

我国石墨资源特征与差异化应用进展

沈毅^{1,2}, 怀俊东², 彭成龙², 李飞^{1,2}, 胡春燕², 李珍^{1,2*}

1. 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074;
2. 中国地质大学 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0171-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.022

摘要 石墨在高科技产业的发展中占有越来越重要的地位。石墨下游产业不同产品对于石墨资源的性质要求也是差异极大的。我国是石墨资源大国, 矿物储量丰富, 石墨矿石种类齐全。随着全球石墨消费结构转型, 未来石墨战略新兴领域消费比例将快速拓宽, 高端石墨产业发展, 中国石墨资源面临新机遇和新挑战。论文将对我国重要石墨产区的石墨资源特征以及石墨主要用途对于石墨资源的差异化品质要求进行介绍, 在此基础上面对石墨下游产业对原料差异化需求, 提出了建立石墨原料质量分级新体系的建议。

关键词 石墨资源; 石墨下游产业; 差异化要求

在高科技产业的发展中, 石墨占有越来越重要的地位, 世界逐步由硅时代进入到碳时代, 石墨涉及的产品门类极其丰富。与其他原料不同的是, 丰富的石墨下游产业对于石墨资源的特性要求也有极大的差异。我国石墨资源储量丰富, 石墨地质成因全面, 石墨矿石种类齐备, 我国是全球石墨最大的出口国, 同时也是石墨产品进口大国。

1 石墨资源特征

1.1 石墨矿物特征

石墨是由碳元素组成的矿物, 石墨矿石常含有硅、铝、镁、钙、磷、铁等杂质; 呈亮黑色, 具有金属光泽; {0001}方向的晶面解理完全, 存在各向异性; 密度为 $2.09 \sim 2.23 \text{ g/cm}^3$, 熔点为 $3\,850\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $4\,250\text{ }^\circ\text{C}$, 吸热量 $6.903\,6 \times 10^7 \text{ J/kg}$, 有很好的热稳定性。

石墨为层状结构, 碳原子呈六方网状排布, 以共价金属键相连, 配位数为3, 间距 0.142 nm ; 层间以分子键相连, 间距为 0.340 nm 。面网重复为2的是2H多型石墨, 属六方晶系; 当面网重复为3时, 则是三方晶系的3R多型石墨。独特的晶体结构使石墨具有众多优异性能。

1.2 石墨资源地质特征

石墨矿床分为岩浆热液型、区域变质型、接触变质型三种矿床类型。在我国区域变质型品质石墨矿床分布最为广泛, 而岩浆热液型石墨矿床最少。

工业上将石墨分为晶质石墨(鳞片石墨)和隐晶质石墨(土状石墨)两种类型^[1]。国家标准将品质石墨定义为晶体直径大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的石墨, 具有呈鳞片状结构。一般情况下, 品质石墨矿石品位较低, 但矿物可选性相对隐晶质石墨好。与石墨伴生的矿物常有石英、石榴子石、云母、长石和方解石等组分。晶体直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的属于隐晶质石墨, 是微晶集合体, 其矿石品位普遍较高, 但选矿难度较大, 提纯效果差。矿石呈微细鳞片状、块状或土状, 无金属光泽。中国石墨矿储量的98%为鳞片石墨。品质石墨矿中一般同时存在晶质石墨与隐晶质石墨, 但隐晶质石墨矿中品质石墨含量较少。

2 石墨资源分布

石墨资源是我国具有战略优势的一种矿产资源^[1]。美国地质调查局发布的《Mineral Commodity Summaries 2019》, 表明中国是世界上最大的石墨出口国与生产国, 2018年世界石墨总年产量为93万t, 如表

1 所示。其中中国产量为 63 万 t,占比 67.8%,远高于第二位的巴西的产量 9.5 万 t。其余主要生产国为巴西、加拿大、莫桑比克、土耳其、俄罗斯、巴基斯坦等。

表 1 2018 年世界主要国家石墨储量及生产量^[2]
Table 1 Graphite reserves and production in major countries in the world

国家	石墨产量 /万 t	产量占比 /%	石墨资源 储量/万 t	储量 占比/%
中国	63	67.8	7 300	24.3
印度	3.5	3.8	800	2.7
土耳其	0.2	0.2	9 000	30.0
巴西	9.5	10.2	7 200	24.0
加拿大	4.0	4.3	—	—
莫桑比克	2.3	2.5	1 700	5.7
墨西哥	0.9	0.1	310	1.0
坦桑尼亚	—	—	1 700	5.7
马达加斯加	0.9	0.1	160	0.5
其他国家	8.7	9.4	1 130	3.8
总量	93	100	30 000	100

全球石墨年产量波动较大。2011 年全球石墨产量为 11.8 万 t,2012 年产量上升到 12.1 万 t,达到历史峰值,之后便维持在 11.5 万 t 左右,直至 2017 年全球石墨产量大幅下降,仅为 8.97 万 t,2018 年有所上升,为 93 万 t^[3]。石墨产量的下降,一方面是由于其战略地位逐渐受到重视,各国实行了开采总量控制;另一方面是受环保政策影响,开采受限。

