

用细鳞片石墨制备无硫可膨胀石墨

邵景景¹, 朱 鹏², 李成林³

(1. 黑龙江科技大学 环境与化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

2. 黑龙江科技大学 研究生学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

3. 黑龙江科技大学 石墨新材料工程研究院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

摘要:以天然鳞片石墨为原料, 硝酸、磷酸为插层剂, 高锰酸钾为氧化剂, 采用化学法经氧化酸化插层制备无硫可膨胀石墨, 利用正交试验方法确定较佳工艺条件, 并对产品进行 XRD、SEM 测试。结果表明: 在反应温度 75℃, 反应时间 30min, 石墨(g): KMnO₄(g): HNO₃(mL): H₃PO₄(mL) = 10: 1.0: 22: 32 条件下, 可以制备出膨胀体积达 150mL/g 的无硫膨胀石墨。相关影响因素的大小依次为: 高锰酸钾、反应温度、反应时间、硝酸用量、磷酸用量。XRD 测试表明膨胀石墨晶体未受破坏, SEM 可见蠕虫状膨胀石墨结构。

关键词:可膨胀石墨; 无硫; 细鳞片石墨; 氧化剂; 插层剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.02.011

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2014)02-0050-04

传统方法制备可膨胀石墨是以浓 H₂SO₄ 为主体^[1], 配以各种氧化剂, 与大鳞片石墨反应而成。用这种方法制备的膨胀石墨, 硫含量约在 1400 × 10⁻⁶, 用作密封材料时, 残存的硫会促进石墨-金属间的电化学反应, 造成金属的腐蚀, 并且抗氧化能力较差, 在环境温度较高, 且有氧化剂存在的条件下, 极易被氧化, 使密封效果下降, 严重的会导致密封失效, 这一问题已成为可膨胀石墨制品推广应用的严重障碍, 除此之外天然石墨中, 可得的大鳞片石墨少, 因此低硫或者无硫可膨胀石墨的制备^[2-3]或细鳞片可膨胀石墨的制备^[4-5]新工艺研究广受关注, 为得到无硫可膨胀石墨, 笔者用 HNO₃ 与 H₃PO₄ 的混和酸取代 H₂SO₄。

1 试 验

1.1 原料与设备

试验所用石墨为黑龙江省鸡西市柳毛石墨矿的 0.15mm 细鳞片石墨。

试验药品主要有 HNO₃ (质量分数为 65% ~ 68%)、H₂O₂ (质量分数为 30%)、H₃PO₄ (质量分数为 85%)、KMnO₄ (分析纯)。

试验仪器主要有 SX2-10-12 型箱式电阻炉、DK-98-II 型电热恒温水浴锅、KZDL-5000 型微机智能定硫仪、德国 D8-Advance 型 X 射线衍射仪、荷兰 MX2600FE 型扫描电子显微镜等。

1.2 试验方法

1.2.1 可膨胀石墨制备

称量 5g 石墨和一定量高锰酸钾混合均匀, 量取一定体积的硝酸和磷酸混合。将混酸放入一定温度的恒温水浴锅中, 将石墨与高锰酸钾的混合物慢慢加入其中并不断搅拌, 反应一段时间后水洗抽滤至中性, 在 50℃ 恒温箱中烘干。按高锰酸钾用量、硝酸体积、磷酸体积、反应时间、反应温度的变化依次进行单因素实验, 按膨胀体积确定各个单因素较佳用量。利用正交试验确定各个因素对膨胀效果影响的主次并确定较佳配比。

收稿日期: 2013-12-20

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAE04B00)

作者简介: 邵景景 (1970-), 男, 硕士, 副教授。

1.2.2 膨胀体积测定

按 GBT 10698-1989 国家标准测定产品的膨胀体积。称取 1g 可膨胀石墨,置于已在 1000℃ 的高温炉内预热 5min 的石英烧杯中,再将石英烧杯立即放入 1000℃ 高温炉内,直到石墨不再膨胀为止,立即取出,读取试样膨化后的体积。

