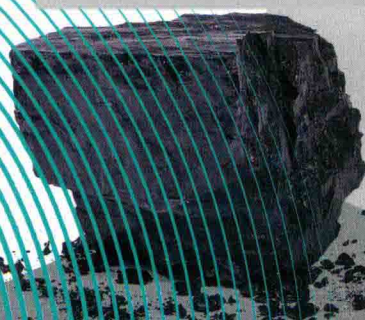


WEIJINGSHIMO

SHENJIAGONGJIYINGYONG

微晶石墨 深加工及应用

谢炜 匡加才 编著



湖南大学出版社

WEIJINGSHIM
SHENJIAGONGJIYINGYONG

微晶石墨 深加工及应用

谢炜 匡加才 编著



湖南大学出版社

内 容 简 介

微晶石墨是重要的矿产资源,也是新型炭材料的重要组成部分。开展深加工及应用研究是微晶石墨综合利用的有效途径。本书重点介绍了微晶石墨纯化技术特别是碱酸法、混合酸法、氟化物-盐酸法的原理和方法,以及相应废水处理流程。本书还对微晶石墨在材料中的应用,如电磁波吸收材料和导热复合材料的制备方法、性能和应用进行了介绍。

本书可供从事矿产资源、化工、机械和材料研究的工程技术人员阅读参考,也可作为高等院校相关专业研究生教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

微晶石墨深加工及应用/谢炜 匡加才编著. —长沙:湖南大学出版社,2016.8

ISBN 978-7-5667-1192-2

I. ①微... II. ①谢... III. ①微晶—石墨—加工
IV. ①0613.71②TB32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 205860 号

微晶石墨深加工及应用

WEIJING SHIMO SHENJIAGONG JI YINGYONG

作 者: 谢 炜 匡加才(编著)
责任编辑: 黄 旺 责任校对: 全 健 责任印制: 陈 燕
印 装: 虎彩印艺股份有限公司
开 本: 787×1092 16 开 印张: 8.25 字数: 205 千
版 次: 2016 年 8 月第 1 版 印次: 2016 年 8 月第 1 次印刷
书 号: ISBN 978-7-5667-1192-2
定 价: 22.00 元

出 版 人: 雷 鸣
出版发行: 湖南大学出版社
社 址: 湖南·长沙·岳麓山 邮 编: 410082
电 话: 0731-88822559(发行部), 88821327(编辑室), 88821006(出版部)
传 真: 0731-88649312(发行部), 88822264(总编室)
网 址: <http://www.hnupress.com>
电子邮箱: 274398748@qq.com

版权所有,盗版必究

湖南大学版图书凡有印装差错,请与发行部联系

前 言

天然石墨作为重要的战略矿产资源，被广泛应用于冶金、机械、石油、化工、核工业和国防领域，在经济发展中具有十分重要的地位。我国是石墨资源大国，但不是深加工强国，特别是微晶石墨的精深加工技术发展起步较晚。近年来，通过引进技术和独立研制，石墨在原料生产、深加工及其制品方面得到了很大的发展。随着对微晶石墨提纯及加工工艺研究的深入，新型石墨加工技术得以发现，各类新型石墨材料得到研发，微晶石墨的应用从传统用途，如作耐火材料、一般润滑材料、普通导电材料、模具材料等，扩展到了高性能电池、特种润滑、航空航天、核工业等领域。各个领域对石墨材料的应用提出了一系列要求，各类石墨材料，如各向同性石墨、柔性石墨，针对不同领域、不同应用目标的预期性能要求，需要不同的加工工艺。随着现今新型石墨材料研究和应用的发展，微晶石墨的加工及应用也呈现新的发展趋势。微晶石墨正在众多领域里逐步取得与鳞片石墨相比拟的优异性能，其发展前景十分广阔。该书是本课题组近年来在微晶石墨方面的研究工作基础上撰写而成，以期能为微晶石墨深加工与应用研究添砖加瓦。

本书共分六章，第1章对微晶石墨的基本组成、结构、性质、分布以及深加工研究现状进行介绍。第2章重点介绍了微晶石墨的纯化研究，主要包括碱酸法、混合酸法、盐法工艺研究。第3章介绍了微晶石墨纯化后酸性含氟废水处理工艺研究结果。第4章和第5章分别介绍了微晶石墨应用于电磁吸波材料与导热复合材料的研究成果。第6章简略介绍了微晶石墨在锂离子电池负极材料及石墨烯研究方面的最新进展。

本书的研究工作得到国家自然科学基金（51201022）、国土资源部公益性行业科研专项（201011031-5）、中国博士后基金（2013M542555）和湖南省科技计划等科研项目资助。研究工作开展过程中得到湖南大学刘洪波教授等领域内诸多前辈和同仁的点拨启迪，受益匪浅。课题组邓应军老师在项目研究和本书撰写工作中付出了辛勤劳动。本书撰写过程中，研究生唐维在第2章和第4章、徐华在第2章和第3章、彭顺文在第3章和第5章做了卓有成效的研究工作。研究生唐镇宇、郑亚亚、王真、朱旭坤、邹诚茜、周洋等同学在本书出版过程中做了大量的文字工作。本书还获得长沙理工大学出版资助。此外，本书撰写过程中参考了国内外相关文献。在此，谨对所有关心和帮助本书出版的单位和个人一并表示衷心的感谢。

感谢!

