

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ЧАСТЬ 1

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

Более 40 лет тому назад Л.А.Юткин предложил использовать электрический взрыв в горном деле, строительной индустрии и машиностроении под названием “электрогидравлический эффект” (термин неудачный, во-первых, уже существовавший в других процессах, во-вторых, заведомо сужавший практические возможности электрического взрыва) как “инструмент воздействия на вещество” в соответствующих технологиях. Идея оказалась плодотворной, и к 1985 году усилиями ряда институтов и организаций Советского Союза в промышленности работало около 1000 электро-взрывных технологических установок. В основном действительно в тех областях, которые были названы Л.А. Юткиным.

Однако в настоящее время стало ясно, что подводный электрический взрыв (ЭВ) в качестве инструмента воздействия на вещество может использоваться значительно более эффективно для интенсификации всевозможных химико-технологических процессов (ХТП). В силу ряда обстоятельств, специалисты пока не могут приступить к более широкому внедрению таких технологий в химии материалов, но представляется целесообразным систематизировать промышленные и лабораторные разработки в этой обширной сфере человеческой деятельности.

1. Теоретические предпосылки

Электрический взрыв – это быстрое выделение значительного количества электрической энергии в малом объеме среды, называемом каналом электрического разряда (КЭР), который представляет собой плазму. Характерное время выделения энергии в КЭР – от 10 до 100 мкс, характерная температура в нем – $(10-40) \cdot 10^3$ К, характерное давление – $(5-10) \cdot 10^2$ МПа.

Рассмотрение подводного ЭВ в качестве инструмента воздействия на вещество требует построения последовательной модели физических явлений на всех стадиях его генезиса. Общепринято рассматривать три его стадии:

1) *стадия формирования токопроводящего канала* в среде, замыкающего разрядный промежуток. Эта стадия с точки зрения воздействия на среду не генерирует такие физические факторы и в таких объемах, которые могут непосредственно эффективно использоваться для воздействия на материалы. Однако один из факторов, сопутствующий процессу электрического пробоя, может играть заметную роль в воздействии на среду осуществления химико-технологических процессов – это значительное по объему электрическое поле, максимальная напряженность которого может достигать величины 30–50 кВ/см;

2) *разрядно-канальная стадия*, характеризующаяся резким возрастанием разрядного тока и быстрым выделением в канале электрической энергии, начинается с момента замыкания разрядного промежутка движущимся в электрическом поле стримером. Это приводит к нагреву вещества в КЭР до температур, указанных выше, и росту давления. В результате происходит интенсивное расширение КЭР со скоростями порядка сотен метров за секунду, формирование и излучение в рабочую среду импульсов сжатия, воздействующих на объекты обработки и саму среду. Эта стадия с точки зрения воздействия на вещество среды генерирует и другие физические факторы, которые могут в принципе эффективно использоваться для интенсификации химических процессов. К ним следует отнести: импульсные магнитные поля, мощное световое излучение, распространяющиеся волны импульсов растяжения при отражении от свободных поверхностей жидкости, вызывающие возникновение первой волны объемной нелинейной кавитации. ЭВ осуществляется при протекании в разрядном контуре значительных токов и поэтому сопровождается генерированием заметных магнитных полей с напряженностью по данным [1] порядка $5 \cdot 10^5$ А/м у поверхности токнесущего проводника (для тока $I = 3 \cdot 10^4$ А, радиуса КЭР $R_0 = 1$ см) и порядка $6 \cdot 10^5$ А/м (для тока $I = 4 \cdot 10^4$ А, радиуса КЭР $R_0 = 1$ см).

Благодаря высокой плотности частиц разогретая плазма КЭР является интенсивным источником света, излучающим как абсолютно черное тело. Доля энергии, унесенная световым излучением, сильно зависит от температуры КЭР. Она относительно невелика при температуре $T_k = 15000$ К, но становится ощутимо заметной при температуре $T_k = 20000$ К. Например, для разряда: $U_0 = 6$ кВ, $C = 150$ мкФ, $l_p = 7$ см с запасаемой энергией $E_0 = 2700$ Дж и энергией, вводимой в разряд $E = 2000$ Дж при радиусе КЭР $R_0 = 1,2$ см, $T_k = 15200$ К, а энергия светового излучения $\Delta E_{изл}$ составляет 500 Дж, то есть только 25% от E . При уменьшении индуктивности разрядного контура в 2 раза при прочих равных условиях $T_k = 20250$ К, а энергия $\Delta E_{изл} = 1600$ Дж, то есть уже 80 % от энергии, вводимой в разряд. При температуре порядка 15000 К и выше длина волны, соответствующая максимуму планковского распределения согласно закону Вина

$$\lambda = A/T \approx 2000 \text{ \AA},$$

то есть лежит в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и, хотя вода активно поглощает световое излучение в этой области, тем не менее, ближайшая зона КЭР полностью просвечивается им. Следовательно, в этих условиях разряда генерируется мощное ультрафиолетовое излучение, результатом воздействия которого является появление свободных радикалов и других химически активных частиц, способных оказывать ускоряющее влияние на химические реакции.

Кроме светового излучения, в этой стадии в среде распространяется акустическое излучение, спектр которого весьма широк – от десятков герц до 120 кГц, максимум энергии в котором выделяется на участке 500–3000 Гц.

3) *послеэлектрическая стадия*, которая наступает после окончания выделения электрической энергии в КЭР. На этой стадии происходят пульсации парогазовой полости, возникшей вследствие полного расширения КЭР. Результатом этого процесса являются вторичные волны сжатия и интенсивные гидротоки. При определенных условиях на этой же стадии возбуждается вторая волна объемной нелинейной кавитации.

И, если для наших целей гидротоки могут играть роль только перемешивающего фактора, то эта интенсивная нелинейная кавитация играет самостоятельную, а во многих химических процессах и решающую роль, что было показано в работах [2–7].

Следует заметить, что интенсивность и масштаб объемной нелинейной кавитации, генерируемой ЭВ, не ограничивается предельной стойкостью ультразвуковых излучателей и предельной мощностью ультразвуковых генераторов, как при УЗ-кавитации.

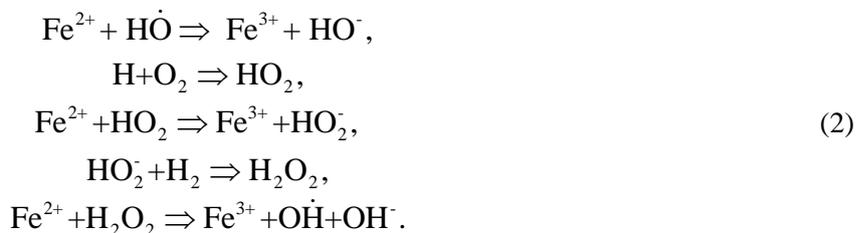
Подводный ЭВ не имеет подобных проблем. Кроме того, параметры ЭВ-кавитации сравнительно просто регулируются параметрами ЭВ, а следующие друг за другом с определенной частотой ЭВ позволяют обеспечить аномально высокую интенсивность кавитации, захлопыванием кавитационных пузырьков высоким внешним давлением набегающей волны давления каждого последующего импульса.

Именно в этой стадии возникают химические реакции, типичные для среды с компонентами, обогащенными энергией. К ним относятся ионизированные и возбужденные молекулы, ионы и т.д.

