

石墨加工过程的清洁生产工艺研究

牛晓霞 陈秀菊 周 军 魏丽芳

(郑州轻工业学院材料与化工学院, 郑州 450002)

摘 要 研究了石墨加工过程中烧碱的回收利用。在由中碳石墨加工成高碳石墨的过程中, 要消耗大量的烧碱, 形成大量碱性废水。我们利用石灰苛化法回收工业原料烧碱, 取得良好效果, 烧碱的回收率占加入量的 65.4%; 回收后的烧碱重新回用于石墨的加工生产, 不仅有效节约了资源, 且能够使出水符合国家排放标准, 实现了石墨加工过程的清洁生产。

关键词 石墨加工 废水 循环利用 清洁生产

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)07-0136-05

Research on cleaner production technology in graphite processing

Niu Xiaoxia Chen Xiuju Zhou Jun Wei Lifang

(Material and Chemical Engineering College, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002)

Abstract The caustic soda recycle and utilization were investigated in the present work. During the process of the preparation of high-carbon graphite from medium-carbon one, large amount of caustic soda were consumed. Consequently, alkaline wastewater was produced. The conventional lime causticizing approach was applied to recover the industrial material, i. e., the caustic soda. The caustic soda recycling rate is up to 65.4%. Moreover, they could be reused to the graphite processing. Hence, the resources are recycled effectively by using this method. Also, the outlet water pH can meet the national emission standard. Most important is that it is possible to realize cleaner production in graphite processing.

Key words graphite process; wastewater; recycle; cleaner production

石墨是一种重要的非金属矿物。中国是世界上石墨资源储量最大的国家, 全世界已探明鳞片石墨储量 15 亿 t, 中国就达 10 亿 t, 占世界总储量的 60%。因此, 中国是重要的石墨产品出口国。为了提高出口产品的档次, 我国各地石墨厂家纷纷将中碳石墨加工成高碳石墨。但就目前的生产工艺而言, 大多药剂消耗量大, 耗水量大。据报道, 每处理 1 t 石墨浮选精矿, 需要氢氧化钠 450 ~ 500 kg, 用水量达 $50 \text{ m}^3/\text{t}^{[1]}$, 是造成企业水污染的重要因素。为了节约资源, 降低生产成本, 消除环境污染, 我们研究了石墨加工过程中的资源利用和废水处理, 为清洁生产提供了可能。

经浮选后的石墨精矿, 其品位一般在 50% ~ 90%, 欲再提高精矿品位, 一般采用化学提纯法。国内广泛采用的是氢氧化钠熔融提纯法。其典型工艺流程如图 1 所示^[2]。

石墨灰分中的二氧化硅和氧化铝, 在 500 °C 熔融状态下与烧碱反应生成偏硅酸钠和偏铝酸钠, 加上石墨在空气中氧化所形成的碳酸钠, 与过量的氢

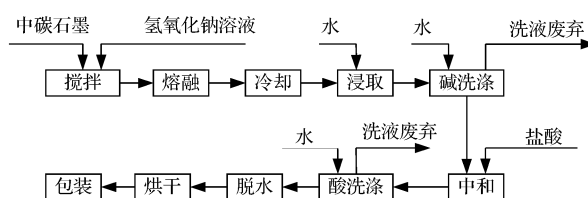


图1 石墨加工工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of graphite processing

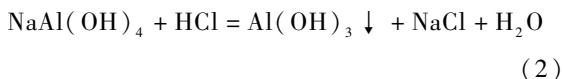
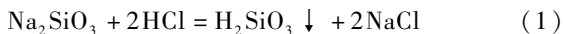
氧化钠一起, 在洗涤时进入水中, 形成碱性废水。

加入盐酸后, 石墨灰分中的氧化铁、氧化钙、氧化镁等与盐酸反应, 生成氯化盐类, 并与过量的盐酸一起, 在洗涤时进入水中, 形成酸性废水。

如果将 2 种废水分别排放, 则会造成水体的酸碱污染和工业原料的浪费; 如果将 2 种废水简单混合排放, 2 种废水混合时, 会导致如下反应发生:

