

文章编号: 1004-4051(2024)07-0254-07

DOI: 10.12075/j.issn.1004-4051.20230067

天然鳞片石墨提纯研究进展

于倩, 张晓臣, 阚侃

(黑龙江省科学院高新技术研究院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 天然鳞片石墨是一种战略资源, 对国民经济发展及现代化建设具有重要作用。石墨材料因其具有导电、耐热、抗腐蚀、韧性好、润滑性能好等优异性能, 被广泛应用于密封、铸造、防火材料、导电材料等传统工业领域, 在新能源、电子信息技术、高端装备技术等新兴领域也具有潜在的应用价值, 被誉为“工业黑金”。虽然我国有着丰富的石墨资源, 但由于石墨提纯技术落后, 石墨深加工产品与国外仍有一定差距。石墨材料纯度越高其应用价值越高, 因此, 研究高效、节能的石墨提纯技术对我国石墨产业的发展具有十分重要的意义。目前, 常用的石墨提纯方法可分为物理提纯法和化学提纯法, 其中, 物理提纯法包括浮选法、高温法, 化学提纯法包括氢氟酸法、酸碱法和氯化焙烧法。分析对比了这几种提纯方法的原理、优点及存在的问题。未来的研究方向主要集中在对单一提纯方法的工艺流程、提纯设备的优化, 多种方法联合使用, 以及新方法的开发及应用等方面。

关键词: 石墨; 提纯; 碱酸法; 氢氟酸法; 氯化焙烧法

中图分类号: TD98 **文献标识码:** A

Research progress on purification of natural flake graphite

YU Qian, ZHANG Xiaochen, KAN Kan

(Institute of Advanced Technology, Heilongjiang Academy of Science, Harbin 150001, China)

Abstract: Graphite, a strategic non-metallic mineral resource, has excellent performance, such as conductivity, heat resistance, corrosion resistance, good toughness, good lubrication. It has been widely used in traditional industrial fields such as sealing, casting, fireproof materials, and conductive materials. They are also called as “industrial black gold” because of its prospective applications in growing industries such as new energy, electronic information technology, and high-end equipment technology. Despite China’s enormous graphite resources, there is still a significant difference between graphite deep processing goods and those produced in other nations due to the technological limitations of graphite purification. The better the purity of graphite materials is, the greater their application value is. Therefore, research effective and energy-saving graphite purification technologies is very important for the development of graphite industry. Graphite purification processes are typically classified as physical or chemical purification processes. Physical purification processes include flotation and high-temperature method, while chemical purification processes include hydrofluoric acid method, alkali acid processing method and chlorination roasting method. This paper mainly introduces the research progress

收稿日期: 2023-02-08 责任编辑: 刘硕

基金项目: 黑龙江省科学院院长基金项目资助(编号: YZ2022GJS01); 黑龙江省省属科研院所科研业务费专项项目资助(编号: CZKYF2022-1-B033)

第一作者简介: 于倩(1986—), 女, 汉族, 黑龙江人, 硕士, 助理研究员, 主要从事石墨材料等方面的研究工作, E-mail: treasureyyqq@163.com。

通讯作者简介: 张晓臣(1968—), 男, 汉族, 黑龙江人, 硕士, 研究员级高级工程师, 主要从事无机材料等方面的研究工作, E-mail: 13946165731@163.com。

引用格式: 于倩, 张晓臣, 阚侃. 天然鳞片石墨提纯研究进展[J]. 中国矿业, 2024, 33(7): 254-260.

YU Qian, ZHANG Xiaochen, KAN Kan. Research progress on purification of natural flake graphite[J]. China Mining Magazine, 2024, 33(7): 254-260.

of different graphite purification processes, including the principles of purification process and purification equipments, and analyzes the advantages and existing problems of different methods. The future research direction will mainly focus on optimizing the process and purification equipment, using multiple methods in combination, and developing the new methods.

Keywords: graphite; purification; alkali acid processing method; hydrofluoric acid method; chlorination roasting method

天然鳞片石墨是国民经济建设、国防科技工业发展的重要战略资源。石墨原材料的纯度对石墨深加工产品的综合性能起决定性作用,纯度越高,应用价值越大^[1-3],无论是人造金刚石原料、柔性石墨材料,还是用于航空航天、核工业的高端石墨材料都要求石墨的固定碳质量分数达到99.00%~99.99%。中国是全球天然石墨深加工产品产量最大的国家,但目前仍以初级及中端加工产品为主,高端产品主要依赖进口。在石墨精深加工的过程中,对天然鳞片石墨进行提纯是非常重要的环节^[4-6]。因此,提纯技术的发展是石墨产业链延伸的关键^[7]。研究能耗低、产能高、污染少、纯度高的石墨提纯工艺是当前研发的重点。目前,常用的石墨提纯方法可分为物理提纯法和化学提纯法,其中,物理提纯法主要包括浮选法、高温法;而化学提纯法包括碱酸法、氢氟酸法和氯化焙烧法。本文通过对天然鳞片石墨提纯方法的梳理分析,得出目前石墨提纯方法存在的问题及未来的研究趋势,探索高效的提纯技术对充分发挥我国石墨产业优势,促进经济发展具有重要意义。

