doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2026. 08. 022

石墨的晶体结构、提纯工艺及浮选药剂研究现状

印万忠[1,2,3],于建伟[1,2,3],姚 金[1,2,3]

(1. 东北大学 资源与土木工程学院,沈阳 110819;
2. 矿物加工科学与技术全国重点实验室,北京 102628;
3. 难采选铁矿资源高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心,沈阳 110819)

摘 要:随着新能源产业的快速发展,全球对石墨的需求量呈现爆发式增长。石墨独特的晶体结构特性使其具备天然可浮性,浮选成为其主要分选方法。目前针对石墨提纯流程与石墨鳞片保护已有大量研究,但不同类型石墨晶体性质对浮选的影响、浮选药剂与石墨的作用机理相关研究报道较少。为此,本文系统总结不同类型石墨晶体结构性质与浮选的关联、石墨浮选药剂的最新研究及应用现状。文中着重提出,在优质大鳞片石墨资源逐渐枯竭的背景下,应当重视微晶石墨浮选与废旧石墨电极回收工作;对比各类药剂的作用效果,梳理药剂作用机理;并指出今后研究重点方向:剖析石墨晶体结构与药剂的构效关系、微晶石墨尾矿综合利用、选矿流程优化、低成本环保型新型浮选药剂开发。

关键词:石墨;晶体化学;浮选药剂;构效关系

中图分类号:TD923;TD97 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-9492(2026)08-0247-18

Advances in Crystal Structure, Purification Processes and Flotation Collectors for Graphite

Yin Wanzhong[1,2,3], Yu Jianwei[1,2,3], Yao Jin[1,2,3]

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;
3. National-Local Joint Engineering Research Center of High-Efficient Exploitation Technology for Refractory Iron Ore Resources, Shenyang 110819, China)

Abstract: With the rapid development of the new energy industry, the global demand for graphite has experienced explosive growth. Graphite possesses natural floatability due to its unique crystal structure, and flotation has become its primary separation method. Extensive research has been carried out on graphite purification processes and flake graphite preservation; however, few reports have focused on the effects of crystal properties of different graphite types on flotation, as well as the interaction mechanisms between flotation reagents and graphite. Accordingly, this paper systematically summarizes the correlations between the crystal structural properties of various graphite types and flotation, together with the latest research and application status of graphite flotation reagents. It emphasizes that against the backdrop of the gradual depletion of high-quality large-flake graphite resources, more attention should be paid to the flotation of microcrystalline graphite and the recovery of waste graphite electrodes. The functional effects of different reagents are compared, and their action mechanisms are summarized. Furthermore, key future research directions are proposed: exploring the structure-activity relationship between graphite crystal structures and reagents, comprehensive utilization of microcrystalline graphite tailings, optimization of mineral processing flowsheets, and development of novel low-cost and eco-friendly flotation reagents.

Key words: graphite; crystal chemistry; flotation reagents; structure-activity relationship

收稿日期:2026-03-10
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52374259, 52474288)
作者简介:印万忠(1970—),男,浙江临安人,博士,教授,博士生导师,主要从事硅酸盐矿物浮选原理、黄金选冶、多金属矿物浮选分离和矿物材料等领域的研究。
通信作者:于建伟(2001—),男,辽宁大连人,硕士研究生,主要从事鳞片石墨和氢氧化物矿物浮选领域的研究。

0 引言

石墨是世界各国公认的战略性矿产资源[1]，被誉为“工业黑金”与“危机矿产”，因其优良的物理化学性质，广泛应用于国防、能源、医疗、冶金等重要领域[2-4]。随着新能源产业的崛起，全球对石墨的需求量呈现出爆炸式增长，中游厂商的产能扩张速度远超石墨精矿的供给增速[5-7]，预计未来几年，石墨供需缺口将进一步拉大[8-9]。据美国地质调查局(USGS)调查数据，2022年全球石墨矿石静态保障开采年限较2020年减少了37年[10]。

