

文章编号: 1673-9469 (2017) 02-0086-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2017.02.017

隐晶质石墨提纯技术研究现状与展望

徐博会¹, 丁述理¹, 侯丹丹²

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 阐述了影响隐晶质石墨纯度的主要因素, 指出石英、高岭石、伊利石、红柱石、绢云母及少量黄铁矿、电气石、褐铁矿、方解石等杂质矿物是影响隐晶质石墨纯度的主要因素。介绍了物理提纯法及化学提纯法是隐晶质石墨提纯的常用方法, 分析了各种提纯方法的原理、技术特点以及存在的问题。对未来隐晶质石墨提纯技术的发展前景进行了展望, 指出隐晶质石墨提纯技术将向着节能化、环保化、综合化的方向发展。

关键词: 隐晶质石墨; 提纯方法; 环保与节能

中文分类号: O613.71

文献标识码: A

The status of the purification technology of crystalline graphite its prospect

XU Bohui¹, DING Shuli¹, HOU Dandan²

(1. School of Earth Science and Technology, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 2. School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The main factors affecting the purity of aphanitic graphite are discussed. This article pointed out that quartz, kaolinite, illite, andalusite, sericite and a small amount of impurities such as pyrite, tourmaline, limonite and calcite, are the main factors influencing the purity of aphanitic graphite. This paper introduces the methods of physical purification and chemical purification, which are used in the purification of graphite. The principle, technical features and existing problems of various purification methods above are analyzed. The development of the technology for the purification of the crystalline graphite is prospected. It is pointed out that the purification technology of the crystalline graphite will be in the direction of energy saving, environmental protection and synthesis.

Key words: crystalline graphite; purification method; environmental protection and energy saving

自2004年英国曼彻斯特大学的Geim和Novoselov教授首次通过机械剥离法获得稳定石墨烯并摘得诺贝尔物理学奖以后, 石墨烯成为近年来研究热点内容之一。石墨烯独特结构和众多优异性质决定了其在基础研究中具有深远的科学意义, 并很有可能在未来的能源、材料、微电子、信息、医药及航空航天等多个领域获得应用^[1]。而作为制备石墨烯原料的天然石墨属于稀有的非金属材料之一, 近年来逐渐被各国列为战略性矿产资源^[2-4]。

目前, 国内外学者根据矿物结晶程度和晶粒大

小, 将天然石墨矿石分为显晶质和隐晶质两种类型^[5]。显晶质石墨通常简称为晶质石墨, 由于晶体较大, 晶形呈现鳞片状, 也常称为鳞片状石墨, 多赋存在前寒武系至太古界的变质岩系中, 目前工业上大量开发利用的主要是此种类型。隐晶石墨也称无定形石墨、土状石墨, 因其晶粒尺度微小, 通常在1 μm以下而得名。此类石墨的特点是表面呈土状, 缺乏光泽, 润滑性比鳞片石墨稍差。隐晶质石墨矿的品位一般为60%~85%。少数高达90%以上^[6]。随着区域变质岩型晶质石墨资源的日益枯竭, 煤系隐

收稿日期: 2016-12-30

特约专稿

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41072031); 河北省自然科学基金资助项目(D2017402150)

作者简介: 徐博会(1981-), 男, 山东广饶人, 博士研究生, 副教授, 主要从事非金属矿成矿规律与综合利用研究。

晶质石墨将成为未来的开发重点, 将成为制备石墨烯的重要矿物资源。因大多数天然隐晶质石墨矿石中常常伴生有石英、伊利石、高岭石以及变质矿物, 故需经提纯除杂以后才能够应用到坩埚、电极、电碳、铅笔等工业领域。传统的天然隐晶质石墨除杂提纯方法主要有物理法(选择性絮凝法、浮选法、高温煅烧法等)、化学提纯法(氯化焙烧法、氢氟酸法、酸碱法等)以及物理-化学联合法^[7]。本文在阐述隐晶质石墨纯度影响因素的基础上, 分析了上述几种主要提纯方法的技术原理、技术特点以及影响提纯效果的因素, 以期对天然隐晶质石墨除杂提纯技术提供一定的借鉴。

1 影响隐晶质石墨纯度的因素

隐晶质石墨一般赋存于煤系地层, 由煤层受岩浆侵入热变质而来或源于气成作用。隐晶质石墨矿物成分以石墨为主, 主要成分为碳(C), 伴生有石英、高岭石、伊利石、红柱石、绢云母及少量黄铁矿、电气石、褐铁矿、方解石等。这些杂质矿物不但含量较高, 而且粒度较细, 往往呈细粒状分散或浸染于隐晶质石墨晶粒之间, 简单的研磨以及重力分选很难将其去除, 因此需根据隐晶质石墨与杂质矿物在物理、化学性质的差异, 采用物理方法或化学方法将其中杂质矿物进行有效地去除。

