

## **ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ В ЦЕЛЯХ СТАБИЛИЗАЦИИ СОЦИАЛЬНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ**

Изучены кинетические закономерности изменения гранулометрического состава графита в процессе его электроимпульсного диспергирования, и установлена зависимость степени измельчения от энергетических параметров разряда. Показано, что результаты исследования могут быть использованы для изготовления пористых электродов для электрокоагуляционной очистки воды в целях стабилизации возникающих рисков.

В ряде источников указано [1], что водоподготовка и водоочистка, применяемые в теплоэнергетике вызывают экономические, экологические и социальные риски, вероятность которых может изменяться в зависимости от стабильности работы оборудования, которое производит водоочистку. Стабильность работы оборудования зависит от различных факторов, в результате чего на выходе получают нестабильный состав очищаемой воды. Особую опасность с точки зрения социальных рисков представляет изменение величины рН воды которая сбрасывается в окружающую среду.

Стабилизация значения рН независимо от характера работы установки водоочистки, а следовательно, и стабилизация вероятности социальных и экологических рисков может быть выполнена достаточно просто путем введения дополнительного электродного блока, использующего графитовые электроды. Электрокоагуляционная очистка воды с использованием графитовых электродов стабилизирует значение рН на уровне 8,0—8,9, что обеспечивает нормативные показатели сетевой и питательной воды для открытых систем теплоснабжения.

Одной из главных проблем такого метода стабилизации уровня риска является то, что производительность электрокоагуляционной установки с графитовыми электродами в значительной степени зависит от активной площади этих электродов. Поэтому для обеспечения приемлемой производительности необходимо ставить электроды большой суммарной площади поверхности, что приводит к увеличению габаритов

установки и увеличению энергопотребления, что экономически нецелесообразно.

Этого можно избежать, если использовать пористые графитовые электроды. Известно, что суммарная активная поверхность такого электрода в несколько раз больше, чем активная поверхность сплошного электрода. При этом необходим свободный доступ воды к дисперсным частицам, из которых состоит электрод. При создании таких электродов необходимо правильно выбрать размер дисперсных частиц углерода и пористость электрода. Активная поверхность электрода возрастает прямо пропорционально уменьшению диаметра частиц, однако этот диаметр не может быть сколь угодно мал, так как при изготовлении таких электродов необходимо производить спекание и отжиг для повышения прочности и образования пор. Установлено, что наиболее эффективно процесс стабилизации рН происходит при размерах частиц графита размером 2—6 мкм и при объеме пор порядка 38% от общего объема электрода. Порошкового углерода необходимой дисперсности и необходимых марок чаще всего на рынке нет или же он стоит достаточно дорого. Поэтому при изготовлении установки с графитовыми пористыми электродами производителю приходится организовывать цикл изготовления этих электродов одной из важнейших частей которого является диспергирование, которое можно производить различными методами, получая необходимую дисперсность.

В последние годы достаточно широко исследуются возможности применения электрофизических методов диспергирования, к которым относится электроимпульсная технология, представляющая собой разрушение материалов в жидкости под действием электрического разряда [2—4]. Способ позволяет при малой длительности импульса воздействия на материал выделять в рабочем объеме весьма большие количества энергии, в той или иной форме расходуемой на процесс диспергирования материала. Способ базируется на отличных явлениях по сравнению с традиционными механическими способами измельчения.

К числу факторов [2—4], воздействующих на обрабатываемый материал при электрическом пробое жидкой среды, относятся: 1) высокие и сверхвысокие гидравлические давления; 2) механические действия импульсно проходящих ударных волн звуковых и сверхзвуковых скоростей; 3) значительные импульсные линейные перемещения больших объемов жидкости (так называемый запаздывающий поток); 4) мощные импульсно возникающие кавитационные процессы; 5) интенсивные инфра- и ультразвуковое излучения; 6) резонансные явления с амплиту-

дами, позволяющими осуществить взаимное резонансное отслаивание друг от друга частиц многокомпонентных твердых тел; 7) мощные импульсные электромагнитные поля разряда.

