

石墨插层技术的筛选和应用现状

罗立群^{1,2*}, 安峰文^{1,2}, 田金星^{1,2}

- (1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:简述了我国近年来可膨胀石墨的制备方法、开发利用现状,概述了可膨胀石墨在环保、密封、电池、防火阻燃、电子散热、生物医学、军事等领域的应用;重点总结了制备可膨胀石墨的方法和常用的氧化剂和插层剂,介绍了可膨胀石墨制备中氧化插层剂的筛选应用现状与不足;展望了膨胀石墨未来的研发趋势,指出未来插层与膨胀过程的有机结合将大有可为。

关键词:膨胀石墨;可膨胀石墨;插层剂;石墨层间化合物;柔性石墨

中图分类号:TD97;TQ127.1;O613.71

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0032-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.008

Selections and applications of graphite intercalation technology

LUO Li-qun^{1,2*}, AN Feng-wen^{1,2}, TIAN Jin-xing^{1,2}

- (1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Province Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, China)

Abstract: The preparation methods, development and utilization of the expandable graphite are briefly introduced. The applications of expandable graphite are described, including environmental protection, sealing, batteries, fire retardant, electronics cooling, bio-medical, military and other applications. The preparation of expandable graphite, the commonly used oxidants and intercalation agents are highlighted. Current situation and drawbacks of the selections and applications of oxide intercalation agents are described. The future development trends of expansible graphite are put forward. The combination of intercalation and expansion process will be the new direction in the future.

Key words: exfoliated graphite; expansible graphite; intercalation agent; graphite intercalation compounds; flexible graphite

石墨是我国重要的战略资源,素有“黑金子”的美称。膨胀石墨作为石墨深加工制品的重要方向之一,因其独特的网络状微孔结构而具有良好的吸附性、导电导热性、耐腐蚀性等特性,在诸多领域有着广泛的应用。

石墨结构是由 sp^2 杂化轨道形成的,位于同一平面上,之间交角为 120° ,互相形成 σ 键,未参加杂化的 $2p$ 电子则垂直于该平面,形成 π 键,构成石墨的六角平面网状结构,平行于基面方向堆砌。石墨晶体中,层与层之间距离较大,为 0.335 nm ,以范德华力相结合。适当条件下,天然鳞片石墨可通过物理或化学方法,在石墨片层间插入化合物,形成石墨层间化合物,称为可膨胀石墨。当置于高温时,层间插入的化合物受热迅速分解,产生气体,使石墨沿 C 轴方向膨胀,形成蠕虫状物质——膨胀石墨。膨胀石墨经过模压或轧制可制成纸状薄片,因其具有柔性,称为柔性石墨^[1]。

可膨胀石墨的插层是影响柔性石墨制品和石墨吸附材料应用性能的关键,本文中在概述膨胀石墨

特性和应用的基础上,着重总结和归纳了可膨胀石墨的制备方法和插层剂的筛选与应用,并展望了其发展趋势。

1 膨胀石墨及其制品的特性与应用

1.1 膨胀石墨的理化特性与独特孔隙结构

膨胀石墨及其制品保留了天然鳞片石墨的优良特性,如化学性能稳定,良好的导电、导热性,耐腐蚀、耐高温等。膨胀石墨及其制品使用温度范围广,在高温和低温条件下均可保持其优异的弹性和压缩性。膨胀石墨及其制品的理化特性与应用如表1所示。

膨胀石墨由很多“微胞”连接构成宏观上的石墨蠕虫,微胞的孔隙为不规则椭圆形。微胞结构在微观上又有很多细小孔隙,形成了膨胀石墨独特而丰富的孔隙结构^[2]。其独特的孔隙结构使得膨胀石墨具有巨大的比表面积,可达 $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 。孔隙多以大、中孔隙为主,故膨胀石墨可作为良好的吸附剂用于吸附有机大分子物质^[3-4]。

