# ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.Г. Овчаренко, А.В. Фролов

Рассмотрен эффективный способ выделения детонационных алмазов (ДНА) из гидрозолей с одновременной очисткой дисперсной системы от примесей путем обработки в электрическом поле. Проведены исследования реологических и электрофизических свойств гидрозолей ДНА. Предложены расчетные выражения для определения основных характеристик электромембранного аппарата.

В настоящее время в связи с последними отечественными и зарубежными разработками в области новых технологий и материалов возобновился интерес к детонационным наноалмазам. Порошки и дисперсии ДНА наиболее востребованы в таких областях как машиностроение, приборостроение и радиоэлектроника, медицина и биотехнология, оптика и многих других. Применение ДНА в перечисленных технологиях позволяет обеспечивать высокую прочность и износостойкость новых композиционных материалов, решать задачи по снижению материало - и энергоемкости производства, получать новые адсорбенты и совершенные поверхности материалов высокоточной оптики [1].

Для обеспечения широкого применения ДНА в указанных областях необходимо получение порошков и гидрозолей ДНА высокой степени очистки, с заданным диапазоном размеров частиц и стабильными физикохимическими характеристиками [2].

Известно, что ДНА являются полидисперсным и полифункциональным продуктом, это предопределено кинетическими условиями детонационного синтеза. Под действием энергии взрыва формируются алмазные ядра. и в дальнейшем из них образуются рыхлые алмазоуглеродные агрегаты, которые имеют как моно -, так и полиядерное строение [3]. Процесс фазового выделения ДНА проводят методами избирательного окисления примесей, используя для этих целей, как правило, жидкофазные окислительные системы на основе сильных кислот. За одинаковое время алмазоуглеродные агрегаты малых размеров подвергаются более глубокому окислению и, соответственно, в большей степени очищаются от углеродных примесей, чем агрегаты больших размеров. Поэтому на поверхности выделенных ДНА сохраняется разное количество окисленной и нестабильной рентгеноаморфной фазы углерода, образующей поверхностную структуру ДНА и отвечающей непосредственно за адсорбцию и

за седиментационную устойчивость ДНА в водных дисперсиях.

Таким образом, сразу после получения дисперсии ДНА содержат большое количество примесей, которые делятся на несколько категорий: водорастворимые ионизованные (свободные электролиты); нерастворимые в воде (соли и оксиды различных металлов); адсорбированные и химически связанные (функциональные поверхностные группы); включенные в кристаллическую решетку и капсулированные.

При частичной отмывке ДНА от растворимых примесей образуются устойчивые коллоидные системы, представляющие значительные трудности для разделения.

В качестве наиболее эффективного метода разделения гидрозолей ДНА, позволяющего не только получать концентрат алмаза, но и избавиться от некоторых видов вредных примесей, предложен электромембранный метод. Данный метод представляет собой совокупность двух одновременно действующих процессов: электрофореза частиц ДНА и электродиализа растворимых и адсорбированных примесей.

Исследования по электрообработке гидрозолей ДНА проводились на лабораторной трехкамерной установке (рис. 1). Конструктивно электромембранный аппарат состоит из корпуса (3), который в свою очередь состоит из двух пластин выполненных из текстолита и соединенных между собой шпильками из нержавеющей стали. В каждой из пластин корпуса имеется по два штуцера для ввода и вывода рассола. В корпусе установлены электроды 1, на которые подается постоянный электрический ток. Между корпусом и центральной рамкой 6 закреплены мембраны 9 на резиновых прокладках 4. Диализная камера 7 заполнялась гидрозолем алмаза с различной концентрацией твердой фазы.В качестве барьера между рассольными и диализной камерами использовались мембраны избирательно проницаемые для анионов -

### ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

анионообменная мембрана типа МА-40 и катионов - катионообменная мембрана типа МК-40. Данные ионообменные мембраны обладают комплексом свойств: высокой селективностью, высокой электрической проводимостью, водонепроницаемостью под давлением, малой скоростью свободной диффузии электролита, стабильностью формы, низкой осмотической проницаемостью, достаточной химической стойкостью, механической прочностью.



