

УДК 622.7.032.36

## ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Олейник Т.А., канд. техн. наук, доц., Дзюба О.И., канд. техн. наук, доц., Харитонов В.Н, канд. техн. наук, доц., Кулаков Е.В., аспирант  
Криворожский технический университет

*Рассмотрена возможность получения графитового концентрата, высокого качества, из графитсодержащей пыли Криворожского металлургического комбината, путём химической доводки графитсодержащих продуктов, ранее обогащённых механическими методами.*

*It have been considered the possibility of the reception of graphite concentrate of high quality, which was taken from metallurgical combine's of Krivoy Rog dust with graphite, by means of chemical tweaking products with graphite content, enriched by mechanical methods.*

**Проблема и ее связь с научными или практическими задачами.** Криворожский бассейн в течение почти ста двадцати лет эксплуатируется как основной источник железорудного сырья. За это время в отвалах, шламо- и хвостохранилищах Кривбаса накопилось, по разным оценкам, от 20 до 30 млрд. т. твердых отходов. Значительная часть отходов являет собой полезные ископаемые: техногенное железорудное сырьё, строительные материалы, минеральные пигменты и др. Одной из разновидностей техногенного минерального сырья есть металлургический графит. Он образуется в результате сублимации углерода, который входит в состав кокса и горючего газа. Газообразное углеродное вещество кристаллизующееся в воздухе, формируя чешуйчатые, табличастые кристаллы графита. Графит концентрируется в газоочистных сооружениях доменных и мартеновских печей. В процессе образования кристаллы графита захватывают мелкие индивиды и агрегаты окислов железа (магнетит, гематит, вюстит), шарообразные частицы металла, а также кристаллы и агрегаты силикатов. В Украине существует дефицит графитового сырья. Использование металлургического графита без обогащения практически является невозможным из-за избыточного содержания механических примесей и, таким образом, низкое качество.

**Анализ исследований и публикаций.** Графитовая пыль содержит от 15 до 55% углерода, а также железо (30-60%), представленного как металлической формой, так и различными оксидами. Наряду с ними в пыли присутствует шлаки, куски огнеупоров, металлический скрап. Основным предприятием по переработке графитовой пыли является Мариупольский графитовый завод. В основе обогащения пыли лежит флотация с применением углеводородов после её предварительного измельчения. На заводе также предусмотрена технология удаления железа из концентрата кислотной обработкой.

Были проведены эксперименты по обогащению графитовой пыли на Завальевском графитовом комбинате [1]. Графитсодержащая пыль добавлялась к концентрату основной флотации графитовой руды перед измельчением. Стандартная схема обогащения графитовой руды на ЗГК выглядит следующим образом. Исходная руда крупностью менее 600 мм с содержанием углеродного графита 67% подвергается дроблению в две стадии в щековой и конусной дробилках с предварительным грохочением. Крупность руды после первой стадии менее 200 мм, после второй - менее 80 мм. Дробленая руда измельчается до крупности менее 0,4 мм в шаровых мельницах, работающих в замкнутом цикле со спиральными классификаторами. Слив классификатора с содержанием 14-20% твердого на 45-60% состоит из класса менее 0,074 мм. Далее слив классификатора поступает на флотацию. Технологическая схема флотации включает основную и контрольную. Для получения графита зольностью 10-14% применяют пять перечисленных операций с двумя до измельчения.

Согласно термохимического способа обогащения концентрат флотации смешивают с содой в соотношении сода: зольный остаток в концентрате - 4:1, затем смесь нагревается до температуры порядка 850-950°C и в таком состоянии выдерживается в течение 2 ч [2]. В смеси происходят химические реакции, выделяются частицы пустой породы. Образовавшиеся продукты реакции удаляются от основной массы графитового концентрата путем отмыва слабым раствором серной кислоты. Полученный продукт имеет зольность до 1 %.

**Постановка задачи.** Цель настоящей работы было изучение влияния параметров процесса термохимического обогащения на получение высококачественного обеззоленного графитового концентрата.

**Изложение материала и результаты.** В соответствии с поставленной целью были отобраны представительные пробы графитовой пыли с Криворожского металлургического комбината.

