

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ЧАСТЬ 2

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

Уже в первой части этой обзорной статьи фактически было показано, что инициирование электрическими взрывами большинства химических реакций подобно аналогичным процессам, протекающим в ультразвуковом поле ([1], ч. 1). Совершенно очевидно, что объединяющим эти два способа воздействия на вещество является возникновение кавитации, а также макро- и микропотоков. При этом для электрических взрывов (ЭВ) характерны дополнительные факторы, сильно влияющие на химические реакции: ультрафиолетовое излучение и электрическое поле. В свою очередь кавитационные процессы в жидкостях возбуждают локальные сильные ударные волны, локальную электризацию пузырьков, сонолюминесценцию, процесс генерирования радикалов и микрокумулятивных струй.

Согласно большинству экспериментальных данных, скорости различных физико-химических процессов, вызываемых кавитацией, – диспергирование твердых тел, эмульгирование жидкостей, звукохимические реакции – прямо пропорциональны интенсивности акустических колебаний.

Здесь возможности электрических взрывов как источников кавитации значительно более высокие, чем у ультразвука – они не имеют таких ограничений, как последний – эрозионная (кавитационная) стойкость самих ультразвуковых излучателей. Кавитация не оказывает прямого воздействия на плазменный канал электрического разряда в жидкости. То есть добиться высокой интенсивности кавитационных процессов при электрических взрывах в жидкостях гарантированно проще, чем при использовании ультразвука. При этом и интенсивности, и общая мощность кавитационных процессов, возбуждаемых электрическими взрывами, всегда выше. Соответственно объемы вещества, обрабатываемого электровзрывами, значительно больше ультразвуковых.

### **Окислительно-восстановительные реакции при электровзрывном воздействии**

В периодических изданиях сведения о химических реакциях, сопровождающих электрический разряд в конденсированных средах, немногочисленны [2–5]. В [4] лишь указывалось на возможность химических реакций между продуктами взрыва проводника и окружающей средой. В [3] более подробно рассмотрены химические процессы при пробое твердых тел.

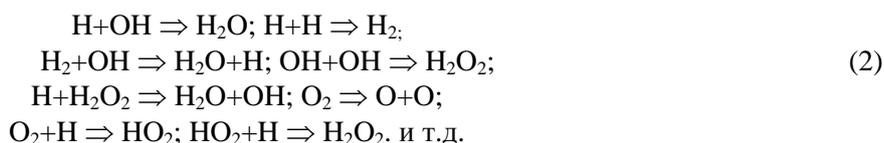
Были изучены скорость выделения и состав конечных газообразных продуктов при пробое различных минералов в воде. Установлено, что количество образующихся газообразных продуктов прямо пропорционально энергии единичного импульса, а основным источником газа в исследуемых условиях является процесс разложения рабочей жидкости.

Полученные результаты позволили авторам [3] предположить, что процесс газообразования имеет химическую природу и механизм реакций более сложен, чем просто термическое разложение.

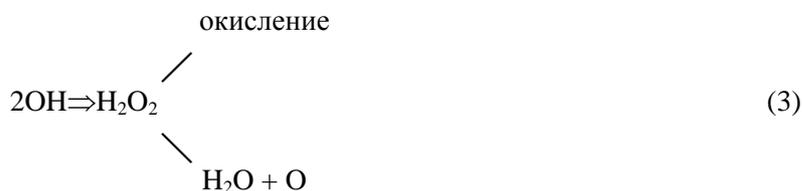
В [5] рассмотрен процесс диссоциации при электрическом разряде в воде. В водном растворе под влиянием разряда появляются активированные молекулы воды и продукты их распада, обладающие большим окислительным действием:



Последующая реакция, вызываемая продуктами диссоциации воды, является сложной и до сей поры еще недостаточно изученной. Экспериментально установлено [5], что в результате вторичных реакций образуются  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

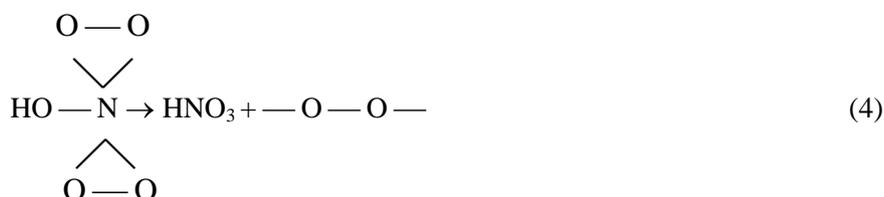


Образующийся пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  может затем либо реагировать с растворенными веществами, вызывая их окисление, либо разлагаться на кислород и воду.



Реакция окисления может происходить либо с участием гидроксильных радикалов, являющихся промежуточными продуктами, либо с участием в качестве окисляющего агента активного кислорода.

Высказано предположение [5], что окислительное действие вызывается окислительно-восстановительной системой  $\text{HNO}_2\text{--H}_2\text{O}_2$ . В ходе взаимодействия  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется промежуточное соединение перекисного типа:



Обобщая результаты изучения окислительного механизма при разрядах в водной среде, автор [5] приходит к следующим выводам:

1. Химические воздействия, вызываемые разрядом, являются вторичными в том смысле, что они имеют место только в водных растворах и обусловлены, по-видимому, появлением в растворе под действием разряда активированных молекул воды и продуктов их распада, обладающих большим окислительным действием;

2. Подводный электрический взрыв вызывает образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  в результате окисления азота воздуха, растворенного в воде. Наряду с оксидами азота образуется также аммиак  $\text{NH}_3$ ;

3. Окислительное действие осуществляется в основном радикалами, являющимися продуктами ионизации молекул воды;

4. Дополнительным окислительным фактором считается пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который может образоваться и в отсутствие растворенного в воде кислорода.

Было экспериментально определено изменение содержания  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  в зависимости от суммарного количества энергии, вводимой разрядами в заданный объем воды, а также pH воды.

Оказалось, что:

– скорость образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде в течение опыта неодинакова – до 4000 импульсов она максимальна, далее уменьшается (из-за частичной дегазации воды вследствие кавитации, а также из-за повышения температуры жидкости);

– количество азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  непрерывно возрастает до 4000 импульсов, но далее скорость ее образования падает;

– скорость образования азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  растет до 5000 импульсов, а затем также уменьшается.

Вероятнее всего, под воздействием подводного ЭВ растворимый в воде азот воздуха окисляется вначале до оксида азота (II), а затем до диоксида азота. Диоксид азота взаимодействует с водой с образованием эквивалентных количеств  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ . Последующее увеличение  $\text{HNO}_3$  при уменьшении  $\text{HNO}_2$  объясняется, вероятно, тем, что с увеличением количества импульсов образующийся пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет азотистую кислоту до азотной. Образование наряду с азотной и азотистой кислотами аммиака  $\text{NH}_3$  свидетельствует о том, что наряду с процессами окисления имеют место восстановительные реакции, причем окисление превалирует над процессами восстановления.

В процессе электровзрывной обработки воды pH сначала понижается до 5,5 (5000 импульсов), что, по-видимому, соответствует окончанию реакций окисления растворенного азота и образованию перечисленных выше кислот, затем возрастает до pH=6,7 (10000 импульсов) и к окончанию опыта вода становится практически нейтральной – pH=6,8 (20000 импульсов).

В случае подачи в канал разряда металлосодержащих составов можно добиться плазмохимических реакций в нем и ближней к нему зоне. При электровзрыве алюминиевого порошка в воде протекает реакция образования  $Al_2O_3$ . Реакция экзотермична.



Однако до сих пор нет ясности о сгорании всего алюминия до высшего оксида  $Al_2O_3$  в таких условиях. Механизм этих реакций очень сложен, поскольку, как следует из спектрального анализа, одновременно присутствуют все окисные соединения алюминия:  $Al_2O$ ,  $AlO$ ,  $Al_2O_3$ .

При электрическом взрыве металлосодержащих композиций возможны такие химические реакции:



Между железом и пероксидом водорода в водном растворе при подводном ЭВ образуется окислительно-восстановительная система  $Fe - H_2O_2$ . Реакции между  $Fe^{2+}$  и  $H_2O_2$  протекают по схеме:



Возникший при этом радикал  $OH^\bullet$  может реагировать с  $Fe^{2+}$ :



или с пероксидом водорода:



Таким образом, электрические разряды в воде – это активный инициатор окислительно-восстановительных реакций. Здесь значительна роль «электровзрывных» активных радикалов. Однако, если в технологическом процессе получают простые термодинамически устойчивые вещества, то в условиях ЭВ воздействия они не должны претерпевать устойчивых изменений, что может являться естественным ограничением применимости ЭВ для ускорения химических процессов.

### **Получение защитных антикоррозионных покрытий при ЭВ воздействии**

Были выполнены рекогносцировочные исследования по активации процесса получения разделительного сульфидного слоя на медных матрицах [6].

Основными требованиями, предъявляемыми к разделительному слою, являются: получение пленки, равномерной по толщине и структуре, беспористой, обладающей достаточной электронной проводимостью, чтобы на покрытой ею поверхности могли происходить процессы, связанные с передачей электронов и в то же время препятствующей образованию общей кристаллической решетки материала с осаждаемым металлом.

Известно, что при погружении образца меди в раствор  $Na_2S$  на его поверхности будет образовываться окисно-сульфидная пленка, которая обладает полупроводниковыми свойствами. Исследование фазового состава пленок показало, что они состоят из соединений  $Cu_2O$  и сульфидов переменного состава, отвечающих общей формуле  $Cu_{9-x}S_5$ , примерно в одинаковом соотношении.

Анодным процессом в таких пленках является перенос меди из металла в растущую пленку. В силу большой подвижности ионов  $Cu^+$  рост такой пленки происходит очень быстро, что приводит к образованию рыхлых, пористых слоев.

