



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 98146

(13) C2

(51) МПК

C01B 31/06 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2009 13966	(72) Винахідник(и):	Богатирьова Галина Павлівна (UA), Марініч Маргарита Анатоліївна (UA), Базалій Галина Андріївна (UA), Олійник Нонна Олександрівна (UA), Ільницька Галина Дмитрівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	30.12.2009	(73) Власник(и):	ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074 (UA), Богатирьова Галина Павлівна, бул. Л. Українки, 38, кв. 114, м. Київ, 01113 (UA), Марініч Маргарита Анатоліївна, вул. Гоголівська, 42-а, кв. 8, м. Київ, 04053 (UA), Базалій Галина Андріївна, пр. Перемоги, 80/57, кв. 34, м. Київ, 03113 (UA), Олійник Нонна Олександрівна, вул. Велика Житомирська, 38, кв. 12, м. Київ, 01025 (UA), Ільницька Галина Дмитрівна, вул. Тимошенка, 29, кв. 327, м. Київ, 04205 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.04.2012	(74) Представник:	Шахова Тамара Панасівна, реєстр. №189
(41) Публікація відомостей про заяву:	25.05.2010, Бюл.№ 10	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	RU 2359902 C2 27.06.2009 RU 2077476 C1 20.04.1997
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.04.2012, Бюл.№ 8		

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімії вуглецю, тобто хімічних процесів очистки та виготовлення композиційного ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, який містить переважно три або дві вуглецеві фази: вуглець в алмазній кубічній модифікації, вуглець в кристалічній фазі та вуглець в рентгеноаморфній фазі, а також до видобування (збагачення) алмазів із продукту синтезу синтетичних алмазів та вуглецевих нанотрубок з продукту синтезу нанотрубок і може бути використана при виготовленні полікристалів, адсорбентів, каталізаторів, наповнювачів в різні матеріали, полірувально-фінішних композицій, пліткових покриттів, радіаційно-стійких матеріалів та інше і забезпечує селективність та прогнозоване одержання співвідношення двох (або трьох) фаз вуглецю в ультрадисперсному вуглецевому матеріалі фіксованим окисненням вуглецевої складової, та внаслідок цього підвищити ефективність окислення вуглецевої складової, знизити застосування токсичної сполуки хрому, внаслідок чого поліпшується екологічна безпека процесу. Для цього у способі очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, що включає видалення металів та їх сполук з ультрадисперсного вуглецевого

UA 98146 C2

матеріалу обробкою кислотою при нагріванні, видалення неалмазних форм вуглецю кислотною обробкою з застосуванням окислювача, відмивку матеріалу від продуктів кислотної обробки, нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації, згідно з винаходом, після видалення металів та їх сполук проводять аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю, а видалення неалмазних форм вуглецю проводять у кількісному співвідношенні маси речовини окислювача і маси вуглецевого матеріалу (1-70):100.

Винахід належить до хімії вуглецю, тобто хімічних процесів очистки та виготовлення композиційного ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, який містить переважно три або дві вуглецеві фази: вуглець в алмазній кубічній модифікації, вуглець в кристалічній фазі та вуглець в рентгеноаморфній фазі, а також до видобування (збагачення) алмазів із продукту синтезу синтетичних алмазів та вуглецевих нанотрубок з продукту синтезу нанотрубок і може бути використаний при виготовленні полікристалів, адсорбентів, каталізаторів, наповнювачів в різні матеріали, полірувально-фінішних композицій, плівкових покриттів, радіаційно-стійких матеріалів та інше.

