



焙烧温度对加碱焙烧浸出法制备高纯石墨的影响

葛 鹏, 王化军, 赵 晶, 解 琳, 张 强

(北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要:为了探讨焙烧温度对石墨提纯效果的影响,对加碱焙烧浸出法制备高纯石墨工艺进行理论分析和试验研究。经过理论分析,得出焙烧温度是决定焙烧效果的一个关键因素的结论。如果升高焙烧温度来提纯石墨,不仅可以缩短焙烧时间,而且可以提高石墨产品的固定碳含量。试验结果表明:在 1 000 ℃下焙烧 40 min 后提纯得到的石墨,其固定碳含量已经超过了 99.9%,远远高于在较低温度下提纯得到的石墨产品的固定碳含量,说明焙烧温度对提纯效果的影响很大。

关键词:石墨;提纯;碱酸法;焙烧温度

中图分类号:TD97 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2010)02-0027-04

Influence of Roasting Temperature on High Purity Graphite Preparing in Alkaline Roasting-leaching Method

Ge Peng, Wang Huajun, Zhao Jing,
Xie Lin, Zhang Qiang

(The Ministry of Education Key Laboratory of High Efficiency Mining and Safety for Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the effect of roasting temperature on refining effect, the theoretical analysis and experimental study on preparation of high purity graphite by alkaline roasting-leaching method was carried out. It was analyzed by theory that the roasting temperature was a key factor to determine the effect of roasting in high purity graphite preparation. So if graphite was purified at a higher roasting temperature, it could not only shorten the roasting time, but also enhance the fixed carbon content. The experimental results showed that after being roasted for 40 min under the temperature of 1 000 ℃, the fixed carbon content of the purified graphite had already exceeded 99.9%, which was much more than the one of the graphite purified at a lower temperature. It illustrated that the roasting temperature had a great influence on refining effect.

Key words: graphite; purification; alkali-acid method; roasting temperature

收稿日期:2009-10-27。

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目,编号:2006BAB12B01。

第一作者简介:葛鹏(1981-),男,博士研究生,从事矿业环境工程研究。

电话:13811862353, E-mail:rockeh@126.com。

通信作者:王化军(1963-),男,教授,从事矿物加工和环境工程研究。

电话:13801102692, E-mail:hjwang63@263.net。

石墨因其独特的结构和诸多优异性能,成为现代工业及高、新、尖技术发展必不可少的非金属材料,在国民经济发展中的地位越来越重要^[1-4]。石墨是我国优势矿产之一,储量和产量都居世界首位。但是我国的石墨工业水平还处于世界中低等,目前仍以原料生产为主,深加工的比例不高。石墨原矿经物理洗选后,固定碳含量一般达 70%~90%,如需进一步提高纯度,必须采取有效的手段,除去这部分杂质^[6]。目前,国内外石墨的提纯方法主要有碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法、高温法^[7]。

碱酸提纯法一次性投资少,产品品位较高,可获得固定碳含量为 99%以上的石墨产品^[8-12],且具有适应性强、设备易实现、通用性强的优点,其缺点则是需要高温烧结,能量消耗大、反应时间长、设备腐蚀严重以及产生大量的酸碱废水。另外从目前的文献来看,其高纯石墨的纯度均达不到 99.9%的要求^[13]。本文中将从改善提纯效果、减少焙烧时间入手来探索对碱酸法进行改进的途径。

1 试验原料

所采用的原料为湖北金昌天然鳞片石墨浮选精矿。石墨原料固定碳含量为 85.792%,石墨原料的主要成分见表 1 和表 2。

石墨中杂质成分以硅、铝、铁为主,还有少量的

表 1 石墨原料的成分

Tab.1 Composition of the graphite raw materials

组分	灰分	挥发分	固定碳
<i>w</i> / %	10.608	3.600	85.792

表 2 石墨中杂质的化学成分

Tab.2 Composition of impurity in the graphite raw materials

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
<i>w</i> / %	56.65	20.83	10.07	0.28	3.92
组分	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
<i>w</i> / %	2.23	0.66	3.40	0.78	0.087
组分	MnO	F	Cu	S	其它
<i>w</i> / %	0.010	0.33	0.034	0.027	0.692

