

Кайбичева М.Н. Свойства кварцитных масс, применяемых для футеровки индукционных печей большой ёмкости. // Огнеупоры.- №4,-1971, С.31-34.

## APPLICATION OF CHEMICALS AND TECHNOLOGICAL MATERIALS IN PRETREATMENT OF SHUNGITE ROCK

**A.S. Zavertkin, V.I. Tjaganova, A.G. Tupolev**

*Institute of Geology, KarRS RAS*

The authors made a study of beneficiation of high-carbon shungite rock by treating it with alkali, mineral acids, with alkaline waste that is left from cleaning of ceramic moulds for precision steel casting.

The report demonstrates the influence of chemicals and temperature of autoclaving on increase of carbon content up to 97.5% in shungite concentrate.

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

**А.С. Заверткин, В.И. Тяганова, А.Г. Туполев**

*Институт геологии, Карельский научный центр РАН*

Шунгитовые породы (шунгиты) включают углеродистую и минеральную составляющие, имеют несколько разновидностей, в зависимости от которых содержание шунгитового углерода (ШУ) изменяется от десятых долей до 99 %. На прочность связей ШУ с силикатами указывает тот факт, что шунгитовые породы не поддаются обогащению механическими способами (Минералогия..., 2003). Углерод равномерно покрывает поверхность минеральных зерен пленкой в виде чешуек. Основным отличием шунгитового порошка от графитового является то, что у первого нет чистых, без ШУ силикатных зерен даже при содержании углерода в породе 20-30 %. В графитовом же порошке при содержании углерода более 80 % материал дифференцирован, и некоторые части его зерен представлены чистой минеральной фазой (Шунгитовые..., 1986). На начальном этапе исследования возможности обогащения шунгитовых пород на них воздействовали щелочами в автоклаве при температуре 200<sup>0</sup>С (Способ..., 1983). Обогащению были подвергнуты шунгиты третьей разновидности Зажогинского месторождения (Республика Карелия). Основными условиями обогащения были следующие: зерновой состав шунгита; концентрация щелочного раствора; температура; продолжительность обработки; соотношение твердой и жидкой фаз. Автоклавную обработку проводили в стальных стаканах емкостью 100 мл, после чего образцы подвергались химическому, спектральному, иммерсионному и рентгеноструктурному анализам. Содержание углерода оценивалось по величине потерь при прокаливании сухих образцов после обжига в силитовых печах при 900<sup>0</sup>С в течение 2 ч.

Химический состав исходной шунгитовой породы Зажогинского месторождения, вес. %: 33.62 C; 60.20 SiO<sub>2</sub>; 0.24 TiO<sub>2</sub>; 3.84 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.66 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.015 MnO; 0.40 MgO; 0.19 CaO; 0.08 Na<sub>2</sub>O; 1.07 K<sub>2</sub>O.

Для обогащения шунгитов применяли щелочной раствор, готовя его из каустика (Обогащение..., 1983). Нами же для этой цели были использованы отходы щелочи после очистки стального литья от остатков керамических форм. Как показали исследования, для получения высокоуглеродистого концентрата обогащение необходимо проводить в несколько этапов, включающих: химическое воздействие щелочей; автоклавирование; последующую обработку продуктов обогащения минеральными кислотами. Кроме этого для разрушения минеральной составляющей породы, она подвергалась термоудару при 1350<sup>0</sup>С, что приводило к лучшему взаимодействию щелочи с трудно выщелачиваемыми слюдястыми минералами: мусковитом, хлоритом, биотитом и др. Кремнезем при обогащении выщелачивается значительно легче. На величину выхода углерода в концентрате оказывает влияние продолжительность обработки. Так, увеличение времени автоклавной обработки щелочью с 5 до 25 ч привело к росту содержания углерода в концентрате с 53.4 до 73.2 %. Оптимальное время автоклавирования составляет не более 10 ч, т. к. дальнейшее увеличение периода обработки до 25 ч незначительно повышает содержание углерода в концентрате (5 - 6 %). Предварительная термообработка при 1350<sup>0</sup>С в течение 30 мин позволила увеличить этот показатель с 58.8 до 77.2 %.

Химический состав обогащенной породы шунгита, обработанной в автоклаве в течение 25 ч., вес. %: 73.2 C; 14.0 SiO<sub>2</sub>; 0.36 TiO<sub>2</sub>; 7.06; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.64 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.009 MnO; 0.06 MgO; 0.09 CaO; 0.91 Na<sub>2</sub>O; 2.03 K<sub>2</sub>O.

