

Zdzisław CIURLA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiałków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

BADANIA NAD NOWĄ TECHNOLOGIA OCZYSZCZANIA DIAMENTÓW SYNTETYCZNYCH OD GRAFITU

Wprowadzenie

Do celów przemysłowych stosowane są głównie diamenty syntetyczne. W porównaniu z diamentami naturalnymi, ich znaczenie ciągle wzrasta. Wynika to z niższej ceny oraz nieco innych własności, korzystniejszych w niektórych zastosowaniach [1]. Szczególnie ważną dziedziną stosowania diamentów syntetycznych jest wytwarzanie tarcz ściernych i innych narzędzi do obróbki bardzo twardych materiałów.

Na skalę przemysłową, diamenty syntetyczne wytwarza się działaniem wysokiej temperatury i ciśnienia na cienkie płytki grafitowe poprzedzielane blaszkami kobaltowymi, umieszczonymi w specjalnych obudowach ceramicznych (wykonywanych np. z profilitu). W wyniku syntezy uzyskuje się bryłę metalu, w którym znajdują się diamenty i kawałki nieprzereagowanego grafitu. Diamenty mają zróżnicowane wymiary. Zależą one od warunków syntezy i mogą dochodzić do 0,3 mm [2], ale z reguły są mniejsze.

Pierwszą operacją prowadzącą do uzyskania czystych diamentów jest roztworzenie kobaltu w silnych kwasach nieorganicznych lub wodzie królewskiej. Dla oczyszczenia diamentów od grafitu stosowane jest trawienie w wysokiej temperaturze (rzędu 500 K) bardzo silnie utleniającymi środkami chemicznymi, takimi jak 100 %-owy kwas azotowy lub mieszanina stężonego kwasu siarkowego z azotanem potasu albo dwuchromianem sodu. Proces ten powtarza się wielokrotnie, za każdym razem stosując świeże roztwory. Zachodzą tu skomplikowane reakcje chemiczne [3] w wyniku których grafit zostaje roztworzony, a jako osad pozostają diamenty. Po odpowiednim rozfrakcjonowaniu według wymiarów i kształtów są one produktem gotowym, służącym do wyrobu narzędzi.

Przedstawiony wyżej (stosowany obecnie) proces oczyszczania diamentów syntetycznych od grafitu posiada szereg niedogodności, z których można wymienić: znaczne zużycie materiałów, emitowanie szkodliwych par

i ścieków, wysoką pracochłonność, trudności aparaturowe (korozja i mechaniczne uszkodzanie powierzchni aparatów przez diamenty) oraz znaczne straty diamentów (szacunkowo 2-4 %) co ze względu na wysoką cenę daje niebagatelną kwotę.

W niniejszej pracy przedstawiono badania zmierzające do opracowania technologii, która byłaby wolna od przedstawionych wad. Badania ukierunkowano na wyeliminowanie procesu chemicznego roztrawiania grafitu przez zastąpienie go separacją grawitacyjną opartą na różnicy gęstości diamentów ($3,51 \text{ g/cm}^3$) i grafitu (około $2,25 \text{ g/cm}^3$). Wykorzystano tu ideę wzbogacania w cieczach ciężkich. Powszechnie stosowane w mineralogii ciecze nie mogą mieć tu zastosowania, ponieważ aby uzyskać ciecz ciężką o dostatecznie wysokiej gęstości, trzeba by stosować kosztowne odczynniki nieorganiczne (np. związki rtęci, talu, wolframu) lub kłopotliwe w stosowaniu substancje organiczne (np. bromoform, czterobromoetan).

