

柔性石墨生产工艺浅探

苏州非金属矿工业设计研究院 罗佑初

1 概述

六十年代初,美国联合碳化物公司(U-nion Carbide Corporation——UCC)研制出柔性石墨密封材料。到了七十年代,美、日、英、法、西德等国的这类公司和产品进入国际市场。1974年,日本石野株式会社田元第二工厂将柔性石墨用作汽车汽缸垫片,即把汽车的使用寿命提高到30万km。柔性石墨的需求量大幅度增长。

在我国,八十年代初,经浙江大学、湖南大学、清华大学、石化院、上海材料所、合肥通机所等单位的工作,在慈溪、801厂、惠民、平度、北墅、滨州、自贡、武进等厂生产柔性石墨,发展较快,现全国已有60多个生产厂家,年产柔性石墨近3500t。

柔性石墨及其制品之所以推广应用迅速,是因为它不仅保持了天然石墨的耐高温、耐热震、耐辐射、耐腐蚀、摩擦系数低等性能,而且还具备良好的压缩性、回弹性、可塑性、密封性,良好的可加工、自粘结、低密度以及宏观材料的各向异性等,因而已成为工程界公认的优质密封材料,除一般用作动、静密封材料外,还用于自动化、热辐射防护、高温屏蔽、低温隔热、隔音消声、整流电刷、可变电阻、照相制版、带状加热器和空间技术等方面。

2 柔性石墨生产原理及工艺

原理及工艺 石墨属六方晶系,其层状结构中面内结合能140 kJ/mol,而层间结合能4 kJ/mol。利用石墨层间结合力弱、能形成层间化合物(G.I.C)的特点,将石墨进行酸化处理,使许多 H_2SO_4 、 HSO_4^- 等浸入石墨层间并与碳网平面结合形成层间化合物 $\text{C}_{24} \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2.5\text{H}_2\text{SO}_4$,即 H_2SO_4 -GIC。层间

化合物含量在5%~30%范围时的石墨,就称为酸化石墨,又称可膨胀石墨。酸化石墨仍保持石墨晶体原有的层状结构,当它在瞬间(<30s)经高温(700~1200℃)处理后,石墨层间化合物 H_2SO_4 -GIC急剧分解,产生的气体在石墨的C轴方向高倍地扩张,使层间距离(Å)由4.55增至6~11,体积密度 g/cm^3 由0.7~1.8变为0.003~0.03,膨胀倍数达80~300,这就是柔性石墨,又称膨胀石墨。膨胀石墨的比表面剧烈增大,使其表面自由能迅速增加,物质的表面活性增强,表面的吸附力随着增强。这种较高表面能的存在,就是膨胀石墨不加粘结剂就可直接压制成型的主要原因之一。膨胀石墨经压延成板材或经模压、滚压等机械加工,便可生产出各种密封制品(图1)。

酸化方法 柔性石墨的生产原料,是经过浮选后的、鳞片大于80目的石墨,多数情况下再经化学提纯,使含碳量在95%~99%范围。鳞片石墨的酸化,目前国内外普遍采用化学药剂浸渍法和阳极电解法。

1. 化学药剂浸渍法:大多采用以浓硫酸为主体配以氧化剂(又称膨胀剂)的混合酸。氧化剂的作用是使插入到石墨层间的浓硫酸与石墨作用,进而形成层间化合物 H_2SO_4 -GIC。在石墨、浓硫酸和氧化剂按比例和次序投料后,在一定的温度和压力下进行酸化反应0.1~4h,然后经脱酸→洗涤→脱水→干燥→过筛分级等工序,获得酸化石墨产品。

2. 阳极电解法:靠阳极氧化作用以及石墨在电化学场中的电位能,克服石墨层间的范氏结合能,使 H_2SO_4 、 HSO_4^- 等进入层间,形成 H_2SO_4 -GIC。