石墨按照成因可分为人造石墨与天然石墨，天然石墨又分为鳞片石墨、块状石墨及微晶石墨三类，各类石墨的理化性质如表1所示。

表1 不同石墨的分类及属性

Table 1 Classification and properties of different graphites

石墨类型	天然石墨			人造石墨
	晶质石墨		隐晶质(微晶)石墨	
	块状石墨	鳞片石墨		
晶体尺寸/μm	>1		<1	—
形成过程	高变质岩中的变质流体形成	区域变质作用	接触变质作用	高温热处理或化学沉淀
碳含量/%	40～90	5～30	50～90	>99.9
主要产地	斯里兰卡	中国、印度、马达加斯加	中国、墨西哥、奥地利	—
市场价值	非常高[11]	高	低	非常高
形态结构	块状纤维聚集体[12]	片状、扁平、板状颗粒	细粒结构	—

其中，块状石墨储量稀少、价值最高；微晶石墨储量最大，但提纯难度较高。鳞片石墨中，晶体粒径大于1 μm的为晶质石墨[13]，粒径小于1 μm的属于隐晶质石墨，也叫微晶石墨、土状石墨。晶质石墨内部，晶体粒径大于147 μm的称作大鳞片石墨，小于147 μm的为细鳞片石墨[14]。

中国石墨资源典型矿区主要有黑龙江萝北、湖南鲁塘和新疆黄羊山等[15]。典型石墨矿石的工艺矿物学性质如表2所示。从表中可得出如下结论：隐晶质石墨矿品位普遍较高，鳞片石墨矿品位偏低；石墨矿石的主要脉石矿物有石英、长石类、云母类、褐铁矿以及少量黏土矿物[16-18]。黑龙江萝北矿区石墨品位较低，石墨大多呈鳞片状[19]，脉石嵌布在鳞片石墨的层间，可浮性较好，可采用浮选法有效提纯。湖南鲁塘石墨品位最高，矿石以隐晶质石墨为主，脉石与石墨嵌布紧密且关系复杂，传统浮选难以有效除杂[20]。同时隐晶质石墨经济价值较低，应用范围有限，针对隐晶质石墨的开发研究相对较少[21]。新疆黄羊山石墨具备独特的球状结构，矿石品位与球体体积成反比，矿石中除石墨外还伴生多种稀有金属，选别过程中需考虑有价矿物的综合回收。

表2 典型石墨矿区石墨工艺矿物学特征

Table 2 Process mineralogical characteristics of graphite in typical graphite mining areas /%

典型矿区	石墨	石英	长石类	白云母	褐铁矿	其他
黑龙江萝北	8.40	43.50	19.10	13.40	6.80	8.80
湖南鲁塘	69.34	14.31	<1.00	8.21	4.01	<1.00
新疆黄羊山	3.00	27.00	65.00	2.00	<1.00	<1.00

在石墨现有的提纯方法中，浮选法因其具有应用范围广、分选效率高、选矿成本低等优点而被广泛采用[22-23]。大鳞片石墨具有优良的可浮性、不可再生性和高价值性，在提纯过程中需保护鳞片完整[24]。伴随着大鳞片石墨资源的逐渐消耗，市场对微细石墨的需求也日益增加[25]。微细石墨在石墨资源中占比最大，但自身可浮性较差，且常与石英、云母等脉石矿物紧密伴生，导致浮选精矿易夹杂微细粒脉石、降低精矿品位。因此，传统的浮选药剂制度难以高效处理低品位石墨矿石[26-27]。由此可见，研发高效、环保的浮选药剂，对满足高纯度石墨的市场需求、延长石墨资源开采使用年限具有深远意义[28]。

