

УДК 553.22+551.2

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОЗОЛЬНОГО ГРАФИТА ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД ПРИМОРЬЯ

© 2020 г. Академик РАН А. И. Ханчук¹, В. П. Молчанов^{1,*}, М.А. Медков²

Поступило 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принято к публикации 05.04.2020 г.

На примере месторождений юга Дальнего Востока исследованы возможности гидрофторидной очистки природного графита. Установлено, что использование 20%-ного избытка NH_4HF_2 позволяет достичь практически полного фторирования присутствующих в графите примесей. Образующиеся комплексные фтораммониевые соли и фториды щелочных металлов удаляются из профторированного концентрата выщелачиванием водой. Обработка очищенного продукта сульфатом аммония при температуре 300–350°C приводит к получению графита с содержанием углерода до 99.9%.

Ключевые слова: Приморье, высокоуглеродистые породы, графит, гидрофторидная очистка

DOI: 10.31857/S268695352002003X

Графит относится к числу наиболее востребованных видов твердого минерального сырья. Многие наукоемкие технологии, являющиеся показателями уровня промышленного развития передовых стран, немыслимы без использования графита [1, 2]. В России добыча графита не ведется и в основном он ввозится из-за рубежа. При этом на юге Дальнего Востока в приморских месторождениях Цзямусы-Ханкайской провинции сосредоточены значительные ресурсы кристаллического графита [3]. Характерной чертой руд этих объектов является обилие минеральных включений золота, платины, монацита, кварца, биотита и т.д. [4]. Освоение месторождений Приморья может начаться только после создания экологически чистой малоотходной комплексной технологии максимально полного извлечения полезных компонентов. В свете решения этой проблемы рассмотрены возможности очистки графита от примесей с применением гидрофторидной технологии [5, 6], принципиально отличающейся от других методов получения малоозольного графита [7–9].

В качестве предмета исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения высокоуглеродистых пород Тамгинского и Тургеневского месторождений флотационным методом. При этом, в

качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя – длинноцепочечный амин. В условиях флотации основная масса графита (~90%) и часть примесей концентрировалась в пенном продукте (табл. 1). Зольность исследуемого графитового концентрата составляла 5.93%.

Химическую обработку полученного концентрата гидрофторидом аммония осуществляли при массовом соотношении концентрата к фторирующему агенту 5:1 в стеклоуглеродном контейнере, который помещали в сушильную печь BINDER (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем. Навески концентрата составляли 20–40 г. Для равномерного распределения и плотного контакта с реагентом графитовый концентрат перемешивали с раствором гидрофторида аммония, полученным при растворении расчетного количества NH_4HF_2 в 20–30 мл H_2O . Полученную густую однородную массу медленно (~1/5 град/мин) нагревали до температуры 170–180°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч.

Кинетические исследования процесса обработки графитового концентрата гидрофторидом аммония проводили на навесках концентрата 10 г в изотермических условиях. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Образец устанавливали на нагреваемую до заданной температуры печь. Отсчет времени начинали с момента установления образца в печь. Расчет кинетических параметров процесса фторирования осуществляли по содержанию образующихся при

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*E-mail: vpmol@mail.ru

Таблица 1. Состав высушенного пенного продукта

Элемент	C	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Содержание, мас. %	94.07	1.438	0.601	0.409	0.185	0.088	0.602	0.249

взаимодействии растворимых фтораммониевых солей кремния, алюминия и железа.

Процесс выщелачивания профторированного графитового концентрата проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения 10 г продукта в 100 мл воды (Т:Ж = 1:10) в стеклянных стаканах в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр.

Изменения, происходящие с образцом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, данным рентгенофазового анализа продуктов, полученных при гидродифторидной обработке графитового концентрата, а также данным атомно-абсорбционно-го анализа растворов выщелачивания.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание элементов в растворах, полученных при выщелачивании водой профторированного графитового концентрата, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6 M), а концентрации примесей в графите и нерастворимых остатках – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр Agilent 7500). Исследу-

емые образцы предварительно сплавляли с метаборадом лития.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2.5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Установлено, что при смешивании графитового концентрата с гидродифторидом аммония и выдержке полученной смеси при комнатной температуре уже на следующий день на рентгенограмме шихты появляются рефлексы, соответствующие $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, а через 7 дней – рефлексы, соответствующие $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. За 20 дней взаимодействия графитового концентрата с гидродифторидом аммония при комнатной температуре было профторировано лишь 68% массы растворимых примесей.