镁、钙、钾等。其中氧化硅和氧化铝是石墨中含量最高的两种杂质,如果能找到通过简单处理就将其脱除的方法,石墨的纯度就会大大提高。

2 结果与分析

2.1 焙烧工序

在碱酸法提纯石墨的工艺流程中,焙烧工序需要在高温下进行,能耗较大,而且焙烧时需要添加大量的 NaOH,不仅消耗了很多药剂,增加了生产成本,而且会造成碱性废水的排放,造成环境污染。NaOH 在高温下还会腐蚀设备。另外石墨与空气在高温下也会发生反应而损失。如果可以省去焙烧工序,就能节省很大一部分能源和药剂的消耗,提高石墨的回收率,同时可以降低生产成本,缩短工艺周期,改善工作环境,降低操作要求。

为了尝试可否取消焙烧工序,进行了免焙烧直接酸浸处理的试验以验证焙烧工序的必要性。

试验过程如下:称取 25 g 石墨原料,用 500 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸在水浴温度为 50 ℃,搅拌速度为 1 000 r/min 的条件下浸出 2 h,过滤后滤饼用去离子水洗至中性,过滤、烘干即可得到石墨样品,经测定其固定碳含量为 91.130%。

结果表明:省去焙烧工序后提纯效果很不理想,和原料的固定碳含量相比,提高的幅度并不多,离 99.95% 的目标更是相差甚远。这表明焙烧工序对石墨提纯来说是非常必要的,不能被省去。

这是因为含硅杂质很难与酸发生反应,酸浸工序对硅的去除效果不明显,石墨原料中的含硅杂质主要是在焙烧工序与熔融的碱发生反应而被除去的。仅使用酸浸提纯后,只能将石墨中的一些金属元素的化合物除去,绝大部分硅的化合物仍保留在石墨中,而它们正是杂质的主要成分。因此焙烧工序决定着含硅杂质是否能被完全除去,石墨的纯度能否达到目标,所以对于碱酸法来说,焙烧工序是必不可少的。

2.2 焙烧温度对提纯效果的影响

石墨原料中杂质主要以硅、铝为主。 SiO_2 和除 HF 外的普通强酸不反应,能与热的浓碱溶液反应生成硅酸盐,当和熔融的碱反应时速率更快。 Al_2O_3 有多种晶型,其中两种主要的变体是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在加热条件下可转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 既能溶于稀酸,也能溶于碱。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的化学性质极不活泼,除熔融的碱外,与所有的试剂都不反应^[4]。为了使石墨原料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 都能较快地与 NaOH 反应生成可溶性的物质而被除去,必须使 NaOH 处于熔融状态。因为 NaOH 的熔点为 318 ℃,所以焙烧温度不能低于 318 ℃,一般多为在 500~700 ℃ 范围内焙烧若

干个小时。

根据反应动力学可知,如果 A 和 B 作用生成 Y 和 Z 的反应可写成如下化学反应方程式:



此化学反应的速率公式可写为如下形式:

$$r=kc_A^\alpha c_B^\beta, \quad (2)$$

式中, k 称为速率常数,也称为反应比速,它不受浓度的影响,其大小直接反映了反应速率的快慢; c_A 、 c_B 分别为反应物 A 和 B 物质的浓度, mol/L; α 、 β 分别为 c_A 、 c_B 的指数,称为反应级数。

关于温度影响反应速率,范霍夫(van't Hoff)曾根据实验事实总结出一条近似规律:温度每升高 10 K,反应速率大约增加 2~4 倍,即

$$\frac{K_{T+10}}{K_T}=2\sim 4。 \quad (3)$$

瑞典化学家 S. A. Arrhenius 进一步提出了速率常数与温度关系的方程式:

$$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

式中, A 称为指数前因子; E_a 称为反应的实验活化能或阿仑尼乌斯活化能, $R=8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 。 E_a 与 A 是两个经验参量,在一定的温度范围内可看作是与温度无关的常数。

虽然速率常数 k 不随反应物浓度改变而改变,但是由 Arrhenius 方程式可知, k 受温度的影响,随着温度 T 的上升, k 必定增大。又由式(2)可知,在反应物浓度不变的情况下, k 增大,反应速率一定增大。因此反应速率随温度的升高而增大。

