



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 36552

(13) A

(51) 6 C01B31/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ, ПЕРЕВАЖНО АЛМАЗІВ

(21) 99127263

(22) 30.12.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Новіков Микола Васильович, Богатирьова Галина Павлівна, Маринич Маргарита Анатоліївна, Базалій Галина Андріївна

(73) Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України

(57) 1.Спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, згідно з яким здійснюють обробку поверхні надтвердих матеріалів хімічно-активними речовинами, який відрізняється тим, що хімічно-активні реагенти утворюють в процесі об-

робки шляхом електролізу в реакційному об'ємі, який складається з кислот або солей з концентрацією 1-10%, при цьому використовують електроди з нерозчинних у цьому реакційному об'ємі матеріалів.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в якості хімічно-активних реагентів використовують соляну кислоту або хлористий натрій.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що електроліз проводять при щільностях току 2-10 А/м² протягом 0,5-1,5 годин.

4. Спосіб за п. 1, 3, який відрізняється тим, що за 0,1-0,15 годин до закінчення електролізу в реакційний об'єм вводять пероксид водню у концентрації 1-5%.

Винахід відноситься до області очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, які можуть бути використані в якості, мікропорошків для фармацевтичної та парфумерної промисловості або субмікропорошків як сорбентів плазми крові від токсинів органічної та неорганічного походження.

Відомий найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів (див. Богатирьова Г.П. Хімія поверхні порошків синтетичних алмазів та їх адсорбційні властивості // Фізична хімія. – 1993. – Т. 67. – № 10. – С. 2078-2081), згідно з яким здійснюють обробку поверхні алмазів хімічно-активними реагентами сумішшю концентрованих сірчаної і азотної кислот при температурі 60° протягом 30 хвилин при об'ємному співвідношенні 2,5-1.

Недоліками даного способу очистки є:

- наявність токсичних іонів на поверхні надтвердих матеріалів після обробки, що робить неможливим їх використання у біологічних середовищах,
- багаторічність та складність,
- використання великої кількості концентрованих високотоксичних речовин.

Як наслідок усіх перерахованих недоліків, недостатньо висока ступінь очистки, низькі продуктивність процесу і його екологічна безпека і технологічність.

В основу винаходу поставлено задачу такого вдосконалення способу очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, при якому за рахунок

утворення хімічно-активних реагентів в процесі електролізу забезпечується зменшення токсичності поверхні надтвердих матеріалів і кількості використання високотоксичних речовин, одностадійність процесу і, як наслідок, підвищення продуктивності і ступеня очистки, екологічності процесу і поліпшення його технологічності.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, згідно з яким здійснюють обробку поверхні надтвердих матеріалів хімічно-активними речовинами, згідно з винаходом хімічно-активні реагенти утворюють в процесі електролізу в реакційному об'ємі, який складається з кислот або солей з концентрацією 1-10%, при цьому використовують електроди з нерозчинних у цьому об'ємі матеріалів, в якості хімічно-активних реагентів найкраще використовувати соляну кислоту або хлористий натрій, електроліз проводити при щільності току 2-10 А/м² протягом 0,5-1,5 годин, використовувати електроди з платини або графіту, а за 0,1-0,15 годин до закінчення електролізу в реакційний об'єм вводять пероксид водню у концентрації 1-5%.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак і технічними результатами, які досягаються при її реалізації, полягає у такому.

Надтверді матеріали, переважно алмази, мають унікальні фізико-хімічні властивості, є одним з небагатьох матеріалів, який може застосовуватися для роботи у біологічному середовищі. Широко

(19) UA (11) 36552 (13) A

відоме їх застосування у мікрохірургії очей, в стоматології тощо.

Роботами Інституту надтвердих матеріалів було показано, що на поверхні надтвердих матеріалів знаходяться різні домішки у атомарному чи іонному вигляді: це і атоми вуглецю, іони різних важких металів, різні функціональні групи - карбонільні, карбоксильні та інші.

При роботі у біологічних середовищах присутність металевих та інших домішок на поверхні неприпустимо, тому що може зашкодити здоров'ю людини.

Відрізняльною особливістю способу очистки надтвердих матеріалів, в т. ч. алмазів, що заявляється, з використання хімічно-активних реагентів на іонному рівні, тобто отриманих в процесі електролізу при щільності току 2-10 А/м² протягом 0,5-1,5 годин на платинових або графітових електродах. У розчинах кислот або солей з концентрацією від 1 до 10% та з додатковим, за 0,1-0,15 годин додаванням пероксиду водню у концентрації 2-5%.

При цьому, якщо використовувати, наприклад, сірчану кислоту, на аноді утворюється активний кисень, а на катоді - активний водень. При використанні соляної кислоти або хлористого натрію на аноді теж утворюється активний кисень іони хлорнуватистої кислоти ClO⁻, а на катоді - активний водень.

В цьому випадку після обробки надтвердих матеріалів на їх поверхні відсутні токсичні іони тому, що внаслідок взаємодії вищезазначених іонів з поверхневими домішками утворюють розчинні або газові сполуки, які залишають поверхню, яка очищається, тобто збільшується ступінь очистки.

