

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТА МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ**

**Морозов А.В., Жидков А.Н., Лыткина С.И., Чупров И.В., Галютин С.С.**

**Научные руководители – д.т.н. Мамина Л.И., к.т.н. Баранов В.Н.**

*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирский федеральный университет*

Основными перспективами развития современной экономики является повышение технического уровня и качества продукции за счет повышения производительности труда и внедрения передовых технологий, улучшения использования природных ресурсов, сырья, материалов, энергии на всех стадиях - от добычи до использования, создание безотходных технологических процессов и утилизация накопленных отходов.

Ежегодно добываются и используются миллионы тонн природного минерального сырья, применяемого в качестве формовочных материалов в литейном производстве. Запасы природного сырья истощаются, многие материалы становятся все более дефицитными, или не обладают необходимым качеством. Кроме того, наиболее дефицитные материалы перевозятся на тысячи километров (кварцевые песок, огнеупорные глины, бентониты, графит, циркон и др.), а это часто влечет за собой снижение качества материалов и ставит предприятия в зависимость от поставщиков. В этой связи важной задачей является изыскание эффективных способов улучшения используемых материалов и составов, снижение расхода природного сырья. Подготовка формовочных материалов осуществляется в основном тремя процессами: обогащения, измельчения или смешивания. Кроме того, на отдельных предприятиях применяются, различные способы дополнительного активирования материалов (ультразвуком, добавками химических реагентов, электромагнитными полями, термообработкой, механообработкой в энергонапряженных мельницах-активаторах). Все эти меры позволяют значительно увеличить технологические свойства исходных материалов.

В литейном производстве для приготовления различных композиций, применяемых в противопригарных и облицовочных покрытиях, в качестве добавок к формовочным смесям и др., часто применяется графит. Он обладает уникальным сочетанием физических, механических и химических свойств, и поэтому также является незаменимым материалом во многих других областях промышленности и техники. Широкая гамма его товарных марок объясняется разнообразием свойств как различных природных графитов, извлекаемых из графитовых руд, так и искусственных графитов, получаемых графитированием при температурах 2500-3000 °С углеродистых материалов и их смесей (коксы, коксующиеся угли, сажа, природные графиты, смолпеки и др.).

В Красноярском крае природный графит представлен двумя крупными месторождениями – Ногинское и Курейское. Основным минералом в рудах данных месторождений является графит, второстепенными – нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество. Нерудные минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, кальцитом, хлоритом. Для графита ГЛС-2 Курейского месторождения содержание минералов кальцита и кварца колеблется в широких пределах – 5-50 % и может составлять половину нерудных минералов. Растворенная в серной кислоте форма соединений железа для Курейского месторождения достигает 3,62 %, для Ногинского – 4,8 %. Графит марки ГЛС-3 Ногинского месторождения представляет собой тонкоистертый, равномернозернистый графит, отдельные зерна которого могут достигать 0,15 мм, преобладающий размер частиц составляет менее 0,05 мм. Характерной особенностью графита Ногинского месторождения является то, что чешуйки графита представляют собой сростки его с составляющими руду нерудными минералами.

Химический и фазовый составы графитов данных месторождений приведены в следующей таблице.

Табл. 1. Химический и фазовый составы графитов Курейского и Ногинского месторождений Красноярского края

Наименование показателя	ГЛС-3	ГЛС-2
Зольность, %	22	15
Химический состав, %:		
- SiO <sub>2</sub>	12,0	3,9
- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,0
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	8,0
- MnO	0,1	0,1
- MgO	1,4	1,3
- CaO	3,5	3,0
- SO <sub>2</sub>	2,0	2,0
- K <sub>2</sub> O	1,0	0,8
Минералогический состав	кварц, кальцит, пирит, халькопирит, монтмориллонит, каолинит, греналит	кварц, кальцит, сульфит железа, мусковит, каолинит

В Красноярском Институте Цветных Металлов и Материаловедения Сибирского Федерального Университета на кафедре «Литейное производство» доктором технических наук Маминой Л.И. исследовалось влияние механической активации на физико-химические и технологические свойства графита, и различных композиций на его основе, применяемых в качестве добавок к формовочным смесям и при приготовлении противопопригарных покрытий.

Для исследований использовались энергонапряженные мельницы-активаторы АГО-2 и РВМ-45, позволяющие процесс диспергирования проводить на уровне глубоких структурных преобразований в материале.

Исходный и активированный графит оценивали по следующим группам параметров:

1. Геометрические (средний размер частиц, мкм ( $d_{cp}$ ); общая поверхность,  $см^2/см^3$  ( $S_{общ}$ ); фракционный состав; форма и микрорельеф поверхности частиц).

2. Энергетические (степень аморфизации кристаллической решетки и насыщенность дефектами кристаллической структуры). Аморфизацию решетки и дефектность структуры оценивали косвенно по интенсивности и ширине характерных пиков на рентгенограммах, снятых на дифрактометре ДРОН-3.

3. Химические (содержание углерода и зольных примесей). Зольность определяли сжиганием пробы графита по ГОСТ 17818.4-90, углерод – как разность между 100 % и зольностью.

В ходе работы установлено, что применение активированного графита в различных марках противопопригарных покрытий позволяет уменьшить расход сухих компонентов, увеличить седиментационную и термохимическую устойчивость красок, увеличить прочность покрытий.

Это объясняется в первую очередь значительным влиянием свободной энергии вещества, накопленной в процессе его диспергирования. Известно, что изменение сво-

бодной энергии при измельчении материала определяется двумя слагаемыми - увеличением поверхностной энергии  $\Delta G_{\text{пов}}$ , которая прямопропорциональна росту общей поверхности, а также энергии деформации и частичного разрушения кристаллической решетки  $\Delta G_{\text{деф}}$ :

$$\Delta G_{\text{акт}} = \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{деф}}, \quad (1)$$

где  $\Delta G_{\text{акт}}$  – прирост свободной энергии при измельчении материала, Дж;

$\Delta G_{\text{пов}}$  – прирост поверхностной энергии, Дж;

$\Delta G_{\text{деф}}$  – прирост внутренней энергии, Дж.

В процессе измельчения графита впервые 10 минут наблюдается незначительный рост общей поверхности материала. В этот период под действием ударов мелющих тел возрастает количество микродефектов в кристаллической структуре частиц графита, т.е. возрастает внутренняя энергия. При этом увеличиваются внутренние напряжения. После достижения критической плотности дефектов аккумулированная энергия высвобождается, совершая работу по приросту свободной поверхности, что наблюдается в виде скачка поверхности графита после 10 минут измельчения (см. рис.4), т.е. происходит увеличение поверхностной энергии материала.

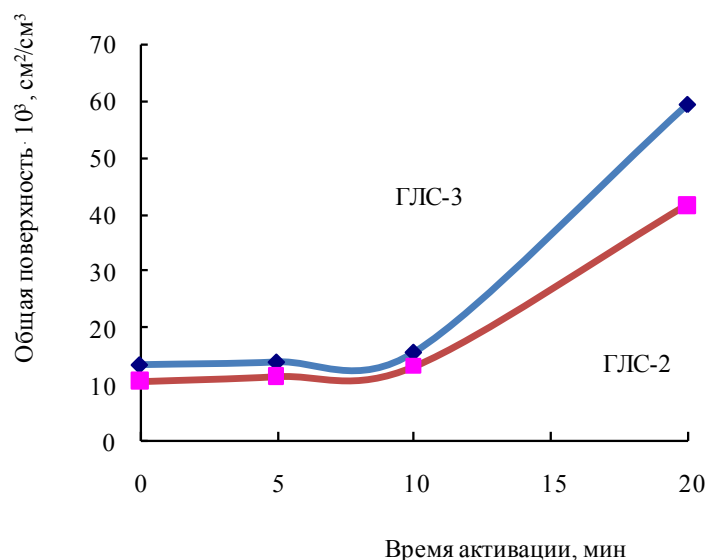


Рис. 4. Влияние времени активации на общую поверхность графита для марок ГЛС-3 и ГЛС-2

В процессе измельчения графит получает избыточную энергию, которая накапливается в структуре в виде различных микродефектов и частичной аморфизации материала, т.е. осуществляется механоактивация графита. Так как любая система, обладающая избыточной энергией, стремится вернуться в состояние равновесия, характеризующее минимальным значением внутренней энергии, то по этой причине механоактивированный графит будет активно взаимодействовать (физико-химически) с другими компонентами, входящими в состав противопопригарных покрытий, с целью скомпенсировать накопленную избыточную энергию, поэтому даже в незначительных количествах он способен сильно влиять на технологические свойства противопопригарных покрытий и композиций на его основе.

Анализ экспериментальных данных по измельчению графита в мельницах-активаторах показал, что даже введение небольшого количества активированных ком-

понентов в противопригарные покрытия, формовочные смеси и др., позволяет значительно улучшить их технологические свойства, при сокращении использования дефицитных природных материалов, тем самым добиваясь высокого экономического эффекта при сохранении качества выпускаемой продукции. Использование методов механоактивации и механохимического синтеза формовочных материалов является одним из ведущих направлений в области обогащения исходных материалов и улучшения их свойств.