

## РЕКУПЕРАЦІЯ МОНОДИСПЕРСНОГО $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ З ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА МОНОКРИСТАЛІВ САПФІРУ

Д.І. Блецкан, Л.В. Трапезнікова, В.І. Сідей, В.В. Товт

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Досліджено рекуперовану тверду фазу, одержану з відходів механічної обробки монокристалів сапфіра, що представлена монодисперсним альфа-оксидом алюмінію, який може бути використаний в якості інгредієнта стоматологічних матеріалів та вихідної сировини для одержання тонких плівок.

Важливе місце у наукових дослідженнях та розробках фірми "Технокристал" займає екологія виробництва. Виробництво монокристалів сапфіру відноситься до малотоннажного виробництва. Проте з розвитком самого виробництва накопичується і кількість відходів у вигляді суміші порошку  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  і абразивних матеріалів. Тому однією з головних задач теперішньої господарської діяльності фірми "Технокристал" є створення безвідходного виробництва, ведення якого зводило б до мінімуму утворення шкідливих для природи відходів.

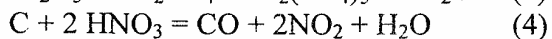
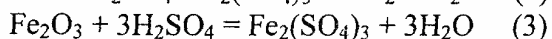
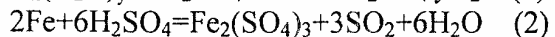
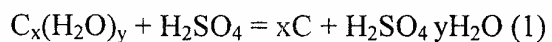
З метою створення безвідходного виробництва і були розроблені способи очистки відходів механічної обробки кристалів сапфіра з тим, щоб вилучити з них цільовий продукт для подальшого використання. В залежності від методів очистки (сухі, мокрі), природи, кількості, фізико-хімічних властивостей, концентрації потенційно корисного компоненту, його токсичності, вартості, перспектив подальшої переробки і ряду інших показників існують різні способи очистки, ліквідації та ізоляції відходів промислового виробництва.

Відходи від промислової механічної обробки об'ємних кристалів сапфіру, вироблених методом Кіропулоса, Чохральського та Вернейля – це суміш органічних і неорганічних сполук із вмістом основної фази ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до 70-80% у вигляді дисперсного порошку, яку необхідно вилучити хімічними методами. Першим етапом очи-

стки є висушування відходів на повітрі, після чого їх розтирають щоб одержати, у відповідності з рекомендаціями [1], максимально однорідний порошок, що забезпечує близькі швидкості розчинення компонентів-забруднювачів. Вихідна сировина – полідисперсний порошок брудно-білого кольору, з наявними включеннями темного кольору, розмір яких досягає 10 мкм.

Процес очистки проводять за нормальних умов без термічної обробки, спочатку концентрованою сірчаною кислотою, потім промивають дистильованою водою до відсутності в промивному розчині іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , далі обробляють концентрованою азотною кислотою і промивають дистильованою водою до відсутності в промивному розчині іонів  $\text{NO}_3^-$ , а одержаний продукт – монодисперсний оксид алюмінію висушують до постійної ваги.

Хімізм процесу виділення  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  можна виразити таким рівняннями:



Як показали проведені дослідження відходи не піддаються повній очистці при застосуванні кислот невеликих концентрацій. Позитивний результат досягається при використанні концентрованих сірчаної і азотної кислот (табл. 1).

Вихідну речовину, тобто відходи, висушують на повітрі максимально усереднюють і обробляють послідовно, спочатку сірчаною концентрованою кислотою за

реакціями (1, 2, 3), а після ретельного багаторазового промивання дистильованою водою і висушування одержаного

Таблиця. 1. Застосування кислот різних концентрацій для очистки відходів в технології сапфіру.

№ п/п	Кислота	Концентрація, мас. %	Візуальна характеристика відходів	Візуальна характеристика продукту після висушування
1.	Сірчана	38,53	Неоднорідний порошок бежевого кольору	Порошок бежевого кольору
2.	Сірчана	50,49	„	Порошок бежевого кольору, світліше
3.	Сірчана	85,16	„	Майже білий порошок з вкрапленням чорних частин
4.	Азотна	30,00	„	Без змін
5.	Азотна	50,00	„	Краще
6.	Азотна	97,99	„	Яскраво білий порошок, однорідний

продукту останній обробляють концентрованою азотною кислотою за реакціями (5, 6), щоб розчинити обуглену органіку, що залишилась після дії сірчаної кислоти.

Отриманий з відходів продукт – це порошок білого кольору з розмірами частинок 2,0-4,0 мкм, подовженої форми, монодисперсний сапфір, який зберігає всі фізико-хімічні властивості останнього: високу механічну міцність, фізичну і біологічну індиферентність [3]. Для доведення індивідуальності вилученої з відходів твердої фази на різних етапах її хімічної очистки [2, 5, 6] були використані рентгенофлуоресцентний спектрометр EXPERT-0,1T, для аналітичного визначення невеликих кількостей домішок, а також рентгенофазовий з використанням ДРОН-3 з  $CuK\alpha$ , які відносяться до неруйнівних і дозволяють в комплексі ідентифікувати домішкову фазу [4]. Результати цих досліджень представлені в табл. 2, 3.