Исследования показывают, что каждый из этих факторов оказывает на жидкость и объекты, помещенные в нее, самые разнообразные физические, механические и химические воздействия. При этом каждый из действующих факторов оказывает превалирующее воздействие при различных процессах разрушения. Так, при грубом измельчении основным фактором воздействия является ударная волна, при тонком измельчении — кавитационные процессы.

Практическое использование электрического разряда в жидкости для разрушения материалов (измельчения, тонкого диспергирования) значительно опередило изучение теоретических основ механизма разрушения [4, 5]. Этому способствовало и то обстоятельство, что длительное время действия электрического разряда полностью отождествлялось с действиями взрывчатых веществ, при этом не принимался в расчет ряд действующих факторов, присущих только электрогидравлическому разряду. Однако в процессах разрушения используются все явления, возникающие при электрическом пробое жидкости.

В настоящее время определились две основные точки зрения на механизм разрушения взрывом. Первая — основывается на теории разрушения материалов под действием прямой ударной волны. Разрушение происходит вследствие развития радиальных трещин, возникающих под влиянием тангенциальных напряжений в падающей волне сжатия [6]. Сторонники второй точки зрения исходят из того, что разрушение происходит вследствие растягивающих напряжений, возникающих при отражении волны сжатия от свободной поверхности частицы или от составных частей материала различной акустической жесткости. Как известно, предел прочности на растяжение материалов значительно ниже их предела на сжатие, что и определяет эффективность ударной волны на материал. Этому способствует тот факт, что предел прочности материалов практически значительно ниже теоретического вследствие различных неоднородностей, внутренних дефектов структуры и т. д. По Бауму Ф.А. [7] разрушение взрывом протекает под действием совокупности факторов: продуктов детонации, ударных волн и волн разгрузки. Отдельные положения теории взрыва могут быть использованы для объяснения механизма электроимпульсного измельчения.

В процессах тонкого диспергирования материалов более существенную роль играют послеразрядные явления, связанные с образованием кавитационной полости и порождаемого ею потока жидкости, при-

водящие к возникновению больших градиентов напряжения и существенному увеличению вероятности измельчения [4]. Перемещение частиц материала в высокоскоростном потоке жидкости приводит к их взаимному истиранию, расколу при ударе о стенки камер или специальные отражающие поверхности. Многие материалы эффективно разрушаются в процессах электроимпульсной технологии под влиянием кавитационных явлений, когда устремляющаяся с высокой скоростью в кавитационную плоскость жидкость наталкивается на твёрдую преграду. При этом давление вначале резко возрастает, а затем быстро падает. При таком воздействии напряжения достигают величин, превышающих значения предела прочности любых материалов, и характеризуются ярко выраженной локальностью и неравномерностью. Они вызывают поверхностное микротрещинообразование в материале и эрозионный унос последнего. Поскольку кавитационные явления сопутствуют основным (ударной волне и высокоскоростным струям, вызывающим макроразрушение материала), для каждого последующего импульса они как бы выполняют подготовительную работу. Однако в разрядноимпульсной технологии сверхтонкого измельчения материалов кавитационные явления вполне самостоятельный инструмент основного процесса.

В процессе разрушения положительную роль играют газовые микрополости, находящиеся в толще материала. Жидкость, сжатая высоким давлением за фронтом ударной волны, устремляется в сторону слабосопротивляющегося сжимаемого газа, по пути интенсивно "вскрывая" микротрещины. В ближней зоне границы газовой полости распространяется волна разрежения, за фронтом которой избыточное давление мгновенно исчезает, вызывая локальную разгрузку материала и растягивающие напряжения в нем.

Ударная волна — мощный генератор дефектов структуры, при высокой концентрации которых облегчаются диффузионные процессы.

