

DOI: 10.15593/2224-9400/2025.1.03

Научная статья

УДК 546.05

Д.А. Некрасов, А.Р. КобелеваПермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Российская Федерация**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ
ОЧИСТКИ ГРАФИТОВЫХ РУД ОТ ПРИМЕСЕЙ**

Промышленность выдвигает повышенные требования к физико-химическим и механическим свойствам создаваемых материалов. Такими новыми материалами, обладающими уникальными механическими, теплофизическими и антифрикционными свойствами, являются окисленный и терморасширенный графиты, получаемые из интеркалированных соединений графита.

Свое применение эти материалы нашли при создании различных прессованных изделий и фольг, сорбентов ионов тяжелых металлов и масел, а также в огнезащитных лаках и красках. Для получения этих материалов требуются исследования технологических параметров сырьевой подготовки исходных компонентов для получения окисленного и терморасширенного графита.

В работе приведен обзор существующих методов подготовки графитовых природных руд для дальнейшей переработки на стадии интеркалирования и терморасширения. Химические методы разделены на укрупненные группы в зависимости от используемого химического осадителя. Описаны возможные варианты химизма процессов удаления примесей из сырья, выделены основные химические реагенты-осадители, представлены принципиальные технологические схемы очистки графита с получением целевого продукта.

Проведен термодинамический анализ выделенных реакций, рассчитаны значения энергии Гиббса для оценки эффективности данных процессов.

В статье представлены данные по результатам теоретических исследований способов очистки природного графитового сырья химическим методом.

Результаты термодинамического анализа позволили сделать выводы о вероятности протекания описываемых процессов и об их эффективности, а также о необходимости принятия соответствующих технологических решений.

Ключевые слова: *графит природный, сырье, терморасширенный графит, интеркалирование, методы очистки, подготовка, термодинамический анализ, реагенты-осадители.*

D.A. Nekrasov, A.R. Kobeleva

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF METHODS FOR PURIFICATION OF GRAPHITE ORES FROM IMPURITIES

The industry puts forward increased requirements for the physical, chemical and mechanical properties of the materials being created. Such new materials with unique mechanical, thermal and antifriction properties are oxidized and thermally expanded graphites obtained from intercalated graphite compounds.

These materials have found application in the creation of various pressed products and foils, sorbents of heavy metal ions and oils, as well as in fire-retardant varnishes and paints. To obtain these materials, it is necessary to study the process parameters of the raw material preparation of the initial components for obtaining oxidized and thermally expanded graphite.

The paper provides an overview of existing methods for preparing graphite ores for further processing at the intercalation and thermal expansion stages. Chemical methods are divided into enlarged groups depending on the chemical precipitator used. Possible chemical variants of the processes of removing impurities from raw materials are described, the main chemical precipitating agents are identified, and basic technological schemes for cleaning graphite to obtain the target product are presented.

A thermodynamic analysis of the isolated reactions was carried out, and the Gibbs energy values were calculated to evaluate the effectiveness of these processes. The article presents data on the results of theoretical studies of methods for cleaning natural graphite raw materials using a chemical method.

The article presents data on the results of theoretical studies of methods of purification of natural graphite raw materials by chemical method.

The results of the thermodynamic analysis allowed us to draw conclusions about the probability of the described processes and their effectiveness, as well as the need to make appropriate technological decisions.

Keywords: *natural graphite, raw materials, thermally expanded graphite, intercalation, purification methods, preparation, thermodynamic analysis, precipitating reagents.*

Все известные методы очистки графита можно отнести к трем группам: химической очистке, термическому и газотермическому рафинированию.

Газотермическая очистка может быть проиллюстрирована технологией, раскрытой авторами [1], которая включает термическую обработку графита от возможных примесей в среде инертного газа.

Химическая очистка от примесей предусматривает спекание порошка графита с водным раствором щелочи с последующей промывкой водой и сушкой [2–5].

Термическая очистка графита является самым распространенным способом. Такая очистка от примесей, как правило, осуществляется в обжиговых печах [6, 7].