Минералогические исследования графитовой пыли проводились в отраженном свете с помощью микроскопа «Nu» (производитель «Karl Zeisse Jena», Германия). Ведущим минералом является графит (80,4 об. %). Кроме него отмечаются самородное железо (9,6), магнетит (7,3), кварц (2,7). Графит представлен чешуйчатыми, реже пластинчатыми индивидами, интервал колебания значений поперечного размера составляет 0,3-3,4 мм, в среднем 1,7 мм. Чешуи, в большинстве случаев, прямолинейны, однако иногда отмечаются криволинейные загибы. В некоторых индивидах графита отмечаются включения самородного железа. Самородное железо встречается в виде сферических корольков, часто полых внутри, что вскрывается при изготовлении полированных шлифов - препаратов для изучения рудных и сопутствующих им минералов в отраженном свете. Для некоторых корольков характерным есть наличие сферической оторочки магнетита. Иногда описываемый минерал сам наблюдается как оторочка вокруг сферического магнетита, а также как включения внутри или в периферии графитовых чешуй. Очень редко самородное железо отмечается в сростаниях с кварцем.

Магнетит обнаружен в виде сплошных, полых или пористых сферических образований. Пространственно он связан с самородным железом.

Кварц имеет два проявления: 1) ксеноморфные обломки, в косом свете они имеют молочно-белый цвет; 2) полые или сплошные полигоны, близкие к изометричному облику, прозрачные в косом свете. Первые являются, вероятно, компонентами металлургической шихты и попали в исследуемый продукт за счет выдувания воздушным потоком. Вторые есть новообразованием, о чем свидетельствует форма, наличие внутренней пустоты, сростания с самородным железом.

В результате магнитной сепарации были получены графитовый концентрат (немагнитный продукт) и «хвосты» - магнитный продукт. Немагнитный продукт (графитовый концентрат) на 94,3 об.% сложен графитом. Среди засоряющих минералов присутствуют все минералы, слагающие исходную пробу графитовой пыли - кварц (3,7 об. %), магнетит (1,3), самородное железо (0,7).

Для предварительной оценки проведения процессов термодинамической обработки представляется целесообразным проведение термодинамического анализа изучаемых систем. В современной термодинамике существует большое количество методов расчета равновесия химических реакций и фазовых превращений. Из более, чем двух десятков методов расчета равновесия проверку временем выдержали лишь два точных (константный и метод расчета равновесного состава из условий экстремальности характеристических термодинамических функций), два приближенных (энтропийный и графический методы). Для расчёта данной системы лучшим является метод экстремума энтропий, так как эта система многокомпонентна и гетерогенна. Данный метод не требует вычисления констант равновесия. Уравнения химического равновесия имеют однообразный и симметрический вид, что упрощает решение поставленной задачи. Значения термодинамических свойств индивидуальных веществ взяты из работы [3]. Стандартные значения энтропий и теплот образования кремнекислых солей Na, K, Mg, Ca взяты из работы [4], а зависимость теплоемкости этих веществ от температуры - из работ [5]. Функциональную зависимость теплоемкости от температуры можно представить в виде полинома:  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 + e \cdot T^3$ . Для определения коэффициентов полинома (a, b, c, d, e) для каждого компонента составлялась система линейных алгебраических уравнений.

Для проведения исследований была отобрана графитовая лабораторно-технологическая проба следующего химического состава, %: C-89,5; Fe<sub>m</sub>-3,5; FeO-2,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3,1; Na<sub>2</sub>O-0,35; CaO-0,48; MgO-0,35; SiO<sub>2</sub>-1,62.

Расчёт выполнялся для интервала 400-2200°C, при 1,0 МПа. По данным расчёта построили графики, которые показывают зависимость содержания того или иного компонента графитсодержащей системы от температуры в воздушной среде (рис. 1, 2).

В конденсированной фазе можно увидеть такие элементы, как Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C, MgO, SiO<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В газовой фазе можно увидеть такие элементы как CO<sub>2</sub>, CO, Na.

