

Разработка физико-химических основ технологии извлечения малозольного графита из высокоуглеродистых пород Цзямусы-Ханкайской провинции

Владимир П. Молчанов¹ vpmol@mail.ru
Михаил А. Медков² medkov@ich.dvo.ru

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т Столетия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

² Институт химии ДВО РАН, пр-т Столетия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

Аннотация. Многие наукоемкие технологии немислимы без использования кристаллического графита. В Россию основная часть графита ввозится из-за рубежа. Значительные ресурсы кристаллического графита сосредоточены в рудах месторождений Цзямусы-Ханкайской провинции, протягивающейся в субмеридиональном направлении сопредельных территорий юга Дальнего Востока России и Северо-Востока Китая. На северном фланге этой провинции расположены объекты Дальнереченской группы (наиболее крупное из них – Филинское), в центре – месторождение Лесозаводской группы (Тамгинское, Тургеневское) Приморского края, на юге – графитоворудный гигант Люмао Машаньской группы провинции Хэйлунцзян. Характерной особенностью графитовых руд этих объектов является обилие включений кварца, самородных металлов, интерметаллидов. На примере месторождений Лесозаводской группы исследованы возможности извлечений из них высокочистого графита. Установлено, что при обработке природного графитового концентрата гидрофторидом аммония имеет место взаимодействие основных элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием комплексных фтораммониевых солей и простых фторидов. Установлено, что в процессе фторирования с использованием 20%-ного избытка NH_4HF_2 возможно достижение полного фторирования присутствующих в графите примесей. Показано, что комплексные фтораммониевые соли и фториды щелочных металлов удаляются из профторированного концентрата выщелачиванием водой. Разработана принципиальная схема получения продуктов обогащения природного вещества с содержанием углерода до 99,5%. В результате проведенных экспериментов созданы основы для промышленного внедрения перспективной гидрофторидной технологии по очистке природного графита от примесей. Применение разработанной принципиальной схемы получения высокочистого графита открывает широкие перспективы для глубокой переработки графитовых руд месторождений Приморья.

Ключевые слова: Приморский край, высокоуглеродистые породы, малозольный графит, гидрофторидная очистка

Development of physicochemical foundations of the technology of extraction of low-ash graphite from high-carbone rocks of the Jiamusi-Hankaiskaya province

Vladimir P. Molchanov¹ vpmol@mail.ru
Michael A. Medkov² medkov@ich.dvo.ru

¹ Far East Geological Institute FEB RAS, 159 Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

² Institute of Chemistry FEB RAS, 159 Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

Abstract. The majority of high technologies which are indicators of the level of development of the industrial production in the advanced countries are inconceivable without graphite use. The bulk of graphite is imported into Russia from abroad. Enormous resources of crystal graphite are concentrated in ore deposits of the Jiamusi-Hankaiskaya province with submeridional strike towards the adjacent territories of the South of the Far East of Russia and the northeast of China. There are features of Dalnerchensk group (with Filinskoye being the largest of them), deposits of of Lesozavodsk group (Tanginskoye, Turgenevskoye) and graphite-ore giant of Liumaoshan group of the Heilongjiang province in the Northern, central and Southern sides of this province respectively. A characteristic feature of the graphite ores of these objects is the abundance of inclusions of quartz, native metals, intermetallic compounds. Using the deposits of the Lesozavodsk group as an example, the possibilities of extracting high-purity graphite from them were investigated. The results of the research of the conditions of the purification of the natural graphite with the usage of the processes of the hydrodifluoride technology are given. The interaction of the major impurity elements of the concentrate with NH_4HF_2 resulting in the formation of the complex fluorine ammonium salts and simple fluorides is established to occur during processing of the graphite concentrate with ammonium hydrodifluoride. Conducting the fluoridization with usage of 20 percents of surplus of NH_4HF_2 has been found to allow reaching the complete fluoridization of the impurity components which are present in the graphite. The complex fluorine ammonium salts and the fluorides of alkaline metals have appeared to be removed from fluoridated concentrate by means of the water leaching. As a result of the experiments, the foundations for the introduction of promising industrial hydrodifluoride technology for the purification of natural graphite from impurities have been created. The application of the developed basic scheme for the production of high-purity graphite opens up wide prospects for the deep processing of graphite ores in the deposits of Primorye

