

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Синицька Ганна Михайлівна

УДК 66.049.5

**ТЕХНОЛОГІЯ РОЗДІЛЕННЯ АЛМАЗОГРАФІТОВОЇ СУМІШІ
У ВИРОБНИЦТВІ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
проректор з науково-педагогічної роботи,
м. Харків

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапка Олексій Васильович,
Українська державна академія
залізничного транспорту,
професор кафедри охорони праці
та навколишнього середовища, м. Харків

кандидат технічних наук,
Панасенко Володимир Олексійович,
Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії,
начальник науково-технічного відділу,
м. Харків

Захист відбудеться “29” травня 2008 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “25” квітня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Досягнутий технічний рівень синтезу алмазів не дозволяє отримати синтетичні алмази без домішок графіту навіть при застосуванні каталізаторів синтезу, тому у виробництві алмазів гостро стоїть проблема їх очистки від графіту, що неперекристалізувався. У теперішній час на вітчизняних заводах для вирішення цієї проблеми використовують методи розділення алмазографітової суміші, які засновані на відмінностях фізичних властивостей графіту та синтетичних алмазів, що принципово не дозволяє повністю очистити алмази від графіту. Це пояснюється тим, що крім окремих часток графіту та алмазів у продукті синтезу присутні їх зростки, які неможливо розділити фізичними методами без руйнування часток. Вилучення графіту зі зростків можливо тільки при обробці концентрованими окисниками або агресивними реагентами, яку повторюють декілька разів, при цьому утворюється велика кількість токсичних стічних вод.

Використання такого доступного реагенту як кисень повітря дозволить принципово вирішити проблему розділення алмазографітових сумішей без застосування агресивних середовищ. Але газофазне окиснення графіту не знайшло широкого застосування через те, що без каталізатору цей процес потребує великих витрат часу та енергоресурсів на його здійснення, а процеси з використанням каталізаторів маловивчені.

Створення технології розділення алмазографітової суміші каталітичним газофазним окисненням графіту має актуальне наукове та практичне значення і дозволить підвищити ступінь розділення, знизити тривалість виробничого циклу, повністю вирішити проблему утворення твердих та рідких відходів.

Експериментальні дані щодо кінетики та механізмів окиснення графіту та синтетичних алмазів, а також дані щодо впливу на процес окиснення алмазографітової суміші сполук перехідних металів буде використано для прогнозування їх властивостей в інших реакційних системах, що дозволить розробити загальні теоретичні основи створення технологій переробки твердих сумішей, до складу яких входять синтетичні алмази, графіт та графітові матеріали.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» та пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за планом МОН України «Теоретичні основи, кінетика, механізм окислювальних і відновлювальних процесів за участю платинових та полівалентних металів» (№ Д. Р. 0106U001498), а також за господарчим договором «Розробка методу розподілу діамантово-графітової суміші» (ПФ «СІТ», м. Харків), при виконанні яких здобувач проводив дослідження по окремим напрямкам.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка технології розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту в присутності каталізатора.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- проаналізувати методи розділення алмазографітової суміші на можливість застосування їх у виробництві синтетичних алмазів та обґрунтувати вибір сполук, які можуть бути використані як каталізатори процесу розділення;
- провести термодинамічну оцінку можливості взаємодії обраних сполук з графітом в присутності кисню повітря та встановити причини їх каталітичної дії на процес окиснення графіту;
- вивчити кінетичні закономірності та встановити механізм процесу газофазного окиснення графіту в алмазографітовій суміші в присутності обраного каталізатора;
- з'ясувати вплив технологічних параметрів (кількості каталізатору, температури, висоти шару та лінійної швидкості повітря) на процес окиснення графіту;
- вибрати оптимальні параметри та створити математичну модель процесу окиснення алмазографітової суміші;
- розробити основне обладнання, запропонувати технологічні режими і технологічну схему розділення алмазографітової суміші у виробництві синтетичних алмазів.

Об'єкт дослідження – технологія розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси окиснення графіту, алмазу та алмазографітової суміші, механізм каталітичної дії сполук молібдену і ванадію.

Методи досліджень. Для визначення хімічного складу сировини і готового продукту використовували хімічні і фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, спектрофотометричний, лазерну й атомну мас-спектрометрію) методи досліджень.

Рентгенофазний аналіз алмазографітових сумішей проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М. Диференційний термічний аналіз сумішей проводився на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина).

Дослідження мікроструктури алмазів та алмазографітової суміші, форми та розміру часток проводили методами оптичної мікроскопії з використанням оптичного мікроскопу типу «МІК-8» та обробкою даних за допомогою програми Helicon Focus, електронної мікроскопії (електронний мікроскоп типу PEM-100У) та електронної скануючої мікроскопії (JSM 840 Scanning micro).

Статистична обробка експериментальних даних проводилася на базі методів математичної статистики методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше встановлено вплив оксидів перехідних металів на процес окиснення графіту та синтетичних алмазів, і визначено, що ефективність каталітичної дії оксидів зменшується в наступному ряді V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , NiO , TiO_2 , CuO , MnO_2 .

Термодинамічним аналізом встановлено можливість утворення карбідів ванадію та молібдену з їхніх оксидів та графіту з наступним реокисненням, що сприяє підвищенню ефективності видалення графіту. Розраховано інтервали температур та парціального тиску

оксидів вуглецю і кисню в газі, при яких проявляється каталітичний вплив сполук ванадію та молібдену на процес окиснення графіту в присутності кисню повітря.

Визначено кінетичні показники окиснення алмазографітової суміші без добавок і в присутності каталізаторів – оксидів молібдену та ванадію. З'ясовано, що окиснення синтетичних алмазів без каталізатору відбувається через графітизацію їхньої поверхні. Установлено, що оксид ванадію (V) за рахунок окислювально-відновних реакцій прискорює окиснення графіту, при цьому на поверхні синтетичних алмазів утворюється шар сполук ванадію, який захищає їх від окиснення.

Практичне значення отриманих результатів. Проведені дослідження дозволили запропонувати послідовність технічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту киснем повітря в присутності каталізатора, розробити та створити основне технологічне обладнання для виробництва синтетичних алмазів. Установлено вплив температури, висоти шару алмазографітової суміші, швидкості повітря та кількості каталізатору на процес окиснення графіту та алмазів. Отримана математична модель процесу окиснення графіту алмазографітової шихти, яка була використана для розрахунку оптимальних умов проведення процесу розділення алмазографітової суміші в промислових умовах.

