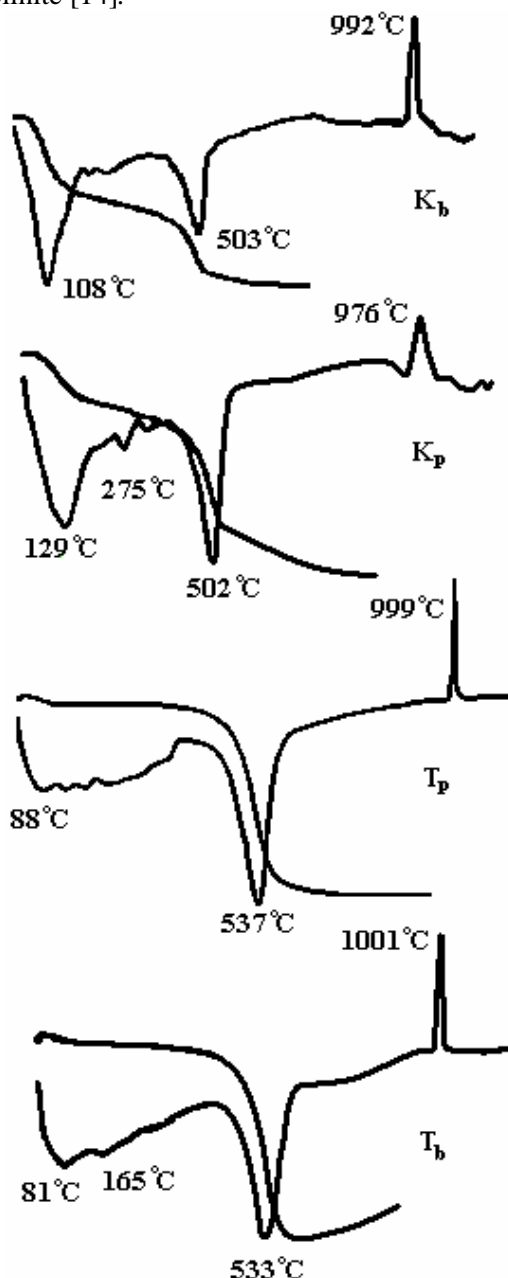


Fig. 6. DTA curves of crude and purified samples

Table 4. Losses in mass of samples

Samples	1 st loss (%) T < 200°C	2 ^{sd} loss (%) 400 < T < 600°C
K _b	3,89	5,04
K _p	1,44	6,62
T _b	0,50	12,77
T _p	1,32	13,78
Weight Losses (Ross and Kerr, 1931)		
Kaolinite	1 – 2 %	13 %
Halloysite	2 – 4 %	6 – 14 %

Fig.7. presents the isotherms of adsorption-desorption of Kasserine clay and Tabarka clay.

The raw sample of kasserine has an important power of adsorption compared to the purified sample.

The adsorption - desorption isotherms of Tabarka clay are confounded. This clay is not porous characteristic of kaolinite. Whereas the isotherms of desorption of the Kasserine clay present hysteretic buckles what indicates that this clay is porous.

The Kasserine clay presents the best power of adsorption of the two clays.

Specific surface values, determined from the isotherms of adsorption, of the two samples are represented in the following Table:

Table 5. Specific surface of samples

Samples	Specific surface (m ² /g)
K _b	233,96
k _p	128,27
T _b	24,57
T _p	24,60

The specific surface is not sufficient for the characterization of clayey mineral. The specific surface of kaolinite is lower to 25 m²/g [15]. In our case the specific surface value of Tabarka clay (Table 5) its 24.5 m²/g corresponds to kaolinite.

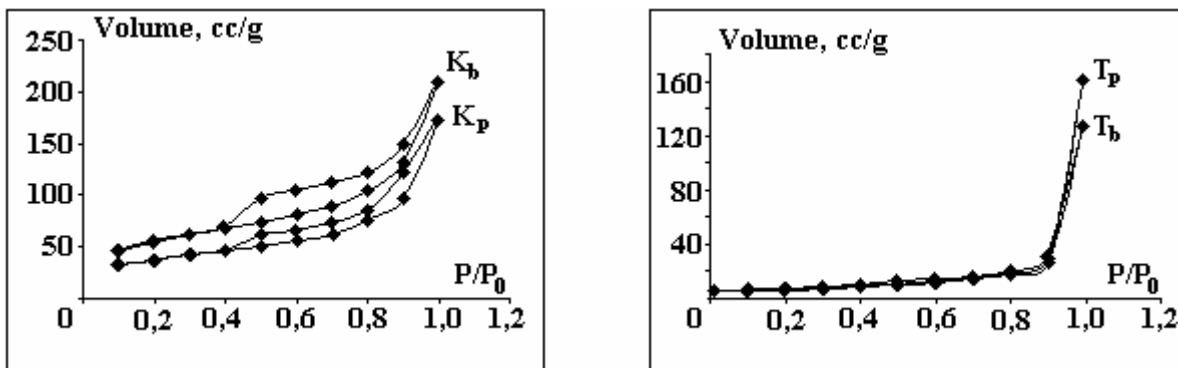


Fig. 7. Isotherms of adsorption-desorption of Kasserine clay and Tabarka clay

The values of C.E.C of the raw and purified clays are nearly identical (Table 6), what confirm that these two samples don't contain any foulness.

According to the literature values [16] of the C.E.C we noted that:

a) The C.E.C of the Kasserine sample (40.11 méq/100g of clay charred), corresponds to Halloysite 4H₂O.

b) The value of the C.E.C of the Tabarka sample (3,15 méq/100gs of heated clay), corresponds to kaolinite.

Table 6. C.E.C of samples

samples	C.E.C (méq/100g of heated clay)
K_b	40,11
K_p	39,84
T_b	3,15
T_p	3,15
<i>C.E.C of some clayey minerals (Kelley, 1948)</i>	
Kaolinite	3 - 15
Halloysite 2H₂O	5 - 10
Halloysite 4H₂O	40 - 50

3.2 Study of the thermal behaviour of the kaolinite of Tabarka and the halloysite of Kasserine:

The thermal analysis is realized by heating samples to different temperatures (100, 300, 500, 700, 1000 and 1200°C), during one hour. The heated samples are analyzed by different techniques (XRD, IR and specific surface analysis).

3.2.1 Study of the thermal Behavior by XRD:

Fig. 8, 9 present respectively the XRD patterns to different temperatures of the Tabarka and Kasserine samples.

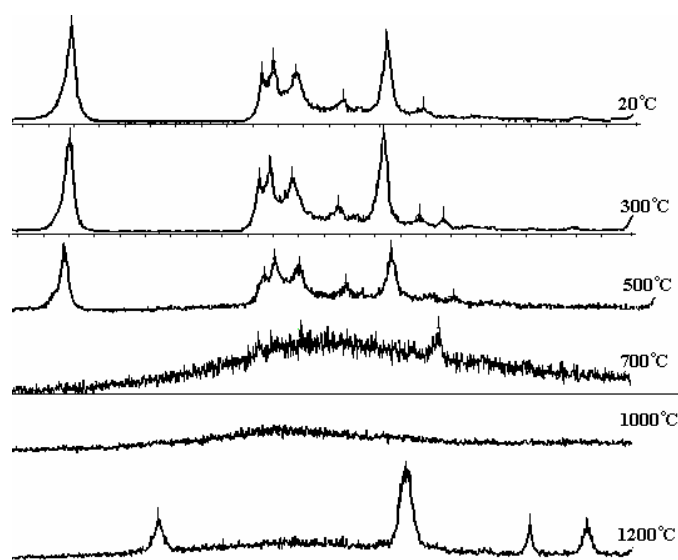


Fig. 8. XRD patterns of Tabarka samples to different temperatures

The XRD patterns at 100°C (fig. 9), shows a sharp peaks at $d= 7.41, 4.41$ and 3.59 \AA characteristic of kaolinite, what explains the departure of water molecules of the halloysite. The kaolinite is destroyed to 550°C due to the formation of an amorphous dehydration product identified as metakaolinite after an endothermic reaction. At 1000°C, the structure of the two samples is completely changed what interpreted by the formation of crystalline product from the next amorphous intermediate phase results in a prominent exothermic reaction at 980°C [17]. The two diffractograms obtained at 1200°C, show a sharp peaks at $d=5.41, 3.41, 2.89$ and $2,70 \text{ \AA}$ relatives to a new phase that is the mullite.

The diffractogram of Tunisian mullite (fig. 10) gotten by thermal treatment of the Tabarka clay is simulated to XRD pattern of a pure mullite (fig. 11) but picks are less resolute that can be due to a bad crystallization.

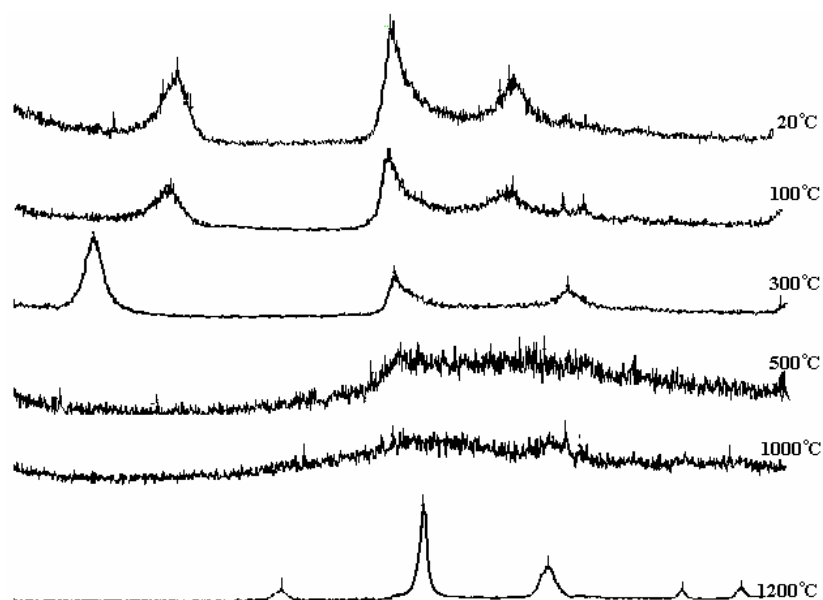


Fig. 9. XRD patterns of Kasserine samples to different temperatures

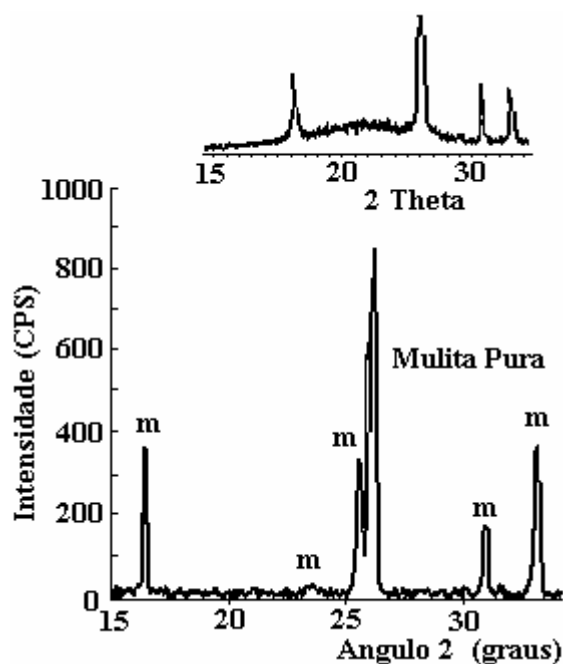


Fig. 10. XRD pattern of Tabarka clay heated at 1200°C and the diffractogram of pure mullite (M. F. de Souza and J. Yamamoto, 1999)[18]

3.2.2 Study of the thermal Behavior by IR:

Fig.11 and 12 present respectively the IR spectra of Kasserine and Tabarka samples, obtained after thermal treatment. After the thermal treatment of samples, the transformation of kaolinite to metakaolinite is confirmed by the absence of detectable Al-O-H bands at 913 cm^{-1} . The reduction of 539 and 913 cm^{-1} and the appearance of a new band at 786 cm^{-1} can be connected with the change from octahedral coordination of Al^{3+} in kaolinite to tetrahedral coordination in metakaolinite [19]. The characteristic bands of kaolinite have been disappeared after the thermal treatment over 500°C . a new band at $2850\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ is observed in the sample treated at 700°C and is reduced as the treatment temperature is increased.

The spectra of the two clay samples, heated to 1200°C , show the apparition of a new phase are similar to the mullite spectra (fig. 13) observed using FTIR. This mullite is prepared from sol-gel process by the synthesis of the pure aluminosiloxane [20].

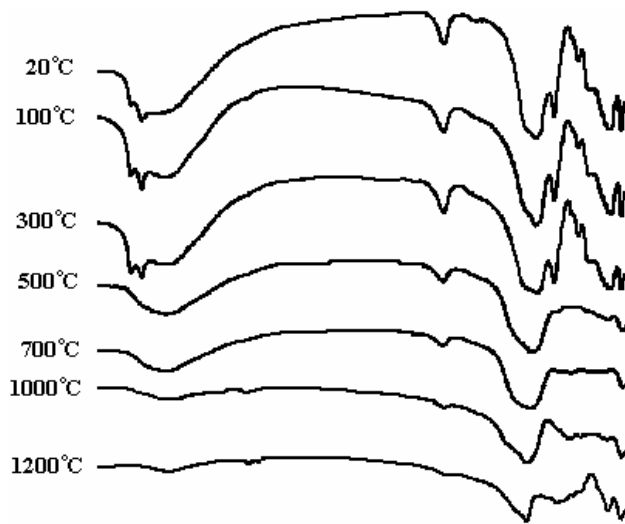


Fig. 11. IR of kasserine samples after thermal treatment

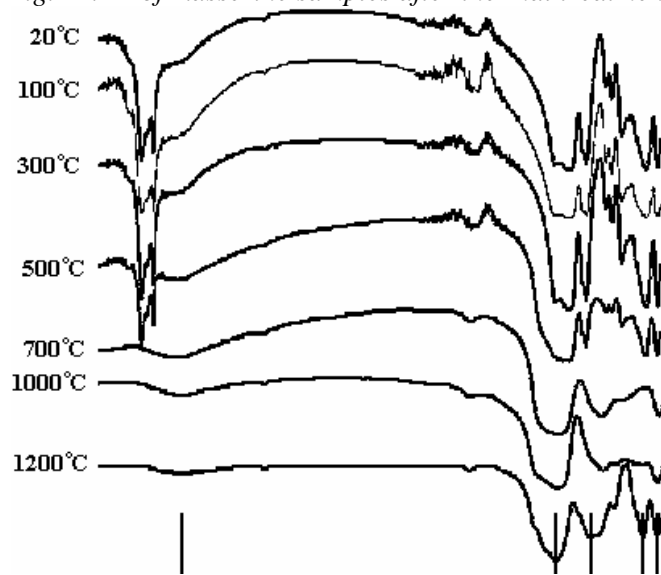


Fig. 12. IR of Tabarka samples after thermal treatment
Transmittance
(arbitrary linear scale)

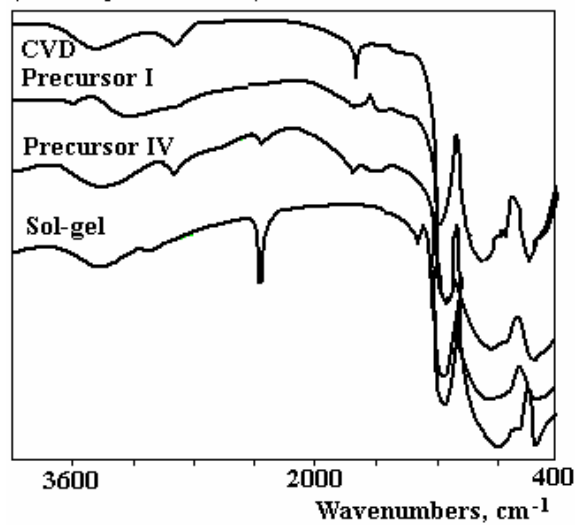


Fig. 13. Chemical homogeneity in mullite prepared from polymeric precursors can be observed using FTIR (Treadwell et al., 1996)

3.2.3 Study of the thermal Behavior by specific surface:

Fig. 14 presents the adsorption – desorption isotherms of kasserine samples after thermal treatment, show a progressive diminution of the porosity until completely disappears at 1200°C.

