

文章编号: 1007-8827(2012)06-0476-05

微波非热效应改善天然石墨提纯效果

李玉峰^{1,2}, 朱世富¹, 王磊²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 617000;

2. 攀枝花学院, 石墨深加工重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 研究了微波非热效应对天然石墨提纯效果的影响。结果表明,微波场的引入可将样品的碳质量分数由 95.840% 提高到 99. % 以上。微波功率、反应压力和反应时间对提纯效果都有一定影响。采用 XRD 和 SEM 对提纯产品的形貌和结构进行了表征,证明微波辅助酸法提纯后的天然鳞片石墨的表面形貌及晶体结构没有改变。在最佳条件下(混酸配比为 1:1,反应罐内压力为 1.0 MPa,辐照时间为 25 min,微波功率为 800 W),石墨经纯化后碳质量分数可达 99.432%。

关键词: 微波;石墨;提纯;非热效应

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

1 前言

天然石墨是一种鳞片状的固体,由于具有优异的性能而在冶金、机械、电气、化工、纺织、国防、核电工业等部门被广泛地应用。石墨的纯度对其价值和应用有较大的影响,纯度越高其经济和应用价值越高。所以,石墨的提纯一直是科学工作者努力的课题。

通过浮选的方法易将石墨矿富集到含碳量较低的粗产品,但要想纯度达到更高,用浮选和其他的机械方法无法实现。通过涤气和两步净化浮选处理可以将粗产品的含碳量从 87% ~ 88% 提高到 95%,而要提纯到更高相当困难^[1]。尤其对于细鳞片石墨,其矿石的浮选提纯是石墨选矿中的一个难题。中国该类矿石的石墨选矿厂目前只能分选出中碳石墨产品。而且选矿回收率低,要得到高品位的精矿极为困难^[2]。因此,要生产高纯石墨,化学法非常重要。目前,对于天然石墨的化学法提纯主要有碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法和高温法。碱酸法提纯效果不是很好,难以达到 99.9%,且会产生大量的废酸、废碱和废渣。氢氟酸法提纯效果相对较好^[3],可达到 99.99%,但在提纯过程中要用到大量的氢氟酸,且反应时间较长,环境污染相当严重,后处理相当困难,生产成本也高。氯化焙烧法主要问题是设备不成熟,在高温下氯气可除掉石墨中的杂质,但会严重地腐蚀设备。一旦设备被腐蚀漏洞,造成氯气泄漏,也会造成严重的环境污染,所以提纯生产不能稳定

连续地进行。相对来讲,高温法效果较好且环境友好,但其最大的缺点就是能耗高,成本高,这样的生产工艺不符合“节能减排”的基本国策。

微波加热具有反应条件温和、反应效率高和可选择性加热的特点,可改进合成材料的结构与性能^[4-5]。近年来,微波技术在无机纳米材料制备方面的应用受到广泛关注。采用微波加热能够在短时间、较低温度下合成出纯度高、粒径分布均匀的材料^[6-7]。微波场可被用来直接作用于化学体系从而促进或改变各类化学反应;微波场也可先被用来诱导产生等离子体,进而在各种化学反应中加以利用^[8-12]。天然石墨在成矿过程中杂质矿物与石墨混合生长,使得石墨晶体间隙中存在杂质矿物,这是天然石墨较难提纯的最主要原因。如前所述,混合酸对石墨中杂质的去除有较好的效果,但反应时间长、酸用量大、污染比较严重。若在反应体系中引入微波场,则可明显地缩短反应时间,且可节省酸的用量,同时达到较好的除杂效果。

2 实验

2.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨,攀枝花产,纯度 95.624%;盐酸,成都科龙化工试剂厂,分析纯;硝酸,成都科龙化工试剂厂,分析纯。

温压双控密闭微波消解仪,MDS-6,上海新仪微波化学科技有限公司;循环水式真空泵,SHZ-D,浙

收稿日期:2012-06-06; 修回日期:2012-10-06

基金项目:四川省科技攻关项目(2010GZ0117)。

作者简介:李玉峰(1975-),男,辽宁阜新人,博士研究生。E-mail: lyfpzh@163.com

江黄岩求精真空泵厂;电热恒温干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司;压力反应器,GSH-0.5,威海化工机械有限公司;格兰仕微波炉,WG700,广东省佛山市格兰仕微波炉电器有限公司。