Сульфидизацию меди в условиях электровзрывного воздействия проводили при напряжениях на электродах от 2 до 7 кВ, частоте следования импульсов от 0,2 до 3 Гц и расстоянии между осью линейно-стержневой электродной системы и поверхностью образца от 10 до 60 мм. Наилучшие результаты были получены при режимах обработки:  $U_0 = 2$  кВ,  $f = 0,35$  Гц,  $l_p = 40$  мм и продолжительности обработки 60 с (около 20 импульсов).

Рентгенограммы, снятые с сульфидных пленок, полученных в условиях ЭВ воздействия при оптимальных режимах обработки, указывают на изменение фазового состава пленки. Она состоит из

сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ , имеющего в отличие от сульфидов  $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ , компактную, орторомбическую структуру. Пленка однородна по составу, плотная, беспористая.

Влияние комплекса факторов, сопровождающих ЭВ, на механизм формирования пленки можно представить следующим образом: гидротоки и акустические течения срывают верхний пористый слой формируемой пленки и одновременно ускоряют процесс доставки сульфид-ионов к поверхности. То есть, в результате перемешивающего действия ЭВ увеличивается массообмен и создаются условия для формирования сплошных, беспористых, плотных пленок, что подтвердилось характером поляризационных кривых.

Так, из анализа зависимости изменения потенциала меди во времени следует, что при активации потенциал резко сдвигается в положительную сторону, причем процесс образования пленки при этом происходит в 5–10 раз быстрее. Анодные поляризационные кривые показывают, что при ЭВ активации процесса сульфидизации ток ионной пассивации небольшой. Для сравнения отметим, что при пассивации погружением анодный ток значителен в силу большего воздействия раствора на пленку.

На сульфидные пленки, полученные в поле воздействия ЭВ, наращивали слой меди из электролита (медеплавильного и электролитного завода) состава:  $\text{Cu} - 39,5$  г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 151,4$  г/л,  $\text{Ni} - 20$  г/л,  $\text{Sb} - 169$  мг/л,  $\text{As} - 4$  г/л,  $\text{Cl} - 1,5$  г/л,  $\text{Fe} - 14$ , 1 мг/л,  $\text{Bi} - 0,005$  мг/л в течение 4-х часов.

Для сравнения наращивание медного слоя производилось также на титановые матрицы и матрицы из нержавеющей стали.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее мелкозернистой структурой обладает осадок с поверхности медной матрицы, разделительным слоем которой служила пленка, полученная из водного раствора сернистого натрия в условиях ЭВ интенсификации процесса.

Использование сульфидной пленки, сформировавшейся в поле воздействия электровзрыва в качестве разделительного слоя на медных и омедненных поверхностях, дает возможность многократного использования медной матрицы и обеспечивает легкость отделения наращенного металла без предварительного нанесения на сульфидную пленку слоя смазки.

Процесс пассивации металлов – это сложный процесс, механизм протекания которого зависит от природы материала, среды а также термодинамических характеристик системы металл/раствор. Суммарный эффект воздействия ЭВ здесь можно представить в виде функциональной зависимости:

$$\sigma_{\Sigma} = \alpha + \beta + \gamma + \xi + \theta, \quad (10)$$

где  $\alpha$  – эффект, обусловленный изменением окислительно-восстановительного потенциала системы;  $\beta$  – перемешивающее действие ЭВ (массообмен, процесс диффузии, адсорбции);  $\gamma$  – деструктурирующий эффект – изменение структуры защитной пленки под воздействием ЭВ;  $\xi$  – эффект от возбуждения электронных оболочек атомов благодаря локальному повышению температуры и давления;  $\theta$  – изменение термодинамических характеристик среды (поверхностного натяжения, электропроводности, вязкости).

Исследование состава и структуры пассивных пленок, получаемых в условиях ЭВ воздействия на процесс, показало, что при относительно «мягком» возбуждении микрокавитации образуются беспористые защитные слои и одновременно интенсифицируется процесс пассивации. С ростом интенсивности воздействия защитные свойства пленок возрастают.

Однако после перехода некоторого порогового значения кавитационного давления (определяемого свойствами конкретного раствора) начинается эрозионное разрушение на поверхности тел и защитные свойства покрытий снижаются.

В целом умеренные режимы ЭВ воздействия вызывают возрастание скорости акустических потоков, создающих интенсивное перемешивание раствора, усиливается массо- и теплообмен, значительно облегчаются диффузионные процессы, возрастает окислительно восстановительный потенциал (исследовались [6] хроматные растворы).

Кроме того ЭВ воздействие связано с образованием низкомолекулярной плазмы, которая косвенно воздействует на химические процессы на границе металл/раствор.

Первичные волны сжатия (импульсы давления) ЭВ весьма положительно влияют на процесс пассивации. Под их влиянием реакционно-активная среда с огромной (околозвуковой) скоростью направляется к поверхности образца. В результате такого воздействия изменяются фазовый состав и структура пленок, резко возрастает коррозионная стойкость покрытий.

Электровзрывная интенсификация процессов хроматной пассивации  $\text{Cu}$  (как и  $\text{Ag}$ ) позволяет в 3–5 раз снизить концентрацию компонентов в растворе и получить пленки с повышенными антикоррозионными свойствами. Электронографические исследования показали, что при ЭВ методе

пассивации образуется аморфная пленка, в состав которой входит перекись  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , в то время как даже в поле воздействия ультразвука пленка состоит только из  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Интересны результаты исследований сравнительной антикоррозионной стойкости хроматных покрытий на цинке, полученные в различных условиях пассивации [1].

Цинковые покрытия наносились на стальные образцы из раствора состава, г/л: сульфат цинка 80–100, хлористый аммоний – 160–200, борная кислота – 25–30, клей столярный – 1. При этом pH раствора = 6,2.

Часть образцов каждого вида пассивации дополнительно подвергалась пропитке 20% раствором гидрофобной кремнеорганической жидкости (ГКЖ-94), которая проводилась в течение 10 мин, а затем образцы подвергались термообработке при температуре 90°C в течение 20 мин и при температуре 140–160°C в течение 2 часов.

Таблица 1. Режимы пассивации Zn в поле воздействия ЭВ и результаты коррозионных испытаний

№ пп.	Режимы пассивации	Вид обработки	Внешний вид образцов после климатических испытаний
1	Химическая пассивация в растворе: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 200 г/л; $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1,84 – 8,2) мл/л.	Без ЭВ обработки  ЭВ обработка + ГКЖ	Следы коррозии  Следы коррозии только по торцу образца
2	Электрохимическая пассивация в растворе: $\text{MgCrO}_4$ – 200 г/л, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ – 2 г/л, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ – 0,5 г/л. Температура раствора – 60°C. Время обработки – 10 мин плотность тока – 6 А/дм <sup>2</sup>	Без ЭВ обработки  ЭВ обработка + ГКЖ	Образование белого налета по торцу образца  Следов коррозии нет.

Коррозионные испытания проводили в климатической камере, работающей по следующему режиму: нагрев до температуры 40°C – 1 час, выдержка при температуре 40°C – 2 часа, остывание до комнатной температуры – 1 час. В камере поддерживалась относительная влажность 95±5%. Продолжительность испытаний – 4 месяца при круглосуточной работе камеры.

Как видно из табл. 1, наиболее высокими коррозионными свойствами обладают пленки, полученные при электровзрывном методе пассивации. Можно также отметить положительное действие пропитки гидрофобной жидкостью ГКЖ-94 на защитные свойства хроматных покрытий.

Одним из основных результатов ЭВ обработки является уменьшение концентрации компонентов в растворе в 3-5 раз и при этом получение защитных пленок с повышенными антикоррозионными свойствами.

Для повышения защитных свойств никелевых покрытий, подвергающихся в атмосфере промышленных газов коррозии, целесообразно их пассивирование. Были выполнены сравнительные исследования процессов химического пассивирования, ультразвукового пассивирования и электровзрывного пассивирования.

Исследования проводили на образцах из стали 20 и латуни Л-62, покрытых химически осажденным никелем гипофосфатным способом из стандартного раствора, г/л: никель сернокислый – 20, натрий фосфорноватистокислый – 25, натрий уксуснокислый – 10, тиомочевина – 0,03. Раствор имел pH = 4,1–4,3, температуру 93±5°C. Толщина покрытий достигала 10–12 мкм.

Пассивирование никелевых образцов проводили при ЭВ воздействии (рабочее напряжение – 3 кВ, емкость конденсатора – 6 мкФ, частота посылок импульсов – 1 Гц) в растворах состава: 1) трехокись хрома – 25 г/л, уксусная кислота – 5 мл/л; 2) трехокись хрома – 25 г/л, серная кислота – 10 мл/л.

После пассивирования в хромовых растворах образцы дополнительно обрабатывали в 20% растворе ГКЖ-94 при воздействии ультразвука интенсивностью  $1 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> в течение 10 мин. Затем образцы подвергали термообработке при температуре 90°C в течение 2 часов.

Коррозионные испытания проводили в два цикла: относительная влажность 100±2% при температуре 40°C в течение 10 суток и солевой туман 15% хлористого натрия в течение 7 суток.

Результаты коррозионных испытаний представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, пассивирование никеля при ЭВ воздействии с последующей дополнительной пропиткой в ГКЖ-94 в ультразвуковом поле обеспечивает высокую коррозионную стойкость никелевым покрытиям.

Интересные данные об использовании энергии взрыва в процессе восстановления окиси цинка, предварительно активированной проникающим излучением при температуре 77 К, так называемым низкотемпературным радиационно-ударным воздействием, получены в [7].

