

УДК 666.233

В. Ю. Долматов (г. Санкт-Петербург, Россия)

А. Веханен, В. Мюллюмяки (г. Вантаа, Финляндия)

К. А. Рудометкин (г. Санкт-Петербург, Россия)

А. Н. Панова (г. Киев)

К. М. Королев (г. Санкт-Петербург, Россия)

Т. А. Шпадковская (г. Киев)

Глубокая очистка детонационного наноалмазного материала

Представлены новые варианты химической очистки детонационных наноалмазов и алмазосодержащей детонационной шихты от водонерастворимых металлосодержащих примесей обработкой при высокой температуре растворами комплексонов концентрации 0,5–20 % (по массе) при соотношении детонационного наноалмазного материала и комплексона более 0,2. В качестве комплексонов можно использовать 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон), тиокарбамид, роданид калия, дициандиамид, гексаметилентетрамин. Очистку детонационных наноалмазов можно также проводить при ультразвуковом воздействии. Наиболее эффективным оказалось совместное применение ультразвуковой обработки и обработки растворами комплексонов, при этом количество металлосодержащих примесей значительно сократилось.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, химическая очистка, комплексоны, ультразвуковое воздействие.

ВВЕДЕНИЕ

В результате взрыва зарядов смесевых взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде образуется алмазосодержащая шихта (АШ), представляющая собой смесь наноалмазов и неалмазных форм углерода [1–3]. АШ характеризуется малым (4–6 нм) размером частиц, развитой активной поверхностью – от 660 до 400 м²/г, дефектностью кристаллического строения и способностью к образованию фрактальных структур.

Известно, что детонационные наноалмазы (ДНА) с размером частиц ~ 4–8 нм агрегатированы в первичные трудноразрушаемые кластеры, состоящие из 4–5 кристаллитов ДНА, которые, в свою очередь, агрегатированы в трудноразрушаемые структуры, состоящие из 9–10 кластеров [4]. Частицы АШ представляют собой очень сложную систему, в центре которой находится классическое алмазное ядро размером 4–6 нм, окруженное неалмазным (рентгеноаморфным) углеродом [1–3]. Частицы ДНА содержат углерод, представленный двумя фазами: центральной классической алмазной фазой, составляющей ядро размером 4–6 нм, и стойким к окислению неалмазным углеродом, окружающим ядро по периферии очень тонким (0,4–1,0 нм) слоем. При получении частиц ДНА из АШ в процессе химической очистки АШ практически весь неалмазный углерод газифицируется [5].

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, А. ВЕХАНЕН, В. МЮЛЛЮМЯКИ, К. А. РУДОМЕТКИН, А. Н. ПАНОВА, К. М. КОРОЛЕВ,
Т. А. ШПАДКОВСКАЯ, 2013

Основными примесями, препятствующими эффективному использованию АШ и ДНА в различных технологиях, являются металлосодержащие примеси (продукты коррозии стенок взрывной камеры, остатки токопроводящих проводов и капсуля-детонатора). Разработчики процессов химической очистки АШ и доочистки ДНА, как правило, пытаются одновременно избавиться от неалмазного углерода и металлосодержащих примесей. В основном используют жидкофазные окислители, так как они способны создать высокие концентрации реагентов в зоне реакции и, соответственно, обеспечить высокие скорости реакции [5, 6].

Чаще всего для получения ДНА используют раствор CrO_3 в серной кислоте [2]. Этот процесс проводят при кипении серной кислоты в течение нескольких часов. Процесс достаточно прост, но очень токсичен из-за большого количества Cr^{+6} как в растворе, так и на выделенных агрегатах ДНА. Опасны и стоки, получаемые при многочисленных отмывках ДНА от кислоты и следов хрома.

Переход к водным растворам азотной кислоты [5, 6] успешно решает множество проблем со стоками, отходами, но такой процесс достаточно сложен, так как проводится при высоких температуре ($\sim 230^\circ\text{C}$) и давлении (до 100 атм) в специальном оборудовании (автоклавах).