中国石墨矿床以大、中型为主,其中大型矿床占 23%,中型矿床占 44%,小型矿床占 33%。中国的晶质石墨矿规模普遍较大,大、中型石墨矿床占比高达 70%(大型矿床占比 26%),大型矿床矿物储量占总储量的 88%,黑龙江省萝北县云山、勃利县佛岭、鸡西市柳毛和四川省攀枝花市中坝为世界罕见规模特大的矿床,保有储量为大型矿规模下限的 15~40 倍,占全国晶质石墨保有矿物储量的 66%^[4];大部分隐晶质石墨矿为中、小型,其中小型矿床占 54%,目前我国唯一的大型隐晶质石墨矿位于湖南省桂阳县。

全国晶质石墨矿的矿石品位参差不齐,如表 2 所示:矿石固定碳含量在 2.34%~34.55% 之间波动,矿石平均碳含量为 7.4%,属于中等矿石品位。全国富矿(矿石平均固定碳含量大于 10%)共 15 处,主要分布在黑龙江省东部地区、江西省中部地区、四川省西南地区,共计保有储量占晶质石墨总保有矿物储量的 46%^[5]。矿床平均品位中等的(矿石平均固定碳含量为 5~10%)有 30 处,共计保有储量占晶质石墨总保有矿物储量的 37%,主要分布在黑龙江省、四川省、河南省等地。矿床平均品位较低的(矿石固定碳含量平均为 2~5%)有 45 处,共计保有储量占晶质石墨总保有矿物储量的 17%,主要分布在山东省、山西省、河北省等地。石墨矿床矿石中主要有害杂质元素为 Fe、S、P,一般为:Fe 3%~10%,S 1%~4%,P 0.02%~

0.55%。晶质石墨矿石中石墨鳞片片径多在 0.05~1.5 mm 之间,部分可达 5~10 mm,以中等鳞片居多。晶质石墨矿产地的三分之一为含大鳞片石墨(+100 目、0.147 mm)的矿床,主要分布在山东、内蒙古等地;大多数矿床矿石中含大鳞片石墨的比例不高,以中等鳞片(+200 目、0.074 mm)石墨为主。

表 2 中国六大石墨生产加工基地资源储量、生产情况^[6]
Table 2 Resource reserves and production statistics of six graphite production and processing bases in China

基地名称	资源储量 /万 t	固定碳 含量/%	2017 年产量 /万 t	备注
黑龙江鸡西	3 429	9.24	22	晶质
黑龙江萝北	4 687	10.36	20	晶质
内蒙古兴和	161	4.41	3	晶质
山东平度	1 932	3.70	15	晶质
湖南郴州	953	71~86	10	隐晶质
吉林磐石	284	67.3	4	隐晶质
合计	11 446		74	

我国石墨矿床共、伴生的其他矿物含量不高,矿石综合回收利用价值较低^[7]。其中晶质石墨矿物共生组分包括 S、Ti、V 三种。例如,湖北宜昌三岔垭石墨矿矿石中 S 含量达 3.2%~3.5%;山东莱西南墅石墨矿矿石中 Ti 含量达 0.35%~0.6%;江西金溪峡山石墨矿矿石中,V 含量达 0.13%~0.33%。而隐晶质石墨的共、伴生矿物相对较少。

3 我国石墨资源生产与应用状况

3.1 我国石墨矿资源生产状况

依据成矿时代可以将我国的石墨成矿期划分为三个集中期:其一是晚太古代时期,其二是早元古代时期,其三是侏罗纪—早白垩世时期(燕山期)。前两者主要形成区域变质成因的晶质石墨矿;后者则主要形成接触变质成因、岩浆热液成因的石墨矿床。我国有三个大型集中矿带,即南部偏隐晶质石墨矿带,中部晶质、隐晶质交生石墨矿带及北部偏晶质石墨矿带,是我国石墨资源主要产区,其石墨资源生产情况如下:

3.1.1 东北地区

东北是我国石墨资源最为集中的地区,主要特点是:规模大,储量多,质量好,矿床空间分布相对集中,露天开采,综合利用价值大,同时也是石墨资源的开发、利用较好的生产基地。该地区的晶质石墨资源主要分布在黑龙江省,储量占全国 52.03%;吉林省的石墨资源以隐晶质石墨为主,是东北地区隐晶质石墨主要产地。

