

大田细鳞片石墨的提纯试验研究

刘曦 雷新荣 吴红丹 万为敏

(中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 以福建大田县产细鳞片石墨(含碳量为90.94%)为原料,采用碱融法对其进行提纯实验研究,并分析了各工艺因素对提纯效果的影响。最佳工艺条件为:碱融过程中焙烧温度600℃,时间90min,NaOH溶液浓度38%,NaOH/石墨质量比26.8%;酸浸过程中酸浸温度70℃,酸浸时间120min,盐酸浓度10%,HCl/石墨质量比3.84,在此条件下所制得的石墨固定碳含量达到98.74%。

关键词 细鳞片石墨 化学提纯 碱融法 酸浸法

中图分类号: TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0053-04

Study on Purification of the Finely Squamose Graphite from Datian County

Liu Xi Lei Xinrong Wu Hongdan Wan Weimin

(Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract With the finely squamose graphite produced in Datian County(carbon content 90.94%) as raw materials, study on purification of finely squamose graphite through alkali fusion and acid leaching approach was carried out, and process factors on purifying effect were investigated. The optimum process conditions were as follows: alkali fusion temperature 600℃, time 90min, NaOH concentration 38%, NaOH-to-graphite ratio 26.8%; acid leaching temperature 70℃, time 120min, HCl concentration 10%, HCl-to-graphite ratio 3.84. In this condition the content of C in the finely squamose graphite can reach 98.74 %.

Key words finely squamose graphite chemical purification alkali fusion approach acid leaching approach

大田县石墨结晶良好,属于细鳞片状石墨。石墨原矿经过浮选后,固定碳含量可达到90%,属中碳石墨,其工业用途和经济价值不高。如果能提高它的纯度,应用到更广更深的领域,它的价值将大大提升。目前高纯石墨的制备方法有浮选、化学提纯和高温法等^[1]。浮选法^[2]是利用石墨的天然疏水性和可浮性使其与杂质分离,但提纯的石墨品位较低,一般作为石墨提纯的第一步。高温提纯法要求温度控制在2300~3000℃,在隔绝空气的条件下反应数小时,设备昂贵,电热加热技术要求严格,能耗较大^[3,4]。化学提纯法包括碱融法、氢氟酸法与氯化焙烧法。氯化焙烧法^[5]对温度要求不高,在设备投资上低于高温提纯法,但氯气有毒,尾气难处理,污染严重,且提纯效果不如碱融法和氢氟酸法。氢氟酸法可使石墨含碳量达到99.9%以上,具有一次性投资最少的优点,但HF易挥发,有剧毒和强腐蚀性,不适宜于工业化生产。碱融法可使石墨含碳量达98%以上,具有生产成本低,一次性投资较少,提高指标可靠,提纯工艺简单的特点,是天然石墨提纯的首选方法^[6,7]。本实验以浮选的石墨精矿为原料,采用碱融法对浮选石墨精矿进行提纯,旨在提高石墨的工业价值和经济效益。

1 实验部分

收稿日期: 2008-11-02

1.1 实验材料 石墨原料:采用福建大田县细鳞片石墨。其固定碳含量为90.94%,杂质的化学成分主要为Si、Al、Fe,同时还含有K、Na、Mg等。该石墨矿的XRD粉晶衍射图谱如图1所示,分析得知杂质矿物主要为石英和黏土等,其中石英结晶较差。杂质矿物主要以微细粒状嵌布在石墨鳞片上。

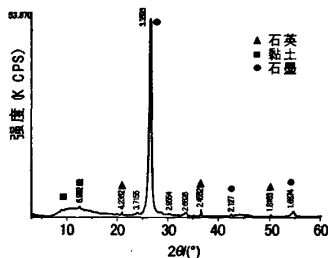


图1 石墨原矿的X-射线衍射分析图谱

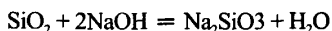
实验试剂:天津市凯通化学试剂有限公司生产的固体NaOH(分析纯);中南化学试剂厂生产的HCl(化学纯)。

