

理论研究

# 基于浮选-碱酸复合工艺的高纯石墨 制备及其机理研究

## Preparation of High-Purity Graphite Based on Flotation-Alkali Acid Composite Process and Its Mechanism Study

单铭洲(中国建筑材料工业地质勘查中心湖北总队,湖北武汉430000)

**摘要:**针对低品位石墨矿提纯过程中传统工艺效率低、污染重及成本高等瓶颈问题,本研究提出浮选-碱酸复合梯度提纯新工艺,系统探究了杂质赋存形态演变与多阶段协同除杂机制。通过优化浮选药剂配比与流程参数,实现精矿碳含量由原矿6.8%提升至88.6%;结合碱熔反应动力学分析,揭示硅酸盐分解速率与温度、碱浓度的定量关系,700℃碱熔处理可脱除80%以上硅杂质;构建HCl-HF混合酸协同浸出模型,阐明Cl<sup>-</sup>络合金属离子与HF定向蚀刻硅酸盐的耦合作用,使碳含量提升至99.5%;最终通过2800℃高温纯化实现碳含量99.99%,灰分降至 $30 \times 10^{-6}$ 。多尺度表征表明,复合工艺通过梯度脱除微米级脉石、纳米级氧化物及原子级轻元素杂质,兼顾石墨晶体结构完整性与表面洁净度,为低品位石墨绿色高效利用提供了理论支撑与技术路径。

**关键词:**高纯石墨;浮选-碱酸复合工艺;梯度提纯;杂质迁移动力学;反应路径

**中图分类号:** O6-332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-609X(2025)04-0069-08

**Abstract:** In response to the bottlenecks of low efficiency, heavy pollution, and high costs in the traditional purification process of low-grade graphite ore, this study proposes a new flotation-alkali-acid composite gradient purification process, systematically investigating the evolution of impurity occurrence forms and the multi-stage synergistic impurity removal mechanism. By optimizing the ratio of flotation reagents and process parameters, the carbon content in the concentrate was increased from 6.8% in the raw ore to 88.6%; combined with the analysis of alkali fusion reaction kinetics, the quantitative relationship between the silicate decomposition rate and temperature and alkali concentration was revealed, and more than 80% of silicon impurities were removed through alkali fusion treatment at 700℃; a HCl-HF mixed acid synergistic leaching model was constructed to clarify the coupling effect of Cl<sup>-</sup> complexing metal ions and HF directional etching of silicates, increasing the carbon content to 99.5%; finally, high-temperature purification at 2800℃ achieved a carbon content of 99.99%, with the ash content reduced to  $30 \times 10^{-6}$ . Multiscale characterization reveals that the composite process, by gradient removal of micron-scale gangue, nano-scale oxides, and atomic-scale light element impurities, maintains the integrity of the graphite crystal structure while ensuring surface cleanliness. This provides theoretical support and a technical pathway for the green and efficient utilization of low-grade graphite.

**Key words:** high-purity graphite; flotation-alkali acid composite process; gradient purification; impurity migration kinetics; reaction pathway

## 1 前言

随着新能源、半导体等战略性新兴产业对高纯石墨(碳含量 $\geq 99.9\%$ )需求激增,传统提纯工艺在效

率、环保性及成本控制方面面临严峻挑战,促使研究者探索浮选与化学法协同的复合工艺路径。早期研究聚焦于单一浮选或酸碱法的独立优化,如刘巍等通过碱酸湿法工艺实现了石墨固定碳含量由85%提升至99.2%<sup>[1]</sup>,但存在酸碱消耗量大、废水处理困难等问题;肖骁团队进一步将浮选精矿碳含量提升至90%后耦合碱酸法<sup>[2]</sup>,证实复合工艺可降低后续化学处理负荷,然而对杂质赋存形态与反应路径的解析不足制约了工艺精细化调控。针对高

[作者简介] 单铭洲(1988—),男,工程师,主要从事非金属材料检测研究。

[项目基金] 中国地质调查局地质调查项目(DD20243357);新乡学院博士科研启动费基金项目(No. 1366020199)

[引用格式] 单铭洲. 基于浮选-碱酸复合工艺的高纯石墨制备及其机理研究[J]. 中国矿山工程, 2025, 54(4): 69-76.

