

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.11>

УДК 54.05

МАКЄЄВА І. С., КИСЛОВА О. В., ПАТЛУН Д. В.,
ХОМЕНКО В. Г., НІКУЛІН Д. О.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

РОЗРОБКА МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ

Мета. Аналіз ефективності хімічного очищення зразків природного графіту за допомогою мінеральних кислот та їх сумішей з додаванням амоній фториду.

Методика. Очищення природних зразків графіту здійснювали шляхом їх обробки розчинами нітратної або сульфатної кислот з додаванням амоній фториду. Рівень очищення графіту визначали методом озолення його наважки в муфельній печі до постійної маси при температурі 1050 °С. Хімічний склад домішок у зразках графіту встановлено за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу з використанням спектрометра Oxford Instruments X-Supreme 8000 (Великобританія).

Результати. Було апробовано кілька методів хімічного очищення графітових матеріалів, зокрема марок GAK-2 та GUPG-92 за допомогою мінеральних кислот різного складу. Проведено аналіз графітових зразків до та після хімічного очищення. Встановлено, що запропонований метод очистки розчином $H_2SO_4+NH_4F$ дозволяє одержати графіт чистотою 99,97% для марки GAK-2 за одну стадію обробки та 99,44% для марки GUPG-92 за дві стадії обробки.

Наукова новизна. Результати рентгено-флуоресцентного та гравіметричного аналізу очищеного графіту підтверджують високу ефективність запропонованого методу кислотної обробки в присутності добавки амоній фториду для очищення вибраних зразків. Вперше ефективне очищення графіту було виконано за допомогою розбавлених розчинів кислот.

Практична значимість. Хімічно очищений графіт має ключове значення для розвитку технологій промислового виробництва сировини для літій-іонних акумуляторів та новітніх матеріалів, таких як графен. Розробка ефективних методів хімічної очистки сприяє зниженню витрат при отриманні графіту високої чистоти.

Ключові слова: графіт; хімічна очистка; зольність; мінеральні кислоти; амоній фторид.

Вступ. Завдяки високій електропровідності, пластичності та механічній міцності графіт використовується в різних галузях промисловості, зокрема для виготовлення акумуляторних батарей, мастильних матеріалів, графіто-керамічних виробів, у ливарній справі, атомній енергетиці та аерокосмічній галузі. Це сприяє значному зростанню попиту на графіт та обсягів його виробництва [1].

Україна має чотири графітоносні райони, проте основна переробка графітових руд здійснюється переважно на Заваллівському графітовому комбінаті. Випускається широкий асортимент марок графіту для різних галузей промисловості (тигельний, елементний, ливарний, електровугільний, акумуляторний та ін.). Основною сировиною є велико-лускатий графіт з високо-впорядкованою структурою. Його добувають з руди, що представляє собою каолінізовані гнейси, які містять біотит, хлорит, гранат, піроксен, кварц, силіманіт. Вміст графіту в руді знаходиться в межах 5–7%. Він представлений великими лусками, об'єднаними в голки та стрічки розміром 4–6 мм, які тісно зрощені між собою та з іншими мінералами. Збагачення руд здійснюється флотацією та хімічними методами. В результаті отримують промисловий концентрат з вмістом високоякісного графіту до 90–99% для різних марок [2].

Великі обсяги малозольного графіту необхідні для виготовлення акумуляторів електромобілів. Для матеріалу анода можна використовувати як природний, так і синтетичний графіт, який повинен бути очищений до рівня, де вміст основної речовини перевищує 99,95%. Наразі не існує економічно вигідної альтернативи цьому матеріалу. У порівнянні з синтетичним графітом, природний лускатий графіт має більш впорядковану кристалічну

структуру, вищі показники електро- та теплопровідності, що сприяє зниженню вартості літій-іонних акумуляторів [3].

Постановка завдання. Основним завданням даного дослідження було удосконалення методів хімічного доочищення промислових зразків графіту GAK-2 та GUPG-92 з Заваллівського родовища для отримання малозольного графіту високої якості.

Результати дослідження. Процес збагачення графітової руди включає ряд послідовних операцій [4]:

- подрібнення руди в щічних та конусних подрібнювачах;
- помел подрібненої руди мокрим способом в кульових млинах до отримання частинок розміром до 74 мкм, що становлять 50–60% об'єму;
- флотація з шістьма перечистками;
- сушіння в сушильному барабані;
- хімічне збагачення графітового концентрату;
- кінцеве подрібнення продукту в агрегатах для помелу.

Основними напрямками доочистки збагаченого природного графіту є термічне випалювання, газотермічне рафінування та хімічна обробка [5].

Термічне очищення графіту полягає в випалюванні забруднень та домішок графіту при високих температурах (2500–3000 °С) без доступу повітря, тоді як газотермічне рафінування графіту відбувається під впливом високих температур у спеціальній атмосфері газів (аргон, водень або метан). Обидва методи є енергоємними, потребують значних капіталовкладень та мають досить складне виробництво [4, 5].

Методи хімічної очистки включають обробку графіту сумішшю мінеральних кислот (плавиковою кислотою або фторвмісними солями в комбінації з сульфатною або нітратною кислотами) або спікання з лугом з подальшим промиванням водою. Для отримання графітів високого ступеня чистоти застосовують комбіновані методи та багатоступінчасте очищення. Проте вартість хімічно очищеного графіту значно нижча вартості графіту, очищеного за високих температур [6, 7].

На Заваллівському графітовому комбінаті виробляють широкий асортимент марок кристалічного графіту. Для тестування у цій роботі були обрані зразки двох марок: GAK-2 та GUPG-92.

Графіт GAK-2 з вмістом вуглецю понад 99% застосовується як добавка для виготовлення активних мас лужних акумуляторів та мас для графітованих антифрикційних виробів із кольорових металів. Графіт марки GUPG-92, який містить 92% вуглецю, використовується для виготовлення ливарних покриттів, мастил, у порошковій металургії [2].

Виготовлення сучасних акумуляторів потребує високого ступеня очистки графіту з вмістом вуглецю понад 99,95%. З метою одержання високоочищеного графіту, придатного для використання у виробництві літій-іонних акумуляторів, була досліджена можливість доочищення графітів марок GUPG-92 та GAK-2. Вибір марки графіту GUPG-92 був обумовлений його низькою вартістю у порівнянні з GAK-2.

Загальна характеристика досліджуваних зразків графіту щодо ступеня їх чистоти та розміру частинок наведена нижче (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика марок графіту

Марка	Вміст вуглецю, %	Зольність, %	Гранулометричний склад, %		
			+300 мкм	+150 мкм	+75 мкм
GUPG-92	92,67	7,33	22	98	99
GAK-2	99,19	0,81	-	15	60

Як свідчать наведені в табл. 1 дані, графіт марки GAK-2 є дрібнодисперсним і має достатньо високий ступінь чистоти, тоді як графіт марки GUPG-92 потребує ретельного доочищення. Для досягнення рівня чистоти понад 99,95% була проведена хімічна доочистка обох марок графіту.

Обрана хімічна технологія очистки базується на здатності кислот розчиняти значну кількість мінеральних домішок, присутніх в графіті [8]. Кислотну обробку зразків графіту проводили з використанням розведених розчинів мінеральних кислот з масовою часткою 20%: нітратної кислоти, а також розчинів нітратної або сульфатної кислот з додаванням амоній фториду ($\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ або $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$ відповідно).

Ефективність очистки зразків оцінювали за їх зольністю, яку визначали шляхом озолення наважки графіту в муфельній печі до постійної маси при температурі 1050 °С.

Зольність зразку графіту (X) у відсотках розраховували за формулою (1):

$$X = \frac{m}{M} \cdot 100, \quad (1)$$

де m – маса зольного залишку;
 M – маса наважки графіту.

В табл. 2 наведено величину зольності зразків графіту після хімічної обробки різними сумішами.

Таблиця 2

Оцінка ефективності очистки графітів

Марка графіту	Метод очистки	Вуглець, %	Зольність, %
GUPG-92	HNO_3	94,20	5,80
	$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$	99,01	0,99
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$	98,97	1,03
GAK-2	HNO_3	99,78	0,22
	$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$	99,97	0,03
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$	99,98	0,02

Процес хімічної очистки полягає в розчиненні неорганічних домішок на поверхні частинок графіту при їх взаємодії з кислотами. Хімічне очищення графіту відбувається на межі твердої та рідкої фаз, тому цей процес можна розглядати як гетерогенну реакцію.

Хімічна обробка графітових концентратів нітратною кислотою призводить до незначного зниження зольності: з 7,33 до 5,8% та з 0,81 до 0,22% для графітів марок GUPG-92 та GAK-2 відповідно. Це зумовлено високою хімічною стійкістю залишків біотит-гранатових гнейсів та інших сульфідних і оксидних мінералів на поверхні графіту. З метою руйнування структури мінералів та їх подальшого розчинення в мінеральних кислотах в роботі запропоновано використання добавки амоній фториду.

Застосування нітратної або сульфатної кислот з амоній фторидом дозволяє значно зменшити вміст золи в графітах, приблизно до 1% для графіту марки GUPG-92 та 0,02% для GAK-2. Досягнення чистоти 99,98% для графіту GAK-2 з початковою зольністю 0,81% можливо за один цикл кислотної обробки.

Графіт марки GUPG-92 з початковою золою 7,33% за один цикл хімічної обробки очистили до вмісту вуглецю біля 99%. Другий цикл хімічної обробки було проведено сумішшю сульфатної кислоти з амоній фторидом з нижчими концентраціями компонентів. Ступінь очищення збільшився до 99,44%, проте потрібного рівня очистки досягти не вдалось.

Застосування рентгено-флуоресцентного аналізу дозволило проаналізувати якісний та кількісний склад досліджуваних зразків графіту до та після хімічної обробки (рис. 1 та табл. 3 та 4).

Згідно з рис. 1 зольні залишки обох промислових зразків графіту переважно містили високу концентрацію заліза. Графіт марки GUPG-92 також містить високі концентрації таких елементів, як Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, які є складовими біотит-гранатових гнейсів та інших сульфідних і оксидних мінералів. У зразку GAK-2, який додатково очищується виробником, кількість цих елементів є значно меншою. Проте спостерігається висока інтенсивність сигналів таких елементів, як Cr та Ni. Вони, як правило, містяться у нержавіючій сталі, з якої виготовляється хімічне обладнання. Тому збільшення концентрації Cr та Ni у графіті марки GAK-2, ймовірно, є наслідком хімічного очищення виробником.

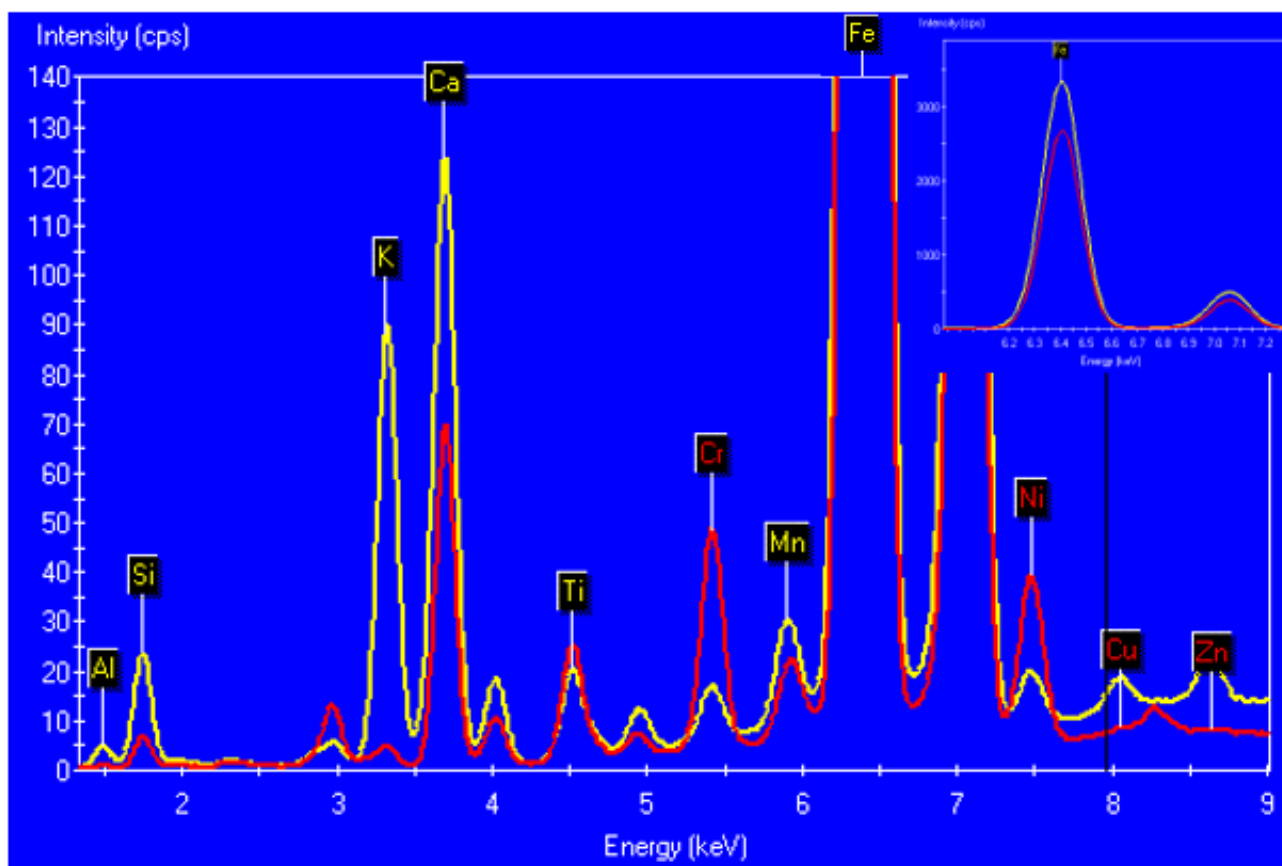


Рис. 1. РФА спектри зольних залишків зразків графіту марки GUPG-92 (жовта лінія) та GAK-2 (червона лінія) до очищення

В результаті хімічної очистки графіту марки GAK-2 вміст всіх елементів вдалося суттєво зменшити (табл. 3). Ефективність обробки нітратною кислотою була значно нижчою, ніж обробка сумішшю нітратної або сульфатної кислоти із амоній фторидом. Застосування розчину $H_2SO_4 + NH_4F$ найбільш ефективно зменшувало вміст майже всіх елементів.

Графіт марки GUPG-92 містить значно вищі концентрації домішок різних хімічних елементів, зокрема Fe, Si, Al, K, Ca. При обробці нітратною кислотою не вдалося розчинити сполуки Mg, Al, Si. Додавання NH_4F до розчину нітратної або сульфатної кислот суттєво знизило концентрацію всіх домішок (табл. 4). Проте концентрації Fe та Si залишаються високими (понад 1000 мг/кг). Варто відмітити, що вміст заліза в графіті для літій-іонних акумуляторів повинен бути меншим 50 мг/кг.

Таблиця 3

Хімічний аналіз зразків графіту GAK-2 до та після очистки, ppm (мг/кг)

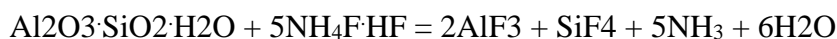
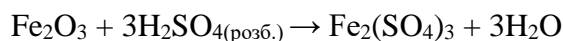
Елемент	До очищення	Після очищення		
		HNO ₃	HNO ₃ + NH ₄ F	H ₂ SO ₄ + NH ₄ F
Na	49	40,3	13,9	14,9
Mg	4	<0,1	<0,1	<0,1
Al	77	37	8,9	5,8
Si	385	380	65,4	44,5
Cl	50	15,9	22,2	17,2
K	7	9,2	0,8	0,5
Ca	73	16,7	5,0	3,0
Ti	41	11,6	1,5	0,7
V	2	<0,1	<0,1	<0,1
Cr	51	49,0	11,0	6,6
Mn	16	5,0	0,4	0,3
Fe	4269	684,8	42,7	20,0
Co	49	<0,1	<0,1	<0,1
Ni	77	62,3	9,0	8,4
Cu	4	13	0,4	<0,1
Zn	4	4	1,9	1,1

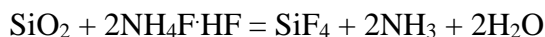
Таблиця 4

Хімічний аналіз зразків графіту GUPG-92 до та після очистки, ppm (мг/кг)

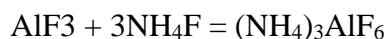
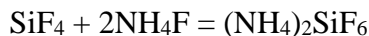
Елемент	До очищення	HNO ₃	HNO ₃ + NH ₄ F	H ₂ SO ₄ + NH ₄ F
Na	641	<0,1	6	<0,1
Mg	62	55,7	8,5	5,6
Al	2748	2643,4	396,6	332,4
Si	6349	6299	1878,8	3336,2
Cl	778	<0,1	<0,1	<0,1
K	1099	917,7	97,9	71,9
Ca	1397	213,7	32,4	38,8
Ti	208	201,4	125,3	167,5
V	41	19,6	4,2	5,7
Cr	56	27,0	12,2	8,3
Mn	178	46,2	10,5	6,7
Fe	29705	17872,7	3259,3	1430,0
Co	380	0,5	0,1	0,1
Ni	93	<0,1	26	13,9
Cu	119	<0,1	<0,1	<0,1
Zn	238	154,2	6,0	5,3

Ефективність добавки NH₄F при хімічному очищенні графіту можна пояснити так: розбавлена сульфатна кислота активно реагує зі сполуками заліза, тоді як присутність NH₄F ефективно видаляє сполуки на основі кремнію та алюмінію. Ці процеси можна описати наступними хімічними реакціями [9]:





При надлишку амоній фториду відбувається утворення розчинних комплексних сполук:



Розчинні сполуки, що утворюються в результаті дії кислот з амоній фторидом ефективно були видалені при подальшому промиванні графіту.

Висновки. В рамках даного дослідження було розроблено та апробовано методики хімічного доочищення природних графітів, які були попередньо збагачені та очищені на Заваллівському графітовому комбінаті. Експериментальне визначення зольності та аналіз вмісту критично важливих домішок за допомогою рентгено-флуоресцентного методу в зразках дозволили оцінити ефективність різних методів хімічної очистки. Особлива увага приділялася використанню мінеральних кислот у поєднанні з амоній фторидом для досягнення вищих показників чистоти графіту. Аналіз результатів показав, що оптимальні результати були досягнуті застосуванням суміші сульфатної кислоти з амонію фторидом. Зокрема, обробка графіту марки GAK-2 цією сумішшю дозволила знизити зольність до 0,02%, що свідчить про зниження загальної кількості домішок в 40 разів порівняно з вихідним станом. В той же час, графіт марки GUPG-92 із початковим вмістом золи 7,33% було очищено до рівня чистоти 98,97% у першому циклі та до 99,44% у другому циклі обробки. Однак для подальшого використання в промисловості такий рівень чистоти є недостатнім, що вказує на необхідність вдосконалення розробленої методики хімічного очищення зразків графіту з високим вмістом домішок (понад 5%).

References

1. Jara, A., Betemariam, A., Woldetinsae, G., Kim, J. (2019). Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29, 671–689. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003>.
2. Rodovyshcha hrafitu v Ukraini: zabezpechenist ta perspektyvy [Graphite deposits in Ukraine: availability and prospects]. *Блог компанії GeoGroup = GeoGroup company blog*. URL: https://geogroup.com.ua/blog/rodovyshha-grafitu-v-ukrayini-zabezpechenist-ta-perspektyvy/gad_source [in Ukrainian].
3. Chehreh Chelgani, S., Rudolph, M., Kratzsch, R., Sandmann, D., Gutzmer, J. (2016). A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Proces. and Extractive Metallurgy*, 37:1, P. 58–68. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115992>.
4. Six Methods of Beneficiation of graphite ore. URL: <https://www.linkedin.com/pulse/6-methods-beneficiation-graphite-ore-xinhaimining>.
5. High temperature method for purification of natural graphite. URL: <https://www.cfccarbon.com/news/graphite-purification-high-temperature-method.html>.

Література

1. Jara A., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019. Vol. 29, P. 671–689. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003>.
2. Родовища графіту в Україні: забезпеченість та перспективи. *Блог компанії GeoGroup*. URL: https://geogroup.com.ua/blog/rodovyshha-grafitu-v-ukrayini-zabezpechenist-ta-perspektyvy/gad_source.
3. Chehreh Chelgani S., Rudolph M., Kratzsch R., Sandmann D., Gutzmer J. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016. No. 37 (1). P. 58–68. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115992>.
4. Six Methods of Beneficiation of graphite ore. URL: <https://www.linkedin.com/pulse/6-methods-beneficiation-graphite-ore-xinhaimining>.
5. High temperature method for purification of natural graphite. URL: <https://www.cfccarbon.com/news/graphite-purification-high-temperature-method.html>.

6. Bao, C., Shi, K., Xu, P., Yang, L., Chen, H., Dai, Y., Liu, H. (2021). Purification effect of the methods used for the preparation of the ultra-high purity graphite. *Diamond and Related Materials*, 120, 108704, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108704>.

