

Научная статья
 УДК 622.7/622.234.42
 DOI: 10.21209/2227-9245-2023-29-4-73-84

Исследование процесса кислотного обеззоливания концентрата флотации графитизированной металлургической пыли

**Наталья Николаевна Орехова¹, Наталья Владимировна Фадеева²,
 Андрей Андреевич Зинченко³, Лидия Сергеевна Исаева⁴**

^{1,2,3,4}Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
 г. Магнитогорск, Россия

¹n_orehova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3507-5198>,

²natali_fadeeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9291-9927>,

³isaeva.ls@mail.ru, ⁴andrej-zinchenko@list.ru

Информация о статье:

Статья поступила
 в редакцию 23.10.2023

Одобрена после
 рецензирования 25.10.2023

Принята к публикации
 28.10.2023

Ключевые слова:

техногенное сырьё,
 металлургическая пыль,
 чешуйчатый графит,
 концентрат флотации,
 параметры выщелачивания,
 зольность, соляная
 кислота, серная кислота,
 азотная кислота,
 плавиковая кислота,
 сочетания кислот

Перспективным сырьём для получения чешуйчатого графита являются графитизированные пыли металлургического передела железных руд – спели. Проблема получения малозольного графита из спелей сопряжена с поиском эффективного способа обеззоливания концентратов флотационного обогащения. Цель работы – экспериментальная проверка возможности эффективного снижения зольности концентрата флотации химической доводкой кислотным выщелачиванием. Объектом исследования являлся флотационный концентрат, полученный из графитизированной спели кислородно-конвертерного цеха. Задача исследования состояла в выборе способа кислотного обеззоливания для дальнейшей оптимизации процесса. В статье приводятся сведения о результатах обеззоливания природного графита обработкой растворами индивидуальных кислот и их смесей зарубежными исследователями. Рассмотрены различия составов природного и техногенного графита, обуславливающие выбор способа кислотного выщелачивания зольных компонентов. Дано термодинамическое обоснование выбору сочетания плавиковой и серной кислот. Представлены результаты однофакторных экспериментов по обработке концентрата выщелачивающими растворами соляной, серной, азотной и плавиковой кислот и результаты оптико-микроскопического изучения обеззоленного графита. Приведены и проанализированы зависимости влияния на параметры выщелачивания вида кислоты, продолжительности выщелачивания и концентрации раствора. Оптико-микроскопический анализ подтвердил эффективность применения плавиковой кислоты для обеззоливания графита. Установлено, что добавка плавиковой кислоты к 10-процентному раствору серной кислоты в количестве 0,5 % улучшает показатели обеззоливания. Зольность графитового концентрата при 90 мин контакта с комплексным выщелачивающим раствором снижена с 22 до 12,45 %. Дальнейшее снижение зольности без дополнительной дезинтеграции затруднено из-за нахождения зольных железокислородных включений в межслоевом пространстве частиц техногенного графита.

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 22-27-20068 от 25.03.2022 г.

Original article

Investigation of Acid Dezolization Process of Graphitized Metallurgical Dust Flotation Concentrate

Natalia N. Orekhova¹, Natalia V. Fadeeva², Andrey A. Zinchenko³, Lidia S. Isaeva⁴^{1,2,3,4}Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia¹n_orehova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3507-5198>,²natali_fadeeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9291-9927>,³andrej-zinchenko@list.ru, ⁴isaeva.ls@mail.ru**Information about the article:**

Received 23 October, 2023

Approved after review
25 October, 2023Accepted for publication
28 October, 2023**Keywords:***technogenic raw materials, metallurgical dust, flake graphite, flotation concentrate, leaching parameters, ash content, hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, hydrofluoric acid, acid combinations*

Promising raw materials for the production of flake graphite are graphitized dust from the metallurgical processing of iron ores. The problem of obtaining low-ash graphite from spel is associated with the search for an effective method for deashing flotation concentrates. The purpose of the work is to experimentally test the possibility of effectively reducing the ash content of flotation concentrate by chemical finishing with acid leaching. The object of the study is a flotation concentrate obtained from graphitized smelt of an oxygen converter shop. The objective of the study is to select an acid deliming method for further optimization of the process. The article provides information on the results of purification of natural graphite by treatment with solutions of individual acids and their mixtures by foreign researchers. The differences in the compositions of natural and technogenic graphite, which determine the choice of the method of acid leaching of ash components, are considered. A thermodynamic justification for the choice of a combination of hydrofluoric and sulfuric acids is given. The results of one-factor experiments on processing the concentrate with leaching solutions of hydrochloric, sulfuric, nitric and hydrofluoric acids and the results of an optical microscopic study of deashed graphite are presented. The dependences of the influence of the type of acid, the duration of leaching and the concentration of the solution on the leaching parameters are presented and analyzed. Optical microscopic analysis confirmed the effectiveness of using hydrofluoric acid for deashing graphite. It has been established that the addition of hydrofluoric acid to a 10 % solution of sulfuric acid in an amount of 0.5 relative% improves deashing performance. The ash content of the graphite concentrate after 90 minutes of contact with the complex leaching solution was reduced from 22.0 to 12.45 %. Further reduction of ash content without additional disintegration is difficult due to the presence of ash iron-oxygen inclusions in the interlayer space of technogenic graphite particles.

Acknowledgment: The study was financially supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-27-20068 dated 25.03.2022.

Введение. Проблема получения высококачественного графита из металлургических пылей (киш-графита, спели) сопряжена с поиском эффективного и экономически целесообразного способа обеззоливания концентратов флотационного обогащения данного техногенного сырья [7; 16]. Высокие гидрофобные свойства графита из техногенных пылей, как и чешуйчатого графита из природных руд, обуславливают использование для его получения флотационного обогащения. Получаемый концентрат может многократно перечищаться, однако достичь высокого качества концентрата, соответствующего малозольным маркам графита (меньше 4 %) механической обработкой практически не удаётся. Например, исследования, проведённые в Лаборатории GTK-Mintec [6], показали, что при среднем содержании в исходных образ-

цах графитовой руды 12,5 %, обогащение с использованием многоступенчатого измельчения и флотации повысило содержание графита с 55 до 90 % фиксированного углерода при извлечении от 67 до 83 %. Оставшиеся в концентрате минеральные примеси не могут быть удалены с использованием только флотации.