稀硫酸的电解,实质是水的电解。其最终

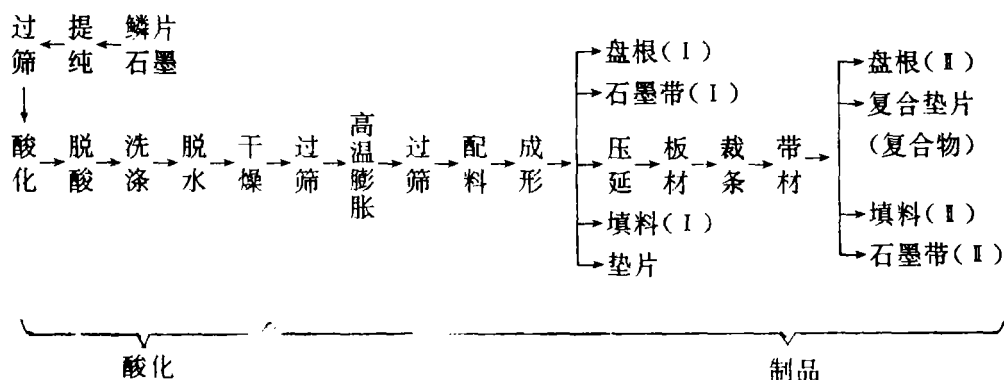


图1 柔性石墨及制品生产工艺流程

效应等于水分子按下式分解： $2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2 + [\text{O}]$ 。分解出的氧便替代了氧化剂的作用。因此，电化学法可以省去氧化剂，只需浓度小于90%的硫酸，便可使石墨酸化。

多年来，国内外在电化学法上作了许多工作。日本工业技术院大阪试验研究所，采用一种能使阳极部分旋转的电解槽，在阳极上有一内装石墨鳞片的腔室，以0.05~50cm/s的线速度旋转，电解液采用重量浓度大于50%的硫酸或大于30%的硝酸，阳极电流密度50~500mA/cm²，在给定温度下电解。由于石墨鳞片在阳极腔室内是处在紧压状态下(30g/cm³)，石墨鳞片相互接触好，使石墨层间对电解液的扩散阻力降低，反应速度加快，有利于生成均质的H₂SO₄-GIC。但是，这类技术在实现工业生产上还存在一些困难，主要是因为阳极氧化后需要进行阴极还原，需要电源反向；电解反应生成的气体不易排除，因而不能获得高的反应速度；石墨鳞片紧压在铂金网(腔室)内作为电极，每次处理量太少，操作繁杂；电解槽既要耐酸，又要耐压，使设备费用高。因此，曾有专利报导，取消紧压方法，改为在电解槽内增设搅拌装置，以期提高石墨鳞片与电极的冲撞频率，有利于反应生成的气体排出而提高反应速度；石墨鳞片经搅拌呈悬浮状态，可部分地连续取出，使电解过程连续进行，明显提高生产能力。

目前，我国国内已较好地将电解法在南宫等地开发应用于工业生产(专利号9111825·X)。此法使用的硫酸浓度较化学药剂浸渍法低，产生的有害气体也少，电解液及水洗液可循环再用。

3 影响柔性石墨质量的主要因素

柔性石墨的性能与酸化处理密切相关；而酸化处理又与下述方面有关。

石墨鳞片质量 石墨纯度直接影响其膨胀倍数。杂质的存在，都会因晶格缺陷和错位，使边缘区域的活性点增多而加快边缘的化学反应速度，生成边缘化合物，破坏石墨的层状晶格，或使晶体的层状结构紊乱，化学药剂扩散到层隙间的速度和深度受限，不能在深层形成较多的GIC，因而也不会有较大的膨胀倍数。

石墨鳞片大小直接与石墨的比表面、厚度和层间的深度有关。鳞片过大，层隙越深，化学药剂插层就越难，对形成GIC反而不利；鳞片过小，比表面很大，石墨的边缘反应占优势，也不利于GIC的形成。石墨鳞片宜在32目~80目。实践证明，-120目鳞片石墨几乎不会发生膨胀。