В данной работе рассмотрены способы химической очистки природного графита от примесей в виде зольных компонентов, так как данные методы просты в реализации, не ресурсоемкие, не требовательны к среде и подводу энергии, а также способны обеспечить глубокую степень очистки сырья и высокое качество продукта.

Ниже представлены известные методы химической очистки, применяемые в промышленности.

1. Очистка графита бифторидом аммония включает следующие этапы: двухстадийная термическая химическая обработка сырья основным щелочным реагентом, кислотное выщелачивание и промывку. Чистота получаемого продукта составляет 99,97–99,98 % [8].

2. Пульсационная очистка графита щелочью в обжиговой печи с последующей кислотной обработкой и промывкой. Данным способом можно достичь чистоты продукта 99,96 % [9].

3. Автоклавная щелочная обработка сырья. Такой способ в зависимости от требуемой чистоты продукта и его первоначальной структуры предполагает одно-, двух- или трехкратную обработку графита щелочью. В результате получают графит с зольностью до 0,005–0,026 % [10, 11].

4. Наиболее дешевым с позиции доступности химических реагентов является способ обработки графита раствором соды. Данный способ также включает стадии кислотного выщелачивания, промывку осадка до нейтральной среды и сушку. В результате получают графит со степенью очистки 99,6–99,9 % [12].

5. Способ [13] предполагает химическое воздействие серы в присутствии углекислого натрия на примеси графита. Затем проводят обработку перекисью натрия с последующей обработкой растворами кислот, промывкой и сушкой.

Не все перечисленные методы химической очистки подходят для использования в технологии терморасширенного графита, поскольку осаждающие примеси реагенты на стадии химической очистки способны разрушать графитовые слои, что повлечет за собой отрицательное влияние на последующей стадии терморасширения.

Обзор литературы показал, что развитие технологии в области производства различных предметов из терморасширенного графита и интеркалированного графита велико. Поэтому возникает необходи-

мость в разработке способа получения очищенного графита, пригодного для дальнейшего интеркалирования и терморасширения [14, 15].

Все известные химические методы можно разделить по основному осадительному реагенту по отношению к зольным примесям:

- соединения аммония;
- гидроксид натрия;
- карбонат натрия.

Ниже представлены принципиальные схемы и термодинамический анализ стадий химического осаждения примесей с использованием различных осадителей (рис. 1–9).

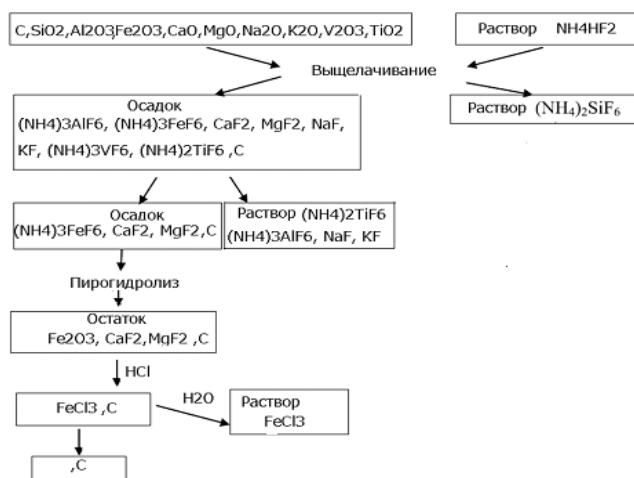


Рис. 1. Постатийная схема очистки природного графита (основной осадитель – бифторид аммония)