2.2 实验过程

以攀枝花产碳质量分数为 95.624% 的石墨为原料。首先对原料进行预处理,即:称取一定量的石墨原料,放入坩埚中,置于家用微波炉内,调节微波加热火力 100 W,加热时间为 5 min,加热结束后迅速用冷水淋浇,使其骤冷,烘干备用。

称 1.000 g 经过预处理的石墨于溶样杯中,加入一定比例的 HCl(12 mol/L)/HNO₃(16 mol/L),混合均匀,调节微波程序,控制试验条件,进行微波辐照下的酸法提纯。辐照结束后待密闭罐冷却,水洗产品至烧杯中,洗涤烘干至恒重,按 GB/T 3521-1995 灰分测定固定碳含量方法,检测产品固定碳质量含量。

实验主要考查的因素、水平见表 1。

表 1 实验因素和水平
Table 1 Factors and levels

	Pressure <i>p</i> /MPa	Time <i>t</i> /min	Power <i>P</i> /W
1	0.5	15	400
2	1.0	20	600
3	1.5	25	800
4	2.0	30	1 000

3 结果与讨论

3.1 微波场引入后对提纯效果的改善

选择混酸配比(HCl:HNO₃)为 1:1(体积比),反应罐内压力为 1.0 MPa,辐照时间为 25 min,微波功率为 800 W 在微波消解仪中对未经预处理原料试样进行提纯处理;同时按相同条件在 GSH-0.5 型压力反应器(非微波加热)内对原料试样进行提纯处理,所得结果见表 2。

表 2 微波处理前后产品碳质量分数的比较
Table 2 Comparison of the carbon content
after the microwave irradiated treatment

No.	Microwave irradiated conditions	Carbon content <i>w</i> / %
1	presence	98.570
2	absence	95.840

Note: pressure: 1.0 MPa, time: 25 min, power: 800 W, HCl:HNO₃ = 1:1 (ratio)

由碳含量结果可知,在没有微波辐照的情况下,

用混酸对原料石墨(含碳质量分数 95.624%)进行处理所得产品含碳量增加不大,只有 95.840%,说明在没有微波辐照情况下此混酸对石墨的提纯基本没有效果;然而,有微波辐照的情况下,产品的碳含量达到了 98.570%。这说明微波辐照对于混酸提纯天然鳞片石墨有非常明显促进作用。

微波加热具有自己独特的优点,它不需像传统加热方式那样,先加热物体表面,再向物体内部进行传热。微波加热时微波功率是全部封闭状态的,以光速渗入物体内部,即时转变为热量,节省时间和热量的散失,实现了对物体内、外的“整体加热”^[3]。石墨是微波较好的吸收体,所以,在用微波辐照石墨时,石墨会从内到外迅速升温。同时,也使石墨和酸分子热运动加快,从而加速混酸对夹杂在石墨微晶间的杂质的作用,提高了反应效率。

另外,不同的物质受到微波照射后的升温情况不同,因为不同的物质会对微波产生反射、吸收和透过作用,吸收微波的会迅速升温,透过的不会升温,反射的不但不会升温还会对微波发生设备造成损坏。在原料石墨当中,杂质以 SiO₂ 为主,石墨对微波以吸收作用为主,受到微波辐射后会迅速升温,而发生体积的膨胀;而 SiO₂ 对微波则是起透过的作用^[2],所以不会产生温度的迅速升高,体积基本不变,这样就会造成杂质从石墨晶粒缝隙中脱落,脱落的杂质会与混酸直接接触,则易把除去杂质,与混酸难以反应的杂质也能在漂洗的过程中除去。这就是微波选择性加热的作用。通过以上论述可见,微波对混酸提纯天然鳞片石墨的影响不仅仅在于其热效应,还有非热效应的存在。

3.2 微波场对混酸提纯天然鳞片石墨的影响

混酸提纯天然鳞片石墨是普通的液固反应,没有氢氟酸的存在不会有很好的效果。当反应在微波场中进行时,会有一些较为特殊之处。

3.2.1 功率的影响

按前述方法,固定其他条件(混酸配比为 1:1(体积比),辐照时间为 25 min,反应压力 1.0 MPa),改变微波加热功率对天然鳞片石墨原料进行提纯,结果见图 1。

由图 1 可见,随着微波辐射功率的增加,产品碳含量先增大后减小,当微波辐射功率为 800 W 时,产品固定碳含量最高,达 99.432%。在压力主控微波辐射过程中,辐射时间和密闭罐容积一定,当辐射功率为 400 W、600 W 时,密闭罐内混酸变为气态的时间较长,罐内压力达到预置压力的时间相对较长,

