

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112 068

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.12.77 (P. 203234)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

CELULINIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C01B 31/06

Twórcy wynalazku: Jerzy Pańczyk, Julian Majewski, Tadeusz Kujawski,
Włodzimierz Brandel, Edward Brzozowski, Barbara Pankowska

Uprawniony z patentu: Kombinat Przemysłu Narzędziowego „VIS”,
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Narzędzi,
Warszawa (Polska)

Sposób oddzielania zanieczyszczeń od diamentu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania zanieczyszczeń od diamentu, zwłaszcza syntetycznego, otrzymywanego w wyniku przemiany polimorficznej grafitu.

Odzyskiwanie diamentu z mieszaniny grafitu i diamentu, takiej, jaką np. otrzymuje się przy wytwarzaniu syntetycznego diamentu z grafitu stanowi w znanym stanie techniki poważny problem po pierwsze dlatego, że grafit i diament, jako postacie węgla, posiadają podobne właściwości chemiczne. Drugą przyczyną, występującą zwłaszcza w przypadku tworzenia syntetycznego diamentu jest to, że cząstki diamentu są małe i trudne do odzyskania znanymi sposobami.

Sposób odzyskiwania diamentu z jego mieszaniny z grafitem przedstawiono w brytyjskim opisie patentowym nr 1 115 649. Ten znany sposób jest procesem skomplikowanym, w którym, jak wynika z przykładu, produkt trzeba dodatkowo ogrzewać przez 65 godzin. Sposobu tego nie można stosować do mieszanin grafitowo-diaamentowych zawierających jony chromu, a ponadto nie pozwala on na wyodrębnienie diamentu z mieszaniny zawierającej również katalizator i ceramikę.

Właściwą syntezę diamentów przeprowadza się w odpowiednio uformowanych zlepkach, zawierających grafit i katalizator, którym najczęściej jest metal. Zlepki te są otoczone osłoną ceramiczną oraz płytkami metalowymi (elektrody) doprowadzającymi prąd elektryczny. Znaczną część osłony ceramicznej oraz elektrody usuwa się w sposób mechaniczny. Pozostała część, tak zwane

2

zlepki zawierające ziarno diamentowe, są zanieczyszczone nieprzekrystalizowanym grafitem, katalizatorem oraz resztkami ceramiki.

Sposób według wynalazku zapewnia bardziej opłacalne i dokładne oddzielenie ziarna diamentowego od wyżej wymienionych zanieczyszczeń.

Sposób oddzielenia zanieczyszczeń od diamentu zawierającego katalizator, grafit i ceramikę, polega według wynalazku na tym, że diament znajdujący się w połączeniu z katalizatorem, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym, usuwa się produkt trawienia, następnie spala się w temperaturze 500°—800°C, po czym pozostałości grafitu utlenia się roztworem dwuchromianu potasu w kwasie nieorganicznym. Uzyskany półprodukt poddaje się flotacji, następnie stapia się z wodorotlenkami lub węglanami, względnie z ich mieszaniną, korzystnie z mieszaniną NaOH i Na₂CO₃, w temperaturze nie wyższej niż 900°C, korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia, na przykład przez dekantację lub przemycanie kwasami.

W procesie według wynalazku grafit można także usuwać tylko przez spalanie lub utlenianie.

Modifikacja sposobu według wynalazku polega na tym, że diament znajdujący się w połączeniu z metalem, stanowiącym katalizator, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym,

usuwa się produkt trawienia, po czym utlenia się roztworem dwuchromianu potasu w kwasie nieorganicznym. Uzyskany półprodukt poddaje się flotacji, następnie stapia się z wodorotlenkami lub węglanami względnie z ich mieszaninami, korzystnie z NaOH i Na_2CO_3 w temperaturze nie wyższej niż 900°C , korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia, na przykład przez dekantację lub przemywanie kwasami.

W innym wykonaniu sposobu według wynalazku, diament znajdujący się w połączeniu z metalem stanowiącym katalizator, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym, oddziela się produkt trawienia, po czym grafit usuwa się przez spalanie w temperaturze 500°C — 800°C , ceramikę usuwa się przez stapianie z wodorotlenkami lub węglanami, względnie z ich mieszaninami, korzystnie z NaOH i Na_2CO_3 , w temperaturze nie wyższej niż 900°C , korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia na przykład przez dekantację lub przemywanie kwasami.

Tlenki azotu, wydzielające się w przypadku trawienia kwasem azotowym, ewentualnie w mieszaninie z innym kwasem nieorganicznym, neutralizuje się przez absorpcję w roztworach alkalicznych, na przykład w roztworze węglaanu sodu.