1.2 仪器设备 FA2014电子天平,上海第二天平仪器厂;202-型电热恒温干燥箱,南通农业科学仪器厂;LXJ-II型离心沉淀机,上海医用分析仪器厂;SX2箱式电炉,上海圣欣科学仪器有限公司;HH-S21-4电热恒温水浴锅,乐清市松迪电子仪表有限公司。

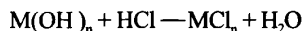
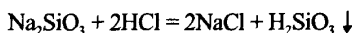
1.3 实验方案

1.3.1 实验原理: 石墨中的杂质如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 等在高温下与 NaOH 反应, 部分杂质 (SiO_2) 生成溶于水的产物, 用水浸取洗涤而被除去, 另一部分杂质生成不溶于水的氢氧化物, 再用盐酸浸泡转变为可溶性的氯化物, 用水洗涤除去即可达到提纯的目的。石墨耐酸碱腐蚀, 在提纯过程中性质不变。

其主要化学反应如下^[6]:



加酸后反应:



在酸浸过程中, 应严格控制不让硅酸钠形成硅酸, 因为 Na_2SiO_3 在酸液中, 生成的 H_2SiO_3 (偏硅酸) 在放置或改变条件 (如加酸或加入电解质) 时, 就逐渐缩合形成多硅酸的胶体溶液 (即硅酸溶胶) 或生成含水量较大, 而且透明有弹性的硅酸凝胶, 难于根除^[7]。

1.3.2 实验流程与步骤: 工艺流程: 石墨+NaOH 水溶液→配料→熔融→水浸→洗涤脱碱→酸浸→洗涤脱酸→脱水烘干→高碳石墨。

实验步骤: 碱熔过程, 将一定量氢氧化钠溶液与石墨矿按比例混合均匀, 放入马弗炉按预设的焙烧制度进行焙烧, 焙烧料冷却水洗至 pH 值为 7; 酸浸过程, 碱熔后的石墨与一定浓度的盐酸溶液混合, 恒温反应一段时间后滤掉酸液, 水洗至 pH 值为 7, 干燥后即得到最终产品。

1.3.3 实验方法: 采取分步实验法以确定碱法提纯石墨的最佳工艺条件: 对碱熔过程进行了 NaOH 溶液的浓度、NaOH 用量、碱熔温度、碱熔时间的单因素实验 (这里只进行碱熔部分的实验, 并对实验产物的纯度进行检测以确定后续实验的最佳工艺条件); 对酸浸过程进行了 HCl 浓度、HCl 用量、酸浸温度、酸浸时间的单因素实验 (采用碱熔过程单因素实验得出的最佳条件, 进行碱熔酸浸实验)。

1.4 检测方法 挥发分、灰分测定方法: 按 GB/T 3521295 进行。

2 结果与分析

根据实验原理, 影响石墨提纯的工艺条件包括: NaOH 溶液的浓度、NaOH 用量、焙烧温度、焙烧时间、HCl 浓度、HCl 用量、酸浸温度、酸浸时间。

2.1 NaOH 溶液浓度对提纯效果的影响 为达到脱硅、降低灰分的目的, 只进行碱熔过程以确定最佳工艺参数。取 NaOH 与石墨的质量比为 20%, 焙烧温度为 600℃, 时间为 90min, 改变 NaOH 溶液的浓度进行

试验。不同浓度对提纯效果的影响如, 见图 2。

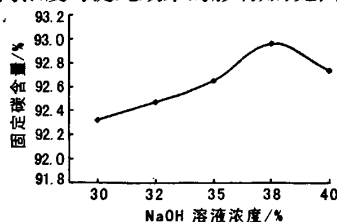


图2 NaOH 溶液浓度对提纯效果的影响

从图 2 可以看出, 石墨产品的固定碳含量开始随着 NaOH 溶液的浓度增大而增高, 但浓度高于 38% 后, 随 NaOH 溶液浓度增大反而有所降低。这是因为 NaOH 溶液浓度过低, 会导致反应不充分, 杂质不能完全除去; NaOH 溶液浓度过高时, 不易与石墨矿均匀混合, 影响反应效果, 而且 NaOH 溶液浓度过大后, 成本较高, 洗涤时的废液也会造成环境污染。综合考虑, 确定 NaOH 溶液浓度的最佳浓度为 38%。