在预置压力下微波辐射的时间就相对较短,导致提纯效果较差。当辐射功率为 1 000 W 时,密闭罐内混酸很快变为气态,罐内的压力迅速增大并达到预置压力值,这必然导致消解仪自动骤减微波功率以达到在同一预置压力下进行消解的目的,这样就减少了反应体系受到微波辐射的时间,所以提纯效果也较差。也说是说,提纯效果的好坏,除了与微波辐射而产生的温度、压力有关外,跟反应体系受到微波辐射的时间长短也有关。显然,辐射时间长,提纯效果好。这也是微波辅助提纯过程中,微波非热效应^[6]的一种体现。

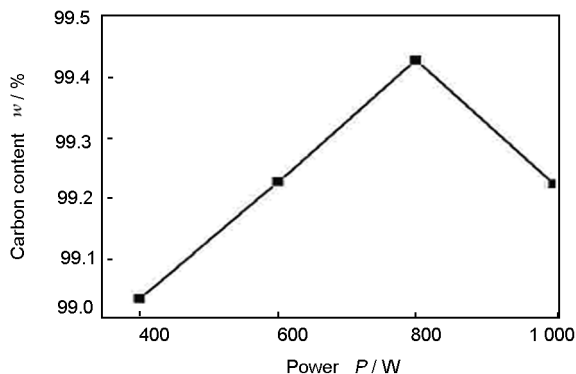


图 1 产品固定碳含量随微波消解功率的变化
Fig. 1 Carbon content versus microwave power

3.2.2 压力的影响

按前述及方法,固定其他条件(混酸配比为 1 : 1 (体积比),辐照时间为 25 min,微波功率为 800 W),改变消解罐内压力,对天然鳞片石墨原料进行提纯,结果见图 2。

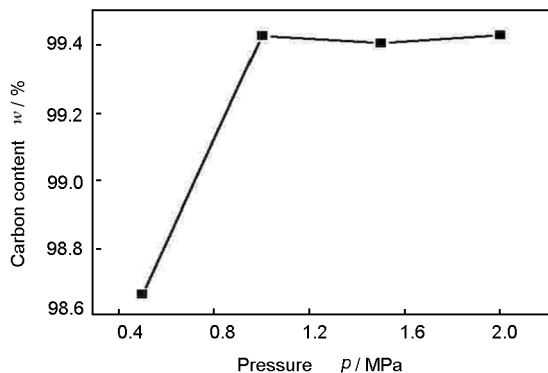


图 2 产品碳含量随密闭罐内压力的变化
Fig. 2 Carbon content versus reaction pressure

由图 2 可知,液固反应压力直接影响不大,但会通过反应体系受到微波辐照的时间起作用。当预置

压力较小时,在预置的功率下较短时间就达到了预置压力,所以反应体系受到微波辐照的时间就比较短,微波对反应体系的非热效应就较弱,所以提纯效果不好。随着预置压力的增大,反应体系受到微波辐照的时间就增加,非热效应就强,所以提纯效果就呈提高趋势。

3.2.3 时间的影响

按前述及方法,固定其他条件(混酸配比为 1 : 1 (体积比),反应罐内压力为 1.0 MPa,微波功率为 800 W),改变消解时间,对天然鳞片石墨原料进行提纯,结果见图 3。

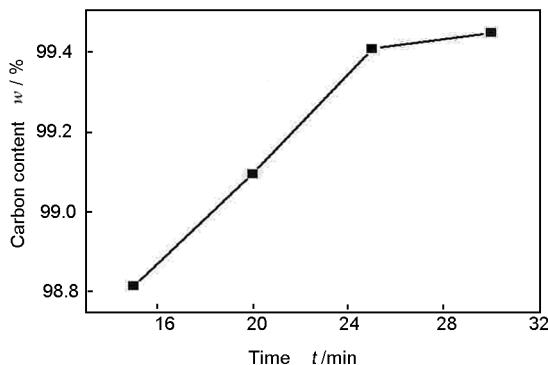


图 3 产品固定碳含量随微波辐射时间的变化
Fig. 3 Carbon content versus reaction time

由图 3 可知,提纯效果随辐照时间的延长基本成逐步提高态势,在 25 min 后提高缓慢。这说明,在辐照 25 min 时微波对反应体系的热效应、非热效应等都已充分发挥,已没有必要延长增加辐照时间来提高提纯效果。