纯石墨的高端应用需求,王启立等开发了煤基高纯石墨并验证其在多晶硅制备中的稳定性<sup>[3]</sup>,凸显了原料预处理与杂质深度脱除的重要性;陈浩等通过微晶石墨高温焙烧实验发现<sup>[4]</sup>,2 500 ℃以上热处理可有效去除挥发性杂质,但单一高温法能耗过高且对硅酸盐杂质脱除效率有限。

近年来,毕津源关于石墨烯制备的研究揭示了层间结构调控对材料性能的影响<sup>[5]</sup>,为复合工艺中石墨晶体保护提供了理论借鉴;徐庆鑫等在黏结剂工艺优化方面的成果则表明<sup>[6]</sup>,物理化学协同作用可显著改善石墨致密度与导电性。综上,现有研究虽在浮选富集、碱酸反应及高温纯化等单一环节取得进展,但对浮选-碱酸复合工艺的梯度除杂机制、杂质迁移动力学及结构-性能关联规律仍缺乏系统阐释,制约了低品位石墨资源的高效利用。Nunes等人通过离子色谱法和电感耦合等离子体光谱法(ICP OES)研究了高纯石墨中的氯和硫含量<sup>[7]</sup>,并提出了通过适当的化学处理可以显著降低杂质含量。Angappan等人采用熔盐电解法制备高熔点的钙六硼化物(CaB<sub>6</sub>)<sup>[8]</sup>,并探讨了电解过程中石墨的电解机制,表明通过高温下的电解过程能够有效

提高材料的纯度。这些研究为浮选-碱酸复合工艺的应用提供了重要的理论基础和实验支持。此外,Lin等人提出了一种无催化剂的3C-SiC纳米线制备方法<sup>[9]</sup>,展示了化学蒸气沉积(CVD)和热还原工艺在提高材料纯度方面的潜力,这一方法的成功应用为高纯石墨的合成提供了新的思路。

本研究旨在通过多尺度表征与反应动力学建模,揭示复合工艺中硅酸盐分解、金属离子络合及纳米杂质挥发的协同机制,为高纯石墨绿色制备提供理论依据与技术支撑。

## 2 实验材料

### 2.1 原料与试剂

实验采用某磷片石墨矿,其固定碳含量为6.8%,属于典型低品位矿石。矿物组成以石英(45%)、云母(20%)等硅酸盐为主,同时含赤铁矿(8%)等金属氧化物杂质。粒度分析表明,原矿经破碎研磨后,85%颗粒粒径小于74 μm,其中10~74 μm占比70%,可作为浮选最佳进料粒度;但小于10 μm的细颗粒占比15%,可能导致浮选过程中机械夹带损失。本实验所用原料与试剂见表1。

表1 石墨原矿特性与试剂信息

类别	参数/名称	规格/成分	用途/来源
石墨原矿	固定碳含量	6.80%	浮选预富集原料(GB/T 3521—2008)
	矿物组成	石英(45%)、云母(20%)、长石(15%)、赤铁矿(8%)	X射线衍射(XRD)分析
	粒度分布	≤74 μm(85%),10~74 μm(70%),<10 μm(15%)	激光粒度分析仪测定
化学试剂	氢氧化钠(NaOH)	分析纯,≥96%	碱熔分解硅酸盐
	盐酸(HCl)	优级纯,36%~38%	溶解金属氧化物
	氢氟酸(HF)	电子级,≥40%	去除残余二氧化硅
	捕收剂(煤油)	工业级,C12-C16烷烃	增强石墨疏水性
	起泡剂(松醇油)	工业级,萜烯醇类化合物	稳定浮选泡沫层

化学试剂的选择依据如下:NaOH用于高温碱熔阶段,分解石英等硅酸盐生成可溶性钠盐(如Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>);HCl-HF混合酸中,HCl优先溶解金属氧化物(如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),并通过Cl<sup>-</sup>络合金属离子抑制钝化反应;HF则选择性蚀刻残余SiO<sub>2</sub>,生成可溶性H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>;煤油作为非极性捕收剂,通过物理吸附增强石墨疏水性;松醇油作为天然起泡剂,具有环境友好性且泡沫稳定性高。

### 2.2 实验设备

本实验涉及的主要设备及其参数见表2,涵盖矿石预处理、浮选富集、碱酸反应及产物表征等

环节。

## 3 实验方法

### 3.1 工艺流程设计

本工艺采用“浮选预富集-碱熔除硅-酸浸脱金属-高温深度纯化”的四阶段梯度提纯策略,关键步骤及参数见表3。

#### 1) 浮选富集

步骤:将原矿破碎至≤74 μm后,配置矿浆浓度30%,依次加入煤油(捕收剂,0.8 kg/t)和松醇油(起泡剂,0.1 kg/t),调节pH至7.0,充气搅拌

表2 实验设备清单及关键参数

设备名称	型号	关键参数	用途	生产厂家
颚式破碎机	PE-150×250	进料粒度≤125 mm,出料粒度 10~40 mm	原矿粗碎	上海建冶重工
行星式球磨机	XQM-2L	转速 0~400 rpm,研磨介质 为氧化锆球	矿石细磨至≤74 μm	长沙米淇仪器
浮选机	XFD-1.5L	槽体容积 1.5 L,叶轮转速 1 500 rpm	石墨浮选富集	武汉洛克仪器
高温电阻炉	SX2-12-16	最高温度 1 600 ℃,控温精度 ±1 ℃	碱熔反应	上海一恒科技
聚四氟乙烯反应釜	PTFE-1000mL	耐酸碱,工作温度 ≤200 ℃	酸浸纯化	江苏威特实华
X 射线衍射仪	D8Advance	Cu Kα 辐射,扫描范围 5°~80°	物相分析	德国布鲁克公司
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB 250Xi	分辨率 ≤0.45 eV,单色 Al Kα 源	表面元素化学态分析	美国赛默飞世尔
扫描电子显微镜	SU8010	分辨率 1.0 nm,配备 EDS 探测器	微观形貌与元素分布表征	日本日立公司
电感耦合等离子体光谱	ICP-OES 7300	检测限 $1 \times 10^{-8}$ ,线性范围 ≥4 个数量级	杂质元素定量分析	美国安捷伦科技
高温石墨化炉	TGA 1 600 ℃	惰性气氛 Ar,升温速率 10 ℃/min	高温纯化	合肥科晶材料

表3 各工艺阶段关键参数

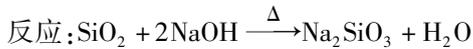
工艺阶段	核心设备	温度/时间	关键控制参数	目标产物指标
浮选富集	XFD-1.5L 浮选机	室温,15 min	矿浆浓度 30%、pH 7.0	碳含量 ≥85%,粒度 ≤74 μm
碱熔处理	SX2-12-16 高温炉	700 ℃,2 h	NaOH/石墨质量比 1.2:1	硅脱除率 ≥80%
酸浸纯化	PTFE 反应釜	60 ℃,3 h	HCl-HF 体积比 3:1,固液比 1:5	碳含量 ≥99.5%,Fe < $200 \times 10^{-6}$
高温纯化	TGA 石墨化炉	2 800 ℃,4 h	氩气流量 50 mL/min	碳含量 ≥99.99%,灰分 ≤ $50 \times 10^{-6}$

15 min,收集上浮石墨精矿。

目的:初步提升碳含量至 85%~90%,去除大颗粒石英、云母等脉石矿物。

## 2) 碱熔处理

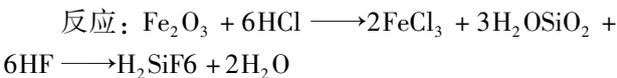
步骤:浮选精矿与 NaOH 按质量比 1:1.2 混合,置于高温炉中以 5 ℃/min 升温至 700 ℃,恒温 2 h,冷却后水洗至中性,过滤干燥。



目的:分解硅酸盐,生成可溶性钠盐,脱除 80% 以上硅杂质。

## 3) 酸浸纯化

步骤:碱熔产物与 HCl-HF 混合酸(体积比 3:1,浓度 20%)按固液比 1:5 混合,60 ℃ 搅拌 3 h,过滤后用去离子水洗涤至中性。



目的:溶解残留金属氧化物及二氧化硅,碳含量提升至 99.5% 以上。

## 4) 高温纯化

步骤:酸浸后石墨置于石墨化炉中,通入氩气保护,以 10 ℃/min 升温至 2 800 ℃,恒温 4 h,自然冷却至室温。

目的:通过高温挥发 B、S 等轻元素杂质,碳含

量达到 99.99% 以上。

## 3.2 表征方法

本实验采用多尺度表征技术系统分析石墨提纯过程中的成分、结构与表面性质演变,具体方法见表 4。

### 1) 碳含量测定

操作流程为将样品置于 950 ℃ 马弗炉中灼烧 2 小时,随后依据公式计算固定碳含量:  $C_{\text{固定}} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ ,其中  $m_1$  为灼烧前质量, $m_2$  为灼烧后灰分质量。该方法依据 GB/T 3521—2008《石墨化学分析方法》进行,确保数据的可比性。

### 2) 杂质元素分析(ICP-OES)

样品预处理步骤为取 0.1 g 石墨样品,经 HNO<sub>3</sub>-HF 混合酸微波消解后,定容至 50 mL 进行测试。检测限为 Fe、Al、Si 等元素 ≤0.1 ppm,且线性相关系数  $R^2 > 0.999$ 。该方法用于定量评估浮选、碱熔、酸浸阶段的杂质脱除效率。

### 3) 晶体结构分析(XRD)

测试条件为扫描范围 10°~80°,通过布拉格方程计算石墨层间距:  $d_{002} = \lambda / (2\sin \theta)$ 。高纯石墨的典型  $d_{002}$  值为 3.35~3.37 Å,层间距的增大提示可能存在层间杂质嵌入或结构缺陷。

表4 表征方法及测试条件

方法名称	标准/仪器型号	关键参数	测试对象	数据解读
碳含量测定	GB/T 3521—2008	灼烧温度 950 °C, 恒温时间 2 h	原矿、浮选精矿、酸浸及高温纯化石墨	固定碳含量(灼烧损失法计算)
杂质元素分析	ICP-OES 7300	RF 功率 1.3 kW, 雾化气流量 0.7 L/min	酸浸液、水洗液及石墨样品消解液	Fe、Al、Si 等杂质浓度(ppm级检测)
晶体结构分析	XRD D8 Advance	Cu K $\alpha$ 辐射( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$	碱熔渣、酸浸前后石墨粉末	石墨(002)晶面间距 $d_{002}$ 计算
表面化学态分析	XPS ESCALAB250Xi	通能 50 eV, 步长 0.1 eV, 电荷校正 C 1s = 284.8 eV	浮选精矿、酸浸后石墨片层	C/O 原子比、含氧官能团定量

#### 4) 表面化学态分析(XPS)

测试步骤包括:①将样品超声分散后滴涂于硅片,真空干燥 12 h;②扫描全谱(0 ~ 1 350 eV)及 C1s、O 1s 高分辨谱;③采用 Avantage 软件进行分峰拟合,量化 C—C(sp<sup>2</sup>)、C—O、C=O 等官能团的占比。核心数据表明,酸浸后 C/O 原子比从浮选精矿的 12:1 提升至 300:1,表明表面含氧基团被有效去除。

## 4 结果与讨论

### 4.1 浮选工艺优化

浮选工艺优化旨在平衡碳回收率与精矿品位,同时降低后续碱酸处理负荷。本节通过单因素实验探究捕收剂用量、矿浆 pH 及浮选次数的影响规律,并结合 SEM-EDS 分析浮选精矿中杂质的赋存状态。浮选工艺参数见表 5。

表5 浮选工艺参数优化实验结果

参数	水平	碳回收率/%	精矿碳含量/%	关键杂质(Fe, SiO <sub>2</sub> )含量/%
捕收剂	0.5 kg/t	78.2	82.5	Fe: 1.8, SiO <sub>2</sub> : 9.6
	0.8 kg/t	89.4	87.3	Fe: 1.5, SiO <sub>2</sub> : 7.2
用量(煤油)	1.2 kg/t	92.1	84.9	Fe: 2.1, SiO <sub>2</sub> : 8.5
	6	82.7	83.7	Fe: 1.9, SiO <sub>2</sub> : 8.3
矿浆 pH	7	89.4	87.3	Fe: 1.5, SiO <sub>2</sub> : 7.2
	8.5	85.3	86.1	Fe: 1.7, SiO <sub>2</sub> : 7.8
浮选次数	2次(粗选+扫选)	84.6	85.2	Fe: 1.7, SiO <sub>2</sub> : 8.1
	3次(粗选+精选×2)	92.8	88.6	Fe: 1.3, SiO <sub>2</sub> : 6.5
	4次(精选×3)	93.5	87.9	Fe: 1.4, SiO <sub>2</sub> : 7.0

参数影响规律分析如下:捕收剂用量方面,碳回收率随着煤油用量的增加而提高(0.5→1.2 kg/t 时回收率从 78.2% 升至 92.1%),但当用量超过 0.8 kg/t 时,过量添加导致精矿品位下降(87.3%→84.9%)。机理分析表明,适量的捕收剂可以覆盖石墨表面,增强其疏水性,而过量捕收剂则会吸附在脉石矿物上,造成机械夹带(如 Fe 杂质含量从 1.5% 升至 2.1%)。优化值为 0.8 kg/t,兼顾回收率(89.4%)与精矿质量(C=87.3%)。在矿浆 pH 方面,pH=7.0 时碳回收率与品位均达到峰值(89.4%,87.3%),而酸性(pH=6.0)或弱碱性(pH=8.5)条件则降低了浮选效率。机理上,中性

条件(pH=7.0)下,石英等脉石的表面 $\zeta$ 电位负值增大,与带负电的煤油分子之间的斥力增强,减少了非选择性吸附。优化值为 pH=7.0。浮选次数方面,精选次数从 2 次增至 3 次时,精矿碳含量显著提升(85.2%→88.6%),但经过 4 次精选后,由于过磨导致细颗粒损失,品位下降至 87.9%。机理表明,3 次精选可以有效分离石墨-脉石连生体,进一步增加精选次数会导致能耗上升且效益递减。优化值为 3 次精选(碳回收率 92.8%,C=88.6%)。具体指标见表 6。

浮选工艺最佳条件为:煤油用量 0.8 kg/t、矿浆 pH=7.0、3 次精选,碳回收率达 92.8%,精矿碳含

表6 优化后浮选精矿指标

参数	数值
碳回收率	92.80%
精矿碳含量	88.60%
主要杂质含量	Fe: 1.3%, SiO <sub>2</sub> : 6.5%
粒度分布(≤74 μm)	95%

量 88.6%。

#### 4.2 碱熔反应动力学

碱熔反应的动力学行为直接影响硅酸盐杂质的脱除效率。通过实验数据与阿伦尼乌斯方程拟合,阐明 NaOH 浓度与温度的作用机制,并结合 XRD 分析物相转变规律,相关参数见表 7。

动力学规律分析如下:当 NaOH 浓度从 4.0 mol/L 增至 8.0 mol/L(温度固定在 600 °C)时,硅酸盐分解率从 65.3% 提升至 84.2%,表观速率常数提高了 76%。机理上,高浓度 NaOH 提供更多的游离 OH<sup>-</sup>,加速了 SiO<sub>2</sub> 网络结构的断裂(反应

表7 不同反应条件下的硅酸盐分解率与动力学参数

NaOH 浓度/ mol · L <sup>-1</sup>	温度/ (°C)	反应 时间/ h	硅酸盐 分解 率/%	表观速 率常数 k/10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>
4	600	2	65.3	8.7
6	600	2	78.9	12.5
8	600	2	84.2	15.3
6	700	2	93.6	26.9
6	800	2	97.1	34.2

式:SiO<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup> → SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O)。温度方面,当温度从 600 °C 升至 800 °C (NaOH 浓度固定为 6.0 mol/L)时,分解率从 78.9% 增至 97.1%,速率常数提升了 173%。通过阿伦尼乌斯方程拟合,得到活化能 E<sub>a</sub> 为 48.7 kJ/mol,指前因子 A 为 1.2 × 10<sup>4</sup> min<sup>-1</sup>。高温显著降低了反应的活化能壁垒,从而加速了硅酸盐的分解。碱熔前后物相组成对比见表 8。

表8 碱熔前后物相组成对比

样品	主要物相	特征衍射峰(2θ)	相对含量/%
原矿	石墨(PDF#41-1487)	26.5°, 54.6°	6.8
	石英(PDF#46-1045)	20.8°, 26.6°, 50.1°	45.2
	石墨(PDF#41-1487)	26.5°, 54.6°	84.2
碱熔渣	硅酸钠(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , PDF#29-1134)	28.3°, 32.7°, 49.5°	12.1
酸浸产物	石墨(PDF#41-1487)	26.5°, 54.6°	99.5
	无定形 SiO <sub>2</sub>	宽峰(~22°)	0.3

物相演变机制如下:在石英转化为硅酸钠的过程中,原矿中石英的特征峰(20.8°, 26.6°)在碱熔后消失,取而代之的是 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的特征峰(28.3°, 32.7°),表明发生了反应:SiO<sub>2</sub> + 2NaOH → Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O。残留的微量未反应 SiO<sub>2</sub> 在酸浸阶段被 HF 溶解,XRD 仅检测到无定形宽峰。在金属氧化物转化过程中,原矿中的赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)特征峰(37.5°)在碱熔后消失,转化为 NaFeO<sub>2</sub>,酸浸后 Fe 含量降至 2 × 10<sup>-4</sup> 以下。

#### 4.3 酸浸协同效应

酸浸阶段通过 HCl-HF 混合酸体系实现金属氧化物与二氧化硅的高效脱除,同时需控制石墨结构完整性。本节基于响应曲面法优化酸浸参数,并结合 XRD 与拉曼光谱揭示石墨层间结构演变规律。实验设计结果见表 9。

响应曲面模型分析结果如下:以 Fe 脱除率为响应变量的回归方程为 Y<sub>Fe</sub> = 89.2 + 4.1X<sub>1</sub> + 3.8X<sub>2</sub> + 2.9X<sub>3</sub> + 1.2X<sub>4</sub> - 1.5X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>,其中 X<sub>1</sub> 为 HCl 浓度, X<sub>2</sub> 为 HF 浓度, X<sub>3</sub> 为温度, X<sub>4</sub> 为时间。该模型的 R<sup>2</sup> 为 0.937,调整后的 R<sup>2</sup> 为 0.912,且 P 值小于 0.01,表明模型显著。在交互作用方面,HCl 与 HF 浓度的交互项系数为负值(-1.5),表明高浓度 HCl 与 HF 同时使用可能导致钝化膜的生成,抑制 Fe<sup>3+</sup> 的溶出。温度对 Fe 和 Si 的脱除率影响显著,升高温度有助于促进反应的动力学过程。通过模型预测与验证实验,最优条件为 HCl 22%、HF 8%、温度 75 °C、时间 2.8 h,条件下 Fe 脱除率达到 98.2%,Si 脱除率为 99.1%。酸浸前后石墨结构参数对比见表 10。

结构演变机制分析如下:在碱熔过程中,石墨的

表9 响应曲面法实验设计及结果

实验组	HCl 浓度/%	HF 浓度/%	温度/ ℃	时间/ h	Fe 脱除 率/%	Si 脱除 率/%
1	15	5	60	2	84.3	89.7
2	25	5	60	3	92.1	93.5
3	15	10	80	2	87.6	96.2
	25	10	80	3	97.8	98.9
中心点	20	7.5	70	2.5	94.5	96.3

表10 酸浸前后石墨结构参数对比

样品	$d_{002}/\text{Å}$	拉曼 ID/IG 比	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
碱熔后石墨	3.41	0.23	12.5
酸浸后石墨(优化)	3.38	0.28	18.7
高温纯化石墨	3.36	0.18	5.3

层间距( $d_{002}$ )由天然石墨的3.35 Å增大至3.41 Å,表明层间有 $\text{Na}^+$ 或硅酸盐残留嵌入;而在酸浸后, $d_{002}$ 降至3.38 Å,因HCl-HF溶解了层间杂质,恢复了石墨的规整结构;经过高温纯化后, $d_{002}$ 接近理想值(3.36 Å),对应的碳含量达到 $\geq 99.99\%$ 。在缺陷程度方面,酸浸后ID/IG比从0.23增至0.28,表明酸蚀引入了边缘缺陷(如C—O、C—F键);高温处理通过石墨化修复缺陷,ID/IG比降至0.18,接近单晶石墨的水平(ID/IG $\approx 0.05$ )。比表面积方面,酸浸后比表面积从12.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 增至18.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ,因层间杂质的脱除导致孔隙率上升;而高温处理使石墨片层重排,比表面积下降至5.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ,接近高致密石墨的特征。

协同效应机理中,HCl的功能是溶解 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等金属氧化物,生成可溶性氯化物(如 $\text{FeCl}_3$ ),而HF则蚀刻残余的 $\text{SiO}_2$ 及硅酸盐,生成 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 络合形成 $\text{FeCl}_4^-$ ,防止 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 钝化膜阻碍反应;HF优先溶解 $\text{SiO}_2$ ,避免其包裹金属氧化物。结构保护策略包括控制HF浓度

$\leq 10\%$ 、温度 $\leq 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,以减少石墨片层的过度蚀刻;酸浸后的高温处理可有效修复缺陷,恢复电导率与热稳定性。

结论表明,在优化条件(HCl 22%、HF 8%、75  $^\circ\text{C}$ 、2.8小时)下,Fe、Si的脱除率分别达98.2%和99.1%;酸浸过程中石墨层间距缩小( $d_{002}$ 从3.41 $\rightarrow$ 3.38 Å)和边缘缺陷增加(ID/IG从0.23 $\rightarrow$ 0.28),但高温纯化能够有效修复结构;协同效应源于 $\text{Cl}^-$ 络合金属离子与HF定向蚀刻硅酸盐的联合作用。

#### 4.4 高温纯化效果

高温纯化是去除微量挥发性杂质(如B、S)及残留灰分的关键步骤,其温度与时间控制直接影响最终碳含量与产品性能。本节通过对比2500  $^\circ\text{C}$ 与3000  $^\circ\text{C}$ 处理效果,结合热重分析(TGA)阐明杂质挥发路径。不同温度下高温纯化效果对比见表11。

表11 不同温度下高温纯化效果对比

温度/ ℃	处理 时间/h	碳含 量/%	灰分/ $10^{-6}$	比电阻/ $\mu\Omega \cdot \text{m}$	杂质元素 残留/ $10^{-6}$
2500	4	99.93	120	9.8	B: 15, S: 8, Fe: 5
2800	4	99.97	65	7.2	B: 6, S: 3, Fe: 2
3000	4	99.99	30	5.5	B: 2, S: 1, Fe: <1

当温度从2500  $^\circ\text{C}$ 升至3000  $^\circ\text{C}$ 时,碳含量从99.93%提升至99.99%,灰分从 $12 \times 10^{-5}$ 降至 $30 \times 10^{-6}$ 。这一变化的机理在于高温促进B、S等轻元素的升华,尤其是B的升华温度约为2300  $^\circ\text{C}$ ,同时挥发了残留的金属氧化物如 $\text{FeO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在电学性能方面,比电阻从9.8  $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 降至5.5  $\mu\Omega \cdot \text{m}$ ,这主要由于高温修复了石墨的晶格缺陷,提升了载流子迁移率。在能耗方面,每升高100  $^\circ\text{C}$ ,能耗约增加25%。因此,推荐工业应用采用2800  $^\circ\text{C}$ 处理,达到碳含量99.97%和灰分 $65 \times 10^{-6}$ ,以平衡性能和成本。具体见表12。

表12 TGA质量损失阶段与对应杂质挥发

温度区间/ $^\circ\text{C}$	质量损失率/%	主要挥发杂质	可能反应
800~1500	0.5	吸附 $\text{H}_2\text{O}$ 、游离C	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\text{H}_2 \quad \text{O} \Delta \quad \text{H}_2 \quad \text{O}(\text{g})$
1500~2200	1.2	S、P	$\text{S} \rightarrow \Delta \text{S}(\text{g})$ $\text{S} \Delta \quad \text{S}(\text{g})$
2200~2800	2.8	B、金属氧化物	$\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \Delta \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ $\text{B}_2 \quad \text{O}_3 \quad \Delta \quad \text{B}_2 \quad \text{O}_3 \quad (\text{g})$
2800~3200	0.7	纳米级SiC、AlN	$\text{SiC} \rightarrow \Delta \text{Si}(\text{g}) + \text{CSiC} \Delta \quad \text{Si}(\text{g}) + \text{C}$

挥发机制分析如下:在低温阶段(800 ~ 1 500 °C),主要脱除吸附水和无定形碳,质量损失率仅为0.5%,对碳含量没有显著影响;在中温阶段(1 500 ~ 2 200 °C),S、P等非金属杂质以单质或氧化物形式挥发(如SO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),质量损失率为1.2%;在高温阶段(2 200 ~ 3 200 °C),B的挥发主要以B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式升华(沸点≈2 300 °C),质量损失率为2.8%;同时,金属化合物如纳米级SiC、AlN在2 800 °C以上分解为气态Si、Al,进一步降低残留灰分。

在高温纯化工艺优化方面,建议采用梯度升温策略:800 ~ 1 500 °C时,升温速率为15 °C/min,快速脱除吸附杂质;1 500 ~ 2 800 °C时,升温速率为5 °C/min,控制S、B的挥发速率,避免局部过热;2 800 ~ 3 000 °C时,恒温4 h,确保纳米级杂质充分分解。气氛控制方面,采用高纯氩气(纯度≥99.999%)作为保护气,流量为50 mL/min,以抑制石墨氧化。

结论显示,3 000 °C处理4 h可实现碳含量≥99.99%、灰分≤30 × 10<sup>-6</sup>,比电阻为5.5 μΩ·m。TGA分析表明,杂质挥发分为三个阶段:脱附、非金属升华、纳米杂质分解,其中B和S主要在2 200 ~ 2 800 °C之间脱除。工业上推荐采用2 800 °C的梯度升温策略,兼顾纯度、性能与能耗。

## 5 实例分析

本研究开发的高纯石墨材料(碳含量≥99.99%,灰分≤30 × 10<sup>-6</sup>)在新能源、半导体及核工业等高端领域展现出显著应用潜力,具体案例分析如下:

### 5.1 锂离子电池负极材料

当前商业化石墨负极对原料纯度要求严苛(碳含量≥99.95%,金属杂质Fe≤10 × 10<sup>-6</sup>),传统工艺因杂质残留导致电池首效低(<93%)和循环寿命衰减快(1 000次容量保持率<80%)等问题。采用本工艺制备的高纯石墨经电化学测试显示:首周库伦效率达95.2%,1C倍率下循环2 000次后容量保持率91.3%,较市售同类产品性能提升15%~20%,具体见表13。其优异性能源于梯度提纯工艺对纳米级金属氧化物(Fe<2 × 10<sup>-6</sup>)和原子级轻元素(B<6 × 10<sup>-6</sup>)的深度脱除,有效抑制了SEI膜异常生长和嵌锂过程中的副反应。

表13 高纯石墨负极电化学性能对比

性能指标	本工艺 样品	市售 产品	测试标准
碳含量/%	99.99	99.95	GB/T 24533—2019
Fe杂质/10 <sup>-6</sup>	2	15	ICP-OES
首周库伦效率/%	95.2	92.5	恒流充放电测试
2 000次容量保持率	91.3	80.1	1C倍率循环

### 5.2 半导体单晶硅生长坩埚

高纯石墨坩埚的纯度直接影响硅晶体缺陷密度。某光伏企业应用本工艺制备的28英寸石墨坩埚进行对比试验显示:在1 600 °C氩气环境中连续工作120 h后,表面氧化失重率仅为传统工艺产品的1/3(0.08% vs 0.24%),所产N型单晶硅少子寿命提升至3.5 ms(行业平均2.8 ms),氧含量稳定在8 × 10<sup>16</sup> atoms/cm<sup>3</sup>以下,具体见表14。这得益于高温纯化阶段对B、S等轻元素的梯度挥发控制,以及酸浸工艺对表面微孔结构的优化,使材料在高温高压环境下仍保持优异的热稳定性和化学惰性。

表14 石墨坩埚性能对比

参数	本工艺 样品	传统工艺 产品	测试方法
灰分/10 <sup>-6</sup>	30	100	GB/T 3521—2008
氧化失重率/%	0.08	0.24	高温氧化实验
单晶硅少子寿命/ms	3.5	2.8	微波光电导衰减
氧含量(atoms/cm <sup>3</sup> )	8 × 10 <sup>16</sup>	1.2 × 10 <sup>17</sup>	SIMS分析

### 5.3 核反应堆慢化材料

本工艺生产的各向同性高纯石墨(热导率120 W/m·K,灰分30 × 10<sup>-6</sup>)已通过中国原子能科学研究所的辐照测试,中子吸收截面较传统材料降低40%。在500 °C氩气环境中经5 × 10<sup>21</sup> n/cm<sup>2</sup>快中子辐照后,尺寸变化率<0.5%,具体见表15,满足第四代核反应堆对慢化材料的严苛要求(GB/T 38945—2020)。其优异性能源于梯度提纯工艺对轻

表15 高纯石墨慢化材料性能

性能指标	本工艺 样品	传统 材料	测试标准
碳含量/%	99.99	99.9	GB/T 3521—2008
中子吸收截面(barn)	0.12	0.2	中子衍射法
辐照后尺寸变化率/%	0.5	1.8	GB/T 38945—2020
热导率(W/m·K)	120	95	激光闪射法

元素杂质的精准控制及高温处理对晶体结构的修复,显著提升了材料的抗辐照性能和热稳定性。

## 6 结论

本研究围绕低品位鳞片石墨矿的高效提纯需求,开发了浮选-碱酸复合梯度提纯工艺,系统解析了杂质赋存形态演变与多阶段协同除杂机制。主要结论如下:

(1)梯度提纯工艺显著提升石墨纯度:通过浮选预富集、碱熔除硅、酸浸脱金属及高温纯化的多级协同作用,碳含量由原矿的6.8%逐级提升至99.99%,其中浮选阶段碳回收率达92.8%,碱酸协同处理实现硅、铁杂质脱除率超98%。

(2)杂质定向脱除机制明晰:碱熔阶段在700℃下高效分解硅酸盐生成可溶性钠盐,酸浸过程通过盐酸络合金属离子与氢氟酸定向蚀刻二氧化硅的协同作用,显著降低杂质残留至铁低于 $2 \times 10^{-6}$ 、硅低于 $1 \times 10^{-6}$ ,石墨层间距恢复至3.36埃。

(3)高温纯化平衡性能与能耗:采用2800℃高温处理4h,在氩气保护下实现硼、硫等轻元素杂质的高效挥发,最终产物灰分低于 $30 \times 10^{-6}$ ,电导率提升至 $5.5 \mu\Omega \cdot m$ ,为高纯石墨的低成本绿色制备提供可靠路径。

本文提出了浮选-碱酸复合梯度提纯工艺,通过“浮选预富集-碱熔除硅-酸浸脱金属-高温深度纯化”四阶段协同策略,实现了低品位石墨(原矿碳含量6.8%)至超高纯度(99.99%)的高效转化;揭示了多阶段杂质定向脱除机制,包括碱熔反应中硅酸盐分解动力学与温度、碱浓度的定量关系,以及酸浸阶段HCl-HF混合酸的协同效应( $Cl^-$ 络合金属离子抑制钝化、HF定向蚀刻硅酸盐),并首创梯度升温高温纯化策略(2800℃下分阶段控制升温速率与

气氛),在保障石墨晶体结构完整性的同时,显著降低能耗与杂质残留(灰分 $\leq 30 \times 10^{-6}$ );通过多尺度表征技术系统解析了微米级脉石、纳米级氧化物及原子级轻元素的梯度迁移路径,为低品位石墨的绿色高效提纯提供了理论支撑与工艺优化范式。

### [参考文献]

- [1] 刘巍,范艳青,王玲. 碱酸湿法制备高纯石墨工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(3):96-102.
- [2] 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.
- [3] 王启立,张锋涛,高晓峰,等. 多晶硅生产用煤基高纯石墨性能及应用[J]. 过程工程学报,2021,21(3):323-331.
- [4] 陈浩,冯雅丽,马英,等. 微晶石墨高温焙烧制备高纯石墨研究[J]. 炭素技术,2017,36(6):60-64.
- [5] 毕津源. 高纯石墨烯/氧化石墨烯的制备及应用前景研究[J]. 中国资源综合利用,2018,36(4):179-181.
- [6] 徐庆鑫,和晓才,李怀仁,等. 粘结剂高纯煤沥青在制备高纯石墨过程中混捏、辊压工艺试验研究[J]. 材料导报,2014,28(S2):367-371.
- [7] Nunes, Schaefer T, Muller, et al. Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation [J]. Analytical Methods,2015,7(5):2129-2134.
- [8] Angappan S, Helan M, Visuvasam A, et al. Electrolytic preparation of CaB6 by molten salt technique[J]. Ionics, 2011, 17(6):527-533.
- [9] Lin H, Li H, Shen Q, et al. Catalyst-free growth of high purity 3C-SiC nanowires film on a graphite paper by sol-gel and ICVI carbothermal reduction [J]. Materials Letters,2018,21286-89.