以石墨晶体结构特性为基础开展浮选研究，对于浮选药剂的选用、精矿产品品质提升以及生态环境保护均具有重要意义。以往的综述文献大多围绕浮选工艺、大鳞片石墨的结构保护展开，很少探讨石墨晶体结构和浮选行为的关联、药剂与石墨之间的相互作用机理，同时也欠缺对电极材料中石墨回收问题的探讨。本文梳理了现阶段石墨晶体结构的相关研究，阐释了石墨晶体特性与其浮选性能之间的关系，然后从鳞片石墨所用捕收剂、调整剂、起泡剂三个方面，系统综述了各类浮选药剂在石墨浮选中的应用及研究进展。指出在优质大鳞片石墨资源日渐枯竭的现状下，应当重视难选微细粒石墨以及废旧电极材料中石墨回收的浮选研究，旨在为石墨资源高效利用和浮选药剂的研发提供参考依据。

1 石墨晶体结构研究现状

矿物晶体结构研究能够为石墨选矿工艺优化提供科学依据。石墨晶体的层状构造、表面官能团、杂质含量、粒度及形貌等结构特性[29]，都会对其浮选性能造成重要影响。上述因素共同决定石墨的浮选行为以及最终所得精矿的品质。

1.1　石墨晶体结构

石墨属六方晶系，具有显著的层状结构特征。该结构由碳原子层平行堆积而成，同一层内的碳原子以 sp^2 杂化形成 σ 共价键，分别与相邻的 3 个碳原子相连，构成正六边形碳环，碳环规整排列形成平面六边形网状结构[30-32]。碳原子层中存在未参与杂化的 p 轨道，轨道互相重叠形成离域大 π 键，电子可在碳层内自由迁移，因此石墨具备优良的导电与导热性能。石墨层间距约 0.335 nm[33]，同层碳原子键长约 0.142 nm[34]。由于层间距较大，片层之间仅依靠范德华力结合，所以石墨易于剥离，润滑性能优异[35]，工业中常将其用作润滑剂，也可通过片层剥离制备石墨烯等二维材料[36-37]。鳞片石墨形貌如图 1[38]所示。

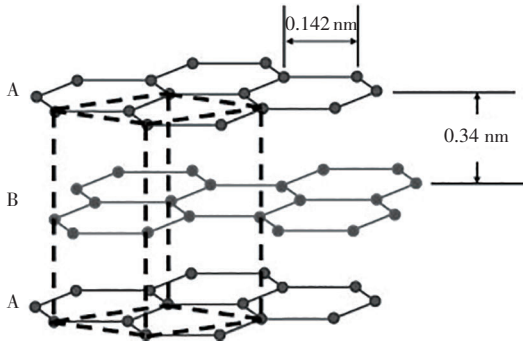


图 1　石墨结构示意图[38]

Fig. 1　Schematic diagram of graphite structure[38]

石墨晶体结构中的 2H 型和 3R 型是两种常见的多型变体，它们在晶体排列方式、物理性质以及应用领域有显著差异。2H 型石墨的基本单元是由碳原子组成的六方环网，相邻的两层碳原子以 A-B-A-B-… 的方式交替排列，这种形态的石墨最为稳定，在天然石墨中占比约五成，广泛应用于电化学储能和复合材料领域[39]。3R 型石墨的基本单元是由碳原子组成的三角形环网，相邻的两层碳原子以 A-B-C-A-B-C-… 的方式交替排列，这种形态的石墨能量较高[40]，在天然石墨中含量较少。

3R 型石墨可相变为 2H 型，转变途径如图 2[41]所示。因其具备特殊的能带结构，含有三维狄拉克锥，低温条件下其电子态主要受表面态调控[42]。因此，该构型适宜用来研究强关联效应[43]、铁磁有序态以及表面超导态等物理现象[44]。

鳞片石墨表面具有很强的疏水性，而断裂面因为具有较多的含氧基团，具有亲水性[45]。为了解鳞片石墨表面疏水性的原因，Uhlig 等[46]运用三维 AFM 成像技术展示了石墨烯与水界面的 3D-AFM 图像并