表1 膨胀石墨及其制品的理化特性与应用

应用领域	物理化学特性	应用实例
环保吸附材料	膨胀石墨的独特网状微孔结构,比表面积大,极性弱,疏水性	吸附海上漏油,吸附工业废气,用于治理水体和大气污染
密封材料	柔性石墨的较高的表面活性,耐高温,抗腐蚀,压缩回弹性	窑炉管道、阀门、内燃机缸垫、化学和核工业的耐腐蚀和耐辐射密封
高能电池材料	柔性石墨的良好的导电性和耐腐蚀性	无汞高能电池,可充锌锰电池
防火阻燃材料	可膨胀石墨的可膨胀性、耐高温性和绝热性	防火密封条,防火涂料,阻火圈
电子散热材料	柔性石墨的导热率高,密度低,比金属的热膨胀系数低	智能手机,超薄PC,LED电视的散热
生物医学材料	膨胀石墨特殊的孔隙结构、良好的吸附性	作为医用敷料用来替代传统纱布
军事领域	可膨胀石墨的可膨胀性,膨胀石墨对红外光的散射吸收特性	用作烟雾剂干扰雷达探测,红外屏蔽与隐身材料

1.2 膨胀石墨的应用

因膨胀石墨及其制品具有独特的孔隙结构和优良的物理化学性能,使其在环保、密封、电池、防火阻燃、电子散热、生物医学、军事等领域得到广泛的应用(参见表1)^[5-6]。用膨胀石墨经过压制而获得的柔性石墨制品具有良好的热导率和比金属低得多的热膨胀系数^[7],广泛用于电子产品的散热,是近年来极具发展前景的散热材料。膨胀石墨耐腐蚀和耐高温的特性使膨胀石墨制品作为密封材料广泛应用于机械、电子、化学以及核工业^[8];将膨胀石墨粉碎,其微粉可有效散射而吸收红外波,可作为红外屏蔽与隐身材料;用烟火药爆炸分散膨胀石墨,能有效衰减毫米波,能用于干扰雷达探测^[9]。此外,可膨胀石墨及制品在健康保健、美容化妆等领域均显示出应用潜力。

2 可膨胀石墨的制备方法

石墨晶体结构中,同一层内的碳原子与周围3个碳原子以共价键结合,键能为586 kJ/mol, C—C键长为0.142 nm;层与层之间距离较大,为0.335 nm,层间以微弱的范德华力结合,键能为16.7 kJ/mol^[9]。利用石墨这一结构特性,可以选择合适的物质作为插层剂和氧化剂,利用氧化剂打开石墨层的边缘,使插层剂顺利插入石墨层间,形成石墨层间化合物。

生成的石墨层间化合物经过瞬时热处理,层间插入的这些分子或离子会瞬间气化,气态的插层剂将产生强大的推力,增大石墨层与层之间的距离,石墨层间化合物经过瞬时热处理生成蠕虫状物质,即膨胀石墨^[10],膨胀石墨制备原理如图1所示。制备方法主要依据插层剂进入石墨层间的方式,可膨胀石墨的膨化方式可分为化学氧化法、电化学法、爆炸法和气相扩散等方法,各种制备方法的设备要求与优缺点如表2所示。

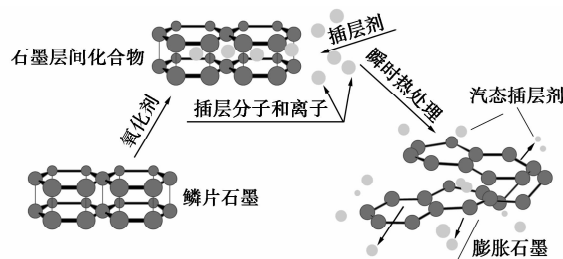


图1 膨胀石墨制备示意图

表2 可膨胀石墨制备方法与特征

制备方法	设备要求	优点	缺点
化学氧化法	设备简单	制备周期短,成本低,所得产品膨胀容积较大	药剂用量大,污染环境严重
电化学法	设备要求高	产品可膨胀性能稳定,含硫量低,污染小	能耗大,影响因素多,不易控制
爆炸法	设备简单	制备周期短,可设计	产品纯度低
气相扩散法	设备复杂	产品层数可控制	反应时间长,成本高

2.1 化学氧化法

化学氧化法是一种常用且为目前重要的可膨胀石墨制备方法。石墨是一种非极性材料,极性小的插层物质难以进入石墨层间。因此,化学氧化法制备可膨胀石墨需要氧化剂打开石墨层边缘,使石墨层与层之间的距离增大,插层剂进入石墨层间,形成石墨层间化合物,然后经过脱酸、水洗、抽滤、干燥,得到可膨胀石墨^[11-12],可膨胀石墨在高温下经过瞬时热处理即得膨胀石墨。化学氧化法操作简单,产品膨胀容积较大,适于工业化生产,但反应过程和水洗过程产生的有害气体和废水对环境污染严重。