1 物理提纯法

1.1 浮选法

浮选法是提纯非金属矿常用的一种方法,主要是利用矿物表面疏水性的特点将杂质进行分离,浮选法具有能耗低、试剂可重复利用的优点。天然石墨矿不易被水浸润,可浮性好,采用浮选法对其进行提纯,获得的石墨固定碳质量分数可达到95.00%,但很难达到99.00%以上,且回收率低,因此,通常情况只把浮选法作为石墨提纯的第一步,想要获得高纯石墨,还需要进一步利用其他方法提纯^[6-11]。

浮选法工艺流程主要包括多段磨矿、多段选矿和中矿返回流程,在浮选过程中为了提高石墨矿的可浮性需要添加一定量的浮选剂。浮选剂的种类很多,根据其作用不同可分为捕收剂、起泡剂、pH调节剂、抑制剂,其中,捕收剂如柴油、煤油、硫酸盐和羧酸盐等;起泡剂如松节油、醇醚、丁醚油等;pH调节剂如石灰、碳酸钠等;抑制剂常用的有石英石、水玻璃等。根据实际操作环境选择合适的浮选剂种类,以及新型浮选剂的应用是浮选法的研究热点。刘海营等^[12]对大鳞片石墨矿的选矿工艺参数和再磨设备

进行了优化,采用粗精矿球磨加搅拌磨,五次再磨七次精选的流程将固定碳含量由39.87%提高到96.61%。研究结果表明,选择合适的浮选设备、磨矿时间及精选次数对提高石墨的纯度有非常重要的作用。目前,浮选法的研究主要集中在工艺优化及浮选剂的选择等方面。

1.2 高温法

高温法利用石墨的熔点远高于其所含杂质的沸点这一特性,将石墨加热到2 500℃左右,杂质气化从而使石墨纯度提高,高温法能获得固定碳质量分数高达99.99%的高纯石墨。但是由于高温下石墨会与氧气反应,因此,反应需在真空环境或无氧环境中进行,并且对设备的耐高温性能要求较高,专门设计建造高温炉成本昂贵、投资巨大,高额的电费也使高温法的应用范围极为有限,只有对石墨质量要求非常高的特殊行业才采用高温法小批量生产高纯石墨^[13-17]。

张向军等^[18]采用高温法对石墨进行提纯,研究结果表明,采用大电流升温,选用石墨纯度高的原材料、质量好的石墨坩埚,有利于鳞片石墨中灰分的气化逸出,使提纯后石墨纯度提高。提纯设备也是高温法提纯石墨的关键,常用的加热炉有艾奇逊炉、内热串联石墨化炉、感应加热炉和连续式石墨化电炉等。刘孝天^[19]设计了一种新型连续式石墨化电炉,克服了艾奇逊炉和内热串联石墨化炉存在的耗电高、产量低、产品质量不稳定等问题,达到了连续化生产的目的,具有产量高、石墨质量好、易实现自动化控制等优点。采用此电炉生产的石墨产品固定碳质量分数平均达到98%以上,将此电炉与氯化焙烧法相结合,预计可提高到99.95%以上。

石墨原材料的纯度和粒径、石墨坩埚的质量、升温方式等对高温法提纯的效果有重要影响,也是高温法提纯的重要研究内容。由于高温法能耗高且产量较低,未来需要对高温加热炉进行不断改进以提高石墨的产量。

2 化学提纯法

2.1 氢氟酸法

石墨的稳定性好,对氢氟酸耐性极强,而且氢氟酸几乎可以溶解大部分硅酸盐,因此,可以采用氢氟

酸除去石墨中的硅、铁、钙、镁等元素。采用氢氟酸法提纯石墨, 首先将石墨与氢氟酸混合, 石墨中的杂质与氢氟酸反应生成可溶性物质或沉淀, 经过洗涤、烘干, 即得到提纯后的石墨。硅和铝等化合物与氢氟酸反应生成可溶性物质, 而 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 等杂质与 HF 反应会生成沉淀, 因此, 需要加入适量的盐酸、硝酸、氢氟酸(或氟酸硅, 其他酸)将沉淀去除。氢氟酸法提纯石墨的能耗低, 工艺流程简单, 提纯效率高, 得到的石墨固定碳含量高, 对石墨产品的性能影响小。但是氢氟酸有剧毒和强腐蚀性, 对安全保护措施、设备要求和生产条件要求严格。而且废水不易处理, 环保成本高^[20-21]。韩国、日本等国家部分企业与我国一些石墨企业合资生产石墨深加工产品, 在不提供先进提纯技术的情况下, 利用我国国内资源进行氢氟酸法提纯石墨, 以及产品深加工, 部分商品供应我国中低端市场, 大部分产品转销其本国, 导致我国环境的严重污染, 以及石墨矿产资源的流失。因此, 对氢氟酸法提纯技术进行改进, 降低能耗及废水污染, 是提升我国石墨高端产品国际竞争力的需求。

