



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58199 (13) A

(51) 7 C01B31/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ВИДОБУВАННЯ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

1

(21) 2002108475

(22) 24 10 2002

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. № 7, 2003 р.

(72) Богатирьова Галина Павлівна, Олійник Нонна
Олександрівна, Базалій Галина Андрівна, Марініч
Маргарита Анатоліївна, Зайцева Ірина Миколаївна
(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ.
В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ(57) 1 Спосіб видобування синтетичних алмазів,
який передбачає первинне подрібнення продукту

2

синтезу (ПС), збагачення, розчинення металевих складових, дезінтеграцію, гравітаційне збагачення, хімічну обробку концентрату з отриманням синтетичних алмазів, який відрізняється тим, що збагачення ПС проводять гравітаційним методом

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перед збагаченням проводять розсів ПС на ситі з отворами розміром 80-120 мкм, а збагачення ПС, який пройшов крізь сито, та ПС, який залишився на ньому, проводять окремо

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

Відомий спосіб видобування синтетичних алмазів, переважно з продуктів статичного синтезу, який передбачає лише хімічну обробку продукту синтезу (ПС) при цьому для розчинення металів та карбідів із епків 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, В.А. Чернобровый, В.В. Путивльський Регенерация растворов, образующихся при химической очистке синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы, 1988 - №4, с. 29, абз. 1)

Різноманітність хімічних реагентів, які застосовують 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 матеріалу та контакту людини з хімічними реагентами, втрат синтезованих алмазів. Витрати хімічних реагентів для видобування синтетичних алмазів здебільшого пов'язані з масовою долею неперекристалізованого графіту в матеріалі, який обробляють. Тому найголовнішою проблемою при створенні способів видобування синтетичних алмазів з високою екологічною безпекою (мінімальними витратами хімічних реагентів та часу контакту з ними людини) є максимальне виділення неперекристалізованого графіту з продукту синтезу до хімічної

обробки (зменшення маси матеріалу, який обробляють та зменшення в ній масової доли неперекристалізованого графіту)

Відомий, найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб видобування синтетичних алмазів, переважно з продуктів статичного синтезу, який передбачає первинне подрібнення епків ПС, магнітне збагачення з отриманням графітового продукту та колективного концентрату алмаз-метал, розчинення у ньому металевих складових, наступну 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)

До недоліків даного способу треба віднести збагачення дисперсного матеріалу після первинного подрібнення, яку проводять магнітним методом. Первинне подрібнення епків ПС завдяки відомим термопружним невідповідностям компонентів ПС (частинки алмазів знаходяться в умовах близьких до всебічного стиснення, а неперекристалізований графіт та металева складова ПС знаходяться в умовах розтягнення) та згідно з моделлю Ленге Ф.Ф. проходить в першу чергу по границях поєднання алмаз - металева складова

(13) A
(11) 58199
(19) UA

ПС та в областях неперекристалізованого графіту. Дисперсний ПС після первинного подрібнення являє суміш вільних частинок синтезованих алмазів, частинок неперекристалізованого графіту та зростків алмаз-металева складова ПС-графіт. Гранулометричний склад дисперсного ПС після первинного подрібнення відображає спектр розмірів, до яких пройшло руйнування епіків ПС від крупності, до якої подрібнювали спік (2 - 4мм) до декількох мкм. Застосування магнітного методу збагачення засноване на використанні різниці магнітних характеристик компонентів ПС. Непостійність складу та становище включень, а також їх випадковий розподіл у кристали приводять до змішаної природи магнетизму синтезованих алмазів - діапарафероманетизм. Магнітна сприйнятливості алмазу синтезованого у Ni-Mn-C ростовій системі змінюється від $2 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} м³/кг, а магнітна сприйнятливості алмазів, синтезованих на феромагнітних сплавах змінюється від 10^{-5} до 10^{-7} м³/кг. Магнітна сприйнятливості графіту $-6 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, а зростків алмаз-металева складова (Ni-Mn)-графіт від 10^{-8} до 10^{-5} м³/кг. У зв'язку з цим, збагачення дисперсного ПС в поліградієнтних магнітних полях приводить до того, що, до магнітного продукту надходять зростки алмаз-металева складова ПС -графіт, частинки алмазів з високою масовою долею металевих включень, тобто з великою магнітною сприйнятливостю. До немагнітного продукту надходять вільні частинки синтезованих алмазів без металевих включень (розміром $-630+5$ мкм, до 5 - 7% всієї маси видобутих алмазів), частинки неперекристалізованого графіту, тобто компоненти з низькою магнітною сприйнятливостю. Внаслідок цього магнітним методом збагачення неможливо здобути графітовий продукт з низькою масовою долею алмазу та завдяки цьому зменшити масу матеріалу до хімічної обробки. Для повного видобування синтезованих алмазів потрібно обробляти як магнітний, так і немагнітний продукти. Це приводить до складності обробки, багатостадійності, значного часу видобування синтезованих алмазів, значних витрат хімічних реагентів на розчин металевої складової ПС та окислення неперекристалізованого графіту, великих втрат синтетичних алмазів, значного часу контакту людини з хімічними реагентами.