Упровадження розробленої технології на існуючих виробництвах синтетичних алмазів дозволить знизити витрати на сировину та на знешкодження й утилізацію шкідливих речовин, зменшити втрати синтетичних алмазів та покращити умови праці робітників.

У дослідно-промислових умовах на ПФ «СІТ» (м. Харків) проведено випробування запропонованої технології, які підтвердили результати теоретичних та експериментальних досліджень. Запропоновану технологію використано при виробництві синтетичних алмазів на ВАТ «Прецезійні абразиви» (м. Київ) та ПФ «СІТ» (м. Харків).

Технічна новизна запропонованого способу збагачення алмазографітової суміші підтверджена двома патентами України № 76587 та № 66406.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» для проведення лабораторного практикуму та підготовки методичних вказівок на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: термогравіметричні дослідження впливу добавок оксидів титану, вольфраму, молібдену, ванадію, ніколю, мангану і купруму на процес окиснення алмазографітової суміші, термодинамічні розрахунки взаємодії оксидів ванадію й молібдену, що відбуваються в алмазографітовій суміші в присутності кисню повітря. Проведено експериментальні дослідження впливу температури, висоти шару алмазографітової суміші, лінійної швидкості повітря, концентрації добавки на процес окиснення графіту алмазографітової суміші. Досліджено кінетику процесу окиснення графіту та синтетичних алмазів, запропоновано механізм каталітичної дії сполук молібдену та ванадію. Виконано ма-

тематичну обробку експериментальних даних та отримано математичну модель процесу газофазного окиснення графіту в присутності сполук молібдену, ванадію та без добавки. Розроблено принципову технологічну схему та промислово-технологічне обладнання процесу розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту. Проведено дослідно-промислові випробування. Сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Міжнародній науково-методичній конференції «Екологія – освіта, наука і промисловість» (м. Белгород, 2002 р.); Міжнародній міждисциплінарній науково-практичній конференції “Сучасні проблеми науки та освіти” (м. Алушта, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (м. Черкаси, 2004 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Екологія та здоров’я людини. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів” (м. Бердянськ, 2004 р.); V Всеукраїнській науково-методичній конференції з міжнародною участю «Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій» (м. Дніпродзержинськ, 2004 р.); XII міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2004 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2005 р.); XIV міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я» (м. Харків, 2006 р.); III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», (м. Дніпропетровськ, 2006 р.).

У повному обсязі результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП” (2002 - 2007 рр.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 15 робіт, серед них – 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 2 патенти України.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 4 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 207 сторінок, 63 ілюстрації та 19 таблиць за текстом; 2 таблиці на 2 сторінках; 4 додатка на 31 сторінках; 157 найменувань використаних літературних джерел на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто фізико-хімічні основи перетворення графіту в алмаз, наведено умови переходу та вплив різних металів-розчинників на процес синтезу.

Проведено порівняльний аналіз властивостей графіту й алмазів, на підставі якого визначено, що значення фізико-хімічних характеристик відрізняються на декілька порядків, і це можна використовувати для розділення алмазографітової суміші, котра утворюється після синтезу алмазів.

Розглянуто всі сучасні методи синтезу алмазів і показано, що у виробництві синтетичних алмазів принципово неможливо отримати алмази без графіту. З'ясовано, що алмази, які отримано динамічним навантаженням, є більш реакційноздатними, бо мають більш розвинену поверхню кристалу ніж ті, які були отримані при статичному навантаженні. Тому розділення алмазографітової суміші, що була отримана за умов динамічного синтезу, необхідно проводити при більш м'яких умовах та режимах, включати додаткову стадію очистки від домішок металів та механічного руйнування зростків. Алмази, які отримано синтезом при високому статичному навантаженні, мають однакову дисперсність, найбільшу стійкість до впливу агресивного середовища, тому для розділення можливо використовувати кислоти, луги та газофазне окиснення. Але кристали таких алмазів мають включення графіту, тому спосіб розділення алмазографітової суміші повинен передбачати стадію, де відбувається викриття внутрішньокристалічного графіту шляхом механічного впливу на зростки.

Наведено характеристику сировини, з якої синтезують алмази, та склад матеріалів контейнерів, де відбувається синтез, розглянуто їхній вплив на склад продукту синтезу. Показано, що для зменшення тиску та температури синтезу використовують різноманітні сплави металів-розчинників, що утворюють з вуглецем карбідний розплав, з якого викристалізовується алмаз. Тому після синтезу продукт містить не тільки графіт та синтетичні алмази, а й метали-розчинники, їх сполуки і тугоплавкі оксиди, з яких виготовлено контейнери синтезу.

Розглянуто відомі методи розділення, наведено їх переваги та недоліки, зроблено висновок, що найбільш ефективним, екологічно чистим та економічним є каталітичне газофазне окиснення графіту киснем повітря.

За результатами аналізу літературних джерел визначено напрямки наукових досліджень дисертаційної роботи. Для розробки технології розділення алмазографітової суміші необхідно дослідити можливість інтенсифікації процесу газофазного окиснення графіту, з'ясувати термодинамічну можливість каталітичної дії запропонованих сполук, обрати каталізатор процесу окиснення графіту, дослідити вплив технологічних параметрів на процес окиснення графіту та синтетичних алмазів, установити оптимальні умови процесу та на підставі отриманих даних запропонувати послідовність технічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми.

У другому розділі проведено теоретичний аналіз фізико-хімічних властивостей сполук металів, що мають змінну валентність, на можливість використання в якості каталізаторів процесу окиснення графіту алмазографітової суміші. Установлено, що за техні-

ко-економічними та екологічними показниками оптимальним є використання MoO_3 , V_2O_5 , NiO , MnO_2 , WO_3 , Cu_2O і TiO_2 .

