

УДК 666.233

**А. М. Панова^{1,*}, Г. П. Богатирьова¹, В. Я. Забуга²,
Г. Г. Цапюк², М. А. Серга¹, О. А. Бєда²**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

*annpanova@ukr.net

Вплив металевих домішок на окислення різних форм вуглецю продукту детонаційного синтезу алмазу

Визначено оптимальний каталізатор для селективного окислення неалмазної складової продукту детонаційного синтезу алмазу. Досліджено фазовий склад та стійкість до окислення нанопорошків алмазу, вилучених різними методами. Показано наявність залишкового “неалмазного вуглецю” в порошках алмазу, вилучених газофазним окисленням в присутності купрум (II) хлориду ($CuCl_2$) та їх більшу стійкість до окислення, ніж вилучених із застосуванням суміші хромового ангідриду з сульфатною кислотою.

Ключові слова: алмаз, детонаційний синтез, окислення, фазовий склад, каталізатор, вилучення, вуглець.

При вилученні детонаційних нанопорошків алмазу (ДНА) із продуктів синтезу використовується технологія, основні операції якої відбуваються за участю кислот. Металеві домішки видаляються розчином соляної кислоти, а неалмазний вуглець – рідинофазним окисленням сумішшю хромової та сульфатної кислот. Операція очистки від “неалмазного вуглецю”, вміст якого в продукті синтезу складає 75 % (за масою), є найбільш вартісною та технологічно небезпечною. В продуктах реакції міститься в значній кількості Cr^{+6} , сполуки якого є речовинами I класу небезпеки. Тому зливи, що утворюються в результаті хімічної взаємодії, потребують спеціальної обробки для їх утилізації. Це ускладнює процес та підвищує вартість вилучення порошків ДНА. З іншого боку, як було показано дослідженнями Г. П. Богатирьової із співробітниками, іони важких металів, в тому числі і хрому, добре адсорбуються на поверхні ДНА [1], тому вони завжди присутні в кінцевому продукті. Навіть незначна кількість хрому має сильну каталітичну дію на процес високотемпературного окислення алмазу киснем повітря. Підвищеною наявністю хрому на поверхні ДНА і пояснюється більш низька термохімічна стійкість порошків, вилучених за класичною технологією, в порівнянні з порошками ДНА, вилученими дією нітратної кислоти під тиском [2]. Таким чином, актуальність заміни операції рідинофазного окислення “неалмазного вуглецю” сумішшю хромової та сульфатної кислот очевидна.

Встановлено відмінності в швидкостях та механізмах окислення вуглецю різних модифікацій, що складає продукт синтезу детонації вибухових речовин [3]. Швидкість окислення частинок алмазу дорівнює (в деяких випадках

перевищує) швидкість окислення вуглецевої складової. Під час термообробки відбуваються два процеси: окислення частинок вуглецевої складової та окислення алмазу. Завдяки введенню каталізатора стає можливим селективне підвищення швидкості окислення вуглецевої складової.

Мета даної роботи – дослідження впливу відомих каталізаторів (солей марганцю та купруму) на окислення порошків ДНА для вдосконалення технології їх вилучення з продукту детонації.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Досліджуваними зразками були порошки ДНА марок АСУД 75 (зразок 1) та АСУД 99 (зразок 2), синтезовані шляхом детонації вибухових речовин з від'ємним кисневим балансом. Зразки різняться за вмістом sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю: в зразку 1 – 25 %; в зразку 2 – 1 %. Зразок 2 отримували із зразка 1 обробкою суміші сульфатної та хромової кислот, з подальшою нейтралізацією водним розчином гідроксиду калію та відмиванням дистильованою водою.

Для визначення впливу відомих каталізаторів на стійкість до окислення були приготовлені зразки просочуванням вихідних ДНА (зразок 1) сумішшю 1 %-ного розчину перманганату калію з сірчаною кислотою (зразок 3), 5 %-ним розчином купрум (II) хлориду ($CuCl_2$) зразків 1 (зразок 4) та 2 (зразок 5). Зразок 6 отримували із зразка 1 окисленням “неалмазної складової” киснем повітря в присутності $CuCl_2$, з подальшою обробкою нітратною кислотою та промиванням дистильованою водою.

