



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583342 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210024227. 0

(22) 申请日 2012. 02. 05

(71) 申请人 加拿大环球石墨有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省慕迪港市不  
拉得湾三十号

(72) 发明人 岳保泰

(74) 专利代理机构 东营双桥专利代理有限责任  
公司 37107

代理人 侯华颂

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006. 01)

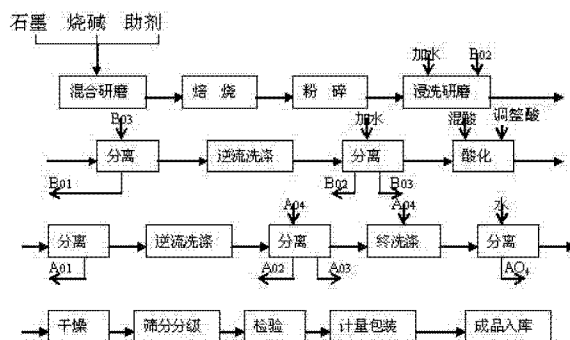
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

微晶石墨提纯方法

### (57) 摘要

本发明涉及石墨提纯技术领域,具体涉及一种微晶石墨提纯方法。首先将固定碳含量为 80% 至 85% 的石墨、烧碱和助剂混合研磨后焙烧,然后粉碎加水磨成细浆,然后经分离、水洗得到碱融石墨;继而将碱融石墨加入混酸(由盐酸、磷酸及氟化铵按一定比例混合而成)进行酸化,反应后进行分离、水洗得到高纯度石墨湿品;最后将湿品石墨干燥、包装。采用上述创新措施并配合中间控制来提纯石墨原料,几乎能除尽石墨中的杂质,最终可获得含固定碳 >99% 的高碳石墨。



1. 一种微晶石墨提纯方法,其特征在于,提纯步骤如下:

(1)、将固定碳含量为 80%-85% 的石墨、质量浓度为 25%-30% 烧碱溶液和助剂混合研磨后在 400-450℃ 下焙烧,然后粉碎加水磨成细浆,继而经分离得到含硅酸盐杂质的高浓度碱液 B01,分离得到的石墨再经水洗得到碱融石墨;

(2)、将混酸加入碱融石墨,加热至 70-80℃ 酸化,反应后进行分离得到含金属离子的高浓度废酸 A01,分离得到的石墨经水洗得到石墨湿品;所述的混酸组成为:质量分数为 35-37% 盐酸、97-99% 磷酸以及 94-96% 氟化铵,三者重量比为 0.3 :0.45 :0.05;

(3)、将石墨湿品焙干、粉碎、筛分、包装。

2. 根据权利要求 1 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述步骤(1)中助剂为拉开粉,石墨、烧碱溶液和拉开粉的重量比为 100 :5-8 :0.1;所述步骤(2)中酸化时间为 5-15 分钟,所述碱融石墨(折干)、混酸的重量比为 1.0 :0.8-0.9。

3. 根据权利要求 1 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述步骤(3)的焙干温度为 120-200℃。

4. 根据权利要求 1 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述的步骤(1)和步骤(2)水洗均采用逆流洗涤,其中步骤(1)逆流洗涤后分离得到稀碱液 B02 和含硅酸盐杂质的废碱液 B03,步骤(2)逆流洗涤后分离得到低浓度的含杂废酸液 A02 和稀酸液 A03;所述步骤(2)逆流洗涤后还包括终洗涤,并分离得到废酸 A04。

5. 根据 1-4 任一权利要求所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述的含硅酸盐杂质的高浓度碱液 B01 回收方式如下:向中加入 CaO 反应后,分离出  $\text{CaSiO}_3$  沉渣,剩余的烧碱溶液通过浓缩达到质量浓度为 25%-30% 后返回步骤(1)循环利用;所述的含金属离子的高浓度废酸 A01 回收方式如下:将其送入蒸馏塔,通过蒸馏获得盐酸浓度  $\geq 20\%$  的含铝废酸,经调整其中铝含量后,用于聚合铝 PAC 的合成。