Для визначення кількісних характеристик впливу цих оксидів на процес окиснення та для вибору найбільш ефективного з них було проведено термічний аналіз зразків алмазографітової суміші. Для обробки даних термічного аналізу було розроблено методика, яка полягає в застосуванні принципу декомпозиції кривої ДТА на окремі піки для кожного фізико-хімічного

процесу та визначення кінетичних характеристик процесів, що описують отримані піки, а саме, формальної енергії активації та передекспоненціального множника рівняння Ареніуса.

Дослідження зразків графіту та синтетичних алмазів за цією методикою дозволили встановити, що термограма зразка алмазографітової суміші складається з двох окремих термограм графіту та синтетичних алмазів. Показано (рис. 1), що крива ДТА алмазографітової суміші має чотири піки: пік 1 з максимумом при 753 К відображає окиснення дрібних фракцій графіту киснем повітря; пік 2 з максимумом при 853 К відповідає процесу окиснення середньої фракції графіту; пік 3 відповідає окисненню крупної фракції та має максимум при 1073 К, а четвертий пік з максимумом при 1273 К відповідає окисненню синтетичних алмазів.

Порівняння отриманих значень формальної енергії активації та передекспоненціального множника, для процесів, що відбуваються в зразках алмазографітової суміші з обраними оксидами та без добавок, дозволило кількісно оцінити інтенсивність протікання фізико-хімічних процесів та експериментально підтвердити наявність каталітичної дії цих оксидів.

З'ясовано, що оксид ванадію (V) каталізує окиснення графіту та інгібує окиснення синтетичних алмазів. Установлено (рис. 2), що при внесенні V_2O_5 в алмазографітову суміш на кривій ДТА з'являється пік 6, що пов'язаний зі збільшенням швидкості окиснення графіту завдяки фазовому переходу V_2O_5 у рідкий стан.

MoO_3 також сприяє підвищенню швидкості окиснення графіту, але при цьому підвищує швидкість окиснення алмазів. При окисненні алмазографітової суміші з оксидами

вольфраму та нікелю підвищується інтенсивність окиснення лише дрібної та середньої фракцій графіту, тому після окиснення будуть залишатися великі кристали графіту. Оксид титану (IV), навпаки інтенсифікує окиснення синтетичних алмазів і крупної фракції графіту та не впливає на окиснення дрібної й середньої фракції графіту. Використання Cu_2O як каталізатора процесу окиснення графіту не доцільно, тому що в цьому випадку спостерігаються втрати синтетичних алмазів та підвищені витрати повітря на окиснення добавки до CuO . Оксид мангану інгібує окиснення синтетичних алмазів та не впливає на окиснення середньої та крупної фракцій графіту.

Дослідження зразку з Al_2O_3 , який хімічно не взаємодіє з вуглецем, показало важливість теплових процесів при окисненні алмазографітової суміші, бо на даному етапі досліджень було встановлено підвищення інтенсивності окиснення синтетичних алмазів удвічі тільки за рахунок зміни теплофізичних властивостей зразка.

Таким чином, дослідження термічних процесів, які відбуваються в алмазографітової суміші з добавками, дозволили встановити, що як каталізатор процесу окиснення графіту доцільно використовувати оксид ванадію (V) та оксид молібдену (VI), а сполуки металів-розчинників синтезу алмазів перед термічною обробкою необхідно вилучати з алмазографітової суміші.

У третьому розділі проведено оцінку термодинамічної імовірності твердофазних взаємодій в алмазографітової суміші з добавками оксиду ванадію (V) та оксиду молібдену (VI) в присутності кисню повітря. Системи $\text{Mo} - \text{O} - \text{C}$ і $\text{V} - \text{O} - \text{C}$ було розділено на підсистеми $\text{C} - \text{O}$, $\text{Me} - \text{O}$ і $\text{Me} - \text{C}$, де $\text{Me} - \text{Mo}$ або V .

Підсистема $\text{C} - \text{O}$ відноситься як до системи з ванадієм, так і до системи з молібденом та становить собою модель шару алмазографітової суміші без домішок. Отримані значення енергії Гібса для цієї підсистеми підтвердили можливість окиснення графіту киснем повітря з утворенням CO та CO_2 в інтервалі 273 – 1273 К, оскільки при будь-яких значеннях парціального тиску кисню було отримано негативні значення енергії Гібса. При температурі менше 873 К умови перебігу реакцій, де окислювачем є CO_2 , залежать від парціального тиску газоподібних компонентів у зоні реакції, тому для опису всіх реакцій системи $\text{C} - \text{O}$ реакційну зону, що представляє собою шар алмазографітової суміші, було розділено на 4 шари (рис. 3), які відрізняються парціальним тиском O_2 , CO_2 та CO .

У нижній шар (А) алмазографітової суміші,

який на початку процесу окиснення займає до 90 % об'єму, практично не потрапляє кисень, тому в ньому за даними термодинамічного розрахунку при температурі більше 573 К можливе утворення тільки CO, при взаємодії вуглецю з CO₂ та киснем, що залишився в просторі між частками графіту та алмазів.

Шар (B) відрізняється від шару (A) тим, що всі три гази знаходяться тут у близьких концентраціях, оскільки O₂ потрапляє з верхнього шару, CO – з нижнього, а CO₂ потрапляє також з верхнього шару і утворюється в результаті взаємодії кисню та CO з вуглецем.

Над шаром (B) знаходиться шар (C), до якого потрапляє максимальна кількість кисню, тому взаємодія вуглецю з киснем перебігає повністю, утворюючи при цьому максимально можливу за стехіометрією кількість CO₂.

Шар (D) утворюється після того, як повністю окислився графіт і залишилися лише синтетичні алмази. Цей шар характеризується тим, що в ньому не відбувається окиснення вуглецю, концентрація кисню більша, ніж у всіх інших шарах, а CO відсутній.

Межі між шарами не можуть бути чітко означені, тому що під час процесу випалу, об'єм шару (A) зменшується, об'єм шару (B) залишається приблизно постійним, а об'єм шару (C) з початку процесу окиснення алмазографітової суміші збільшується та в процесі окиснення графіту перетворюється в шар (D). Крім того, лінійна швидкість повітря над шаром алмазографітової суміші впливає на швидкість відведення продуктів реакцій та підведення кисню повітря в шарі, що також змінює значення парціального тиску газових компонентів. Визначено, що додавання сполук ванадію або молібдену принципово не змінює запропонованого розділення алмазографітової суміші на шари, але змінює механізм гетерогенного окиснення в кожному шарі.