Термогравиметрическое исследование показало (рис. 1), что реакция фторирования примесей графитового концентрата гидродифторидом аммония начинается при $\sim 70^\circ\text{C}$. Регистрирование на термограмме более высокой температуры начала взаимодействия связано с тем, что первые порции выделяющегося при фторировании аммиака поглощаются гидродифторидом аммония с образованием NH_4F . На это указывает эндотермический пик при 111°C , связанный с плавлением образующейся в небольшом количестве эвтектики $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ ($t_{\text{пл. эвтектики}} = 109^\circ\text{C}$ [10]) без убыли массы. Выше 126°C на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента. Далее реакция протекает в расплаве с максимальной скоростью при 172°C и завершается при 195°C . Продукт, выделенный при этой температуре, представляет собой графит с примесью преимущественно комплексных фтораммониевых солей железа, алюминия, кремния, а также простых фторидов кальция и натрия.

Анализ полученных данных указывает на то, что при температурах ниже 100°C значительная часть выделяющегося в процессе реакции аммиака растворяется в воде, присутствующей в реакционной смеси (при комнатной температуре в 1 объеме H_2O растворяется 700 объемов NH_3).

Кинетические исследования процесса фторирования графитового концентрата гидродифторидом аммония проводили на основании данных по содержанию образующихся при взаимодействии растворимых солей. Для этого в печь ставили сразу 6 образцов, которые последовательно через 15, 30, 45, 60 мин и 1.5 и 2 ч вынимали

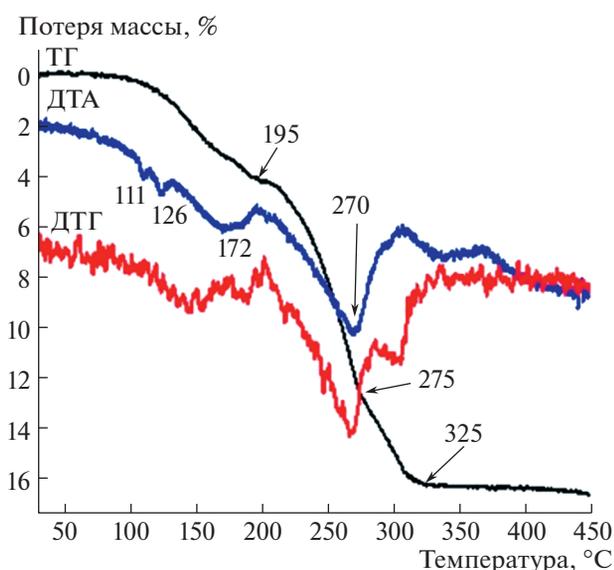


Рис. 1. Термограмма взаимодействия графитового концентрата с NH_4HF_2 .

и полученные продукты выщелачивали путем 4-кратного растворения в 100 мл воды в течение 15 мин с последующим фильтрованием через фильтр. Фильтраты объединяли и атомно-абсорбционным методом определяли в них содержание основных компонентов – Si, Al и Fe. Степень протекания реакции фторирования оценивали путем сравнения содержания указанных элементов в фильтратах с данными, рассчитанными с учетом содержания соответствующих примесей в графите.

Расчеты показали, что общую скорость процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата определяет скорость превращения Al_2O_3 , поэтому кинетические параметры вычисляли на основании зависимости степени образования фтораммониевой соли алюминия от времени (рис. 2). Из полученных данных следует, что при стехиометрическом соотношении концентрата к фторирующему реагенту не удается достичь полного взаимодействия элементов-примесей с NH_4HF_2 . Свидетельством этому может служить появление небольшого налета фторирующего реагента на крышке реакционного тигля в результате частичной (~10–15%) возгонки и удаления NH_4HF_2 . Достичь полного фторирования примесных компонентов удалось только при использовании избытка фторирующего реагента. Так, при проведении процесса фторирования с 20%-ным избытком NH_4HF_2 степень фторирования за 1 ч при 170°C достигла 97.5%, а за 1.5 ч – 99.98%.