Відомі способи отримання вуглецю з продуктів детонації вибухової речовини, яка містить тротил та гексоген у співвідношенні по масі 60/40, в інертній атмосфері, конденсовані продукти вибуху містять вуглець трьох модифікацій: алмазної та не алмазної - кристалічної і аморфної. Згідно зі способом отримання ультрадисперсного вуглецевого матеріалу [див. патент РФ №2359902, МПК C01B 31/06, опубл. 27.06.2009] означений матеріал отримують детонацією вуглецевмісної вибухової речовини з від'ємним кисневим балансом в замкненому об'ємі в газовому середовищі, яке інертне до вуглецю, охопленому конденсованою фазою, отриманий матеріал містить вуглець в алмазній кубічній модифікації та вуглець в рентгеноаморфній фазі при їхньому співвідношенні (40-80):(60-20) мас. % відповідно та має наступний склад, мас. %: вуглець - 89,1-95,2; водень - 1,2-5,0; азот - 2,1-4,8; кисень - 0,1-4,7; неспалені домішки - 1,4-4,8.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) синтезують методом газозфазного хімічного осадження (CVD) в процесі каталітичного піролізу углеводородів (Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. Москва, Машиностроение, 2007. - 315с). Склад продукту синтезу ВНТ мас. %: кристалічний вуглець 60-70, рентгеноаморфний вуглець 2-10, металічні домішки 20-10.

Основним недоліком цих способів є те, що отриманий за цим способом продукт (ультрадисперсний вуглецевий матеріал) має характеристики, які набуті внаслідок синтезу. Так, при синтезі продукту алмаз-вуглецевого чи вуглецевого (нанотрубки) в синтезованому матеріалі неможливо прогнозовано змінити ні склад, ні вміст домішок, ні співвідношення алмазної та вуглецевої фаз.

Відомий також найбільш близький за технічною суттю до пропонованого спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, який отримано детонацією вуглецевмісної вибухової речовини з від'ємним кисневим балансом в замкненому об'ємі в газовому середовищі, інертному до вуглецю, що включає видалення металів та їх сполук з ультрадисперсного вуглецевого матеріалу обробкою кислотою при нагріванні, видалення неалмазних форм вуглецю кислотною обробкою з застосуванням окислювача, відмивку матеріалу від продуктів кислотної обробки, нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації [див. патент РФ № 2077476, МПК C01B 31/06, опубл. 20.04.1997], при цьому видалення неалмазних форм вуглецю проводять додаванням до шихти в суміші з концентрованою сірчаною кислотою окислювача водного розчину хромового ангідриду, створюючи реакційну суміш, яка має сірчану кислоту, хромовий ангідрид та воду у масовому співвідношенні компонентів: сірчана кислота - 28-30; хромовий ангідрид - 14-16; вода - залишок.

Основними недоліками способу за прототипом є те, що його застосування призводить до повного видалення неалмазного вуглецю обох модифікацій з ультрадисперсного вуглецевого матеріалу з отриманням чистого алмазу, що унеможлиблює виготовлення матеріалу із заздалегідь прогнозованим співвідношенням двох означених вище форм вуглецю.

В основу винаходу поставлено задачу такого вдосконалення способу очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, при якому забезпечується селективність та прогнозоване одержання співвідношення двох (або трьох) фаз вуглецю в ультрадисперсному вуглецевому матеріалі фіксованим окисленням вуглецевої складової, та внаслідок цього підвищення ефективності окислення вуглецевої складової та чистоти матеріалу, зниження кількості застосування токсичних сполук (в т.ч. хрому) та сполук на їх нейтралізацію та утилізацію, внаслідок чого поліпшується екологічна безпека процесу.

Для вирішення цієї задачі у способі очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, що включає видалення металів та їх сполук з ультрадисперсного вуглецевого матеріалу обробкою кислотою при нагріванні, видалення неалмазних форм вуглецю кислотною обробкою з застосуванням окислювача, відмивку матеріалу від продуктів кислотної обробки, нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації, згідно з винаходом, після видалення металів та їх сполук проводять аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю, а видалення неалмазних форм вуглецю проводять у кількісному співвідношенні маси речовини окислювача і маси вуглецевого матеріалу (1-70):100.