2 天然隐晶质石墨提纯技术研究现状

2.1 物理提纯法

2.1.1 选择性絮凝法

选择性絮凝方法的基本原理是在含有两种或两种以上组份的悬浮液中, 加入高分子絮凝剂, 使絮凝剂选择性地吸附悬浮液中的某种组分, 并通过桥链作用产生絮凝沉淀, 从而达到组分分离的目的。徐陶首先分别选用硅酸钠、六偏磷酸钠、木质素淀粉、羧甲基纤维素和水玻璃为分散剂, 选用木薯粉、橡子粉、海藻酸钠、聚丙烯酰胺为絮凝剂对吉林磐石隐晶质石墨进行提纯试验, 并对提纯效果进行了对比。研究结果表明硅酸钠作为分散剂, 聚丙烯酰胺为絮凝剂时, 提纯效果最为明显。此方法所需工艺和设备都较为简单, 成本较低, 但硅酸钠作为分散剂时, 悬浮液稳定时间不长, 且固定碳回收率较低, 只有40%左右^[8-9]。

2.1.2 浮选法

该方法是目前隐晶质石墨提纯的常用方法之一, 主要是利用天然石墨颗粒的可浮性对其提纯^[10]。影响浮选效果的主要因素主要有原矿细磨、捕收剂类型、抑制剂类型、pH值调整剂类型、起泡剂类型等^[11-12]。张凌燕等人通过对吉林磐石地区隐晶质石墨的浮选试验研究发现原矿细磨时间、细磨粒度对精矿品位存在一定的影响, 指出磨矿时间为17 min, 磨矿粒度<0.074 mm占95.68%条件下, 对提高精矿品位和回收率效果明显^[12]。浮选过程中一般采用煤油作为捕收剂, 也有学者采用石油裂解产物C5-C9、柴油, A3油(烃类油及部分表面活性剂的混合物, 添加一部分乳化剂配成)以及复合型试剂(煤油、水、非离子型表面改性剂)作为捕收剂^[13-16], 为提高捕收效果, 对捕收剂加以乳化后再使用, 使捕收剂粒径达到几微米甚至纳米级别, 为捕收剂与微细粒隐晶质石墨作用创造了更好条件^[17-18]。目前所见报道中, 捕收剂多以煤油为主, 但任瑞晨等人在对内蒙古某隐晶质石墨提纯试验过程中提出煤油适于用作晶质石墨浮选过程中的捕收剂, 而用于隐晶质石墨浮选时, 其捕收性能不足, 造成碳回收率下降, 并指出A3油(烃类油及部分表面活性剂的混合物, 添加一部分乳化剂配成)可作为隐晶质石墨的特效捕收剂^[16]; 起泡剂一般采用2#油、仲辛醇、萘烯醇、丁基醚醇、甲基异丁基甲醇(MIBC)等^[14,19], 目前常见的报道中以2#油居多, 但吴柏君等人研究发现2#油、萘烯醇、丁基醚醇、等起泡剂在晶质石墨提纯过程中效果较好, 而在隐晶质石墨的提纯过程中, MIBC的气泡效果要比其他起泡剂更好, 更具有针对性^[14]。浮选过程中抑制剂一般选用水玻璃、六偏磷酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC)三种。大多数研究学者一般采用水玻璃作为浮选过程的抑制剂, 但吴柏君等人研究发现六偏磷酸钠作为分散剂时, 精矿指标最好^[14]。pH值调整剂一般采用碳酸钠、石灰粉。例如张凌燕等人在对磐石地区隐晶质石墨提纯过程中, 利用碳酸钠作为pH值调整剂并指出碳酸钠用量为3 600 g/t(碳酸钠质量/每吨石墨原矿质量)时, 提纯效果最佳。张凌燕等人在对四川广元地区隐晶质石墨提纯过程中针对石墨矿中的黄铁矿等脉石矿物, 选用石灰作为抑制剂, 并指出石灰用量为1 000 g/t(石灰质量/每吨石墨原矿质量)时, 提纯效果最佳^[20]。通过分析各影响因素发现, 针对不同产地的天然隐晶质石墨进行提