В результате термодинамического расчета изучаемой системы, при спекания графитового концентрата с содой, показана возможность полного перехода оксида кремния из исходного концентрата в твердый раствор силиката натрия, алюминия в растворимый в воде алюминат, магния и железа в растворимые в кислотах оксиды.

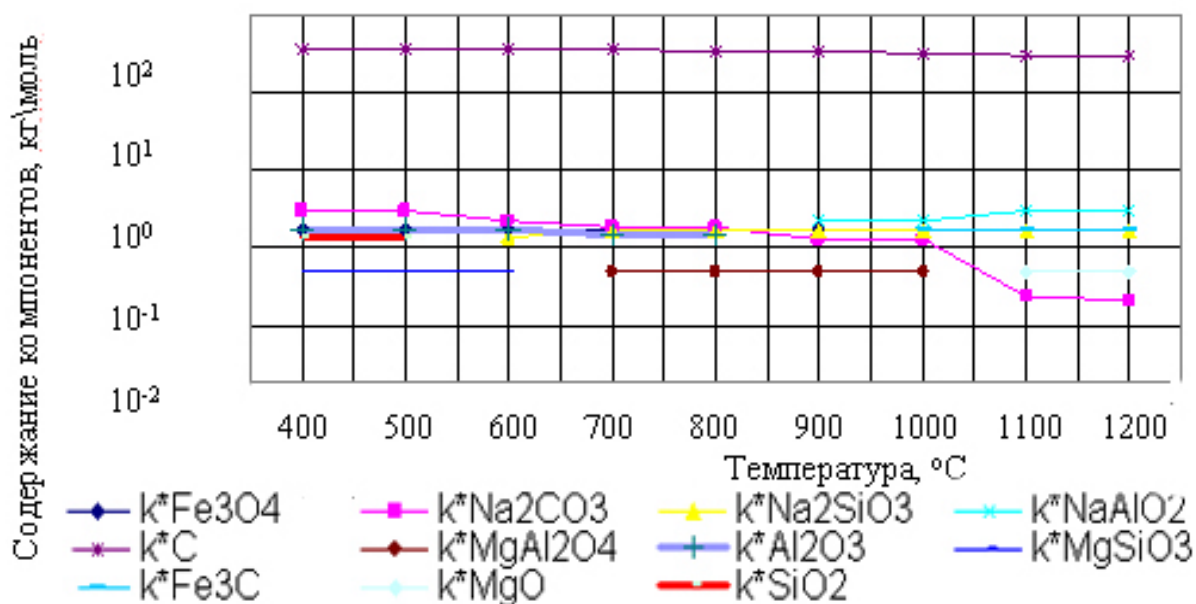


Рис. 1. Равновесный состав графитового концентрата при нормальных условиях обжига (конденсированная фаза)

