

13. *Trasatti S.* // *J.Electroanal.Chem.* 1971. V. 33. P. 351.
14. *Ђурић Д., Вујичић Б., Брајућ Ж.* Приручник за контролу квалитета сировина и производа од воћа и поврћа. Нови Сад: Технолошки факултет. 1975.
15. *Бергант С.* Приручник о контроли лименки за конзервисање воћа, поврћа. 1975.
16. *Метикош–Хуковић М.* // *Заштита материјала.* 1986. Н. 27. С. 1.
17. *Stern M., Geart A.L.* // *J.Electrochem.Soc.* 1955. N. 102.
18. *Mansfeld F.* // *Corrosion.* 1973. N. 29. P. 397.
19. *Тошковић Д., Райковић М.Б.* Оже-електронна и фотоелектронна спектроскопија пасивирајуће пленки из белой жести // *Електронна обработка материјалов.* 2003. N. 5. С. 58–66.
20. *Amstrong R.D., Henderson M.* // *J.Electroanal.Chem.* 1979. V. 39. P. 81.
21. *Држић Д.М.Д., Ваичић В.* // *Хемијска индустрија.* 1985. В. 39. С. 1.

Поступила 10.12.03

Summary

This paper explains the employment of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in examining lacquered tinplate used for making tins which were exposed to a mixture of organic acids, found in a natural sour cherry product, then to a solution of lemon acid which is found in a natural product of plum halves, to a solution of apple acid, found in a natural apricot mush product, and to NaCl solution which is in the natural product of sterilized peas. The aim of the research was to obtain the necessary parameters for calculating the corrosion rate of lacquered tinplate in tins filled with suitable organic acids used in food industry, by simulating the conditions which exist inside a tin, employing the EIS method in determining the degree of damage of lacquer under the influence of organic acids.

В.Г. Жекул, В.В. Кучеренко, В.Н. Петриченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА АДСОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЕЛ

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

Введение

Большинство химических и нефтехимических производств основываются на технологических принципах, разработанных более 40 лет назад. Многие из них не удовлетворяют современным требованиям ни в отношении эффективности и экономичности, ни с точки зрения охраны окружающей среды. Это относится и к процессу регенерации (восстановление качества) отработанных нефтяных масел с применением адсорбентов [1]. Недостатками известных методов регенерации, контактного (механическое перемешивание смеси масла с адсорбентом с помощью электрической мешалки) и перколяционного (фильтрация масла через слой зерненного адсорбента) являются большие продолжительность процесса и расход адсорбента.

Использование электрических и магнитных полей, электрических разрядов для некоторых органических жидкостей приводит к увеличению скорости и величины адсорбции [2, 3]. Влияние электрического поля на поверхностные свойства веществ и, как следствие, на адсорбционный процесс связано с его способностью поляризовать молекулы, непрерывно изменять атомные и молекулярные орбитали, таким образом, постоянно изменять химические поверхностные реакции.

Установлено [4, 5]), что механическое воздействие на минералы и их водные дисперсии вызывает изменение поверхности частиц минерала и его кристаллической структуры, приводящее к резкому увеличению активных центров (см. разработанную в [5] теорию активных короткоживущих центров).

Электрический разряд в жидкости является источником сильных импульсных электрических и магнитных полей, а также гидродинамических возмущений (волн сжатия, высокоскоростных гидротоков и т.д.) [6], что делает его универсальным средством для воздействия на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел.

Методика эксперимента

В связи с тем, что при электрических разрядах в органических жидкостях происходит их разложение, ухудшающее физико-химические показатели отработанных масел, обработка последних производилась с помощью электроразрядных генераторов упругих колебаний (ЭРГУК). Блок-схема экспериментального стенда приведена на рис. 1.

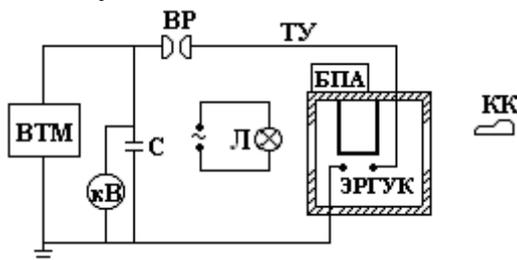


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки:

VTM – выпрямитель-трансформатор; *C* – батарея конденсаторов; *BP* – воздушный разрядник; *L* – лампа; *TU* – технологический узел; *БПА* – блок подачи адсорбентов, *ЭРГУК* – электроразрядный генератор упругих колебаний; *КК* – кинокамера