Keywords: Primorye, high-carbon rocks, low-ash graphite, hydrodifluoride purification

Для цитирования

Молчанов В.П., Медков М.А. Разработка физико-химических основ технологии извлечения малозольного графита из высокоуглеродистых пород Цзямусы-Ханкайской провинции // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 2. С. 273–279. doi:10.20914/2310-1202-2019-2-273-279

For citation

Molchanov V.P., Medkov M.A. Development of physicochemical foundations of the technology of extraction of low-ash graphite from high-carbone rocks of the Jiamusi-Hankaiskaya province. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 2. pp. 273–279. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-2-273-279

Введение

Многие наукоемкие технологии, являющиеся показателями уровня развития промышленного производства передовых стран, немислимы без использования графита. Уникальные свойства этого минерала вместе с последними открытиями в области ядерной энергетики, электроники и нанотехнологий полностью поменяли наше представление о возможностях его использования. Малозольный кристаллический графит широко применяется в различных отраслях промышленности. В металлургии графит служит добавкой для увеличения огнеупорных свойств материала. Благодаря высокой электропроводности, пластичности и механической прочности в электротехнике графит идет на получение гальванических элементов, электродов, щелочных аккумуляторов и т. п. Высококачественный графит используется в качестве замедлителя ядерных реакций в атомных котлах, применяется в реактивной технике, где идет на изготовления лопастных турбин и ракет, используется для получения коллоидного графита, окисленного и терморасширенного графита [1, 2]. В странах Европейского союза и Китае графит внесен в список критических минералов. Основные месторождения высококачественного кристаллического графита располагаются в Китае, Индии, Бразилии, Чехии, Канаде и Мексике. При этом главным производителем и экспортером графитового сырья является Китай. Немногочисленные российские предприятия, специализирующиеся на добыче графита, лишь в малой степени обеспечивают потребности нашей страны в графитовой продукции. Основная часть кристаллического графита ввозится из-за рубежа. Одним из направлений обеспечения национальной безопасности России является создание новых центров добычи и переработки графитовых руд высокого качества.

Материалы и методы

Значительные ресурсы кристаллического графита сосредоточены в рудах месторождений Цзямусы-Ханкайской провинции, протягивающейся в субмеридиональном направлении по сопредельным территориям юга Дальнего Востока России и Северо-Востока Китая. На северном фланге этой провинции расположены объекты Дальнереченской группы (наиболее крупное из них – Филинское), в центре – месторождение Лесозаводской группы (Тамгинское, Тургеневское) Приморского края, на юге – графитоворудный гигант Люмао Машаньской группы провинции Хэйлунцзян [3–5]. Сравнительный анализ месторождений Дальнереченской, Лесозаводской и Машаньской групп обнаруживает удивительную

близость их геолого-геохимических и минералогических параметров. К числу характерных черт этих графитовых руд относится обилие включений кварца, биотита, самородных металлов, интерметаллидов и т. д.

Цель работы – исследование на примере этих месторождений условий очистки природных графитов от примесей.

Условия применения диктуют различные требования к чистоте графита. Все известные методы очистки графита можно отнести к трем видам – химической очистке, термическому и газотермическому рафинированию. Термическая очистка графита является самым распространенным способом, хотя процессы рафинирования очень энергоемки, поскольку проводятся при температуре 2500–3000 °С [6]. Химическая очистка предусматривает спекание порошка графита с водным раствором щелочного агента, последующую промывку водой и разбавленной кислотой [7–8]. Газотермическое рафинирование основано на получении малозольного кристаллического графита путем химической обработки высокоуглеродистого минерального сырья гидродифторидом аммония [9]. Физико-химическая основа процесса фторирования гидродифторидом аммония заключается в способности кислородсодержащих соединений переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH₄ HF₂ образовывать очень удобные для переработки фторометаллаты аммония.

Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения графитоносных пород Ружинской площади флотационным методом. При этом в качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя – длинноцепочечный амин. В условиях флотации основная масса графита (~90%) и часть примесей концентрируется в пенном продукте (таблица 1). Зольность исследуемого графитового концентрата составляла 5,83%. В качестве реагента для очистки концентрата использовали гидродифторид аммония.

Таблица 1.
Состав высушенного пенного продукта

Table 1.
The content of the dried foam product

Элемент Element	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Содержание, масс. % Contents, mass. %	1,438	0,601	0,409	0,185	0,088	0,602	0,249

Химическую обработку графитового концентрата гидрофторидом аммония осуществляли при массовом соотношении концентрата к фторирующему агенту 5:1 в стеклоуглеродном контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом и двумя последовательно расположенными конденсаторами – никелевым и фторопластовым. Температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески концентрата составляли 20–40 г. Для равномерного распределения и плотного контакта с реагентом графитовый концентрат перемешивали с раствором гидрофторида аммония, полученном при растворении расчетного количества NH_4HF_2 в 20–30 мл H_2O . Полученную густую однородную массу медленно (~1,5 град/мин) нагревали до температуры 170–180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч.

Процесс выщелачивания профторированного графитового концентрата проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения 10 г продукта в 100 мл воды (Т : Ж = 1 : 10) в стеклянных стаканах в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр.

Изменения, происходящие с веществом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, рентгенофазовому анализу продуктов, полученных при гидрофторидной обработке графитового концентрата, и атомно-абсорбционному анализу растворов выщелачивания.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание элементов в фильтрах, полученных при выщелачивании водой профторированного графитового концентрата, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6 M) по аналитическим линиям кремния, железа, алюминия, магния, кальция, калия и натрия. Содержание элементов в графите нерастворимых остатках определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500. Исследуемые образцы предварительно сплавляли с метаборадом лития.

Кинетические исследования процесса обработки графитового концентрата гидрофторидом аммония проводили на навесках концентрата 10 г в изотермических условиях в сушильной печи BINDER (Германия), оснащенной электронным регулятором с цифровым

дисплеем. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Образец устанавливали в нагретую до заданной температуры печь. Отсчет времени начинали с момента установления образца в печь. Расчет кинетических параметров процесса фторирования осуществляли по содержанию образующихся при взаимодействии растворимых фтораммониевых солей кремния, алюминия и железа.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q -1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2,5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Результаты и обсуждение

Технологические эксперименты показали, что при смешивании графитового концентрата с гидрофторидом аммония и выдержке при комнатной температуре уже на следующий день на рентгенограмме шихты появляются рефлексы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, а через 7 дней – рефлексы $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. По массе растворимых солей, образовавшихся при фторировании компонентов-примесей графитового концентрата, было установлено, что за 20 дней взаимодействия при комнатной температуре степень протекания процесса достигает 68%. Для нахождения режимов очистки графита были исследованы условия взаимодействия содержащихся в графитовом концентрате компонентов-примесей с гидрофторидом аммония. Для определения характерных температур взаимодействия компонентов-примесей исследуемого концентрата с гидрофторидом аммония было проведено термогравиметрическое исследование, которое показало, что реакция фторирования примесей графитового концентрата гидрофторидом аммония начинается при ~700 °С. Регистрирование на термограмме более высокой температуры начала взаимодействия связано с тем, что первые порции выделяющегося при фторировании аммиака поглощаются гидрофторидом аммония с образованием NH_4F , на что указывает эндотермический эффект при 111 °С, связанный с плавлением образующейся в небольшом количестве эвтектики $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-NH}_4\text{F}$ ($t_{\text{пл. эвтектики}} = 109 \text{ °С}$ [10]), и таким образом процесс протекает без убыли массы. Выше 126 °С на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента, и далее реакция протекает в расплаве с максимальной скоростью при 172 °С и завершается при 195 °С (рисунок 1). Продукт, выделенный при температуре 195 °С, представляет собой графит с примесью преимущественно комплексных фтораммониевых солей железа, алюминия, кремния, а также простых фторидов кальция и натрия.

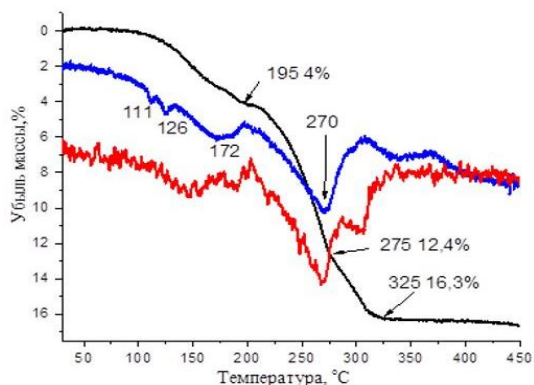
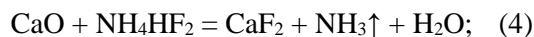
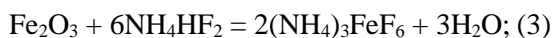
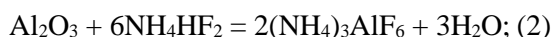
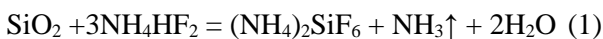


Рисунок 1. Термограмма взаимодействия графитового концентрата с NH_4HF_2

Figure 1. The thermogram of interaction of a graphite concentrate with NH_4HF_2

Таким образом, при химической обработке графитового концентрата гидрофторидом аммония протекает взаимодействие элементов-примесей концентрата с NH_4HF_2 с образованием комплексных или простых фторидов, и исходя из химического состава концентрата при его обработке гидрофторидом аммония возможно протекание следующих основных реакций:



Из приведенных уравнений видно, что судить о степени взаимодействия примесей графитового концентрата с гидрофторидом аммония можно или по количеству выделившегося аммиака, или по содержанию образующихся солей. Следует отметить, что образующиеся при фторировании графитового концентрата комплексные фтораммониевые соли и простые фториды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, и их легко можно отделить при водном выщелачивании профторированного концентрата, в то время как фторид кальция является нерастворимым в воде соединением. Кроме того, путем суммирования приведенных уравнений (1)–(5) рассчитывали стехиометрическое количество фторирующего реагента, необходимое для фторирования основных компонентов-примесей исследуемого концентрата.

Исследование показало, что при температурах ниже 100°C значительная часть выделяющегося в процессе реакции аммиака растворяется в воде, присутствующей в реакционной смеси (при комнатной температуре в 1 объеме H_2O растворяется 700 объемов NH_3), что не позволяет

достоверно судить о степени прохождения реакции. Поэтому кинетические исследования процесса фторирования графитового концентрата гидрофторидом аммония проводили по содержанию образующихся при взаимодействии растворимых солей. Для этого в печь ставили сразу 6 образцов, которые через 15, 30, 45, 60 мин и 1,5 и 2,0 ч вынимали, и полученный продукт выщелачивали путем 4-кратного растворения в 100 мл воды в течение 15 минут и последующего фильтрования через фильтр. Полученные фильтраты объединяли и атомно-абсорбционным методом определяли в них содержание основных компонентов Si, Al и Fe. Степень протекания реакции фторирования оценивали из сравнения содержания указанных элементов в фильтратах с расчетными данными, полученными из уравнений реакций (1)–(3), с учетом содержания приведенных сопутствующих компонентов-примесей в графите.

Расчеты показали, что общую скорость процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата определяет скорость превращения Al_2O_3 , поэтому кинетические параметры вычисляли на основании зависимости степени образования фтораммониевой соли алюминия от времени (рисунок 2).

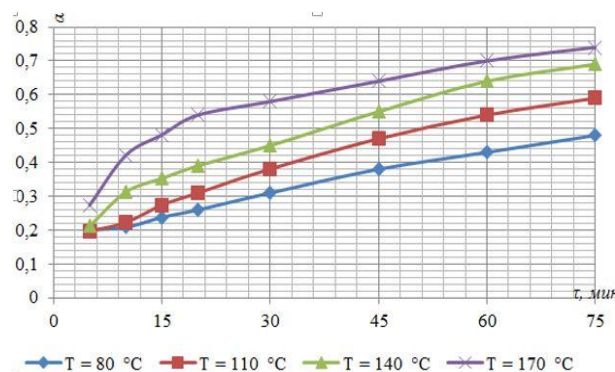


Рисунок 2. Зависимость степени фторирования примеси Al_2O_3 от времени при различных температурах

Figure 2. The dependence of the degree of the fluorination of Al_2O_3 impurity on time at various temperatures

Математическая обработка экспериментальных данных проводилась по известным топохимическим моделям: Аврами-Ерофеева, сокращающейся сферы, Гинстлинга-Броунштейна, Тамана, степенного и экспоненциального законов. Расчеты показали, что в первые 20 мин взаимодействие протекает по модели сокращающейся сферы, что свидетельствует о мгновенном зародышеобразовании, а после описывается диффузионной моделью Гинстлинга-Броунштейна.

На основании полученных данных были выполнены расчеты энергии активации и констант скоростей реакций гидрофторидной обработки графитового концентрата. Основные кинетические параметры определяли из уравнения Аррениуса. Для этого строили функциональные зависимости $f(1/T) = \ln(k)$, где $T(K)$ – температура процесса, k – коэффициент топохимической реакции, который определяли по угловому коэффициенту соответствующей прямой. Определение энергии активации показало, что модели Тамана и геометрическая не описывают процесс фторирования примесей графитового концентрата гидрофторидом аммония, так как точки функции $f(1/T) = \ln(k)$ не ложатся на прямую. Процесс гидрофторидной обработки графитового концентрата, протекающий в диффузионной области, удовлетворительно описывается моделью Ерофеева (рисунок 3).

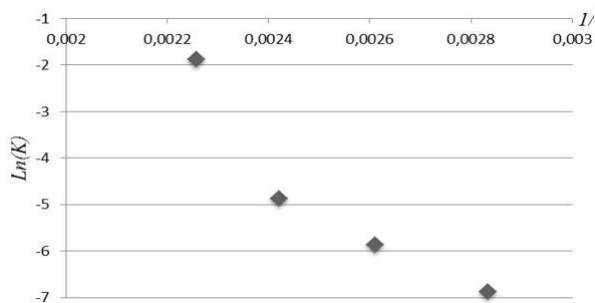


Рисунок 3. Определение энергии активации по модели Ерофеева

Figure 3. The definition of the energy of activation according to the Erofeev's model

Видно, что полученные точки лежат на прямой, что позволяет рассчитать значение энергии активации процесса как произведение универсальной газовой постоянной на тангенс угла наклона кривой $f(1/T) = \ln(k)$. В таблице 2 приведены рассчитанные значения констант скоростей реакции взаимодействия при различных температурах и энергии активации процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата. Данные таблицы 2 показывают, что скорость фторирования элементов-примесей концентрата зависит от температуры проведения процесса, при этом в расплаве фторирующего реагента ($t_{пл. NH_4HF_2} = 126,2 \text{ }^\circ C$ [10]) скорость взаимодействия резко увеличивается. Небольшое значение энергии активации указывает на возможность проведения химической очистки графитового концентрата путем обработки гидрофторидом аммония при невысоких температурах.

Таблица 2.

Основные кинетические параметры процесса фторирования компонентов-примесей графитового концентрата

Table 2.

The main kinetic parameters of the process of fluorination of components-impurities of graphite concentrate

Температура, $^\circ C$ Temperature, $^\circ C$	Константа скорости, k, min^{-1} Speed constant k, min^{-1}	Энергия активации, $E_{акт}, \text{кДж/моль}$ Activation energy, $E_{act}, \text{kJ/mol}$
80	0,001	37,350
110	0,003	
140	0,008	
170	0,152	

Из полученных материалов следует (рисунок 2), что при стехиометрическом соотношении концентрата к фторирующему реагенту не удастся достичь полного взаимодействия элементов-примесей с NH_4HF_2 . Свидетельством этому может послужить появление небольшого налета фторирующего реагента на крышке реакционного тигля в результате частичной возгонки (~10–15%) NH_4HF_2 . Проведение процесса фторирования с использованием 20%-ного избытка NH_4HF_2 показало, что эти условия позволяют достичь полного фторирования присутствующих в графите компонентов-примесей. Так, в этих условиях проведение процесса при $170 \text{ }^\circ C$ степень фторирования достигает за 1 ч 97,5%, а за 1,5 ч – 99,98%.

Как отмечено выше, полученные при обработке графитового концентрата гидрофторидом аммония фтораммониевые соли кремния, алюминия и железа, как и фториды щелочных металлов, хорошо растворимы в воде и при водном выщелачивании могут быть удалены из профторированного продукта. Кроме того, при водном выщелачивании профторированного концентрата наблюдается частичный переход в раствор магния и кальция, обусловленный незначительной растворимостью их фторидов. В таблице 3 приведены результаты атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей, перешедших в раствор при водном выщелачивании 10 г обработанного NH_4HF_2 графитового концентрата. Фильтраты, полученные при 4-кратном растворении 10 г продукта в 100 мл воды, объединяли, и в объединенном растворе определяли содержание элементов. Расчет исходного содержания элементов-примесей в профторированном концентрате выполнен с учетом того, что при фторировании 40 г графитового концентрата получается 45 г профторированного продукта.

Содержание элементов-примесей в графите на различных стадиях очистки

Table 3.

The content of impurity elements in graphite at various stages of purification

Элемент Element	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Содержание в 10 г профторированного графита, мг Content in 10 g of fluorinated graphite, mg	127,81	53,44	36,33	16,46	7,79	53,44	22,14
Содержание в промывных водах, мг The content in the wash water, mg	127,0	47,3	35,8	1,8	3,9	46,8	22,0

Из таблицы 3 следует, что при водном выщелачивании профторированного графитового концентрата в раствор переходят практически полностью примеси кремния и железа, до 90% алюминия, половина магния и незначительная часть кальция. Чистота очищенного таким способом графита составляет 99,54–99,60%.

Заключение

Суммируя полученные данные, отметим, что при водном выщелачивании профторированного графитового концентрата в раствор переходят практически полностью примеси кремния и железа, до 90% алюминия, половина магния и незначительная часть кальция. Чистота очищенного таким способом графита составила

99,54–99,60%. Таким образом, в результате проведенных экспериментов созданы основы для промышленного внедрения перспективной гидродифторидной технологии по очистке природного графита от примесей. Применение разработанной принципиальной схемы получения высокочистого графита открывает широкие перспективы для глубокой переработки графитовых руд месторождений Цзямусы-Ханкайской провинции.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17–05–00910.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мармер Э.Н. Углеродные материалы. Москва: Metallurgiya, 1973. 136 с.

2 Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Москва: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.

3 Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. Первые данные о проявлениях благороднометалло-редкоземельной минерализации в графитовых породах северной окраины Ханкайского террейна // Доклады Академии наук. 2018. Т. 482. № 6. С. 705–707. doi: 10.31857/S09956520002955–3

4 Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Руслан А.В. и др. Природа графитизации и благороднометалло-редкоземельной минерализации северной части Ханкайского террейна, Приморье // Доклады Академии наук. 2013. Т. 55. № 4. С. 261–281. doi: 10.7868/S0016777013040047

5 Khanchuk A.I., Plusnina L.P., Berdnikov N.V. Noble metal and graphite formation in metamorphic rocks of the Khanka terrane, Far East Russia // Journal of Asian Earth Sciences. 2015. V. 99. P. 30–40. doi: 10.1016/j.jseaes.2014.12.001

6 Пат. № 2427531, RU, C01B 31/04. Способ получения графита высокой чистоты / Годунов И.А., Сорокина Н.Е., Селезнев А.Н., Ионов С.Г., Авдеев В.В. № 2010104532/05; Заявл. 10.02.2010; Опубл. 27.08.2011, Бюл. № 24.

