



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616776 A

(43) 申请公布日 2012.08.01

(21) 申请号 201210100518.3

(22) 申请日 2012.04.09

(71) 申请人 江苏金海丰硬质材料科技有限公司
地址 211722 江苏省淮安市盱眙县桂五镇
九二五厂

(72) 发明人 陈守文 解立新 胡朝霞

(74) 专利代理机构 淮安市科翔专利商标事务所
32110

代理人 韩晓斌

(51) Int. Cl.

C01B 31/06 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

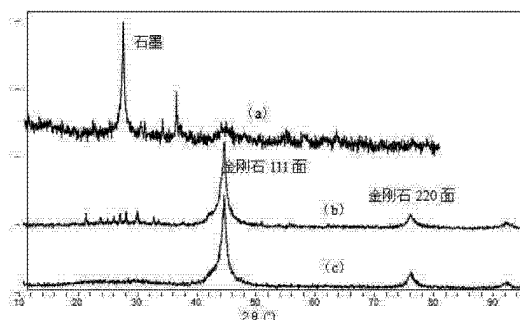
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米金刚石灰料的提纯方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米金刚石灰料的提纯方法,采用三步法去除纳米金刚石爆轰灰中的杂质,第一步:利用硝酸或盐酸去除金属氧化物或金属盐类杂质;第二步:利用浓硫酸与高氯酸联合氧化法去除纳米金刚石中石墨碳成分;第三步:利用氢氟酸去除氧化硅;本发明提供了一种高纯度纳米金刚石的生产方法,工艺简单,设备要求低,产品纯度高,生产的纳米金刚石完全能够满足有关领域尤其是超精密抛光、高级磨合(润滑)油、耐磨材料添加剂、耐磨表面复合镀等领域的应用。



1. 纳米金刚石灰料的提纯方法,其特征在于:采用三步法去除纳米金刚石爆轰灰中的杂质,第一步:利用硝酸或盐酸去除金属氧化物或金属盐类杂质;第二步:利用浓硫酸与高氯酸联合氧化法去除纳米金刚石中石墨碳成分;第三步:利用氢氟酸去除氧化硅;具体反应步骤为:

(1)金属杂质的去除:将纳米金刚石灰料加入到其重量比5-20倍的质量浓度5%~30%盐酸或5%~50%硝酸中,在5-100°C搅拌反应1-48小时,过滤,水洗至中性,干燥,得一次纯化产物;

(2)石墨碳杂质的去除:将一次纯化产物加入至其重量比5-20倍的90-98%浓硫酸溶液中,升温至110-250°C,在真空状态下,滴加其重量比1-20倍的质量浓度40-70%高氯酸,滴加过程中控制釜内温度170-250°C,然后150-250°C保温0-10小时,冷却至40°C,倒入至水中,过滤、水洗,干燥,得二次纯化产物;

(3)二氧化硅杂质的去除:将二次纯化产物加入至其重量比2-20倍的质量浓度5-30%氢氟酸溶液中,5-100°C反应0.5-48小时,过滤,水洗至中性,干燥,得高纯度的纳米金刚石产品。

纳米金刚石灰料的提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米金刚石灰料的提纯方法,特别是涉及采用炸药爆轰方式制取的纳米金刚石灰中的石墨态碳、金属氧化物及二氧化硅杂质的联合去除方法。

背景技术

[0002] 爆轰法合成纳米金刚石是近十多年发展起来的一项新技术。采用爆轰法合成的金刚石颗粒的平均直径 4-8nm 之间,兼有金刚石和纳米颗粒的双重特性,在超精密抛光、高级磨合(润滑)油、耐磨材料添加剂、耐磨表面复合镀等领域具有广泛的用途。