Materiały, metodyka badań

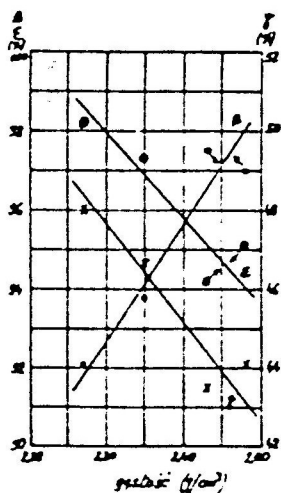
Jako ciecz ciężką do badań użyto wodny roztwór bromku cynkowego. Jest to sól stosunkowo tania i łatwo dostępna, a jej roztwory posiadają wysokie gęstości. Rozpuszczając na przykład 105 g bromku cynkowego w 25 g wody destylowanej, otrzymuje się roztwór o gęstości $2,43 \text{ g/cm}^3$. Stężone roztwory bromku cynkowego posiadają słabe własności higroskopijne, a zmiany gęstości zachodzące pod wpływem wilgoci pochłanianej z powietrza są bardzo wolne. Rozdzielaniu poddawano mieszaninę diamentowo-grafitową otrzymaną po wytrawieniu kobaltu z produktu uzyskanego w wyniku syntezy metodą opisaną we wstępie. Badany materiał zawierał 45,0% diamentów.

Próby wykonywano w ten sposób, że do naczynia zawierającego mieszaninę diamentowo-grafitową wlewano roztwór bromku cynkowego o określonej gęstości, a następnie wytrząsano. Po wytrząsaniu, w ciągu kilkunastu minut następowała separacja - diamenty szybko osadzały się na dnie naczynia, a grafit znacznie wolniej wypływał na powierzchnię. Po oddzieleniu obu warstw, przemyciu i wysuszeniu określano wagowo ilość obu frakcji.

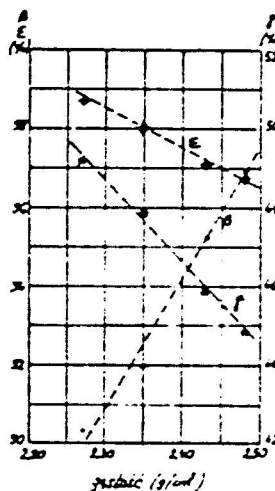
W celu oznaczenia zawartości zanieczyszczeń grafitowych we frakcji dolnej poddawano ją trawieniu mieszaniną stężonego kwasu siarkowego z azotanem potasu. Z różnicy mas przed i po tej operacji wynikała ilość grafitu, która towarzyszyła diamentom. Podobnemu trawieniu poddawano warstwę górną. Po całkowitym roztrawieniu grafitu określano masę diamentów, które zostały wyniesione do warstwy górnej.

Wyniki i dyskusja

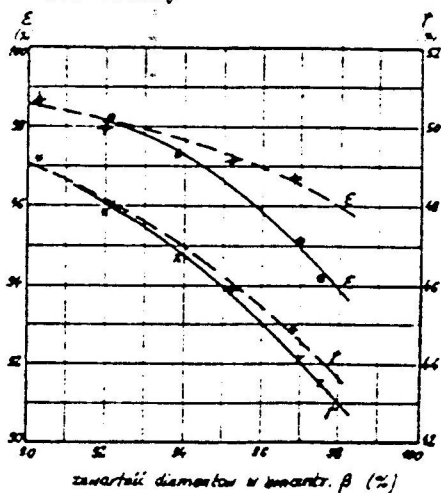
Wykonano serię doświadczeń w celu sprawdzenia, jak na wyniki rozdzielania diamentów od grafitu wpływa gęstość roztworu bromku cynkowego. Wyniki przedstawiono na rysunku 1. Z wykresów wynika, że miarę wzrostu gęstości cieczy ciężkiej od $2,27 \text{ g/dm}^3$ do $2,48 \text{ g/dm}^3$, wychód koncentratu diamentowego γ maleje od 48,0 % do 44,1 %, a jednocześnie obniża się uzysk z diamentów w koncentracie od 98,2 % do 95,1 %, natomiast zawartość z diamentów w koncentracie wzrasta od 92,1 % do 97,0 %.