Существуют методы селективной очистки АШ от неалмазного углерода или металлосодержащих примесей. Так, для очистки АШ от неалмазного углерода предложен способ ее окисления озоном [7] или прогревом на воздухе при $380\text{--}440^\circ\text{C}$ [8]. Первый способ достаточно дорог и взрывоопасен, а при осуществлении второго возможно возгорание АШ. При этом данные методы не решают главной проблемы – металлосодержащие примеси не удаляются и требуется обработка жесткими окислительными смесями по [2, 5, 6]. При обработке АШ кипящей концентрированной азотной кислотой в течение 3–5 ч [9] удастся избавиться от 10–15 % присутствующих металлосодержащих примесей и 5–7 % наиболее активного неалмазного углерода.

Наибольшее количество примесей в АШ – это FeO , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O , ZnO , присутствует также небольшое количество MnO и NiO . Практически все эти соединения нерастворимы в воде и частично удаляются при обработке кислотами и щелочами.

Для использования АШ в полимерной химии и в качестве присадок к маслам и смазкам очень важно максимально удалить металлосодержащие примеси и при этом оставить неалмазный углерод, играющий важную роль в различных процессах. В то же время при использовании ДНА в медицине и биологии важно снизить количество ядовитого хрома, меди и марганца. Кислотная или щелочная обработки АШ и ДНА не подходят для этого по разным причинам. Так, кислотная обработка АШ снижает количество несгораемых (в основном, металлосодержащих) примесей в 3–4 раза, а такая же обработка уже частично очищенных ДНА вообще неэффективна – частицы ДНА после очистки агрегируются в трудно разрушаемые образования и доступ кислоты к закоагулированным частицам оксидов металлов сильно ограничен. Использование водных растворов щелочей (KOH или NaOH) опасно из-за склонности АШ и ДНА к возгоранию при их обработке при высоких температурах.

Целью настоящей работы является создание простой, безопасной и экономичной технологии химической очистки детонационных наноалмазов от водонерастворимых металлосодержащих примесей, находящихся в виде оксидов, бескислотным и бесщелочным способом с сохранением существующих

шого неалмазного углерода. Задачу получения АШ или ДНА с низким содержанием металлосодержащих примесей решали за счет преобразования водонерастворимых соединений в водорастворимые соли, а также создания условий для взаимодействия закапсулированных водонерастворимых соединений с активными веществами при распаде агрегатов ДНА, не затрагивая при этом неалмазный углерод на поверхности частиц ДНА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поставленную задачу решали обработкой АШ или ДНА водными растворами комплексонов (органических веществ – полиаминокарбоновых кислот, образующих прочные растворимые в воде комплексные соединения с катионами многих металлов) в условиях дезинтеграции агрегатов ДНА при повышенной температуре.

Исследование возможности взаимодействия смеси водонерастворимых оксидов Cr, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, имитирующих состав примесей в АШ и ДНА, с водными или водно-органическими растворами комплексонов при высоких (≥ 100 °С) температурах и в различных условиях (кавитация, кипячение) не привело к положительным результатам – взаимодействия реагентов с переходом металлов в комплексные водорастворимые формы практически не наблюдали.

Воздействие используемых комплексонов (табл. 1) на реальные АШ и ДНА в любых условиях (кипячение или ультразвуковое (УЗ) воздействие) привело к резкому уменьшению количества оксидов металлов. Это связано с двумя факторами:

- специфическим катализирующим действием ДНА (в АШ и собственно ДНА) на сложную гетерофазную реакцию оксидов металлов с комплексоном;
- нанометровым размером частиц оксидов металлов, располагающихся на поверхности частиц и агрегатов ДНА или АШ, что должно увеличить их реакционную способность.

Известно специфическое каталитическое воздействие ДНА на ряд процессов: ускорение перехода CO в CO₂ [10], электрохимический катализ (как электроды для химических источников тока [11]), гидродехлорирование органических хлорпроизводных [12].

Авторы полагают, что возможно определенное каталитическое воздействие ДНА на гетерофазное взаимодействие поверхности оксидов металлов с комплексоном (это предположение подтвердилось).

С другой стороны, при нанометровом размере примесей значительная часть массы наночастиц находится в поверхностном слое и за счет дефектов структуры большинства наночастиц их поверхность избыточно активирована. Таким образом, находящиеся в растворе комплексоны должны легче взаимодействовать с поверхностью наночастиц. Также предполагали, что происходит послойное удаление материала в виде водорастворимых комплексов в течение достаточно долгого времени (это также подтвердилось).

