

膨胀石墨的化学制备法和影响其质量的因素

胡相红¹, 刘国钦², 李玉峰²

(1. 武警北京指挥学院, 北京 100012; 2. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 膨胀石墨作为新型炭素密封件材料广泛用于石油、化工、电力、冶金、医药、食品、机械等行业。介绍了用化学法制备的膨胀石墨的过程中石墨的粒度、酸化液配比、pH、膨胀温度对膨胀石墨质量的影响。

关键词: 膨胀石墨; 质量指标; 影响因素

中图分类号: TQ165; TH145.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0068-02

Chemical preparation of exfoliated graphite and factors affecting its quality

HU Xiang-hong¹, LIU Guo-qin², LI Yu-feng²

(1. Beijing Command College of Armed Police Force, Beijing 100012, China; 2. Panzhihua College, Panzhihua 617000, China)

Abstract: As a new carbon material, exfoliated graphite is widely used in the oil, chemical, electric, metallurgical, pharmacy, food and mechanical industries. A full analysis of the influence on the quality of exfoliated graphite with regard to graphite granularity, acidizing fluid composition, pH value and the exfoliating temperature is made in this paper.

Key words: exfoliated graphite; quality index; affecting factor

膨胀石墨是近 10 多年才发展起来的新型碳素材料, 由于这种材料不仅具备了天然石墨本身的耐热、耐腐蚀、自润滑等优良特性, 而且还具备了天然石墨不具备的轻质柔软、可压缩、回弹等性能, 它比碳纤维、石棉、橡胶等材料的性能更优异、用途更广泛。用膨胀石墨压制成的各种带、板、片材已广泛用作石油、化工、电力、冶金、医药、食品、机械等行业的各种动、静密封件, 并表现出成本低、耗能少、寿命长、效果好等优点^[1]。

1 化学法制备膨胀石墨工艺流程

化学法制备膨胀石墨的制备流程如图 1 所示。

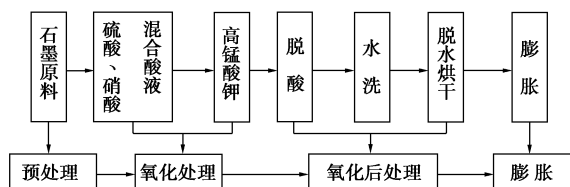


图 1 制备膨胀石墨的工艺流程图

工艺流程主要有以下几个过程^[2-6]:

(1) 石墨预处理过程。主要是石墨原料的水洗、除尘及烘干过程。

(2) 氧化处理过程。将石墨分别进行氧化处理

即将石墨置入硫酸与硝酸混合酸溶液中搅拌均匀, 加入一定量的强氧化剂再次搅拌均匀, 一定时间后完成氧化处理。

(3) 氧化后处理过程。将氧化处理的石墨进行脱酸、水洗到 pH 为 5~7 后晾干, 成为可膨胀石墨。

(4) 膨胀过程。将可膨胀石墨在高温下膨胀形成膨胀石墨。

在这些过程中氧化处理是关键步骤, 影响插入剂插入效果的主要因素有硫酸与硝酸混合酸溶液的配比、高锰酸钾的用量及温度等。插入效果的好坏决定了膨胀性能的高低, 而预处理过程、氧化后处理过程及膨胀过程起辅助作用^[7]。

2 膨胀石墨质量指标

国内外膨胀石墨主要质量指标如表 1 所示。美国把柔性石墨分为三大类, 即: ①GTA, 高纯柔性石墨, 含灰量 < 0.1% 主要用于原子能和电子工业; ②GTB, 含灰量 < 3.0%, 要用于一般工业, 应用范围广泛; ③GTC, 含灰量 < 6.0%, 低层次的应用材料。日本东洋炭公司把膨胀石墨也分为 3 类, 即 PF 型(含灰量 < 3.0%)、PF-H 型(含灰量 < 0.5%)、PF-S 型(高纯脱硫膨胀石墨)^[8]。

表1 国内外膨胀石墨质量指标

项目指标	本项指标		国内先进水平	国际先进水平
	细鳞片 < 120目	外购大鳞片 > 50目		
松装密度/ g·mL ⁻¹	0.0125	0.0026	0.0040~ 0.0052	0.0052
膨胀倍数	180~200	900~1100		
挥发分/%	4.50~8.50	4.01	12.00~14.00	10.50~12.76
硫分/%	0.213~0.233	0.211	2.500~3.000	2.000~2.650
灰分/% ^①	2.062~2.470	0.897	<3%	<3%