Графитовые продукты, полученные из металлургических пылей, отличаются от полученных из природного сырья концентратов по вещественному составу примесей [9; 11]. При этом для обеззоливания и тех и других рассматривается применение одних и тех же методов [13]. В основном их можно отнести к трём видам: химическому, термическому и газотермическому.

Самый распространённый способ, он же и самый затратный [3] – термическое

рафинирование, которое осуществляется при температуре 2 500–3 000 °С. К химической очистке относят методы щелочно-кислотной обработки, обработки плавиковой кислотой и метод обжига с хлорированием. Способы обеззоливания природного графита постоянно совершенствуются в направлении увеличения количества операций [15; 17], применения физико-химического воздействия [2].

По данным [14] эффективным химическим методом, повышающим содержание углерода в концентрате до 95 %, является

метод очистки графита плавиковой кислотой. Несмотря на то, что метод является коррозионным и токсичным, он был промышленно развит в 1990-х гг. в Европе и США. Плавиковая кислота растворяет силикаты, что делает её специальным средством для обработки плохо растворимых силикатных минералов в графите. Использование комбинаций плавиковой кислоты с другими кислотами в условиях повышения температуры, позволяет, судя по данным исследований, представленных в табл. 1, более значительно снизить зольность природного графита.

Таблица 1 / Table 1

Обзор результатов химической очистки графитовых руд (на основе обзора [8] с дополнениями авторов /
Review of the results of chemical purification of graphite ores (based on the review [8] with additions by the authors)

Место отбора пробы / Sampling location	Фракция (мкм) / Fraction (μm)	Кислоты / Acid	Время (мин) / Time (min)	Температура (°C) / Temperature (°C)	Массовая доля С% / Mass fraction С%		Растворяемые фазы* и примеси / Dissolved phases* and impurities	Ссылка / Reference
					исх	прод		
Инеболу (Турция) / Inebolu (Turkey)	150	HCl+ HF	240	85	23.5	40.1	Пр, Г, Кц	[8]
Акдагмадени (Турция) / Akdagmadeni (Turkey)	150	HCl+ HF	240	85	37.9	60.5	Кт, Пш	[8]
Кораклидере (Турция) / Coraklidere (Turkey)	150	HCl+ HF	240	85	42.3	59.5	Гс, Пр, Г, Кц	[8]
Бирнин-Гвари (Нигерия) / Birnin Gwari (Nigeria)	75	H ₂ SO ₄	60	120	90.0	98.0	Ап, Пр, Г	[8]
Тамилнад(Индия) / Tamil Nadu (India)	100	HCl	20	40	11.0	13.2	Кт; Кц	[8]
Ляонин (Китай) / Liaoning (China)	200	H ₂ SO ₄	50	100	94.2	99.5	Кц	[8]
Канвондо (Южный Корея) / Kangwon (South Korea)	200	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	50	100	92.9	98.8	Кц	[8]
Хаймэнь (Китай) / Neimeng (China)	100	HCl+HF +HNO ₃	270	100	88.9	99.9	Кц; Пр.	[8]
(Бразилия) / (Brazil)	20	NHxFy	240	90	98.5	99.9	Fe, Al	[8]
Богала (Шри-Ланка) / Bogala (Sri Lanka)	53	H ₂ SO ₄ + HCl	75	65	98.5	99.4	Fe, Cu, Mg, Ca	[8]
Санггау, (Индонезия) / Sanggau, (Indonesia)	149–861	HF	120	180	69,74	98	Кц	[16]
Хунань(Китай) / Hunan (China)	4(сверхтонкий)	HCl	120	70	86.98	94.4	Кц; Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃	[7]

*Пр-пирит, Г-глина, Кц-кварц Кт-кальцит, Пш-полевоы шпат; Гс-гипс, Ап-апатит / Pr-pyrite, G-clay, Cc-quartz Ct-calcite, Ps-feldspar; Gs-gypsum, Ap-apatite

Объектом исследования являлся флотационный концентрат, полученный из графитизированной спели кислородно-конвертерного цеха. Исследования проводились на черновом флотационном концентрате без доизмельчения и перечистки. **Предмет исследования** – закономерности обеззоливания кислотной обработкой. **Целью исследования** стала экспериментальная проверка возможности эффективного снижения зольности концентрата флотации химической доводкой кислотным выщелачиванием.

Постановка задачи. Данная работа являлась частью исследований научной группы по разработке технологии переработки графитизированных пылей, образующихся на участках производства, транспортировки и переработки чугуна [4; 5]. Пробы, отобранные на различных участках, отличаются содержанием основных компонентов и примесей (табл. 2). Массовая доля углерода в исходной

пыли от 10 до более 30 %, железа – более 46 %. Пыли содержат такие вредные примеси, как сера, фосфор и цинк.

Флотационные концентраты, получаемые из пылей доменного (ДЦ), кислородно-конвертерного (ККЦ) и электросталеплавильного (ЭСПЦ) цехов имеют массовую долю углерода соответственно 48,6, 74,94 и 80,5 % и содержат 30,8, 14,17, 20,2 % сильномагнитной фракции, что обусловлено присутствием в концентрате магнетита. Чешуйки графита, входящие в состав железографитовой спели, загрязнены располагающимися на поверхности и в межслоевом пространстве сферическими частицами оксидов железа (рис. 1), стехиометрически соответствующих магнетиту и гематиту [4]. При этом вся проба обладает слабомагнитными свойствами ($H=42,8$ кА/м), что косвенно указывает на нахождение железоокислородных соединений в каждой чешуйке.

Таблица 2 / Table 2

Состав графитизированных пылей / Composition of graphitized dusts

Цех** / Shop**	Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	Zn	Cr	MnO	S	пмпп	C
1	62,9	59,5	4,95	1,85	0,35	0,95	0,21	0,036	0,119	0,033	0,35	0,178	10,4	10,17
2	46,8	47,8	5,37	1,42	0,45	1,1	0,35	<0,005	0,026	0,019	0,48	0,041	31,0	>30,0
3	53,9	69,3	3,45	0,45	0,66	1,06	0,55	<0,005	0,027	0,037	0,37	0,042	30,3	>30,0

**1. Доменный Цех / Blast Furnace Shop; 2. Кислородно-конвертерный цех / Oxygen Converter Shop; 3. Электросталеплавильный цех / Electrosteel smelting shop

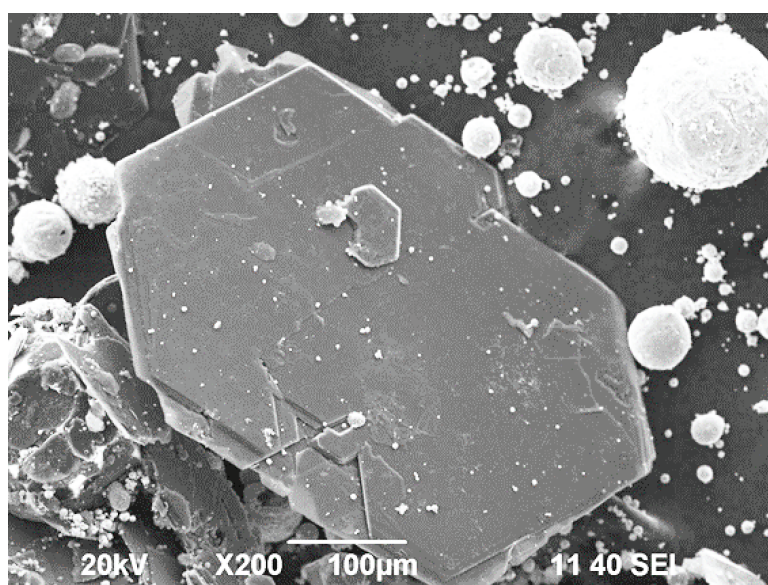
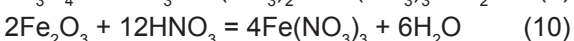
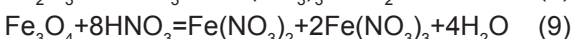
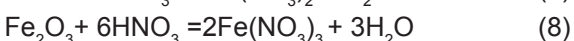
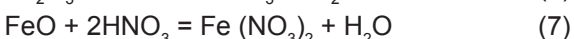
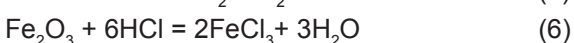
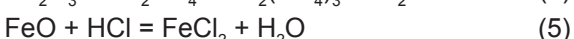
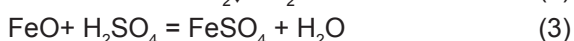
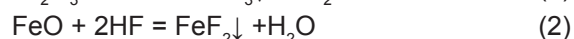
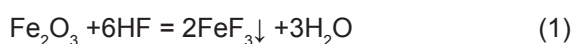
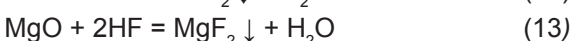
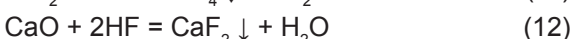
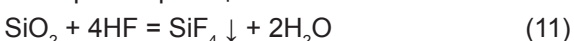


Рис. 1. Микрофотография частицы графита (а) в окружении железоокислородных частиц (б) сферической формы / **Fig. 1.** Microphotograph of a graphite particle (a) surrounded by iron-oxygen particles (b) of spherical shape

Таким образом, основная задача, стоящая при очистке концентрата флотации киш-графита до продуктов высокого качества – это растворение оксидных форм железа. Для выщелачивания магнетита могут быть применены сильные кислоты и, как показано в исследованиях [1; 10] – плавиковая кислота, в [12] – смесь плавиковой и серной кислот. Ниже представлены возможные реакции растворения оксидов железа разной валентности этими кислотами:



Учитывая, что по данным электронно-микроскопического анализа, представленным в статье [4], в составе примесей в небольшом количестве присутствуют силикатные фазы, использование плавиковой кислоты должно повысить эффективность обеззоливания графитовых концентратов за счёт растворения этих фаз по реакциям:



Согласно реакциям (1), (2), (11)–(13), плавиковая кислота вступает в реакцию с FeO, Fe₂O₃, CaO, MgO, с образованием осадка. Для уменьшения образования осадка и перевода загрязняющих примесей в раствор, к плавиковой кислоте может быть добавлено небольшое количество разбавленной соляной, азотной или серной кислот [18].

Данное исследование было направлено на сравнение эффективности обеззоливания графитового концентрата флотации металлургической спели с использованием раство-

ров серной и плавиковой кислот и их смесей между собой и в сравнении с эффективностью действия растворов азотной и соляной кислот той же концентрации.

Методология и методы исследования. Объектом исследования являлся флотационный концентрат, полученный из графитизированной спели кислородно-конвертерного цеха. Характеристика концентрата дана в табл. 3.

Задача проведения эксперимента – выбор параметров, обеспечивающих максимальное снижение зольности. Изменение вещественного состава концентрата после выщелачивания оценивалось также по изменению содержания магнитной фракции (H=42,8 кА/м). Чистоту обеззоленных продуктов и чешуек графита проверяли, просматривая препарат под микроскопом. Оптико-микроскопический анализ препаратов графита до и после обработки его кислотами проводили на установке Минерал С7 SIAMS с управляющей программой Photolab в отражённом свете.

При проведении экспериментов изучили влияние следующих параметров: вид кислоты, соотношение H₂SO₄:HF, концентрация раствора, продолжительность выщелачивания. Постоянными факторами были температура окружающей среды – 20 °С, соотношение Ж:Т = 1:10. После смешения графитового концентрата с раствором кислоты происходило нагревание системы, обусловленное выделением тепла при экзотермических реакциях. Амплитуда перемешивания 2 мм, количество встряхиваний 200 мин⁻¹. Масса навески концентрата для опыта – 5 г. Выщелачивание проводили в статическом режиме. Экспериментальное изучение выщелачивания с использованием плавиковой кислоты проводили в полипропиленовой ёмкости. Обеззоленный графит (нерастворимый остаток) отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» с промывкой остатка на фильтре водой. Зольность определяли по ГОСТ 17818.4-90. Использованные кислоты H₂SO₄, HCl, HNO₃ имели марку (хч), HF (ч) ГОСТ 10484-78.

Таблица 3 / Table 3

Характеристика концентрата флотации спели ККЦ / Characterization of sintered flotation concentrate OCS

Показатели / Indicators	Массовая доля С, % / Mass fraction C, %			Содержание сильномагнитной фракции, % / Content of highly magnetic fraction, %			
Значения / Values	78			24			
Показатели / Indicators	Гранулометрический состав в % по фракциям в мкм / Particle size distribution in % by fractions in microns						
	+700	700–400	400–315	315–160	160–74	74–44	44–0
Значения / Values	5,2	20,6	5,5	40,8	19,1	4,7	4,1

Термодинамический расчёт проведён с использованием констант из базы данных «ТКВ» [19] по формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в кДж/моль.

Результаты исследования. Сравнение эффективности выщелачивания разными

кислотами проводилось на растворах с концентрацией кислоты 10 %. На диаграмме (рис. 2) представлены относительные потери массы навески графитового концентрата и снижение содержания сильномагнитной фракции в ней после выщелачивания.

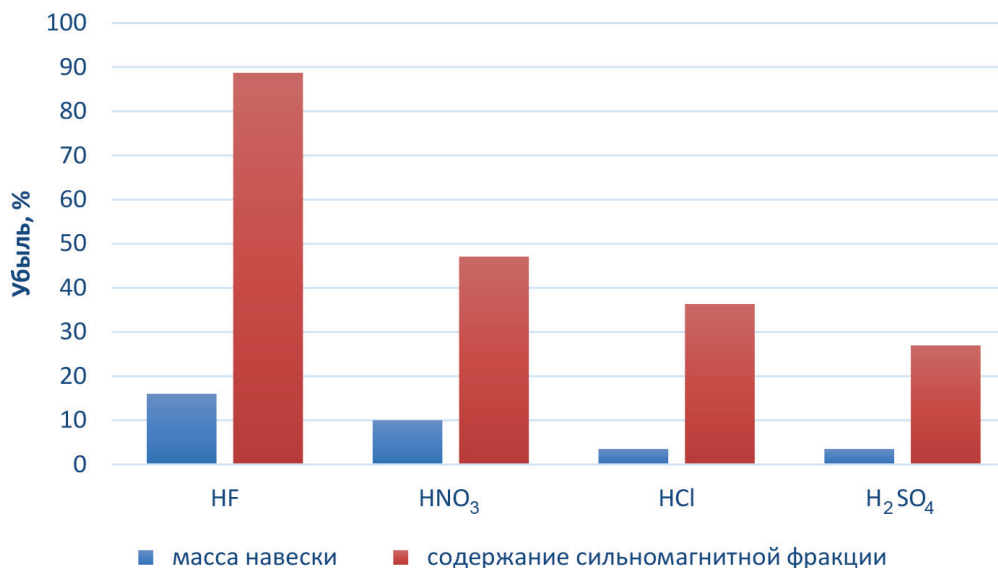


Рис. 2. Сравнение показателей выщелачивания концентрата 10 % растворами кислот в течение 120 мин / **Fig. 2.** Comparison of concentrate leaching with 10 % acid solutions for 120 min

Наибольшее изменение показателей наблюдали при использовании плавиковой кислоты, что свидетельствует о способности 10 %-го раствора HF растворять магнетит.

Термодинамический расчёт для реакции (1) и (2) в водном растворе HF при изменении температуры от 20 до 100 °C даёт значения энергии Гиббса в диапазонах, соответственно, от -93,178 до -89,938 кДж/моль и от -225,074 до -187,702 кДж/моль, что показывает возможность самопроизвольного протекания реакций.

Убыль массы навески (см. рис. 2), в целом, коррелирует со снижением содержания магнитной фракции. Увеличение значений этих показателей наблюдается в ряду H₂SO₄, HCl, HNO₃, HF.

Оптико-микроскопический анализ продуктов обработки флотационных концентратов кислотами подтверждает эффективность применения плавиковой кислоты для обеззоливания техногенного графита. Чешуйки графита после обработки фтористоводородной кислотой имеют чистую блестящую поверхность (рис. 3а). В поле микроскопа не наблюдаются сферообразные частицы, характерные для железокислородных фаз. При

применении соляной кислоты, поверхность графитовых чешуек выглядит испещрённой, гладкие блестящие поверхности встречаются редко (рис. 3в). В случае кислородсодержащих кислот (рис. 3б, г), наблюдаются железокислородные фазы, продукты коррозии и признаки разъедания сферообразных частиц. Вероятно, в случае азотной кислоты значительное снижение массовой доли сильномагнитной фракции объясняется окислением частиц магнетита и превращением их в слабомагнитные минеральные формы.

Однофакторные эксперименты (рис. 4а) показали, что с увеличением концентрации плавиковой кислоты в выщелачивающем растворе, эффективность обеззоливания снижается. При начальной зольности 22 % она снижается в случае использования 5 % раствора на 28,7 %, а в случае использования 40 % раствора на 12,7 %. Лучший результат в серии опытов получен при использовании 10 %-го раствора HF: зольность понизилась на 38 отн. %.

Изменение соотношения жидкое:твёрдое (Ж:Т) позволило в качестве рационального значения зафиксировать соотношение 1:10 (рис. 4б).

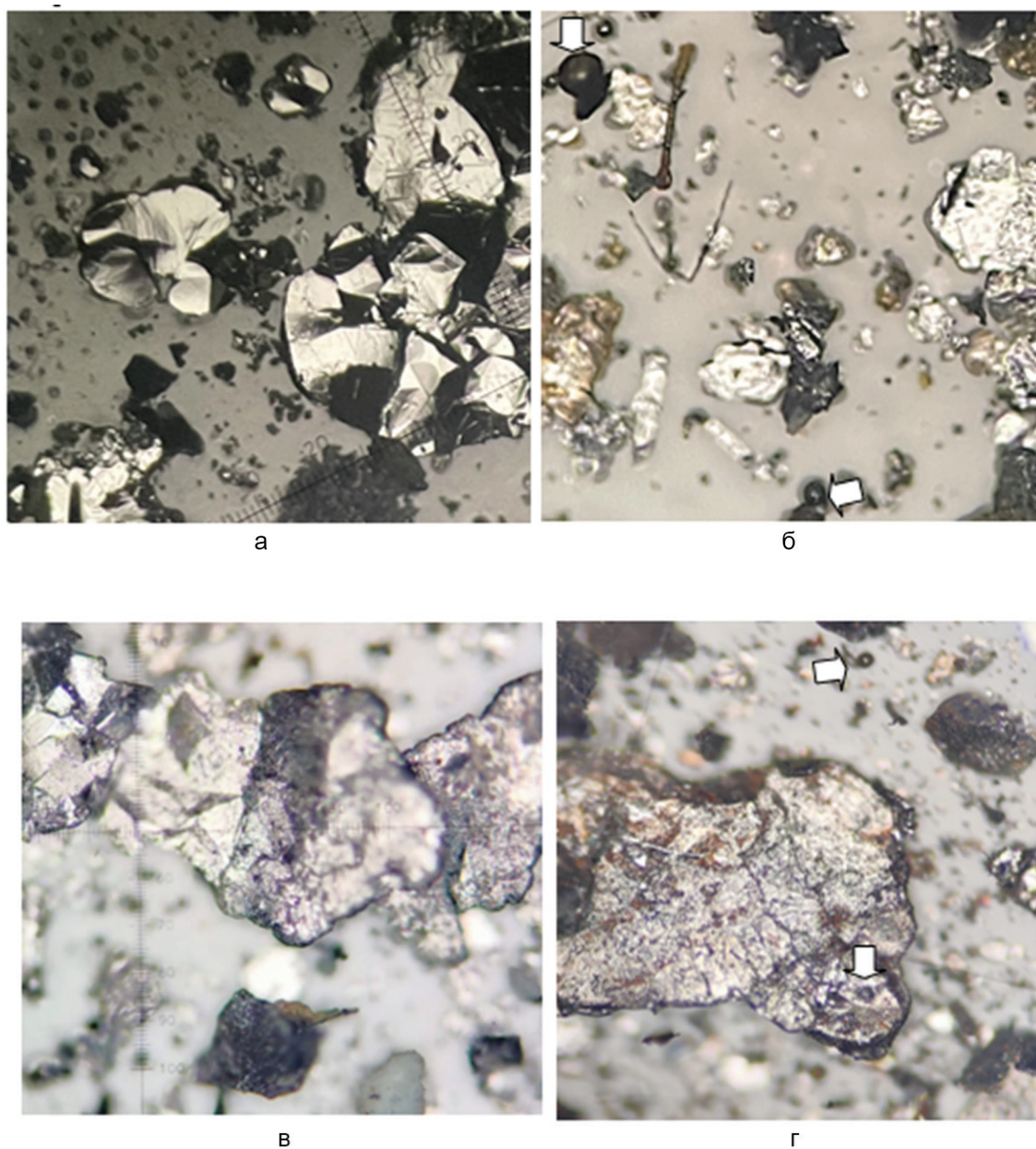


Рис. 3. Фотографии (увеличение $\times 100$) концентрата после выщелачивания: а – HF; б – H_2SO_4 ; в – HCl; г – HNO_3 (стрелками отмечены сферические образования) / **Fig. 3.** Photographs (magnification $100\times$) of the concentrate after leaching: а – HF; б – H_2SO_4 ; в – HCl; г – HNO_3 (arrows indicate spherical formations)

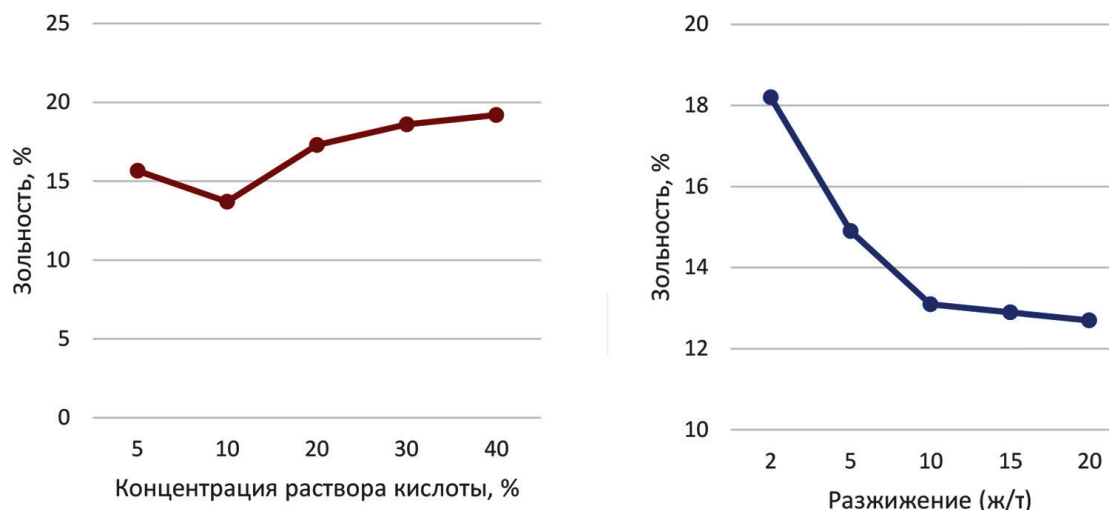


Рис. 4. Влияние концентрации раствора плавиковой кислоты (а) и соотношения жидкое: твёрдое (б) на снижение зольности графитового концентрата / **Fig. 4.** Effect of hydrofluoric acid solution concentration (a) and liquid:solid ratio (b) on graphite concentrate ash content reduction

На данном этапе исследования относительно невысокие показатели снижения зольности объясняются, прежде всего, наличием значительной части железокислородных включений в межслоевом пространстве чешуек графита, доступ кислоты к которым ограничен. То есть, растворяются преимущественно свободные зольные частицы и зольные частицы на поверхности чешуек.

В соответствии с поставленной задачей, изучили эффективность влияния добавки плавиковой кислоты в выщелачивающий сернокислотный раствор. Серная кислота выбрана из соображений более высокого отрицательного значения рассчитанной энер-

гии Гиббса реакций с оксидами железа (3) -127,218 КДж/моль и (4) -1527,087 КДж/моль по сравнению с реакциями с соляной кислотой (5) -134,21 КДж/моль и (6) -14,13 КДж/моль в стандартных условиях.

Из графиков на рис. 5 видно, что увеличение добавки более 1 % не приводит к значительному уменьшению зольности, при этом магнитная фракция продолжает снижаться пропорционально повышению процентной доли плавиковой кислоты. Снижение содержания сильномагнитной фракции с коэффициентом корреляции близким к единице аппроксимируется уравнением линейной зависимости.

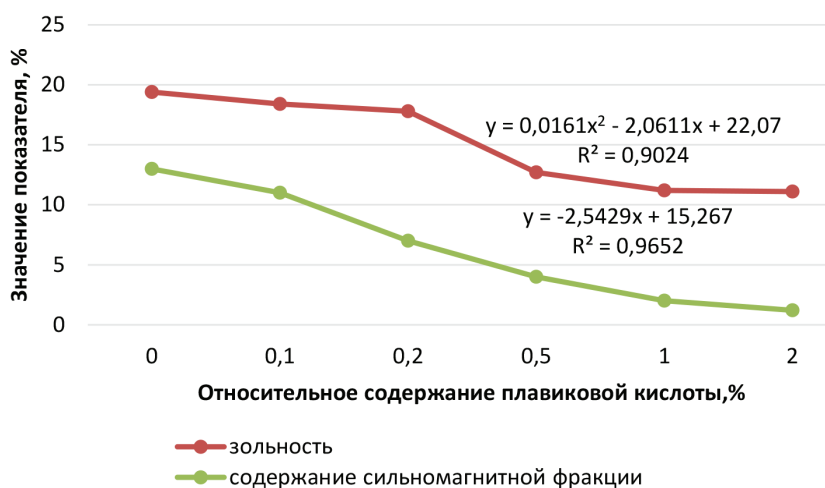


Рис. 5. Влияние доли HF в 10 % выщелачивающем растворе H_2SO_4 на показатели обеззоливания графитового концентрата / **Fig. 5.** Effect of HF fraction in 10 % H_2SO_4 leaching solution on graphite concentrate decontamination parameters

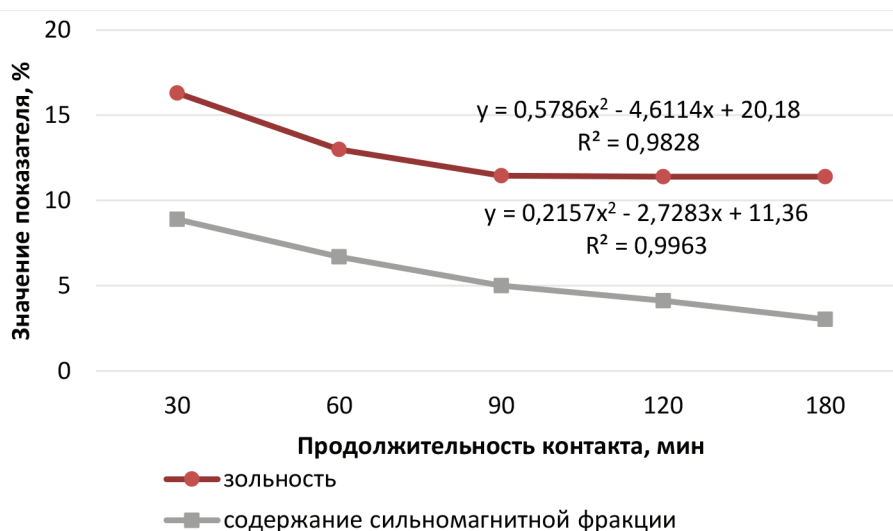


Рис. 6. Влияние продолжительности выщелачивания раствором 10 % H_2SO_4 и 1 % HF на показатели обеззоливания графитового концентрата / **Fig. 6.** Effect of the duration of leaching with a solution of 10 % H_2SO_4 and 1 % HF on the deashing of graphite concentrate

Представленные на рис. 6 зависимости показателей обеззоливания от времени обработки при соотношении ж:т = 10:1 показывают, что процесс характеризуется приростом снижения зольности в течение 90 мин перемешивания. Дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к снижению зольности, но происходит уменьшение содержания сильномагнитной фракции.

Установленное противоречие между остановкой снижения зольности и продолжающимся снижением содержания магнитной фракции требует дополнительного изучения.

Выводы. В вещественном составе зольных примесей графитизированных металлургических пылей, а следовательно, и графитового концентрата, полученного из этих пылей флотацией, преобладают оксиды железа, которые обуславливают магнитность частиц спели. Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволяют в качестве операции доводки графитовых флотационных концентратов, полученных из графитизированной пыли кислородно-конвертерного цеха, использовать кислотное выщелачивание с применением плавико-

вой кислоты, как основного реагента, так и в виде добавки её в раствор серной кислоты. При добавлении плавиковой кислоты до концентрации 1 %-го к 10 %-му раствору серной кислоты наблюдали снижение зольности концентрата после 90 мин контакта навески с выщелачивающим раствором с 22,0 до 11,2 %.

На данном этапе исследований большее снижение зольности не достигнуто ни при увеличении времени контакта, ни при повышении доли HF в растворе H_2SO_4 . Дальнейшее снижение зольности без дополнительной дезинтеграции затруднено из-за нахождения зольных железокислородных включений в межслоевом пространстве частиц техногенного графита.

Полученные закономерности выщелачивания железосодержащих примесей из концентрата флотации графитовой спели кислородно-конвертерного цеха могут быть использованы при разработке технологических режимов выщелачивания пылей других участков металлургического производства. Для более эффективного снижения зольности перед выщелачиванием необходима дезинтеграция концентрата.

Список литературы

1. Борбат В. Ф., Адеева Л. Н., Чариков Э. О. Анализ возможности процесса фторидной переработки золы ТЭЦ // Вестник Омского университета. 2003. № 3. С. 37–39.
2. Гильманшина Т. Р., Королева Г. А., Лыткина С. И. Разработка способов десульфурации скрытокристаллического графита // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. 2020. Т. 8, № 1. С. 21–25.
3. Молчанов В. П., Медков М. А. Разработка технологии очистки природного графита России от примесей с применением методов пиро-гидрометаллургии // Труды Всероссийского ежегодного семинара

по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, 2019. С. 410–413.

4. Фадеева Н. В., Орехова Н. Н., Колодежная Е. В., Нигматова Н. Н. Исследование физико-химических закономерностей процесса флотации графитовой спели // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2022. № 4. С. 37–46.

5. Фадеева Н. В., Орехова Н. Н., Горлова О. Е. Опыт переработки графитосодержащей пыли металлургического производства // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75, № 5. С. 632–639.

6. Щипцов В. В. Графитоносные рудные районы Фенноскандинавского щита // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2022. № 2. С. 33–49.

7. Bu X., Tong Z., Bilal M., Ren X., Ni M., Ni C., Xie G. Effect of ultrasound power on HCl leaching kinetics of impurity removal of aphanitic graphite // Ultrasonics Sonochemistry. 2023. No. 95. P. 106–115.

8. Chehreh Chelgani S. et al. A review of graphite beneficiation techniques // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2016. Vol. 37, no. 1. P. 58–68.

9. Dan L., Maslov V., Trofimova L., Cios G. The Formation, Properties and Use of Dispersed Iron-Graphite Metallurgical Waste // Journal of Casting & Materials Engineering. 2022. Vol. 6, no. 4. P. 81–91.

10. Frenier W. W., Growcock F. B. Mechanism of iron oxide dissolution – A review of recent literature // Corrosion. 1984. Vol. 40, no. 12. P. 663–668.

11. Jara A. D., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review // International Journal of Mining Science and Technology. 2019. Vol. 29, no. 5. P. 671–689.

12. Kuzin A. V., Gorichev I. G., Lainer Y. A. Stimulating effect of phosphate ions on the dissolution kinetics of iron oxides in an acidic medium // Russian Metallurgy (Metally). 2013. Vol. 20. P. 652–657.

13. Li J., Liu R., Ma L., Wei L., Cao L., Shen W., Huang Z. Combining multiple methods for recycling of Kish graphite from steelmaking slags and oil sorption performance of Kish-based expanded graphite // ACS omega. 2021. Vol. 6, no. 14. P. 9868–9875.

14. Mustika D., Torowati T., Dimiyati A., Sudirman S., Fisli A., Joni I. M., Langenati R. Purification of Indonesian Natural Graphite as Candidate for Nuclear Fuel Matrix by Acid Leaching Method: Chemical Characterization // Urania: Jurnal Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir. 2020. Vol. 26, no. 3. P. 157–176.

15. Peng W., Qiu Y., Zhang L., Guan J., Song S. Increasing the Fine Flaky Graphite Recovery in Flotation via a Combined Multiple Treatments Technique of Middlings // Minerals. 2017. Vol. 7. P. 208.

16. Syarifuddin F., Florena F. F., Hanam E. S., Trisko N., Kustiyanto E., Enilisiana E., Arinton G Syarifuddin F. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia) // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1712, no. 1. P. 121–131.

17. Zhao S., Cheng S., Xing B., Ma M., Shi C., Cheng G., Zhang C. High efficiency purification of natural flake graphite by flotation combined with alkali-melting acid leaching: application in energy storage // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P. 4212–4223.

18. Способ очистки графита. URL: <http://www.sungraf.net/newsshow-131-248-1.html> (дата обращения: 11.09.2023). Текст: электронный.

19. Термические константы веществ. URL: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.plshow=welcom.html&ysclid=lnw5zcdg4e519215504> (дата обращения: 14.08.2023). Текст: электронный.

References

1. Borbat V. F., Adeeva L. N., Charikov E. O. Analysis of the possibility of the process of fluoride processing of TPP ash. Bulletin of the Omsk University, no. 3, pp. 37–39, 2003. (In Rus.).

2. Gilmanshina T. R., Koroleva G. A., Lytkina S. I. Development of methods for desulfurization of hidden crystalline graphite. Mashinostroenie: network electronic scientific journal, vol. 8, no. 1, pp. 21–25, 2020. (In Rus.).

3. Molchanov V. P., Medkov M. A. Development of technology for purification of natural graphite of Russia from impurities using pyro-hydrometallurgy methods. Proceedings of the All-Russian Annual Workshop on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow: V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences 2019. (In Rus.).

4. Fadeeva N. V., Orekhova N. N., Kolodezhnaya E. V., Nigmatova N. N. Study of physical and chemical regularities of the flotation process of graphite spelt. Bulletin of the MSTU named after G. I. Nosov, no. 4, pp. 37–46, 2022. (In Rus.).

5. Fadeeva N. V., Orekhova N. N., Gorlova O. E. Experience in processing of graphite-containing dust of metallurgical production. Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information, vol. 75, no. 5, pp. 632–639, 2019. (In Rus.).

6. Schiptsov V. V. Graphite-bearing ore districts of the Fennoscandinavian Shield. Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, no. 2, pp. 33–49, 2022. (In Rus.).