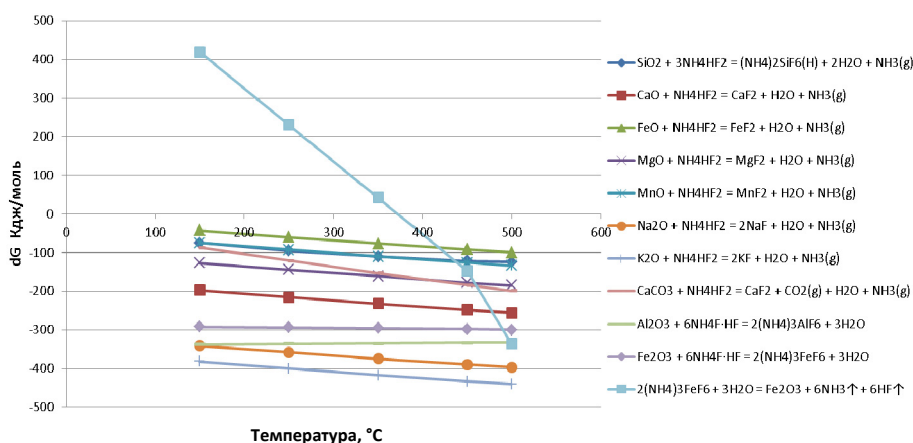


Рис. 2. Термодинамическая вероятность процессов химического взаимодействия возможных компонентов примесей графитового сырья по стадиям технологии с бифторидом аммония

Термодинамический анализ процессов, представленный на рис. 2, показал, что все химические реакции термодинамически возможны в широком диапазоне температур, что предполагает высокую степень очистки сырья от всех возможных компонентов примесей в сырье.

Как видно на рис. 4, все представленные химические реакции описываются с высокой вероятностью протекания. Однако требуется более жесткое регулирование температурного режима для исключения нежелательных процессов. При повышении температуры вероятность извлечения алюминатов и примесей в виде железных оксидов снижается.

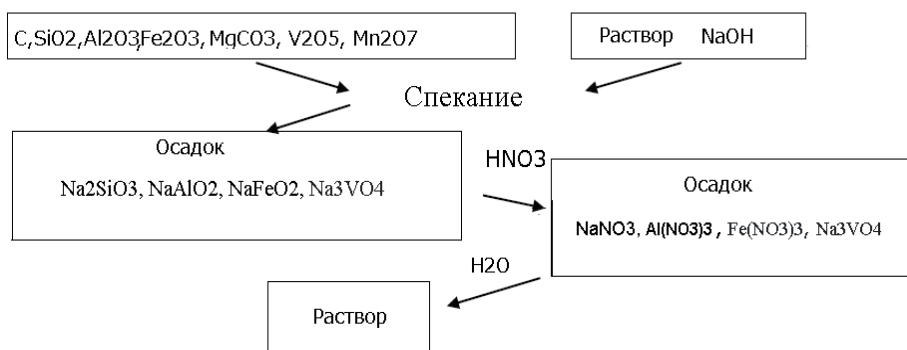


Рис. 3. Постадийная схема очистки природного графита с участием гидроксида натрия высокой концентрации

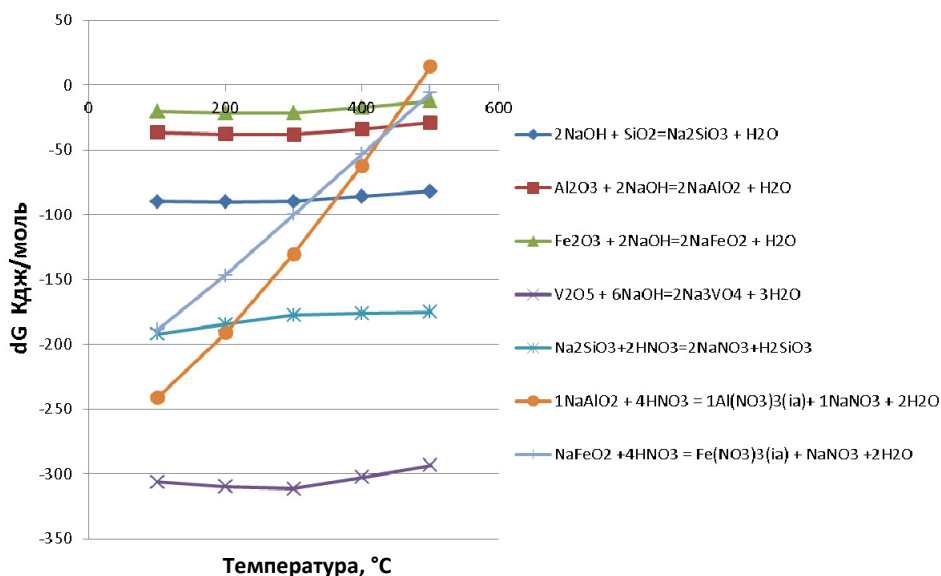


Рис. 4. Термодинамическая вероятность процессов химического взаимодействия возможных компонентов примесей графитового сырья по стадиям технологии с гидроксидом натрия высокой концентрации

