

ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ СИСТЕМ ЄМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ ВОДИ

Д.В. Кудін, І.В. Гурін, Г.В. Таран, В.І. Голота, О.М. Буколов, Л.М. Завада
*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,
Харків, Україна*

E-mail: kudin@kipt.kharkov.ua; тел./факс +38(057)335-39-83

Розроблено методику виготовлення вуглець-вуглецевих електродів із фреймом на основі термічно розширеного графіту та титановими контактами. Показано, що виготовлені електроди мають високі електричні та механічні властивості. Експериментально встановлено, що перехідний контактний опір у системі «титановий контакт–карбоновий фрейм–вуглецева тканина» становить 0,2...0,3 Ом, що приблизно дорівнює питомому опору вуглецевої тканини.

ВСТУП

Атомна енергетика завжди позиціонувала себе, як екологічно чиста енергетика відносно теплової з мінімальним впливом на навколишнє середовище. Але в процесі експлуатації об'єктів атомно-промислового комплексу утворюється значна кількість радіоактивних відходів, які потребують коштовних технологій переробки або захоронення. Значна частка цих відходів є низькоактивними рідкими стоками, які утворюються як під час виробництва та утилізації ядерного палива, так і при експлуатації об'єктів атомно-промислового комплексу внаслідок потрапляння невеликої кількості радіоактивних ізотопів у воду.

Традиційні методи дезактивації таких відходів є коштовними, неефективними і призводять до накопичення твердих радіоактивних відходів. Наприклад, при використанні іонно-обмінних технологій утворюється значна кількість відпрацьованих іонно-обмінних смол, що вміщують радіоактивні іони. А випарювання низькоактивних рідких відходів потребує значних енергетичних витрат. Альтернативою випаровуванню є іонно-обмінні технології. Саме до таких технологій відноситься запропонована в роботі ємнісно-деіонізаційна методика очищення низькоактивних (> 10⁵ Бк/л) рідких радіоактивних відходів з використанням мезопористих вуглецевих матеріалів.

Виходячи з того, що низькоактивні рідкі відходи – це головним чином водні розчини з незначним вмістом радіоактивних іонів, метод ємнісної деіонізації (ЄДІ) виглядає найбільш привабливим для очищення таких низькоактивних (> 10⁵ Бк/л) рідких відходів. В основу ЄДІ покладено принцип сорбції/десорбції іонів, розчинених у воді, на високорозвиненій поверхні мезопористих вуглецевих матеріалів під дією прикладеного електричного поля.

Завдяки створенню у середині 90-х років, вуглеволоконних матеріалів з високорозвиненою внутрішньою поверхнею (800...2000 м²/г) у багатьох провідних наукових державах світу (США, Нідерланди, ПАР, Австралія, КНР, Італія тощо) проводяться дослідження з ємнісної деіонізації розчинів (capacitive deionization, CDI).

Перспективність цієї технології зумовлена тим, що в ній в процесі видалення не застосовуються хімічні реагенти та не відбувається розкладання води на відміну від багатьох інших технологій. Вже створено перші системи для опріснення солоних вод та видалення іонів із розчинів, що використовують CDI-принцип [1–4].

Вуглеграфітові матеріали традиційно широко використовуються в якості електродів, особливо в агресивному середовищі. Широке застосування знайшли вуглецеві волокна, тканини та повсть, особливо піддаються процесам активації, яка призводить до значного збільшення питомої поверхні вуглецевих матеріалів. Проводяться дослідження з використання наноструктур (фулеренів, нанотрубок і нановолокон), графітових порошків, у тому числі й активованих, терморозширених графітів [5–7].

При цьому неминуче виникає проблема створення надійного електричного контакту з вуглецевим електродом. Серед основних методів підключення вуглецевих електродів превалюють механічні контакти, також широко поширені методи пайки контактів через попередньо нанесений, з використанням гальванічних методів осадження, шар міді та приклеювання за допомогою струмопровідного клею. Рідше застосовуються методи прямого паяння та зварювання.

Найбільш поширеними проблемами при електричному з'єднанні з вуглецем є проблеми з низькою хімічною та/або температурною стійкістю металів, механічною міцністю, високим електричним перехідним опором, корозійною стійкістю. Метою роботи була розробка методики створення електродів з надійними та ефективними електричними контактами на основі вуглецевих матеріалів.

МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Для вирішення зазначених проблем були проведені дослідження з розробки комбінованих методів створення вуглецевих електродів з одночасним формуванням електричних контактних груп.

В основу методики була покладена ідея створення електрода на основі активованої

вуглецевої тканини з формуванням вуглець-вуглецевого фрейма по його периметру. Такий фрейм повинен забезпечувати механічну міцність електрода та надійний й рівномірний по периметру електричний контакт, бути корозійно-стійким у сольових водних розчинах. При цьому при створенні такого фрейма фізико-хімічні властивості самої активованої вуглецевої тканини на робочій поверхні електрода не повинні погіршуватися.

Для формування фрейма було використано ультратонкий метод отримання вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу в атмосфері метану з використанням резистивного нагріву робочої зони шляхом прямого пропускання електричного струму.

Електроди виготовляли з активованої віскозної вуглецевої тканини марки «Бусофіт». Рулон тканини розмотували на розкрійному столі, після чого за допомогою спеціальних шаблонів розмічали на окремі електроди діаметром 100 мм і наносили по їх периметру шар фенольного лаку. Лак готували на основі фенолформальдегідної смоли марки СФ-11.

Для виготовлення електродів використовували чотири шари тканини. Для забезпечення надійного електричного контакту та механічної міцності, а також для відділення заготовок від оснастки після спікання використовували два кільця з фольги терморозширеного графіту (ТРГ) марки ТМГ-Л/В2-1х1000х1000 товщиною 1 мм. Кільця вирізали таким чином, щоб їх внутрішній і зовнішній діаметри відповідали внутрішньому і зовнішньому діаметрам фрейма електрода: 100 і 120 мм відповідно.

Для спікання електродів була розроблена і виготовлена спеціальна технологічна оснастка, зовнішній вигляд якої показаний на рис. 1.



Рис. 1. Зовнішній вигляд технологічної оснастки для спікання електродів

Як видно з рис. 1, оснастка для спікання представляла собою дві графітові чаші із циліндричними стінками, між якими затискалися заготовки електродів. Перший комплект оснастки був виготовлений з промислового графіту марок ГЕ-0 та МПГ-7 і мав товщину стінки 10 мм. Однак при використанні цієї оснастки для спікання електродів було виявлено, що потужності існуючих установок (40 В, 6000 А) виявилось недостатньо для розігріву заготовок. У зв'язку з цим комплекти

оснастки були виготовлені з графіту власного виробництва (марки ГЗП), питомий електроопір якого при кімнатній температурі в кілька разів вище, ніж у промислових графітів, і становить 8...20 мкОм·м. Бічні стінки були виготовлені профільованими у вигляді літери «Т». Такий підхід дозволяє значно знизити струмові навантаження і споживану потужність установки при дотримуванні заданого температурного режиму спікання.

При виготовленні електродів в їх конструкцію вводили металеві (титанові) ламелі. Ширина ламелей становила 10 мм, товщина – 0,5...1 мм. Для забезпечення надійного контакту по всій площині фреймів, що мають такі ламелі, одна з графітових чаш була виконана з відповідними пазами (див. рис. 1, вгорі, ліворуч). Глибина пазів відповідала товщині ламелей і становила 0,5...1 мм.

Процес спікання проводили в установці піролізу типу АГАТ-1.6. Задану кількість шарів підготовленої вуглецевої тканини з кільцями із ТРГ та ламелями укладали між двома графітовими чашами і затискали між електродами установки (рис. 2).