黑龙江省是中国晶质石墨矿最主要的蕴藏区域,同时也是目前为止中国最主要的鳞片石墨产区(平均品位 8.56%)。除黑龙江省北部地区的呼玛县存在部

分石墨矿石资源外,其余石墨矿物基本集中分布于东部地区的鸡西至萝北一带,包括林口、穆稜、密山、勃利和双鸭山等地,资源量占全省94%。鸡西市柳毛石墨矿储量规模特大,开采利用较早,是中国生产鳞片石墨著名矿山之一,矿石具有明显片理化构造,矿物可见明显定向压扁拉长现象,亦可见一些自形细粒变晶矿物,如石榴子石;石墨具有强烈的金属光泽,面径平直,具有很好的柔韧性。室内镜下鉴定显示柳毛石墨矿床的矿石自然类型主要有灰黑色中细粒方解石斜长石石墨石榴辉石石英片岩及黑褐色中细粒斜长石石墨石榴石黑云石英片岩两种,包含高岭土、绿帘石、白云母、方解石、斜长石、黑云母、石榴子石、辉石、石英等脉石矿物。矿石中石墨鳞片基本均平行嵌布于压扁脉石矿物间隙内,偶见少量石墨鳞片有挠曲现象,石墨粒径都主要集中在 $1\ 000\sim 180\ \mu\text{m}$ 和 $150\sim 18\ \mu\text{m}$ 两个区间内,石墨化程度好;规模特大、全国第一的萝北云山石墨矿具有明显片理化构造。室内进行镜下鉴定发现矿石自然类型主要有中细粒绿帘石化石墨二云母石英片岩、细粒黧帘石化石墨白云母方解石二长石英片岩及细粒含辉石石墨白云母斜长石石英片岩三种,包含绿帘石、黧帘石、高岭土、斜长石、白云母、黑云母、石英等脉石矿物。矿石中石墨鳞片基本均平行嵌布于压扁脉石矿物间隙内,偶见少量石墨鳞片有挠曲现象,石墨粒径都主要集中在 $150\sim 10\ \mu\text{m}$ 和 $500\sim 18\ \mu\text{m}$ 之间,石墨化程度较好;穆稜县光义与鸡西市石场及鸡西市永台安山都已经得到开发和利用转型升级;还有勃利县佛岭、穆稜县寨山、双鸭山市羊鼻山及密山市马来山,以及鸡西市土顶山东山、鸡东县长山、勃利县双河、林口碾子沟和八道沟、曲沟均可以供选择利用,丰富的矿产资源形成了以柳毛为重点的中国鳞片生产基地之一。

除此之外,在辽宁省的岫岩丰富矿区以及桓仁县大恩堡,也是东北地区品质石墨矿物的重要产地;同时,吉林省通化县三半江和集安市双兴也有石墨资源产出。

3.1.2 华北地区

华北地区的品质石墨资源主要分布于内蒙古自治区及山西与河北省的北部;隐晶质石墨主要分布在北京市郊和内蒙古乌拉特中旗乌不浪口地区。

内蒙古自治区是中国品质石墨矿主要的蕴藏区,其品质石墨资源储量仅次于黑龙江省,矿石固定碳平均品位在3%~6%之间,鳞片片径大于 $0.15\ \text{mm}$ 的占比达到50%以上。从内蒙古自治区西面的阿拉善左旗往东经包头、呼和浩特至集宁、兴和等区域,目前已发现的石墨矿藏已达十处之多,其矿产特点是石墨大鳞片、杂质含量低,属于优质石墨矿产,是重要的大鳞片石墨生区;兴和县、丰镇县、武川县、土默特左旗等石墨资源矿,形成了以兴和为重点的中国鳞片石墨生产

季度之一。其中,兴和石墨矿含钾长片麻岩,呈灰色,粒状变晶结构,片麻状构造,局部由于混合岩化作用,长英质一脉沿片麻理贯入,形成条带状构造,矿物成分主要为钾长石、石英、斜长石、品质石墨,局部含黑云母较多,有少量黄铁矿,副矿石主要为金红石等,石墨分布于脉石矿物间,定向排列与片理大体一致,有些受力弯曲,鳞片大小不一,一般为 $1\ \text{mm}\sim 15\ \text{mm}$,最大者达 $2\ \text{mm}$,属粗鳞片状石墨;此外,固阳县、阿拉善右旗和包头市等地的石墨资源也在逐步开发和利用。

内蒙古兴和石墨矿以南、山西省北部地区与内蒙古兴和以东、河北省西北地区也有品质石墨资源可以利用。隐晶质石墨矿在华北地区少见,分布于北京市海淀区和房山县等地,矿石品位较低。

3.1.3 华东地区

华东地区石墨资源,虽然目前可供开采的天然石墨资源已经所剩不多,但是在石墨进出口及石墨加工技术尚属于我国石墨加工重要地区。山东省是华东地区石墨资源的主要集中地,是中国品质石墨矿的主要蕴藏区,同时也是当前鳞片石墨的主要产区之一,固定碳平均品位3%~5%,鳞片片径大于 $0.15\ \text{mm}$ 的占比约50%。石墨矿集中于胶东地区的平度、莱西、莱阳以及文登、牟平一带。莱西县南墅石墨矿是中国著名的鳞片石墨生产矿山之一,主要分为刘家庄石墨矿区和岳石石墨矿区。刘家庄石墨矿成矿模式为以区域变质成矿为主加热液交代成矿,蛇纹石化强烈,矿床主要是区域变质作用后贯入的脉岩,以大理岩为主,片麻岩及透辉石岩较少。岳石石墨矿床是由沉积变质作用而成的品质鳞片状石墨矿床,长英质混合岩化作用较强烈,矿床以经区域变质作用后,侵入的玲珑花岗岩体为主,矿床岩石主要为片麻岩,由老至新可分为:石榴斜长片麻岩、石墨片麻岩、石榴斜长片麻岩-石墨片麻岩、透辉石-大理岩、斜长角闪片麻岩、花岗片麻岩、斜长角闪片麻岩等,鳞片大小一般 $(1.0\sim 2.0)\times(1.0\sim 1.5)\ \text{mm}$,片厚 $0.02\sim 0.05\ \text{mm}$,粗粒者片度 $(0.5\sim 1.0)\times(0.2\sim 0.5)\ \text{mm}$,含量一般10%~25%;莱西县北墅大型石墨矿,也以优质的大鳞片石墨产出著称;在平度、莱阳及文登地区也有大量石墨资源可以利用,形成了以南墅为中心的中国鳞片石墨生产基地之一。此外江西省金溪县、福建省建阳县以及安徽省怀宁县也都有品质石墨矿。