[0003] 通过炸药爆轰的方式制取的含金刚石态碳的爆轰灰混合物中,含有石墨、二氧化硅、金属氧化物等多种杂质,必须加以去除。目前报道的石墨态碳杂质的去除方式有强酸氧化、高温空气氧化等技术。(1) CN1385366A 公开了以高锰酸钾+浓硫酸在 100-250℃ 条件下进行氧化纯化方法,该法对于石墨态碳的去除效果并不十分明显,同时废水中含有重金属锰,环境问题较多;(2) CN1400162A 公开了以浓硫酸+浓硝酸沸腾状态下去除石墨碳,该法对于石墨态碳的去除效果较差,同时由于硝酸在高温下极易分解,造成利用率较低;(3) 文献《功能材料》(2000,31(1):56-57)报道了利用 HClO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{KMnO}_4$, 氧化处理去除石墨碳,虽然结论是三种都能有效去除石墨态碳,但高氯酸沸腾法成本较高、 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{KMnO}_4$ 两法效果有待进一步验证;(4) 文献《新技术新工艺》(2006(1):110-112)及《中北大学学报》(2006,27(1):55-58)利用气相氧化法去除石墨碳,该法可操作性较差,同时效果很不理想。因此有必要对于石墨碳的去除方法进一步改进;同时,虽然这些方法对于去除石墨态碳具有一定的效果,但对于爆轰灰中的金属氧化物去除效果不理想,尤其是对于其中的二氧化硅无效。

[0004] 文献《功能材料》(1997,28(5):522-525)利用 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$ 、 HClO_4 、 HF 在沸腾条件下三步处理方式分别去除金属、石墨态碳、二氧化硅。其方法的缺点是采用浓硫酸+浓硝酸,在 230℃ 下反应时,浓硝酸的分解反应难以控制,同时由于两种高浓度酸本身的氧化性,对于金属氧化物的去除效果不会太理想,工艺要求难度高;另一方面,对于其中的含钙类杂质,在氢氟酸处理后,容易形成难溶的氟化钙不溶物,变得更加难以去除。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:提供一种纳米金刚石灰料的提纯方法,本方法生产工艺简单,产品纯度高,工艺中不破坏纳米金刚石结构,纳米金刚石得率高。

[0006] 实现本发明目的的技术解决方案为:采用三步法去除纳米金刚石爆轰灰中的杂质,第一步:利用硝酸或盐酸去除金属氧化物或金属盐类杂质;第二步:利用浓硫酸与高氯酸联合氧化法去除纳米金刚石中石墨碳成分;第三步:利用氢氟酸去除氧化硅;具体反应步骤为:

(1)金属杂质的去除:将纳米金刚石灰料加入到其重量比 2-20 倍的质量浓度 5%~30% 盐酸或 5%~50% 硝酸中,在 5-90℃ 搅拌反应 1-48 小时,过滤,水洗至中性,干燥,得一次纯化产

物；

(2) 石墨碳杂质的去除：将一次纯化产物加入至其重量比 2-15 倍的 90-98% 浓硫酸溶液中，升温至 110-250°C，在真空状态下，滴加其重量比 1-20 的质量浓度 40-70% 高氯酸，滴加过程中控制釜内温度 170-250°C，6-8 小时滴加完毕，然后 180-250°C 保温 0.5-10 小时，冷却至 40°C，倒入至 2-10 倍量的水中，过滤、水洗，干燥，得二次纯化产物；

(3) 二氧化硅杂质的去除：将二次纯化产物加入至其重量比 2-20 倍的质量浓度 5%~30% 氢氟酸溶液中，在 5-100°C 反应 0.5-48 小时，过滤，水洗至中性，干燥，得高纯度的纳米金刚石产品。

[0007] 本发明与现有技术相比，其显著优点是：提供了一种高纯度纳米金刚石的生产方法，此法工艺简单，设备要求较低，产品纯度高，利用本方法生产的纳米金刚石完全能够满足有关领域尤其是超精密抛光、高级磨合（润滑）油、耐磨材料添加剂、耐磨表面复合镀等领域的应用。

附图说明

[0008] 图 1 为本发明实施例 1 和处理前纳米金刚石的 XRD 谱图。

[0009] 图 2 为本发明比较例与处理前纳米金刚石的 XRD 谱图。

具体实施方式

[0010] 下面的实施例是对本发明的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

[0011] 实施例 1：依以下步骤提纯纳米金刚石灰料

(1) 金属杂质的去除：在 50L 反应釜中，加入 25.0kg 20% 硝酸，在搅拌状态下，加入纳米金刚石灰料 5.00kg，升温至 70°C，搅拌 48h，冷却至室温后，真空过滤，并用去离子水充分洗涤至中性，固体物质在 80°C 真空干燥，得一次纯化产物 4.22kg；得率 84.4%；

(2) 石墨碳杂质的去除：在 50L 反应釜中，放入 10.0kg 的质量浓度 98% 硫酸，在搅拌下加入 3.00kg 一次纯化产物，在真空条件下升温至 250°C，滴加 16.0kg 的质量浓度 70% 高氯酸，滴加过程中控制釜内温度 200°C，8 小时滴加完毕，然后 250°C 保温 1 小时，冷却至 40°C，倒入至 50L 去离子水中，过滤，并用去离子水充分洗涤至滤液呈中性，真空干燥，得二次纯化的灰白色产物 1.05kg；得率 35.0%，产品的 XRD 谱图见图 1 (b)；

(3) 二氧化硅杂质的去除：在 50L PP 反应釜中，加入 12.0kg 的质量浓度 20% 氢氟酸，在搅拌状态下，加入二次纯化产物 4.00kg，升温至 90°C，搅拌 2.5h，冷却后过滤，并用去离子水充分洗涤至中性，80°C 真空干燥，得高纯度的纳米金刚石产品 3.86kg；得率 96.5%，产品的 XRD 谱图见图 1 (c)。

[0012] 实施例 2：依以下步骤提纯纳米金刚石灰料

(1) 金属杂质的去除：在 50L 反应釜中，加入 40.0kg 的 5% 硝酸，在搅拌状态下，加入纳米金刚石灰料 5.00kg，升温至 95°C，搅拌 1h，冷却至室温后，真空过滤，并用去离子水充分洗涤至中性，固体物质在 80°C 真空干燥，得一次纯化产物 4.02kg；得率 80.4%；

(2) 石墨碳杂质的去除：在 50L 反应釜中，放入 15.0kg 的质量浓度 94% 硫酸，在搅拌下加入 1.00kg 一次纯化产物，在真空条件下升温至 180°C，滴加 20.0kg 的质量浓度 55% 高氯酸，滴加过程中控制釜内温度 180-230°C，7 小时滴加完毕，然后 210°C 保温 5 小时，冷却至

40°C, 倒入至 60L 去离子水中, 过滤, 并用去离子水充分洗涤至滤液呈中性, 真空干燥, 得二次纯化的灰白色产物 0.42kg; 得率 42.0%;

(3) 二氧化硅杂质的去除: 在 50L PP 反应釜中, 加入 20.0kg 的质量浓度 5% 氢氟酸, 在搅拌状态下, 加入二次纯化产物 2.00kg, 升温至 50°C, 搅拌 24h, 冷却后过滤, 并用去离子水充分洗涤至中性, 80°C 真空干燥, 得纳米金刚石产品 1.85kg; 得率 92.5%。

[0013] 实施例 3: 依以下步骤提纯纳米金刚石灰料

(1) 金属杂质的去除: 在 50L 反应釜中, 加入 20.0kg 的 50% 硝酸, 在搅拌状态下, 加入纳米金刚石灰料 4.00kg, 温度控制 10°C, 搅拌 24h, 冷却至室温后, 真空过滤, 并用去离子水充分洗涤至中性, 固体物质在 80°C 真空干燥, 得一次纯化产物 3.66kg; 得率 91.5%;

(2) 石墨碳杂质的去除: 在 50L 反应釜中, 放入 40kg 的质量浓度 90% 硫酸, 在搅拌下加入 2.00kg 一次纯化产物, 在真空条件下升温至 180°C, 滴加 15kg 的质量浓度 40% 高氯酸, 滴加过程中控制釜内温度 170-210°C, 然后 180°C 保温 10 小时, 冷却至 40°C, 倒入至 100L 去离子水中, 过滤, 并用去离子水充分洗涤至滤液呈中性, 真空干燥, 得二次纯化的灰白色产物 0.66kg; 得率 33.0%;

