

(19) **KG** (11) **1228** (13) **C1** (46) **28.02.2010**(51) **B03D 1/00** (2009.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20080058.1

(22) 24.04.2008

(46) 28.02.2010, Бюл. №2

(71)(72) Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. (KZ), Джаманбаев М.Д., Каримова И.С. (KG)

(73) Кыргызский государственный технический университет имени Раззакова И. (KG), Яр-Мухамедов Ш.Х. (KZ)

(56) Патент RU №2232712 C2, кл. C01B 31/02, 2004

(54) **Способ получения обогащенного шунгита**

(57) Изобретение относится к области химической технологии, а именно, к выделению природных и синтетических материалов. Задачей изобретения является получение обогащенного шунгита, состоящего как из фуллеренов – глобулярных компонентов типа C_{60} и C_{70} , так и наночастиц углерода не глобулярной формы, а так же тонкодисперсных оксидов, входящих в состав природного шунгита. Поставленная задача решается в способе получения обогащенного шунгита, включающего смешивание измельченного сырья с жидкостью, разделение смеси, испарение жидкости, где предварительно увлажненная шунгитовая руда подвергается механическому измельчению до крупности не более 3-5 мкм, смешиванию с дистиллированной водой до получения однородной суспензии, многократному седиментационному отстою взмученной суспензии, сифонному отделению суспензии от осадка с последующим диспергированием последнего, испарению суспензии при температуре 80-100°C до получения постоянного веса обогащенного шунгита. 1 ил.

(21) 20080058.1

(22) 24.04.2008

(46) 28.02.2010, Bull. №2

(71)(72) Jar-Muhamedov Sh.H., Jar-Muhamedova G.Sh. (KZ), Dzhamanbaev M.D., Karimova I.S. (KG)

(73) Kyrgyz state technical university named after I. Razzakova (KG), Jar-Muhamedov Sh.H. (KZ)

(56) Patent RU №2232712 C2, cl. C01B 31/02, 2004

(54) **Method of enriched schungite reception**

(57) Invention relates to area of chemical technology, particularly to extraction of natural and synthetic materials. The invention problem is reception of enriched schungite, consisting from both: fullerenes - globular components of C_{60} and C_{70} type and carbon nanoparticles of non-globular forms, and also from fine-dispersed oxides, containing in the natural schungite structure. The main task is solving by the method of enriched schungite reception, including the blending of crushed raw materials with a liquid, separation of mixing compound, evaporation of a liquid, when preliminary wetted schungite ore is exposed to mechanical crushing till the fineness will be no more than 3-5 microns, blending with the distilled water before homogeneous suspension reception, multiple segmental sediment of roiled suspension,

(19) **KG** (11) **1228** (13) **C1** (46) **30.01.2010**

to siphon-type segregation of suspension from deposit with the subsequent dispersion the last one, evaporation of suspension at the temperature of 80-100°C until the enriched schungite of constant weight achievement. 1 ill.

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к выделению природных и синтетических материалов.

Наиболее близким по существу к заявляемому изобретению является способ получения фуллеренового концентрата [Патент RU №2232712 С2, кл. C01B 31/02, 2004]. 1000 грамм шунгита, содержащего 2-98 % углерода, обрабатывают органическим растворителем – азеотропной смесью ароматических углеводородов с водой. Обработку проводят при постоянном перемешивании при 80-85°C в течение 240-300 часов. После этого смесь разделяют, экстрагент фильтруют. Отфильтрованный экстрагент испаряют в режиме рециркуляции. Выделенный осадок прокаливают при 250-350°C до получения 96-98 % основного вещества (смеси фуллеренов) в количестве 0.007-0.45 грамм.

Предложенный способ, обладает следующими недостатками:

- очень низкий выход – из 1000 грамм шунгита, содержащего 2-98 % углерода получают 0.007-0.45 грамм фуллерена;
- экстрагент фильтруют. Благодаря очень высокой адсорбционной способности фуллеренов, при фильтрации, наряду с примесями, в первую очередь происходит почти полная задержка фуллеренов в фильтре. В результате отфильтрованный экстракт содержит ничтожное количество фуллеренов: 0.007-0.45 грамм;
- способ позволяет получать смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} , т.е фуллерены только глобулярной формы, тогда как подавляющее большинство фуллеренов, имеющих не глобулярную форму, но способных обеспечивать, как и глобулярные фуллерены предельно высокие свойства, задерживаются фильтром;
- в качестве растворителя используется азеотропная смесь ароматических углеводородов с водой, что увеличивает стоимость получения фуллеренов за счет стоимости этих углеводородов;
- использование ароматических углеводородов понижает экологическую безопасность для персонала и окружающей среды и повышает связанные с этим дополнительные затраты по обеспечению безопасности;
- большие трудовые, энергетические и временные (непрерывное перемешивание при 80-85°C в течение 240-300 часов) затраты.

