СПИСАНИЕ НА БЪЛГАРСКОТО ГЕОЛОГИЧЕСКО ДРУЖЕСТВО,
год. 85, кн. 3, 2024, с. 137–140

REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY,
vol. 85, part 3, 2024, p. 137–140

Genesis, qualities and realization of graphite raw materials

Alexander Vlahov

Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 24, 1113 Sofia; E-mail: vlahov@geology.bas.bg

Генезис, качества и реализация на графитовите суровини

Александър Влахов

Abstract. Graphitization factors determine the structural state, carbon particle sizes, and industrial properties of graphite raw materials and control their use in different productions as well as the prices of graphite raw materials of different quality.

Keywords: graphite, graphitization factors, graphitization degrees, qualities, realization.

Фактори за графитизацията на природните въглеродни вещества

Факторите, влияещи на процесите на графитизация, са температурата, общото налягане и тектонския стрес, ориентацията на въглеродните образувания спрямо посоката на механичните въздействия, структурното състояние и произхода на въглеродния прекурсор, въздействието на флуидите, минералния и химичен състав на средата и продължителността на процесите. Стабилната форма на въглерода в земната кора е графитът, но добре кристализиралият графит, е сравнително рядък. Слабо кристализирал и структурно неподреден въглероден материал се среща в различни геоложки условия. Това се дължи на комбинираното въздействие на изброените фактори. Температурата и общото налягане имат само положителен ефект върху процесите на графитизация. Всички други фактори могат да повлияят на структурната подреденост на въглеродното вещество по различни начини (Vlahov, 2021 и референциите там).

Химичните промени на въглеродния прекурсор доминират в началото на графитизацията и освобождаването на голямо количество летливи компоненти по време на този етап охлажда системата. Развитието на процесите на графитизация води до засилване на ефекта на физическо ниво, което се изразява в закономерно намаляване на стойностите на структурния параметър d_{002} (Å) с пропорционално нарастване на степента на графитизация, температурата и налягането. Последният етап от процеса на графитизация се характеризира с доминиране на физическите промени в структурното състояние на графита. Подобряването на структурата на графита е само на физическо ниво в диапазона 708 °C и 804 °C, което се изразява в намаляване на параметъра d_{002} от 3,354 Å на 3,350 Å (Vlahov, 2021 и референциите там; табл. 1).

Процеси на графитообразуване и промишлено-генетични типове графитови находища

Магматогенните и пегматитовите находища са много редки и имат незначителен принос към производството на графит в света. От контактно-метаморфозираните се добива масивен (с разме-

© Българско геологическо дружество и Българска академия на науките, 2024

https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2024.85.3.137

Таблица 1. Корелация между структурния параметър d_{002} (Å), степените на графитизация на въглеродно вещество – DOG, D.G%, DG, GD, $GD_{(0–30)}$ и T °C на метаморфизма