3.3 微波辅助提纯对石墨结构和形貌的影响

采用 XRD 和 SEM 对天然鳞片石墨提纯前后的表面形貌和晶体结构进行了表征,结果见图 4。

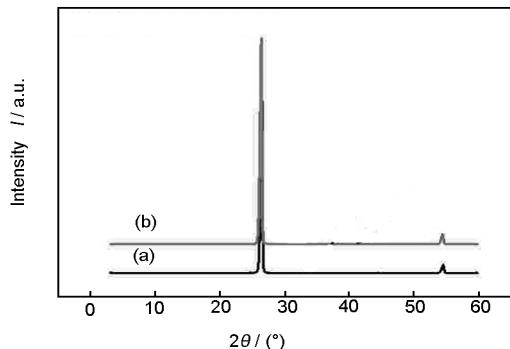


图 4 提纯前后石墨 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of graphite (a) before and (b) after treatment

如 XRD 检测结果所示(002)衍射峰,提纯前后(002)晶面峰高、峰宽及峰位(2θ 分别为 26.396° 和 26.3587°)变化不大,由 SEM 照片可看出,提纯前后

石墨颗粒的表面形貌没有明显改变。说明微波场的引入不会影响石墨的晶体结构和表面形貌,也就不会影响天然石墨的性能及应用^[13]。

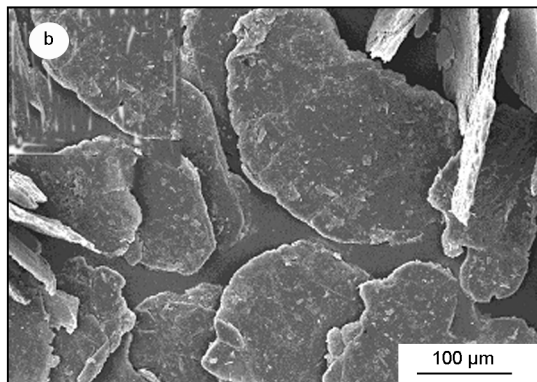
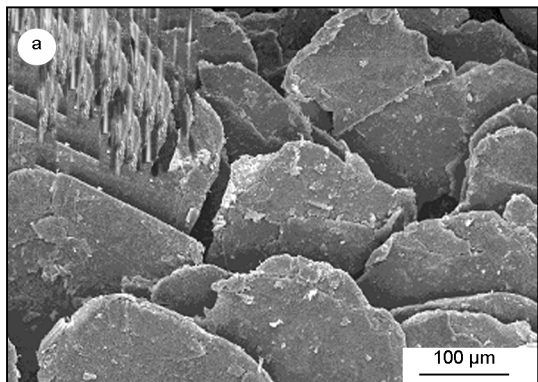


图5 提纯前后石墨 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of graphite (a) before and (b) after treatment

4 结论

通过实验证明了微波场的存在对混酸法提纯天然石墨的效果有明显促进作用。微波的选择性加热作用使天然石墨中石墨晶体与杂质之间产生裂隙,使杂质与混酸充分接触反应而从石墨中去除。另外,在较低温度下较短时间内完成反应,与已报道的高温法相比,可节省大量的电能。

微波辅助天然石墨提纯虽有较好的效果,但产物纯度只有 99% 左右,要使产品成为高纯石墨(碳质量分数 99.9% 以上),可从改变微波设备加热机制、改变微波设备结构等方面入手进行研究。

参考文献

- [1] Lu X J, Forsberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from woxna fine graphite concentrate by alkali roasting [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(10): 755-757.
- [2] 余学斌. 细鳞片石墨的浮选提纯研究[J]. *矿产保护与利用*, 2000 (1): 14-16.
(Yu Xue-bin. Experimental study on purification of a fine-scaled graphite ore by flotation [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2000(1): 14-16.)
- [3] 王同华,李 华. 天然石墨的化学提纯[J]. *新型炭材料*, 1991 (2): 12-15.
- [4] 王 鹏. 环境微波化学[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [5] 吴 省,蒋淇忠,马紫峰,等. 利用微波法合成二氧化钛纳米管[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(2): 341-345.
(WU Xing, Jang Qi-Zhong, Ma Zi-Feng, et al. Synthesis of Titania nanotubes by microwave method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(2): 341-345.)
- [6] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. Micro-