Usuwanie metalu stanowiącego katalizator polega na rozpuszczeniu go w kwasie nieorganicznym lub w mieszaninie kwasów nieorganicznych, przy czym korzystnie jest stosować kwas azotowy. Proces ten przebiega w trzech stadiach. W pierwszym stadium rozpuszczeniu ulegają odsłonięte części metalu (52—54%). Dalszy przebieg procesu jest utrudniony, gdyż metal znajdujący się wewnątrz zlepeków jest osłonięty grafitem i ziarnem diamentowym. Z tego względu należy rozluźnić strukturę zlepeków. Operację tę prowadzi się przy użyciu roztworu dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym lub dymiącego kwasu azotowego. W drugim stadium masę traktuje się ponownie kwasem azotowym. Rozpuszczeniu ulega praktycznie cały pozostały metal. Mogą pozostać jedynie resztki w ilości około 1%. Usuwa się je w dalszych etapach procesu oczyszczania, np. po usunięciu grafitu lub po usunięciu grafitu i ceramiki (III stadium rozpuszczania).

Następnym etapem procesu według wynalazku jest usuwanie grafitu. Grafit można usunąć przez spalanie w temperaturze 500°C — 800°C , przez utlenianie roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w kwasie nieorganicznym albo przez spalanie w wyżej podanym zakresie temperatur z następnym utlenianiem pozostałości grafitu roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w kwasie nieorganicznym, korzystnie w stężonym H_2SO_4 .

Każda z tych metod daje dobre wyniki. Jeśli stosuje się tylko spalanie, wówczas prowadzi się je nieco dłużej, jednakże unika się konieczności usuwania odpadów poreakcyjnych. W przypadku usuwania grafitu przez utlenianie roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w kwasie nieorganicznym reakcja przebiega bardzo szybko. Podczas utleniania grafitu może nastąpić samoczynna flotacja jego cząstek. Utlenianie grafitu roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w kwasie nieorganicznym, np. w stężonym H_2SO_4 , prowadzi się w kilku fazach ze względu na silnie egzotermiczną reakcję. Spo-

sób ten jest dogodny z tego względu, że znaczna część grafitu, około 40%, tworzy zawiesinę i jest usuwana wraz z przereagowanym odczynnikiem. Utlenianiu ulega 98—99% grafitu. Po usunięciu grafitu można przeprowadzić rozpuszczenie resztek metalu w kwasie azotowym.

Następnie, przemytą i osuszoną masę poddaje się dalszej obróbce w celu usunięcia resztek osłony ceramicznej. Ten etap procesu polega na stapianiu zanieczyszczonych zlepeków z wodorotlenkami lub węglanami albo z ich mieszaninami, korzystnie z mieszaniną NaOH i Na_2CO_3 . W wyniku reakcji powstają rozpuszczalne w wodzie krzemiany i glinokrzemiany. Po ich wylugowaniu usuwa się z otrzymanego ziarna diamentowego ewentualnie pozostałości grafitu przez utlenianie wyżej opisanym sposobem. Otrzymane ziarno diamentowe wykazuje wysoki stopień czystości.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku straty ziarna diamentowego nie przekraczają 1%.

Na rysunku przedstawiono schematycznie aparaturę do rozpuszczania metalu, utleniania grafitu oraz lugowania po stopieniu z wodorotlenkami lub węglanami.

Aparatura składa się z reaktora 1, do którego doprowadza się reagenty z dozowników 5 i 6. Ogrzewanie reaktora zapewnia elektryczny układ grzejny 4. Reaktor 1 jest połączony przewodem 2 z kolumną absorpcyjną 3. Ponadto aparatura jest wyposażona w drugi reaktor 7 z układem grzejnym 8. Reagenty do tego reaktora wprowadza się z dozowników 5 i 9. Zużyte reagenty i ścieki odprowadza się z reaktorów 1 i 7 oraz zbiornika 10, do odpowiednich komór 11, 12, 13, 14 i 15, a następnie do odpowiednich komór neutralizacyjnych A, C i N. Stapianie przeprowadza się w osobnym piecu elektrycznym w parownicach niklowych. Usuwanie grafitu przez spalanie również prowadzi się w osobnym piecu elektrycznym.

Wynalazek jest zilustrowany niżej podanymi przykładami.