В работе [5] установлено, что, как и при УФ-облучении, под воздействием мощной кавитации в воде идет реакция, порождающая активные радикалы:



При наличии в воде железа (например, из электродов электроразрядного узла):



Молекулы воды и растворенного в ней газа под воздействием ЭВ кавитации подвергаются следующим превращениям:



На выход образующихся продуктов большое влияние оказывает перемешивание жидкости, что автоматически обеспечивает ЭВ, генерируя турбулизированные гидротоки. Например, в

отсутствие перемешивания выход пероксида водорода в 10 раз меньше, чем при наличии такового, что объясняется, очевидно, обогащением жидкости воздухом при перемешивании и снижением локального концентрационного сопротивления.

В тех случаях, когда в жидкости присутствуют растворенные вещества, они реагируют с образующимися радикалами, возбужденными молекулами газа или с образовавшимися химическими веществами на границе раздела жидкой и парогазовой среды.

Отметим также, что в зоне развитой микрокавитации могут возникать акустические течения, вызывающие значительные напряжения на границе раздела жидкости и парогазовой полости из-за возникающих там градиентов скорости. Возникновением таких течений могут объясняться увеличение теплопередачи, ускорение массообменных процессов и даже срыв оболочек.

При осцилляции кавитационных пузырьков в импульсном акустическом поле подводных электрических разрядов возникают неоднородные течения жидкости в непосредственной близости от пузырька. Частицы твердой фазы в окрестности пузырьков подвергаются действию сдвиговых напряжений, возникающих из-за микропотоков. Эти микронапряжения могут приводить к изменению морфологии частиц, если амплитуда пульсации превышает пороговую величину.

Дополнительным важным фактором физико-химического воздействия на среду ЭВ является плазма КЭР.

Уникальные сочетания температуры и давления, реализующиеся в КЭР, приводят к образованию плотной низкотемпературной плазмы. В указанных выше диапазонах температур и давлений плазма не имеет упорядоченной структуры, а главной ее особенностью является существенное кулоновское взаимодействие зарядов. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, по порядку величины равна потенциальной энергии. Соответствующий параметр неидеальности, равный отношению энергии кулоновского взаимодействия к кинетической энергии частиц, может достигать значений равным двум [8].

Анализ расчетных данных показал, что при $T \leq 6000$ К заряженной компонентой можно пренебречь. Такая тенденция сохраняется и при более низких давлениях вплоть до 0,1 МПа. Увеличение температуры приводит к общему возрастанию концентрации электронов и атомов водорода и кислорода. Число молекул H_2 , O_2 , H_2O – снижается.

Таким образом, при $T \leq 6000$ К и $p = 1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ Па плазма в КЭР состоит в основном из электронейтральных компонентов. При $T > 20000$ К в плазме практически отсутствуют молекулы, молекулярные ионы, радикалы и ее можно рассматривать только как состоящую из ионов, атомов и электронов. В интервале температур от 6000 до 20000 К плазма подводного электроразряда является 11-компонентной.

Важным является то, что в плазму КЭР можно вводить любые вещества, реакции между которыми протекают непосредственно в плазме или уже в жидкости, охватывающей КЭР со всех сторон в реакторе. То есть плазма КЭР относится к важнейшим факторам воздействия на вещество, как непосредственно, так и опосредованно.

Из изложенного ясно, что практически все факторы ЭВ могут быть использованы для интенсификации типовых химических процессов и эффективность преобразования вводимой в разряд энергии может достигать в этом случае около 100%.

Необходимо отметить, что параметры электровзрывного воздействия могут быть многократно усилены созданием специальных реакторов – электровзрывных средств кумуляции энергии, например, обеспечивающих получение трехволновой сходящейся конфигурации ударных волн – тришока (по аналогии реактор – “тришокер”) [9], или кумулятивных струй жидкости, при определенных условиях формируемых ЭВ [10, 11], или сжатия магнитного потока [12]. Такие реакторы позволяют получить чрезвычайно высокую плотность энергии в зоне реакции при совершенно умеренной плотности энергии первичных источников.

Приведем примеры.

Плотность энергии E_1 первичного источника, определяемая отношением энергии, вводимой в разряд, к площади сечения волновода ($Дж/см^2$), по которому распространяется первичная ударная волна, для низкоэнергетического ($E_0 \leq 1$ кДж) тришокера находится в пределах всего $100-350$ $Дж/см^2$; в зоне же взаимодействия ударных волн на расстоянии от оси схождения 0,1 минимального размера волновода, плотность энергии E_s достигает значения около $25 \cdot 10^3$ $Дж/см^2$.

Еще более значительная плотность энергии достигается в кумулятивных струях. Так, в плазменном ускорителе коаксиально-конической геометрии, метающем дозу воды 40 мл при запасенной энергии накопителя $E_0 = 3,75$ кДж, плотность энергии E_1 у основания активной зоны ускорителя составляет всего 56 $Дж/см^2$, в ультраструе – уже около 500 $Дж/см^2$, а в кумулятивной

струе $E_s \approx 15 \cdot 10^4$ Дж/см². Давление торможения на мишени такой струи достигает приблизительно $1 \cdot 10^4$ МПа за 0,3 мкс.

При формировании ЭВ в обычных электродных системах и простых ЭВ реакторах добиться такого уровня плотности энергии практически невозможно. Использование же сходящихся ударных волн и кумулятивных струй, имеющих в принципе электровзрывную природу, обеспечивает высокую плотность энергии для интенсивного воздействия на вещество и позволяет:

- получать глубокие изменения структуры материала;
- синтезировать новые материалы с заданными свойствами [13];
- ускорять химические реакции;
- создавать мощные источники акустических импульсов со сплошным спектром.

При этом тришокеры и генераторы кумулятивных струй обеспечивают не только высокую плотность энергии, но и аномально высокие параметры генерируемых вторичных физических явлений. К ним можно отнести:

– обеспечение режима наиболее высоких пиковых мощностей. Особенно заметно повышение пиковой мощности при торможении на мишени кумулятивных струй. Так, полученные нами кумулятивные струи при режиме плазменного ускорителя: $E_0=25$ кДж, диаметре кумулятивной струи 0,002 м, движущейся со скоростью $V_k = 1720$ м/с, генерирует в мишень импульсы давления с амплитудой около $3 \cdot 10^4$ МПа при длительности всего 670 нс. Звуковые возмущения столь большой амплитуды уже нельзя рассматривать в рамках линейной акустики. По крайней мере, для жидкостей это уже истинные ударные волны [14];

– изменение межмолекулярного расстояния, то есть плотности вещества. Из эмпирического уравнения Тэта для больших давлений $p=p_{жс}[(\rho/\rho_0)^n - 1]$ (для H₂O $p_{жс}=3 \cdot 10^2$ МПа, $n=7,5$) получаем, что в зоне распространения вышеприведенных ударных волн $\rho = 1,52 \rho_0$. Данное значение хорошо согласуется со значением, найденным из ударной адиабаты Гюгионо в экспериментах Уолша и Райта [15] по ударным волнам в жидкости;

– высокую интенсивность. При воздействии на вещество наиболее важное значение имеет интенсивность, которая в рассматриваемом случае составляет $1,43 \cdot 10^{16}$ МПа·с/м² (пиковое значение мощности – $4,5 \cdot 10^{10}$ МПа·с). При такой интенсивности взаимодействия кумулятивных струй с веществом (или со средой) происходит не только на макроуровне, но и на микроуровне, то есть здесь обязательно должны возникать последовательные элементарные взаимодействия с молекулами среды.

Из этого можно заключить, что короткие (субмикросекундные) мощные импульсы давления с параметрами, оцененными на основе реальных экспериментальных данных, возбуждаемые в жидкости и в твердом теле при взаимодействии тришочков или ударном торможении кумулятивных струй, можно рассматривать как новый инструмент воздействия на вещество и изучения его свойств.

Ряд применений высокоинтенсивных импульсов может быть предложен априори.