3.1.4 中南地区

中南地区品质石墨资源主要分布在河南省,在湖北、海南、广东省也有产出;隐晶质石墨主要分布在湖南省,在广东省有少量产出。

河南省石墨矿集中分布于西部的灵宝、卢氏、西峡、浙川镇平以及平顶山一带,已勘查的3处大型矿共

计保有晶质石墨矿物储量 746 万 t^[9],其中西峡县横岭矿已利用。此外,湖北省晶质石墨矿主要分布在宜昌市以及兴山县等区域;海南省琼海市以及广东省吴川市均有石墨资源。

湖南省是中国隐晶质石墨矿最主要蕴藏区和微晶石墨最主要产区,占全国隐晶质石墨储量的 26.86%。中国生产微晶石墨最主要的矿山就位于湖南郴州市的鲁塘石墨矿,其矿物组成主要有石墨、绿泥石、石英、方解石和白云母等,固定碳含量为 77.40%~86.39%,土状光泽,块状样品为半金属光泽,颗粒多为细小的鳞片状石墨集合体,杂质矿物以游离形式存在为主,少量与石墨呈浸染状紧密结合,晶体结构以 2H 型为主,石墨化度较低,在 0.5937~0.8000 之间,其深部远景资源可观,预测可达二三千万吨。同时,湖南省西北部的桂阳荷叶分布有中国目前唯一的大型隐晶质石墨矿。位于湖南省中部地区的隐晶质石墨矿均已开始利用,形成了以鲁塘为中心的中国微晶石墨生产基地。此外,广东省也有隐晶质石墨资源,其中佛冈县、连平县均有隐晶质石墨可供进一步开发。

3.1.5 西南地区

西南地区的石墨资源主要分布在四川省,在云南省和西藏也有产出。四川省是中国晶质石墨的主要蕴藏区之一,固定碳平均品位约为 6%,以细小鳞片为主,位于四川省北部地区的南江县坪河晶质石墨矿及其附近的向阳坡晶质石墨矿也已经利用。四川省西南地区的攀枝花市中坝有着良好的成矿条件,蕴藏着可观的石墨资源,已发现的石墨矿属于特大型规模,石墨矿类型为石墨矿化片岩型,岩性为石墨云母石英片岩(石墨黑云母石英片岩、石墨白云母石英片岩),矿石呈铅灰色,易污手,细~中鳞片变晶结构,片状构造,矿物主要成分为石英、白云母(黑云母)、石墨,次含长石、铁质、绿帘石、石榴子石、红柱石,石墨呈鳞片状在岩石中定向排列,固定碳平均品位 6.21%,片径普遍小于 0.15 mm,可供晶质石墨材料需求产业选择利用。此外,位于云南省南部地区的元阳县棕皮寨石墨矿、昆明市西部的牟定县的石墨资源也已经开始开发,可供选择利用。西藏自治区东部靠近四川的左贡县石墨矿,矿区远景资源量大,但因为交通不便、开采条件差,近期难以利用。

3.1.6 西北地区

西北地区石墨资源主要分布于陕西省,在甘肃、青海和新疆也有产出;隐晶质石墨矿主要分布于陕西省,近期在新疆、青海等地也相继发现。

陕西省是西北地区石墨矿分布相对较多的蕴藏区,其晶质石墨储量占全国的 3.08%,隐晶质石墨储量占比为 5.37%。西安市崇阳沟和洋县铁河大安沟

以及丹凤县庚家河和大西沟碾子坪,可供选择利用,其中庚家河石墨矿石墨含量一般为 3%~10%,最高可达 28.47%,呈晶质、鳞片状,钢灰色、黑色,自形~半自形及它形鳞片状,脉石矿物主要有石英、长石,次要有黑云母,石墨较均匀的分布于石英或石英、长石粒间,多定向或在石英颗粒间杂乱分布,有时石墨鳞片和黑云母紧密共生而平行排列,部分石墨形成集合体呈透镜体状聚斑,片径一般 0.3~1 mm,少数 0.1~0.3 mm,集合体厚度一般 0.1 mm 左右;长安县大峪五里庙和扯袍峪、潼关县善车峪和东桐峪等可供进一步工作或边采边探。隐晶质石墨矿中,眉县桐峪隐晶质石墨矿物主要位于武威市东北的民勤县,安西县的石墨资源还要进一步工作;新疆自治区晶质石墨矿资源分布于奇台县、清河县等地,可供选择利用。