Как уже указывалось, теория разрушения материалов основана на допущении, что в материале имеются дефекты — внутренние источники концентрации напряжения. Поскольку процесс разрушения производится в жидкой среде, в поры измельчаемого материала проникает жидкость, снижающая его прочность. При нагружении материала ударной волной около концентратора напряжения возникает сложное напряженное состояние, которое может вызывать хрупкое или другие виды разрушения. Первоначальная система микротрещин создается проходящей ударной волной, а раскрытие трещин происходит под действием поля напряжения между ударной волной и движущейся границей послеразрядной полости. Большое значение для эффективного разрушения

имеет величина импульса ударной волны. Короткий импульс давления может не охватить всей ширины фронта разрушения, т. е. в момент вхождения его через данное сечение частицы появится некоторое число трещин, но волны разгрузки от него не успеют охватить весь материал и фронт разрушения будет отставать от волны давления. Это приведёт к непрерывному уменьшению давления и остановке фронта разрушения. Разрушение вещества происходит более интенсивно, если обеспечивается поглощение хотя бы части энергии, переносимой ударной волной. Поглощение энергии зависит от частоты возмущения. Ударная волна обладает бесконечно большой скоростью нарастания давления. С увеличением крутизны фронта волны давления (повышением частоты возмущения) возникают большие ускорения двух соседних элементов вещества твердого тела и на границах раздела появляются большие напряжения растяжения и сдвига. Уменьшение крутизны фронта до небольших конечных значений приводит к уменьшению силы, перемещающей элементы вещества, и соответственно, к снижению эффективности измельчения. Влияние остальных факторов, действующих на процесс разрушения материалов, менее изучено и требует экспериментальной проверки.

В данной работе продолжены исследования по определению условий формирования разряда в системе вода-графит, а также рассмотрено влияние природы ПАВ и их водных растворов на вероятность пробоя и диспергируемость водных суспензий графита.

Для исследований были использованы ПАВ и системы стабилизации, обеспечивающие агрегативную устойчивость частиц графита в смазочно-охлаждающих жидкостях.

Для агрегативной стабилизации графита были исследованы следующие ПАВ: ди- (этилгликолевый) — эфир натриевой соли сульфоянтарной кислоты (стеарокс-6 и стеаркс-920), лигносульфонаты и др. Их оптимальное количество в СОЖ составляет 0,05–0,10 (по массе), при этом доля лигносульфонатов должна быть больше (порядка 0,5%).

Для повышения агрегативной устойчивости, кроме ПАВ, исследовали водорастворимые полимеры: полиакриламид, поливиниловый спирт, декстрин, метил-, карбоксиэтил- и оксиэтилцеллюлозу, полиакриловую кислоту с резкой трехмерной сшивкой (сакап), импортные аналоги оксиэтилцеллюлозы (Natrastol) и сакапа (Carbopol, Yelgard). Было найдено, что наилучшими стабилизаторами являются, полиакриламид и оксиэтилцеллюлоза. При этом необходимое содержание в СОЖ водорастворимых полимеров составляет 0,1–0,5%.

Для проведения экспериментов были использованы следующие марки естественного графита Завальевского месторождения: С-1 и С-2 по ОСТ 6208-431-75, высокодисперсный графит (вибрационный) С-00 с размером частиц первичных 1–2 мкм и С-0 с размером первичных частиц 1–4 мкм.

Определение электропроводности водных растворов ПАВ определяли на кондуктометре ММ-34-0,4 по величине электрического сопротивления.

Исследования проводились на стационарной установке, состоящей из генератора импульсных напряжений (ГИН) и приемника энергии — закрытой камеры, выполненной с электродной системой линейной геометрии.

Проведенные нами исследования показали, что система графит-вода при наличии в жидкости высокодисперсных частиц графита, соединенных в агрегаты, становится высокопроводящей системой, препятствующей формированию разряда, либо сопровождается возникновением нестабильного разряда, характеризующегося высокими утечками тока в предпробойной стадии и понижением мощности. В результате этого комплекс явлений, характеризующий стабильный разряд, не реализуется и измельчение графита не осуществляется, либо степень его весьма низкая, а продолжительность процесса увеличивается. Для осуществления пробоя системы графит-вода проведены эксперименты по определению электропроводности системы с введением химических агентов и без них.