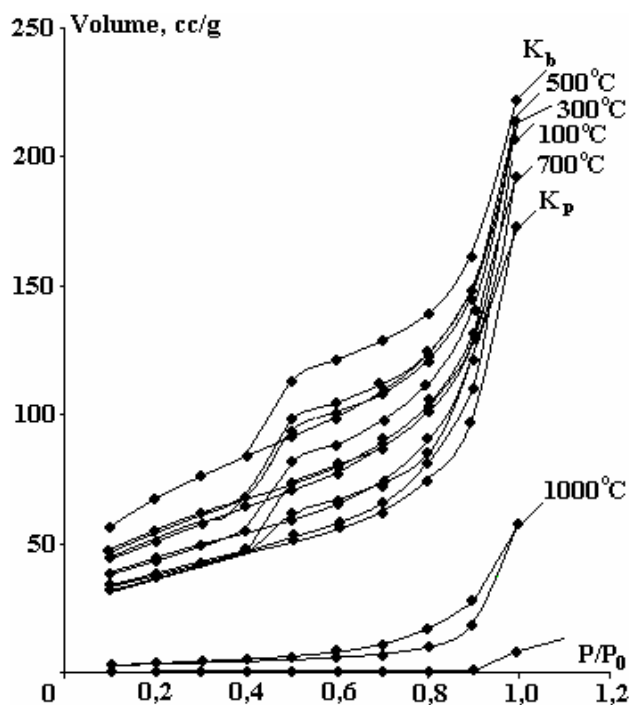


Fig. 14. Adsorption-desorption isotherms of Kasserine samples after thermal treatment

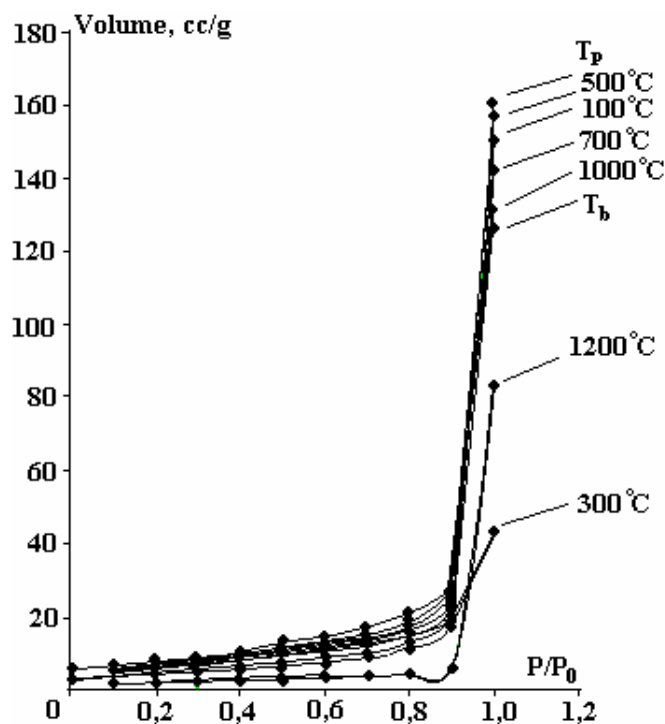


Fig. 15. Adsorption-desorption isotherms of Tabarka samples after thermal treatment

The specific surfaces of two clays obtained after thermal treatment are represented in the following table:

Table 7. Specific surface of samples after thermal treatment

Temperature (°C)		20	100	300	500	700	1000	1200
Specific surface (m ² /g)	K	233,96	178,80	178,12	149,83	130,01	12,29	0,61
	T	24,57	22,77	23,92	22,15	21,74	15,19	5,92

The specific surface of Kasserine clay (233.96 m²/g to 20°C) remains very important until the temperature of 700°C, what reveals some catalytic applications to high temperature.

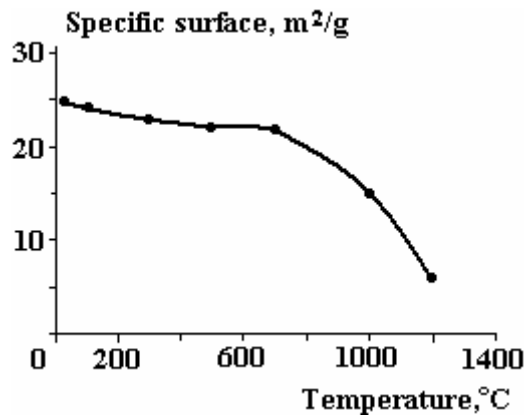


Fig. 16. Evolution of the specific surface of Tabarka clay according to the temperature

The specific surface of Tabarka clay according to the temperature (fig.16) remains constant until 700°C. One will note the extreme stability of the total surface developed by this clay during the phase of the dehydroxylation. Therefore the dehydroxylation doesn't entail any modifications important of the texture of the kaolinite.

The representation of the evolution of the specific surface of Kasserine clay, according to the temperature (fig.17) show that:

- a) A slightly decreases of the surface in the begin of the dehydroxylation.
- b) The surface remains constant in the second stage of the déshydroxylation (100°C to 700°C). One will note the extreme stability of the total surface developed by kasserine sample during this phase.
- c) An abrupt diminution at 700°C that is interpreted by a process of sintering.

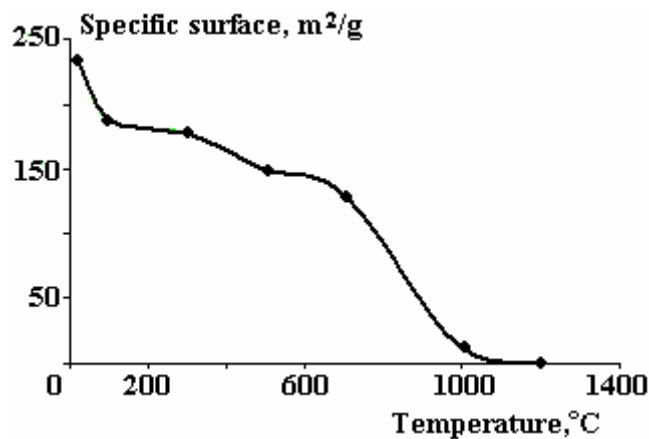


Fig. 17. Evolution of the specific surface of Kasserine clay according to the temperature

4. Conclusion

The selected clays differ by their mineralogical properties. The Tabarka is a well-crystallized kaolinite. Whereas the Kasserine clay is a hydrated halloysite characterized by a important specific surface (233.96 m²/g). The evolution of specific surface according to the temperature of the Kasserine samples after thermal treatment shows an abrupt diminution at 700°C that are interpreted by a process of sintering. The thermal treatment of the two clays at 1200°C, shows the apparition of a new phase that is the mullite. This mullite is identical to mullite gotten by the process sol-gel from the synthesis of the pure aluminosiloxane.

REFERENCES

- [1]. Jordan M. M. , Boix A., Sanfeliu T., De la Fuente C. Firing transformation of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles, Applied Clay Science, Vol. 14, 225–234, 1999.
- [2]. Perera D. S. Firing behaviour of halloysite and kaolinite clays, Chemistry Division, DSIR, Private Bag , Petone, New Zealand, 1985.

- [3]. *Qinfu Liu, Spears D. A., Qinfu Liu*. MAS NMR study of surface-modified calcined kaolin / *Applied Clay Science*, Vol. 19, 89–94, 2001.
- [4]. *Van Olphen*. An introduction to clay colloid chemistry interscience publisher, 1963.
- [5]. *Soljic Z. Marjanovic-krajovan V.*, Méthode rapide d'analyse de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, CaO et MgO dans une bauxite, *Chimie Analytique*, Vol. 50, N°3, Mars 1968.
- [6]. *Galan E., Aparicio P., Miras A., Michailidis K., Tsirambides A.* Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece), *Applied Clay Science*, Vol. 10, 477–490, 1996.
- [7]. *Brindley G. W., Robinson K.* The Structure of Kaolinite, *Mineral. Mag.*, 242–253, 1946.
- [8]. *Mehmel M.* Structure of Halloysite and Metahalloysite, *Z. Krist.*, 35–43, 1935.
- [9]. *Brindley G., Brown G.* Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, London, 1984.
- [10]. *Saikia N.J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., Saikia P.C., Borthakur P.C.* Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India, *Applied Clay Science*, Vol. 24, 93–103, 2003.
- [11]. *Balek V., Murat M.* The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochim*, 282–283, 385–397, 1996.
- [12]. *Chakravorty A.K.* Application of TMA and DTA for study of the crystallization behaviour of SiO₂ in the thermal transformation of kaolinite, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 39, 289–299, 1993.
- [13]. *Murat M.* Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cem. Concr. Res.* 13 (2), 511–518, 1983.
- [14]. *Ross. C.S., and P.F. Kerr.* The kaolins minerals, U.S. Geol. Surv, Profess. Paper 165 E, 151–175, 1931.
- [15]. *Fripiat J.J., Chaussidon J. et Azelli.* *Chimie Physique des phénomènes de surface*, Masson et Cie, 1971.
- [16]. *Kelley W.P.* Cation Exchange in Soils, Reinhold, New York, 1948.
- [17]. *Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay A.* Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series / *Journal of American Ceramic Society*, Vol 11, N° 70, 837–842, 1987.
- [18]. *De Souza M. F., Yamamoto J.* Mullite synthesised from aluminium hydroxide and silica from rice hull / *Cerâmica* vol.45 , N° 291, São Paulo Jan./Feb., 1999.
- [19]. *Kakali G., Perraki T., Tsivilis S., Badogiannis E.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science*, Vol. 20, 73–80, 2001.
- [20]. *Treadwell D. R., Dabbs D. M., and Aksay I. A.* Mullite (3Al₂O₃-2SiO₂) synthesis with aluminosiloxanes / *Chem. Mater.*, Vol. 8, N° 8, 2056–2060, 1996.

Received 25.08.08

Summary

The object of this work is to study the physicochemical proprieties and the thermal behaviour of two Tunisians kaolins. The two samples selected from Tabarka and Kasserine are tested by chemical analysis (CA), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), infrared spectroscopy (IR), cation exchange capacities (CEC) and specific areas (BET) in order to determine their chemical and mineralogical composition and structural differences. This study showed that the clay of Tabarka is a well crystallized kaolinite and the clay of Kasserine is a halloysite 4H₂O, containing amorphous alumina. The evolution of specific surface according to the temperature of the Kasserine samples after thermal treatment shows an abrupt diminution at 700°C that are interpreted by a process of sintering. The thermal treatment of the two clays at 1200°C, shows the apparition of a new phase that is the mullite. This mullite is identical to mullite gotten by the process sol-gel from the synthesis of the pure aluminosiloxane.

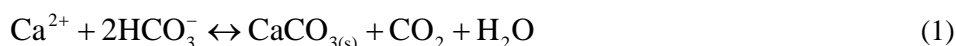
INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON CALCIUM CARBONATE PRECIPITATION IN THE PRESENCE OF FOREIGN IONS

¹ *Laboratoire d'entartrage et de Physicochimie de l'Eau, Centre des Recherches et Technologies des Eaux, BP 273, 8020 Soliman, Tunisie, alimi.fathi@gmail.com*

² *Laboratoire Interfaces et Système Electrochimie (LISE), UPR15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 5^e étage, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 – France*

1. Introduction

Calcium carbonate precipitation has been the subject of numerous investigations because of its importance in several industrial processes. Its scale deposition at the liquid/solid interface of flow systems induces important damage in the domestic or industrial installations using natural waters (pipe blocking, membrane clogging, efficiency decay of heaters or heat exchangers ...). The main reaction involved in the precipitation of CaCO₃ is governed by the following equilibrium called calcocarbonic equilibrium:



Depending on the temperature, ion concentration, pH, and flow rate of the solution, equilibrium Eq. 1 can be shifted in the forward or backward direction. Three crystalline forms of CaCO₃ exist: calcite, which has a cubic shape; vaterite, which has a spherulite, hemispherical flowers, or lenses morphology; and aragonite, which is recognized as needles. Each CaCO₃ variety is stable depending on thermodynamic conditions.

Various methods are used to prevent scaling, for example water decarbonation using electrochemical processes, seeding or acid addition. However these chemicals are generally deleterious for human health and their use is forbidding in drinking water.

Thus, environmental protection and economic considerations are two strong motivations for developing various types of physical antiscaling methods (ultrasonic, ultraviolet radiation, electric and magnetic treatment). Magnetic methods attract a special attention due to their ecological purity, safety, and simplicity. This technique was widely employed on the treatment of irrigation water [1], industrial water [2] and in numerous other cases.

Natural water contains particles charged in the form of positive and negative ions. Taking into account this fact, various studies related to the effectiveness of the magnetic field (MF) on the calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions were done. The effect of a static magnetic field on the precipitation of CaCO₃ was studied in the presence of Mg²⁺, Fe²⁺ and SO₄²⁻ [3–5]. The found results showed that the MF affects the zeta potential, the pH, and the speed of precipitation. The presence of Fe²⁺ maintains the zeta potential positive, however the presence of SO₄²⁻ make it negative. The effect of Fe²⁺ and SO₄²⁻ on the zeta potential of CaCO₃ probably results from their specific adsorption on CaCO₃ surface. While the effect of Mg²⁺ is less clear. For Herzog et al. [6], it is the addition of particles of ferric hydroxide in the water which is responsible for the MF effect on CaCO₃ precipitation.

In a previously study [7], the effect of a magnetic treatment on a calcocarbonic water was largely tested. It was observed that the effectiveness of the magnetic treatment on the precipitation of calcium carbonate is depending on various parameters such as pH of solution, hardness of water, flow rate and time of treatment. The results indicated that the MF enhanced the precipitation of CaCO₃ in bulk-solution instead of heterogeneous one and decreases its solubility. It was advanced that the main magnetic effects concern the associations of ionic species which are present in the solution and which are involved in the nucleation process of CaCO₃ precipitation.

* Corresponding author: e-mail alimi.fathi@gmail.com, Phone: +00 216 23 783 226, Fax: +00 216 79 412 802

The properties of aqueous ionic solutions have been extensively researched in recent years since it has been shown that the presence of ions modifies the properties of water. In this reason, the application of a permanent MF on a more complex system remains very interesting. In this paper the experimental results on the effect of a MF on the precipitation process of calcium carbonate scale from calcocarbonic pure water containing Mg^{2+} , SO_4^{2-} or Na^+/Cl^- are reported.

2. Experimental

The synthetic treated water was prepared by adding Mg^{2+} , SO_4^{2-} and Cl^-/Na^+ to a calcocarbonic pure water (water containing only Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- ions), prepared by dissolving 0.4 g.dm⁻¹ reagent grade $CaCO_3$ in deionized water, by bubbling carbon dioxide during a full day. The solutions, containing one of the foreign ions at the desired concentration, were prepared by dissolving Na_2SO_4 , $MgCl_2$ or $NaCl$ in bidistilled water and added to the calcocarbonic solution just before treatment. Three level of ionic strength (*IS*) are tested for each ion: 0.015, 0.0195 and 0.027 M, the reference solution is calcocarbonic pure water (*IS*=0.012M). The initial pH was adjusted at 7 and the temperature was maintained at 30°C.

The treatment of a volume of $V = 0.50 \text{ dm}^3$ of prepared water, through the permanent magnetic device, was applied in a pipe made of Tygon material. The magnetic device was described in details in the paper of Gabrielli et al. [8]: a series of 5 pairs of permanent magnets with north and south faces facing each other are associated alternately. The magnetic circuit of each pair was closed with a U shaped iron yoke. The field strength was about 0.16 T in the air gap. The choice of Tygon is due to that this material gives the higher amount of $CaCO_3$ precipitated by homogeneous way [7, 9]. The total time of treatment t_T was maintained for 15 minutes and the flow rate was moderate in order to have a laminar regime ($0.74 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$), the degassing test is for about 90 minutes. For every case of *IS*, two tests were made: treatment with circulation in the presence and absence of MF. All the experiments were replicated 3 times and average values were calculated (~3%). After each test the tubing was thoroughly cleansed, first, by recirculating a low-concentration acid solution for about 0.5 h, after which deionised water was recirculated for 0.5h. After each experimental series the tubing was replaced. The effect of MF on calcium carbonate precipitation from a pure calcocarbonic solution was, also, tested and three level of *IS* were chosen: 0.009, 0.012 and 0.015M. In this part, three types of pipe material were tested: Tygon, PVC and W PTFE (White PTFE).

The experiment apparatus of magnetic treatment and of degassing technique employed in this study were described in previous articles [7].