收稿日期: 2006-11-13; 修订日期: 2007-06-18

作者简介: 牛晓霞 (1965 ~), 女, 博士, 副教授, 主要从事废水处理的
工作。E-mail: niuxx@eyou.com



生成的硅胶和氢氧化铝呈絮状物悬浮于水中,并与生产中跑掉的微细石墨一起,形成灰黑色高浊度废水。废水中虽不含有毒物,但 pH 值偏高(一般为 8~9,高时达 10 以上),悬浮物含量、色度等项指标也严重超标,这种废水排放到环境中,会造成周围土地盐碱化,并产生大量难处理的污泥。

为了回收工业原料和进行废水治理,我们进行了如下实验研究。

1 实验部分

1.1 碱回收实验

中碳石墨因产地不同成分各异,以内蒙产 880 原料为例,其化学成分如下。石墨原料各组分的含量(%):水分 0.67,挥发分 2.85,灰分 14.18,固定碳 82.97。灰分中二氧化硅、氧化铁、氧化铝的含量(%)分别为 48.56、30.17 和 14.19,其他为 7.08。

按上述数据估算,烧碱的理论消耗量为 100~130 kg/t 原料,但实际加入量为 450 kg/t 原料。过量的烧碱除少部分在高温熔融时挥发外,大部分以 NaOH 或 Na_2CO_3 的形式进入洗涤水中,表 1 列出了每吨原料加工后的各级洗涤水中的碱含量。其中 0 级洗涤系指浸出,含碱量是将 Na_2CO_3 折算成 NaOH 后的数值。

表 1 各级碱洗水中碱的含量

Table 1 Alkali contents in alkaline washing wastewaters

洗涤级数	NaOH 浓度, Na_2CO_3 浓度, 废水产出量			含碱量 (t)
	(%)	(%)	(t)	
0	5.78	4.43	2.5	0.027
1	1.16	0.89	2	0.036
2	0.28	0.18	2	0.0082
3	0.057	0.036	2	0.0012

从表 1 可知,废水中残碱量的 77% 以上,有必要加以回收。如果将 0 级水浓缩后,直接回用于石墨的加工生产,则会导致其中硅的积累。我们在试验室进行了 7 次碱废水直接回用实验,测定了各级废水中的碱、硅的含量,所得结果列于表 2 和表 3。实验方法与后面碱废水的制备相同。回用碱为 0 级洗水的浓缩液。

表 2 的数据表明,在洗涤水量一定的情况下,随

循环次数的增加,浸出液中 SiO_2 的含量不断增大,直至达到某一最大值(约为 21 mg/mL)。当硅积累到最大值时, SiO_2 含量是不循环时的 2 倍多。由于硅的积累, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的比值增大,浸出液中水玻璃的模数增加^[3],粘度变大,致使洗涤困难,生产效率降低。所以,我们认为不能将 0 级洗涤水直接回用。

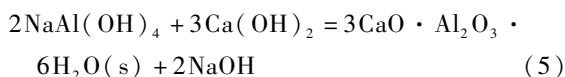
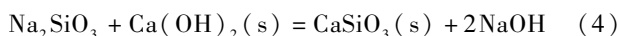
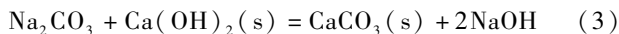
表 2 各次循环的含量

Table 2 SiO_2 contents in washing wastewaters (mg/mL)

循环次数	洗涤次数					
	0	1	2	3	4	5
1	9.97	2.32	1.26	1.15	0.58	0.53
2	13.9	5.45	1.70	0.80	0.41	0.33
3	19.8	7.02	2.38	1.03	0.61	0.44
4	20.1	7.44	4.15	1.34	0.90	0.68
5	21.2	7.50	3.10	1.80	0.98	0.53
6	21.1	7.64	4.38	1.69	—	—
7	21.1	8.18	3.40	1.69	1.49	1.20

表 3 数据表明,洗涤水中, Na_2CO_3 含量也随循环次数的增加而明显积累,经 7 次循环,尚未观察到其最大积累值(原因是 Na_2CO_3 溶解度大)。在 500℃ 下, Na_2CO_3 几乎不能和石墨中的灰分发生反应,也就是说,这部分碱并没有得到有效利用。