Общим для трех вариантов использования в работе ЭРГУК (рис.2) является наличие разрядной 1 и рабочей 2 камер, разделенных упругой мембраной 3. Разряд реализуется в разрядной камере (в ЭРГУК-1 и ЭРГУК-2 – подводный искровой разряд, в ЭРГУК-3 – коронный разряд [6, 7]), а гидродинамические возмущения передаются через упругую мембрану в рабочую камеру. Для фоторегистрации процесса перемешивания смеси масла с адсорбентом разрядная камера ЭРГУК-1 снабжалась иллюминаторами из оргстекла, а рабочая была прозрачной.

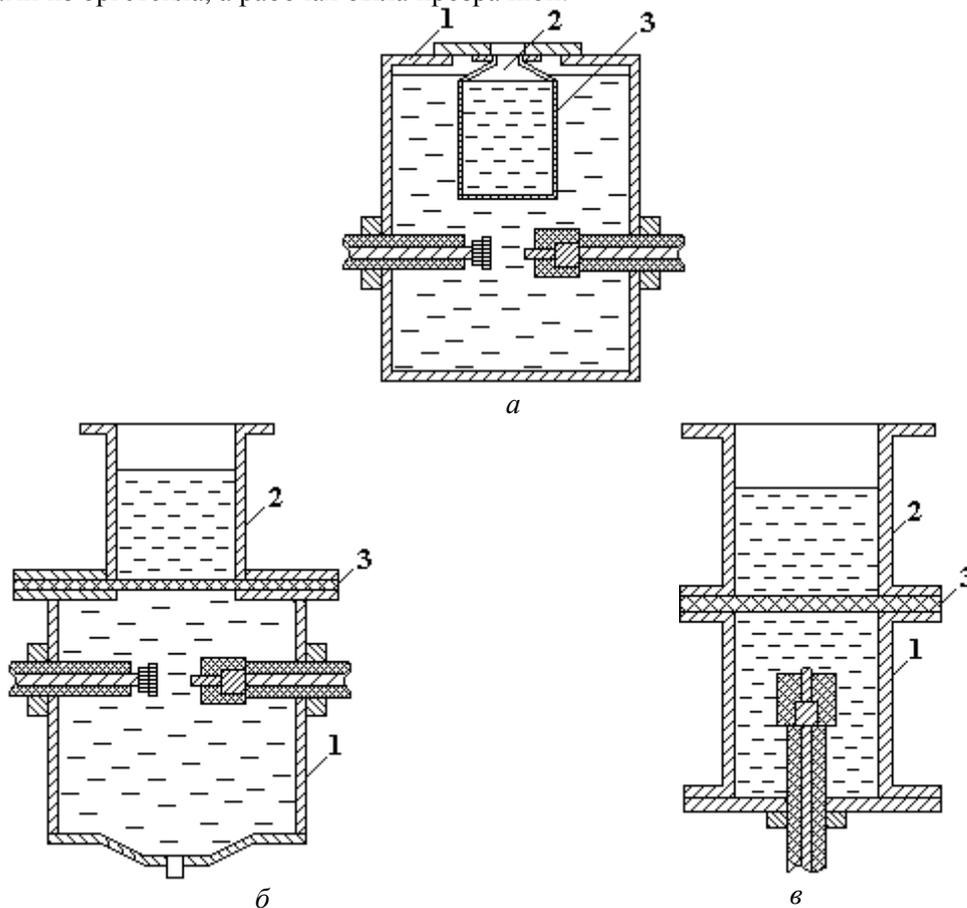


Рис.2. Схемы использованных ЭРГУК:
a – ЭРГУК-1; *б* – ЭРГУК-2; *в* – ЭРГУК-3

Электротехнические параметры разрядного контура изменялись в диапазонах: напряжение заряда батареи конденсаторов $12 \leq U_0 \leq 40$ кВ, ее емкость $C = 1$ мкФ, индуктивность разрядного контура $L = 3,8$ мкГн, длина межэлектродного промежутка $2 \leq l_{\text{гд}} \leq 7$ мм. Частота следования импульсов $f = 5$ и 20 Гц.