Следует отметить, что исходный сухой порошок ДНА состоит из многомикронных агрегатов, которые включают в себя субмикронные агрегаты с иерархической структурой, представляющие в действительности фрактальные агломераты, пористость которых увеличивается от центра к периферии частицы, центральная часть имеет размер ~ 200 нм и характеризуется значительной силой связи между частицами. Было обнаружено, что их невозможно

разрушить до исходных 4-нанометровых алмазных частиц традиционной УЗ-обработкой суспензии [13].

Таблица 1. Комплексоны, используемые для обработки АШ и ДНА

Комплексон	Формула	Растворимость в воде (на 100 мл воды)	Взаимодействие с металлами в ионном виде
Унитиол или 2-3-диметилкаптопропан-сульфонат натрия	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{SH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{SH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	легко растворим в воде	Cr, Ag, Hg, Bi, Pb
Трилон Б или динатриевая соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 °С – 11 г 90 °С – 27 г	Cr, Fe, Ti, Al, Cu, Hg, Ca, Mg, Mn, Pb, Ni, Co, Bi, Mo, Ar, Na, Zn
Тиомочевина или тиокарбамид	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	22,7 °С – 15,2 г 60,2 °С – 68 г	Cr, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Co
Роданид калия или калия тиоционат	KCNS	20 °С – 217 г 67 °С – 408 г	Cr, Fe, Hg, Pb, Ni, Cu, Ti, Zn
Дициандиамид или N-цианогуанидин	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$	20 °С – 13 г	Fe, Hg, Pb, Cu, Al, Ni
Уротропин или гексаметилентетрамин	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	20 °С – 167 г	Fe, Ni, Cu

Наименьший размер наноалмазных частиц в тщательно промытых суспензиях – ~ 200 нм, что близко к размеру центральной части агрегатов.

Многочисленные попытки снижения размера этих частиц в водной суспензии без каких-либо добавок сильным УЗ-излучением не принесли значительного результата. Более того, не удалось также попытки применения УЗ-обработки для измельчения высушенного наноалмазного порошка, помещенного в органические растворители, такие как изопропанол, ацетон или гексан.

Первичные ДНА-агрегаты связываются электростатическими связями, а вторичные – силами Ван-дер-Ваальса. В обоих случаях взаимодействие между частицами сильное и разрушить эти связи очень трудно.

Однако обработка водными или водно-органическими растворами комплексонов АШ и ДНА привела к значительно меньшему размеру агрегатов – удалось получить агрегаты ДНА размерами 20–30 нм, что существенно облегчило процесс очистки алмазосодержащих продуктов от оксидов металлов.

В данной работе авторы использовали два варианта воздействия на АШ и ДНА в виде водной суспензии:

- кипячение в растворе комплексона;
- воздействие УЗ высокой (1,5 кВт) мощности на суспензию АШ и ДНА в растворе комплексона.

Эксперименты показали, что оптимальная концентрация комплексонов в растворе находится в пределах 0,5–20 % (по массе). Так, при 0,5 % (по массе) комплексона для уменьшения концентрации основных подлежащих удалению элементов (Cr, Fe, Cu, Zn, Mn) необходимо воздействовать на АШ в течение 2–3 ч описанными ниже способами.

Кипячение в растворе комплексона

В табл. 2, 3 приведены результаты обработки водных суспензий АШ и ДНА различными комплексонами при кипячении (см. табл. 1).

Таблица 2. Элементный состав примесей в ДНА после очистки при кипячении в водном растворе комплексона