В табл. 2 наведені результати аналізу різних взірців на вміст домішок, а саме:

- альфа-оксиду алюмінію, одержаного термолізом галунів (АОА), розмір частинок 20-40 мкм;
- монодисперсного альфа-оксиду алю-

мінію (МАОА), одержаного за способом [2];

– альфа-оксиду алюмінію, придбаного в торговій мережі Швейцарії (АОАШ);

– монодисперсного альфа-оксиду алюмінію (МАОА), вилученого з відходів згідно способам [5, 6].

Наявність домішок феруму, стронцію, ітрію, цирконію, ніобію, паладію, гафнію у взірці МАОА [2] – імовірно обумовлених потраплянням їх у відходи при механічній обробці монокристалу абразивним інструментом і неповним вилученням цих домішок при очистці. Окрім цирконію, вказані домішки не фіксуються рентгенофазовим аналізом (див. табл. 3. МАОА [2]). Рефлекси виявленої домішкової фази віднесено до оксиду цирконію (IV), кількість якої складає 2 об'ємн. % [7, 8] ( $ZrO_2$  білий порошок,  $t_{пл}^0 = 2680\text{ }^\circ\text{C}$ ).

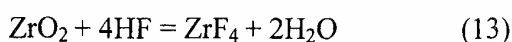
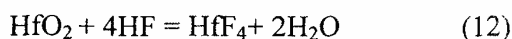
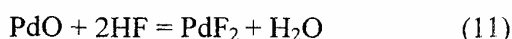
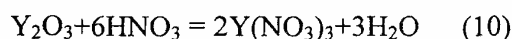
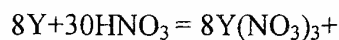
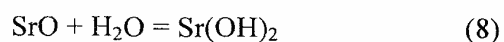
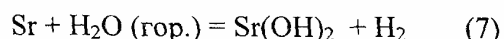
Для повного вилучення домішкової фази була здійснена подальша очистка МАОА [2], як описано в [5, 6]. Чистоту продукту контролювали рентгенофлуоресцентним і рентгенофазовим аналізом. Взірець МАОА одержаний за способами [5, 6] не містить домішки  $ZrO_2$ , відповідні рефлекси на дифрактограмі відсутні. Крім того,

Таблиця 2. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу, мас. %

Протонне число	Елемент	АОА	МАОА [2]	АОАШ	МАОА [5, 6]
24	хром	-	-	0,0054	-
26	ферум	0,0186	0,0151	0,0083	-
28	нікол	0,0108	-	-	-
29	купрум	0,0034	-	-	-
38	стронцій	-	0,0120	-	0,0083
39	ітрій	-	0,0175	-	-
40	цирконій	-	2,2980	-	0,1549
41	ніобій	-	0,0262	-	-
46	паладій	0,0112	0,0130	0,0087	-
47	аргентум	0,1100	0,1100	0,1100	-
48	кадмій	0,0084	-	0,0076	-
49	індій	-	-	0,0123	-
50	станум	0,0309	-	0,0460	0,0220
53	йод	-	-	-	0,0400
56	барій	0,2980	-	-	-
72	гафній	-	0,0073	-	0,0030

на відміну від МАОА [2] в ньому відсутні домішки феруму, ітрію, ніобію, паладію і значно менше міститься стронцію (у 1,5 рази), цирконію (у 15,0 разів) та гафнію (у 2,4 рази). Поява невеликих кількостей стануму та йоду (0,022 і 0,040 мас% відповідно) пов'язана з технологічними особливостями фінішних етапів очистки і може бути відповідно сконтрольована.

Співставлення взірців АОА, МАОА [2], АОАШ, МАОА [5,6] за чистотою показує, що останній з перелічених чистіший від МАОА [2] у 10,5 рази і у 2,1 рази від взірця АОА. Разом з тим взірець МАОА [5, 6] у 2,6 рази гірший по чистоті від АОАШ, але на відміну від останнього не містить домішок хрому, феруму, паладію, кадмію, індію; має вдвічі меншу концентрацію стануму, але в наявності є залишки стронцію, йоду, гафнію, а також цирконію. Вказані домішки можуть бути вилучені із взірця остаточно в процесі хімічної очистки за способами [5, 6], яка супроводжується наступними хімічними реакціями, а саме:



Аналіз вмісту домішок у досліджуваному матеріалі показує, що в залежності від складу екстрагенту забруднення і тривалості очистки ступінь її може бути значно підвищена.

Одержаний монодисперсний порошок альфа-оксиду алюмінію з підвищеним ступенем чистоти та дисперсності може бути використаний для:

- повернення у виробництво сапфіру для повторного вирощування об'ємних кристалів  $\alpha-Al_2O_3$  шляхом таблетування і послідовного спікання одержаного порошку;

- використання МАОА у стоматологічному матеріалознавстві в якості інгредієнта стоматологічних матеріалів. [5, 9];

- застосування МАОА в якості вихідної сировини для одержання тонких монофазних захисних та просвітлюючих плівок  $\alpha-Al_2O_3$ . [10].

