



·等离子体及应用技术·

氩气电弧等离子体炬提纯大鳞片石墨研究^{*}

程 月¹, 俞 哲¹, 李金懋², 宋春莲², 赵智豪¹, 路丹丹², 张小芳²

(1. 大连海事大学 理学院物理系, 辽宁 大连 116026; 2. 黑龙江工业学院 等离子体生物质材料研发与检测省级重点实验室, 黑龙江 鸡西 158100)

摘 要: 石墨材料作为一种工业原料, 特别是纯度在 99.9% 以上的高纯石墨被应用在各大高科技领域, 现有物理法和化学法的石墨提纯技术成本高、酸碱对设备和环境破坏严重、工艺流程复杂, 因此开发一种优良有效的石墨提纯技术, 已成为近年来国内外研究的热点。建立了一种利用非转移电弧等离子体炬提纯大鳞片石墨的方法, 利用电弧可快速产生高温的特性, 对黑龙江省鸡西市纯度为 94.18% 的大鳞片石墨样品进行高温处理。研究显示在本文电弧装置下提纯石墨的最佳放电参数范围气流量为 25 L/min、电流为 400 A、功率为 10 kW, 此时的电弧表面温度高达 3350 °C, 利用扫描电子显微镜等对电弧处理前后石墨样品的微观结构对比发现石墨样品出现粉碎、断裂等特点, 根据石墨化学分析方法国家标准 GB/T 3521 2008 对石墨纯度及其杂质进行研究分析, 经电弧处理后石墨纯度提高到 99.21%。

关键词: 非转移电弧; 大鳞片石墨; 石墨提纯方法; 高温提纯法; 等离子体

中图分类号: O539

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202133.210118

Study on purification of flaky graphite by argon arc plasma torch

Cheng Yue¹, Yu Zhe¹, Li Jinmao², Song Chunlian², Zhao Zhihao¹, Lu Dandan², Zhang Xiaofang²

(1. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Plasma Biomass Materials Research and Testing Provincial Laboratory, Heilongjiang University of Technology, Jixi 158100, China)

Abstract: High purity graphite with purity above 99.9%, as an industrial raw material, plays an important role in the high-tech field. The existing physical and chemical methods of graphite purification technology has high cost serious damage to equipment and environment by acid and alkali, and complex processes. Thus the development of an excellent and effective graphite purification technology has become a research hotspot in recent years at home and abroad. A purification method of flaky graphite by arc plasma is established in this paper. The characteristics of high temperature which can be produced quickly by using arc plasma is used to treat the flaky graphite samples with a purity of 94.18% from Jixi City of Heilongjiang Province, under high temperature. The results show that the optimal discharge parameters are air flow rate 25 L/min, current 400 A and power 10 kW. At this point, the surface temperature of the arc plasma is up to 3350 °C. Scanning electron microscope is used to compare the microstructure of graphite samples before and after arc processing to find the characteristics of shredding and breaking of graphite samples. The graphite purity and impurities are analysed according to national standard chemical analysis method of GB/T 3521 2008. After arc treatment, the purity of graphite is increased to 99.21%.

Key words: non-transfer arc; flaky graphite; graphite purification; high temperature purification method; plasma

石墨由于本身独特的晶体结构较其他矿物原料具有更优良的耐高温性、导电导热性, 广泛应用于铸造、机械、核工业、航空航天等领域, 并成为 21 世纪高新科技领域复合材料加工中不可或缺的原料之一^[1-3]。低纯度的石墨矿石基本上没有更好的利用价值, 而石墨原料若想加工成可应用的石墨材料, 必须对其进行提纯, 然后根据所应用的领域在力度、形貌和性能上对其进行加工。石墨提纯质量的高低决定了石墨材料的使用特性和综合性能, 石墨纯度越高, 其应用价值越高。

* 收稿日期: 2021-03-29; 修订日期: 2021-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51877024); 黑龙江省自然科学基金项目(LH2020E111)

作者简介: 程 月(1996—), 女, 硕士研究生, 从事电弧等离子体提纯石墨研究。

通信作者: 俞 哲(1985—), 男, 博士, 讲师, 从事气体放电及其应用研究。

国内外提纯石墨的方法依据发生的物理、化学变化过程,可分为湿法提纯,包括浮选提纯法、酸碱提纯法、氢氟酸提纯法;火法提纯法,包括氯化提纯法和高温提纯法。浮选法^[4]是利用矿物表面性质的差异性,将有用的矿物和脉石矿物分开,提纯后石墨纯度最高可达到97.84%,通常浮选法仅作为石墨提纯的第一步。浮选法的能耗和试剂消耗最少、成本最低,但是得到的石墨纯度较低。酸碱法^[5]是利用氢氧化钠与硅杂质反应,酸与其他金属氧化物反应转换成可溶性杂质再经过滤洗涤去除,得到的石墨纯度最高可达到99.82%。酸碱法一次性投资少、产品品位较高,但能量消耗大、设备腐蚀严重、废水污染严重。氢氟酸法^[6]是利用硅与氢氟酸反应生成盐类物质,随溶液排除,得到的石墨纯度最高可达到99.98%。氢氟酸法除杂效率高、产品品位高,对石墨的性能影响小,能耗低,但氢氟酸有剧毒和强腐蚀性,环保投入大,必须有严格的安全防护措施。氯化焙烧法^[7]是利用氯气与石墨中杂质反应转化成气相与石墨分离,得到的石墨纯度最高可达99.99%。氯化焙烧法的焙烧温度较低、较小的氯气消耗量、石墨生产成本低,但氯气有毒、腐蚀性强,对设备操作要求较高,需要严格密封,对尾气必须妥善处理。高温法^[8]主要利用石墨和其中杂质熔沸点不同,在高温下使杂质气化分离得到的石墨纯度极高,可达到99.995%以上。高温法虽得到的石墨纯度高,但需专门设计建造高温炉,设备昂贵,一次性投资多,能耗大,成本高。综上所述,化学试剂法提纯石墨都对环境有污染,对设备有腐蚀;高温法虽对设备和环境无污染但是工艺流程久,能耗大。因此,对于石墨的提纯急需解决如何提高提纯效率、避免环境二次污染、以及节能降耗等问题。

