

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ОБОГАЩЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ


Гильманшина Т.Р., Лыткина С.И., Худоногов С.А., Крицкий Д.Ю.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,

660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

ВВЕДЕНИЕ

Запасы скрытокристаллического графита в России практически все сосредоточены в Сибири (Красноярский край) на Курейском и Ногинском месторождениях [1]. Раннее проведенные работы [2–8] показали, что графиты этих месторождений труднообогатимы из-за высокой зольности и тесного срастание его частиц с минералами-примесями. Поэтому разрабатываемые технологии повышения качества графита направлены на максимальное раскрытие сростков. Анализ современных технологий подготовки графита показал, что наиболее перспективными являются механо- и химическая активация [9–11].

Поэтому целью данной работы являлось исследование свойств графитов, обогащенных различными способами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований был выбран графит Курейского месторождения (ГКМ) марки ГЛС-2 (ГОСТ 17022-81), графит литейный скрытокристаллический с зольностью не более 17 %.

Для изучения элементного и фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000.

Размер частиц и их распределение по фракциям определяли на лазерном анализаторе размеров частиц FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec PLUS.

Для оценки степени воздействия различных способов активации на структуру и свойства графитов и его изменения при нагревании использовали высокотемпературный рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония).

Форму и микрорельеф частиц определяли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F.

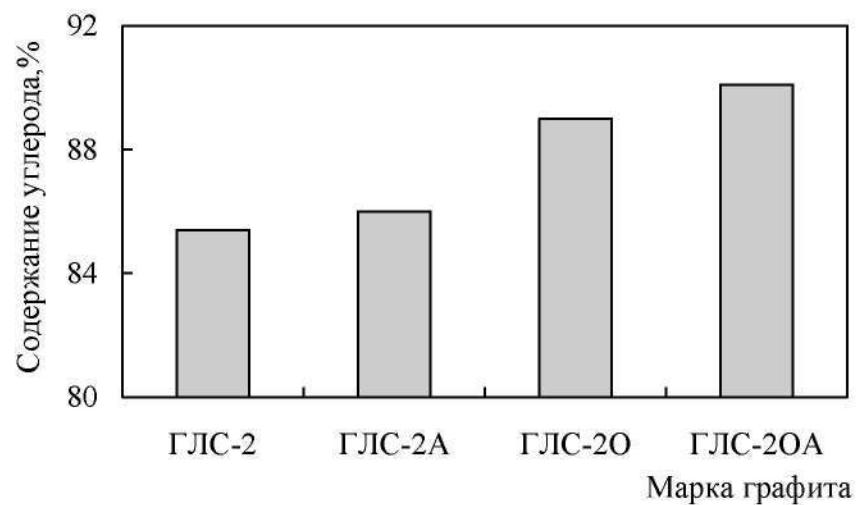
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обогащение графитов осуществляли следующими способами:

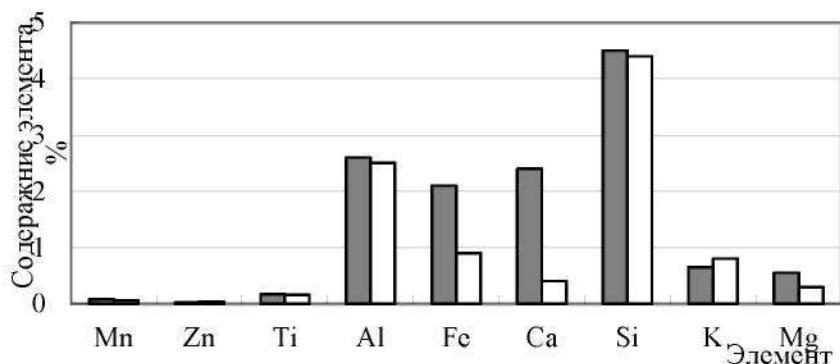
- механоактивацией с получением графита марки ГЛС-2А;
- химической активацией с получением графита марки ГЛС-2О;
- химикомеханической активацией с получением графита марки ГЛС-2ОА.

Механоактивацию графита осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2, химическую активацию графита – путем окисления его серной кислотой в присутствии бихромата калия с последующим гидролизом. Химикомеханическая активация включала в себя химическую активацию графита с последующей его механоактивацией. Режимы обогащения графитов были рассмотрены в работе [11].