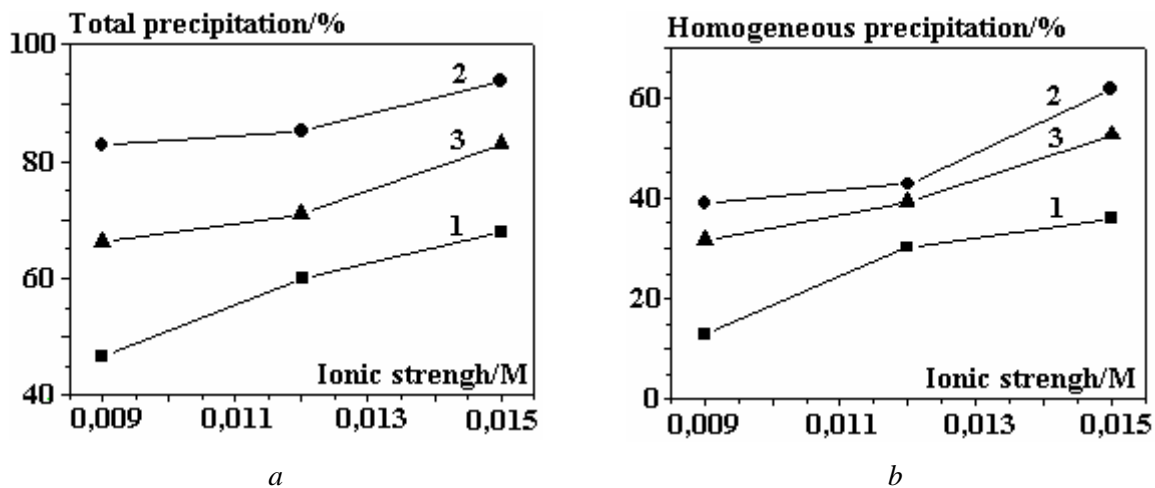


Fig. 1. Effect of hardness of solution on (a) total and (b) homogeneous precipitation of $CaCO_3$ for a various material pipe of treatment

3. Results and Discussion

3.1. Effect of hardness

As illustrated in fig. 1, the total and the homogeneous precipitation ratio are increased, in the presence of MF, with increasing the water hardness and it's also influenced by the nature of the pipe material,

especially for the total precipitation ratio. This effect could be attributed to the composition of the material. As reported by Parker and Ranney [10], Barcelona et al. [11] and by Curran and Tomson [12], the pipe could release solid particle on solution due to the erosion mechanism occurring at the polymer/water interface. The amount of these particles depends significantly on the nature of pipes. For these researchers, it was shown that Tygon leach substantial quantities of constituents and that PTFE do not appear to leach any constituents. These particles, in the step of degassing test, will support the nucleation of calcium carbonate, so, the amount of homogeneous precipitation increase with the number of constituents.

In presence of MF, this effect is amplified by the magnetohydrodynamic effect especially for the homogeneous amount of precipitation (fig. 2). The most important effect was observed for the Tygon pipe. This result is in agreement with the results observed by Amire and Dadkhah [13] who suggested that MF increased the amount of impurities leached by the Tygon pipe in solution and with the observation cited before [10–12].

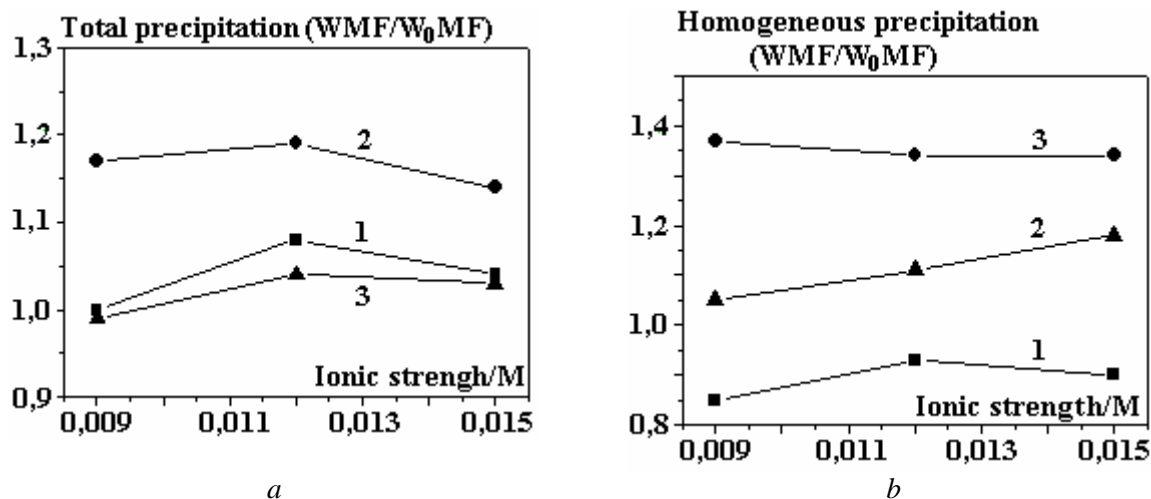


Fig. 2. Effect of hardness of solution on (a) total and (b) homogeneous precipitation of CaCO_3 for a various material pipe (WMF: With Magnetic Field, WoMF: Without Magnetic Field)

3.2 Efficiency of magnetic field in the presence of foreign ions

The results obtained in absence of magnetic field and in presence of foreign ions, on the induction time, total amount of precipitation and the homogeneous amount of precipitation are presented on table 1.

Table 1. Effect of foreign ions on t_{ind} , total and homogeneous precipitation ratio of CaCO_3

Ionic Strength / M	Ion	Induction time (t_{ind}) / min	Total precipitation (TP) / %	Homogeneous precipitation (TH) / %
0.012	-----	10	72.5	22.8
0.015	NaCl	12	55	21.2
	MgCl ₂	13	50	20.1
	Na ₂ SO ₄	13	53.6	19.5
0.0195	NaCl	16	52.5	20.4
	MgCl ₂	20	35	17
	Na ₂ SO ₄	16	47.5	15.7
0.027	NaCl	16	50	18.6
	MgCl ₂	26	17.5	13.3
	Na ₂ SO ₄	17	44	11.1

The results presented in this table showed that NaCl slow down nucleation and decrease the rate of total precipitation. The more the quantity of this salt is added, the more this effect is accentuated until rea-

ching an IS of 0.02M after which NaCl loosed its effect. For the homogeneous precipitation, the addition of NaCl hasn't any influence.

For the sulfate, the application of treatment, haven't great effect on the total precipitation some either the IS (~50%) but show a higher effect on the homogeneous precipitation. this amount decreased from 19.5% 11% for 0.015 and 0.027 M, respectively.

The presence of Mg^{2+} in solution prolongs the induction period of $CaCO_3$, which also increased with increasing Mg^{2+} concentration as observed by Tai and Chien [14]. Pokrovsky [15] showed, also, that the induction period of $CaCO_3$ increases with increasing Mg^{2+}/Ca^{2+} activity ratio in solution. The increase in t_{ind} is due to an increase in the crystal-solution interfacial tension at higher Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio and due to an increase in the activity of Mg^{2+} at lower Mg^{2+}/Ca^{2+} region. In our study the t_{ind} passed from 10 min, in absence of Mg^{2+} , to 13 min for $Mg^{2+}/Ca^{2+}=0.25$ and reach 26 min for $Mg^{2+}/Ca^{2+}=1.25$.

The presence of MF causes further changes in the determined parameters. This effect depends on the nature and the concentration of the foreign ions used. Fig. 3 showed that MF reduces the nucleation time of $CaCO_3$ some either the composition or the IS of treated solutions. Moreover, the degree of MF effect on t_{ind} is water composition-dependent. Indeed, with respect to reference solution (pure calcocarbonic water), the effect of MF on t_{ind} is more pronounced in presence of foreign ions until an IS value about 0.02 M. Beyond this IS value, MF effect on t_{ind} become less important. Also, it should be noted that MF effect on nucleation time is more important in the presence of Mg^{2+} or SO_4^{2-} ions.

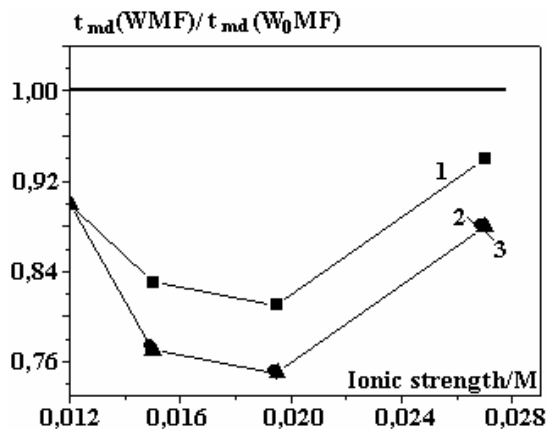


Fig. 3. Effect of MF on induction time of $CaCO_3$ in presence of foreign ions

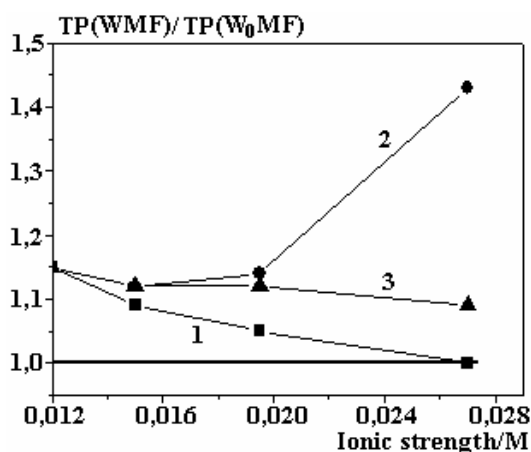


Fig. 4. Effect of MF on total precipitation ratio of $CaCO_3$ in the presence of foreign ions

For the TP of calcium carbonate in the presence of foreign ions, fig. 4 presents the obtained results versus the tests made without magnetic field. This curves showed that TP decrease in the case of NaCl and this reduce is more important for the higher IS. The opposite effect is observed in the case of magnesium. While, in the presence of sulfate, the effect of MF is almost constant whatever the IS.

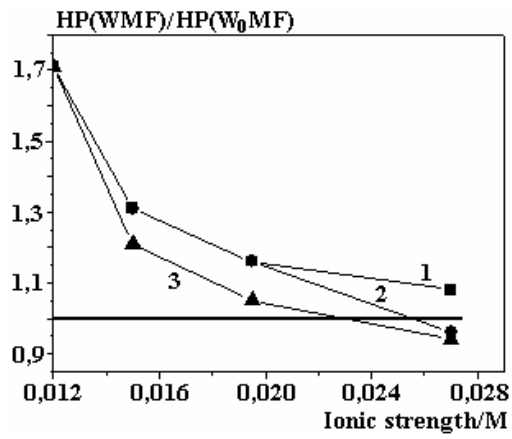
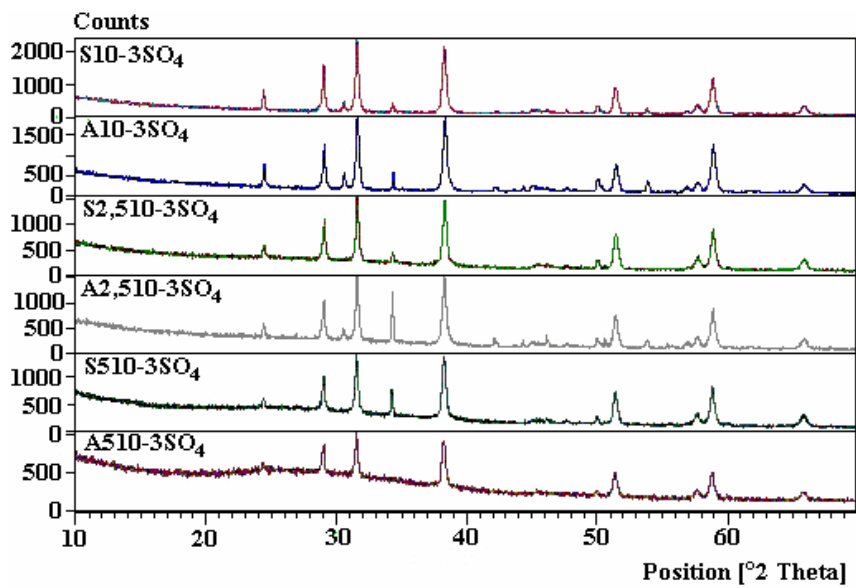
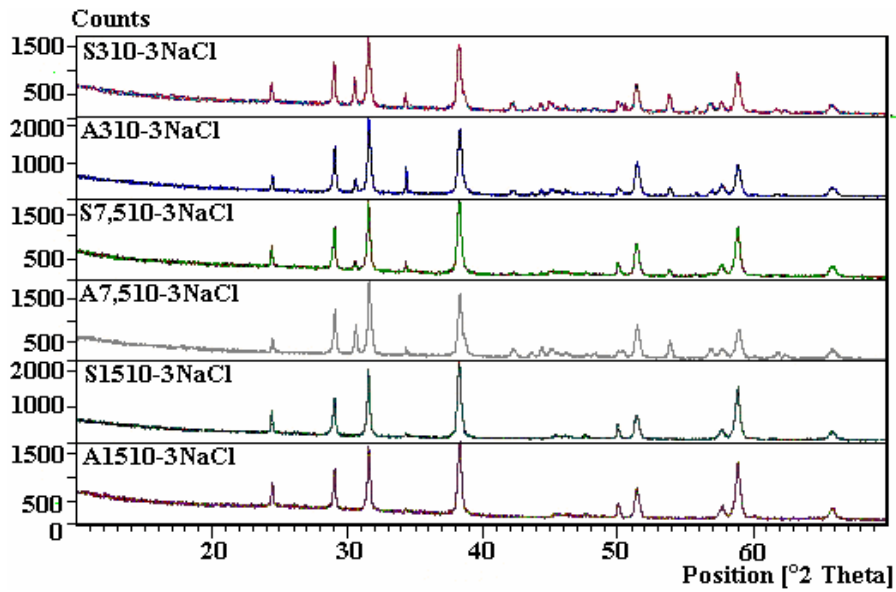
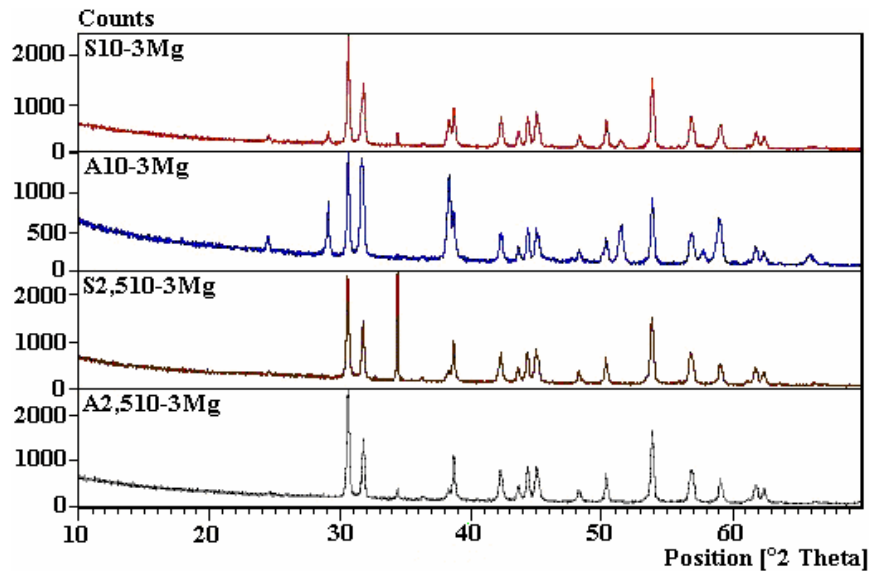


Fig. 5 Effect of MF on homogeneous precipitation ratio of CaCO_3 in the presence of foreign ions





c

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for CaCO_3 precipitated in presence of (a) NaCl, (b) sulfate and (c) magnesium with and without magnetic treatment

In fig. 5 is presented the effect of MF treatment on homogeneous precipitation. It's shown that MF treatment favoured the precipitation of calcium carbonate in the bulk of the solution by homogeneous process. The presence of foreign ions inhibits his effect and a contradictory effect is registered for higher IS (>0.024 M) in the presence of Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions.

3.4 Effect of magnetic field on the morphology of CaCO_3 formed in the presence of foreign ions

In fig. 6 are reported the X-ray diffraction patterns for the CaCO_3 precipitated by degassing test, in the bulk of solution, in presence of NaCl, Na_2SO_4 or MgCl_2 for treated and untreated solutions.

It was shown that in the presence of NaCl, MF don't influence on the morphology of CaCO_3 precipitate either the concentration of NaCl added. In presence of magnesium, with application of MF, the amount of formed aragonite was increased and the precipitation of vaterite and calcite were inhibited. When the IS is high ($IS > 0.02$), only aragonite was precipitated. For the sulfate, the pattern of the deposit from the treated water shows that MF inhibits the formation of calcite for the high IS and favoured aragonite in the other case.

