

隐晶质石墨酸浸提纯试验

张鸿波¹, 李悦¹, 张忠新²

(1. 黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027; 2. 鸡西大学, 黑龙江 鸡西 158100)

摘要: 试验首先分析了黑龙江鸡西某矿生产的隐晶质石墨浮选精矿中的杂质, 并根据石墨中杂质的理化性能, 采用先对隐晶质石墨进行单独焙烧再进行碱浸、酸浸的提纯方法进行提纯。试验结果表明, 在酸浸条件不变的情况下, 使用先焙烧活化再提纯的方法可将石墨的固定碳含量由原来的 84.173% 提高至 92.838%。为继续提高隐晶质石墨的固定碳含量, 主要研究酸浸条件对该方法提纯效果的影响, 选用价廉易得的盐酸为浸出酸, 通过改进、优化酸浸条件, 确定较佳酸浸条件为: HCl 体积 15mL, HCl 浓度 1.5 mol/L, 酸浸温度 80℃, 酸浸时间 30min。在此条件下, 取得隐晶质石墨固定碳含量从 84.173% 提高至 94.498% 的良好指标。

关键词: 隐晶质石墨; 焙烧活化; 酸浸; 提纯

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.06.011

中图分类号: TD985, TF111.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)06-0041-03

隐晶质石墨先焙烧活化再提纯方法, 是将隐晶质石墨在一定温度下单独焙烧一段时间, 然后将焙烧后的石墨分别与一定温度的碱、酸溶液进行反应, 酸浸后的石墨经处理即为所得产品, 流程如下:

石墨原料→单独焙烧→碱浸→洗涤、过滤→酸浸→洗涤、过滤→干燥→检测→产品

前期试验中, 对固定碳含量为 84.173% 的隐晶质石墨浮选精矿采用该方法进行提纯。试验结果表明, 隐晶质石墨先焙烧活化再提纯方法可提高石墨中杂质在常压、低温条件下与碱、酸反应的活性。相同的碱浸、酸浸条件下, 经过焙烧处理的隐晶质石墨所得产品的固定碳含量可达 92.838%, 而未经过焙烧仅能达到 90.016%。

为提高隐晶质石墨先焙烧活化再提纯方法的提纯效果, 本试验以固定碳含量为参数, 采用预先经单独焙烧活化并经碱浸处理过的隐晶质石墨为原料, 主要研究酸浸条件对该方法提纯效果的影响, 并确定较佳酸浸条件。

1 试验部分

1.1 原料和试剂

原料准备: 以黑龙江鸡西某矿生产的固定碳含

量为 84.173% 的隐晶质石墨浮选精矿为初始原料, 在 600℃ 单独焙烧 1h 后取出冷却至室温, 再与浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液在 100℃ 下搅拌 2h, 最后冲洗、过滤得到本试验所用原料。初始原料与试验原料的化学元素分析分别见表 1、2。

试验试剂: 氢氧化钠 NaOH, 分析纯, 含量 ≥ 96%; 盐酸 HCl, 分析纯, 含量 36% ~ 38%。

表 1 初始原料元素化学多项分析/%

Table 1 The chemical analysis of the initial materials

C	Si	Fe	Al	K	Ca	Na
84.173	1.45	0.9085	0.828	0.171	0.103	0.1
Mg	Ba	Ti	Mn	V	Zn	Cu
0.063	0.015	0.0141	0.0074	0.0067	0.003	0.002

表 2 试验原料元素化学多项分析/%

Table 2 The chemical analysis of the materials

C	Fe	Si	Al	Ca	K	Mg
88.794	0.9327	0.91	0.464	0.207	0.153	0.13
Na	Ba	Ti	Mn	Zn	Ni	Cu
0.062	0.017	0.0155	0.0079	0.0023	0.002	0.001

1.2 试验方法

为了减少酸溶液在加热反应中的挥发, 防止试剂的损失和对环境的污染, 本试验采用了水浴加热。

1.3 检测

灰分及固定碳含量测定: 称取提纯后的隐晶质

收稿日期: 2013-05-21

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目资助(211049); 黑龙江自然科学基金项目(E200838 201058)

作者简介: 张鸿波(1970-), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事洁净煤技术、资源综合利用的研究工作。

石墨试样 1~2g 放入恒重的样盘中,待箱式电阻炉温度升至 900~1000℃ 时,将样盘预热 1min 后推入炉内高温带,并引入空气流。石墨灼烧至无黑色斑点后,取出冷却、称重。再次放入炉中灼烧 30min 后取出,然后冷却,称重。重复上述过程,直至恒重。

$$\text{灰分含量}\% = (M_2/M_1) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{固定碳含量}\% = (1 - M_2/M_1) \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_1 代表灼烧前干燥石墨试样的质量, M_2 代表灼烧后残留物的质量。