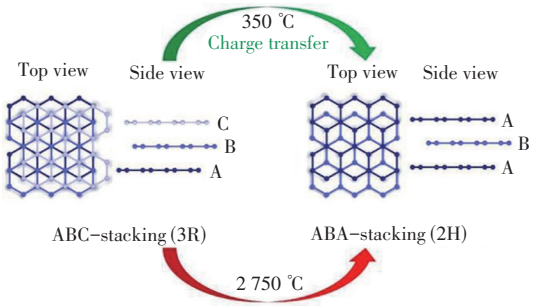


图 2　菱面体(3R)到六方(2H)的相变途径[41]

Fig. 2　Phase transition pathway from rhombohedral (3R) to hexagonal (2H)[41]

绘制了该界面的力-距离曲线，图像结果如图 3 所示。试验结果说明，鳞片石墨表面吸附了溶于水中的气体分子，这些气体分子置换石墨表面水分子以使界面自由能最小化，进而在鳞片石墨表面形成几个分子大小的疏水层。

1.2　不同石墨矿物的晶体结构差异及提纯工艺区别

石墨化度是衡量石墨晶体结构有序性的关键指标，直接影响其物理性质及浮选工艺。石墨化度(GD)是指石墨晶体结构的发育程度，碳原子的排列接近理想石墨结构(sp^2 杂化，层状六方晶系)的程度。石墨化度通常通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、红外光谱(FTIR)等方法测定。计算公式[47]如式(1)所示。

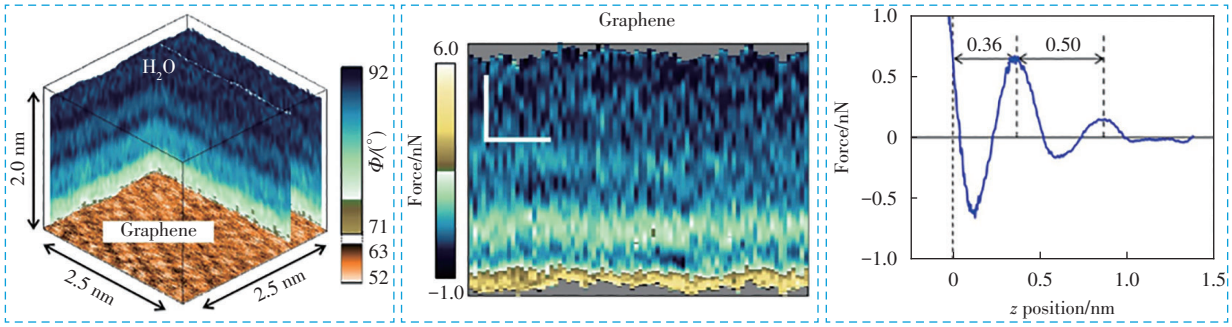
$$g=(0.3440-d_{002})/(0.3440-0.3354) \quad (1)$$

式中，g 为石墨化度；d_{002} 为试样的层间间距，nm；0.344 0 nm 为无序碳层间间距；0.335 4 nm 为完全石墨化石墨的层间间距。

不同类型石墨的石墨化度通常遵循大鳞片石墨＞块状石墨＞细鳞片石墨＞隐晶质石墨的规律[48]。石墨化度通过影响石墨的氧化程度、捕收剂的吸附能力和浮选的选择性来改变石墨的浮选能力和加工工艺。随着石墨化度的降低，碳原子的排列逐渐无序化。石墨边缘的含氧官能团(如羧基)的数量逐渐增加[49]，捕收剂的吸附能力也变差，进而造成浮选能力变差，同时降低了浮选速率。而且结构无序使其与脉石矿物(如滑石、蛇纹石)表面性质相似，通常需要改变提纯工艺以提高分离效率[33]。