In this paper, it has been proved that magnetic water treatment has effect on calcium carbonate crystallization by increasing the total precipitate amount and by favoured its formation in the bulk-solution instead of its incrustation on the walls. It was, also, proved that water composition and its IS has a noteworthy effect on CaCO_3 precipitation. Magnetic filed effectiveness is foreign ions-dependent, this effect is inhibiting with the presence of NaCl and encouraged in the presence of magnesium whereas the sulfate has no effect. These observations are not valid for the obtained results of homogeneous precipitate. The main difference is that the homogeneous precipitation is inhibited with IS . The morphology of CaCO_3 formed with MF is influenced by the nature of foreign ions, MF has as effect to favour the precipitation of vaterite in the case of sulfate and NaCl and the precipitation of aragonite in the presence of magnesium.

This effect is explained by the magnetically modified hydration of ions and solid surfaces and Lorentz force effects on ions and dispersed particles. Which effect would prevail depends on the magnetic treatment regime and on the composition of the treated system [16].

Bush et al. [17] have assumed that the Lorentz forces exerted on charged species induce local convection movements in the liquid which could contribute to accelerate associations between ions or colloidal particles. According to these authors, magnetohydrodynamic (MHD) phenomena induce eddy currents which flattened the fluid velocity profile in the tube. This effect would result in a larger velocity gradient, along the walls. In addition, the streaming potential along the walls which is velocity dependent should increase with the magnetic field. This phenomenon, by changing the surface charge, could throw out of balance the water composition equilibrium in the vicinity of the tubing walls [17–19].

MF effects were also often explained in terms of magnetically induced changes in the hydration of ions or solid surfaces. According to Lungader Madsen [20–21] MF induces faster proton transfer from hydrogen carbonate to water, due to proton spin inversion in the field of diamagnetic salts. The increased formation of CO_3^{2-} ions would explain the beneficial effect of MF on the amount of precipitate. Another explanation proposed by Higashitani et al. [22] is related to the specific influence of MF on the hydration of CO_3^{2-} ions which could directly modify the polymorph phase equilibrium during the precipitation. The same phenomenon could also affect the dehydration process of the ionic pair associations and the hydrated calcium carbonate forms which act as precursors for the formation of the anhydrous forms which constitute the calcium carbonate precipitate.

4. Conclusion

Permanent magnetic treatment (0.16 T) of duration 15 min of calcocarbonic solution in the presence of Na_2SO_4 , MgCl_2 or NaCl affects properties of CaCO_3 formed. It appears in changes of induction period, total and homogeneous precipitation ratio of calcium carbonate formed by degassing test of treated solution. The effects depended on the kind of the foreign ions present in the treated water. This effect is, also, influenced by the hardness of water and by the nature of the pipe material. Finally, MF influence the morphology of calcium carbonate precipitate by increasing the precipitation of vaterite and aragonite in the presence of magnesium and by suppressed the formation of calcite.

Acknowledgements

This research was supported by the CMCU international program « Projet de Réseau Elargi CMCU (04PR01) intitulé Gestion des Ressources en Eaux Non Conventionnelles. Procédés de Traitement Pour Potabilisation et Réutilisation ».

REFERENCES

- [1]. Bogatin, J., Bondarenko, N.Ph., Gak, E.Z., Rokhinson, E.E., Ananyev I.P. Magnetic treatment of irrigation water: Experimental results and application conditions, *Environ. Sci. Techno.*, 1999, vol. 33, pp. 1280–1285.
- [2]. Szkatula, A., Balanda, M., Kopec M. Magnetic treatment of industrial water. Silica activation, *The Eur. Phys. J. AP*, 2002, vol. 18, pp. 41–49.
- [3]. Chibowski, E., Hotysz, L. and Szczes A. Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces, *Water Res.*, 2003, vol. 37, pp. 4685–4692.
- [4]. Chibowski E., Hotysz L., Szczes A. Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, vol. 222, pp. 41–54.
- [5]. Hotysz, L., Chibowski, E., Szczes A., Influence of impurity and magnetic field on the properties of freshly precipitated calcium carbonate, *Water Res.*, 2003, vol. 37, pp. 3351–3366.
- [6]. Herzog, R.E., Shi, Q., Patil, J.N., Katz J.L. Magnetic Water Treatment: The Effect of Iron on Calcium Carbonate Nucleation and Growth, *Langmuir*, 1989, vol. 5, pp. 861–867.
- [7]. Alimi F., Tlili M., Gabrielli C., Maurin G., Ben Amor M. Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate, *Water Res.*, 2006, vol. 40, pp. 1941–1950.
- [8]. Gabrielli C., Jaouhari R., Maurin, G., Keddam M. Magnetic water treatment for scale prevention, *Water Res.*, 2001, vol. 35, pp. 3249–3259.
- [9]. Alimi F., Tlili M., Gabrielli C., Maurin G., Ben Amor M. Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation, *Desalination*, 2007, vol. 206, pp. 163–168.
- [10]. Parker L.V., Ranney T.A. Sampling Trace-Level Organics with Polymeric Tubings. Special Report 96-3 US Army Corps of Engineers Cold Regions Research & Engineering Laboratory February 1996.
- [11]. Barcelona M.J., Helfrich J.A., Garske E.E. Sampling tubing effects on ground water samples, *Analytical Chemistry*, 1985, vol. 57, pp. 460–464.
- [12]. Curran C.M., Tomson M.B. Leaching of trace organics into water from five common plastics, *Ground Water Monitoring Review*, 1983, vol. 3, pp. 68–71.
- [13]. Amiri M.C., Dadkhah A.A. On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment, *Colloid Surface A*, 2006, vol. 278, pp. 252–255.
- [14]. Tai C.Y., Chien W.C. Interpreting the effects of operating variables on the induction period of CaCl_2 – Na_2CO_3 system by a cluster coagulation model, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol. 58, pp. 3233–3241.

- [15]. Pokrovsky O.S. Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous supersaturated solutions, *J. Cryst. Growth*, 1998, vol. 186, pp. 233–239.
- [16]. Kozic V., Lipus L.C. Magnetic Water Treatment for a Less Tenacious Scale, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, vol. 43, pp. 1815–1819.
- [17]. Busch K.W., Gopalakrishnan S., Busch M.A., Tombacz E. Magneto-hydrodynamic aggregation of cholesterol and polystyrene latex suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1996, vol. 183, pp.528–538.
- [18]. Martemianov S., Sviridov A. Study of near wall hydrodynamics and mass transfer under magnetic field influence. In: Alemany, A., Marty, Ph., Thibault, J.P. (Eds). *Transfer phenomena in magneto-hydrodynamic and electroconducting flows*. Kluwer Academic Publishers, 1999, pp. 229–240.
- [19]. Knez S., Pohar C. The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO₃ precipitation from carbonized aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, vol. 281, pp. 377–388.
- [20]. Lungader Madsen H.E. Crystallization of calcium carbonate in magnetic field ordinary and heavy water, *J. Cryst. Growth*, 2004, vol. 267, pp. 251–255.
- [21]. Lungader Madsen H.E. Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts // *J. Cryst. Growth*, 1995, vol. 152, pp. 94–100.
- [22]. Highashitani K., Okuhara K., Hatade S. Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles, *J. Colloid Interf. Sci.* 1992, vol. 152, pp. 125–131.

Received 25.08.08

Summary

The study of magnetic effect on the precipitation of calcium carbonate was widely studied. The main objective was to prevent the mineral scales deposits on the walls of industrial or domestic equipments. Magnetic water treatment for scale prevention has been around and has been reported as being effective in many instances. This investigation focused on MF effect on CaCO₃ in presence of foreign ions. Because of their abundance in natural waters Mg²⁺, SO₄²⁻, Na⁺ and Cl⁻ were chosen for this study. It was shown that MF application reduces the induction time (t_{ind}) some either the water composition or the ionic strength (IS). With respect to reference solution, the effect of MF on t_{ind} is more pronounced in presence of foreign ions until $IS=0.02$ M. Beyond this value, MF effect on t_{ind} become less important. Moreover, it was shown that MF effect on total and homogeneous precipitation ratios decreases with IS increasing. This inhibitory effect of magnetic treatment, with IS , is water composition-dependent. The presence of NaCl has the most effect on total precipitation whereas MgCl₂ and Na₂SO₄ inhibit the precipitation of calcium carbonate in bulk of the solution.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Е.Г. Спринчан

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВО-МИНЕРАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ВТОРИЧНОГО МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vrabie657@yahoo.com*

Одна из важнейших проблем, стоящих перед молочной промышленностью, отмечает Международная молочная федерация, – это полная и безотходная переработка молока [1]. Она имеет значительную экологическую составляющую, суть которой определяется используемыми традиционными технологиями производства молочных продуктов.

При сепарировании молока, производстве сметаны, сливочного масла, натуральных сыров, творога и молочного белка по существующим технологиям получают побочные продукты – обезжиренное молоко, пахту и молочную сыворотку, которые обобщаются термином – вторичное молочное сырье. По литературным данным, при производстве 1 т сливочного масла остается около 20 т обезжиренного молока и 1,5 т пахты, а 1 т сыра и творога – до 9 т молочной сыворотки [2]. В сыворотке содержатся полноценные составляющие молока, такие как белки, углеводы, витамины, минеральные вещества, и практически отсутствуют жиры. Содержание калорий в сыворотке минимально, а биологическая ценность ее высока, так как в ней остаются самая ценная белковая фракция молока – растворимые сывороточные белки и почти вся лактоза (табл. 1).

Таблица 1. Содержание белковой фракции молочной сыворотки [3]

Белковая фракция	Сухое содержание, %	Изоэлектрическая точка (pH)	Температура денатурации, °C
Лактальбумины:			
β-лактоглобулины	7–12	5,3	60–90
α-лактальбумины	2–5	4,2–4,5	60–100
Альбумины	0,7–1,3	4,7	75–90
Иммуноглобулины	1,9–3,3	5,5–6,8	75–90

Очень высокое биологическое и химическое потребление кислорода (коэффициенты БПК и ХПК – 5) молочной сывороткой при попадании ее в окружающую среду губительно сказывается на флоре и фауне, поскольку после получения первичных молочных продуктов в сыворотку переходят не только белки, но и продукты их частичного (пептиды) и полного гидролиза (аминокислоты). Именно поэтому молочная сыворотка в независимости от места и вида производства, а также от времени года требует дополнительной и безотходной переработки для завершения замкнутого цикла переработки молока. Эта проблема особенно обострилась в последние 10–15 лет в связи с увеличением в мире объемов производства молочных продуктов [4].

Известно много методов переработки молочной сыворотки с получением белковых концентратов, используемых в качестве различных добавок, в том числе и биологически активных. В последнее время большое значение придается приготовлению разных формул для детского питания на основе белковых концентратов, полученных из молочной сыворотки. В материнском молоке содержится до 60% сывороточных белков и до 40% казеинового белка [5]. Однако выделение белко-

вых фракций для этих целей требует соблюдения определенных режимов с целью сохранения их нативности и высокой степени чистоты. Из деминерализованной сыворотки за рубежом кроме детского питания производят целый спектр пищевых и кормовых продуктов. Использование сывороточных белков в кондитерской промышленности, благодаря их высокой эмульгирующей способности, привело к созданию новых продуктов, в том числе и пастообразных.

Развивающиеся и совершенствующиеся методы переработки молочной сыворотки можно объединить по следующим основным направлениям: термические, химические, диализные, электродиализные, ионообменные и мембранные методы, которые в свою очередь делятся на: обратный осмос, ультрафильтрацию, диафильтрацию, микрофильтрацию, нанофильтрацию. Все они имеют как преимущества друг перед другом, так и определенные недостатки [6]. Термические и химические методы ведут соответственно к денатурации (при температурах выше 50⁰С) и загрязнению белков химическими реагентами, что снижает биологическую ценность получаемых продуктов и сужает область их использования [7]. Применение высокоэффективных, но дорогостоящих мембранных методов (ультрафильтрационных) позволяет выделить максимальное количество белков. Однако чем меньше поры мембран, тем дороже становится их использование. Кроме того, это методы периодического действия, что приводит к уменьшению эффективности переработки [8]. Преимущество ионообменных методов заключается в том, что они позволяют фракционировать сывороточные белки. Но носители относятся к дорогим материалам и к тому же периодически требуются длительные дополнительные процедуры по восстановлению ионообменников [9]. При использовании электродиализа для обработки молочной сыворотки необходимы регулярная регенерация мембран и значительные энергетические затраты [10].

Анализ состояния вопроса позволяет заключить, что самый эффективный путь переработки молочной сыворотки - это использование технологий, основанных на комбинировании двух или более методов.

Результаты и их обсуждение

Целью проведенных исследований является оптимизация электрофизического метода обработки молочной сыворотки, основанного на электроактивации жидких сред, направленная на безотходную переработку молочной сыворотки с получением высококачественных продуктов [11]. Ранее приведены электрофизические и биохимические данные, описывающие и характеризующие этот способ [12, 13]. Его использование позволяет выделить около 60% белков от находящихся в исходной молочной сыворотке (ИМС) в виде белково-минерального концентрата (БМК) и получить депротеинизированную сыворотку (ДС), в которой содержатся большая часть аминокислот ИМС, достаточно высокий процент лактулозы, инвертируемой во время процесса из лактозы, а также остаточная лактоза.

На основе расчета баланса белка и миграции ионов через мембрану (данные по основным зольным элементам получены на анализаторе Beckman), а также анализа их роли в образовании белкового концентрата можно утверждать, что в процессе выделения белка в БМК в виде пены в основном участвуют ионы кальция, которые при определенных значениях рН среды соединяют молекулы белков, реагируя с активизированными дисульфидными связями последних (табл. 2). В этом случае на поверхности мембраны со стороны катодной камеры (КК) образуется плотный белковый осадок желтоватого оттенка, в формировании которого, как видно из результатов, участвовали фосфорсодержащие ионы. В результате постепенного осаждения белков происходит закупоривание разделяющей диафрагмы и увеличивается сопротивление, вызывающее повышение напряжения, что и наблюдается к концу процесса (табл. 5, 6). По расчетам изменения содержания белка при подаче ИМС в обе камеры на поверхности мембраны оседает значительное количество белка – примерно 6,45 г, что составляет около 51,4% от белка сыворотки, поступившей в катодную камеру, и 38,6% от белка, поступившего в электролизер. Этот весьма существенный недостаток определил необходимость поиска таких условий проведения процесса, которые позволяют либо снизить, либо полностью исключить осаждение белка на мембране. С этой целью был разработан и запатентован электролизер с диафрагмой, который позволяет очистить мембрану при ее закупоривании [14].

Ионы калия и натрия не участвуют в образовании белкового концентрата, что подтверждается их отсутствием на спектрограмме суммарного БМК, полученной электронно-зондовым рентгено-спектральным анализом, а остаются главным образом в ДС и частично задерживаются в осадке на мембране [12].

Таким образом, с целью оптимизации предложенного метода дополнительная селективная подача ионов кальция должна привести не только к повышению процентного выделения белка в БМК, но, очевидно, и к снижению напряжения, а соответственно - и энергетическим затратам.

Оптимизация проводилась по двум направлениям:

- изменение состава анодной жидкости с целью увеличения выхода белка и сохранения пригодности ДС для дальнейшей переработки;
- изменение типа мембраны с целью снижения энергозатрат и целенаправленного ведения процесса.

Таблица 2. Изменения количества белка и основных минеральных компонентов, происходящие при электрофизической обработке ИМС в катодной (КК) и анодной (АК) камерах (г, в указанном объеме)

№ п/п	Образцы	Объем, л	Количество белка, г	Са, г	Р, г	Na, г	К, г	Хлориды, г
1	ИМС, поступившая в КК	0,66	12,57	0,41	0,54	0,52	1,17	0,89
2	Смесь БМК и ДС, вышедшая из КК в виде пены	0,25	2,81	0,08	0,08	0,17	0,60	0,29
3	ДС, оставшаяся в КК по окончании процесса	0,36	3,67	0,05	0,01	0,24	0,56	0,36
4*	Суммарная смесь БМК и ДС, вышедшая и оставшаяся в КК	0,61	6,48	0,13	0,09	0,41	1,17	0,64
5	ИМС, поступившая в АК	0,39	4,17	0,12	0,31	0,51	0,69	0,51
6	Сыворотка, вышедшая и оставшаяся в АК после обработки	0,41	3,80	0,08	0,15	0,17	0,24	0,33
7*	ИМС, поступившая в обе камеры	1,05	16,74	0,49	0,59	0,78	1,92	1,29
8*	Сыворотка, вышедшая и оставшаяся в обеих камерах	1,02	10,29	0,21	0,16	0,58	1,40	0,97
9*	Осадок на мембране	0,03	6,46	0,28	0,44	0,20	0,51	0,31

* Приведенные расчетные данные.