Термічну стійкість порошків ДНА за неізотермічних умов досліджували методом термогравіметрії. Для дослідження кінетики окислення ДНА порошків, застосовували гравіметричну методику з використанням моделі зразка “алмаз в циліндричному стаканчику”, яка дозволяє визначати константу швидкості реакції [3]. Розрахунок проводили за рівнянням кінетичної кривої, що отримували інтегруванням макрокінетичного рівняння, яке враховує вплив на швидкість реакції перенесення кисню до зовнішньої поверхні зразка (параметри A і G), перенесення кисню всередині зразка до реагуючої поверхні часточок (параметр A^*) та швидкості взаємодії молекул кисню з поверхневими атомами вуглецю (константа швидкості k):

$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_0}{\frac{G-g}{A} + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \operatorname{th}\left(g\sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)}}, \quad (1)$$

Рівняння кінетичної кривої, що отримали, має наступний вигляд:

$$t = t_i + \frac{(g_1 - g)\left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{AC_0} + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{\operatorname{sh}\left(g_1\sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)}{\operatorname{sh}\left(g\sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)}, \quad (2)$$

де g_1 і g – вихідна і поточна маси зразка, г; C_0 – концентрація кисню в газі, моль·см⁻³; k – константа швидкості реакції, см³·хв⁻³·моль⁻³; G – ефективна ємність стаканчика, г; A і A^* – дифузійні сталі у газовій фазі та всередині

зразка відповідно, $\text{г}^2 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{хв}^{-3} \cdot \text{моль}^{-3}$, t_1 і g_1 – момент часу, хв, і маса зразка, г, в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Оцінку якісного та кількісного складу домішок у зразках проводили із застосуванням мікрорентгеноспектрального аналізу. Питому поверхню зразків визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ). Фазовий склад порошків досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Обробка зразка 1 солями, що містять іони Mn^{2+} та Cu^{2+} , приводить до суттєвих змін процесу його окислення. На дериватографічних кривих втрати маси зразків 3 і 4 з'являються дві яскраво виражені ділянки (рис. 1).

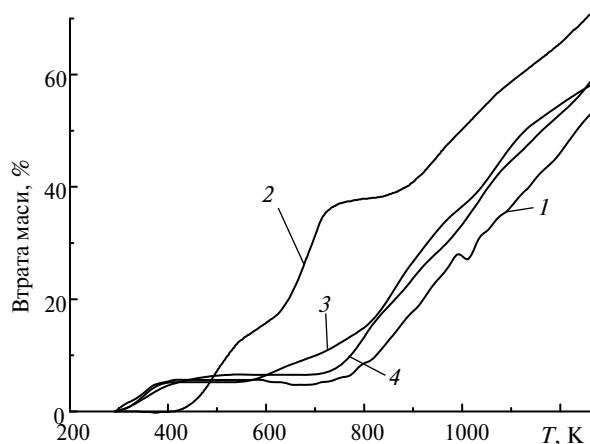


Рис. 1. Криві втрати маси нанопорошків алмазу: зразки 1 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4).

Перехід з однієї ділянки в іншу для зразка 3 відбувається швидше, ніж для зразка 4. Це свідчить про більш високу каталітичну дію Mn^{2+} порівняно з Cu^{2+} на процес окислення зразка 1, що містить 25 % sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю. На кривій втрати маси зразка 5 розділення кривої на дві ділянки не спостерігається. Оскільки зразки 4 і 5 отримано обробкою CuCl_2 зразків 1 і 2, які суттєво відрізняються за наявністю sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, то можна вважати, що в інтервалі температур 573–723 К відбувається вибіркова каталітична дія Cu^{2+} на неалмазний вуглець (див. рис. 2). Процес термоокислення нанопорошків алмазу відбувається вже при температурах вище 673 К. Наявність сполук Cu^{2+} у якості каталізатора приводить до значного зменшення температури. Так, температура початку процесу окислення вуглецю при застосуванні у якості каталізатора сполук Cu^{2+} , а саме купрум (II) хлориду, зменшується до 643 К.