1.2.1　鳞片石墨

鳞片石墨根据用途与价值的区别，分为大鳞片石墨和细鳞片石墨。但相较于微晶石墨，二者的晶体结构存在诸多相似之处。大鳞片石墨的石墨化度通常



(a) SiC上生长的外延石墨烯 (b) *xz*向二维AFM作用力分布图 (c) 石墨烯-水界面的力-距离曲线(由b图提取得到)

图3 石墨烯-水界面的三维AFM图像[46]

Fig. 3 3D-AFM images of the graphene-water interface[46]

偏高，这是因为在成矿过程中，大鳞片石墨所处的地质环境稳定、作用时间更长，可促使碳原子规整排布为标准的石墨晶体结构；在高温高压、封闭稳定的环境中，碳原子能够持续调整排布位置，形成完整的六方层状结构，片层之间排布高度有序。细鳞片石墨的石墨化度同样处在较高水平，只是通常略低于大鳞片石墨，它的成矿环境和大鳞片石墨相近，只是地质演化期间，受热动力作用的稳定性与作用时长稍差，使得碳原子排列的规整程度偏弱，其晶体虽同样为规整的片层结构，但片层完整度和有序性不及大鳞片石墨。

鳞片石墨具有高度有序的片层结构，表面碳原子的电子云分布均匀，表面能与疏水性呈正相关。表面层状结构的完整性和对称性、物理性质的各向异性以及整体强度，均随粒度的减小而降低。在浮选过程中，这种强疏水性使石墨颗粒易于附着在气泡表面，进而实现与脉石矿物的分离。捕收剂可较好地吸附于其表面，形成稳定的疏水膜，提升浮选回收率。总之，鳞片石墨因石墨化度高而具备优良的可浮性，浮选时大鳞片石墨应避免破碎，细鳞片石墨需避免团聚[50]。

鳞片石墨因独特的晶体结构，具备天然强疏水性以及片层易于剥离的特性，浮选是其最主要的分选方法，一般采用多级磨矿—浮选工艺提纯。常规鳞片石墨选矿工艺流程如图4(a)所示。磨矿阶段常选用高压辊磨机与棒磨机保护鳞片的完整形态[51]，防止物料过磨破碎[52]；浮选过程通常采用低用量捕收剂搭配高效起泡剂，所得精矿品位一般可达到90%～95%。

鳞片石墨提纯依靠多段浮选以及大鳞片保护技术，该工艺浮选效率较高，但普遍存在精矿产率偏低、生产成本较高、中矿循环返回量大的问题。在典型的石墨选矿工艺中，石墨中矿的处理方式主要分为集中返回(图4(b))、循序返回(图4(c))、单独处理(图4(d))[53]。集中返回中矿能够简化提纯流程、缩减生产成本，适用于中矿组分单一、浮选流程简单的中低品位石墨矿石，可精简工序、减少中矿循环次数，适配工况稳定的连续化生产。循序返回中矿适合中矿粒度不均、可浮性差异较大的物料(例如粗粒未解离石墨与细粒杂质混合)，具有灵活度高、适应性好的特点。中矿单独处理多用于中矿组分复杂(含难浮杂质或氧化层)、需特殊工艺(如再磨、化学浸出)的高附加值石墨选厂，可独立优化提纯条件，常用于生产高纯度石墨。

1.2.2 微晶石墨

隐晶质石墨的石墨化度相对较低。它通常由煤等含碳物质在较低的温压条件下，经不完全变质作用形成。因为形成时的温度、压力不足以让碳原子充分重排，无法形成完整的石墨晶体结构，其内部由微细的石墨晶粒无序堆积而成。

由于晶体结构的无序性，其表面存在较多缺陷与活性位点，疏水性相对较弱。捕收剂难以在其表面良好吸附，需要加大用量或选用更强效的捕收剂，才能获得与高石墨化度石墨相近的浮选效果。此外，微晶石墨表面的活性位点易吸附亲水物质，进而降低浮选回收率。