Так, например, импульсы давления с амплитудой только $2 \cdot 10^3$ МПа уже приводят к изменению (уменьшению) межмолекулярного расстояния в воде на 10%, что может обеспечить протекание множества химических реакций в жидкой фазе.

Кроме того, подобные импульсы, очевидно, применимы в таких областях как гиперзвуковая интроскопия и микроскопия, в физико-химических исследованиях – для изучения мгновенных нелинейностей, связанных с рывком среды в звуковом импульсе, которые существенно отличаются от нелинейностей, обусловленных накоплением тепла. Эта область быстрой нелинейности мало исследована. Из эволюции мощного акустического импульса можно получить эффективный показатель адиабаты жидкости и его значение для различных диапазонов давления.

Возможны также уникальные исследования по поведению компактных одиночных сверхмощных импульсов в жидкости [9] и возможны наблюдения черенковых волн от них (их скорость превышает скорость звука в среде).

Естественна для таких мощных импульсов высоковероятная возможность широкого использования для стерильного инициирования химических реакций, дистанционного воздействия на структурообразование или, наоборот, деструкцию среды; ряда биохимических и биологических применений.

2. Базовый уровень химического производства

Для большинства процессов химической технологии характерна нелинейность характеристик, нестационарность, взаимная коррелированность параметров состояния, дрейф технологических показателей, деформация структуры потоков массы и энергии. Дополнительные сложности

обусловлены тем, что в химическом производстве явления разной физико-химической природы связаны между собой разветвленной системой причинно-следственных отношений. Эти сложные взаимосвязи носят смешанный, стохастикодетерминированный характер [17].

В связи с этим в современной химической технологии при изучении химико-технологических процессов и больших производственных систем происходит замена однозначного детерминизма математических моделей более свободной и многозначной стохастической, вероятностной картиной связей, переход от изучения простых систем и единичных явлений к исследованию сложных систем и массовых явлений, где важно знать уже не результаты отдельных событий, а общий эффект основной массы событий [17–20].

Среди таких событий электровзрывная интенсификация тех или иных типовых процессов химической технологии занимает свою нишу.

В общем случае химико-технологический процесс формализуется как физико-химическая система, представляющая собой многофазную многокомпонентную сплошную среду, распределенную в пространстве и переменную во времени, в каждой точке гомогенности которой и на границе раздела фаз происходит перенос вещества, энергии и импульса при наличии источников и стоков. Основу здесь составляет набор типовых операторов, отражающих простейшие гидродинамические модели структуры потоков (идеального смешения, идеального вытеснения, диффузионную, ячеечную, комбинированную и т.п.), с помощью которых можно непосредственно установить время протекания и завершения процесса.

В таком случае математическое описание технологического процесса сводится (наряду с использованием детерминированных соотношений) к подбору такой комбинации простейших операторов, при которой результирующая модель достаточно точно отражает структуру реального процесса.

Обобщенным функциональным оператором стохастических свойств является уравнение баланса свойств ансамбля частиц [17]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_s \frac{\partial (V_s p)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{dt} p \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dl}{dt} p \right) + \\ & + \sum_k \frac{\partial (I_k p)}{\partial C_k} + \frac{\partial}{\partial t} \left(p \sum_{j=1}^{N_0} \frac{\Delta H_j I_j}{C_p} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{d\rho}{dt} p \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{d\mu}{dt} p \right) = q(pt), \end{aligned} \quad (4)$$

где $p=p(x,y,t)$ – плотность распределения вероятности системы по фазовым координатам; x – вектор внешних координат частиц дисперсной фазы; y – ($\tau, l, C_1, C_2, \dots, C_n, T, \rho, \mu$) – вектор внутренних координат частиц; t – время; V – скорость частиц дисперсной фазы; τ – время пребывания частиц в аппарате; l – характерный линейный размер частицы; n – число ключевых компонентов в частице; C_k – концентрация k -го ключевого компонента в частице; T – температура среды; $I_k = dC_k/dt$ – скорость реакции по k -му ключевому компоненту; N_0 – число реакций; ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции; I_j – скорость j -й реакции; C_p – объемная плотность дисперсной фазы; ρ – плотность дисперсной фазы; μ – вязкость дисперсной фазы; q – мощность источников (стоков) частиц.

Обобщенная движущая сила процесса массопереноса компоненты между фазами складывается из трех составляющих: разности потенциалов Планка, энтальпийной движущей силы и скоростной неравномерности фаз.

Качественный анализ уравнения баланса свойств ансамбля частиц позволяет сделать вывод о том, что практически все факторы электрического взрыва могут влиять на те или иные свойства системы, сдвигая баланс в ту или иную сторону.

Стратегия системного анализа сложных процессов химической технологии [18–20] позволяет также использовать для их расчета блочный принцип. В соответствии с ним сложные процессы рассматриваются как состоящие из индивидуальных блоков или подсистем, описываемых поэлементно, а затем на основе этих блоков производится описание процесса в целом. Так, при рассмотрении химического процесса, протекающего в реакторе, выделяют следующие четыре блока: гидродинамику, термокинетику, диффузионную кинетику, связанные балансными равновесными соотношениями. Вначале исследуют гидродинамику процесса, структуру потоков, далее изучают влияние переноса тепла, затем вещества, и, наконец, химическую кинетику. (Все четыре блока, как

будет показано ниже, могут активно реагировать на электровзрывное воздействие). Материальные и тепловые балансы замыкают систему уравнений с учетом граничных условий.

При проведении анализа результатом декомпозирования любого химического производства на подсистемы меньшего размера является выделение последовательности всего трех крупных блоков операций:

подготовка сырья → химическое превращение → выделение целевых продуктов.

Системный анализ позволил выделить во всяком химическом производстве всего два уровня.

Первый, базовый уровень, составляют типовые процессы химической технологии:

- гидродинамические процессы – перемешивание жидкости и газов в аппаратуре, а также разделение жидких и газовых неоднородных систем;
- термодинамические процессы – перенос тепла в аппаратуре;
- диффузионные процессы или процессы переноса массы вещества (адсорбция, ректификация, экстракция, сушка, кристаллизация и т.п.);
- химические процессы, осуществляемые в химическом реакторе (гомогенные и гетерогенные реакции, каталитические процессы и т.п.);
- биохимические процессы – реакции с участием биологических агентов (ферментативные процессы, биосинтез, очистка сточных вод и др.);
- механические процессы (измельчение, дробление, грохочение и т.п.).

Этот базовый уровень является нижним иерархическим уровнем сложных химических производств.

Второй или верхний уровень – совокупность отдельных типовых процессов в виде технологической системы производства в целом.

На этом верхнем уровне химического производства выполнить достоверный анализ использования ЭВ пока невозможно. В то же время на нижнем (базовом) уровне такой анализ вполне уместен и его результаты достаточно достоверны.

3. Интенсификация химических процессов с использованием основных факторов электрического взрыва

Современная химическая технология охватывает процессы производства минеральных кислот и удобрений, щелочей и солей, процессы синтеза разнообразных органических соединений из природного газа и продуктов переработки каменного угля и нефти, а также многие другие процессы химической переработки природных и синтетических веществ. Несмотря на большое разнообразие методов химической технологии, получение различных химических продуктов связано с проведением однотипных физических процессов, являющихся общими для большинства химических производств. Аппаратурное оснащение современных ХТП также весьма разнообразно. Но для одних и тех же целей в различных отраслях химической технологии в большинстве случаев также применяются сходные по конструкции аппараты [21].

При рассмотрении возможности интенсификации ХТП с использованием ЭВ нужно исходить из двух принципиально различных подходов: 1) интенсификация определенных стадий уже разработанных и внедренных процессов; 2) использование ЭВ как основы вновь разрабатываемых ХТП.