Таблица 3. Изменения температуры при использовании разных растворов анодной жидкости (брезентовая мембрана, в обеих камерах – проточный режим, расход жидкости 5 мл/мин)

№ п/п	Время, мин	ИМС	10%CaCl ₂ в ДС	5%CaCl ₂ в ИМС	1%CaCl ₂ в ДВ	1%CaCl ₂ в ДС	1%CaCl ₂ в ДС
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
		Температура t, °С					
ИМС	0	10	18	10	10	8	9
1	5	16	22	12	12	9	11
2	10	21	25	16	18	14	14
3	15	24	28	20	21	18	19
4	20	27	30	24	24	20	22
5	25	30	32	28	28	30	26
6	30	34	34	33	30	31	30
7	35	36	36	36	35	31	34
8	40	38	36	37	38	34	36
9	45	41	37	37	39	38	38
10	50		40	38	42	41	39
11	55			37	44		
12	60				46		

Примечание. В скобках указаны номера вариантов.

В анодную камеру (АК) подавались растворы хлористого кальция разных концентраций. Растворителями служили ИМС, ДС и дистиллированная вода (ДВ). Диафрагмами – брезент, ультрафильтрационная и ионообменная катионовая МК-40 мембраны. Последняя позволяет мигрировать только положительным ионам. Эксперименты проводили при плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$ и примерно одинаковых расходах жидкости в обеих камерах. Оптимизировать процесс перехода белка в БМК путем увеличения скорости подачи ИМС в КК нецелесообразно, поскольку разбавление обрабатываемой сыворотки снижает процентный выход белка. Важно отметить, что когда в качестве анодной жидкости (АЖ) используются растворы хлористого кальция в разных растворителях, то не происходит осаждение белка на поверхности мембраны со стороны КК, как это прослеживается в опытах, где в АК подавалась ИМС, а также наблюдается более интенсивное образование пены.

Таблица 4. Изменения температуры при разных мембранах и составах анодной жидкости

№ п/п	Тип	Брезент			УФМ	МК-40	МК-40
	Режим	Проточный 5 мл/мин					Стац.
	Состав анодной жидкости	ИМС (1)	1%CaCl ₂ в ДВ (2)	1%CaCl ₂ в ДС (3)	ИМС (4)	2%CaCl ₂ в ДВ (5)	2%CaCl ₂ в ДВ (6)
	Время, мин	Температура t, °С					
ИМС	0	10	10	9	10	15	6
1	5	16	12	11	18	18	12
2	10	21	18	14	23	23	16
3	15	24	21	19	28	26	23
4	20	27	24	22	33	28	26
5	25	30	28	26	31	31	30
6	30	34	30	30	30	33	34
7	35	36	35	34	31	34	36
8	40	38	38	36	34	36	38
9	45	41	39	38	34	38	
10	50		42	39	33	39	
11	55		44		33	41	
12	60		46			42	

Ниже приводятся характеристики основных показателей процессов оптимизации.

Температурные характеристики вне зависимости от состава анодной жидкости и типа диафрагмы не влияют на выход белка (табл. 3, 4). Однако следует рекомендовать как предварительное, так и непрерывное охлаждение ИМС в процессе обработки во избежание приближения к нижнему температурному порогу денатурации.

Напомним, что для белков молочной сыворотки минимальная температура денатурации составляет $55\text{--}60^\circ\text{C}$. Во всех исследуемых вариантах температура обработки не превышала этих значений, что непосредственно отражает конечное качество получаемого продукта путем исключения термической денатурации.

Варьирование напряжения указывает на роль ионов кальция как в процессе выделения белка, так и в снижении энергозатрат. Изменение напряжения при разных концентрациях ионов в растворах АЖ и брезентовой мембране свидетельствует о наличии энергоносителей (табл. 5).

Процессы, характеризующие сопротивление мембраны, наглядно прослеживаются в табл. 6. Использование разных типов мембран непременно и отчетливо акцентирует важность и целенаправленность применения ионообменной мембраны.

При брезентовой мембране и разном составе анодной жидкости, особенно в случае использования раствора CaCl₂ в ДВ, осаждение белков на поверхности диафрагмы не наблюдается. Происходит более интенсивное вспенивание, вплоть до почти полного наполнения объема рабочей камеры. Очевидно, что интенсивная миграция ионов кальция через диафрагму способствует образованию

БМК. При замене брезентовой мембраны на ионообменную МК-40 наблюдаются значительное снижение напряжения (табл. 6, вариант 5) и существенное повышение процентного содержания белка в БМК (табл.10, вариант 5).

Таблица 5. Изменения напряжения при использовании разных растворов анодной жидкости (брезентовая мембрана, в обеих камерах - проточный режим, расход жидкости 5 мл/мин)

№ п/п	Время, мин	ИМС	10%CaCl ₂ в ДС	5%CaCl ₂ в ИМС	1%CaCl ₂ в ДВ	1%CaCl ₂ в ДС	1%CaCl ₂ в ДС
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Напряжение U, В							
1	5	28	15	20	26	24	24
2	10	26	18	20	26	22	24
3	15	26	18	18	25	21	23
4	20	26	18	20	23	23	24
5	25	27	18	24	24	25	26
6	30	27	20	26	23	24	25
7	35	27	20	22	26	23	24
8	40	28	21	20	26	24	25
9	45	28	21	20	26	25	25
10	50		22	20	26	28	26
11	55			18	27		
12	60				30		

Таблица 6. Изменения напряжения при разных мембранах и составах анодной жидкости

№ п/п	Тип мем-браны	Брезент			УФМ	МК-40	МК-40
	Режим	Проточный 5 мл/мин					Стац.
	Состав анодной жидкости	ИМС	1%CaCl ₂ в ДВ	1%CaCl ₂ в ДС	ИМС	2%CaCl ₂ в ДВ	2%CaCl ₂ в ДВ
	Время, мин	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Напряжение U, В							
1	5	28	26	27	35	19	27
2	10	26	26	24	30	16	24
3	15	26	25	23	32	16	22
4	20	26	23	24	33	15	20
5	25	27	24	26	31	15	20
6	30	27	23	25	30	15	20
7	35	27	26	24	31	15	19
8	40	28	26	25	34	16	19
9	45	28	26	25	34	16	19
10	50		26	26	33	16	19
11	55		27			17	
12	60		30			17	

При изменении рН среды в случае высокой концентрации хлористого кальция наблюдается незначительное увеличение активной кислотности (табл. 7, вариант 2), что происходит, очевидно, из-за высокого содержания ионов хлора, возможно, даже хлорорганических образований. Это не желательно при использованном методе и сопряжено с необходимостью подбора оптимальной концентрации раствора СаСl₂ (табл. 7, варианты 3, 4). Почти во всех вариантах после 25–30 мин ведения процесса происходит резкий скачок рН от нейтральных значений до сильнощелочных. Это наблюда-

ется как при разных составах анодной жидкости, так и разных типах диафрагмы. При использовании в качестве основы анодной жидкости депротеинизированной сыворотки наблюдается резкое увеличение активной кислотности среды в КК, обусловленное, по-видимому, миграцией одновалентных ионов из АК, что приводит к обогащению ДС ионами калия и натрия.

Таблица 7. Изменения рН среды при использовании разных растворов анодной жидкости (брезентовая мембрана, в обеих камерах - проточный режим, расход жидкости 5 мл/мин)

№ п/п	Состав анодной жидкости	ИМС (1)	10%CaCl ₂ в ДС (2)	5%CaCl ₂ в ИМС (3)	1%CaCl ₂ в ДВ (4)	1%CaCl ₂ в ДС (5)	1%CaCl ₂ в ДС (6)
	Время, мин	рН среды					
ИМС	0	4,65	4,90	5,20	5,20	4,70	5,30
1	5	5,40	5,35	5,65	5,70	6,00	6,30
2	10	5,95	6,05	6,45	6,15	7,00	7,10
3	15	6,25	6,30	6,95	6,55	8,40	7,65
4	20	7,55	6,45	8,35	7,00	10,20	9,05
5	25	9,43	6,60	10,85	7,40	12,15	11,20
6	30	10,93	6,95	11,45	8,90	12,45	12,25
7	35	11,10	7,15	11,45	11,80	12,60	12,75
8	40	11,30	7,00	12,95	12,25	12,85	12,85
9	45		7,00	12,15	12,35	13,10	12,90
10	50			12,20	12,45	13,00	12,95
11	55			12,25	12,55		

Таблица 8. Изменения рН среды при разных мембранах и составах анодной жидкости

№ п/п	Тип мембраны	Брезент			УФМ	МК-40	МК-40
	Режим	Проточный, 5 мл/мин					Стационарный
	Состав анодной жидкости	ИМС (1)	1%CaCl ₂ в ДВ (2)	1%CaCl ₂ в ДС (3)	ИМС (4)	2%CaCl ₂ в ДВ (5)	2%CaCl ₂ в ДВ (6)
	Время, мин	рН среды					
ИМС	0	4,65	5,20	5,30	4,60	5,20	4,65
1	5	5,40	5,70	6,30	5,00	6,50	7,05
2	10	5,95	6,15	7,10	5,93	7,15	
3	15	6,25	6,55	7,65	6,38	7,50	10,45
4	20	7,55	7,00	9,05	7,40	8,55	
5	25	9,43	7,40	11,20	9,15	9,40	
6	30	10,93	8,90	12,25	10,20	10,65	10,95
7	35	11,10	11,80	12,75	10,78	11,25	
8	40	11,30	12,25	12,85	10,93	11,45	
9	45		12,35	12,90	11,00	11,85	
10	50		12,45	12,95	11,15	11,90	
11	55		12,55				

На основе данных табл. 9 и 10 можно утверждать, что использование ионообменной мембраны МК-40 и раствора CaCl₂ в ДВ позволяет повысить процентный выход белка в БМК до 70%, получить депротеинизированную сыворотку, не содержащую химических реагентов, снизить энергозатраты и сократить время процесса до 10–20 мин (табл. 10, вариант 5).

Довольно высокое содержание лактулозы в ДС свидетельствует о реакции изомеризации лактозы в лактулозу в процессе электрофизической обработки, что позволяет осуществлять ее дальнейшую переработку с целью доинверсирования остаточной лактозы, а следовательно, создания безотходной технологии переработки молочной сыворотки.

Таблица 9. Изменения количества белка в БМК при использовании разных растворов анодной жидкости (брезентовая мембрана, в обеих камерах - проточный режим расхода жидкости 5 мл/мин)

№ п/п	Состав анодной жидкости	ИМС (1)	10%CaCl ₂ в ДС (2)	5%CaCl ₂ в ИМС (3)	1%CaCl ₂ в ДВ (4)	1%CaCl ₂ в ДС (5)	1%CaCl ₂ в ДС (6)
	Время, мин	Содержание белка Q, %					
ИМС	0	0	0	0	0	0	0
1	5	36	41	27	27	36	39
2	10	44	45	34	31	41	45
3	15	49	57	43	36	53	52
4	20	54	58	49	41	50	54
5	25	59	70	50	43	51	53
6	30	62	81	52	50	53	58
7	35	59		53	45	43	56
8	40	59		66	44	51	57
9	45	59		53	52	59	57
10	50			54	50	57	56
11	55			56	44		

Таблица 10. Изменения количества белка в БМК при разных мембранах и составах анодной жидкости

№ п/п	Тип мембраны	Брезент			УФМ	МК-40	МК-40
	Режим	Проточный 5 мл/мин					Стационарный
	Состав анодной жидкости	ИМС (1)	1%CaCl ₂ в ДВ (2)	1%CaCl ₂ в ДС (3)	ИМС (4)	2%CaCl ₂ в ДВ (5)	2%CaCl ₂ в ДВ (6)
	Время, мин	Содержание белка Q, %					
ИМС	0	0	0	0	0	0	0
1	5	36	27	39	39	55	40
2	10	44	31	45	43	59	
3	15	49	36	52	48	60	52
4	20	54	41	54	50	67	
5	25	59	43	53	54	64	
6	30	62	50	58	57	70	35
7	35	59	45	56	56	65	
8	40	59	44	57	52	69	
9	45	59	52	57	53	70	
10	50		50		52	70	
11	55		44			66	
12	60					68	

Таким образом, подобраны условия, позволяющие получить высококачественные продукты - белково-минеральный концентрат и депротеинизированную сыворотку с высоким содержанием лак-

тулозы. Проведенные исследования являются очередным этапом в цепочке оптимизации путем комбинирования разных параметров и условий обработки предложенного метода, цель которых – получение экологически чистых и высококачественных продуктов для употребления как в пищевой, так и в фармацевтической промышленности. Разработка установки непрерывного действия как отдельного звена в технологической линии получения БМК и лактулозного продукта является предметом дальнейших исследований для достижения указанной цели.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кравченко Э.Ф.* Новые разработки по рациональному использованию молочной сыворотки. Программа международного форума «Молочная индустрия 2006» /Переработка вторичного молочного сырья/Пути рационального использования молочной сыворотки (Москва, 30 января – 4 февраля 2006 г.)
2. *Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Виноградская С.Е., Дудченко Н.И. *, Мячин А.Ф., Полищук Д.О.* Научно-технические основы экспертизы вторичного молочного сырья и получаемых из него продуктов / *МГУПБ, г. Москва. Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие», №1 (6), 2004 © Северо-кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>.
3. *Храмцов А.Г.* Молочная сыворотка. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
4. *Храмцов А.Г., Суюнчев О.А. *, Рудаков А.С., Жилина М.А., Батдыев Ч.М.* Использование депротеинизированной подсырной сыворотки для производства напитков /*ФГУП НИИКИМ, г. Ставрополь. Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие», №1 (7), 2004© Северо-кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>.
5. Introduction to Dairy Science and Technology: Milk History, Consumption, Production, and Composition Agriculture and Agri-Food Canada.
6. *Сенкевич Т., Ридель К.Л.* Молочная сыворотка: переработка и использование в агропромышленном комплексе. М.: Агропромиздат, 1989.
7. *Храмцов А.Г., Лафишев А.Ф. *, Суюнчев О.А. **.* Аспекты производства мягкого сыра на основе термокислотной коагуляции белков *ЗАО Хладокомбинат **ФГУП НИИКИМ Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие», №1 (6), 2003© Северо-кавказский государственный технический университет, <http://www.ncstu.ru>.
8. Whey Membrane Filtration Applications ©2005, Ionics Incorporated. All rights reserved worldwide. This page was last updated on 4 апреля 2006 г. 22:42:47.
9. *В.В.Молочников, П.Г.Нестеренко, НА Богданова, О.Г.Ковалева, Л. И. Водолазов, Е.С.Астахов.* Влияние массы ионита и продолжительности процесса на степень деминерализации молочной сыворотки. Минск, 1996 г. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии переработки сельскохозяйственного сырья».
10. *Bruce T. Batchelder* Electrodialysis Applications in Whey Processing, *Ionics Incorporated* This paper was originally presented at the 1986 International Whey Conference, October 28, 1986, Chicago, Illinois, USA.
11. *Бахир В.М.* Электрохимическая активация. М.: ВНИИИ мед. техники, 1992.
12. *Спринчан Е.Г., Болога М.К.* Солевой состав белково-сывороточного концентрата, полученного электроконтактным способом // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 57–65.
13. *Болога М.К., Спринчан Е.Г., Болога А.М.* Выделение лактулозного продукта и белково-минерального концентрата // Электронная обработка материалов. 2008. № 5. С. 78–84.
14. а 2006 0171 *Болога М.К., Максимук Е.П., Кондратенко С.П., Спринчан Е.Г.* Электролизер с диафрагмой от 2006-06-29.

Поступила 26.09.08

Summary

The analysis of the problem state is presented and it is underlined the urgency of whey processing. The necessity of combining various processes to obtain the optimum conditions is argued. There is conducted the material balance of the basic ash elements and proteins, the ways of optimization of whey electro-physical treatment and characteristics of the main engineering parameters. The anode liquid composition and diaphragm types are described. The problems of further research with the aim to work out the wasteless processing of whey with obtaining the high-quality products are noted.

С. Г. Поклонов

ВЫБОР РАБОЧЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ПОГРУЖНЫХ УСТАНОВОК

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина, ipt@iip.com.ua*

Введение

Жидкая рабочая среда является одним из основных элементов любой электроразрядной установки, от которой зависят стабильность и эффективность ее работы и технологии в целом. Поэтому необходим строгий контроль за стабильностью ее параметров. Например, для наземных установок, таких как установки по очистке литья, где в качестве рабочей среды используется вода, повышение удельной электропроводности последней от 0,067 до 0,083 См/м приводит к снижению производительности процесса в 1,5 раза [1]. В приведенном примере увеличение электропроводности воды происходит за счет растворения в ней солей, содержащихся в формовочной смеси, а для восстановления исходной электропроводности жидкости используются ионообменные смолы. В других случаях, когда объект обработки не изменяет электропроводность среды, то сам разряд способствует ее изменению за счет эрозии электродов и образования солей азотной кислоты [2, 3].