Установлено, що при внесенні в шар A сполук ванадію при температурі більше 973 К V₂O₅ взаємодіє з вуглецем до утворення V₂O₃ і карбідів ванадію, які в свою чергу взаємодіють із CO та CO₂, відтворюючи V₂O₃, котрий не взаємодіє з вуглецем при цих умовах. Отже, при температурі більше 973 К у шарі (A) буде відсутній V₂O₅, а взаємодія карбідів ванадію та V₂O₃ з CO і CO₂ не впливає на процес окиснення вуглецю. При температурі менше 973 К у шарі (A) крім V₂O₃ можливо утворення V₂O₅, який може взаємодіяти з вуглецем, тому в цьому випадку V₂O₅ приймає участь у циклі V₂O₅→V₂O₃→V₂C→V₂O₃→V₂O₅, в результаті в шарі присутній тільки V₂O₅, що спрощує наступні стадії вилучення сполук ванадію з алмазного концентрату.

У шарі (B) при температурі більше 973 К з вуглецем може взаємодіяти як V₂O₅, так і V₂O₃, в результаті чого утворюються карбіди ванадію (рис.4), а присутній у шарі (B) кисень окиснює карбіди ванадію та V₂O₃ до V₂O₅, таким чином утворюється цикл взаємодій V₂O₅ з вуглецем. При температурі менше 973 К у шарі (B) не утворюються карбіди ванадію, тому взаємодія V₂O₅ з вуглецем відбувається за схемою V₂O₅→V₂O₃→V₂O₅.

У шарі (C) відсутній CO, тому схема взаємодій відрізняється від схеми взаємодій в шарі (B) тим, що V₂O₅ не витрачається на побічні реакції з CO. Крім того, в шарі (C) при темпера-

турі більше 873 К вуглець може взаємодіяти з V_2O_3 і V_2O_5 , а при температурі менше 873 К – тільки з V_2O_5 .

У шарі (D) реакційноздатний вуглець відсутній, тому взаємодії з вуглецем не відбуваються, але можливе доокиснення карбідів ванадію і V_2O_3 киснем повітря до V_2O_5 , що важливо для подальших стадій вилучення сполук ванадію з суміші.

При внесенні оксиду молібдену (VI) в алмазографітову суміш хімізм можливої взаємодії в кожному шарі також представлено двома варіантами: у шарі (A) зміна схеми взаємодії відбувається при 973 К, а в шарах (B) і (C) – при 773 К.

У нижньому шарі (A) при температурі більше 973 К MoO_3 , також як і V_2O_5 , не впливає на окиснення алмазографітової суміші. При температурі менше 973 К MoO_3 може взаємодіяти з вуглецем, утворюючи карбіди молібдену, котрі можуть взаємодіяти з CO, в результаті чого утворюється MoO_3 , що дозволяє повернути його в реакційний цикл. У шарах (B) та (C) при температурі більше 773 К оксиди молібдену (IV) та (VI) реагують з вуглецем до утворення карбідів молібдену, які потім окиснюються до MoO_3 , а при температурі менше 773 К з вуглецем взаємодіє тільки MoO_2 . У шарі (C) відсутній CO, тому тут не протікають реакції з його участю. У шарі (D), також як у випадку зі сполуками ванадію, відбувається доокиснення карбідів молібдену і MoO_2 киснем повітря до MoO_3 .

Таким чином, в результаті термодинамічного аналізу взаємодії компонентів алмазографітової суміші з добавками V_2O_5 та MoO_3 були визначені імовірні схеми реакцій, які змінюються в залежності від температури та парціального тиску O_2 , CO і CO_2 . Виявлено, що з точки зору ефективного ведення процесу окиснення алмазографітової суміші необхідно підтримувати максимальну висоту шару B, запобігати утворенню карбідів ванадію. Встановлено, що температура процесу повинна становити не більше 973 К, тому що при підвищенні температури шару більше 973 К та незначної кількості O_2 в алмазографітовій суміші утворюються карбіди ванадію.

У четвертому розділі проведено дослідження кінетики окиснення алмазографітової суміші без добавок та з V_2O_5 і MoO_3 , отримано масив кінетичних даних при різних умовах процесу окиснення. З експериментальних даних визначено наявність двох вигинів

на кінетичних кривих процесу окиснення алмазографітової суміші, запропоновано залежність (1), котра описує кінетику процесу окиснення за допомогою двох членів та встановлено залежність коефіцієнтів рівняння (1) (Δm_1 , Δm_2 , A_1 , A_2 та $\Delta\tau$) від технологічних параметрів (температури, лінійної швидкості повітря, висоти шару та концентрації добавки) на процес окиснення алмазографітової суміші

$$\alpha = \Delta m_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{A_1}\right) \right) + \Delta m_2 \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{\tau}{A_2}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\tau}{A_2}\right)} \quad (1)$$

де α – загальний ступінь окиснення всіх модифікацій вуглецю, %; Δm_1 , Δm_2 – максимально можливі масові втрати першого та другого процесів відповідно, %; A_1 , A_2 – коефіцієнти, що визначають тривалість процесів; $\Delta\tau$ – коефіцієнт, що визначає час початку другого процесу; τ – час процесу окиснення алмазографітової суміші, хв.

Дослідження окиснення алмазографітової суміші з V_2O_5 показали, що при введенні в алмазографітову суміш менше 2 % мас. V_2O_5 відбувається інгібування окиснення синтетичних алмазів (рис. б); при підвищенні концентрації V_2O_5 окрім зниження швидкості окиснення алмазів відбувається підвищення інтенсивності окиснення графіту.

Порівняння експериментальних даних окиснення алмазографітової суміші з MoO_3 та без добавки показало, що в присутності 1 % мас. оксиду молібдену (VI) прискорюється окиснення як графіту, так і синтетичних алмазів, а збільшення вмісту MoO_3 більше 1 % мас. в алмазографітовій

суміші не впливає на процес окиснення. Крім того, сполуки молібдену важко вилучати з алмазографітової суміші. Виходячи з цього зроблено висновок, що для інтенсифікації процесу розділення алмазографітової суміші більш доцільним є використання оксиду ванадію (V), і тому подалі всі дослідження проводили тільки з V_2O_5 .