При обогащении шунгитов концентрация щелочи составляла 100-150 г/л. Оптимальным условием автоклавирования является отношение твердой части к жидкой 1:4. Это соотношение определяет минимально необходимое содержание щелочи для растворения кремнезема. В процессе исследования были найдены оптимальные условия обогащения шунгитовых пород: размер зерен шунгита до 10 мм; концентрация щелочи 100-150 г/л; давление до 2 Мпа; температура 200<sup>0</sup>С; время обработки 5 часов; отношение твердой фазы к жидкой 1:3 - 1:5. При этих условиях содержание углерода в концентрате приближается к 74 %, а содержание кремнезема снижается до 15 %. Содержание некоторых компонентов возрастает. Кроме этого обогащение привело к образованию нового минерала – анальцима. Дальнейшая обработка полученного после обогащения концентрата в течение 5 ч 10-ти процентным раствором минеральных кислот способствовала повышению содержания углерода до 76 %. Исследования показали, что эти параметры обогащения не соответствуют полному удалению кварца и алюмосиликатов из шунгитовой породы. Поэтому перед химической обработкой, с целью повышения содержания углерода в концентрате, для разрушения кристаллической фазы и силикат углеродной связи применяли термоудар. Пробы шунгита фракции 10-15 мм подвергали термоудару в закрытых графитовых тиглях в силитовой печи при 1350<sup>0</sup>С в течение 30 –120 мин. Потери веса образцов при такой обработке не превышали 4-6 %. Автоклавирование образцов, подвергнутых термоудару, позволило увеличить содержание углерода в концентрате до 77 %. Дальнейшее обогащение концентрата путем кипячения в азотной кислоте в течение 1 ч привело к росту данного показателя до 86%. Содержание углерода в концентрате возросло до 97.5% при вторичной обработке в автоклаве в течение 5 ч.

Химический состав конечного продукта обогащения, вес. %: 97.50 С; 1.13 SiO<sub>2</sub>; 0.19 TiO<sub>2</sub>; 0.63 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.22 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.01 MnO; 0.16 MgO; 0.03 CaO; 0.11 Na<sub>2</sub>O; 0.03 K<sub>2</sub>O.

Таким образом, в результате многостадийного обогащения шунгитовой породы был получен шунгитовый концентрат с содержанием углерода 97.5%. Данные термографии конечного продукта обогащения шунгитовой породы совпадают с данными дериватографии шунгита первой разновидности (Ш-1). Зерна шунгитового концентрата имели плотность <1 г/см<sup>3</sup>, высокую пористость, сохранили исходную форму и прочность. Структурные параметры шунгитового углерода практически не изменились по данным рентгеноструктурного и электроннографического анализам. Эта структура была подобна структуре Ш-1.

На ряде предприятий машиностроения отходы щелочи после очистки стальных отливок от керамических форм идут в отвалы, что недопустимо ни с экологической, ни с экономической точек зрения (Утилизация..., 1990). Нами для обогащения шунгитовых пород были использованы отходы выщелачивания. Плотности исходной и отработанной щелочи 1430-1460 и 1460-1500 кг/м<sup>3</sup>. Химический состав твердого остатка и раствора отработанной щелочи соответственно, вес. %: 50 Na<sub>2</sub>O; 37 SiO<sub>2</sub>; 65 NaOH и 18-29 Na<sub>2</sub>O, 7-21 SiO<sub>2</sub>, 24-38 NaOH. При снижении температуры раствор кристаллизуется, поэтому его следует разбавлять в горячем состоянии (~ 80<sup>0</sup> С) до соответствующей плотности. Плотность отходов щелочи при разбавлении их водой в соотношении 1:1, без удаления твердого осадка, составляла 1385, а после его удаления, 1376 кг/м<sup>3</sup>. При разбавлении отходов щелочи в соотношении 1:2 соответственно 1261 и 1257 кг/м<sup>3</sup>, рН разбавленных растворов 13.6 и 13.0. Для обогащения шунгитовой породы применяли отходы щелочи после разбавления их водой в соотношении 1:1, после удаления твердого осадка. Плотность раствора - 1376 кг/м<sup>3</sup>, рН - 13.6. Для сравнения обогащение породы проводили, используя едкий натр. Плотность раствора едкого натра - 1500 кг/м<sup>3</sup>. Для экспериментов брали шунгитовую породу с величиной зерна 2-5 мм. Обогащение шунгита проводилось после проведения предварительной термообработки при температуре 1100-1350<sup>0</sup>С в течение 120 мин с последующим автоклавированием отработанным щелочным раствором. Автоклавная обработка проводилась при 220<sup>0</sup> С в течение 5 ч. Рентгенограммы концентрата шунгитовой породы, обогащенной едким натром и отходами щелочи, практически, идентичны (рис.). Как и при обогащении едким натром, побочным минералом обогащения является алюмосиликат-анальцим (А). Для исходной шунгитовой породы (кривая 1) характерен довольно узкий пик кварца (3,34), а для продуктов обогащения (кривые 2, 3) пик кварца довольно широкий (3,44) за счет фона, создаваемого углеродным концентратом.