(3) 二氧化硅杂质的去除: 在 50L PP 反应釜中, 加入 10.0kg 的质量浓度 30% 氢氟酸, 在搅拌状态下, 加入二次纯化产物 4.00kg, 升温至 30°C, 搅拌 48h, 冷却后过滤, 并用去离子水充分洗涤至中性, 80°C 真空干燥, 得高纯度的纳米金刚石产品 3.76kg; 得率 94.0%。

[0014] 实施例 4: 同实施例 1, 其中步骤(1)的盐酸质量浓度为 28%, 步骤(1)收率 80.1%。

[0015] 实施例 5: 同实施例 2, 其中步骤(1)的盐酸质量浓度为 5%, 步骤(1)收率为 86.3%。

[0016] 实施例 6: 同实施例 3, 其中步骤(1)的盐酸质量浓度为 30%, 步骤(1)收率为 80.5%。

[0017] 比较例 1: 含有较高碳酸钙杂质灰样, 未经第一步脱金属杂质处理, 直接利用浓硫酸 + 高氯酸氧化处理, 反应条件同实施例 1 的步骤 2; 3.00kg 纳米金刚石灰料, 得提纯产品 1.56kg, 产品 XRD 图见图 2(a)。

[0018] 比较例 2: 比较例 1 的产物, 脱二氧化硅处理; 反应条件同实施例 1 的步骤 3; 4.0kg 原料, 得产物 3.12kg 产物, 得率 78.0%, 产品的 XRD 谱图见图 2(b)。

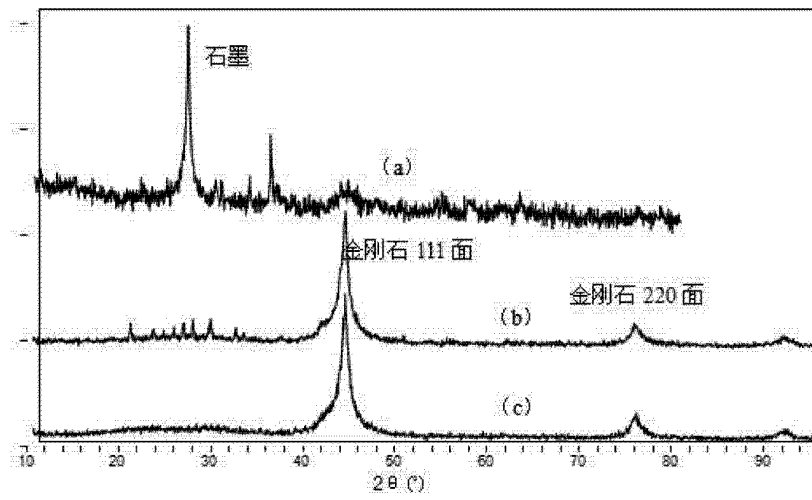


图 1

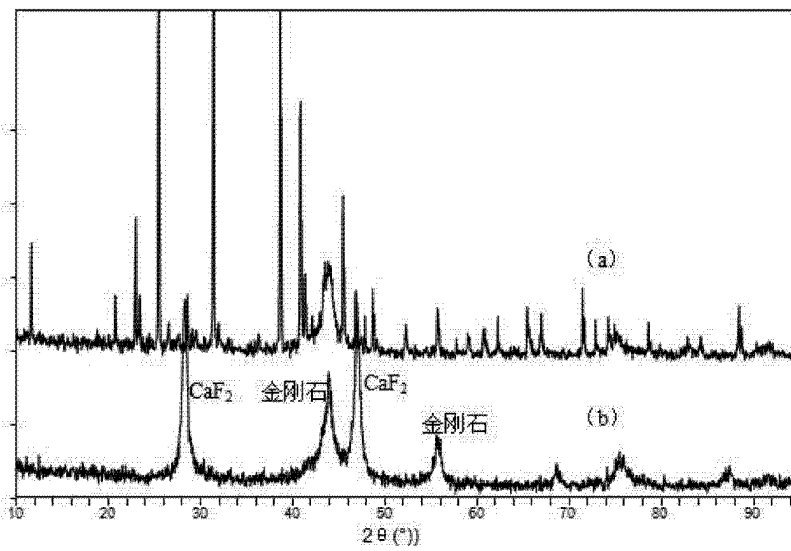


图 2