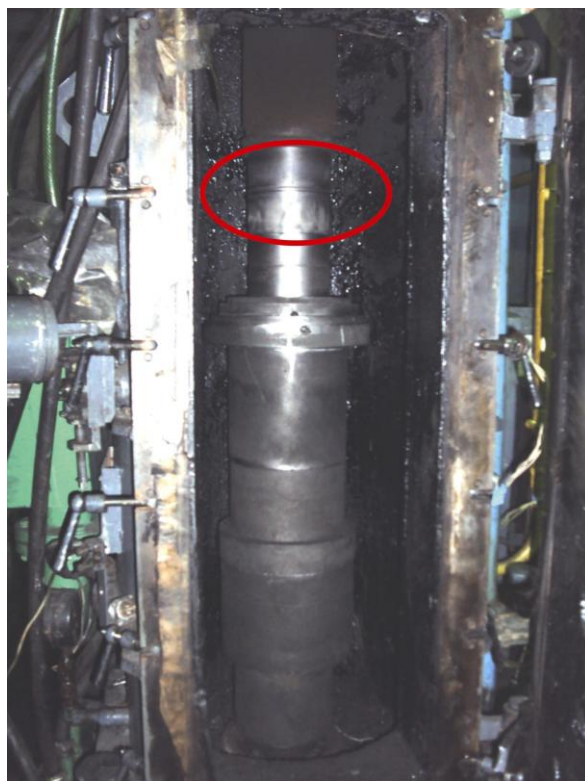


Рис. 2. Камера установки АГАТ-1.6 із встановленою заготовкою

Збірка встановлювалася таким чином, щоб через верхнє оглядове вікно можна було візуально спостерігати процес спікання. Після установки збірки камера герметизувалася та заповнювалася природним газом. До електродів прикладався напруга живлення, яка поступово підвищувалася до появи пробою на проміжку, який можна візуально спостерігати при появі крапок, що яскраво світяться в місці обтиску тканини. Температура світіння знаходилася на рівні ~1200...1500 °С. Після появи пробою розігрів у місці контакту лавиноподібно

поширювався по всьому діаметру, що призводило до появи світлового кільця. Після замикання такого кільця нагрів відключали.

Така поведінка збірки обумовлена наступними факторами:

– Просочення фенольним лаком значно підвищує електроопір вуглецевої тканини в місці контакту. Однак при нагріванні фенольна смола карбонізується і частково графітується, що призводить до утворення електропровідного шару склоуглецю. Враховуючи, що процес карбонізації є екзотермічним [8], це призводить до лавиноподібного протікання процесу.

– Процес карбонізації фенолформальдегідної смоли додатково підсилюється за рахунок осадження піролітичного графіту з природного газу (метану) завдяки термодеструкції (піролізу). При цьому вже навіть при температурах 1200...1500 °С, що візуально спостерігалися під час процесу на поверхні шару, осаджування графіту протікає з високою швидкістю. Осадження пірографіту призводить до формування пірографітової матриці, яка, в свою чергу, поліпшує електропровідність матеріалу.

– Обидва описаних процеси забезпечують спікання шарів вуглецевої тканини між собою, а також з терморозширеним графітом за рахунок формування в області спікання вуглець-вуглецевого композиту. Такий композит не тільки забезпечує хорошу електропровідність і надійний електричний контакт по всьому периметру електрода, але й має достатньо механічну міцність.

– Титанова ламель, що вставлена між шарами вуглецевої тканини, також розігрівається до зазначених температур, що призводить як до розплавлення титану і його приварювання до графітової тканини, так і до утворення карбідів, що додатково підвищує міцність з'єднання і забезпечує електричний контакт.

У таблиці приведені характерні режими спікання фреймів.

Параметри часу і потужності процесу спікання фреймів на установці АГАТ-1.6

Но- мер зраз- ка	Час з початку процесу, с	Напруга, В	Струм, А	Потуж- ність, кВт
1	40	15	670	10
	80	20	1650	33
	131	25	2800	70
	162	27	3350	90,5
2	15	15	2000	30
	60	22	3000	66
	85	23	4400	101,2
3	15	15	2000	30
	60	23	4000	92
	85	23	4400	101,2

Як можна бачити з наведеної таблиці, час спікання фрейма становить кілька хвилин. При цьому нагрів заготовки здійснюється лише безпосередньо в зоні формування фрейма, робоча ж

частина електрода (вуглецева тканина) знаходиться в захисній атмосфері і не встигає нагріватися. Такий підхід забезпечує збереження необхідних властивостей активованої вуглецевої тканини на робочій поверхні електрода. На рис. 3 показано сформований електрод з ТРГ фреймом та титановими ламелями.