氧化剂种类及其浓度 酸化处理形成的一种或几种层间化合物，要求：①在膨胀炉高温下易热分解；②分解时能生成一种以上的气体物质；③分解产物无毒，不污染环境等。

这三条与合理选择氧化剂关系极大。理论上可供选择的氧化剂,如具有氧化性的许多无机含氧酸及其盐,或者是它们的混合物,还有卤素和其他具有氧化性的物质等。但要达到较高的膨胀效果,能生成较多的 GIC,所选择的氧化剂不仅氧化性能要强,而且其浓度要控制适当,使其向石墨层间扩散的速度大于石墨边缘被氧化的速度。目前,国内外生产上常用化学浸渍药剂,它主要以硫酸为主体,配以各种氧化剂。这类氧化剂有硝酸、硝酸盐(如 NaNO_3)及亚硝酸盐(如 NaNO_2)、过硫酸及其化合物[如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$]、过氧化氢、氯酸钾(KClO_3)、铬酸(H_2CrO_4)、重铬酸($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、高氯酸(HClO_4)、溴、二氧化锰、高锰酸钾(KMnO_4)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、磷酸及其盐类、碘酸等,均能获得较高的层间插入率。但在工业生产中,上述氧化剂都有各自的弱点,如氯酸钾或钠、高氯酸,不仅反应太急剧、有爆炸危险,而且会使产品中有害的 Cl^- 离子含量增大;高锰酸钾、重铬酸钾、二氧化锰等系固体粉末,不易得到均质反应物,且有锰、铬等重金属元素,不仅对环保工作不利,而且还会增加产品的灰分含量;亚硝酸盐毒性太大;硝酸容易挥发,在操作中酸雾大,加热膨胀时会产生 SO_2 和 NO_x 等有害气体;过氧化氢所形成的层间化合物不够稳定,在后续工艺过程中易分解,废酸也不宜重复利用等。因此,各生产厂如何结合本厂所选用的石墨原料特性、寻找适宜的氧化剂及其浓度,是石墨酸化重要的研究课题之一。

氧化剂添加比例及方式 不同氧化剂,其配比要求亦不相同。据国外资料介绍:重铬酸钾用量为硫酸重量的 0.2%~50%较好,而铬酸和过氧化氢则又分别以占石墨重量的 0.4%~40%和 0.1%~80%为宜;高锰酸盐(包括 KMnO_4 、 NaMnO_4 、 NH_4MnO_4)用量在石墨重量的 0.1%~40%范围内选用。最常用的硝酸与硫酸的体积比为 1:1~9,而过硫酸铵与硫酸的重量比则以 1:1~7 较好。现

以 HNO_3 为例,说明用量比对膨胀倍数的影响(表 1)。

表 1 用量比对膨胀倍数的影响

H_2SO_4 : HNO_3 (体积比)	膨胀倍数
1 : 1	100~300
3 : 1	100~300
5 : 1	100~300
7 : 1	100~300
9 : 1	100~300
1 : 3	膨胀不充分
1 : 5	不膨胀
1 : 7	不膨胀
1 : 9	不膨胀

* 给定条件:石墨鳞片+50目;酸化:温度 $<150^\circ\text{C}$,时间 0.1~4hr;膨胀:温度 800°C ,时间 10min。

氧化剂的添加方式,亦随氧化剂和酸化反应设备的不同而异。例如,硝酸是在与硫酸充分混和后,在给定温度和压力下再对石墨进行酸化浸渍的,而添加比例很小的氧化剂,多数情况下则是在石墨与硫酸充分混合后才最后徐徐加入,以利于反应均匀,能更多地形成层间化合物。

酸化反应的温度和时间 石墨的酸化反应是一个放热反应,反应时温度迅速升高。例如,采用过氧化氢为氧化剂时,放热温度在 150°C 以上。因此,在酸化反应过程中有条件时需用冷却水对设备的外部冷却降温,使形成的 H_2SO_4 -GIC 稳定。酸化反应时间与氧化剂种类、浓度、用量关系较大,多数情况下控制在 5~240min 范围。

洗涤、干燥作业的温度和时间 酸化反应后的石墨即酸化石墨,如果不脱酸,直接进入水洗作业,洗去酸化石墨表层残余的硫酸和氧化剂,会由于硫酸遇水放热而使水温升高,使已经插入石墨层间的 GIC 向外逸出而降低石墨的膨胀倍数。石墨在 60°C 下水洗与在 $0\sim20^\circ\text{C}$ 下水洗,前者的膨胀倍数仅为后者的二分之一,在 40°C 下水洗,膨胀倍数约降低 25%。只有在 $0\sim20^\circ\text{C}$ 时水洗,膨胀倍数