Применительно к электроразрядным погружным установкам (ЭПУ) для обработки нефтяных, газовых и водозаборных скважин вопрос о свойствах рабочей среды имеет первостепенное значение [4, 5], поскольку очень часто обеспечить в скважине рабочую среду с оптимальными свойствами для эффективной и стабильной работы ЭПУ вообще не представляется возможным. Поэтому часто приходится довольствоваться технологическими жидкостями, находящимися в скважине в данный момент времени, например в период цементирования колонны – глинистый, цементный раствор [6], в период интенсификации притока нефтяных скважин – водонефтяные эмульсии (ВНЭ) естественного и промышленного происхождения [7].

Многообразие рабочих жидкостей, неопределенность фактических их свойств в условиях глубоких скважин и повышенных температур, изменение их за счет интенсивного растворения отложений, притока флюида из добывающих пластов – все это является препятствием к осуществлению высокоэффективной технологии. Принципиальным выходом из данных обстоятельств служит помещение электродной системы ЭПУ, заполненной жидкой рабочей средой с нужными параметрами, в непроницаемую, акустически прозрачную оболочку [8].

Обоснование и постановка задачи

В этой связи вопрос о выборе сред с такими электрофизическими свойствами, которые обеспечивают стабильный и эффективный пробой, а также малую изменчивость этих свойств по крайней мере в течение осуществления нескольких тысяч разрядов, становится актуальным. Эти жидкости должны также соответствовать условиям доступности, дешевизны, экологической безопасности.

Для решения поставленной задачи ранее были проведены электрофизические исследования, в которых сравнивалось влияние гидростатического давления и температуры в скважине на напряжение зажигания разряда в водных электролитах различной удельной электропроводности, а также в ВНЭ различной обводненности [9, 10]. Исследования, в частности, показали, что зависимость напряжения зажигания разряда от гидростатического давления для ВНЭ (при обводненности от 30 до 50%) менее выражена по сравнению с таковой для водных электролитов, кроме того, величина напряжения зажигания разряда для ВНЭ меньше, чем для водных электролитов. Это послужило основанием для рекомендаций использования ВНЭ в качестве рабочей среды. Однако практика показала, что ВНЭ с течением времени достаточно быстро изменяет свои параметры, что приводит к снижению эффективности и стабильности работы ЭПУ.

Таким образом, возникла необходимость в исследованиях физики явлений и динамики процесса изменения основных величин, характеризующих электрический разряд, под влиянием гидро-

статического давления и воздействия электрических разрядов для водных электролитов и ВНЭ, используемых в качестве рабочей среды в электродных системах ЭПУ.

Методика исследований

Для решения поставленных задач были проведены исследования с использованием методики, изложенной в работе [11]. В основе этой методики лежит регистрация амплитудно-временных значений предразрядных токов и напряжений на межэлектродном промежутке (см. рис. 1).

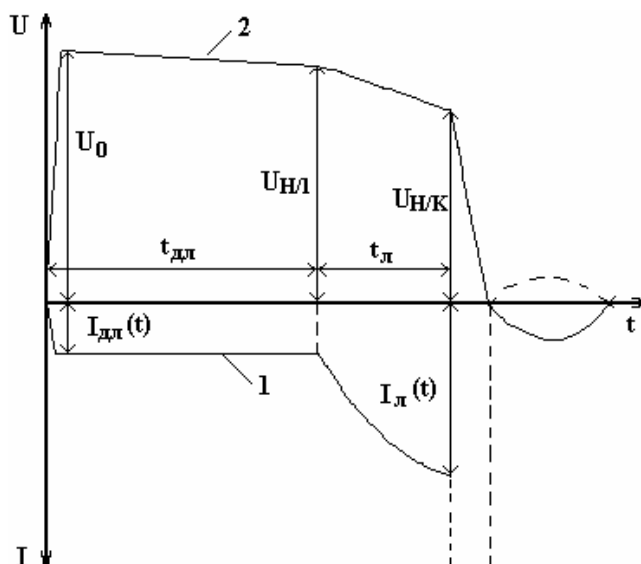


Рис. 1. Осциллограммы тока (1) и напряжения (2) в предпробивной стадии разряда для водных электролитов

Известно, что ток, проходящий через водный межэлектродный промежуток, в стадии формирования разряда имеет характерные участки. Первый участок начинается от момента приложения напряжения к межэлектродному промежутку и на осциллограмме тока (кривая 1) отображается участком длительностью $t_{дл}$ и амплитудой $I_{дл}(t)$. Это так называемая долидерная стадия разряда, в течение которой ток протекает с оголенных частей электродов и формируется первичный лидер на электроде. Второй участок начинается с момента формирования первичного лидера (зажигания разряда), это лидерная стадия длительностью $t_{л}$ и током в цепи $I_{л}(t)$. Также известно, что указанные токи обеспечиваются ионной проводимостью водных электролитов. В конце лидерной стадии происходит переключение межэлектродного промежутка лидерным каналом и начинается активная стадия разряда (штриховая линия).

Согласно методике исследования проводились на стержневых электродах при многократных пробойных разрядах при следующих диапазонах изменения параметров: зарядного напряжения U_0 – от 15 до 30 кВ; емкости конденсаторной батареи C – от 0,25 до 2 мкФ; гидростатического давления $P_{ГС}$ – от 0,1 до 50 МПа; температуры рабочей среды T – от 293 до 369 К; радиуса закругления стержневого электрода $r_{эл}$ – от 0,5 до 2,5 мм; длины межэлектродного промежутка $l_{МЭ}$ – от 10 до 18 мм.

Рабочие среды представляли собой: водный электролит с удельной электропроводностью σ_0 в диапазоне от 0,06 до 0,33 См/м и гидрофобно-эмульсионный раствор (ГЭР), моделирующий водонефтяную эмульсию и приготовленный в соответствии с [12].

Для каждого набора исходных данных экспериментальная серия состояла из пяти опытов (по числу выбранных уровней гидростатического давления). Для статистической обработки результатов в каждом опыте регистрировалось от 15 до 20 осциллограмм (n_i).

Поскольку в отличие от методики [11] в данных опытах присутствуют два независимых параметра – гидростатическое давление $P_{ГС}$ и количество предшествующих разрядов $\sum N$, то возникла необходимость для каждой серии исследовать корреляционные зависимости величин ($I_{дл}$, $t_{дл}$, $I_{л}$, $t_{л}$) от указанных параметров.

В основу этого анализа положено свойство сохранения знака корреляционных коэффициентов для зависимых величин при изменении направления варьирования независимого параметра. Напри-

мер в отношении параметра $P_{ГС}$ это состояло в том, что порядок следования опытов производился как в направлении повышения, так и в направлении понижения гидростатического давления. В то время как для параметра ΣN изменения возможны только в одном направлении – в сторону увеличения.

Основная часть

Водные электролиты. Некоторые экспериментальные данные, отражающие общие тенденции развития разряда в водных электролитах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные для водных электролитов

Серия № 1. $U_0=22,5$ кВ; $T=293^0$ К; $\sigma_0=0,33$ См/м; $r_{эл}=1,5$ мм; $l_{МЭ}=13$ мм					
№ опыта	1	2	3	4	5
$P_{ГС}$, МПа	0,1	10	20	37	50
$\Sigma N(+n_i)$, шт.	18	33(+15)	55(+22)	75(+20)	91(+24)
$I_{дл}$, А	250	225	250	250	250
$t_{дл}$, мкс	6,5	5,1	17,4	30,61	37,6
$I_{л}$, А	1477	983	989	897	753
$t_{л}$, мкс	4,9	4,8	4,4	4,8	5,3
Серия № 2. $U_0=22,5$ кВ; $T=293^0$ К; $\sigma_0=0,33$ См/м; $r_{эл}=0,5$ мм; $l_{МЭ}=13$ мм					
№ опыта	1	2	3	4	5
$P_{ГС}$, МПа	50	37	20	10	0,1
$\Sigma N(+n_i)$, шт.	21	41(+20)	59(+18)	74(+15)	102(+18)
$I_{дл}$, А	200	200	200	200	180
$t_{дл}$, мкс	3,55	2,6	1,42	1,15	1,16
$I_{л}$, А	1000	994	894	1075	1442
$t_{л}$, мкс	4,8	4,9	5,8	4,9	5,1

Гидрофобно-эмульсионные растворы. Проведенные исследования показали качественное отличие в характеристиках на стадии предпробоя для ГЭР по сравнению с водными электролитами. Характерные осциллограммы тока и напряжения в предпробивной стадии разряда для ГЭР приведены на рис. 2.

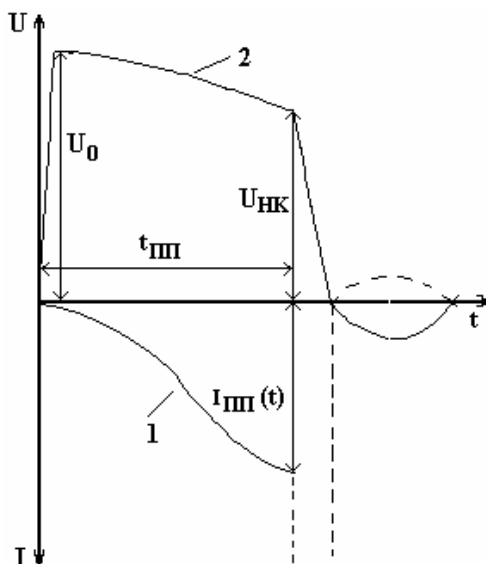


Рис. 2. Осциллограммы тока (1) и напряжения (2) в предпробивной стадии разряда для ГЭР

Особенность заключалась в отсутствие на осциллограмме тока участка, соответствующего долидерной стадии для водных электролитов. Для ГЭР ток начинается с нуля и возрастает подобно току лидерной стадии для водных электролитов, поэтому он первоначально был идентифицирован как лидерный ток, тем более что в конце этой стадии действительно может происходить пережигание межэлектродного промежутка каналом сквозной проводимости (активная стадия, отображена штри-

хом). Понижение испытательного напряжения до единиц киловольт приводит лишь к увеличению времени процесса без изменения характерного вида осциллограммы.

Для отличия от характеристик водных электролитов примем обозначение этого тока (максимального значения) как $I_{ПП}$ - предпробойный ток, а длительность стадии $t_{ПП}$ - предпробойное время. Характер изменения напряжения для ГЭР подобен поведению напряжения для водных электролитов на стадии лидерного процесса.

Некоторые экспериментальные данные, отражающие общие тенденции развития разряда в гидрофобно-эмульсионных растворах, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные для гидрофобно-эмульсионных растворов

Серия № 1. $U_0=30$ кВ; $T=293^0$ К; $r_{ЭЛ}=1,5$ мм; $l_{МЭ}=10$ мм					
№ опыта	1	2	3	4	5
$P_{ГС}$, МПа	0,1	10	20	37	50
$\Sigma N(+n_i)$, шт.	11	25(+14)	40(+15)	52(+12)	70(+18)
$I_{ПП}$, А	161,7	133,8	112	99,3	76,1
$t_{ПП}$, мкс	30,7	28,5	37,9	32,4	49,1
Серия № 2. $U_0=22,5$ кВ; $T=293^0$ К; $r_{ЭЛ}=0,5$ мм; $l_{МЭ}=13$ мм					
№ опыта	1	2	3	4	5
$P_{ГС}$, МПа	50	37	20	10	0,1
$\Sigma N(+n_i)$, шт.	10	22(+12)	38(+16)	48(+10)	63(+15)
$I_{ПП}$, А	247	256,7	250	247	205,5
$t_{ПП}$, мкс	33	32	31,8	40,4	52,7

Обсуждение результатов

В соответствии с методикой для данных экспериментальных массивов были рассчитаны корреляционные коэффициенты (с помощью программы «Excel»), которые представлены в табл. 3 и 4.

На основании данных табл. 3 можно утверждать, что такие величины, как $I_{ДЛ}$, $t_{ДЛ}$, $I_{Л}$, имеют однозначную зависимость от гидростатического давления (данные в столбцах $P_{ГС}$ с черным выделением), так как при изменении направления варьирования $P_{ГС}$ (в серии № 1 – возрастает, в серии № 2 – убывает) корреляционные коэффициенты не поменяли знак. Более того, зависимость эта существенная, поскольку корреляционные коэффициенты имеют значения (по абсолютной величине), близкие к единице (0,98 для $t_{ДЛ}$, и -0,85 для $I_{Л}$). Знак «плюс» перед корреляционным коэффициентом означает, что при возрастании параметра исследуемая величина также увеличивается, а знак «минус» – уменьшается. В связи с этим можно утверждать, что повышение гидростатического давления приводит к возрастанию доли лидерного времени $t_{ДЛ}$ и уменьшению лидерного тока $I_{Л}$ (максимального значения), что связано с подавлением лидерной системы, уменьшением ее разветвленности.

Также обнаруживается, хотя и в меньшей мере, зависимость от гидростатического давления величины $I_{ДЛ}$. По-видимому, здесь находит отражение известный факт повышения электропроводности электролита при повышении гидростатического давления [13]. Несколько необычный для понимания результат состоит в том, что величина $t_{Л}$ вообще не зависит от гидростатического давления (поскольку коэффициент поменял знак, данные в столбцах $P_{ГС}$ без выделения).

Таблица 3. Корреляционные коэффициенты для данных табл. 1

	Серия № 1					Серия № 2					
	$P_{ГС}$	$I_{ДЛ}$	$t_{ДЛ}$	$I_{Л}$	$t_{Л}$	$P_{ГС}$	$I_{ДЛ}$	$t_{ДЛ}$	$I_{Л}$	$t_{Л}$	
ΣN	0,99	0,4	0,97	-0,87	0,38	ΣN	-0,98	-0,77	-0,9	0,76	0,24
$I_{ДЛ}$	0,37	1	0,56	0,07	-0,07	$I_{ДЛ}$	0,65	1	0,43	-0,95	0
$t_{ДЛ}$	0,98	0,56	1	-0,73	0,46	$t_{ДЛ}$	0,96	0,43	1	-0,41	-0,48
$I_{Л}$	-0,85	0,07	-0,73	1	-0,21	$I_{Л}$	-0,64	-0,95	-0,41	1	-0,26
$t_{Л}$	0,48	0,07	0,46	-0,21	1	$t_{Л}$	-0,32	0	-0,48	-0,26	1

Относительно параметра ΣN величины $I_{ДЛ}$, $t_{ДЛ}$, $I_{Л}$ не проявляют зависимости (данные в строках ΣN без выделения), так как при неизменности направления варьирования ΣN (в серии № 1 и в серии № 2 – возрастают) корреляционные коэффициенты поменяли знак на противоположный. Одна-

ко величина $t_{\text{л}}$ демонстрирует слабую корреляцию относительно параметра ΣN (данные в строках « ΣN » с серым выделением), предположительно это может быть связано с нагревом жидкости в процессе увеличения количества разрядов.

На основании данных табл. 4 можно утверждать, что величины $I_{\text{пп}}$, $t_{\text{пп}}$ однозначно не зависят от гидростатического давления (данные в столбцах $P_{\text{ГС}}$ без выделения), так как при изменении направления варьирования $P_{\text{ГС}}$ (в серии № 1 – возрастает, в серии № 2 – убывает) корреляционные коэффициенты поменяли знак. А относительно параметра ΣN величины $I_{\text{пп}}$ и $t_{\text{пп}}$ проявляют зависимость (данные в строках ΣN с серым выделением), так как при неизменности направления варьирования ΣN (в серии № 1 и в серии № 2 – возрастают) корреляционные коэффициенты не поменяли знак, причем зависимость эта существенная - с коэффициентами до -0,99 и 0,84 соответственно.

Таблица 4. Корреляционные коэффициенты для данных табл. 2

Серия № 1				Серия № 2			
	$P_{\text{ГС}}$	$I_{\text{пп}}$	$t_{\text{пп}}$		$P_{\text{ГС}}$	$I_{\text{пп}}$	$t_{\text{пп}}$
ΣN	0,99	-0,99	0,81	ΣN	-0,99	-0,73	0,84
$I_{\text{пп}}$	-0,97	1	-0,78	$I_{\text{пп}}$	0,66	1	-0,94
$t_{\text{пп}}$	0,78	-0,78	1	$t_{\text{пп}}$	-0,79	-0,94	1

Качественное же поведение состоит в следующем: предпробивное время $t_{\text{пп}}$ возрастает при увеличении количества разрядов; предпробойный ток $I_{\text{пп}}$ уменьшается при увеличении количества разрядов.