Рис. 3. Зовнішній вигляд електрода після формування фрейму

ТЕСТУВАННЯ

Були визначені електричні характеристики сформованих електродів. Опір зовнішнього фрейма становив 0,1...0,2 Ом, перехідний контактний опір титанових ламелей – 0,2...0,3 Ом, перехідний контактний опір «фрейм–вуглецева тканина» – 0,3...0,6 Ом, що значно (у рази) нижче, ніж у разі створення механічного контакту, та знаходиться на рівні електричного опору безпосередньо шару вуглецевої тканини.

Для визначення ефективності запропонованого методу утворення контакту було проведено порівняння характеристик, що визначають енерговитрати для різних типів конструкції модулів ЄДІ води. Для порівняння були використані 4 типи модулів ЄДІ води. Один модуль на базі електродів, створених по методиці, що описана вище, із використанням вуглецевого матеріалу «Бусофіт». Другий модуль – на базі використання титанового фрейму, що зварюється, та вуглецевого матеріалу САУТ-1С (ННЦ ХФТІ, Україна) [2–4]. Третій модуль було виготовлено із використанням вуглецевого аерогеля, що наклеюється на титанові пластини струмопровідним клеєм, по технології Ліверморської національної лабораторії, США (LLNL, USA) [9]. Четвертий модуль було виготовлено із використанням вуглецевої повсті, яку наклеювали на титанові пластини струмопровідним клеєм, по технології Оквіджської національної лабораторії, США (ORNL, USA). В перших двох модулях розчин прокачується перпендикулярно до поверхні електродів, у двох останніх – вздовж.

Значна частина енергетичних витрат у процесі ЄДІ води пов'язана з джоулевім нагріванням води та електродів при протіканні електричного струму. Джоулеве нагрівання електродів відбувається на опорі вуглецевого матеріалу, струмового колектора та контактному опорі між струмовим колектором та вуглецевим матеріалом. Інтегральною

характеристикою, яка визначає величину цих витрат, є послідовний внутрішній опір, який проявляється на осцилограмі заряджання ЄДІ-модуля постійним струмом у вигляді «сходинки» напруги на початку процесу заряджання ємності модуля ЄДІ води [1–4].

На рис. 4 наведено графік залежності амплітуди «напруги сходинки» [2–4] від щільності струму заряджання при заряджанні постійним струмом для описаних вище ЄДІ-модулів.

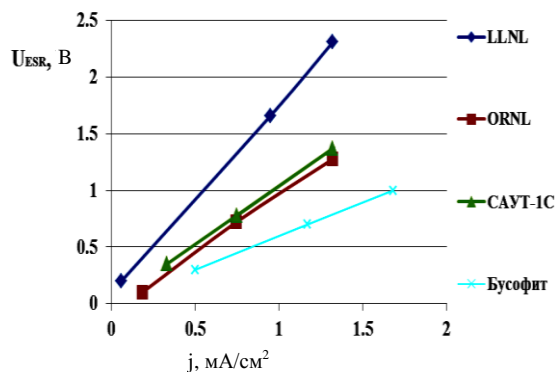


Рис. 4. Залежність напруги (енерговитрат) від щільності струму для модулів ЄДІ води

Як можна бачити із рис 4, енерговитрати при використанні аерогелю, що наклеюється на титанові пластини струмопровідним клеєм, є найвищими. Це пов'язано як із високим питомим опором безпосередньо вуглецевого аерогелю, так і з високим контактним опором.

Результати для варіантів конструкцій, в яких вуглецевий матеріал наклеюється на титанові пластини (ORNL), та конструкцій ННЦ ХФТІ на основі титанового фрейма та матеріалу САУТ-1С є близькими. Однак при цьому необхідно прийняти до уваги, що конструкція ORNL має значно більшу площу контакту між вуглецевим матеріалом та титановими пластинами струмовідводів, так як у конструкції з використанням титанового фрейма та матеріалу САУТ-1С контакт між титановим фреймом та тканиною створюється лише по периметру електрода, це робить електроди проникними для прокачування розчину крізь них, на відміну від конструкції ORNL, в якій розчин прокачується вздовж поверхні електрода.