6. 根据权利要求 4 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述的稀碱液 B02 和含有硅酸盐杂质的废碱液 B03 回收方式如下:将稀碱液 B02 返回到步骤(1)中用于石墨物料的浸洗研磨,将含有硅酸盐杂质的废碱液 B03 排入碱中和槽,然后返回步骤(1)的分离工序再行分离;所述的低浓度的含杂废酸液 A02 和稀酸液 A03、废酸 A04 回收方式如下:低浓度的废酸 A02 直接或者与含金属离子的高浓度废酸 A01 混合后蒸馏,获得盐酸浓度  $\geq 20\%$  的含铝废酸,经调整其中铝含量后,用于聚合铝 PAC 的合成,稀酸 A03 排入酸中和槽,用烧碱将其 pH 值调整到与混酸 pH 值一致后返回步骤(2)作为“调整酸”用于酸化处理,废酸 A04 再返回到步骤(2)作为洗水循环使用。

7. 根据权利要求 6 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:中和槽中的废水经中和处理后送入离子交换塔,用离子交换树脂除去其残存的金属离子,达到工艺用水指标后循环使用。

8. 根据权利要求 7 所述的微晶石墨提纯方法,其特征在于:所述的离子交换树脂需定期作再生处理,即用盐酸洗除树脂中的铝盐、铁盐等杂质后再用,再生处理所产生的废酸并入废酸 A02,经蒸馏回收盐酸,含铝盐的残液用于生产聚合铝 PAC。

## 微晶石墨提纯方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨提纯技术领域,具体涉及一种微晶石墨提纯方法。

### 背景技术

[0002] 微晶石墨是许多工业生产中重要的原材料和添加剂,也被广泛认为是工业味精。微晶石墨在亚洲、美洲、欧洲等一些国家和地区都有储藏,而中国是亚洲乃至世界现已探明最大的微晶石墨储藏地,经反复勘探的储量大于 3400 万吨。近年来,随着电子信息工业、核工业、国防工业及汽车工业的飞速发展,石墨市场也发生了巨大变化。首先,市场对“量”的需求加大,其次是对石墨“质”的要求提高,市场需求推动了石墨价位大幅上扬。石墨是重要的战略资源,在经济社会发展中占有十分重要的地位。随着高端技术的发展,石墨的深度开发应用要求向高纯度、高细度发展,这已成为石墨业界不争的共识。

[0003] 日前微晶石墨提纯的工艺多采用氢氟酸法微晶石墨提纯工艺,该工艺将微晶石墨与氢氟酸混合,进行常压反应后再经后处理,氢氟酸直接溶解石墨中的全部杂质,经清洗后回收石墨。该法可获得固定碳高达 99.9% 的石墨。但是,由于采用了剧毒性的氢氟酸,工艺过程中排出的毒气、废水处理难度大,对生物的毒害及环境污染十分严重,使用氢氟酸法工艺生产高纯石墨祸患无穷,此法实际上已被禁用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是针对现有微晶石墨提纯技术存在的弊端,提供一种工艺简单、节能减排、安全环保、经济高效的微晶石墨提纯方法。

[0005] 本提纯方法是通过以下步骤实现的:

(1)、首先是工艺过程中的脱硅:将固定碳含量为 80%-85% 的石墨、质量浓度为 25%-30% 烧碱溶液和助剂混合研磨后在 400-450℃ 下焙烧,然后粉碎加水磨成细浆,继而经分离得到含硅酸盐杂质的高浓度碱液 B01,分离得到的石墨再经水洗得到碱融石墨;由于石墨中的杂质主要是金属的硅酸盐类,在碱融过程中硅酸盐与碱生成水溶性偏硅酸钠,然后加水洗涤除去杂质;助剂可以作为渗透剂提高研磨的效率。

[0006] (2)、其次是去除其他杂质(主要是金属):将混酸加入碱融石墨,加热至 70-80℃ 酸化,反应后进行分离得到含金属离子的高浓度废酸 A01,分离得到的石墨经水洗得到石墨湿品;所述的混酸组成为:质量分数为 35-37% 盐酸、97-99% 磷酸以及 94-96% 氟化铵,三者重量比为 0.3 :0.45 :0.05。