2.2 NaOH 用量对提纯效果的影响 同样只进行碱熔过程。取 NaOH 溶液浓度 38%, 焙烧温度为 600℃, 时间为 90min, 改变 NaOH 与石墨原矿的质量比进行试验。不同用量对提纯效果的影响, 见图 3。

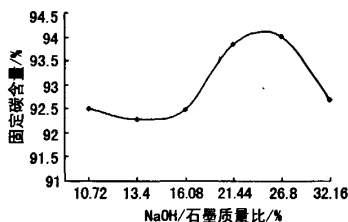


图3 NaOH 用量对提纯效果的影响

NaOH 用量对提纯效果影响显著, 在 NaOH 与石墨质量比低于 26.8% 时固定碳含量随碱量增加而增加, 高于 26.8% 后随碱量增加提纯效果反而变差。这是由于杂质矿物主要以微细粒状散布在石墨鳞片上, 因此适当提高 NaOH 用量有利于 NaOH 与石墨中的杂质完全接触, 使反应能够充分进行。碱量继续增加纯度反而下降, 这是因为在过量 NaOH 作用下, 反应生成的铁硅酸钠, 铝硅酸钠及铁铝硅酸钠的固体必然增多, 这些固体是易溶于酸而难溶于水的, 而此次试验步骤只进行碱熔过程, 因此导致不溶性杂质增多, 纯度下降, 且 NaOH 用量过大也会增加不必要的费用, 因此选择 NaOH 最佳用量为石墨质量的 26.8%。

2.3 焙烧温度的确定 同样只进行碱熔过程。NaOH 溶液取最佳浓度 38%, 用量取最佳 NaOH/石墨质量比 26.8%, 焙烧时间为 90min, 改变焙烧温度进行试验。不同焙烧温度对提纯效果的影响, 见图 4。

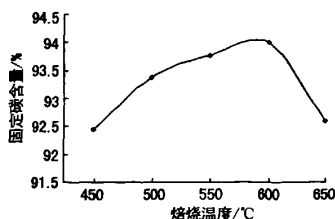


图4 焙烧温度对提纯效果的影响

由试验结果得知,温度越高,NaOH与杂质反应越充分,提纯效果越好,但当温度高于600℃后提纯效果变差。这是由于温度过高,生成不溶性铁硅酸钠、铝硅酸钠及铁铝硅酸钠的可能性增大,且部分石墨在高温下的氧化也影响灰分检测的结果,同时温度设定过高浪费能源,因此选择600℃为后续试验的焙烧温度。

2.4 焙烧时间的确定 只进行碱熔过程。NaOH溶液取最佳浓度38%,用量取最佳NaOH/石墨质量比26.8%,焙烧温度为600℃,改变焙烧时间进行试验。不同焙烧时间对提纯效果的影响,见图5。

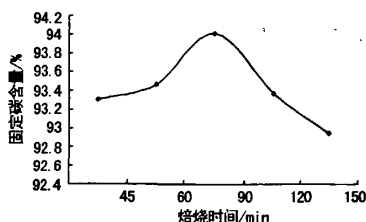


图5 焙烧时间对提纯效果的影响

试验结果显示焙烧时间在90min时提纯效果最好,焙烧时间继续延长提纯效果反而变差。这表明在焙烧时间达到90min时,杂质中较活泼的部分已经基本上与NaOH反应完全,达到了提纯的目的,再延长反应时间意义不大,考虑能耗、效率等因素,确定90min作为后续实验的焙烧时间。

2.5 盐酸浓度对提纯效果的影响 采用前面碱熔试验确定的最佳试验条件:NaOH溶液浓度为38%,NaOH/石墨质量比为26.8%,焙烧温度为600℃,时间为90min;取HCl/石墨质量比为2.4,酸浸温度为70℃,时间为120min,改变酸液浓度进行试验。不同HCl浓度对提纯效果的影响,见图6。

