



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57473

(13) A

(51) 7 C01B31/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИДОБУВАННЯ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

1

2

(21) 2002108473

(22) 24 10 2002

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Новіков Микола Васильович, Богатирьова
Галина Павлівна, Майстренко Анатолій Львович,
Олійник Нонна Олександрівна, Базалій Галина
Андріївна, Кулік Ольга Георгіївна, Ващенко Олек-
сандр Миколайович(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ.
В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ(57) 1 Спосіб видобування синтетичних алмазів,
який передбачає подрібнення вихідного продукту

синтезу (ПС), розчинення металевої складової, дезінтеграцію, гравітаційне збагачення, хімічну обробку концентрату з отриманням синтетичних алмазів, який відрізняється тим, що подрібнення ПС проводять до крупності, яка перевищує в 1,3-2,4 рази найбільший розмір синтетичних алмазів вихідного ПС

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перед подрібненням ПС розсівають на ситі з отворами, розмір яких відповідає вибраній крупності подрібнення ПС, а подрібненню піддають ПС, який залишився на ситі

Винахід відноситься до галузі видобування синтетичних алмазів, переважно з продуктів статичного синтезу. Він може бути використаний в хімічній, прикладній промисловості, в технології виробництва надтвердих матеріалів та ін.

Широко відомий спосіб видобування синтетичних алмазів, який передбачає лише хімічну обробку продукту синтезу (ПС) розчинення металевої складової ПС, окислення ненерекристалізованого графіту, глибинне очищення синтетичних алмазів. Для розчинення металів та карбідів із епіків застосовують мінеральні кислоти та їх суміші. Для окислення графіту застосовують суспензії хромового ангідриду у сірчаній кислоті або хлорну кислоту та ін (див. статтю А.А. Мильнер, В.П. Барабан, А.К. Запольский, та ін. Регенерация растворов, образующихся при химической очистке синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы, 1988 - №4, стр. 29, абз. 1).

Різноманітність хімічних реагентів, які застосовують у цьому способі та ручна обробка ПС створюють тяжкі умови праці, приводять до низької продуктивності, великих витрат хімічних реагентів, викидів в атмосферу парів токсичних сполук, довгого часу обробки ПС та контакту людини з хімічними реагентами, втрат синтезованих алмазів.

Відомий найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб видобування синтетичних алмазів, згідно з яким, здійснюють подрібнення ПС, магнітне збагачування з отриманням графітового продукту та колективного концентрату алмаз-

метал, розчинення у ньому металевої складової, механічну дезінтеграцію, яка забезпечує отримання вільних кристалів алмазу та частинок графіту, гравітаційне збагачення з отриманням алмазного концентрату, хімічну обробку концентрату з отриманням синтетичних алмазів (див. статтю Богатирева Г.П., Невструев Г.Ф., Крук В.Б., Базалій Г.А., Олейник Н.А. Особенности малотоксичных экологически целесообразных технологий извлечения алмазов в зависимости от термобарических условий получения алмазов // Физика и техника высоких давлений - 1992 - Т.2, №3 - с. 91, абз. 6,9).

За прототипом подрібнення ПС проводять до крупності 2-4мм незалежно від найбільшого розміру синтезованих частинок алмазів. Це приводить до труднощів при збагаченні та хімічній обробці ПС.

Розробка способів видобування синтетичних алмазів з високою екологічною безпекою та продуктивністю при забезпеченні крупності синтезованих частинок алмазів пов'язана з раціональною організацією процесів механічної обробки ПС. Для продуктивного видобування синтетичних алмазів при високих показниках екологічної безпеки необхідно отримати із епіків ПС (спік частинок алмазу, металевої складової, графіту у вигляді циліндрів діаметром до 35 мм та висотою до 20мм) механічну суміш вільних компонентів ПС (алмаз, метал, графіт), тобто дисперсну суміш компонентів ПС з високим ступенем розкриття.