Рисунок 1 – Электромембранная трехкамерная ячейка: 1 – графитовый электрод; 2 – рассольная камера; 3 – корпус; 4 – прокладка; 5 – исходный гидрозоль ДНА; 6 – центральная рамка; 7 – диализная камера; 8 – концентрат ДНА; 9 – мембраны

Выделение ДНА под действием электрофореза и очистка дисперсной системы от растворимых примесей под действием электродиализа являются сопутствующими процессами, и их эффективность зависит от градиента электрического потенциала. В свою очередь, величина электрического потенциала определяется концентрацией растворимых в гидрозоле примесей и величиной создаваемого ими потока. В данном электромембранном процессе потоки ионов растворимых примесей, возникающие в дисперсной системе, могут быть рассмотрены как совокупность обычного диффузионного потока, обусловленного активностью ионов примесей, и электрического переноса, обусловленного, так же как и конвективный поток, электрическим потенциалом. В нашем случае, с учетом низкой концентрации ионов примесей, и незначительной величины конвективного потока, за счет плотной мембраны, поток ионов можно выразить в виде классического уравнения Нернста, которое подчиняется условиям электронейтральности и сохранения электрического заряда:

$$N_{i} = -D_{i} \left( \frac{dC_{i}}{dx} + z_{i} C_{i} \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right).$$
(1)

Рассмотрен механизм переноса растворенных ионов из центра диализной камеры через мембрану в рассольную камеру. На границе раздела фаз мембрана-раствор из-за ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006 полупроницаемости мембран всегда наблюдается концентрационная поляризация, поскольку концентрация у поверхности увеличивается на стороне концентрата и уменьшается на стороне разбавленного раствора. В результате создается значительное омическое падение потенциала, что приводит к диссоциации воды. В этом случае ионы водорода и гидроксила конкурируют с первоначальными противоионами в процессе электрического переноса через ионообменную мембрану. Поэтому чистый ионный перенос для данного электрического потенциала всегда несколько занижен.

Перенос ионов в ядре потока в направлении, параллельном мембранной поверхности, осуществляется посредством конвективного потока и обратной диффузии. В граничных пленках перенос ионов идет только в перпендикулярном направлении к мембранной поверхности, и его механизм представляет собой сумму молекулярной диффузии и электрического переноса. Падение электрического потенциала в обеих фазах в направлении, параллельном поверхности мембраны, пренебрежимо мало.

$$U = J \cdot \left[ R_{na} + b_{\mu\nu} \rho_{\mu\kappa} + \left( \frac{b_{\alpha\kappa}}{2} - \delta_{nc} \right) \cdot \rho_{\alpha\kappa} \right] + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{C_{\mu\kappa}}{C_{\alpha\kappa}} + J \cdot \frac{\delta_{nc}}{\Lambda_{\nu\kappa}} \cdot \ln \frac{C_{\alpha\kappa}}{C_{nc}} \cdot \ln \frac{C_{\alpha\kappa}}{C_{nc}},$$
(2)

где U – напряжение, B; J – плотность тока, A·м<sup>-2</sup>; C<sub>д.к.</sub>, C<sub>р.к.</sub>, C<sub>п.с.</sub> – концентрации ионов в диализной, рассольной камерах и пограничных слоях соответственно, кг·м<sup>-3</sup>; b<sub>д.к.</sub>, b<sub>р.к.</sub> – ширина диализной и рассольной камер соответственно, м;  $\Lambda$  – эквивалентная электропроводность раствора, м<sup>2</sup>·Oм<sup>-1</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

Таким образом, общий перепад электрического потенциала через ионообменную мембрану складывается из перепада омического потенциала в объеме фазы, концентрационного потенциала и омического перепада потенциала через граничную пленку, мембранного потенциала и омического перепада потенциала через мембрану.

С учетом допущений, что мембраны высокоселективны, а в рассольных камерах ячейки циркулируют жидкости с равной концентрацией ионов получено выражение (2) для расчета перепада электрического потенциала при электрообработке в мембранном канале [4]. При создании математической модели электромембранного процесса были учтены принципиальные различия между рассмотренным классическим электродиализом растворимых примесей и электродиализом гидрозолей ДНА.

Разработано математическое описание для процессов, проходящих в потенциостатическом режиме при токах, превышающих критические значения, т.е. в условиях сильной концентрационной поляризации и частичного электролиза воды. Потенциостатический режим обоснован необходимостью сохранения постоянной скорости электрофореза частиц ДНА. Выполнение этого условия позволяет значительно уменьшить время полного выделения частиц ДНА на мембрану.