Задачей изобретения является получение обогащенного шунгита, состоящего как из фуллеренов – глобулярных компонентов типа C_{60} и C_{70} , так и наночастиц углерода не глобулярной формы, а так же тонкодисперсных оксидов, входящих в состав природного шунгита.

Поставленная задача решается в способе получения обогащенного шунгита, включающего смешивание измельченного сырья с жидкостью, разделение смеси, испарение жидкости, где предварительно увлажненная шунгитовая руда подвергается механическому измельчению до крупности не более 3-5 мкм, смешиванию с дистиллированной водой до получения однородной суспензии, многократному седиментационному отстою взмученной суспензии, сифонному отделению суспензии от осадка с последующим диспергированием последнего, испарению суспензии при температуре 80-100°C до получения постоянного веса обогащенного шунгита.

Суть изобретения состоит в том, что природный шунгит, содержащий примеси преимущественно оксидов различных металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.), подвергают механическому измельчению, введению в дистиллят, взмучиванию полученной суспензии, последующему седиментационному отстою в течение определенного времени и сифонному отделению тонкодисперсной суспензии шунгита от примесей.

Высокая эффективность такого отделения шунгита обеспечивается тем, что он имеет существенно (в несколько раз) меньшую плотность и значительно (в сотни раз) более высокую дисперсность после размолла, чем примеси. Гарантацией размолла шунгита до высокой степени дисперсности является наличие в природном шунгите частиц оксидов металлов, обладающих очень высокой твердостью (Al_2O_3 , SiO_2 , имеющих твердость 7-9 единиц по Моосу), тогда как твердость шунгита весьма незначительна (около 2 единиц).

При седиментации в дистиллированной воде размолотого природного шунгита примесные частицы шунгита (как правило, окислы) быстрее седиментируют, а шунгит дольше остается во взвешенном состоянии. Существенно то, что чем больше время отстоя, тем в суспензии остается меньше крупных частиц.

Следовательно, время отстоя является критерием, с помощью которого можно отбирать частицы, не превышающие определенный размер. Однако следует иметь в виду: начиная с определенного размера, частицы перестают седиментационно оседать. Это – броуновские частицы. Следовательно, броуновские частицы – это тот предел, до которого можно уверенно говорить о максимальных размерах частиц, отбираемых седиментационным способом.

Полученный при однократном седиментационном отстое осадок шунгита (донный осадок), содержит значительное количество крупных коагулянтов, состоящих преимущественно из углерода и наиболее тонкодисперсных частиц оксидов. Эти коагулянты весьма рыхлы, легко разрушаются, распадаются на отдельные частицы или же более мелкие коагулянты при диспергировании, например, при растирании в агатовой или фарфоровой ступе. Поэтому, с целью более полного извлечения тонкодисперсной составляющей шунгита, донный осадок подвергают диспергированию, заливают дистиллятом, взмучивают, седиментационно отстаивают, а полученную суспензию осторожно сифонно отбирают без взмучивания донного осадка.

Описанная операция с диспергированием донного осадка и сифонным отбором отстоянной суспензии повторяется многократно до тех пор, пока не получится прозрачная суспензия. При таком способе практически весь высокодисперсный шунгит, содержащийся в природном шунгите, будет выделен в виде суспензии.

Полученная суспензия подвергается испарению, а возникший при этом порошок – обогащенный шунгит – высушивается до постоянного веса при температуре 80-100°C.

Способ реализуется следующим образом.

1. Природный шунгит предварительно измельчают любым способом, например, вибрационным измельчителем 75Т – ДРМ. Во избежание потерь из-за улетучивания наиболее мелкой фракции шунгит увлажняют дистиллированной водой.

2. Стакан измельчителя плотно закрывается крышкой. Измельчение проводится в течение времени, необходимого до получения частиц крупности не более 3-5 мкм.

3. Полученная дисперсная масса из стакана измельчителя перегружают в запаянную с одного конца стеклянную колонку – трубу диаметром около 5 см, длиной около 100 см.

4. Дисперсную массу шунгита находящуюся в колонке, заливают дистиллятом, плотно закрывают пробкой. Колонка в средней части неподвижно закреплена на горизонтальной оси с возможностью поворота вокруг нее на 180°.

5. Колонку поворачивают на 180°. При этом наиболее крупные и плотные частицы природного шунгита начнут седиментационно оседать на дно трубы со стороны пробки.