Проведений в роботі аналіз впливу температурного режиму на процес окиснення алмазографітової суміші без добавок показав, що зі збільшенням температури підвищується інтенсивність

процесу (рис. 7), але не змінюється механізм взаємодії. Крім того, при температурі більше 887 K та часі окиснення більше 90 хв ступінь окиснення перевищує 55 %, що вказує на окиснення алмазів.

У той же час показано, що внесення V_2O_5 в алмазографітову суміш змінює хід експериментальних кривих (рис. 8): залежність ступеню окиснення вуглецю від температури має злам при 833 K. Це вказує на те, що відбувається зміна механізму, позитивний вплив від якої підсилюється фазовим переходом V_2O_5 у рідкий стан, за рахунок чого підвищується інтенсивність окиснення графіту.

Установлено, що при окисненні алмазографітової суміші без добавок вже за 15 хв відбувається підвищення температури в шарі відносно зовнішньої зони на 90 K, після чого температура поступово знижується за рахунок зменшення кількості графіту в шарі алмазографітової суміші. У той же час в присутності V_2O_5 (рис. 9) подібне підвищення температури шару алмазографітової суміші відносно зовнішньої зони відбувається значно повільніше та триває довше – на протязі 60 хв. При збільшенні початкової висоти шару алмазографітової суміші цей ефект стає більш помітним та тривалим.

Це можна пояснити тим, що відбувається екзотермічний процес, інтенсивність якого підвищується при збі-

льшені початкової висоти шару алмазографітової суміші. Проте існує мінімальна висота шару 3 мм (крива 1, рис. 9), при якій умови теплообміну дозволяють здійснювати практично повний відвід тепла, різниця температур у шарі та за його межами не перевищує 20 К.

Збільшення лінійної швидкості повітря з 0,015 м/с до 0,03 м/с зменшує тривалість екзотермічних процесів з 90 до 60 хв, що вказує на підвищення інтенсивності процесу за рахунок зростання швидкості підведення кисню у зону реакції.

Більш докладні дослідження впливу висоти шару на ступінь окиснення алмазографітової суміші з V_2O_5 та без добавки дозволили з'ясувати, що в обох випадках, при часі окиснення 30 хв, збільшення висоти шару з 3 до 9 мм знижує загальний ступінь окиснення всіх модифікацій вуглецю на 10 – 15 %. Але підвищення тривалості окиснення алмазографітової суміші з V_2O_5 більше 90 хв призводить до того, що при висоті шару алмазографітової суміші менше 7мм ступінь окиснення не змінюється, і тільки при висоті шару 9 мм відбувається зменшення ступеню окиснення на 5 %. У той же час, якщо окиснення алмазографітової суміші проводити без добавки, збільшення висоти шару значно зменшує ступінь окиснення при будь-якій тривалості процесу. На підставі цього запропоновано проводити окиснення алмазографітової суміші з добавкою V_2O_5 при висоті шару 7 мм.

За результатами дослідження впливу лінійної швидкості на процес окиснення алмазографітової суміші визначено, що для ефективного ведення процесу окиснення алмазографітової суміші повітря в реактор необхідно подавати з лінійною швидкістю 0,02 м/с. При зниженні лінійної швидкості менше 0,02 м/с у зоні реакції буде не вистачати кисню для ефективного ведення процесу, а прискорення швидкості повітря більше 0,02 м/с може призвести до зміни теплового режиму, що також негативно позначиться на процесі окиснення алмазографітової суміші.

Аналіз математичної моделі та дослідження отриманих закономірностей дозволили конкретизувати та підтвердити механізм реакцій, які відбуваються у шарі, та встановити, що при випалі шару алмазографітової суміші з примусовим подаванням кисню повітря в зону реакції здійснюється окиснення графіту та графітизація поверхні алмазів, внаслідок чого відбуваються їх втрати. Додавання V_2O_5 до алмазографітової суміші, перешкоджає графітизації, що пояснює дію цієї добавки, як інгібітора.

У п'ятому розділі наведено результати дослідно-промислової перевірки запропонованих технологічних рішень. Показано, що основним завданням при організації процесу окиснення є рівномірне підтримання стабільної температури в шарі алмазографітової суміші.

Експериментальні дослідження на дослідно-промисловій установці дозволили встановити, що основними причинами підвищення температури є різна швидкість реакції окиснення графіту на початку і в кінці випалу; зміна вмісту кисню в газі та різні умови теплообміну в зонах реактору окиснення.

У роботі досліджено три види реакторів окиснення графіту: з нагрівом поза реакційною зоною та паралельним рухом повітря; з променевим нагрівом шару алмазографі-

тової суміші та послідовним рухом повітря; з променевим нагрівом шару алмазографітової суміші та паралельно-послідовним рухом повітря. На підставі проведених досліджень для забезпечення більш високого ступеню окиснення, зниження енергоспоживання, скорочення часу необхідного на розігрів шару до температури процесу окиснення графіту запропоновано конструкцію промислового реактору окиснення з променевим нагрівом, автоматичним регулюванням температури та послідовно-паралельним рухом повітря.

За результатами досліджень процесу окиснення алмазографітової суміші в реакторі обраної конструкції встановлено, що для більш ефективного випалу графіту необхідно переміщувати шар алмазографітової суміші кожні 40 хв, при цьому його оптимальна висота складає 6 – 8 мм, час проведення випалу 80 хв, оптимальна концентрація V_2O_5 дорівнює 2 % мас.

Розглянуто способи внесення каталізатора процесу окиснення графіту та повернення його в технологічний цикл. На підставі проведених досліджень та аналізу кінетичних даних для схем потужністю від 20 до 200 млн карат/рік вилучення сполук ванадію запропоновано здійснювати розчином H_2SO_4 з H_2O_2 , а для повернення в цикл цих сполук після вилучення проводити накопичення шламів з періодичним їх осадженням у вигляді V_2O_5 . У схемах потужністю менше 20 млн карат/рік для вилучення сполук ванадію запропоновано використовувати аміак, у цьому випадку розчини сполук ванадію повертаються в технологічний цикл без додат-

кової обробки, що спрощує технологічну схему за рахунок виключення проміжної стадії осадження сполук ванадію.