近年来, 研究人员开发了氢氟酸混酸体系和氟化盐体系。通过控制氢氟酸的用量和作用方式优化了氢氟酸提纯法, 既能减少氢氟酸用量, 又能达到较好的提纯效果。姜芳等^[22]采用 HCl-HF 混合酸法对微晶石墨进行提纯, 研究了 HCl 和 HF 溶液质量分数、反应时间等对提纯石墨纯度的影响。研究表明, 当 HCl 溶液质量分数 30%、反应时间 3 h, HF 溶液质量分数 40%、反应时间 3 h, 提纯后石墨固定碳的质量分数达到 99.36%。顾顺奇^[23]将氢氟酸与盐酸和硫酸混合, 研究了不同酸配比对提纯石墨纯度的影响。当氢氟酸的用量为 100~200 g/kg 时, 产品中固定碳的质量分数均可达到 99%; 但氢氟酸用量为 250 g/kg 时, 产品中固定碳的质量分数只有 98.78%。因为氢氟酸的剧毒和强腐蚀性, 综合考虑, 确定氢氟酸用量为 150 g/kg, 最终确定最佳反应条件: 盐酸 100 g/kg、硫酸 300 g/kg、氢氟酸 150 g/kg、石墨原料与水质量比 1:2、反应时间 6 h, 在反应温度 80 °C 条件下, 得到固定碳的质量分数为 99.5% 的高纯石墨。徐华^[24]分别采用氟化钠-盐酸体系和氟化铵-盐酸体系对隐晶质石墨进行了提纯, 考察了氟化物添加量、石墨与氟化物-盐酸质量比、反应温度对提纯效果的影响, 研究表明, 两种体系下, 氟化物添加量增加, 提纯后石墨固定碳的质量分数均呈上升趋势。但是相同条件下, 氟化铵的提纯效果要优于氟化钠。当氟化铵与盐酸质量比为 1:1、石墨与氟化铵-盐酸

质量比 2:1、反应温度 80 °C 时, 单次提纯后石墨固定碳的质量分数可达到 99.04%。周国江等^[25]采用加压酸浸法对石墨进行提纯, 并研究了三种不同工艺, 研究表明, 加压后压力场强化能加快含氟物质的扩散, 使含氟物质更快参加反应, 将石墨中固定碳质量分数提高到 99.979%; 同时, 单位质量的石墨原料所用的氢氟酸体积可减少 55% 以上, 大大降低了环保成本。

石墨提纯方法中氢氟酸法成本最低、提纯效果最好, 但也是环境污染最严重的方法, 若要将氢氟酸法应用于工业生产, 降低氢氟酸使用量以减少环境污染, 并对废水进行无害化处理将是研究的重点。

2.2 碱酸法

碱酸法对石墨原料要求低、工艺简单、可操作性强、成本较低, 与氢氟酸法相比环境污染小, 而且对生产设备和生产条件要求低, 具有一次性投资少及适应性强等特点^[26], 也是目前应用最广、研究最多的石墨提纯方法。该方法存在生产过程需要高温熔融、设备腐蚀严重、反应时间长等缺点^[27]。因此, 针对现有技术的不足, 对碱酸法提纯石墨工艺进行改进显得尤为重要。

