

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390772** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.01.30

(51) Int. Cl. *C01B 32/15* (2017.01)
C01B 32/28 (2017.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.03.01

(54) **СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ НАНОАЛМАЗА ИЗ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ
ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ**

(96) **2023/EA/0009 (BY) 2023.03.01**

(74) Представитель:
Самцов В.П. (BY)

(71)(72) Заявитель и изобретатель:
**КОРЖЕНЕВСКИЙ АЛЕКСАНДР
ПАВЛОВИЧ; ГАМАНОВИЧ
ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ (BY)**

(57) Изобретение относится к области неорганической химии углерода, в частности к технологии получения искусственных алмазов. Технический результат: повышение энергетической эффективности очистки наноалмазной шихты и производительности процесса, улучшение экологичности и экологической безопасности. Способ включает выделения наноалмаза из продуктов детонации взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом, при этом предварительно готовят суспензию с содержанием твердой углеродной фазы 0,5-8% и термоокислительную обработку суспензии твердой углеродной массы реакционной смесью водного раствора азотной кислоты в присутствии катионов аммония в каскаде проточных обогреваемых колонных аппаратов в непрерывном режиме с постоянной дозировкой компонентов исходной суспензии. Процесс ведут в самоподдерживающем температурном режиме в интервале температур 265-275°C без внешнего подвода тепла путем поддержания заданного соотношения азотной кислоты и нитрат аммония в водном растворе и дополнительной рекуперации тепла отходящего потока реакционной смеси.

A1

202390772

202390772

A1

МПК:С 01В 31/06 (2022.01)
В 82В 3/00 (2022.01)
В 82У 40/00 (2022.01)
В 01J 3/08 (2022.01)

Способ выделения наноалмаза из продуктов детонации взрывчатых смесей

Изобретение относится к области неорганической химии углерода, в частности технологии получения искусственных алмазов, и может быть использовано для извлечения из первичных продуктов синтеза высокочистых ультрадисперсных алмазов.

Известен способ очистки алмазов динамического детонационного синтеза в водных растворах азотной кислоты [1]. Процесс проводят под давлением и при повышенной температуре, при этом предварительно суспензию шихты синтеза диспергируют обработкой ультразвуком в объемном аппарате с плотностью энергетического потока не менее 100Вт на 1 л суспензии в течение времени не менее 10мин, а затем отделяют на сетчатом фильтре фракции крупнее 200 мкм. Далее готовят суспензию шихты с концентрацией твердой фазы 0,5-8% в водном растворе в количестве 10-40 в.ч. на 1 в.ч. шихты, которую обрабатывают в автоклаве при температуре 180-280°C и непрерывном перемешивании реакционной массы для поддержания ее во взвешенном состоянии с одновременным отводом избыточных газов окисления, превышающих заданный уровень давления в пределах 2-10 МПа до прекращения выделения газообразных продуктов. Далее, реакционную массу охлаждают до 40-180°C, разделяют на газовую и жидкую фазы, которые отдельно дросселируют до атмосферного давления и отмывают полученную суспензию очищенных алмазов деионизованной водой от остатков нитратов. В процессе очистки периодически или непрерывно в донную часть аппаратов реакторного блока подают сжатый воздух, а загущенную методом свободного оседания суспензию разделяют на 2 слоя, причем верхний осветленный

слой отправляют на приготовление новой порции исходной суспензии, а нижний загущенный слой на отмывку от остатков нитратов.

Недостатком известного способа очистки является повышенный расход азотной кислоты. Недостатком также является цикличность автоклавного метода, что снижает производительность процесса. Недостатком являются непроизводительные потери тепла экзотермической химической реакции в суспензии шихты за счет автоклавной технологии обработки реакционной массы.

Известен также способ выделения синтетических алмазов из смеси, содержащей алмаз, графит, металлы-катализаторы и неорганические примеси, обработкой азотной кислотой при повышенной температуре в три стадии [2]. На первой используют кислоту концентрации 5-20%, на второй свыше 100%, а на третьей 50-100 %, при этом третью стадию проводят при 150-300 °С и давлении 3-5 МПа. В качестве азотной кислоты концентрации свыше 100% используют красную дымящую азотную кислоту с содержанием двуокси азота 5-30 % или азотную кислоту концентрации 5-20 % в виде раствора отработанной кислоты, полученной на второй и третьей стадиях. Окончательное выделение алмаза из смеси с графитом проводят при действии 50-100 %-й HNO_3 при температуре 150-300 °С и давлении 3-15 МПа. Эти условия обеспечивают полную газификацию графита при 100 %-м сохранении алмазного вещества. Процесс проводят в автоклаве, выполненном из коррозионностойких материалов, например, титана, тантала, хромистых сталей.