Блок подачи адсорбента (рис. 3) крепился сверху на рабочей камере и работал следующим образом. При подаче высокого напряжения на разрядный промежуток синхронно подавалось напряжение 220 В на электромагнит 3, который с помощью штока 5 вытягивает заслонку 4, после чего предварительно просушенный адсорбент 2 при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ из бункера 1 высыпался в рабочую камеру с маслом при такой же температуре и начинается процесс перемешивания. Время перемешивания не превышало 1 мин, а в известном методе (механическом перемешивании с помощью электрической мешалки) – от 30 мин до часа и более [1].

В качестве адсорбентов в работе использовались глинистые минералы: палыгорскит, природная смесь палыгорскита с монтмориллонитом, гидрослюда, свойства которых на протяжении длительного времени изучались в Институте биокolloидной химии НАН Украины (ИБКХ НАН) [8]. Использовалась фракция с размером частиц (0,2–0,5) мм. Концентрация адсорбента в масле составляла 3–5%. Просушка адсорбентов осуществлялась на специальном стенде (рис. 4), разработанном в ИБКХ. Адсорбент 1 засыпался в стеклянную трубку (бункер) 2, имеющую в нижней части сужение. К нему с помощью вакуумных трубок 3 подключался вакуумный насос 4. Для исключения попадания в насос адсорбента в нижней части трубки 2 устанавливался фильтр из стеклоткани 5, а влаги – специальная ловушка 6. Между бункером и насосом установлен запорный вентиль 7.

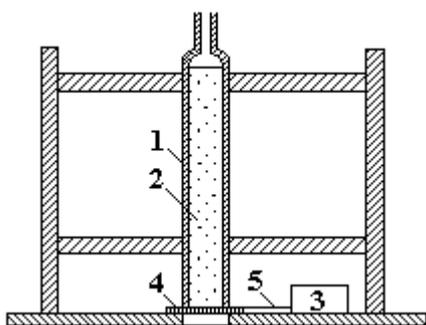


Рис.3. Блок подачи адсорбента

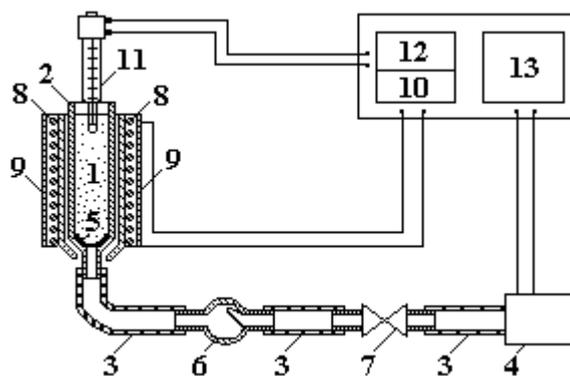


Рис.4. Схема стенда для просушки адсорбентов

Трубка с адсорбентом вставлялась в другую стеклянную, по наружной части которой намотана спираль из нихрома 8, закрытая асбестовой тканью 9. Концы спирали подключались к автотрансформатору 10. В верхнюю часть трубки (в адсорбент) опускался контактный термометр 11. Для управления работой контактного термометра и вакуумного насоса были созданы специальные электронные блоки (12 и 13 соответственно). Вся установка для просушки адсорбентов помещалась в вытяжной шкаф.

Установка по просушке адсорбентов работала следующим образом. Сначала включался электрический нагреватель, который разогревал адсорбент, затем вакуумный насос, осуществляющий движение воздуха и паров воды из объема адсорбента, которые собирались в ловушке. Этот метод просушки рекомендован для гидрофобных адсорбентов (глинистых минералов) [8].

В экспериментах по регенерации отработанных масел использовались следующие типы масел:

- отработанное конденсаторное масло, слитое из трансформатора ГИТ6М, проработавшее в установке около 20 лет;
- эксплуатационное трансформаторное масло (из трансформатора 12Т на подстанции);
- чистое трансформаторное масло.

В качестве основных контролируемых физико-химических показателей масла выбирались: пробивное напряжение $U_{\text{пр}}$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и кислотное число $K_{\text{ч}}$.

Осуществлялся также хроматографический анализ, позволяющий определить наличие и состав легких фракций масла. Регистрировалось время полного перемешивания (гомогенизации) смеси масла с адсорбентом. Изучался процесс измельчения частиц адсорбента в масле и воде при воздействии электрических разрядов.