Для исследований приготавливалась 5 и 10%-ная суспензия вибрационного графита в дистиллированной воде и подверглась обработке электроимпульсными высоковольтными разрядами при следующих параметрах:  $U = 20\text{--}40$  кВ,  $f = 5\text{--}6$  Гц,  $C = 0,26$  мкФ, при исходной электропроводности дистиллированной воды  $\kappa = 3 \div 3,9 \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>. Аналогично готовились суспензии графита в растворе стеарокса-6 (0,4%), смеси стеарокса-6 и карбопола (0,4 + 0,05%) и подвергались электроимпульсной обработке. По окончании процесса суспензию анализировали на дисперсность на седиментометре СВ-2 и микроскопе МБИ-6. Вероятность пробоя графита определялась по величине амплитуды напряжения на универсальном осциллографе С1-70. Вероятность пробоя суспензии вибрационного графита при различной величине напряжения и концентрациях графита приведена в табл. 1.

Вероятность пробоя суспензии графита

Концентрация графита	Наименование ПАВ	Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	Вероятность пробоя % при напряжении, кВ		
			20	30	40
5	—	$1,77 \cdot 10^{-1}$	12	27	42
10	—	0,72	8	16	28
5	стеарокс-6	$1,94 \cdot 10^{-2}$	50	75	96
10	стеарокс-6	$3,85 \cdot 10^{-2}$	35	60	85
5	стеарокс-6+ карбопол	$1,92 \cdot 10^{-2}$	51	75	98

Представленные данные показывают, что при введении стеарокс-6 вероятность пробоя суспензии возрастает в 2 раза (с 27 до 60–75% при 30 кВ) и удельные энергозатраты уменьшаются в 1,5–1,6 раза.

Для выбора вида ПАВ и его оптимальной концентрации для формирования разряда при электроимпульсной обработке суспензии в табл. 2 приведена электропроводность суспензий графита при различных концентрациях ПАВ (11–40 кВ). Анализ представленных данных показывает, что электропроводность суспензии с увеличением концентрации стеарокса-6 понижается незначительно, присутствие карбопола повышает электропроводность, а в смеси стеарокс-6 с карбополом электропроводность изменяется на незначительную величину, оставаясь в пределах, при которых возможен стабильный разряд в системе. В табл. 3 приведена электропроводность суспензии графита в зависимости от концентрации ССБ.

В отечественной промышленности широкое распространение для стабилизации графитовых суспензий получила сульфитно-спиртовая барда (ССБ). Она имеет ряд преимуществ по сравнению с другими веществами. Прибавление даже небольших количеств ССБ резко увеличивает стабильность суспензий. Её активность практически не меняется в широких пределах pH. Суспензии, стабилизированные ССБ, обладают большей сопротивляемостью коагулирующему воздействию электролитов.

Как следует из данных табл. 3 электропроводность суспензии графита при введении ССБ с повышением концентрации возрастает на два порядка, а так как для стабилизации суспензии необходимо около 3–4% ССБ, то при пробое такой системы наблюдается нестабильный разряд и эффект дезагрегации низкий. При введении малых concentra-



ций ССБ (порядка 0,2%) эффективность дезагрегации резко возрастает кратковременно, так как дальнейшей стабилизации суспензии не происходит из-за недостатка ССБ и разрушенные агрегаты вновь соединяются.

Таким образом, надежность пробоа системы графит-вода определяется природой ПАВ и его концентрацией. Наиболее эффективным агентом для электроимпульсного пробоа системы графит-вода является стеарокс-6 и система стеарокс-6 + карбопол.

Таблица 2

**Электропроводность суспензий графита при различных концентрациях ПАВ**

Концентрация графита в суспензии, %	Наименование ПАВ	Электропроводность суспензий $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}\cdot 10^{-2}$ при концентрации ПАВ, %						
		0,005	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2
5	стеарокс-6	—	2,03	1,95	1,94	1,83	1,85	1,85
10	— " —	—	3,94	3,87	3,85	3,36	3,41	3,41
5	карбопол	1,95	2,04	2,15	2,39	—	—	—
5	стеарокс-6 + карбопол	—	1,95	1,95	1,92	1,70	1,65	1,64

Таблица 3

**Электропроводность суспензий графита при различных концентрациях ССБ**

Концентрация графита в суспензии, %	Электропроводность суспензий $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}\cdot 10^{-2}$ при концентрации ПАВ, %							
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2	3	4
5	$4,3\cdot 10^{-2}$	$7,17\cdot 10^{-2}$	$1,02\cdot 10^{-1}$	$1,19\cdot 10^{-1}$	$1,43\cdot 10^{-1}$	$4,8\cdot 10^{-1}$	0,52	0,51