Примеси	Исходные ДНА	Эксперимент						
		1 (унитиол)	2 (унитиол)	3 (трилон Б)	4 (тиомочевина)	5 (роданид калия)	6 (дициандиаמיד)	7 (уротропин)
Количество примесей, % (по массе)								
Окисляемый углерод	1,93	2,14	2,07	2,26	2,31	1,76	2,01	2,2
Несгораемые примеси	1,42	0,94	0,61	0,75	0,79	0,82	0,56	0,88
Элементный состав, % (по массе)								
Cr	0,5557	0,3514, ↓ в 1,6 раза	0,1820, ↓ в 3,1 раза	0,2202, ↓ в 2,5 раза	0,3805, ↓ в 1,46 раза	0,4001, ↓ в 1,4 раза	0,2423, ↓ в 2,3 раза	0,3768, ↓ в 1,5 раза
Si	0,1924	0,1321, ↓ в 1,46 раза	0,1001, ↓ в 1,9 раза	0,1800, не изменен	0,0304, ↓ в 6,3 раза	0,0100, ↓ в 20 раза	0,0423, ↓ в 4,5 раза	0,0835, ↓ в 2,3 раза
Fe	0,1050	0,0220, ↓ в 4,7 раза	0,0311, ↓ в 3,4 раза	0,0280, ↓ в 3,8 раза	0,0410, ↓ в 1,5 раза	0,0341, ↓ в 3 раза	0,0223, ↓ в 5 раза	0,0144, ↓ в 7,3 раза
Ti	0,0096	0,0046, ↓ в 2,1 раз	0,0030, ↓ в 3,2 раза	0,0101, не изменен	0,0033, ↓ в 3 раза	0,0014, ↓ в 7 раза	0,0107, не изменен	0,0111, не изменен
Ca	0,0238	0,0220, не изменен	0,0071, ↓ в 3,4 раза	0,0309, не изменен	0,0011, ↓ в 21 раза	0,0289, не изменен	0,0266, не изменен	0,0247, не изменен
S	0,0021	0,0011 ↓ в 1,9 раза	0,0014 ↓ в 1,5 раза	0,0026, не изменен	0,0006, ↓ в 3,5 раза	0,0027, не изменен	0,0014, ↓ в 1,5 раза	0,0006, ↓ в 3,5 раза
Al	0,0335	0,0300, не изменен	0,0299, не изменен	0,0037, ↓ в 9 раза	0,0031, ↓ в 11 раза	0,0182, ↓ в 1,8 раза	0,0053, ↓ в 6 раза	0,0380, не изменен
Na	0,0156	0,0042, ↓ в 4 раза	0,0068, ↓ в 2,3 раза	0,0015, ↓ в 10 раза	0,0173, не изменен	0,0085, ↓ в 2 раза	0,0029, ↓ в 5 раза	0,0039, ↓ в 4 раза
Mg	0,0113	0,0054, ↓ в 2 раза	0,0114, не изменен	0,0046, ↓ в 2,5 раза	0,0094, не изменен	0,0090, не изменен	0,0078, ↓ в 1,5 раза	0,0055, ↓ в 2 раза
Mn	0,0060	0,0043, ↓ в 1,5 раза	0,0020, ↓ в 3 р	0,0031, ↓ в 2 раза	0,0029, ↓ в 2 раза	0,0057, не изменен	0,0041, ↓ в 1,5 раза	0,0016, ↓ в 4 раза
Cu	0,0048	0,0033, ↓ в 1,5 раза	0,0037, ↓ в 1,3 раза	0,0042, не изменен	0,0040, не изменен	0,0021, ↓ в 2 раза	0,0018, ↓ в 3 раза	0,0029, ↓ в 2 раза
Zn	0,0015	0,0009, ↓ в 1,5 раза	0,0011, не изменен	0,0008, ↓ в 2 раза	0,0003, ↓ в 5 раза	0,0002, ↓ в 7 раза	0,0004, ↓ в 4 раза	0,0011, не изменен
Ni	0,0009	–	–	0,0005, ↓ в 2 раза	0,0003, ↓ в 3 раза	–	–	0,0002, ↓ в 5 раза

Примечание. 1 – ДНА:унитиол = 1:1, концентрация унитиола – 4,8 % (по массе), кипячение – 30 мин; 2 – ДНА:унитиол = 1:1, концентрация унитиола – 4,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; 3 – ДНА:трилон Б = 1:0,5, концентрация трилона Б – 2,4 % (по массе), кипячение – 1,5 ч; 4 – ДНА:тиомочевина = 1:1, концентрация тиомочевины – 4,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; 5 – ДНА:роданид калия = 1:0,8, концентрация роданида калия – 3,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; 6 – ДНА:дициандиаמיד = 1:1, концентрация дициандиамида – 4,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; 7 – ДНА:уротропин = 1:1, концентрация уротропина – 4,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; ↓ – уменьшение, ↑ – увеличение.