3.2 石墨应用领域

全球石墨利用领域,石墨材料的消耗比率^[10]相对固定:耐火材料占 26%,机械制动衬片占 13%,润滑剂添加剂占 14%,铅笔制造占 7%,金属铸造占 15%,其他石墨产物占 25%。随着冶金、化工等传统产业的优化升级,石墨原材料及石墨制品产业将迎来重大机遇。从地理分布上看,世界石墨产业主要集中在中国、日本、美国等国。

我国是世界石墨第一生产、消费、贸易大国,占世界总消费量的 50%左右^[11]。对全球供应具有调控能力。目前,以钢铁行业为代表的传统石墨应用领域需求呈下行趋势,而以新能源汽车为代表的战略性新兴产业需求正在形成时期,石墨需求端处于一个新、旧交替的过渡时期,石墨需求增长有限,然而由于最近中国加大了环境保护力度,石墨市场供应短期内可能会适度缩减,预计价格将持续显现反弹趋势,这对现有的石墨开采企业来说是属于利好消息。

中国石墨的消费领域第一是耐火材料(消费占比为 52%,耐火材料 80%用于钢铁产业),第二是铸造业(消费占比 14%),第三是电池产业(消费占比 8%),原子能、航空航天等约占 7%^[12-14],电池产业是未来增长最快的领域,是拉动全球石墨消费增长的主要动力源。电池产业主要由三大部分组成:新能源汽车用动力电池、电子产品用电池和新能源产业储能电池。目前判断,未来增长最快的是新能源汽车用动力电池产业,并且以锂离子电池为主。目前,在石墨功能材料领域,中国与发达国家仍存在着较大差距。

4 不同领域对石墨原料的差异化需求

与其他无机非金属资源产业不同的是,石墨的下游产业链极其丰富,几百种产品应用对石墨原料的性质要求差异万千,导热性、阻燃性、导电性、半导性、润滑性、核惰性、敏感性等。即便是石墨烯,不同领域对

其原料要求也大为不同:如作为锂电池负极材料所需石墨烯要求石墨烯片层柔韧,在无外力作用下表面卷曲皱褶,这种特性使其能形成稳定的空间网络,可以有效缓冲金属类电极材料在充放电过程中体积的膨胀收缩,提高材料的循环寿命性能;在太阳能电池中使用石墨烯作为中间电极的要求是透明且与半导体层的相容性较高;在超级电容器中要求石墨烯具有优异的导电性、柔韧性、力学性能和很大的比表面积;在生物纳米载药体系中的石墨烯则因为要接载不同的生物药剂,需要在规定区域吸附不同的含氧活性基团,如羰基、羧基、羟基与环氧基等,所以要求碳原子的六元环结构完整而无缺陷,对石墨烯片层的大小则不要求。由此可以看到,各异的石墨产业对石墨原料(精粉)的要求也是各异的。后续对几类主流石墨产品对于石墨原料的品质要求进行简要分析。

4.1 锂离子电池负极材料

石墨在锂离子电池负极材料中的应用是当前研究的热点。由于在电池充电过程中,溶剂分子会与锂离子共嵌入石墨片层,使石墨片层剥离,因此不能将石墨直接添加到锂离子电池负极材料中。对锂离子电池负极材料用石墨的改性处理研究很多,有物理包覆、气相沉积、氧化处理和化学修饰等方法。表 3 反映了物理包覆法改性生产天然石墨锂离子电池负极材料的国家标准。

表 3 GB/T 24533 – 2009 锂离子电池负极材料技术指标^[15]
Table 3 GB/T 24533 – 2009 technical indexes for negative electrode materials of lithium ion batteries

类别	固定碳含量/%	铁含量/ppm	压实密度/(g·mL ⁻¹)	硫含量/ppm
I	≥99.97	≤10	≥1.65	≤20
II	≥99.95	≤30	≥1.55	≤20
III	≥99.9	≤50	≥1.45	≤20

4.2 人造金刚石

作为金刚石制备的原料,石墨材料的性能对金刚石的质量有着直接的影响。研究发现,石墨转变为金刚石的过程中,石墨原料的不同对合成的金刚石有很大影响,因此必须对制备金刚石用石墨原材料制定规范,如表 4 所示。

表 4 GB/T 14898 – 2004 人造金刚石用石墨技术指标^[16]
Table 4 GB/T 14898 – 2004 technical indexes of graphite for synthetic diamond

金刚石标号	灰分(≤) /%	全气孔率 /%	石墨化程度 /%	体积密度 /(g·cm ⁻³)
T621	0.024	28 ± 3	88 ± 6	—
T622	0.025	25 ± 5	88 ± 6	—
T664	0.070	≤28	82 ± 6	1.58
T665	0.030	≤25	≥85	1.7

4.3 柔性石墨

工业上柔性石墨一般用天然大鳞片石墨或石墨化程度很高的人工石墨制备。制备柔性石墨所用的膨胀石墨对膨胀倍率有一定要求,膨胀石墨的膨胀倍数与原料纯度、粒度、氧化剂用量、酸化程度有关。一般规格如表 5 所示。适合于东北东华北地区的石墨资源。