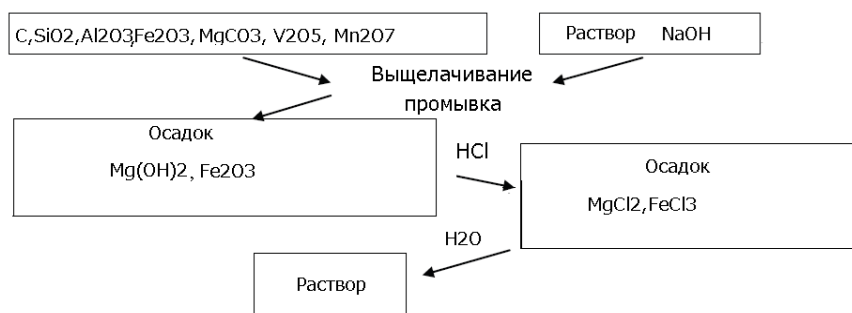


Рис. 5. Термодинамическая вероятность процессов химического взаимодействия возможных компонентов примесей графитового сырья по стадиям технологии с гидроксидом натрия низкой концентрации

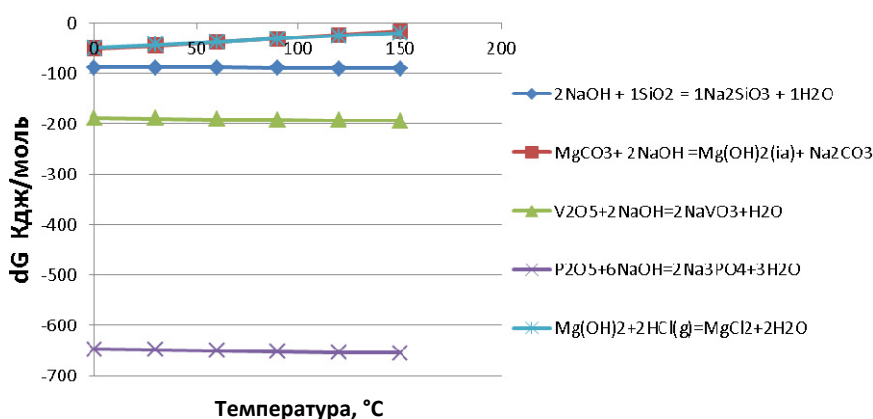


Рис. 6. Значения термодинамических параметров реакций

Термодинамические реакции возможны, и наблюдается селективность в отношении химической реакции взаимодействия компонентов примесей с гидроксидом натрия. В выбранном интервале температур произойдет наиболее полное извлечение примесных фосфатов. А для удаления зольных компонентов, в том числе в виде гидроксидов и оксидов металлов, необходимо поддерживать более низкие температуры.

Процессы спекания и кислотного выщелачивания протекают в различных температурных режимах, что влечет за собой усложнение аппаратурного оформления и регулирования технологических параметров.

Таким образом, по полученным данным теоретического исследования было выявлено, что все принципиальные схемы постадийной очистки графитового сырья от зольных примесей протекают с большой термодинамической вероятностью.

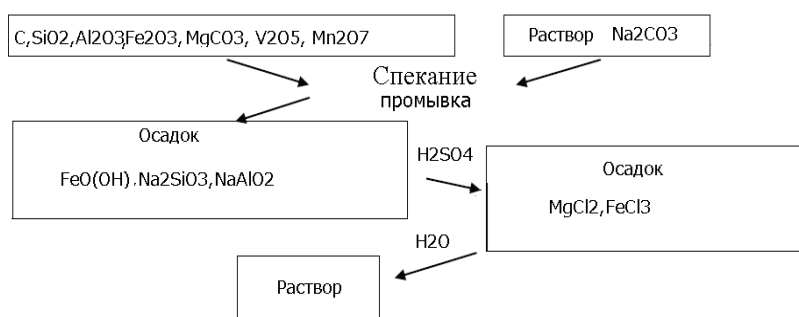


Рис. 7. Постадийная схема очистки природного графита (основной осадитель – карбонат натрия)