На цей час трьохкомпонентну суміш ПС з ви-

(13) A

(11) 57473

(19) UA

соким ступенем розкриття відомими засобами отримати не вдається

При застосуванні способу видобування за прототипом, при магнітному збагаченні ПС в магнітний продукт надходять зростки частинок алмазів з металом та графітом, до немагнітного продукту надходять зростки алмазів з графітом та незначною масовою долею металевої складової ПС. Внаслідок цього для видобування алмазів і магнітний і немагнітний продукти потребують подальшої обробки з застосуванням хімічних реагентів. Наслідком цього є низькі показники екологічної безпеки і продуктивності видобування алмазів.

Оскільки при подрібненні ПС не враховується крупність синтезованих частинок алмазів цей спосіб має цілий ряд недоліків

- багатостадійність розчинення металевої складової ПС, складність обробки,
- значні витрати кислоти, яка розчинює металеву складову,
- значні втрати синтетичних алмазів

Як наслідок перерахованих недоліків - недостатньо високі продуктивність, екологічна безпека та технологічність видобування алмазів

В основу винаходу покладено завдання такого вдосконалення способу видобування синтетичних алмазів, при якому за рахунок подрібнення ПС до крупності, яка перевищує в 1,3-2,4 рази найбільший розмір синтетичних алмазів вихідного ПС, та проведенні перед подрібненням ПС розсіву на ситі з отворами, розмір яких відповідає обраній крупності подрібнення ПС, та подрібненню ПС, який залишився на ситі, забезпечується зменшення

витрат хімічних реагентів, часу контакту людини з хімічними речовинами. Як наслідок, підвищення показників екологічної безпеки способу, зменшення часу видобування та втрат алмазів, внаслідок чого значно підвищується продуктивність способу, зберігається крупність синтезованих алмазів

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі видобування синтетичних алмазів, який передбачає подрібнення вихідного продукту синтезу (ПС), розчинення металевої складової, дезінтеграцію, гравітаційне збагачення, хімічну обробку концентрату з отриманням синтетичних алмазів, згідно винаходу подрібнення ПС проводять до крупності яка перевищує в 1,3-2,4 рази найбільший розмір синтетичних алмазів вихідного ПС, при цьому оптимальним є проведення перед подрібненням ПС розсіву на ситі з отворами, розмір яких відповідає обраній крупності подрібнення ПС, а подрібненню піддають ПС, який залишився на ситі.

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

Сучасні способи синтезу алмазів в Ni-Mn-C ростовій системі в залежності від термобаричних умов гарантовано забезпечують отримання ПС з встановленою структурою епіків та гранулометричним складом синтезованих алмазів. Умовно ПС поділяють на три групи згідно з найвищим розміром синтезованих алмазів та вищою зернистістю алмазних порошків, які виготовляють з видобутих алмазів. У таблиці №1 наведені характерні ознаки груп ПС

Таблиця №1

Характерні ознаки груп ПС алмазів, отриманих в Ni-Mn-C ростовій системі

Характерні ознаки		Група ПС алмазів марок		
		AC15-AC160	AC4, AC6	AC2
Компонентний склад, умовні од	алмаз	1,0	1,1	1,3
	метал	1,0	1,0	1,0
	графіт	1,0	0,9	0,7
Найвищий розмір синтезованих частинок алмазів, мкм		630	250	160
Найвища зернистість алмазних порошків, яку отримують згідно з ДСТУ 3292-95		630/500	250/200	160/125

З даних, які наведеш у таблиці, видно, що кожна група ПС відрізняється компонентним складом, найбільшим розміром синтезованих частинок алмазів та вищою зернистістю алмазних порошків (див ДСТУ 3292-95 Порошки алмазні синтетичні Загальні технічні умови - Київ ДЕРЖСТНДАРТ України - 1995 - 70с.) Ці ознаки необхідно враховувати при створенні способів видобування синтетичних алмазів

Подрібнення епіків ПС з ціллю руйнування для зростання ступеня розкриття завдяки відомим термопружним невідповідностям компонентів ПС (частинки алмазів знаходяться в умовах близьких до всебічного стиснення, а неперекристалізований графіт та металева складові ПС знаходяться в умовах розтягнення) та згідно з моделлю Ленге Ф.Ф., проходить в першу чергу по границях