微晶石墨一般采用多段粉碎、浮选的方式提纯。微晶石墨颗粒微细(<1 μm)，天然可浮性较差，石墨与脉石矿物嵌布致密、关系复杂，多呈浸染状分布。浮选前必须进行超细磨矿以提升单体解离度，浮选过程中药剂耗量较高，分选效果不理想。因此通常搭配酸碱法、氢氟酸法、氯化焙烧法、高温提纯法等工艺联合提纯，最终一般可得到品位95%～99.9%的石墨制品。

酸碱法适用于含硅酸盐及金属氧化物杂质的低品位微晶石墨(固定碳<90%)，是目前最主流的微晶石墨提纯方法，具有成本低和工艺成熟的优点。氢氟酸法针对石英包裹体严重的高硅微晶石墨有较好的

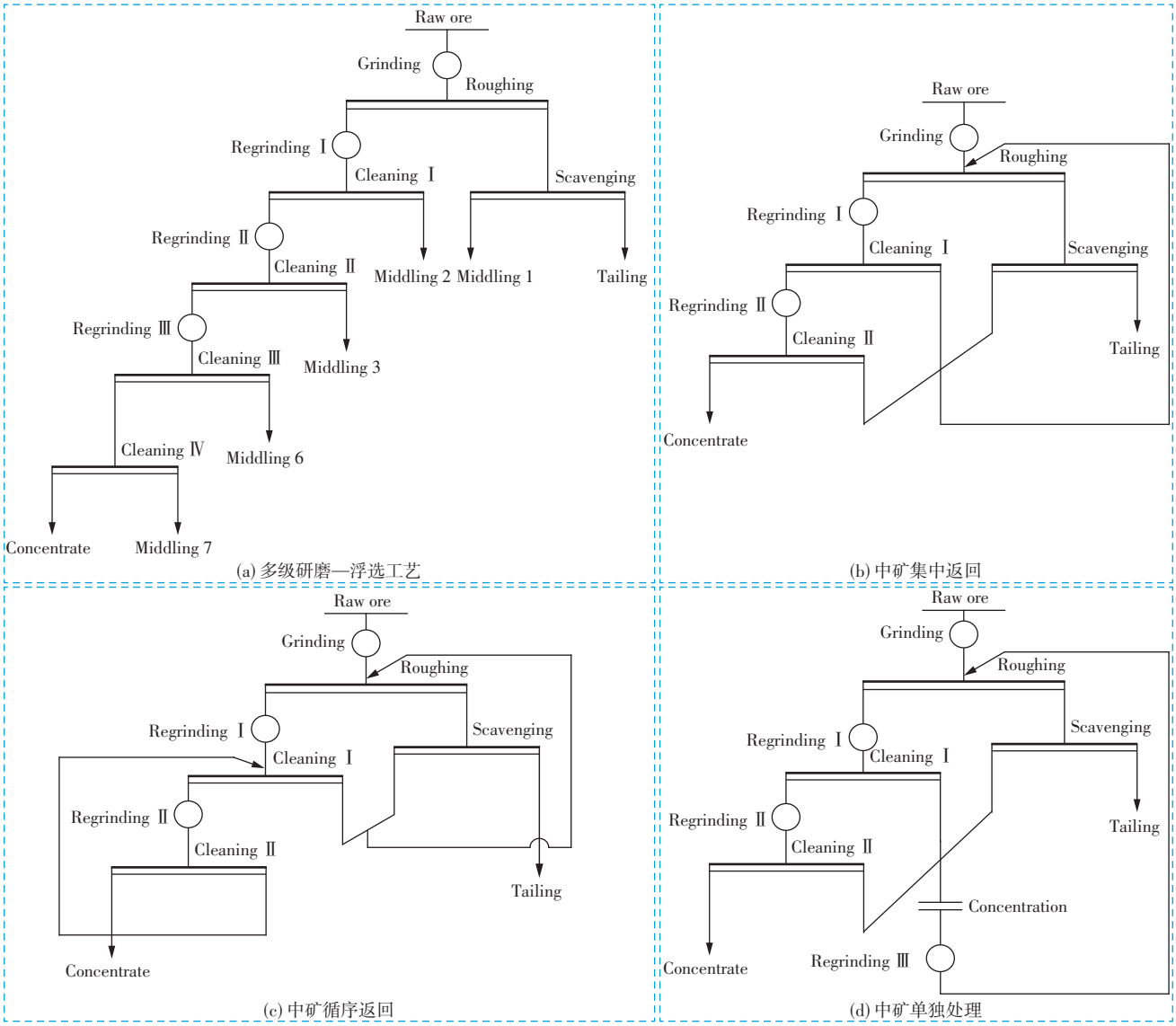


图 4　鳞片石墨的常规工艺流程[53]

Fig. 4　Conventional process flowsheet of flake graphite[53]

提纯效果，SiO_2去除率＞95%，但安全与环保风险突出[54]。氯化焙烧法用于处理含Fe、Al氧化物等难熔金属氧化物杂质的微晶石墨，这种方法脱除杂质的选择性高，但同样存在环保风险大的问题[55]。高温法一般用于制造核石墨、单晶硅坩埚等超高端产品，高温条件下石墨组分性质稳定，杂质能够彻底挥发脱除，产品纯度可超过99.95%，缺点是能耗高，对设备的要求苛刻。

1.2.3　块状石墨

块状石墨的石墨化度因具体成因和产地而异。一些块状石墨如果是在高温高压的深部地质环境中形成，其石墨化度可以较高，接近大鳞片石墨的水平；但也有部分块状石墨由于形成过程中受到杂质、地质构造运动等因素的影响，石墨化度会有所降低。其石墨化度总体位于大鳞片石墨和细鳞片石墨之间，因此块状石墨的晶体结构特征可参照鳞片石墨。