由试验结果可知,盐酸浓度在10%时固定碳含量最高。盐酸的浓度直接影响酸浸过程中氢离子的浓度,从而明显改变反应的速率,但酸液浓度在满足与杂质反应完全的条件下,其浓度应尽量低,因为 Na_2SiO_3 在酸液中生成偏硅酸,偏硅酸并不是立即沉积,而是许多偏硅酸分子聚集成多分子集团,再慢慢沉积。如果盐酸浓度过高,生成偏硅酸的反应趋势增大,偏硅酸会逐渐缩合成不溶性的硅酸溶胶或生成

硅酸凝胶,导致提纯后的石墨产品灰分相应地增高。同时酸浓度的增加引起的盐酸的剧烈挥发也会导致环境的污染,因此选择最佳的酸液浓度为10%。

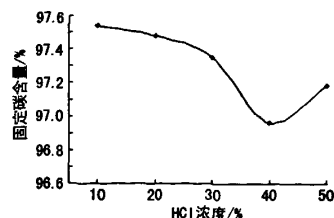


图6 HCl浓度对提纯效果的影响

2.6 盐酸用量对提纯效果的影响 盐酸浓度取最佳浓度10%,其他条件不变,改变HCl与石墨原矿的质量比进行试验。不同HCl用量对提纯效果的影响,见图7。

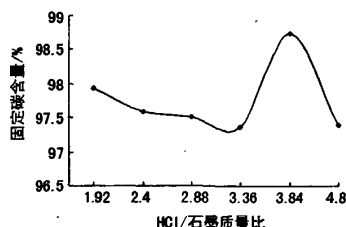


图7 HCl用量对提纯效果的影响

当HCl与石墨质量比在3.84时石墨纯度达到最佳值,此时如果再增加盐酸用量石墨纯度反而下降。酸洗主要是将铁硅酸盐等部分杂质溶去及中和水洗后剩下的碱,酸量过大会生成硅胶和不溶性铝硅酸盐,且酸量过大会增加成本,造成产品的后续处理工艺复杂,因此选择HCl/石墨质量比为3.84。

2.7 酸浸温度对提纯效果的影响 盐酸浓度取最佳浓度10%,HCl与石墨质量比取3.84,其他条件不变,改变酸浸温度进行试验。不同酸浸温度对提纯效果的影响,见图8。

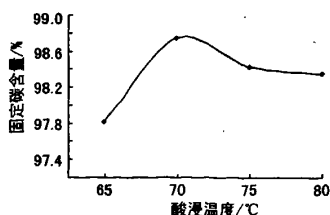


图8 酸浸温度对提纯效果的影响

试验结果显示酸浸温度在70℃时提纯效果最好。低于70℃时随温度升高石墨产品的固定碳含量升高,这是温度对于化学反应速率影响的表现,温度越高,反应速率越大。但是温度过高,硅酸易脱水形成硅酸溶胶,同时高温下盐酸的剧烈挥发造成酸量不足,从而导致提纯效果的下降^[8]。(下转第76页)

3.3 亚甲基蓝吸附值 以亚甲基蓝为考察指标的极差分析,见表4。

表4 以亚甲基蓝为指标的正交实验极差分析

微波功率 A	辐照时间 B	氯化锌浓度 C
$K_{11}=153.51$	$K_{12}=147.98$	$K_{13}=149.71$
$K_{21}=174.04$	$K_{22}=164.26$	$K_{23}=165.09$
$K_{31}=148.57$	$K_{32}=163.88$	$K_{33}=161.32$
$k_{11}=51.17$	$k_{12}=49.32$	$k_{13}=49.90$
$k_{21}=58.01$	$k_{22}=54.75$	$k_{23}=55.03$
$k_{31}=49.52$	$k_{32}=54.62$	$k_{33}=53.77$
$R_1=8.49$	$R_2=5.43$	$R_3=5.13$

由表4可知,各因素对污泥含碳吸附剂亚甲基蓝吸附值的影响,从大到小依次为微波辐照功率>辐照时间>氯化锌浓度。相应的最优制备条件为 $A_2B_2C_2$,即功率为 595W,辐照时间为 4min,氯化锌溶液浓度为 40%。