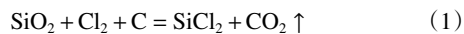
为了解决传统碱酸法存在的问题, 科研人员开展了大量的研究工作。谭旭升^[28]采用碱酸法对某鳞片石墨矿进行了提纯研究, 考察了 NaOH 用量、焙烧温度、焙烧时间、 HCl 用量和酸浸时间等因素对提纯效果的影响, 得到最佳工艺条件: 碱处理时氢氧化钠与石墨的质量比为 0.4、焙烧温度 600 °C、时间 120 min; 酸处理时, 石墨与盐酸质量比 2.5:1、盐酸浓度 1 mol/L、酸浸时间 45 min, 研究表明, 碱酸法是天然石墨提纯的有效方法, 其石墨精矿的固定碳的质量分数由 84.32% 提高到 99.51%。刘玉海等^[29]对石墨矿进行碱酸法提纯试验, 得到了最佳工艺条件: NaOH 用量 3.0 g、石墨用量 5 g、焙烧温度 750 °C、焙烧时间 40 min、浸出水用量 50 mL、酸浸 HCl 浓度 1.0 mol/L、酸浸 HCl 用量 40 mL、酸浸时间 40 min。通过碱熔焙烧-水浸出-酸浸的工艺可将石墨固定碳的质量分数由 95.89% 提升至 99.94%, 随着反应的进行, 以及物相的变化, 杂质最终变成可溶性物质, 以洗涤的方式被去除; 水浸出过程中保持弱碱环境, 可促进硅酸钠的溶解, 提高提纯效果。张著等^[30]以鳞片石墨浮选精矿为原料, 研究了碱量、酸量、焙烧温度、焙烧时间等工艺参数对提纯效果的影响。研究表明: 加碱焙烧碱酸法可使固定碳的质量分数为 89.69% 的石墨精矿提纯至固定碳的质量分数为 95.86% 的产品。刘振楠等^[31]对某石墨浮选矿成分进

行了分析, 确定了主要杂质成分为 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 , 以及少量的 CaO 、 MnO 和 K_2O 等; 分别以碱酸法和超声-混酸法对石墨进行提纯, 得到了最佳提纯工艺。碱酸法提纯后可以得到固定碳的质量分数为 97.71% 的石墨, 而经超声-混酸法提纯后石墨固定碳的质量分数能达到 99.8% 以上。蒋应平等^[32]对碱酸法进行了改进, 采用先加压碱浸再酸浸工艺进行提纯, 得到最佳工艺条件: 矿石粒度 $P_{90}=-45\ \mu\text{m}$ 、加压碱浸温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 、氢氧化钠溶液浓度 $250\ \text{g/L}$ 、石墨与氢氧化钠溶液质量比 $1:3$ 、反应时间 $1\ \text{h}$; 最佳常压酸浸温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 、酸浓度为 2.16%, 提纯后石墨产品固定碳质量分数达到 96% 以上。何志伟等^[33]以传统碱酸法提纯石墨为基础, 提出了一种高压制备石墨预制块的石墨提纯方法。石墨预制块的制备增大了碱与杂质的接触面, 提高了浸出效率。研究发现, 采用预制压块法可将固定碳的质量分数为 90% 的中碳石墨提纯至质量分数为 99.72% 的高碳石墨。

碱酸法生产的石墨质量分数偏低 (99.0%~99.9%), 但是技术可操作性强, 环保问题容易解决。因此, 碱酸法提纯为目前最佳的石墨提纯手段。开展改进碱酸法提纯技术及设备研究是天然石墨开发与应用亟待解决的问题。

2.3 氯化焙烧法

氯化焙烧法是在石墨中添加一定量的还原剂, 将石墨中杂质分解为金属氧化物, 如 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 等, 在一定高温 (通常 $1\ 100\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$) 并通入氯气的作用下, 这些氧化物转变为氯化物。由于氧化物的熔沸点较高, 而所形成的氯化物熔沸点较低, 汽化后使石墨纯度提高, 氧化物及氯化物熔沸点见表 1, 主要化学反应见式 (1)~式 (3)。



罗群^[34]在氯化焙烧法的基础上, 提出了盐酸-高温氯化联合法提纯石墨, 分别对酸浸和高温氯化工艺流程和参数进行了研究。当盐酸浓度 $1\ \text{mol/L}$ 、石墨盐酸质量比 $1:0.925$ 、酸浸时间 $2\ \text{h}$ 时, 可将石墨固定碳质量分数从 90% 提高到 92%。采用高温氯化法进一步提纯, 通过三个梯度升温 and 保温, 最终得到石墨固定碳的质量分数在 99.99% 以上。通过 XRD、SEM 表征得出, 经过高温氯化处理后的石墨中的杂质不断被去除, 石墨特征峰和表面形貌没有明显改变。周社柱等^[35]将高温法与氯化焙烧法相结合, 提出了高温氟利昂纯化技术提纯石墨, 主要是利用氟

表 1 主要杂质熔沸点

Table 1 Melting and boiling points of main impurities

单位: $^\circ\text{C}$

化合物	熔点	沸点
SiO_2	1 713.0	2 230.0
Fe_2O_3	1 565.0	3 414.0
Al_2O_3	2 054.0	2 980.0
MgO	2 852.0	3 600.0
CaO	2 572.0	2 850.0
SiCl_4	-70.0	57.6
FeCl_3	306.0	316.0
AlCl_3	190.7	180.5
MgCl_2	714.0	1 412.0
CaCl_2	782.0	1 935.0