注:①灰分含量按应用要求等级衡量,根据国外企业标准,一般工业要求的标准为<3.0%。

3 影响膨胀石墨质量的因素

3.1 石墨粒度

石墨粒子粒度的大小对膨胀石墨质量指标的影响很明显。对于膨胀倍数和松装密度来说,石墨粒度大,其层间面积大,重叠层数多,插入的层间化合物量大;特别是由于粒度大,高温膨胀后单粒体积大且结晶不易变形,因此膨胀倍数高,松装密度小。与此相反,石墨粒度小,层间空隙小,层间化合物的插入量少;特别是由于粒度小,单粒膨胀后的体积小且易变形,因而膨胀倍数低,松装密度大。对于灰分来说,由于石墨粒子大,经氧化水洗后的粒子比较纯净,石墨微末和其他尘埃含量较小,因而膨胀石墨的灰分含量很低。对于含硫量而言,与粒度的大小关系不大。

在15~200目的范围内,粒度越大效果越好。对于粒度小于100目的石墨粒子来说,只要工艺适当,仍可达到理想的效果。

3.2 酸化液配比

主酸化液配比(即硫酸和硝酸的体积比)对膨胀石墨质量的影响,由实验结果可以看出硫酸、硝酸体积比为5:1时膨胀倍数为最好,在比例上增大或降低硫酸含量均引起膨胀倍数降低。其原因在于,在石墨粒子一定的情况下,石墨层间化合物插入的多少取决于氧化时酸化液与石墨反应的最佳强度,反应的最佳强度取决于硫酸和硝酸的最佳配比。偏离这个配比时的反应强度都将会使插入量受到影响从而影响膨胀倍数。实际上硫酸和硝酸的体积比以(5.0~7.5):1.0为宜。

3.3 强氧化剂

强氧化剂加入量对膨胀率影响巨大,强氧化剂加入量越少,膨胀石墨的松装密度及膨胀倍数越小,随着强氧化剂加入量增加,膨胀石墨的松装密度随

之下降,膨胀倍数也在逐步增加,当增加至石墨质量的12%时,膨胀石墨的松装密度基本接近,不再出现大的变化。由于强氧化剂的加入可加剧反应强度,以增加层间化合物的插入量。但强氧化剂加入量过多时,反应强度过大但膨胀倍数没有太大影响,所以高锰酸钾的加入量应在12%左右。

3.4 pH

pH的大小对膨胀倍数的影响不大,而对灰分、硫分均有不同程度的影响。其原因在于pH越大,水冲洗的次数越多,使附着在石墨内的微末和其他尘埃减少,因此灰分降低。对硫分也是如此,含硫量也就随pH的增大而减少^[9]。pH为5~7时比较合适。

3.5 膨胀温度

膨胀温度对膨胀倍数的影响在900~1000℃时不明显,而低于900℃时则膨胀率降低。其原因在于温度高,石墨层间化合物分解时产生的推力越大,使得石墨层间拉开距离越大,膨胀倍数也就越高,但温度太高将会使膨胀后的石墨粒断裂变形,反而会使膨胀率降低。膨胀温度对灰分、挥发分、硫分的含量有微弱影响。膨胀温度选900~1000℃为宜。

在最佳工艺下用细鳞片石墨制备的膨胀石墨,技术指标可达到:松装密度为0.0125 g/mL,膨胀倍数为180~200,灰分为2.063%~2.470%,硫分为0.213%~0.233%,挥发分为4.5%~8.5%。这与国际先进水平和企业使用标准相比,松装密度(折合为大鳞片)、硫分、挥发分优于国内先进水平,灰分含量达到广泛应用的中级膨胀石墨标准。

参考文献

- [1] 宋克敏,李国山,冯玉玲,等.混酸法制备低硫可膨胀石墨[J].无机材料学报,1996,11(4):749-752.
- [2] Kang F, Zang T Y, Leng Y. Electrochemical synthesis and characterization of formic acid-graphite intercalation compound[J]. Carbon, 1997, 35(8):1089.
- [3] 刘国钦,闫珉.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.
- [4] 杨永清,陈二龙.热膨胀石墨水洗温度与膨胀倍数关系的研究[J].炭素,1998(2):39-40.
- [5] 顾家琳,冷扬,高勇,等.微孔结构对柔性石墨力学性能的影响[J].新型炭材料,1999,14(4):22-27.
- [6] 顾家林,刘虎,张帆,等.可膨胀石墨中水分的作用[J].炭素,1998,(3):2-6.
- [7] 陈小文,夏金童,陈宗璋,等.制备低硫高倍数膨胀石墨优化工艺条件的研究[J].炭素,2000(6):1-4.
- [8] 王慎敏,周群,乔英杰.低硫可膨胀石墨制备新工艺[J].应用化学,2000,17(1):93-95.
- [9] 聂有东.可膨胀石墨生产中pH值处理方法的探讨[J].碳素,2004,(3)35-36. ■