

## 复合熔盐法提纯天然石墨的工艺参数优化

王冰<sup>1a</sup>, 王晓飞<sup>1a,1b</sup>, 彭钢<sup>1a</sup>, 原晓艳<sup>1a,1b</sup>, 刘丹<sup>2</sup>, 沈乡峰<sup>3</sup>, 郭守武<sup>1a,1b,4</sup>

1. 陕西科技大学, a. 材料科学与工程学院, b. 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 江苏金润环保工程有限公司, 江苏 宜兴 214200; 3. 江苏兴望宏建设工程有限公司, 江苏 宜兴 214200;

4. 上海交通大学 电子信息与电气工程学院, 上海 200240

**摘要:**【目的】为了改善天然石墨原料的性能,扩大天然石墨的应用领域,基于复合熔盐法提纯天然石墨原料,对工艺参数进行优化,实现提高生产效率、降低能耗、降低生产成本的目标。【方法】对天然石墨原料进行组分分析,以NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为熔盐组分进行筛选,在室温条件下采用稀盐酸清洗法制备高纯石墨;研究无机盐种类、复合熔盐配方、煅烧温度、天然石墨原料质量对提纯石墨纯度(所含固定碳的质量分数)的影响,对天然石墨原料和提纯石墨的微观形貌进行对比和分析。【结果】经过2次优化试验,选择NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>作为复合熔盐的配方组分;当天然石墨原料的纯度为95.770%、质量设为4 g时,NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的质量分别为1.0、0.5、1.0 g,煅烧温度选为700 °C,提纯石墨的纯度最高达到99.982%;复合熔盐法在有效去除杂质的同时未对石墨的晶体结构造成破坏,提纯石墨颗粒仍然保持椭球形形貌,但颗粒表面的白色物质明显减少,提纯石墨颗粒表面更加光滑,表明提纯过程能够有效去除杂质。【结论】优化参数后的复合熔盐法提纯天然石墨工艺操作简单,提纯处理后仅须采用稀酸浸渍,能够提高生产效率,降低处理成本。

**关键词:** 复合熔盐法; 天然石墨; 提纯; 工艺参数

**中图分类号:** TB4; TQ324.8

**文献标志码:** A

**引用格式:**

王冰, 王晓飞, 彭钢, 等. 复合熔盐法提纯天然石墨的工艺参数优化[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(5): 190-198.

WANG Bing, WANG Xiaofei, PENG Gang, et al. Process parameter optimization for natural graphite purification via composite molten salt method[J]. China Powder Science and Technology, 2025, 31(5): 190-198.

石墨是一种由碳平面堆叠形成的层状晶体结构的矿物质,具有独特的导电、导热、润滑、耐高温等特点,在冶金、机械、航空航天、能源等领域属于不可或缺的关键材料<sup>[1-4]</sup>。石墨分为天然石墨和人造石墨。天然石墨来源于自然界中的石墨矿石,具有分布广泛、价格低廉的优势,是规模化工业应用的理想选择<sup>[5-6]</sup>,然而,自然界没有完全纯净的石墨,天然石墨内部通常含有二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和氧化钙(CaO)等杂质,这些杂质以石英、长石、黄铁矿等矿物形式存在。石墨的纯度(所含固定碳的质量分数)与性能密切相关,比如,在航空航天、半导体、国防等领域都要求石墨的纯度至少达到99.00%~99.99%,因此,研究天然石墨的提纯工艺具有重要的现实意义<sup>[7-9]</sup>。

天然石墨的提纯方法主要有物理法和化学法。在物理法中,浮选法仅能制得纯度为80~90%的石墨,要想进一步提高石墨纯度,须要对天然石墨进行加热处理,加热温度须大于等于3 000 °C,从而使杂质以气态挥发形式逸出,然而,高温法提纯石墨能耗大,每吨石墨的处理成本高达16 000元,而且挥发性矿物质在空气中弥散分布,会引发严重的环境污染<sup>[10-11]</sup>。大多数企业更青睐于采用化学法提纯天然石墨。化学法包括氯化焙烧法、氢氟酸法和碱酸法<sup>[12-14]</sup>,其中,碱酸法具有生产成本低、产物纯度高、废水易处理等优点,是目前石墨提纯技术的主要手段。