Наличие в системе низкотемпературных активных центров приводит к тому, что структурная диссипация энергии удара при ударно-волновом сжатии и низкотемпературном и радиационно-ударном воздействии происходит по различным каналам, причем диссипация при низкотемпературном радиационно-ударном воздействии характеризуется меньшими активационными барьерами.

Исследования показали, что стабильными активными центрами при 77 К являются нейтральные точечные дефекты – атомы кислорода, которые могут размещаться как в узловой, так и в межузельной позиции. Поскольку энергия связи нейтрального атома в кристаллической решетке мала, на фронте ударной волны может произойти его ускорение и сближение с анионным узлом на радиус реакции, выделение энергии ион-радикальной рекомбинации, разрушение решетки и развитие цепи.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний никелевых покрытий с различными способами пассивирования

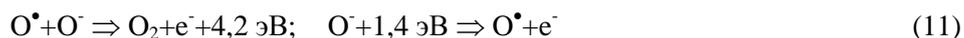
№ пп.	Материал основы	Способ пассивирования	Внешний вид образцов после испытаний
1	Сталь	Пропитка ГКЖ в ультразвуковом поле	Коррозия по торцу образца, несколько очагов коррозии на поверхности Следы коррозии
2	Сталь	Химическое пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	Следов коррозии нет
3	Сталь	Электровзрывное пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	Коррозия по торцу образца, единичные очаги коррозии
4	Латунь	Пропитка ГКЖ в ультразвуковом поле	Единичные очаги коррозии  Следов коррозии нет
5	Латунь	Химическое пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	
6	Латунь	Электровзрывное пассивирование и пропитка ГКЖ в УЗ поле	

Примечание: Вид покрытия – никелевое, полученное химическим восстановлением.

Межузельный дефект сам может служить центром перестройки. Расчет распространения ударной волны в двумерной металлической решетке с таким дефектом показал, что развитие сдвигов на межузельном атоме из-за уменьшения сжимаемости микрообъема происходит при сжатии значительно меньшем, чем в бездефектных или содержащих вакансии участках. Вполне вероятно, что и в трехмерном кристалле оксида с ионно-ковалентным типом связи взаимодействие фронта ударной волны с окрестностью межузлия приводит к разрушению ближнего порядка.

Эти процессы, в которых диссипируется часть механической энергии удара – ускорение активных центров и локальная аморфизация – могут в условиях фронтов ударных волн проходить за времена порядка  $10^{-12} - 10^{-13}$  с, опережая термическую релаксацию ионизированного кристалла, которая при квазиравновесном разогреве обеспечивается в основном излучательной электронно-дырочной рекомбинацией. Очень высокая подвижность частиц окрестности ( $\sim 10^{-7}$ ) активных центров

обеспечивает рост цепи с образованием новых атомов кислорода в зоне распада за счет энергии ион-радикального взаимодействия:



и восстановление металла:



Вариант обрыва цепи:



Быстрое выделение молекулярного газообразного кислорода и избыток рекомбинантной энергии ( $\sim 10^{-1} E_{\text{уд}}$ ) в цепном процессе объясняют аномалии, сопровождающие восстановительный взрыв окиси цинка [7].

Окислительно-восстановительные реакции в водных системах, возникающие под действием ЭВ ретрансформированного в мощную кавитацию чаще всего обусловлены взаимодействием радикальных и молекулярных продуктов расщепления воды с растворенными веществами.

Своеобразные ЭВ окислительно-восстановительные реакции происходят в растворах комплексных соединений Fe (III): инициирование каталитической реакции декарбоксилирования карбоновых кислот в присутствии ионов железа (III) [8] при ЭВ очистке воды [9].

### Электровзрывная интенсификация массообменных процессов

В работе [10] нами было показано, что акустический спектр подводного электрического взрыва охватывает весь звуковой диапазон, а последние исследования зарегистрировали ощутимое акустическое излучение ЭВ и в ультразвуковом диапазоне вплоть до 120 кГц. При этом интенсивность звука может варьироваться в весьма широких пределах.

Это важная характеристика ЭВ с точки зрения его влияния на массообменные процессы.

В работе [11] приведены примеры интенсификации массообмена электрическими взрывами. Более того, разработан способ и технология по переработке шлаков производства вторичного алюминия [12, 13]. По этой технологии монолитная глыба солевого шлака весом 3000 кг под действием электрических взрывов дробилась и растворялась в воде за 30 минут, при этом растворение солевой составляющей производилось в холодной воде до насыщенного раствора KCl порядка 250 г/л.

Конечно, KCl отличается высокой растворимостью в воде, тогда как часто наибольший интерес вызывает возможность интенсификации процесса растворения малорастворимых материалов. К числу последних можно отнести кварц, кварцевое стекло, широко используемые во многих отраслях промышленности.

При изучении процессов ЭВ дробления и измельчения кварца и кварцевого стекла определяли изменение параметров рабочей среды – воды: удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и кислотного числа (рН), их изменение однозначно определяет процесс растворения в воде [14].

Установлено, что электропроводность растворов воды быстро увеличивается с ростом числа импульсов. При ЭВ обработке порошка кварца как в дистиллированной воде, так и в водопроводной удельная электропроводность рабочей среды практически не зависит от соотношения твердое тело/жидкость (Т:Ж). Так, при использовании в качестве рабочей среды дистиллированной воды электропроводность с увеличением времени обработки порошков кварца возрастает от 0,1 до  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж = 1:10) или от 0,3 до  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж = 1:1). Подобное значение электропроводности наблюдается и при измельчении порошка кварцевого стекла:  $(0,1-2,0) \cdot 10^{-2}$  (Т:Ж=1:10) или  $(0,4-2,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (Т:Ж=1:1). Переход от дистиллированной воды к водопроводной лишь количественно изменяет величину удельной электропроводности среды (см. табл. 3 и 4), сохраняя при этом аналогичный характер ее изменения также практически не зависящий от соотношения Т:Ж в условиях проведения эксперимента.

Таблица 3. Кислотное число рН и удельное сопротивление водопроводной воды после ЭВ обработки порошков кварца при изменении Т:Ж в зависимости от количества импульсов

Количество импульсов	Кислотное число рН		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
0	7,7	7,8	3,8	3,4

Количество импульсов	Кислотное число pH		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
200	6,9	7,0	4,2	4,2
400	6,6	6,8	4,4	4,4
600	6,5	6,8	5,0	5,0

Если учесть, что электропроводность дистиллированной воды после обработки 600 импульсами колеблется в пределах  $(1,3-2,5) \cdot 10^{-2}$ , а водопроводной  $(3,2-4,5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , то наблюдаемое изменение удельной электропроводности рабочих сред при дроблении и измельчении кварцевых материалов зависит в основном от количества растворимых форм азота. Хотя нельзя полностью исключить сорбцию азотнокислых соединений не только продуктами разрушения материалов камеры и электродов, но и мельчайшими частицами кварцевых материалов.

Полученные данные по изменению концентрации кремнекислоты в воде после ЭВ обработки позволили констатировать, что при исследуемых соотношениях Т:Ж концентрация  $\text{SiO}_2$  возрастает с увеличением концентрации вещества в обрабатываемой суспензии. Если количество  $\text{SiO}_2$  при ЭВ обработке в дистиллированной воде при соотношении Т:Ж = 1:10 увеличивается от 9,3 до 90,4 мг/дм<sup>3</sup>, то при Т:Ж = 1:1 уже от 51,4 до 497,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4. Кислотное число pH и удельная электропроводность водопроводной воды после ЭВ обработки порошков кварцевого стекла при различных соотношениях Т:Ж в зависимости от количества импульсов

Количество импульсов	Кислотное число pH		Удельная электропроводность, $\sigma \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	
	1:10	1:1	1:10	1:1
0	7,7	7,1	3,4	3,0
200	7,2	6,9	4,2	3,6
400	7,1	6,5	4,4	4,0
600	6,8	6,5	5,0	4,8

Аналогичное увеличение концентрации от 19,0 до 60,4 мг/дм<sup>3</sup> (Т:Ж = 1:10) и от 76,0 до 475 мг/дм<sup>3</sup> (Т:Ж=1:1) наблюдается при использовании в качестве рабочей среды водопроводной воды.

В работе [14] выдвинута гипотеза, согласно которой в кварце в процессе его диспергирования в воде освобождается дополнительная связь атома кремния, в результате чего элемент с двумя гидроксильными группами предпочтительнее переходит в раствор, что приводит к непрерывному, цепному характеру процесса, так как при переходе в раствор атома кремния с двумя гидроксильными группами освобождаются другие связи. Таким образом, комплекс факторов ЭВ существенно влияет на процесс образования кремнекислоты в рабочей среде, значительно увеличивая растворимость кварца в воде.

Исходя из этого были выполнены исследования по ЭВ активации кварцевого песка [14]. Этот природный материал относится к числу наиболее чистых горных пород, состоящих в основном из кремнезема. Поэтому ожидалось, что ЭВ обработка песка будет способствовать аморфизации материала, а следовательно, увеличению его химической активности. Задача решалась применительно к технологическим потребностям производства ячеистого бетона.

О появлении кремнекислоты в рабочей среде разрядной камеры судили по изменению электропроводности раствора. В процессе обработки песка в воде при соотношении Т:Ж=1:10 электропроводность изменяется от 0,4 до  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ , а при увеличении концентрации песка (Т:Ж=1:1) – электропроводность растёт от 1,6 до  $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ .

После ЭВ обработки pH воды в разрядном реакторе снижается за счет образования растворимых форм азота. Переход в раствор кремния из кварцевого песка при соотношении Т:Ж=1:10 в дистиллированной воде характеризуется прямолинейной зависимостью – увеличением  $\text{SiO}_2$  в растворе возрастает в 10 раз.