利昂 (R22) 高温分解产生氟气和氯气, 氟气具有强氧化性可去除石墨中的硼元素, 氯气可去除硅、铁、钙、镁等金属氧化物杂质。研究结果表明, 提纯后的石墨杂质含量最低可达到 1×10^{-6} 以下。将氯化焙烧法与高温法相结合, 不仅能提高石墨纯度, 还能够提高提纯效率和产出投入比。

氯化焙烧法工艺流程简单, 加工工序少, 提纯效率高, 石墨回收率高, 但是氯气具有毒性和强腐蚀性, 需严格设备密封和控制, 在操作过程中要做好安全防护措施。氯化焙烧法存在严重气体污染、设备腐蚀严重和氯气成本高等缺点, 限制了该方法的应用, 在石墨提纯实际生产中应用较少^[36]。

2.4 三种方法对比

表 2 展示了石墨化学提纯方法对比情况, 三种方法在各方面具有不同优势。氯化焙烧法需要使用氯气, 由于氯气的毒性和强腐蚀性, 此方法需要设备严格密封和控制, 且操作中危险性大, 在实际应用中较少。氢氟酸法提纯石墨能耗低、工艺简单, 但所用试剂对环境污染严重, 且废水不易处理, 环保成本较高^[37]。碱酸法是目前应用较广的一种方法, 也是

表 2 石墨化学提纯方法对比

Table 2 Comparison of chemical purification processes of graphite

提纯指标因素	氢氟酸法	氯化焙烧法	碱酸法
固定碳/wt%	99.00~99.98	98.00~99.50	99.00~99.90
收率	低	高	中
效率	高	高	低
能耗	低	高	中
设备	简单	复杂	简单
成熟度	中	中	高
污染度	高	高	中
成本	低	低	高

未来石墨提纯方法的主要发展趋势,但是碱酸法仍然存在一些问题,如碱熔焙烧温度较高,通常在500~900℃;碱熔后会有部分石墨残留,对设备造成腐蚀,影响设备使用寿命;酸液易挥发对环境造成污染。

为了解决上述问题,需要研究人员在碱酸法基础上不断改进。李继业等^[38]将三种提纯方法进行对比,发现氯化焙烧法的每吨产品的耗料成本比碱酸法低约900元,与氢氟酸法相比也略低,且石墨回收率均高于碱酸法和氢氟酸法。滕飞等^[39]研究碱浸因素对高压碱浸-常压酸浸法提纯石墨的影响,研究得出在相同的酸洗条件下,碱浸温度为200℃、碱浸时间为20 min、石墨与盐酸质量比为1:8时,鳞片石墨固定碳的质量分数达到99.93%。该研究表明高压碱浸联合常压酸浸法在提纯鳞片石墨过程中能量消耗少、药品消耗少、环境污染小、提纯效率高。张劲斌等^[40]采用碱酸-高温氯化联合法对天然鳞片石墨进行提纯,结果表明,碱酸法的最佳工艺条件:碱与石墨配比0.9、焙烧温度1000℃、水洗温度80℃、水洗时间80 min、盐酸溶液浓度1 mol/L、酸浸温度30℃、酸浸时间60 min;进一步采用高温氯化法(1500℃)提高石墨提纯效果,NH₄Cl与石墨质量比0.4时,样品石墨固定碳的质量分数达到99%以上。

3 其他提纯方法

浮选法、高温法、氢氟酸法、碱酸法和氯化焙烧法都是能够有效提高石墨纯度的方法,但是化学提纯法由于使用了大量的酸、碱等试剂,提纯后产生的废水对环境污染严重;物理提纯法中浮选法得到的石墨纯度较低,通常只作为提纯的第一步;高温法虽然可以获得高纯石墨,但是能耗成本高、对加热设备的要求较高,无法大规模生产。开发效率高、能耗低且环境友好的石墨提纯工艺是目前研究的重要方向。近几年,国内研究人员不断开发新的石墨提纯技术,如水热法、等离子体纯化技术等。宋春莲等^[41]针对大鳞片石墨提出了等离子体提纯技术,明确了反应技术路线,并分析了提纯过程中去除杂质的机理。主要工艺流程:采用纯度≥90%、粒径10~200 μm的石墨作为原料,在氮气气氛下300~500℃保温一段时间;然后注入化学活性物,并将混合物在真空条件下干燥;最终将混合物加入到一体炉内,启动放电等离子体系统,温度在1000~2000℃保温3~5 min,冷却后即得到提纯后的石墨。研究结果表明,等离子体法能够将石墨中的杂质有效去除,并且提纯后的石墨依然保留了大鳞片的结构。程月等^[42]对等离子体提纯技术进行研究,采用氩气电弧等离子体炬提纯大鳞片石墨,确定了反应最佳条件:当气流量