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 таких факторів як збагачення ПС гравітаційним методом, проведення перед збагаченням розсіву ПС на ситі з отворами розміром 80-120 мкм та проведення окремо збагачення ПС, який пройшов крізь сито та ПС, який залишився на ньому додатково забезпечуються такі ефекти - підвищення показників екологічної безпеки способу (зменшення витрат хімічних реагентів, часу контакту людини з хімічними речовинами),

- підвищення продуктивності способу (зменшення часу видобування та втрат алмазів).

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі видобування синтетичних алмазів, який

передбачає первинне подрібнення продукту синтезу (ПС), збагачення, розчинення металевої складової, дезінтеграцію, гравітаційне збагачення, хімічну обробку концентрату з отриманням синтетичних алмазів, згідно винаходу збагачення ПС проводять гравітаційним методом, при цьому оптимальним є, коли перед збагаченням проводять розсів ПС на ситі з отворами розміром 80-120 мкм, а збагачення ПС, який пройшов крізь сито та ПС, який залишився на ньому проводять окремо.

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

Гравітаційні методи збагачення дисперсних матеріалів засновані на застосуванні різниці щільності мінералів та швидкості їх падіння у різних середовищах. Застосування гравітаційного методу збагачення дисперсного ПС після первинного подрібнення засноване на використанні різниці характеристик щільності компонентів ПС та їх зростків (щільність алмазу - $3,5 \text{ г/см}^3$, графіту - $2,0 \text{ г/см}^3$, зростків - $9 - 3,6 \text{ г/см}^3$). Тому, наприклад, при гравітаційному збагаченні на концентраційному столі, коли розділення мінералів проводиться за крупністю та щільністю в шарі води, яка тече по вібруючій похилій площині, під дією води та вібрації, легкі і малі, тяжкі і великі частинки рухаються по різних траєкторіях. Легкі і малі частинки неперекристалізованого графіту та алмазу (розміром $-40+5$ мкм, до 1% маси видобутих алмазів), швидкість осадження у воді яких однакова змиваються водою з деки у першу чергу та попадають в місті розвантаження до графітового продукту. Великі частинки синтезованих алмазів, зростків алмаз-металева складова - графіт, які мають більшу щільність, рухаються по поверхні деки концентраційного стола та змиваються водою далі, ніж графіт та попадають до концентрату. Завдяки цьому гравітаційним методом збагачення можливо здобути відвальний графітовий продукт з низькою масовою долею алмазу (до 1%) та завдяки цьому зменшити масу матеріалу до хімічної обробки. Для видобування синтезованих алмазів не потрібно обробляти графітовий продукт. Це приводить до простої обробки, коли зменшуються такі параметри: час видобування синтезованих алмазів, витрати хімічних реагентів на розчин металевої складової ПС та окислення неперекристалізованого графіту, втрати синтетичних алмазів, час контакту людини з хімічними реагентами.

На ефективність гравітаційного збагачення впливає режим вібрації деки концентраційного стола, який вибирають згідно з крупністю матеріалу, який збагачують. Тому після первинного подрібнення запропоновано як оптимальний варіант проводити розсів ПС на ситі з отворами, розміром 80-120 мкм, а гравітаційне збагачення ПС, який пройшов крізь сито та ПС, який залишився на ньому, проводити окремо. Це приводить до складної обробки, але зменшуються витрати хімічних реагентів на розчин металевої складової ПС та окислення неперекристалізованого графіту, час контакту людини з хімічними реагентами, втрати синтетичних алмазів.