Элементный состав графитов показан на рис. 1.



a



б

Рис. 1. Содержание углерода (*a*) и примесных элементов (*б*; ■ – ГЛС-2, □ – ГЛС-2О) в скрытокристаллическом графите, обогащенного различными способами

Исследования элементного состава графитов ГЛС-2 и ГЛС-2О показали, что после химической активации в составе графита значительно снижается содержание железа, магния и кальция, содержание других элементов существенно не меняется. При механоактивации существенного изменения элементного состава не происходит.

Результаты исследования фазового состава (табл. 1, рис. 2, 3) показали, что в состав природного графита входят такие минералы, как кварц, кальцит, пирит, а также различные соединения алюминия и магния. В составе химически активированного графита также присутствует кварц. Содержание кальцита и пирита существенно снижается, но появляются новые соединения: оксид серы (III) и сульфат железа.

Таблица 1 – Фазовый состав графита, обогащенного различными способами

Марка графита			
ГЛС-2	ГЛС-2А	ГЛС-2О	ГЛС-2ОА
Кварц	Кварц	Кварц	Кварц
Кальцит	Кальцит	Оксид кальция	Оксид кальция
Пирит (или сульфит железа)	Пирит (или сульфит железа)	Сульфат железа Комплексное соединение углерода, водорода, серы переменного состава	Сульфат железа Комплексное соединение углерода, водорода, серы

Исследования показали, что средний размер частиц графита ГЛС-2 составляет 14,8, ГЛС-2О – 12,3, ГЛС-2А – 9,8 мкм и ГЛС-2ОА – 6,8 мкм. При этом у графитов ГЛС-2 и ГЛС-2О основной является фракция размером от 10–50 мкм, а у графитов ГЛС-2А и ГЛС-2ОА наибольшая часть частиц находится в диапазоне от 1–10 мкм.

При исследовании структурных параметров было отмечено, что для графита ГЛС-2 характерна гексагональная решетка (сингония Р₆/mmc). Химическая активация типа сингонии не меняет, но из-за внедрения соединений серы в слои графита наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния (с 3,344 до 3,349 Å). У активированного и химико-механического активированного графитов гексагональная решетка переходит в ромбодиэдрическую (межплоскостное расстояние увеличивается с 3,364 до 3,371 Å, сингония R-3m).

Структура поверхности природного графита показана на рис. 4.