Анализ литературных данных [4, 5, 8] свидетельствует о том, что методы измельчения, базирующиеся на разрядноимпульсной технологии применительно к процессам грубого измельчения по ряду показателей, в частности, по производительности измельчительных устройств и энергозатратам уступают механическим методам. Однако для процессов тонкого и сверхтонкого измельчения, когда эффективность механических методов резко падает, электроимпульсный способ полу-



чает значительное преимущество благодаря ранее указанным его особенностям и может оказаться вполне конкурентоспособным и перспективным для практического использования. Исходя из этого, проведены исследования кинетики измельчения графита электроимпульсным способом для определения возможности метода и его рациональной сферы применения, а также статистического накопления исходных данных для возможности их теоретической интерпретации. Рассмотрено влияние следующих факторов на эффективность процесса измельчения исходной дисперсности графита, энергетических параметров, природы ПАВ, и других.

На рисунке представлены кинетические кривые процесса измельчения графита С-1 в присутствии ПАВ (стеарокс-6)-0,4%, концентрации графита в растворе -15%. Измельчение проводилось при емкости накопителя - 0,26 мкФ, рабочем напряжении 15, 25, 30, 35 кВ. Кинетический анализ процесса разрушения графита показывает, что в начальный период измельчения наиболее интенсивно происходит диспергирование более крупных фракций графита. Прирост наиболее мелких фракций графита (2 и менее мкм) начинается после предварительного накопления до соответствующей величины промежуточных фракций размером частиц 3-5 мкм, что было отмечено в работе [9].

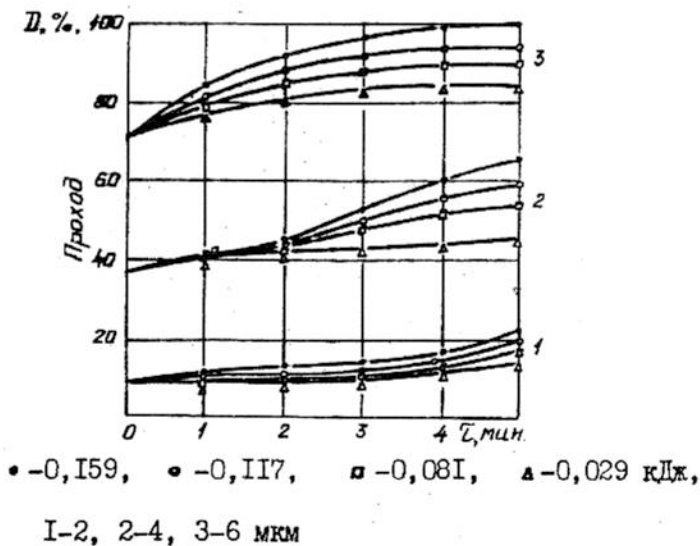


Рисунок. Зависимость содержания дисперсной фракции от энергии импульса и длительности обработки

При электроимпульсном измельчении грубодисперсных проб графита было отмечено, что эффективность процесса измельчения, как правило, мало зависит, от природы ПАВ. Однако с увеличением степени дисперсности исходного графита, подвергаемого дальнейшему электроимпульсному измельчению, эффективность процесса значительно увеличивается при использовании ПАВ и зависит от их природы.

Эффективность процесса диспергирования графита с использованием импульсных электрических зарядов в значительной степени определяются величиной энергии единичного импульса, характеризующей ёмкостью и рабочим напряжением пробоя системы.

В таблице 4 представлены экспериментальные данные по диспергированию графита С-1 при различных напряжениях. Измельчение в данной серии опытов проведено с использованием в качестве ПАВ системы стеарокс-6 + карбопол, концентрация графиту в водной суспензии 10%, ктеарокс-6 — 0,4%, карбопол — 0,1%, ёмкость накопителя — 0,26 мкФ, межэлектродные расстояния — 0,015 м.