Проведені дослідження дозволили запропонувати принципову схему розділення алмазографітової суміші (рис. 10) з наступними основними стадіями: синтез алмазів, вилучення металів-розчинників, газофазне окиснення графіту, доокиснення залишків графіту в розплаві натрієвої селітри з натрієвим лугом та заключної очистки.

Розраховано матеріальні потоки запропонованої технологічної схеми та техніко-економічні показники виробництва. При потужності виробництва 125 млн карат на рік і вартістю обладнання близько 880 тис. грн прибуток складає 7,7 млн грн/рік, а економічний ефект в порівнянні з існуючою технологією складає 6 млн грн/рік.

Таким чином, запропоновані рішення дозволили створити нову, просту, екологічно-безпечну та маловитратну технологію, техніко-економічні показники якої вказують на доцільність її використання як для нових, так і для модернізації існуючих підприємств алмазної промисловості.

У **додатках** приведено результати розрахунку термодинамічних показників для взаємодії сполук ванадію та молібдену з вуглецем та його оксидами, експериментальні дані з вивчення кінетики процесу окиснення алмазографітової суміші та розраховані коефіцієнти кінетичної моделі, а також акти впровадження наукових розробок на підприємствах ВАТ «Прецизійні абразиви» (м. Київ) та ПФ «СІТ» (м. Харків)

ВИСНОВКИ

Дослідження за дисертаційною роботою дозволили вирішити науково-практичну задачу обґрунтованого створення технології розділення алмазографітової суміші, застосування якої у виробництві синтетичних алмазів призведе до підвищення ступеню розділення алмазографітової суміші, зниженню тривалості виробничого циклу та втрат синтетичних алмазів, суттєвого зменшення забруднення навколишнього середовища рідкими й токсичними відходами в порівнянні з діючими виробництвами.

1. На підставі розроблених фізико-хімічних основ взаємодії графіту та алмазу з киснем повітря в присутності сполук перехідних металів та встановлених механізмів їх каталітичної дії розроблено технологію розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту в присутності каталізатору.

2. Проведено аналіз сучасного стану методів розділення алмазографітової суміші та визначено, що газофазне окиснення графіту за умови використання каталізатору є найбільш ефективним, екологічно чистим та економічним.

3. На підставі техніко-економічного аналізу обґрунтована принципова можливість застосування MoO_3 , V_2O_5 , NiO , MnO_2 , WO_3 , Cu_2O та TiO_2 як каталізаторів у процесі окиснення графіту, що присутній в алмазографітовій суміші. За допомогою вдосконаленого методу обробки даних термічного аналізу визначено, що найбільш ефективними добавками, які пі-

двигують інтенсивність окиснення графіту, є V_2O_5 і MoO_3 . Установлено, що V_2O_5 не тільки каталізує окиснення графіту, а й уповільнює окиснення синтетичних алмазів і дозволяє зменшити втрати алмазів.

4. Проведено термодинамічний аналіз взаємодії компонентів алмазографітової суміші з оксидами ванадію та молібдену в присутності кисню повітря. Запропоновано розділити алмазографітову суміш на шари, які відрізняються один від одного різними значеннями парціального тиску CO , CO_2 і O_2 . Установлено, що внесення V_2O_5 та MoO_3 не змінює запропонованого розділення алмазографітової суміші на шари, але міняє можливі схеми взаємодії. Визначено, що схеми взаємодії алмазографітової суміші з MoO_3 і V_2O_5 змінюються в залежності від температури та парціального тиску CO , CO_2 і O_2 в реакційному газі. З'ясовано, що в алмазографітовій суміші з MoO_3 карбіди молібдену можуть утворюватись при всіх параметрах, що досліджувались, а в середньому шарі алмазографітової суміші з V_2O_5 при температурі менше 973 К карбіди ванадію не утворюються, крім того при температурі менше 873 К у взаємодіях приймає участь тільки V_2O_5 , а при температурі більше 873 К – V_2O_5 і V_2O_3 .

5. Досліджено кінетику окиснення алмазографітової суміші з додаванням V_2O_5 і MoO_3 та без добавки. Установлено, що процес окиснення відбувається в два етапи, та показано, що V_2O_5 каталізує окиснення графіту та інгібує окиснення синтетичних алмазів, а MoO_3 прискорює окиснення графіту та дрібних фракцій алмазів. За результатами досліджень запропоновано обрати V_2O_5 як каталізатор окиснення графіту алмазографітової суміші.

6. Установлено вплив кількості оксиду ванадію (V), висоти шару алмазографітової суміші та лінійної швидкості повітря на процес окиснення алмазографітової суміші. Визначено, що оптимальна масова концентрація V_2O_5 дорівнює 2 %, висота шару – 7 мм та лінійна швидкість – 0,02 м/с. З'ясовано вплив температури на процес окиснення алмазографітової суміші та визначено, що оптимальною є температура 853 – 973 К, крім того показано, що в шарі алмазографітової суміші можливе підвищення температури за рахунок екзотермічних реакцій.

7. За експериментальними даними створено математичну модель процесу окиснювального випалу, що дозволила розрахувати оптимальні параметри технологічного процесу окиснення алмазографітової суміші та запропонувати конструкцію реактору окиснення графіту, який засновано на променевому нагріванні шару, має автоматичне регулювання температури та послідовно-паралельний рух повітря. За результатами дослідно-промислових випробувань процесу окиснення алмазографітової суміші в реакторі обраної конструкції встановлено, що оптимальна висота шару алмазографітової суміші складає 6 – 8 мм, час проведення випалу 80 хв, оптимальна концентрація V_2O_5 дорівнює 2 % мас. Показано та експериментально підтверджено можливість повернення каталізатору газофазного окиснення графіту в технологічний цикл.

8. Результати наукових досліджень використано при виробництві синтетичних алмазів на ВАТ «Прецензійні абразиви» (м. Київ) та ПФ «СІТ» (м. Харків), упроваджено в учбовий процес при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорга-

нічних речовин» на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Исследование процесса газофазного окисления графита и алмаза / Г.И. Гринь., П. А. Козуб, А.М. Синицкая // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2003. – №11, т.1 – С. 49 – 52.

Здобувачем проведено порівняльний аналіз окиснення синтетичних алмазів, графіту та їх сумішей.

