

М.А. МЕДКОВ, Г.Ф. КРЫСЕНКО, Д.Г. ЭПОВ,
Е.Э. ДМИТРИЕВА, П.В. СИТНИК

Очистка флотационных графитовых концентратов с использованием бифторида и сульфата аммония

Приведены результаты исследования условий очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидрофторида и сульфата аммония. Показано, что проведение процесса фторирования с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 позволяет достичь полного фторирования присутствующих в графите компонентов-примесей и получить продукт обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Последующая обработка полученного продукта сульфатом аммония при температуре 340 °С позволяет получить графит с чистотой 99,97–99,98 %. Отработаны лабораторные режимы объединения этих двух процессов очистки графитового концентрата – фторирования NH_4HF_2 и обработки $(NH_4)_2SO_4$ с получением продуктов обогащения с содержанием углерода не ниже 99,98 %.

Ключевые слова: графитовый концентрат, гидрофторид аммония, сульфат аммония, фторирование, твердофазное взаимодействие, выщелачивание.

Purification of flotation graphite concentrates using ammonium bifluoride and sulphate. M.A. MEDKOV, G.F. KRYSENKO, D.G. EPOV, E.E. DMITRIEVA, P.V. SITNIK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of study of the conditions of flotation graphite concentrates purification using ammonium hydrodifluoride and sulfate are presented. It has been shown that carrying out the fluorination process using 20 % excess of NH_4HF_2 makes it possible to achieve complete fluorination of the impurity components presented in graphite and to obtain a separation product with a carbon content not lower than 99.5 %. Subsequent processing of the separation product with ammonium sulfate at a temperature of 340°C makes it possible to obtain graphite with a purity of 99.97–99.98 %. The laboratory modes for combining these two processes of purification of graphite concentrate – fluorination of NH_4HF_2 and treatment of $(NH_4)_2SO_4$ – have been developed to obtain separation products with a carbon content not lower than 99.98 %.

Key words: graphite concentrate, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, fluorination, solid-phase interaction, leaching.

Малозольный кристаллический графит широко используется в различных отраслях промышленности. В частности, в электротехнике благодаря высокой электропроводности, пластичности и механической прочности графит используется для получения гальванических элементов, электродов, щелочных аккумуляторов и т.д. Так, рост популярности электронных устройств и электромобилей вызвал всплеск спроса на литий-ионные аккумуляторные батареи. Анодным материалом в литий-ионной батарее является графит, и в настоящее время нет экономически выгодной его замены. Условия применения

*МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией, КРЫСЕНКО Галина Филипповна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЭПОВ Дантий Григорьевич – ведущий инженер, ДМИТРИЕВА Елена Эдуардовна – научный сотрудник, СИТНИК Павел Валентинович – инженер (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: Medkov@ich.dvo.ru

диктуют повышенные требования к чистоте и кристаллической структуре графита. Для материала анода может быть использован как природный, так и синтетический графит, но он должен быть очищен до такого состояния, чтобы содержание основного вещества составляло 99,95 %. В то же время природный чешуйчатый графит по сравнению с синтетическим графитом имеет более упорядоченную кристаллическую структуру, обладает лучшими электропроводностью и теплопроводностью и обеспечивает более низкую стоимость литий-ионных аккумуляторов [3, 5].

Все известные методы очистки природного графита можно отнести к трем видам: химической очистке, термическому и газотермическому рафинированию. Термическая очистка графита – самый распространенный способ, хотя процессы рафинирования являются очень энергоемкими, поскольку проводятся при температуре 2500–3000 °С¹. Химическая очистка предусматривает спекание порошка графита с водным раствором щелочного агента, последующую промывку водой и разбавленной кислотой [6, 7]. Для получения наиболее чистых минеральных графитов используют комбинированные способы и многостадийную очистку.

Цель данной работы – исследование возможности очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидрофторида аммония и сульфата аммония и нахождение условий получения графита с содержанием основного вещества не ниже 99,95 %.

Методика эксперимента

Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения графитоносных пород Союзного месторождения (Хабаровский край) флотационным методом, содержащая (масс.%) SiO₂ – 3,8, Al₂O₃ – 1,4, Fe₂O₃ – 0,72, CaO – 0,32, MgO – 0,18, Na₂O – 1,0, K₂O – 0,37 и TiO₂ – 0,044. Зольность исследуемого графитового концентрата составляла 5,93 %. В качестве реагентов для очистки концентрата использовали гидрофторид и сульфат аммония марки «ХЧ».