Недостатком способа является множественная стадийность процесса очистки, а также необходимость использования красной дымящейся азотной кислоты (КДАК) с содержанием оксида азота 5-30 %, что связано с повышенной опасностью технологического процесса в целом.

В качестве прототипа выбран способ очистки детонационных нано-дисперсных алмазов, полученных методом детонационного синтеза [3]. Способ включает подрыв взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом, при этом твердую углеродную массу, выделенную после завершения детонационного синтеза, обрабатывают в автоклаве водным раствором нитрата аммония с

добавками азотной кислоты при температуре 200-260°C до прекращения газовой выделения. Концентрацию твердой фазы в суспензии составляет 5%, на 1 вес.ч. углеродной компоненты берется 5-15 вес.ч. нитрата аммония, а азотная кислота вводится в количестве, обеспечивающем концентрацию ее в водном растворе 5-10%. После термоокислительной обработки в автоклаве реакционная масса отмывается деионизованной водой от водорастворимых примесей до получения суспензии очищенных нано-алмазов в воде. Суспензию углеродной массы в водном растворе смеси нитрата аммония и азотной кислоты получают *insitu* путем нейтрализации азотной кислоты водным раствором аммиака при приготовлении исходной суспензии углеродного материала, причем углеродный продукт в азотнокислом растворе подвергают водной отмывке при трех последовательных процедурах разбавления и декантации дистиллированной водой (коэффициент разбавления – 1000). Отмытый продукт высушивают при 150°C до постоянства массы, взвешивают и определяют выход. Содержание остаточного окисляемого углерода определяют обратным титрованием сернокислого бихромата калия, не вступившего во взаимодействие с навеской образца, стандартным раствором соли Мора.

Недостатком прототипа является повышенные энергетические затраты процесса автоклавной термоокислительной обработки в следствии потерь тепловой энергии экзотермической химической реакции нитрата аммония с добавками азотной кислоты. Недостатком также является повышенный расход азотной кислоты из-за сложности точного дозирования реакционной массы при загрузке в автоклав. Низкая производительность автоклавного процесса, обусловленная его периодичностью.

Задачей изобретения является устранение отмеченных недостатков и улучшение технологичности процесса очистки нано-алмазной шихты.

Техническим результатом изобретения является улучшенная энергетическая эффективность процесса очистки нано-алмазной шихты за счет рекуперации

тепла химической реакции и повышение производительности процесса. Техническим результатом является также снижение расхода азотной кислоты и повышенная экологическая безопасность.

Технический результат достигается тем, что в способе выделения наноалмаза из продуктов детонации взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом, включающим термоокислительную обработку суспензии твердой углеродной массы реакционной смесью водного раствора азотной кислоты в присутствии катионов аммония, **согласно изобретению**, предварительно готовят суспензию с содержанием твердой углеродной фазы 0,5–8 %, а ее последующую термоокислительную обработку ведут в каскаде проточных обогреваемых колонных аппаратов в непрерывном режиме с постоянной дозировкой исходной суспензии твердой углеродной массы, при этом обеспечивают самоподдерживающийся температурный режим в каскаде колонных аппаратов в интервале 265–275°C без внешнего подвода тепла путем поддержания заданного соотношения азотной кислоты и нитрата аммония в водном растворе и дополнительной рекуперации тепла отходящего потока реакционной смеси.

Степень дополнительной рекуперации тепла обеспечивают в интервале 60–65%.

Изобретение реализуют следующим образом.

Наноалмаз из продуктов детонации взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом выделяют с использованием специальных аппаратов и дополнительно разработанных специальных операций химической очистки.

Очистка включает термоокислительную обработку суспензии твердой углеродной масса детонационного синтеза реакционной смесью водного раствора азотной кислоты в присутствии нитрата аммония.

Предварительно готовят суспензию с содержанием твердой углеродной фазы 0,5–8 %. Для приготовления реакционной смеси, содержащей нитрат аммония, используют 56%-ю азотную кислоту в количестве 5 – 10% и водный раствор аммиака с массовой долей аммиака 25% в обессоленной воде.

Термоокислительную обработку ведут в каскаде проточных обогреваемых колонных аппаратов высокого давления в непрерывном режиме с постоянной дозировкой исходной суспензии твердой углеродной массы.

Процесс осуществляют дистанционно в автоматическом режиме, для обеспечения безопасности процесса оборудование высокого давления и другие компоненты размещают в защитных отсеках (не показано).

Для разогрева суспензии до рабочих температур используют внешние электронагреватели, которые после разогрева суспензии отключают.