碱酸法主要通过氢氧化钠(NaOH)或氢氧化钾等碱性物质以及浓盐酸(HCl)、浓硫酸、浓硝酸等氧

收稿日期: 2024-11-26, 修回日期: 2025-05-22, 上线日期: 2025-06-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目,编号: 52272302。

第一作者简介: 王冰(1998—),男,硕士生,研究方向为天然石墨提纯。E-mail: 364367776@qq.com。

通信作者简介: 王晓飞(1985—),男,讲师,博士,硕士生导师,研究方向为纳米能源材料。E-mail: wangxiaofei@sust.edu.cn。

原晓艳(1985—),女,教授,博士,硕士生导师,研究方向为碳基材料。E-mail: yuanxiaoyan@sust.edu.cn。

化剂的联合使用来去除石墨中的杂质,提高石墨纯度,然而,传统碱处理法通常使用浓度较高的NaOH。谭旭升等<sup>[15]</sup>采用碱酸法对石墨进行提纯时,将NaOH与石墨的质量比设为0.4,加热温度设为600℃,煅烧时间设为2h,再使用浓度为1mol/L盐酸进行后处理,可以将石墨的纯度由84.32%提高到99.51%。刘玉海等<sup>[16]</sup>采用NaOH与石墨的质量比为0.6,煅烧温度为750℃,煅烧时间为40min,随后采用相似的酸浸工艺处理石墨,可以将石墨的纯度从95.89%提升至99.94%。张劲斌等<sup>[17]</sup>使用改进的碱酸-高温氯化联合法对天然石墨进行提纯,碱与石墨质量比设为0.9,焙烧温度设为1000℃,然后采用酸洗、高温氯化法(温度为1500℃)处理石墨,制得了纯度达到99%以上的石墨。虽然上述提纯技术可以制得高纯石墨,但高比例碱的使用容易对设备造成严重腐蚀,并且在后续处理过程中增加了环保成本,导致实际生产难度较大,因此,亟须开发其他高效的石墨提纯工艺<sup>[18-19]</sup>。

理论上,复合熔盐法可以借助单组分熔盐的优势协同增强与矿物质的反应,不仅能够减少碱的用量,还能提升石墨纯度。从工业生产的角度看,复合熔盐法可以简化操作流程,而且高效率的碱处理过程有利于降低后期酸处理过程的难度。本文中以实现高效率、低成本提纯天然石墨为目标,首先对天然石墨原料进行了组分分析,选择NaOH、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、硼酸锂( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )作为熔盐组分,在室温条件下采用稀盐酸清洗法制备提纯石墨;然后研究无机盐种类、复合熔盐配方、煅烧温度、天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响,最后对天然石墨原料和提纯石墨的微观形貌进行对比和分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂材料和仪器设备

试剂材料:NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、氯化钠(NaCl)的质量分数均为96%,HCl的质量分数为36%~38%,焦磷酸钠( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )溶液的质量浓度为10g/L,均购自国药集团化学试剂有限公司;天然石墨原料来自内蒙古某石墨矿,去离子水为实验室自制。

仪器设备:KSL-1200X型马弗炉、OTF-1200X型管式炉(合肥科晶有限公司);CPA225D型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);HITACHI S-4800型场发射扫描电镜(日本Hitachi公司);D/max2200PC-Rigaku型X射线衍射仪(日本理学公司);ASAP2460型比表面仪(麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司);XGT-7200V型XRF光谱检测仪(Horiba(中国)有限公司)。

### 1.2 原料组分分析

天然石墨原料经初步浮选和整形后制得为球形石墨颗粒,根据《石墨化学分析方法》(GB/T 3521—2023)<sup>[20]</sup>进行测定可知,在球形石墨中,固定碳的质量分数为95.77%,灰分的质量分数为3.55%,挥发分质量分数为0.68%。

采用XRF测试球形石墨颗粒中灰分的组分,结果显示, $\text{SiO}_2$ 、MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 质量分数分别为43.955%、27.650%、22.680%、2.115%、1.720%、0.840%、0.665%、0.370%,可见 $\text{SiO}_2$ 含量最大,说明了天然石墨主要的伴生物为石英,另外还夹杂着铁矿石、高岭石、铝硅酸钙等物质,因此,提纯天然石墨时主要以去除Si、Mg、Al、Ca、K等杂质元素为主。