С помощью электронного микроскопа SUPER-PROBE 733 (Япония) в отраженном электронном пучке исследовалась форма, размер частиц и морфология поверхности глинистых минералов до и после обработки.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по влиянию электрического разряда на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел (в табл. 1–3 они соответствуют ЭРГУК-1, ЭРГУК-2 и ЭРГУК-3) сравнивались с данными, полученными при помощи известного метода механического перемешивания с использованием электрической мешалки. Масло до обработки в таблицах обозначено как "исходное".

Время гомогенизации смеси масла с адсорбентом определялось путем фоторегистрации процесса с помощью кинокамеры. Полное перемешивание смеси соответствовало моменту времени, когда рабочая камера становилась непрозрачной по объему. Установлено, что время гомогенизации смеси для $U_0 = 12$ кВ, $f = 20$ Гц не превышало 2 с. Примерно такое же время получается и при механическом перемешивании смеси на электрической мешалке со скоростью 450 об/мин.

Регистрация $U_{пр}$, $tg\delta$, $K_ч$ и хроматографический анализ масел осуществлялись в специализированной химической лаборатории согласно соответствующим ГОСТ. Первоначально исследовалось влияние электрического разряда на физико-химические показатели чистого трансформаторного масла. Установлено, что при временах обработки $t \leq 1$ мин и параметрах разрядного контура $U_0 = 12$ кВ, $l_{пр} = 2$ мм, $f = 20$ Гц не происходит заметных изменений физико-химических показателей чистого масла, то есть его деструкции под воздействием электрических разрядов.

Анализ результатов по регенерации конденсаторного и трансформаторного масел (табл. 1–3) показал, что наиболее существенные изменения происходят с пробивным напряжением, которое в процессе обработки масла увеличивается почти в два раза (см. табл.1). Увеличение $U_{пр}$ до 50 кВ свидетельствует о том, что в масле практически не осталось эмульсионной воды, так как основным фактором, снижающим $U_{пр}$, является ее наличие. При этом длительность обработки практически не сказывается на $U_{пр}$ (см. значение $U_{пр}$ при механическом перемешивании с помощью электрической мешалки в течение 30 мин).

Таблица 1. Зависимость $U_{пр}$ от времени и способа перемешивания смеси конденсаторного масла с адсорбентом

| № пробы | Способ перемешивания | Время перемешивания, мин | Частота, Гц | $U_{пр}$, кВ |
|---------|-----------------------|--------------------------|-------------|---------------|
| 1 | Исходное масло | – | – | 33 |
| 2 | Электрическая мешалка | 30 | – | 45 |
| 3 | ЭРГУК-2 | 41 | 20 | 48 |
| 4 | То же | 5 | 5 | 50 |

Таблица 2. Физико-химические показатели регенерированного конденсаторного масла ($U_0=12$ кВ)

| № пробы | Способ перемешивания | Время перемешивания | $K_ч$, мгКОН | $tg\delta$, % $70^\circ C$ | $tg\delta$, % $90^\circ C$ |
|---------|-----------------------|---------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | Исходное масло | – | 0,025 | 2,3 | 3,4 |
| 2 | Электрическая мешалка | 30 мин | 0,01 | 0,4 | 0,7 |
| 3 | ЭРГУК-1 | 40 с | 0,036 | 1,6 | 3,0 |
| 4 | ЭРГУК-2 | 33 с | 0,028 | 1,1 | 2,6 |
| 5 | ЭРГУК-3 | 33 с | 0,017 | 1,8 | 4,1 |

Что касается адсорбции продуктов старения масла, которые увеличивают диэлектрические потери, то есть $\text{tg}\delta$, а также кислотного числа (см. табл. 2 и 3), то время обработки играет определяющую роль. Если при механическом перемешивании в течение 30 мин $\text{tg}\delta$ после регенерации уменьшается в 2–6 раз, а $K_{\text{ч}}$ – в 2–3 раза и достигают своих значений для чистого масла согласно ГОСТ, то при воздействии электрического разряда в течение времени $t < 1$ мин они уменьшаются лишь на 20–30 %.

