

# Разработка способов десульфурации скрытокристаллического графита\*

Гильманшина Т.Р., Королева Г.А., Лыткина С.И.

Сибирский федеральный университет  
г. Красноярск, Российская Федерация  
[gtr1977@mail.ru](mailto:gtr1977@mail.ru)

**Аннотация.** Возрастающие требования к качеству графита обуславливают необходимость проведения детальных исследований по его десульфурации. Связанная сера, присутствующая в природных графитах, снижает коэффициент теплопередачи, увеличивает расход теплоэнергии, загрязняет атмосферу вредными выбросами в процессе применения их в различных отраслях промышленности. Технологию и глубину десульфурации определяют по общему содержанию и соотношению различных соединений серы в графите. Ранее авторами был разработан ряд технологий обогащения скрытокристаллического графита, однако их использование не позволяет эффективно снижать содержание серы в составе графита. Поэтому целью данной работы является разработка способов активации, позволяющих эффективно снижать содержание серы в составе скрытокристаллического графита. С целью снижения общего содержания серы были опробованы механическая и электровзрывоимпульсная активации. Механоактивацию графитов осуществляли в мельницах-активаторах АГО-2, ДЦМ, Д-100 в различных средах и при различном времени активации. Для осуществления электровзрывоимпульсной активации была использована установка. В ходе работы установлено, что использование механоактивации и электровзрывоимпульсной активаций не снижает содержание серы ниже 0,25 мас.%. Механоактивация графитов в различных режимах способствует более интенсивному высвобождению сульфидных минералов из агрегативных графитовых образований, их интенсивному окислению.

**Ключевые слова:** графит, механоактивация, электровзрывоимпульсная активация, сера.

## ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая стоимость извлечения и переработки руд, наряду с истощением запасов высококачественного минерального сырья и усилением природоохранных мер, способствует развитию новых технологий в горнодобывающей промышленности [1-4].

С другой стороны, возрастающие требования к качеству графита обуславливают необходимость проведения детальных исследований по его десульфурации. Связанная сера, присутствующая в природных графитах, снижает коэффициент теплопередачи, увеличивает расход теплоэнергии, загрязняет атмосферу вредными выбросами в процессе применения их в различных отраслях промышленности. Так, для графита, используемого в составе электроугольных изделий, допустимое содержание серы составляет не более 0,1-0,3 мас. % [5-8].

Технологию и глубину десульфурации определяют по общему содержанию и соотношению различных соединений серы в графите [1].

Графиты месторождений Красноярского края (Ногинское и Курейское) имеют аморфный характер и относятся к скрытокристаллическому типу. Степень метаморфизма угольного материала в графите зависит от большого числа горно-геологических факторов, и в связи с этим, имеет место значительный разброс качества графитовой руды по рудному телу месторождений, поскольку графитовое сырье образовалось из сапропеллитовых углей, минеральные компоненты распределяются равномерно по всей массе руды в виде сростков с основным углеродным материалом и микровкрапленностями алевролитов микронных размеров. Это приводит к тому, что графитовая руда трудно поддается обогащению, в т.ч. и по сере [8, 9].

Ранее авторами был разработан ряд технологий обогащения скрытокристаллического графита, однако их использование не позволяет эффективно снижать содержание серы в составе графита [10, 11].

Целью данной работы является разработка способов активации, позволяющих эффективно снижать содержание серы в составе скрытокристаллического графита.

## МЕТОДЫ

Графит Ногинского месторождения представляет собой тонкоистертый, равномернозернистый материал, отдельные частицы которого могут достигать 0,15 мм, преобладающий размер частиц составляет менее 0,05 мм. В графите присутствует пыль в количестве 15 %. Характерной особенностью графита Ногинского месторождения является то, что чешуйки графита представляют собой сростки его с составляющими руду нерудными минералами. Распространение последних в руде неравномерно (от 5 до 45 %) и представлено рассеянной вкрапленностью (размером частиц от 0,05 до 0,001 мм), отдельными зернами или агрегативными образованиями, секущими руду по всем направлениям. Размеры крупных включений при этом достигают 0,2 см [9].

Графит Курейского месторождения представлен плотными тонко рассланцованными и массивными разностями графита черно-серого цвета. Сланцеватость обусловлена чередованием матовых слоев скрытокристаллического графита с прослойками мелко- и крупночешуйчатого графита, которые выглядят более блестящими. Порода легко раскалывается по плоскостям сланцеватости на плитки, поверхность которых имеет довольно яркий полиметаллический блеск [12-14].

Графиты обоих месторождений содержат серу в виде минерала пирита (полисульфидная форма) и сульфидную форму серы, которые образуют вкрапленности и агрега-

\* Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2019), <https://rusmetalcon.susu.ru>

тивные скопления в виде линз и (или) гнезд размером 2×1 мм. Наиболее широко сульфиды развиты в прожилках в виде оторочек на контакте руды с вмещающей породой [4, 5-9]. Общее содержание серы в этих графитах составляет 0,8-1,0 %, причем максимальное содержание серы наблюдается в мелких фракциях (рис. 1).

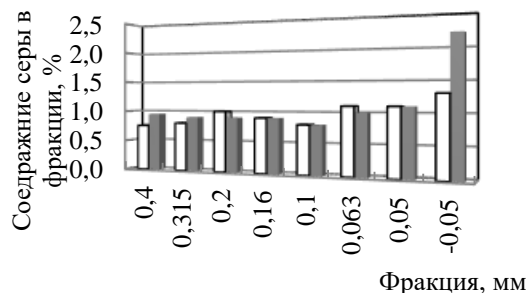


Рис. 1. Содержание серы в ногинском (□) и курейском (■) графитах

С целью снижения общего содержания серы были опробованы механическая и электровзрывоимпульсная активации, как наиболее перспективные [10, 11, 15, 16].

Механоактивацию ногинского графита осуществляли в мельницах-активаторах АГО-2, ДЦМ, Д-100 в различных средах: в воздушной среде в АГО-2, ДЦМ и в водной среде – в АГО-2, Д-100. Время механоактивации изменяли в широких пределах: от 1 до 11 мин – для мельницы ДЦМ, от 2 до 30 мин – для АГО-2 и от 5 до 60 мин – для Д-100. Активацию курейского графита проводили в планетарно-центробежной мельнице АГО-2, время активации составляло 20 мин.

Для осуществления электровзрывоимпульсной активации была использована установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 2. Графитовую пульпу в соотношении Т : Ж = 1 : 3 заливали в разрядную камеру (рис. 3) и обрабатывали импульсом при заданных мощностях, производя два взрыва; при этом контролировали технологические свойства пульпы: плотность, вязкость, седиментационную устойчивость.

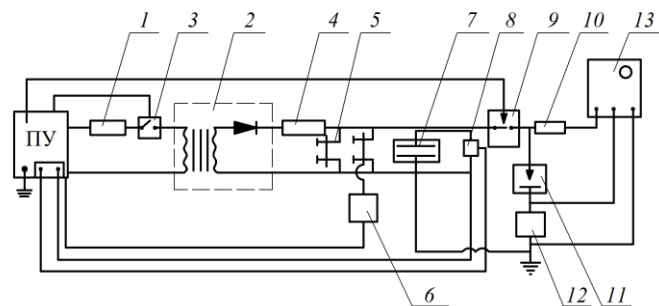


Рис. 2. Принципиальная схема электровзрывной лабораторной установки:

1 – предохранитель; 2 – зарядный блок; 3 – кольцевой разъем; 4 – ограничивающее зарядное сопротивление; 5 – защитная электромагнитная блокировка; 6 – защитная механическая блокировка; 7 – блок импульсных конденсаторов; 8 – делитель напряжения; 9 – высоковольтный коммутатор; 10 – делитель напряжения; 11 – рабочий орган; 12 – коаксиальный шунт; 13 – запоминающий осциллограф; ПУ – пульт управления

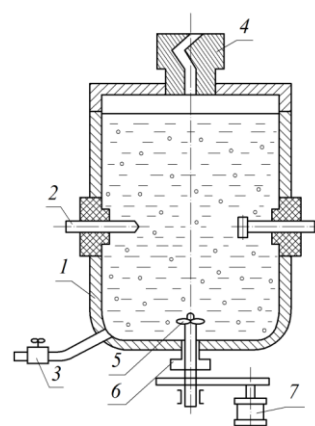


Рис. 3. Электровзрывной реактор: 1 – стенки камеры; 2 – электроды; 3 – кран для слива; 4 – компенсатор давления; 5 – мешалка; 6 – сальниковое уплотнение; 7 – двигатель

Установка имела следующие характеристики: межэлектродный промежуток – 8 мм; максимальная энергия накопителей силового блока – 10-12 кДж; рабочее напряжение – 40 кВ; частота следования импульсов – 0,01-0,1 Гц [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный и фазовый состав исходного и механоактивированного графитов показан в табл. 1, 2.

Таблица 1

Влияние режимов механоактивации на содержание серы в ногинском графите

Тип мельницы	Среда обработки	Скорость вращения камер или дисков, об/мин	Загрузка графит/шары	Время активации, мин	Свойства суспензии				Содержание серы, %
					Вязкость, с	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Отношение Т : Ж	Седиментационная устойчивость, %	
Природный графит	–	–	–	–	–	–	–	–	0,80
ДЦМ	Воздушная	1500	1:6	1	–	–	–	–	0,82
				3	–	–	–	–	0,90
				5	–	–	–	–	0,91
				11	–	–	–	–	0,94
АГО-2	Воздушная	2830	–	2	–	–	–	–	0,85
				30	–	–	–	–	0,86
Д-100	Водная	5500	–	5	12,0	1,08	1:4,0	50,0	0,98
				15	11,9	1,06		54,0	0,99
				30	11,8	1,09	1:4,5	64,0	1,12
				60	11,9	1,07	1:3,0	63,0	1,10

Химический анализ графитов показал, что при активации в воздушной среде четкой зависимости между содержанием серы в образцах и типом активатора не наблюдается: так, для ногинского графита происходит увеличение содержания серы, для курейского графита – ее уменьшение. Это происходит в результате двух процессов:

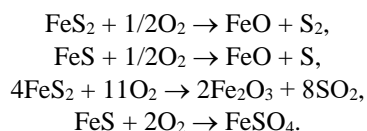
Элементный состав курейского графита

Способ активации графита	Элементы, %									
	O	C	S	Si	Al	Mg	Na	Ca	K	Fe
ГЛС-2	4,99	87,32	1,00	2,13	0,75	0,19	0,21	0,89	0,38	2,14
Механоактивация (мельница АГО-2) в среде:										
	воздушной	3,76	89,99	0,88	1,19	0,34	0,06	0,16	1,15	0,22
водной	4,20	86,91	2,47	1,21	0,43	0,02	0,37	1,44	–	2,95

- механоактивации, приводящей к раскрытию сростков частиц графита и серосодержащих минералов, что способствует более полному переходу серы в контролируемую химическим анализом форму (процесс преобладает для аморфного ногинского графита, частицы которого в большей мере ассоциированы с сульфидными минералами);

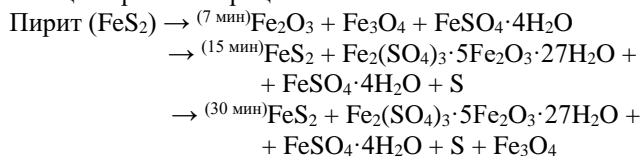
- развития реакционной способности и дефектности сульфидных минералов в ходе приложения энергетических нагрузок, сопровождающихся переходом серы в газовую фазу при окислении кислородом воздуха, (процесс преобладает для курейского графита, содержащего наряду с аморфным прослойки крупночешуйчатого графита).

Автор работы [18] показывает, что в процессе окисления активированные сульфиды железа участвуют по нижеприведенным схемам:



Это согласуется с данными рентгенофазового и химического анализов, полученных нами.

Изучение возможностей удаления серы из графитов активацией в мокром режиме тесно связано с изучением поведения основных нерудных минералов – FeS и FeS<sub>2</sub> при диспергировании их в водной среде. Установлено [19, 20], что при активации пиритов в мокром режиме процесс окисления идет более интенсивно, чем в атмосфере воздуха. Доказательством этого служит обнаружение сульфатионов в фильтрате после механоактивации FeS<sub>2</sub>, в твердой фазе обнаружен магнетит. Методом рентгенофазового анализа исследовано изменение пирита при активировании его в водной среде в планетарной мельнице. Протекающие при этом процессы описываются схемами:



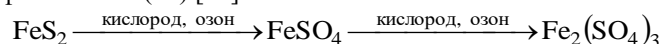
Наличие в продуктах активации во влажной среде указанных в схемах фаз – магнетита, сульфатов подтверждено и нами методами химическим и РФА. Оказалось, содержание серы для графитов обоих месторождений возрастает, что связано с протеканием при диспергировании тех же процессов, что и для воздушной среды, однако при окислении серосодержащих минералов в водной среде диоксид серы не образуется.

Таким образом, механоактивация ногинского и курейского графитов в различных режимах способствует более интенсивному высвобождению сульфидных минералов из

агрегативных графитовых образований, их интенсивному окислению, однако с целью десульфурации метод механоактивации может быть использован только в комплексе с другими методами.

С целью интенсификации процессов окисления серосодержащих соединений было принято решение подвергнуть графит электровзрывоимпульсной активации.

В процессе обработки пульпы при электровзрывоимпульсной активации выделяющиеся кислород и озон окисляют FeS<sub>2</sub> до сульфатов. Окисление пирита протекает стадийно через образование сульфида железа (II), затем сульфата железа (II) и последующим окислением до сульфата железа (III) [15] по схеме:



Анализ образцов графита после воздействия на них электроимпульсной активации показал незначительное снижение содержания серы (с 0,3 до 0,25 %).

Поэтому для дальнейшего снижения содержания серы в графите необходимо использовать химические, в том числе и нетрадиционные (например, микробиологическую или паровоздушную обработку) или комплексные методы. Например, в работе [10] было показано, что в зависимости от степени раскрытия сростков микробиологическое обогащение позволяет снижать содержание серы в 1,5-2,0 раза.

#### Выводы

Таким образом, в ходе работы установлено, что использование механоактивации и электровзрывоимпульсной активаций не снижает содержание серы ниже 0,25 мас.%, но способствует более интенсивному высвобождению сульфидных минералов из агрегативных графитовых образований, их интенсивному окислению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Exfoliation of Graphite Particles in the Vibratory Disk Mill / S. Aman, A. Aman, W. Hintz et al. // Chemie-Ingenieur-Technik. – 2017. – Vol. 89, Is. 9. – P. 1185-1191. DOI: 10.1002/cite.201600124
2. Improved particle liberation of graphite and other complex ore minerals by high-velocity comminution – Introducing the new VeRo Liberator® / G. Borg, F. Scharfe, A. Kamradt, C. Lempp // World of Mining – Surface and Underground. – 2015. – Vol. 67, Is. 3. – P. 206-212
3. The influence of the mechanical activation on the graphite electric conductivity / O.V. Gorbunova, A.V. Vasilevich, O.N. Baklanova et al. // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 113. – P. 484-489. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.340
4. Ding S.F. Research on purification technics of some flake graphite / S.F. Ding, Y.P. Niu // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 753-755. – P. 119-123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.753-755.119

5. Дебердеев И.Х. Десульфурация продуктов обогащения угля / И.Х. Дебердеев, Т.К. Ягодкина // Новые процессы в комбинированных схемах обогащения полезных ископаемых: сб. науч. тр. – М.: Наука, 1989. – С. 92-102.

6. Sun K. Preserving flake size in an African flake graphite ore beneficiation using a modified grinding and pre-screening process / K. Sun, Y. Qiu, L. Zhang // Minerals. – 2017. – Vol. 7, Is. 7. DOI: 10.3390/min7070115

7. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India / N. Vasumathi, T.V. Vijaya Kumar, S. Ratchambigai et al. // International Journal of Mining Science and Technology. – 2015. – Vol. 25, Is. 3. – P. 415-420. DOI: 10.1016/j.ijmst.2015.03.014

8. Головин Ю.Г. Отчет по научно-исследовательской работе «Разработать, изготовить и провести пусконаладочные работы установки слоевой активации графитовой крупки». – Красноярск, 1997. – 21 с.

9. Затхей Р.А. Курейское месторождение графита: отчет. / Р.А. Затхей, Н.И. Рубанов, И.В. Бритен. – Красноярск, 1970.

10. Разработка технологии микробиологического обогащения скрытокристаллического графита / Т.Р. Гильманшина, Г.А. Королева, А.А. Ковалева, С.И. Лыткина // Обогащение руд. – 2018. – № 1. – С. 17-20. DOI: 10.17580/or.2018.01.03

11. Destruction mechanism of casting graphite in mechanical activation / T.R. Gilmanshina, I.E. Illarionov, A.A. Kovaleva et. al. // CIS Iron and Steel Review. – 2018. – Vol. 15. – P. 15-17. DOI: 10.17580/cisr.2018.01.03

12. Кавицкий М.А. Ногинское месторождение графита: отчет / М.А. Кавицкий, А.В. Поспелов. – Красноярск, 1971-1977.

13. Технология механотермохимического обогащения курейского графита / Т.Р. Гильманшина, Г.А. Королева, В.Н. Баранов, А.А. Ковалева // Обогащение руд. – 2017. – № 4. – С. 7-12.

14. Usov A. Electric pulse disaggregation of materials – Russian experience / A. Usov, A. Potokin // 26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth – Conference Proceedings. – P. 5618-5626.

15. Potokin A.S. Effectiveness evaluating of the use electric pulse comminution method in combined technology of slag dump copper-nickel production refining // IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress. – P. 2963-2968.

16. Маринина Т.В. Отчет «Геология и генезис ногинского и курейского графитовых месторождений западной части сибирской платформы». – Красноярск. – С. 1963-1964.

17. Активация вскрытия минерального сырья / В.Г. Кулебакин, О.Г. Терехова, В.И. Молчанов, А.М. Жижаев. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 264 с.

18. Павелко Г.Ф. Механохимические реакции элементной серы и сульфидов железа с водородом, кислородом и водой // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1061-1067.

19. Кулебакин В.Г. Превращение сульфидов при активировании. – Новосибирск: Наука, 1983. – 208 с.

20. Малюшевич П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. – Киев: Наук. думка, 1983. – 269 с.

DOI: 10.24892/RIJIE/20200104

## Development of Cryptocrystalline Graphite Desulfurization Methods

Gilmanshina T.R., Koroleva G.A., Lytkina S.I.

Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russia  
[gtr1977@mail.ru](mailto:gtr1977@mail.ru)

**Abstract.** Increasing demands on the quality of graphite cause carrying out detailed studies of its desulfurization. Combined sulfur present in natural graphite reduces the heat transfer coefficient, increases the heat energy consumption, pollutes the atmosphere with harmful emissions in the process of their application in various branches of industry. The technology and deepness of desulfurization is determined by the total content and ratio of various sulfur compounds in graphite. Previously, a number of technologies for cryptocrystalline graphite enrichment had been developed by the authors. However, the use of these technologies does not effectively reduce the sulfur content in the graphite composition. Therefore, the aim of this work is to develop activation methods that can effectively reduce the sulfur content in the composition of cryptocrystalline graphite. In order to reduce the total sulfur content, mechanical and electro-explosive-pulsing activation were tested. Mechanical activation of graphite was carried out in AGO-2, DCM, D-100 activator mills in differ-

ent environments and at different activation time. To implement electric-explosive-pulsing activation, special equipment was used. In the process of the research it has been found that the use of mechanical activation and electric-explosive-pulsing activation does not reduce the sulfur content below 0.25 wt.%. Mechanical activation of graphite in different modes enables more intensive release of sulfide minerals from aggregate graphite formations and their intensive oxidation.

**Keywords:** Graphite, mechanical activation, electric-explosive-pulsing activation, sulfur.

### REFERENCES

1. Aman S., Aman A., Hintz W. et al. The Exfoliation of Graphite Particles in the Vibratory Disk Mill, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 2017, vol. 89, is. 9, pp. 1185-1191. DOI: 10.1002/cite.201600124



2. Borg G., Scharfe F., Kamradt A., Lempp C. Improved particle liberation of graphite and other complex ore minerals by high-velocity comminution – Introducing the new VeRo Liberator®, *World of Mining – Surface and Underground*, 2015, vol. 67, is. 3, pp. 206-212

3. Gorbunova O.V., Vasilevich A.V., Baklanova O.N. et al. The influence of the mechanical activation on the graphite electric conductivity, *Procedia Engineering*, 2015, vol. 113, pp. 484-489. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.340

4. Ding S.F., Niu Y.P. Research on purification technics of some flake graphite, *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 753-755, pp. 119-123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.753-755.119

5. Deberdeev I.Kh., Yagodkina T.K. Desulfurization of coal enrichment products [Desulfuratsiya produktov obogashcheniya uglia], *Trudy "Novye protsessy v kombinirovannykh skhemakh obogashcheniya poleznykh iskopaemykh" [Proc. "New processes in combined schemes for mineral processing"]*, Moscow, Nauka, 1989, pp. 92-102. (in Russ.)

6. Sun K., Qiu Y., Zhang L. Preserving flake size in an African flake graphite ore beneficiation using a modified grinding and pre-screening process, *Minerals*, 2017, vol. 7, is. 7. DOI: 10.3390/min7070115

7. Vasumathi N., Vijaya Kumar T.V., Ratchambigai S. et al. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India, *International Journal of Mining Science and Technology*, 2015, vol. 25, is. 3, pp. 415-420. DOI: 10.1016/j.ijmst.2015.03.014

8. Golovin Yu.G. *Otchet po nauchno-issledovatel'skoy rabote "Razrabotat', izgotovit' i provesti pusko-naladochnye raboty ustanovki sloevoy aktivatsii grafitovoy krupki"* [Report on the research work "Develop, manufacture and commissioning of the installation of layer activation of graphite grains"], Krasnoyarsk, 1997, 21 p. (in Russ.)

9. Zhathey R.A., Rubanov N.I., Britin I.V. *Kureyskoe mestorozhdenie grafita: otchet* [Kureysky Graphite Deposit: report], Krasnoyarsk, 1970. (in Russ.)

10. Gilmanshina T.R., Queen G.A., Kovaleva A.A., Lytkina S.I. Cryptocrystalline graphite microbiological beneficiation technology development [Razrabotka tekhnologii mikrobiologicheskogo obogashcheniya skrytokristallicheskogo grafita], *Obogashchenie rud [Ore beneficiation]*, 2018, no. 1, pp. 17-20. (in Russ.)

11. Gilmanshina T.R., Illarionov I.E., Kovaleva A.A. et al. Destruction mechanism of casting graphite in mechanical activation, *CIS Iron and Steel Review*, 2018, vol. 15, pp. 15-17. DOI: 10.17580/cisr.2018.01.03

12. Kavitsky M.A., Ripe A.V. *Noginskoe mestorozhdenie grafita: otchet* [Noginskoye graphite deposit: report], Krasnoyarsk, 1971-1977. (in Russ.)

13. Gilmanshina T.R., Koroleva G.A., Baranov V.N., Kovaleva A.A. Technology of mechanothermochemical enrichment of kurei graphite [Tekhnologiya mekhanotermokhimicheskogo obogashcheniya kureyskogo grafita], *Obogashchenie rud [Ore beneficiation]*, 2017, no. 4, pp. 7-12. (in Russ.)

14. Usov A., Potokin A. Electric pulse disaggregation of materials – Russian experience, *26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth – Conference Proceedings*, pp. 5618-5626.

15. Potokin A.S. Effectiveness evaluating of the use electric pulse comminution method in combined technology of slag dump copper-nickel production refining, *IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress*, pp. 2963-2968.

16. Marinina T.V. *Otchet "Geologiya i genezis noginskogo i kureyskogo grafitovykh mestorozhdeniy zapadnoy chasti sibirskoy platform"* [Report "Geology and Genesis of the Noginsk and Kureysk Graphite Deposits in the Western Part of the Siberian Platform"], Krasnoyarsk, pp. 1963-1964. (in Russ.)

17. Kulebakin V.G., Terekhova O.G., Molchanov V.I., Zhizhaev A.M. *Aktivatsiya vskrytiya mineral'nogo syr'ya* [Activation of the opening of mineral raw materials], Novosibirsk, Science. Siberian Publishing Company RAS, 1999, 264 p. (in Russ.)

18. Pavelko G.F. Mechanochemical reactions of elementary sulfur and iron sulfides with hydrogen, oxygen, and water, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 981-987. DOI: 10.1134/s0036023608070012

19. Kulebakin V.G. *Prevrashchenie sulfidov pri aktivirovaniy* [Transformation of sulfides upon activation], Novosibirsk, Nauka, 1983, 208 p. (in Russ.)

20. Malyushevich P.P. *Osnovy razryadno-impul'snoy tekhnologii* [Basics of discharge-pulse technology], Kiev, Science Dumka, 1983, 269 p. (in Russ.)

#### Библиографическое описание статьи

Гильманшина Т.Р. Разработка способов десульфурации скрытокристаллического графита / Т.Р. Гильманшина, Г.А. Королева, С.И. Лыткина // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2020. – Т.8, №1. – С. 21-25. DOI: 10.24892/RIJE/20200104

#### Reference to article

Gilmanshina T.R., Koroleva G.A., Lytkina S.I. Development of cryptocrystalline graphite desulfurization methods, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2020, vol.8, no.1, pp. 21-25. DOI: 10.24892/RIJE/20200104