### 1.3 提纯的方法和过程

复合熔盐法提纯天然石墨的技术路线如图1所示。由图可见,将天然石墨原料与复合熔盐均匀混合,煅烧后得到中间产物,将中间产物进行酸浸处理,再经过抽滤和干燥即可制得高纯石墨。

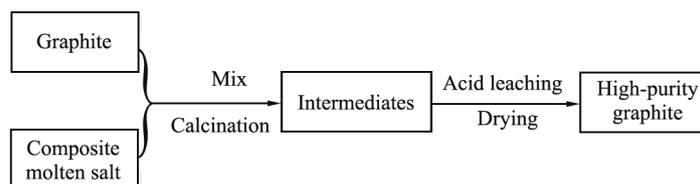


图1 复合熔盐法提纯天然石墨的技术路线图

Fig. 1 Technical roadmap for purifying natural graphite using composite molten salt method

在提纯石墨的过程中,首先,称取一定质量的球形石墨和无机盐,混合均匀后置于石墨坩埚中,在一定温度条件下,在管式炉中煅烧 30 min 即可制得中间产物;然后用质量分数为 10% 的 HCl 溶液浸泡中间产物 30 min,酸浸处理不仅可以溶解管式炉煅烧过程中生成的矿物质杂质,而且碱酸的中和作用可以最大程度降低污水处理成本;随后,采用质量浓度为 10 g/L 的  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液进行二次清洗,进一步去除难清洗的硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )等溶胶类杂质;最后,用去离子水清洗至中性,过滤并烘干,即可制得高纯石墨,按照国家标准测定石墨纯度。

## 2 结果与分析

### 2.1 无机盐种类对提纯石墨纯度的影响

为了研究每种无机盐对提纯石墨纯度的影响,选取 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、NaCl 共 6 种无机盐分别提纯天然石墨。将每种无机盐和天然石墨原料的质量比设为 1:1,煅烧温度为 800 °C,煅烧时间设为 30 min。无机盐种类对提纯石墨纯度的影响如图 2 所示。由图可见,分别采用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、NaCl 制得的提纯石墨的纯度分别为 99.590%、99.700%、99.740%、99.860%、99.150%、98.130%,其中,采用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、NaCl 时制得的石墨纯度最低,显然没有达到预期效果,因此,采用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  作为复合熔盐的配方组分。然而,单独使用某种无机盐或者以硼酸盐为主盐的处理方式容易生成玻璃态物质,因此须要对  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的含量进行调控,优化复合熔盐的配方。

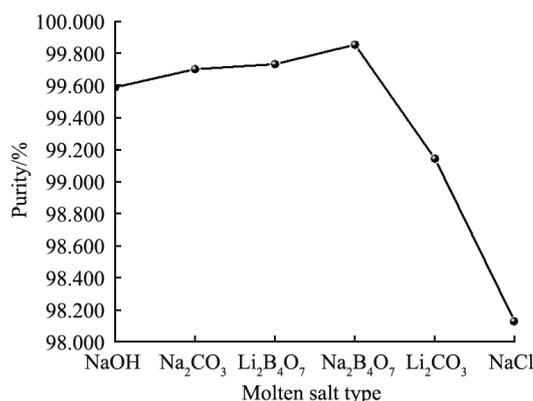


图2 无机盐种类对提纯石墨纯度的影响

Fig. 2 Effects of molten salt types on purity of purified graphite

### 2.2 复合熔盐配方对提纯石墨纯度的影响

#### 2.2.1 第一次优化试验

煅烧温度设为 800 °C,纯度为 95.770% 的天然石墨原料的质量设为 4 g,每种无机盐质量分别设为 0.5、1.0、1.5、2.0 g。将无机盐种类 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  设为 4 个因素,每种无机盐的质量各设 4 个水平,第一次正交试验中的因素和水平如表 1 所示。

表1 第一次正交试验中的因素和水平

Tab. 1 Factors and levels in the first orthogonal test

Level	Mass/g			
	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
1	0.5	0.5	0.5	0.5
2	1.0	1.0	1.0	1.0
3	1.5	1.5	1.5	1.5
4	2.0	2.0	2.0	2.0