2. Удосконалення існуючої технології виробництва синтетичних алмазів / П.А. Козуб, Г.М. Синицка, Г.І. Гринь // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – 2004. – №37. – С. 63 – 67.

Здобувачем проведено аналіз сучасної технології виробництва синтетичних алмазів та запропоновано спосіб усунення недоліків кількох технологічних стадій виробництва.

3. Исследование теплового режима газофазного окисления алмазно-графитовой смеси / П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А. М. Синицкая // Интегровані технології та енергозбереження. – 2005. – № 1. – С. 45 – 51.

Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на процес окиснення алмазографітової суміші.

4. Термодинамический анализ систем V – C – O и Mo – C – O / П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Синицкая, Т.В. Федорченко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2006. – № 6. – С. 51 – 56.

Здобувачем проведено розрахунок термодинамічної імовірності взаємодії вуглецю з сполуками ванадію та молібдену в присутності кисню.

5. Изучение влияния соединений молибдена и ванадия на процесс термического окисления алмазографитовой шихты термогравиметрическим методом / П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Синицкая, Л.В. Мухина // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 47 – 50.

Здобувачем досліджено механізм процесу окиснення алмазографітової суміші в присутності сполук ванадію та молібдену.

6. Пат. 66406 Україна, МПК C22B34/22, 3/06, C01G31/00 Спосіб вилучення оксиду ванадію з відпрацьованих каталізаторів / Козуб П.А., Федорченко Т.В., Гринь Г.І., Коробець О.В., Синицка Г.М.; замовник та патентовласник Козуб П.А. – № 2001096290; заявл. 12.09.2001; опубл. 17.05.2004, Бюл. № 5.

Здобувачем запропоновано методику розчинення оксиду ванадію (V), який присутній в твердому матеріалі, за допомогою розчинів сірчаної кислоти та пероксиду водню.

7. Пат. 76587 Україна, МПК C01 B 31/06 Спосіб збагачення алмазом його сумішей з графітом та аморфним вуглецем / Козуб П.А., Синицка Г.М., Гринь Г.І., Ковальчук О.А.

замовник та патентовласник Приватна фірма «СІТ». – № 20040907324; заявл. 07.09.2004; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

Здобувачем запропоновано метод розділення алмазографітової суміші газофазним окисненням графіту з використанням каталізатору оксиду ванадію (V).

8. Козуб П.А., Гринь Г.И., Сеницкая А.М., Федорченко Т.В., Коробец О.В., Присяжний А.В. Изучение кинетики растворения соединений ванадия : зб. наук. праць між-нар. наук.-техн. конференції [«Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин»] / відп. за випуск В.Я. Кожухар. – Одеса, 2001. – С. 220.

Здобувачем запропоновано методику дослідження кінетики розчинення сполук ванадію та показано, що для вилучення сполук ванадію доцільно використовувати розчин сірчаної кислоти з пероксидом водню.

9. Семенов Е.А., Ковальчук О.А., Сеницкая А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных алмазов: сб. докладов междунар. науч.-методич. конференции [«Экология – образование, наука и промышленность»], (Белгород, 23 – 25 января 2002 г) / БелГТАСМ. – Белгород, 2002. – С. 211 – 212, III.

Здобувачем проведено дослідження джерел забруднення навколишнього середовища у виробництві синтетичних алмазів.

10. Сеницкая А.М., Семенов Е.А., Олефиренко А.Ю., Козуб П.А., Гринь Г.И. Сравнительный анализ токсичности соединений тяжелых металлов и источников их возникновения: сб. докладов междунар. науч.-методич. конференции [«Экология – образование, наука и промышленность»], (Белгород, 23 – 25 января 2002 г) / БелГТАСМ. – Белгород, 2002. – С. 213 – 217, III.

Здобувачем проаналізовано основні стадії у виробництві синтетичних алмазів, де утворюються токсичні відходи, проведено оцінку їх екологічної небезпеки та запропоновано методи утилізації.

11. Гринь Г.И., Сеницкая А.М., Козуб П.А., Ковальчук О.А. Изучение гетерогенного каталитического процесса окисления графита: материалы 5-я междунар. междисциплинарная науч.-практич. конференции [«Современные проблемы науки и образования»], (Алушта, 30 апреля – 10 мая 2004 г.) / Українська асоціація «Жінки в науці та освіті», Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна – Алушта; Харків, 2004. – С. 29.

Здобувачем досліджено вплив сполук ванадію, молібдену, нікелю та марганцю на газофазне окиснення графіту, який присутній в алмазографітовій шихті.

12. Гринь Г.И., Сеницкая А.М., Козуб П.А. Изучение кинетики окисления смеси алмазов с графитом в присутствии кислорода воздуха: зб. наукових праць Міжнар. наук.-практич. конференції [«Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин»], (Черкаси, 27 – 29 травня 2004 р) / Наук. редактор проф. Г.С. Столяренко – Черкаси, 2004. – С. 292

Здобувачем досліджено термічні властивості алмазографітової суміші та вплив технологічних параметрів на процес її окиснення.

13. Козуб П.А., Синицкая А.М., Гринь Г.И., Ковальчук О.А. Анализ и пути уменьшения экологической опасности технологии производства синтетических алмазов: сб. научных трудов XII междунар. науч.-технич. конференции [«Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»], (Бердянск, 7-11 июня 2004 г.) / Под ред. С.В. Разметаева, В.Ф. Костенко – Бердянск; Харьков, 2004. – С. 626 – 629, III.

Здобувачем проведено аналіз найбільш екологічно небезпечних ділянок існуючого виробництва та запропоновано шляхи їх усунення.

14. Козуб П.А., Гринь Г.И., Синицкая А.М. Изучение механизма влияния оксида ванадия (V) на процесс окисления графита: тези доповідей II Міжнар. наук.-техніч. конференції студентів і аспірантів та молодих вчених [«Хімія і сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 26 – 28 квітня 2005 г.) – Дніпропетровськ, – 2005. – С.69.

Здобувачем проведено термогравіметричні дослідження процесу окиснення графіту в присутності оксиду ванадію та показано, що V_2O_5 переходить у рідкий стан.