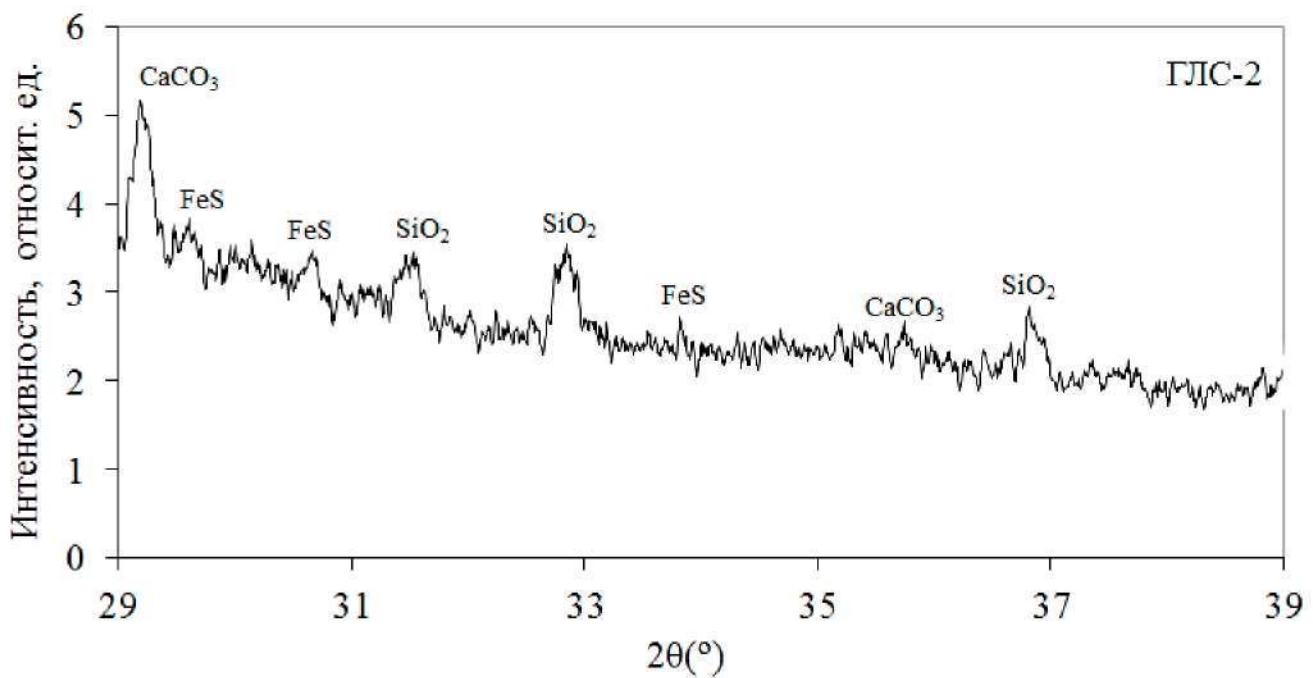


Рис. 2. Дифрактограмма природного графита ГЛС-2

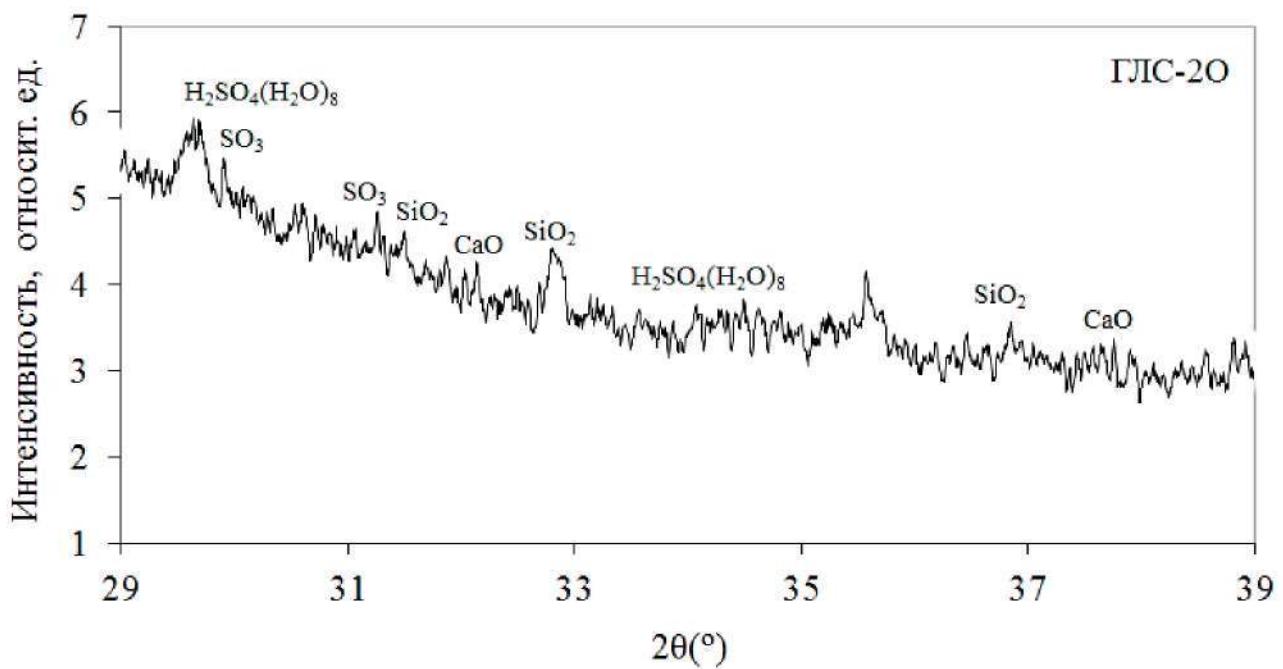


Рис. 3. Дифрактограмма графита ГЛС-2, обогащенного химической активацией

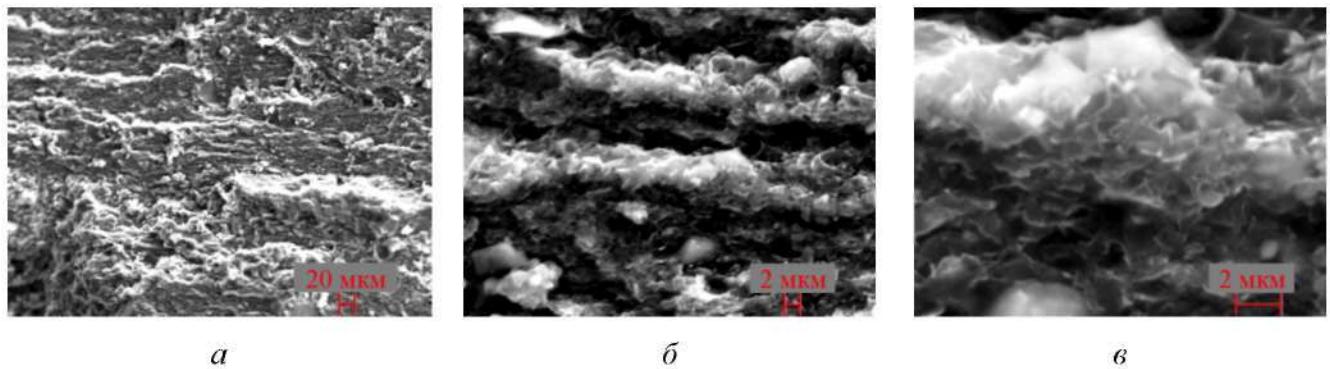


Рис. 4. Структура поверхности графита ГЛС-2(К)

На всех изображениях присутствуют темные фрагменты (графит), которые имеют явно выраженную слоистую структуру (2,5–5,0 мкм) и светлые фрагменты островного характера (до 20 мкм), которые представляют собой вмещающую породу. Светлые фрагменты обладают хорошо ограненной формой в виде «пирамиды», вероятно, включения кварца, а слоистые фрагменты, «лежащие» на темных фрагментах (графите) по всей длине образца – глинистые минералы. Слоистые темные и светлые фрагменты имеют тесное срастание. При увеличении более 15 000 крат видно, что графит состоит из отдельных частиц, закрученных произвольным образом друг относительно друга, которые образуют микропористость на поверхности.