纯试验时,要结合其矿石的矿物成分的差异选择不同的捕收剂、抑制剂、pH 值调整剂、起泡剂等试验要素,从而取得较好的提纯效果。

2.1.3 高温煅烧法

高温法是利用石墨耐高温(升华点 4 500℃)以及高温下天然石墨中灰分大都能气化逸出的性质来提纯石墨,理论上只要将石墨加热到 2 700℃以上就可以利用杂质沸点低的性质,使它们率先气化而脱除^[21]。此法虽然可以得到用于半导体、高纯石墨制品和光谱电极等工业领域的高纯度石墨(含碳量>99.99%),但此代价昂贵,投资大,消耗能源多,且对电炉加热技术要求极为严格,因此高温法的应用范围较其他方法要小一些^[22]。

2.2 化学提纯法

2.2.1 氯化焙烧法

该方法的基本原理是将细石墨粉参加一定量还原剂并通入氯气,在高温和特定气氛下焙烧,石墨中的杂质会生成气相或凝聚相的氯化物及络合物^[23]。李继业等人利用氯化焙烧法对四川坪河石墨矿的中碳石墨粉进行了提纯试验^[24]。系统考虑了反应温度、反应时间、还原剂用量,Cl₂ 气压力及流量、中碳石墨原料粒度等因素对提纯效果的影响。试验结果表明反应温度控制在 1 200℃左右,反应时间为 2.5 h、还原剂用量以矿物总量的 4%、氯气压力以能够克服石墨料柱的压力、使反应生成的氯化物或络合物气体能顺利通过料层逸出为宜。此外,李继业等通过氯化焙烧法、氢氟酸法和酸碱法三种提纯法的主要技术经济指标对比,指出采用氯化焙烧法成本低,石墨回收率高等特点。

2.2.2 酸浸法

酸浸法是矿物原料提纯的常用处理方法之一。硫酸、盐酸、硝酸、磷酸氢氟酸均可针对性的用来对矿物进行提纯除杂^[25]。硝酸有氧化性和挥发性、见光易分解、易生成剧毒性光气、高温下易爆炸。稀硫酸和盐酸比较适合做浸出酸,且浸出能力相当,但有些硫酸盐的溶解度较小,难溶的硫酸盐作为新的杂质影响提纯效果,而利用盐酸提纯时,虽然效果较好,但盐酸价格较高,且易挥发。相比而言,氢氟酸既不能进行氧化反应,也不能进行还原反应,它的特点是能溶解 SiO₂ 和硅酸盐,可生成溶于水的化合物及挥发物,故在隐晶质石墨提纯工艺中多使用氢氟酸^[26]。在使用氢氟酸进行隐晶质石墨提纯过

程中,因 HF 具挥发性和毒性,故要做好防护措施;且根据石墨样品,合理配比,因为但当氢氟酸用量过多时,会与高温碱处理阶段残留的钠在酸处理阶段与过量存在的 [SiO₃²⁻]/[HF₂] 离子结合生成不溶性的 Na₂SiF₆,降低了除杂效果^[27]。考虑到天然隐晶质石墨杂质种类、含量不同等因素的影响,单一类型酸的除杂效果不明显的特点,故常常采用多种酸联合酸浸,并配合碱法提纯的方式,以求达到较好的除杂提纯效果^[28]。

2.2.3 酸碱法

酸碱法即高温熔融法,是化学提纯石墨的主要方法,也是目前较成熟的工艺方法。其提纯原理是:一定温度范围内,石墨在不与酸碱反应,而天然隐晶质石墨中的杂质矿物在高温下条件下,可以与强碱 NaOH 发生反应生成盐,主要产物包括低模数可溶于水的硅酸钠以及可溶于酸的其他盐类,最后将反应物用水洗涤,即可获得高纯度的隐晶质石墨精矿。影响提纯效果的主要因素有 NaOH 用量、焙烧温度与时间、用酸类型及用酸浓度等。

NaOH 用量:NaOH 用量的多少直接影响到最终的提纯效果,胡鸿雁等人对天然隐晶质石墨提纯过程中,指出石墨与 NaOH 最佳质量比为 1:0.5^[26],张跃峰等人对福建大田中碳石墨进行提纯指出 NaOH/C=0.35 为最佳工艺条件;张清岑等人利用酸碱法对郴州地区隐晶质石墨除杂提纯过程中发现 NaOH 用量为 30% 时,提纯效果最佳^[27];王瑛玮等人利用氢氧化钠、硼酸、盐酸对吉林隐晶质石墨进行高温碱煅烧法提纯试验,指出提纯石墨的最佳工艺条件为石墨与氢氧化钠的质量为 1:0.7,由此可以看出,NaOH 的用量要根据具体的天然隐晶质石墨的矿物成分而定,如果用量偏少,天然隐晶质石墨中的杂质不能充分反应,从而降低了提纯效果。如果用量偏高,那么原先生成的低模数硅酸钠与氧化铝在过量的 NaOH 作用下,生成难溶铝硅酸钠,反而使提纯效果变差^[28]。

焙烧温度与焙烧时间:由于焙烧的试验条件属于高能耗,因此合理的焙烧温度和恰当的焙烧时间是衡量碱熔过程的重要因素,NaOH 的熔点为 318.4℃,因此要进行高温碱法时,焙烧温度要超过 318.4℃,但温度过高,则会导致石墨部分被氧化,达不到提纯的目的^[29-30]。由于试验所用天然隐晶质石墨样品不同,最终确定的最佳焙烧温度和焙烧时间也有所不同,焙烧温度最低为 450℃,最高为

900℃, 焙烧时间为45~90 min^[22,26,31-32]。当温度超过900℃, 可引起杂质与石墨之间的反应, 生成SiC、Mg₂C、Al₄C₃等不溶于酸的杂质, 从而大大降低了提纯效果^[27]。为降低焙烧温度, 减少能耗及降低对设备的要求, 在焙烧过程中可加入一定量的四硼酸钠作为助熔剂, 达到降低碱熔温度的效果^[32]。

酸处理: 对焙烧产物进行酸洗, 使焙烧产生的可溶性盐进行溶解, 从而得到纯度较高的石墨精矿。此过程中, 不同的研究者多采用氢氟酸或盐酸对焙烧产物进行处理。酸的浓度、酸液用量、酸洗温度成为影响最终提纯效果的重要因素。如果浓度过高, 则会引起酸的挥发, 从而引起对人员和设备的损伤以及资源浪费, 而浓度偏低时, 则会影响提纯效果。一般氢氟酸浓度为3 mol/L^[27], 盐酸浓度为1 mol/L^[32]; 当酸的类型及浓度确定以后, 所用酸量的多少也会对提纯效果产生一定的影响。采用氢氟酸进行酸洗时, 如果氢氟酸用量过多时, 会与高温碱处理阶段残留的钠在酸处理阶段与过量存在的[SiO₃²⁻]/[HF₂]离子结合生成不溶性的Na₂SiF₆, 降低了除杂效果^[27]。采用盐酸作为酸洗剂时, 盐酸用量过高会导致石墨纯度下降, 其主要原因是酸量过大会生成硅胶和不溶性铝硅酸盐, 且酸量过大会增加成本, 造成产品的后续处理工艺复杂^[26]。同时, 酸洗温度及酸洗时间也会对提纯效果产生一定的影响。酸洗温度的控制必须有利于酸和杂质的反应, 温度升高, 焙烧产物中的盐在酸中的溶解度增大, 有利于反应完全进行, 但是温度过高, 则硅酸易脱水, 形成硅酸溶胶, 不宜除去, 同时盐酸的挥发速度随温度升高而大大加快, 减少了盐酸量, 这不利于酸洗反应, 故一般采用的酸洗温度为60℃~70℃。

3 问题与展望

尽管对天然隐晶质石墨除杂提纯的研究日趋深入, 但是理想的方法还要有待于进一步的研究和探索。目前几种提纯技术虽然都具有一定的优势, 但各自也存在一定的不足, 如用物理选矿法处理隐晶质石墨效果不好, 精矿品位不高, 一般在79%~90%左右, 石墨回收率也很低; 使用酸碱法生产高碳石墨存在生产成本高、工艺流程复杂、回收率低以及废水污染严重等问题; 氢氟酸法存在毒性大、腐蚀性严重及三废污染严重等缺点; 氯化焙烧法提纯过

程中尾气难处理、污染严重、对设备腐蚀严重、氯气成本较高等缺点。

随着我国社会和经济的发展模式的转变, 绿色提纯技术的发明与创新是天然隐晶质石墨除杂提纯工艺的发展方向, 确保在整个提纯过程中不产生环境污染或环境污染最小化, 同时达到节约资源和能源, 提高资源利用率的要求。一方面继续优化各提纯工艺, 采用多种提纯工艺联合使用的方式, 降低提纯成本和能耗, 减少废水、废渣的产出, 另一方面加大对酸洗液等副产品的开发与利用, 如对酸洗液再次利用制得聚合氯化铝铁和无定形二氧化硅, 不失为隐晶质石墨矿产资源的综合利用的一条新途径。