7. Jara, A., Kim, J. (2020). Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion Battery anodes. *Materials Today Communications*, 25, 101437, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101437>.

8. Kuang, J. C., Xu, H., Xie, W., Peng, S. (2013). Investigation of purification technology for aphanitic graphite by ammonium fluoride and hydrochloric acid. *Materials Science*, 27, 9–12. URL: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=201402291759188841.

9. Hak Jun Oh (2022). Purification of Graphite Concentrate by Leaching with Phosphorus Chemistry. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal. 150 p.

6. Bao C., Shi K., Xu P., Yang L., Chen H., Dai Y., Liu H. Purification effect of the methods used for the preparation of the ultra-high purity graphite. *Diamond and Related Materials*. 2021. Vol. 120. Art. 108704. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108704>.

7. Jara A., Kim J. Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion Battery anodes. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 25. Art. 101437. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101437>.

8. Kuang J. C., Xu H., Xie W., Peng S. Investigation of purification technology for aphanitic graphite by ammonium fluoride and hydrochloric acid. *Materials Science*. 2013. Vol. 27. P. 9–12. URL: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=201402291759188841.

9. Hak Jun Oh. Purification of Graphite Concentrate by Leaching with Phosphorus Chemistry. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, 2022. 150 p.

MAKYEYeva IRYNA

PhD, Associate Professor,
Department of Chemical Technologies and
Resource Saving, Kyiv National University
of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-5672-3097>
Scopus Author ID: 7003994762
Researcher ID: X-2580-2018
E-mail: makyeveva.is@knutd.com.ua

PATLUN DMYTRO

Postgraduate student,
Department of Chemical Technologies and
Resource Saving, Kyiv National University
of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-3832-1996>
E-mail: dimapatlun@gmail.com

KYSLOVA OLHA

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor,
Department of Chemical Technologies and
Resource Saving, Kyiv National University
of Technologies and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-0223-1860>
Scopus Author ID: 22034723000
E-mail: kislova.ov@knutd.com.ua

KHOMENKO VOLODYMYR

Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor,
Department of Electrochemical Power Engineering
and Chemistry, Kyiv National University of
Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-0013-8010>
Scopus Author ID: 7004402598
Researcher ID: X-2214-2018
E-mail: y.khomenko@i.ua

NICULIN DMYTRO

Postgraduate student,
Department of Chemical Technologies and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
E-mail: nikul74@gmail.com

МАКYEYEVA I. S., KYSLOVA O. V., PATLUN D. V., KHOMENKO V. G., NIKULIN D. O.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**DEVELOPMENT OF METHODS FOR IMPROVING THE EFFICIENCY
OF NATURAL GRAPHITE CHEMICAL PURIFICATION**

Purpose. *This study aims to analyze the efficiency of chemical purification processes for natural graphite samples using mineral acids and their mixtures with the ammonium fluoride.*

Methodology. *Purification of natural graphite samples was performed by their treatment with nitric and sulfuric acid solutions, supplemented with ammonium fluoride. The degree of graphite purification was assessed through the method of ashing the mass in a muffle furnace until a constant weight was achieved at 1050 °C. The chemical composition of the impurities within the graphite samples was identified by X-ray fluorescence analysis using the Oxford Instruments X-Supreme 8000 spectrometer (United Kingdom).*

Findings. *A variety of chemical purification methods for graphite materials, specifically for the GAK-2 and GUPG-92 brands, were evaluated utilizing mineral acids of diverse compositions. The graphite samples underwent analysis both before and after the chemical purification process. The investigation revealed that the proposed method of purification with $H_2SO_4+NH_4F$ solution successfully achieved graphite purity levels of 99.97% for GAK-2 in single-stage method and 99.44% for GUPG-92 in two processing stages.*

Originality. *The efficacy of the proposed method for acid treatment, particularly in the presence of an ammonium fluoride additive for the purification of selected samples, was confirmed by the X-ray fluorescence and gravimetric analysis. Notably, this study marks the first instance of employing diluted acid solutions for the effective purification of graphite.*

Practical value. *The production of chemically purified graphite holds significant relevance for advancing the technological processes involved in the industrial manufacture of raw materials essential for lithium-ion batteries and innovative materials such as graphene. The formulation and enhancement of effective chemical purification methods are instrumental in diminishing the costs associated with procuring graphite of high purity.*

Keywords: *graphite; chemical purification; ash content; mineral acids; ammonium fluoride.*