Przykład I. A) Do reaktora 1 wprowadza się 2 kg oczyszczonych mechanicznie zlepeków. Po sprawdzeniu szczelności aparatury uruchamia się pompę ssącą tłoczącą 16 u dozuje do reaktora 3 dcm^3 stężonego kwasu azotowego z dozownika 6. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 40°C — 50°C i przerywa ogrzewanie. W tej temperaturze rozpoczyna się intensywna reakcja rozpuszczania metalu. Temperatura wzrasta do 80°C — 90°C i utrzymuje się ją przez cały czas procesu trawienia. Wydzielające się tlenki azotu przedostają się przez przewód 2 do kolumny 3, gdzie są absorbowane w 10% roztworze Na_2CO_3 . Roztwór Na_2CO_3 cyrkuluje w obiegu zamkniętym, między kolumną 3, a zbiornikiem 10. W obiegu znajduje się 40dcm^3 roztworu Na_2CO_3 , który wprowadza się do zbiornika 10 z dozownika 17. W czasie trwania procesu rozpuszczania, przez reaktor 1 przepuszcza się strumień powietrza ze sprężarki 18. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania metalu, z reaktora 1 usuwa się resztki tlenków azotu i wyłącza pompę 16. Zawartość reaktora rozcieńcza się do połowy jego objętości zimną wodą ze zbiornika 19. Ścieki kieruje się do komory 11, skąd za pomocą pompy próżniowej 20 wprowadza się je do komory 13. Operację przemywania przeprowadza się kilkakrotnie. Do pozostałej w reaktorze 1 masy wprowadza-

dza się 4 dcm³ roztworu dwuchromianu potasu w stężonym kwasie siarkowym (150 g K₂Cr₂O₇ w dcm³ kwasu) z dozownika 5. Reakcja zachodzi w bardzo krótkim czasie. Po jej zakończeniu dodaje się następnie 4 dcm³ roztworu K₂Cr₂O₇. Przeręgowany odczynnik rozcieńcza się zimną wodą do uzyskania 1/2 objętości reaktora i kieruje się roztwór do komory 14. Do reaktora 1 ponownie wprowadza się zimną wodę celem przemycia osadu. Czynność tę powtarza się kilkakrotnie.

Następnie masę w reaktorze traktuje się 2 dcm³ stężonego HNO₃ (po włączeniu pompy 16). Przebieg dalszego procesu rozpuszczania metalu jest analogiczny do opisanego wyżej.

B) Po zakończeniu tego procesu do przemytego w reaktorze 1 osadu dodaje się dwukrotnie po 4 dcm³ roztworu K₂Cr₂O₇. Przeręgowany odczynnik odprowadza się do komory 14, po czym wprowadza się do reaktora 1 kolejne dwie porcje roztworu utleniacza. Zużyty roztwór K₂Cr₂O₇ kieruje się do komory 14. Podczas reakcji utleniania grafitu utrzymuje się temperaturę 100—120°C.

Pozostałą w reaktorze masę przemycia się kilkakrotnie zimną wodą, a powstałe ścieki odpompowuje się do komory 14. W celu rozpuszczenia ewentualnych resztek metalu do reaktora 1 wlewa się jeden dcm³ stężonego HNO₃. Warunki przebiegu reakcji i przemycania są analogiczne do podanych wyżej. Przemyty osad przenosi się na lejek Büchnera przez dolny zawór reaktora 1 i dokładnie przemycia wodą, a następnie metanolem. Osad suszy się w temperaturze 100—110°C.

C) Wysuszony osad dzieli się na dwie części i przenosi do parownic niklowych o średnicy 20 cm. Następnie dodaje się NaOH i Na₂CO₃. Stosunek mas: osad, NaOH i Na₂CO₃ powinien wynosić 1:1,5:1. Parownice wstawia się do pieca elektrycznego. Temperatura stapienia wynosi 620°C, a czas 2—3 godzin. Parownice chłodzi się w temperaturze otoczenia, a następnie wprowadza się do reaktora 7 na podstawkach podnośnego urządzenia 21. Do reaktora 7 wlewa się silnym strumieniem gorącą wodę ze zbiornika 22, po czym przepuszcza się strumień powietrza ze sprężarki 18. Temperatura ługowania wynosi około 90°C. Utrzymanie tej temperatury zapewnia włączenie układu grzejącego 8. Ługowanie przeprowadza się kilkakrotnie, aż do całkowitego rozpuszczenia stopu. Powstałe ścieki odprowadza się za pomocą pompy 20 z komory 12 do komory 15.

W końcowej fazie ziarno diamentowe przemycia się jedynym dcm³ 18% roztworu HCl, który wprowadza się do dozownika 9. Osad przemycia się wodą, a ścieki odprowadza do komory 15.

Ponieważ ziarno diamentowe może zawierać około 1% grafitu, dodatkowo utlenia się go roztworem K₂Cr₂O₇ w temperaturze 110—120°C. Po zakończeniu reakcji ziarno diamentowe płucze się kilkakrotnie zimną wodą. Ścieki usuwa się do komory 14. Osad przenosi się na lejek Büchnera przez dolny zawór reaktora 7, dokładnie przemycia wodą a następnie metanolem i suszy w temperaturze 100—110°C. Otrzymany produkt wykazuje wysoki stopień czystości.