Учитывая тот факт, что при разработке ХТП условия проведения стадии непосредственной химической реакции максимально оптимизированы по выходу целевого продукта, при выполнении работ в первом направлении следует ориентироваться в основном на ЭВ интенсификацию тепло- и массообменных процессов, которые являются общими не только в химических технологиях, но и для легкой и пищевой промышленности, парфюмерии и др. ХТП, как правило, связаны с многофазными системами, в которых подвод реагирующих компонентов может совершаться адсорбцией и десорбцией паров и газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением в жидкости, испарением или возгонкой. Эта стадия перехода реагирующего компонента из одной фазы в другую во многих случаях представляет собой наиболее медленный этап химико-технологического процесса и определяет общую скорость [22]. В этой связи несомненный интерес представляет установление влияния ЭВ активации на адсорбционно-десорбционное равновесие, процессы эмульгирования и деэмульгирования, процессы растворения твердых веществ и разделения суспензий и т.п.

4. Влияние ЭВ активации на макрокинетические параметры химических процессов

Адсорбционное равновесие можно представить следующими реакциями:



где * – адсорбционный центр; M – молекула адсорбата; K_M – константа адсорбционного равновесия; M^* – адсорбционный комплекс.

Скорость адсорбционного процесса описывается уравнением:

$$V_{адс.} = R_{адс.} [M] [\otimes], \quad (6)$$

где $[\otimes]$ – концентрация активных мест на поверхности адсорбента; $[M]$ – текущая концентрация молекул адсорбата.

Если процесс адсорбции сопровождается хемосорбцией, то есть образованием химической связи между молекулами адсорбата и адсорбента, его скорость описывается уравнением, которое учитывает падение энергии адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности θ [23]:

$$-\frac{dn}{dt} = a \cdot e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (7)$$

где $\frac{dn}{dt}$ – число адсорбированных молекул в единицу времени; a – константа; α – коэффициент, характеризующий скорость изменения энергии активации с увеличением покрытия поверхности по уравнению:

$$E_a = (E_a)_0 + \alpha\theta. \quad (8)$$

Следовательно, ЭВ воздействие может быть направлено на изменение двух параметров:

- смещение адсорбционного равновесия в сторону десорбции веществ;
- увеличение числа активных свободных центров за счет изменения поверхностной структуры частиц адсорбента.

Первое направление воздействия целесообразно использовать в процессах конкурентной адсорбции (например, при очистке различных веществ от примесей), когда постоянное обновление поверхности адсорбента за счет турбулизации потоков жидкости приводит к увеличению количества адсорбированных молекул примеси на поверхности по сравнению с молекулами основного вещества.

Применение электрического разряда в сочетании с различными адсорбентами в процессах очистки описаны в различных литературных и патентных источниках [24–28], а положительные результаты этих работ свидетельствуют о перспективности разработки этого направления в целом.

Изменение поверхностных характеристик адсорбентов при ЭВ обработке на примере оксидов алюминия, железа, титана описаны в работе [29].

Другим возможным применением ЭВ активации в ХТП является получение различного рода дисперсных двух- и многофазных систем: эмульсий, суспензий и т.п. Очевидно, что в этом случае основным действующим фактором ЭВ в жидкости будет создаваемая им мощная нелинейная кавитация. Варьируя параметры разрядного контура, а также геометрию разрядных реакторов, можно оптимизировать процессы получения эмульсий требуемой дисперсности и устойчивости.

Этот способ может быть перспективным, например, при добыче и транспортировке нефти в полярных регионах. В этих климатических условиях для перекачки нефти по трубопроводу последнюю необходимо нагреть до 82°C. Если же нефть эмульгировать с водным солевым раствором, то полученная эмульсия приобретает достаточную текучесть и при температурах до -6°C. В качестве эмульгирующего агента можно использовать неионогенные ПАВ (например, производные окиси полиэтилена), образующие при электровзрывном воздействии водо-нефтяную эмульсию с содержанием нефти до 70%. В дальнейшем путем нагрева эмульсии нефть может быть легко отделена от воды.

Применение электрогидродинамического диспергирования при получении топливных эмульсий описано в работе [30]. Использовались различные типы электродов, позволяющие варьировать неоднородность электрического поля – важного фактора воздействия на границу раздела фаз. Получаемые при этом эмульсии типа “вода в масле” отличались высокой устойчивостью при заданной степени дисперсности.

Не менее важным с точки зрения технологической применимости является процесс, обратный эмульгированию – разрушение устойчивых эмульсий. Особенное значение он приобретает при обезвоживании и обессоливании водонефтяных эмульсий. В ряде изобретений [31–35] показана эффективность использования в этих процессах импульсных электрических разрядов.

Авторами [36] было показано, что при воздействии подводных ЭВ активируется процесс дезагрегации частиц порошка окиси магния, образующихся при его получении и хранении. Все явления, генерируемые ЭВ, способствуют проникновению дисперсионной среды внутрь плотных

агрегатов, отрыву частиц друг от друга, образованию гидратных оболочек вокруг частиц окиси, и преодолению благодаря им сил сцепления между частицами. Освобожденные свободные частицы распределяются равномерно в объеме жидкости, образуя агрегативно устойчивую суспензию, используемую в процессах шликерного литья.

Перспективно применение ЭВ в углехимии, а также в процессах гидрогенизации угля с целью получения топлива для электростанций [37].

5. Влияние ЭВ на механизмы химических реакций

Учитывая тот факт, что изменение давления является методом управления равновесием химических реакций [38], естественно отыскать класс реакций, для которых использование импульсных давлений играет решающую роль. Наиболее интересными с этой точки зрения являются реакции механо-химического синтеза. Известно [39], что к механохимии относят процессы, происходящие как в момент механической обработки, так и в результате ее последствий: разложение и синтез веществ, ускорение химических реакций, увеличение скорости растворения, усиление капиллярных свойств материала, изменение структуры и физико-химических свойств вещества, понижение температуры процесса, спекание и др. Аппараты для обеспечения механо-химического синтеза должны сочетать воздействие высоких давления со сдвиговой деформацией [40–46].

Интерес к реакциям механо-химического синтеза обусловлен несколькими причинами. Во-первых, осуществление реакций в твердой фазе под воздействием ударно-волнового сжатия за достаточно короткие времена наводит на мысль о существовании иного механизма химического процесса по сравнению с традиционным взглядом – термической активации и преодолении энергетического барьера реакции (энергии активации) [46, 47]. Подобное утверждение было высказано в работах Н.С. Ениколопова с сотрудниками [46] при изучении взрывных химических реакций металлов с окислами и солями в твердых телах.

Все изученные реакции протекали за время менее 10^{-5} – 10^{-6} с, причем за столь короткое время реакция между сравнительно крупными твердыми частицами (0,5–1 мм) доходила до глубоких стадий завершенности при комнатной температуре.

Очевидно, что совокупность полученных экспериментальных данных невозможно объяснить в рамках классических законов химической кинетики. Действительно, можно допустить, что в системе образуется фронт экзотермической реакции (тепловая теория), который и обеспечивает столь высокие скорости реакции. Классическая реакция между Fe_2O_3 и Al изучена довольно полно и показано, что скорость распространения экзотермической реакции составляет несколько мм/с, а температура фронта около $2000^\circ C$. В условиях описанного эксперимента, когда диаметр таблетки составлял 10 мм, время реакции должно быть порядка нескольких секунд, а не 10^{-5} с. Кроме того, легко показать, что время нагрева шариков (зерен исходных порошков металлов, солей и окислов) размером порядка 1 мм до температуры фронта составляет величину большую, чем 10^{-3} с, а время диффузии реагентов друг к другу – еще больше. Интерпретация совокупности всех этих экспериментальных данных с единой точки зрения становится возможной, если допустить, что в сильном механическом поле (которое может порождаться и ударной волной) твердое тело находится в особом состоянии, отличном от твердого, жидкого и газообразного.