При ЭВ наблюдается активация кварцевого песка, которая зависит не только от изменения удельной поверхности, а является, как и при разрушении кварца, следствием нарушения кристаллической структуры, о чем свидетельствует наличие гелеобразной фазы ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) в суспензии и в

растворе, а также – кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ . Повышение содержания кремния в растворах с высоким значением pH связано с переходом кремниевой кислоты в силикат-ион.

Рентгенограммы порошка кварцевого песка до и после обработки подтверждают выводы химических анализов. Степень аморфизации кварцевого песка составляет 10,8–17,9%.

Использование полученных результатов при разработке технологии изготовления ячеистого бетона позволило установить, что наличие в песчаных шламах зерен кварцевого песка повышенной химической активности способствует увеличению прочности бетона.

Электровзрывная активация кварцевого песка приводит к углубленному протеканию реакций гидротермального синтеза цементирующих веществ в ячеистом сырце с образованием большого количества низкоосновных гидросиликатов кальция, в частности, тоберморита. В результате прочность ячеистого бетона, изготовленного с активированным электрическими взрывами шламом при удельной плотности песка 145–153 м<sup>3</sup>/кг, на 21–47% выше (в зависимости от режима активации) по сравнению с прочностью бетона на песчаном шламе, полученного традиционным способом – помолом песка в шаровой мельнице.

В дополнение [14–16] выполнялись экспериментальные исследования ЭВ активации силико-марганцевого шлака (соотношение Т:Ж=1:4).

Определение уровня активации шлака проводили по прочностной характеристике образцов после 28 суток твердения в нормальных условиях. Образцы готовили из смеси цемента М500, песка и шлака (размер зерен  $0,1 \cdot 10^{-3}$  м) при соотношении песок и вяжущие (цемент и шлак) 3:1. При этом массовое содержание цемента в объеме смеси составляло 10, 20 и 40%.

Учитывая малую концентрацию шлака в воде при ЭВ обработке, получаемые суспензии использовались в качестве воды затворения при постоянном соотношении воды и цемента 0,6.

Химический анализ показал, что, если при затворении чистой воды в указанном соотношении в растворе обнаруживается 43,9 мг/дм<sup>3</sup> СаО и 60 мг/дм<sup>3</sup> SiO<sub>2</sub>, то после ЭВ обработки количество кремния возрастает незначительно, достигая 77,1 мг/дм<sup>3</sup>, а количество кальция возрастает весьма заметно – до 88,0 мг/дм<sup>3</sup>. Активность вяжущего компонента увеличивается. Прочность цементного камня возрастает на 15–18% [17, 18].

Под действием ЭВ изменяется удельная электропроводность воды [19, 20], что, по крайней мере, частично связано с появлением аммиака и азотной кислоты – продуктов связывания растворенного азота. Азотная кислота аккумулируется продуктами эрозии электродов и разрядной камеры. Связывание азота воздуха с образованием азотной кислоты может быть представлено следующей последовательностью реакций.

Первая реакция – эндотермическая, протекание которой может инициироваться электрическим разрядом:



После этой реакции следуют экзотермические реакции дальнейшего окисления азота:



Известна реакция активного азота в низкотемпературной плазме:



Эта реакция сильно экзотермична; при степени ионизации 20% выделение энергии составляет 0,833 кВт/м<sup>3</sup> (воздуха). Естественно, однако, что таким способом никакой дополнительной энергии из воздуха получить нельзя, так как на образование исходной концентрации ионов азота необходимо затратить значительно большее количество энергии разряда.

Тем не менее, когда смесь азота с кислородом и водой подвергается мощному физико-химическому воздействию ЭВ, то идут эндотермические реакции, приводящие к образованию соединений связанного азота. В итоге воду после ЭВ обработки следует представлять как электролит, состоящий из смеси нитрата аммония и азотной кислоты.

При электровзрывном измельчении оксидов титана, циркония и алюминия [21–24] наблюдается изменение основных параметров рабочей среды, обусловленное образованием не только растворимых форм азота, но и примесных компонентов разрушаемых материалов. Достаточно высокая растворимость оксидов в воде в условиях ЭВ обработки и рост pH среды приводят к коагу-

ляции их гидроксидов на поверхности получаемых порошков, что повышает их химическую активность.

В результате ЭВ обработки периклаза аномальная концентрация магния в рабочей среде обусловлена еще и тем, что последняя является электролитом ( $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ). После 350 импульсов в реакторе резко увеличивается электропроводность среды, что приводит к прекращению ее электрического пробоя, разряд не формируется. Поверхность частиц твердой фазы покрывается различными соединениями железа, гидратными и карбонатными соединениями магния. Значительное увеличение химической активности периклаза определяется в основном нарушениями решетки.

Дополнительная ЭВ обработка тонкодисперсных порошков, например, суперконцентрата магнетита [14], показала, что независимо от концентрации суспензии с увеличением количества энергии на единицу объема обрабатываемого материала в воде растет концентрация двухвалентного железа, а трехвалентного – падает.

Электровзрывная обработка суспензий бентонита приводит к образованию устойчивых коллоидных систем [17, 21–23]. Образующийся при этом силикагель настолько активен, что способен к интенсивному ионному обмену и сорбции. Предполагается, что разрушение кристаллов глинистых минералов происходит из-за удаления структурных катионов от наружного края слоя до такой глубины, что кремнекислородные сетки не могут удерживаться в основном составе структуры, отрываются от него и полимеризуются в самостоятельную фазу – силикагель [26].

Вода и водные растворы, согласно данным наших исследований [11, 27], после ЭВ обработки в определенных режимах некоторое время находятся в метастабильном состоянии. Метастабильная вода характеризуется повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, окислам и силикатам; она имеет пониженное значение pH и длительное время удерживает в своем составе аномальное количество растворенного вещества. Так, например, вода, активированная ЭВ, повышает свою растворяющую способность для минерала кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) в 2, 3, и 4 раза при удельной энергии активации 5, 10 и 15 кДж/дм<sup>3</sup> соответственно.

Одной из возможных причин повышения качества бетонов заключается в активации цементных растворов, а также в управлении основными технологическими свойствами растворов – процессами схватывания и твердения. Многообещающим может быть путь, когда активации подвергается дисперсионная среда – вода затворения.

Известна активация воды магнитным полем [28–32], которая способствует пластификации цементных дисперсий и воздействует на процессы гидратации, позволяя сэкономить цемент или упрочить бетон. Исследования микроструктуры цементного камня, полученного на обработанной воде, показало увеличение степени закристаллизованности мелкодисперсных новообразований и уменьшение основности гидросиликатов, интенсивно образующихся на первых стадиях гидратации [17, 33–39].

По результатам проведенных исследований авторы предположили, что кавитационные процессы увеличивают дисперсность частиц, осуществляют разрушение структурных связей и способствуют твердению цементной массы. При ЭВ обработке отмечено ускорение гидратации клинкерных материалов и отсутствие сообщающихся пор в структуре камня.

По результатам наших исследований установлено, что при использовании в качестве затворения активированной разрядом воды, во-первых, в 2 раза уменьшается время твердения цементного камня; во-вторых, на 20% улучшаются структурно-механические свойства или на 2–4% – при условии снижения концентрации исходного цемента на 10%; в-третьих, вода, активированная электровзрывом, быстрее и глубже проникает в цементную частицу, увеличивает скорость растворения отдельных минералов, входящих в состав портландцемента.

При гидратации цементных зерен, затворенных активированной водой, реакции идут вначале на их поверхности, причем образующаяся вокруг зерен гелеобразная оболочка новообразований (затрудняющая дальнейшее проникновение в них воды) пропускает воду, находящуюся в новом состоянии, что обеспечивает гидратацию внутренних слоев зерен и ведет к уменьшению содержания воды в геле, а следовательно, к его уплотнению. По мере распространения реакции гидратации на внутреннюю часть зерен гель все больше уплотняется, а прочность портландцемента возрастает.

Данные о скорости гидратации клинкерных минералов являются основным звеном при проектировании минералогического состава клинкера портландцемента, затворенного водой, активированной электровзрывом, что позволяет определять механизм управления прочностью и скоростью схватывания и твердения бетона.

### Кристаллизация вещества. Акустический фактор ЭВ в массообменных процессах

Электрический взрыв возбуждает в окружающей среде мощный импульс акустического излучения в широкой полосе частот от десятков герц до 100 кГц и выше. Известен анализ влияния ультразвука на процесс кристаллизации вещества, причем на обе его стадии – и зародышеобразование, и рост кристаллов из растворов с относительно небольшим пересыщением [40]. Для такого случая наиболее приемлемой исходной моделью является гомогенная теория зародышеобразования Гиббса-Фольтера, согласно которой скорость образования зародышей:

$$V_3 = k \cdot \exp \left[ -\frac{4j\sigma^3 M^2}{\rho^2 (RT)^3 \ln \gamma} \right], \quad (18)$$

где  $\gamma = C/C^*$  – степень пересыщения;  $C/C^*$  – текущая и равновесная концентрация раствора;  $j$  – фактор формы;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;  $M, \rho$  – относительная молекулярная масса и плотность кристаллизующего вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $k = \text{const}$  – коэффициент пропорциональности.

Если предположить, что степень пересыщения под воздействием акустических колебаний изменяется в каждой точке раствора по гармоническому закону, то при постоянстве остальных величин выражение (18) примет вид:

$$V_3 = k \cdot \exp \left[ -\frac{b}{\ln^2 (\gamma_0 + \Delta\gamma \cdot \cos \omega t)} \right], \quad (19)$$

где  $b = 4j\sigma^3 M^2 / \rho^2 (RT)^3$ ;  $\gamma_0$  – степень пересыщения в невозмущенной среде;  $\Delta\gamma$  – амплитуда колебаний степени пересыщения вследствие воздействия периодических сжатий и разрежений среды при распространении упругих колебаний в ней;  $\omega$  – круговая частота акустических колебаний;  $t$  – время.