Крім того, обробка хімічно-активними речовинами, які утворюються при електролізі, нескладна, оскільки проводиться при кімнатній температурі, зі слабо концентрованими розчинами кислот, або солей, що значно зменшує екологічну безпеку навколишнього середовища.

Необхідно відзначити, що для проведення електролізу розчинів кислот або солей застосовуються нерозчинні електроди. Застосування розчинних електродів пов'язане з їх анодним розчиненням та переходом металевих іонів, котрі повторно адсорбуються на поверхні надтвердих матеріалів та забруднюють її. Найкращим матеріалом для нерозчинних електродів є, безумовно, граніт або коштовні метали, наприклад, платина. На графіті та на платині при параметрах електролізу, що заявляються, виділяються активні хімічні реагенти.

Застосування хлорвмісних розчинів для електролізу пояснюється тим, що на аноді виділяються іони хлорнуватистої кислоти.

Крім того, за 0,1-0,15 год. до закінчення електролізу є сенс вводити пероксид водню. В цьому випадку на аноді утворюються атоми активного кисню O[•], які є окислювачами різних функціональних груп органічного та неорганічного походження, що ще більшою мірою сприятиме підвищенню продуктивності процесу та ступеня очистки.

Приклади конкретної реалізації способу очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів.

Приклад 1.

Здійснювали очистку алмазного порошку марки АСМ, зернистістю 7/5 хімічно-активними реагентами, які отримували в процесі електролізу в реакційному об'ємі, який складався з 1 л соляної кислоти з концентрацією 5%. Спочатку включали перемішування, потім засипали в реакційний об'єм алмазний порошок. Потім підключали струм: + до зовнішнього електроду, - до внутрішнього електроду, що охоплюють один одного і виконані з платини сітчастими.

При цьому на амперметрі випрямляча виставляли струм, що відповідає щільності току 5 А/м². Значення току отримували по формулі $I = i \cdot S$, де i - щільність току, а S - поверхні аноду.

Процес електролізу здійснювали протягом однієї години.

Оцінку ступеня очистки (Р) здійснювали за допомогою спектрального аналізу.

Методом спектрального аналізу визначалися такі важкі метали, як нікель, марганець, залізо, хром, які можуть бути домішками в алмазі після їх видобування з продукту синтезу у вихідному порошку (Σm_1) та після очистки (Σm_2)

$$P = \frac{\Sigma m_1 - \Sigma m_2}{\Sigma m_1} \times 100 \%$$

Приклад 2.

Умови процесу ті ж самі, але додатково за 0,12 годин до закінчення електролізу в реакційний об'єм додавали 100 мл пероксиду водню з концентрацією пероксиду водню 3%. Після додаткової обробки вміст токсичних іонів важких металів зведено до мінімальних величин. Ступінь очистки 92%.

В цьому випадку здійснювалась доочистка поверхневих домішок, завдяки утворенню на аноді активного кисню O[•].

У таблиці наведено дані із застосування обробок за запропонованим способом очистки та за прототипом при однакових умовах.

Спосіб очистки було здійснено при граничних і при виході за границі співвідношеннях концентрації солей або кислот, а також режимів електролізу, що заявляються в п. 1 і п. 3, 5 формули винаходу відповідно. Дані зведено в таблицю (додається), в якості хімічно-активних реагентів використовували соляну кислоту. Але на результати очистки суттєво не вплине, якщо брати сіль хлористого натрію, тому що електроліз цієї солі дає ті ж анодні та катодні продукти - активний кисень, водень і ClO⁻.

Як видно з таблиці, ступінь очистки алмазу при застосуванні запропонованого способу зростає в 1,9-2,2 рази.

Ступені очистки при граничних співвідношеннях концентрації солей або кислот, а також режиму електролізу, що заявляється в п. 1 і п. 3, 5 формули винаходу, відповідно менші на 10-20%.

Крім того, продуктивність процесу збільшиться за рахунок одностадійності, як найменше, у 2 рази.

Цей спосіб придатний для очистки будь-яких надтвердих матеріалів оскільки закономірності цього процесу при зміні об'єкту очистки однакові.

Об'єкт випробувань	№ пп	Концентрація солей або кислот, %	Режими електролізу		Додаткові умови електролізу		Ступінь очистки	Додаток
			Щільність току, А/м ²	Час електролізу, год.	Концентрація пероксиду водню, %	Час введення пероксиду водню, час.		
Спосіб очистки згідно з винаходом	1	5,0	6,0	1,0	-	-	85	
	2	1,0	10,0	0,5	-	-	80	
	3	10,0	2,0	1,5	-	-	70	
	4	0,5	6,0	1,0	-	-	61	Недостатня концентрація хімічно-активних реагентів знижує ступінь очистки
	5	11,0	6,0	1,0	-	-	50	Різко збільшується газовиділення на катоді та аноді, зменшується очисна дія
	6	5,0	12,0	1,7	-	-	53	Зменшується кількість реагентів газової фази водню та кисню, зменшується утворення ClO ⁻
	7	5,0	6,0	1,0	3	1,35	92	
	8	5,0	6,0	1,0	1	1,4	88	
	9	5,0	6,0	1,0	5	1,4	90	
Спосіб за прототипом	10						42	

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
 Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
 (044) 268-25-22