参考文献:

- [1]陈永胜, 黄毅. 石墨烯新型二维纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [2]沈万慈. 石墨产业的现代化与天然石墨的精细加工[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(6): 3-7.
- [3]高天明, 陈其慎, 于汶加, 等. 中国天然石墨未来需求与发展展望[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1059-1067.
- [4]尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状[J]. 国土资源情报, 2011(6): 29-32.
- [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): 20-22.
- [6]董凤芝. 隐晶质石墨复选研究[J]. 矿产保护与利用, 1997(1): 15-17.
- [7]屈启龙. 高碳矾矿综合回收石墨提矾新工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
- [8]徐陶. 隐晶质石墨选择性絮凝分选[J]. 非金属矿, 1981(1): 30-32.
- [9]夏云凯, 任子敏, 陈鸿仙, 等. 隐晶质石墨浮选新工艺研究及其工业应用实践[J]. 非金属矿, 1996(3): 26-28.
- [10]LI H Q, FENG Q M, YANG S Y, et al. The entertainment behavior of sericite in microrcrystalline graphite flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014(127): 1-9.
- [11]王新江. 眉县隐晶质石墨选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 1990(4): 43-45.
- [12]张凌燕, 李向益, 邱杨率, 等. 磐石地区隐晶质石墨矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2012, 35

- (3): 35-38.
- [13]金 婵, 郝素娥, 汪 进. 复合型石墨浮选剂的结构分析[J]. 高科技通讯, 1998 (8): 38-40.
- [14]吴柏君, 张国范, 欧乐明, 等. 隐晶质石墨浮选的试验研究[J]. 非金属矿, 2015, 38 (1): 63-65.
- [15]夏云凯, 任子敏, 陈鸿仙, 等. 隐晶质石墨浮选新工艺研究及其工业应用实践[J]. 非金属矿, 1996 (3): 26-28.
- [16]任瑞晨, 庞 鹤. 内蒙古某隐晶质石墨矿乳化浮选试验研究[J]. 非金属矿, 2015, 38 (4): 46-48.
- [17]王承二, 彭伟军, 胡 宇, 等. 乳化煤油粒度对隐晶质石墨浮选效果的影响[J]. 非金属矿, 2015, 38 (5): 48-50.
- [18]吕玉庭, 王劲草, 周国江, 等. 煤油乳化捕收剂作用机理与应用[J]. 矿产综合利用, 2003 (6): 33-35.
- [19]丁行标, 于 伟, 周开洪. 某隐晶质石墨浮选对比试验[J]. 矿山机械, 2011, 39 (11): 82-85.
- [20]张凌燕, 杨香凤, 洪 礼, 等. 广元地区含隐晶质难选石墨选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33 (5): 30-33.
- [21]BO N NISSEL M, LUO L, TONDER D. Compacted Exfoliated Natural Graphite as Heat conduction Medium[J]. Carbon, 2001, 39 (1): 2151-2161.
- [22]李小波, 涂文懋, 胡鸿雁. 隐晶质石墨提纯试验研究[J]. 炭素技术, 2013, 32 (5): 19-22.
- [23]LU X, FORSSBERG E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting[J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 755-757.
- [24]李继业, 姚绍德. 用氯化焙烧法生产高碳石墨的研究[J]. 中国矿业, 1995, 5 (3): 45-48.
- [25]Koichi Ui, Daisuke Fujii, Yuki Niwata, et al. Analysis of solid electrolyte interface formation reaction and surface deposit of natural graphite electrode employing polyacrylic acid as a binder[J]. Journal of Power Sources, 2014 (247): 981-990.
- [26]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): 15-17.
- [27]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.
- [28]陈 科. 隐晶质石墨提出试验对比[J]. 中国非金属工业导刊, 2016 (2): 18-19.
- [29]张向军, 陈 斌. 高温石墨化提纯晶质(鳞片)石墨[J]. 炭素技术, 2001 (2): 39-40.
- [30]刘怀情, 谢有赞. 隐晶质石墨的高温煅烧法提纯工艺研究[J]. 炭素技术, 2000 (1): 12-14.
- [31]王瑛玮, 武 鹏, 徐长耀, 等. 高温碱煅烧法提纯隐晶质石墨[J]. 炭素, 2008 (1): 26-29.
- [32]张跃峰, 雷新荣, 吴红丹, 等. 中碳石墨提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33 (5): 37-39.

(责任编辑 王利君)