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

Завдяки тому, що після видалення металів та їх сполук проводять аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю, а видалення неалмазних форм вуглецю проводять у пропонуваному кількісному співвідношенні маси речовини окислювача і маси вуглецевого матеріалу, стає можливим проведення селективного окислення фази вуглецевої складової та виготовлення матеріалу, який має прогнозоване співвідношення двох фаз, та стає можливим наступне проведення кількісно керованої операції нейтралізації токсичних промивних вод та їх утилізації (завдяки визначеній кількості токсичних сполук окислювача застосовують прогнозовану кількість сполук для їхньої нейтралізації), що суттєво зменшить застосування токсичних сполук (в т.ч. хрому) та реагентів для їх нейтралізації; зменшить кількість відходів для утилізації.

З літературних джерел відомо, що швидкість та температура окислення часток вуглецю різних модифікацій мають різне значення. Тому під час рідиннофазної обробки процес окислення часток ультрадисперсного вуглецевого матеріалу протікає у два етапи: спочатку проходить окислення аморфної фази вуглецю, наступний етап - кристалічної фази вуглецю, зрештою окислення алмазу не відбувається. Завдяки введенню окислювача в реакційну суміш дозовано стає можливим селективне окислення однієї з двох фаз вуглецевої складової. Процес окислення аморфної фази вуглецю проходить вже при кількісному співвідношенні маси речовини окислювача до маси ультрадисперсного вуглецевого матеріалу (1-20):100, та окислення кристалічної фази вуглецю - у два етапи при співвідношенні (20-60):100. Таким чином, пропонуваний спосіб дає змогу виготовити вуглецевий матеріал, який має прогнозовані якісні та кількісні показники та має вміст вуглецю в бажаних фазових модифікаціях заданого співвідношення.

Внаслідок того, що застосовується дозування окислювача в розрахунку на отриманий за означенням вище аналізом вміст фаз вуглецю, підвищується ефективність окислення вуглецевої складової та значно знижуються витрати токсичної сполуки хрому, що приведе до зменшення витрат на нейтралізацію зливів, кількість відходів, поліпшується екологічна безпека процесу.

Приклади конкретної реалізації винаходу.

З ультрадисперсного вуглецевого матеріалу (продукту детонаційного синтезу алмазу або продукту синтезу вуглецевих нанотрубок) видаляють метали та їх сполуки обробкою кислотою при нагріванні, після чого проводили аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю, а видалення неалмазних форм вуглецю проводили поетапно дозовано у кількісному співвідношенні маси речовини окислювача до маси вуглецевого матеріалу (1-70):100. Після видалення не алмазних форм вуглецю з вуглецевого матеріалу кислотною обробкою з застосуванням окислювача проводили відмивку матеріалу від продуктів кислотної обробки, нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації. Утилізацію та нейтралізацію промивних вод проводили додаванням до них гідроксиду натрію з відокремлюванням від чистої води осадків (продуктів нейтралізації), тобто відходів, які в подальшому можна використовувати в народному господарстві (наприклад, як пігмент чи наповнювач до технічних паст та т.п.).

Приклад 1.

Обробку ультрадисперсного вуглецевого матеріалу проводять на алмаз-вуглецевому матеріалі (який було отримано детонацією вуглецевмісної вибухової речовини з від'ємним кисневим балансом в замкненому об'ємі в газовому середовищі, інертному до вуглецю), тобто продукті детонаційного синтезу алмазу (ПС УДА). В термостійку скляну хімічну дволітрову ємність поміщають 100 г продукту та приливають розчин хлорводневої кислоти (100 мл хлорводневої кислоти та 100 мл води), суміш витримують при температурі 100-105 °C впродовж 1,0-1,5 годин. Після цього матеріал відмивають до нейтральної реакції промивних вод, висушують та проводять аналіз на кількісне співвідношення фаз вуглецю, наприклад: у відповідності із проведеним аналізом шихти кількісне співвідношення алмазної фази до вуглецевої становить 6:4. Після проведення аналізу матеріалу на вміст вуглецю в фазових модифікаціях задають конкретне співвідношення фаз у матеріалі, що буде виготовлено, наприклад: кількісне співвідношення алмазної фази до вуглецевої кристалічної фази повинно бути 8:2. Для виготовлення такого матеріалу до 100 г матеріалу приливають 326 г концентрованої сірчаної кислоти та 222 г хромового ангідриду розчиненого у 200 мл води (що відповідає співвідношенню 22:100), реакційну суміш витримують при температурі 110-115 °C впродовж 30-60 хвилин, періодично додають приблизно 100 мл води (цією кількістю води змивають зі стінки реакційної посудини залишки непрореагованого вуглецю). Реакційну суміш відмивають водою при температурі 60-70 °C до нейтральної реакції промивних вод (pH 5-6).