Завдяки вибору CuCl_2 як каталізатора і режимів проведення термоокислення стало можливим забезпечення селективності окислення вуглецевої складової ДНА, усунення з процесу їх вилучення токсичні сполуки, внаслідок чого поліпшується екологічна безпека процесу. На основі наведеного вище в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України було розроблено технологію вилучення порошків ДНА з продукту детонаційного синтезу [4].

Як показано в [2], метод вилучення нанопорошків алмазу має великий вплив на їх фізико-хімічні властивості. Характеристики досліджуваних зразків, що було отримано за методами рідинофазного (зразок 2) та газофазного

(зразок 6) окислення, наведено в табл. 1. Метод вилучення порошків ДНА із використанням селективного окислення sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю киснем повітря сприяє отриманню порошків з меншою кількістю магнітних металевих домішок і меншим значенням питомої поверхні, ніж метод із застосуванням хромової суміші. Порошки ДНА, що вилучено за даними методами, не відрізняються за кислотністю та вологістю.

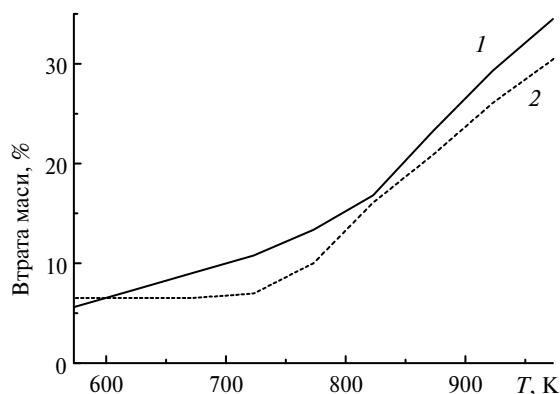


Рис. 2. Збільшене зображення кривих втрати маси в інтервалі температур 573–973 К: зразки 4 (1), 5 (2).

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики зразків і результати рентгено-флуоресцентного інтегрального аналізу елементного складу нанопорошків алмазу

Характеристика	Зразок	
	2	6
Питома поверхня $S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	187	174
Густина d , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3,4	3,4
Вологість, %	3,0	2,9
pH	3,9	4,0
Елементний склад нанопорошків алмазу, % (за масою)		
Si	0,136	0,085
Ti	0,036	0,069
Mn	0,193	0,035
Cr	0,034	0,004
Fe	0,082	0,078
Al	0,038	0,001
Cu	0,005	0,007

Структура зразка 6 не відрізняється від структури зразків 1 і 2, містить як монокристалічні частинки розміром 7–12 нм, так і агрегати розміром до 100 нм [5]

На рентгенограмах зразків 1 та 2 (рис. 3), спостерігаються три алмазні піки при 44, 74 та 92 град і розмитий пік при 25 град, що також свідчить про наявність у складі наноалмазних порошків неалмазного вуглецю. Оскільки на рентгенограмах зразків не спостерігаються інші піки, які є характерними для графіту, то можна стверджувати, що на поверхні частинок наноалмазу прису-

тня неалмазна форма вуглецю, відмінна від графіту. На рентгенограмі зразка 6, як і для зразка 1, спостерігається розмитий пік в області 25 град, але меншої інтенсивності, що підтверджує наявність залишкового “неалмазного вуглецю”.