№	Уравнение	Автор	Гранични стойности метаантрацит – полуграфит	Гранични стойности полуграфит – графит	Структурно напълно подреден графит
1.	DOG = (3,440 – d_{002}, Å)/(3,440 – 3,354)	Seehra, Pavlovic (1993)	d_{002} (Å) = 3,380; DOG = 0,69767	d_{002} (Å) = 3,370; DOG = 0,81395	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,354; DOG = 0,98837 – 1,00
2.	D.G% = [(3,440 – d_{002}, Å)/(3,440 – 3,354)] × 100	Ivashita et al. (2004)	d_{002} (Å) = 3,380; DG% = 69,767	d_{002} (Å) = 3,370; DG% = 81,395	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,354; DG% = 98,837 – 1,00
3.	T °C = 3,2×DG + 280	Wada et al. (1994)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C << 280 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 804 °C
4.	DG = (T °C – 280)/3,2	Wada et al. (1994)	d_{002} (Å) = 3,380; DG = 0	d_{002} (Å) = 3,370; DG = 14	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; DG = 119 – 164
5.	T °C = 300 + (3,371 – d_{002}, Å) × 24000	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C << 300 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 804 °C
6.	GD = (3,371 – d_{002}, Å)×8000	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; DG = 0	d_{002} (Å) = 3,370; DG = 8	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; DG = 120 – 168
7.	T °C = 3×GD + 300	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C << 300 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 804 °C
8.	GD = (T °C – 300)/3	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; DG = 0	d_{002} (Å) = 3,370; DG = 8	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; DG = 120 – 168
9.	T °C = (3,380 – d_{002}, Å) × 24000 + 84	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C = 84 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 804 °C
10.	T °C = [(DOG – 0,69767)/0,01163] × 24 + 84	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C = 84 °C	d_{002} (Å) = 3.370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 708 °C
11.	T °C = [(D.G% – 69,767)/1,163] × 24 + 84	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C = 84 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 708 °C
12.	D.G% = [(3,440 – d_{002}, Å)/0,086]×100	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; DG% = 69,767	d_{002} (Å) = 3,370; DG% = 81.395	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,354; DG% = 98,837 – 1,00
13.	D.G% = $(1 – \rho^2)$×100	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; D.G% = 69,75	d_{002} (Å) = 3,370; DG% = 81.395	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,354; DG% = 98,837 – 1,00
14.	$GD_{(0–30)}$ = (T °C – 84)/24	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; $GD_{(0–30)}$ = 0	d_{002} (Å) = 3,370; $GD_{(0–30)}$ = 10	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; $GD_{(0–30)}$ = 24 – 30
15.	T °C = $GD_{(0–30)}$×24 + 84	Vlahov (2021)	d_{002} (Å) = 3,380; T°C = 84 °C	d_{002} (Å) = 3,370; T°C = 324 °C	d_{002} (Å) = 3,356 – 3,350; T°C = 660 – 804 °C

ри на люспите 0,1–0,001 mm) и „аморфен“ графит (с размери на люспите <0,001 mm). Контактно-метасоматичните находища са източник главно на масивен графит. Източник на люспест кристален графит (с размери на люспите >0,1 mm) са метаморфогенните находища, формирани в условията на амфиболитов и гранулитов фациес на регионалния метаморфизъм. Епигенетичните жилни находища на ценен късов графит се образуват от действието на C–O–H флуиди. Разсипните находища се разработват заедно с коренните находища (Faizullin, 1984; Nikolaev et al., 1985; Kuzhwart, 1986; Gautneb et al., 2020).

Най-важните промишлени свойства на графита са: точка на топене 3800 °C, силна електропроводимост по посока на структурните слоеве и добре изразени полупроводникови свойства перпендикулярно на тях. Здравината на графитовите блокове нараства с увеличаване на температурата до 2600 °C, като над нея рязко спада. Чрез пресоване при около 4000 kg/cm^2 се получават блокове без използване на свързващи вещества. Графитът е неразтворим в киселини и основи, а в стопилки с метали и сплави образува карбиди (Bates, 1965, Trashliev, 1989).

Структура на употребата на графита през XX и началото XXI на век

До средата на XX век 70% от добития графит се използва за нуждите на металургичната промишленост. През последната четвърт на XX век употребата му в този отрасъл намалява до 49%, за производството на батерии се изразходват 3%, а 21% от графитовата продукция отиват за производството на огнеупори. В средата на XX век започва употребата му в атомната енергетика. През 2012 г. стойността на добития естествен графит е 1 млрд. US$ като 52% от тази сума е оползотворена за производството на рефрактори, 23% – за производството на батерии, 23% – в индустриални изделия и 3% – за други цели. За същата 2012 г. е произведен синтетичен графит на стойност 14 млрд. US$: за електроди – 39%, за карбонови влакна – 29%. (Bates, 1965, Trashliev, 1989, Keeling, 2017).