才不会降低,制得稳定的酸化石墨。因此,石墨经酸化处理后先经过脱酸,然后再进入洗涤作业,是控制洗涤水温上升的一个有效措施。石墨通过洗涤作业的时间以越短越好。

干燥作业的温度越低、干燥过程越短,对保护 GIC 有利。一般认为,干燥温度控制在 150~130℃以下,可防止 GIC 受热部分气化分解产生预膨胀。内蒙某公司选用管束式干燥机,通过调节进入管束的蒸汽压力,防止了酸化石墨的预膨胀。

总之,酸化处理后,石墨通过脱酸、洗涤、脱水和干燥等作业的速度越快越好,时间拖长,都会在不同程度上降低石墨 GIC 含量,

导致膨胀倍数的降低。

酸化石墨的 pH 值及水份 在一定范围内放宽对酸化石墨 pH 值及水份指标的要求,不仅可提高洗涤和干燥等设备的生产能力,而且有利于对已形成 GIC 的保护。特别是插入酸化石墨层间的水份,还可作为辅助膨胀剂,在高温下急速气化,产生较高的蒸汽压,帮助氧化剂沿 C 轴方向把层间距离拉大,提高膨胀倍数。所以,酸化石墨的 pH 值常控制在 3~5 范围。美国 UCC 公司还将酸化石墨表面的酸含量,放宽到 3%~5%。

酸化石墨含水量,以不低于 1.5% 较好。

膨胀温度及时间 膨胀温度往往随 GIC

表 2 国内外柔性石墨主要机械性能

厂名	厚度 m/m	密度 g/cm ³	抗拉强度 MPa	抗压强度 MPa	压缩率 %	回弹率 %	摩擦 系数	膨胀率 cc/g
浙江慈溪密封材料厂	0.2~1.0	1.1~1.5	5.0~11.0	104~140	27~45	45~57	0.149	
山东南墅石墨矿	0.1~5	1.1~1.5	7~10.9	80~140	35~60	30~50	0.08~0.12	
湖北宜昌石墨工业公司	0.35	0.8~1.12	6.86	78.4	>30	>30		100~500
林浩石墨制品公司	0.15~1.0	0.8~1.5	>7.0	≥80	>19	>28	0.1~0.15	120~200
南官华凤联碳试验厂		1.01	5.8	≥80				201
青岛黑礁石墨工业公司	0.2~1.0		>4.0	≥80	>40	>15		
美国 UCC 公司	0.1~1.0	0.96~1.28	5.6~8.4					
法国罗兰公司		1.1	6~7					
日本	碳素公司(1)	0.4	1.37	2.8				
	碳素公司(2)	1.0	1.34	3.7	96	48	12	
	巴尔卡公司	0.8~1.0	1.5	7.5	20~100	30	41	0.15
	皮拉公司		0.8~1.4	10.9~18.2	175.2	30~41.2	21.5~40	0.05~0.15
	石棉制品公司		1.1	4.0~5.3	168	41.2	21.5	0.05~0.1

* 国内厂家指标来自各厂产品样本。

的性质而异,若 GIC 是石墨盐,膨胀温度要高;若是石墨酸,膨胀温度可低一些。但生成何种 GIC,与选用的氧化剂有关。如用 H₂SO₄—HNO₃ 混合剂处理所生成的 GIC,主要生成石墨硫酸盐 CnHSO₄·XH₂SO₄,其次是氧化石墨和石墨硝酸盐等。分解温度:前者约 600℃,后者约 150℃。实验测定,这种混合层间化合物中 SO₄²⁻ 含量约 12%、NO₃⁻ 约 4%、H₂O 约

25%。处理条件不同,各成份的含量也不同。实践也证明:天然石墨在 100~400℃之间的失重率为 0.3%,而酸化石墨为 43%。当膨胀温度在 700℃以上时,可获得较高的膨胀倍数;而低于 500℃时,膨胀石墨质量随温度降低而直线下降。

膨胀时间的影响,一般规律是:膨胀温度愈高,所需时间愈短。700℃ (下转第 51 页)