采用正交试验表 $L_{16}(4^4)$ 对复合熔盐配方进行第一次优化设计,试验编号分别为 $S_1$ — $S_{16}$ ,第一次正交试验方案以及所制得的提纯石墨的纯度如表2所示。由表可以看出,试验 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_{10}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{14}$ 、 $S_{15}$ 、 $S_{16}$ 制得的提纯石墨的纯度均大于99.9%,试验 $S_7$ 制得的提纯石墨的纯度最低至99.726%,均大于提纯前的95.770%,充分说明复合熔盐法制得的提纯石墨的纯度大于单独使用某种无机盐时的;试验 $S_{13}$ 制得的提纯石墨的纯度最高达到99.980%,NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $Na_2B_4O_7$ 的质量分别为2.0、0.5、2.0、1.0 g,NaOH与石墨的质量比为2:4,复合熔盐质量与石墨的质量比为5.5:4。

表2 第一次正交试验方案以及所制得的提纯石墨的纯度

Tab. 2 Test schemes and corresponding purity of purified graphite obtained in the first orthogonal test

Test number	Mass /g				Purity of purified graphite /%
	NaOH	$Na_2CO_3$	$Li_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7$	
$S_1$	0.5	0.5	0.5	0.5	99.855
$S_2$	0.5	1.0	1.0	1.0	99.925
$S_3$	0.5	1.5	1.5	1.5	99.915
$S_4$	0.5	2.0	2.0	2.0	99.930
$S_5$	1.0	0.5	1.0	1.5	99.860
$S_6$	1.0	1.0	0.5	2.0	99.905
$S_7$	1.0	1.5	2.0	0.5	99.726
$S_8$	1.0	2.0	1.5	1.0	99.800
$S_9$	1.5	0.5	1.5	2.0	99.831
$S_{10}$	1.5	1.0	2.0	1.5	99.936
$S_{11}$	1.5	1.5	0.5	1.0	99.887
$S_{12}$	1.5	2.0	1.0	0.5	99.861
$S_{13}$	2.0	0.5	2.0	1.0	99.980
$S_{14}$	2.0	1.0	1.5	0.5	99.915
$S_{15}$	2.0	1.5	1.0	2.0	99.934
$S_{16}$	2.0	2.0	0.5	1.5	99.945

### 2.2.2 第二次优化试验

因为试验 $S_{13}$ 中复合熔盐质量与石墨的质量比大于1,过高的质量比会影响设备的有效运转和提纯石墨的生产效率,所以须要进一步优化复合熔盐配方,重新设计正交试验方案。

设煅烧温度为800℃,天然石墨质量为4 g,无机盐种类NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $Na_2B_4O_7$ 仍然作为4种因素,各无机盐的质量设为3个水平,分别设为0、0.5、1.0 g。采用正交试验表 $L_9(3^4)$ 对复合熔盐配方进行第二次优化设计,试验编号分别为 $T_1$ — $T_9$ 。第二次正交试验方案以及所制得的提纯石墨的纯度如表3所示。由表可以看出,试验 $T_2$ — $T_9$ 制得的提纯石墨的纯度均大于提纯前的95.770%;试验 $T_8$ 制得的提纯石墨的纯度最高,达到99.965%,NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 的质量分别为1.0、0.5、1.0 g,NaOH与石墨的质量比为1:4,复合熔盐质量与石墨的质量比为2.5:4,试验 $T_8$ 中复合熔盐的质量比试验 $S_{13}$ 的显著减小,在不添加 $Li_2B_4O_7$ 的条件下,提纯石墨的纯度虽然略微减小,但仍然可以制得高纯度的石墨;另外,在常规碱熔工艺中, $LiBO_2$ 的市场价格为4元/g,即便是 $LiBO_2$ 的质量分数仅为1%,天然石墨的质量为1 t时的熔盐成本将达到40 000元,而试验 $T_8$ 中采用的无机盐NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 的成本较低,天然石墨的质量为1 t时的复合熔盐成本仅为2 500元,可节省37 500元,性价比更高。