根据式(3)可知,反应速率受温度的影响很大,如果某一反应在一定温度下反应速率很缓慢,而在升高温度后就有可能变得很快,甚至导致无法控制。范霍夫总结过反应平衡常数 $K^\ominus$ 与温度的关系,又称为 van't Hoff 公式:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}, \quad (5)$$

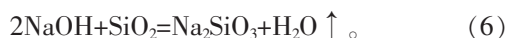
式中, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为反应的标准摩尔焓变, kJ/mol。

由式(5)可知,对于吸热反应,因为 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 所以 $\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T} > 0$, 即平衡常数 $K^\ominus$ 随温度的上升而增大,也就是平衡转化率随温度升高而增加,而从式(2)和(4)可知,当温度上升时, k 增加,反应速率也加快,因此无论从热力学还是动力学的角度来看,温度升高对吸热反应都有利。而对于放热反应,因为 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 所以 $\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T} < 0$, 即平衡常数 $K^\ominus$ 随温度的上升而减小,也就是平衡转化率随温度升高而减小,从热力学的角度看,升高温度对放热反应不利,而从动力学角度看,升

高温总是使反应速率加快的。升高温度对平衡常数和反应速率所造成的影响截然相反。

一般来说,只要一个反应的平衡转化率不要低到没有生产价值的情况下,反应速率总是更重要一些,可以通过提高反应速率来弥补转化率的这一不足之处。同时,还要考虑到温度对副反应的影响等一系列问题。

对于碱酸法提纯石墨来说,焙烧阶段主要除去的是杂质硅和铝,因为硅是含量最高的杂质,下面以 SiO_2 为例讨论温度对反应的影响。在焙烧过程中, SiO_2 在高温下与 NaOH 发生反应的化学方程式如下:



此反应的标准摩尔焓变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [\Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O})] - \\ &\quad [2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{SiO}_2)] = \\ &\quad [(-1\,554.9 - 241.83) - (-426.73 \times 2 - 859.4)] = \\ &\quad -83.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 为放热反应, 根据上面的分析可知, 升高温度可使反应速率加快, 但是升高温度又会降低 $K^\ominus$, 因此焙烧温度的高低直接影响氢氧化钠和杂质的反应过程。一方面, 如果焙烧温度过低, 反应难以进行或者反应不彻底, 不能将杂质完全除去, 达不到提纯的效果, 而且焙烧温度过低就需要焙烧很长一段时间, 否则提纯效果不理想。但是即便温度较低, 长时间的焙烧所造成的能耗也是非常巨大的, 势必不能满足工业化生产中低能耗的要求。另一方面, 如果焙烧温度过高, 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。因此有必要通过试验找到能满足提纯要求的焙烧温度。

鉴于常规碱酸法的焙烧时间都相当长, 而且石墨产品的固定碳含量均达不到 99.9%, 为了进一步提高石墨纯度以及缩短焙烧时间, 尝试升高温度进行焙烧。目前碱酸法的焙烧工序多在 500~700 °C 进行, 因此首先在 700 °C 下焙烧, 以检验此温度下焙烧时间对提纯效果的影响。

试验条件为: $m(\text{NaOH}) : m(\text{石墨}) = 1 : 1$, 焙烧温度 700 °C, 碱浸温度 80 °C, 碱浸转速 1 000 r/min, 碱浸时间 1 h; 盐酸体积 500 mL, 盐酸浓度 1 mol/L, 酸浸温度 50 °C, 酸浸转速 1 000 r/min, 酸浸时间 30 min。试验结果如图 1 所示。

由图可知, 在目前最高的焙烧温度下进行焙烧, 即便焙烧时间达到 4 h, 固定碳含量仍然不够高, 距离 99.95% 的目标还有相当的差距。说明在目前的焙烧温度下反应速率仍然太慢, 可以继续升高焙烧温度进行尝试。