Несмотря на относительно слабое энергетическое воздействие комплексонов на ДНА и АШ (при кипении суспензий) эффект от их применения – существенный (см. табл. 2). Так, кипячение водной суспензии ДНА и комплексонов привело к уменьшению количества основного подлежащего удалению элемента хрома в 1,4–3 раза, железа – в 1,5–7,3 раза, меди – в 1,3–3 раза (при использовании трилона Б и тиомочевины количество меди не изменилось), цинка – в 1,5–7 раз (исключая один из экспериментов с унитиолом и уротропином), никеля – в 2–5 раз, количество титана не изменяется или уменьшается в 2–7 раз в ряде экспериментов, марганца уменьшается практически во всех экспериментах в 1,5–4 раза, натрия – в 2–10 раз. Количество Са, Al, Mg меняется в зависимости от применяемого комплексона – в среднем уменьшается в ~ 2 раза. Общее количество несгораемых примесей уменьшается в 1,5–2,5 раза, лучший результат был получен в эксперименте 6 (см. табл. 2) (уменьшение количества несгораемых примесей в 2,5 раза), в качестве комплексона был использован дициандиамид.

В табл. 3 показаны результаты экспериментов по очистке АШ от металлосодержащих примесей обработкой комплексонами при кипячении их водных растворов. Здесь наблюдается тот же эффект, что и при очистке ДНА (см. табл. 2) – удалось понизить общее содержание примесей в 1,5–3,2 раза.

Таблица 3. Элементный состав примесей в АШ после очистки при кипячении в водном и водно-органическом растворе комплексона

Примесь	Исходная АШ-1	Эксперимент		Исходная АШ-2	Эксперимент 10 (дициандиамид)
		8 (унитиол)	9 (трилон Б)		
Количество примесей, % (по массе)					
Окисляемый углерод	63,31	65,74	64,28	32,46	34,38
Несгораемые примеси	5,03	2,81	3,26	3,14	1,74
Элементный состав, % (по массе)					
Cr	–	–	–	0,0155	0,0017, ↓ в 9 раз
Si	0,0003	0,0001, ↓ в 3 раза	0,0005, не изменен	0,0072	0,0091, не изменен
Fe	2,5785	1,0366, ↓ в 2,5 раза	1,3213, ↓ в 2 раза	0,3994	0,2009, ↓ в 2 раза
Ti	–	–	–	0,0081	0,0033, ↓ в 2 раза
Ca	–	–	–	0,0442	0,0507, не изменен
S	0,0002	0,0012 ↑ в 6 раз	–	0,0010	–
Al	0,0008	–	–	0,0274	0,0252, не изменен
Na	0,0153	0,0037, ↓ в 4,1 раз	0,0230, ↑ в 1,5 раза	0,0007	–
Mg	–	–	–	0,0153	0,0069, ↓ в 2 раза

Таблица 3. (Продолжение)

Mn	0,0129	0,0061, ↓ в 2 раза	0,0037, ↓ в 3 раза	0,0017	0,0004, ↓ в 6 раз
Cu	0,9300	0,6221, ↓ в 1,5 раза	0,5111, ↓ в 1,8 раз	1,8785	0,8904, ↓ в 2 раза
Zn	0,4064	0,2737, ↓ в 1,5 раза	0,1424, ↓ в 2,9 раз	0,0306	0,0122, ↓ в 2 раза
Ni	–	–	–	0,0348	0,0066, ↓ в 5 раз

Примечание. АШ-1 – производство комбината “Электрохимприбор”, г. Лесной, Россия, содержание ДНА – 31,66 % (по массе); АШ-2 – производство НП ЗАО “Синга”, г. Минск, Беларусь, содержание ДНА – 64,40 % (по массе); 8 – АШ:унитиол = 1:0,3, H₂O, концентрация унитиола – 1,6 % (по массе), кипячение – 1,5 ч; 9 – АШ:трилон Б = 1:0,5 и H₂O:ДМФА = 1:0,5 (200 мл:100 мл), концентрация трилона Б – 2,5 % (по массе), кипячение – 1,5 ч; 10 – весовое соотношение АШ:дициандиамид = 1:1, H₂O, концентрация дициандиамида – 4,8 % (по массе), кипячение – 3 ч; ↓ – уменьшение, ↑ – увеличение.