Таблица 3. Физико-химические показатели регенерированного трансформаторного масла ($U_0=12$ кВ)

| № пробы | Способ перемешивания | Время перемешивания, мин | $K_{\text{ч}}$, мгКОН | $\text{tg}\delta$, % 70°C | $\text{tg}\delta$, % 90°C |
|---------|-----------------------|--------------------------|------------------------|--|--|
| 1 | Исходное масло | – | 0,24 | 0,6 | 1,1 |
| 2 | Электрическая мешалка | 30 | 0,09 | 0,3 | 0,6 |
| 3 | ЭРГУК-2 | 1 | 0,20 | 0,4 | 0,9 |

При обработке отработанного масла в ЭРГУК-1 происходит увеличение его кислотного числа по сравнению с исходным (см. табл. 2, пробы 1 и 3). Это, очевидно, связано с воздействием мощного светового излучения, генерированного электрическим разрядом, на масло, которое проникает через прозрачную стенку рабочей камеры. Обработка масла в ЭРГУК-2 и ЭРГУК-3, где использовалась непрозрачная резиновая мембрана, позволила устранить воздействие этого отрицательного фактора (см. табл. 2).

Опыты по измельчению палыгорскита и гидрослюды проводились в воде, гексане и отработанном конденсаторном масле. Концентрация указанных минералов при этом составила 4 %, а размер частиц в зависимости от используемой дисперсионной среды – от 0,2 до 5 мм. Время обработки не превышало 1 мин. После обработки глинистых минералов в воде и гексане они просушивались, затем с помощью электронного микроскопа и ситового анализа определялся размер частиц. Установлено, что после воздействия электрического разряда на указанные дисперсии образуются частички минералов с размером менее 0,2 мм. Это говорит о том, что в воде и гексане процесс диспергирования реализуется.

Ввиду того, что масло испаряется достаточно медленно, в экспериментах размер частиц палыгорскита выбирался в диапазоне 2–5 мм, а процесс диспергирования регистрировался визуально. Установлено, что измельчение частиц минерала в масле практически не происходит. Увеличение запасенной энергии на порядок (увеличение U_0 от 12 до 40 кВ) дало тот же результат. Таким образом, нефтяное масло является дисперсионной средой, в которой реализовать процесс диспергирования глинистых минералов при выбранных электротехнических параметрах разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени обработки не представляется возможным. Этот результат может иметь большое практическое значение для технологий, где требуется замедлить и совсем устранить процесс измельчения минералов в процессе обработки различных их дисперсий.

Заключение

Существует несколько основных причин, не позволивших реализовать более качественную очистку отработанных масел при воздействии на него электрического разряда.

1. Для выбранных в работе электротехнических параметров разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени воздействия не удалось реализовать процесс диспергирования адсорбента в масле.

2. Полученные в ИБКХ НАН Украины данные указывают, что поры частиц глинистых минералов размером 0,2–0,5 мм заполняются маслом в течение 4 мин.

3. В экспериментах использовались не сильно загрязненные отработанные масла, что затруднило получение более наглядного положительного результата.

Дальнейшие исследования влияния электрического разряда на адсорбционный процесс регенерации отработанных масел должны быть направлены на поиск оптимальных с точки зре-

ния реализации процесса измельчения адсорбента при обработке и полном заполнении его пор маслом электротехнических параметров разрядного контура, геометрии ЭРГУК и времени контакта адсорбента с маслом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шашкин П.И., Брай И.В.* Регенерация отработанных нефтяных масел. М., 1970.
2. *Джуварлы Ч.М.* Влияние электрических полей на эффективность адсорбционной очистки углеводородных жидкостей от примесей / Ч.М. Джуварлы, А.А. Буниятзаде, Г.В. Вегхайзер и др. // Электронная обработка материалов. 1990. № 5. С. 38–39.
3. *Джуварлы Ч.М., Вегхайзер П.В., Курбанов К.Б. и др.* Изменение адсорбционных свойств адсорбентов при воздействии электрического разряда // Электронная обработка материалов. 1987. № 3. С. 59–61.
4. *Круглицкий Н.Н.* Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов. Киев, 1968.
5. *Ярым-Агаев Ю.Н., Бутягин П.Ю.* О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях // Докл. АН СССР. 1972. 207. С. 892–895.
6. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1971.
7. *Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В.* Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. (Препринт /АН Украины. ИИПТ; N22).
8. *Тарасевич Ю.А., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975.

*Поступила 05.02.04,
после переработки 30.04.04*

Summary

Influence of electric discharge on the absorption process on waste capacitor and transformer oil regeneration (property restoring) is studied experimentally. It is shown that during the period of treatment (less than 1 minute) the increase in the breakdown voltage of oil by two times and reduction in tangent of dielectric loss as well as acid number by 20 – 30 per cent takes place. The ways for more qualitative purification of waste oils with electric discharge are discussed.