微晶石墨深加工技术及应用研究涉及面广，由于作者知识水平有限，时间仓促，诸多研究还有待深入探索，书中疏漏与错误在所难免，恳请读者赐教和指正。

谢 炜 匡加才

2016 年 7 月

目 次

第1章 绪 论	1
1.1 石墨深加工技术概述	1
1.1.1 石墨资源分布情况	1
1.1.2 石墨深加工技术	3
1.1.3 石墨产品开发与应用	4
1.2 微晶石墨概述	5
1.2.1 我国微晶石墨分布情况	5
1.2.2 微晶石墨的成因	6
1.2.3 微晶石墨的结构	7
1.3 微晶石墨深加工与应用	8
1.3.1 微晶石墨深加工	8
1.3.2 微晶石墨的应用	12
第2章 微晶石墨纯化研究	13
2.1 天然微晶石墨分析	13
2.1.1 XPS 分析	13
2.1.2 XRD 分析	14
2.1.3 拉曼分析	14
2.1.4 SEM 及 EDS 分析	16
2.2 碱酸法提纯微晶石墨	18
2.2.1 NaOH 浓度对微晶石墨固定碳含量的影响	18
2.2.2 助剂含量对微晶石墨固定碳含量的影响	19
2.2.3 碱洗温度对微晶石墨固定碳含量的影响	20
2.2.4 原矿及纯化后微晶石墨微观分析	21
2.3 混合酸法提纯微晶石墨	22
2.3.1 影响混合酸法纯化的因素	23
2.3.2 不同影响因素的正交优化	26

2.3.3	混合酸法提纯微晶石墨的作用机理	30
2.4	微晶石墨的氟化物-盐酸法提纯	33
2.4.1	影响氟化钠-盐酸提纯微晶石墨的因素	34
2.4.2	影响氟化铵-盐酸提纯微晶石墨的因素	36
2.4.3	氟化钠与氟化铵提纯效果的比较	39
2.4.4	氟化铵-盐酸提纯微晶石墨的正交优化	41
2.4.5	氟化物-盐酸提纯微晶石墨反应过程分析	44
2.4.6	氟化物-盐酸提纯微晶石墨的深化研究	49
2.5	本章小结	51
第3章	微晶石墨纯化后酸性含氟废水处理工艺研究	53
3.1	氢氧化钙处理微晶石墨纯化后的酸性含氟废水研究	53
3.1.1	氢氧化钙用量对 F^- 质量浓度的影响	54
3.1.2	pH 对 F^- 质量浓度影响的对比分析	55
3.1.3	搅拌时间对 F^- 质量浓度的影响	57
3.1.4	沉降时间对 F^- 质量浓度的影响	57
3.2	氢氧化钙处理微晶石墨纯化酸性含氟废水正交实验研究	59
3.2.1	正交试验结果分析	59
3.2.2	各因素对 F^- 质量浓度的影响趋势	61
3.2.3	含氟废水处理过程分析	62
3.3	本章小结	63
第4章	微晶石墨在吸波材料中的应用研究	65
4.1	微晶石墨含量对复合材料吸波性能的影响	65
4.1.1	微晶石墨/LDPE 复合材料制备工艺	65
4.1.2	原矿微晶石墨含量对复合材料吸波性能的影响	66
4.1.3	纯化后微晶石墨含量对复合材料吸波性能的影响	71
4.2	不同球磨转速对复合材料吸波性能的影响	74
4.2.1	不同球磨转速对微晶石墨微观形貌的影响	74
4.2.2	不同球磨转速对微晶石墨 XRD 的影响	75
4.2.3	不同球磨转速对微晶石墨粒径的影响	76
4.2.4	不同球磨转速对复合材料介电常数的影响	77
4.2.5	不同球磨转速对复合材料反射率的影响	77
4.3	微晶石墨纯度与粒径对复合材料吸波性能的影响比较	80
4.3.1	微晶石墨纯度对复合材料吸波性能的影响	80
4.3.2	微晶石墨粒径对复合材料吸波性能的影响	80
4.3.3	微晶石墨纯度与粒径对复合材料吸波性能影响对比	81