气体放电等离子体因为本身具有活跃的离子气氛,可产生活跃的化学反应实现化学物质合成^[9]、材料处理^[10]、环境治理^[11]等领域的应用,其中平衡等离子体也可用来产生高温气氛,应用在冶金、焊接和切割等领域。能产生高温气氛的气体放电等离子体主要有微波放电、电感耦合射频放电以及电弧放电。微波放电等离子体利用产生的高温气氛,可用来做钻石涂层制备^[12]、陶瓷烧结^[13]等方面的应用,解决了其他高温方法中存在的温度梯度问题,但由于微波源的体积庞大、制造成本高,因此还未实现技术产业化。射频等离子体可用于球形钛粉制备^[14]、纳米复合物制备^[15]、氧化铝制备^[16]等方面,制备过程中利用射频等离子体的高温氛围使颗粒熔化成液滴,冷却,最后形成球形固态颗粒。

电弧是一种可产生高温、高焓气体的放电现象,其具有相对稳定的放电形态,能量密度高且集中,化学反应活性好,更能快速产生与熄灭等特点,可实现有机物降解^[17]、污染物处理^[18]、滑动弧放电处理仿制废水^[19]、电弧冶金^[20]等应用,这些都是利用电弧实现化学变化和产生高温环境应用的实例。因此,利用电弧等离子体放电环境,在低于常规提纯条件下对石墨原料提纯具有一定的可行性。利用等离子体处理石墨常分为静态处理法和动态处理法。静态处理法是将石墨均匀的铺在容器内壁,然后放入等离子体产生装置进行提纯处理,这种方法虽然设备简单操作方便但是对石墨处理得不均匀;动态处理法是将石墨放在流动床上或者加入叶轮转动时石墨受到均匀的处理,这种方法虽石墨受热均匀但是不易收集操作困难^[21]。

本文拟利用非转移电弧等离子体炬快速建立高温气氛,融化、气化石墨样品中的固态物粉末,对黑龙江鸡西的大鳞片石墨样品进行提纯,拟达到减少化学试剂对环境的污染,快速高效、低成本提纯石墨的目的。

1 实验材料、装置与方法

1.1 实验材料

本文所采用的石墨原料来自黑龙江鸡西的大鳞片石墨,具有抗腐蚀、耐高温、柔性好等特点,其形态为粉末态,扫描电镜拍摄其微观影像如图1所示,石墨材料表面光滑,圆润无棱角,整体结构完整,表面稍有凹凸不平。石墨原料经过初级筛选后的纯度为94.18%,目数为194目(粒径77.32 μm)。按照石墨化学分析方法国家标准GB/T 3521 2008,对杂质元素种类、赋存状态进行分析,石墨样品主要含有杂质为SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, SiCl₄, FeCl₃等,含杂质的元素成分及质量百分比如表1所示。其中,石墨的熔点为3850 °C,沸点为4830 °C,其他杂质的熔点在1500~2800 °C之间,沸点在2300~3500 °C之间。利用石墨本身沸点高而其他杂质沸点低的特点,采用非转移直流电弧等离子体炬将石墨样品快速升温至3200 °C

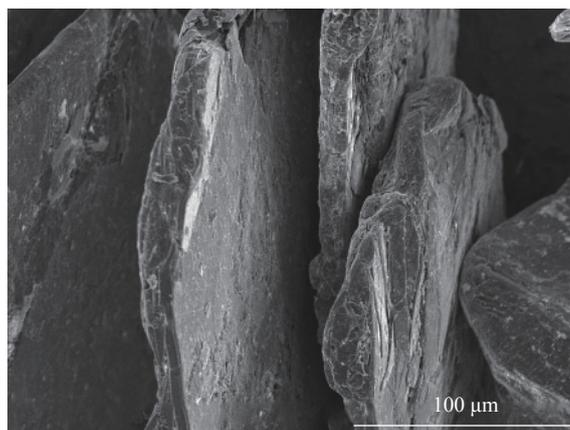


Fig. 1 Scanning electron micrograph of flaky graphite samples from Jixi

图1 鸡西大鳞片石墨样品扫描电镜照片

表 1 鸡西大鳞片石墨主要元素及质量分数

Table 1 Composition and mass fraction of main elements of flaky graphite from Jixi city

element	mass fraction/%	melting point/°C	boiling point/°C
C	94.18	3850	4830
Si	1.12	1723	2230
Al	0.27	2045	2980
Fe	0.17	1565	3414
S	0.06	112	444
Ca	0.05	2572	2850
Mg	0.004	2800	3600

以上,并打开石墨多层结构,将杂质气化并分离,实现提纯石墨的目的。

1.2 实验装置

电弧等离子体炬提纯石墨系统实验示意图如图 2 所示,主要包括电弧等离子体炬反应器、电源与电弧维持系统、石墨送料装置、回收装置、检测系统。电源与电弧维持系统可控制放电气体流速,本文采用氩气作为媒质气体,调节范围为 10~30 L/min;电弧等离子体炬的电流可调节范围为 200~500 A;功率可调节范围为 2400~18 000 W,主要设计参数如表 2 所示。水冷机温度调节范围 0~10 °C,对放电电极进行冷却。红外测温装置型号为 IMPAC MB35L,测量范围 700~3500 °C,可实时监测电弧等离子体炬弧区温度。采用单反相机对放电影像进行采集。石墨送料装置通过氩气输送石墨颗粒至电弧等离子体炬中,并在相对密闭的环境中利用电弧产生的高温对石墨原料进行充分加热,其送粉速度调节范围为 5~15 g/min,可输送目数为 194~894 目(粒径 77.32~16.78 μm)的大鳞片石墨样品。石墨样品经过电弧区后利用重力沉降的方式收集,密闭反应装置中设置两个沉降池 1#和沉降池 2#,分别距离电弧出口处 30 cm 和 40 cm。收集样品在沉降池中经冷却后进行送样分析。