Количество хрома уменьшается в 9 раз при использовании дициандиамида (см. табл. 3, эксперимент 10), железа – в 2,5 раза, количество меди в зависимости от типа используемого комплексона и времени обработки – в 1,5–2 раза, цинка – в 1,5–3 раза, марганца – в 2–6 раз.

Обработка ультразвуком

Результаты исследования ДНА после очистки с помощью комплексонов и УЗ-обработки показали, что использование УЗ-обработки более предпочтительно, чем кипячение (табл. 4). Разрушение агрегатов ДНА с увеличением доступа реагента (комплексона) к оксидам металлов способствует более эффективному удалению последних. Кроме того, УЗ нагревает суспензии ДНА практически до кипения, а повышение температуры увеличивает скорость реакции взаимодействия комплексонов с оксидами металлов. При повышении температуры каталитическая активность ДНА также увеличивается.

Таблица 4. Элементный состав примесей в ДНА после очистки при использовании комплексонов и ультразвукового воздействия (1,5 кВт)

Примеси	Исходные ДНА	Эксперимент				
		11 (унитиол)	12 (унитиол)	13 (унитиол)	14 (трилон Б)	15 (тиомочевина)
Количество примесей, % (по массе)						
Окисляемый углерод	1,93	2,14	1,72	1,91	2,03	2,11
Несгораемые примеси	1,42	0,76	0,61	0,71	0,72	0,8
Элементный состав, % (по массе)						
Cr	0,5557	0,2969, ↓ в 1,9 раза	0,1560, ↓ в 3,6 раза	0,0474, ↓ в 12 раза	0,1548, ↓ в 3,6 раза	0,2986, ↓ в ~ 2 раза
Si	0,1924	0,1812, не измен.	0,0800, ↓ в 2,4 раза	0,0266, ↓ в ~ 7 раза	0,1609, не изменен	0,0037, ↓ в 52 раза

Таблица 4. (Продолжение)

Fe	0,1050	0,0464, ↓ в 2,3 раза	0,0311, ↓ в 3,5 раза	0,0221, ↓ в ~ 5 раза	0,0233, ↓ в 4,5 раза	0,0603, ↓ в 1,5 раза
Ti	0,0096	0,0107, не изменен	0,0081, не изменен	0,0088, не изменен	0,0106, не изменен	0,0093, не изменен
Ca	0,0238	0,0262, не изменен	0,0202, не изменен	0,0040, ↓ в 6 раз	0,0247, не измен.	0,0255, не изменен
S	0,0021	0,0034, ↑ в 1,5 раза	0,0039, ↑ в ~ 2 раза	0,0100, ↑ в 4,5 раза	0,0035, ↑ в 1,5 раза	0,0067, ↑ в 3 раза
Al	0,0335	0,0303, не изменен	0,0348, не изменен	0,0095, ↓ в ~ 3 раза	0,0348, не изменен	0,0366, не изменен
Na	0,0156	0,0082, ↓ в ~ 2 раза	0,0054, ↓ в 2,9 раза	0,0173, не изменен	0,0202, не изменен	0,0018, ↓ в 9 раз
Mg	0,0113	0,0044, ↓ в 2,6 раза	0,0074, ↓ в 1,5 раза	0,0042, ↓ в 2,7 раза	0,0139, не измен.	0,0053, ↓ в 2 раза
Mn	0,0060	0,0013, ↓ в 4,6 раза	0,0008, ↓ в 7,5 раза	0,0029, ↓ в 2,1 раз	0,0001, ↓ в 60 раз	0,0004, ↓ в 15 раза
Cu	0,0048	0,0029, ↓ в 1,5 раза	–	–	0,0029, ↓ в 1,5 раза	0,0033, ↓ в 1,5 раза
Zn	0,0015	–	–	–	–	–
Ni	0,0009	–	–	–	–	–

Примечание. 11 – ДНА:унитиол = 1:1, H₂O, концентрация унитиола – 4,8 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 30 мин; 12 – ДНА:унитиол = 1:0,8, H₂O, концентрация унитиола – 3,8 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 1,5 ч; 13 – ДНА:унитиол = 1:1, H₂O, концентрация унитиола – 4,8 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; 14 – ДНА:трилон Б = 1:1, H₂O, концентрация трилона Б – 4,8 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; 15 – ДНА:тиомочевина = 1:1, H₂O, концентрация тиомочевины – 4,8 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; ↓ – уменьшение, ↑ – увеличение.