В процессе обработки обеспечивают самоподдерживающийся температурный режим в каскаде колонных аппаратов в интервале температур 265-275°C без внешнего подвода тепла.

Температуру реакции окисления поддерживают за счет заданного соотношения азотной кислоты, нитрата аммония и твердой углеродной фазы в водном растворе реакционной смеси.

Тепло газожидкостного потока, выходящего из каскада, направляют на предварительный подогрев реакционной смеси на вводе в каскад колонных аппаратов.

Степень дополнительной рекуперации тепла обеспечивают в интервале 60-65%, что достигается выбором соответствующей конструкции рекуператора.

По окончании процесса термоокислительной обработки продукты реакции охлаждают, дросселируют до атмосферного давления и при этом разделяют на газообразную массу и жидкую реакционную массу, содержащую нанодиамазы.

Производят отмывку нанодиамазов от жидкой реакционной массы чередованием циклов разбавления обессоленной водой с последующим отстаиванием осветленного слоя многократно разбавляемой реакционной массы и осаждением отмываемого нанодиамаза.

Циклы отмывки повторяют до достижения полного удаления жидкой фазы из реакционной массы путем ее замены на обессоленную воду.

Контроль качества отмывки осуществляют по значениям рН в промывной воде.

Разработанный способ, по сравнению с прототипом, позволяет в следствии применения проточных обогреваемых колонных аппаратов с непрерывным режимом работы и постоянным дозированием исходной суспензии твердой углеродной массы существенно уменьшить количество использования азотной кислоты, повысить экологичность и экологическую безопасность, при резком в 3-4 раза повышении производительности процесса. Кроме того, снижаются на 60 - 70% энергетические затраты благодаря использованию рекуперированного тепла реакции разложения нитрата аммония и тепловыделения за счет окисления неалмазного углерода.

Источники информации:

1. RU № 2632838 C1, 10.10.2017.
2. BY № 4321 C1, 30.03.2002.
3. RU № 2599665 C2, 10.10.2016 (прототип).

Формула изобретения

1. Способ выделения наноалмаза из продуктов детонации взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом, включающий термоокислительную обработку суспензии твердой углеродной массы реакционной смесью водного раствора азотной кислоты в присутствии катионов аммония, **отличающийся** тем, что предварительно готовят суспензию с содержанием твердой углеродной фазы 0,5–8 %, а ее последующую термоокислительную обработку ведут в каскаде проточных обогреваемых колонных аппаратов в непрерывном режиме с постоянной дозировкой исходной суспензии твердой углеродной массы, при этом обеспечивают самоподдерживающийся температурный режим в каскаде колонных аппаратов в интервале 265-275°C без внешнего подвода тепла путем поддержания заданного соотношения азотной кислоты и нитрат аммония в водном растворе и дополнительной рекуперацией тепла отходящего потока реакционной смеси.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что степень дополнительной рекуперации тепла обеспечивают в интервале 60-65%.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202390772**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:***C01B 32/15 (2017.01)**C01B 32/28 (2017.01)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01B 32/00, 32/15, 32/28, B01D 29/00, 29/04, C09D 1/00, B82Y 30/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, EAPATIS, EPOQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D, A	RU 2632838 C1 (МАРЧУКОВ ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ и др.) 10.10.2017, реферат, страница 6, строки 10, 11, 16-19, страница 11, строки 9-12, 15-17, 22-29	1-2
A	RU 2384524 C2 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО "ТЕХНОЛОГ" (ФГУП "СКТЬ "ТЕХНОЛОГ")) 20.03.2010, реферат	1-2
A	RU 2454686 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "АВАНГАРД") 27.06.2012, реферат, фигура 1	1-2
D, A	RU 2599665 C2 (КОРОЛЁВ КОНСТАНТИН МИХАЙЛОВИЧ) 10.10.2016, реферат	1-2
A	US 4705624 A (GRASSO'S KONINKLIJKE MACHINEFBRIEKEN N.V.) 10.11.1987, реферат, колонка 1, строки 7-25, колонка 3, строки 50-68, колонка 4, строки 1-57	1-2
A	US 2011/0209642 A1 (TADAMASA FUJIMURA) 01.09.2011, реферат, абзацы [0281]-[0286], фигура 4	1-2

 последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

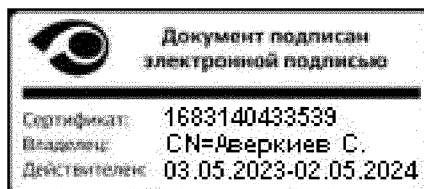
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 08 сентября 2023 (08.09.2023)

Уполномоченное лицо:

Начальник Управления экспертизы



С.Е. Аверкиев