з'єднання алмаз - металева складові ПС та об'єднання неперекристалізованого графіту. При цьому у зв'язку з різницею у величинах трищинистості компонентів ПС можливе виникнення мікротріщин на деяких частинках алмазів. У випадку, коли крупність подрібнення буде обрано менш за найбільший розмір синтезованих частинок алмазів, або у випадку, коли крупність подрібнення буде обрано близькою до найбільшого розміру частинок алмазів ймовірність виникнення мікротріщин на частинках алмазів зросте, будуть руйнуватись алмази. Це буде відображатись на гранулометричному складі видобутих алмазів - зменшиться вихід крупних частинок, а екологічні показники і продуктивність видобування алмазів погіршаться. У випадку, коли буде проведено подрібнення епіків ПС до круп-

ності значно більшої за найбільший розмір синтезованих частинок, руйнування епків ПС приведе до низького ступеня розкриття ПС. При однаковій крупності подрібнення ПС ступінь розкриття зменшується залежно від розміру синтезованих частинок алмазів в такій послідовності: ПС алмазів марок AC15-AC160 → ПС алмазів марок AC4, AC6 → ПС алмазів марки AC2.

З урахуванням описаних вище роз'яснень можна зробити такі висновки:

1 При подрібненні ПС до крупності, яка перевищує в 1,3-2,4 рази найбільший розмір синтетичних алмазів вихідного ПС, екологічні показники та продуктивність видобування алмазів лишаються стабільно високими, крупність подрібнення ПС не впливає на гранулометричний склад видобутих алмазів.

2 При подрібненні ПС до крупності, менш за 1,3 найбільшого розміру синтетичних алмазів вихідного ПС, зростає ймовірність виникнення мікротріщин на частинках алмазів, будуть руйнуватись алмази, це відобразиться на гранулометричному складі видобутих алмазів - зменшиться вихід крупних частинок. При видобуванні алмазів з такого ПС буде витрачено додатковий час на хімічну обробку та відстій дрібного матеріалу при промивках. Видобування алмазів буде пов'язано з втратами алмазів, екологічні показники і продуктивність видобування алмазів погіршаться.

3 При подрібненні ПС до крупності, яка перевищує в 2,4 рази найбільший розмір синтетичних алмазів вихідного ПС, видобування алмазів пов'язано з високими витратами хімічних реагентів за рахунок низької поверхні контакту дисперсного матеріалу з хімічними реагентами та високими втратами алмазів завдяки багатостадійності розчинення металевої складової, екологічні показники і продуктивність видобування алмазів погіршаться.

Застосування другої відрізняльної ознаки способу, який заявляється, тобто, проведення перед подрібненням ПС розсіву на ситі з отворами, розмір яких відповідає обраній крупності подрібнення ПС, а подрібненню піддають ПС, який залишився на ситі, пояснюється тим, що це ще в більшій мірі сприятиме підвищенню продуктивності видобування алмазів при гарантованій крупності синтезованих частинок алмазів, оскільки частинки ПС менші за обрану крупність, не піддаються подрібненню, час подрібнення ПС до обраної крупності зменшиться, як наслідок зменшиться час видобування алмазів.

Спосіб, який заявляється, пояснюється технологічними схемами. На фіг 1 зображена схема видобування алмазів способом - прототипу. На фіг 2 зображена схема видобування алмазів за запропонованим способом.

Приклад конкретної реалізації запропонованого способу №1.

Видобування синтетичних алмазів здійснювали з ПС алмазів марок AC15-AC32, який було отримано в Ni-Mn-C ростовій системі. У цьому ПС найвищий розмір синтезованих частинок алмазів 630мкм.

Партія епків ПС масою 10000г була подрібнена у щоків дробарці (ДЩ 160х80 при

гарантованому зазорі 1 мм між щокми в місці розвантаження) до крупності - 1мм, тобто до крупності, яка в 1,58 разів перевищує найбільший розмір частинок алмазів. Перевірка була проведена на розсіві подрібненого матеріалу. При розсіві зафіксовано, що 95% маси матеріалу пройшло крізь сито 1000мкм.

Подрібнений ТПС був завантажений по 0,3кг до хімічних стаканів об'ємом 2л. У стакани було прилито по 200мл водяного розчину соляної кислоти (1 л по об'єму). Матеріал був оброблений на холоді (впродовж 20хв) та при температурі кипіння реагуючих мас (впродовж 30хв). Після закінчення реакції осадок у стаканах був промитий водою до нейтральної реакції промивних вод (рН=7) та повторно оброблений водяним розчином соляної кислоти при температурі кипіння реагуючих мас (впродовж 30 хв) до повного закінчення реакції розчинення металевої складової ПС. Осад у стаканах був промитий водою до нейтральної реакції промивних вод (рН=7). Осад було висушено та зважено (4980г). Потім матеріал було дезінтегровано подрібненням у роторній дробарці конструкції ІНМ НАН України (частота обертоту ротора 2000об/хв, розвантажувальна градка з 5 прорізів 2х50мм). Після дезінтеграції матеріал було направлено на гравітаційне збагачення на концентраційному столі. Концентрат збагачення (2030г) було оброблено розчином концентрованих хромової і сірчаної кислот (1 л по об'єму) на холоді (впродовж 20хв) та при кипінні реагуючих мас (впродовж 40хв). Після охолодження осад було промито водою. Операція проводилася до повного окислення графіту. Після закінчення обробки видобути алмази були ретельно промиті до рН=7 промивних вод, висушені, зважені (4825карат).

При розсіві видобутих алмазів зафіксовано - вихід алмазів, крупніше за 315мкм становить 30%.

При видобуванні синтетичних алмазів в перерахунку на 1000 карат алмазів досягнуті такі показники:

- втрати алмазів становлять 3,5%, у тому числі з відвальним графітовим продуктом гравітаційного збагачення - 2,0%, при хімічній обробці 1,5%,
- зберігається крупність синтезованих алмазів на рівні 30%,
- витрати хімічних реагентів становлять: кислоти соляна - 4,7кг, сірчана - 1,2кг, ангідрид хромовий 0,4кг,
- час контакту людини з хімічними реагентами - 1,04год,
- час видобування алмазів - 1,45год.

Приклад 2

Умови процесу ті ж самі, але додатково перед подрібненням ПС розсівають на ситі з отворами, розмір яких відповідає обраній крупності подрібнення ПС, а подрібненню піддають ПС, який залишився на ситі.

У цьому випадку досягається вища продуктивність видобування алмазів, гарантовано відсутність випадків руйнування частинок алмазів, зменшується час подрібнення, завдяки цьому зменшується час видобування алмазів.

У таблиці № 2 наведено дані по застосуванню видобування синтетичних алмазів за запропонованим способом та за прототипом при однакових

умовах

Спосіб видобування було здійснено також при граничних значеннях пропонованого режиму подрібнення (приклади №2,3) і при виході за заявлені границі (приклади №5,6) співвідношень крупності подрібнення епків ПС до найбільшого розміру синтетичних алмазів вихідного ПС, та при розсіві ПС перед подрібненням (приклад №4), що заявляється в п 1 і в п 2 формули винаходу, відповідно, а також за прототипом (приклад №7) Дані зведено до таблиці №2 (додається)

Як видно з таблиці, екологічні показники процесу при застосуванні запропонованого способу зростають витрати соляної кислоти зменшуються на 20-22%, час контакту людини з хімічними реагентами зменшується на 30,6%, продуктивність процесу зростає зменшуються втрати алмазів на 2,5 %, зменшується час обробки на 32-42%, гарантовано зберігається крупність синтезованих частинок алмазів гранулометричний склад видобутих алмазів лишається постійним при виході частинок, крупніших за 315мкм, на рівні 30%

Таблиця №2

Показники застосування видобування синтетичних алмазів за пропонованим способом та за прототипом в перерахунку на 1000 карат алмазів

Об'єкт випробувань	Випробування № пп	Крупність подрібнення, мм (відносно до найбільшого розміру синтезованих частинок алмазів (d_{max}))	Показники ефективності					Примітки
			Витрати хімічних реагентів*, кг	Час контакту людини з хімічними реагентами, год	Втрати алмазів, %	Час видобування алмазів, год	Вихід частинок алмазів крупніших за 315 мкм	
Пропонований спосіб	1	$1,6d_{max}$ (1000 мкм)	4,7	1,04	3,5	1,45	30	Найкращі показники екологічної безпеки (низькі витрати хімічних реагентів, малий час контакту людини з реагентами), висока технологічність (забезпечення крупності синтезованих алмазів, низькі втрати алмазів, малий час їх видобування)
	2	$1,3d_{max}$ (820 мкм)	4,6	1,04	3,5	1,45	30	
	3	$2,4d_{max}$ (1500 мкм)	4,8	1,04	3,5	1,45	30	
	4	$1,6d_{max}$ (1000 мкм)	4,7	1,04	3,5	1,24	30	
	5	$1,2d_{max}$ (760 мкм)	4,7	1,5	6,0	1,91	25	Погіршується технологічність видобування алмазів (№5, 6 - зростають втрати алмазів, час їх видобування, №5 - не гарантовано збереження крупності алмазів), погіршуються екологічні показники (зростають витрати соляної кислоти, зростає час контакту людини з ними)
	6	$2,6d_{max}$ (1640 мкм)	6,0	1,5	6,0	2,13	30	
Спосіб за прототипом	7	$3,17d_{max}$ (2000 мкм)	6,0	1,5	6,0	2,13	30	Показники екологічної безпеки та технологічності гірше, ніж за способом, який пропонується

* Наведено витрати лише соляної кислоти, тому що на них впливає крупність подрібнення епків, витрати сірчаної кислоти та хромового ангідриду лишаються постійними

Показники ефективності способу при граничних співвідношеннях режимів подрібнення (п 1 формули винаходу)

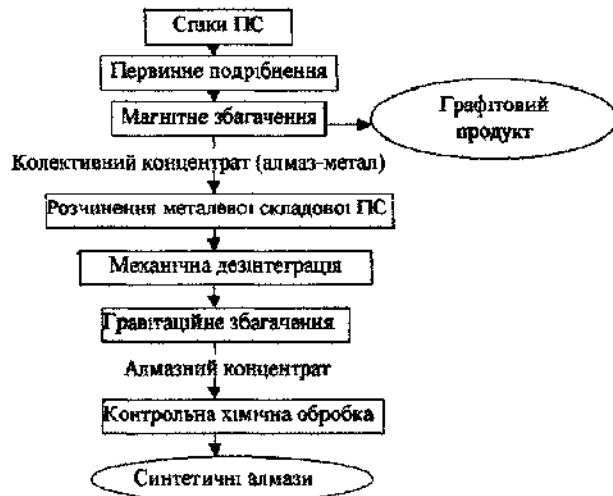
- екологічні - витрати хімічних реагентів змінюються $\pm 5\%$, час контакту людини з ними лишається постійним,

- технологічні показники - втрати алмазів та

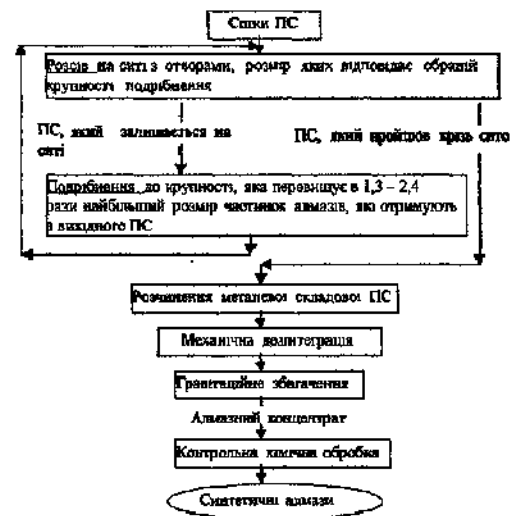
вихід частинок алмазів, крупніших за 315 мкм, час видобування - постійні

Застосування п 2 формули винаходу приводить до зменшення на 14,5 % часу видобування алмазів при таких самих показниках ефективності способу, як за п 1 формули винаходу

Як показали експерименти, цей спосіб видобування синтетичних алмазів придатний до видобування алмазів з будь яких продуктів статичного синтезу, оскільки закономірності цього процесу при зміні об'єкту випробувань однакові



Фіг.1



Фіг.2