2 结果与讨论

2.1 酸种类的选择

隐晶质石墨提纯应用最广泛的四种酸分别是盐酸、硫酸、硝酸、磷酸。磷酸易和多种金属离子结合生成不溶性盐。硝酸具有强氧化性和挥发性、见光易分解、对于设备的腐蚀性强,分解产物腐蚀性强、毒性大、高温下易爆炸^[1]。相比之下,稀硫酸和盐酸比较适合做浸出酸,且浸出能力相当,但硫酸盐的溶解度较氯化物稍小,因此选择盐酸进行浸出。

使用盐酸进行酸浸处理可使石墨中金属化合物等杂质转化为可溶性氯化物,再经洗涤、过滤实现与石墨的分离^[2-4]。酸浸过程的影响因素主要是盐酸用量、盐酸浓度、酸浸温度和酸浸时间。

2.2 盐酸用量

盐酸用量对石墨提纯效果的影响见图 1。由图 1 可知,在盐酸用量小于 15mL 时,固定碳含量随盐酸用量的增加而提高,当盐酸用量超过 15mL 后,固定碳含量基本不变。这是因为盐酸用量增加,与杂

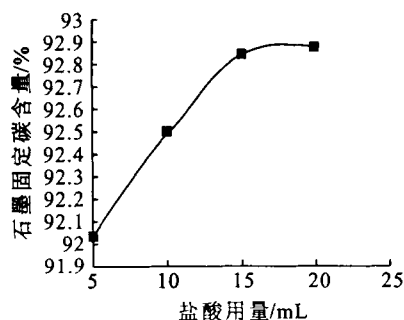


图 1 盐酸用量对石墨提纯效果的影响

Fig. 1 The effect of the dosage of the hydrochloric acid on graphite purification

质反应较完全,将其彻底去除,如果盐酸量不足,就只能去除部分杂质,固定碳含量较低。但是盐酸用

量过大,会造成产品的后续处理工艺复杂^[5],同时增加生产成本,最终确定盐酸用量为 15mL。

2.3 盐酸浓度

盐酸浓度对石墨提纯效果的影响见图 2,由图 2 可知,在盐酸浓度小于 1.5mol/L 时,固定碳含量随盐酸浓度的升高而提高,超过该浓度后,固定碳含量趋于平稳,基本无变化。这是因为当盐酸溶液中有足够的 HCl 与杂质进行反应时,随着盐酸浓度的升高,盐酸与杂质之间的反应速率随之增大,盐酸浓度较低时,盐酸与杂质的反应速率也较小。当然,盐酸浓度也不是越高越好。因为盐酸浓度越高越容易挥发,对环境造成污染,同时,碱浸工序残留的硅酸钠有可能与盐酸反应生成偏硅酸钠,偏硅酸分子又可通过聚集形成多分子集团,产生新的沉积,影响提纯效果^[6]。综合考虑,盐酸浓度定为 1.5mol/L。

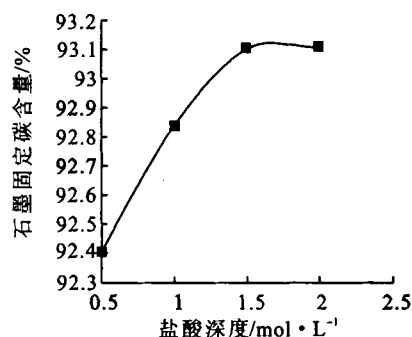


图 2 盐酸浓度对石墨提纯效果的影响

Fig. 2 The effect of the concentration of the hydrochloric acid on graphite purification

2.4 酸浸温度

酸浸温度是影响石墨提纯效果的一个重要因素,当盐酸浓度为 1.5mol/L 时,酸浸温度对石墨提纯效果的影响见图 3。

由图 3 可知,固定碳含量基本随酸浸温度升高而提高,80℃ 以后变化不大,略有下降。这可认为盐酸与杂质的反应属于无机反应,反应速率随温度的升高而加快,在较短时间内即可将杂质除去。虽然升高温度有利于杂质的去除,但是过高的酸浸温度也会影响提纯效果,而且还增加了不必要的能耗。这是因为酸浸温度过高,一方面酸浸反应生成的硅酸容易脱水形成硅酸溶胶,不易过滤除去,另一方面盐酸的挥发速度随温度的升高而明显加快,相当于参与反应的盐酸用量变小了,不利于杂质的除去。因此,酸浸温度选择 80℃。