4.4	微晶石墨/LDPE 复合材料的取向性分析	82
4.4.1	原矿微晶石墨/LDPE 复合材料的取向性	82
4.4.2	纯化后微晶石墨/LDPE 复合材料的取向性	83
4.4.3	球磨后微晶石墨/LDPE 复合材料的取向性	84
4.5	微晶石墨/LDPE 复合材料吸波机理分析	85
4.6	本章小结	87
第 5 章	微晶石墨在导热材料中的应用研究	89
5.1	微晶石墨含量与粒径对复合材料导热性能的影响	89
5.1.1	微晶石墨/PVA 导热复合材料制备	89
5.1.2	含量对纯化前后复合材料热扩散率的影响	90
5.1.3	含量对纯化前后复合材料热导率和比热容的影响	91
5.1.4	粒径对纯化前后复合材料热扩散率的影响	92
5.1.5	粒径对纯化前后复合材料热导率和比热容的影响	92
5.1.6	微晶石墨/PVA 复合材料 SEM 分析	93
5.1.7	微晶石墨/PVA 复合材料金相分析	95
5.2	微晶石墨/PVA 复合材料导热性能分析	96
5.2.1	导热机理分析	96
5.2.2	热导率模型的建立	99
5.3	LED 灯具石墨散热器结构优化设计	101
5.3.1	LED 灯具散热器模型与仿真参数	102
5.3.2	LED 灯具散热器仿真结果	104
5.4	本章小结	108
第 6 章	微晶石墨应用研究进展	110
6.1	锂离子电池负极材料	110
6.2	石墨烯材料	114
6.3	各向同性石墨	115
参考文献		117

第 1 章 绪 论

石墨，被誉为“工业味精”和“黑金子”，与节能环保、新能源、高端装备制造、新材料等新兴产业关系极其密切，世界多个国家和地区已将其列为战略性矿产，并提出了明确的发展规划。我国近年来也极为重视石墨矿产资源的开发与综合利用，《石墨行业准入条件》已将石墨确定为战略性非金属矿产品。

我国是天然石墨资源大国，储量、产量及出口量均居世界前列，但我国生产的石墨制品绝大部分还处在初级阶段，产品的技术含量和附加值低，造成矿产资源的大量流失和浪费，特别是多年来我国低价出口初级产品，却高价进口高附加值的石墨产品已成为石墨行业发展的突出问题。究其原因，既有国外对我国实行石墨加工技术封锁，也有我国尚没有攻破关键技术的症结。因此，我国石墨工业要在更宽、更深的领域发展，就必须解决石墨原料的深加工与应用问题。

1.1 石墨深加工技术概述

1.1.1 石墨资源分布情况

表 1.1 为 2008—2010 年世界主要国家石墨储量和储量基础情况。总体而言，全球石墨资源分布相对集中，主要分布在中国、巴西、印度、墨西哥、捷克、马达加斯加、美国、乌克兰、斯里兰卡、朝鲜等国家和地区。而根据美国地质调查局 2014 年最新统计数据，世界石墨资源全球储量达到 11000 万吨，其中中国和巴西分别为 5500 万吨和 4000 万吨，占世界总量的 50.0%和 36.4%，印度和墨西哥分别占 10.0%和 2.8%。

石墨按照结晶程度可以分为晶质石墨（鳞片石墨）和微晶石墨（隐晶质石墨）。晶质石墨主要分布在中国、乌克兰、斯里兰卡、马达加斯加和巴西等国家，其中马达加斯加生产大鳞片石墨；微晶石墨主要分布在中国、印度、韩国、墨西哥等国家。多数国家只生产一种石墨，且为中小型矿床，只有中国等少数国家晶质石墨和微晶石墨都有产出，且大型矿床较多。

表 1.1 2008—2010 年世界主要国家石墨储量和储量基础情况 (矿物万吨)

国家或地区	储量	储量基础	国家或地区	储量	储量基础
中国	5500	14000	巴西	36	100
捷克		1400	美国	—	100
墨西哥	310	310	其他	640	4400
马达加斯加	94	96			
印度	520	1100	世界总计	7100	22000

注：储量数据来源 USGS Mineral Commodity Summaries 2011；储量基础数据来源 USGS Mineral Commodity Summaries 2008。

我国是石墨储量大国，据国土资源部统计资料，2013 年中国晶质石墨基础储量 4530 万吨（矿物），查明资源储量 17494 万吨（矿物），微晶石墨基础储量 818 万吨（矿石），查明资源储量 2730 万吨（矿石），具体情况见表 1.2 和表 1.3。

表 1.2 全国晶质石墨储量情况 (矿物万吨)

地区	基础储量	资源量	查明资源储量
全国	4529.73	17494.37	22024.1
山西	97.5	1751.83	1849.33
内蒙古	880.17	690.96	1571.13
黑龙江	2155.98	9453.08	11609.06
山东	144.59	1470.98	1615.57
四川	274.4	1423.83	1698.23
其他	977.09	2703.69	3680.78

注：数据来源《全国矿产资源储量通报》。

表 1.3 全国微晶石墨储量情况 (矿石万吨)

地区	基础储量	资源量	查明资源储量
全国	817.99	2729.7	3547.69
内蒙古	114.68	1301.35	1416.03
吉林	135.9	163.6	299.5
湖南	364.63	588.45	953.08
广东	0	383.85	383.85
陕西	160.36	30.32	190.68

续表

地区	基础储量	资源量	查明资源储量
其他	42.42	262.13	304.55

注：数据来源《全国矿产资源储量通报》。

1.1.2 石墨深加工技术

随着现代科技的发展，许多高技术行业相继涌现，石墨的应用范围日益扩大。天然石墨的结晶程度高，其特殊的理化性能在许多场合是人工炭石墨材料难以取代的。现代科技促进了天然石墨加工技术的发展，出现了许多天然石墨精细加工的新材料，而且这些新材料种类很多，其中一些技术及市场已经成熟，形成了一定产业规模。这些新材料的发展，构成了天然石墨产业现代化的重要内容。

由石墨原料加工成石墨材料，从技术上，主要是在纯度、粒度及改性上进行加工。纯度上，通常要达到高纯度，如科技部《新材料及新材料产业界定标准》（讨论稿）中，高纯石墨材料相对于天然石墨材料而言，鳞片石墨碳含量 $\geq 99.9\%$ ，微晶石墨则为 99% 。粒度上包括粒径、粒度分布及粒子形状等，例如锂离子电池石墨负极材料尽可能为球形粒子。

天然石墨的改性是指经物理或化学方法处理，使石墨获得新的形态或达到所希望的性能。例如将石墨微粉表面用物理或化学方法包覆一层非结晶的碳，从而具有优良的锂离子电池负极性能。在改性技术中，石墨层间化合物（graphite intercalation compounds，简称GICs）技术是石墨改性的一种特有技术。利用石墨晶体层间结合力弱的特点，在石墨的碳原子网状平面之间掺入异质的离子、原子、分子等形成各种不同的层间化合物，从而获得一些具有特殊性能的产品。例如氟化石墨、军事上的隐身材料等。而柔性石墨则是以GICs技术将粉状的鳞片石墨变成纯石墨的板带及其他型材。

石墨精细加工的产品和技术有自己产业的特点，许多敏感领域的产品和技术从别处很难借鉴。因此石墨精细加工产品和技术的研究有赖于产业内的企业与有关大专院校、科研机构的产学研合作，以及国家科技政策的支持。实际上，国家“八五”“九五”“十五”科技攻关计划已列入了柔性石墨、高纯石墨微粉、膨胀石墨环保材料研发等项目，一些地方科技计划也列入了一些石墨深加工项目，这些项目成果的推广应用将会大大提升我国石墨精细加工的水平 and 促进石墨产业的现代化。

我国鳞片石墨深加工技术的发展已经有一定基础，科技部“八五”至“十一五”国家科技攻关、支撑计划在非金属矿、西部开发项目中分别列入课题，在深加工技术进步上取得明显成果。现在，国内已经有一批效益良好的鳞片石墨深加工企业，规模最大的柔性石墨企业主要分布在江浙地区，负极材料等电池材料企业主要分布在珠三角、长三角地区。这些企业原来与矿产资源企业只是原料的供需关系，现在也与资源企业开展了合作，如宁波的柔性石墨专业厂商信远公司、深圳的负极材料专业厂商贝特瑞公司都与黑龙江企业合作参加了“十二五”科技支撑项目。鳞片石墨的深加工企业在山东有很多家，内蒙古、湖北、河南、福建

等地也有一些企业。

我国原来微晶石墨的深加工技术基本空白。近来研究发现，由于微晶石墨的晶体微小($\leq 1\text{ }\mu\text{m}$)，每个石墨颗粒中有很多微晶无序堆积，使得颗粒表现出各向同性。这使得它成为锂离子电池（特别是动力电池）负极材料和各向同性石墨的极好原料，在新能源、核能、军工等高新技术领域有重要应用价值。部分大学已在这方面进行了原创性的科技研究与开发，正在与相关企业合作建设微晶石墨提纯、深加工产品的生产线。

在石墨产业现代化和发展精细加工业中，环境保护是一个重要的议题，现状不容乐观，已经发生过因环境污染而地区性停产的事例。实施严格的环保指标，加大环保的资金和技术投入力度，建设绿色产业是现代化的重要指标，同时提高环保门槛也是防止无序开发、产业混乱的有力措施。