Следует добавить, что полученные при обработке графитового концентрата гидрофторидом аммония фтораммониевые соли кремния, алюминия и железа, как и фториды щелочных металлов, хорошо растворимы в воде. При водном выщелачивании профторированного графитового концентрата практически полностью в раствор переходят только примеси кремния, железа и до 90% алюминия, и лишь незначительная часть магния и кальция. Чистота очищенного таким способом графита составила 99.5%. Полученный графит смешивали с сульфатом аммония и обжигали при температуре 300–350°C. При этом аммиак и фториды аммония удаляются в виде газа, а в огарке остаются гипс и бисульфат аммония, который при выщелачивании повышает растворимость гипса. Фторид магния в этих условиях также взаимодействует с сульфатом аммония с образованием растворимого в воде сульфата магния. Последующее водное выщелачивание приводит к выделению графита с содержанием углерода 99.9%.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов созданы основы перспективной для промышленного внедрения гидрофторидной технологии по очистке природного графита от примесей. Применение разработанной схемы получения малозольного графита с содержанием уг-

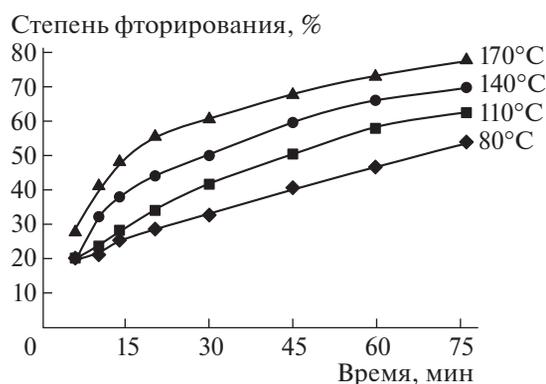


Рис. 2. Зависимость степени фторирования примеси Al_2O_3 от времени при различных температурах.

лерода до 99.9% открывает широкие перспективы для глубокой переработки высокоуглеродистых руд месторождений Приморья.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00910.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соседов В.П., Чалых Е.Ф.* Графитация углеродных материалов. М.: Металлургия, 1987. 176 с.
2. *Колокольцев С.Н.* Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Интеллект, 2012. 296 с.
3. *Ханчук А.И., Андросов Д.В., Молчанов В.П.* Первые данные о проявлениях благороднометалльно-редкоземельной минерализации в графитоносных породах северной окраины Ханкайского террейна // ДАН. 2018. Т. 482. № 6. С. 705–707.
4. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П.* Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
5. *Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Ханчук А.И., Молчанов В.П.* Способ очистки зольного графита. Патент РФ. 2016. № 2602124.
6. *Molchanov V.P., Medkov M.A., Sun F.* Studies on the opportunities of producing superpure graphite from the high-carbone rocks of the Jiamusi-Hankaiskaya province // J. Phys: Conf. Series. 2019. V. 1347 (1). № 012092.
7. *Авдеев В.В., Годунов И.А., Ионов С.Г., Селезнев А.Н., Сорокина Н.Е.* Способ получения графита высокой чистоты. Патент РФ. 2011. № 2427531.
8. *Lu X.J., Forssberg E.* Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting // Minerals Engineering. 2002. V. 15. P. 755–757.
9. *Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun.* Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite // Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 174–177. P. 810–815.
10. *Раков Э.Г.* Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.

DEVELOPMENT OF THE PRINCIPLES OF THE TECHNOLOGY OF PRODUCING LOW ASH GRAPHITE FROM HIGH-CARBON ROCKS OF PRIMORYE

Academician of the RAS **A. I. Khanchuk^a, V. P. Molchanov^{a,#}, and M. A. Medkov^b**

^a *Far East Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b *Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#] *E-mail: vpmol@mail.ru*

The possibilities of hydrodifluoride treatment of natural graphite have been investigated on the example of deposits in the south of the Far East. It has been established that the use of 20% excess NH_4HF_2 allows to achieve almost complete fluoridation of impurities present in graphite. The resulting complex fluoroammonium salts and alkaline metal fluorides are removed from the fluoridated concentrate by leaching water. Processing a purified product with ammonium sulfate at a temperature of 300–350°C results in graphite with up to 99.9% carbon content.

Keyword: Primorye, high-carbon rocks, graphite, hydrodifluoride purification