Отсутствие зависимости предпробойных характеристик для ГЭР от гидростатического давления указывает на иную физическую картину явлений в межэлектродном промежутке по сравнению с водными электролитами, в частности, что там нет явлений фазового преобразования среды (вскипания), чувствительного к внешнему давлению, и наличия лидерной системы в том понимании (ионизации в парогазовой среде), как это принято в физике пробоя.

Разобраться с процессами, происходящими в ВНЭ при наложении на них электрических полей, нам помогут исследования [14, 15], в которых уточнены механизм и закон протекания тока через межэлектродный промежуток.

Водонефтяные эмульсии представляют собой устойчивые двухфазные системы, состоящие из основной жидкости – среды, являющейся нефтепродуктом, и распределенной в ней фазы – мелких водных капель (глобул). Поскольку удельное сопротивление нефтепродукта составляет от 10^6 до 10^9 Ом·м, а более электропроводные водные капли разобщены в пространстве, то в целом удельное сопротивление эмульсии велико, и поэтому при приложении к межэлектродному промежутку разности потенциалов начальный электрический ток очень мал. То есть первоначально в ВНЭ практически отсутствуют носители тока, тогда как в водных электролитах они всегда присутствуют. Через некоторый отрезок времени, определяемый в основном уровнем приложенного напряжения, через межэлектродный промежуток начинает протекать электрический ток. Этот ток обусловлен перемещением в пространстве множества водных глобул, каждая из которых несет на себе некоторый заряд, появляющийся на них благодаря воздействию полю. Однако в процессе движения глобулы сталкиваются между собой, сливаются, укрупняются и в течение определенного времени осаждаются на дно камеры, не принимая более участия в токопередаче. Таким образом, если приложить к межэлектродному промежутку постоянное напряжение, то ток через промежуток времени сначала нарастает, а потом спадает, имея куполообразную форму. Физическое же состояние среды характеризуется постоянным изменением концентрации глобул, уменьшением ее, то есть изменением свойств эмульсии во времени в направлении уменьшения ее электропроводности.

В сильных электрических полях процесс слияния глобул идет еще интенсивней за счет мощной поляризации глобул. Слившиеся и укрупнившиеся глобулы не успевают уйти из межэлектродного промежутка, вытягиваются и перемикают межэлектродный промежуток, приводя к электрическому пробоя.

Действие импульсного электрического поля на эмульсию подобно действию постоянного за короткое время. После окончания действия импульса система сохраняет предыдущее состояние, то есть идет накопление действия электрического поля от импульса к импульсу.

Наблюдаемые в наших экспериментах уменьшение тока $I_{\text{пп}}$ по мере увеличения количества импульсов (времени коагуляции и осаждения), а также увеличение времени $t_{\text{пп}}$ есть результат накоп-

ления состояния уменьшения концентрации глобул в пределе до полного выпадения последних в осадок.

Таким образом, относительно фазового состояния ВНЭ, помещенной в электрическое поле (постоянное, переменное, импульсное), можно сказать, что оно непременно меняется в сторону расщепления эмульсии на нефтяную и водную составляющие.

Более того, в данной ситуации могут реализоваться два случая: а) высоковольтный электрод, находящийся вверху, омывается диэлектрической жидкостью (обезвоженной нефтью), что грозит перенапряжением и пробоем изоляции; б) высоковольтный электрод омывается сильно электропроводной осажденной водой, что приведет к беспробойным разрядам.

Выводы

1. Основные разрядные характеристики в водных электролитах имеют устойчивые корреляционные связи с таким параметром, как гидростатическое давление, и не зависят от времени обработки (в исследованном диапазоне). Это обусловлено внутренней физической взаимосвязью процессов, а потому она устойчива и позволяет прогнозировать поведение некоторых параметров воздействия, используя эмпирические соотношения [16] для осуществления стабильных и высокоэффективных режимов работы ЭПУ.

2. Разрядные характеристики в водонефтяных эмульсиях зависят как от времени и интенсивности воздействия электрического поля, так и от общего времени отстоя эмульсии, что не позволяет прогнозировать ее состояние для реализации стабильных и высокоэффективных режимов работы ЭПУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приходько В.В., Гуцик В.А., Царенко П.И., Харуженко В.И. Стабилизация удельного сопротивления воды в электрогидравлических установках // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. Киев: Наукова думка, 1980. С. 246–247.
2. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Немировский А.З., Ляпис Д.Н. О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 40–45.
3. Вишневецкий В.Б., Годованная И.Н. Электрогидравлическое разрушение оксидов. К.: Наукова думка, 1989. 115 с.
4. Малишевский В.Т., Тарабара В.П., Цуркин В.Н., Швец И.С. Регенерация скважин на воду погружным электровзрывным устройством // Водоснабжение и санитарная техника. 1990. № 12. С. 13.
5. Сизоненко О.Н., Хвоцан О.В. К вопросу электроразрядной технологии интенсификации притока нефти в скважины // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 80–85.
6. Трофимова Л.П., Поклонов С.Г., Жекул В.Г., Глушенко В.Ж., Ковязин Н.И. Высоковольтный пробой глинистых суспензий в условиях повышенных давлений // Нефтяное хозяйство. 1997. № 7. С. 13–15.
7. Сизоненко О.Н., Тафтай Э.И., Хвоцан О.В. Исследование влияния рабочей среды на амплитуду импульсов давления при высоковольтных импульсных разрядах // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 45–49.
8. Алексеев В.С., Гребенников В.Т. Восстановление дебита водозаборных скважин. М.: Агропромиздат, 1987. 239 с.
9. Щерба А.А., Косенков В.М., Жекул В.Г., Поклонов С.Г. Стабилизация режимных параметров высоковольтных систем электрогидроимпульсной обработки жидких неоднородных сред // Технічна електродинаміка. 2004. № 3. С. 23–26.
10. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Трофимова Л.П., Швец И.С. Формирование электрического разряда в водонефтяных эмульсиях при высоких давлениях и температурах // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 37–42.
11. Поклонов С.Г. Режимы работы электродной системы электрогидроимпульсного скважинного устройства // Вестник национального технического университета “ХПИ”. Темат. вып. “Электроэнергетика и преобразовательная техника”. Харьков, 2003. Т. 1. № 1. С. 154–162.
12. Инструкция по применению гидрофобно-эмульсионных растворов (ГЭР). Министерство нефтяной промышленности. РД39 -3-444-80. Укрگیпронінефть, 1980. 66 с.
13. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Поклонов С.Г., Горovenko Г.Г. Изменение свойств рабочих сред электровзрывных камер при высоком внешнем гидростатическом давлении // Электронная обработка материалов. 1982. № 2. С. 36–38.

14. *Поклонов С.Г., Жекул В.Г., Тафтай Э.И., Швец И.С.* Качественная модель поведения коллектива глобул воды в нефтяных эмульсиях при воздействии электрических полей // Вестник национального технического университета “ХПИ”. Темат. вып. “Техника и электрофизика высоких напряжений”. Харьков. 2007. № 34. С. 136–151.

15. *Жекул В.Г., Швец И.С., Поклонов С.Г., Тафтай Э.И., Колмогорова Р.П., Смирнов А.П.* Коагуляция водной фазы в высокоустойчивых нефтяных эмульсиях под воздействием различных электрических полей // Вестник национального технического университета “ХПИ”. Темат. вып. “Техника и электрофизика высоких напряжений”. Харьков, 2007. № 34. С. 119–126.

16. *Поклонов С.Г., Жекул В.Г., Швец И.С.* Электроразрядные погружные установки со стабилизированными рабочими параметрами // Материалы конф. «Электрофизика материалов и установок» / Под ред. С.М. Коробейникова. Новосибирск: Сибирская энергетическая академия, 2006. С. 257–266.

Поступила 08.09.08

Summary

The method and results of experimental researches of a high-voltage discharge in water electrolytes and oil emulsions are reduced with the purpose of definition of their fitness to using in the capacity of actuating mediums for the electrode systems of closed type for high-voltage electrodischarge submersible installations.

Т.А. Манько, Н.А. Задоя

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАГРЕВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
СТЕКЛОПЛАСТИКОВ РАДИАЦИОННЫМИ
МЕТОДАМИ ОБЛУЧЕНИЯ**

*Днепропетровский национальный университет,
пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина, naza@ua.fm*

Использование энергии ускоренных электронов для отверждения полимерных композиционных материалов позволяет значительно интенсифицировать процесс отверждения. Сложность вызывает оптимизация температурного режима. Одним из путей решения поставленной технологической задачи является создание математической модели тепловых процессов в стеклопластике при радиационном отверждении [1].

В работе исследовали процесс нагрева ускоренными электронами стеклопластиков КТ-11-ТОВА+ЛБС-4 толщиной от 0,5 до 10 мм.

Задача поставлена следующим образом. Цилиндр бесконечной длины с внутренним радиусом r_1 и наружным радиусом r_2 вращается вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью ω (рис. 1). Вне его располагается источник электронов, который облучает параллельным пучком заданной ширины b , вызывая нагрев. Мощность теплового источника Q на единицу длины цилиндра может регулироваться энергией электронов E и током пучка I . Нагретые участки цилиндра передают тепло холодным в результате процесса теплопроводности.

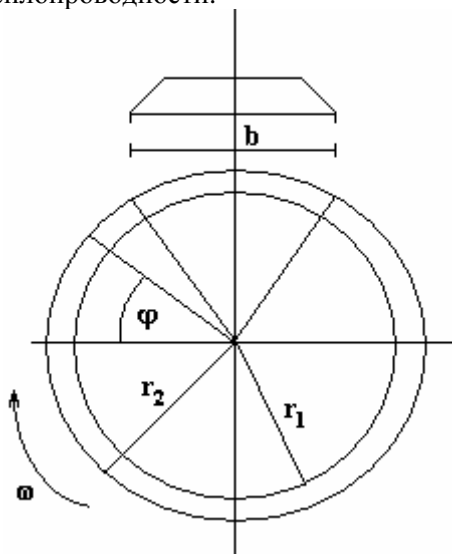


Рис. 1. Схема процесса облучения цилиндра ускоренными электронами

Для решения задачи распределения температуры в цилиндрическом стеклопластике используется уравнение теплопроводности [2]:

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + q, \quad (1)$$

где T – температура, К; τ – время, с; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м²; ρ – плотность, кг/м³; c – теплоемкость, кДж/кг; r , φ – радиальная и окружная координаты; q – выделяемое тепло вследствие облучения электронами.

Для описания процесса нагрева цилиндра пучком электронов имеют место граничные условия третьего рода вида на внутренней поверхности:

$$\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = \alpha_{k_1} \cdot (T_f - T_c), \quad (2)$$

на наружной поверхности

$$-\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = (\alpha_{k_2} + \alpha_{\lambda'}) \cdot (T_f - T_c), \quad (3)$$

где T_f – температура поверхности; T_c – температура окружающей среды, К; α_{k_1} , α_{k_2} – коэффициенты конвективной теплоотдачи, считающиеся заданными; $\alpha_{\lambda'}$ – коэффициент лучистой теплоотдачи.

Существующие методы решения краевых задач можно классифицировать по различным признакам [2].

Распределение температуры в цилиндре нами определялось методом разделения переменных в предположении, что физические параметры и коэффициенты теплопроводности λ_r , λ_φ , λ_z не зависят от координат. Целью решения задачи является оценка решений, полученных другими методами, поэтому данное предположение считаем оправданным.

Аналитическое решение данной задачи указанным методом в общем случае представлено в [3], согласно ему получаем следующее выражение для распространения температуры T в цилиндре:

$$T(\tau, r, \varphi) = T_1(\tau, r, \varphi) + T_2(\tau, r, \varphi) + T_3(\tau, r, \varphi), \quad (4)$$

где $T_1(\tau, r, \varphi)$ – член, зависящий от начальной температуры; $T_2(\tau, r, \varphi)$ – член, зависящий от граничных условий на внутренней и наружной поверхностях цилиндра; $T_3(\tau, r, \varphi)$ – член, описывающий выделение тепла тормозимыми электронами.

Численное решение осуществляется методом конечных разностей (методом сеток). Область непрерывного изменения аргументов заменяют расчетной сеткой – дискретным множеством точек (узлов). Вместо функции непрерывных аргументов вводят функции дискретных аргументов – сеточные функции, определяемые в узлах сетки. Частные производные, входящие в дифференциальное уравнение и граничные условия, заменяют (аппроксимируют) разностными соотношениями. В результате такой замены краевая задача с частными производными сводится к системе разностных (алгебраических) уравнений.

Для цилиндра конечно-разностная сетка выглядит следующим образом (рис. 2):

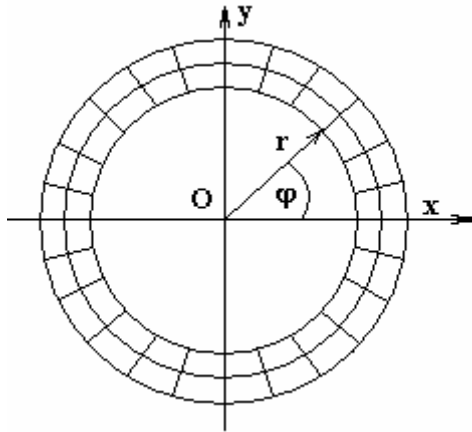


Рис. 2. Нанесение конечно-разностной сетки

$$i=1, 2, \dots, P+1; h_{z_1} = \frac{1}{P} \ln \frac{Z_1}{Z_0}; j=1, 2, \dots, N+1; h_{z_2} = \frac{1}{N} \ln \frac{Z_2}{Z_1}; m=1, 2, \dots, M; h_\varphi = \frac{2r}{M}; k=1, 2, \dots; h_x = \frac{\tau_k}{L},$$

где P , N – числа разбиений в радиальном направлении для внутреннего и наружного цилиндров; M – число разбиений в окружном направлении; L – число временных интервалов.

Известно, что наибольшей устойчивостью обладает неявная схема метода конечных разностей, при которой при переходе от временного слоя k к временному слою $k+1$ дискретизация для пространственных переменных осуществляется для слоя $k+1$. Это выглядит так:

$$\frac{T_{i,m}^{k+1} - T_{i,m}^k}{h_\tau} + \omega \frac{T_{i,m}^{k+1} - T_{i,m-1}^{k+1}}{h_\varphi} = \frac{\lambda_r^{(1)}}{e^{2zi} \rho_1 c_1} \left(\frac{T_{i+1,m}^{k+1} - 2T_{i,m}^{k+1} + T_{i-1,m}^{k+1}}{h_z^{(1)2}} + \frac{T_{i,m+1}^{k+1} - 2T_{i,m}^{k+1} + T_{i,m-1}^{k+1}}{h_\varphi^2} \right) + \frac{g_{i,m}}{\rho_1 c_1}; \quad (5)$$

$$\frac{T_{j,m}^{k+1} - T_{j,m}^k}{R_\tau} + \omega \frac{T_{j,m}^{k+1} - T_{j,m-1}^{k+1}}{h_\phi} = \frac{1}{e^{2zi} \rho_2 c_2} \left(\lambda_r^{(2)} \frac{T_{ji+1,m}^{k+1} - 2T_{j,m}^{k+1} + T_{j-1,m}^{k+1}}{h_z^{(2)2}} + \lambda_\phi^{(2)} \frac{T_{j,m+1}^{k+1} - 2T_{j,m}^{k+1} + T_{j,m-1}^{k+1}}{h_\phi^2} \right) + \frac{g_{j,m}}{\rho_2 c_2}. \quad (6)$$

Здесь формула (5) относится к оправке, а формула (6) – к композиту. Поскольку оправка предполагается из изотропного материала, для нее λ_r и λ_ϕ равны.

В граничных узловых точках конечно-разностные соотношения представлены следующим образом. На нижней кромке оправки или композита при отсутствии оправки

$$T_{1,m}^{k+1} = \frac{T_c + T_{2m}^{k+1} \cdot a_{1,m} + \frac{q_1^m}{\rho c}}{1 + a_{1,m}}, \quad (7)$$

где $a_{1,m} = \frac{\lambda_r}{\alpha_{k_1} h_z e^z}$.

Здесь переменные T_c , ρ , c , q , λ_r и h_z имеют индексы для оправки (1) или для композита (2). Величина $\exp(z)$ принимает значения $\exp(z_0)$ для оправки и $\exp(z_1)$ для композита. Член c q добавлен для придания схеме большей консервативности, то есть способности соответствовать закону сохранения энергии.

На верхней кромке композита

$$T_{N+1,m}^{k+1} = \frac{\frac{qN_1^m}{2\rho_2 c_2} + T_c^{(2)} + T_{N,m}^{k+1} \cdot a_{N+1,m}}{1 + a_{N+1,m}}, \quad (8)$$

где $a_{N+1,m} = \frac{\lambda_z^2}{(\alpha_{k_2} + \alpha_{л}) h_z e^{z_2}}$.