临朐县大关乡矿产站,采用爆裂管,荒料率由膨胀剂法的 15%,提高到 70%左右;开采效率($\text{m}^3/\text{人}\cdot\text{月}$)由 6 提高到 20;开采成本($10\text{元}/\text{m}^3$ 以下)降低 50%左右。

泗水县花岗石开发公司,采用爆裂管的开采效率,比采用膨胀剂高一倍多,成本降低 50%。

五莲县石材工业公司,采用爆裂管的平均成本为 $42\text{元}/\text{m}^3$,较火焰切割与排眼打楔联合法开采成本($80\text{元}/\text{m}^3$)降低 $38\text{元}/\text{m}^3$;开采效率 $20\text{m}^3/\text{人}\cdot\text{年}$,提高一倍多。

以上各矿普遍反映,采用爆裂管的操作简便、易于掌握、安全,对原岩和荒料不会造成损伤,产品质量大为提高。

爆破实例 单面分离长条块石,长 \times 宽 \times 高= $7.3\times2.8\times2.9\text{m}$,重约 165 吨。垂直单面爆破分离,爆破面积为 21.17m^2 ;孔间距 0.3m ,平均孔深 2.7m ,共 24 孔;每孔装 1m 爆裂管,装药量为 122g (含导爆索药量),总

装药量 2928g ,爆破面平均装药量 $138\text{g}/\text{m}^2$ 。爆破后,长条块石一端推出 10cm ,另一端推出 80cm ,分离面平整,块石和原岩无损伤。装药和连线时,应注意将孔外导爆索长度控制在 $10\sim15\text{cm}$,各孔导爆索与主导爆索的连接,要取同向,即各孔导爆索端头应同起爆火雷管的主导爆索端头同向捆扎。

经多次单、双面爆破实践得知,采用爆裂管爆破分离石材,一般长条块石规格(长 \times 宽 \times 高)宜控制在 $(2.5\sim10)\times(1.4\sim2.0)\times(1.5\sim3.0)\text{m}$;孔间距 $0.3\sim0.5\text{m}$;孔深为条石宽或高的 $0.9\sim1$ 倍;每 m^2 爆裂面装药量 $50\sim120\text{g}$;条石外推距 $5\sim20\text{cm}$ 。

3 结语

采用爆裂管开采石材,有成本低、效率高、生产安全、劳动强度小、产品质量好等优点,但此法还处于起步阶段,特别是对于三面爆破的开采工艺过程和爆破参数,有待进一步探索和完善。

(上接第 59 页)以上时,时间对膨胀倍数的影响已不明显; 700°C 时,膨胀时间需 20s ; 1000°C 时,膨胀时间只需 $2\sim3\text{s}$ 便可得到高的膨胀倍数。一般情况下,高温膨胀的工艺产品质量较好,但时间宜短,以减少高温对石墨氧化的影响。反之,膨胀时间要适当延长,但过长又会使酸化石墨出现粉碎性膨胀,影响材料的强度。所以,温度以 $900\sim1200^\circ\text{C}$ 为宜,时间应在小于 $2\sim3\text{s}$ 中选定。

目前,我国浙江某厂采用井式膨胀炉,能较方便地通过调节电量自控温度;滨州某厂和青岛一公司从日本东洋炭素引进和膨胀炉,采用液化石油气作热源,工作温度为 900°C ;内蒙古和湖北的公司从美国 Flexitillic

公司引进的膨胀炉,也是以液化石油气作热源,但工作温度可到 1200°C 。内蒙的柔性石墨制品中,硫含量较低(小于 800ppm)。可以认为,高温膨胀是降低制品中硫含量的重要方法之一。

国内外柔性石墨主要机械性能,如表 2 所列。

4 参考文献

- 1 日本专利特开平 1-317168. 柔性石墨材料及制造方法.
- 2 日本专利特开昭 64-65009. 膨胀石墨板的制造方法.
- 3 日本专利特开昭 63-69705. 膨胀石墨的制法.
- 4 咸阳非金属矿所. 国外柔性石墨及气缸垫技术(内部资料). 1987.
- 5 Materials Engineering Vol. 92No. 3 Sept. 1980.