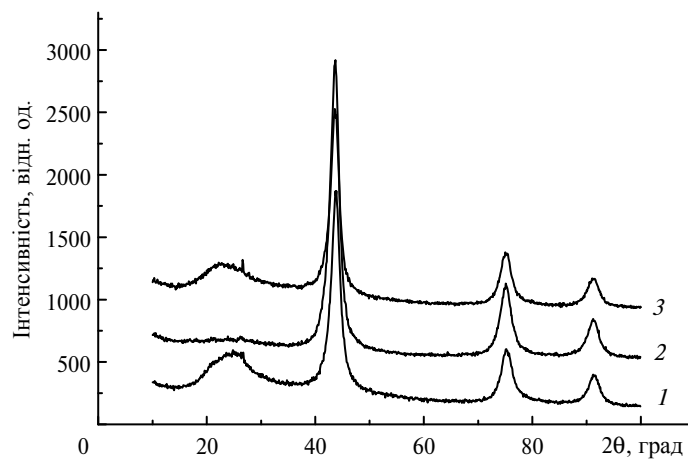


Рис. 3. Рентгенограми зразків 1 (1), 2 (2), 6 (3).

Температура початку окислення зразків 2 та 6, що визначена за дериватографічним методом (рис. 4), становить 723 та 773 К відповідно.

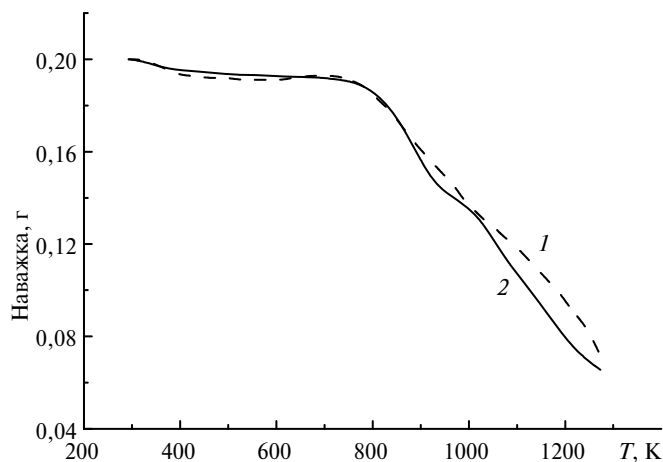


Рис. 4. Дериватографічні криві втрати маси порошоків ДНА: зразки 2 (1), 6 (2).

Кінетичні криві окислення зразка 6 мають вигляд, подібний до кривих окислення нанопорошків алмазу, вилучених дією хромового ангідриду з сульфатною кислотою (зразок 2) (рис. 5).

Обробка продукту детонаційного синтезу хромовою сумішшю призводить до більшої хімічної активності порошоків ДНА (зразок 2), ніж зразка 6, вилученого із застосуванням селективного окислення на повітрі. Відношення констант швидкості окислення, виражене через рівняння Арреніуса у вигляді формули (3), на кінцях температурного інтервалу дослідження становить від 1,04 (при 733 К) до 0,77 (при 814 К).

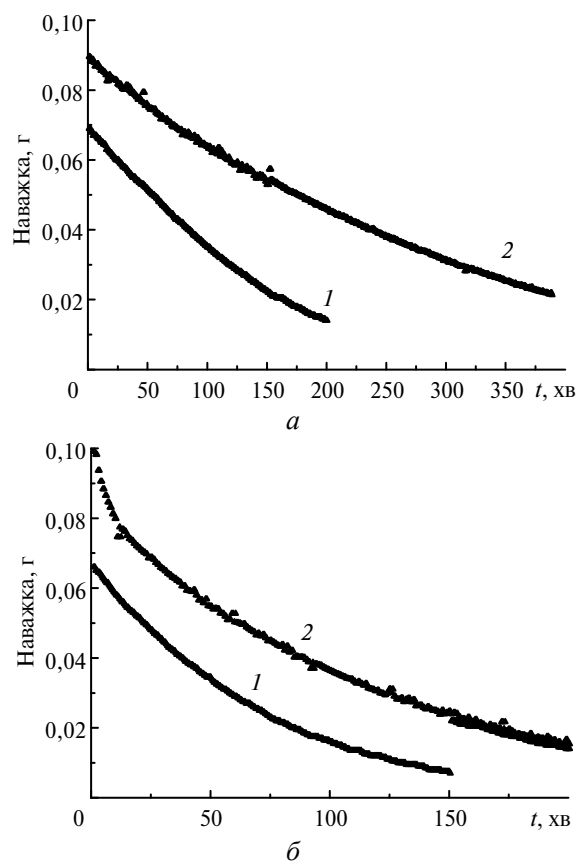


Рис. 5. Кінетичні криві окислення зразків 2 (1) і 6 (2) при 733 (а) і 743 (б) К.