块状石墨是天然石墨中较为稀有且品质较高的类型，主要形成于高温高压的变质环境中，常以纤维状或针状晶体聚集体赋存于裂隙脉中。块状石墨的产地集中在中国、马达加斯加等变质岩区[56]，针对其矿石特性需要选择联合处理工艺，化学提纯与高温法是制取高纯度产品的核心手段[57]。

1.3　石墨电极材料的晶体结构及提纯工艺

近十年来，关于锂离子电池(LIBs)中金属锂的回收研究较多。但由于电极石墨成本低(仅占电池成本的10%)，针对其回收的研究寥寥无几。考虑到废石墨可以再生利用以及存在的环境问题，必须重视废石墨的高质量回收。这对锂离子电池的全面回收和整

个回收价值链的完善具有重要意义[58]。石墨电极制作过程经过高温石墨化工序,因而石墨电极材料的晶体结构性质总体与鳞片石墨类似,均以高石墨化度、层状有序结构为主要特点。层内碳原子通过强共价键结合,层间以弱范德华力连接,使其具备优异的导电性和热稳定性。与天然石墨相比,人造石墨电极对取向性和纯度要求更高,因此石墨电极材料的氧化程度更低。

与天然石墨相比,LIBs电极石墨的浮选回收要困难得多。受电极加工工艺和浮选前预处理的影响,废石墨中的杂质主要包含黏结剂、未完全石墨化的中间相、灰分以及机械加工的金属碎屑[59]。理论上来说,高石墨化的电极材料与灰分的疏水性差异很大,有利于浮选回收。但实际上,LIBs电极材料表面极易附着黏结剂,大幅降低石墨的回收率。为了降低黏结剂对石墨回收的影响,通常在浮选前采用高温焙烧或氧化刻蚀等预处理方式清除黏结剂[60]。LIBs电极材料难以回收的另一个问题是废石墨粒度过细,浮选过程中容易夹带杂质[61]。采用常规浮选工艺得到的浮选精矿,难以满足高端电极的使用需求,需要借助离心浮选或者微泡浮选等技术处理[62-63]。