[0007] (3)、最后将湿品石墨焙烧干燥,用常规方法粉碎、筛分、包装。

[0008] 其中步骤(1)、(2)中的碱和酸的加入量根据固定碳的含量来适当选择,研磨助剂量根据实际研磨效果选择。

[0009] 在此我们提供一种优选的原料配比及控制参数,步骤(1)中的石墨、烧碱和助剂的重量比选择为 100 :5-8 :0.1,,助剂可以选用拉开粉;步骤(2)中碱融石墨(折干)与混酸的重量比为 1.0 :0.8-0.9,酸化温度在 70-80℃ 范围,酸化时间根据实际来选择,通常反应

5-15 分钟即可完成。步骤(3)的焙干温度在 120℃-200℃。

[0010] 所述的步骤(1)和步骤(2)水洗均采用逆流洗涤,其中步骤(1)逆流洗涤后根据比重不同分离得到稀碱液 B02 和含硅酸盐杂质的废碱液 B03,步骤(2)逆流洗涤后根据比重不同分离得到低浓度的含杂废酸液 A02 和稀酸液 A03;所述步骤(2)逆流洗涤后还包括终洗涤,并分离得到废酸 A04。

[0011] 对于提纯过程中产生的废液,我们提供以下处理方法:步骤(1)分离和水洗得到的废碱液,根据其浓度高低处理方式有三种:其一、向含硅酸盐杂质的高浓度碱液 B01 加入  $\text{CaO}$ ,反应后(反应时间可以为 10-20 分钟)分离出  $\text{CaSiO}_3$  沉渣,剩余的烧碱液通过浓缩达到 25-30% 的浓度后返回步骤(1)循环利用;其二、将稀碱液 B02 返回到步骤(1)中用于石墨物料的浸洗研磨;其三、将含有硅酸盐杂质的废碱液 B03 排入碱中和槽,然后返回步骤(1)的分离工序再行分离。

[0012] 所述的步骤(2)分离和水洗得到的废酸液,根据其浓度高低处理方式有三种:其一、将酸化分离出的含金属离子的高浓度废酸 A01 和逆流洗涤后再分离出的废酸 A02 混合,通过蒸馏获得盐酸浓度  $\geq 20\%$  的含铝废酸,经调整其中铝含量后,用于聚合铝 PAC 的合成;其二、将稀酸 A03 排入酸中和槽中,调整 PH 值与混酸 PH 值一致后作为“调整酸”返回酸化工序;其三、将经过洗涤后分离出的废酸 A04 作为洗涤水返回分离和终洗涤工序循环使用。

[0013] 多次循环使用后,最终将酸、碱中和槽中产生的废水送离子交换塔,经离子交换树脂除去残存金属离子,达到工艺用水指标,返回前道工序循环使用;离子交换树脂需定期作再生处理,即用盐酸洗除树脂中的铝盐、铁盐后再用;滤出的废盐酸并入废酸 A02,送去蒸馏,回收盐酸再用;剩余的含铝盐残汇用于生产聚合铝 PAC。

[0014] 本发明与现有技术相比较,具有以下创新特点及效果:

① 采用普通的工业用酸碱作融洗剂,剔除了剧毒的氢氟酸,在工业化生产中充分保障环境免遭污染,大大提高了环保安全,同时降低了提纯成本;

② 在石墨的碱融过程中增加助剂,可以节能降耗;

③ 采用了混酸进行酸洗,可以强化除杂,提高石墨纯度;

④ 采用了“苛化工艺”,产生的废渣为硅酸钙,是有用的建材原料,也是制砖及水泥的配料;

⑤ 对酸化废水处理,使回收的废酸在闭路循环中再用;

⑥ 用废酸残汇生产聚合铝 PAC,使残杂得以综合利用;

⑦ 用离子交换法去除废水中的金属离子,回收清水返回使用。

[0015] 采用上述创新措施并配合中间控制来提纯石墨原料,几乎能除尽石墨中的全部杂

质,最终可获得含固定碳 >99% 的高碳石墨。

#### 附图说明

[0016] 图 1 是本发明一种实施例的流程图。

#### 具体实施方式

[0017] 参照图 1,详细说明本发明的流程:

(1)、脱硅工序:将固定碳含量 80-85% 的微晶石墨、烧碱和拉开粉按照重量比 100 :5-8 :0.1 混合研磨后在 400-450℃ 下焙烧,然后粉碎加入碱融物料 2-2.5 重量的水磨成细浆,然后进行分离,得到含硅酸盐杂质的高浓度碱液 B01,分离后的石墨然后进行逆流洗涤,分离得到碱融石墨,并根据比重的不同分离得到稀碱液 B02 (居容器上层)和含硅酸盐杂质的废碱液 B03 (居容器下层)。