2.2 电化学法

电化学法是将石墨置于电解槽中,通入恒定电流(如80~90 A/cm³),使石墨发生电解氧化,电解槽中的插层剂因静电引力和插层剂浓度差,顺利进入石墨层间,制得石墨层间化合物,而后经过水洗、

抽滤、干燥得到可膨胀石墨^[13]。该法可通过控制电学参数如电流、电位等来控制反应速率和可膨胀石墨的阶结构。电化学法设备要求高,制备过程中影响因素较多,环境温度的变化也可能导致膨胀容积降低。

2.3 爆炸法

爆炸法是选取适当的药剂作为膨胀剂(如 HClO_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)与石墨制成烟火药或混合物。当加热时,石墨会同时发生氧化反应和插层反应,形成石墨层间化合物;进而以“爆炸”的方式使得石墨层间化合物膨化,得到膨胀石墨^[14]。

2.4 气相扩散法

气相扩散法可以控制可膨胀石墨阶层数,可膨胀石墨阶结构模型(Stage Structure 模型)由 Daumas 和 Herold 提出,石墨插层化合物阶结构示意图如图 2。气相扩散法是在真空密封耐热管的一侧放入石墨,另一侧放入插层剂,然后加热有插层剂的一端,并保证石墨端的温度低于插层剂端温度,以便插层剂形成蒸气,进入石墨层间,形成石墨层间化合物^[13]。制备过程中要注意石墨端温度不宜过高,以免生成的石墨层间化合物因温度过高而分解。该制备方法须在真空环境下进行,制备成本相对较高。

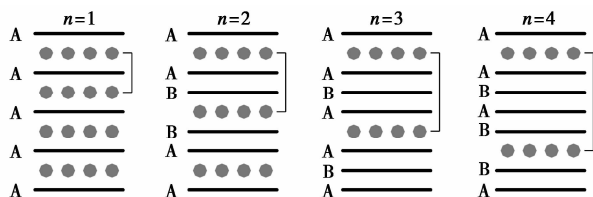


图 2 石墨插层化合物阶结构示意图

3 可膨胀石墨插层剂的筛选

3.1 氧化剂和插层剂

目前广泛应用化学氧化法和电化学法制备可膨胀石墨,化学氧化法制备可膨胀石墨需要有氧化剂和插层剂,制备可膨胀石墨所需的常见氧化剂与插层剂见表 3。

在制备可膨胀石墨过程,氧化剂的主要作用是破坏石墨层间的范德华力,打开石墨层的边缘,使石墨层与层之间边缘的碳原子相互排斥,降低插层反应的活化,有利于插层剂顺利进入石墨层间。氧化剂一般分为固体氧化剂和液体氧化剂 2 类。固体氧化剂如高锰酸钾、重铬酸钾,反应剧烈,危险性较高,会加大可膨胀石墨产品的灰分,容易造成重金属离子的水污染,且价格较高;液体氧化剂如硝酸、硫酸

表 3 石墨插层常用氧化剂和插层剂

氧化剂		插层剂	
固体	液体	液体	固体
KClO_4	HNO_3	H_2SO_4	NH_4NO_3
KMnO_4	H_2SO_4	TiCl_4	NH_4ClO_4
K_2CrO_7	HClO_4	HAc	FeCl_3
NaNO_3	H_2O_2	HClO_4	AlCl_3
NaClO_3		H_3PO_4	CrO_3
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	H_3BO_3
		HCOOH	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$

对操作环境要求较高且容易造成水体污染和大气污染。液体氧化剂 H_2O_2 因其反应温和对环境污染小,在可膨胀石墨制备中得到广泛应用^[15]。积极寻找新型氧化剂用来全部或部分替代传统药剂,是可膨胀石墨研究的重要方向。

插层剂为能在氧化剂辅助下插入石墨层间,形成层间化合物的分子或离子。石墨层间因插入这些分子或离子,使层间的化合物受热分解产生大量的气体,进而产生推力,使得石墨碳层因受到该推力而向外膨胀。硫酸是常用的插层剂,效果好,但操作危险,所需膨化温度高,产品中含硫高,其残留硫会影响后续制品质量和腐蚀设备。高氯酸效果好,但它为发烟酸,容易污染生产环境。因而需要探索新的插层剂替代硫酸和高氯酸,如选用冰乙酸等有机酸或金属卤化物作为辅助插层剂,可有效减少高氯酸的用量,得到的可膨胀石墨性能更加优良。