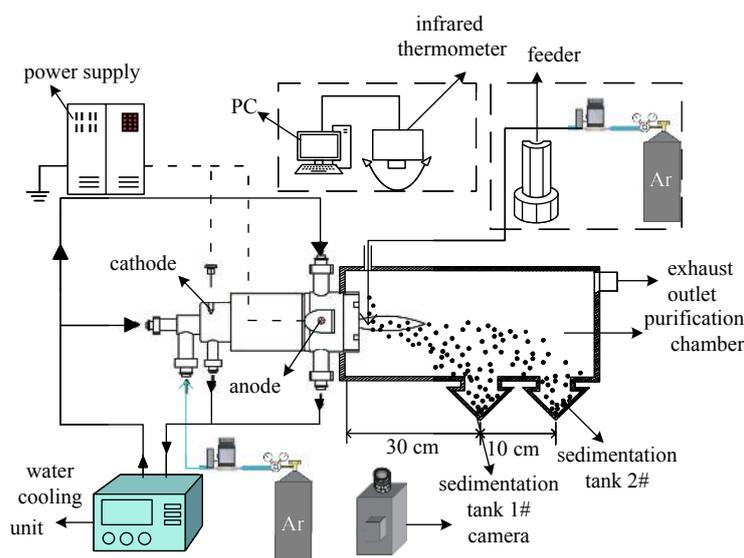


Fig. 2 Experimental system of arc plasma torch purification graphite

图 2 电弧等离子体炬提纯石墨实验系统示意图

表 2 电弧等离子体炬放电参数表

Table 2 Discharge parameters of arc plasma

current/A	power/kW	flow rate/(nL·min ⁻¹)	voltage/V
200~500	2.4~18.0	10~30	20~30

图 3 为实验装置实物图,图 3(a)中包括水冷机、氩气、电源控制柜、红外测温数据处理系统以及放电室,图 3(b)为放电室内的电弧放电装置与石墨提纯收集装置,其中包括电弧放电装置、石墨提纯仓、石墨收集沉降池。电弧等离子体炬实物图如图 4(a)所示,图 4(b)为电弧等离子体炬电极结构图。电弧放电腔体直径 6 mm、长 40 mm,阴极与阳极最短距离 2.2 mm。阳极为圆筒状,采用铜质材料制成,尺寸如图 4(c)所示,长 40 mm,外径

34 mm。阴极材质为金属钨，尺寸如图 4(d) 所示，尖端高 1.5 mm，尖端底部直径 3 mm，圆环直径 8 mm。在阴极梯形顶部设置突出部，这样做的目的是：采用尖端放电的方法，在阴阳极两端形成强放电，以此来形成高密度的电弧等离子体射流。

1.3 石墨纯度检测方法

石墨样品通过电弧等离子体炬充分加热后，利用自身重力沉降收集，并取收集的样品检测纯度。首先称量用来盛装提纯后石墨样品的空灰皿质量 G_1 ，将提纯后的石墨样品平铺在灰皿底部，称量其石墨样品和灰皿的总质量为 G_2 。然后将盛有石墨样品的灰皿放入已提前升温至 950 °C 的马弗炉中，高温煅烧 2 h 以上，直至石墨样品中 C 与 O_2 完全反应，煅烧过程中可视煅烧速率适量通入空气。待煅烧后灰皿凉至室温称量其剩余灰分和灰皿的总质量为 G_3 ，扫除灰分后称量空灰皿质量为 G_4 。最后得到石墨样品纯度为

$$\text{石墨纯度} = \left[1 - \left(\frac{G_3 - G_4}{G_2 - G_1} \right) \right] \times 100\% \quad (1)$$

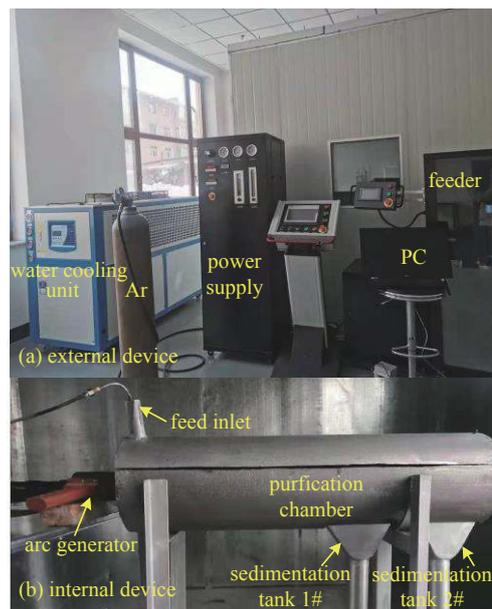
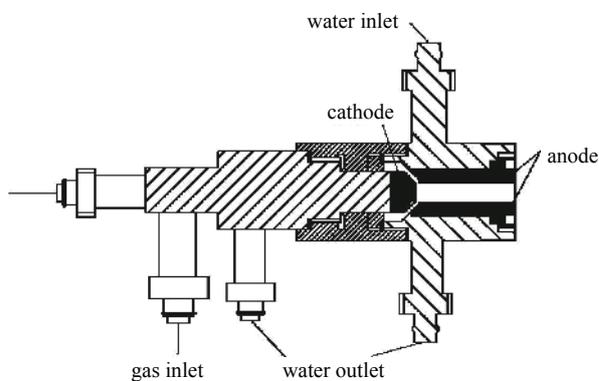


Fig. 3 Physical image of experimental setup

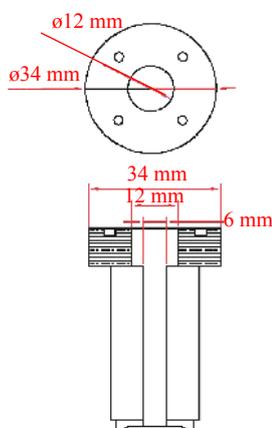
图 3 实验装置实物图



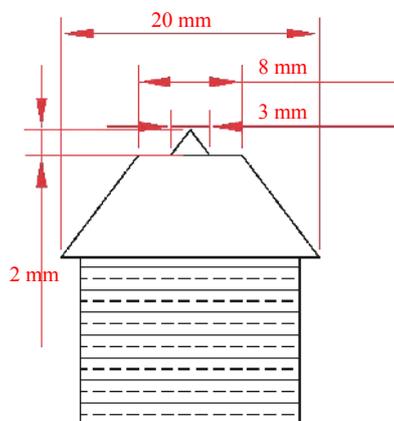
(a) physical structure of arc plasma generator



(b) model of arc plasma generator



(c) structure of anode



(d) structure of cathode

Fig. 4 Structure of arc plasma torch electrode

图 4 电弧等离子体炬电极结构图

2 结果与讨论

2.1 电弧的特性

阴阳极材料、电极结构尺寸、工作气体种类及其流量都会对电弧等离子体炬的伏安特性产生影响，电压是自

由电荷形成电流的主要原因,要想找到提纯效果最好的参数条件就要找到电压较高的放电参数条件,所以随电压进行了测量。在本文采用的电极结构下,电弧等离子体炬的伏安特性曲线如图5所示。从图中可见,该电弧等离子体炬的伏安特性曲线中电弧电压随着电流的增加而缓慢增加,这是由于随电流增加使得电弧的平均温度和电导率增加,电阻率减小,从而使电压降低,但由于电流增加速度要远快于电阻率减小的速度,因此电弧电压随着电流的增加而缓慢增加。在放电参数范围内电弧的输出电压变化不大,可以保证在仅仅调节电流的情况下就可以相对稳定的调节电弧放电功率。在相同电流时,电弧电压随气体流量的增加而增加,这是由于气体流量的增加,其冷却作用增强,导致电弧收缩,从而降低了电导率;但气体流量的增加,也会导致弧长的增加,受阴极和阳极结构的限制,弧长增加有限,仅会微弱地增加电导率。这两方面的原因导致了电弧电压随气体流量的增加而增加。

电弧等离子体炬的弧长越长,石墨样品与等离子体作用越充分,更有利于提高提纯效果。在电弧等离子体炬较为稳定的条件下,电弧电流400 A,放电功率10 kW,对其在不同气体流量下的电弧形貌进行拍照,如图6所示。相机曝光时间为0.01 s。可以看出,随气体流量的增加,电弧等离子体炬的弧长呈现出现先增长后缩短的现象,从气体流量为10 L/min时的24 cm增加到25 L/min的35 cm,此范围内电弧稳定产生,当气体流量超过25 L/min之后由于气体流速过大,电弧收缩,电弧等离子体炬出现不稳定现象,并且弧长也随气流量增加而减小。

当气流量一定时,从喷嘴口到射流末端,等离子体射流宽度为先增宽后逐渐变窄,最后变得十分细长。并且等离子体的射流区域都出现很高的亮度,说明这部分的能量密度比较集中,温度也逐渐增高。主要原因是由于气流量过大,导致从喷嘴口到射流末端的流速场增大,在等离子体炬尾羽部分产生许多涡流,这些涡流会导致尾羽部分的等离子体炬火焰变得非常不稳定,热量也会由于涡流的原因逸散在空气中,造成系统能量流失,从而进一步加大了系统电弧等离子体炬射流的不稳定性,同时也会造成一些不必要的能量损失和低下的效率。

综上所述,电子作为放电电流的主要承担者,电子流密度和离子流密度随着迁移电流的增加而增加导致电压升高。并且在气流量的轴向分量之下,电弧的径向部分沿着通道移动,使弧长增加,导致电压升高。因此,为了使石墨样品更高效地接触等离子体,在气体流量25 L/min、弧长35 cm时对石墨样品进行处理。当电流增加时,弧柱会径向收缩,而且在轴上的弧柱发光更强,这是因为电流的增加使输入放电的能量增加,使放电轴上的气体温度增加到高于通道壁的气体温度,由于放电通道是一定的,所以放电通道上气体浓度低于通道壁的气体浓度,因此轴上的气体被电离得更加有效,气体容易受激发光。

随着气流量的增加,等离子体放电的末端振动不稳定。从喷嘴口到射流末端,等离子体射流密度先增宽后变窄,最后变得十分细长。并且等离子体射流区域都出现了很高的亮度,说明这部分能量比较集中,温度也比较高。

电弧等离子体炬的温度对于石墨提纯效果至关重要,本文采用IMPAC MB35L红外测温仪对电弧电流400 A,

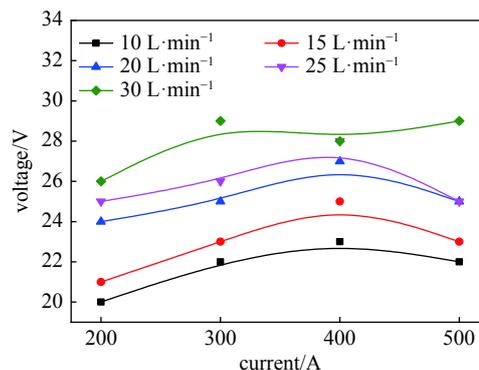


Fig. 5 Voltage-current characteristics of argon arc plasma torch

图5 氩气电弧等离子体炬伏安特性曲线

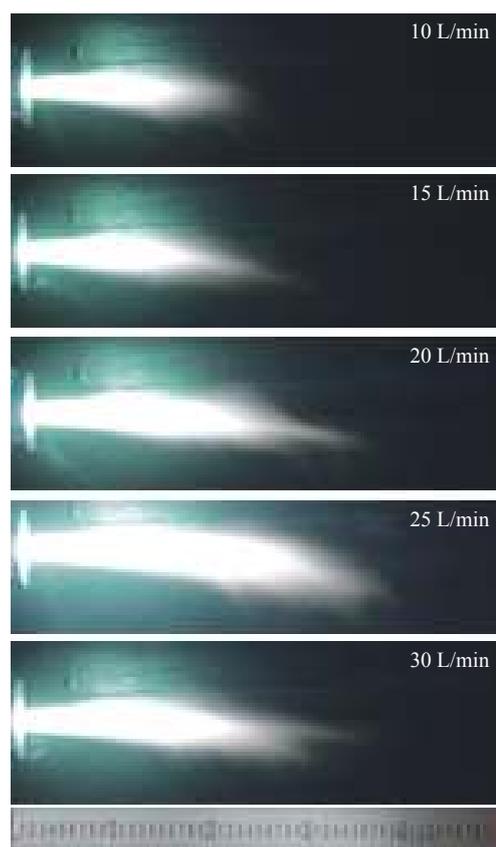


Fig. 6 Photos of arc plasma torch at different gas flowrate

图6 不同气体流量下电弧等离子体炬影像

气体流量 25 L/min, 即弧长最长时等离子体炬表面的温度进行了监测。如图 7 所示, 采用红外测温仪自带的激光对焦功能, 对等离子体炬表面不同部位进行温度监测, 电弧等离子体炬表面温度从电极出口位置到外焰位置逐渐升高。由于外焰位置可以与氧气充分接触, 放热更多, 因此此时外焰最高温度可以达到 3350 °C。在气体放电过程中, 电场加速带电粒子使之获得动能, 带电粒子与中性粒子碰撞而分出一部分能量给中子, 被间接加热。由于电子比离子轻, 电子从电场获得较多能量并在碰撞过程中传递一小部分给其他粒子, 所以电子的平均能量比离子高很多。当弧柱径向收缩, 轴上的弧柱发光变强, 这是因为放电的能量增加, 轴上的气体被电离得更加有效, 气体受激发光。所以放电轴上的气体温度高于通道壁的气体温度。但是由于放电通道长度是一定的, 所以在通道上气体浓度低于通道壁的气体浓度,

电弧等离子体产生的高温可达到 3200 °C 以上, 搭配理想的电弧长度可以实现石墨的提纯。在此温度下, 大多数杂质可以被气化, 而石墨的熔点和沸点较高, 不能被气化, 利用该特性将杂质气化排除, 而石墨则由于重力而下沉。实现对等离子体炬的人工控制, 从而提高装置的稳定与适用性和安全性。

2.2 石墨与电弧等离子体相互作用

将石墨样品通过送料装置以一定速度送至电弧等离子体炬出口的弧心位置, 石墨样品与电弧等离子体炬相互作用。此时, 电弧等离子体炬的稳定运行可以让石墨样品的处理连续高效。在气体流量 25 L/min、电流 400 A、功率 10 kW、弧长最长时, 通过改变送料装置的氩气流量来改变进料速度, 分别为 5, 10 和 15 g/min, 此时电弧等离子体炬的伏安特性曲线如图 8 所示。电弧电压依然随电流的增加而增加, 但由于加入石墨使得电弧等离子体炬的电阻率增加, 此时的电弧电压比加入石墨前的电压更高。整体伏安特性曲线稳定, 说明加入石墨样品后对电弧的稳定性影响不大。

图 9 所示为不同送粉速度下电弧等离子体炬外焰最高温度的变化, 此时气体流量 25 L/min。每种送粉速度下, 电流 400 A 时温度最高。而从不同送粉速度下看, 电弧外焰温度并不成线性关系, 送粉速度 10 g/min 时电弧外焰温度最高, 可达到 3350 °C, 而 5 和 15 g/min 送粉速度下外焰最高温度分别为 3000 °C 和 2800 °C, 都要低于 10 g/min 送粉速度下的外焰温度。因此选择适量的进料速度能提高石墨提纯效果。因为加入石墨样品到等离子体中以后, 电弧等离子体与空气的接触面积将会增大, 并且石墨中会掺杂一些其他微量元素, 这些微量元素可以起到对电弧等离子体持续燃烧供能的作用, 并且可以保持等离子体射流温度的持续升高。最终, 由于石墨中杂质的完全燃烧, 使得等离子体炬射流的温度将会达到一个最高温度; 又因为在加入石墨样品之前, 电弧等离子体没有其他助燃剂的持续燃烧, 只能靠能量的输入, 从而达不到增加石墨样品之后的温度。

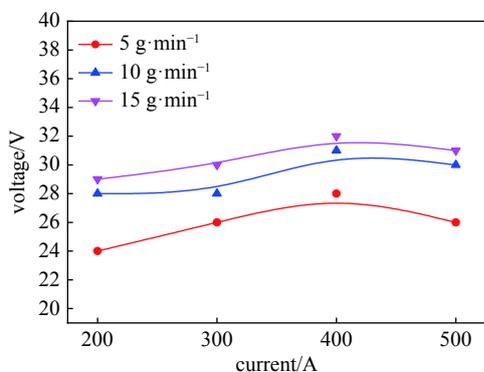


Fig. 8 Diagram of the voltage-current characteristic of arc plasma torch after adding the graphite sample

图 8 加入石墨样品后电弧等离子体炬的伏安特性曲线

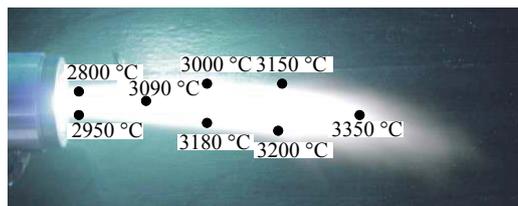


Fig. 7 Temperature distribution of arc plasma torch

图 7 电弧等离子体炬表面温度分布

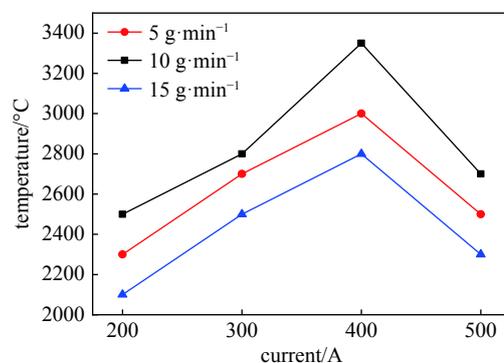


Fig. 9 Arc plasma torch's maximum temperature varies with the current

图 9 电弧等离子体炬最高温度随电流变化

加入石墨样品前后的电弧等离子体炬影像如图 10 所示, 相机曝光时间 0.01 s, 为了清晰地对比电弧等离子体炬的变化, 相机镜头前使用了厚度为 3 mm 的滤光片。加入石墨样品前氩气电弧等离子体炬路径笔直, 放电稳定, 如图 10(a) 所示, 图像中带有少量黄绿色是由滤光片导致。图 10(b) 为加入石墨后的电弧等离子体炬影像, 加入石墨后电弧等离子体炬主体路径仍然笔直向外延伸, 但增加了由于石墨样品而产生的许多小的放电路径, 放电路

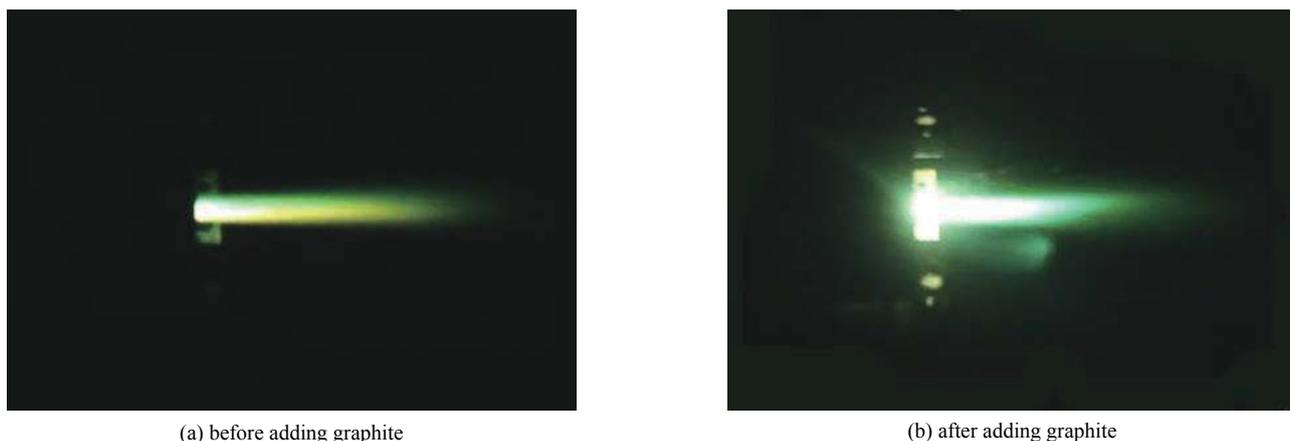


Fig. 10 Changes of arc plasma before and after adding graphite

图 10 加入石墨样品后放电影像的变化

径加粗且开始有所震荡,放电亮度明显增加,喷嘴口的亮度变得十分明亮刺眼,电弧温度也有所增加。

2.3 处理后石墨样品分析

实验采用电流 300~400 A、送粉速度 5~15 g/min、气流量 20~30 L/min 对石墨进行提纯处理,得到石墨纯度随不同放电参数下的变化规律图。

图 11 是气流量 5 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度随气流量的变化。沉降池 1 中得到的石墨纯度最高可达到 98.64%, 沉降池 2 中得到的石墨纯度最高可达到 98.63%, 此时电流为 400 A, 气流量为 25 L/min。增加或降低电流石墨品质下降。

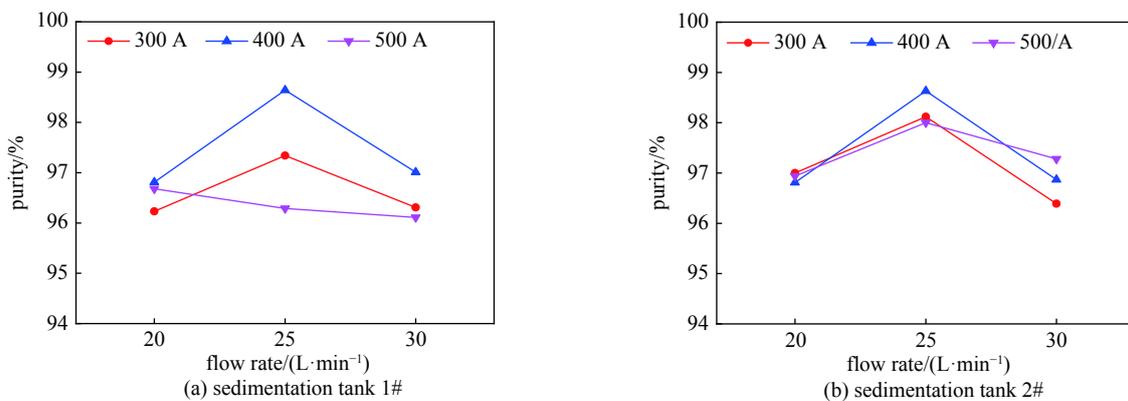


Fig. 11 Graphite purity by outer shipping at 5 g/min of delivery speed

图 11 送粉速 5 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度

图 12 是气流量 10 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度随气流量的变化。沉降池 1 中石墨纯度最高可达 98.92%, 沉降池 2 中石墨纯度最高可达 99.21%, 此时电流为 400 A, 气流量为 25 L/min。沉降池 2 收集到的石墨纯度较沉降

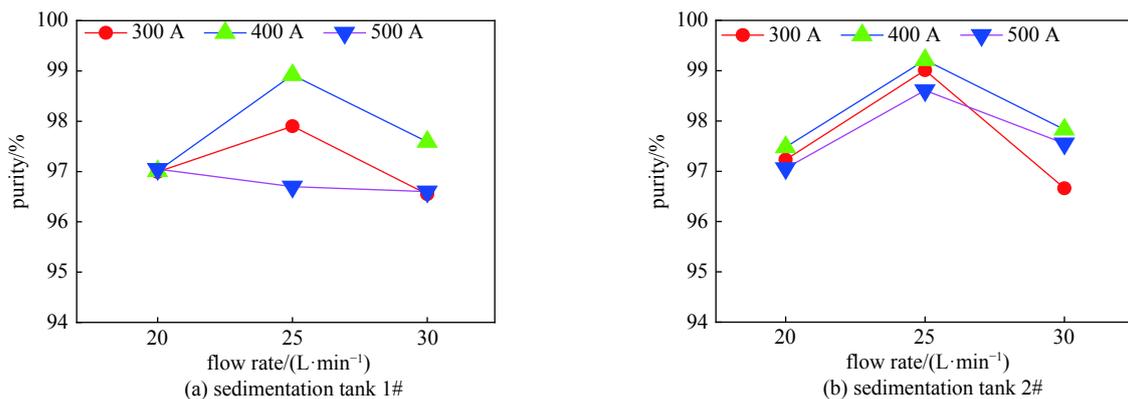


Fig. 12 Graphite purity by outer shipping at 10 g/min of delivery speed

图 12 送粉速 10 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度

池 1 收集的纯度高。当送粉速 5~10 g/min 时, 石墨品质在电流 400 A、气流量 25 L/min 时达到极值, 增加或降低气流量和电流, 石墨纯度呈现下降趋势。

图 13 是气流量 15 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度随气流量的变化。沉降池 1 中得到的石墨纯度最高可达到 97.36%, 沉降池 2 中得到的石墨纯度最高可达到 97.8%, 此时电流为 300 A, 气流量为 25 L/min。

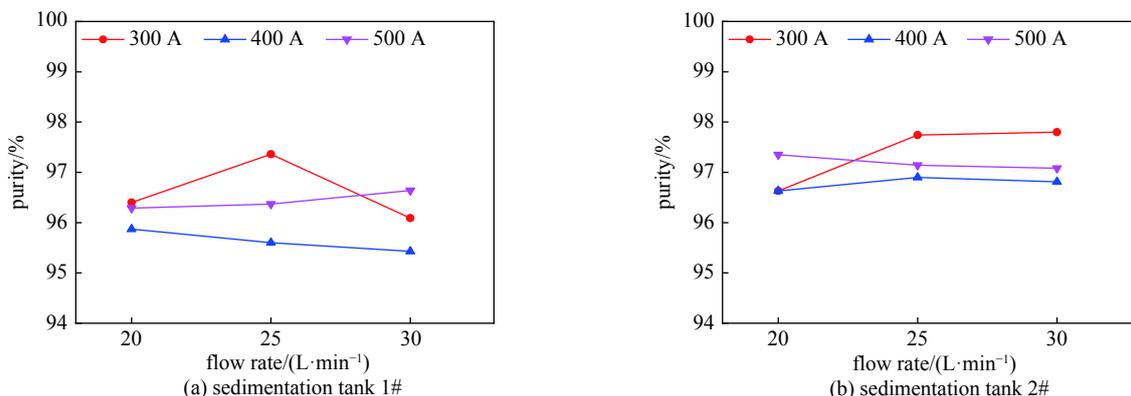


Fig. 13 Graphite purity by outer shipping at 15 g/min of delivery speed

图 13 送粉速 15 g/min 时外送粉提纯后石墨纯度

通过改变不同放电参数范围对石墨样品进行提纯可知, 在送粉速度 10 g/min、气流量 25 L/min、电弧输入电流 400 A 条件下处理石墨样品, 得到的石墨品质最高, 增加或减小任意一种放电参数得到的石墨纯度呈下降趋势。由前述可知, 在送粉速度 10 g/min 时, 电弧外焰温度最高, 因此可以更有效地对石墨样品中的杂质进行加热使之排除, 更有利于提高处理效果。导致纯度不同的原因一方面是因为随着送粉速的提高, 等离子体炬射流的能量会越来越高, 当达到一定的送粉速时, 反应炉里的石墨样品就会积累到一定程度, 整个反应会处于一种饱和状态, 从而导致电弧等离子体炬射流的燃烧反应速率降低, 最后等离子体炬射流的温度逐渐降低, 降低石墨的提纯效果。另一方面体型均匀的石墨颗粒可以在电弧等离子体火焰中停留较长时间, 故反应时间较长, 提纯更加充分, 故沉降池 2 得到的石墨纯度较沉降池 1 高。

综上所述, 当整个系统达到一定的动态平衡条件时, 电弧等离子体炬射流的温度才会达到最大, 石墨样品的纯度才会达到最大值。根据此次实验的数据结果分析可知, 最佳放电参数范围为送粉速 10 g/min、气流量 25 L/min、电弧输入电流 400 A, 此参数条件可以最大化利用能量对石墨进行提纯处理。

依据石墨化学分析方法国家标准 GB/T 3521 2008 对提纯后纯度为 99.21% 的石墨样品进行理化指标分析, 得到石墨元素含量如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 除了元素 Fe 以外, 主要杂质含量有明显的降低, C 的质量分数由原样品的 94.18% 上升到 99.21%, 说明电弧等离子体炬去除石墨中杂质具有一定的效果。

表 3 处理前后石墨主要元素及质量分数

Table 3 Changes of composition and proportion of the main elements of graphite before and after purification

element	mass fraction before process/%	mass fraction after process/%
C	94.18	99.21
Si	1.12	0.52
Al	0.27	0.07
Fe	0.17	0.17
S	0.06	0.001
Ca	0.05	0.003
Mg	0.004	0.001

为更好地理解经过电弧等离子体炬处理后石墨样品性质的变化, 处理后石墨样品的照片以及微观的扫描电镜照片如图 14 所示, 其石墨样品处理条件是气体流量为 25 L/min, 电流为 400 A, 功率为 10 kW, 送粉速度为 10 g/min。图 14(a) 为处理后收集的石墨样品放在灰皿中的外观, 用肉眼从外观来看, 石墨样品几乎没有变化, 而采用扫描电镜观察其石墨微观表面形态, 由图 14(b)、图 14(c) 可以发现, 在大鳞片石墨片状结构表面上留有与电弧等离子体

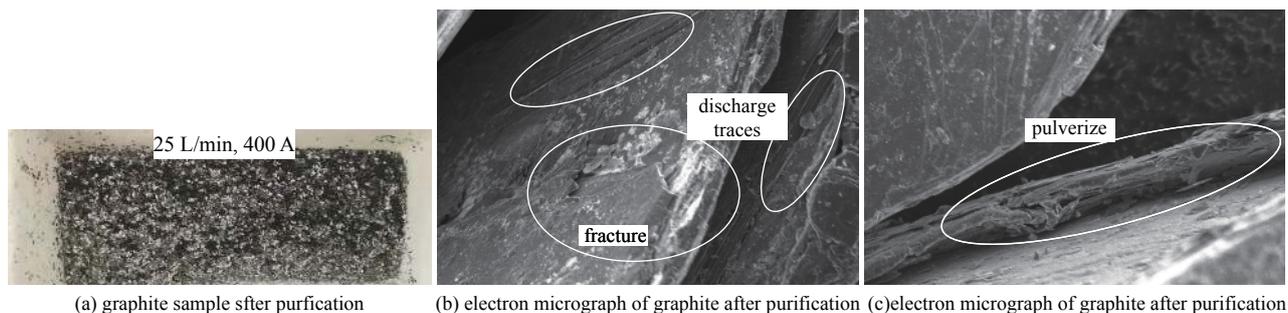


Fig. 14 Photo of graphite sample after purification

图 14 处理后石墨样品

作用留下的粉碎、断裂等结构,这区别于化学法提纯得到的石墨表面圆润平滑的结构。另外发现经过电弧等离子体处理后的大鳞片石墨层与层之间的距离有所增大,石墨的层级结构松散,由于石墨中含有的杂质主要存在于石墨的层与层之间的结构中,这样更有利于杂质露出,达到更好的处理效果。利用电弧等离子体粒子相互碰撞产生的能量传递给石墨层间的粒子,加速层间粒子运动,打开石墨的结构,此时电弧等离子体产生的高温氛围对石墨进行有效加热,使杂质与C的化学键断裂,升华,最后得到了纯度的提升。

石墨样品经过高温煅烧后的剩余灰分如图 15 所示,成深红色并带有透明晶体,且具有一定的磁性,其主要成分为 Si, Fe。

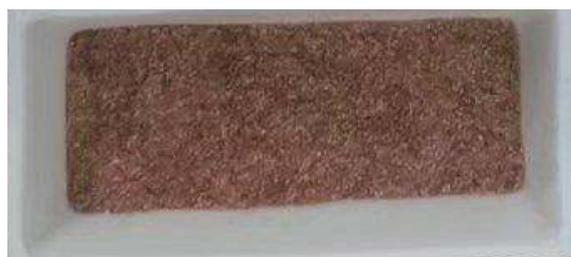


Fig. 15 Photo of graphite ash after calcination

图 15 处理后石墨灰分实物图

3 结 论

本文采用电弧等离子体炬对鸡西产大鳞片石墨进行了提纯处理,电弧等离子体炬伏安特性在加入石墨前后电弧等离子体炬的变化不大,文中提纯石墨的最佳放电参数为气体流量 25 L/min、电流 400 A、功率 10 kW、石墨样品送粉速度为 10 g/min,并在最佳放电参数范围内对石墨进行了提纯实验,石墨样品纯度由 94.18% 上升到 99.21%,其主要杂质比例除 Fe 以外均有明显下降。电弧等离子体提纯石墨的方法比现有高温法提纯过程简单、方便、快捷,不需要长时间的加热降温过程,且此方法没有使用任何酸碱试剂,对设备无腐蚀,对环境无污染,达到了预期的高效环保工业化提纯石墨的目的。此外,电弧等离子体提纯石墨系统仍需改进,进一步减少能耗的同时提高石墨品质到 99.9% 以上。

参考文献:

- [1] 李箫波,魏文斌,左浩梓,等.基于 Mo_2C 晶粒增强的铜/石墨复合材料浸渗特性与优化[J/OL].中国电机工程学报,(2021-04-19)[2021-05-20].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.tm.20210416.1514.004.html>.(Li Xiaobo, Wei Wenfu, Zuo Haozi, et al. Infiltration characteristics and optimization of copper/graphite composite reinforced by Mo_2C grain[J/OL]. Proceedings of the CSEE, (2021-04-19)[2021-05-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.tm.20210416.1514.004.html>)
- [2] 张谦,文书明,丰奇成,等.鳞片石墨的提纯工艺研究现状与展望[J].硅酸盐通报,2019,38(2):392-397.(Zhang Qian, Wen Shuming, Feng Qicheng, et al. Research status and prospect of flake graphite purification technology[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(2): 392-397)
- [3] Wang Yukun, Gao Shutao, Zang Xiaohuan, et al. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 716: 112-118.
- [4] 袁来敏.辽宁某鳞片石墨矿浮选工艺试验[J].现代矿业,2013,29(6):94-96.(Yuan Laimin. The process testing of floatation process of a scale graphite mine in Liaoning province[J]. *Modern Mining*, 2013, 29(6): 94-96)
- [5] Li Yufeng, Zhu Shifu, Wang Lei. Purification of natural graphite by microwave assisted acid leaching[J]. *Carbon*, 2013, 55: 377-378.
- [6] 赵越,刘敬党,张艳飞,等.湖南某地隐晶质石墨提纯试验研究[J].非金属矿,2017,40(6):66-68.(Zhao Yue, Liu Jingdang, Zhang Yanfei, et al. Study on the refine of aphanitic graphite from Hunan[J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(6): 66-68)
- [7] Adham K, Bowes G. Natural graphite purification through chlorination in fluidized bed reactor[M]//Davis B. Extraction 2018: the Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer, 2018: 2505-2512.
- [8] 张向军,陈斌,高欣明.高温石墨化提纯晶质(鳞片)石墨[J].炭素技术,2001(2):39-40.(Zhang Xiangjun, Chen Bin, Gao Xinming. Depuration of scaly

- graphites by high temperature graphitization[J]. *Carbon Techniques*, 2001(2): 39-40)
- [9] 李元, 郜晶, 朱光远, 等. 液相等离子体技术制备碳纳米材料的进展与趋势[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(8): 2909-2919. (Li Yuan, Gao Jing, Zhu Guangyuan, et al. Advances and trends of carbon nanomaterial synthesis by liquid-plasma processing[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(8): 2909-2919)
- [10] 赵莉华, 冀一玮, 尚豪, 等. 正极性直流驱动大气压氦气等离子体射流的传播机制: 氦气-空气混合层的影响[J/OL]. 中国电机工程学报, (2021-04-27)[2021-05-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.TM.20210427.0928.005.html>. (Zhao Lihua, Ji Yiwei, Shang Hao, et al. Propagation mechanism of a positive DC driven atmospheric pressure helium plasma jet: influences of He-air mixing layer[J/OL]. *Proceedings of the CSEE*, (2021-04-27)[2021-05-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.TM.20210427.0928.005.html>)
- [11] 梅丹华, 方志, 邵涛. 大气压低温等离子体特性与应用研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(4): 1339-1358. (Mei Danhua, Fang Zhi, Shao Tao. Recent progress on characteristics and applications of atmospheric pressure low temperature plasmas[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(4): 1339-1358)
- [12] Fedoseeva Y V, Gorodetskiy D V, Makarova A A, et al. Influence of the temperature of molybdenum substrates on the structure of diamond coatings obtained by chemical vapor deposition from a high-speed microwave plasma jet[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2021, 62(1): 153-162.
- [13] Hsu M, Sweeney M P, Johnson D L. Thermal effects during microwave plasma sintering of ceramics[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1990, 189(1): 289-301.
- [14] 古忠涛, 叶高英, 金玉萍. 射频感应等离子体制备球形钛粉的成分分析[J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(6): 1409-1413. (Gu Zhongtao, Ye Gaoying, Jin Yuping. Chemical compositions of spherical titanium powders prepared by RF induction plasma[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(6): 1409-1413)
- [15] Cao Jin, Matsoukas T. Nanoparticles and nanocomposites in RF plasma[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2000, 635: C4.12.
- [16] 钟良, 侯力, 古忠涛. 射频感应等离子体制备球形氧化铝的工艺研究[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26: 089003. (Zhong Liang, Hou Li, Gu Zhongtao. Preparation procedure for spherical alumina by RF induction plasma[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26: 089003)
- [17] Njiki A, Kamgang-Youbi G, Lontsi C D, et al. Gliding arc discharge-assisted biodegradation of crystal violet in solution with *Aeromonas hydrophila* strain[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(1): 263-274.
- [18] Iya-Sou D, Laminsi S, Cavadias S, et al. Removal of model pollutants in aqueous solution by gliding arc discharge: determination of removal mechanisms. Part I: experimental study[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(1): 97-113.
- [19] Mountapbeme-Kouotou P, Laminsi S, Acayanka E, et al. Degradation of palm oil refinery wastewaters by non-thermal gliding arc discharge at atmospheric pressure[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 5789-5800.
- [20] Kaku S M Y. Evaluation of vacuum arc melted-powder metallurgy Al-ZrB₂ composite[M]//Lakshminarayanan A, Idapalapati S, Vasudevan M. *Advances in Materials and Metallurgy*. Singapore: Springer, 2019: 83-90.
- [21] 王振廷, 孟君晟. 石墨提纯方法及工艺[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2018. (Wang Zhenting, Meng Junsheng. *The method and technology of purifying graphite*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2018)