表 5 柔性石墨用膨胀石墨一般质量要求^[17]
Table 5 General specification of expanded graphite

膨胀石墨	固定碳/%	粒度/目	膨胀倍数	水分/%	挥发分/%	pH
普通	80 ~ 90	32 ~ 100	20 ~ 100	1 ~ 3	12 ~ 20	3 ~ 5
高纯	95 ~ 99	32 ~ 325	120 ~ 150	1 ~ 3	12 ~ 20	3 ~ 5

4.4 球形石墨

球形石墨采用高碳天然鳞片石墨为原料,通过对石墨表面改性处理,生产出不同粒径的椭球形的石墨制品。衡量球形石墨品质的主要指标:一是物理性能指标,二是电化学性能指标,国家标准中球形石墨技术标准如表 6 所示。适合东北、西北和华北地区的石墨资源。

表 6 JC/T 2315 – 2016 球化用天然石墨技术指标^[18]
Table 6 JC/T 2315 – 2016 technical indexes of spheroidized natural graphite

类别	固定碳含量/%	振实密度/(g·mL ⁻¹)	铁含量/ppm	硫含量/ppm
I	≥99.95	≥1.06	≤30	≤10
II	≥99.95	1.00 – 1.06	≤30	≤10
III	≥99.95	≤1.00	≤30	≤10

4.5 石墨坩埚

石墨坩埚的主要原料有石墨、碳化硅、硅石、耐火黏土、沥青和焦油等,石墨在配料中占 45% ~ 55%,以结晶形的鳞片状和针(块)状石墨为佳。我国生产石墨坩埚普遍采用鳞片状中碳石墨,含碳量一般为 85% ~ 93%。天然石墨质石墨坩埚的国标技术标准如表 7 所示。适合东北和西南地区的石墨资源。

表 7 GB/T 26279—2010 石墨坩埚技术指标^[19]
Table 7 GB/T 26279 – 2010 technical indexes of graphite crucible

项目	I 类	I 类	II 类	II 类
成型方式	塑性(S)	等静压(D)	塑性(S)	等静压(D)
碳含量/%	≥38	≥45	≥38	≥45
体积密度/(g·cm ⁻³)	≥1.70	≥1.85	≥1.70	≥1.85
显气孔率/%	≤29	≤21	≤29	≤21
耐火度/℃	≥1 500	≥1 500	≥1 400	≥1 400

4.6 核石墨

核石墨材料在核反应堆中,作为中子减速材料和反射材料被广泛应用。对核石墨的技术要求^[20],归纳为“六高四低”。六高:高纯度、高密度、高强度、高导热、高辐照稳定、高热氧化性;四低:低各向异性度、低热膨胀系数、低强性模量、低制造成本。适合东北和华北地区石墨资源。

由上述可以发现专业级石墨产品延伸精深加工产业链对于石墨原料的要求相对复杂。主要以产品分类、应用领域对石墨某一特性为主线进行石墨原料分析。随着科技创新的发展,满足下游领域对高性能、专业化石墨原材料制成品需求将成为石墨产业发展的重点,由石墨原材料级产品向石墨专业级产品精深加工产业的适应性将成为石墨产业中高效发展的原动力。主要可分为以下几方面:一是新能源材料类石墨产业链。要求高石墨化程度石墨是锂离子电池、燃料电池、动力电池等重要原材料类,可形成锂离子电池负极材料及其配套材料产业链。二是对石墨鳞片要求的高档石墨密封类材料产业链。根据相关产品具有优良的隔

绝密封性能,大力发展满足石油、化工、机械工业、汽车及轮船高性能密封材料,可形成可膨胀石墨、膨胀石墨、柔性石墨、以及相关的系列化制品。三是对石墨纯度要求的冶金、耐火类石墨产业链。根据石墨产品的耐火性,以及冶金、耐火材料及制品领域用量大,需求稳定,可形成镁碳砖、增碳剂、冶金涂料、粉末冶金、渗硅石墨等。除利用高品质石墨原料外,还可以大量利用低品位石墨原料。四是电碳石墨材料产业链。开发系列化电力、电气、冶炼等行业需求的石墨类配套产品。可形成石墨电极、碳素制品、电刷等。发展重点应为高功率和超高功率电极。五是新兴材料产业链。利用石墨独有的特性,开发高科技含量的石墨材料与产品,作为产业创新突破发展的方向。发展重点为石墨红外电热材料、石墨高分子材料添加剂、氟化石墨、各向同性石墨、石墨航天航空材料、航天航空材料、核电用石墨材料等。