Из уравнения (19) следует, что вероятность флуктуаций, а следовательно и скорость образования зародышей при воздействии на раствор акустических колебаний изменяются довольно сложным образом. Если считать, что отношение  $\Delta\gamma/\gamma_0 \ll 1$ , то среднее значение скорости зародышеобразования за период акустических колебаний:

$$\bar{V}_3 = k \cdot \exp \left( -\frac{b}{\ln^2 \gamma_0} \right) \cdot I_0 \left( \frac{2b\Delta\gamma}{\gamma_0 \ln^3 \gamma_0} \right), \quad (20)$$

где  $I_0(z)$  – модифицированная функция Бесселя.

Отсюда можно сделать такие заключения:

- при воздействии акустических колебаний скорость образования зародышей растет;
- так как величина  $\Delta\gamma \sim p_a$  ( $p_a$  – амплитуда переменного давления), то, очевидно, эффект акустической обработки возрастает с увеличением акустического давления;
- с уменьшением степени пересыщения эффективность акустической обработки в процессе кристаллизации должна возрастать, и, наоборот, с повышением степени пересыщения – снижается.

При рассмотрении влияния акустических колебаний на рост кристаллов, исходя из диффузионной теории Нернста, согласно которой скорость увеличения массы кристаллов:

$$\frac{dm}{dt} = R \frac{D}{\delta} S (C - C^*), \quad (21)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя («мультислоя»);  $S$  – суммарная площадь поверхности растущих кристаллов.

В соответствии с теорией Нернста поверхность кристаллов покрыта тонким ламинарным слоем малоподвижного раствора («мультислоем»), в пределах которого концентрация снижается от  $C^*$  до  $C$  [41]. Этот слой толщиной  $\delta$  и создает основное сопротивление диффузионному переходу кристаллизующегося вещества из раствора на поверхность растущего кристалла. В связи с этим следует рассмотреть влияние акустического воздействия на толщину диффузионного слоя.

При распространении в пересыщенном растворе акустических колебаний с частотой  $\omega$  и амплитудой  $A_c$  взвешенные в нем центры кристаллизации совершают колебания под действием сил вязкого трения. Смещение центров кристаллизации при условии, что они имеют сферическую форму [42] определяется как

$$\varepsilon_k = \frac{A_c}{\sqrt{1 + (2\omega\rho a^2 / 9\eta)^2}} - \sin(\omega t - \varphi), \quad (22)$$

где  $\rho$  – плотность твердой фазы;  $\eta$  – вязкость жидкой фазы;  $a$  – радиус центра кристаллизации;  $\operatorname{tg} \varphi = 2 \omega \rho a^2 / 9 \eta$ .

Наличие в уравнении (22) угла  $\varphi$  указывает на то, что колебания кристалла сдвинуты по фазе относительно колебаний среды. Если предположить, что скорость диффузии молекул кристаллизующего вещества через слой толщиной  $\delta$  значительно меньше колебательной скорости кристалла, то толщина этого слоя будет меняться в течение периода колебаний. При этом эффективная толщина  $\delta_{\text{эф.}}$  диффузионного слоя определяется соотношениями:

$$\delta_{\text{эф.}} = \bar{\delta} - \bar{\varepsilon}_k = \begin{cases} \delta - 2A_k / \pi & (\text{при } A_k < \delta), \\ \frac{2\delta}{\pi} \left( \arcsin \frac{\delta}{A_k} - \frac{\delta}{A_k} \right) & (\text{при } A_k > \delta), \end{cases} \quad (23)$$

где  $A_k$  – амплитуда смещения кристалла в акустическом поле.

Авторами [40] рассмотрены предельные случаи.

1. Пусть величина  $A_k \gg \delta$ . Тогда, раскладывая  $\arcsin(\delta / A_k)$  в ряд по прямым степеням, получаем

$$\delta_{\text{эф.}} \approx 0,1\delta(\delta / A_k)^3. \quad (24)$$

С учетом последнего выражения соотношение (21) можно записать

$$\frac{dm}{dt} = 10 \left( \frac{A_k}{\delta} \right) R \frac{D}{\delta} (C - C^*) \cdot S. \quad (25)$$

Из полученного уравнения видно, что наибольшая скорость кристаллизации имеет место при одновременном воздействии акустических колебаний большой амплитуды и интенсивного перемешивания, снижающего величину «мультислоя». Таким образом, интенсивное перемешивание, обеспечиваемое электровзрывными факторами, должно повышать эффективность акустического воздействия.

2. Величина  $A_k = \delta$ . Этот случай имеет место либо при средних амплитудах акустических колебаний, либо при воздействии звука в условиях относительно большой толщины диффузионного слоя (без перемешивания). При этом

$$\delta_{\text{эф.}} = \delta \left( 1 - \frac{2}{\pi} \right), \quad (26)$$

$$\frac{dm}{dt} \approx 3R \frac{D}{\delta} (C - C^*) \cdot S, \quad (27)$$

то есть скорость увеличения массы кристаллов возрастает почти в 3 раза.

3. Величина  $A_k \ll \delta$ . Это может наблюдаться при небольшой интенсивности акустических колебаний. В этом случае

$$\delta_{\text{эф.}} = \delta - \frac{2A_k}{\pi}, \quad (28)$$

и, следовательно,

$$\frac{dm}{dt} \approx \pi R \left( \frac{D}{\pi\delta - 2A_k} \right) (C - C^*) \cdot S. \quad (29)$$

Из (29) следует, что скорость роста массы кристаллов находится в линейной зависимости от амплитуды акустических колебаний.

И, наконец, анализ уравнения (22) показывает, что смещение кристаллов увеличивается при малых размерах последних и при низких частотах возбуждающего поля. Применение акустических колебаний низкой частоты для повышения скорости роста кристаллов более эффективно, чем применение колебаний высокой частоты.

Очевидно, такие факторы ЭВ как волны давления и относительно низкочастотное акустическое излучение можно использовать в качестве эффективного инструмента интенсификации массообменных процессов в химических технологиях.

В наших исследованиях и разработках доказана высокая эффективность электровзрывной интенсификации процессов кристаллизации металлов и сплавов из расплава [11, 41]. Не менее эффективным может быть процесс ЭВ интенсификации кристаллизации из растворов.

По ряду причин выращивать крупные оптически однородные монокристаллы из водных растворов легче, чем из расплавов. Такие монокристаллы, выращенные из расплавов или растворов, применяют для управления лазерным излучением.

Существует проблема получения возможно более крупных водорастворимых монокристаллов дигидрофосфата калия (КДФ), дидейтерофосфата калия (ДКДФ), йодата лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> и других с параметрами, удовлетворяющими требованиям лазерной оптики.

До настоящего времени выращивание высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов больших размеров для преобразования частоты лазерного излучения требует длительного времени (до нескольких лет), так как типичная скорость их роста составляет 0,5-1 мм/сутки. Издавна бытовало мнение, что чем медленнее растет кристалл, тем лучше его качество. Лишь недавно на основании проведенных экспериментальных работ появились сомнения в правильности этого утверждения [28]. Были разработаны приемы, обеспечивающие рост монокристаллов из растворов со скоростью на порядок превышающую обычную. Удалось получить кристаллы дигидрофосфатов аммония (АДФ) и КДФ с линейными размерами около 10 см за время меньше двух недель. Испытания их в качестве удвоителей частоты мощного лазерного излучения показали, что по своим характеристикам кристаллы удовлетворяют требованиям нелинейной оптики.

Увеличить скорость роста монокристалла можно различными способами [41]. На это указывает полуэмпирическое выражение [28]:

$$R = \beta \sigma^m, \quad (30)$$

где  $R$  – скорость роста какой-либо грани кристалла;  $\sigma = (C - C_0)/C_0$  – относительное пересыщение;  $C$  и  $C_0$  – действительная и равновесная концентрация раствора;  $\beta$  – кинетический коэффициент, зависящий от условий проведения процесса;  $m$  – параметр, связанный с механизмом кристаллизации (обычно его величина находится между 1 и 2).

Практически экспериментатор может управлять всеми тремя параметрами, обозначенными в правой части равенства. Проблема состоит в том, чтобы понять, за счет какого из них следует повышать скорость роста, не ухудшая при этом качества кристалла.

Качественная картина изменения пересыщения раствора в зависимости от расстояния от поверхности кристаллизации следующая. В процессе кристаллизации можно выделить две основные стадии: подвод вещества из раствора в приповерхностный слой и переход этого вещества непосредственно в кристалл. В зависимости от того, какая из этих стадий лимитирует скорость кристаллизации, величина приповерхностного пересыщения  $\sigma_n$  может меняться от 0 до  $\sigma$  (соответственно концентрация в приповерхностном слое изменяется от  $C_0$  до  $C$ ).

При интенсивном перемешивании раствора толщина диффузионного слоя уменьшается, подвод вещества увеличивается и  $\sigma_n$  стремится к  $\sigma$ . В этом случае скорость процесса лимитируется кинетикой поверхностных явлений. Такой режим кристаллизации называется кинетическим. Наоборот, если скорость перехода лимитируется подводом вещества в кристалл (диффузионный режим), то  $\sigma_n$  стремится к нулю.

Постоянство пересыщения на поверхности кристалла можно обеспечить лишь при кинетическом режиме кристаллизации.

С помощью акустического фактора ЭВ можно обеспечить управление толщиной диффузионного слоя  $\delta$  («мультислоем»), пересыщением раствора  $\sigma$  и величиной кинетического коэффициента  $\beta$ , изменяя скорость кристаллизации.

