

ХАРАКТЕРИСТИКА ШУНГІТОВИХ ПОРІД ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ПРОЦЕСАХ ОДЕРЖАННЯ СПЛАВІВ

Чумак Д.Д.¹, Камкіна Л.В.², Мянєвська Я.В.³

¹ УДУНТ ДМетІ, аспірант, Україна

² УДУНТ ДМетІ, проф., д.т.н., Україна

³ УДУНТ ДМетІ, проф., д.т.н., Україна

Анотація. Розглянуто природний композиційний матеріал шунгіт, який має складний мінеральний склад. Одним з основних компонентів мінеральної складової шунгітових порід різних груп є кремнезем. Вуглець шунгіту рівномірно розподілений у силікатному каркасі з дрібнодисперсних кристалів кварцу. Як сировина шунгіт може бути використаний для виплавки силікомарганцю та феросиліцію. Вміст високоактивного вуглецю і кремнезему у співвідношенні, близькому до стехіометричного для реакції відновлення кремнію вуглецем, сприяє майже повному відновленню кремнію з цього матеріалу.

Припускаючи, що шунгітова порода є системою Si-C-O, виконані термодинамічні розрахунки складу рівноважної газової фази для діапазону температур 1300-2300 К. Результати розрахунків рівноважного складу газової фази в системі Si-C-O за $P = 1$ атм показали, що мінімальна температура виникнення конденсованого карбиду кремнію (β -SiC) дорівнює 1756 К.

Ключові слова: шунгіт, кремнезем, вуглець, відновлення, термодинаміка системи Si-C-O.

Шунгітовими називають велику групу природних композиційних матеріалів, специфічні властивості яких обумовлені структурою та властивостями шунгітового вуглецю та складним мінеральним складом. Шунгітові породи різноманітні по формі проявів, часу формування, генезису, речовинного складу та інших ознак. Шунгітові породи містять давню метаморфізовану речовину, що складається з вуглецю (>95%), водню (~1%), азоту (~0,75%), сірки (~0,3%) та кисню (до 1,5%). Шунгітовий вуглець характеризується багаторівневою фрактальною структурою, що утворилася в результаті послідовної агрегації графенових фрагментів (~1 нм) [1]. Питомий електричний опір, $1/\sigma$, аморфного вуглецю в шунгіті становить приблизно від 1000 до 2000 мкОм і є досить малим порівняно з іншими мінералами [9].

Мінеральна складова шунгітових порід представлена головним чином кварцем, карбонатами, слюдами, польовими шпатами і сульфідами. Одним з основних компонентів мінеральної складової шунгітових порід різних груп є кремнезем, що входить до складу кварцу і складних силікатів. При дослідженні шунгітових порід із вмістом вуглецю 3,5; 30 та 98 мас.% методом малокутового рентгенівського розсіювання були отримані структурні характеристики кварцу, що входить до складу породи та показано близький розмір кристалітів (~60 нм) та наявність структури з фрактальною поверхнею, що відрізняє кварц шунгітових порід від кварцитового кварцу [2]. Аналогічні розгалужені структури можуть бути отримані з колоїдних суспензій, у процесі твердіння яких зберігаються структури вихідного колоїда. Вивчення особливостей взаємодії кварцу та вуглецю у шунгітових породах важливо для визначення нових підходів до оцінки якості шунгітової сировини, а також пошуку та розробки нових, високотехнологічних напрямків його використання.

Різновиди кварцу шунгітових порід наступні: кварц, що входить до складу шунгітових порід масивної текстури та до складу уламкової частини порід прожилкової та брекчієвої текстури. Цей кварц є частиною вуглець-кварцового агрегату, що є досить однорідним комплексом, що складається в основному з шунгітового вуглецю та кварцу [3].

Шунгітові породи належать до класу вуглецевих порід, що відрізняються вмістом вуглецю та різноманітністю мінералів, і є природними вуглецево-мінеральними композитними матеріалами. Силікатні мінерали високодисперсні та рівномірно розподілені у вуглецевій матриці. Основними породоутворюючими мінералами є кварц, слюда, альбіт і пірит. За вмістом кремнію та алюмінію шунгітові породи Млинківського району Правобережного району Українського щита поділяються на дві групи: I група (основна) – вміст SiO_2 від 48,1% до 59,6%, вміст Al_2O_3 від 9,5% до 12,8%; II група – вміст SiO_2 від 75,4% до 78,0%, вміст Al_2O_3 від 5,8% до 7,0%. Для II групи спостерігається чітка зворотна (лінійна) кореляція між вмістом кремнію та алюмінію [4, 9].

Будова і властивості шунгітових порід зумовлюють їх застосування в окислювально-відновних процесах: у доменному виробництві ливарного

(висококремністого) чавуну: вимоги якості ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) $\geq 83\%$, модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} \leq 0,3$, фракція щебеня 10-100 мм $\geq 94\%$, вміст фосфору $\leq 0,1\%$, сірки $\leq 1,8\%$; у феросплавному виробництві з вимогами до якості: вміст вуглецю 20-30%, кремнійвміщуюча сировина $(\text{C} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 85-93\%$, $\text{CaO} + \text{MgO} = 2,0-2,8\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = 1,7-3,5\%$, фракція щебеня 10-40 мм; у виробництві карбіду і нітриду кремнію; шунгітові породи можуть служити джерелом отримання вуглецевовмісних матеріалів.

Вуглець шунгіту рівномірно розподілений у силікатному каркасі з дрібнодисперсних кристалів кварцу [2]. Специфічна структура шунгіту визначає його високу електропровідність – коефіцієнт електропровідності 1500 См/м. Сума (C+Si) у шунгітах знаходиться в межах 83...88 мас.%. Характерною особливістю шунгіту є високе значення його питомої поверхні (до 30 м²/г) із середнім діаметром пор 14 нм [5, 4].

Таблиця 1

Хімічний склад шунгіту, %

C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S _{сульф.}	P ₂ O ₅
10-21	51-78	0,55-0,7	6-12	0,5-2	0,3-4	0,55-4	0,01-0,08	1-4,5	0,2-1,3	1,3-2,3	0,2-4,2	0,16-0,34

Шунгітові породи піддаються збагаченню вуглецем та активації (термічній, механохімічній) для збільшення питомої площі поверхні та об'єму пор [6, 5].

Дослідження останніх років показали, що шунгіт є специфічною формою вуглецю, що представляє собою некристалічний, неграфітований, фуллереноподібний вуглець, який відрізняється від графітового на рівні надмолекулярної, атомної та зонної (електронної) структури [7]. Шунгітовий вуглець має високу реакційну здатність з-за своєї молекулярної структури яка є близькою як до графіту, так і до газової сажі та скловуглецю [2]. В наслідок цього окисно-відновні реакції за його участю відбуваються за більш низьких температур. При відновленні кремнію 1 кг шунгітового вуглецю еквівалентний за реакційною здатністю 3-4 кг вуглецю коксу. Утворення карбіду кремнію при відновленні з шунгітової породи відбувається при температурах на 300-500 °C нижче, ніж на традиційній шихті.

Як сировина шунгіт може бути використаний для виплавки силікомарганцю та феросиліцію. Вміст високоактивного вуглецю і кремнезему у співвідношенні, близькому до стехіометричного для реакції відновлення кремнію вуглецем, сприяє майже повному відновленню кремнію з цього матеріалу [3]. Додавання до шунгіту в суміш залізовмісних матеріалів полегшує відновлення кремнію завдяки можливості утворення силіцидів заліза.

Шунгіт аналізували за допомогою термогравіметрії/диференційного термічного аналізу (TG-DTA) в умовах атмосферного повітря, і результат показаний на рисунку 1. Вміст води становив приблизно 1% від втрати ваги. Пік приблизно при 500 °C вказує на випаровування сірки. Термічний розклад вугільного піриту, який починається приблизно при 400 °C, завершується при 600 °C. При температурах від 500°C до 850°C вуглець окислювався до CO₂, і спостерігалася втрата ваги зразка. Був зареєстрований екзотермічний пік при температурах від 500 до 700°C, що міг бути викликаний утворенням карбиду кремнію.

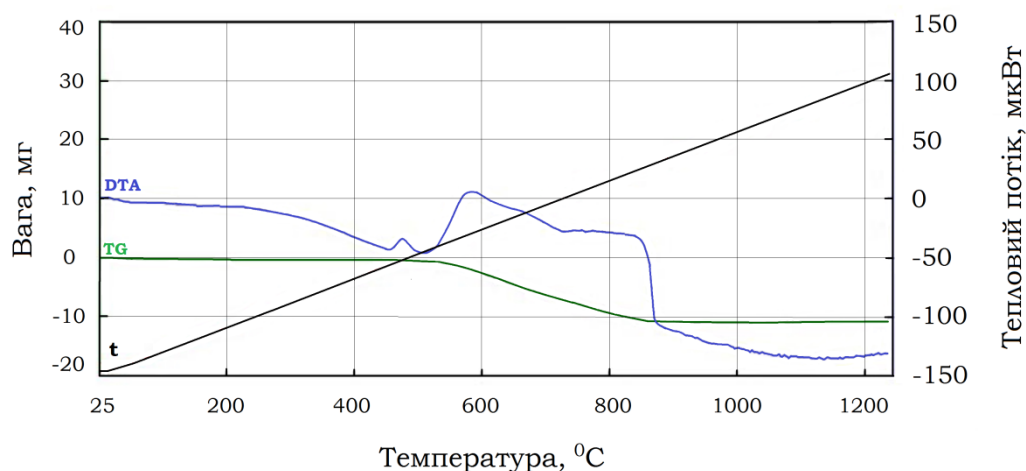


Рисунок 1 - Термогравіметричний аналіз шунгіту

За останні кілька десятиліть мікрохвильове нагрівання знайшло широке застосування в хімічних процесах. При мікрохвильовому опроміненні відбувається перетворення електромагнітної енергії в теплову, а ефективність перетворення залежить від діелектричної природи матеріалів. Споживання енергії під час мікрохвильового нагрівання менше, ніж у інших процесах нагрівання, а час обробки менший [9]. Вуглецеві матеріали, такі як

графіт, створюють мікроплазму, при опроміненні мікрохвилями, що в свою чергу сприяє мікрохвильовим карботермічним реакціям.

Мікрохвильову піч (потужність 1000 Вт) використовували для випаровування та видалення сірки з шунгіту. Сірку в шунгіті можна легко видалити шляхом випаровування (температура кипіння сірки: 445°C) [8]. Опромінення викликало нагрівання шунгіту. Після 3 хвилин нагрівання температура зросла до $\sim 400^{\circ}\text{C}$ і 80% сірки випарувалося в результаті розкладання піриту. Після 9 хвилин мікрохвильового впливу температура зросла до $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Загальна втрата ваги шунгіту становила близько 10%, оскільки деяка кількість вуглецю спалювалася разом з киснем в атмосферному повітрі. Мікрохвильове опромінення протягом 9 хвилин зменшило вміст сірки в шунгіті до 0,2%, тобто на 92%. Результат показано на рисунку 2.

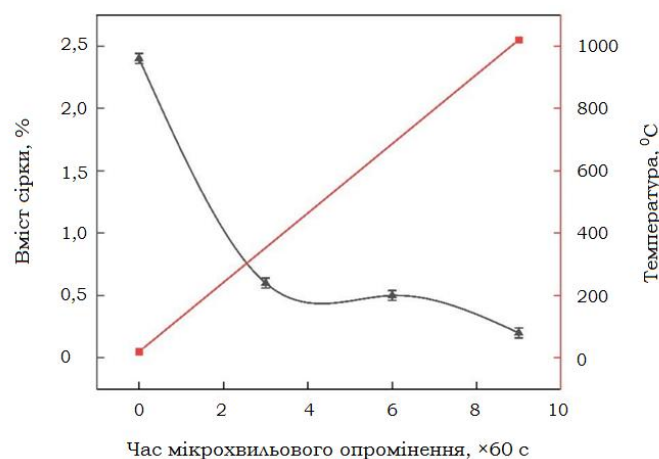


Рисунок 2 - Зміна вмісту сірки в шунгіті залежно від часу мікрохвильового опромінення

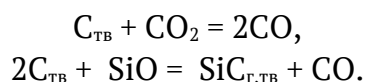
Виявлено, що суміші з графіту та карбїду кремнію, краще піддаються мікрохвильовому нагріванню за рахунок високих швидкостей нагріву без виникнення дуги. Утворення карбїду кремнію (SiC) в опроміненому шунгіті приводить до більш ефективного нагріву суміші та підвищує енергоефективність процесу.

Важливою характеристикою деяких шунгітових порід є вельми сприятливе співвідношення в них вуглецю та кремнезему (28-32% і 57-60%), близьке до стехіометричного для відновлювальних реакцій у системі Si-C-O. Відновлення кремнезему вуглецем є складним процесом, при якому йдуть проміжні реакції,

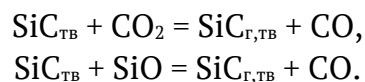
що призводять до утворення газоподібних монооксидів вуглецю та кремнію. Припускаючи, що шунгітова порода є системою Si-C-O, виконані термодинамічні розрахунки складу рівноважної газової фази для діапазону температур 1300-2300 К. Результати розрахунків рівноважного складу газової фази в системі Si-C-O за $P = 1$ атм показали, що мінімальна температура виникнення конденсованого карбіду кремнію (β -SiC) дорівнює 1756 К.

З розрахунків випливає також, що в інтервалі температур 1300-1962 К SiO утворюється не шляхом дисоціації кремнезему з виділенням атомарного та молекулярного кисню, а переважно при взаємодії кремнезему з оксидом вуглецю, тобто $\text{SiO}_{2\text{тв}} + \text{CO} = \text{SiO} + \text{CO}_2$.

Враховуючи, що при досліджених температурах реакції в газовій фазі досягають рівноваги дуже швидко, зупинимось тільки на реакціях, що протікають за участю конденсованих фаз. Так, в інтервалі температур 1300-1756 К отримують розвиток реакції:



При температурі 1756 К в системі «зникає» конденсований вуглець і з'являється конденсований карбід кремнію:



При температурах 1962-2300 К рівноважна система складається з конденсованого карбіду кремнію і кремнію, при надлишку вуглецю та температурі 1756-2300 К з конденсованого карбіду кремнію та вуглецю.

Роль твердого вуглецю в процесі відновлення переважно зводиться до генерації CO при взаємодії з газоподібними SiO і CO₂.

Таким чином, основними висновками термодинамічного аналізу хімічних перетворень у системі Si-C-O в діапазоні 1300-2300 К є:

- при температурі 1756 К в системі "зникає" конденсований вуглець і з'являється конденсований карбід кремнію;
- при температурі 1962 К в системі зникає конденсований кремнезем та виникає конденсований кремній; при температурах 1962-2300 К; рівноважна система складається з конденсованого карбіду кремнію та кремнію, при

надлишку вуглецю та температурі 1756-2300 К – з конденсованого карбіду кремнію та вуглецю;

- роль твердого вуглецю в процесі відновлення зводиться в основному до генерації CO при взаємодії з газоподібними SiO і CO₂;

- для зсуву реакцій у бік отримання карбіду кремнію слід видаляти із зони реакції CO.

