

碱酸法提纯球形石墨试验研究^①

张文学¹, 邱杨率^{1,2}, 张凌燕^{1,2}

(1.武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070; 2.矿物资源与加工湖北省重点实验室, 湖北武汉 430070)

摘要: 针对石墨化学提纯过程中提纯纯度不高、碱酸用量大等问题,以萝北球形石墨为研究对象,研究球形石墨中杂质的赋存状态,开展碱酸法提纯试验研究,开发出负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯工艺。结果表明,负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯工艺的优化条件为:石墨在真空下静置 35 min、真空度 -0.15 MPa,加压搅拌时氢氧化钠浓度 40%、压力 0.19 MPa(加压温度 120 °C)、搅拌时间 40 min、氢氧化钠溶液与球形石墨的液固比 1.0 mL/g,焙烧过程中焙烧时间 120 min、焙烧温度 550 °C,酸浸时 HCl 浓度 2.5 mol/L、压力 0.16 MPa(酸浸温度 118 °C)、盐酸溶液与石墨的液固比 1.0 mL/g、酸浸时间 90 min,该条件下石墨提纯后固定碳含量由 95.35% 提升至 99.96%。

关键词: 球形石墨; 碱酸法; 酸浸; 碱焙烧; 石墨提纯

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.03.025

文章编号: 0253-6099(2025)03-0151-07

Purification of Spherical Graphite by Alkali-Acid Method

ZHANG Wenxue¹, QIU Yangshuai^{1,2}, ZHANG Lingyan^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: To address the issues of low purity and high consumption of alkali and acid during chemical purification of graphite, Luobei spherical graphite was taken to explore the occurrence state of impurities therein and to perform tests on its purification by alkali-acid method. A novel alkali-acid method was developed, which consists of stirring with alkali under negative-positive pressure and pressure acid leaching. This purification process is conducted in the following steps with the optimized conditions: firstly leave graphite in a vacuum for 35 min with vacuum degree of -0.15 MPa, and then stir for 40 min under pressure of 0.19 MPa at 120 °C by adding NaOH at a concentration of 40%, with NaOH solution and spherical graphite in a liquid-to-solid ratio of 1.0 mL/g; after 120 min roasting at 550 °C, acid leaching with HCl at a concentration of 2.5 mol/L is performed under pressure of 0.16 MPa at 118 °C for 90 min, with HCl solution and graphite in a liquid-to-solid ratio of 1.0 mL/g. As a result, the fixed carbon content in the purified graphite is up from 95.35% to 99.96%.

Key words: spherical graphite; alkali-acid method; acid leaching; alkali roasting; graphite purification

石墨作为一种重要战略矿产资源,因具有化学稳定性好、强度高、导电性好等优点被广泛应用于机械、电子、材料等领域。近年随着新能源行业的快速发展,锂离子电池需求量呈爆发式增长,作为锂离子电池四大组件之一的负极材料产量也急剧增加。相比于人造石墨负极材料,天然石墨负极材料具有成本低、安全性高、来源广泛等优点,其市场占比正在逐步提升^[1]。

球形石墨提纯是制作高性能天然石墨负极材料的重要一环,现有球形石墨提纯方法为氢氟酸法,主要原理是氢氟酸及其他种类的酸与石墨中杂质反应,生成可溶性物质或者挥发物,再通过洗涤将可溶性杂质从石墨中去除从而提高石墨的纯度^[2-4],该方法工艺简单、成本较低,但由于氟对环境危害较大,且含氟废水及废渣处理难度大,其发展受限。碱酸法也是石墨提纯的传

① 收稿日期: 2024-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902902)

作者简介: 张文学(2000—),男,云南楚雄人,硕士研究生,主要研究方向为非金属矿选矿及深加工。E-mail: 2118754958@qq.com

通信作者: 邱杨率(1987—),男,湖北汉川人,博士,副教授,主要研究方向为非金属矿选矿及深加工,矿物材料制备。E-mail: qiuyangshuai@whut.edu.cn

统方法,主要包括碱熔和酸浸两个过程:碱熔过程是将石墨和氢氧化钠混合均匀后,在高温下熔融态的氢氧化钠与石墨中杂质反应,生成可溶性化合物,再经洗涤从石墨中去除,碱熔洗碱过程对硅酸盐、硅铝酸盐、石英等杂质矿物的去除效果较好^[5-7];酸浸过程将经过碱熔焙烧后的石墨与酸混合搅拌均匀,酸将硅酸盐外的大部分杂质溶解,生成可溶性物质,经过洗涤从石墨中去除。虽然碱酸法工艺较氢氟酸法略复杂,但其废水只需进行中和处理即可达标排放或回用,具有较好的发展前景。碱酸法目前未推广使用的主要原因在于其提纯产品纯度不够高、碱酸用量大。本文对传统碱酸法工艺进行优化,提出了负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯新工艺,以求满足新能源领域对高纯石墨的需求,开发更环保、高效的石墨提纯技术。