在最优制备条件下,进行三次重复实验,得到的污泥含碳吸附剂的亚甲基蓝吸附值分别为 67.14 mg/g, 67.38mg/g 和 67.22mg/g。

4 结论与建议

通过大量的单因素和正交实验,氯化锌为活化剂,微波法污泥含碳吸附剂的制备条件对产品碘吸附值的影响顺序为:微波功率>氯化锌浓度>辐照时间;

(上接第 55 页)

2.8 酸浸时间的确定 盐酸浓度取最佳浓度 10%,用量取 3.84%,其它条件不变,改变酸浸时间进行试验。不同酸浸时间对提纯效果的影响,见图 9。

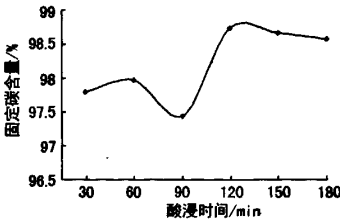


图9 酸浸时间对提纯效果的影响

由结果可知石墨固定碳含量基本上随着酸浸时间增加而增加,在 120min 时提纯效果最好,之后石墨纯度随着时间的延长而降低。这是因为反应中生成的 H_2SiO_3 在放置时逐渐缩合形成多分子硅酸溶胶,从而影响了石墨的提纯效果,因此这里确定酸浸时间为 120min。

3 结论

本研究采用碱熔酸浸法对大田浮选石墨精矿进行提纯试验研究,获得的最佳工艺条件为:NaOH 溶

对产品亚甲基蓝吸附值的影响顺序为:微波功率>辐照时间>氯化锌浓度,污泥炭的最佳制备条件是微波功率 595W,辐照时间 4.0min,氯化锌浓度 40%。与普通的加热方式相比,微波加热的速度快,效果好,显著节约了能源。利用此方法给污泥的资源化利用开辟了一条新路。然而,本实验只是研究了污泥活性炭的制备和吸附性能的研究,没有对污泥活性炭的应用和吸附后的再生做更加深入的研究,在减少成本方面,这一个必要的程序,有待以后的实验研究来加以完善。

参考文献:

[1] 张自杰. 排水工程(下册),第四版[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2002, 328-329.

[2] 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响[J]. 土壤, 2000, 32(2): 79-85.

[3] 周立祥, 胡儒堂, 戈乃珍, 等. 城市污泥土地利用研究[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 186-191.

[4] EPA. Process design manual for sludge treatment and disposal [M]. Center for environmental research information technology transfer USA, 1979: 10-74.

[5] 谭江月. 城市污水处理厂污泥的处理处置及有效利用[J]. 新疆环境保护, 2003, 25(1): 21-23.

[6] 蒋成爱, 黄国锋. 城市污水污泥处理利用研究进展[J]. 农业环境与发展, 1999, 59(1): 13-29.

▲

液浓度 38%, NaOH 与石墨质量比 26.8%, 焙烧温度 600℃, 焙烧时间 90min; 盐酸浓度 10%, HCl 与石墨质量比 3.84, 酸浸温度 70℃, 酸浸时间 120min。经过最佳工艺条件实验所得的石墨固定碳含量达到 98.74%, 达到了提纯的目的。

参考文献:

[1] 李玉峰, 等. 细鳞片石墨的提纯研究[J]. 化学工程师, 2007(7): 51-53.

[2] 谢有赞. 炭石墨材料工艺[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1987.

[3] 王文利. 石墨深加工技术发展现状及市场分析[J]. 中国建材, 2002 (1): 81-82.

[4] 冯其明, 等. 隐晶质石墨提纯研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(3): 20-22.

[5] 李继业, 姚绍德. 用氯化焙烧法生产高碳石墨的研究[J]. 中国矿业, 1996, 25(3): 45-48.

[6] 赖奇, 等. 攀枝花细鳞片石墨制备高纯石墨的几种方法比较[J]. 攀枝花学院学报, 2007, 24(3): 10-14.

[7] 刘槐情, 谢有赞, 等. 隐晶质石墨的高温碱焙烧法提纯工艺研究[J]. 碳素技术, 2000(1): 12-14.

[8] 刘建平. 隐晶石墨纯化研究[D]. 长沙: 中南大学资源与生物工程学院, 2004.

▲