Химическую обработку графитового концентрата осуществляли в стеклоуглеродном контейнере, который помещали в сушильную печь BINDER (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем. Навески концентрата составляли 20–40 г. Для равномерного распределения и плотного контакта с реагентом графитовый концентрат перемешивали с раствором гидрофторида или сульфата аммония, полученным при растворении расчетного количества NH₄HF₂ или (NH₄)₂SO₄ в 20–30 мл воды. Образовавшуюся густую однородную массу нагревали до заданной температуры и выдерживали при ней в течение 2–3 ч.

Кинетические исследования процесса обработки графитового концентрата гидрофторидом аммония проводили в изотермических условиях на навесках концентрата 10 г. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Образец устанавливали в нагретую до заданной температуры печь. С этого момента начинали отсчет времени. Расчет кинетических параметров процесса фторирования осуществляли по содержанию образующихся при взаимодействии растворимых фтораммониевых солей кремния, алюминия и железа.

Процесс выщелачивания обработанного концентрата проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения 10 г продукта в 100 мл воды (Т : Ж = 1 : 10) в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр «Синяя лента».

Изменения, происходящие с веществом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, результатам рентгенофазового анализа полученных в процессе обработки продуктов и атомно-абсорбционного анализа растворов выщелачивания.

¹ Патент 2427531 РФ. Способ получения графита высокой чистоты. Оpubл. 27.08.2011 г.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в Cu-K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание элементов в растворах, полученных при водном выщелачивании продуктов, определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрометр Solaar 6M) по аналитическим линиям кремния, железа, алюминия, магния, кальция, калия и натрия.

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

Результаты эксперимента и их обсуждение

Содержание основного вещества во флотационных графитовых концентратах находится на уровне 94 %, основными и наиболее трудноудаляемыми примесями являются соединения железа, кремния, алюминия, кальция и магния.

Ранее нами были изучены условия очистки природного графита с использованием процессов гидрофторидной обработки флотационных концентратов [2]. Показано, что при обработке графитового концентрата гидрофторидом аммония происходит фторирование элементов-примесей с образованием комплексных фтораммониевых солей кремния, железа, алюминия и простых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Процесс протекает в диффузионной области с энергией активации 37,35 кДж/моль и удовлетворительно описывается моделью Ерофеева. Скорость фторирования элементов-примесей концентрата зависит от температуры проведения процесса. Например, твердофазная обработка графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 170–180 °С с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 в течение 2 ч приводит к фторированию ~85 % элементов-примесей концентрата.

Комплексные фтораммониевые соли кремния, железа, алюминия и фториды щелочных металлов являются растворимыми в воде соединениями, поэтому их можно выделить из профторированного концентрата путем водного выщелачивания. В табл. 1 приведены результаты расчета содержания элементов-примесей в профторированном продукте и атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей, перешедших в раствор при водном выщелачивании обработанного NH_4HF_2 графитового концентрата. Для атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей в растворах выщелачивания фильтраты, полученные при 4-кратном растворении 10 г профторированного 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.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей (мг) на различных стадиях очистки графитового концентрата

Объект	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Графитовый концентрат, 10 г	177,33	74,12	50,40	22,86	10,80	74,19	30,70
Профторированный концентрат, 10 г	157,63	65,88	44,80	20,32	9,60	65,95	27,29
Раствор выщелачивания 10 г профторированного концентрата	168,11	49,03	41,29	0,397	4,83	0,834	19,19

Из табл. 1 видно, что водное выщелачивание продукта обработки графитового концентрата гидрофторидом аммония позволяет перевести в раствор практически полностью примеси кремния и железа, около 75 % примеси алюминия, половину магния и незначительную часть кальция. Чистота очищенного этим способом графита составила 99,54 %.

Таким образом, фторирование графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 170–180 °С с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 с последующим

водным выщелачиванием профторированного продукта приводит к очистке природного графита с получением продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Основной вклад в остаточную зольность дает не растворимый в воде фторид кальция.

Для вскрытия флюорита CaF_2 обычно используют концентрированную серную кислоту при температуре 140–150 °С [1] или сплавление с борной кислотой при температуре 600 °С [4], что неприемлемо для очистки графита: в первом случае возможно его окисление, во втором – из-за сравнительно высокой стоимости борной кислоты.

В работе [8] исследовано взаимодействие фторида кальция с сульфатом аммония. На основании термодинамического анализа и расчета энергии Гиббса химических реакций, протекание которых вероятно при взаимодействии этих реагентов, показано, что взаимодействие CaF_2 с NH_4HSO_4 более вероятно, чем с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Поэтому был сделан вывод о том, что взаимодействие фторида кальция с сульфатом аммония включает процесс разложения последнего с образованием гидросульфата аммония, который в температурном интервале 260–350 °С вступает в реакцию взаимодействия с CaF_2 с образованием сульфата кальция CaSO_4 .

Термогравиметрическое исследование смеси CaF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, выполненное нами, показало, что при нагревании исследуемой шихты в температурном интервале 260–425 °С наблюдаются три процесса, протекающих с поглощением тепла: при 320–370, 380–400 и 400–420 °С и с максимальной скоростью при 360, 390 и 410 °С, при этом два последних процесса частично накладываются друг на друга (рис. 1).

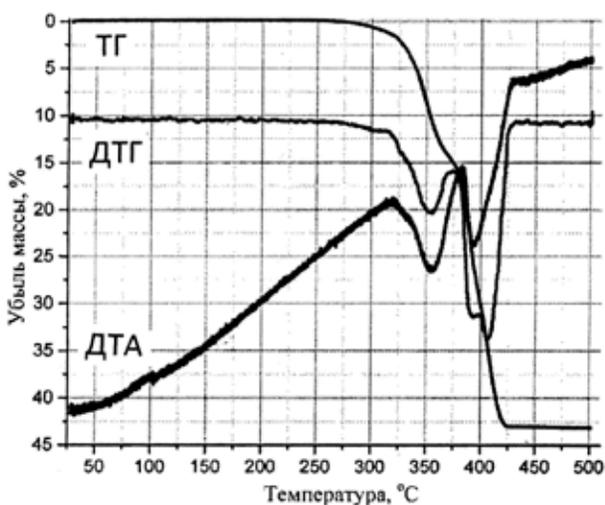


Рис. 1. Термогравиметрический анализ смеси CaF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Из приведенной термограммы видно, что при достижении температуры 260–270 °С начинает уменьшаться масса образца. Экспериментально установлено выделение при этой температуре в газовую фазу аммиака, что может указывать на термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и образование гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Исследование показало, что продукт, выделенный при 360 °С, представляет собой плотный спек сероватого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержит двойную соль $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. В зависимости от количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, взятого для исследования, в полученном продукте могли присутствовать либо непрореагировавший CaF_2 , либо сульфаты аммония в виде NH_4HSO_4 или $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$ соответственно при увеличении содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в исходной шихте. На основании этих результатов и термодинамических расчетов, выполненных в работе [8], был сделан тот вывод, что при нагревании исследуемой смеси при достижении

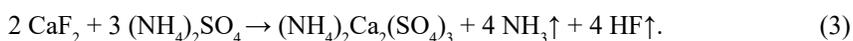
температуры термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (выше 235°C) протекает реакция с выделением аммиака NH_3 и образованием сначала гидросульфата аммония NH_4HSO_4 :



Согласно справочным данным, гидросульфат аммония при температуре 251°C плавится, и, таким образом, взаимодействие CaF_2 с NH_4HSO_4 протекает в расплаве последнего с образованием двойного сульфата кальция и аммония по уравнению



При проведении эксперимента в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с исследуемой смесью нагревали при температуре 350°C , а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в холодной части трубки оседал продукт белого цвета. По данным рентгенофазового анализа, сублимат представлял собой NH_4F . Таким образом, в температурном интервале $320\text{--}370^\circ\text{C}$ протекает взаимодействие фторида кальция и сульфата аммония с образованием двойного сульфата кальция и аммония, которое в суммарном виде может быть представлено следующим уравнением:



Повышение температуры проведения эксперимента выше 380°C сопровождается выделением имеющего кислую реакцию белого дыма, который с повышением температуры становится более густым, при этом в конденсаторе сублимирует продукт белого цвета. Согласно данным рентгенофазового анализа сублимат представляет собой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, продукт, выделенный при температурах $380\text{--}420^\circ\text{C}$, – смесь $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaSO_4 , а продукт, выделенный при температуре 430°C , – только одну фазу – CaSO_4 . Выделение белого дыма свидетельствует об одновременном протекании при этих температурах процесса термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и указывает на необходимость использования избытка реагента.