$$\frac{k_{\text{зразок 6}}}{k_{\text{зразок 2}}} = 0,0526 \exp\left(\frac{18200}{RT}\right). \quad (3)$$

Більша швидкість реакції окислення в області високих температур порошку ДНА, вилученого шляхом ріднофазного окислення неалмазного вуглецю хромовою сумішшю, обумовлюється більшим значенням енергії активації, а не завдяки більшому значенню передекспоненційного множника (табл. 2). Це засвідчує, що окислення порошоків ДНА киснем повітря відбувається за участю каталізаторів. У зразка 2 каталітичних центрів більше і активність їх вища, ніж у зразка 6.

Таблиця 2. Параметри рівняння Арреніуса реакції окислення зразків 2 та 6

Параметр	Зразок	
	2	6
$k^0 \cdot 10^{-22}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	3,93	1,88
$E, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	287±5	268±11

ВИСНОВКИ

Використання селективного окислення неалмазного вуглецю при переробці продукту детонаційного синтезу дозволило знизити собівартість алмаз-

ної продукції та рівень екологічної небезпеки за рахунок зменшення кількості токсичних речовин в процесі вилучення алмазних порошків.

Mn⁺² має більший каталітичний вплив порівняно з Cu²⁺ на процес окислення ДНА марки АСУД 75, що містить 25 % sp²-гібридизованих атомів вуглецю.

Менша стійкість до окислення порошку ДНА, вилученого шляхом ріднофазного окислення неалмазного вуглецю хромовою сумішшю, обумовлюється наявністю більшої кількості активних реакційних центрів, ніж у порошку ДНА, вилученого газофазним окисленням вуглецевої неалмазної складової продукту детонаційного синтезу.

Определен оптимальный катализатор для селективного окисления неалмазной составляющей продукта детонационного синтеза алмаза. Исследован фазовый состав и стойкость к окислению нанопорошков алмаза, извлеченных разными методами. Показано наличие остаточного "неалмазного углерода" в порошках алмаза, извлеченных газофазным окислением в присутствии купрум (II) хлорида (CuCl₂), и их большую стойкость к окислению, чем извлеченных с применением смеси хромового ангидрида с сульфатной кислотой

Ключевые слова: алмаз, детонационный синтез, окисление, фазовый состав, катализатор, извлечение, углерод.

Optimal catalyst for selective oxidation non-diamond part of product of detonation synthesis was determined. Phase composition and thermostability of diamond nanopowders were researched. It was shown that diamond powders extractioned with gas phase oxidation with CuCl₂ contained residual non-diamond carbon and have high thermostability then powders extractioned with CrO₃ and H₂SO₄.

Keywords: diamond, detonation synthesis, oxidation, phase composition, catalyst, extraction, carbon.

1. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалій Г. А. и др. Извлечение алмаза из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Т. I. Синтез алмаза и подобных материалов / Под. ред. А. А. Шульженко. – Киев, 2003. – С. 298–319.
2. Богатырьова Г. П., Панова А. М., Забуга В. Я. та ін. Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу різних методів вилучення // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 333–339.
3. Панова А. М., Богатырьова Г. П., Цапюк Г. Г., Захарова Т. М. Окислення порошків наноалмазу з різним вмістом sp²-гібридизованих атомів карбону // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ. им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып.14. – С. 399–402.
4. Пат. 46239 Україна, МПК C01B 31/06. Спосіб видобування алмазів із їх сумішей з вуглецевою складовою / Г. П. Богатырьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій, А. М. Панова. – Заявл. 06.07.09; Опубл. 10.12.09, Бюл. № 23.
5. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Олейник Г. С. и др. Влияние методов извлечения алмазных нанопорошков на их физико-химические свойства // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 3. – С. 85–95.

Поступила 08.04.15