После 3-часовой обработки ДНА унитиолом удалось уменьшить количество хрома в 12 раз (эксперимент 13), при других условиях экспериментов применение комплексонов и УЗ-обработки способствовало понижению количества хрома в среднем в 1,5–3,5 раза (см. табл. 4). Количество железа уменьшилось в 1,5–5 раз, марганца – в 2,1–60 раз.

После обработки ДНА медь не обнаружили (эксперименты 12, 13) или ее количество уменьшилось в 1,5 раза (эксперименты 11, 14, 15). Также удалось полностью очистить ДНА от цинка и никеля (эксперименты 11–15).

Количество несгораемых примесей уменьшилось в ~ 2 раза (с 1,42 до 0,61–0,80 % (по массе)).

В табл. 5 представлены результаты УЗ-обработки АШ в растворе с комплексонами. Основные примеси в АШ – железо, медь и цинк. В эксперименте 16 количество железа уменьшилось в 76 раз, в других экспериментах – в 11–40 раз. Количество меди сократилось в 2–4 раза, а цинка – в 12 раз; в эксперименте 16 количество цинка уменьшилось в 271 раз (комплексон – унитиол).

Таблица 5. Элементный состав примесей в АШ после очистки при использовании комплексонов и ультразвукового воздействия (1,5 кВт)

Примеси	Исходная АШ-1	Эксперимент		Исходная АШ-2	Эксперимент 18 (унитиол)
		16 (унитиол)	17 (трилон Б)		
Количество примесей, % (по массе)					
Окисляемый углерод	63,31	65,64	64,28	32,46	34,32
Несгораемые примеси	5,03	0,78	1,23	3,14	1,13
Элементный состав, % (по массе)					
Cr	–	–	–	0,0155	0,0009, ↓ в 15 раз
Si	0,0003	0,0005,	–	0,0072	0,0081, не изменен
не изменен					
Fe	2,5785	0,0339, ↓ в 76 раз	0,2247, ↓ в ~ 11 раз	0,3994	0,0104, ↓ в 40 раз
Ti	–	–	–	0,0081	0,0060, не изменен
Ca	–	–	–	0,0442	–
S	0,0002	0,0018 ↑ в 9 раз	–	0,0010	0,0227, ↑ в 22 раза
Al	0,0008	0,0011,	0,0006,	0,0274	0,0250, не изменен
не изменен не изменен					
Na	0,0153	0,0018, ↓ в 8,5 раза	0,0055, ↓ в 3 раза	0,0007	–
Mg	–	–	–	0,0153	0,0092, ↓ в 1,5 раз
Mn	0,0129	0,0004, ↓ в 32 раза	0,0044, ↓ в 3 раза	0,0017	0,0006, ↓ в 3 раза
Cu	0,9300	0,3732, ↓ в 2,5 раз.	0,5316, ↓ в 2 раза	1,8785	0,4272, ↓ в 4 раза
Zn	0,4064	0,0015, ↓ в 271 раз	0,0333, ↓ в ~12 раза	0,0306	0,0026, ↓ в 12 раз
Ni	–	–	–	0,0348	0,0105, ↓ в 3,5 раза

Примечание. АШ-1 – производство комбината “Электрохимприбор”, г. Лесной, Россия, содержание ДНА – 31,66 % (по массе); АШ-2 – производство НП ЗАО “Синта”, г. Минск, Беларусь, содержание ДНА – 64,40 % (по массе); 16 – АШ:Унитиол = 1:0,6, H₂O, концентрация унитиола – 7,4 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; 17 – АШ:Трилон Б = 1:0,6, H₂O, концентрация трилона Б – 7,4 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; 18 – АШ:Унитиол = 1:0,6, H₂O, концентрация унитиола – 7,4 % (по массе), УЗ + периодическое перемешивание 30 с каждые 5 мин в течение 3 ч; ↓, ↑ – уменьшение, увеличение.

ВЫВОДЫ

Применение комплексонов является эффективным для очистки детонационных наноалмазов и алмазосодержащей шихты от водонерастворимых металлосодержащих примесей.

Из двух исследованных способов обработки алмазосодержащих продуктов – кипячения в водных растворах комплексонов и ультразвуковой обработки в растворе комплексонов – последний оказался наиболее эффективным, содержание многих металлосодержащих примесей значительно сократилось.

