

低能耗型可膨胀石墨的制备研究

周丹凤, 田金星

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以 $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KMnO}_4$ 为氧化插层体系制备低温可膨胀石墨, 从 HClO_4 用量、 CH_3COOH 用量、高锰酸钾用量、反应温度和反应时间等方面讨论了制备低温可膨胀石墨的较佳条件和物料配比。研究结果表明, 制备低温可膨胀石墨的较佳反应条件为温度 35°C , 反应时间 60 min, 石墨 (g)、 HClO_4 (mL)、 CH_3COOH (mL)、高锰酸钾 (g) 的较佳配比为 1 : 4 : 1.5 : 0.15, 由此方法制得的可膨胀石墨在 400°C 膨胀容积可达到 423mL/g 。该研究未使用任何含硫的试剂, 因而制备的可膨胀石墨不含硫。

关键词: 低能耗; 可膨胀石墨; 制备; 膨胀容积

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2013.01.014

中图分类号: T165 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)01-0054-04

可膨胀石墨是经高温膨化而形成的一种蠕虫状物质, 具有网状微孔结构, 密度小, 导电性高等特性^[1], 作为一种新型的炭材料具有很多的特殊性, 被广泛应用于防火阻燃、电极材料、医用敷料、石油化工、环境保护、吸油材料、军用发烟剂及防静电涂料等领域^[2]。采用化学氧化法和电化学法可制备各种不同标准的可膨胀石墨, 膨胀容积为 $100 \sim 300\text{mL/g}$ 的膨胀石墨具有较高的工业价值^[3]。

目前制备可膨胀石墨的插层剂主要有硫酸、硝酸、醋酸、甲酸、磷酸、高氯酸等; 氧化剂主要有 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 H_2O_2 等^[4-6]。传统方法利用硫酸和硝酸氧化插层体系制备的可膨胀石墨不仅能耗高, 而且膨胀倍率相对较低, 在实际应用中受到了很大限制^[7-8]。本试验选用高氯酸和冰醋酸为插层剂, 高锰酸钾为氧化剂, 制备在低温条件下具有较大膨胀容积的低温可膨胀石墨, 并对影响膨胀容积的因素进行了探讨。

1 试验部分

1.1 试验原料与仪器

试验原料: 天然鳞片石墨, 粒径为 50 目 (其碳含量

约为 85%) ; KMnO_4 , 含量 99.5% ; 氢氟酸, 含量 40% ; 盐酸, 含量 36% ~ 38% ; 硫酸, 含量约为 98% ; 高氯酸, 70% ~ 72% ; 冰醋酸, 含量 99% , 试剂均为分析纯。

试验仪器: 电子天平, 豪蒙斯仪器上海有限公司; 电热鼓风干燥箱, 上海精密仪器仪表公司; 水浴锅, 武汉金宝华科技有限公司; 马弗炉, 深圳市中达电炉厂; pH 计, 南京宝威仪器仪表有限公司; SH-C 循环水式多用真空泵

1.2 天然鳞片石墨提纯方法

石墨插层氧化前, 采用氢氟酸法^[9-12]对中碳石墨进行提纯, 使含碳量达到 99% 以上。进行提纯。称取鳞片石墨 50g 放入烧杯中, 加入混酸 (氢氟酸: 硫酸: 盐酸 = 1 : 1 : 2) 搅拌均匀, 静至 24h 后充分水洗, 使 pH 值达 7, 再过滤烘干后将样品装入试样袋中。提纯后石墨的碳含量可达到 99%。

1.3 可膨胀石墨制备方法

将 $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KMnO}_4$ 按一定的配比混合均匀, 搅拌并加入天然鳞片石墨, 常温下反应一定时间。反应结束后, 水洗至中性, 抽滤, 干燥即得低温可膨胀石墨。取可膨胀石墨置入 400°C 的马弗炉中膨胀, 取出后读取体积。工艺流程见图 1。

收稿日期: 2012-04-10; 改回日期: 2012-05-26

作者简介: 周丹凤 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为优质性石墨材料的制备。

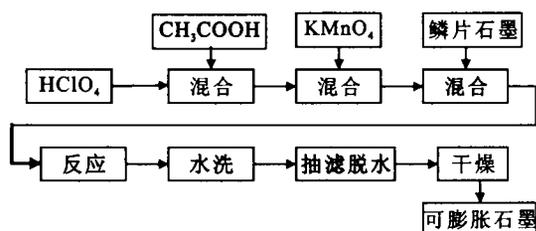


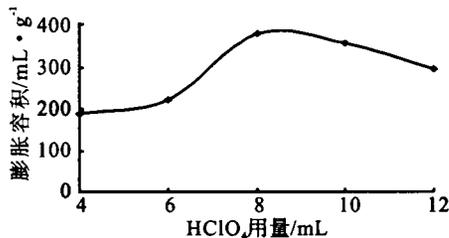
图1 可膨胀石墨的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of expansible graphite