Отриманий матеріал промивають киплячою дистильованою водою та направляють на аналіз. Промивні води направляють на нейтралізацію та утилізацію продуктів нейтралізації.

Після видалення не алмазних форм вуглецю з вуглецевого матеріалу кислотною обробкою з застосуванням окислювача та відмивки матеріалу від продуктів кислотної обробки, проводять нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації. Утилізацію та нейтралізацію промивних вод проводять додаванням до них гідроксиду натрію у кількості, що відповідає прогнозовано застосованій кількості окислювачів (за результатом аналізу та заданого співвідношення фаз в матеріалі), з відокремлюванням від чистої води осадків (продуктів нейтралізації), тобто відходів, які в подальшому можна використовувати в народному господарстві.

Аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю проводять хімічним способом за методикою М 28.5-280:2008 "Метод визначення масової частки компонентів в технологічних партіях продукту детонаційного синтезу алмазів" (розробка ІНМ НАНУ ім. В. Н. Бакуля) або рентгеноспектральним методом. За аналізом у виготовленому матеріалі кількісне співвідношення алмазної фази до вуглецевої кристалічної становить 8:2, тобто знаходиться у відповідності із заданим.

Вміст невуглецевих домішок у вигляді неспалимого залишку визначають за методикою Д за ДСТУ 3292-95 "Порошки алмазні синтетичні" (одержаний матеріал має вміст не вуглецевих домішок 0,6 %). Таким чином виготовлено ультрадисперсний вуглецевий матеріал, який відповідає згідно маркування ТУ У 26.8-05417377-177:2007 матеріалу марки АСУД-80.

Приклад 2.

Обробку ультрадисперсного вуглецевого матеріалу проводять на матеріалі, який має дві фази неалмазного вуглецю, тобто на продукті синтезу вуглецевих нанотрубок (ПС ВНТ), який було отримано при синтезі методом газозфазного хімічного осадження (CVD) в процесі каталітичного піролізу углеводородів. В термостійку скляну хімічну дволітрову ємність поміщають 100 г продукту та приливають розчин суміші кислот (50 мл азотної та 150 мл хлорводневої кислоти), суміш витримують при температурі 100-105 °С впродовж 1,0-1,5 годин. Після цього матеріал відмивають до нейтральної реакції промивних вод, висушують та проводять аналіз на кількісне співвідношення фаз вуглецю, наприклад: у відповідності із проведеним аналізом матеріалу кількісне співвідношення кристалічної фази вуглецю до рентгеноаморфної фази вуглецю становить 8:2. Після проведення аналізу матеріалу на вміст вуглецю в фазових модифікаціях задають конкретне співвідношення фаз у матеріалі, що буде виготовлено, наприклад: кількісне співвідношення кристалічної фази вуглецю до рентгеноаморфної фази вуглецю повинне бути 9:1. Для виготовлення такого матеріалу до 100 г матеріалу приливають 163 г концентрованої сірчаної кислоти та 111 г хромового ангідриду розчиненого у 100 мл води (що відповідає співвідношенню 11:100), реакційну суміш витримують при температурі 110-115 °С впродовж 10-20 хвилин, періодично додають приблизно 50 мл води (цією кількістю води змивають зі стінки реакційної посудини залишки непрореагованого вуглецю). Реакційну суміш відмивають водою при температурі 60-70 °С до нейтральної реакції промивних вод (рН 5-6). Отриманий матеріал промивають киплячою дистильованою водою та направляють на аналіз. Промивні води направляють на нейтралізацію та утилізацію.