З рис. 4 видно, що неефективні енерговитрати для модуля ЄДІ води на базі вуглецевого матеріалу «Бусофіт» із вуглецевим фреймом, виготовленим за методикою ННЦ ХФТІ, є найнижчими (майже вдвічі нижчі відносно модуля на базі тканини САУТ-1С з титановим фреймом), при цьому зменшується й кут нахилу кривої, що додатково свідчить про ефективність зазначеної конструкції.

ВИСНОВКИ

Запропоновано та експериментально підтверджено ефективність методики виготовлення

електродів для ЄДІ води з вуглецевою рамкою (фреймом) з використанням методу карбонізації та графітизації наповнювачів в атмосфері метану.

Показано, що енерговитрати на джоулеві нагрівання для модуля ЄДІ води на базі вуглецевого матеріалу «Бусофіт» із вуглецевим фреймом є значно нижчими за альтернативні варіанти.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P.M. Biesheuvel. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization // *Progress in Materials Science*. 2013, v. 58, p. 1388-1442.
2. V.I. Golota, L.M. Zavada, D.V. Kudin, S.V. Rodionov. Development of technology for capacity deionization water // *Journal of Kharkiv National University, Physical. Series: "Nuclei, Particles, Fields"*. 2012, issue 4, v. 56, N 1025, p 98-101.
3. В.И. Голота, Д.В. Кудин, Л.М. Завада, С.В. Родионов, С.Ю. Горбенко, Д.В. Мошинский. Деградация сорбционных свойств материала электродов модуля емкостной деионизации воды // *Збірник наукових праць Харківського університету повітряних сил ім. І. Кожедуба*. 2013, в. 1(34), с. 153-155.
4. В.И. Голота, Д.В. Кудин, С.Ю. Горбенко, М.А. Егоров, Л.М. Завада, Д.В. Мошинский, С.В. Родионов. Денитрификация водных растворов методом емкостной деионизации // *Збірник наукових праць Харківського університету повітряних сил ім. І. Кожедуба*. 2013, в. 1(35), с. 166-168.
5. Y. Mizutani, E. Jhara, T. Abe, M. Asano, T. Harada, Z. Ogumi, M. Jnada. Preparation of alkali – metal graphite – intercalation compounds in organic solvents // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1996, v. 57, N 6-8, p. 799-803.
6. А.В. Чуриков. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. 2001, т. 1, №3, с. 9-16.
7. А.В. Чуриков. Электроды на основе терморасширенного графита // *Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Материалы I Междунар. конф. Москва, 17-19 октября 2002*. М.: «Ратмир-Вест», 2002, с. 207.
8. Н.Ф. Лимонов, И.С. Глушанкова, Е.А. Фарберова, Е.И. Зорина. Получение углеродных сорбентов из фенолформальдегидной смолы сферической грануляции // *Фундаментальные исследования*. 2013, №10, с. 3342-3347.
9. J.C. Farmer, D.V. Fix, G.V. Mack, R.W. Pekala, J.F. Poco. Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes // *J. Electrochem Soc*. 1996, v. 143, p. 159-69.

Статья поступила в редакцию 06.04.2016 г.

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Д.В. Кудин, И.В. Гурин, Г.В. Таран, В.И. Голота, А.Н. Буколов, Л.М. Завада

Разработана методика изготовления углерод-углеродных электродов с фреймом на основе термически расширенного графита и титановыми контактами. Показано, что изготовленные электроды имеют высокие электрические и механические свойства. Экспериментально установлено, что переходное контактное сопротивление в системе «титановый контакт–карбоновый фрейм–углеродная ткань» составляет 0,2...0,3 Ом, что примерно равно удельному сопротивлению углеродной ткани.

CARBON-CARBON ELECTRODES FOR THE WATER CAPACITIVE DEIONIZATION SYSTEMS

D.V. Kudin, I.V. Gurin, G.V. Taran, V.I. Golota, A.N. Bukolov, L.M. Zavada

New method of the carbon/carbon electrodes with the frame from the thermal expanded graphite and titanium electrical lamellas is developed. It is shown that the electrodes have high mechanical and electrical properties. It is experimentally improved that transitional contact resistance through “contact titanium–carbon frame–carbon cloth” is 0.2...0.3 Ω , which is approximately the resistance of the carbon material.