2 结果与讨论

2.1 HClO₄用量对石墨膨胀容积的影响

称取石墨 2.0g, 高锰酸钾 0.2g, 量取 2mL 的冰醋酸, 设定反应温度为 25℃, 固定反应时间为 60min, HClO₄用量对可膨胀石墨的影响结果见图 2。

图2 HClO₄用量对膨胀容积的影响Fig. 2 The effect of the dosage of HClO₄ on the inflation volume of graphite

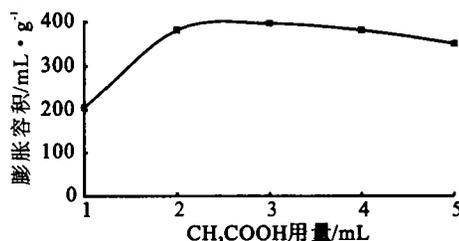
由于 HClO₄ 具有很大极性, 沸点也较低, 因而很容易插入到石墨层间且在较低温度下易分解。由图 2 可知, HClO₄ 用量对可膨胀石墨的膨胀容积有明显的影响。随着 HClO₄ 用量的增加, 可膨胀石墨的膨胀容积逐渐增加, 当 HClO₄ 用量为 8mL 时, 其膨胀容积最大。HClO₄ 用量继续增加, 其膨胀容积反而减小。HClO₄ 用量较少时, 石墨层间插层反应不完全, 影响可膨胀石墨的膨胀效果。HClO₄ 用量过大时, 会使反应混合物总体积增加, 氧化剂的浓度会相对下降, 导致膨胀容积减小。因此, HClO₄ 的较佳用量为 8mL。

2.2 CH₃COOH 用量对石墨膨胀容积的影响

称取石墨 2.0g, 高锰酸钾 0.2g, 量取 HClO₄ 8mL, 反应温度为 25℃, 反应时间为 60min。CH₃COOH 用量对可膨胀石墨的影响结果见图 3。

CH₃COOH 为有机酸, 为低温易分解液体, 可以提供反应所需要的溶液环境, 能使鳞片石墨被有效的润湿, 可以使得各反应物被充分的混合均匀, 从而

有利于反应的顺利进行。由图 3 可知, 随着 CH₃COOH 用量增加, 膨胀容积逐渐增大, 当 CH₃COOH 用量为 3mL 时, 膨胀容积最大, 但 CH₃COOH 用量超过 3mL 时, 膨胀容积反而出现下降的趋势。这是因为 CH₃COOH 用量过大, 使得氧化剂和其他插层剂的浓度相对降低, 不利于反应的进行。所以, CH₃COOH 较佳用量为 3mL。

图3 CH₃COOH 用量对膨胀容积的影响Fig. 3 The effect of the dosage of CH₃COOH on the inflation volume of graphite

2.3 高锰酸钾用量对石墨膨胀容积的影响

称取石墨 2.0g, 量取 HClO₄ 8mL, CH₃COOH 3mL, 反应温度为 25℃, 反应时间为 60min。高锰酸钾用量对可膨胀石墨的影响结果见图 4。

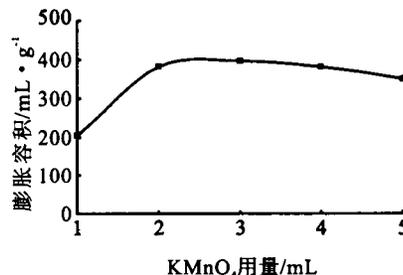


图4 高锰酸钾用量对膨胀容积的影响

Fig. 4 The effect of the dosage of potassium permanganate on the inflation volume of graphite

在酸性环境下, 高锰酸钾作为氧化剂可以有效地氧化、打开石墨层, 使得石墨层与层之间带正电, 而使得带有负电的离子或是极性很强的分子能够插入到带正电的石墨层间形成石墨层间化合物, 其用量与可膨胀石墨的膨胀性能有一定的相关性作用。由图 4 可知, 高锰酸钾用量较少时, 氧化程度较小, 石墨层间氧化不充分, 膨胀容积较小。随着高锰酸钾用量增加, 膨胀容积逐渐增大; 但高锰酸钾用量超过 0.3g 时, 石墨层间发生过氧化反应, 使得膨胀容积开始减小。且此时反应液不易洗涤, 使得产品的灰度增加, 产品的质量降低。所以, 高锰酸钾的较佳