1.1.3 石墨产品开发与应用

欧美日等发达国家和地区石墨资源较少，且限制本国或地区的资源开采，但其深加工技术却处于领先地位，先后已有膨胀石墨、柔性石墨、胶体石墨、浸硅石墨和石墨纤维等产品面世。与之相比，我国虽然是石墨资源大国，但是长期以来石墨产业内部低技术层次的产量、价格的恶性竞争，资金和技术投入严重不足，以及以生产原矿和选矿的低端产品为主，使得产业长期低迷。如图 1.1 所示，我国石墨主要消费领域为钢铁和铸造业、耐火材料、导电材料、铅笔芯、化工及汽车制造方面的石墨密封材料。这种状况导致我国石墨深加工技术和产品落后于发达国家，资源大国却是深加工弱国。这与我国经济和科技的快速发展很不相适应。当前和今后一个相当长的时期，保护和科学利用石墨这种宝贵的战略资源，发展石墨深加工技术和产品是大有可为的一项事业。

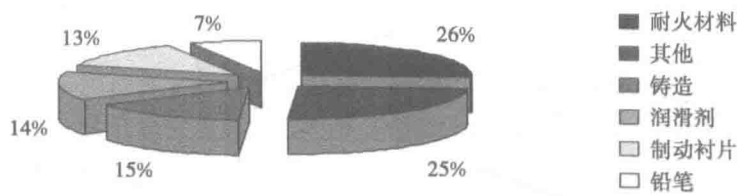


图 1.1 我国石墨初级消费结构图

石墨深加工技术产品开发与应用现状如下。

(1) 膨胀石墨：膨胀石墨是石墨层间化合物的衍生物，酸处理层间化合物（又称氧化石墨或可膨胀石墨）再经高温处理使其体积膨胀，膨胀后的产品称为膨胀石墨。膨胀石墨是松散的多孔结构材料，具有优良的隔绝密封性能。膨胀石墨是大孔结构十分发达的多孔炭材料，由于其亲油疏水特性，对水中油类及大分子有机物有超强的吸附能力。因此膨胀石墨在海洋原油泄漏、油田废水处理等领域是很有前景的环保材料，目前许多国家都在开发中。此外，国外还将膨胀石墨夹在高档建筑、客轮的墙壁材料中，起保温、隔音作用，还将膨胀石墨粉碎成微粉，利用其对红外波有很好的散射吸收特性，将其用作红外屏蔽（隐身）材料。

(2) 柔性石墨：柔性石墨是以 GICs 为中间过程，将粉态的鳞片石墨制成纯石墨板带材或其他型材。柔性石墨作为新型密封材料，由于其特殊的制备工艺，在成型过程中大量的微气孔被密封在成型体内，使其独具良好的压缩性、回弹性及很低的应力松弛率。同时柔性石墨保留了天然鳞片石墨固有的耐高温、耐腐蚀和自润滑等优良性能，使其成为迄今为止在机械设备动、静密封领域性能最优异的基础材料，并且已经被广泛应用于石油化工、冶金、动力机械、汽车、船舶乃至宇航、军事、核能高科技等工业领域。此外，在热工、电子、环保和医药卫生领域，作为隔热、防火、导电和吸附材料，柔性石墨也显示出良好应用前景。

(3) 浸硅石墨：在高温高压条件下，将熔融的液态硅浸渍到石墨材料开放性气孔中，形成网状结构而得到。浸硅石墨抗热震性极好，具有优良的抗磨性，耐高温性好，可在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下工作，耐酸碱腐蚀，可应用于机械、半导体、冶金等工业领域，特别是核工业中。目前，浸硅石墨仅德、美、俄生产，该产品是一种在宽温度区内具有高硬度和高机械强度、耐磨、耐腐蚀、润滑性好的新材料，与碳化硅制品相比，最大的特点是成品率高，价格较低廉。国内还没有浸硅石墨这一新材料，将浸硅石墨应用于生产可实现备件国产化，能在许多行业推广，且浸硅石墨成品率高，价格较低廉，具有显著的经济效益。若将微晶石墨应用于浸硅石墨的生产，便能极大地提升其附加值。

(4) 胶体石墨：胶体石墨又称石墨乳，是一类以超微细鳞片石墨为固体分散相，以水或油、有机溶剂及树脂溶液为介质的固-液相体系材料。当今世界上已开发出电子管、通信管、液晶管、摄像管和计时管等专用石墨乳，胶体石墨已成为当代高导、高润滑技术的基础材料，并渗透到各工业应用领域。

(5) 氟化石墨：又称氟化碳，是通过碳和氟的直接反应而合成的一种石墨层间化合物，其表面能很低，是一种不能弄湿的物质，有极好的疏水疏油性和优异的化学热稳定性，是目前最好的润滑剂和防水剂，在国防等领域有重要应用，也用于制造高能锂氟电池。