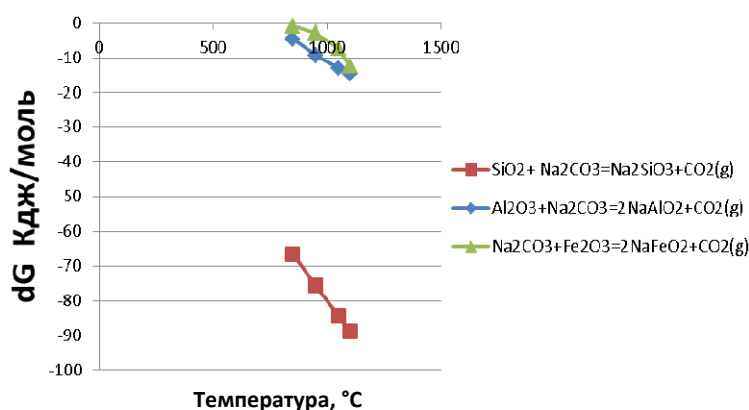


Рис. 8. Термодинамическая вероятность процессов химического взаимодействия возможных компонентов примесей графитового сырья по стадиям технологии с карбонатом натрия на стадии спекания

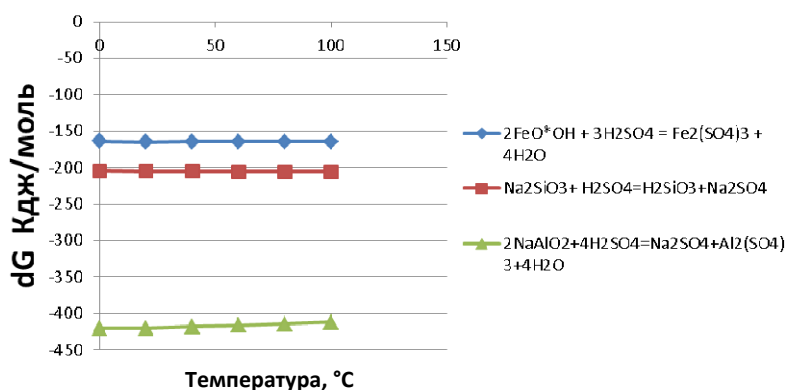


Рис. 9. Термодинамическая вероятность процессов химического взаимодействия возможных компонентов примесей графитового сырья по стадиям технологии с карбонатом натрия на стадии выщелачивания

Однако установлено, что осаждение бифторидом аммония даст более качественную очистку от примесей за счет равномерного протекания химических реакций в широком диапазоне температур. Химическое осаждение примесей другими способами для эффективности и полноты процесса предполагает более точное регулирование температурного режима очистки на всех стадиях извлечения примесей.

Список литературы

1. Химическое рафинирование чешуйчатого скрытокристаллического графита / А.В. Дмитриев, В.А. Бочарников, Е.Д. Великоднева, И.А. Башарин // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – № 2. – С. 24–26.
2. Молчанов, В.П. Разработка технологии очистки природного графита России от примесей с применением методов пирогидрометаллургии / В.П. Молчанов, М.А. Медков // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – М., 2019. – С. 410–413.
3. Исследование технологии обогащения графитовой руды месторождения Тасказган / А.А. Жумаев, Б.А. Мирзаев, Ш.Д. Куйлиева, Б.Б. Каюмов // Вестник науки. – 2020. – Т. 2, № 5. – С. 127–131.
4. Орехова, Н.Н. Исследование и обоснование комбинации процессов обогащения для получения чешуйчатого графита из техногенных углеродсодержащих пылей / Н.Н. Орехова, Н.В. Фадеева, Е.Н. Мусаткина // Записки Горного института. – 2024. – Т. 269. – С. 777–788.
5. Пат. 2394758 РФ, МПК⁶ C01B31/04. Способ получения чистого графита / Перевезенцев В.П., Авдеенко М.А., Вылков В.Г., Полонский И.О. – № 2008132596/15; заявл. 08.08.2008; опубл. 20.07.2010. – 5 с.
6. Исследование процесса кислотного обеззоливания концентрата флотации графитизированной металлургической пыли / Н.Н. Орехова, Н.В. Фадеева, А.А. Зинченко, Л.С. Исаева // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2023. – Т. 29, № 4. – С. 73–84.
7. Молчанов, В.П. Разработка физико-химических основ технологии извлечения малозольного графита из высокоуглеродистых пород Цзямусы-Ханкайской провинции / В.П. Молчанов, М.А. Медков // Вестник ВГУИТ. – 2019. – Т. 81, № 2. – С. 273–279.
8. Асиновский, Э.И. Экспериментальное исследование свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский // УФН. – 2002. – Т. 172, № 8. – С. 932–944.
9. Графит в науке и ядерной технике / Е.И. Жмуриков, И.А. Бубненко, В.В. Дремов, С.И. Самарин, А.С. Покровский, Д.В. Харьков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 163 с.