Разработанные способы очистки алмазосодержащих продуктов отличаются простотой, безопасностью и эффективностью.

Представлено нові варіанти хімічного очищення детонаційних наноалмазів і алмазовмісної детонаційної шихти від водонерозчинних металовмісних домішок обробкою при високій температурі розчинами комплексонів концентрації 0,5–20 % (за масою) при співвідношенні детонаційного наноалмазного матеріалу і комплексона більше 0,2. Як комплексони можна використати 2,3-димеркаптопропансульфонат натрію, динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон), тіокарбамід, роданід калію, дициандіамід, гексаметилентетрамін. Очистку детонаційних наноалмазів можна також проводити при ультразвуковому впливі. Найбільш ефективним виявилось спільне застосування ультразвукової обробки з обробкою розчинами комплексонів, при цьому кількість металовмісних домішок значно скоротилася.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, хімічне очищення, комплексо-ни, ультразвуковий вплив.

The paper presents new alternative procedures of chemical purification of detonation nanodiamonds and diamond-bearing detonation soot to remove water-insoluble metal-containing impurities through a high-temperature treatment using solutions of complexons of concentration 0.5 to 20 wt %, where the ratio between the detonation nanodiamond material and the complexon is above 0.2. The following substances can be used as complexons: sodium 2,3-dimercaptopropanesulfonate, disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate (Trilon), thiocarbamide, potassium rhodanate, dicyandiamide, hexamethylenetetramine. Purification of detonation nanodiamonds can be also performed by exposing them to an ultrasonic action. A combination of the ultrasonic treatment and treatment with complexon solutions has proved most efficient, significantly reducing the amount of metal-containing impurities.

Keywords: detonation nanodiamonds, chemical purification, complexons, ultrasonic exposure.

1. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва – 1990. – 26, № 3. – С. 123–125.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – С-Пб: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
3. Пат. 2230702 РФ, 7 С01В31/06. Способ получения наноалмаза / В. Ю. Долматов, М. В. Веретенникова. – Заявл. 06.02.03; Опубл. 20.06.04, БИ № 17.
4. Озерин А. Н., Куркин Е. С., Озерина Л. А., Долматов В. Ю. Исследование структуры наноалмазов детонационного синтеза методами рентгеновской дифракции // Кристаллография. – 2008. – 53, № 1. – С. 80–87.
5. Пат. 2109683 РФ, С01 В31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сушев, В. А. Марчуков. – Заявл. 05.03.96; Опубл. 27.12.97, БИ № 12.
6. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – С-Пб: Професионал, 2011. – 536 с.
7. Пат. 2019502 РФ, С01В31/06. Способ удаления примеси неалмазного углерода и устройство для его осуществления / Е. В. Павлов, Ю. А. Скрыбин. – Заявл. 09.01.91, Опубл. 15.09.94. – БИ № 17
8. Пат. 2168462 РФ, С01В31/06. Способ очистки синтетических ультрадисперсных алмазов / И. С. Ларионова, И. Н. Молостов, Л. С. Кулагина, В. Ф. Комаров. – Заявл. 05.04.99; Опубл. 10.06.01 г.
9. Пат. 2046094 РФ, С01В 31/04. Синтетический углеродный алмазосодержащий материал / Т. М. Губаревич, В. Ю. Долматов, В. Ф. Пятериков и др. – Заявл. 26.05.93; Опубл. 20.10.95.

10. Богатырева Г. П., Ищенко Е. В., Маринич М. А. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенные на алмазные субмикророшки // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 72–76.
11. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Ищенко Е. В. Адсорбционные и каталитические процессы на поверхности нанодисперсных алмазов // Там же. – 2002. – № 6. – С. 10–15.
12. Качевский С. А. Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродехлорировании // Журнал физической химии. – 2007. – **81**, № 6. – С. 998–1005.
13. *Vul A. Ya., Eydelman E. D., Sharonova L. V., Aleksenskiy A. E., Konyakhin S. V.* Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – **20**. – P. 279–284.

ФГУП “Специальное конструкторско-
технологическое бюро “Технолог”

Поступила 21.05.13

Сант-Петербургский государственный технологический ин-т
(технический ун-т)
Carbodeon Ltd. Оу
Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины