

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В ПРОЦЕССАХ УДАЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ АЛМАЗНЫХ СПЕКОВ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
А/я 255, г. Николаев-42, 327042, Украина*

В настоящее время промышленная технология синтеза искусственных алмазов заключается в воздействии высоких температур (1400–1700°C) и давлений (до 6 ГПа) на смесь графита и металлов катализаторов [1]. В качестве последних обычно используют Ni-Mn-сплав с соотношением компонентов (40–60 – 60–40%). Полученный таким способом алмазный спек подвергают процессам обогащения с использованием концентрированных растворов минеральных кислот, хромового ангидрида и других агрессивных веществ, требующих дальнейшей нейтрализации. В этой связи представляло изучить возможность замены реagentного способа обогащения алмазов на экологически более безвредный.

В данной работе представлены результаты исследований по использованию высоковольтного импульсного электрического разряда с целью интенсификации процессов растворения металл-содержащих компонентов алмазного спека.

Эксперименты выполнялись на специально разработанной установке “Лабораторная”, блок-схема которой представлена на рис.1. Кроме того, для сравнения проводили обработку на электрической установке, применяемой в процессах виброимпульсного прессования (ВИП). Рабочее напряжение (U) варьировалось в пределах 3–5 кВ, емкость зарядной батареи $C=20\text{--}24$ мкФ, частота следования импульсов $f=3\text{--}5$ Гц. Энергия в импульсе достигала ~ 300 Дж. Режим электрических разрядов выбирался таким, что на лабораторной установке он был близок к апериодическому, а на установке ВИП – хорошо выраженный колебательный. Реактор представлял собой сосуд из стеклотекстолита с титановым днищем-катодом и титановым анодом. Оптимальное соотношение площадей катода к аноду подбирались экспериментально и составляло 9. В качестве рабочей среды использовались растворы нитрата аммония, сульфата аммония, аммиак, этилендиаминтетрауксусная кислота, щелочной раствор (K_2CO_3 , KOH).

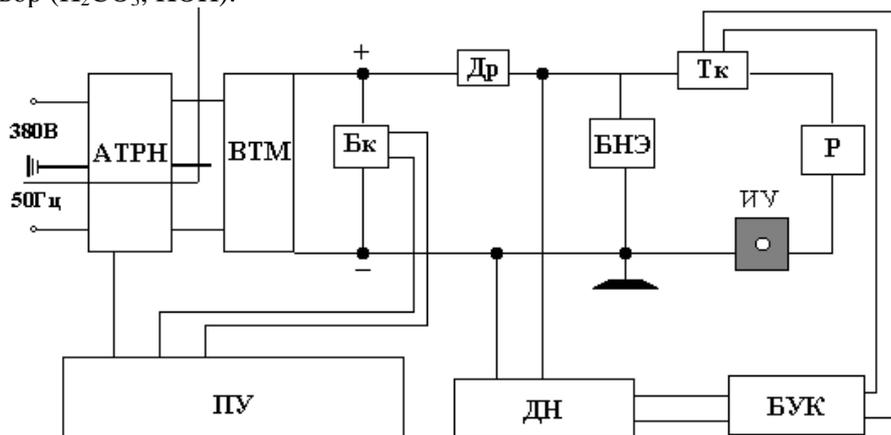


Рис. 1. Блок-схема установки “Лабораторная”:

АТРН – автоматический регулятор напряжений; ВТМ – выпрямитель-трансформатор; Бк – электроблокировка; ПУ – пульт управления; Др – токоограничивающий дроссель; БНЭ – блок накопительных элементов; ДН – делитель напряжения; ТК – тиристорный коммутатор; Р – реактор; БУК – блок управления коммутатором; ИУ – бесконтактный измеритель разрядного тока.

Степень растворения Ni-Mn определяли методом фотоколориметрического анализа на КФК-2.

Основные результаты исследований приведены в таблице. Как следует из этих данных, наиболее активным электролитом является 20% раствор нитрата аммония. При электроразрядной обработке в этом растворе растворимость металлов в Ni-Mn-сплаве и алмазном спеке возрастает по сравнению с тепловым воздействием в 4 и 3 раза соответственно. Основными продуктами растворения Ni-Mn-сплава являются нитратно-аммиакатные комплексы никеля и марганца (II). Последнее соединение неустойчиво и на воздухе окисляется до $Mn_2O_3 \cdot MnO_2$. Практически полное растворение металлических катализаторов из алмазных спеков достигалось через 30 мин обработки при прокачке электролита со скоростью 2 л/ч.

С целью определения полноты извлечения Ni-Mn – катализаторов из алмазных спеков был выполнен анализ исходных и обработанных образцов с использованием растрового электронного микроскопа “Supersprobe-733” фирмы “Jeol” (Япония). Сканограммы образцов выполнялись во вторичных лучах (SEI) (рис. 2,а, 2,б, 3,а,) и в характеристических лучах никеля серии K_α (рис. 3,б).

Из приведенных рисунков хорошо видно распределение никеля в *исходном* алмазном спеке (рис. 3,б). При анализе *обработанного* (п.9 таблицы) алмазного спека (рис. 2,б) в характеристических лучах K_α Ni сигнал от атомов никеля *отсутствовал*. При этом, как следует из рис. 2,б, состояние алмазных зерен после электроразрядной обработки вполне удовлетворительное.

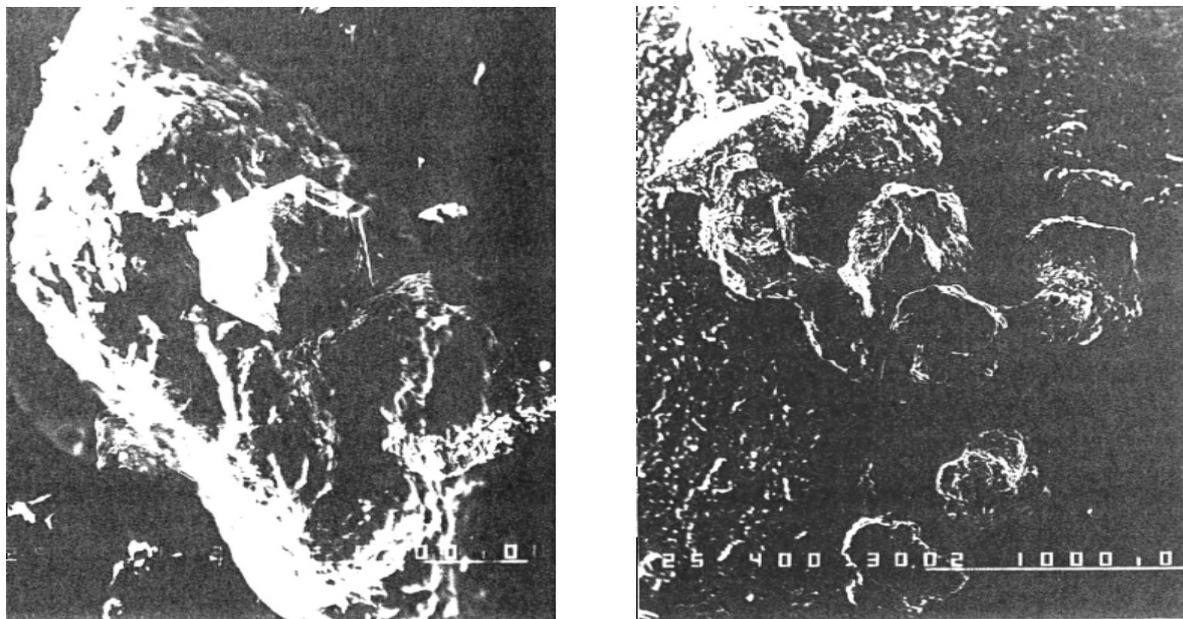
Основные результаты по растворимости металлических компонентов алмазных спеков при электроразрядной активации

№ п/п	Электролит	Условия обработки	Растворимость, %
1	20% NH_4NO_3 $\rho=0,1$ Ом·м	Установка “Лабораторная” $U=3$ кВ; $C=20$ мкФ; $f=3-4$ Гц $I_{p.n.}=3$ мм Ni-Mn $\tau=6$ мин Алмазный спек $\tau=6$ мин	3,3 3,0
2	То же	Установка ВИП $U=5$ кВ; $C=24$ мкФ; $f=3-4$ Гц $I_{p.n.}=3$ мм Ni-Mn $\tau=6$ мин Алмазный спек $\tau=6$ мин	6,0 5,0
3	То же	$T=80^\circ C$, Ni-Mn $\tau=5$ мин Ni-Mn $\tau=3,5$ час Алмазный спек $\tau=3,5$ час	0,3 4,0-5,0 2,8
4	10% $(NH_4)_2SO_4$ $\rho=0,1$ Ом·м	Установка “Лабораторная” Ni-Mn $\tau=6$ мин.	2,0
5	6%-ный ЭДТА $\rho=0,7$ Ом·м	Установка “Лабораторная” Ni-Mn $\tau=6$ мин	5,0
6	25%-ный NH_3 $\rho=9,2$ Ом·м	Установка “Лабораторная” Ni-Mn $\tau=6$ мин.	0,5
7	15% KOH 5% K_2CO_3 $\rho=4,5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м	Установка “Лабораторная” Ni-Mn $\tau=6$ мин	0
8	20% NH_4NO_3 $\rho=0,1$ Ом·м	Установка ВИП $U=5$ кВ; $C=24$ мкФ; $f=3-4$ Гц $I_{p.n.}=3$ мм. $V_{прокачки} = 2$ л/час Ni-Mn $\tau=24$ мин	90
9	То же	То же, Алмазный спек $\tau=30$ мин	90

где ρ – удельное сопротивление электролита; $I_{p.n.}$ – межэлектродный промежуток.

Наблюдаемое увеличение скорости гетерогенного химического процесса при электроимпульсной обработке может быть, на наш взгляд, объяснено комплексным воздействием

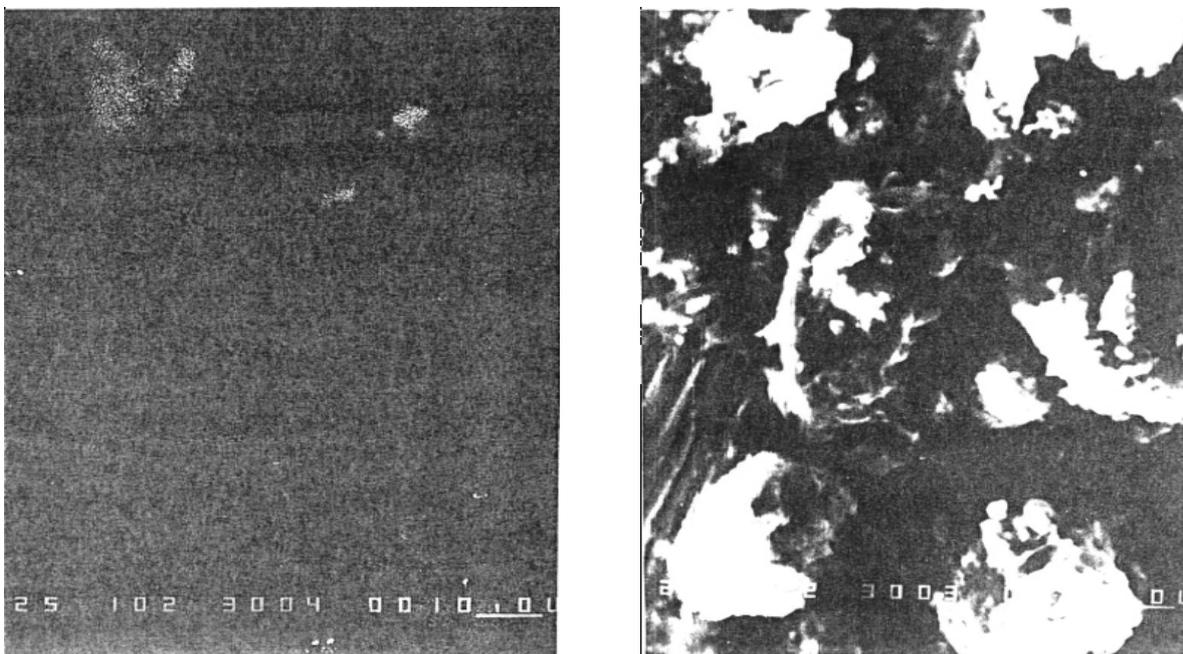
таких факторов электрического разряда в жидкости, как высокая температура в канале разряда, приводящая к расплавлению и диспергированию металлического компонента, а следовательно, к увеличению поверхности твердофазного реагента; возникающие при электрическом пробое гидропотоки, которые приводят к постоянной эвакуации продукта реакции и обновлению реагирующей поверхности; активирующее воздействие частиц плазмы и кавитационных процессов на жидкофазный реагент.