10. Получение пористых углеродных материалов из природного графита / Т.П. Милошенко, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов, Л.В. Сафонова, О.Ю. Фетисова // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово, 2006. – С. 279–281.
11. Убеллоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения: пер. с англ. / А.Р. Убеллоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
12. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ / Е.Н. Гончарова, М.А. Статкуса, Г.И. Цизина, Ю.А. Золотова // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 4. – С. 1–26.
13. Исследование физико-химических закономерностей процесса флотации графитовой спели / Н.В. Фадеева, Н.Н. Орехова, Е.В. Колодежная, Н.Н. Нигматова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2022. – Т. 20, №4. – С. 37–46.
14. Новиков, Ю.Н, Слоистые соединения графита с щелочными металлами / Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 9. – С. 1568–1592.
15. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учеб. пособие / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов. – М., 2010. – 50 с.

References

1. A.V. Dmitriev, V.A. Bocharnikov, E.D. Velikodneva, I.A. Basharin. Khimicheskoe rafinirovanie cheshuichatogo skrytokristallicheskogo grafita [Chemical refining of flaky cryptocrystalline graphite]. *Vestnik Iugorskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2014, no. 2, pp. 24-26.
2. Molchanov V.P., Medkov M.A. Razrabotka tekhnologii ochistki prirodnogo grafita Rossii ot primesei s primeneniem metodov piro-gidrometallurgii [Development of technology for purification of natural graphite of Russia from impurities using pyro-hydrometallurgy methods]. *Trudy Vserossiiskogo ezhegodnogo seminar po eksperimental'noi mineralogii, petrologii i geokhimii*. 2019, pp. 410-413.
3. Zhumaev A.A., Mirzaev B.A., Kuilieva Sh.D., Kayumov B.B. Issledovanie tekhnologii obogashcheniia grafitovoi rudy mestorozhdeniia Taskazgan [Investigation of graphite ore processing technology at the Taskazgan deposit]. *Vestnik nauki*. 2020, no. 5, vol. 2, pp. 127-131.
4. Orekhova N.N., Fadeeva N.V., Musatkina E.N. Issledovanie i obosnovanie kombinatsii protsessov obogashcheniia dlia polucheniia cheshuichatogo grafita iz tekhnogennykh uglerodsoderzhashchikh pylei [Investigation and substantiation of a combination of enrichment processes for obtaining flaky graphite from technogenic carbonaceous dusts]. *Zapiski Gornogo instituta*. 2024, vol. 269, pp. 777-788.

5. Perevezentsev V.P., Avdeenko M.A., Vylkov V.G., Polonsky I.O. Spособ polucheniia chistogo grafita [Method for obtaining pure graphite] Patent Rossiiskaia Federatsiia 2394758 (2010).

6. Orekhova N. N., Fadeeva N. V., Zinchenko A. A., Isaeva L. S. Issledovanie protsessa kislotnogo obezzolivaniia kontsentrata flotatsii grafitizirovannoi metallurgicheskoi pyli [Investigation of the process of acid disinfection of flotation concentrate of graphitized metallurgical dust]. *Vestnik Zabaikal'skogo gosudarstvennogo universiteta*. 2023, vol. 29, no. 4, pp. 73-84.