试验条件为: $m(\text{NaOH}) : m(\text{石墨}) = 1 : 1$, 焙烧时

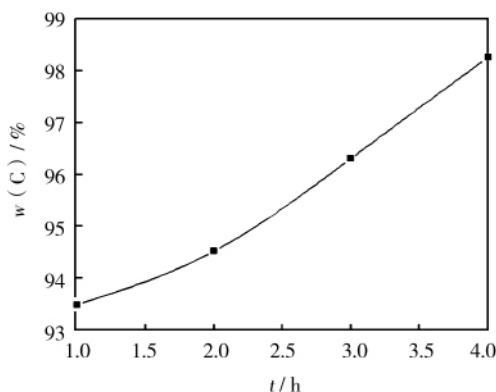


图 1 700 °C 温度下焙烧时间对石墨提纯效果的影响

Fig.1 Effect of roasting time on the refining effect of graphite at 700 °C

间 40 min, 碱浸温度 80 °C, 碱浸转速 1 000 r/min, 碱浸时间 1 h; 盐酸体积 500 mL, 盐酸浓度 1 mol/L, 酸浸温度 50 °C, 酸浸转速 1 000 r/min, 酸浸时间 30 min。试验结果如图 2 所示。

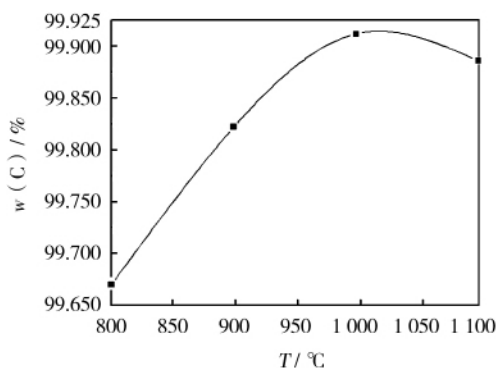


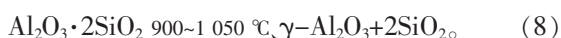
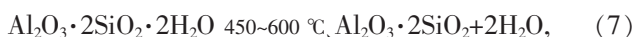
图 2 焙烧温度对石墨提纯效果的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on the refining effect of graphite

由图可知, 升高焙烧温度以后, 虽然焙烧时间仅为 40 min, 石墨的固定碳含量也得到了大幅度的提高, 已经远远高于 700 °C 下焙烧 4 h 后的固定碳含量。当焙烧温度为 1 000 °C 时, 固定碳含量甚至超过了 99.9%。在温度低于 1 000 °C 的范围内, 固定碳含量随温度的升高而提高, 超过 1 000 °C 以后则有所下降。

可见, 在适宜的温度范围内, 温度越高, 反应越快越彻底, 试验结果也证实了这一点。因此, 提高焙烧温度是十分有必要的, 如果温度过低, 反应很慢甚至无法进行, 不能完全除去石墨中的杂质。

石墨中的含硅杂质主要以石英和云母的形式存在, 这些物质的化学活性都不高。但是它们在高温下可分解成简单的金属氧化物如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等, 有些学者认为在 600 °C 煅烧杂质矿物即可分解, 有些学者则认为需经 900~1 050 °C 焙烧杂质才可完全分解成简单的氧化物, 反应方程式如下^[15]:



这些简单的金属氧化物更容易和酸碱发生反应而被除去,有利于杂质的除去。

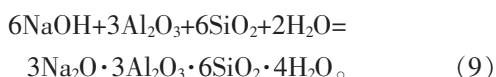
焙烧除了能使复杂化合物分解外,还可以使 SiO_2 的晶型发生转变,提高反应的活性和转化率,使含硅杂质更容易被除去。根据海德华定律^[16],在物质的晶型转变温度附近物质质点的可动性显著增大,晶格松懈,活化能降低,晶格能降低,易于发生反应。

石墨原料中含量最高的杂质是 SiO_2 , 其中 α -石英熔点高、化学稳定性好,无明显解理,除氢氟酸外,它不溶于其他的酸类及碱类溶液。因此常规碱酸法对石英的去除效果不太理想。

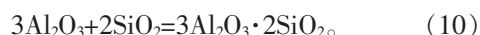
有研究认为, α -石英经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温灼烧可转化为 β -石英和鳞石英,而石英和方石英两种晶型的转变温度为 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 。同 α -石英相比, β -石英和鳞石英结构不完整,稳定性差,活化能低,反应活性大,更易与 NaOH 反应,有利于杂质的除去,如果焙烧温度选择在转变温度附近,不仅能使石英转变为反应活性较大的晶型,而且同时也符合海德华定律,可降低活化能,这些都会使反应易于进行。