3.2 低硫可膨胀石墨

膨胀容积和含硫量是衡量可膨胀石墨性能的 2 个重要指标^[16]。以浓硫酸作插层剂经化学氧化法制备的可膨胀石墨,其含硫量常在 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{g}$ 以上,当用来作密封材料时,过高的含硫量会加速金属设备的腐蚀。当用作核能工业的密封时,对可膨胀石墨的硫含量要求更高,从保护设备和安全方面考虑,要求可膨胀石墨硫含量小于 $450\ \mu\text{g}/\text{g}$ ^[17],因此低硫可膨胀石墨制备技术是重要的研究方向。

可膨胀石墨中的硫元素来自 2 个方面,一是石墨原料本身,二是制备可膨胀石墨时引入含有硫元素的氧化剂和插层剂。因而,降低可膨胀石墨的硫含量需选用低含硫量的石墨原料,在其制备过程中尽量少用或不用含有硫元素的药剂作氧化剂和插层剂。

目前,在可膨胀石墨制备过程少用或不用含硫

元素的药剂是降低可膨胀石墨及其制品含硫量最有效的方法:①采用有机酸如冰乙酸、草酸作为辅助插层剂,在保证可膨胀石墨产品品质的情况下,降低可膨胀石墨硫含量。②采用金属卤化物如 FeCl_3 、 AlCl_3 作辅助插层剂,不仅降低了可膨胀石墨的硫含

量,还改善了可膨胀石墨制品的性能。研究表明,加入 FeCl_3 的可膨胀石墨用作柔性石墨复合密封材料时具有很强的抗氧化能力^[18];加入 AlCl_3 的柔性石墨纸具有良好的热导率^[19]。典型可膨胀石墨的制备技术如表4。

表4 典型可膨胀石墨的制备技术

制备方法	石墨原料		氧化剂与插层剂种类及用量	反应温度/ ℃	反应时间/ min	膨胀温度/ ℃	膨胀容积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	制备工艺	硫含量/ %	文献来源
	粒径/ 目	固定碳/%								
低硫可膨胀石墨	50	99.5	石墨:硫酸:硝酸:癸醇(质量比)为1:3:2:0.1	60	40	900~1000	330	直接插层	<1	
	50	—	石墨:乙酸酐:浓硫酸:过氧化氢:重铬酸钾(质量比)为1:1.4:0.5:0.12:0.12	45	60	900~1000	280	直接插层	0.11	
	—	≥99.9	石墨:浓硫酸:高锰酸钾:三氯化铁(质量比)为1.0:3.0:0.8:0.2	50	60	900~1000	230	半固相浸渍法	0.48	
无硫可膨胀石墨	50	≥99	双氧水:98%硝酸:石墨:80%乙酸之比为1 mL:12 mL:5 g:7 mL	25	60+30	900~1000	300	分步插层	—	[2]
	50	99.36	石墨:硝酸:磷酸:高锰酸钾(质量比)为1:1:0.8:0.1	30	60	1000	280	直接插层	—	[25]
高倍率可膨胀石墨	50	99.9	第一步,石墨(g):硝酸(mL):磷酸(mL):高锰酸钾(g)为3:4:8:0.6;第二步,酸化石墨(g):乙酸(mL):硝酸(mL):高锰酸钾(g)为1:5:1.5:0.15	20~30	40~60	900	450	分步插层	—	[26]
	50	≥99.9	鳞片石墨:硝酸:乙酸酐:高锰酸钾(质量比)为1:0.7:1.5:0.4	30~40	90	900~1000	478	直接插层	—	
	50	>99	石墨(g):硝酸(mL):高锰酸钾(g):高氯酸(mL):冰乙酸(mL)=5:2.5:1.9:8.0:3.0	40	30	800	500	直接插层	—	[27]
低温可膨胀石墨	—	99	石墨:高氯酸:磷酸:高锰酸钾(质量比)为1:1.25:0.25:0.1	30	60	300/400	240/350	直接插层	—	
	30/50	>99	石墨:高氯酸:磷酸:乙酸酐:三氧化铬(质量比)为1:3:2.3:1.4:0.18	40	70	300	350/300	直接插层	—	[28]
	50	>99	石墨(g):高氯酸(mL):氯酸钠(g):高锰酸钾(g)之比为1:4:0.2:0.08	35	80	300/400	360/590	直接插层	—	[29]