При этом допускалось, что, протекание одного из этих процессов не оказывает определяющего влияния на механизм другого, что позволяет рассматривать весь сложный процесс электроообработки гидрозолей ДНА как совокупность независимых процессов: электрофореза твердых частиц и электродиализа ионов растворимых примесей. Для описания процесса электрофореза использовано уравнение Смолуховского (3), из которого видно, что основными параметрами, влияющими на протекание процесса, являются: напряженность электрического поля, электрокинетический потенциал, величины диэлектрической проницаемости и вязкости:

$$U_{ef} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{4\pi \eta}.$$
 (3)

При рассмотрении периодического процесса очистки гидрозолей ДНА от ионов растворимых примесей в трехкамерной ячейке с ионообменными мембранами приняты следующие допущения:

 падение напряжения на мембранной ячейке является суммой падений напряжений на каждом ее участке;

2) концентрация ионов в ядре обрабатываемого гидрозоля постоянна и зависит только от времени процесса;

3) удельное сопротивление в рассольных камерах постоянно  $\rho_{p.к.1} = \rho_{p.k.2} = const;$ 

4) удельное сопротивление слоя осадка ДНА на мембране постоянно *р<sub>дна</sub>=const*.

С учетом принятых допущений и выражения (2) получено уравнение (4) которое связывает электрические и конструктивные параметры электромембранной ячейки с учетом электрофизических свойств обрабатываемой среды [5].

При проведении экспериментальных исследований выполнялись три основные задачи:

 определение влияния частиц ДНА на реологические и электрофизические свойства дисперсий ДНА и на механизм их электрообработки;

 установление оптимальных величин управляющих параметров, позволяющих достичь максимальной эффективности очистки гидрозолей ДНА;

3) проверка адекватности математической модели.

$$J = \frac{U - 2\frac{RT}{F} \ln \frac{\chi_{p.\kappa.}}{\chi_{\partial.\kappa.}} - \varphi_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{A}}}}{R_{_{ma}} + R_{_{mk}} + 2b_{_{p.\kappa.}}\rho_{_{p.\kappa.}} + \frac{b_{_{\partial.\kappa.}}}{\chi_{\partial.\kappa}} + \delta_{_{\mathcal{J}HA}} \cdot \rho_{_{\mathcal{J}HA}} + \frac{K \cdot \delta_{_{n.c.\kappa.}}}{\chi_{\partial.\kappa}}}{\chi_{\partial.\kappa}},$$
(4)

где  $\chi_{\partial\kappa} = A \cdot (\chi_{Na} \cdot e^{\beta} + \chi_{Na} \cdot e^{\gamma})$ , - Удельная электропроводность в диализной камере в каждый момент времени;  $\chi_{p.K.}$ ,  $\chi_{Na}$ ,  $\chi_{OH}$  – удельная электропроводность рассольной камеры и ионов натрия и гидроксила соответственно, Ом<sup>-1</sup>. М<sup>-1</sup>;  $\beta = \frac{-E \cdot u_{Na} \cdot \tau}{(b_{o.r.} - \delta_{n.c.r.}) \cdot \eta_0}$  И

 $\gamma = \frac{-E \cdot u_{OH} \cdot \tau \cdot q}{(b_{o.\kappa.} - \delta_{n.c.\kappa.}) \cdot \eta_0}$  - безразмерные коэффи-

циенты, определяющие падение текущей электропроводности создаваемой ионами натрия и гидроксила в диализной камере; Е – напряженность электрического поля, В·м<sup>-1</sup>; и<sub>Na</sub>, и<sub>OH</sub> – подвижность ионов натрия и гидроксила, м<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>; q =0,1 – коэффициент учитывающий уменьшение проницаемости мембраны при осаждении ДНА;  $\eta_0 = \frac{\eta_{\mathcal{AHA}}}{\eta_{Ho0}}$ - безраз-

мерная величина вязкости;  $\eta_{H2O}$ ,  $\eta_{y_{DA}}$  – динамическая вязкость воды и гидрозоля УДА соответственно, Па·с; т – время, мин;  $\rho_{p.к.,}$ ,  $\rho_{DHA}$  – удельное электрическое сопротивление рассольной камеры и слоя ДНА соответственно, Ом·м;  $\delta_{п.с.к.}$ ,  $\delta_{DHA}$  – толщина пограничного слоя и слоя ДНА, м; К – коэффициент пропорциональности между удельными электропроводностями в диализной камере и пограничном диффузионном слое.

Вязкость дисперсий ДНА определялась с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2, в термостатируемой ячейке. На основании проведенного исследования было определено, что при увеличении концентрации твердой фазы более 1% масс. зависимость динамической вязкости гидрозоля ДНА приобретает нелинейный характер, что свойственно для структурированных дисперсных систем, а эффективность электрообработки при этом снижается. Исследование процесса электрофореза частиц алмаза показало, что скорость осаждения определяется подвижностью частиц при воздействии на них электрического поля. В соответствии с классической теорией электрофореза известно, что на величину электрофоретической подвижности частиц в электрическом поле влияет величина их электрокинетического потенциала.