Химическая активация обеспечивает более сильную дифференциацию графита и примесных фаз. На поверхности у химически активированного графита наблюдаются светлые и темные фрагменты. Эти фрагменты имеют тесное срастание между собой. Для поверхности частиц графита характерны два состояния. Первое состояние аналогично состоянию природного графита, но поверхность частиц обильно покрыта атомами окислителя.

Второе состояние формируется на сколах частиц (рис. 5) представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных сложноструктурированных образований типа «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента – армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено частицами графита, лепесточки которых произвольно ориентированы.

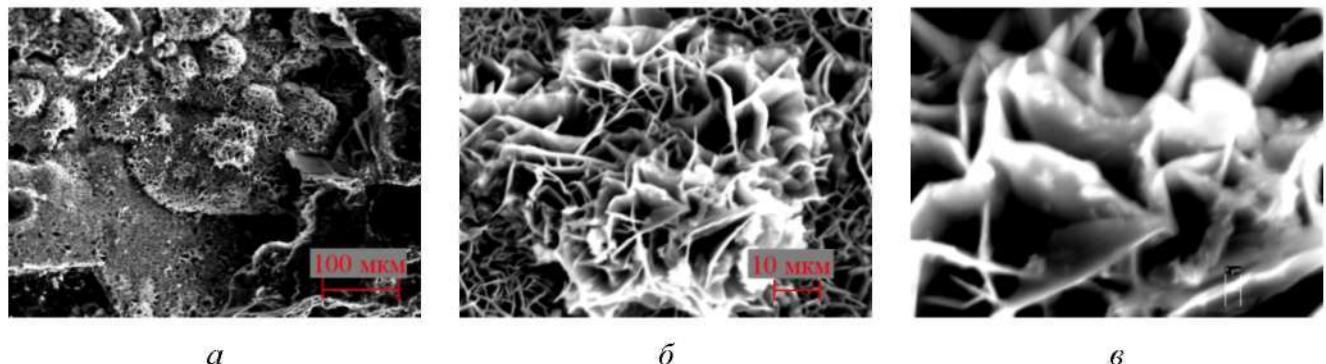


Рис. 5. Структура поверхности химически активированного графита, формирующаяся на сколах