### **Интенсификация теплообменных процессов**

Уже в ранних работах [43] нами обращалось внимание на экспериментально установленные факты значительного усиления теплообменных процессов в средах, подвергнутых ЭВ воздействию тем или иным способом. Наглядно это проявлялось при обработке кристаллизующегося металла в изложнице. Стенка изложницы, в которой металл подвергался воздействию ЭВ, имела температуру на 300–350 К выше, чем стенка контрольной изложницы, в которой металл кристаллизовался без ЭВ воздействия. При этом металл остывал в изложнице, подвергаемой ЭВ воздействию почти в 2 раза быстрее [44-46]. Наблюдение за процессом кипения воды, которая подвергалась ЭВ воздействию, позволило установить, что под воздействием импульса паровые пузырьки, возникающие на поверх-

ностях нагрева в проточной кипящей жидкости при давлении насыщения, через 10 мс срываются и исчезают. Они сбрасываются с поверхности нагрева в ядро потока. Одновременно с отрывом паровых пузырьков с поверхности нагрева происходит интенсивный процесс всплытия части пузырьков пара [47]. Анализ кинограмм процесса показал, что через 0,01-0,015 с после воздействия импульса в наблюдаемом объеме жидкости прекращается кипение и только через 0,03-0,07 с начинают появляться отдельные пузырьки пара на поверхностях нагрева. Однако активный интенсивный теплоотбор в жидкость в этом интервале времени, естественно, протекает.

Прекращение кипения в наблюдаемом объеме можно объяснить частичной конденсацией пузырьков пара и выносом остальных. Образование же новых пузырьков пара задерживается из-за некоторого переохлаждения, вызванного увеличением давления и перемещением жидкости (массообменом) при воздействии импульса. Кроме того, в момент удара все пузырьки с поверхности нагрева сбрасываются и, возможно, имеет место смыв перегретого слоя и нарушение центров парообразования. Все это приводит к тому, что полностью кипение восстанавливается после воздействия ударной волны.

Интенсификация теплообмена в вязких, малоподвижных средах представляет одну из наиболее трудных теплотехнических задач, поскольку обычные пути решения – увеличение скорости движения или искусственная турбулизация – оказываются невозможными или малоэффективными.

Ударная вибрация (виброимпульсное воздействие) теплоотдающей поверхности является одним из эффективных методов интенсификации процесса теплообмена при подогреве вязких жидкостей. Теплоотдача от нагревателей, подвергаемых виброимпульсному воздействию, осуществляется вынужденной конвекцией при нестационарном режиме, что обуславливает высокое значение коэффициентов теплоотдачи.

Опыты по теплоотдаче вибрирующего нагревателя [48] диаметром 5 мм в вязком минеральном масле (вязкость по Энглеру 150 при 20°C) показали, что при вибрации нагревателя можно добиться таких коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha=400-500$  Вт/м<sup>2</sup>·град), которых не удастся достичь даже при высоких скоростях движения жидкости. Степень интенсификации теплоотдачи в вязком масле при размахе колебаний 8,8 мм и частоте 20 Гц достигает десятикратной величины.

В процессах интенсификации теплообмена в жидкостях велика роль объемной нелинейной кавитации, трансформирующей общую энергию прямых волн сжатия ЭВ в дискретную, разделенную по пространству в ближней зоне каждого кавитационного пузырька.

Интересные сведения по интенсификации процессов испарения жидкостей под воздействием слаботоочного высоковольтного разряда содержатся в работе [49].

В качестве исследуемых жидкостей использовались дистиллированная вода, этиловый спирт и изопропиловый спирты, ацетон, керосин и четыреххлористый, отличающиеся своими молекулярными массами, структурой химических связей, величиной дипольного момента, диэлектрической проницаемостью, теплоемкостью и т.д. Для оценок влияния электрических разрядов на процессы испарения была введена величина относительной интенсификации процесса  $\gamma$ , которая определялась отношением скоростей испарения в разрядных и безразрядных условиях (при прочих равных).

Эксперименты показали, что слаботоочный высоковольтный разряд оказывает сильное воздействие на процесс испарения и может более чем на порядок увеличить скорость испарения по сравнению с безразрядными условиями. В отдельных случаях  $\gamma_{\max} = 115$ .

Величина относительной интенсификации процесса испарения сильно зависит от геометрии разрядного промежутка – она большая для геометрии “острие-кольцо” и меньшая для геометрии “острие-острие”. И что очень важно – большие значения  $\gamma$  принимает в условиях импульсного разряда.

Электрический разряд в зависимости от полярности острия по-разному действует на исследуемые жидкости. При положительном потенциале острия для полярных жидкостей (ацетон, этиловый спирт, изопропиловый спирт), имеющих практически одинаковые коэффициенты поверхностного натяжения, значения  $\gamma$  изменяются соответственно изменению значений дипольного момента жидкостей. Так, самая высокая интенсификация  $\gamma$  наблюдается у ацетона, дипольный момент которого выше, чем у остальных исследованных жидкостей. У неполярного CCl<sub>4</sub> и керосина, имеющих самую низкую диэлектрическую проницаемость,  $\gamma$  меньше, чем у полярных жидкостей.

Поскольку значительное количество химико-технологических процессов происходит при интенсивном теплообмене и он часто определяет скорость всего процесса, то такие факторы электрического взрыва, как импульсное электрическое поле, ударные волны, акустическое излучение и кавитация могут использоваться для их интенсификации.

### Электровзрывная интенсификация каталитических процессов

Наиболее распространенным фактором, влияющим на скорость химических процессов является температура, но в ряде технологий, например, синтезе метанола, который проводят при температуре около 400°C и давлении 20 МПа в присутствии катализатора [50], повышение температуры смещает равновесие реакции (31) в сторону исходных веществ.



Таким образом, единственным фактором, влияющим на скорость этого процесса, является активность катализатора.

Другим известным механизмом химических реакций является радикально-цепной, при котором под воздействием температуры, излучения или комплекса факторов электрического взрыва возникают радикалы, например,



которые, взаимодействуя с химически устойчивыми молекулами, образуют новые радикалы, например [51]:



Поскольку радикалы обладают высокой активностью, то радикально-цепной механизм сопровождается высокой скоростью химических превращений. Цепные реакции возникают и на катализаторе, например, на марганцевом [52].

Электрический взрыв – источник активных радикалов и существует широкий класс каталитических процессов, в которых применение электроразряда может быть полезным:

- каталитический риформинг углеводородов [53];
- каталитический синтез метанола, который используется в качестве моторного топлива;
- каталитический синтез аммиака [54], который является сырьем для синтеза минеральных азотсодержащих удобрений;
- каталитическое окисление окиси углерода [55];
- каталитическое разложение окислов азота [56].

Последние два приложения могут быть использованы для очистки дымовых газов и выхлопных газов автомобилей [57]. Здесь разряд должен быть источником радикалов при минимальных затратах энергии и его режим должен быть близок к режиму искрового зажигания в двигателе внутреннего сгорания. По всей вероятности, электроразряд полностью не заменит катализатор, но их совместное применение может иметь успех. В этом случае электровзрывная активация катализаторов может увеличить число парамагнитных центров, где реакция идет с большой скоростью [58].

Хорошо известно, что ЭВ используют для дробления различных материалов, в частности, керамики. Это свойство может быть использовано в механохимии. Известны работы [59], в которых показано, что реакция между не раздробленными субстратами CuO и  $\text{V}_2\text{O}_3$  не идет при температурах до 700°C, в то время как после дробления (активирования) уже при 350°C наблюдается образование  $\text{CuV}_2\text{O}_3$  и количество этой фазы возрастает при увеличении времени дробления. Материал же  $\text{CuV}_2\text{O}_3$  используют при синтезе керамических сверхпроводников.

Наконец, электрический взрыв проводников положен в основу разрядно-импульсной технологии получения нанесенных катализаторов, а электроразрядная регенерация отработанных катализаторов позволяет восстанавливать их химическую активность.

### Электроразрядное получение тонкодисперсных порошков металлов и их химических соединений

При использовании электрического взрыва проводников [60, 61, 22] можно получать тонкодисперсные порошки с частицами вплоть до коллоидных размеров, в том числе для ферромагнитных жидкостей.

В некоторых случаях более эффективным является электроразрядное диспергирование металлов в разрядных реакторах с металлозагрузкой. Этот метод позволяет получать как порошки металлов, так и их соединений, образующихся в результате их взаимодействия с водой, в которой происходит диспергирование. Характерным здесь является алюминий. Под действием проходящего через воду электрического тока происходит анодное растворение металла. Перешедшие в воду катионы металла гидролизуются с образованием гидроксидов металлов и служат **активным коагулянт**ом. В результате взаимодействия частиц примесей с частицами электрогенерируемого

коагулянта образуются агрегаты частиц, флотируемые выделяемым на электродах газом на поверхность жидкости.

Максимальная скорость реакции достигается при 60–65°C (соответствует литературным данным об окислении монолитного алюминия в воде). Дегидратацией при 350–450°C электроэрозийного гидроксида алюминия получают  $Al_2O_3$  [62]. При охлаждении воды до 1–7°C можно получить чистый порошок алюминия размерами сфероподобных частиц 50-100 мкм. Содержание кислорода в них не превышает 0,5%, примеси гидроксида алюминия отсутствуют. Для сравнения: содержание оксида алюминия в высокодисперсных (40-50 мкм) порошках, получаемых в промышленности распылением расплава алюминия инертным газом, достигает 1,7%, а крупнодисперсных (150–4000 мкм), распыленных водой – (0,9–2,5%).

Электроэрозийное диспергирование металлов (металлоотходов) в воде можно применить для производства:

- гидроксида алюминия – электрогенерированный коагулянт, который позволяет одновременно обеззараживать воду, окислять органические продукты и осаждают дисперсную среду;
- алюмосодержащих катализаторов;
- высокодисперсных металлических порошков.

В процессе электроэрозийного диспергирования в воде железоуглеродистых сталей происходит частичное выгорание углерода, что позволит получить стальные порошки из чугуна, а диспергированием высокоуглеродистых сталей – железные порошки, по магнитным характеристикам приближающиеся к карбонильному железу.

Еще одним направлением является гидроимпульсное алюминиевое покрытие, полученное электрофоретическим осаждением порошка алюминия на сталь [63]. На стальной образец путем электрофореза осаждают порошок чистого алюминия. Пористость полученного осадка примерно 50%, поэтому его необходимо уплотнять. Образец с осадкой покрывают инертной обмазкой, погружают в воду и производят ЭВ уплотнение порошка. При этом происходят процессы сближения частиц порошка, разрушения окисных пленок и твердофазного взаимодействия. Стальная подложка разогревается незначительно, а температура образующегося алюминиевого покрытия растет за счет высокого пластического деформирования порошка. В результате наложения падающей волны сжатия и отраженной от подложки волны разгрузки температура в покрытии распределена неравномерно. Это приводит к созданию ультрамелкозернистой с размером зерен 0,1-1 мкм внутренней поверхности покрытия и текстурированной с размером зерен 1-5 мкм внешней зоны.

Такое алюминиевое покрытие обладает высокими антикоррозионными свойствами. Оно не подвержено коррозии под напряжением в сероводородной воде. Потенциал пробоя ионами хлора в растворах NaCl у него на 50-80 мВ выше, чем у чистого алюминия. Скорость коррозии в растворе NaCl составляет для чистого алюминия примерно 0,05–0,1 мм/год, а для покрытия – 0,005 мм/год; в сероводородной воде – для чистого алюминия – 0,020 мм/год, а для покрытия – 0,003 мм/год.

Рентабельность непрерывной переработки нефти определяется в основном эффективностью каталитического гидрокрекинга асфальтов, тяжелых смол и других аналогичных соединений. В связи с этим главной проблемой нефтепереработки до настоящего времени является создание эффективных, стабильно и продолжительно работающих катализаторов соответствующих процессов [64].

Другая проблема сводится к гидрированию высокомолекулярной части нефти – остатка после удаления светлых фракций. Увеличение среднего содержания водорода в нефти всего лишь на 1–2% (с 12–13% до 13,7–14%) позволяет превратить нефть в продукт с соотношением C/H (содержание углерода и водорода) близким к светлым нефтепродуктам.

Для гидрирования тонны нефти необходимо всего 15-20 кг водорода. Это соответствует увеличению соотношения C/H с 1,4 до 1,9 в нефтяных остатках, что и характерно для светлых нефтепродуктов.

В решении этих проблем заметную роль могут играть электровзрывные процессы.

Нефтехимикам нужны сотни тысяч тонн гидроксида алюминия, из которого они затем получают порошкообразный оксид. Он идет на производство катализаторов и различных поглотителей. Вся нефтеперерабатывающая промышленность держится на оксиде алюминия [65]. Гидроксид алюминия получается в дистиллированной воде при взрыве алюминиевой проволоочки, при работе алюминиевого электрода в эрозионном режиме или еще лучше в эрозионно-искровом реакторе с металлической (алюминиевой) загрузкой (фракция 3–7 мм) из отходов переработки товарного алюминия. На первой стадии процесса электровзрыва или электроэрозионного выброса вода почти не вступает в реакцию с алюминием. Но образовавшиеся мелкие частицы металла оказываются без

достаточной защитной оксидной пленки, то есть являются активированными. И алюминий начинает бурно реагировать с водой, выделяя водород. При этом также получается чистейший гидроксид алюминия.

В последние годы активно ставится вопрос о создании небольших установок, позволяющих производить переработку нефти непосредственно на месторождениях. В такой установке и можно широко использовать электровзрыв. Здесь он позволил бы с высокой эффективностью производить водород, гидроксид алюминия, регенерировать катализаторы, производить карбиды.

Электрический взрыв является эффективным способом синтеза многих труднополучаемых соединений (в частности, карбидов). Существующая технология их получения непростая. Распространенный метод – нагревание порошка металла и угля – требует не только высокой температуры (1500–2000°C), но и специальной среды – инертного или восстановительного газа.

По предложенному способу взрыва проводника в углеродсодержащей среде (например, в углеводородах) процесс значительно упрощается. Частицы взорвавшейся проволоки вступают в химическую реакцию с углеродом в парах жидкости, то есть в активированном состоянии металла и углерода. Жидкость постепенно превращается в суспензию карбидов, которые легко отделяются в жидкости в виде порошка.

Важная сфера использования электрического взрыва в нефтехимии – электроразрядный крекинг, то есть перевод тяжелых высокомолекулярных углеводородов в более легкие низкомолекулярные продукты.

Эффективные процессы ЭВ диспергирования твердого топлива (каменного угля, сланца) в воде могут помочь решить проблему перевода теплоэлектростанций и промышленных предприятий на работу с тонкими водно-угольными суспензиями. Такую смесь можно вводить в топку, как нефть, с большей эффективностью, чем пылевидный уголь и при меньших затратах на транспортировку топлива и отходящих газов [66]. При этом для повышения эффективности сгорания таких дисперсных систем электрический взрыв может применяться и для распыления смеси на выходе из форсунки.

По расчетам английских специалистов [65] стоимость выработки  $10^9$  Дж энергии с использованием водно-угольной смеси составит 3,6 доллара США против 4,5-5 долларов при использовании нефтяного топлива. Наши предварительные опыты и расчеты показали, что ЭВ диспергируемость каменного угля, сланцев и даже пустой породы весьма высока, а перевод воды в активное метастабильное состояние доказан нами многократно [67, 68, 22, 23, 27].

### **Электрический взрыв в химии дисперсных систем**

В работе [26] приведены результаты изучения процессов структурообразования глинистых минералов при ЭВ обработке и показаны пути использования этого метода для практических целей; описаны электрические свойства силикатных дисперсий и определены области концентраций, при которых возможно эффективное влияние ЭВ и оптимизация параметров таких процессов с точки зрения физико-химической механики. Кроме того, приведены результаты исследований коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях глинистых минералов в сильных импульсных полях.

Установлено, что ЭВ обработка сильно влияет на структурно-механические характеристики суспензий слоистых силикатов различного кристаллического строения.

Предложенная технология ЭВ обработки суспензий позволила получать вещества с требуемыми свойствами – с необходимым гранулометрическим составом и с малым процентом содержания примесей, а при активации промывочных жидкостей – стабильные и устойчивые во времени структуры с низким количеством твердой фазы и практически без добавок стабилизирующих химических реагентов, а также использовать в качестве структурирующей составляющей для указанных целей местные относительно грубодисперсные глины.

Было показано также, что при ЭВ диспергировании в воде исключительная роль принадлежит явлениям адсорбционного понижения прочности твердых тел, например, при получении высококачественных суспензий, приготовлении композиций искусственных огнеупорных материалов, буровых и тампонажных растворов, тонком измельчении сверхтвердых материалов.

К химии дисперсных систем относятся и наши исследования ЭВ приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей, используемых при механической обработке материалов; ЭВ водоподготовка, ЭВ обеззараживание сточных вод и промышленных растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кравченко Л.Л., Беленький М.А., Забежанский Ю.Б., Стасевич Т.А.* Влияние условий пассивации на коррозионную стойкость цинковых покрытий // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. С. 36–37.
2. *Швец И.С., Иванов В.В.* Функция распределения веществ в неравновесных процессах при электрическом взрыве проводников // Электрический разряд в жидкости и его применение. Киев, 1977. С. 46–49.
3. *Бондаревская Т.В., Лобанова Г.Л.* К вопросу о механизме реакций разложения рабочих жидкостей при электрическом импульсном пробое твердых тел // Электрический разряд в жидкости и его применение в технологии машиностроения и металлообработки. Киев, 1976. С. 77–79.
4. *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. М., 1977.
5. *Мельникова А.Н.* Некоторые вопросы химии электрогидравлического эффекта / Дис. докт. хим. наук, 1964.
6. *Гинберг А.М., Бичерова И.А., Кравченко Л.Л.* Механизм воздействия ультразвука и электрогидравлического эффекта на процесс пассивации металлов // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. М., 1983. С. 35–36.
7. *Месеинов М.Ю., Онищук В.А., Шантарович В.П.* Восстановительный взрыв окиси цинка. ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 7. С. 1444–1446.
8. Окисление углеводов в жидкой фазе / *Ред. Н.М. Эмануэль.* М., 1959.
9. *Юцишина А.Н., Малюшевский П.П.* Интенсификация процессов окисления в технологии водоочистки // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 3. С. 306–310.
10. *Малюшевский П.П., Катаев Н.М., Малюшевская А.П.* Установление акустических характеристик подводных электрических разрядов и среды // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 25–28.
11. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1983.
12. *Малюшевский П.П., Базилевский В.М., Окунев В.М. и др.* О возможности использования электрогидравлического эффекта для дробления и выщелачивания шлаков заводов вторичного алюминия // Сб. тр. инс. “Гипроцветметобр. Вып. XXXVI”. М., 1972. С. 14–16.
13. *Малюшевский П.П., Базилевский В.М., Окунев В.М.* Дробление шлаков с помощью электрогидравлического эффекта // Научно-технический бюллетень ВИЛСа: “Технология легких сплавов”, 1971. 14. № 8. С. 23–26.
14. *Вишневский В.Б., Годованная И.Н.* Электрогидравлическое разрушение оксидов. Киев, 1989.
15. *Годованная И.Н., Вишневский В.Б., Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г.* Растворимые формы азота при электровзрыве в воде // Химическая технология. 1986. № 2. С. 63–65.
16. *Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П.* Применение электрогидравлической обработки для получения высокостабильных тиксотропных дисперсных систем // Вісник Академії наук УРСР. 1984. №1. С. 64–71.
17. *Кривицкая З.К., Гуйтур В.И., Малюшевский П.П. и др.* Свойства цементно-песчаных растворов, затворенных на активированной электрическим разрядом воде // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 26–27.
18. *Опекунов В.В., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г.* Активация печного шлама электро-взрывным методом // Электронная обработка материалов. 1986. № 3. С. 33–35.
19. *Малюшевский П.П., Горovenko Г.Г., Годованная И.Н., Вишневский В.Б.* Образование соединений азота в воде под действием электрического взрыва // Основные проблемы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1980. С. 69–73.
20. *Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н. и др.* О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 40–45.
21. *Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П., Ляпис Д.Н., Круглицкий Н.Н.* Поведение дисперсных систем при электрогидравлической обработке // Разрядно-импульсные технологические процессы. Сб. научн. трудов. Киев, 1982. С. 82–90.
22. А. с. СССР № 588891. Коллоидная установка / *П.П. Малюшевский, Г.Г. Горovenko.*
23. А. с. СССР №1054969. Электрогидравлический диспергатор / *П.П. Малюшевский.*
24. Патент СССР №1820898. Электровзрывной реактор. *Малюшевский П.П.*