6. После выдержки около 5 минут колонку снова поворачивают на 180°, т.е. возвращают ее в исходное положение. Эта процедура продлевается не менее 3 раз, после чего, выждав определенное время, вынимают пробку и производят сифонное отделение суспензии от осадка.

7. Оставшийся на дне колонки осадок подвергают диспергированию, например, растиранию в агатовой или фарфоровой ступе, заливают дистиллятом, плотно закрывают пробкой и подвергают повторным действиям соответственно пунктам 5-7.

Действия 5-7 повторяют до тех пор, пока суспензия не станет прозрачной. Всю полученную суспензию подвергают испарению при температуре 80-100°C. При этом получают обогащенный шунгит, содержащий все формы углерода (глобулярные и не глобулярные формы), а также тонкодисперсные частицы различных оксидов, входящих в состав исходного шунгита.

Пример 1. В седиментационную колонку засыпают 200 грамм, предварительно измельченного до крупности не более 3-5 мкм природного шунгита, заливают 800 мл дистиллята после чего колонку плотно закрывают пробкой и производятся следующие опыты:

1. Колонку поворачивают на 180° и выжидают 5 минут, в течение которых наиболее крупные и плотные частицы шунгита начнут седиментационно оседать.

2. По истечении 5 минут колонку поворачивают на 180°, т.е. приводят в исходное положение.

3. Опыты 1 и 2 повторяют не менее 3 раз, после чего производят отстой суспензии в течение 2-х часов.

4. По истечении 2-х часов открывают пробку колонки и производят сифонное отделение суспензии от осадка на дне колонки, не допуская взмучивания донного осадка.

5. Полученная суспензия подвергается испарению и высушиванию при температуре 200-250°C до получения постоянного веса.

6. Полученный концентрат взвешивают с точностью до 10^{-4} г.

7. Оставшийся на дне колонки донный осадок тщательно растирают в агатовой или же фарфоровой ступе, заливают 800 мл дистиллята и повторяют предыдущие опыты по п. 1-7.

8. Опыты по пунктам 1-7 повторяются до тех пор, пока суспензия не станет прозрачной, а масса полученного концентрата шунгита – ничтожной.

Это является свидетельством почти полного извлечения углеродной составляющей природного шунгита с примесью тонко дисперсных оксидов.

Результаты примера 1 приведены в таблице 1, где представлена зависимость массы обогащенного шунгита (в граммах) от числа

опытов. Из этих данных, очевидно, что для извлечения почти всего концентрата шунгита необходимо проделать около 15-20 опытов. Растирание донного осадка было начато с третьего опыта.

Из таблицы 1 следует, что первые два опыта практически дают одинаковый выход по массе обогащенного шунгита (1.515 г. и 1.473 г.).

Начиная с третьего опыта количество обогащенного шунгита значительно возрастает (9.629 г.). Это связано с тем, что растирание в ступе раздробляет в основном коагулированные осадки шунгита.

Также из таблицы следует, что в результате почти 20-кратного седиментационного отбора наиболее мелкой фракции шунгита, выход из 200 грамм исходного шунгита составляет 64.397 грамма, что по отношению к исходной массе шунгита составляет 32.2 %.

На микрофотографии на (фиг. 1а) отчетливо видны крупные коагулянты, число которых, при увеличении количества опытов, заметно убавилось (фиг. 1б).

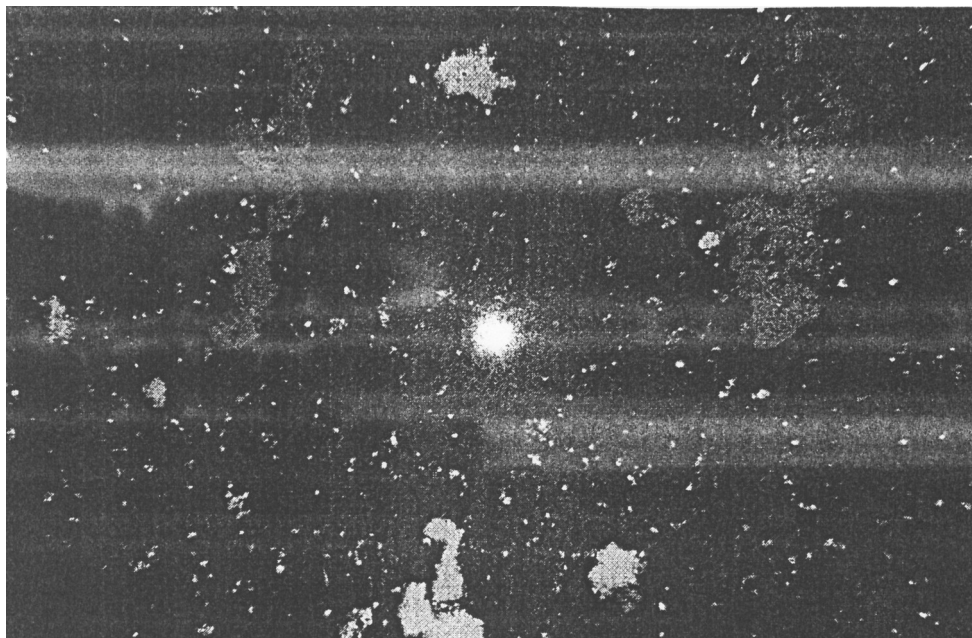
Таблица 1

Результаты седиментационного отбора шунгита
с растиранием донного осадка после каждого опыта.
Время отстоя 2 часа

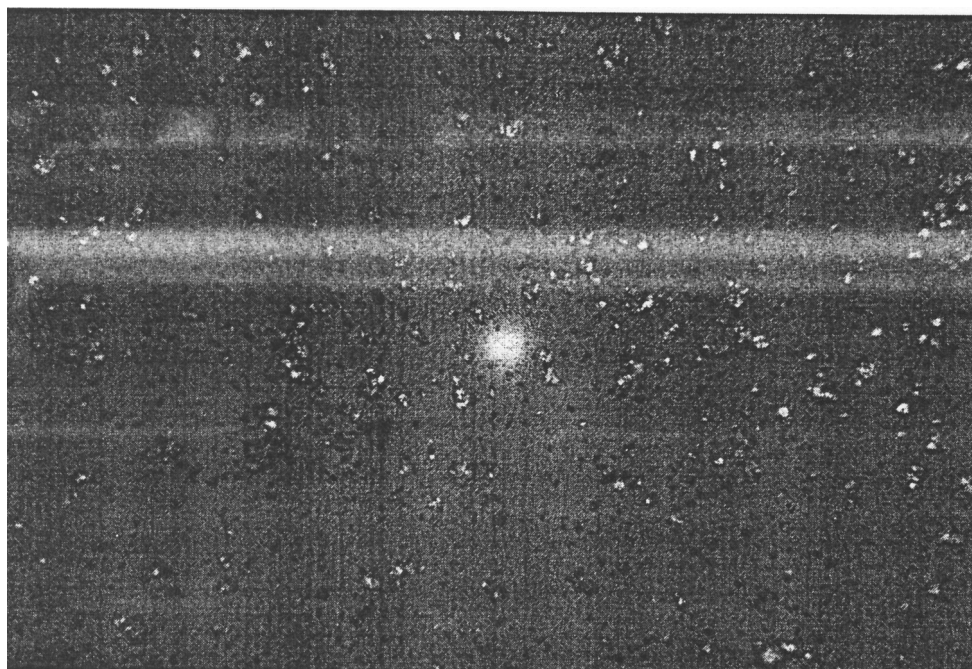
№ опытов	Масса исходного шунгита для каждого опыта, г	Масса обогащенного шунгита в каждом опыте, г	Суммарная масса обога- щенного шунгита, г
1	200.000	1.515	1.515
2	194.485	1.473	2.988
3	189.012	9.629	12.617
4	179.383	7.676	20.293
5	171.707	7.766	28.059
6	163.941	7.982	36.041
7	152.959	6.592	42.633
8	149.367	4.591	47.224
9	144.776	3.029	50.552
10	141.747	3.080	53.332
11	138.667	2.736	56.068
12	135.931	2.344	58.412
13	133.587	1.736	60.148
14	131.851	1.112	61.260
15	130.739	0.837	62.097
16	129.902	0.628	62.725
17	129.274	0.593	63.318
18	128.681	0.475	63.793
19	120.206	0.368	64.161
20	127.836	0.236	64.397

Формула изобретения

Способ получения обогащенного шунгита, включающего смешивание измельченного сырья с жидкостью, разделение смеси, испарение жидкости, отличающийся тем, что предварительно увлажненная шунгитовая руда подвергается механическому измельчению до крупности не более 3-5 мкм, смешиванию с дистиллированной водой до получения однородной суспензии, многократному седиментационному отстоу взмученной суспензии, сифонному отделению суспензии от осадка с последующим диспергированием последнего, испарению суспензии при температуре 80-100°C до получения постоянного веса обогащенного шунгита.



а



б

Фиг. 1

Выпущено отделом подготовки материалов