7. Molchanov V.P., Medkov M.A. Razrabotka fiziko-khimicheskikh osnov tekhnologii izvlecheniia malozol'nogo grafita iz vysokouglerodistykh porod Tsziamusy-Khankaiskoi provintsii [Development of physico-chemical fundamentals of technology for extracting low-ash graphite from high-carbon rocks of Jiamusi-Khankai province]. *Vestnik VGUIT*, 2019, vol. 81, no. 2, pp. 273-279.

8. Asinovsky E.I., Kirillin A.V., Kostanovsky A.V. Eksperimental'noe issledovanie svoistv ugleroda pri vysokikh temperaturakh i umerennykh davleniiakh [Experimental study of carbon properties at high temperatures and moderate pressures]. *UFN*. 2002, vol. 172, no. 8, pp. 932-944.

9. E.I. Zhmurikov, I.A. Bubnenkov, V.V. Dremov, S.I. Samarin, A.S. Pokrovsky, D.V. Kharkov. Grafit v nauke i iadernoi tekhnike [Graphite in science and nuclear engineering]. Izdatel'stvo: Izdatel'stvo Sibirskogo otdeleniia RAN. 2013. 163 p.

10. Miloshenko T.P., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N., Safonova L.V., Fetisova O.Y. Poluchenie poristykh uglerodnykh materialov iz prirodnogo grafita [Production of porous carbon materials from natural graphite]. Sbornik trudov IX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Khimii – XXI vek: novye tekhnologii, novye produkty». Kemerovo 2006, pp. 279-281.

11. Ubellode A. R., Lewis F. A. Grafit i ego kristallicheskie soedineniia [Graphite and its crystalline compounds]. Perevod s angl. Moscow, Mir, 1965. 256 p.

12. E.N. Goncharova, M.A. Statkusa, G.I. Tsizin, Yu.A. Zolotova. Poristy grafitirovannyi uglerod dlia razdeleniia i kontsentrirvaniia gidrofil'nykh veshchestv [Porous graphitized carbon for separation and concentration of hydrophilic substances]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2020, vol. 75, no. 4, pp. 1-26.

13. Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Kolodezhnaya E.V., Nigmatova N.N. Issledovanie fiziko-khimicheskikh zakonomernostei protsessa flotatsii grafitovoi speli [Investigation of the physico-chemical patterns of the graphite melt flotation process]. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2022, vol. 20, no. 4, pp. 37-46.

14. Yu.N. Novikov, M. E. Volpin. Sloistye soedineniia grafita s shchelochnymi metallami [Layered compounds of graphite with alkali metals]. *Uspekhi khimii*. Vol. 40, no. 9, pp. 1568-1592.

15. N.E. Sorokina, V.V. Avdeev, A.S. Tikhomirov, M.A. Lutfullin, M.I. Sa'idaminov. Kompozitsionnye nanomaterialy na osnove interkalirovannogo grafita [Composite nanomaterials based on intercalated graphite [Text]: a textbook for students]. Moscow, 2010, 50 p.

Об авторах

Некрасов Денис Андреевич (Пермь, Российская Федерация) – студент факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., e-mail: dennek3@mail.ru).

Кобелева Асия Рифовна (Пермь, Российская Федерация) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: kobelevaasya@mail.ru).

About the authors

Denis A. Nekrasov (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: dennek3@mail.ru).

Asiia R. Kobeleva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: kobelevaasya@mail.ru).

Поступила: 31.01.2025

Одобрена: 05.02.2025

Принята к публикации: 12.02.2025

Финансирование. Работа не имела спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Некрасов, Д.А. Термодинамический анализ способов очистки графитовых руд от примесей / Д.А. Некрасов, А.Р. Кобелева // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2025. – № 1. – С. 34–44.

Please cite this article in English as:

Nekrasov D.A., Kobeleva A.R. Thermodynamic analysis of methods for purification of graphite ores from impurities. *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2025, no. 1, pp. 34-44 (*In Russ*).