

某地隐晶质石墨高纯化试验研究

肖奇, 张清岑, 刘建平

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:简述了隐晶质石墨高纯化基本原理。根据矿样原料性质,采用改进的火法—湿法提纯工艺对某地隐晶质石墨进行了试验研究,并确定了最佳工艺参数。研究结果表明,改进的火法—湿法提纯法可将固定碳含量为84.18%的隐晶质石墨提纯至固定碳含量达99.25%的产品。

关键词:隐晶质石墨;高纯;焙烧;酸洗

中图分类号:TD975.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0003-04

1 前言

石墨广泛地应用于冶金、化工、炼油、机械、轻工、电子、航天和核工业等部门,已成为现代工业技术中不可缺少的一种非金属材料。石墨的工艺性能及其用途主要取决于它的结晶程度,石墨按结晶程度可分为晶质(鳞片状)石墨和隐晶质(土状)石墨。我国是天然石墨资源大国,储量、产量及出口量均居世界首位,但我国石墨工业总体水平在国际上仍处于中等,目前仍以原料生产及初加工鳞片石墨为主,石墨工业要在更宽、更深的领域发展,就必须解决石墨原料的高纯、超细两个核心问题^[1]。

长期以来,人们大都重视晶质石墨的开采与加工,而忽视了隐晶质石墨资源的开发利用。隐晶质石墨的提纯加工在我国尚未解决,有效的技术和工艺更是空白,目前国内还没有隐晶质石墨高纯化的工业生产线,严重影响了这部分资源的充分利用。针对隐晶质

石墨面临的困境,我们近年来对隐晶质石墨的提纯、超细及其深加工技术进行了较为系统的研究,希望为我国隐晶质石墨资源的高附加值化贡献微薄之力。本文主要介绍隐晶质石墨的高纯化原理与实践技术。

2 隐晶质石墨提纯的原理与方法

目前,国内外提纯天然石墨的主要方法有浮选法、高温提纯法和化学提纯法。石墨浮选最终精矿品位通常为90%左右,有时可达94%~95%。因为部分硅酸盐矿物和钾、钠、钙、镁、铝等化合物呈极细粒状浸染在石墨鳞片上,即使细磨也不易单体解离,所以采用物理选矿方法难以除去这部分杂质^[2]。若再提高石墨品位须采用化学或高温方法提纯,以除去石墨中的杂质。本文依据提纯过程物理化学原理将提纯方法分为三类^[3]:湿法提纯法,火法提纯法,火法—湿法联合提纯法。

2.1 石墨湿法提纯法

目前报道较多的湿法提纯法是氢氟酸

收稿日期:2004-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50374083)

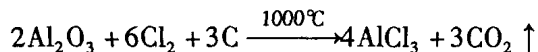
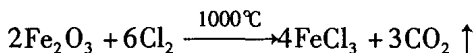
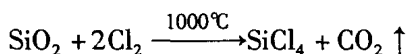
作者简介:肖奇(1971-),男,工学博士,副教授,主要从事矿物资源深加工及其无机材料研究。

法。该方法原理是利用石墨中的杂质和 HF 反应生成溶于水的化合物及挥发物,然后用水冲洗可洗涤除去杂质化合物,从而达到提纯的目的^[4]。

2.2 石墨火法提纯法

1. 氯化焙烧法

氯化焙烧法^[5]是将细石墨粉掺加一定量还原剂并通入氯气,石墨中的杂质(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等)在高温加热下生成气相的氯化物而逸出,从而达到提纯石墨的目的。氯化反应如下:



氯化焙烧法具有节能、提纯效率高(>98%)、回收率高等优点,但尾气难处理,污染严重、对设备腐蚀严重、氯气成本较高,从而限制了它的推广应用。

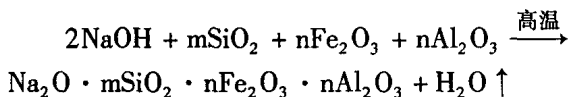
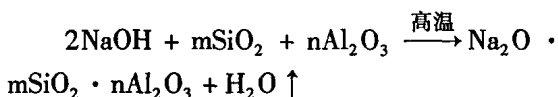
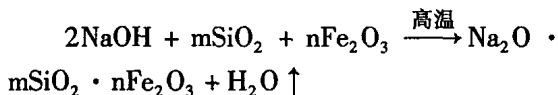
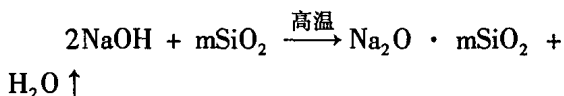
2. 高温提纯法

石墨的这种提纯方法又叫热力精炼法,其基本原理为^[6]:利用石墨能耐高温的性质,将石墨置于纯化炉中隔绝空气加热到 2500~3000℃时,石墨中的灰分杂质蒸发而提纯,可生产出高纯石墨(含碳量>99.9%),产品用于半导体、高纯石墨制品和光谱电极等方面。