Поры, образованные лепесточками графита, имеют различный размер и форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе работы показано, что использование химической активации обеспечивает более сильную дифференциацию графита и примесных фаз. После химической активации в составе графита значительно снижается содержание железа, магния и кальция, содержание других элементов существенно не меняется. Исследование фазового состава показало, что в ходе химической активации наблюдается образование сульфатов железа, кальция и магния, удаляемых из графита в процессе химической активации. При механоактивации существенного изменения элементного и фазового состава не происходит. Частицы природного графита состоят из слоев самого графита и вмещающей породы слоистой (глинистые минералы) и хорошо ограненной в виде «пирамиды» (включения кварца) формы. Для поверхности частиц химически активированного графита характерны два состояния. Первое состояние аналогично состоянию природного графита, но поверхность частиц обильно покрыта атомами окислителя. Второе состояние формируется на сколах частиц и представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных сложноструктурированных образований типа «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента – армирующего стержня.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках международного научного проекта № 16-48-243043.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томилин, В. Н. Графиты и угли Туруханского края / В. Н. Томилин // Горный журнал. – 1992. – № 6–9. – С. 274–294.

2. Обогащение графитовой руды Курейского месторождения / О.М. Смирнов, Г.Г. Крушенко, М.Л. Щипко [и др.] // Обогащение руд. – 1999. – № 1–2. – С. 19–22.
3. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах : монография / В. А. Полубояров, О. В. Андрюшкова, И. А. Паули, З. А. Коротаева. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2011. – 604 с. (Серия «Монография НГТУ»).
4. Gurin, I. V. High-purity carbon composite materials / I. V. Gurin, V. A. Gurin, Yu. A. Gribanov and etc. // PAST. – 2014. – №1(89), pp. 16–20.
5. Vasumathi, N. Single Reagent for Graphite Flotation / N. Vasumathi, T.V. Vijaya Kumar, S. Ratchambigai and etc. // Proceedings of the XIII International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2013). – 2013. – pp. 145–153.
6. Gao, Wei Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification / Wei Gao, Mainak Majumder, Lawrence B. Alemany, Tharangattu N. Narayanan, Miguel A. Ibarra, Bhabendra K. Pradhan, and Pulickel M. Ajayan // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011, 3(6), pp. 1821–1826.
7. Recovery mechanisms of sericite in microcrystalline graphite flotation / L.I. Hongqiang, O.U. Leming, FENG Qiming, CHANG Ziyong // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2015, 51(2), pp. 387–400.
8. Focus Graphite Inc. – Lac Knife Project, Project #1868 Technical Report NI 43-101 – October 30, 2012 [Electronic resource] Режим доступа: <http://www.infomine.com/index/pr/prb268588.pdf>.
9. Гильманшина Т.Р. Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Челябинск, 2004. – 24 с.
10. Пат. 2357803 МПК B02C 19/00 (2006.01) Способ разрушения кусков руды скрытокристаллического графита / А.В. Дмитриев ; заявитель и патентообладатель А.В. Дмитриев (RU). – № 2007124982/03 ; заявл. 02.07.2007 ; опубл. 10.06.2009 Бюл. № 16.
11. Гильманшина Т.Р., Безруких А.И., Мамина Л.И., Королева Г.А., Новожонов В.И. Разработка технологии получения новых марок литейного скрытокристаллического графита // Литейщик России. 2007. №11. С. 43-47.
12. Химико-механическая подготовка скрытокристаллического графита к дальнейшей переработке / Гильманшина Т.Р., Лыткина С.И., Жереб В.П., Королева Г.А. // Обогащение руд. 2016. № 2 (362). – С. 14–19.