为了脱硅并提高碱的利用率,我们采用石灰苛化法处理 0 级废水。苛化过程的主要反应有:



生成的铝酸钙($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)还会进一步和 SiO_2 反应,生成更难溶的水化石榴石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2 \cdot (6-2\text{X})\text{H}_2\text{O}$ 从溶液中析出。

1.2 苛化条件实验

1.2.1 碱废水制备

将 30% 的 NaOH 溶液按石墨: NaOH = 1:0.35 的比例混匀,低温蒸干后移于高温炉中,于 500℃ 下保温 40 min,取出冷至 100℃ 以下,加入 3 倍于石墨的水浸出,抽滤得 0 级废水。再用 2 倍于石墨的水洗涤,得 1 级洗水。0 级和 1 级洗水作为实验用废水,水中含 NaOH 3.48%、 Na_2CO_3 5.38%, SiO_2 1.01%。碱含量得测定采用“双指示剂法”, SiO_2 含量测定采用“硅钼兰比色法”,测定仪器为 721 型分光光度计。

表 3 各次循环的碱含量

Table 3 The alkali content in all levels of washing wastewater

(mg/mL)

		循环次数						
		1	2	3	4	5	6	7
0 级 洗 水	NaOH 含量	30.8	29.0	31.8	39.1	40.0	39.1	36.6
	Na ₂ CO ₃ 含量	94.3	175.5	272.1	292.0	290.0	227.8	290.0
1 级 洗 水	NaOH 含量	7.62	11.75	15.2	13.3	13.7	15.0	14.8
	Na ₂ CO ₃ 含量	26.7	76.8	115.0	130.9	121.2	156.4	152.7
Na ₂ CO ₃ 补加量		—	26.7	26.4	24.8	24.2	24.7	—

1.2.2 石灰加入量

将 100 mL 废水于 400 mL 塑料烧杯中,加入不同量石灰乳(石灰中含游离 CaO 71.62%),在 95℃ 恒温水浴中搅拌反应 15 min,冷却抽滤,再用总量为 200 mL 的水分次洗涤沉淀,全部洗水合并后分析,结果如表 4 所示。

表 4 石灰加入量与苛化率之间的关系

Table 4 Relation between lime content and causticizing rate

石灰过量 百分数(%)	石灰加入 量(g)	NaOH 生成率 (%)	Na ₂ CO ₃ 苛化率 (%)
15	4.50	70.93	72.59
30	5.08	77.88	79.96
50	5.89	89.04	86.24
70	6.65	87.68	86.29

备注:石灰加入量是相对于 Na₂CO₃ 的理论需求量而定的

1.2.3 苛化时间

分别取 100 mL 废水于 400 mL 塑料烧杯中,加入 5.86 g 石灰(过量 50%),于 95℃ 恒温水浴中搅拌反应不同时间,取出,冷却后抽滤,再用总量为 200 mL 的水分次洗涤沉淀,全部洗水合并后分析,结果如表 5 所示。

表 5 反应时间与苛化率的关系

Table 5 Relation between reaction time and causticizing rate

反应时间(min)	NaOH 生成率(%)	Na ₂ CO ₃ 苛化率(%)
5	82.30	83.20
10	91.43	87.10
15	89.04	86.20
30	88.89	86.07
50	90.93	86.78

1.2.4 苛化温度

将(3)式写成离子方程式,并在各物质下面标出其有关热力学函数值^[4],可以求出其平衡常数,25℃时为 $K_{298} = 9.34 \times 10^2$; 100℃时为 $K_{373} = 7.23 \times 10^2$ 。

可以看出,温度升高,平衡常数略有减小,但变化不大,也就是说,在室温到 100℃ 范围内,温度对苛化率的影响不大,但苛化速度却随着温度的升高而显著加快。另一方面,高温苛化有利于形成粗颗粒 CaCO₃ 沉淀,便于固液分离。因此,苛化温度以高为好。受实验室恒温条件的限制,我们的最高苛化温度为 95℃,工业生产可以提高到沸腾温度。

