

石墨提纯工艺研究现状及进展

刘云鹏*

双鸭山市石墨产业规划发展服务中心，黑龙江 155100

摘要：石墨（Graphite）是自然界中广泛存在的一种结晶形碳，具有耐高温、导电及导热、润滑、耐腐蚀、可塑、抗热震等特性，广泛应用于冶金、医疗器械、核能、航空航天等领域。由于自然界中的石墨包含有多种杂质，只有提纯后形成的纯净品才可以被各行各业使用，所以提纯工艺研究成为热门议题。本文通过对现有研究成果进行梳理，从石墨分类及特性、石墨提纯工艺方法及优缺点两方面着手，总结石墨提纯工艺研究现状，为石墨产业前行与发展提供帮助。

关键词：石墨；分类及特性；提纯工艺

一、前言

石墨已经成为全球范围内具有重要战略价值的资源类非金属矿物，除了能够推动国民经济发展外在航空航天、军事领域亦占有举足轻重的地位^[1]。2018年我国已经为新型武装直升机配备了轻型的石墨烯装甲，使得中国成为全球首个将石墨烯装甲应用于军事领域的国家。尽管石墨自身的战略价值重大，但自然界中存在的石墨包含着众多的杂质，使其难以被直接应用，必须经过提纯处理方可使用。目前石墨提纯手段多样，各有优势却又存在着一定不足，而当前很少有涉及石墨提纯工艺研究现状及进展的综述性报道，故本文结合已有研究成果，对其作一综述，现内容如下。

二、石墨分类及特性

石墨具有多种工艺特性，而具体的工艺特性则是与石墨结晶形态具有密切的关联性，故根据石墨结晶形态将其分为以下三大类：

（一）致密结晶状石墨

此类石墨又被称之为块状石墨，能够被肉眼直接观察到，形成的结晶颗粒一般在0.1mm以上，比表面积多数处于0.1m²/g~1m²/g之间。致密结晶状石墨尽管致密度高但晶体排列无序，使其润滑性相对较低。在致密结晶状石墨中含碳量在60%以上，部分高品质的石墨矿含碳量可达98%左右。

（二）鳞片石墨

顾名思义鳞片石墨的结构形成呈鳞片状，形成的结晶直径为0.05mm~1.5mm。之所以会形成此种形态特点原因与石墨在高强度压力直接作用下变质有关。根据鳞片状大小又可以进一步细分为大鳞片石墨以及细鳞片石墨。鳞片石墨的含碳量较低，一般在2%~3%之间，品位最高的鳞片石墨含碳量亦不超过25%。由于鳞片石墨含碳量低，使其具有较好的可浮性，是目前自然界中已知的可浮性最好的矿石之一。通过对鳞片石墨进行反复磨选后即可以获得高品位石墨，其所具有的高可浮性、高润滑性以及高可塑性在工业领域中具有重要的应用价值。

（三）隐晶质石墨

表1 石墨分类及特性的比较

特性	致密结晶状石墨	鳞片石墨	隐晶质石墨
结晶形态	很好	较好	差
结晶直径	>0.1mm	0.05mm~1.5mm	<1μm
含碳量	≥60%，优质致密结晶状石墨矿可达98%	普遍为2%~5%，少部分可达25%左右	60%~85%，少部分隐晶质石墨可以达到90%以上
可浮性	良好	良好	差

此类石墨别称为微晶石墨或者是土状石墨，石墨晶体直径一般在1μm以下，比表面积集中于1m²/g~5m²/g之间，只有在电子显微镜下才可以直接观察到。由于隐晶质石墨结构形态呈土状，表面缺乏光泽，润滑性较鳞片石墨更差但品位普遍较高，含碳量一般在60%~85%左右，少部分隐晶质石墨可以达到90%以上，故在铸造领域较为常用。具体石

* 通讯作者：刘云鹏，1989年1月，男，汉，辽宁开原人，现任双鸭山市石墨产业规划发展服务中心初级科员，全日制本科。研究方向：石墨提纯。

墨分类以及特性的比较见表1。

三、石墨提纯工艺方法及优缺点

目前航空航天、军事领域、科技领域等所使用的石墨含碳量>99.99%，而无论是致密结晶状石墨、鳞片石墨还是隐晶质石墨均不满足此点要求，所以对其进行提纯以形成高纯石墨后才能够被各行各业所使用。高纯石墨具有耐高温、耐腐蚀、抗热震、润滑性高等优点，已经成为我国石墨产业发展的重要前行方向^[2]。以往所用的高纯石墨一般工艺流程见图1所示。

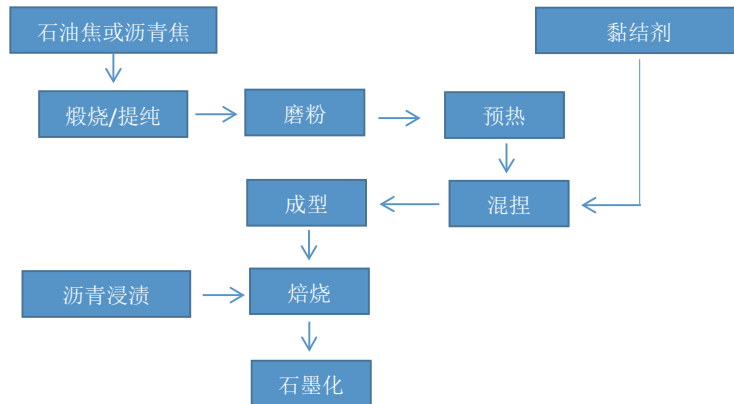


图1 高纯石墨一般工艺流程

要想生产处高纯石墨，原料必不可少，包括骨料、黏结剂、浸渍剂三种。骨料一般为石油焦或沥青焦，石油焦一般情况下灰分低于1%，在高温环境下容易石墨化且具有良好的导电性以及导热性。沥青焦在相同石墨化温度下获得的高纯石墨电阻率虽然较石油焦高但机械强度更好。若无特殊要求生产的高纯石墨通常将石油焦与沥青焦联合应用以获得电阻率较低、机械强度好的成品。黏结剂以煤沥青为主，属于煤焦油蒸馏加工期间形成的产物。煅烧/提纯为包含有固体碳素的原料在高温加热下处理的一道工序，将内部结构中包含的杂质清除。磨粉是将煅烧/提纯后形成的固体材料做进一步处理，使其粒度均匀一致。混捏是将粒度较小的石墨与黏结剂进行混捏以促使石墨能够均匀分布。成型则是形成固定的形态。焙烧是对成型之后的碳素制品做进一步处理，促使使用的黏结剂碳化，形成黏结剂焦。浸渍是利用熔融沥青填充至焙烧后形成的碳素制品内部，促使微小气孔被彻底填充封闭，提高碳素制品的导电率、机械强度以及抗腐蚀性。石墨化是通过高温处理以将热力学不稳定的非石墨质碳转化为石墨质碳。

在整个高纯石墨一般工艺流程中提纯位于首要位置，对最终形成的高纯石墨质量具有直接影响。随着科学技术的快速发展，目前石墨提纯工艺多样，具体包括以下几种：

（一）浮选法

除了隐晶质石墨外致密结晶状石墨、鳞片石墨均具有良好的可浮性，浮选法正是一种基于此种特性的提纯方法^[3]。主流的浮选法以多段流程为主，即：1次粗选+1次扫选+4次~6次精选。浮选所使用的捕收剂为煤油，整个提取工艺需要使用的煤油量约为每吨100g~200g。起泡剂为松醇油或者是丁醚油，用量标准均为每吨50g~200g。将致密结晶状石墨、鳞片石墨进行粗选，排除包含的能够被肉眼可见的杂质，初步提高石墨品位。随后进行扫选，此阶段主要目的在于将直径在1 μ m的杂质去除，在粗选基础上进一步提高含碳量。随后进行精选，次数以4次~6次为主。若提纯使用的设备精度高，则精选4次后基本上就可以将含碳量提高至90%左右，反之，设备精度低时可以临时增加精选次数以最大程度上提高含碳量。由于浮选法充分利用了石墨自身特性，所使用的设备技术含量相对较低，故提纯的成本相对较低且对于能耗的需求低，具有良好的经济性，使其成本优势明显，但浮选法无法将夹杂在石墨中的微量元素化合物清除，所以提纯后的石墨含碳量最高不超过95%，无法满足高品位石墨的制备所需。

（二）碱酸法

碱酸法由碱熔过程以及酸浸过程组成。碱熔过程在高温环境下进行，将处于熔融状态的石墨中包含的酸性杂质清除，其杂质以含硅成分为主，包括硅酸盐、硅铝酸盐、石英等，在发生化学反应后形成可溶性盐，如铁离子与3个氢氧根离子结合形成氧化亚铁；铝离子与3个氢氧根离子结合形成氢氧化铝；钙离子与2个氢氧根离子相结合形成一氧化钙；镁离子与2个氢氧根离子结合形成一氧化镁等^[4]。利用洗涤将可溶性盐从石墨之中去除，实现初步提高含碳量的目的。酸浸过程则是利用酸性物质与金属氧化物之间能够产生化学反应的原理进行的提纯。碱熔过程去除的杂质以酸性

为主，对于偏碱性的金属氧化物清除效果不佳，故在碱熔过程完成后实施酸浸过程，促使其形成可溶性盐后再予以洗涤处理即可以清除，包括硅酸钠与盐酸发生化学反应形成氯化钠和硅酸；氧化亚铁与盐酸发生化学反应后形成氧化铁和水；氢氧化钙与盐酸发生化学反应后形成氯化钙以水；氢氧化镁与盐酸发生化学反应后形成氯化镁与水等^[5]。由于石墨具有化学性能稳定的特点，所以无论是碱熔是酸浸均不会影响其品质，对提纯效果起到了良好的保护作用。碱酸法在我国石墨产业中应用十分普遍，已经成为重要的提纯方法之一，具有投资少、碳含量高等特点，使用的设备简单且具有较高的通用性，成本得到了有效控制，但其能源消耗大，酸碱溶液容易对设备形成腐蚀。

(三) 氟酸法

氟酸是一种强酸物质，而石墨耐酸性好，利用氟酸进行提纯可以和杂质发生化学反应并形成可溶性物质以及挥发物，通过洗涤即可以去除，再经过脱水、烘干等处理即可以获得高品位的石墨^[6]。其所清除的杂质包括氧化钠、氧化钾、氧化硅、氧化铝等，在与氢氟酸混合后即可以形成氟化钠、氟化钾、四氟化硅、氟化铝以及水等，其中四氟化硅属于剧毒、无色、不燃烧的压缩气体，其余均为固体。此外，石墨中包含的微量元素与氢氟酸发生化学反应后可以形成相应的沉淀物，如氟化钙、氟化镁、氟化铁等。氟酸法能够获得含碳量99%~99.99%的高纯石墨，并且强酸对高纯石墨的性能的影响更小，使其生产的产品品位处于较高水平^[7]。然而，强酸属于剧毒物质，形成的沉淀物或者是气体亦具有剧毒，对于周围环境的破坏性大。

(四) 氯化焙烧法

该提纯方法是石墨与还原剂相混合，于特定设备中进行高温处理，促使有价金属离子与石墨相分离，形成气相或者是固相产物，再经过洗涤清除^[8]。氯化焙烧法处理的杂质以氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝为主，高温处理下形成氧化物并与注入的氯气有积结合，化学反应下转化为氯化物后汽化逸出。此种提纯方法对于能源的消耗小，提纯效率可以达到98%，但氯气亦具有一定毒性，对周围的环境造成的破坏和污染较为严重。

(五) 高温法

自然界中存在的石墨熔点高达3800℃~3900℃，是目前已知熔沸点最高的物质之一，而其所含有的各种杂质熔沸点均远低于石墨，所以，基于石墨与杂质熔沸点差异衍生出了高温提纯工艺^[9]。在提纯工作中将石墨置于特殊设计的设备之中持续加热至2700℃时杂质就会被气化并主动与石墨分离，通过专用管道逸出后即可以实现石墨提纯目的，最终形成的高纯石墨含碳量>99.99%^[10]。但是，高温法需要专门设计设备，前几种提纯方法所用设备无法满足使用所需，故需要投入巨额资金研发相应设备，导致提纯成本高昂。

以上五种提纯方法及特征的对比见表2。

表2 五种提纯方法及特征的对比

提纯方法	设备要求	含碳量	优点	缺点
浮选法	设备简单	80%~90%，最高不超过95%	能耗需求小，提取成本低廉	含碳量低
碱酸法	设备简单、通用性好	99%~99.99%	一次性投资少，石墨含碳量高	能耗需求大，提纯工序多，设备容易受到腐蚀而缩短寿命，耗水量大
氟酸法	设备简单	99%~99.99%	提纯流程简单，成本低廉	提纯过程中容易产生有毒物质，对周围环境带来的污染严重
氯化焙烧法	设备复杂	98%	能耗需求小、提纯效率高	提纯复杂，含碳量相对较低且提纯的稳定性差，使用的氯气具有较高的毒性，容易对周围环境造成破坏和污染
高温法	需专门设计	>99.99%	石墨含碳量高	提纯成本高昂，使用的设备不具有通用性，资金需求量大

四、小结

综上所述，石墨所具有的耐高温、导电及导热、润滑、耐腐蚀、可塑、抗热震等特性使其在冶金、医疗器械、核能、航空航天、军事等领域中得到了广泛应用，并被全球视作是极具战略价值的资源类非金属矿物。提纯是获得高纯石墨的重要环节，目前采用的提纯工艺和方法包括浮选法、碱酸法、氟酸法、氯化焙烧法、高温法5种，浮选法获得的石墨含碳量最低，高温法含碳量最高，碱酸法、氟酸法、氯化焙烧法介于其中，但是后三种方法均会对周围生态环境带来一定破坏，使其推广使用受到较大限制，在我国环保工作不断推进下越发难以满足石墨提纯所需。高温法并不会对周围环境造成污染且提纯效果最佳，所以，围绕该方法展开更为深入的研究将成为石墨产业发展的重要方向。

参考文献:

- [1]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,2018,7(5):73-78.
- [2]段佳琪,孙红娟,彭同江.超声-混酸法提纯微晶石墨[J].非金属矿,2017,2(1):58-61.
- [3]张鹏羽,欧乐明,曾令明,等.隐晶质石墨浮选脱硫试验研究[J].中国矿业,2018,27(1):143-147.
- [4]蒋应平,李贺,王海北,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.
- [5]杨森,杨绍斌,任瑞晨,等.混酸提纯工艺对微晶石墨结构及电性能的影响[J].非金属矿,2019,42(1):4-6.
- [6]任晓聪,张光旭.硫酸-氢氟酸分步法提纯石墨的工艺研究[J].非金属矿,2017,40(3):68-70.
- [7]岑对对,张韬,于阳辉,等.黑龙江某石墨矿石大鳞片石墨回收及提纯试验研究[J].金属矿山,2018,8(6):89-93.
- [8]张冬,孙红娟,彭同江,等.氧化-离心法提纯微晶石墨及其机理[J].材料导报,2018,32(12):2051-2056.
- [9]顾顺奇.不同方法提纯石墨技术经济分析对比[J].山东工业技术,2018,15(18):39.
- [10]赵建民.连续式高温反应石墨提纯装备与工艺[J].科学技术创新,2018,18(19):188-189.