25. А. с. СССР №626192. Устройство для приготовления растворов / П.П. Малюшевский, А.П. Агишев, А.Г. Муха и др.
26. Круглицкий Н.Н., Горovenko Г.Г., Малюшевский П.П. Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
27. Исследование механизма изменения физико-химических свойств воды и силиконовых жидкостей под действием электрического взрыва. Отчет //ПКБЭ АН УССР. Рук. П.П. Малюшевский; ГР № 01.84.0002054; инв. ; 02.86.01078841. Николаев, 1986.
28. Рашкович Л.Н. Скоростное выращивание из растворов крупных кристаллов для нелинейной оптики // Вестник Академии наук СССР. 1984. № 9. С. 15–19.
29. Урываева Т.Д. Влияние омагниченной воды на физико-химические свойства белито-шламового цемента / Изв. СА АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. Вып. 6. № 14. С. 195–108.
30. Дрозд А.С. Магнитная обработка воды для повышения прочности бетона // Автомобильные дороги. 1971. №1. С. 15–16.
31. Аделицкая Р.В., Приходченко, Н.А., Скалозубов М.Ф. Влияние режимов магнитогидродинамической обработки воды на прочность цементного камня // Научн. труды Новочеркасского политех. института. 1970. № 217. С. 85–88.
32. Улазовский В.А. Исследование влияния магнитной обработки на физико-химические процессы твердения цементов / Автореф. дис. докт. техн. наук. Минск, 1975.
33. Тезисы докл. VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Минск, октябрь 1977). Минск, Наука и техника, 1977.
34. Гидратация и твердение вяжущих: Тез. докл. и сообщений (Уфа, 19–21 марта 1978). Уфа, 1978.
35. Шестоперов С.В., Зацепин Н.В. Новые методы в области цементного бетона. М., 1949.
36. Мчедлов-Петросян О.П., Салон Г.А., Сидорович Я.И. Контроль твердения цементов и бетонов. Киев, Будівельник, 1969.
37. Ратинов В.В., Шейкин А.Е. Современные воззрения на процессы твердения цемента и пути их интенсификации. М., 1965.
38. Вагнер Г.Р., Детков В.П. Влияние нестационарных режимов гидратации цемента в период формирования структуры на физико-химические свойства камня. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. 1976. Вып. 8. С. 23–24.
39. Глеккаль Ф.А., Копп Р.З., Ахмедов К.С. Гидратация портланд-цемента на ранних стадиях в присутствии высокомолекулярных ПАВ // Твердение цемента. Уфа, НИИПромстрой, 1974. С. 320–323.
40. Гасюк Г.Н., Савчук В.П. О влиянии ультразвука на процесс кристаллизации вещества // Акустика и ультразвуковая техника. Вып. 13. Киев, 1978. С. 19–22.
41. Малюшевский П.П. Физические аспекты механизма виброимпульсной интенсификации процессов кристаллизации из расплавов // Электрогидроимпульсная обработка кристаллизующихся металлов и сплавов. Киев, 1990. С. 39–45.
42. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1957.
43. Гулый Г.А., Малюшевский П.П., Кривицкий Е.В. и др. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта. М., 1977.
44. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Малюшевский П.П., Корытов В.А. и др. Исследование механизма виброимпульсного воздействия на процесс формирования структуры слитка ЭШП // Спецэлектрометаллургия. Вып. 5. Киев – М., 1978. С. 73–76.
45. Корытов В.А., Ефимов В.А., Малюшевский П.П. и др. О влиянии виброимпульсной обработки на процесс формирования отливок и слитков // Литые износостойкие материалы. Киев, 1978. С. 126–129.
46. Корытов В.А., Малюшевский П.П., Сладкошteeв В.Т. и др. Разработка и исследование метода интенсификации процессов кристаллизации металлических расплавов и затвердевания слитков с помощью виброимпульсного воздействия // Новое в теории и практике электрогидравлического эффекта. Сб. научн. трудов. Киев, 1983. С. 95–99.
47. Саркисов А.А., Попов И.А., Лукьянов А.А. О механизме конденсации паровых пузырьков в пароводяной смеси при воздействии ударных нагрузок // Инженерно-физический журнал. 1972. 22. № 3. С. 429–434.
48. Лопатин В.В., Крешиев Д.А., Сатановский А.Л. Теплообмен при нагреве вязких жидкостей // Тепло- и массообмен в химической технологии. Киев, 1967. С. 78–85.

49. *Бабеня Л.А., Головейко А.Г., Новикова В.И. и др.* Интенсификация испарения жидкостей под действием слаботоочного высоковольтного разряда // Инженерно-физический журнал, 1986. 4. № 6. С. 951–958.
50. *Kamenskyy D., Schtereva I., Petrov L.* Reaction network for the synthesis of methanol from H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> on copper catalyst Heterogeneous Catal: Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp., Bourgas. Sept. 29 – Oct. 3, 1991. Pt.2. Vratza, 1991. P. 637–642.
51. *Feng Y., Niiranen J., Gutman D.* Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane1 methyl radical production on 1% Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Phys. Chem. 1991. 95. № 17. С. 6558–6563.
52. *Черняк В.И., Козур М.Г., Козак С.И.* О роли марганцевого катализатора в процессе зарождения цепей // Тез. докл. Всесоюзной конф. «Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья». 17–20 сентября 1991. Харьков, ХПИ, 1991. С. 47–48.
53. *Chen Zhenzeng, Li Shaofen, Liro Hui.* Reaction kinetics of cyclohexan steam reforming // Petro Chem. Technol. 1991. 20. № 12. P. 845–850.
54. *Малиновский Е.К., Сивалов Е.Г.* Модификация анионитов в низкотемпературной плазме аммиака // Журн. прикл. химии. 1991. 64. № 5. С. 1009–1013.
55. *Levin Zou.* Planar traveling waves in the oscillatory oxidation of CO over polycrystalline catalysts // J. Chem. Phys. 1991. 95. № 5. P. 1815–1825.
56. *Kordulis C., Latsios H., Lycourghiotis A., Pomonis P.* Kinetics of N<sub>2</sub>O decomposition on Fe<sup>3+</sup> supported on pure and Li-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. 86. №1. P.185–187.
57. *Funabiki M., Yamada T., Kayano K.* Autoexhaust catalyst // Catal Today. 1991. 10. № 1. P. 33–43.
58. *Старчевский В.Л., Куза Р.И., Мокрый Е.Н.* Ультразвуковая активация катализаторов окисления углеводородов // Тез. докл. всесоюзной конф. “Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья. 17–20 сент. 1991. Харьковский политехн. ин-т”. Харьков, 1991. С. 46–47.
59. *Кайоро Амито, Гензо Хашизуме.* Механо-химические эффекты дробления в реакции Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO // J. Chem. Soc. Jap. and Ind. Chem. 1991. № 10. С. 1438–1443.
60. *Трофимова Л.П., Малюшевский П.П., Вовченко А.И., Шамко В.В.* О выборе режимов электрического взрыва для синтеза плотных модификаций углерода // Электрогидроимпульсная обработка металлов давлением. Сб. научн. трудов. Киев, 1979. С. 91–103.
61. *Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н., Малюшевский П.П.* Исследование возможности использования электрического взрыва проводников для получения ферромагнитных жидкостей // Разрядно-импульсная технология. Киев, 1978. № 4. С. 35–42.
62. *Фоминский Л.П., Розенская Т.В.* Особенности порошка, полученного электроэрозионным диспергированием алюминия в воде // Порошковая металлургия. 1984. № 10. С. 211–212.
63. *Поляков В.Н., Сиакян Л.С., Савченков Э.А. и др.* Электрофоретические алюминиевые покрытия на стали // Порошковая металлургия. 1982. №4. С. 23–27.
64. *Большаков Г.Ф.* Проблемы и перспективы совершенствования методов переработки нефти // Вестник АН СССР. 1987. № 9. С. 86–95.
65. *Булатов А.И.* Наука и нефть // Нефтяное хозяйство. 1991. № 9. С. 14–15.
66. *Исаков Я.И., Миначев Х.М.* Последние достижения и тенденции развития катализа на цеолитах // Успехи химии. 1982. Вып. 12. Т. 4. С. 2069–2095.
67. *Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Горovenko Г.Г. и др.* Влияние электрогидравлической обработки на свойства некоторых кремний-органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 61–63.
68. А. с. СССР, №837064. Способ получения топлив / П.П. Малюшевский, Г.Г. Горovenko, А.И. Ивлиев и др.

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.