表 8 总结了各种类型石墨面向石墨产业链的适应性。图 1 则是石墨原料适用于专业级石墨新材料综合产业链示意图。

表 8 各类型石墨面向石墨产业链的适应性

Table 8 Adaptability of various types of graphite to graphite industrial chain

石墨原料种类		锂离子电池材料	球化石墨	可膨胀石墨	石墨坩埚	金刚石用石墨	柔性石墨纸	高纯石墨	石墨微粉	氟化石墨	石墨乳	硅化石墨	石墨烯	镁碳砖
杂质种类	石墨型	x	x	x	√	x	x	x	x	x	x	√	√	√
	石英-黏土型	x	x	√	√	√	√	x	√	√	√	√	√	√
	黏土型	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
鳞片大小	大鳞片	√	√	√	√	√	√	√	x	√	√	√	√	√
	小鳞片	√	√	x	√	√	√	√	√	√	√	x	√	√
杂质赋存状态	表面型	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	x	√	√
	夹杂型	x	x	x	√	x	x	x	x	√	√	x	√	√
	孔道型	x	x	x	√	x	x	x	√	√	√	√	√	√
元素种类	高铁硫型	x	x	√	√	√	x	√	√	√	√	√	√	√
	低铁硫型	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
石墨化度	高	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
	低	√	√	√	√	x	√	√	√	√	√	√	√	√

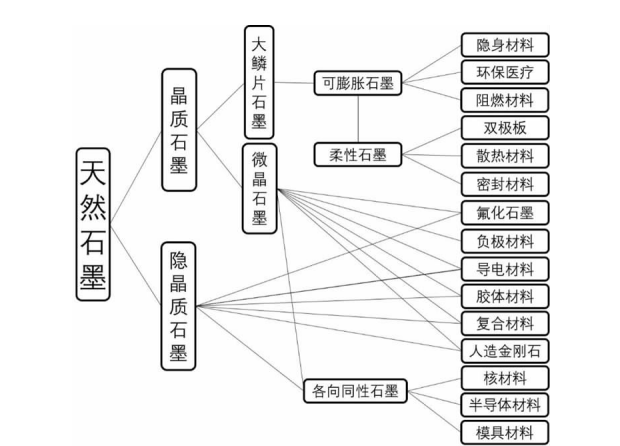


图 1 石墨原料适用于专业级石墨新材料综合产业链示意图

Fig. 1 Schematic diagram of comprehensive industrial chain of graphite raw materials applicable to professional graphite new materials

5 建议

国内石墨资源种类繁多,特征丰富,但是目前国内石墨矿资源的矿石评价较为简单,主要查明矿石自然类型、矿石品位、主要矿物和脉石成分、可选性等。对矿石精粉质量评价更是简约,仅侧重于晶体的结晶形态和碳、硫含量的多少以及鳞片大小。各个石墨产地尽管石墨矿石和精粉特点和品质存在巨大差异,但是仅仅从精粉标识上却根本无法辨别,分级体系简单带来了各地石墨上游原料表面同质化程度高,掩盖了其实际应用价值。

这种现状带来了非常突出的问题:一方面,石墨下游产业在选择适合自身产品需求的石墨原料(精粉)非常困难和盲目,企业需要花费大量的时间去甄别和试生产标号相同、性质却千差万别的来自全国各大石

墨产区的石墨原料,浪费了大量的时间和精力,即便费时费力确定了原料,但是每一批次原料在一些核心参数的波动,也导致企业不断修订原料来源和配方。另一方面,石墨上游企业对所生产的石墨精粉缺乏下游企业对原料的需求性了解,导致产品分级分类单一,同质化现象严重,比如内蒙阿拉善盟和黑龙江鸡西均为大鳞片石墨,都适合制备可膨胀石墨,但是由于脉石矿物的赋存状态以及鳞片规整度的不同,其膨胀倍率差别巨大,且所适用的石墨产品也不同;陕西凤县和黑龙江西北楞石墨都属于小粒径石墨,以目前的原料标识体系区分,二者没有区别,但是西北楞石墨微晶度和六元环的规整度非常高,是生物医学靶向药物不可多得 的优秀石墨烯载体原料,由于缺乏这方面的质量评价 体系,西北楞石墨目前只能作为铅笔芯和润滑剂原料,而且相比于其他小粒径石墨,其品位偏低,因此仍属于 附加值极低的铅笔芯原料。由此说明现存的石墨质量 评价体系导致中国各有特色的石墨原料价值和价格被 严重低估。建议国家能够组织技术力量,对全国主要 石墨产品对石墨原料的差异化需求进行收集归纳,在 此研究基础上出台面向石墨下游产业的中国石墨原料 分级体系,可以按如下步骤进行:

(1)收集国内各个石墨下游行业的核心产品对石 墨原料的要求。随着石墨在现代高科技产业中的应用 越来越广泛,种类繁多的石墨下游产品对于石墨矿石 的质量要求越来越复杂,建议收集诸如石墨密封件、导 热石墨、电池阴极、阳极石墨、高纯石墨、核电石墨等高 附加值石墨精深产品对于石墨矿石品质巨大差异的要 求。