- waves in organic synthesis: thermal and non-thermal microwave effects[J]. *ChemInform*, 2005, 36(2): 164-178.
- [7] Trinath Biswal, Ramakanta Samal, Prafulla K. Sahoo. Co(III) complex mediated microwave-assisted synthesis of PAN [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(3): 1837-1842.
- [8] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛. 微波化学[M]. 科学出版社, 2001.
(Jin Qin-hang, Dai Shu-shan, Hang Ka-ma. *Microwave Chemistry* [M]. Science Press, 2001.)
- [9] 吴显欣,陈天裕. 微波酸消解 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研究[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(2): 509-512.
(Wu Xian-xin, Chen Tian-yu. Microwave-assisted Acid Dissolution of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2): 509-512.)
- [10] 张卫新,王 强,任祥斌,等. 一维纳米结构 MnO_2 的微波合成及其电化学性能[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(10): 2025-2028.
(Zhang Wei-xin, Wang Qiang, Ren Xiang-bin. Microwave synthesis and electrochemical property of one dimensional nanostructured MnO_2 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(10): 2025-2028.)
- [11] Li J P, Lin H F, Zhao W F, et al. Instant modification of graphite nanosheets by the grafting of a styrene oligomer under-Microwave radiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(3): 1377-1380.
- [12] Zhou G T, Pol V G, Palchik O, et al. A fast synthesis for Zintl phase compounds of Na_3SbTe_3 , NaSbTe_2 and K_3SbTe_3 by microwave irradiation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(1): 361-365.
- [13] Hamwi A, Marchand V. Some chemical and electrochemical properties of graphite oxide[J]. *Phys Client Solids*, 1996, 57: 867-872.

Purification of natural graphite by microwave assisted acid leaching

LI Yu-feng^{1,2}, ZHU Shi-fu¹, WANG Lei²

(1. Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Deep-processing Laboratory of Graphite, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Natural graphite was leached under microwave irradiation by acid mixtures containing HCl (12 mol/L) and HNO₃ (16 mol/L). It was found that the purification efficiency was affected by microwave power, reaction pressure, reaction time and the acid ratio. The carbon content of the graphite increased from 95.84 to 99.43% under optimized leaching conditions with an acid volume ratio of 1:1, pressure of 1.0 MPa, reaction time of 25 min and microwave power of 800 W. SEM indicated that the morphology remained unchanged and XRD indicated that there was no apparent change in the 2θ peak position, peak height and full width at half maximum after the leaching.

Keywords: Microwave; Graphite; Purify; Non-thermal effect

Foundation item: Science and Technology Brainstorm Item of Si Chuan Province (2010GZ0117)

Author introduction: LI Yu-feng (1975–), male, Ph. D., associate professor, engaged in the research of graphite materials.

E-mail: lyfzh@163.com

第十一届全国新型炭材料学术研讨会征文通知

“第十一届全国新型炭材料学术研讨会”定于2013年第三季度召开。为开好本届研讨会,现向国内外科研机构、大专院校、企事业单位的著名专家学者和广大科技工作者广泛征集文稿。现将有关事项通知如下:

一. 征文内容 (文章类别)

- 1. 碳纤维及其复合材料
- 2. 多孔炭
- 3. 插层与化学改性炭
- 4. 储能炭
- 5. 炭基复合材料
- 6. 纳米炭
- 7. 健康和环保炭

二. 进度安排

2013年5月30日为会议论文全文收稿截止日期
2013年6月30日前发出会议活动安排

三. 信息交流

会议安排信息交流、单位介绍、新产品、新技术、新工艺推介等多种广告业务,有意者请与会议筹备处联系。

四. 注意事项

- 1. 论文书写格式请严格按照《新型炭材料》征稿简则,必须有摘要。
稿件一律以 Word 格式发至E-mail: xxtclhy@sxicc.ac.cn,来稿请注明“第十一届全国新型炭材料学术研讨会征文”字样,并标明文章类别 (上述征文内容 1~7)。
- 2. 会议筹备组设在《新型炭材料》编辑部,真诚欢迎炭材料科技工作者踊跃投稿。对开好本次会议有何宝贵意见和建议,诚盼电告或函告及电子邮件联系。

联系人: 刘佳斌 电话/传真: 0351-2025254 邮 编: 030001
地 址: 太原市桃园南路 11 号 中国科学院山西煤炭化学研究所《新型炭材料》编辑部

第十一届全国新型炭材料学术研讨会筹委会
2012 年 12 月