Таблиця 3. Рентгенометричні дані порошкових дифрактограм.

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				MAOA, [2] з домішкою ZrO <sub>2</sub>				MAOA чистий [5, 6]																	
теоретична [7]																									
п	к	l	d	Пара-метри гратки, Å		Об'єм ел. комірки, Å <sup>3</sup>	п	к	l	d	I	Пара-метри гратки, Å		Об'єм ел. комірки, Å <sup>3</sup>	п	к	l	d	I	Пара-метри гратки, Å		Об'єм ел. комірки, Å <sup>3</sup>			
				а	с							а	с							а	с				
0	1	2	348001	35,62	4,759(0)	12,921(0)	254,8	0	1	2	3,4466	47	4,761(3)	13,01(1)	255,4	0	1	2	3,4730	52	4,754(4)	12,986(9)	254,2		
1	0	4					1	0	1*	2,9545	31				1	0	4	2,5510	94						
1	1	0					1	0	4	2,5391	75				1	1	0	2,3786	37						
0	0	6					1	1	0	2,3691	39				1	1	3	2,0818	100						
1	1	3					1	1	3	2,0781	100				0	2	4	1,739	49						
2	0	2					1	1	2*	1,8167	10				1	1	6	1,6002	96						
0	2	4					0	2	4	1,7338	41														
1	1	6					1	1	6	1,5977	98														
2	1	1					* домішка ZrO <sub>2</sub> , віднесення рефлексів згідно [8]																		

Отже, рекуперация (одержання зворот-но, повернення, уловлювання та застосування відходів виробництва) монодисперсного альфа-оксиду алюмінію з відходів промислового виробництва монокристалів

сапфіру дозволяє одержати новий продукт з багатофункціональними та унікальними можливостями для його практичного застосування.

1. Родионов А. И. Технология переработки твердых отходов промышленности. Конспект лекций по курсу: "Технология рекуперации вторичных материалов промышленности". М: МХТИ. 1978. 48 с.
2. Деклараційний патент на винахід 33255 А. МКІС01F7/02. Спосіб одержання оксиду алюмінію. Д. І. Блецкан, Л. В. Трапезнікова, О. І. Тюпа, Я. М. Пекар (Україна). Опубл. 15.02.2001. Бюл. №1.
3. Литвинов Л.А. Сапфировые стоматологические имплантаты 1 (свойства, конструкции, результаты апробации). – Препринт ИМК-89-15. Харьков: ВНИИ Монокристаллов. 1988. 16 с.
4. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. – Харьков. ВНИИ Монокристаллов сцинтилляционных материалов и особо чистых веществ. 1962. 91 с.
5. Деклараційний патент на винахід 34362А. МКІА61К6106V. Монодисперсний порошок оксиду алюмінію в якості інгредієнта стоматологічних матеріалів і спосіб його одержання. Д. І. Блецкан, Л. В. Трапезнікова (Україна). Опубл. 15.02.2001. Бюл. № 1.
6. Деклараційний патент на винахід 44356А. МПК С30В31/02, С30В29/32. Спосіб рекуператії монодисперсного сапфіру. Д.І.Блецкан, Л.В.Трапезнікова, (Україна). Опубл. 15.10.2001. Бюл. № 9.
7. Cox, D.E., Moodenbaugh, A.R., Sleight, A.W., Chen, H.Y. Structural Refinement of Neutron and X-Ray Data by the Rietveld Method: Application to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiVO<sub>4</sub> – National Bureau of Standards (U.S.). Special Publication.1980. V. 567. P. 189-201.
8. Bondars, B., Reldemane, G., Grabis, J., Laschie, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F. Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia. – Journal of Materials Science. 1995. V. 30. P. 1621-1625.
9. Блецкан Д. І., Трапезнікова Л. В., Блецкан В. Т. Бактерицидні властивості альфа-оксиду алюмінію, одержаного з відходів сапфірового виробництва. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Біологія. 2001. № 9. С. 53-54.
10. Заявка № 2000020540 від 01.02.2000 р. на патент на винахід. МПК 7С 23С4/10, С01F7/20. Матеріал для одержання тонких плівок оксиду алюмінію. Д.І.Блецкан, Л.В. Трапезнікова, О.Д. Блецкан, О.І. Тюпа, (Україна). Рішення про видачу деклараційного патенту на винахід від 30.11.2001 р.

## RECUPERATION OF MONODISPERSIAL $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OUT OF THE WASTES OF INDUSTRIAL SAPPHIRE PRODUCTION.

**Bletskan D.I., Trapeznikova L.V., Sidey V.I., Tovt V.V.**

The investigation of recuperated solid phase got from the wastes of mechanically processed sapphire monocrystals was carried out. It is presented by monodispersial alfa-alumina, which can be used as an ingredient of stomatological materials and raw material for the obtaining of thin films.