Исследование, проведенное на индивидуальных соединениях, показало, что взаимодействие фторида магния с сульфатом аммония при нагревании носит характер, аналогичный фазе CaF_2 , и протекает с образованием хорошо растворимой в воде двойной соли сульфата аммония и магния, которая при дальнейшем нагревании претерпевает термическое разложение и переходит в сульфат магния. В этих же условиях комплексная фтораммониевая соль алюминия, частично не перешедшая в раствор при водном выщелачивании, вступает во взаимодействие с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием сульфата алюминия согласно уравнению



При обработке продукта выщелачивания профторированного графитового концентрата сульфатом аммония при температуре 350°C в течение 1 ч и последующем водном выщелачивании полученного продукта чистота очищенного графита составила $99,96\text{--}99,98\%$ при использовании 100% -го избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Представляло интерес исследование возможности объединения двух процессов очистки графитового концентрата: фторирования и обработки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для этого было изучено поведение фтораммониевых солей при нагревании в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В качестве фтораммониевых солей для исследования использовали индивидуальные соединения и продукт, полученный при выпаривании растворов выщелачивания профторированного графитового концентрата, который согласно данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь фтораммониевых солей кремния, алюминия, железа и фторид натрия.

Исследование показало, что при нагревании происходит взаимодействие фтораммониевых солей с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием двойных солей сульфатов аммония и алюминия и железа. Так, после 1 ч обработки сухого остатка, полученного после выпаривания

раствора выщелачивания, сульфатом аммония при температуре 320 °С на рентгенограмме полученного продукта кроме рефлексов исходных фтораммониевых солей и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ появляются рефлексы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ и NH_4HSO_4 . При последующей выдержке образца при этой температуре рефлексы фтораммониевых солей и NH_4HSO_4 исчезают, и остаются только рефлексы двойных солей $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, что указывает на полное протекание реакции.

Термогравиметрическое исследование смеси графитового концентрата, NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 2) показало, что при нагревании исследуемой шихты вначале протекает процесс фторирования гидрофторидом аммония, при этом первые порции выделяющегося при фторировании аммиака поглощаются NH_4HF_2 с образованием NH_4F , на что указывает начинающийся при 105 °С эндотермический эффект, связанный с плавлением образующейся в небольшом количестве эвтектики $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-NH}_4\text{F}$ ($t_{\text{пл. эвтектики}} = 109$ °С) и плавлением NH_4HF_2 ($t_{\text{плавления}} = 126$ °С). Далее процесс фторирования протекает в расплаве с максимальной скоростью при 180 °С и завершается при 210 °С. Продукт, выделенный при температуре 200 °С, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой графит с примесью комплексных фтораммониевых солей железа, алюминия, кремния и простых фторидов кальция и натрия, а также сульфат аммония.

При дальнейшем повышении температуры наблюдаются четыре эндотермических эффекта, с максимальной скоростью протекающих при температурах 288, 331, 352 и 375 °С. Данные рентгенофазового анализа остатков, полученных после этих эффектов, показали, что в температурном интервале 210–320 °С происходит взаимодействие комплексных фтораммониевых солей элементов-примесей и простых фторидов с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием двойных сульфатов аммония и кальция, магния, алюминия или железа. Следует отметить, что гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в этих условиях не взаимодействует с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а переходит в газовую фазу, и эндотермический эффект при 320–340 °С относится к возгонке $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($t_{\text{возгонки}} = 319$ °С). Эндотермические эффекты при 340–360 °С и 360–387 °С отнесены к термическому разложению двойных сульфатов аммония и элементов-примесей до сульфатов и избыточного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таким образом, термогравиметрическое исследование показывает, что обработка графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ последовательно при температуре 190 °С, а затем 340 °С позволяет перевести практически все элементы-примеси концентрата в растворимые соединения, которые затем можно отделить путем водного выщелачивания.