### 2.3 煅烧温度对提纯石墨纯度的影响

在天然石墨原料提纯过程中,煅烧温度是影响石墨纯度的关键因素之一,但是煅烧温度越高,能耗和处理成本也越高。为了研究煅烧温度对石墨纯度的影响,石墨的质量设为4 g,NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 的质量分别为1.0、0.5、1.0 g,将天然石墨原料与NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 均匀混合后,煅烧时间设为30 min,煅烧温度分别设为400、500、600、700、800℃。煅烧温度对提纯石墨纯度的影响如图3所示。从图可以看出,煅烧温度分别为400、500、600、700、800℃时,提纯石墨的纯度分别为98.250%、

表3 第二次正交试验方案以及所制得的提纯石墨的纯度

Tab. 3 Test schemes and corresponding purity of purified graphite obtained in the second orthogonal test

Factor	Mass /g				Purity of purified graphite /%
	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
T <sub>1</sub>	0	0	0	0	95.350
T <sub>2</sub>	0	0.5	0.5	0.5	99.647
T <sub>3</sub>	0	1.0	1.0	1.0	99.816
T <sub>4</sub>	0.5	0	0.5	1.0	99.642
T <sub>5</sub>	0.5	0.5	1.0	0	99.786
T <sub>6</sub>	0.5	1.0	0	0.5	99.851
T <sub>7</sub>	1.0	0	1.0	0.5	99.876
T <sub>8</sub>	1.0	0.5	0	1.0	99.965
T <sub>9</sub>	1.0	1.0	0.5	0	99.915

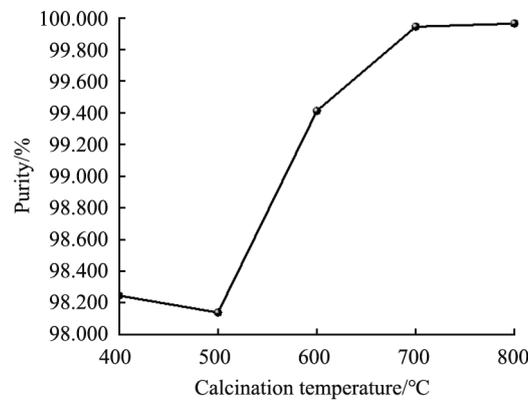


图3 煅烧温度对提纯石墨纯度的影响

Fig. 3 Effects of calcination temperature on purity of purified graphite

98.140%、99.410%、99.982%、99.980%；当煅烧温度大于700℃时，石墨的纯度大于99.980%，完全达到预期效果。综合考虑提纯石墨纯度、能耗和处理成本，最佳煅烧温度选为700℃。

#### 2.4 天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响

理论上，增加原料石墨质量可以提高生产效率，从而间接降低生产成本。为了研究天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响，原料石墨质量设为2.5、4.0、5.5、7.0 g，NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的质量分别为1.0、0.5、1.0 g，将石墨与复合熔盐均匀混合后，在煅烧温度为700℃条件下，煅烧时间设为30 min。天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响如图4所示。由图可见，当天然石墨原料质量为2.5、4.0、5.5、7.0 g时，提纯石墨的纯度分别为99.971%、99.982%、99.980%、99.941%，天然石墨原料的添加量过大或

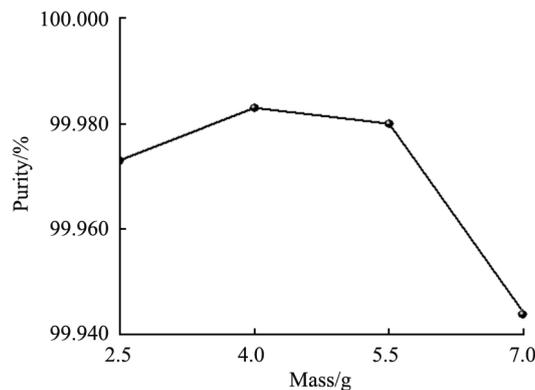


图4 天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响

Fig. 4 Effects of mass of natural graphite raw material on purity of purified graphite

者过小都会导致提纯石墨的纯度下降;综合考虑提纯石墨纯度和生产效率2种因素,在该复合熔盐条件下,天然石墨原料质量最佳为4 g。

## 2.5 天然石墨原料和提纯石墨的微观形貌

### 2.5.1 XRD 谱图

天然石墨原料和提纯石墨的XRD谱图如图5所示。由图可见,天然石墨原料在 $2\theta$ 为 $26.4^\circ$ 、 $54.5^\circ$ 处出现了2个典型的特征峰,同时在 $2\theta$ 为 $42.3^\circ$ 、 $44.4^\circ$ 处出现了2个微弱的衍射峰,这4个峰位分别对应石墨标准PDF卡片(PDF#41-1487)中的(002)、(004)、(100)、(110)晶面,反映出原料石墨具有良好的结晶化程度,原料石墨在 $2\theta$ 为 $23.9^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 处存在2个微弱的杂峰,与标准PDF卡片中石英杂质的衍射峰位置一致,而提纯石墨的XRD谱图中的杂峰完全消失,石墨的特征峰与标准卡片高度一致,表明所采用的提纯方法在有效去除杂质的同时也未对石墨的晶体结构造成破坏。

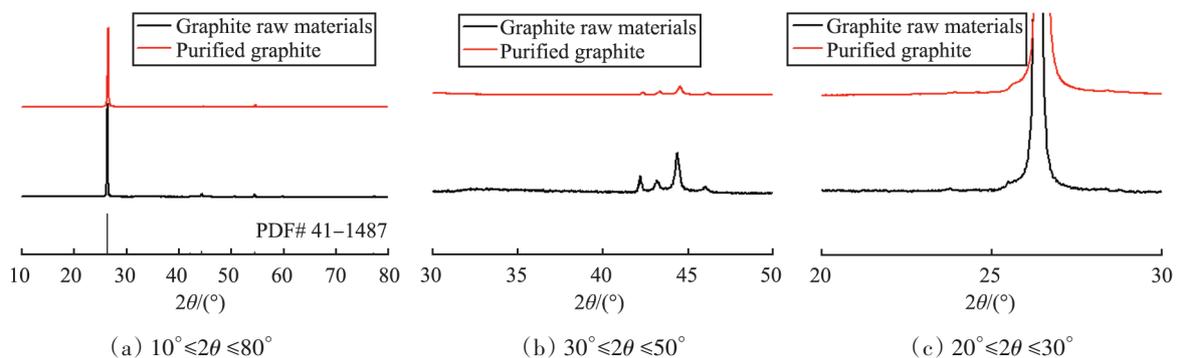


图5 天然石墨原料和提纯石墨的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of natural graphite raw materials and purified graphite

### 2.5.2 SEM 图像

天然石墨原料和提纯石墨的SEM图像如图6所示。由图可见,天然石墨原料颗粒经浮选整形后呈球形或椭球形,粒径约为 $15\ \mu\text{m}$ ;提纯石墨颗粒仍然保持椭球形形貌,但颗粒表面的白色物质明显减少,提纯石墨颗粒表面更加光滑,表明提纯过程有效去除了杂质。

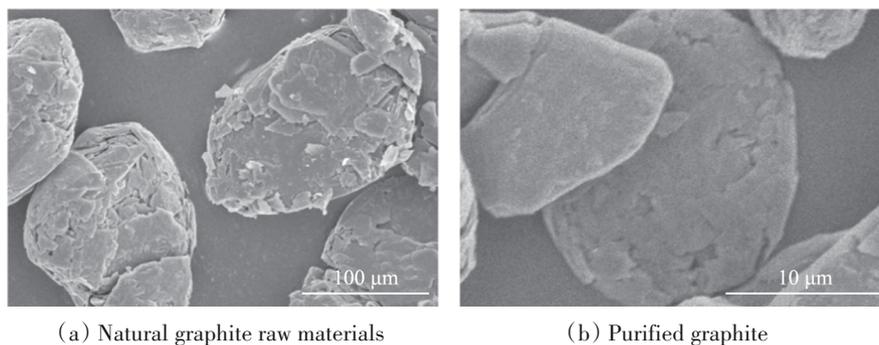


图6 天然石墨原料和提纯石墨的SEM图像

Fig. 6 SEM images of natural graphite raw materials and purified graphite

## 3 结论

对天然石墨原料进行了组分分析,以 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 作为熔盐组分,在室温条件下采用稀盐酸清洗法制备高纯石墨,研究了无机盐种类、复合熔盐配方、煅烧温度、天然石墨原料质量对提纯石墨纯度的影响,对天然石墨原料和提纯石墨的微观形貌进行了对比和分析,实现了高效率、低成本提纯天然石墨原料的目标。

1) 经过2次优化试验,选择 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为复合熔盐的配方组分。当天然石墨原料的

纯度为95.770%、质量设为4 g时,NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的质量分别为1.0、0.5、1.0 g,煅烧温度选为700 °C,提纯石墨的纯度最高达到99.982%,NaOH与石墨的质量比为1:4,复合熔盐质量与石墨的质量比为2.5:4,兼顾了设备的有效运转、生产效率和处理成本。

2)提纯石墨的XRD谱图中的特征峰与石墨标准PDF卡片(PDF#41-1487)中的(002)、(004)、(100)、(110)晶面高度一致,复合熔盐法在有效去除杂质的同时未对石墨的晶体结构造成破坏。提纯石墨颗粒仍然保持椭球形形貌,但颗粒表面的白色物质明显减少,提纯石墨颗粒表面更加光滑,表明提纯过程有效去除了杂质。

总之,复合熔盐法借助单组分熔盐的优势协同增强了与矿物质的反应,不仅能够降低碱的用量,还能提升石墨纯度。从工业生产的角度看,复合熔盐法可以简化操作流程,而且高效率的碱处理过程也有利于降低后期酸处理过程的难度。

### 利益冲突声明 (Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

### 作者贡献 (Authors' Contributions)

王冰、王晓飞、彭钢、原晓艳、刘丹、沈乡峰和郭守武参与了实验设计、论文的写作和修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

The study was designed, written, and revised by WANG Bing, WANG Xiaofei, PENG Gang, YUAN Xiaoyan, LIU Dan, SHEN Xiangfeng, and GUO Shouwu. All authors have read the final version of the paper and consented to its submission.

### 参考文献 (References)

- [1]张利锋,李帅,宋一飞,等. N掺杂碳纤维复合Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>柔性电极材料的制备及其性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2023, 41(6): 103-110.  
ZHANG L F, LI S, SONG Y F, et al. Study on preparation and properties of N-doped carbon fiber-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite flexible electrode material[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2023, 41(6): 103-110.
- [2]张利锋,王凯,王晓飞,等. 硅藻土衍生硅碳负极材料的制备及其储锂性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2024, 42(5): 119-125.  
ZHANG L F, WANG K, WANG X F, et al. Study on preparation of diatomite-derived silicon carbon anode material and its lithium storage performance[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2024, 42(5): 119-125.
- [3]滕德亮,李朋,袁娜,等. 天然石墨的球形化工艺参数优化[J]. 中国粉体技术, 2021, 27(4): 70-76.  
TENG D L, LI P, YUAN N, et al. Process parameters optimization of natural graphite spheroidization[J]. China Powder Science and Technology, 2021, 27(4): 70-76.
- [4]HAN S J, XU L, CHEN C, et al. Recovery of graphite from spent lithium-ion batteries and its wastewater treatment application: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125289.
- [5]QIU Y S, MAO Z F, SUN K K, et al. Cost-efficient clean flotation of amorphous graphite using water-in-oil kerosene emulsion as a novel collector[J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(11): 103770.
- [6]ZHAO Y, FU Y L, MENG Y, et al. Challenges and strategies of lithium-ion mass transfer in natural graphite anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148047.
- [7]BAO C G, SHI K, XU P, et al. Purification effect of the methods used for the preparation of the ultra-high purity graphite[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 120: 108704.
- [8]YANG S, ZHANG S Q, DONG W, et al. Purification mechanism of microcrystalline graphite and lithium storage properties of purified graphite[J]. Materials Research Express, 2022, 9(2): 025505.
- [9]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 Y Z, MENG F R, CUI X M, et al. Research on optimizing alkaline-acid method for graphite purification[J]. China Powder Science and Technology, 2024, 30(3): 76-87.

- [10]魏娜,刘登,陈迎新,等. 湖南某低品位隐晶质石墨浮选提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2024, 47(4): 56–59.  
WEI N, LIU D, CHEN Y X, et al. Experiment study on the flotation purification of low-grade cryptocrystalline graphite in Hunan[J]. Non-metallic Mines, 2024, 47(4): 56–59.
- [11]SHEN K, CHEN X T, SHEN W C, et al. Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications[J]. Carbon, 2021, 173: 769–781.
- [12]JARA A D, BETEMARIAM A, WOLDETINSAE G, 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.
- [13]RI H, RI K, KIM K, et al. Effective purification of graphite via low pulp density flotation-low temperature alkali roasting-acid leaching route: from laboratory-scale to pilot-scale[J]. Minerals Engineering, 2022, 188: 107852.
- [14]ZHAO S D, CHENG S, XING B L, et al. High efficiency purification of natural flake graphite by flotation combined with alkali-melting acid leaching: application in energy storage[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 4212–4223.
- [15]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 X S. Study on kinetics of purifying graphite and removing silicon by alkali-acid method [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [16]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, 38(5): 73–78.  
LIU Y H, LI H M. Experimental study on the preparation of high purity graphite by alkali-acid method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(5): 73–78.
- [17]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 J B, LUO Y T, YANG H J. Purification of flake graphite by alkaline-acid and high temperature chlorination combination method[J]. Carbon Techniques, 2016, 35(5): 56–60.
- [18]QUAN Y, LIU Q F, LI K, et al. Highly efficient purification of natural coaly graphite *via* an electrochemical method[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119931.
- [19]李玉峰,朱世富,王磊. 微波非热效应改善天然石墨提纯效果[J]. 新型炭材料, 2012, 27(6): 476–480.  
LI Y F, ZHU S F, WANG L. Purification of natural graphite by microwave assisted acid leaching[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(6): 476–480.
- [20]国家标准化管理委员会. 石墨化学分析方法: GB/T 3521—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods for chemical analysis of graphite: GB/T 3521—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.

## Process parameter optimization for natural graphite purification via composite molten salt method

WANG Bing<sup>1a</sup>, WANG Xiaofei<sup>1a,1b</sup>, PENG Gang<sup>1a</sup>, YUAN Xiaoyan<sup>1a,1b</sup>,  
LIU Dan<sup>2</sup>, SHEN Xiangfeng<sup>3</sup>, GUO Shouwu<sup>1a,1b,4</sup>

1a. School of Materials Science and Engineering, 1b. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. Jiangsu Jinrun Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Yixing 214200, China;

3. Jiangsu Xingwanghong Construction Engineering Co., Ltd., Yixing 214200, China;

4. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

### Abstract

**Objective** To improve the performance of natural graphite raw materials and expand their application scope, a composite molten salt purification method is employed to purify the natural graphite raw materials, and the process parameters are optimized, aiming to improve production efficiency while reducing energy consumption and production costs.

**Methods** The components of the natural graphite raw materials were analyzed. High-purity graphite was prepared at room temperature using a dilute hydrochloric acid leaching method, with NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> serving as

the molten salt components. The effects of inorganic salt types, composite molten salt formulations, calcination temperatures, and the mass of natural graphite raw materials on the purity of purified graphite were studied. Moreover, a comparative analysis of the microscopic morphologies of the natural graphite raw materials and the purified graphite was performed.

**Results and Discussion** After two rounds of optimization experiments, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> were selected as the formulation components of the composite molten salt. When the mass fraction of natural graphite raw material was 95.77% and the mass was set at 4 g, the respective masses of NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> were optimized to 1.0, 0.5, and 1.0 g, with a calcination temperature of 700 °C. Under these conditions, the mass fraction of purified graphite reached as high as 99.965%, with a mass ratio of NaOH to graphite of 1:5.5, and a composite molten salt to graphite mass ratio of 2.5:4. These parameters achieved an optimal balance between the equipment performance, production efficiency, and processing costs. The characteristic peaks in the X-ray diffraction (XRD) patterns of the purified graphite were highly consistent with the (002), (004), (100), and (110) crystal planes referenced in the graphite standard PDF card (PDF#41-1487), indicating that the composite molten salt method effectively removed impurities while preserving its crystalline structure. The purified graphite particles still maintained their ellipsoidal morphology, though with significantly diminished white substances on the particle surface and notably smoother surfaces, demonstrating the efficacy of the purification process in impurity elimination.

**Conclusion** The composite molten salt method synergistically enhances the reaction with minerals by leveraging the advantages of individual salt components, effectively reducing alkali consumption while improving graphite purity. In terms of industrial production, this method simplifies the operational procedures, and its efficient alkali treatment process significantly reduces the difficulty of the subsequent acid treatment process.

**Keywords:** composite molten salt method; natural graphite; purification; process parameter

(责任编辑:刘鲁宁)