25 L/min、电流400 A、功率10 kW,电弧表面温度达到3350℃,可将石墨固定碳的质量分数由94.18%提高到99.21%。等离子体提纯技术与传统提纯方法相比,具有工艺流程简单、不需要长时间加热、不使用任何酸碱试剂、对环境污染小等优点。但是,对等离子体提纯系统仍需进一步研究,以将石墨固定碳的质量分数提高到99.9%以上。

水热法是指在密封的压力容器中,以水为溶剂,粉体经溶解和再结晶的制备材料方法。王三胜等^[10]提出了低温水热法对石墨进行提纯的技术,水热温度控制在80~180℃,最终在管式炉中焙烧即可获得固定碳质量分数达到99.93%的石墨。此方法不仅操作简便、对设备要求较低、反应温度低、成本低,而且可以有效去处石墨中的杂质,获得高纯度的石墨产品。

4 结论

目前,石墨材料的纯度已经成为制约石墨高技术产品工业化应用的重要因素,研究并不断改进现有的提纯技术,推动高纯石墨产业生产,对实现石墨资源的有效利用有十分重要的意义。未来石墨提纯领域的研究趋势主要集中在以下几个方面。

1)单一提纯方法的改进。无论是目前较成熟的碱酸法和氢氟酸法,还是氯化焙烧法与高温法,均存在一定的不足,对单一提纯方法在工艺流程、原材料使用、提纯设备及后续废水处理等方面的研究是十分必要的。

2)多种方法联合使用。采用单一的方法提纯均存在回收率较低、污染度高等问题。因此,两种方法或多种方法联合使用,降低成本的同时达到更高的纯度要求是未来研究的热点。

3)新型提纯方法研究。无论是物理提纯法还是化学提纯法都存在一定的不足,研发新的提纯方法是非常必要的,如水热法、等离子体纯化技术等方法,若要投入大规模生产仍需对其工艺流程及反应机理进行深入研究。

参考文献(References):

- [1] 王星,胡立嵩,夏林,等.石墨资源概况与提纯方法研究[J].化工时刊,2015,29(2):19-22.
WANG Xing, HU Lisong, XIA Lin, et al. Graphite resources and graphite purification methods research[J]. Chemical Industry Times, 2015, 29(2): 19-22.
- [2] 龙渊,张国旺,肖骁,等.石墨的提纯工艺进展及发展方向[C]//2017年中国非金属矿科技与市场交流大会,2017.
- [3] 肖骁,龙渊,刘瑜,等.石墨浮选精矿碱酸法制备高纯石墨[J].矿冶工程,2021,41(6):145-149.