(2)针对下游差异化的石墨产业需求建立石墨原 料质量分级新体系。不同地区的石墨资源特性不同, 石墨矿石类型不同,共伴生矿物不同,导致其石墨矿石 质量也不同,应用领域不同,价值亦不同。面对石墨单 矿种多用途的特征,进行石墨矿石质量分类,建立不同 石墨矿石类型与不同深加工产品的对应关系,指导石 墨资源的高值化利用。由于石墨高附加值产品通常要 进行高纯和膨胀处理,建议重点考虑石墨精粉的可高 纯度性以及可膨胀性。将石墨矿石根据其杂质种类的 不同,分为黏土型、石英型以及石英黏土型;根据其粒 径大小的不同,分为大鳞片石墨和中小鳞片石墨;根据 石墨中杂质的赋存状态不同又可以分为孔道型、表面型 及夹杂型;根据石墨鳞片的结晶程度可以分为良好的 石墨化度和差的石墨化度;根据石墨矿石中所含元素 的种类可以分为高铁硫型与低铁硫型等。

(3)对各个石墨产区的石墨资源进行面向石墨下 游产业链适应性评估。针对性地建立石墨原料质量分

级体系的各个指标及参数,对全国各大石墨产区的石 墨矿石资源重新进行面向石墨下游产业链的针对性评 价,使下游产业在选择石墨原料时具有更好的目标性, 同时发掘各个石墨产区的石墨原料特色,不仅物尽其 用而且增加石墨资源本身的价值与价格。

参考文献:

[1] 陈刘芳,李享成,陈平安,等. 利用鳞片石墨热还原法制备石墨烯 [J]. 硅酸盐学报,2015,43(12):1790-1794.

[2] 易承生. 国内外石墨资源分布特征、开发利用现状及进一步勘查开发 分析[J]. 现代矿业,2019,35(7):16-21.

[3] 王广驹. 世界石墨生产、消费及国际贸易[J]. 中国非金属矿工业导 刊,2006(1):61-65.

[4] 王力,樊俊雷,冯杨伟. 石墨资源现状及中国石墨矿床分布[J]. 中国 煤炭地质,2017(7):5-9.

[5] 曲晖,王建民,丁继双,等. 黑龙江省石墨资源与产业现状分析[J]. 中国非金属矿工业导刊,2019(2):6-8.

[6] 高照国,刘红召,杨卉芹,等. 世界石墨资源分布概况及供求变化趋势 [J]. 矿产综合利用,2018,211(3):30-33.

[7] 杜庆洪,杨绍军. 中国石墨行业现状及发展趋势[J]. 中国非金属矿 工业导刊,2000(6):8-9.

[8] 王凤茹. 河南省鲁山县背孜品质石墨矿地质特征及成因浅析[J]. 矿 产勘查,2010,1(3):246-251.

[9] 沈上越,李珍. 矿物岩石材料工艺学[M]. 武汉:中国地质大学出版 社,2005:108.

[10] 尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状[J]. 国土资源情报,2011, (6):29-32.

[11] 国土资源部信息中心. 中国矿产资源年报(2001-2013)[M]. 北京: 中国地质出版社,2001-2014.

[12] 张苏江,崔立伟,张彦文,等. 国内外石墨矿产资源及其分布概述 [J]. 中国矿业,27(10):11-17.

[13] 颜玲亚. 世界天然石墨资源、消费及国际贸易[J]. 中国非金属矿工 业导刊,2014(2):33-36.

[14] 崔源声,李辉,徐德龙. 世界天然石墨生产消费与国际贸易[J]. 中 国非金属矿工业导刊,2012(4):48-51.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会. GB/T 24533-2009 锂离子电池负极材料[S]. 北京:中国标 准出版社,2009.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会. GB/T 14898-2004 人造金刚石用石墨[S]. 北京:中国标准 出版社,2004.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会. JB/T 7758-2005 柔性石墨板[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会. JC/T 2315-2016 球化天然石墨[S]. 北京:中国标准出版 社,2016.

[19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会. GB/T 26279-2010 石墨坩埚技术指标[S]. 北京:中国标准 出版社,2010.

[20] 李平,曲春浴,鲍彬,等. 核电中的核石墨材料[C]//中国电工技术 学会学术年会论文集. 北京. 2011:605-608.

Characteristics and Differentiated Application Progress of Graphite Resources

SHEN Yi^{1,2}, HUAI Jundong², PENG Chenglong², LI Fei^{1,2}, HU Chunyan², LI Zhen^{1,2*}

1. Engineering Research Center of Nano – Geomaterials of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: At present, graphite plays an increasingly important role in the development of the high – tech industry. There are also great differences in the characteristics of graphite resources among the rich downstream industries. China’s graphite reserves are rich and complete in variety. With the transformation of global graphite consumption structure, the proportion of consumption in strategic emerging areas will expand rapidly in the future, and the development of the high – end graphite industry will face opportunities. This paper introduced the characteristics of graphite resources in several important graphite producing areas in China and the differentiated quality requirements of graphite resources for the main application of graphite. Suggestions for establishing a new system for the quality classification of graphite raw materials were proposed.

Key words: graphite resources; graphite downstream industry; differentiated requirements

引用格式:沈毅,怀俊东,彭成龙,李飞,胡春燕,李珍. 我国石墨资源特征与差异化应用进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):171 – 178.

Shen Y, Huai JD, Peng CL, Li F, Hu CY and Li Z. Characteristics and differentiated application progress of graphite resources[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 171 – 178.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn