

К механизму электроразрядной интенсификации процессов очистки растительных волокон от нецеллюлозных веществ.

Часть 2. Химическое и электрофизическое воздействие электроразряда на водную среду. Экспериментальные исследования

* П. П. Малюшевский, А. П. Малюшевская, А. Н. Ющишина

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: malushevsk_pavel@ukr.net*

Проанализировано состояние рабочей среды (воды) в ходе электроразрядного воздействия, изучен процесс образования в ней нерастворимых и растворенных веществ – оксидов металлов, гидратных форм окислов металлов, соединений азота. Установлено, что после электроразрядной обработки в исходном водном растворе появляется значительное количество различных химических соединений, которые могут влиять на структуру воды, – растворителя в процессах гидратации. Показано, что существуют режимы электроразрядной обработки воды, которые приводят к значительному изменению ее структуры и физико-химических свойств на сравнительно длительный (до 7 минут) срок, после чего исходные свойства воды восстанавливаются. В течение этого времени вода проявляет повышенную активность – усиливаются интенсивность поглощения такой воды капиллярными структурами как минерального, так и органического происхождения, а также набухаемость льноволокнистых структур.

Ключевые слова: электрический разряд, водный раствор, гидратация, активация воды, кавитация, водные ассоциаты, капиллярные структуры.

УДК 537.525

В первой части статьи было показано, что для эффективной электроразрядной обработки растительных волокон важна роль интенсивности водопоглощения как отдельных волокон, так и всего массива. Там же показано, что интенсивность водопоглощения достаточно высока на начальном этапе электроразрядной обработки, а затем очень быстро снижается до уровня интенсивности водопоглощения при простом замачивании волокон (например, льняных). Причины такого явления пока не ясны, хотя понятно, что поиск следует вести, изучая рабочую жидкость не как чистое вещество, а как некий раствор, имеющий собственную структуру. В ходе электроразрядной обработки растворенные вещества появляются в исходной воде за счет плазмы разряда, эрозии электродов, гидратации молекул обрабатываемых веществ, выноса органических (нецеллюлозных) веществ из растительных волокон в раствор, насыщения воды атмосферными газами и пылевыми частицами [1].

Тепловые процессы, возникающие на электродах при импульсных электрических разрядах, вызывают эрозию электродов. О закономерностях электроразрядной эрозии судят по различным факторам. Если эрозия будет протекать под действием поверхностного источника тепла, то

возможен процесс поверхностного испарения, подобный процессу сублимационного испарения. Процесс эрозии будет протекать селективно, в продуктах эрозии концентрация компонента сплава с более высоким значением парциального давления будет выше, чем у исходного материала, что является доказательством протекающих тепловых процессов при импульсных разрядах.

Величина электрической эрозии зависит от следующих факторов: теплофизических констант вещества (в первую очередь, от удельной теплоты испарения); величины тепловой мощности и энергии разряда; величины импульсных давлений в разрядном промежутке; коэффициента поверхностного натяжения и вязкостных свойств жидкого металла в лунке. В общем суммарном эффекте эрозии следует учитывать и хрупкое разрушение поверхностных слоев за счет термических напряжений, возникающих при неравномерном нагреве участков электродов под действием плоских и объемных источников тепла [2].

Петрографический анализ продуктов разрушения материала электродов показал, что осадок в основном состоит из гидратных форм окиси железа, магнетита, металлического железа. Идентификация исследуемых осадков рентгено-

фазовым анализом на установке ДРОН-1 (излучение $Co K_{\alpha}$) указывает на присутствие Fe, FeO, Fe₃O₄.

Попытка моделирования процессов поглощения азота продуктами эрозии электродов за счет искусственного ввода Fe, Fe₂O₃, Fe(OH)₃ в раствор азотно-кислого железа не позволила однозначно объяснить наблюдаемое явление.

Анализ рентгенограмм продуктов эрозии в подтверждение наших предположений показывает, что диспергированный в процессе эрозии металл вступает в интенсивное взаимодействие со средой, в которой осуществляется процесс электроразряда. В результате этого в продуктах эрозии в большем или меньшем количестве (в зависимости от свойств материала и электроразрядной среды) встречаются оксиды и соединения элементов, которые входят в состав электродов и среды. Например, при разрядах между стальными электродами в воде в продуктах эрозии наблюдаются оксиды и гидроксиды железа. Если учесть, что в данном случае процесс эрозии быстропротекающий, то можно сделать общий вывод, что описываемый характер взаимодействия материала с электроразрядной средой может наблюдаться только в том случае, когда эти процессы протекают при высоких температурах. Наличие в продуктах эрозии оксидов материала электродов с относительно крупной кристаллической структурой позволяет сделать следующее предположение о кинетике их образования.

В процессе эрозии оксидные соединения материала электродов могут быть образованы тремя путями. Первый – за счет химической реакции эрозированного в парообразном состоянии металла с кислородом среды. Металл в парообразном состоянии должен быть очень активным и соединяться с другими элементами среды, в частности с кислородом (если химическое взаимодействие возможно). Тогда следует ожидать, что эрозированный в парообразной фазе металл весь или почти весь должен выпадать (или содержаться в жидкости в коллоидном состоянии) в химически связанном с элементами среды состоянии. Но оксиды, имеющие крупнокристаллическую структуру, не могут быть образованы из парообразной фазы.

Образование оксидов по второму пути может происходить за счет реакции кислорода среды непосредственно с поверхностью электрода, подвергнутой действию плазмы разряда. Однако последующее действие разряда на предварительно окисленную поверхность, по-видимому, должно приводить к разложению или сублимации оксидов, то есть появление наблюдаемых в

продуктах эрозии оксидов с крупнокристаллической структурой нельзя объяснить и этим механизмом.

Наиболее вероятен путь их образования – за счет взаимодействия кислорода среды с поверхностью отдельных частиц материала электродов (расплавленных или разогретых до высокой температуры), выбрасываемых с поверхности электрода под влиянием плазмы канала разряда.

Под действием энергии, выделяющейся в канале электрического разряда, происходит локальное разложение воды с образованием атомарных возбужденных и ионизированных водорода и кислорода. Активированный в разряде кислород инициирует развитие окислительно-восстановительных реакций. В результате вода, в обычных условиях относительно слабоактивная к большинству материалов, становится чрезвычайно активной по отношению к склонным к окислению веществам. Непрореагировавшие кислород и водород рекомбинируют с образованием газообразных водорода и кислорода и выделяются в окружающую атмосферу [3].

Известно [4, 5], что жидкость, являющаяся электроразрядной средой, должна иметь сравнительно малую электропроводность, малую вязкость, быть негорючей и химически нейтральной к материалу электродов. Тщательно обессоленная вода, обработанная в ионообменниках, обладает очень низкой удельной электропроводностью (до $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако себестоимость ее получения значительно выше себестоимости получения дистиллированной воды, и, кроме того, сохранение во времени ее диэлектрических свойств требует специальных мероприятий. Поэтому считается, что в качестве электроразрядной среды наиболее целесообразно применять дистиллированную воду однократной перегонки с удельной электропроводностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Обычно электропроводность малых порций воды, непрерывно отбираемых из одной и той же пробы в стеклянном сосуде, не является постоянной величиной, а зависит от ряда свойств окружающей среды и, в частности, от свойств границ раздела «вода-воздух» и «вода-стекло». Как только вода малой электропроводности соприкасается с воздухом, ее электропроводность быстро возрастает. Растворение CO₂ играет основную роль в этом процессе. Нельзя сбрасывать со счетов и загрязнение пробы или измерительной ячейки, то есть возможны различные воздействия в ходе измерений, ускользающие от экспериментатора.

Нашими экспериментами установлено, что после электроразрядной обработки в испытываемой

воде увеличивается количество нитратов, и особенно нитритов, что свидетельствует о растворении оксидов азота в воде, а это также является причиной повышения электропроводности.

Фазовый состав нерастворимых остатков, полученных после электроразрядной обработки водопроводной воды, вследствие эрозии поверхности разрядной камеры и электрода свидетельствует о наличии гидратных форм окислов железа типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также оксидных форм – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ и Fe_2O_3 в различных соотношениях, в зависимости от количества электроразрядных импульсов. Гидратные формы железа содержат включения до 20% (по площади поверхности) карбонатов кальция и магния. В случае замены водопроводной воды на дистиллированную картина фазового состава нерастворимого остатка несколько иная. В нем присутствуют только гидратные формы железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в коллоидном состоянии и тонкодисперсный Fe_2O_3 .

Процесс гидратации и образования структуры растворителя можно представить следующим образом [6]. Под гидратацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных (через плазму электрического разряда) молекул и ионов в жидкую среду с образованием раствора определенного состава. Наблюдая совокупность изменений при гидратации ионов, можно отметить, что они связаны как с переходом из газообразного состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий: «ион – растворитель», «растворитель – растворитель», «ион – ион». Существуют два направления в изучении закономерностей ионной гидратации: термодинамическое и кинетическое. Первое основано на преимущественном учете взаимодействия «ион – растворитель». При этом гидратация рассматривается как прочное связывание ионами определенного числа молекул воды с образованием устойчивых гидратных комплексов. Во втором исследуется преимущественно взаимодействие «растворитель – растворитель». В этом случае гидратация рассматривается не как связывание ионами молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул растворителя.

Обычно когда говорят о гидратации ионов, подразумевают образование вокруг иона равномерной оболочки из молекул воды. Но подобная картина может быть только у изотропных одноатомных ионов. Многоатомные ионы в большинстве случаев являются анизотропными, поэтому их гидратация также должна быть такой же (примером сильной анизотропии являются плос-

кие ионы CO_3^{2-} и NO_3^-). Ион NO_3^- взаимодействует с молекулами воды не только потому, что имеет отрицательный заряд, но еще вследствие образования между ними водородных связей. В этом смысле гидратация данного иона существенно отличается от гидратации многих ионов, не образующих водородных связей с молекулами воды.

В технологиях очистки органических волокон от нецеллюлозных веществ водные растворы, естественно, содержат много органических молекул. В таком случае способность молекул воды к образованию водородных связей друг с другом играет особую роль. Тенденция больших слабогидратированных ионов (или молекулы и иона) соединяться вместе сводит к минимуму вызываемые ими нарушения структуры воды [6]. Этой тенденцией объясняется, например, явление всаливания органических молекул водными растворами, содержащими ионы больших размеров. А органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Органические молекулы вталкиваются в пространство, окружающее большие ионы, где они могут использовать уже имеющиеся дефекты структуры воды, в то время как при растворении в чистой воде такие дефекты должны образоваться под действием электрических полей органических молекул. Так, если в растворе находятся катионы и анионы, причем те и другие гидрофобны и велики по размерам, то под влиянием только структуры воды катионы будут соединяться с анионами, образуя ионные пары. Последние по закономерностям своего образования резко отличаются от обычных ионных пар, возникающих под действием электростатических сил. Образование ионных пар под влиянием структуры воды характерно лишь для больших слабозаряженных (обычно однозарядных) ионов, в то время как маленькие многозарядные образуют гидратные оболочки, то есть активно взаимодействуют с окружающими их молекулами воды. Кроме того, образование ионных пар этого типа тем значительнее в количественном отношении, чем больше размеры ионов и, следовательно, чем сильнее вызываемые ими нарушения структуры воды.

Из-за отсутствия удовлетворительной теории молекулярной структуры ассоциированных жидкостей результаты молекулярных моделей с достаточным основанием трудно сравнить с экспериментальными данными. Особенно четко это проявляется для водных растворов, которые рассматриваются в большинстве теоретических и экспериментальных исследований в тесной связи

с вопросами гидратации [5]. Поэтому возвратимся к нашим экспериментальным исследованиям.

Отметим, что приведенные ниже результаты исследований были получены при обработке образцов воды в реакторе объемом 3 л при следующих параметрах разрядного контура генератора импульсов тока: $U_0 = 36$ кВ; $C = 0,4$ мкФ; время обработки изменялось по ряду, с: 60; 120; 180; 3600; 7200; 10200; 14400; 25200 по методике, изложенной в части 1 статьи.

Из фильтратов, полученных после отделения нерастворимых остатков, выпали в осадок при нагревании с аммиаком гидроксиды железа и алюминия, а также гидрокарбонаты кальция (основная масса осадка – примерно 70%) и магния. Причем фазовый состав осадков идентичен как в случае контрольного образца водопроводной воды, так и образца этой же воды после электроразрядного воздействия. Данные по концентрации нерастворимых веществ и растворенного железа в водопроводной воде после электроразрядной обработки приведены в табл. 1.

При определении растворенного в водопроводной воде железа до и после электроразрядной обработки был использован метод, который базируется на образовании окрашенного комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Оптическую плотность раствора измеряли на фотометре КФК-3. Неизвестную концентрацию железа определяли по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам железа с погрешностью $\pm 5\%$.

Как видно из полученных данных, а также данных, например [10, 11], эрозия поверхности электроразрядной камеры и электрода приводит к тому, что нерастворимый в воде продукт, состоящий в основном из оксидов и гидроксидов, под электроразрядным воздействием с увеличением удельной введенной энергии нелинейно увеличивается, а количество растворенного трехвалентного железа (носителя зарядов) в растворе уменьшается. Возможно, это происходит в том числе в результате окклюзии ионов железа на поверхности гидроксидов.

Из полученных данных можно сделать предварительный вывод: тенденция к изменению количества трехвалентного железа, растворенного в воде после электроразрядной обработки, такова, что его наличие не может рассматриваться как основной фактор, влияющий на резкое увеличение электропроводности воды.

Поскольку в воде всегда много растворенного воздуха (постоянное наличие свободной поверхности – границы «жидкость-газ»), то под действием горячей плазмы разряда азот воздуха

активируется и вступает в химические реакции с активированным кислородом воды этим же рядом. Поэтому исследовалась возможность наличия взаимосвязи между количеством азота, растворенного в воде (сумма $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$), и ее электропроводностью после электроразрядной обработки как для дистиллированной, так и водопроводной воды. Химический анализ воды на содержание общего азота в воде проводили по методу Кьельдаля [7] с погрешностью $\pm 10\%$.

Эти исследования показали, что нитрат- и нитрит-ионы частично адсорбируются нерастворимым остатком, образовавшимся в результате разрушения поверхностного слоя материала камеры и электродов при разряде. Нерастворимый остаток, по данным петрографического анализа, состоит из гидратных и окисных форм железа, как показано выше.

Суммарное количество нитритов и нитратов в пересчете на азот определяли как в нерастворимом осадке, так и в чистой жидкой фазе. Общее количество азота, полученного после серии электроразрядов в рабочей среде, состояло из суммы азота, адсорбированного на нерастворимом осадке, и азота, находящегося в чистой жидкой фазе.

Количественные данные о зависимости концентрации азота от удельной энергии, вводимой на заданный объем жидкости в разрядной камере, приведены в табл. 2–4, причем (для сравнительного анализа) и количественные данные об изменении удельной электропроводности соответствующей пробы воды. Сдвоенные строки отражают максимальную и минимальную величину измеряемых параметров.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в первоначально относительно чистом (без учета растворенного естественным путем воздуха) водном растворе после электроразрядной обработки появляется значительное количество химических веществ, которые могут влиять на структуру воды – растворителя в процессах гидратации.

Это означает, что около ионов образуются многослойные гидратные оболочки, а следовательно, нарушается структурированность исходного растворителя – воды. Как показано выше, органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Это, в свою очередь, не исключает возникновения крупных ассоциатов (с учетом водородных связей) или даже кластеров воды. В результате первоначальной

Таблица 1. Зависимость концентрации нерастворимых веществ и растворенного железа в водопроводной воде после электроразрядной обработки от количества импульсов

№ опыта	Количество импульсов	Нерастворимые вещества, мг/л	Растворимое железо Fe ³⁺ , мг/л
1 (контрольный образец)	0	–	0,745
2	200	20,4	0,850
3	400	22,8	0,510
4	800	30,5	0,410
5	1200	32,0	0,470
6	1600	49,4	0,290
7	2000	52,8	0,400

Таблица 2. Изменение удельной электропроводности и концентрации азота в растворе после электроразрядной обработки дистиллированной воды

Измеряемые параметры и характеристики		Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³				
		80	160	240	320	480
Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	max	0,10	0,13	0,57	0,73	0,40
	min	0,08	0,13	0,06	0,06	0,13
Концентрация азота, мг/дм ³	max	1,50	2,33	1,50	2,00	4,07
	min	1,33	2,00	1,33	1,00	2,00

Таблица 3. Концентрация азота в нерастворимом осадке после электроразрядной обработки дистиллированной воды

Измеряемые параметры и характеристики		Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³				
		80	160	240	320	480
Концентрация азота, мг/дм ³	max	0,92	1,00	1,73	1,37	1,97
	min	0,07	0,60	1,20	0,87	0,33

Таблица 4. Изменение удельной электропроводности, концентрации азота в водопроводной воде и в осадке после электроразрядной обработки

Измеряемые параметры и характеристики	Удельная энергия, вводимая в реакционный объем воды, кДж/дм ³				
	80	160	240	320	480
Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Концентрация азота в воде, мг/дм ³	0,83	0,83	0,73	0,61	1,00
Концентрация азота в осадке, мг/дм ³	0,13	0,13	0,11	0,15	0,40

начально значительная интенсивность водопоглощения волокнами по мере дальнейшей электроразрядной обработки резко уменьшается, и водопоглощение превращается в обычную статическую пропитку.

Вероятно, необходимо так изменять режим электроразрядной обработки растворителя-воды, чтобы вышеназванные крупные ассоциаты разрушались (дробились) на мелкие. Такая цель может быть достигнута путем создания в техно-

логическом водном растворе (рабочей среде) интенсивной электроразрядной нелинейной кавитации [8, 9].

Для более полного исследования изменений свойств водных растворов под воздействием электроразрядной кавитации необходимо изучить ее влияние на такие фундаментальные характеристики, как удельное сопротивление и водородный показатель. Основываясь на современных представлениях о структуре и особенно-

Таблица 5. Спектральные характеристики исследованных проб

№ образца	Удельная введенная энергия, W, кДж/дм ³	Время релаксации (T1), с	Ширина спектральной линии, Гц	Интервал времени между ЭР обработкой и моментом проведения анализа, ч	Химический состав модельной жидкости, мг/дм ³				Вид разряда
					Fe	Cr	Ni	Ti	
1	3,24	1,2	4	2	0,006	0,0215	0,0004	0,0004	Пробойный
2	3,24	0,15	2	2	0,0015	0,0010	0,0002	0,0005	Беспробойный
3	0 (модельный раствор)	0,20	3	–	0,0060	0,0215	0,0004	0,0004	Без обработки
4	0 (контрольный образец, дистиллированная вода)	2,12	1	–	следы	–	–	–	Без обработки
5	2,6	2,0	4	3	0,1150	–	0,0400	–	Пробойный
6	2,6	2,05	3	161	0,1150	–	0,0400	–	Пробойный
7	0 (модельный раствор)	0,18	14	–	0,1150	–	0,0400	–	Без обработки
8	26,6	2,08	9	3	0,5870	–	0,1750	–	Пробойный
9	26,6	2,10	5	161	0,5870	–	0,1750	–	Пробойный
10	0 (модельный раствор)	0,15	50	–	0,5870	–	0,1750	–	Без обработки

стях строения молекулы воды [12–14], можно сделать вывод, что изменения физико-химических свойств воды под воздействием электрических разрядов (ЭР) в режиме электроразрядной кавитации нельзя объяснить только прямыми химическими реакциями [12–15]. Очевидно, немаловажную роль должны играть структурные изменения [17–19] за счет раздробления ассоциатов, кластеров, а также, с учетом особенностей строения молекулы воды, изменения магнитного момента ее молекул, который, в свою очередь, зависит от механического момента движения спина. Как показано в части 1 данной статьи, такого рода изменения могут быть зафиксированы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В нашей работе исследованы пробы воды до и после электроразрядного воздействия методом ЯМР на ядрах водорода. Исследования проводились на спектрометре ЯМР СХР – 200.

Используя методический прием сравнения значений времени спин-решеточной релаксации (T1) и ширины спектральных линий водных проб с модельными растворами, исследовали влияние электрических разрядов на изменение магнитного момента молекулы воды, исключая влияние микропримесей. Полученные данные представлены в табл. 5.

Анализ полученных результатов показал, что время релаксации у образца № 1 соответствует времени релаксации для водопроводной (то есть с растворенным кислородом) воды. У образцов № 4 и 5 (дистиллированная вода), 6, 8 и 9 (дистиллированная вода) после электроразрядной обработки значение T1 оказалось выше за счет дегазации и дополнительной очистки воды дистилляцией.

Наличие парамагнитных примесей в растворенном состоянии, таких, например, как

$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, обычно приводит к резкому сокращению T1, как у образцов № 3, 7, 10.

Ширина спектральных линий чистой, дегазированной воды обычно меньше 1 Гц. Парамагнитные растворенные примеси приводят к некоторому уширению линий – до 2–3 Гц, как в образцах № 1 и 3. Наличие небольших взвешенных, нерастворенных ферромагнитных или сильно парамагнитных частиц в воде, например оксидов или гидроксидов железа, должно привести к сильному уширению линии за счет появления неоднородности магнитного поля в объеме образца. Величина этого уширения тем больше, чем выше концентрация таких частиц. Время релаксации при этом практически не меняется – образцы № 5, 6, 8, 9.

Таким образом, при электроразрядной обработке в режиме электроразрядной кавитации дистиллированной воды в ней появляются микропримеси оксидов или гидроксидов железа эрозийного происхождения, влияющие на свойства воды. Однако нет оснований для утверждения, что единственной причиной этих изменений в процессе электроразрядной обработки воды являются продукты электроэрозии.

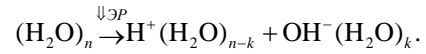
Глубина изменений физико-химических свойств воды под воздействием комплекса явлений, присущих электроразрядной кавитации, связана со структурными изменениями воды [17], которые проявляются путем изменения таких свойств, как концентрация ионов водорода и удельная электропроводность.

Рассмотренные в части 1 статьи модели структуры жидкой воды позволяют считать, что она состоит в основном из ассоциатов, а не мономерных молекул воды, то есть большая часть последних соединена в полимерные структуры типа $(\text{H}_2\text{O})_n$. Структура жидкой воды неустойчива, поэтому различные внешние воздействия часто приводят к ее изменению и, как следствие, к изменению физико-химических свойств воды. Зачастую такое состояние метастабильно, так как после устранения вызвавших его причин структура воды с той или иной скоростью релаксирует к своему прежнему состоянию (например, в наших исследованиях – срок около 7 мин).

Исследования показали, что в результате электроразрядно-кавитационной обработки, которая связана с воздействием комплекса всех факторов, сопровождающих подводный электрический разряд, а именно: кавитации, ударных волн, акустического излучения, сильных токов, электромагнитных полей, светового излучения, вода активизируется и переходит в метастабильное состояние, вызванное структурно-энергети-

ческими и электрохимическими изменениями. В результате таких изменений водные растворы в течение периода релаксации проявляют аномальные физико-химические свойства.

Здесь важна роль возникающих радикалов за счет распада молекулы воды на два фрагмента:



В магнитном поле тока разряда изменяется спин электронов этих частиц (синглет-триплетные переходы), что существенно влияет на протекание химических реакций. Кроме того, кластер воды фрагментирует с образованием положительно и отрицательно заряженных частей – происходит полярная фрагментация. Энергия, необходимая для этого:

$$E_n = \bar{\omega}(\text{H}^+) + D(\text{H}-\text{OH}) + E_f - [E_\alpha(\text{OH}) + E_\beta(\text{H}^+ - (\text{H}_2\text{O})_{n-k} + E_\beta(\text{OH}^- - (\text{H}_2\text{O})_k)].$$

Здесь $\bar{\omega}$ – энергия ионизации; D – энергия диссоциации; E_f – энергия разрыва Ван-дер-Ваальсовских связей; E_α – энергия сродства к электрону; E_β – энергия связи ионов с молекулами.

Возможно также образование отрицательных кластерных ионов при захвате электрона кластером, поскольку последний имеет большое число внутренних степеней свободы и коллективный характер взаимодействия с электроном.

По результатам исследований (рис. 1) для свойств, характеризующих состояние воды после электроразрядной обработки, а именно водородного показателя (рН) и удельного сопротивления (ρ , Ом·м), наблюдаются изменения при увеличении суммарной энергии, введенной в реактор с исследуемой жидкостью. Следует отметить, что варьирование начального напряжения U_0 от 10 до 50 кВ незначительно повлияло на изменение вышеназванных свойств, однако наблюдалась значительная зависимость от суммарной энергии, введенной в реактор, при условии наличия канальной стадии пробоя.

Для удельного сопротивления при увеличении суммарной энергии, введенной в обрабатываемый объем, свыше $0,75 \text{ кДж/дм}^3$ происходит существенное увеличение скорости изменений с последующим ее снижением. Известно [6], что с повышением температуры и давления (что характерно и для электроразрядной кавитации [8]) происходит разрушение тетраэдрической структуры воды и межмолекулярных водородных связей тепловыми колебаниями. При этом ионное произведение $K_\omega = [\alpha_{\text{H}^+}][\alpha_{\text{OH}^-}]$, где K_ω – константа диссоциации воды; α_{H^+} – концентрация

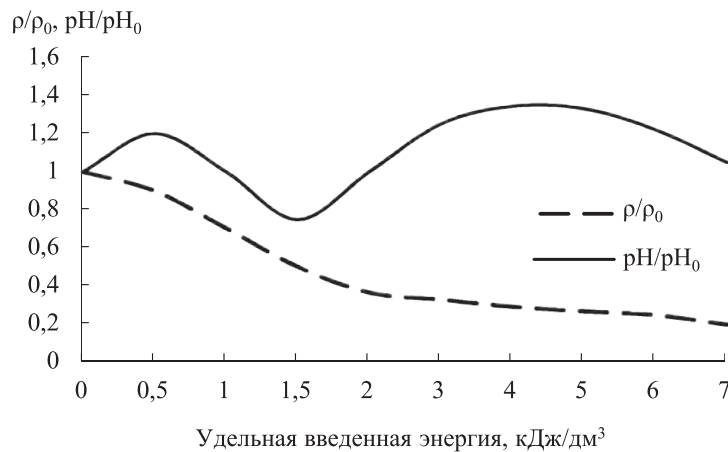


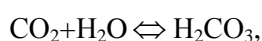
Рис. 1. Зависимость изменения свойств воды при электроразрядной обработке от суммарной введенной энергии.

активных ионов водорода; α_{OH^-} — концентрация активных ионов гидроксигруппы, может увеличиться примерно на два порядка. Такое значительное увеличение концентрации ионов должно выразиться в резком возрастании электропроводности, что и получило экспериментальное подтверждение.

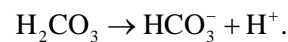
При электроразрядно-кавитационной обработке воды изменяется водородный показатель pH, величина которого оказывает значительное влияние на форму присутствия ионов в растворе, поэтому внимательно рассмотрим зависимости изменения водородного показателя по мере увеличения энергии, вводимой в рабочий объем жидкости, следуя [6, 13–16]. В начале процесса электроразрядной обработки с увеличением суммарной энергии, введенной в рабочий объем жидкости до 0,5 кДж/дм³, pH возрастает, но затем достаточно резко уменьшается. После достижения суммарной энергией значения около 2 кДж/дм³ pH обрабатываемой жидкости вновь увеличивается, чтобы к моменту достижения значения 7 кДж/дм³ плавно вернуться к $\text{pH}/\text{pH}_0 = 1$.

Вода обладает способностью к диссоциации на противоположно заряженные ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- , то есть к ионизации. При связывании одного из образовавшихся ионов с частицами другого вещества вода может стать кислой (при преобладании положительных свободных ионов водорода) или щелочной (при преобладании отрицательных гидроксильных ионов). Поскольку в воде всегда имеется растворенный воздух (то есть газы, входящие в его состав, — азот, кислород, углекислый газ и др.), то можно предположить, что именно эти растворенные газы под действием электрических разрядов в воде реагируют с ее молекулами.

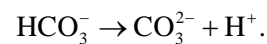
Углекислый газ реагирует с водой, образуя угольную кислоту:



молекула которой диссоциирует с образованием отрицательно заряженного гидрокарбонатного иона:



Гидрокарбонатный ион, в свою очередь, превращается в карбонатный ион CO_3^{2-} :



Гидрокарбонатные ионы, как и карбонатные, образуются при растворении CO_2 , а притягивая ионы водорода из раствора, они восстанавливают свои заряды. Относительные концентрации H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} зависят от концентрации H^+ в растворе.

При низких значениях pH (то есть высокой концентрации H^+) наблюдается высокая относительная концентрация H_2CO_3 ; при высоких значениях pH карбонат-ион CO_3^{2-} будет преобладать. Гидрокарбонатные же ионы будут превалировать при средних концентрациях ионов водорода.

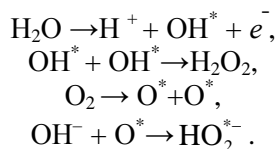
Анализируя зависимость pH/pH_0 от суммарной энергии, введенной в объем, представленную на рис. 1, можно сделать заключение, что в обрабатываемой электрическими разрядами воде в начале процесса появляется избыток OH^- , то есть вода становится щелочной средой, но затем достаточно быстро переходит в кислотную (наблюдается избыток H^+).

Кроме того, диссоциация воды в переходной зоне от плазмы канала разряда к жидкости по реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ способствует образованию большого количества ионов в объеме воды. Вероятно, в этом случае положительно заряженные ионы участвуют в реакциях обмена и окисления, что приводит к повышению pH. Следует отметить, что угольная кислота относится к слабым и существует только в водных растворах, а значит, под действием электрических разрядов и объемной кавитации быстро разлагается, поскольку реакция образования угольной кисло-

ты обратима. Это также может способствовать переходу воды из щелочной области в кислотную, однако в воздухе объемное содержание углекислого газа составляет около 0,03% и утверждать, что такие ярко выраженные процессы перехода воды из щелочной среды в кислотную имеют место только за счет вышеописанного механизма, было бы необоснованно.

Главный компонент воздуха – азот, объемное содержание которого в нем достигает 78%. В нормальных условиях азот химически малоактивен, но под действием плазмы, возникающей при электрических разрядах, и коллапсирующих кавитационных пузырьков активизируется и может образовать азотную кислоту HNO_3 . Эта кислота относится к сильным и может активно реагировать с продуктами эрозии электродов при разрядах, образуя соли – нитраты.

Кроме описанных выше реакций, электроразрядно-кавитационное воздействие на воду инициирует еще и другие:



Здесь наиболее важной является реакция образования короткоживущих гидроксильных радикалов OH^* , которые аккумулируются в растворе в виде пероксида водорода. В результате связывания атомарного кислорода с ионом гидроксила образуется более гидрофильный анион-радикал HO_2^{*-} , также участвующий в разрушении больших кластеров и ассоциатов.

Следует подчеркнуть, что обработанная активированная вода находится в метастабильном состоянии. Это существенно затрудняет получение в ряду аналогичных измерений одинаковых физических или физико-химических характеристик, так как даже незначительные изменения в режиме активации или даже в проведении измерений дают отклонение от какого-то среднего значения. Поэтому мы ограничились только данными, определяющими диэлектрическую проницаемость полученными методом ЯМР (табл. 5).

Для установления длительности метастабильного состояния, полученного ЭР обработкой водного раствора, исследованы изменения его физико-химических свойств во времени после обработки пробойно-кавитационными (рис. 2) и беспробойными (рис. 3) электрическими разрядами при варьировании суммарной введенной энергии от 1 до 6 кДж/дм³.

Из этих рисунков видно, что оба выбранных варианта обработки воды изменяют и удельное сопротивление, и водородный показатель, хотя и

в различной степени. В частности, заметно меньшие изменения отмечаются для беспробойного разряда, когда отсутствует послеразрядная кавитация. Важно отметить, что все свойства обработанной воды в течение 5–7 ч релаксируют к своим исходным показателям. Мера активации воды в случае пробойного разряда пропорциональна суммарной введенной энергии.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований позволяют предположить, что происходят измельчение структуры воды в результате электроразрядно-кавитационной обработки, полярная фрагментация ассоциатов и изменение спинов частиц, разрушение ажурной тетраэдрической структуры воды и водородных связей.

Поскольку изначально поставленная нами цель – определение возможности увеличения интенсивности водопоглощения капиллярными объектами путем электроразрядной обработки пропитываемой среды, то были выполнены экспериментальные исследования интенсификации поглощения активированной в режимах электроразрядной кавитации воды. Водопоглощающие объекты помещались в воду непосредственно после ее активации электрическими разрядами. Это исключало воздействие на движение воды в капиллярах импульсных электрических полей [20–22], а также множественных импульсов давлений, возбуждаемых в воде при захлопывании кавитационных пузырьков [16]. Промежуточными стадиями исследования было изучение способности активированной электроразрядной кавитацией воды к растворению нерастворимых в обычных условиях веществ, влияния активированной воды на процессы кристаллизации и затвердения цементно-песчаной смеси и, наконец, изучение водопоглощения льноволокна при его замачивании перед электроразрядной очисткой от нецеллюлозных веществ.

Первоначально эффект электроразрядной активации воды был проверен на способности к растворению практически нерастворимых в нормальных условиях веществ. Был выбран антипирен – мелкодисперсный порошок, состоящий из нефелина, экстракционной фосфорной кислоты и газообразного аммиака, применяющийся для пропитки древесины и древесно-волоконистых плит (тонко-капиллярные структуры) с целью обеспечения их пожаробезопасности. Оказалось, что в активированной электрическим разрядом воде при стандартных условиях его растворимость повышается на 2%. Налицо высокая химическая активность воды, достигаемая электроразрядной обработкой. Вероятно, это явление объясняется разрушением тетраэдрической

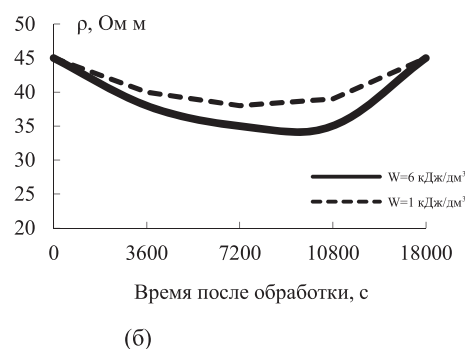
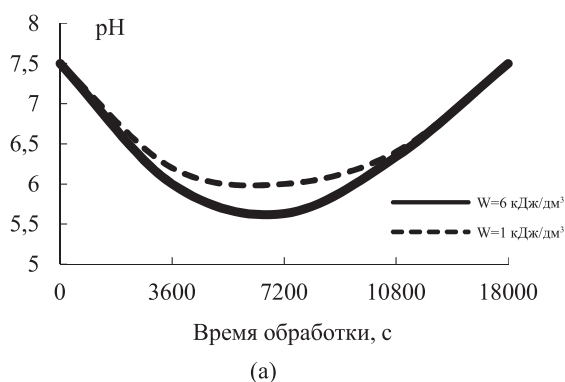


Рис. 2. Изменение свойств воды после обработки электрическим разрядом в режиме электроразрядной кавитации: (а) – водородный показатель; (б) – удельное электрическое сопротивление.

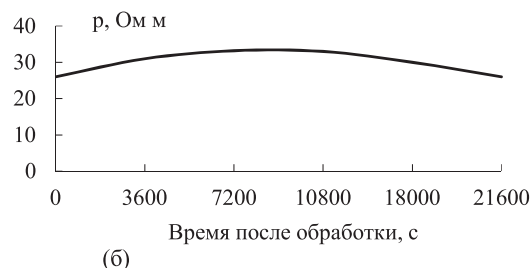
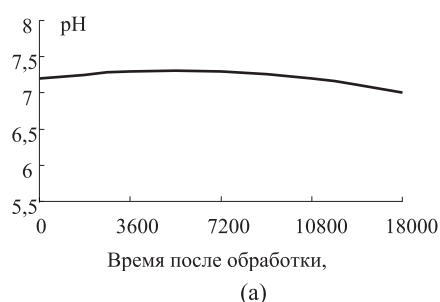


Рис. 3. Изменение свойств воды после обработки электрическим разрядом в беспробоном режиме: (а) – водородный показатель; (б) – удельное электрическое сопротивление.

структуры воды и водородных связей, полярной фрагментацией и изменением спинов частиц в результате действия комплексов физических явлений, сопровождающих электроразрядно-кавитационное воздействие.

Для исследования влияния активированной воды на процесс кристаллизации был применен метод капельных реакций. Применялись химически чистые реактивы солей медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), поваренной соли (NaCl), перманганата калия (KMnO_4). Выбор солей определялся, прежде всего, характерными кристаллами солей и наличием чистых реактивов. Растворение проводилось при стандартных условиях и строгом выдерживании массовой концентрации растворов во всех опытах (1 г соли растворяли в 100 мл дистиллированной воды).

Для каждой соли готовили 3 пробы.

Проба № 1 – соли растворяли в дистиллированной воде (контрольный образец).

Проба № 2 – соли растворяли в предварительно активированной воде.

Проба № 3 – соли растворяли в дистиллированной воде, затем раствор подвергали обработке электроразрядной кавитацией.

Выполнялись измерения физико-химических свойств – удельного сопротивления, водородного показателя, температуры до и после растворения; до и после электроразрядной обработки.

На предметное стекло наносили строго определенное количество жидкой пробы и в заданных

условиях производили кристаллизацию проб методом испарения.

Высушенные пробы изучались с помощью микроскопа МБИ с фотонасадкой МФН-12442, позволяющей фиксировать кристаллы с увеличением $\times 30$.

При визуальном сравнении проб № 1, 2, 3 было установлено, что для всех зон кристаллизации (принятых по радиальному распределению для удобного анализа и сравнения количества и формы кристаллов) присутствие активированной воды привело к увеличению количества центров кристаллизации, измельчению кристаллов, изменению их формы, то есть к активации всех стадий кристаллизации через активацию массообменных процессов.

Кроме того, при проведении эксперимента нас интересовало подтверждение факта усиления водопоглощения другими тонкокапиллярными структурами. В качестве таковых могут рассматриваться цементные зерна в составе бетонной смеси, которые необходимо быстро и как можно полнее (от периферии к центру) пропитать водой в процессе приготовления (затворения) бетонной смеси. В описываемом эксперименте использовалась в том числе активированная электроразрядной кавитацией вода.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке 2, описанной в первой части статьи. В качестве реактора использовалась электроразрядная камера со сфе-

рическим днищем и герметически закрывающейся крышкой, сквозь которую был проведен рабочий электрод. Катодом служил корпус камеры с объемом 3 л. Дистиллированная вода обрабатывалась на определенных режимах и впоследствии использовалась для затворения цементно-песчаного раствора состава 1:3 при водоцементных отношениях от 0,3 до 0,8.

Исследования эффективности воздействия активированной воды, применяемой для затворения цементно-песчаных смесей, проводились на балочках – параллелепипедах размерами $40 \times 40 \times 160$ (мм³). В опытах использовался цемент М-200, М-400 и М-500. Исследовалось влияние активированной воды (полученной в различных режимах активации) на скорость твердения цементно-песчаного раствора и на прочность получаемого бетона. Опытные образцы, затворенные активированной водой и затем сформованные, сохранялись в нормальных температурно-влажностных условиях, после чего испытывались по истечении 1, 3, 7, 14, 28 суток.

Следует отметить, что затворение предварительно приготовленной цементно-песчаной смеси активированной водой производилось через 1,2–1,5 минуты после выключения электро-разрядной установки, то есть по истечении времени, необходимого для обеспечения технологического процесса извлечения воды из реактора и перемещения на необходимое расстояние к месту затворения.

Механические свойства бетона оценивались по его сопротивлению сдвигу, сжатию, растяжению. Предел прочности при сжатии является важнейшей прочностной характеристикой бетона. Прочность бетона является функцией активности цемента, а также соотношения воды и цемента. Был выбран наиболее распространенный способ определения прочности бетонов и цементно-песчаных смесей – испытание контрольных образцов путем их разрушения.

Формование образцов, предназначенных для проверки соответствия фактической прочности цементно-песчаной смеси производилось теми же средствами и приемами, которые приняты для уплотнения бетонных смесей в конструкциях строительных деталей и элементов. Уплотнение производилось до полного прекращения оседания бетонной смеси, выравнивания ее поверхности.

Были использованы стандартные промышленные методы определения прочности при сжатии и изгибе. Испытания на изгиб и сжатие проводились на разрывной машине УММ-20 (точность показаний – $\pm 1\%$). Предел прочности при изгибе и сжатии материалов вычислялся с точно-

стью до 0,1 МПа, как среднее арифметическое результатов испытаний пяти образцов. Оказалось, что прочностные характеристики образцов – балочек, изготовленных с использованием воды после активации, увеличиваются как на сжатие, так и на изгиб.

Для средних марок цемента (М400, М500) при затворении цементно-песчаной смеси активированной водой наблюдается эффект прекращения схватывания раствора с соотношением вода/цемент, равным 0,72 в начальный период. Так, для образца, затворенного активированной водой, полученной при ЭР обработке с суммарной введенной энергией 1 кДж/дм³, прекращение схватывания наблюдается по прошествии 75 мин. С увеличением суммарной энергии электрического разряда, введенной в воду для затворения в целях активации, увеличивается время до прекращения схватывания в начальной стадии твердения и сокращается время наступления конца схватывания, то есть цементно-песчаные растворы приобретают свойства быстрого твердения. Очевидно, что использование активированной воды для затворения бетонных смесей позволяет воде глубже проникать в цементное зерно, что и приводит к повышению основных параметров схватывания и твердения цементной и цементно-песчаной смеси и повышению прочностных характеристик бетонов в 1,5–2 раза.

Важным объектом исследований эффективности электро-разрядной активации воды являлось льняное волокно, а именно такие его свойства, как влагопоглощение и набухаемость [23]. Контрольные опыты по оценке интенсивности водопоглощения при замачивании образцов льноволокна выполнялись в том же вышеописанном реакторе. Эти образцы использовались после электро-разрядной очистки, перед взвешиванием высушивались до постоянного веса.

Для одной части образцов дистиллированная вода предварительно активировалась электрическими разрядами, после прекращения подачи импульсов тока в реактор погружалась навеска льноволокна, после чего устанавливалась интенсивность водопоглощения или набухаемость. Другая часть таких же образцов помещалась в отдельный сосуд того же объема, что и камера, заполненный дистиллатом. Третья часть образцов помещалась в дистиллат в электро-разрядном реакторе и пропитывалась водой под воздействием электрических разрядов с частотой посылок импульсов 2 Гц.

Результаты этих опытов по исследованию кинетики пропитки водой (активированной и неактивированной) льноволокна приведены на рис. 4. Способность волокна к набуханию по

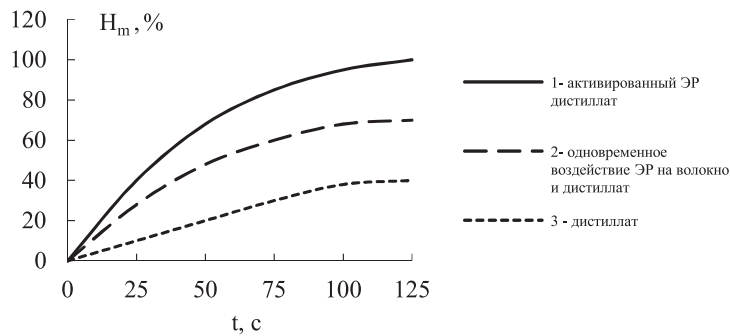


Рис. 4. Изменение набухаемости образцов льноволокна при замачивании в активированной и неактивированной воде.