2.3 石墨火法—湿法联合提纯法

石墨火法—湿法联合提纯法基本原理

为^[7]:将氢氧化钠与石墨按照一定的比例混合均匀,高温煅烧时,石墨中的杂质与氢氧化钠反应生成可溶性硅酸盐:



生成的这些盐中,只要控制一定的温度, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{mSiO}_2$ 就可形成低 m 值可溶于水的硅酸钠,而其他盐则可溶于酸,反应物用水洗涤就可达提纯之目的。

3 隐晶质石墨提纯技术要点

3.1 原料

本研究采用的原料为某地隐晶质石墨矿。原料化学成分分析与主要杂质成分的物相分析分别列于表 1 和表 2 中。表 1 表明原料的杂质成分以硅、铝、铁为主,另外还有少量钙、镁杂质和微量的硫。表 2 结果表明,硅的主要赋存状态为游离石英,另外还有少量的复杂硅酸盐;铝主要以高岭石和一水硬铝石物相存在;而铁主要以赤褐铁矿、硅酸铁存在。

3.2 实验方法

从矿样原料性质的实际情况出发,我们

表 1 原矿的化学成分分析

成分	固定碳	挥发份	灰份	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	S
含量/%	84.18	2.22	13.60	6.50	5.05	1.05	0.37	0.23	0.02

采用了改进的火法—湿法联合提纯方法。试验方法如下:每次称取石墨试样 100g(粒度为 $-74\mu\text{m}$ 大于 90%),将一定量的 NaOH 与石墨混匀,在适当温度下熔融、冷却、水洗至

pH 为 7~8,过滤后用酸处理滤饼,水洗至 pH 为 7 左右即可。

3.3 实验结果与讨论

根据化学反应动力学原理,影响石墨火

法—湿法联合法提纯的关键动力学因素包括配料比、焙烧温度、焙烧时间、酸用量、酸浸时间。

表 2 原料中铝、铁、硅成分的物相分析

成 分	物 相	含量/%
铝	三水铝石	0.088
	高岭石	4.08
	一水硬铝石	0.88
	碳酸铁	0.014
铁	硫化铁	0.070
	磁性氧化铁	0.0098
	赤褐铁矿	0.43
	硅酸铁	0.28
硅	复杂硅酸盐	1.17
	游离石英	5.33

1. 配料比(NaOH/石墨质量比)

配料是提纯工艺的关键步骤,配料的合理性直接关系到生产成本和产品质量。焙烧温度 450℃、时间 3h 条件下进行的配料比试验结果如图 1 所示。由图 1 可知,氢氧化钠用量越高,对碱熔过程中的化学反应越有利,灰份越易进入溶液,石墨碳含量越高。配料比超过 0.3 之后,碳含量的增加不明显,且有下降趋势。考虑到成本因素及减轻过滤水洗的困难,选择实验配料比为 0.3。

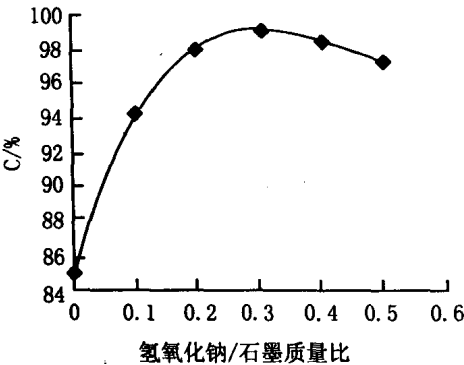


图 1 氢氧化钠用量对石墨提纯效果的影响

2. 焙烧温度与焙烧时间

焙烧温度直接影响氢氧化钠和杂质的化学反应过程。温度达不到要求,化学反应难以进行或者反应不完全,达不到提纯的效果。

万方数据

温度过高,不仅浪费燃料和减少设备寿命,而且会造成部分石墨氧化,使回收率下降。从一些厂的生产经验得知,焙烧温度一般控制在 500 ~ 800℃ 的范围,但选择什么样的焙烧温度,也必须依据生产实践来确定。NaON 熔点为 328℃,因而熔融温度一般不低于 328℃,我们选定 350 ~ 650℃ 范围内进行试验(配料比 0.3),试验结果见图 2。由图 2 可知,在该温度范围内,温度越高,最终产品的灰分、挥发份就越低,最佳焙烧温度为 650℃。但是我们发现本次石墨样品在 450℃ 以后剧烈氧化,650℃ 时的提纯回收率仅有 30% 左右。为了提高石墨提纯的回收率,我们添加了适量的添加剂,最终达到了既降低了焙烧温度,又保证了石墨纯度和提纯回收率的目的。因此,我们选择的最佳实验条件为:5% 添加剂,焙烧温度 450℃,焙烧时间 3h。

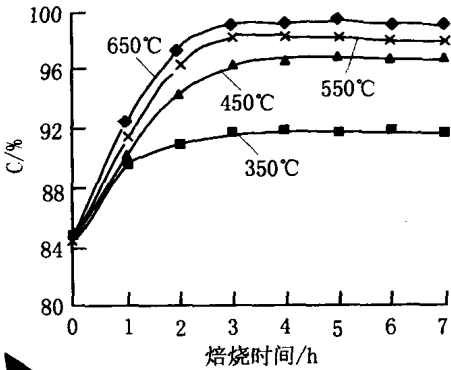


图 2 焙烧温度和焙烧时间对石墨提纯效果的影响

3. 酸洗

一般酸洗,通常采用盐酸,但是盐酸易挥发、价格高,因此确定采用复合酸(一定比例盐酸与其他辅助酸混合)。影响酸洗动力学因素主要是酸用量、酸浸温度、酸浸时间,其实验结果分别如图 3 ~ 5 所示。由图可知,最佳酸洗条件为:酸/石墨质量比 0.4,酸洗温度 70℃,酸洗时间 4h。

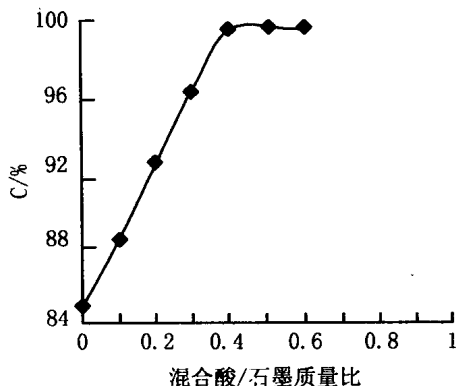


图3 酸用量对石墨提纯效果的影响

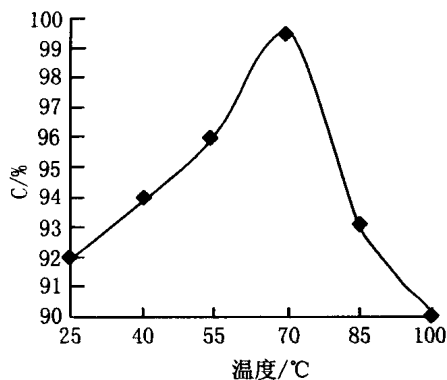


图4 酸浸温度对石墨提纯效果的影响

4 结 论

根据矿样原料性质,采用改进的火法—湿法联合提纯方法提纯固定碳含量为 84.18% 的隐晶质石墨,实验室最终产品固定碳含量可达 99.25%,回收率在 94% 以上,且试验重复性好,产品质量稳定。该方法的关键工艺参数如下:(1)5% 的添加剂,氢氧化钠/

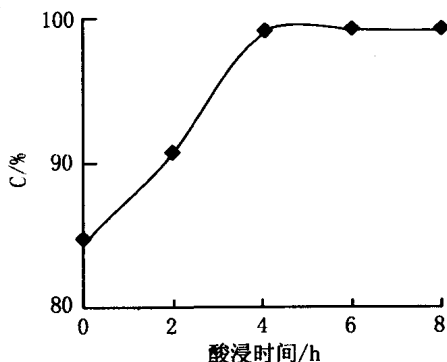


图5 酸浸时间对石墨提纯效果的影响

石墨质量比为 0.3,焙烧温度为 450℃,焙烧时间为 3h;(2)采用一定配比混合酸,酸/石墨质量比为 0.4,酸洗温度为 70℃,酸洗时间为 4h。

参考文献:

- [1]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.
- [2]李圣华. 炭和石墨制品(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [3]邱冠周. 矿物材料加工学[M]. 长沙:中南大学出版社,2003.
- [4]罗佑初. 酸法生产高碳石墨的试验研究[J]. 非金属矿,1994(2):17~22.
- [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]张向军,陈斌,高欣明. 高温石墨化提纯品质(鳞片)石墨[J]. 炭素技术,2001(2):39~40.
- [7]刘槐清,谢有赞,李晔,林毅. 隐晶质石墨的高温碱煅烧法提纯工艺研究[J]. 炭素技术,2000(1):12~14.

Experimental Research on Purification of an Aphanitic Graphite

XIAO Qi, ZHANG Qing-cen, LIU Jian-ping

(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The basic principles of highly purification for the aphanitic graphite are briefly discussed in this article. According to the characteristics of raw materials, an improved combined pyro-hydro technology is selected for purification of the aphanitic graphite, and the optimal technological parameters are determined. Research results show that the improved pyro-hydro purifying method can increase fixed carbon content of the aphanitic graphite from 84.18% to 99.25%.

Key words: Aphanitic graphite; High purity; Roasting; Acid pickling