Після видалення рентгеноаморфної фази вуглецю з вуглецевого матеріалу кислотною обробкою з застосуванням окислювача та відмивки матеріалу від продуктів кислотної обробки проводять нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації. Утилізацію та нейтралізацію промивних вод проводять додаванням до них гідроксиду натрію у кількості, що відповідає прогнозовано застосованій кількості окислювачів (за результатом аналізу та заданого співвідношення фаз в матеріалі), з відокремлюванням від чистої води осадків (відходів), які в подальшому можна використовувати в народному господарстві.

Аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю показав, що кількісне співвідношення вуглецевої кристалічної фази до рентгеноаморфної становить 9:1. Вміст домішок в одержаному матеріалі становить 0,8 %.

Спосіб було реалізовано також при граничних режимах (приклади 3-4) і при виході за границі (приклади 5-6), а також за способом за прототипом (приклад 7-8). Дані зведено у таблицю (додається).

При виході за границі менше одного відсотка при заданні кількісного співвідношення вуглецевих фаз значно погіршується точність виміру вмісту вуглецю за аналізом, тому створення відповідного співвідношення фаз обмежено можливостями методів контролю, а також тим, що при замалому співвідношенні окислювача та матеріалу реакція окислення вуглецю не відбувається. Верхня межа співвідношення не обмежується.

Як видно з таблиці, запропонований спосіб очистки ультрадисперсних вуглецевих матеріалів забезпечує виготовлення їх з прогнозованим співвідношенням вуглецевих фаз, при цьому вміст неуглецевих домішок в матеріалі не перевищує 0,8 %.

Використання сполук хрому, які належать до токсичних речовин, що негативно впливають на стан навколишнього середовища, із застосуванням пропонованого способу, зменшується, оскільки окислення відбувається не всієї, а лише вибраної частини ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, та відповідно суттєво зменшується застосування реагентів для нейтралізації та кількість відходів для утилізації токсичних речовин (завдяки визначеній кількості токсичних сполук окислювача застосовують прогнозовану кількість сполук для їхньої нейтралізації).

Додаток.

Таблиця

Об'єкт випробувань	№п/п	Матеріал	Співвідношення фаз вуглецю за аналізом	Співвідношення задане	Співвідношення окислювача та матеріалу	Час обробки, хв.	Показники якості отриманого матеріалу		Примітки
							Вміст вуглецю, %	Вміст домішок, %	
Пропонований спосіб	1	ПС УДА	60:40	80:20	22:100	60	20	0,6	
	2	ПС ВНТ	80:20	90:10	11:100	20	10	0,8	
	3	ПС ВНТ	90:10	91:9	1.1:100	30	9	0,7	
	4	ПС УДА	35:65	99:1	64,9:100	60	1	0,5	
	5	ПС ВНТ	99:1	100	1,1:100	20	0,3-0,0	0,8	Не проходить реакція окислення вуглецю. Погіршується точність виміру вмісту вуглецю за аналізом
	6	ПС УДА	35:65	100	71,5:100	70	0,3-0,0	0,5	Некерована реакція окислення вуглецю. Погіршується точність виміру вмісту вуглецю за аналізом
Спосіб за прототипом	7	ПС УДА	60:40	-	1:1 (за прототипом не вказано)	90	0,1-0,0	0,6	Повна очистка матеріалу від вуглецю
	8	ПС ВНТ	90:10	-	1:1 (за прототипом не вказано)	90	100	0,7	Значна втрата маси матеріалу - згоріло більше половини маси матеріалу

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу, що включає видалення металів та їх сполук з вуглецевого матеріалу обробкою кислотою при нагріванні, видалення неалмазних форм вуглецю кислотною обробкою з застосуванням окислювача, відмивку матеріалу від продуктів кислотної обробки, нейтралізацію промивних вод та утилізацію продуктів нейтралізації, який **відрізняється** тим, що після видалення металів та їх сполук проводять аналіз отриманого матеріалу на співвідношення фаз вуглецю, а видалення неалмазних форм вуглецю проводять поетапно у відповідності із кількістю фаз вуглецю у кількісному співвідношенні маси речовини окислювача і маси вуглецевого матеріалу (1-70):100.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601