толщине (H_m) определялась из соотношения размера толщины отрезков волокна до и после воздействия на него воды, как описано выше, и вычислялась по формуле: $H_m = \frac{T_n - T_{исх}}{T_{исх}} \cdot 100\%$,

где T_n – толщина волокна после набухания, мкм; $T_{исх}$ – толщина волокна до набухания, мкм. Для определения степени набухания проводили 20 замеров, температура воды – 20°C, продолжительность набухания – 2 мин.

Наибольшая набухаемость образцов льноволокна оказалась в предварительно активированном дистиллате – 100% за 125 с. В чистом дистиллате за тот же промежуток времени набухаемость была значительно меньше – 40%. Образцы, которые замачивались в дистиллате при одновременном электроразрядном воздействии, показали набухаемость все же невысокую – 70%.

Следовательно, предполагаемый механизм изменения физико-химических свойств воды под воздействием электрического разряда следующий: азот, растворенный в воде и захватываемый из воздуха при подводном электроразряде дополнительно, переходит в связанное состояние – в оксиды, затем в азотную и азотистую кислоты, которые реагируют с веществами, попавшими в воду в результате эрозии электродов (для стальных электродов и стенок реактора это в первую очередь железо), образуя, например, азотнокислое железо. И кислота, и азотнокислые соли железа существенным образом увеличивают электропроводность водного раствора. Некоторый дополнительный вклад в изменение электропроводности вносят и другие азотнокислые соединения с продуктами эрозии.

Одновременно под воздействием электромагнитного излучения разряда в воде образуются радикальные пары, электронные спины которых в магнитном поле тока разряда изменяют свою ориентацию (синглет-триплетные переходы), что ускоряет химические реакции и повышает выход продуктов реакции. Кроме того, при электроразряде изменяется структура воды – нейтральные кластеры фрагментируют с образованием поло-

жительно и отрицательно заряженных частиц (полярная фрагментация), то есть такие кластеры – источники легких отрицательных ионов. Ионы могут образоваться также при захвате электрона кластером, имеющим большое число внутренних степеней свободы при коллективном характере взаимодействия с электроном. Структура воды изменяется – количество кластеров и ассоциатов уменьшается. Вышеперечисленные изменения свойств воды и определяют ее метастабильное активированное состояние.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования показали, что существуют такие режимы электроразрядно-кавитационной обработки воды, которые приводят к значительному измельчению ее структуры и соответственно изменению физико-химических свойств на сравнительно большой (до 7 мин) срок, по истечении которого исходные свойства воды восстанавливаются.

В течение этого времени релаксации вода проявляет значительную активность – повышаются интенсивность поглощения такой воды мелкокапиллярными структурами как минерального, так и органического происхождения, а также набухаемость льноволокнистых структур. Наиболее эффективным способом увеличения интенсивности водопоглощения массива органических волокон в электроразрядных технологических процессах является использование режима электроразрядной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keith R. Jennings (ed.). *Fundamentals of Gas Phase Ion Chemistry*. Dordrecht: Boston Kluwer Academic, 1991. 226 p.
2. Descoedres A., Hollenstein C. Characterization of Electrical Discharge Machining Plasmas. *Thèse EPFL*, 2006, # 3542.
3. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П. *Химия и технология воды*. 1998, **20**(3), 306–310.
4. Малюшевский П.П. *Основы разрядно-импульсной технологии*. Киев: Наукова думка, 1983. 272 с.
5. Гончарук В.В., Самсоны-Тодоров А.О., Яременко В.А., Выговская И.А., и др. *Химия и технология воды*. 2014, **36**(1), 3–22.

6. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. *Основы физики воды*. Киев: Наукова думка, 1991. 670 с.
7. Бок Р. *Методы разложения в аналитической химии*. М.: Химия, 1984. 432 с.
8. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И. *ЭОМ*. 2004, **40**(1), 46–53.
9. Гончарук В.В., Божко И.В., Фальковский Н.И., Самсонов-Тодоров А.О., и др. *Химия и технология воды*. 2008, **30**(5), 463–477.
10. Гащин О.Р., Витенько Т.Н. *Химия и технология воды*. 2008, **30**(5), 567–575.
11. Халдеев В.Н. *ЭОМ*. 2003, **39**(5), 4–10.
12. Domínik Marx. *Chem Phys Chem*. 2006, **7**(9), 1848–1870.
13. Смирнов А.Н., Сыроежкин А.В., Балышев А.В., Попов П.И. и др. *Химия и технология воды*. 2005, **27**(6), 591–599.
14. Гончарук В.В. *Химия и технология воды*. 2015, **37**(1), 3–5.
15. Божко И.В., Чарный Д.В. *Техническая электродинамика*. 2013, (3), 81–86.
16. Божко И.В., Кобильчак В.В. *Техническая электродинамика*. 2015, (3), 61–66.
17. Антонченко В.Я. *Физика воды*. Киев: Наукова думка, 1986. 128 с.
18. Зарипов А.А., Ашуров Х.Б. *ЭОМ*. 2014, **50**(2), 105–107.
19. Малюшевский П.П., Малюшевская А.П., Левда В.И. *ЭОМ*. 2004, **40**(1), 46–53.
20. Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. *ЭОМ*. 2005, **41**(6), 27–38.
21. Карпович И.Н., Панченко М.С. *Инженерно-физический журнал*. 2006, **79**(5), 20–25.
22. Мосиевич А.С., Полищук Н.В., Панченко И.М., Панченко М.С. и др. *ЭОМ*. 2006, **42**(6), 44–49.
23. Малюшевская А.П., Сарибеков Г.С., Петриченко Л.А., Зубенко А.А. и др. *ЭОМ*. 2004, **40**(5), 54–59.

Поступила 19.03.15

После доработки 11.06.15

Summary

The article deals with the analysis of the working environment (water) in the course of the electrodischarge action. The process of the formation of insoluble and dissolved matters (metal oxides, hydrated forms of metal oxide, compounds of nitrogen) is studied. It is established that after the electrodischarge treatment a considerable quantity of different chemical compounds originates in the initial water solution. Those compounds can have an influence on the structure of water – solvent in the process of hydration. It is shown that there are discharge water treatment regimes that result in a significant change in the water structure and physicochemical properties during a relatively long (up to 7 minutes) period, after which the original properties of the water are recovered. During this time water exhibits an increased activity – absorption intensity of water by capillary structures of both mineral or organic origins increases, as well as the swelling ability of linen fiber structures.

Keywords: electrical discharge, water solution, hydration, activation of water, cavitation, water associates, capillary structure.