Действительно, при прохождении ударной волны через твердое тело, упругая деформация сжатия или растяжения изменяет расстояние между атомами и углы связей. В момент релаксации упругого напряжения в этом микрообъеме твердое тело становится аномально сильно проницаемым, и все процессы могут, по-видимому, протекать без энергии активации. Время жизни активированной области твердого тела τ определяется размерами упруго-деформированной части l и скоростью звука в данном твердом теле C_s , то есть $\tau = l / C_s$.

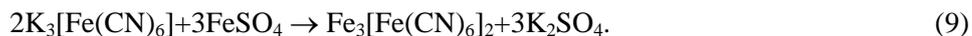
Таким образом, хотя активированная область в каждый данный момент составляет ничтожную долю всего объема твердого образца, тем не менее, благодаря большой скорости массобмена и химической реакции весь процесс завершается за очень короткое время.

Помимо теоретического интереса твердофазный синтез имеет и чисто практическое значение, так как в этих процессах отсутствуют жидкие отходы, которые с экологической точки зрения всегда требуют дальнейшей утилизации и, следовательно, дополнительных энергетических затрат.

При механическом воздействии на вещество имеют место фазовые переходы, в результате которых, как правило, возникают фазы, имеющие более плотную упаковку. Авторами [39] показано на примере превращений TiO_2 (алмаз→рутил), SiO_2 (α -кварцит→коэсит), CdS (гексагональная решетка→кубическая решетка). При механической активации кварца происходит его аморфизация, которая ускоряет процессы спекания его с другими веществами (CaO , $CaCO_3$), увеличивает

растворимость в щелочных и нейтральных растворах. Механообработка изменяет активность различных катализаторов: NiO, ZnO, Fe₂O₃, CuO, MgO, Al₂O₃.

Воздействие ЭВ по механохимическому механизму было нами экспериментально проверено в реакции обмена:



Выбор этой реакции был обусловлен возможностью визуального определения глубины химического превращения по появлению синей окраски продукта реакции.

Стехиометрическую смесь исходных веществ предварительно истерали, а затем помещали в пресс-форму, закрепленную на подвижной плите электроразрядного генератора упругих колебаний. Электрические разряды ($U_0=40$ кВ, $C=1$ мкФ) воспроизводили с частотой посылок импульсов $f=15$ Гц, время обработки составляло в среднем 30 с. При этих параметрах ЭВ ускорение на внешней поверхности плиты составляло 5000 м/с^2 [48], а давление на поверхности достигало 0,67 ГПа. Было обнаружено, что степень превращения исходных веществ достигает 80–90%, причем продукт реакции (турнбулева синь) неравномерно распределен по радиусу прессуемого объема: более интенсивная окраска наблюдается в местах соприкосновения реагирующей смеси с поверхностями деталей пресс-формы, где возникают наиболее сильные касательные напряжения.

Попытка использовать статическое давление, более чем в два раза превышающее импульсное электровзрывное для инициирования этой же реакции оказалась безуспешной – спрессованный образец сохранил цвет исходных веществ.

Следовательно, для описанных выше твердофазных реакций необходимо одновременно создавать высокое давление и интенсивные сдвиговые деформации.

В работах [40–47] приводятся примеры проведения механо-химических реакций практически всех типов химического взаимодействия: окислительно-восстановительных, обменных, реакций соединения, замещения, взаимодействия твердофазных веществ с газообразными.

По нашему мнению в поле воздействия ЭВ должны успешно осуществляться твердофазные окислительно-восстановительные реакции типа $2Al+3CuSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3+3Cu$; реакции замещения типа $Al+Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3+Fe$, реакции соединения типа $Si+C \rightarrow SiC$.

Такой способ осуществления обменных реакций имеет ряд преимуществ перед термическими методами, например, позволяет проводить синтезы между легко диссоциирующими при нагревании солями, существенно улучшать кинетические условия процесса. Большое значение может иметь ЭВ метод при твердофазном синтезе оксидных соединений, в том числе для получения высокотемпературных сверхпроводников, а также сильномагнитных ферритов [49].

6. Синтез нанесенных и коллоидных металлических катализаторов

Катализаторы – вещества, ускоряющие химические реакции, широко используются в химических технологиях. С целью экономии дорогостоящих металлических компонентов (Au, Ag, Pt, Ru, Rh и др.) были разработаны так называемые нанесенные катализаторы, в которых активный компонент-металл распределен на поверхности инертного носителя. В качестве носителей используются оксиды металлов, цеолиты, природные глины, имеющие высокоразвитую поверхность. В промышленности эти катализаторы получают в основном методом пропитки: носитель выдерживают в растворе соли катализатора в течение нескольких часов (если использовать электроразрядную интенсификацию процесса пропитки, время сокращается до нескольких минут); пропитанный носитель подвергают дальнейшей обработке. В зависимости от исходной соли это может быть разложение карбонатов и нитратов с последующим восстановлением окислов водородом до свободного металла [50].

Учитывая структуру нанесенных катализаторов и тот факт, что при ЭВ проводников образуются частицы нанометровых размеров [51,52], было высказано предположение [29] о получении нанесенных катализаторов при взрыве соответствующих проводников в среде дисперсных носителей. Данное предположение было подтверждено экспериментально на примере получения медных катализаторов при взрыве медных проводников в дисперсных оксидах алюминия, кремния, титана [29]. Предложенный метод может быть использован для получения различных металлических катализаторов, варьируя не только материал проводника, но и тип носителя от дисперсных порошков, гранул и таблеток до крупных форм различной конструкции. Последние, в частности, могут найти применение при изготовлении катализаторов системы дожигания выхлопных газов автомобиля.

Другим, не менее интересным, применением ЭВ проводников в катализе может быть получение коллоидных растворов металлов в органических растворителях, которые, как показано в

[53], являются высокоактивными катализаторами в реакциях теломеризации – присоединения полигалогеналканов по кратным связям. Были получены коллоидные растворы Mg и Mn с диаметром частиц порядка 30 нм. Такой размер частиц по порядку величины совпадает с частицами, получаемыми при взрыве проводников. Описанные коллоидные системы имеют каталитические свойства, сравнимые или превосходящие свойства известных кластерных катализаторов.

Основная проблема технологического использования ЭВ проводников заключается в создании устройства непрерывной подачи проводника в КЭР. Существует ряд изобретений, направленных на решение этой проблемы [54, 55].

Следует отметить, что ЭВ в целом в проблеме катализа металлами при его взаимодействии на гетерогенные каталитические системы может активизировать готовые металлические катализаторы, обеспечить сам процесс приготовления активных катализаторов, влиять собственно на каталитический процесс при его осуществлении.

Влияние ЭВ на гетерогенные каталитические процессы весьма эффективно за счет того, что используются практически все физические и физико-химические явления, порождаемые в среде при электрических разрядах: воздействие волн давления на катализатор; влияние нелинейной кавитации на процессы адсорбции и десорбции; образование радикальных и других химически активных частиц под действием электрических и магнитных полей, ультрафиолетового излучения; изменение свойств воды – ее активирование [59].

Мельчайшие частицы твердого катализатора в процессе ЭВ диспергирования, попадая на поверхность пульсирующих кавитационных пузырьков, могут становиться химически чрезвычайно активными. В поле воздействия ЭВ значительно ускоряется гидрирование сложных ненасыщенных соединений, становится аномально высокой скорость диффузии не только в жидкой фазе, но и в твердой [65, 66].

7. Влияние ЭВ на процессы массопереноса веществ

Своеобразно проявляется ударно-волновое воздействие в конденсированных средах – жидкостях и твердых телах. Это было показано на специально созданных устройствах – тришокер, генератор кумуляции, электровзрывоманитный генератор и др. – в которых генерируются импульсы сверхвысоких давлений.

Интересные результаты были получены нами при изучении подвижности атомов железа в поле действия высокого импульсного давления. Образцы железа (99,88%) покрывались тонким (1 мкм) слоем радиоактивных изотопов Fe^{55+59} , после чего их помещали в электровзрывные камеры и подвергали ЭВ воздействию с длительностью переднего фронта импульса давления не более 1 мкс. При этом исключалось прямое попадание плазмы разряда на образец. Параметры разрядного контура: $U_0=40$ кВ; $C=6 \cdot 10^{-6}$ Ф; $l_{p.n.}=2,5-3$ см [66].

После электровзрывной обработки проводился послойный анализ остаточной активности образцов. Оказалось, что у всех обработанных образцов радиоактивные изотопы Fe^{55+59} проникают в матрицу на аномально большую величину – более 20 мкм. Обнаруженный эффект массопереноса Fe^{55+59} не может быть результатом простого перемешивания в твердой фазе, поскольку глубина распространения “пачек скольжения” не превышает долей микрометра. Приняв для расчета нижний предел скорости деформации при электровзрывном воздействии 10^4 см/с, получим, что скорость массопереноса составила в среднем $3 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Такую высокую подвижность нельзя объяснить с помощью известного вакансионного механизма, но можно предположить, что в условиях электровзрывного воздействия основной вклад в перенос вещества вносят межузельные атомы. Они-то и определяют аномально высокую скорость диффузии в твердом теле.

Чтобы за весьма короткое время действия ударных волн в веществе произошли глубокие химические изменения, различные компоненты, вступающие во взаимодействие, должны быть гомогенно распределены по объему. Это условие выполняется при фазовых превращениях вещества, во время которых происходит изменение взаимного расположения одних и тех же атомов, что и приводит к появлению новой кристаллической структуры [13].

8. Влияние ЭВ обработки на свойства полимерных материалов

Совместно с Институтом народного хозяйства имени Г.В.Плеханова нами были выполнены исследования по влиянию электровзрывной обработки на свойства полиэтилена и полистирола.

Обработку образцов осуществляли в “мягком” режиме: $U_0=1-3$ кВ; $C=30 \cdot 10^{-6}$ Ф; частота посылки импульсов $f=0,5$ Гц; время обработки – до 30 минут.

После ЭВ обработки проводили испытания образцов по следующим показателям: прочность на изгиб образцов из полистирола и максимальное напряжение при изгибе образцов из полиэтилена

(σ); измерение ударной вязкости образцов из полистирола (a) и разрывных удлинений лопаток из термопластов (ϵ).

Результаты этих испытаний представлены в таблице.

Влияние ЭВ обработки на физико-механические свойства термопластов

№ образца	$\sigma \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	$a \cdot 10^{-3}$, Нс/м ²	$\Delta\epsilon$, %
Контрольный образец без обработки (полиэтилен)	106,2	–	
Электровзрывная обработка (полиэтилен)	131,6	–	17
Контрольный образец без обработки (полистирол)	505,0	0,314	–
Электровзрывная обработка (полистирол)	531,0	0,301	4,7

Видно, что электровзрывная обработка способствует увеличению прочности и максимальных напряжений при изгибе полиэтилена и полистирола на 23,6 и 5,2% соответственно. Разрывное удлинение лопаток из полиэтилена увеличилось на 17 %, а из полистирола на 4,7%, при этом ударная вязкость полистирола снизилась на 4,1%.

Известно, что оптимальной молекулярной массой исходного полимера (в том числе ударопрочного полистирола УПС-0703 л, УПМ-0612 л, УПМ-0508, УПМ-03л) считается 200000-220000 ед., так как снижение молекулярной массы приводит к ухудшению прочностных свойств изделий, а увеличение ее – усложняет технологическую обработку этого материала, снижая пластичность и текучесть. Таким образом, электровзрывная обработка равносильна значительному увеличению молекулярной массы и одновременно является средством упрощения технологии.

В свете последнего – для получения из полистирола деталей с высокими прочностными характеристиками (удельной ударной вязкостью по Шорки более 8 кДж/м²) и минимальной литьевой укладкой (0,5%) необходимо повысить рабочее давление литья до 120 МПа и довести температуру пресс-формы до 60–80°C; само по себе это проблематично и значительно усложняет процесс литья изделий. По мнению авторов, разработанный нами метод электровзрывной (виброимпульсной) интенсификации процессов прессования, совмещенный с электровзрывным упрочнением, позволяет существенно снизить статистические силовые и термические характеристики процесса – примерно в 2 раза по давлению и 1,25 раза по температуре.

Один из практически важных и интересных химических процессов – полимеризация [57]. В этом процессе сравнительно простые молекулы мономеров, соединяясь друг с другом, образуют длинную полимерную цепь, состоящую из десятков тысяч отдельных звеньев.

Первые опыты по полимеризации твердых мономеров [56] в ударных волнах подтвердили высказанное выше предположение о протекании в этих условиях разнообразных химических процессов. Если подвергнуть сжатию в ударной волне мономеры самых различных классов, то все они превращаются в полимеры. Причем полимеризуются и такие вещества, как дифенилбутadiен или толан, которые традиционными способами не полимеризуются. За время 3–5 мкс, успевает образоваться длинная молекула с цепью, состоящей из 10 000 звеньев. Это еще одно свидетельство огромных скоростей химических процессов в ударных волнах.

Существуют и такие режимы ударноволновой обработки полимерных материалов, при которых подобно процессу вулканизации каучуков между макромолекулами возникают мостики, образуя сплошную пространственную решетку.

Хорошо известна технологическая важность такого процесса, так как благодаря ему сырой каучук превращается в прекрасный эластичный и механически прочный материал – резину.

Ударная волна – весьма универсальное средство воздействия на вещество. В отдельных случаях она приводит к разрушению межмолекулярных связей, в других же – ее воздействие прямо противоположно. Так, например, взрывной синтез алмазов является свидетельством создающей силы ударных волн. При разной амплитуде и длительности фронта ударные волны могут избирательно воздействовать на химические связи, поэтому, изменяя условия в ударной волне, можно осуществлять различные химические процессы с одним и тем же веществом.

Расчеты [56] показывают, что энергия полимеризации ряда мономеров достаточно велика и сравнима с избытком внутренней энергии вещества, образуемой ударной волной. Предполагается, что аналогично тому, как это имеет место при термическом разложении взрывчатого вещества,

энергия полимеризации может идти на усиление ударной волны. Если это так, то процесс полимеризации в большой массе мономеров, инициированный какого-либо типа взрывом с небольшой энергией, может пойти дальше, поддерживая самого себя. Когда такой процесс удастся осуществить, откроются огромные технологические и экономические преимущества.

9. Процессы полимеризации при высокоэнергетическом воздействии на материалы

Синтез высокомолекулярных соединений основан на химическом взаимодействии низкотемпературных веществ между собой с образованием полимера. Их синтезируют по реакциям полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация, как известно, – процесс соединения мономеров, осуществляемый за счет разрыва кратных связей или раскрытия цикла без выделения каких-либо низкомолекулярных веществ [57]. Она является цепной реакцией, состоящей из трех элементарных стадий: активации мономера (возбуждение начала процесса), рост цепи и обрыв цепи. Энергия активации, необходимая для инициирования реакции, обычно близка энергии разрыва связи молекулы-инициатора. Для большинства инициаторов эта величина лежит в пределах 25–35 кДж/моль.

Сущность активации мономера заключается в возникновении под влиянием различных факторов активных центров – реакционноспособного радикала или иона. Соответственно различают радикальную и ионную полимеризацию. Образованию радикалов – радикальная полимеризация – благоприятствует повышенная температура (термическая полимеризация), действие света (фотохимическая), облучение α , β , γ -лучами (радикальная) и действие инициаторов. Инициаторами полимеризации служат химически неустойчивые вещества (в избытке возникающие и исчезающие при электрическом разряде в жидкости), например пероксиды. Они легко распадаются на свободные радикалы, которые, взаимодействуя с мономерами, образуют активные центры, способные вызвать рост цепи.

В промышленности применяют три основных метода полимеризации [58]: полимеризация в массе – блочный метод, полимеризация в растворителях, полимеризация в эмульсиях. Все три метода полимеризации могут быть интенсифицированы тем или иным по форме электрическим взрывом.

10. Полимеризация в массе. При периодическом способе в реакционный сосуд подают газообразный или жидкий мономер вместе с инициатором или катализатором и нагревают до нужной температуры. В результате полимеризации образуется сплошная масса (блок) полимера в виде пластины, стержня, цилиндра.

Недостаток метода – сложность регулирования температурного режима в массе с высокой вязкостью, что приводит к образованию неоднородного продукта. В значительной степени процессы теплообмена могут быть интенсифицированы электрическими взрывами.

При полимеризации в растворителях явным достоинством процесса считается возможность простого создания необходимого температурного режима во всей массе, что обеспечивает равномерное по скорости полимеризации течение процесса и образование более однородного по молекулярной массе продукта. Существенный недостаток метода состоит в необходимости удаления растворителя, что заметно усложняет технологию процесса и его аппаратное оформление.

Наиболее приемлемым промышленным методом является полимеризация в эмульсии. По этому методу полимеризация мономера происходит в водной среде (инертнодисперсная среда с содержанием мономера 30–60%) в присутствии эмульгатора, водорастворимых инициаторов и некоторых других компонентов. К важным преимуществам метода эмульсионной полимеризации относится легкость регулирования температуры, большая скорость процесса (часы, минуты, вместо суток и недель в блочном методе).

Нами были выполнены рекогносцировочные исследования электровзрывной эмульсионной полимеризации латексов и получены данные о существенном ускорении процесса по сравнению с традиционной технологией. Электрический взрыв по своей природе является прекрасным эмульгатором жидкостей.

Таким образом, для интенсификации процессов полимеризации могут использоваться различные факторы электровзрыва в зависимости от предъявляемых требований к свойствам получаемого материала:

– наложение импульсов напряжения; например, композиционные полимерные материалы на основе термопласта и волокнистого наполнителя получают, подвергая смесь предварительной термообработке в электрическом поле;

– воздействие частиц с высокой энергией (аналогичные воздействия при некоторых режимах электрических разрядов); при получении силиконакриловых полимеров из раствора с целью

снижения остаточной концентрации мономеров, полученный мономер подвергают обработке частицами высоких энергий;

– ультрафиолетовое излучение; для изготовления прозрачных хрупких пленочных материалов применяют фотополимеризацию с использованием УФ-облучения;

– коронный разряд; полипропиленовые листы с высокой адгезией получают воздействием коронного разряда на смесь полипропилена и целлюлозы;

– ультразвуковое воздействие; для приготовления растворов полимеров очень часто применяют ультразвук;

– все виды ударных волн;

– кавитационные процессы;

– генерирование радикалов и радикальных групп.

В рассматриваемой группе химико-технологических процессов могут использоваться практически все факторы электрического взрыва в жидкости и газе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Круглицкий Н.Н., Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г.* Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
2. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.
3. *Peters D.* Ultrasound in materials chemistry. J. Mater. Chem., 1996, 6(10). P. 1605–1618.
4. *Малюшевский П.П.* О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // Электронная обработка материалов. 1982. № 3. С. 53–63.
5. Применение ультразвука в медицине. Физические основы / Под ред. К.Хилла. М., 1989.
6. Исследование условий электроразрядной интенсификации процессов окисления для использования в технологиях водоочистки / Отчет о НИР // ИИПТ НАН Украины рук. П.П.Малюшевский. Г.р. № 0195U020697. Николаев, 1997.
7. Исследовать механо-химические процессы в жидкостно-волоконных структурах при электро-взрывной обработке и создать электроразрядную технологию получения высококачественных льняных волокон / Отчет о НИР ИИПТ НАН Украины. Рук. П.П.Малюшевский. Г.р. № 0197U000575. Николаев, 1999.
8. *Fox F.E., Herzfeld K.F.* Gas bubbles which organik skin as cavitation nuclei // J. Ac. Soc. Am. 1954. 26. P. 984–987.
9. *Малюшевский П.П., Петюр Л.Г., Катаев Н.М.* Некоторые аномальные характеристики акустического импульса, излучаемого из области взаимодействия трех сходящихся ударных волн // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 40–42.
10. Электровзрывные силовые импульсные системы / П.П. Малюшевский, Г.Г. Горovenko, А.И. Ивлиев, В.Н. Пастухов. Киев, 1987.
11. *Малюшевский П.П.* О механизме формирования кумулятивных струй при метании жидкости плазменным ускорителем // Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа. 1988. № 5. С. 39–44.
12. Магнитодинамическая кумуляция при взрыве спирального проводника в качестве источника начального магнитного потока / Л.П. Трофимова, П.П. Малюшевский, А.Ф. Колесниченко, Г.А. Трофимов // Материалы I Всесоюзной конференции “Импульсные источники энергии для физических и термоядерных исследований” (Юрмала, 17–21 января 1983 г.). С. 41–44.
13. *Гласс И.И., Шарма С.П.* Получение алмазов из графита с помощью сходящейся взрывной волны // Ракетная техника и космонавтика. 1976. Т. 14, № 3. С. 138–140.
14. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
15. *Walsh J.M. Rice M.H.* J. Chem. Phys. 1957. 26. P. 815–818.
16. *Хомкин А.Л.* Квазисвязанные электронные состояния и их локализация в плазме с сильным кулоновским взаимодействием // Теплофизика высоких температур. 1981. 19. № 4. С. 670–673.
17. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Арутюнов С.Ю.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов. М., 1985.
18. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н.* Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М., 1976.
19. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М., 1983.
20. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М., 1979.

21. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1983.
22. *Мухленов И.П., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е.* Основы химической технологии. М., 1968.
23. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М., 1984.
24. Способ очистки жидкостей от тонкодисперсных примесей. Заявка № 2-47, 291, Япония, Публикация 30.10.73, № 2. 1199.
25. Электростатическое устройство для адсорбционного фильтрования. Патент США № 4 941 962. Публикация 25.09.72.
26. *Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мискевич А.С. и др.* Интенсификация адсорбционно-десорбционных процессов силикагелей наложением электрических полей // Электронная обработка материалов. 1988. № 2. С. 32–37.
27. *Джуварлы Ч.М., Буниятзаде А.А., Вечхайзеф Г.Ф. и др.* Интенсификация сорбционной очистки углеводородных жидкостей от примесей с помощью электрического разряда барьерного типа // Электронная обработка материалов, 1990. № 1. С. 32–36.
28. *Гулый И.С., Украинец А.М. и др.* Воздействие электростатического поля высоких напряжений на физико-механические свойства пива // Электронная обработка материалов. 1991. № 4. С. 53–56.
29. Исследовать возможность использования электровзрывного воздействия с целью повышения активности катализаторов на основе оксидов металлов / Отчет о НИР // ИИПТ НАН Украины, рук. А.Н. Ющишина. Г.р. № 01910008366. Николаев, 1992.
30. *Дритов Л.А., Мецераков А.С., Таранцев К.В.* Процесс электрогидродинамического диспергирования при получении топливных эмульсий // Электронная обработка материалов. 1992. № 2. С. 60–64.
31. А.с. СССР № 1 480 848. Электродегидратор / *М.С. Неупокоев, В.А. Латыпов* // Оpubл. в БИ. 1989. № 19.
32. А.с. СССР № 1 777 928. Аппарат для глубокого обезвоживания нефтепродуктов / *Ч.Ф. Ахундов, Р.М. Ахмеров и др.* // Оpubл. в БИ. 1992. № 44.
33. А.с. СССР № 1 526 737. Способ обезвоживания и обессоливания нефти. / *А.А. Ишмурзин, Б.З. Султанов и др.* // Оpubл. в БИ. 1987. № 31.
34. А.с. СССР № 1 664 358. Способ обессоливания нефти и устройство для его осуществления / *В.Н. Швецов, И.И. Кабилов и др.* // Оpubл. в БИ. 1991. № 27.
35. *Болога М.К., Поликарпов А.А., Берил И.И.* Электрогидратация эмульсии вода-подсолнечное масло. // Электронная обработка материалов. 1989. № 6. С. 30–33.
36. *Лобанова Г.Л., Филатов Г.П., Барамыкова Т.Э.* Приготовление суспензий из порошка окиси магния в воде электроимпульсным способом // Электронная обработка материалов. 1990. № 1. С. 76–78.
37. Химические вещества из угля / *Под общ. ред. Ю. Фальбе.* / Пер. с немецкого. М., 1980.
38. *Глинка Н.А.* Общая химия // Учебное пособие для ВУЗов. Л., 1988.
39. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979.
40. *Даниелян И.Г., Джакарян С.Л., Ениколопян Н.С. и др.* Получение аморфных металлов в реакциях твердофазного восстановления // II Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, июнь 1992. Тез. докл. Черноголовка, 1992. С. 167–168.
41. *Грязунов А.Н., Штейнберг А.С., Доблер Е.А.* Иницирование высокоскоростным ударом химической реакции в порошковой смеси титана с углеродом // Доклады АН СССР. 1991. Т. 321. № 5. С. 1009–1013.
42. *Дадали А.А., Кожушнер М.А., Ластенко И.П.* Кинетика радикальных процессов в органических кристаллах при деформации сдвига под высоким давлением / Журн. физ. химии, 1992. № 1. С. 3082–3093.
43. *Мякишев К.Г., Горбачева И.И. и др.* О механохимических реакциях хлорида кадмия с тетрагидроборатами щелочных металлов // Сиб. хим. журнал, 1992. № 5. С. 134–140.
44. *Волков В.В., Мякишев К.Г.* О механохимической реакции синтеза тетрагидробората титана (III). // Сиб. хим. журнал. 1992. № 5. С. 105–108.
45. *Буюнов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В.* Механохимия в катализе // Сиб. хим. журнал. 1992. № 2. С. 5–17.
46. *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С.* Взрывные химические реакции металлов с окислами и солями в твердых телах // Доклады АН СССР, 1987. Т. 294. № 4. С. 912–915.
47. Курс физической химии / *Под общ. ред. Я.И. Герасимова.* М., 1973.

48. Исследовать физические явления, возникающие и протекающие в порошковой среде при ее виброимпульсном уплотнении / Отчет о НИР// ИИПТ НАН Украины. Рук. П.П. Малюшевский. Г.р. № 01910010494. Николаев, 1993.
49. Казикаев Д.М., Мирошниченко И.И. и др. Твердофазная реакция получения сильномагнитных ферритов импульсным методом нагружения // Доклады Российской АН. 1992. Т. 324. № 6. С. 1222–1226.
50. Стайлз Б. Элвин. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Пер. с англ. Под ред. А.А. Слинкина. М., 1991.
51. Хасун А., Моригаки О. Наплавка и напыление / Пер. с англ. В.Н. Попова под ред. Н.Г. Шестеркина. М., 1985.
52. Аль-Нимр А.К., Мартынюк М.М. Дисперсность порошков олова, полученных методом электрического взрыва проводников в жидкости // Порошковая металлургия, 1988. № 3. С. 21–25.
53. Кондаков С.Э., Смирнов В.В., Тюрина Л.А. Ультрадисперсные металлы в неводных растворителях – новый класс катализаторов-инициаторов присоединения полигалогеналканов по кратным связям // Доклады Российской АН, 1992. Т. 325. № 3. С. 536-539.
54. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н. Исследование возможности использования электрического взрыва проводников для получения ферромагнитных жидкостей // Разрядно-импульсная технология. Киев, 1978. С. 35–42.
55. Малюшевский П.П., Трофимова Л.П. и др. О выборе режимов электрического взрыва для синтеза плотных модификаций углерода // Электрогидроимпульсная обработка металлов давлением. Киев, 1979. С. 91–103.
56. Ямпольский П.А. Химические реакции в ударных волнах. // Природа. 1967. № 6. С. 54–59.
57. Стрежехеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1961.
58. Мухленов И.Н., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е. Основы химической технологии. М., 1968.
59. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Горovenko Г.Г. и др. О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 40–45.
60. А.с. СССР № 1 681 222. Способ получения рН-чувствительной полимерной пленки / И.Г. Шунина, Я.А. Коган, Л.В. Емелина // Оpubл. в БИ. 1989. № 14.
61. Патент РСТ 5 С08Г 5/18. Пленка ароматического полиэфира и способ ее получения / Л.В. Емелина, И.Г. Шунина // Оpubл. в БИ. 1990. № 17.
62. А.с. СССР № 1 481 528. Способ получения композиционного полимерного материала / И.М. Вертягих. // Оpubл. в БИ. 1988. № 18.
63. Патент РСТ 5 С08Г 9/04, 9/12, 9/14/ Микропористые пены с замкнутыми порами и способ их получения / Я.А. Коган // Оpubл. в БИ. 1990. № 10.
64. Патент (США) № 4 826 889. Материал для размерно стабильных и проницаемых для кислорода контактных линз и способ их изготовления / Заявитель Сэкисуи кагу коге // Оpubл. 1989.
65. Сысоев В.Г., Бабей Ю.И., Малюшевский П.П. и др. Формирование структурно-напряженного состояния стали в процессе электрогидравлической обработки // Физико-химическая механика материалов. 1976. Т. 12. № 4. С. 78–82.
66. Сысоев В.Г., Докторович Э.Л., Малюшевский П.П. и др. Массоперенос атомов железа при электрогидроимпульсной обработке // Физико-химическая механика материалов. 1979. Т. 15. № 2. С. 76–77.
67. Гинберг А.М., Кравченко Л.Л., Дремяцкая Л.Д. и др. Воздействие электрогидравлического эффекта на физико-механические свойства термопластов // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. М., 1983.

Поступила 12.01.2001

Summary

Survey article is devoted to ordering of the experimental facts on electroexplosive intensification of chemical processes. It has been shown that the electrical explosion can find application in the most various areas on material treatment. The authors of the article have undertaken an attempt to explain an extensive experimental material within the framework of the scheme "the factor of electrical explosion-physico-chemical result of its action ". In a number of cases the comparative data of electroexplosive influence on substance with other physico-chemical methods of influence are resulted. Together with the description of experimental results, the ways of their use in concrete technological processes are considered. Besides for many traditional technologies the new ways of their realization are offered.