1.2.3 含硫量测定

以 KZDL-5000 型定硫仪测定硫含量,测定采用 GB1430-78 标准。

1.2.4 结构与形貌表征

采用德国 D8-Advance 型 X-射线衍射仪对材料进行 XRD 表征。X 射线源为 Cu 靶, $k\alpha_1=1.5406\text{\AA}$, 连续扫描,速度 $7.2^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,扫描范围 2θ 为 $10\sim70^\circ$,操作电压 40 kV,电流 40 mA。

采用荷兰 MX2600FE 型扫描电子显微镜对材料进行 SEM 表征。分辨率 1 kV 时,2.5 nm,加速电压 200 V~30 kV。

2 结果与讨论

2.1 各个单因素对石墨膨胀倍数的影响

KMnO₄质量、HNO₃体积、H₃PO₄体积、反应时间、反应温度等因素对膨胀倍数的影响结果见图 1。

从图 1a、b、c、d、e 可以看出随着各自量的增加膨胀倍数逐渐增大,当达到一定量时都出现了一个极大值(极值分别在 KMnO₄0.6g 处、HNO₃10mL 处、H₃PO₄10mL 处、反应时间 20min 处、反应温度 70℃ 处),而后都随着量的增多而减少,其中对于图 1d 当反应时间至 40min 后膨胀倍数不再随着时间增加而变化。这是由于 KMnO₄作为氧化剂量少氧化不充分,过多会导致过氧化。HNO₃作为插层剂但同时也具有氧化剂功能,量少插层不充分,量多导致石墨过氧化。H₃PO₄作为辅助插层剂可以使插层更加充分,但加入过多时,会使硝酸的浓度降低。反应时间过短氧化插层不充分,过长会导致氧化过度。温度影响反应速率,温度低反应慢,温度过高会发生过氧化和微膨胀导致膨胀倍数下降。

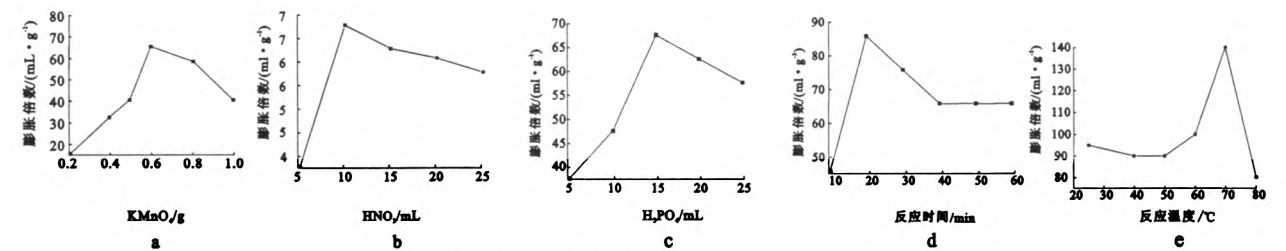


图 1 石墨膨胀倍数的影响因素

Fig.1 Influencing factors of expandable graphite multiple

2.2 正交实验及结果

正交实验因素水平见表 1。

表 1 因素水平

Table 1 Factors and level

因素	(A) KMnO ₄ /g	(B) HNO ₃ /mL	(C) H ₃ PO ₄ /mL	(D) 反应时间 /min	(E) 反应温度 /℃
水平 1	1.0	16	26	15	60
水平 2	1.1	18	28	20	65
水平 3	1.2	20	30	25	70
水平 4	1.3	22	32	30	75