Световният добив на графит през 1957 г. е 320 000 t, през 1962 – 441 000 t. За периода 1992–1997 в света са добити между 950 000 и 2 350 000 t годишно. Делът на Китай варира от 63,16 до 85,55%. Между 2002 и 2006 г., годишното производство на графит в света варира от 1 600 000 до 2 000 000 t, от които на Китай се пада от 80,56 до 86,50% от тези количества. През 2012 г. делът на Китай спада на 61%, но запазва лидерските си позиции (Bates, 1965; Trashliev, 1989; Sims, 1999; Hetherington et al., 2008).

В България не се добива графит и всички нужди се задоволяват с вносна суровина.

Изисквания към графитовите суровини

Минималните съдържания на едролюспест графит, които могат да представляват икономически интерес в Русия, са >2,5%. За Норвегия тези стойности са >4,1% (Rønning et al., 2019[1]; Gautneb et al., 2020). Съдържанията на графит (в %) в някои метаморфогенни проявления в България са: Лебница, Югозападна България – мин. 3,1, макс. 16,0, средно, 8,0%; Бялата скала, Централни Родопи – мин. 0,3, макс. 1,61, средно 0,72%; Маданско-Ерморенски район, Централни Родопи – мин. 0,01, макс. 1,67, средно 0,20 – 0,80%; Ардинско-Неделински район, Източни Родопи – мин. 0,50, макс. 1,10, средно 0,86%; Черната планина, Източни Родопи – мин. 3,68, макс. 3,84%, средно – няма данни; Ботурче, Източни Родопи – мин. 18,0, макс. 21,0%, средно – няма данни (Trashliev, 1989; Vlahov, 2019). Търговските марки най-често са със съдържание на графитен въглерод (Cg%) = 90 – 94 – 95%. Размери на частиците: типичните търговски продукти са от класовете от – 200 mesh = 75 μm, до + 32 mesh = 500 μm (Thrane, Kalving, 2019). По този показател графитът от Централните Родопи отговаря на най-висококачествените търговски марки с най-чести размери (от 0,1 до 2–3 mm). Изометричните графитови люспи са предпочитани. Повърхност на частиците: обикновено е части от mm^2 след обработка. Кристалност (степен на графитизация): предпочитат се графити с висока степен на структурна подреденост, образувани в условията на амфиболитов и гранулитов фациес (Keeling, 2017). По системата $GD_{(0–30)}$, която има точни съответствия по другите системи за връзка между структурния параметър d_{002} (Å), степента на графитизация на въглеродното вещество и T°C на метаморфизма, графитите от посочените проявления в България имат стойности на $GD_{(0–30)}$ от 16 до 24, което означава, че те са с висока степен на графитизация (Vlahov, 2021).

Цени на графитовите суровини

За периода 1990–1999 цените на различните търговски марки графит са: кристален късов графит (Cg = 92–99%) – мин. 480–750, макс.

[1] Rønning, J. S., H. Gautneb, B. E. Laersen, I. Henderson, J. Knežević, J. Gellein, B. Davidsen, F. Ostad, G. Viken. 2019. Geophysical and Geological Investigation for Graphite on Senja and in Kvæfjord, Troms Country, Northern Norway. *Geological Survey of Norway*, NGU Report 2019.023, 1–159.

550–1500 US$/t; кристален едролюспест графит (Cg = 85–90%) – мин. 370–820, макс. 410–1300 US$/t; кристален среднолюспест (Cg = 85–90%) – мин. 270–770, макс. 500–1120 US$/t; кристален дребнолюспест (Cg = 95%) – 270–540, макс. – 500–900 US$/t; „аморфен“ пудра – (Cg = 85–90%) – мин. 220, макс. 235–440 US$/t (Sims, 1999). През 2012 г. цените достигат до 1750–2500 US$/t за едролюспестия графит и след това спадат: за среднолюспест графит: 1000 USD/t при Cg = 95%. и едролюспест графит 1500 USD/t при Cg = 95%). Увеличава се цената на среднолюспестия графит със съдържание на въглерод 99,9%, за производството на батерии до 20 000 USD/t (Gautneb et al., 2020). Експандиран графит се получава при термичен удар (600–1000 °C) от люспест графит. Сферичен графит се получава се от едролюспест графит. Цените и на двата продукта са обект на пряко договаряне между производител и потребител (Keeling, 2017; Gautneb et al., 2020).