З урахуванням описаних вище роз'яснень мо-

жна зробити такі висновки

1 При збагаченні ПС гравітаційним методом екологічні показники, продуктивність видобування алмазів лишаються стабільно високими

2 Проведення перед збагаченням розсіву ПС на ситі з отворами розміром 80-120мкм та проведення збагачення окремо - ПС, який пройшов та ПС, який залишився на ситі, ще в більшій мірі сприятиме підвищенню екологічних показників та продуктивності видобування алмазів

3 Збагачення ПС після розсіву ПС на ситі з отворами розміром менше, ніж 80мкм, або більше, ніж 120мкм, окремо - ПС, який пройшов та ПС, який залишився на ситі, приведе до високих екологічних показників видобування алмазів, але продуктивність видобування погіршиться

Спосіб який пропонується, пояснюється технологічною схемою. На фігурі зображена технологічна схема видобування алмазів запропонованим способом

Приклад 1

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

Партія епіків ПС масою 10000г була подрібнена у щекової дробарці (ДЩ 160х80 при гарантованому зазорі 1мм між щоками в місці розвантаження) до крупності - 2мм. Перевірка була проведена розсівом подрібненого матеріалу. При розсві зафіксовано, що 95% маси матеріалу пройшло крізь сито 2000мкм)

Дисперсний ПС було направлено на гравітаційне збагачення на установці для гравітаційного розподілення ПС на базі концентраційного столу 30 КЦ-Г. Збагачення матеріалу було проведено при амплітуді коливань деки столу 8мм, частоті коливань 300хв⁻¹, поперечному куті нахилу деки 2°60', сумарних витратах води по периметру деки 2, 214м³/м² год. Графтовий продукт отриманий після гравітаційного збагачення був висушено, зважено (1000г). Проведено хімічний аналіз продукту (масові долі алмазу - 0,01, металу - 3,00 %, графту - 96,99%)

Концентрат отриманий після гравітаційного збагачення (9000г) був завантажений по 0,3кг до хімічних стаканів об'ємом 2 л. У стакани було прилито по 200мл водяного розчину соляної кислоти (1 : 1 по об'єму). ПС був оброблений на холоді (протягом 20хв) та при температурі кипіння реагуючих мас (протягом 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 (протягом 30хв) до повного закінчення реакції розчинення металевих складових ПС. Осадок у стаканах був промитий водою до нейтральної реакції промивних вод (рН = 7). Його було висушено та зважено (4980г). Потім ПС було дезінтегровано подрібненням у роторній дробарці конструкції ІНМ НАН України (частота обертоту ротора 2000об/хв, розвантажна градка з 5 прорізів розміром 2х50мм). Після дезінтеграції ПС було направлено на гравітаційне збагачення на установці для гравітаційно-

го розподілення ПС на базі концентраційного столу 30 КЦ-Г

Графтовий продукт отриманий після гравітаційного збагачення було висушено, зважено (2400г). Проведено хімічний аналіз продукту (масові долі алмазу - 0,80%, металу - 1,0%, графту - 98,90%)

Концентрат збагачення (1500г) було оброблено розчином концентрованих хромової і сірчаної кислот (1 : 1 по об'єму) на холоді (протягом 20хв) та при кипінні реагуючих мас (протягом 40хв). Після охолодження осадок було промити водою. Операція проводилася до повного окислення графту. Після закінчення обробки видобути алмази були ретельно промити до рН = 7 промивних вод, висушені, зважені (4825 карат)

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

- втрати алмазів становлять 3,5%, у тому числі з відвальним графтовим продуктом гравітаційного збагачення на першому етапі (після подрібнення епіків) - 0,01%, на другому етапі (після дезінтеграції) - 1,99%, разом 2,0%, при хімічній обробці 1,5%,
- витрати хімічних реагентів становлять
- кислоти соляна - 5,5кг, сірчана - 1,02кг, ангідрид хромовий 0,34кг,
- час контакту людини з хімічними реагентами - 1,0год ,
- час видобування алмазів - 1,45год

Приклад 2

Умови процесу ті ж самі, але додатково перед збагаченням проводять розсів ПС на ситі з отворами, розміром 80-120мкм, а збагачення ПС, який пройшов крізь сито та ПС, який залишився на ньому проводять окремо

В цьому випадку здійснюється ще вища продуктивність процесу видобування алмазів. Зменшуються такі показники витрати хімічних реагентів (соляної та сірчаної кислот, ангідриду хромового), час контакту людини з ними, втрати алмазів

У таблиці наведено дані по застосуванню видобування синтетичних алмазів за запропонованим способом та за прототипом при однакових умовах

Спосіб видобування було здійснено за п 1 формули винаходу (Приклад №1), за п 2 формули винаходу в інтервалі (Приклад №2) при граничних (Приклади №3, 4) і при виході за границі (Приклади №5, 6) співвідношень розмірів отворів сита

Як видно з таблиці

- екологічні показники процесу при застосуванні запропонованого способу зростають витрати соляної кислоти зменшуються на 8-12%, витрати сірчаної кислоти зменшуються на 15-25%, витрати хромового ангідриду зменшуються на 15-25%, час контакту людини з хімічними реагентами зменшується на 33-36%,

- технологічність процесу поліпшується, при цьому зменшуються втрати алмазів на 2,5-3%, зменшується час обробки на 13-32%,

Екологічні показники видобування алмазів при використанні перед збагаченням розсіву ПС на ситі з отворами розміром 80-120мкм, а збагачення ПС, який пройшов крізь сито та ПС, який залишився на ньому, проводять окремо, тобто при граничних співвідношеннях розміру отворів сита порівня-

но до випробування пропонованого способу без розсіву відрізняються

- витрати хімічних реагентів нижчі, ніж при випробуванні пропонованого способу без розсіву соляної кислоти на 3,6%, сірчаної кислоти та хромового ангідриду на 11,8 5%,

- час контакту людини з хімічними реагентами нижчий на 5%

Технологічні показники відрізняються

- втрати алмазів лишаються постійними, але на 14,2% нижчими, ніж при випробуванні пропонованого способу без розсіву, час видобування вищий на 14,5%

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

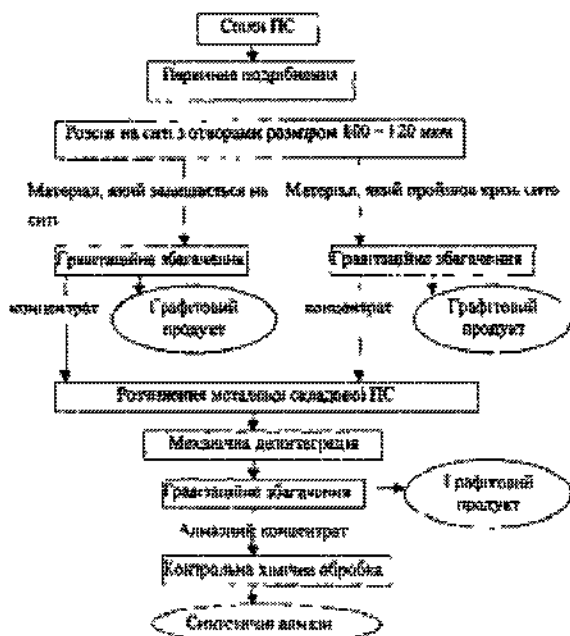
Таблица

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

Об'єкт випробувань	Випробування № пп	Розмір отворів у ситі, мкм	Показники ефективності						Примітки
			Витрати хімічних реагентів, кг			Час контакту людини з реагентами, год	Втрати алмазів, %	Час видобування алмазів, год	
			HCl	H ₂ SO ₄	Ангідрид хромовий				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пропонований спосіб	1	-	5,5	1,02	0,34	1,0	3,5	1,45	Гарні показники екологічної безпеки (низькі втрати соляної, сірчаної кислот, хромового ангідриду, малий час контакту людини з реагентами), висока продуктивність видобування алмазів (низькі втрати алмазів, час їх видобування)
	2	100	5,3	0,9	0,3	0,95	3,0	1,86	Найкращі показники екологічної безпеки (низькі втрати хімічних реагентів, малий час контакту людини з реагентами), висока продуктивність видобування алмазів (низькі втрати алмазів, час їх видобування)
	3	80	5,3	0,9	0,3	0,95	3,0	1,86	
	4	120	5,3	0,9	0,3	0,95	3,0	1,86	

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пропонований спосіб	5	63	5,5	1,02	0,34	0,95	3,5	2,13	Попіршується продуктивність видобування алмазів (зростають втрати алмазів, час їх видобування, погіршуються екологічні показники (зростають трати соляної та сірчаної кислот, хромового ангідриду, час контакту людини з ними)
	6	140	5,5	1,02	0,34	0,95	3,5	2,13	
Спосіб за прототипом	7	-	6,0	1,2	0,4	1,5	6,0	2,13	Показники екологічної безпеки та технологічності гірші ніж за засобом який пропонується



Фіг.