Проводились дослідження впливу термообробки шунгітових порід при температурах 1400, 1600 та 1800°C. Час витримки за кінцевої температури становив 2-4 години. Час нагріву до кінцевої температури становив 20-30 хвилин. Тиглі з шунгітовою породою зважувалися до та після проведення експерименту для визначення виходу газоподібних продуктів реакції. При температурі процесу термообробки породи 1400°C вже починається процес карбідоутворення, проте в отриманому продукті переважно присутній елементарний кремній, зберігається ще й діоксид кремнію, що не прореагував.

З підвищенням температури процесу до 1600°C різко підвищується вміст карбіду кремнію і знижується вміст кремнію. Особливо це проявляється для великих фракцій та шматкової породи. При обробці при 1800 °C для будь-якої фракції шунгітової породи досягається 100% вміст карбіду кремнію або близький до нього.

Були проведені лабораторні дослідження одержання спеченого матеріалу з додавання 11,5% шунгіту, що відповідає заміні 50% вуглецю коксу вуглецем шунгіту, його склад, %: Mn – 28,98; SiO₂ – 38,56; Fe – 2,93; C – 0,82; SiC – 0,76.

Висновки. Шунгіт являє собою природній композиційний матеріал, специфічні властивості яких обумовлені структурою та властивостями шунгітового вуглецю та складним мінеральним складом. Одним з основних компонентів мінеральної складової шунгітових порід різних груп є кремнезем, що входить до складу кварцу і складних силікатів. Особливості взаємодії кварцу та вуглецю у шунгітових породах важливо для пошуку та розробки нових, високотехнологічних напрямків його використання. Вуглець шунгіту рівномірно розподілений у силікатному каркасі з дрібнодисперсних кристалів кварцу, специфічна структура шунгіту визначає його високу

електропровідність, високе значення його питомої поверхні (до 30 м²/г) із середнім діаметром пор 14 нм.

Як сировина шунгіт може бути використаний для виплавки силікомарганцю та феросиліцію. Вміст високоактивного вуглецю і кремнезему у співвідношенні, близькому до стехіометричного для реакції відновлення кремнію вуглецем, сприяє майже повному відновленню кремнію з цього матеріалу.

Припускаючи, що шунгітова порода є системою Si-C-O, виконані термодинамічні розрахунки складу рівноважної газової фази для діапазону температур 1300-2300 К. Результати розрахунків рівноважного складу газової фази в системі Si-C-O за P = 1 атм показали, що мінімальна температура виникнення конденсованого карбїду кремнію (β -SiC) дорівнює 1756 К.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сніжко О.М., Лашко С.П., Яценко В.Г. Про шунгіти та шунгітову мінеральну сировину України. // Збірник наукових праць Інституту геохімії довкілля. - 2005. - Вип.11. - С. 80–88.
2. Новые данные о высокоуглеродистых шунгитоподобных породах Млынковского участка (Криворожско-Кременчугская зона, Украинский щит) / Яценко В.Г, Заборовская Л.П., Покалюк В.В., Лашко С.П., Заборовский В.С., Лыжаченко Н.Н. // Геохимия техногенезу. - № 2. - 2019. - С. 33-45. <https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.033>
3. Ignatov I., Mosin O. Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite. Mathematical model of interaction of shungite with water molecules. Adv. Phys. Theor. Appl. 2014, 28, 10–21.
4. Geospatial data on the distribution of silicon and aluminum in the thickness of shungite rocks of the Mlynkovskii area (Ukrainian Shield) / Lashko S. P., Yatsenko V. G., Pokalyuk V. V., Zaborovskaya L. P. // Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects 2020. 11-14 May 2020, Kyiv, Ukraine. Volume 2020, p.1-5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2020geo064>
5. Removal of Impurities from Shungite Via a Combination of Physical and Chemical Treatments. / Fujita T., Aoki T., Ponou J. et al. // Minerals 2021, 11, 245.
6. Preparation of Activated Shungite and Characterization of Its Chemical Composition and Adsorption Properties. / Kazankapova M.K., Nauryzbaev M.K., Efremov S.A. et al. // Solid Fuel Chem. 2019, 53, 241–247.
7. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disorderes and amorphous carbon // Physical review B. 2000. Vol. 61, No 20. P. 14095–14107. DOI:10.1103/PhysRevB.61.14095

8. Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. / Cheng H., Liu Q., Huang M., Zhang S., Frost R.L. // *Thermochimica Acta*. - 2013. - Vol. 555. - P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.12.025>
9. Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures. / Chandrasekaran S., Basak T., Srinivasan R. // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2013, 48, 22–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.09.008>

CHARACTERISTICS OF SHUNGITE ROCK FOR USE IN ALLOY PRODUCTION PROCESSES

Chumak D., Kamkina L., Mianovska Y.

Abstract. *The natural composite material shungite, which has a complex mineral composition, is considered. One of the main components of the mineral component of shungite rocks of different groups is silica. Shungite carbon is evenly distributed in a silicate framework of finely dispersed quartz crystals. Shungite can be used as a raw material for smelting silicomanganese and ferrosilicon. The content of highly active carbon and silica in a ratio close to the stoichiometric one for the reaction of silicon reduction by carbon contributes to almost complete reduction of silicon from this material. Assuming that the shungite rock is a Si-C-O system, thermodynamic calculations of the composition of the equilibrium gas phase for the temperature range of 1300-2300 K were performed. The results of calculations of the equilibrium composition of the gas phase in the Si-C-O system at $P = 1$ atm showed that the minimum temperature of the formation of condensed silicon carbide (β -SiC) is 1756 K.*

Keywords: *shungite, silica, carbon, reduction, thermodynamics of the Si-C-O system.*

REFERENCE

1. Snizhko O.M., Lashko S.P., Yatsenko V.G. On shungites and shungite mineral raw materials of Ukraine. // Collection of scientific papers of the Institute of Environmental Geochemistry. - 2005. - Issue 11. - P. 80–88. [in Ukrainian].
2. New data on high-carbon shungite-like rocks of the Mlynkovsky site (Krivoy Rog-Kremenchug zone, Ukrainian shield) / Yatsenko V.G., Zaborovskaya L.P., Pokalyuk V.V., Lashko S.P., Zaborovsky V.S., Lyzhachenko N.N. // *Geochemistry of technogenesis*. - No. 2. - 2019. - P. 33-45. <https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.033>
3. Ignatov I., Mosin O. Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite. Mathematical model of interaction of shungite with water molecules. *Adv. Phys. Theor. Appl.* 2014, 28, 10–21.
4. Geospatial data on the distribution of silicon and aluminum in the thickness of shungite rocks of the Mlynkovskii area (Ukrainian Shield) / Lashko S. P., Yatsenko V. G., Pokalyuk V. V., Zaborovskaya L. P. // *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects* 2020. 11-14 May 2020, Kyiv, Ukraine. Volume 2020, p.1-5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2020geo064>
5. Removal of Impurities from Shungite Via a Combination of Physical and Chemical Treatments. / Fujita T., Aoki T., Ponou J. et al. // *Minerals* 2021, 11, 245.

6. Preparation of Activated Shungite and Characterization of Its Chemical Composition and Adsorption Properties. / Kazankapova M.K., Nauryzbaev M.K., Efremov S.A. et al. // Solid Fuel Chem. 2019, 53, 241–247.
7. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. 2000. Vol. 61, No 20. P. 14095–14107. DOI:10.1103/PhysRevB.61.14095
8. Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite. / Cheng H., Liu Q., Huang M., Zhang S., Frost R.L. // Thermochimica Acta. - 2013. - Vol. 555. - P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.12.025>
9. Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures. / Chandrasekaran S., Basak T., Srinivasan R. // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2013, 48, 22–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.09.008>