- XIAO Xiao, LONG Yuan, LIU Yu, et al. Preparation of high-purity graphite with flotation concentrate using improved alkali-acid method[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(6): 145-149.
- [4] ALLAH D J, GIRMA W, AMHA B, et al. Mineralogical and petrographic analysis on the flake graphite ore from Saba Boru Area in Ethiopia[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30(5): 715-721.
- [5] LI J H, HOU S Y, SU J R, et al. Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it[J]. *Carbon*, 2019, 150: 552.
- [6] 张文斌, 魏丽丹, 刘美多, 等. 还原剂在碱酸法石墨提纯中除铁效果的研究[J]. *山西大学学报(自然科学版)*, 2017, 40(2): 336-340.
- ZHANG Wenbin, WEI Lidan, LIU Meiduo, et al. Study on the effect of reducing agent removing the iron cation in the graphite purification by the alkali acid method[J]. *Journal of Shanxi University*, 2017, 40(2): 336-340.
- [7] 袁韵茹, 张凌燕, 邱杨率, 等. 莫桑比克大鳞片石墨化学提纯试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8): 2600-2606.
- YUAN Yunru, ZHANG Lingyan, QIU Yanglyu, et al. Experimental study on chemical purification of flake graphite in Mozambique[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(8): 2600-2606.
- [8] INSIYANDA D, WIDODO H, KHAERUDINI D, et al. Preparation of graphite electrode waste/natural carbon black/polyvinylidene fluoride composites using liquid nitrogen cold quenching[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019(1): 12063.
- [9] 葛鹏, 王化军, 赵晶, 等. 加碱焙烧浸出法制备高纯石墨[J]. *新型炭材料*, 2010(1): 22-28.
- GE Peng, WANG Huajun, ZHAO Jing, et al. Preparation of high purity graphite by an alkaline roasting-leaching method[J]. *New Carbon Materials*, 2010(1): 22-28.
- [10] 王三胜, 王莹. 石墨提纯工艺研究进展综述和新技术展望[J]. *材料导报*, 2020, 34(S2): 1147-1151.
- WANG Sansheng, WANG Ying. Research progress and new technology prospect of graphite purification technology[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S2): 1147-1151.
- [11] 张谦, 文书明, 丰奇成, 等. 鳞片石墨的提纯工艺研究现状与展望[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(2): 392-397.
- ZHANG Qian, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Research status and prospect of flake graphite purification technology[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(2): 392-397.
- [12] 刘海营, 余悦, 刘伟鹏, 等. 某大鳞片石墨实验室选矿试验及中试验证[J]. *矿冶*, 2023, 32(1): 27-31, 37.
- LIU Haiying, YU Yue, LIU Weipeng, et al. The lab test research and pilot test validation of mineral processing technology for a large flake graphite ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2023, 32(1): 27-31, 37.
- [13] 凌振华, 蒋蔚华, 邵建兵, 等. 高温焙烧法制备高纯石墨的试验研究[J]. *非金属矿*, 2020, 43(1): 37-39.
- LING Zhenhua, JIANG Weihua, SHAO Jianbing, et al. Experimental study on preparation of high purity graphite by high-temperature roasting[J]. *Non-Metallic Mines*, 2020, 43(1): 37-39.
- [14] 聂春晨. 国内外石墨提纯进展述评[J]. *山东工业技术*, 2019(12): 207.
- NIE Chunchen. Review of progress in graphite purification at home and abroad[J]. *Shandong Industrial Technology*, 2019(12): 207.
- [15] 李吉辉, 侯诗宇, 宿家瑞, 等. 特大片鳞片石墨的分选及其制备的柔性石墨(英文)[J]. *新型炭材料*, 2019, 34(2): 205-210.
- LI Jihui, HOU Shiyu, SU Jiarui, et al. Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it[J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(2): 205-210.
- [16] 任晓聪. 石墨提纯工艺的研究进展[J]. *广州化工*, 2018, 46(3): 11-12, 22.
- REN Xiaocong. Research progress on graphite purification[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(3): 11-12, 22.
- [17] ALLAH D J, AMHA B, GIRMA W, et al. Purification, application and current market trend of natural graphite: a review[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 29(5): 671-689.
- [18] 张向军, 陈斌, 高欣明. 高温石墨化提纯晶质(鳞片)石墨[J]. *炭素技术*, 2001(2): 39-40.
- ZHANG Xiangjun, CHEN Bin, GAO Xinming. Epuration of scaly graphites by hightemperature graphitization[J]. *Carbon Techniques*, 2001(2): 39-40.
- [19] 刘孝天. 高纯人造石墨提纯工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [20] 刘长青, 高秀. 酸碱法提纯隐晶质石墨的试验研究[J]. *煤炭技术*, 2015, 34(9): 329-331.
- LIU Changqing, GAO Xiu. Experimental study on aphanitic graphite purification with acid and alkali method[J]. *Coal Technology*, 2015, 34(9): 329-331.
- [21] 李志远, 李国荣. 国内外石墨提纯技术的现状分析[J]. *中国高新技术企业*, 2013(1): 64-65.
- LI Zhiyuan, LI Guorong. Analysis of the current situation of graphite purification technology at home and abroad[J]. *China High-Tech Enterprises*, 2013(1): 64-65.
- [22] 姜芳, 宾晓蓓, 涂秉峰, 等. 盐酸-氢氟酸法纯化制备微晶石墨研究[J]. *炭素技术*, 2014, 33(5): 23-25.
- JIANG Fang, BIN Xiaobei, TU Bingfeng, et al. Hydrochloric acid-hydrofluoric acid purification method for the preparation of microcrystalline graphite[J]. *Carbon Techniques*, 2014, 33(5): 23-25.
- [23] 顾顺奇. 混合酸法提纯石墨工艺研究[J]. *科技与创新*, 2018(14): 91-92.
- GU Shunqi. Research on the process of purifying graphite using mixed acid method[J]. *Science and Technology & Innovation*, 2018(14): 91-92.
- [24] 徐华. 氟化物-盐酸提纯隐晶质石墨研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2014.
- [25] 周国江, 王浩, 王娇, 等. 基于加压酸浸工艺的天然石墨低氟提纯方法[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2022, 32(3): 345-350.
- ZHOU Guojiang, WANG Hao, WANG Jiao, et al. Low-fluorine purification method of natural graphite based on pressurized acid leaching process[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science & Technology*, 2022, 32(3): 345-350.
- [26] 谭旭升, 罗立群, 田金星, 等. 碱酸法纯化石墨试验研究[J]. *中国矿业*, 2015, 24(10): 137-140, 144.
- TAN Xusheng, LUO Liqun, TIAN Jinxing, et al. Research on alkali-acid process of graphite purification[J]. *China Mining Magazine*,