15. Козуб П.А., Синицкая А.М., Гринь Г.И. Опытнo-промышленные исследования технологии газофазного окисления графита: тези доповідей III Укр. наук.-техніч. конференція з технології неорганічних речовин [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»], (Дніпропетровськ, 20-22 вересня 2006 р.) – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 350.

Здобувачем проведено порівняльний аналіз печей та обґрунтовано вибір конструкції печі з послідовно-паралельним рухом повітря та променевим нагрівом шару алмазографітової суміші.

АНОТАЦІЇ

Синицька Г.М. Технологія розділення алмазографітової суміші у виробництві синтетичних алмазів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2008.

Дисертація присвячена розробці технології розділення алмазографітової суміші у виробництві синтетичних алмазів.

У роботі виконано термодинамічні розрахунки взаємодії компонентів алмазографітової суміші зі сполуками ванадію та молібдену в присутності кисню. Розглянуто вплив добавок на термічне окиснення графіту та синтетичних алмазів та обрано V_2O_5 як найбільш ефективний каталізатор окиснення графіту.

Проведено дослідження впливу технологічних параметрів на процес окиснення алмазографітової суміші: температури, концентрації добавки, висоти шару суміші, лінійної швидкості повітря та тривалості процесу. Запропоновано математичну модель процесу

окиснення графіту та синтетичних алмазів і з'ясовано механізми, що відбуваються в алмазографітовій суміші без добавки та з V_2O_5 .

Запропоновано реактор окиснювального випалу, що дозволяє здійснювати розділення алмазографітової суміші з оптимальними витратами реактивів, повітря та енергоресурсів. Показано, що вилучення сполук ванадію з алмазографітової суміші та їх повернення в технологічний цикл можливо проводити як розчином аміаку, так і розчином H_2SO_4 з H_2O_2 . Розроблено нову принципову технологічну схему для збагачення алмазографітової суміші виробництва синтетичних алмазів та розраховано техніко-економічні показники.

Ключові слова: алмазографітова суміш, каталізатор окиснення, розділення, збагачення, сполуки ванадію, молибдену.

Синицкая А.М. Технология разделения алмазографитовой смеси в производстве синтетических алмазов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке технологии разделения алмазографитовой смеси в производстве синтетических алмазов.

Обоснован выбор оксидов титана, вольфрама, молибдена, ванадия, никеля, марганца и меди в качестве катализаторов окисления графита алмазографитовой смеси. Предложен принципиально новый подход к обработке данных термогравиметрического анализа, с помощью которого определено влияние выбранных оксидов на количественные характеристики процесса окисления графита и синтетических алмазов. Показано, что в качестве катализаторов газофазного окисления графита наиболее целесообразно использовать оксид молибдена (VI) и оксид ванадия (V).

Проведены термодинамические исследования взаимодействия компонентов алмазографитовой смеси с соединениями ванадия и молибдена в присутствии кислорода воздуха. Показано, что схемы возможного взаимодействия в системах $Mo - O - C$ и $V - O - C$ изменяются и зависят от температуры и концентрации CO_2 , CO и O_2 , находящихся в зоне реакции.

Изучено влияние добавок на термическое окисление графита и синтетических алмазов и выбрана наиболее активная – V_2O_5 . Проведены исследования по изучению влияния технологических параметров на процесс окисления алмазографитовой смеси: температуры, концентрации добавки, высоты слоя смеси, линейной скорости подачи воздуха и длительности процесса. Предложена математическая модель процесса окисления графита и синтетических алмазов в алмазографитовой смеси.

Установлено, что окисление алмазографитовой смеси происходит в два этапа: окисление графита кислородом воздуха и графитизация поверхности синтетических алмазов. При внесении в алмазографитовую смесь V_2O_5 происходит окислительно-восстановительное

взаимодействие соединений ванадия с графитом, а на поверхности алмазов образуются карбиды ванадия, которые защищают поверхность синтетически алмазов от графитизации.

Предложена конструкция окислительного реактора с лучевым нагревом, последовательно-параллельным движением воздуха и автоматическим регулированием температуры, что позволяет осуществлять разделение алмазографитовой смеси с оптимальным расходом реагентов, воздуха и энергоресурсов. Показано, что извлечение соединений ванадия из алмазографитовой смеси и их возврат в технологический цикл можно проводить как раствором аммиака, так и раствором H_2SO_4 с H_2O_2 .

Разработана принципиальная технологическая схема обогащения алмазографитовой смеси производства синтетических алмазов и рассчитаны технико-экономические показатели. Разработанная технология прошла промышленные испытания на ЧФ «СИТ» (г. Харьков) и ОАО «Прецизионные абразивы» (г. Киев).

Ключевые слова: алмазографитовая смесь, катализатор окисления, разделение, обогащение, соединения ванадия, соединения молибдена.

Sinitskaya A.M. Technology of purification graphite diamond mixture in the production of synthetic diamonds. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science by specialty 05.17.01 – technology of inorganic substance. – National technical university «Kharkiv polytechnic institute», Kharkiv, 2008.

The thesis is devoted to working out of technology of division of diamond-graphite mixture in manufacture of synthetic diamonds.

Thermodynamic calculations of interactions of components of diamond-graphite mixture with V_2O_5 and MoO_3 in the presence of air oxygen are carried out. Influence of additives on thermal oxidation of graphite and synthetic diamonds is investigated and V_2O_5 as the most active additive is chosen.

Investigations of influence of technological parameters, such as temperature, concentration of the additive, layer height of mixture, linear speed of giving of air and duration of process of oxidation process of diamond-graphite mixture are carried out. On the basis of the received data it mathematical model of process of oxidation of graphite and synthetic diamonds in diamond-graphite mixture without the additive and with V_2O_5 is offered.

The design of the oxidizing furnace, which allows of carrying out of division of diamond-graphite mixture with the optimum expense of reagents, air and powering resources is proposed. It is shown, that for extraction of vanadium substances of from diamond-graphite mixture and for their return to a work cycle can be used, both for ammonia solution, and for mix of H_2SO_4 and H_2O_2 .

The basic flow chart of division of diamond-graphite mixture mixes of manufacture of synthetic diamonds is developed and economic indicators are calculated.

Keywords: diamond-graphite mixture, oxidation catalyst, division, enrichment, vanadium connection, molybdenum connection.