Измерение электрофоретической подвижности частиц ДНА проводили методом макроэлектрофореза в термостатируемой Uобразной стеклянной трубке. В процессе эксперимента изменялись величины напряженности электрического поля, концентрации частиц алмаза, ионов индифферентного электролита и рН среды. Анализ полученных результатов показал, что подвижность частиц достигает своего наибольшего значения при рН=9, концентрации индифферентного электролита 5.10-4 кг-экв.м-3 и концентрации частиц ДНА 0,1% масс. Величина подвижности не зависит от напряженности электрического поля, которое изменялось в процессе эксперимента от 0,1 до 1 кВ·м<sup>-1</sup>. При этом с увеличением массовой концентрации ДНА от 0,1 до 1 % подвижность частиц снижается примерно в 1,5 раза при сохранении прочих условий процесса. Вероятно, что данное снижение ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

подвижности связано с увеличением вязкости дисперсной системы и, как следствие, увеличением сопротивления перемещению частиц в жидкой фазе. В результате окисления поверхность частиц ДНА обладает значительным числом кислородсодержащих групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных), сообщающих ей в водном растворе заряд, знак и величина которого определяется концентрацией этих групп, величиной рН раствора, а также концентрацией фонового электролита. Для определения обменной емкости частиц ДНА по величине адсорбции ионов Н<sup>+</sup> и ОН-, возникающей за счет диссоциации поверхностных групп, а также адсорбции потенциалооопределяющих ионов в случае индифферентного электролита, применялся метод потенциометрического титрования, обеспечивающий прямое измерение поверхностного заряда. Величина адсорбции определялась по формуле:

$$\Gamma = \frac{C \Delta V}{m}, \qquad (5)$$

где C – концентрация добавляемой щелочи, кг-экв·м<sup>-3</sup>; ΔV=V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub> – соответственно объемы щелочи, добавляемые для достижения данного значения pH при титровании фонового электролита и в присутствии навески, м<sup>-3</sup>; m – масса навески, кг. Величина удельного поверхностного заряда определялась по формуле:

$$\sigma_o = \frac{\Gamma \cdot F}{S}, \qquad (6)$$

где  $\sigma_{o}$  – удельный поверхностный заряд, Кл·м<sup>-2</sup>; S – удельная площадь поверхности частицы, м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Увеличение отрицательного значения  $\zeta$  – потенциала, следовательно, и электрофоретической подвижности частиц, с увеличением pH связано, очевидно, с ионизацией функциональных групп. Из графиков (рис. 2) видно, что ионная сила электролита влияет только на абсолютную величину  $\zeta$  – потенциала и практически не изменяет характера зависимости  $\zeta$ =f<sub>3</sub>(pH).

Дальнейшее уменьшение ζ – потенциала происходит, по-видимому, в результате специфической адсорбции противоиона Na<sup>+</sup>, а также вероятно сжатия двойного электрического слоя частицы с ростом концентрации ионов ОН<sup>-</sup>. Наличие отрицательного заряда вынуждает частицы перемещаться к аноду, при этом ионы раствора проходят через мембрану, а частицы ДНА концентрируются и осаждаются на мембране [2, 5].

В качестве основных параметров, определяющих эффективную работу электромембранной установки, исследовались плотность тока и удельная электропроводность дилюата на выходе из ячейки.

Анализ состава примесей, вносимых в дисперсную систему после этапа щелочной обработки по действующей технологии показал, что основной примесью гидрозоля являются ионы Na<sup>+</sup>, меньшая часть которых адсорбирована на поверхности алмаза, а большая часть находится в гидрозоле ДНА в свободном состоянии.



Рисунок 2 – Зависимость величины адсорбции Г (1), удельного поверхностного заряда σо (1) и электрокинетического ζ -потенциала (2,3,4,5) от pH среды. Концентрация электролита (кг-экв·м<sup>-3</sup>): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 10<sup>-4</sup>; 4 – 10<sup>-3</sup>; 5 – 10<sup>-2</sup>

В процессе электрообработки осуществлялся постоянный контроль значений силы тока, времени процесса электрообработки, температуры дисперсной системы и удельной электропроводности системы. Полученные зависимости плотности тока от времени процесса представлены на рис. 3.

Было найдено, что оптимальным значением напряженности электрического поля, позволяющим достичь минимального значения электропроводности дилюата в течение наименьшего времени и условии образования устойчивого осадка ДНА на мембране, является величина 16 кВ·м<sup>-1</sup> [6].

Определена зависимость между плотностью тока и удельным электрическим сопротивлением дисперсной системы, характеризующим степень очистки от растворимых примесей при напряженности16 кВ·м<sup>-1</sup> (рис. 4).