可膨胀石墨氧化插层反应结束后,采用适当的工艺同样可以降低可膨胀石墨及其膨胀石墨的硫含量:①选用适当的水洗方式,避免自来水与纯水洗涤的混用,否则易生成微容的硫酸盐,达不到降低硫含量的目标。②瞬时热处理过程中,适当提高膨胀温度、加强通风可有效降低膨胀石墨的硫含量。③用微波法代替瞬时热处理膨化可膨胀石墨,可有效降低膨胀石墨硫含量^[20]。

3.3 无硫可膨胀石墨

低硫可膨胀石墨的研究取得突破性进展,通过

部分取代含有硫元素的药剂以及改善制备工艺可有效减低可膨胀石墨及其制品硫含量,实现采用不含硫元素的药剂作氧化剂和插层剂制备可膨胀石墨(参见表4)^[21]。制备无硫可膨胀石墨一开始单独用硝酸作为氧化插层剂,因硝酸的氧化能力太强而发生过氧化,影响可膨胀石墨的膨胀容积;采用硝酸与其他不含硫的酸混合,或用冰乙酸、甲酸等有机酸作辅助插层剂能避免过氧化的问题,可得到膨胀容积大、不含硫的可膨胀石墨,进一步拓展了可膨胀石墨的应用领域。

3.4 高倍率可膨胀石墨

膨胀容积是可膨胀石墨质量的2个重要指标之一,通常可膨胀石墨膨胀体积越大,应用价值越高。随着可膨胀石墨性能和应用研究的深入,对高倍率无硫膨胀石墨需求逐步增加,制备高倍率无硫膨胀石墨日益迫切。

制备高倍率可膨胀石墨的方法有(参见表4):

①选用大鳞片且固定碳含量高的石墨原料,鳞片石墨原料粒径越大,固定碳含量越高,制得的可膨胀石墨膨胀容积越高。故需在制备前对固定碳含量低的鳞片石墨进行提纯,提高其固定碳含量^[22]。②探索新型氧化剂和插层剂种类,或已知氧化剂和插层剂的不同组合方式,以提高可膨胀石墨膨胀容积。目前采用高锰酸钾、重铬酸钾作氧化剂,硝酸、高氯酸或其他混酸兼作氧化剂和插层剂,另外加入有机酸作辅助插层剂,可制得膨胀容积高、性能优良的可膨胀石墨。③改进已有氧化插层工艺或开发新的可膨胀石墨制备方法,如采用超声波辅助氧化插层工艺,先氧化后插层的分步插层法^[23]。④用微波法膨化可膨胀石墨,不仅能降低含硫可膨胀石墨的硫含量,也可以提高膨胀石墨的膨胀容积^[20]。

3.5 低温可膨胀石墨的制备

实现可膨胀石墨的产业化必须克服2方面的问题:一是可膨胀石墨含硫量;二是起始膨胀温度。传统可膨胀石墨一般在900~1000℃时才能膨胀完全,膨化温度高,不仅增加能耗,成本较高,而且限制了在低温阻燃、环境保护等方面的应用,如消防灭火剂和膨胀防火阻燃剂。目前制备低温可膨胀石墨的方法是采用分解温度低的物质如高氯酸作为插层剂插入石墨层间,形成石墨层间化合物,在保证较高膨胀容积的前提下,其起始膨胀温度降至300℃,达到低温膨胀的目的(参见表4)^[24]。

为提升可膨胀石墨的性能,拓展可膨胀石墨的应用,对可膨胀石墨的制备取得了较大进展:①低硫可膨胀石墨的制备不仅拓宽了膨胀石墨的应用,而且为无硫可膨胀石墨的研究提供了理论支持。②无硫可膨胀石墨研制成功,既消除了可膨胀石墨及其后续产品中的硫元素,又缓解了制备过程中的过氧化难题,优化了可膨胀石墨的制备工艺。③采用改进的制备工艺如分步插层、微波膨胀等方法可有效提高可膨胀石墨的膨胀体积,提高了可膨胀石墨的应用价值。④低温可膨胀石墨不仅可减少制备膨胀石墨的能耗,降低膨胀石墨生产成本、设备要求和工艺条件,而且将开拓可膨胀石墨在环境保护、低温阻