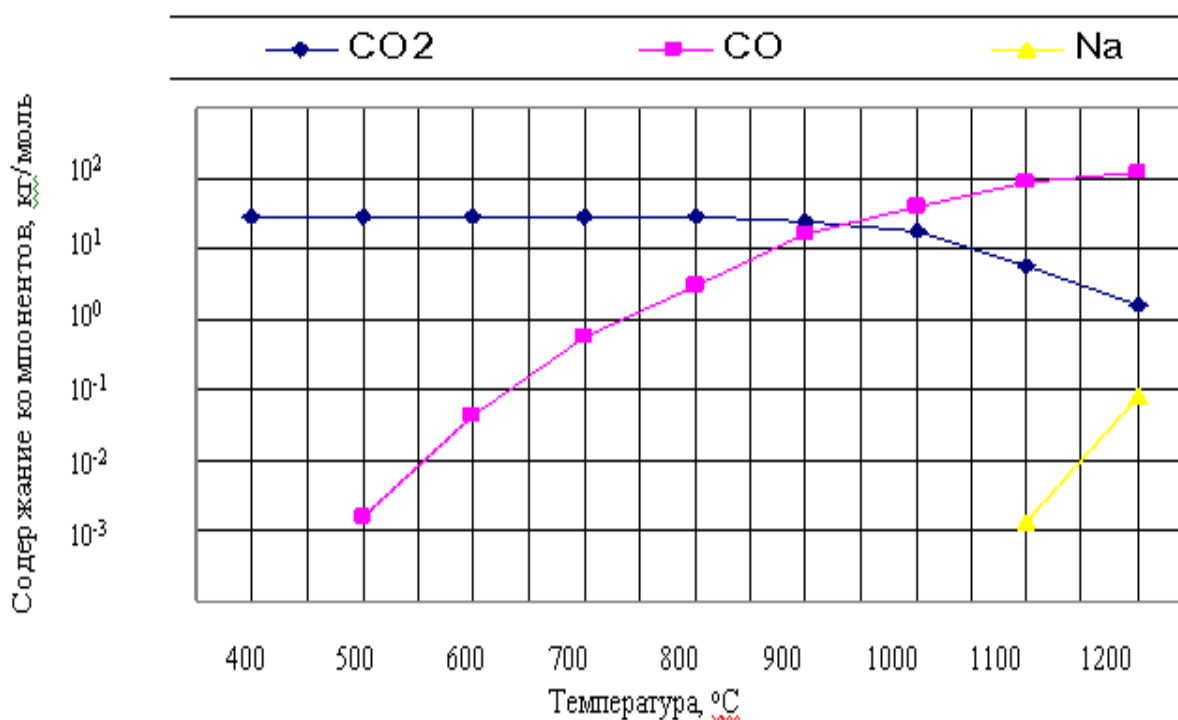


Рис. 2. Равновесный состав графитового концентрата при нормальных условиях обжига (газовая фаза)

Оптимальной является температура 1200К, так как ниже этой величины основная масса зольного остатка не переходит в растворимые соединения, а выше – начинается интенсивное окисление углерода.

Результаты данных исследований использованы при дальнейшем экспериментальном изучении термического обеззоливания графитового концентрата.

Высокое содержание  $\text{SiO}_2$  предопределяет сравнительно большие расходы соды. Учитывая последнее, массовая доля углекислого натрия варьировалась в интервале 20-35%. Выщелачивание продуктов спекания проводили сначала водой, для отмывки лишней соды, а затем серной кислотой при отношении Т: Ж = 1: 7. Массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой фазе изменялась от 2,5 до 25%. Длительность перемешивания оставляли постоянной-1 ч.

Как показали эксперименты оптимальной является температурой спекания 900-950°C, а продолжительность спекания соответственно 1 часа. Дальнейшее увеличение температуры и времени спекания приводит к сгоранию углерода и увеличению расхода электроэнергии. Максимальная степень обескремнивания графитового концентрата получена при массовой доли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30%.

Для выщелачивания золы из концентрата достаточно использовать 15%-ный раствор серной кислоты. Уменьшение массовой доли серной кислоты вызывает увеличение зольности, за счет недостаточного выщелачивания оксида железа.

**Выводы и направление дальнейших исследований.** Таким образом, в результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований обоснована температура обжига графитового концентрата, соотношение компонентов, концентрация используемой кислоты и ее расход для получения высококачественного обеззоленного графита, обоснована и разработана в лабораторных условиях технология обеззоливания графитовых концентратов, позволяющая получать графит с низким содержанием золы – менее 1%.

Исследования следует продолжить в направлении детального изучения кинетики процесса термообработки, повышения технико-экономических показателей технологии, а также создания замкнутого водооборота.

Список источников.

1. Новое в технологии производства графитовых изделий Романюха А. М., Анисимов Н. Т.: Обзор. инф.- М.: ВНИИЭСМ, 1986.- 28 с.
2. Химическая энциклопедия.– М.: Советская энциклопедия, 1986.– Т. 1.– 575 с.
3. Розовский А.Е. Гетерогенные химические реакции. - М.: Наука, 1980
4. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ Под общ. ред. А.П. Зефирова.- М.: Атомиздат.- 1965.- 461с.
5. Термодинамические константы веществ в 8-ми томах / Под. общ. ред. В.П. Глущенко.- М.: 1965-1978.

*Дата поступления статьи в редакцию: 02.11.07*