Сопоставляя экспериментальные результаты, представленные на рис. 3 и 4, можно определить степень очистки в любой момент времени. Для этого необходимо определить величину плотности тока соответствующую требуемому моменту времени (рис. 3) и при известной плотности тока найти удельное электрическое сопротивление (рис. 4), по величине которого можно сделать вывод об удельной электропроводности дисперсной системы и, следовательно, о степени ее очистки от примесей. Снижение удельного сопротивления дисперсной системы до минимально возможного значения 4000 Ом·м достигается в течение 6,5 минут при напряженности электрического поля 16 кВ·м<sup>-1</sup>.

Проведенные исследования позволили накопить и статистически обработать данные, необходимые при определении взаимосвязи между свойствами дисперсной системы, управляющими электрическими параметрами и конструктивными размерами аппарата.

Сравнение экспериментальных результатов и рассчитанных по выражению (4) показывают удовлетворительную сходимость в пределах не более 10...15 %, что допускается в инженерных расчетах аппаратов (рис. 5 и 6).

## ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ



Рисунок 3 – Зависимость плотности тока **J** от времени процесса **т** при напряженности электрического поля (кВ·м<sup>-1</sup>): 1 – 20; 2 – 18; 3 – 16; 4 – 14; 5 – 12; 6 – 10



Рисунок 4 – Зависимость плотности тока J от удельного электрического сопротивления р дисперсной системы гидрозоль ДНА + NaOH



Рисунок 5 – Зависимость плотности тока J от концентрации C ионов NaOH при напряженности электрического поля E=16 кВ·м<sup>-1</sup>: 1 – расчетная кривая; 2 – экспериментальная кривая



Рисунок 6 – Зависимость плотности тока **J** от времени процесса очистки **т** гидрозоля ДНА: 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчетная кривая

Расчетные и экспериментальные зависимости, представленные на рис. 6, имеют расхождения только в первые 1,5 минуты процесса, а затем результаты практически совпадают. При этом экспериментальные данные несколько запаздывают по отношению к расчетным. Предполагается, что данное отличие связано с установление взаимного равновесия между всеми участвующими в переносе тока участками электродиализной ячейки, поскольку данный этап процесса не отражен в расчетной зависимости.

Адекватности предложенной модели и экспериментальных результатов была проверена по критерию Фишера.

На основании выше сказанного можно считать, что в области рассматриваемых параметров и условий выражение (4) позволяет удовлетворительно описывать связь электрических и конструктивных параметров ячейки со свойствами дисперсной системы и временем проведения процесса. Следовательно, данное выражение может быть использовано при создании методики инженерного расчета аппаратов для электродиализной очистки гидрозолей ДНА и подобных систем.

#### Выводы

1) разработан и исследован электромембранный метод выделения и очистки ДНА;

2) экспериментально исследовано влияние концентрации частиц ДНА на динамическую вязкость гидрозолей ДНА;

3) определены электрофоретическая подвижность, электрокинетический потенциал и обменная емкость частиц ДНА в гидрозолях после щелочной обработки;

4) предложена физико-математическая модель процесса электродиализа гидрозолей ДНА при потенциостатическом режиме в области «запредельных» токов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Овчаренко А.Г. Применение УДА глубокой очистки в ресурсосберегающих технологиях / А.Г. Овчаренко, А.В. Фролов // Обработка металлов. – 2002. – №2. – С.36–37.

2. Ларионова И.С. Исследование состава и физико-химических свойств алмазных гидрогелей / И.С. Ларионова, А.В. Фролов, Л.И. Полева, Н.В. Бычин // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66, №3. – С.1–3.

3. Лямкин А.И. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов // ДАН СССР. – 1988. – Т.302, №3. – С.611–613.

4. Овчаренко А.Г. Исследование очистки и сгущения гидрозолей ультрадисперсного алмаза / А.Г. Овчаренко, А.В. Фролов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия: сб. матер. науч. – практ. конф. –Томск: ТГТУ, 2000. – Т. 1. – С. 107–110.

5. Овчаренко А.Г. Исследование электродиализа гидрозолей ультрадисперсных алмазов / А.Г. Овчаренко, А.В. Фролов // ЖПХ. – 2002. – Т.75, вып.10. – С.1643–1647.

6. Овчаренко А.Г. Электрообработка гидрозолей ультрадисперсных алмазов в «запредельном» режиме токов / А.Г. Овчаренко, А.В. Фролов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Ставеровские чтения): матер. Всерос. науч. – техн. конф. – Красноярск: КГТУ, 2003. – С.23–25.