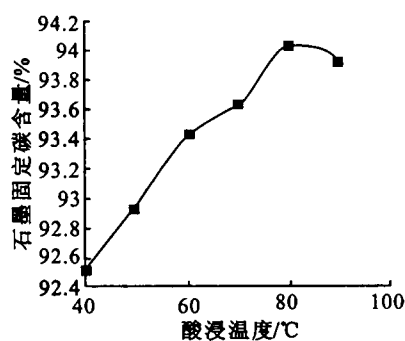


图3 酸浸温度对石墨提纯效果的影响

Fig. 3 The effect of the temperature of acid leaching on graphite purification

2.5 酸浸时间

在酸浓度为 1.5 mol/L, 酸浸温度为 80°C 的条件下, 酸浸时间对石墨提纯效果的影响见图 4。

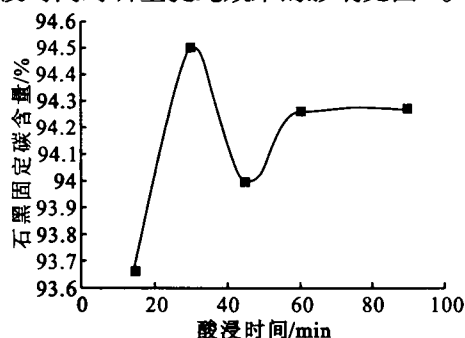


图4 酸浸时间对石墨提纯效果的影响

Fig. 4 The effect of the time of acid leaching on graphite purification

由图 4 可知, 在反应时间达到 30min 之前, 固定碳含量随酸浸时间的延长而提高, 而 30min 之后, 固

定碳含量整体呈下降趋势。这是因为适当延长酸浸时间有利于反应彻底进行, 杂质去除效果好, 固定碳含量相应提高。但是在酸浸后期, 由于盐酸挥发而造成浓度降低, 反应速率随之下降, 同时酸浸时间过长, 生成的偏硅酸也会逐渐沉积下来, 形成不易除去的多分子硅酸溶胶, 影响石墨提纯效果。考虑到以上各因素, 确定酸浸时间为 30min。

3 结 论

通过优化酸浸条件, 可提高隐晶质石墨先焙烧活化再提纯方法的提纯效果, 在较佳酸浸条件下, 所得产品的固定碳含量可由原来的 88.794% 提高至 94.898%。

隐晶质石墨先焙烧活化再提纯方法较佳酸浸条件为: HCl 体积 15mL, HCl 浓度 1.5 mol/L, 酸浸温度 80°C, 酸浸时间 30min。

参考文献:

- [1] 胡鸿雁, 涂文懋, 李小波, 等. 隐晶质石墨提纯及酸化研究[J]. 广东建材, 2009(10): 16.
- [2] Kim J. Kim B Chemical and low-expansion treatments for purifying natural graphite powder. 2007(41).
- [3] Mamina L I. Gilmanshina T R. Koroleva G A Promising methods of graphite enrichment. 2003.
- [4] Sato Y Purification of MWNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment, and oxidation. 2001(105).
- [5] 冯其明, 陈云, 张国范, 等. 隐晶质石墨提纯研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(3): 22.
- [6] 葛鹏, 王华军, 赵晶, 等. 加碱焙烧浸出法制备高纯石墨[J]. 新型炭材料, 2010, 25(1): 26.

Experiment of Acid Leaching Purification for Aphanitic Graphite

ZHANG Hong-bo¹, LI Yue¹, ZHANG Zhong-xin²

(1. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang, China.

2. JiXi University, JiXi, Heilongjiang, China)

Abstract: The impurities in the flotation concentrate of aphanitic graphite produced from a Jixi ore in Heilongjiang were analyzed. According to the physicochemical properties of graphite impurities, first the method of the separate roasting was adopted for purification and then alkali and acid leaching. The results showed that in the same condition of acid leaching the fixed carbon content was improved from 84.173% to 92.838%. In order to improve the fixed carbon content of cryptocrystalline graphite, the effect of acid leaching condition on graphite purification was studied in this paper. The cheap hydrochloric acid was selected as leaching acid. Through optimization of the acid leaching condition, the leaching condition was HCl volume as 15mL, HCl concentration as 1.5 mol/L, leaching temperature as 80°C and leaching time as 30min. Under this condition, the fixed carbon content of aphanitic graphite was improved from 84.173% to 94.498%.

Key words: Aphanitic Graphite; Roasting activation; Acid leaching; Purification