(6) 等静压石墨：等静压石墨是根据在液体或气体介质中各方向压强均等的原理设计而成的一种新型石墨材料。与普通石墨相比，等静压石墨具有结构精细致密、均匀性好、耐热性好、热膨胀系数低、抗热震性能强、耐化学腐蚀性强、导热导电性能良好等一系列优点。等静压石墨广泛应用在冶金、电气、航空、原子能等工业领域。

(7) 其他石墨深加工产品：主要有人造石墨；高性能的碳化钛涂层石墨材料；石墨纤维；超轻、超刚性结构用石墨泡沫材料。

1.2 微晶石墨概述

1.2.1 我国微晶石墨分布情况

根据国土资源部统计资料，截至 2009 年底，我国微晶石墨储量为 1190 万吨，基础储量为 2280 万吨，资源量为 3590 万吨，平均品位 $55\%\sim 80\%$ 。主要分布在湖南、吉林、广东、

陕西、北京等省区的 12 个矿区。其中储量较大的两个省份分别是湖南 933 万吨、吉林 111 万吨，如图 1.2 所示。湖南已发现微晶石墨矿区 5 处，其中桂阳县荷叶石墨矿区基础储量 1240 万吨，资源量 1530 万吨；郴州鲁塘石墨矿区基础储量 353 万吨，平均品位 75%。吉林磐石市已发现微晶石墨矿区有 4 处，基础储量 130 万吨，资源量 220 万吨，平均品位 55%~67%。

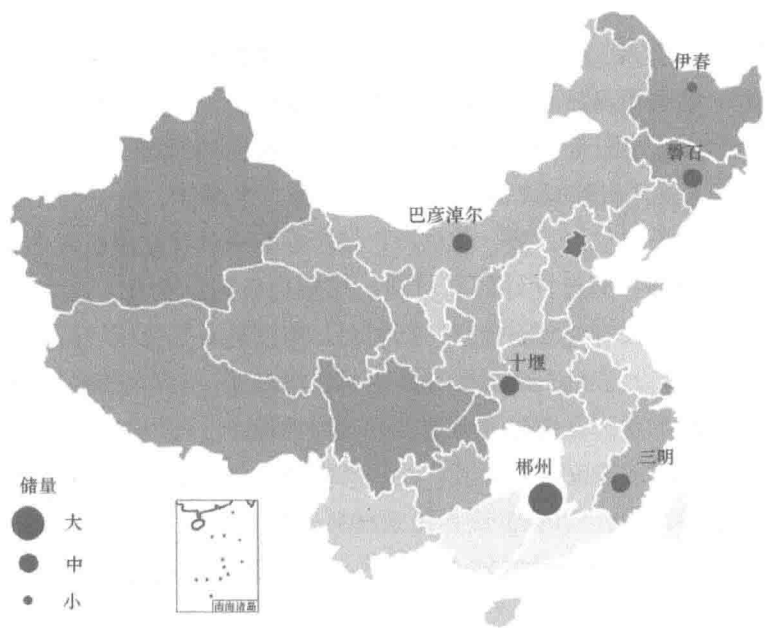


图 1.2 我国微晶石墨分布情况

1.2.2 微晶石墨的成因

微晶石墨是煤的一种深变质产物，是由微小的天然石墨晶体构成的致密状集合体。其矿床成因可划分为三种类型：接触热变质成因、区域岩浆热变质成因、构造热变质成因。接触热变质矿床是最主要的矿床类型，矿床规模大，由煤经热接触变质作用形成，产于火成岩体外接触带，从火成岩体由近至远具有石墨—微晶石墨—无烟煤的明显分带。接触变质型微晶石墨矿床含矿岩系的时代从晚古生代石炭纪、二叠纪至中生代侏罗纪，其中最主要的是晚二叠世及早、晚侏罗世，北方以早、晚侏罗世及石炭纪的较多，南方以二叠纪为主。主要含矿层位北方有石盒子组、二道梁子组、鸡西群，南方有斗岭组、龙潭组及梨山组等煤系地层，产生接触变质作用的岩浆热源体的侵入时代大多为印支期—燕山期，但北方也有一些为海西期。微晶石墨矿石常残留原岩的层理构造，变质不彻底部分还含有部分未变质的无烟煤，保留岩煤结构。有的微晶石墨矿床的矿石分为软质和硬质两种，软质石墨矿石变质彻底，质量好，硬质石墨一般为石墨与无烟煤的过渡相，质量差。

1.2.3 微晶石墨的结构

天然石墨矿在自然界中分布较为广泛，可根据石墨结晶程度的不同分为晶质石墨（鳞片）和微晶石墨（土状）两类。石墨具有典型的叠层结构，晶体结构介于原子晶体、金属晶体和分子晶体之间，是六方或三方晶系的过渡型晶体的自然元素矿物。碳成层排列，各层面的碳原子以 sp^2 杂化轨道形成互成 120° 的三配位平面六角网面。碳原子间距为 0.1421 nm，基本结构是 ABABAB 层的重复，石墨网面间通过范德华力成键，层间距为 0.3354 nm。

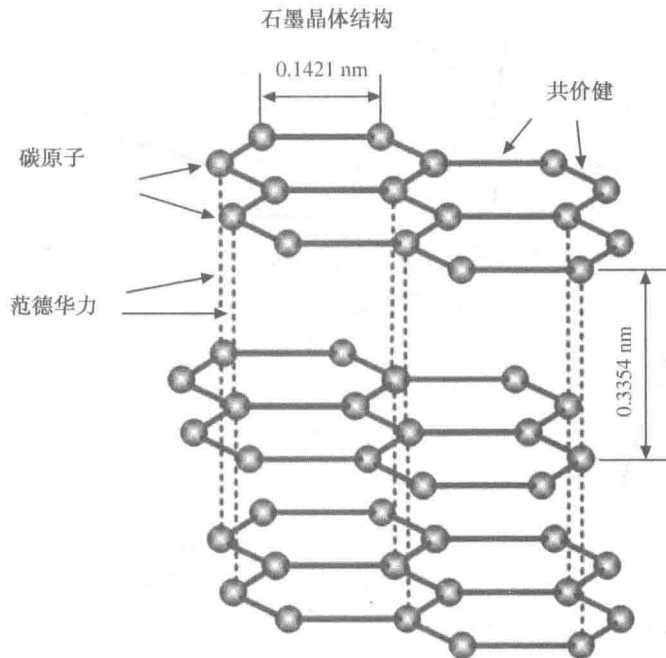


图 1.3 石墨晶体结构图

微晶石墨矿石为刚灰、灰黑色，块状或土状构造，微晶结构。表面呈土状，晶体直径一般 $<1\ \mu\text{m}$ ，只有在电子显微镜下才能见到晶形，因此也被称为土状石墨、类石墨、无定形石墨。硬度低（仅 1~2），相对密度 $2.09\sim2.23\ \text{g/cm}^3$ ，有滑腻感，熔点 $3850\ ^\circ\text{C}$ ，沸点 $4250\ ^\circ\text{C}$ ，吸热量 $6.9\times10^7\ \text{J/kg}$ 。微晶石墨品位较高，固定碳含量在 $60\%\sim80\%$ ，少数高达 90% 以上，比晶质石墨含碳量高得多，但可选性差。自然界纯石墨很少，其中常含有石英、伊利石、高岭石、黄铁矿等矿物。微晶石墨结晶程度不同，结晶结构的成熟度也不同，具有结晶完整的、结晶存在缺陷的以及半石墨结构的组分，实际上是隐晶、微晶、细晶、鳞片晶的混合物，是微晶石墨的集合体。

杜嘉亮等用透射电镜观察了微晶石墨的微观结构，并通过 XRD 等手段确定杂质中含有高岭石和水云母。同时表征微晶石墨微晶结构的参数有晶胞参数、多型变体、石墨化程度等，这些参数可以解释其润滑性、导电性等一系列性能与结构之间的关系。如，多型变体分

H型和RH型，RH型石墨和H型石墨两种多型变体含量的多少，可以阐明微晶石墨矿床的变质程度；而石墨化程度又可用变质程度来阐明。

晶体原子层之间价键、解理、硬度、非均质性、摩擦系数、黏着力、可塑性、熔点、耐高温程度、导电性、传热性等与微晶石墨微观结构之间也存在一定的关系。

1.3 微晶石墨深加工与应用

1.3.1 微晶石墨深加工

现代工业中微晶石墨产品的主要发展方向有两个：一是颗粒超细（粒径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ 或为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）；二是高纯度（纯度 $\geq 99.9\%$ ）。超细粉体具有比表面积大、表面能高、熔点低、活性好、导热性好等特点，表面活性的提高、界面性能的改善使其拥有更广泛的应用空间。魏春光等研究了影响粉磨效果的因素，当矿浆浓度为25%、球磨时间为3 h、分散剂量为0.5%时，可取得良好的磨粉效果。石涛等通过试验研究证明最佳工艺参数为：球料比30:1，浆料浓度25%，搅拌器转速250 r/min，可制得粒径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ 、粒度分布均匀的微晶石墨超细粉体。周文雅研究证明：当起始磨矿浓度为35%、氧化铝磨介质粒度1~3 mm、球矿比15:1、助磨剂用量5%、转速900 r/min、磨矿时间3 h时，可得到最佳球磨效果，XRD分析表明其晶格结构保护完好。由于微晶石墨品位高、杂质少，开采出来的矿石可以经简单手选后直接粉碎成产品。加工流程为：原矿→手选→粗碎→筛分→中碎→烘干→磨矿→分级→包装。其中，粗碎采用对辊破碎机，中碎采用锤式破碎机。超细粉碎采用的是雷蒙磨、高速冲击式粉碎机和气流粉碎机。借助各种外力，如机械力等，采用粉碎方法，目前可将微晶石墨矿料粉碎成 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下超细粉体。但是，微晶石墨的结晶不如鳞片石墨完整，嵌入粒度过细，杂质矿物多以浸染或片层间夹杂等形式赋存于石墨微晶，杂质多为微晶石墨所包裹，给微晶石墨提纯带来难度。相对于微晶石墨的细化技术，其纯化技术更为复杂，也是拓宽微晶石墨应用领域的关键技术，因此，微晶石墨的深加工技术水平主要体现在其提纯效果。

前期对石墨提纯主要集中在天然鳞片石墨，对微晶石墨的提纯研究相对较少，同时微晶石墨晶粒小，杂质包含在微小晶粒中，提纯技术难度加大，也是制约其应用范围的主要原因之一。目前微晶石墨的提纯很多还是借鉴天然鳞片石墨的技术。尽管微晶石墨的提纯比较困难，但现已有不少进展。提纯主要是为了提高微晶石墨的纯度，去除杂质包括石英、硅酸盐矿物和铝、镁、钙的氧化物等非石墨成分。目前国内外提纯微晶石墨的方法可分为物理方法和化学方法两大类。物理方法主要有浮选法和高温法，化学方法包括碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法等。

（1）浮选法。

基于石墨具有良好的天然疏水性、可浮性好，容易与杂质矿物分离的特点，常采用浮选法对石墨原矿进行提纯。一般先使用正浮选，然后对浮选精矿进行反浮选，但此种方法提纯

的石墨品位只能达到一定的范围,通常为 85%~90%。卢文光等对该法进行改性,提出了疏水絮凝浮选法。疏水絮凝是由于分散颗粒的表面疏水性而导致它们在水中相互团聚的现象,它的实现是通过添加表面活性剂(增加矿粒表面疏水性)和高强度搅拌(①克服颗粒间能垒,使其絮凝;②碎裂聚团,从而消除聚团中的杂质夹带物)来实现的。疏水絮凝后,矿浆移至浮选槽中进行浮选分离。

(2) 高温焙烧法。

高温提纯石墨,其原理是石墨能耐高温,具有较高的沸点(4500℃)。将石墨在通入惰性气体和氟利昂-12的纯化炉中加热到 2300℃~3000℃,维持近 1 h,就可因低沸点的杂质蒸发而提纯。此方法是基于硅酸盐矿物的沸点都远小于石墨的沸点。但此法代价昂贵,生产规模又受到限制,且电炉加热技术要求严格:隔绝空气,否则石墨在热空气中升温到 450℃时,就开始被氧化,温度越高,石墨的损失就越大。因此,高温法仅适用于生产高纯石墨(含碳量>99.9%)。产品主要用于半导体、高纯石墨制品和光谱电极等方面。

(3) 碱酸两步法。

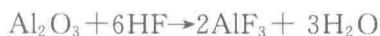
碱酸两步法是化学提纯的主要方法,也是目前比较成熟的工艺,该方法主要是利用高温下 NaOH 与杂质中的主要有害成分 SiO₂, Al₂O₃ 等发生如下反应:



生成的硅酸盐在水中部分溶解,部分生成不溶于水的胶体,然后在酸液浸泡下被去除。Fe₂O₃, CaO, MgO 等部分可溶于水,部分与酸液反应生成可溶于水的盐。通过碱煅烧和酸液浸泡及水洗等工艺来提高石墨中的碳含量。

(4) 氢氟酸法。

氢氟酸法是利用石墨中的杂质和 HF 反应生成溶于水的化合物及挥发物,然后用水冲洗即可除去这些杂质化合物,从而使石墨得到提纯。



但氢氟酸与 CaO, MgO, Fe₂O₃ 等反应会得到沉淀,其反应如下:



为了不在纯化过程中产生新的杂质,还有必要在氢氟酸中加入少量的氟硅酸、稀盐酸、硝酸或硫酸等,可以排除 Ca, Mg, Fe 等杂质元素的干扰。从原理上讲,该法与酸碱两步法相似,即都是先除去难溶于酸的 SiO₂ 和 Al₂O₃,然后再将其他杂质在酸液中去除,通过水洗后得到较高碳含量的微晶石墨。

(5) 氯化焙烧法。

氯化焙烧法是将石墨粉掺加一定量的还原剂,在高温和特定条件下焙烧,再通入氯气进行化学反应,使杂质生成气相或凝聚相的氯化物及络合物而逸出,从而达到提纯石墨的目的。