定量 10g 石墨按表 1 的因素水平以 L₁₆(4⁵) 正交表进行正交实验,结果见表 2。

表 2 正交实验结果

Table 2 Result of orthogonal test

试验号	A: KMnO ₄ /g	B: HNO ₃ /mL	C: H ₃ PO ₄ /mL	D: 反应时间 /min	E: 反应温度 /℃	膨胀 倍数/ (mL·g ⁻¹)
1	1.00	16	26	15	60	105
2	1.00	18	28	20	65	110
3	1.00	20	30	25	70	120
4	1.00	22	32	30	75	140
5	1.10	16	28	25	75	110
6	1.10	18	26	30	70	115
7	1.10	20	32	15	65	100
8	1.10	22	30	20	60	105
9	1.20	16	30	30	65	105
10	1.20	18	32	25	60	95

续表

试验号	A: KMnO ₄ /g	B: HNO ₃ /mL	C: H ₃ PO ₄ /mL	D: 反应时间 /min	E: 反应温度 /℃	膨胀 倍数/ (mL·g ⁻¹)
11	1.20	20	26	20	75	100
12	1.20	22	28	15	70	110
13	1.30	16	32	20	70	120
14	1.30	18	30	15	75	115
15	1.30	20	28	30	60	110
16	1.30	22	26	25	65	105
K ₁	475	440	425	430	415	
K ₂	430	435	440	435	420	
K ₃	410	430	445	440	455	
K ₄	450	460	455	470	465	
k ₁	118.75	110.00	106.25	107.50	103.75	
k ₂	107.50	108.75	110.00	108.75	105.00	
k ₃	102.50	107.50	111.25	110.00	113.75	
k ₄	112.50	115.00	113.75	117.50	116.25	
极差 R	16.25	7.5	7.5	10	12.5	

由表 2 通过极差分析知,高锰酸钾用量对膨胀倍数的影响最大,其次是反应温度再次是反应时间,最后是硝酸用量以及磷酸用量。分析得到 A₁B₄C₄D₄E₄组合应有最大的膨胀倍数,次组合不在正交表中。综合实验结果,以 A₁B₄C₄D₄E₄组合做验证实验,制备的可膨胀石墨的膨胀体积为 150mL/g,优于其他组合。

2.3 硫含量测定结果

经由 KZDL-5000 定硫仪测定,并计算试样在 1200~1250℃ 的氧化气氛中灼烧,使硫、硫化物、硫酸盐中的硫以二氧化硫(含少量三氧化硫)的形态逸出,并导入电解池内,与水化合生成亚硫酸和少量硫酸,以电解碘化钾和溴化钾溶液所产生碘和溴氧化滴定亚硫酸。

最终计算出:硫含量(%) = 硫(mg) ÷ 试样量(mg) × 100% = 0.00%,证明产品无硫。

2.4 鳞片石墨与可膨胀石墨结构

鳞片石墨与可膨胀石墨结构的 XRD 谱图见图 2。

由图 2 可以看出,鳞片石墨和可膨胀石墨的 XRD 特征衍射峰都位于 26.5° 处,这是石墨(002)特征衍射峰,说明可膨胀石墨在制备过程中结构未受破坏仍保持着石墨的晶体结构。

2.5 鳞片石墨与膨胀石墨形貌

图 3 为鳞片石墨与膨胀石墨的 SEM 图。

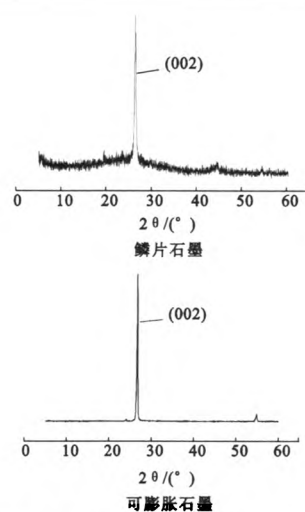


图 2 鳞片石墨与可膨胀石墨的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of flake graphite and expandable graphite

由图 3 可以看出,天然鳞片石墨是片层结构,可膨胀石墨在高温下形成了蠕虫状的膨胀石墨。说明石墨层间插层物质在高温下发生分解产生气体,气体逸出使层与层之间距离更大,并形成以大孔和中孔为主的网络状孔道结构。