7 Lu X.J., Forssberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting // Minerals Engineering. 2002. V. 15. P. 755–757.

8 Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun. Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite // Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 174–177. P. 810–815.

9 Пат. № 2602124, RU, C01B 31/04. Способ очистки зольного графита / Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Молчанов В.П., Ханчук А.И. № 2015135112/05; Заявл. 19.08.2015; Опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31.

10 Раков Э.Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Том 15. Москва: ВИНТИ, 1988. 154 с.

REFERENCES

1 Marmer E.N. Carbon and graphite materials. Moscow, Metallurgiya, 1973. 136 p. (in Russian).

2 Fialkov A.S. Carbon, carbon-based intersalt compounds and composites. Moscow, Aspekt-Press, 1997. 718 p. (in Russian).

3 Khanchuk A.I., Molchanova V.P., Androsov D.V. First data on noble metal-rare earth mineralization in graphite-bearing rocks of the northern margin of Khanka terrain. Reports of the Academy of Sciences. 2018. vol. 482. no. 6. pp. 705–707. doi: 10.31857/S09956520002955–3 (in Russian).

4 Khanchuk A.I., Plusnina L.P., Ruslan A.V. et al. The nature of graphitization and noble metal mineralization of the northern part of the Khankaish terrane, Primorye. Reports of the Academy of Sciences. 2013. vol. 55. no. 4. pp. 261–281. doi: 10.7868/S0016777013040047 (in Russian).

5 Khanchuk A.I., Plusnina L.P., Berdnikov N.V. Noble metal and graphite formation in metamorphic rocks of the Khanka terrane, Far East Russia. Journal of Asian Earth Sciences. 2015. vol. 99. pp. 30–40. doi: 10.1016/j.jseaes.2014.12.001

6 Godunov I.A., Sorokina N.E., Seleznev A.N., Ionov S.G., Avdeev V.V. Method of producing highly pure graphite. Patent RF, no. 2427531, 2011.

7 Lu X.J., Forssberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Minerals Engineering*. 2002. vol. 15. pp. 755–757.

8 Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun. Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite. *Applied Mechanics and Materials*. 2012. vol. 174–177. pp. 810–815.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Владимир П. Молчанов к.г.-м.н., лаборатория нелинейной металлогении, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостоку, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, vpmol@mail.ru

Михаил А. Медков д.х.н., профессор, лаборатория переработки минерального сырья, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостоку, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, medkov@ich.dvo.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Владимир П. Молчанов написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Михаил А. Медков предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 18.03.2019

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.05.2019

9 Erov D.G., Krysenko G.F., Medkov M.A., Khanchuk A.I., Molchanov V.P. Method for purifying ash graphite. Patent RF, no. 2602124, 2016.

10 Rakov E.G. Ammonium fluorides: Results of science and technology. *Inorganic chemistry*. Vol. 15. Moscow, VINITI, 1988. 154 p. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vladimir P. Molchanov Cand. Sci. (Geol.- Min.), laboratory of non-linear metallogeny, Far East Geological Institute of the far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100- letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, vpmol@mail.ru

Michael A. Medkov Dr. Sci. (Chem.), professor, laboratory of mineral processing, Institute of Chemistry of the far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100- letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, medkov@ich.dvo.ru

CONTRIBUTION

Vladimir P. Molchanov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Michael A. Medkov proposed a scheme of the experiment and organized production trials

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.18.2019

ACCEPTED 5.18.2019