燃等领域的应用。

4 结语与展望

石墨作为战略材料用途广泛,可膨胀石墨和膨胀石墨是其应用的一个重要分支,在诸多领域已有广泛应用,未来前景广阔。尽管可膨胀石墨的制备及其氧化剂、插层剂的筛选已取得一些成就,但目前产业化应用仅限于化学氧化法,耗酸、耗水、耗时较大,脱水、干燥、废水处理等辅助工序多;有关石墨插层化合物的性质、组成及微观结构,以及膨化过程的理论与基础研究仍不够成熟和深入;大量性能更加优异的膨胀石墨材料有待挖掘。今后可膨胀石墨的制备与应用方向如下。

(1)对化学氧化法探究降低能耗、酸耗、水耗,减小污染的工艺条件;深入研究可膨胀石墨和膨胀石墨的形貌结构、层间化合物性质与表面功能基团的关联性。

(2)开发低品位和细鳞片石墨资源的可膨胀石墨利用领域;提高膨胀石墨产品的抗氧化性及强度,进一步优化膨胀石墨产品性能。

(3)将插层制备与膨胀过程有机结合,积极研发类似爆炸法的制备可膨胀石墨的新应用工艺;开拓膨胀过程的膨化效果,进一步提高可膨胀石墨的膨胀体积,膨胀石墨的应用将大有作为。

参考文献

- [1] 肖丽,金为群,张华蓉. 膨胀石墨与柔性石墨及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊,2005,(6):17-18,25.
- [2] 张洪国. 无硫无灰分可膨胀石墨的研究[D]. 青岛:青岛大学化学化工与环境科学学院,2007.
- [3] 伏渭娜,施翔宇,王付同,等. 无硫膨胀石墨的制备及吸油性能[J]. 环境工程学报,2012,6(5):1518-1524.
- [4] Li S, Tian S, Du C, et al. Vaseline-loaded expanded graphite as a new adsorbent for toluene [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,162(2):546-551.
- [5] 陈志刚,张勇,杨娟,等. 膨胀石墨的制备、结构和应用[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2005,26(3):248-252.
- [6] 王新钢. 可膨胀石墨在膨胀型防火涂料中的应用及发展[J]. 现代涂料与涂装,2007,10(6):10-13.
- [7] 高晓晴,郭全贵,刘朗,等. 高导热炭材料的研究进展[J]. 功能材料,2006,37(2):173-177.
- [8] 田菲. 膨胀石墨复合垫片的结构及密封性能研究[D]. 太原:太原理工大学化工学院,2013.
- [9] 董永利,周国江,丁慧贤,等. 膨胀石墨的制备工艺与应用[J]. 黑龙江水专学报,2010,37(3):59-63.
- [10] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications[J]. Journal of Power Sources,2006,156(2):142-150.

和异养培养一样,因需要严格的无菌条件和外加碳源而使培养成本很高。自养培养成本不高,但是培养密度较低。废水的高色度会抑制微藻对光的吸收。例如梅帅^[8]用沼液和 BG11 混合培养基培养小球藻,结果发现,当沼液比例达到 75% 时小球藻的生长受到了抑制。同时,废水成分的复杂、不稳定会降低微藻的培养密度。所以必须从微藻在废水中高密度培养工艺的各个方面入手来解决问题。

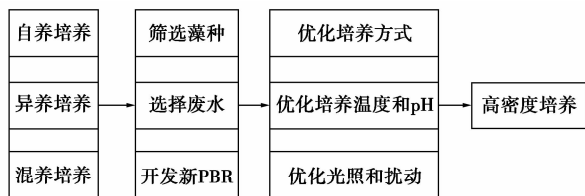


图 1 微藻在废水中的高密度培养工艺

表 2 微藻营养方式的比较

培养方式	无菌条件	外加碳源	培养密度	适合藻种
自养培养	不严格	不需外加碳源	低	几乎所以藻类
异养培养	严格无菌条件	葡萄糖、醋酸等	高	螺旋藻、小球藻、杜氏藻、红球藻等少数藻类
混养培养	严格无菌条件	葡萄糖、醋酸等	最高	螺旋藻、小球藻、杜氏藻、红球藻等少数藻类