Очистку графита смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ проводили с использованием 15 % избытка NH_4HF_2 и 100 % избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученную шихту нагревали со скоростью 2–3 град/мин до температуры 180 °С и выдержали при этой температуре в течение 2 ч, затем так же медленно поднимали температуру до 340 °С и выдержали при этой температуре в течение 2 ч. Обработанный смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ графит промывали водой. Для атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей в растворах выщелачивания фильтраты, полученные при 4-кратном растворении продукта обработки

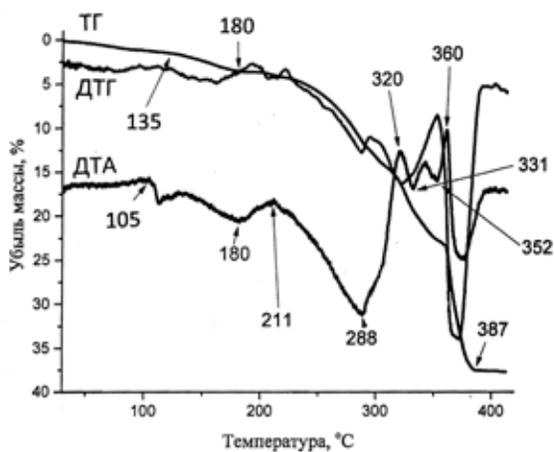


Рис. 2. Термогравиметрический анализ смеси графитового концентрата с NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

10 г графита смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 100 мл воды, объединяли, и в объединенном растворе определяли содержание элементов. Распределение содержания элементов-примесей между жидкой и твердой фазами при водном выщелачивании полученного продукта приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание элементов (мг) в промывных водах при обработке графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Объект	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Графитовый концентрат, 10 г	177,33	74,12	50,40	10,80	22,86	30,70	74,19
Раствор выщелачивания	<1	65,07	52,55	9,76	24,45	26,07	1,125

Из табл. 2 видно, что при таком способе очистки графитового концентрата при водном выщелачивании полученного продукта в раствор перешли практически полностью примеси кальция и железа, ~88 % примеси алюминия и ~90 % примеси магния. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, образующийся при фторировании кремниевой составляющей концентрата, переходит в газовую фазу, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа возгона, подтверждающие, что кремний полностью переходит в возгон, который представляет собой $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, образующийся в результате присоединения NH_4F к $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Чистота очищенного таким способом графита составила 99,98 %.

Исследование показало, что изменение температуры на первой ступени обработки графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 180 до 210 °С не оказывает существенного влияния на конечную чистоту получаемого графита, в то время как изменение температуры на второй ступени обработки от 340 до 360 °С уменьшает чистоту получаемого графита до 99,96 %. Скорее всего, это может быть связано с различной растворимостью сульфатов и двойных сульфатов элементов-примесей.

Выводы

Изучены условия очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидрофторида и сульфата аммония. Показано, что фторирование графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 180 °С при использовании 20%-го избытка NH_4HF_2 с последующим водным выщелачиванием профторированного продукта приводит к очистке природного графита и получению продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Последующая обработка продукта выщелачивания профторированного NH_4HF_2 графитового концентрата сульфатом аммония при температуре 340 °С и выщелачивание полученного продукта водой позволяет получить графит с чистотой 99,97–99,98 % в случае использования 100%-го избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Установлена возможность объединения этих двух процессов очистки графитового концентрата – фторирования NH_4HF_2 и обработки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Показано, что обработка графитового концентрата смесью, содержащей 15%-й избыток NH_4HF_2 и 100%-й избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при температуре 180 °С, а затем при 340 °С с последующей промывкой полученного продукта водой позволяет получить графит с чистотой не менее 99,97 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 3. С. 134–138.
2. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Ситник П.В., Молчанов В.П., Медков М.А. Исследование условий очистки природного графита гидрофторидом аммония // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 1. С. 3–9. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-1-3-9.
3. Мармер Э.Н. Углеграфитовые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.

4. Мишукова О.И., Захарова Ю.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Малютин Л.Н., Петлин И.В. Исследование способа вскрытия редкометаллического минерального сырья борной кислотой // Ползуновский вестн. 2017. № 3. С.115–120.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
6. Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun. Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite // Appl. Mech. and Materials. 2012. Vol. 174–177. P. 810–815.
7. Lu X.J., Forsberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting // Minerals Eng. 2002. Vol. 15. P. 755–757.
8. Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluotide interaction with ammonium sulphate // Вестн. Караганд. ун-та. Серия: Химия. 2019. № 3 (95). С. 83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87.