用量为 0.3g。

2.4 反应温度对膨胀容积的影响

称取石墨 2.0g, 高锰酸钾 0.3g, 量取 HClO₄ 8mL, CH₃COOH 3mL, 反应时间为 60min。反应温度对可膨胀石墨的影响结果见图 5。

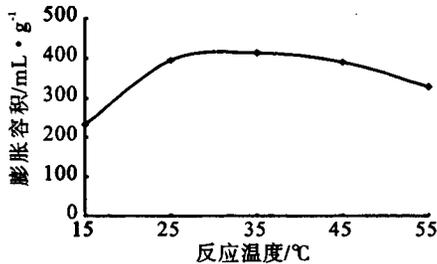


图 5 反应温度对膨胀容积的影响

Fig.5 The effect of the reaction temperature on the inflation volume of graphite

由图 5 可知, 反应温度对膨胀容积有明显影响。反应温度较低时, 此时反应液中热能较低, 不足以支持石墨层间的插层反应的顺利进行, 使得石墨层间反应不充分, 影响膨胀容积。随着反应温度升高, 膨胀容积不断增加。当反应温度为 35°C 时, 膨胀容积最大。但反应温度超过 35°C 时, 膨胀容积反而减小。一是因为反应温度过高, 一部分插层剂和氧化剂受热变成水蒸气散发到空气中, 反应液中的插层剂和氧化剂浓度相对降低, 影响膨胀容积; 二是由于石墨插层反应是放热反应, 温度过高, 不利于反应的顺利进行。所以, 较佳反应温度为 35°C。

2.5 反应时间对石墨膨胀容积的影响

称取石墨 2.0g, 高锰酸钾 0.3g, 量取 HClO₄ 8mL, CH₃COOH 3mL, 反应温度为 35°C。反应时间对可膨胀石墨的影响结果见图 6。

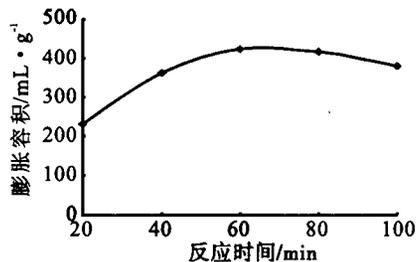


图 6 反应时间对膨胀容积的影响

Fig.6 The effect of the reaction time on the inflation volume of graphite

由图 6 可知, 反应时间较短时, 石墨层间的插层

反应不充分, 影响膨胀容积, 使得膨胀容积较小。随着反应时间的增加, 膨胀容积增大。当反应时间为 60min 时, 膨胀容积较大, 但反应时间超过 60min, 膨胀容积反而减小。这是因为反应时间过长, 使得石墨层间化合物逸出, 发生脱夹现象^[4]; 另外, 反应时间过长, 也会使石墨发生过氧化反应, 影响膨胀效果, 所以, 较佳反应时间为 60min。

3 结 论

(1) HClO₄ 用量、CH₃COOH 用量、高锰酸钾用量、反应时间和反应温度均对石墨的膨胀容积有不同程度的影响。试验结果表明: 当试验药品投放比例为石墨(g) : HClO₄(mL) : CH₃COOH(g) : 高锰酸钾(g) = 1 : 4 : 1.5 : 0.15, 反应时间为 60min, 反应温度为 35°C, 石墨经过提纯后, 制备出的低温可膨胀石墨的膨胀容积达到 423 mL/g。

(2) 该产品在空气中性能稳定, 不吸湿, 是一种很好的阻燃添加剂。

(3) 该工艺流程中未投加含硫试剂, 且在高温膨胀时, 石墨中原有的硫也气化逸出。采用本法制备的膨胀石墨, 膨胀倍率高, 膨胀充分, 而且产品不含硫, 对金属的腐蚀性小。

参考文献:

- [1] 蒋丽娜, 李庆, 王玲, 等. HNO₃、H₂SO₄ 共同插入法制备低温可膨胀石墨研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(3): 35-36.
- [2] 任京成, 董风之, 沈万慈. 膨胀石墨用于溢油污染治理[J]. 矿产综合利用 2001(2): 3537.
- [3] 吴会兰, 张兴华. 低温可膨胀石墨的制备[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 26.
- [4] 郭垒, 张大志, 徐铭. 低温易膨胀石墨的制备工艺研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(4): 29-31.
- [5] 王玲, 宋克敏, 张帅华, 等. 高倍率低温可膨胀石墨制备的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(4): 844-849.
- [6] 蒋丽娜, 李庆, 王玲. 以复合插入剂制备低温可膨胀石墨[J]. 河北农业大学学报, 2007, 30(5): 103-105.
- [7] 周明善, 刘丽梅, 李澄俊, 等. HClO₄-CrO₃ 石墨层间化合物的制备及其性能[J]. 新型碳材料, 2010, 25(5): 389-391.
- [8] 林雪梅. 低温可膨胀石墨的结构与性能研究[J]. 火工品, 2006(5): 1-4.
- [9] 葛鹏, 王化军, 解琳, 等. 石墨提纯方法进展[J]. 金属矿山, 2010, 412(10): 38-42.
- [10] 王昌惠, 姚鼎文, 李家菊. 氢氟酸湿法生产高碳石墨工

- 艺路线研究[J]. 化学与生物工程, 1991(04).
 [11] 岳敏. 天然鳞片高纯石墨的提纯方法 [P]. 中国, 200410015267. 2004-12-29.
 [12] В · Б · Чижевский, А · Н · Бехтерев, 唐德身. 鳞片状石墨难选的原因 [J]. 矿产综合利用, 1987(3)

Study on Preparation of Low Energy Consumption Type Expandable Graphite

ZHOU Dan-feng, TIAN Jin-xing

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KMnO}_4$ oxidation intercalation system for preparing low temperature expandable graphite was developed in this paper. To obtain the optimum conditions and the material proportion, the influence of the dosage of perchloric acid, acetic acid and potassium permanganate, reaction temperature and reaction time was studied. When the reaction was carried out at 35°C for 60min, and the optimal mass ratio of graphite(g), perchloric acid(mL), acetic acid(mL) and potassium permanganate(g) was 1 : 4 : 1.5 : 0.15, the inflation volume of graphite could attain 423mL/g at 400°C . There were not any sulfur-containing reagents, so the expansible graphite did not contain sulfur.

Key words: Low energy consumption; Expandable graphite; preparation; expansion volume

(上接 49 页)

参考文献:

- [1] 朱利中, 陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展[J]. 环境科学进展, 1993(6): 53-61.
 [2] 金娜, 印万忠, 何雷. 膨润土去除铅的研究[J]. 有色矿冶, 2010(26): 19-24.
 [3] 纳米蒙脱石的制备方法 [P]. 中国专利: 200610042359.0, 2009-09-06.
 [4] 王凯雄, 朱优峰. 水化学 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2009. 88-89
 [5] 冯绣娟, 朱易春, 阮强. 某多金属矿尾矿处理的试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2008(4): 45-48.
 [6] 王玉洁, 田莉玉, 王丽荣, 等. 膨润土对重金属离子吸附的研究 [J]. 非金属矿, 2003(4): 46-47

Treatment of Lead-containing Wastewater Using Organic Modified Bentonite

HU Jie-hua¹, MA Long¹, JIANG Hong¹, ZHU Na¹, XIA Guo-jin²

(1. Xiamen Zijin Ming&MetaLLurgy TechnoLogy Co. Ltd, Xiamen, Fujian, China;

2. Guizhou Zijin Kuangye Co., Ltd., Zhenfeng, Guizhou, China)

Abstract: The main parameters that have influences on the absorption of heavy metal ions of Pb^{2+} by the organic modified bentonite were investigated, which includes the types and dosage of the organic modified bentonite, the stirring adsorption time and the the initial pH value of solution. For the treatment of Pb^{2+} in the wastewater using ZJ-4 the optimal condition is that the initial pH value is 4-9, the dosage of ZJ-4 is 1.0g/L, the absorption time is 15min and the standing time is not less than 5h under the usual temperature. The main reason that there exists the anomaly of the Pb^{2+} absorption quantity is that the settling of Pb happens. The effect of removing Pb^{2+} by bentonite mainly depends on the cooperative roles of the settling of Pb and the deep adsorption of bentonite. The majority of Pb^{2+} in the tapwater was combined with CO_2 in the first 5h and precipitated in the form of settling. Besides, the organic modified bentonite can work as flocculant to settle some little particles, reaching the aim of deep treatment collaboratively.

Key words: Organobentonite; Wastewater; Deep treatment; Adsorption; Heavy metal ions