1 试验

1.1 试验原料

以黑龙江萝北球形石墨为原料进行提纯试验。原料化学成分分析结果见表1,原料X射线衍射分析、粒度分布检测和扫描电镜观察结果见图1~3。

表1 原料化学成分分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical composition of raw materials %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Cl	CaO	TGC	LOI
1.46	0.74	0.63	0.165 7	0.009	0.032	95.35	96.95

由表1可知,球形石墨固定碳(TGC)含量为95.35%,烧失量(LOI)为96.95%,其他杂质成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃以及少量的K₂O、CaO等。

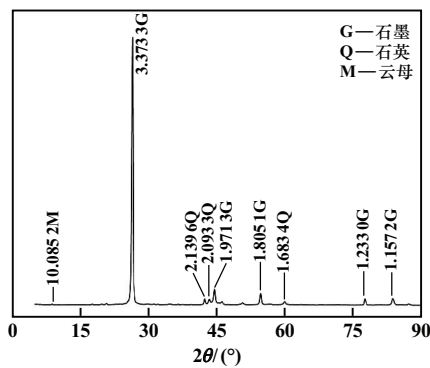


图1 球形石墨 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of spherical graphite

由图1可知,球形石墨原矿主要矿物组成为石墨、石英、云母。由图2可知,球形石墨原矿粒度较细, $D_{50} = 15.34 \mu\text{m}$ 。由图3可知,球形石墨球形较完整,

整体呈现为球形或类球形,从图3(b)可以看出球形石墨中有明显的杂质(图中方框内),说明部分杂质与球形石墨已解离,游离于球形石墨外部,但部分脉石矿物可能包裹于球形石墨内部。

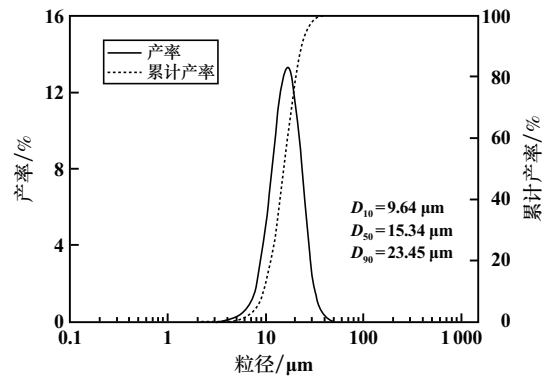


图2 球形石墨的粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of spherical graphite

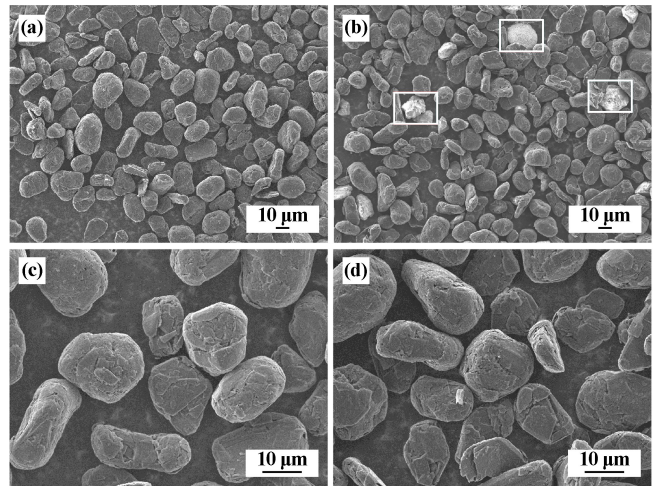


图3 球形石墨 SEM 照片

Fig.3 SEM images of spherical graphite

试验用试剂氢氧化钠、盐酸均为分析纯,购自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 试验仪器设备

主要仪器设备包括:高温箱式电阻炉、电子天平、双层不锈钢反应釜、鼓风干燥箱、单槽浮选机、恒温水浴锅、真空压滤机等。

1.3 试验方法

采用常规碱酸法提纯石墨原矿,工艺流程见图4。首先,将石墨与氢氧化钠固体混匀,然后焙烧一段时间,将焙烧后石墨水洗至中性,然后加入盐酸进行酸浸,酸浸完成后水洗至中性即得到提纯产品。

常规碱酸法提纯工艺产品纯度不高的主要原因是氢氧化钠与杂质反应不充分,为了提高氢氧化钠与杂质反应效率,增加氢氧化钠与杂质直接接触概率,对常

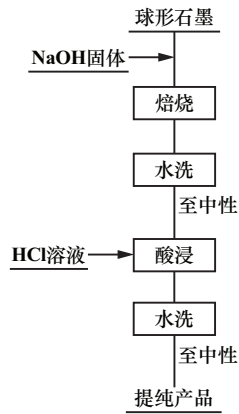


图4 常规碱酸法提纯工艺流程

Fig.4 Process flow diagram of traditional alkali-acid method

规碱酸法工艺进行优化:将氢氧化钠固体配制成为氢氧化钠溶液,溶液中的离子更容易进入石墨鳞片层间,有利于提高焙烧过程中的反应效率。在此基础上通过升温加压,强化碱液由石墨颗粒外部渗入颗粒内部石墨鳞片间,提高碱液与石墨层间包裹杂质接触概率,使反应更加彻底。同理,通过加压,使盐酸与球形石墨颗粒内部杂质接触更加充分,提高酸浸反应效率。

基于石墨与氢氧化钠固体难以混合均匀的问题,对传统碱酸法进行优化,开发了负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯工艺,主要工艺流程见图5。首先称取一定质量球形石墨置于反应釜内,抽真空后静置35 min,真空度 -0.15 MPa ,随后利用反应釜中负压吸入一定量氢氧化钠溶液,随后加压搅拌均匀后,将球形石墨与氢氧化钠混合浆料置于不锈钢坩埚中于马弗炉内进行焙烧,待焙烧完成后,将焙烧后物料水洗至中性,再进行加压酸浸,最后将酸浸后物料用去离子水清洗至中性,烘干后得到提纯产品。

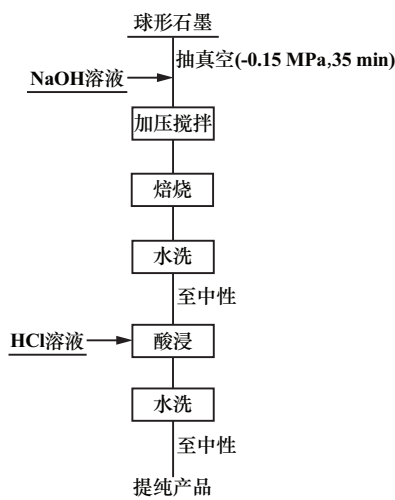


图5 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯工艺流程

Fig.5 Process flow diagram of optimized alkali-acid method

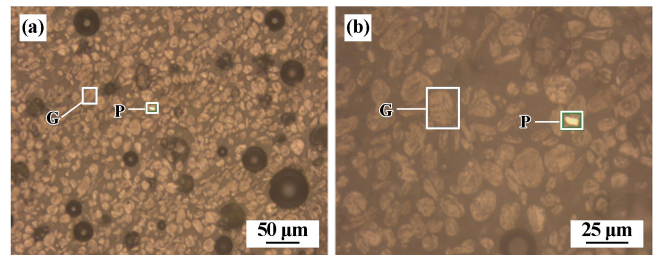
测试方法:采用燃烧法^[8](GB/T 3518—2023)测定石墨固定碳含量;采用X射线荧光光谱仪分析原料成分;采用FIB-SEM-EDS对球形石墨进行切割并使用扫描电子显微镜对其切割面进行面扫和点扫,得到材料内部微观形貌及元素成分含量;采用JSM-IT300型扫描电子显微镜观察提纯前后球形石墨整体形貌,对比提纯前后差异及压力对矿物的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 杂质赋存状态

球形石墨杂质可能的存在形式主要有两种^[9]:一是与石墨完全单体解离,这部分杂质易于去除;二是存在于石墨鳞片层间,这部分杂质难以去除。

取一定量萝北球形石墨进行煮胶制片,将制得的片切成薄片(通常在几十微米到几百微米之间),然后研磨至标准厚度 $30\ \mu\text{m}$ 薄片,对薄片进行抛光制作成光片,在显微镜下进行观察,结果如图6所示。从图6可知,石墨呈球形或椭球形,部分黄铁矿游离分布于球形石墨外部,部分脉石矿物可能被包裹在球形石墨内部无法观察到,需要采用电子显微镜进一步观察。



G—球形石墨; P—黄铁矿

图6 球形石墨 SEM 照片

Fig.6 SEM images of spherical graphite

采用聚焦离子束对球形石墨进行切割,对切面整个区域和特殊的点进行扫描并进行能谱分析,确定球形石墨内部杂质赋存状态,结果见图7~8、表2~3。由图7~8可知,球形石墨内部有部分微小颗粒疑似杂质,未发现大颗粒状杂质。由表2~3可知,整个截面以C元素为主(质量分数为95.40%),另外还含有少量杂质元素。疑似矿物点EDS分析结果显示,该点的脉石矿物可能为石英、黄铁矿、方解石和褐铁矿等。由FIB-SEM-EDS测试结果可知,部分脉石矿物被包裹于球形石墨鳞片层间,较难除去。