- 2015, 24(10): 137-140, 144.
- [27] 罗立群, 谭旭升, 田金星, 等. 碱酸法提纯天然石墨的纯化过程与杂质演变特性[J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 978-984.
- LUO Liqun, TAN Xusheng, TIAN Jinxing, et al. Purification and impurity evolution of natural graphite by alkali acid process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(6): 978-984.
- [28] 谭旭升. 碱酸法提纯石墨及除硅动力学研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [29] 刘玉海, 李海明. 碱酸法制备高纯石墨试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(5): 73-78.
- LIU Yuhai, LI Haiming. Experimental study on the preparation of high purity graphite by alkali-acid method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(5): 73-78.
- [30] 张著, 刘振楠, 胡亮, 等. 碱酸法提纯石墨试验研究[J]. 湖南有色金属, 2021, 37(1): 21-23.
- ZHANG Zhu, LIU Zhennan, HU Liang, et al. Study on the purification of graphite by alkaline-acid method[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 37(1): 21-23.
- [31] 刘振楠, 张著. 某浮选石墨精矿化学提纯探索试验研究[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(5): 23-27.
- LIU Zhennan, ZHANG Zhu. Experimental study on chemical purification of flotation graphite concentrate[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020, 36(5): 23-27.
- [32] 蒋应平, 李贺, 王海波, 等. 加压碱浸-常压酸浸提纯隐晶质石墨工艺[J]. 矿冶, 2019, 28(5): 69-73.
- JIANG Yingping, LI He, WANG Haibei, et al. High pressure alkaline and atmospheric acid leaching process for purification of aphanitic graphite[J]. Mining & Metallurgy, 2019, 28(5): 69-73.
- [33] 何志伟, 季海滨, 赵增典. 压块法提纯中碳鳞片石墨研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2016(3): 37-41.
- HE Zhiwei, JI Haibin, ZHAO Zengdian. Research on purification of medium-carbon graphite via fabricating graphite preforms[J]. Journal of Shandong University of Technology(natural science edition), 2016(3): 37-41.
- [34] 罗群. 盐酸-高温氯化联合法制备高纯石墨的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
- [35] 周社柱, 聂婷婷, 张军彦. 石墨纯化技术研究分析[J]. 炭素技术, 2021, 40(5): 60-62.
- ZHOU Shezhu, NIE Tingting, ZHANG Junyan. Research and analysis of purification technology for graphite[J]. Carbon Techniques, 2021, 40(5): 60-62.
- [36] 郭润楠, 李文博, 韩跃新. 天然石墨分选提纯及应用进展概述[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6155-6172.
- GUO Runnan, LI Wenbo, HAN Yuexin. Progress on the separation, purification and application of natural graphite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6155-6172.
- [37] 杨家智, 周扬, 刘光, 等. 石墨提纯工艺的研究进展[J]. 炭素, 2021(3): 23-29.
- YANG Jiazh, ZHOU Yang, LIU Guang, et al. Research progress of graphite purification process[J]. Carbon, 2021(3): 23-29.
- [38] 李继业, 姚绍德. 用氯化焙烧法生产高碳石墨的研究[J]. 中国矿业, 1996, 5(3): 45-48.
- LI Jiye, YAO Shaode. Research on production of high-carbon graphite by chloridizing roast[J]. China Mining Magazine, 1996, 5(3): 45-48.
- [39] 滕飞, 曲涛, 戴永年. 碱浸因素对高压碱浸-常压酸浸法提纯石墨影响的研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2016, 41(1): 14-19.
- TENG Fei, QU Tao, DAI Yongnian. Research of effect of alkali leaching factors on graphite purification through high pressure alkali leaching-atmospheric pressure acid leaching[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2016, 41(1): 14-19.
- [40] 张劲斌, 罗英涛, 杨宏杰. 碱酸-高温氯化联合法提纯鳞片石墨研究[J]. 炭素技术, 2016, 35(5): 56-60.
- ZHANG Jinbin, LUO Yingtao, YANG Hongjie. Purification of flake graphite by alkaline-acid and high temperature chlorination combination method[J]. Carbon Techniques, 2016, 35(5): 56-60.
- [41] 宋春莲, 李金懋, 俞哲, 等. 大鳞片石墨等离子体纯化技术研究[J]. 黑龙江工业学院学报(综合版), 2021, 21(7): 61-69.
- SONG Chunlian, LI Jinmao, YU Zhe, et al. Study of purification technology of large scale graphite by plasma[J]. Journal of Heilongjiang University of Technology(Comprehensive Edition), 2021, 21(7): 61-69.
- [42] 程月, 俞哲, 李金懋, 等. 氩气电弧等离子体炬提纯大鳞片石墨研究[J]. 强激光与粒子束, 2021, 33(6): 185-194.
- CHENG Yue, YU Zhe, LI Jinmao, et al. Study on purification of flaky graphite by argon arc plasma torch[J]. High Power Laser and Particles Beams, 2021, 33(6): 185-194.