a

б

Рис. 2. Сканограммы образцов исходного алмазного спека (а) и после (б) растворения металлов-катализаторов(х400, регистрация в режиме вторичных электронов).



a

б

Рис. 3. Сканограммы исходного образца алмазного спека, регистрируемые в режиме вторичных электронов (SEI)(а, – х1000) и в характеристических лучах $K_{\alpha} Ni$ (б, – х1000). (Светлые пятна на сканограмме соответствуют области локализации никеля).

Следует отметить, что электроразрядная обработка алмазных спеков в дистиллированной воде так же как и растворение катализаторов в растворе химического реагента без электроразрядной

обработки, не позволяет достичь такой же глубины протекания реакции растворения, как при совместном применении обоих вариантов обработки. Это свидетельствует о наличии *синергидного эффекта* в изучаемом процессе.

Таким образом, показана принципиальная возможность замены высококонцентрированных агрессивных растворов процесса обогащения алмазных спеков экологически более безвредным реагентом (нитрат аммония – это, как известно, удобрение) при совместном использовании электро-разрядной обработки и химического реагента.

Авторы выражают благодарность В.М. Скидану за предоставление возможности использования электроразрядной установки “Лабораторная”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. Киев, 1986.

Поступила 09.10.2000

Summary

In the paper the possibility of electrodischarge processing is studied with the purpose of intensification of process of dissolution of metal catalysts which are included in a structure of synthetic diamond. It has been shown, that in this case replacement of strong solutions of acids for ecological more harmless solution of ammonium nitrate is possible. With usage of a methods of a raster submicroscopy and photometric analysis the satisfactory condition of diamond after electrodischarge treatment and practical full deleting of metals - catalysts were demonstrated. The existence of *synergistic* effect at combined using of a chemical reactant and electrodischarge treatment upon metal components diamond has been supposed.

В.В. Кучеренко, Ж.Н. Ищенко, В.В. Сидорук, Л.З. Богуславский

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛНОВОДНЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ДАВЛЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ ПОДВОДНОГО ИСКРОВОГО И КОРОННОГО РАЗРЯДОВ.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

1. Введение

Подводный искровой разряд (ПИР) характеризуется полным пробоем межэлектродного промежутка. Образованный при этом плазменный канал сплошной проводимости расширяется под действием выделенной в нем энергии разрядного контура, создавая волны давления в окружающей жидкости [1, 2]. В отличие от ПИР при коронном разряде в сильных электролитах (КР) происходит частичный пробой межэлектродного промежутка. Начиная с некоторого предельного значения проводимости жидкости ($\sigma_0 \geq 3$ См/м), разветвленная лидерная система превращается в сплошное плазменное образование, повторяющее форму поверхности острия положительного электрода и расширяющееся под действием выделенной в нем энергии [3]. Механическое действие ПИР и КР может быть сравнимым из-за сравнимого у них времени выделения энергии в разрядном промежутке. Интерес к КР возрос в связи с возможностью его практического использования [4–6].

Экспериментальные данные об импульсе давления $P(t)$ в ближней зоне ПИР и КР представляют значительный интерес при разработке технологий импульсной обработки различных матери-