1.2.5 苛化液浓度

根据平衡移动原理,对(3)、(4)和(5)式进行分析,可知在苛化反应达到平衡时,溶液中浓度越低,则苛化率越高。若将各级碱洗废水全部收集苛化(此时 NaOH 浓度很低),苛化率几近 100%。但浓缩这样淡的烧碱溶液(生产要求 NaOH 浓度不低于 25%),燃料消耗量将显著增加。出于经济方面的考虑,用苛化法制烧碱,在工业上一般控制 NaOH 浓度在 8%~12% 之间^[5]。

由表 1 可知,假若废碱液中的 Na₂CO₃ 全部转化为 NaOH,则苛化完成后,0 级洗水中浓度为 9.08%; 0 级与 1 级混合水中 NaOH 浓度为 5.84%。显然,只取 0 级洗水是合理的。若要将 1 级洗水合并回收,则应外加适量纯碱,以提高苛化液中的 NaOH 浓度。

1.3 废水处理实验

除 0 级外的碱废水与除 0 级外酸废水混合后(0 级酸废水也可回收利用,在此不做讨论),可使 pH 值降至 6~7,符合排放标准,但实验发现,该 pH 值下,仍会形成少量硅胶并悬浮于水中,使流失

于水中的石墨难以沉降回收,出水仍为淡灰黑色。

为了摸清各种废水中固体物质的沉降情况,我们做了废水沉降速度实验。实验用碱废水,为除 0 级外的全部碱洗水混合液;酸废水,为除 0 级外的全部酸废水混合液,混合废水为以上 2 种废水的混合液。取每种废水 100 mL,搅拌均匀,分别注入玻璃量筒,从静置半分钟后开始计时,观察上清液区与沉降区界面的高度(H)与时间(T)的关系。所得沉降曲线如图 2 所示。

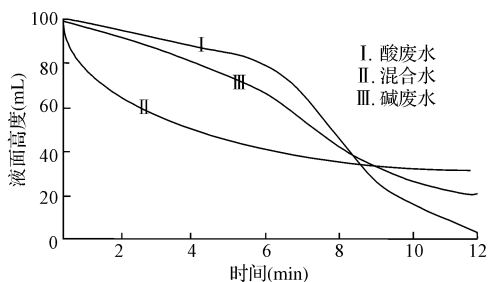


图 2 废水沉降曲线

Fig. 2 Sedimentation of wastewaters

2 实验结果分析

2.1 苛化实验结果分析

由表 4 可以看出,石灰过量 50% 时,NaOH 的生成率和 Na_2CO_3 的转化率均达最高值,再增加石灰量, Na_2CO_3 的转化率基本不变,而 NaOH 生成率稍有降低。这可能是渣量增多,NaOH 在渣中的损失率增大,因此,石灰的加入量以过量 50% 为宜。

由表 5 可以看出,反应 10 min 时,NaOH 的生成率和 Na_2CO_3 的转化率达最高值,再延长时间都稍有降低,这可能是发生了某种副反应。在工业生产中,反应时间可适当延长。

基于上述实验,确定了如下苛化条件:温度 95 ℃ 以上,石灰过量 50%,反应时间 15 ~ 30 min,不外加纯碱时,只对 0 级洗水回收烧碱。

按上述条件对 0 级洗水进行工业实验(苛化温度为沸腾温度),流程见图 3,结果见表 6。表中数据是 1 t 880 原料产出的 2.5 t 0 级废水,经苛化回收以后的结果。回收产品为含 NaOH 26% 的烧碱溶液。产生的废渣为无害渣,填埋即可。

NaOH 的变化率,是指其变化后的增加量与 Na_2CO_3 的理论生成量之比; Na_2CO_3 的变化率,是指其苛化率; SiO_2 的变化率,是指其去除率。

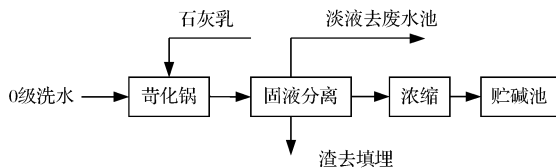


图 3 苛化流程示意图

Fig 3 Schematic of causticizing flow

表 6 苛化实验结果

Table 6 Result of causticizing experiments

项 目	重量(t)		
	苛化前	苛化后	变化率(%)
NaOH	0.144	0.229	101.2
Na_2CO_3	0.111	0.014	87.4
SiO_2	0.053	0.001	98.1