Заключение

Предпоставки за търсене на графитови суровини има в Белоречката, Старцевската и особено в Маданската литотектонска единица в Родопите, в Сакар и при с. Лебница в Югозападна България. Поради ниските съдържания, но високите качествени показатели на графита, трябва да се обмислят възможностите за попътен добив по безотпадна технология. Необходимо е да се ревизират и другите проявления, които не се споменават тук. Трябва да се разгледат възможностите за трансформиране на графита в по-висококачествен и скъп технологичен продукт. Данните за химизма и структурата на природното въглеродно вещество, могат да се използват за определяне на метаморфната еволюция на скалите.

Благодарности: Това изследване е финансирано от Фонд научни изследвания (България), договор КП-06-Н74/4.

Литература
References

Bates, R. 1965. *Geology of Non-metallic Row-materials*. Moscow, Mir, 545 p. (in Russian).

Faizullin, L. D. 1984. Graphite. – In: Petrov, V. P. (Ed.), *Non-metallic Industrial Minerals in USSR*. Moscow, Nedra, 294–304 (in Russian).

Gautneb, H., J. S. Rønning, A. K. Engvik, I. H. C. Henderson, B. E. Larsen, J. K. Solberg, F. Ofstad, J. Gellein, H. Elvebakk, B. Davidsen. 2020. The graphite occurrences of Northern Norway, a review of geology, geophysics, and resources. – *Minerals*, *10*, 7, 626; https://doi.org/10.3390/min10070626.

Hetherington, L. E., T. J. Brown, A. J. Benham, T. Bide, P. A. J. Lusty, V. L. Hards, S. D. Hannis, N. E. Idoine. 2008. *World Mineral Production 2002–2006*, 39 p.

Ivashita, N., C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shirashi, M. Inagaki. 2004. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements of carbon materials. – *Carbon*, *42*, 4, 701–704; https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.008.

Keeling, K. 2017. Graphite: properties, uses and South Australian resources. – *MESA Journal*, *84*, 3, 28–41.

Kuzhwart, M. 1986. *Non-metallic Industrial Minerals*. Moscow, Mir, 205–217 (in Russian).

Nikolaev, A. F., L. D. Faizullin, I. S. Ismagilev. 1985. *Main Graphite Provinces in USSR. Geology, Prospecting and Exploration Methods of Non-metallic Industrial minerals. A review*. VIEMS, Moscow, 31 p. (in Russian).

Seehra, M. S., A. S. Pavlovic. 1993. X-ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and microscopy studies of coal based graphite. – *Carbon*, *31*, 4, 557–564; https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90109-N.

Sims, C. 1999. Graphite. – In: Keegan, N. (Ed.), *Industrial Minerals Prices & Data 1999*. Gwent, Pensord Press, 78–81.

Thrane, K., P. Kalvig. 2019. Graphite potential in Greenland. – *Geology and Ore*, *32*, 1–12.

Trashliev, S. 1989. Graphite. – In: Trashliev, S. (Ed.), *Non-metallic Industrial Minerals in Bulgaria*. Sofia, Tehnika, 238–244.

Vlahov, A. 2019. *Graphite from the Central and Eastern Rhodopes: Genesis and Characteristics.* Geochemistry, Mineralogy and Petrology Special Issue 50, 209 p. (in Bulgarian).

Vlahov, A. 2021. XRD graphitization degrees: a review of the published data and new calculations, correlations, and applications. – *Geologica Balc.*, *50*, 1, 11–35; https://doi.org/10.52321/GeolBalc.50.1.11.

Wada, H., T. Tomita, K. Matsuura, K. Tuchi, M. Ito, T. Morikiyo. 1994. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with reference to carbonate and politic rocks of contact and regional metamorphism, Japan. – *Cotrib. Miner., Petrol.*, *118*, 217–228; https://doi.org/10.1007/BF00306643.

The published material was presented at the National Conference with international participation GEOSCIENCES 2024.