7. Bu X., Tong Z., Bilal M., Ren X., Ni M., Ni C., Xie G. Effect of ultrasound power on HCl leaching kinetics of impurity removal of aphanitic graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*, no. 95, 106–115, 2023. (In Eng.).
8. Chehreh Chelgani S. A review of graphite beneficiation techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 37, no. 1, pp. 58–68, 2016. (In Eng.).
9. Dan L., Maslov V., Trofimova L., Cios G. The Formation, Properties and Use of Dispersed Iron-Graphite Metallurgical Waste. *Journal of Casting & Materials Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 81–91, 2022. (In Eng.).
10. Frenier W. W., Growcock F. B. Mechanism of iron oxide dissolution – A review of recent literature. *Corrosion*, vol. 40, no. 12, pp. 663–668, 1984. (In Eng.).
11. Jara A. D., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, vol. 29, no. 5, pp. 671–689, 2019. (In Eng.).
12. Kuzin A. V., Gorichev I. G., Lainer Y. A. Stimulating effect of phosphate ions on the dissolution kinetics of iron oxides in an acidic medium. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2013, pp. 652–657, 2013. (In Eng.).
13. Li J., Liu R., Ma L., Wei L., Cao L., Shen W., Huang Z. Combining multiple methods for recycling of Kish graphite from steelmaking slags and oil sorption performance of Kish-based expanded graphite. *ACS omega*, vol. 6, no. 14, pp. 9868–9875, 2021. (In Eng.).
14. Mustika D., Torowati T., Dimiyati A., Sudirman S., Fisli A., Joni I. M., Langenati R. Purification of Indonesian Natural Graphite as Candidate for Nuclear Fuel Matrix by Acid Leaching Method: Chemical Characterization. *Urania: Jurnal Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir*, vol. 26, no. 3, pp. 157–176, 2020. (In Eng.).
15. Peng W., Qiu Y., Zhang L., Guan J., Song S. Increasing the Fine Flaky Graphite Recovery in Flotation via a Combined Multiple Treatments Technique of Middlings. *Minerals*, vol. 7, pp. 208–218, 2017. (In Eng.).
16. Syarifuddin F., Florena F. F., Hanam E. S., Trisko N., Kustiyanto E., Enilisiana E., Arinton G. Syarifuddin F. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing, vol. 1712, no. 1, pp. 121–131, 2016. (In Eng.).
17. Zhao S., Cheng S., Xing B., M., Shi C., Cheng G., Zhang C. High efficiency purification of natural flake graphite by flotation combined with alkali-melting acid leaching: application in energy storage. *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 21, pp. 4212–4223, 2022. (In Eng.).
18. Method of graphite purification. Electronic resource. Web. 11.09.2023. <http://www.sungraf.net/newsshow-131-248-1.html>. (In Eng.).
19. Thermal constants of substances. (msu.su). Web. 14.08.2023. <https://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.plshow=welcom.html&ysclid=lnw5zcdg4e519215504> (In Eng.).

Информация об авторах

Орехова Наталья Николаевна, д-р техн. наук, доцент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; n_orehova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3507-5198>. Область научных интересов: обогащение природного и техногенного минерального сырья, извлечение металлов из растворов, геоэкология.

Фадеева Наталья Владимировна, канд. техн. наук, доцент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; natali_fadeeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9291-9927>. Область научных интересов: обогащение природного и техногенного графит-содержащего минерального сырья.

Зинченко Андрей Андреевич, студент 4 курса кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; isaeva.ls@mail.ru. Область научных интересов: обогащение природного и техногенного минерального сырья.

Исаева Лидия Сергеевна, студент 2 курса кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; andrej-zinchenko@list.ru. Область научных интересов: обогащение природного и техногенного минерального сырья.

Information about the authors

Orekhova Natalia N., doctor of technical sciences, associate professor, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia; n_orehova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3507-5198>. Research interests: enrichment of natural and man-made mineral raw materials, extraction of metals from solutions, geocology.

Fadeeva Natalia V., candidate of technical sciences, associate professor, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia; natali_fadeeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9291-9927>. Research interests: enrichment of natural and man-made graphite-containing mineral raw materials.

Zinchenko Andrey A., 4th year student, Geology, Surveying and Mineral Processing department, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia; isaeva.ls@mail.ru. Research interests: enrichment of natural and man-made mineral raw materials.

Isaeva Lidiya S., 2nd year student, Geology, Surveying and Mineral Processing department, Magnitogorsk State Technical University named after G. I. Nosov, Magnitogorsk, Russia; andrej-zinchenko@list.ru. Research interests: enrichment of natural and man-made mineral raw materials.

Вклад авторов в статью

Н. Н. Орехова – руководство исследованиями, анализ теории и практики химического обеззоливания графита, термодинамическое обоснование выбора кислот, разработка методологии исследования, сбор материалов, библиографии, написание текста.

Н. В. Фадеева – обогащение графитизированной пыли, наработка концентрата, микроскопические исследования продуктов, обзор литературы, корректировка текста.

А. А. Зинченко – выполнение и обработка результатов факторного эксперимента.

Л. С. Исаева – выполнение эксперимента по выщелачиванию концентрата, магнитный анализ продуктов.

The authors` contribution to the article

N. N. Orekhova – research management, analysis of theory and practice of chemical dehydration of graphite, thermodynamic justification of acid selection, development of research methodology, collection of materials, bibliography, text writing.

N. V. Fadeeva – enrichment of graphitized dust, concentrate production, microscopic studies of products, literature review, text correction.

A. A. Zinchenko – fulfillment and processing of the results of the factor experiment.

L. S. Isaeva – performance of the experiment on concentrate leaching, magnetic analysis of products.

Для цитирования

Орехова Н. Н., Фадеева Н. В., Зинченко А. А., Исаева Л. С. Исследование процесса кислотного обеззоливания концентрата флотации графитизированной металлургической пыли // Вестник Забайкальского государственного университета. 2023. Т. 29, № 4. С. 73–84. DOI: 10.21209/2227-9245-2023-29-4-73-84.

For citation

Orekhova N. N., Fadeeva N. V., Zinchenko A. A., Isaeva L. S. Investigation of acid dezolization process of graphitized metallurgical dust flotation concentrate // Transbaikal State University Journal. 2023. Vol. 29, no. 4. P. 73–84. DOI: 10.21209/2227-9245-2023-29-4-73-84.