Rys. 1. Zależność uzysku ϵ , zawartości diamentów β i wychodu koncentratu γ od gęstości cieczy



Rys. 2. Zależność uzysku ϵ , zawartości diamentów β i wychodu koncentratu γ od gęstości cieczy (pod próżnią)



Rys. 3. Zależność uzysku diamentów ϵ i wychodu koncentratu γ od zawartości diamentów w koncentracie β pod normalnym ciśnieniem (—) i pod próżnią (---)

W procesie oddzielania diamentów niepożądane jest przechodzenie ich do warstwy grafitowej, ponieważ w zastosowaniu przemysłowym oznaczałoby to stratę tego cennego materiału. Zjawisko unoszenia diamentów do frakcji górnej może się wiązać z flotowaniem drobnych ziarenek przez pęcherzyki powietrza, zauważono bowiem, że najdrobniejsze ziarna mają tendencję do przyczepiania się do granicy faz ciecz-powietrze. Aby zmniejszyć ten wpływ wykonano serię doświadczeń, w których rozdzielaną, suchą mieszaninę diamentowo-grafitową umieszczono w naczyniu, z którego następnie wypompowywano powietrze, a potem - pod próżnią - wkraplano roztwór bromku cynkowego. Z kolei, już pod normalnym ciśnieniem, zawartość naczynia mieszano. Dalsze czynności wykonywano analogicznie jak w poprzedniej serii doświadczeń. Rezultaty prezentuje rysunek 2. Wynika z niego, że dla danej gęstości cieczy ciężkiej zmiana sposobu wykonywania eksperymentów wpłynęła korzystnie na uzysk ϵ diamentów, ale jednocześnie spowodowała obniżenie zawartości β diamentów w koncentracie. Na przykład przy zastosowaniu cieczy o gęstości $2,40 \text{ g/cm}^3$, pracując pod normalnym ciśnieniem osiągnięto uzysk ϵ 95,7 %, a zawartość β wyniosła 95,4 %, natomiast przy stosowaniu próżni uzysk ϵ wzrósł do 97,5 %, zaś zawartość β obniżyła się do 94,2 %. Rysunek 3 umożliwia porównanie uzysków ϵ i wychodów γ dla obu serii doświadczeń w zależności od zawartości β diamentów w koncentracie. Z rysunku tego wynika korzystny wpływ próżniowego zalewania mieszaniny diamentowo-grafitowej cieczą ciężką. Jest to szczególnie silne przy otrzymywaniu bogatych koncentratów.

Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań nad rozdzielaniem diamentów syntetycznych od grafitu metodą separacji grawitacyjnej z zastosowaniem cieczy ciężkiej. Jako ciecz ciężką wykorzystano wodny roztwór bromku cynkowego. Stwierdzono, że zastosowaną metodą można skutecznie rozdzielać obydwa minerały. Korzystny wpływ na uzysk diamentów w koncentracie wywiera zastosowanie próżni przy zalewaniu mieszaniny diamentowo-grafitowej cieczą ciężką.

LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa, "Синтетические алмазы в промышленности", Kijew, 1974.
- [2] Praca zbiorowa, "Синтетические алмазы ключ к техническому прогрессу", Kijew, 1977.

- [3] Ubbelohde A.R., Lewis F.A.: "Graphite and its cristal compounds", Oxford, 1978.

STUDIES ON A NEW TECHNOLOGY OF SEPARATION OF SYNTHETIC DIAMONDS FROM GRAPHITE

The separation of diamonds from industrial semiproducts containing synthetic diamonds and graphite lesing aqueous solution of zinc bromide as a heavy medium has been investigated. Separation curves in the form of recovery (ϵ) and content (β) of diamonds in concentrates as a function of heavy medium density are presented. It has been found, that preparation of heavy medium - diamonds + graphite mixture, under reduced pressure increases both (ϵ) and (β) of diamonds in concentrates in relation to separation under normal pressure.