Анализ температурных полей в отвердеваемом ускоренными электронами стеклопластиковом цилиндре, проведенный с помощью описанных методик, показал, что данную модель можно значительно упростить и привести ее в вид, удобный для инженерного применения.

Исследования, проведенные на рассмотренных выше численных и аналитических моделях, описывающих процесс распределения температуры в реальных цилиндрах вследствие облучения их электронами, показали, что члены дифференциального уравнения, зависящие от λ , вносят незначительный вклад в рассматриваемый процесс. Это дает возможность упростить дифференциальное уравнение. Если представить цилиндр одномерной линией, то баланс температуры в точке такой линии определяется поступлением тепла вследствие нагрева электронами и рассеиванием тепла с внешней и нижней поверхностями. Уравнение баланса температуры в лагранжевой системе координат можно записать в виде

$$\rho c \frac{dT}{d\tau} = q - \frac{(\alpha_{k1} + \alpha_{k2} + \alpha_{л})(T - T_c)}{r_2 - r_1}, \quad (9)$$

где $\alpha_{л}$ – коэффициент лучистой теплоотдачи, определяемый по закону Стефана-Больцмана и зависящий от температуры тела T , окружающей среды T_c , степени черноты ϵ ; α_{k1} , α_{k2} – коэффициенты конвективной теплоотдачи, считающиеся заданными; r_1 , r_2 – радиусы внутренней и наружной поверхностей цилиндра соответственно, мм.

Уравнение (9) является обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка.

С течением времени процесс становится не зависящим от номера оборота цилиндра n . Формулы для температуры цилиндра при таком квазистационарном процессе выглядят следующим образом.

$$T_{уст}^{нач} = T_c + \frac{q}{\alpha} \frac{[1 - \exp(-\gamma\psi)] \exp[-\gamma(2\pi - \psi)]}{[1 - \exp(-2\pi\gamma)]}. \quad (10)$$

Численный расчет проводили для цилиндрического стеклопластика толщиной от 0,5 до 10 мм с шагом 0,1 мм при изменении времени через интервал 10 с при следующих исходных данных:

$b=0,08$ м; $\omega=0,7$ с⁻¹; $\lambda=0,271$ Вт/(м·К); $c=1,08$ кДж/(кг·К); $\rho=1950$ кг/м³; $\varepsilon=0,65$; $\alpha_{k1}=40$ Вт/(м·К); $\alpha_{k2}=22$ Вт/(м·К); $E=1,1$ МэВ; $I=7$ мА; $\epsilon_{ps}=1 \cdot 10^{-5}$.

Приняты следующие параметры дискретизации: $N=15$; $M=40$; $L=100$.

На рис. 3 показано распределение температуры при отверждении цилиндрических стеклопластиков ускоренными электронами.

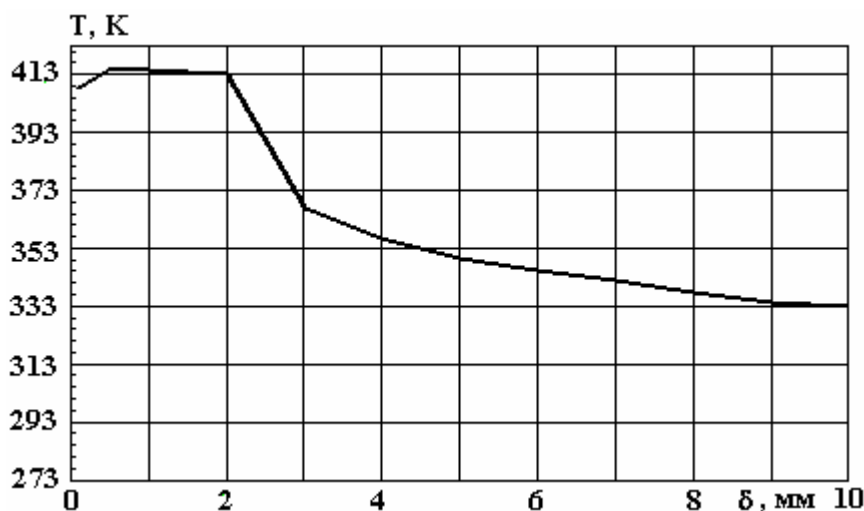


Рис. 3. Распределение температуры во вращающемся цилиндре при отверждении стеклопластиков ускоренными электронами (результат численного решения)

Исследования показали, что при отверждении стеклопластиков ускоренными электронами заданная температура сохраняется в материале до толщины 2 мм. С увеличением толщины происходит снижение температуры.

Таким образом, установлено с помощью разработанной математической модели распределение температуры в композите в зависимости от толщины стеклопластика. Это облегчает выбор оптимальной температуры и ускоряет проведение экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калинчев В.А., Макаров М.С.* Намотанные стеклопластики. М.: Химия, 1986. 268 с.
2. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1964. 488 с.
3. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 599 с.

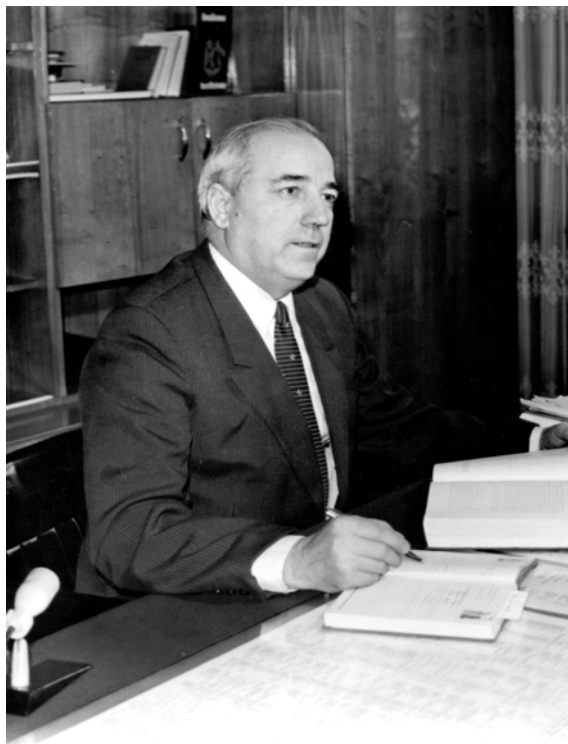
Поступила 07.02.08
После доработки 18.09.08

Summary

The offered model allows analyzing process of heat of cylindrical glass fiber plastics KT-11-TOA with usage of energy of accelerated electrons. Is established (installed), that the model eases a choice of optimum temperature and accelerates realization of experiments.

ИНФОРМАЦИЯ

О НАУЧНОЙ И АДМИНИСТРАТИВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АКАДЕМИКА А.М. АНДРИЕША



24 октября 2008 года исполнилось 75 лет со дня рождения доктора habilitatus, профессора, академика Академии наук Молдовы Андрея Михайловича Андриеша – известного ученого в области физики, автора более 500 публикаций, в том числе более 50 патентов.

А.М. Андриеш родился в г.Кишиневе. После окончания в 1951 году столичной средней школы № 4 поступил на физико-математический факультет Кишиневского государственного университета. После учебы в университете работал учителем физики в средней школе, старшим лаборантом и ассистентом на кафедре физики Кишиневского сельскохозяйственного института. В 1959 году поступает в аспирантуру Физико-технического института (ФТИ) им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Его научным руководителем был выдающийся физик, профессор Борис Тимофеевич Коломиец. В те годы в ФТИ начались исследования нового класса полупроводниковых материалов – стеклообразных полупроводников, к которым был вовлечен и аспирант А. Андриеш. Именно в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и сформировался Андрей Михайлович как ученый и физик-экспериментатор в абсолютно новой области современной физики – физики неупорядоченных (стеклообразных) полупроводников. В 1963 году защитил кандидатскую диссертацию, после окончания аспирантуры возвращается в Кишинев и продолжает исследования в Институте физики и математики АНМ. С 1960 по 1963 год является младшим научным сотрудником Института физики и математики АН МССР. С 1964 по 1971 год – ученый секретарь Президиума Академии наук МССР и Института прикладной физики. Степень доктора наук (доктора habilitatus) получил в 1977 году. С 1971 по 2004 год – заведующий лабораторией ИПФ, а с 1993-го – директор организованного им Центра оптоэлектроники ИПФ. В 1978 году избирается членом-корр., а в 1984-м – действительным членом Академии наук Молдовы. С 1978 года работал в качестве члена Президиума Академии наук Молдовы, с 1984 по 1989 год – главным ученым секретарем Президиума Академии наук, а с 1989 по 2004 год президентом Академии наук Молдовы. На посту президента А.М. Андриеш многое сделал для развития и внедрения демократических реформ в управление научной деятельностью, создания новых научных отделений и модернизации инфраструктуры Академии наук, содействовал повышению ее роли в обществе как высшего научного форума страны. Под

руководством и при прямом участии академика А.М. Андриеша было налажено сотрудничество Академии наук Молдовы со многими академиями, научными институтами и университетами мира, а также с такими международными организациями, как ALLEA, UNESCO, European Commission, INTAS, NATO, ICSU, IAE A и другими.

В 2004 году академик А.М. Андриеш избран почетным президентом Академии наук Молдовы и генеральным директором Ассоциации научно-образовательной сети Республики Молдова. Является председателем Молдавского территориального комитета международной комиссии по оптике, председателем Молдавского филиала SPIE, представителем Международной федерации ученых в Молдове и в этом качестве подбирает и контролирует выполнение научных проектов докторантов, которые получают стипендию Международной федерации ученых.

Работы А.М. Андриеша имеют первостепенное научное значение для познания физической сущности ряда фундаментальных электронных процессов и явлений, происходящих в некристаллических (стеклообразных) полупроводниках. Много публикаций посвятил ученый изучению халькогенидных стеклообразных полупроводников, проблемам оптической регистрации информации, нелинейной оптики, оптоэлектронным и фотонным приборным структурам, инфракрасным волокнам.

Эти исследования были начаты в Физико-техническом институте (ФТИ) им. А.Ф. Иоффе АН СССР и успешно продолжены в Академии наук Молдовы, где А.М. Андриеш создал и возглавил научное направление, связанное с исследованием широкозонных стеклообразных полупроводников и с разработкой научных основ их применения в системах регистрации и обработки оптической информации.

На основе экспериментальных исследований стеклообразных широкозонных полупроводников, проводимых (под руководством и при непосредственном участии А.М. Андриеша) на объемных и волоконных образцах, на тонкопленочных гомо- и гетероструктурах в широком диапазоне внешних воздействий, выявлены основные особенности электронного спектра стеклообразных широкозонных полупроводников, изучен механизм переноса носителей заряда и неравновесных электронных процессов в этих материалах, имеющих важное значение для развития теории и их применения в фотонных и оптоэлектронных устройствах. Разработаны новые технологии получения некристаллических материалов, полимерных композитов и нанокompозитов на основе органических и неорганических материалов. На их основе изготовлены новые некристаллические материалы, легированные редкоземельными элементами (Dy, Sm, Nd, Ho, Pr и т.п.), новые полимеры и тонкослойные структуры полимер-ХС, а также инфракрасные волокна. Среди них тонкослойные структуры ХС, металл-ХС-металл, металл-кристалл-ХС-металл, металл-термопласт-ХС, металл-полимер-металл, металл-ХС-кристалл-диэлектрик-металл, планарные оптические волноводы, инфракрасные волокна и другие пассивные и активные элементы для интегральной оптики, новые регистрирующие носители, представляющие большой интерес для применения их как фотонные материалы.

Важным вкладом в развитие физики некристаллических полупроводников стали исследования электрических и оптических явлений, стационарной и нестационарной фотопроводимости некристаллических полупроводников, изучение которых проводилось с применением ксерографических методов и метода релаксации емкости на контактах металл-тонкий слой ХС и металл-кристаллов ХС. Установлены механизмы транспорта и рекомбинации носителей заряда, идентифицированы и оценены параметры распределения локализованных состояний для широкого спектра материалов ХС.

В связи с бурно растущим объемом информации, подлежащей регистрации, переработке и запоминанию, весьма актуальной является задача создания голографической памяти, которая требует разработки новых методов регистрации и носителей информации. Под руководством А.М. Андриеша на основе ХС, полимеров и тонких слоев нанокompозитов полимер-ХС получены новые регистрирующие носители оптической информации и разработаны новые методы регистрации оптической информации при одновременном приложении электрического поля и освещения. Регистрирующие носители могут быть использованы в ксероксном и в фототермопластическом режимах, а также когда электрическое поле и освещение прикладываются одновременно. Эти результаты представляют большой интерес для приложения в информационных технологиях, голографии, создания банков данных сверхбольшой плотности записи. Проблемы реверсивной записи информации решены на основе исследования фотоэлектрических свойств структур $\text{Me-As}_2\text{S}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}$, $\text{Me-As}_2\text{S}_3\text{:Sn-SiO}_2\text{-Si}$, Me-

$As_2Se_3:Sn-SiO_2-Si$ и разработаны реверсивные оптоэлектронные устройства, которые используются для записи и рассмотрения оптических образов, в качестве нового сенсора излучения в широком интервале энергии, а также как устройства регистрации рентгеновского излучения. Они работают как в режиме накопления небольшого сигнала, так и в режиме реального времени. На основе исследования оптических эффектов в планарных и трехмерных оптических волноводах, применения голографического и электронлитографического методов записи дифракционных решеток предложены новые пассивные и активные элементы интегральной оптики.

Обнаружен и изучен эффект нелинейного распространения лазерного излучения через тонкие пленки ХС. Установлено, что при увеличении интенсивности света до пороговой величины возникает нелинейность в его распространении, проявляющаяся в гистерезисном характере зависимости интенсивности света на выходе по сравнению с интенсивностью на входе образца. Такая нелинейность проявляется в фемтосекундном диапазоне, что представляет большой интерес для создания компьютеров нового поколения. Предложена физическая модель, объясняющая процесс, который учитывает возбуждение неравновесных носителей и фононов, а также условия кооперативной генерации неравновесных локализованных фононов.

Нестационарные оптические явления обнаружены и в оптических волокнах из ХС, которые проявляются через фотоиндуцированное поглощение или просветление. Предложена теоретическая модель, учитывающая возбуждение неравновесных носителей, захваченных на локализованных состояниях, и находящаяся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Эти исследования позволили оценить трудноизмеряемые параметры ХС и разработать фотонный attenuator света для излучения, распространяющегося через волокна из ХС.

В Центре оптоэлектроники проведен большой комплекс исследований фотолюминесценции массивных образцов, пленок и волокон из ХС, легированных редкоземельными элементами (Pr, Sm, Er, и Dy). Было показано присутствие люминесцентной полосы, расположенной около 1,3 и 1,5 микрон, что представляет интерес для создания усилителей света для телекоммуникационных волоконных систем.

В последнее время во многих государствах, в том числе и в Молдове, особенно важна задача защиты национальной финансовой системы и национальной экономики. Традиционные способы решения этой задачи неэффективны из-за широкого распространения импортной высококачественной копировальной техники.

В коллективе, руководимом А.М. Андриешем, предложен новый комбинированный технологический метод по производству защитных голограмм, в котором использована регистрирующая среда, чувствительная как к лазерному излучению, так и к электронному лучу. С целью повышения степени защиты на голограмму записывается управляемая компьютером сложная дифракционная структура (или образ), обеспечивающая высокую степень защиты. На основе выполненных исследований разработаны сенсорные устройства (волоконно-оптический сенсор смещения, сенсорная акустооптическая система обнаружения акустических волн для закрытых помещений и др.).

Многие результаты получены в сотрудничестве с учеными из других стран и академик А.М. Андриеш очень признателен им; высоко ценит вклад коллег из Центра оптоэлектроники ИПФ и выражает свою благодарность.

А.М. Андриеш является членом Инженерной российской академии и Европейской академии искусств, наук и уманистики, почетным членом Космической академии им. Циолковского, почетным членом Румынской Академии, Румыно-американской Академии и др., ряд университетов присудили ему почетное звание "Doctor Honoris Cauza".

За выдающиеся успехи в науке акад. А.М. Андриеш отмечен Премией К. Микулеску Румынской Академии (1974), Государственной премией в области науки и техники Молдовы (1983, 2001), премией Правительства Республики Молдова за изобретения в области оптоэлектроники (2001), премией Золотая Фортуна Международного академического рейтинга (2002), Международной премией Овшинского за превосходные результаты в исследованиях халькогенидов (2005), высшей наградой РМ – Орденом Республики (1966), медалями и дипломами международных выставок.

Коллеги