NaOH 的变化率超过 100%,说明废碱液中的 Na_2SiO_3 、 Na_2AlO_2 等也被苛化,并生成了 NaOH。从表 6 还可看出,硅的去除率很高。这不仅避免了硅的积累,也减少了酸碱废水中和时形成的硅胶悬浮物。用苛化法处理碱洗废水,NaOH 的回收率为加入碱的 65.4%,而简单浓缩法的回收率仅为 41.1%。若将 1 级废水和 0 级废水混合苛化,则回收率还可提高,但应补加适量 Na_2CO_3 。

苛化法回收烧碱的经济效益十分客观。按每吨原料回收 0.229 t 烧碱计算,对于年处理 600 t 中碳石墨的加工厂来说,每年可回收烧碱 137.4 t,以吨烧碱 2000 元计,年增产值 27.48 万元。

2.2 废水沉降实验结果分析

图 2 的沉降实验表明,开始阶段,混合废水的沉降速度大于单一酸碱废水。其原因是水中固体颗粒沉降时,周围液体要补充其留下的空位,从而形成股向上的细流。在单一酸碱废水中的固体物是微细石墨,上升细流使其不断上下翻腾,短时难以沉降。而混合废水中的固体为大片絮状物,上升细流无法使其翻腾,所有絮状物均作缓慢下沉运动,数分钟后即出现清液区。到沉降的中后期,混合废水明显慢于单一废水。沉降 24 h 后,各种废水中沉降物体积比为碱废水:酸废水:混合废水 = 1 : 1.1 : 24。单一废水沉降物主要是石墨,容易回收。而混合废水沉降物为粘稠状流体,水分含量是固体物的 10 ~ 20 倍,难以脱水,其中的石墨也难以分离回收,成为一种难处理的二次污染物。

为提高石墨回收率,降低出水色度,我们采用了酸碱废水分流沉淀的处理方法,具体流程如图4所示。经测定,废水中C的回收率达98%以上,出水 $\text{pH}=6\sim7$,水色透明,符合国家排放标准。混合池排出的废渣量很小,且无毒,不会产生二次污染。

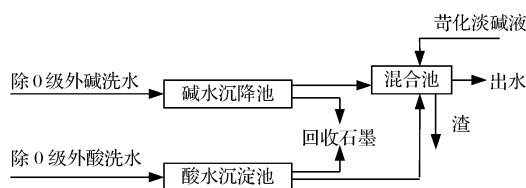


图4 废水处理流程图

Fig 4 Flow chart of wastewater treatment

3 结论

(1) 石墨加工生产中所加入的烧碱,只有一小部分与灰分发生反应,过量部分主要以 NaOH 和 Na_2CO_3 的形式进入碱洗废水,这既污染了水质,也浪费了资源,应回收利用。

(2) 直接浓缩回用废碱液,将导致硅的积累,殃及石墨的加工生产,同时烧碱回收率仅为加入量的41.4%。

(3) 用苛化法处理0级洗水,可使 NaOH 的回收率达到加入量的65.4%,经济效益显著。若将1级废水与0级废水合并苛化,回收率还会提高,苛化时再补充适量纯碱,可实现高碳生产的烧碱自给。

(4) 用苛化法回收烧碱,既降低了废水的 pH 值(使之接近于7),同时脱除了碱液中的硅、铝杂质,避免了硅的积累。

(5) 酸碱废水分流沉淀,是回收石墨、净化水质的有效手段。出水可达国家排放标准。

参考文献

- [1] 段惠彬. 对我国石墨资源开发与利用的探讨. 中国矿业, 2001, 10(6): 22~24
- [2] 非金属矿工业手册编辑委员会编. 非金属矿工业手册. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 899~910
- [3] 建筑材料科学研究院编. 玻璃陶瓷化学成分分析. 北京: 建筑工业出版社, 1985. 174
- [4] 南京大学物理化学教研室编. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2005
- [5] 陈五平主编. 无机化工工艺学(下册). 北京: 化学工业出版社, 2001. 156