По данным термографии содержание углерода в обогащенном продукте при использовании едкого натра и отходов отработанной щелочи составляло соответственно 77.5 и 67.2 %. Одной из причин более высокого содержания углерода в концентрате при использовании едкого натра является более высокая концентрация исходной щелочи. Замена едкого натра отходами щелочи может стать одним из способов применения техногенного материала в литейном производстве.

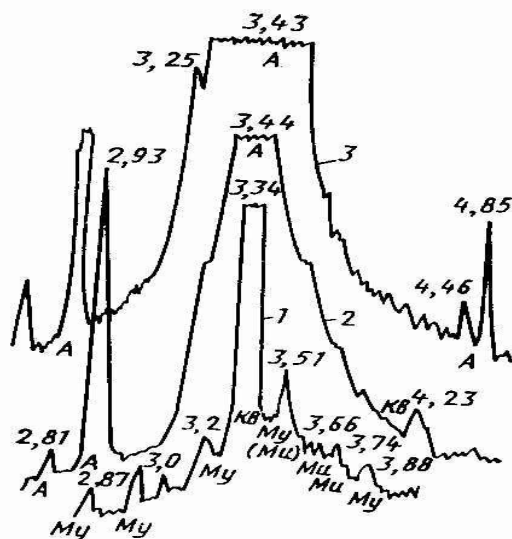


Рис. Рентгенограммы исходной (1) и обогащенной шунгитовой породы с использованием отходов щелочи (2) и едкого натра (3)

### Литература

- Минералогия шунгитоносных пород СНГ (Карелия, Казахстан) / Глебашев С.Г. и др. // «Углерод: Минералогия, геохимия и космохимия.» Мат. Международного совещания. - Сыктывкар, 2003. - С. 123 - 125.
- Обогащение шунгитовых пород / Дюккиев Е.Ф. и др. // «Шунгиты—новое углеродистое сырьё»-Петрозаводск, 1984. - С. 96—104.
- Способ извлечения углерода из углеродсодержащих пород. / Калинин, Е.Ф. и др. // А.с. 994404 (СССР). Бюл. из. № 5. 1983.
- Утилизация продуктов выщелачивания после очистки точных стальных отливок / Завёрткин А.С. и др // Литейное производство. - № 10, 1990. С. 24—25.
- Шунгитовые противопопригарные покрытия / Распопин И.М. и др // Литейное производство. - № 5, - 1986. С. 12—13.

### APPLICATION OF TECHNOLOGICAL ADSORBENTS BASED ON WASTES FROM DRESSING OF APATITE-NEPHELINE ORES IN DEEP PROCESSING OF ORES OF COMPLEX MINERAL COMPOSITION

A.P. Zosin<sup>1</sup>, V.K. Samohvalov<sup>2</sup>, V.A. Masloboev<sup>1</sup>, V.A. Grigorjev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of problems of industrial ecology of the North, Kolsk RAS;

<sup>2</sup> JSC "Apatit"

### ТЕХНИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛОЖНЫХ ПО МИНЕРАЛЬНОМУ СОСТАВУ РУД

А.П.Зосин<sup>1</sup>, [zosin@inep.ksc.ru](mailto:zosin@inep.ksc.ru), В.К.Самохвалов<sup>2</sup>, [vsamohvalov@apatit.com](mailto:vsamohvalov@apatit.com), В.А.Маслобоев<sup>1</sup>, В.А.Григорьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера, Кольский научный центр РАН;

<sup>2</sup> ОАО «Апатит»

В последние годы на предприятиях по производству удобрений предпринимались попытки получать гранулированные концентраты в качестве товарных продуктов. В современных условиях необходимость использования такой технологии для комплексной переработки минерального сырья позволяет не только