2.2 常规碱酸法提纯试验

2.2.1 常规碱焙烧试验

取一定量石墨与氢氧化钠混合,进行常规碱焙烧

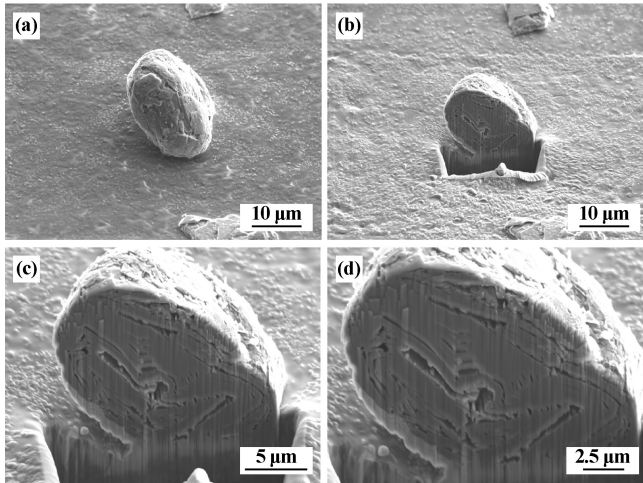


图7 球形石墨 FIB-SEM 照片

Fig. 7 FIB-SEM images of spherical graphite

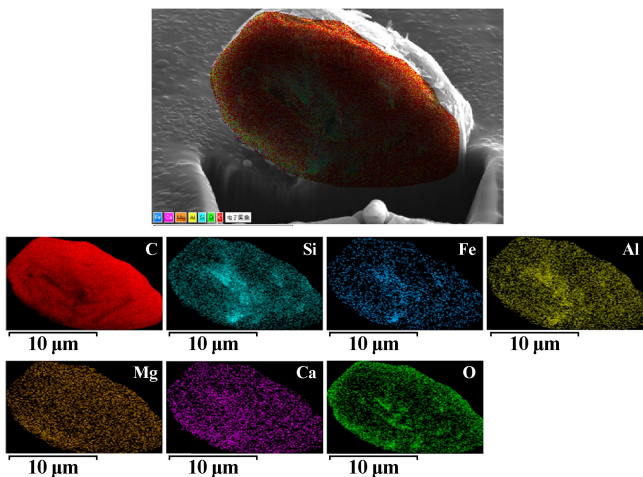


图8 球形石墨 EDS 谱图

Fig. 8 EDS spectra of spherical graphite

表2 石墨截面 EDS 测试结果(质量分数)

Table 2 EDS analysis results of cross-section of graphite %

C	Si	Fe	Al	O	Ca
95.40	1.29	0.87	0.47	1.83	0.17

表3 疑似矿物点 EDS 测试结果(质量分数)

Table 3 EDS analysis results of suspected mineralization positions %

C	Si	Fe	Al	O	Ca
83.66	4.55	2.63	2.00	6.69	0.47

试验,氢氧化钠与石墨质量比、焙烧时间和焙烧温度对石墨固定碳含量的影响如表4~6所示。由表4~6可知,随着氢氧化钠与石墨质量比、焙烧时间和焙烧温度提高,提纯产品固定碳含量呈现上升趋势。综合考虑,

常规碱焙烧优化试验条件为:氢氧化钠与石墨质量比1.0、焙烧时间120 min、焙烧温度550℃,此时提纯后球形石墨固定碳含量达到98.31%。

表4 氢氧化钠与石墨质量比对固定碳含量的影响

Table 4 Effect of mass ratio of sodium hydroxide to graphite on fixed carbon content

氢氧化钠与石墨质量比	固定碳含量/%	备注
0.2	96.85	
0.4	97.55	
0.6	97.85	焙烧时间90 min, 焙烧温度450℃
0.8	98.07	
1.0	98.18	
1.2	98.20	

表5 常规碱焙烧时焙烧时间对固定碳含量的影响

Table 5 Effect of roasting time of normal alkaline roasting on fixed carbon content

焙烧时间/min	固定碳含量/%	备注
30	97.45	
60	97.90	
90	98.15	焙烧温度450℃, 氢氧化钠与石墨 质量比1.0
120	98.26	
150	98.26	
180	98.28	

表6 常规碱焙烧时焙烧温度对固定碳含量的影响

Table 6 Effect of roasting temperature of normal alkaline roasting on fixed carbon content

焙烧温度/℃	固定碳含量/%	备注
350	97.75	
400	97.94	
450	98.18	
500	98.30	焙烧时间120 min, 氢氧化钠与石墨 质量比1.0
550	98.31	
600	98.31	
650	98.30	
700	98.25	

2.2.2 常规酸浸试验

以常规碱焙烧优化试验条件下得到的石墨为原料进行酸浸试验,探索盐酸浓度、酸浸温度、液固比和酸浸时间对石墨纯度的影响,结果如表7~10所示。由表7~10可知,常规酸浸工艺优化试验条件为:盐酸浓度3.0 mol/L、酸浸温度70℃、液固比1.0 mL/g、酸浸时间150 min。此时球形石墨固定碳含量由98.31%提高至98.96%。

表7 常规酸浸时盐酸浓度对固定碳含量的影响

Table 7 Effect of HCl concentration in normal acid leaching on fixed carbon content

盐酸浓度/(mol·L ⁻¹)	固定碳含量/%	备注
1.0	98.59	
1.5	98.70	
2.0	98.79	酸浸时间 120 min, 酸浸温度 60 ℃, 液固比 1.0 mL/g
2.5	98.86	
3.0	98.92	
3.5	98.91	

表8 常规酸浸时酸浸温度对固定碳含量的影响

Table 8 Effect of acid leaching temperature in normal acid leaching on fixed carbon content

酸浸温度/℃	固定碳含量/%	备注
40	98.86	
50	98.88	
60	98.92	酸浸时间 120 min, 盐酸浓度 3.0 mol/L, 液固比 1.0 mL/g
70	98.95	
80	98.95	
90	98.95	

表9 常规酸浸时液固比对固定碳含量的影响

Table 9 Effect of liquid-solid ratio in normal acid leaching on fixed carbon content

液固比/(mL·g ⁻¹)	固定碳含量/%	备注
0.5	98.94	
1.0	98.93	
1.5	98.95	酸浸时间 120 min, 盐酸浓度 3.0 mol/L, 酸浸温度 70 ℃
2.0	98.94	
2.5	98.95	
3.0	98.98	
3.5	98.96	

表10 常规酸浸时酸浸时间对固定碳含量的影响

Table 10 Effect of acid leaching time in normal acid leaching on fixed carbon content

酸浸时间/min	固定碳含量/%	备注
60	98.76	
90	98.87	
120	98.92	酸浸温度 70 ℃, 盐酸浓度 3.0 mol/L, 液固比 1.0 mL/g
150	98.96	
180	98.95	
210	98.95	
240	98.96	

2.3 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯试验

2.3.1 碱焙烧试验

取一定量石墨原矿与氢氧化钠溶液混合,搅拌40 min,然后进行负-正压混碱加压酸浸新工艺的常压碱焙烧试验,氢氧化钠溶液浓度、液固比(氢氧化钠溶

液与石墨的质量比)、焙烧时间和焙烧温度对石墨固定碳含量的影响如表11~14所示。由表11~14可知,随着氢氧化钠溶液浓度、液固比、焙烧时间和焙烧温度增加,提纯产品固定碳含量呈现上升趋势。综合考虑,适宜的试验条件为:氢氧化钠溶液浓度40%、液固比1.5 mL/g、焙烧时间120 min、焙烧温度550 ℃,该条件下石墨固定碳含量由95.35%提高至99.52%。

表11 常压碱焙烧时氢氧化钠溶液浓度对固定碳含量的影响

Table 11 Effect of NaOH solution concentration in alkaline roasting at atmospheric pressure on fixed carbon content

氢氧化钠溶液浓度/%	固定碳含量/%	备注
10	98.12	
20	98.97	液固比 1.0 mL/g, 焙烧温度 450 ℃, 焙烧时间 90 min
30	99.23	
40	99.32	
50	99.33	

表12 常压碱焙烧时液固比对固定碳含量的影响

Table 12 Effect of liquid-solid ratio in alkaline roasting at atmospheric pressure on fixed carbon content

液固比/(mL·g ⁻¹)	固定碳含量/%	备注
0.5	99.04	
1.0	99.31	氢氧化钠溶液 浓度 40%, 焙烧温度 450 ℃, 焙烧时间 90 min
1.5	99.39	
2.0	99.39	
2.5	99.40	

表13 常压碱焙烧时焙烧时间对固定碳含量的影响

Table 13 Effect of roasting time in alkaline roasting at atmospheric pressure on fixed carbon content

焙烧时间/min	固定碳含量/%	备注
60	99.26	
30	99.18	氢氧化钠溶液 浓度 40%, 液固比 1.5 mL/g, 焙烧温度 450 ℃
90	99.34	
120	99.43	
150	99.42	
180	99.43	

表14 常压碱焙烧时焙烧温度对固定碳含量的影响

Table 14 Effect of roasting temperature in alkaline roasting at atmospheric pressure on fixed carbon content

焙烧温度/℃	固定碳含量/%	备注
350	99.21	
400	99.29	
450	99.39	氢氧化钠溶液 浓度 40%, 液固比 1.5 mL/g, 焙烧时间 120 min
500	99.48	
550	99.52	
600	99.51	
650	99.51	
700	99.52	

将石墨放置在反应釜中抽真空静置一段时间后,将氢氧化钠溶液与石墨混合溶液进行加热,通过升温进行加压,使更多的氢氧化钠溶液进入石墨层间。

石墨在反应釜内真空静置 35 min,真空度为 -0.15 MPa,将石墨与氢氧化钠溶液混合,搅拌时间 40 min,焙烧温度 550 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 120 min,研究氢氧化钠溶液浓度、压力(加压温度)、液固比对提纯效果的影响,提纯结果见表 15~17。由表 15~17 可知,加压碱焙烧适宜的试验条件为:氢氧化钠溶液浓度 40%、压力 0.19 MPa(加压温度 120 $^{\circ}\text{C}$)、液固比 1.0 mL/g,该条件下石墨固定碳含量由 95.35% 提高至 99.60%。

表 15 加压碱焙烧时氢氧化钠溶液浓度对固定碳含量的影响

Table 15 Effect of NaOH solution concentration in pressure alkaline roasting on fixed carbon content

氢氧化钠溶液浓度/%	固定碳含量/%	备注
10	98.83	
20	99.26	
30	99.46	压力 0.14 MPa
40	99.58	(加压温度 110 $^{\circ}\text{C}$),
50	99.59	液固比 1.5 mL/g

表 16 加压碱焙烧时压力对固定碳含量的影响

Table 16 Effect of pressure in pressure alkaline roasting on fixed carbon content

压力/MPa	固定碳含量/%	备注
0.10	99.47	
0.14	99.56	氢氧化钠溶液
0.19	99.63	浓度 40%,
0.27	99.64	液固比 1.5 mL/g
0.36	99.64	

表 17 加压碱焙烧时液固比对固定碳含量的影响

Table 17 Effect of liquid-solid ratio in pressure alkaline roasting on fixed carbon content

液固比/(mL · g ⁻¹)	固定碳含量/%	备注
0.5	99.45	
1.0	99.60	氢氧化钠溶液
1.5	99.64	浓度 40%,
2.0	99.65	压力 0.19 MPa
2.5	99.65	(加压温度 120 $^{\circ}\text{C}$)

2.3.2 加压酸浸试验

以上述碱焙烧试验得到的石墨为原料,在液固比 1.0 mL/g 时,改变盐酸浓度、压力(酸浸温度)和酸浸时间来进行加压酸浸试验,结果见表 18~20。由表 18~20 可知,加压酸浸工艺优化条件为:HCl 浓度 2.5 mol/L、压力 0.16 MPa(酸浸温度 118 $^{\circ}\text{C}$)、酸浸时间 90 min,该条件下球形石墨固定碳含量由 99.60% 提高到 99.96%。

表 18 加压酸浸时盐酸浓度对固定碳含量的影响

Table 18 Effect of HCl concentration in pressure acid leaching on fixed carbon content

盐酸浓度/(mol · L ⁻¹)	固定碳含量/%	备注
1.0	99.83	
1.5	99.91	
2.0	99.94	酸浸时间 120 min,
2.5	99.95	压力 0.16 MPa
3.0	99.97	(酸浸温度 118 $^{\circ}\text{C}$)
3.5	99.98	

表 19 加压酸浸时压力对固定碳含量的影响

Table 19 Effect of pressure in pressure acid leaching on fixed carbon content

压力/MPa	固定碳含量/%	备注
0.10	99.91	
0.12	99.92	
0.14	99.94	酸浸时间 120 min,
0.16	99.95	盐酸浓度 2.5 mol/L
0.18	99.97	
0.20	99.98	

表 20 加压酸浸时酸浸时间对固定碳含量的影响

Table 20 Effect of acid leaching time in pressure acid leaching on fixed carbon content

酸浸时间/min	固定碳含量/%	备注
60	99.90	
90	99.96	
120	99.96	盐酸浓度 2.5 mol/L,
150	99.97	压力 0.16 MPa
180	99.98	(酸浸温度 118 $^{\circ}\text{C}$)
210	99.98	
240	99.98	

负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯不仅显著提升了提纯效果,而且减少了酸碱用量。

2.4 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯产品分析

2.4.1 X 射线衍射分析

对负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯后的球形石墨进行 X 射线衍射分析,结果见图 9。由图 9 可知,加入氢氧化钠溶液焙烧,水洗前样品有一些杂峰,水洗和酸浸后,这些杂峰消失,杂质已被去除。最终石墨成品的衍射峰没有发生改变,石墨的晶体结构没有被破坏。

2.4.2 SEM-EDS 分析

图 10 为不同方法提纯后的球形石墨扫描电镜照片,图 11 为使用负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯后的球形石墨 X 射线能谱图。由图 10~11 可知,常规碱酸法和负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯后石墨的结构没有被破坏,球形完整,压力对球形石墨的形貌

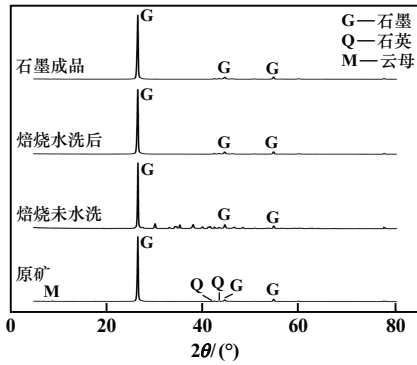
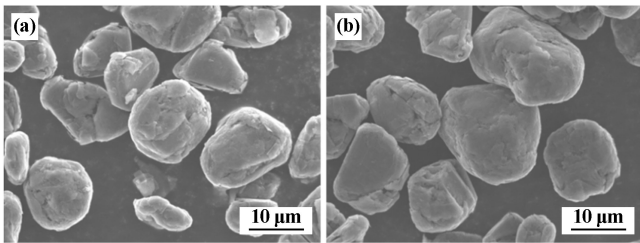


图9 球形石墨负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯过程中各产品 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of products obtained during optimized alkali-acid method



(a) 常规碱酸法; (b) 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法
图10 不同方法提纯后球形石墨 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of purified graphite by traditional and optimized alkali-acid methods

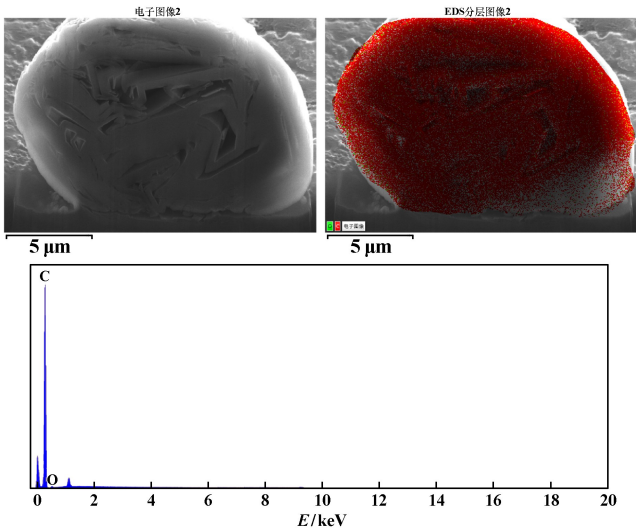


图11 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯后球形石墨 X 射线能谱图

Fig. 11 EDS spectrum of purified graphite by optimized alkali-acid method

和结构没有影响;从 X 射线能谱图看到,负-正压混碱加压酸浸的碱酸法提纯后球形石墨中看不到杂质,提纯效果较好。

3 结论

1) 对萝北球形石墨原矿进行杂质赋存状态分析可知,部分脉石矿物被包裹于球形石墨鳞片层间,较难除去。

2) 常规碱酸法优化工艺条件为:氢氧化钠与石墨质量比 1.0、焙烧时间 120 min、焙烧温度 550 °C, HCl 浓度 3 mol/L、酸浸温度 70 °C、酸浸液固比 1.0 mL/g、酸浸时间 150 min, 该条件下固定碳含量由 95.35% 提升至 98.96%。

3) 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法优化工艺条件为:石墨在真空下静置 35 min、真空度 -0.15 MPa, 加压搅拌时氢氧化钠浓度 40%、压力 0.19 MPa (加压温度 120 °C)、搅拌时间 40 min、液固比 1.0 mL/g, 焙烧过程中焙烧时间 120 min、焙烧温度 550 °C, 酸浸时 HCl 浓度 2.5 mol/L、压力 0.16 MPa (酸浸温度 118 °C)、酸浸液固比 1.0 mL/g、酸浸时间 90 min, 该条件下固定碳含量由 95.35% 提升至 99.96%。

4) 负-正压混碱加压酸浸的碱酸法与常规碱酸法对比,氢氧化钠和盐酸用量减少,酸浸时间缩短。负-正压混碱加压酸浸的碱酸法不改变石墨晶体结构,石墨产品纯度达到 99.95% 以上,可应用于新能源领域。

参考文献 (References):

[1] 王炯辉. “以碳减碳”:天然石墨负极材料性能优化探讨[J]. 矿冶, 2022, 31(3): 14-21.
WANG Jionghui. Reducing carbon by utilizing carbon: Insight into optimization of natural graphite anode materials[J]. Mining and Metallurgy, 2022, 31(3): 14-21.

[2] 刘云泽, 孟繁荣, 崔学民, 等. 优化碱酸法提纯石墨的研究[J]. 中国粉体技术, 2024, 30(3): 76-87.
LIU Yunze, MENG Fanrong, CUI Xuemin, et al. Research on optimizing alkaline-acid method for graphite purification[J]. China Powder Science and Technology, 2024, 30(3): 76-87.

[3] 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.

[4] 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.

(下转第 162 页)

- FAN Wulue. Leaching tin from waste circuit boards with hydrochloric acid and ferric chloride system enhanced by ball milling[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(5):97-99.
- [17] 吴展,陈志友,李伟,等. 高效萃取剂 AD100 萃取 Cu(II) 的动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(11):7-9.
- WU Zhan, CHEN Zhiyou, LI Wei, et al. Kinetics of Cu(II) extracted by AD100[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(11):7-9.
- [18] 段琪昱,张承龙,王瑞雪,等. 废旧手机线路板上芯片无损拆解过程研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(5):112-120.
- DUAN Qiyu, ZHANG Chenglong, WANG Ruixue, et al. Research on nondestructive disassembly process of chips on printed circuit boards of waste mobile phones[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(5):112-120.
- 引用本文:柳林,王威,刘红召,等. 萃取法从废旧线路板酸浸液中回收铜的试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):158-162.
- LIU Lin, WANG Wei, LIU Hongzhao, et al. Experimental study on recovering copper from acid Leachate of waste circuit boards by solvent extraction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):158-162.

(上接第 150 页)

- [40] 姜涛,李光辉,胡志清,等. 红土镍矿冶炼镍铁及冶炼渣增值利用关键技术与应用[Z]. 长沙:中南大学, 2019.
- JIANG Tao, LI Guanghui, HU Zhiqing, et al. Key technologies and applications for smelting ferronickel and value-added utilization of smelting slag from laterite nickel ore[Z]. Changsha: Central South University, 2019.
- [41] 李艳军,王明星,韩跃新,等. 一种红土镍矿悬浮焙烧-熔炼的综合利用方法: CN116004975A[P]. 2023-04-25.
- LI Yanjun, WANG Mingxing, HAN Yuexin, et al. A comprehensive utilization method for laterite nickel ore involving suspension roasting pre-reduction electric furnace smelting: CN116004975A[P]. 2023-04-25.
- [42] 李艳军,王明星,孙雪松. 一种红土镍矿悬浮焙烧-熔炼的综合利用系统: CN116004976A[P]. 2023-04-25.
- LI Yanjun, WANG Mingxing, SUN Xuesong. A comprehensive utilization system for laterite nickel ore involving suspension roasting pre-reduction electric furnace smelting: CN116004976A[P]. 2023-04-25.
- 引用本文:余建文,郭壹泽,王家奇,等. 红土镍矿开发利用研究现状与前景展望[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):142-150.
- YU Jianwen, GUO Yize, WANG Jiaqi, et al. Development status and prospects of lateritic nickel ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):142-150.

(上接第 157 页)

- [5] 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 Yangshuai, et al. Experimental study on chemical purification of flake graphite in Mozambique[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017,36(8):2600-2606.
- [6] 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.
- [7] 孟留洋. 钾长石微波碱浸工艺及其反应动力学研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2019.
- MENG Liuyang. Research on the alkaline leaching process and kinetics of potassium feldspar under microwave irradiation[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2019.
- [8] 国家市场监督管理总局. 鳞片石墨:GB/T 3518—2023[S]. 北京:中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation. Flake graphite: GB/T 3518—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [9] 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.
- TAN Xusheng. Experimental research on the alkali-acid method purification of graphite and kinetics of desilication[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- 引用本文:张文学,邱杨率,张凌燕. 碱酸法提纯球形石墨试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):151-157.
- ZHANG Wenxue, QIU Yangshuai, ZHANG Lingyan, et al. Purification of spherical graphite by alkali-acid method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):151-157.