[0018] (2)、酸化去杂工序:将碱融石墨(折干)与混酸以 1 :0.8-0.9 重量比混合,在 70-80℃ 酸化 10 分钟,其中混酸由盐酸、磷酸以及氟化铵组成,三者的质量分数分别为 35-37%、97-99%、94-96%,其重量比为 0.3 :0.45 :0.05。酸化后进行分离得到废酸液 A01,加入 2.5 倍于分离后石墨的水进行逆流洗涤,并根据比重的不同分离得到低浓度的含杂废酸液 A02 (居容器下层)和稀酸液 A03 (居容器上层),分离出的石墨经终洗涤后再分离,得到湿品石墨和废酸液 A04。

[0019] (3)、将湿品石墨在 120-200℃ 干燥,然后进行筛分、检验、计量、包装、入库。

[0020] 上述废碱液的处理方式为:废碱液 B01 加入适量的 CaO 充分反应后,生成  $\text{CaSiO}_3$  沉渣,分出的液体为低浓度液态烧碱,经浓缩达到 25-30% 的浓度后返回脱硅工序使用;稀碱液 B02 直接返回脱硅工序使用,废碱液 B03 排入碱中和槽,然后返回步骤(1)的分离工序再行分离。

[0021] 上述废碱液的处理方式为:废酸液 A01 与 A02 合并送去蒸馏,获得盐酸浓度  $\geq 20\%$  的含铝废酸,按聚合铝 PAC 的生产工艺(另一种专业工艺)的需要调整废酸中铝(A1)的含量,返回酸化后用于聚合铝 PAC 的合成。稀酸 A03 排入中和槽,调整 pH 值后作为“调整酸”用于酸化处理,A04 可作为分离洗水循环使用。

[0022] 中和槽废水经中和后,再经离子交换塔除去残存金属离子,达到工艺用水指标,返回工艺循环使用。离子交换塔中的树脂使用一段时期,需再生处理,经盐酸洗除铝、铁等盐后,将废液并入 A02 进行回收利用。

[0023] 苛化法产生的废渣为硅酸钙,是有用的建材原料,也是制砖及水泥的配料。

[0024] 采用上述创新措施并配合中间控制来提纯石墨原料,几乎能除尽石墨中的全部杂质,最终可获得含固定碳 >99% 的高碳石墨。闭路循环工艺能回收绝大部分提纯物料,实现了节能减排,大大降低了提纯成本,保障了环保安全。

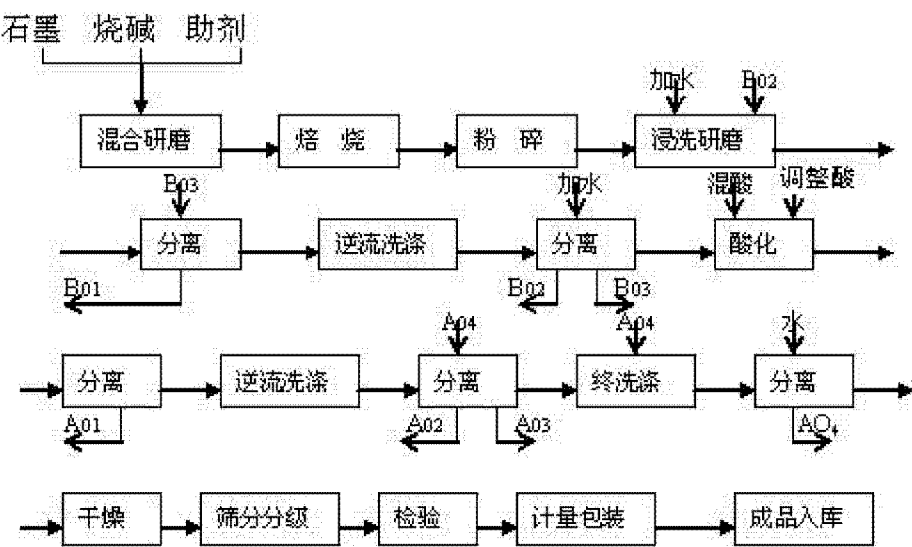


图 1