Ścieki otrzymane w całym procesie technologicznym oczyszczania diamentu neutralizuje się w odpowiednio

do tego celu przystosowanych komorach neutralizacyjnych. Ścieki azotynowe neutralizuje się w komorze A, chromowe w komorze C, natomiast komora N jest komorą neutralizacji ogólnej.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I, do reaktora wprowadza się 2 kg mechanicznie oczyszczonych zlepków, po czym dozuje się 3 dcm³ stężonego kwasu azotowego i ogrzewa zawartość reaktora do temperatury 40—50°C. W tej temperaturze rozpoczyna się intensywna reakcja rozpuszczania metalu. Temperatura wzrasta do 80—90°C i utrzymuje się ją przez cały czas procesu trawienia. Wydzielające się tlenki azotu absorbują się w 10% roztworze Na₂CO₃. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania metalu z reaktora usuwa się resztki tlenków azotu. Zawartość reaktora kilkakrotnie przemycia się zimną wodą, odprowadzając ścieki. Do pozostałej w reaktorze masy dodaje się 4 dcm³ dymiącego kwasu azotowego. W wyniku reakcji następuje rozluźnienie struktury i usunięcie resztek metalu. Następnie dodaje się wodę i kilkakrotnie płucze. Przemyty osad przenosi się na lejek Büchnera, przemycia wodą oraz metanolem i suszy. Wysuszony osad przenosi się do parownic i spala grafity, znajdujący się we wsadzie, w piecu elektrycznym, w temperaturze 650°C przez około 3 godziny, ciągle mieszając.

Następnie parownice studzi się, przenosi całość do reaktora i utlenia się pozostałość grafitu przez dodanie 4 dcm³ roztworu K₂Cr₂O₇ w stężonym H₂SO₄. Pozostałą w reaktorze masę przemycia się kilkakrotnie zimną wodą. Po wysuszeniu osad stapia się z mieszaniną NaOH i Na₂CO₃ sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie I C. Otrzymany produkt wykazuje wysoki stopień czystości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielenia zanieczyszczeń od diamentu zawierającego katalizator, grafit i ceramikę, **znamienny tym**, że diament znajdujący się w połączeniu z katalizatorem, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym, usuwa się produkt trawienia, następnie spala się w temperaturze 500—800°C, po czym pozostałość grafitu utlenia się roztworem dwuchromianu potasu w kwasie nieorganicznym, uzyskany półprodukt poddaje się flotacji, następnie stapia się z wodorotlenkami lub węglanami, względnie z ich mieszaniną, korzystnie z mieszaniną NaOH i Na₂CO₃, w temperaturze nie wyższej niż 900°C, korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia, korzystnie przez dekantację lub przemycanie kwasami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenki azotu wytworzone w przypadku stosowania kwasu azotowego ewentualnie w mieszaninie z innym kwasem nieorganicznym, neutralizuje się przez absorpcję w roztworach alkalicznych.

3. Sposób oddzielania zanieczyszczeń od diamentu zawierającego katalizator, grafit i ceramikę, **znamienny tym**, że diament znajdujący się w połączeniu z metalem stanowiącym katalizator, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi

lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym, usuwa się produkt trawienia, po czym utlenia się roztworem dwuchromianu potasu w kwasie nieorganicznym, uzyskany półprodukt poddaje się flotacji, następnie stapia się z wodorotlenkami lub węglanami, względnie z ich mieszaninami, korzystnie z NaOH i Na_2CO_3 w temperaturze nie wyższej niż 900°C , korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia, korzystnie przez dekantację lub przemywanie kwasami.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że tlenki azotu wytworzone w przypadku stosowania kwasu azotowego ewentualnie w mieszaninie z innym kwasem nieorganicznym, neutralizuje się przez absorpcję w roztworach alkalicznych.

5. Sposób oddzielania zanieczyszczeń od diamentu zawierającego katalizator, grafit i ceramikę, **znamienny**

tym, że diament znajdujący się w połączeniu z metalem stanowiącym katalizator, grafitem i ceramiką, w postaci bryły lub proszku, trawi się kwasami nieorganicznymi lub ich mieszaninami, korzystnie kwasem azotowym, oddziela się produkt trawienia, po czym grafit usuwa się przez spalanie w temperaturze $500\text{--}800^\circ\text{C}$, ceramikę usuwa się przez stapianie z wodorotlenkami lub węglanami, względnie z ich mieszaninami, korzystnie z NaOH i Na_2CO_3 , w temperaturze nie wyższej niż 900°C , korzystnie niższej, po czym usuwa się oddzielone zanieczyszczenia, korzystnie przez dekantację lub przemywanie kwasami.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że tlenki azotu wytworzone w przypadku stosowania kwasu azotowego ewentualnie w mieszaninie z innym kwasem nieorganicznym, neutralizuje się przez absorpcję w roztworach alkalicznych.