3 微藻在废水中高密度培养工艺

3.1 筛选优良藻种

藻种的筛选是实现高密度培养的重要环节。筛选藻种时主要考虑微藻对废水的耐受性及其生物质含量。在富含油脂和碳水化合物的微藻中,小球藻和栅藻最适宜在多种类型的废水中生长。例如小球藻在经过 5 倍稀释的养猪废水中培养一段时间后,可以利用废水中 70% 的 COD 和 90% 的氨氮,同时生物量可以达到 3.96 g/L,碳水化合物的质量分数达到 58%^[9]。廖利民^[10]用城市生活污水培养富油栅藻,结果栅藻生物质产量达到了 1.08 g/L。在富含蛋白质的微藻中,螺旋藻最为常见。例如在体积分数为 10% 的厌氧发酵后的养猪废水中培养螺旋藻,其对废水中 COD、氨氮、总磷的利用率分别在 23%、92%、67% 左右,蛋白质量分数达到 55%^[5]。

废水中培养微藻往往需要采用驯化诱变技术来获得更加优良的藻株。诱变方法有物理诱变,如紫外线(UV)、激光、X 射线、γ 射线、快中子等以及化学诱变如甲基磺酸乙酯(EMS)、亚硝基胍(NTG)等。其中,UV 诱变和 EMS 诱变最为常见。但是 EMS 诱变效果比 UV 法好。例如刘宪夫^[11]用 UV 照射对小球藻进行诱变,结果正突变率达到了 16.7%,诱变株油脂质量分数提高了 5.63%;当用

(上接第 36 页)

[11] 蒋文俊, 方劲, 李哲器, 等. 可膨胀石墨的制备及谱学特性研究[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 200-203.

[12] 赵国刚, 李爽, 付长璟. 膨胀石墨的制备与表征[J]. 黑龙江科技大学学报, 2014, 24(5): 492-495, 499.

[13] 苗艳, 苏永庆, 薛婷婷, 等. 膨胀石墨电极的研究和应用进展[J]. 炭素技术, 2012, 31(6): 48-51.

[14] 陈小伟. 低污染可膨胀石墨的制备及稳定性研究[D]. 青岛: 青岛大学化学化工与环境科学学院, 2009.

[15] 冷静. 低温低能耗可膨胀石墨的制备及其应用[D]. 南京: 南京理工大学化工学院, 2009.

[16] 郝宏艳, 张荣荣, 杨秀丽, 等. 高倍率膨胀石墨的制备及性能表征[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 716-720.

[17] Chen Y P, Li S Y, Luo R Y, et al. Optimization of initial redox potential in the preparation of expandable graphite by chemical oxidation[J]. New Carbon Materials, 2013, 28(6): 435-441.

[18] 吴会兰, 张兴华. 低温可膨胀石墨的制备[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 26-28, 32.

[19] 苏晖. 柔性石墨导热性的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学资源与环境工程学院, 2010.

[20] 赖奇. 微波膨胀对石墨性能的影响[J]. 非金属矿, 2009, 32

(3): 33-34.

[21] Afanasov I M, Shornikova O N, Kirilenko D A, et al. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation[J]. Carbon, 2010, 48(6): 1862-1865.

[22] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2110-2116.

[23] Li J, Li J, Li M. Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite[J]. Materials Letters, 2008, 62(14): 2047-2049.

[24] Ying Z, Lin X, Qi Y, et al. Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(10): 2677-2686.

[25] 田金星, 李春修. 无硫高抗氧化性膨胀石墨的制备[J]. 化工装备技术, 2005, 26(1): 69-71.

[26] 赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 分步插层法制备高倍膨胀石墨及其微观结构[J]. 光学精密工程, 2014, 22(5): 1267-1273.

[27] 魏旭, 李红莉, 王雄彪, 等. 高倍率可膨胀石墨的制备及表征[J]. 广州化工, 2014, (6): 76-78, 121.

[28] 郭垒, 张大志, 徐铭. 低温易膨胀石墨的制备工艺研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(4): 29-31.

[29] 周丹凤. 低温可膨胀石墨的制备研究[D]. 武汉: 武汉理工大学资源与环境工程学院, 2012. ■