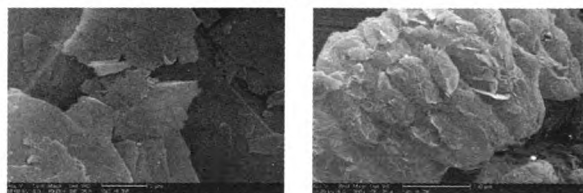


图 3 鳞片石墨与膨胀石墨的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of flake graphite and expanded graphite

3 结 论

使用黑龙江省鸡西市柳毛石墨矿的 0.15mm 小鳞片石墨可制得膨胀倍数达 150mL/g 的无硫可膨胀石墨,最佳工艺条件为:反应温度 75℃,反应时间 30min,石墨(g):KMnO₄(g):HNO₃(mL):H₃PO₄(mL)=10:1.0:22:32。用硝酸制备可膨胀石墨,反应速度快、制备的可膨胀石墨无硫。

参考文献:

- [1]王厚山. 膨胀石墨的化学氧化法制备研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(4): 18.
- [2]刘丽来,郝鑫鑫,丁慧贤. 用非高纯鳞片石墨制备无硫低

- 灰分可膨胀石墨[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 21(1): 27-30.
- [3] 王太津, 陈灵晶, 王力, 等. 用 CrO_3 作氧化剂制备无硫可膨胀石墨[J]. 广州化工, 2010, 38(2): 103-105.
- [4] 刘定福, 陆海洁, 吴子典, 等. 超细鳞片石墨制备可膨胀石墨工艺及影响因素[J]. 炭素技术, 2013, 32(2): 17-19.
- [5] 庞秀言, 董兆洋, 李晓雷. 细鳞片石墨化学氧化法制备可膨胀石墨技术问题探讨[J]. 炭素, 2007(2): 35-37.

Preparation of Sulfur-free Expandable Graphite with Fine Flaky Graphite

Shao Jingjing¹, Zhu Peng², Li Chenglin³

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China;

2. College of Graduate, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China;

3. Engineering Institute of Graphite New Materials, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China)

Abstract: Expanded graphite was prepared by chemical method using natural flake graphite, concentrated nitric acid and phosphoric acid as intercalation agent, and potassium permanganate as oxidant. The conditions for preparing the expanded graphite was optimized by an orthogonal test method and XRD, SEM testing of products. Results showed that sulfur-free and expanded graphite of 150 mL/g could be produced under the optimum conditions with the ratio of natural flake graphite(g) : potassium permanganate(g) : concentrated nitric acid(mL) : phosphoric acid(mL) being 10 : 1.0 : 22 : 32, reaction time of 30 min, and reaction temperature 75℃. The descending order of affecting factors is potassium permanganate, reaction temperature, reaction time, concentrated nitric acid and phosphoric acid. XRD tests show that the expanded graphite crystal unspoiled, graphite structure of SEM visible wormlike expansion.

Keywords: Expandable graphite; Sulfur-free; Fine flaky graphite; Oxidant; Intercalation

(上接 45 页)

Experimental Research on Carbonate Fluorite Ore in Inner Mongolia

Wang Nailong^{1,2}, Lu Jiwei², Li Tianen¹

(1. Xi'an Tianzhou Mining Industry Science and Technology Development Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China;

2. School of Resources & Civil Engineer, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The Carbonate-type fluorite ore in Inner Mongolia was studied, and the corresponding flotation processes was formulated at the same time. Using sodium silicate and sodium carbonate as the adjusting agent, sodium oleate as collector, closed-circuit test were carried out in the condition that the roughing grinding fineness was -0.074mm 70%. The fluorite concentrate was obtained by one roughing-five cleaning-one scavenging and coarse concentrate regrinding closed-circuit process, whose grade and recovery were 97.36% and 86.42% respectively, and the content of SiO_2 and CaCO_3 was 1.18% and 0.55%, meeting the national standards.

Keywords: Fluorite; Flotation; Grinding; Regulator; Collector