当焙烧温度在 $900\sim 1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,杂质中的复杂化合物会完全分解生成简单的金属氧化物。而 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时 α -石英可转化为 β -石英和鳞石英, $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 时石英和方石英之间也会发生晶型转变。这些反应和转变都有利于药剂和杂质的反应,因此当焙烧温度达到 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,石墨样品的固定碳含量达到一个最高点。

但是焙烧温度也不是越高越好,因为 SiO_2 与 NaOH 反应的 $\Delta_r H_m^\circ < 0$,过高的焙烧温度会降低 K° ,不利于反应的彻底进行。而且超过 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 后温度如果继续升高,氢氧化钠、氧化铝与氧化硅之间生成不溶性铝硅酸盐副反应的影响也会急剧增大,该铝硅酸盐的水溶性很差,同时也不溶于酸,酸浸步骤难以溶解除去,结果导致脱硅效率的降低^[17]。反应方程式为:



进一步升高温度, Al_2O_3 和 SiO_2 还会生成莫来石:



莫来石与 NaOH 和酸均不发生反应,碱酸法不易将其除去,故它的形成对脱硅不利。因此,超过 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 后温度继续升高,石墨产品的固定碳含量反而会下降。

鉴于以上情况,最终选取 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 作为最佳的焙烧温度。在此温度下得到的石墨产品的固定碳含量明显高于在较低温度下的固定碳含量,而且焙烧时间也被大大缩短了,说明提高焙烧温度对提高石墨固定碳

含量和缩短焙烧时间是非常有效的,这是对常规碱酸法的一个有意义的改进。

3 结论

从化学反应动力学和热力学的角度出发,经过理论分析,认为如果提高焙烧温度来进行石墨提纯,可以大大缩短焙烧时间,而且有望提高石墨产品的纯度。经过试验也验证了这一点,在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 20 min 即可将石墨的固定碳含量由 85.792% 提高到 99.914% ,提高焙烧温度后石墨产品的纯度远远高于较低温度下的纯度,而且焙烧时间也被大大缩短了,说明提高焙烧温度对提高石墨纯度和缩短焙烧时间是非常有效的,这对缩短工艺周期,改善提纯效果,降低能耗来说都是很有帮助的,也是对常规碱酸法的一个有意义的改进。

参考文献(References):

- [1] INAGAKI M, TOYODA M, KANG Feiyu, et al. Pore structure of exfoliated graphite-a report on a joint research project under the scientific cooperation program between NSFC and JSPS[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4): 241-249
- [2] 邱海鹏,郭全贵,宋永忠,等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 36-40
- [3] LIU Shuhe, YING Zhe, WANG Zuoming, et al. Improving the electrochemical properties of natural graphite spheres by coating with a pyrolytic carbon shell[J]. New Carbon Materials, 2008, 23(1): 30-36
- [4] 刘国钦,闫琨. 利用细鳞片石墨制备膨胀石墨的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 13-18
- [5] 杨全红,吕伟,杨永岗,等. 自由态二维碳原子晶体-单层石墨烯[J]. 新型炭材料, 2008, 23(2): 97-103
- [6] 金婵,薛玉,左淑密,等. 提高石墨材料品位浮选工艺的研究[J]. 材料科学与工艺, 1995, 2(3): 76-79
- [7] 邱冠周. 矿物材料加工学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003
- [8] 冯臻. 煤系中隐晶石墨开发的初步研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003(1): 48-50
- [9] 李英堂,田淑艳,汪美凤. 应用矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 349-350
- [10] 黄如柏. 微晶石墨提纯方法研究[J]. 非金属矿, 1996, 19(6): 38-39
- [11] 李玉峰,赖奇,魏亚林,等. 细鳞片石墨的提纯研究[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(10): 10-12, 17
- [12] 唐兴明. 石墨化学提纯试验[J]. 四川冶金, 2000(3): 57-61
- [13] 李常清,韦永德. 液相化学法制取高纯石墨研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(2): 35-38
- [14] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2000, 726-747
- [15] 刘槐清,谢有赞,李晔,等. 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
- [16] 于洪浩,薛向欣,黄大威,等. 铁尾矿制备白炭黑的实验研究[J]. 过程工程学报, 2008, 8(2): 300-304
- [17] 张清岑,刘建平,肖奇. 微晶石墨除杂脱硅研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(4): 1-3