Таблица 4

**Гранулометрический состав графита С-1 после электроимпульсной обработки при различных напряжениях**

Размер частиц, мкм, менее	Гранулометрический состав, % при напряжениях, кВ			
	0	10	15	35
1	2,8	43,6	5,1	9,6
2	9,6	17,8	19,4	29,0
3	15,4	36,0	40,0	51,0
4	25,0	53,4	56,2	55,4
6	61,0	80,4	76,6	81,0
8	46,0	93,0	90,0	93,0
10	91,3	—	—	—

Общая энергетическая характеристика процесса измельчения вышеуказанных проб графита представлена в табл. 5.

## Энергетические параметры электроимпульсной обработки графита С-1

Показатели	Единицы измерения	Напряжения, кВ		
		10	15	35
Время обработки	с	120	120	120
Частота подачи импульсов	Гц	7	4,5	2
Количество импульсов	шт.	840	540	120
Энергия единичного импульса	Дж	13	29,25	159,25
Общее количество энергии, выделившейся в разрядной зоне	Кдж	10,92	15,80	19,11
Удельные энергозатраты	кВт·ч/т	303,3	439	531

Результаты электроимпульсной обработки графита марки С-2 представлены в табл. 6. Удельные энергозатраты при 20 кВ составили 2080, при 40 кВ — 4160 кВт·ч/т.

Таблица 6

## Гранулометрический состав графита марки С-2 после электроимпульсной обработки при различных напряжениях

Размер частицы, менее, мкм	Гранулометрический состав, % при напряжениях, кВ			Параметры процесса и характеристики среды
	Исходный графит	20	40	
2	7	7,3	17	$C$ — 0,26 мкФ
3	11	22	36	$t$ — 480 с
4	20	42	64	$l$ — 0,015 м
6	51	54	81	стеарокс — 6–0,4%
8	80	83	97	карбопол — 0,1%
10	88	96	100	графит — 10%

Результаты проведённых экспериментов показали, что в области тонкого и сверхтонкого диспергирования энергозатраты при электроимпульсном диспергировании соизмеримы с энергозатратами при

механических способах измельчения; при диспергировании графита С-2 энергозатраты значительно повышаются, что позволяет сделать вывод о целесообразности диспергирования электроимпульсным способом частиц графита, прошедших предварительное измельчение до размеров 5 мкм и менее. Результаты исследований могут быть использованы при изготовлении пористых электродов для электрокоагуляционной очистке воды.

## Литература

1. Урядникова И. В., Лебедев В. Г. Оптимизация режимов работы электрокоагуляционной установки для уменьшения риска работы теплогенерирующего оборудования // Холодильна техніка і технологія. — Одеса, 2003. — № 5 (85). — С. 61—63.
2. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта / Под ред. Г. А. Гулого — М.: Машиностроение, 1977. — 320 с.
3. Основы разрядно-импульсной технологии / Малюшевский П. П. — Киев.: Наукова думка, 1983. — 272 с.
4. Разрядно-импульсная технология обработки минеральных сред / Таврилов Г. Н., Горовянко Г. Г., Малюшевский П. П., Рябинин А. Г. — Киев.: Наукова думка, 1979. — 210 с.
5. Толстых А. Б. Электрический разряд в жидкости и его применение. — Киев.: Наукова думка, 1977. — С. 157—160.
6. Арсентьев В. В. К теории развития канала импульсного электрического разряда в жидкой среде / Сб. докладов IV Межвуз. конф. по пробою диэлектриков и полупроводников. Томск, 1963. — Л.: Энергия, 1964. — С. 199—206.
7. Баум Ф. А. Процессы разрушения горных пород взрывом / Взрывное дело, 1963. — № 52 / 9. — С. 262 — 285.
8. Основы электроимпульсной дезинтеграции и перспективы применения её в промышленности / Коляцкий И. И., Курщ В. И., Финкельштейн Д. А., Цукерман В. А. / Обогащение руд. — Л.: 1980. — № 2. — С. 6—11.
9. Новицкая Н. М., Пономарёв В. М. Диспергирование графита с использованием импульсных электрических разрядов. — в кн.: Разработка теории и конструктивного оформления машин и аппаратов интенсивного действия с учётом зернистых материалов. Межвуз. сб. науч. тр. — Иваново: 1984. — С. 55—59.