在废石墨的提纯工艺方面,LIBs废旧石墨电极材料的提纯通常结合多种物理和化学方法。首先利用石墨表面的疏水性,通过多段浮选流程去除大部分杂质;再采用酸碱法、氢氟酸法等化学方法进行深度提纯;最后将提纯后的石墨置于惰性气氛中加热至2 300 ℃以上,使金属氧化物等残留杂质气化逸出,得到高纯度石墨,再经过球化和表面处理制成再生石墨。

2 石墨浮选药剂及作用机理研究现状

石墨具有天然的疏水性,易附着在气泡上实现与杂质的分离,工业上常用浮选法对石墨矿进行初步提纯。一般而言,浮选法可将固定碳20%的石墨原矿富集为纯度90%以上的石墨精矿,浮选法常用于鳞片石墨的初步提纯[64-65]。为了进一步提高石墨品位,常结合其他提纯方法进行深加工[66]。浮选药剂的选择对调整矿物表面疏水性、调节矿物与气泡的相互作用、实现脉石与有用矿物的高效分离十分重要,不同的矿物需要搭配相应的药剂制度,从而获得最佳浮选效果。

2.1 石墨捕收剂

捕收剂的作用主要是改变矿物表面的疏水性,使目的矿石易附着于气泡上并随着气泡上浮,从而达到富集矿物的目的。石墨矿常用的捕收剂主要包括烃油、乳化烃油以及各种复配捕收剂,烃油中煤油、轻柴油、重油和变压器油最为常用[67-69]。石墨捕收剂的主要分类如表3所示。

2.1.1 石墨乳化捕收剂浮选机理研究

用于石墨捕收剂的烃油多为石油分馏产物,其组分稳定性受分馏工艺影响较大。随着烃油在石墨浮选过程中的大量使用,逐渐暴露出药剂用量大、分散性差、水溶性差、挥发性与易燃性强、环境污染较为突出等问题。随着乳化技术逐步发展,研究发现乳化方式能够改善煤油、柴油这类非水溶性捕收剂在矿浆内的分散性能,有效改善捕收剂选择性不足、药剂消耗量偏大的问题[77-78]。因此,药剂用量更省、使用安全且浮选效率更高的乳化煤油、乳化柴油等乳化捕收剂,逐渐成为研究的重点。该乳化药剂的制备流程如图5(a)所示[72]。结合浮选试验、光学显微镜及冷冻扫描电镜(SEM)的表征结果,该乳化煤油的平均粒径为1~2 μm,在细鳞片石墨浮选中的捕收效果优于原煤油,石墨浮选回收率提升约3%,煤油消耗量可降低26%~34%。煤油乳液的稳定作用机理如图5(b)所示。

由于乳化试剂普遍存在耐热性差、储存稳定性不佳的问题,改良乳化试剂常用的方法有调节pH值、添加特定改性剂和化学改性等。为得到稳定性最佳、浮选效果最好的乳化试剂,Shi等[79]在研究乳化柴油稳定性与石墨浮选的关系时发现,将亲水亲油平衡值(HLB)控制在13~14,同时添加共乳化剂乙醇,可

表3 石墨捕收剂主要分类

Table 3 Main categories of graphite collectors

石墨类型	药剂类型	制备方式	药剂用量/(g·t^{-1})	浮选效果	参考文献
鳞片石墨	柴油	石油分馏	1 000	碳品位提高57%	[70]
鳞片石墨	生物酯	压榨	—	石墨回收率提高12%	[71]
细鳞片石墨	W/O煤油乳液	加入Span-80,机械搅拌	456	节油率为34%	[72]
细鳞片石墨	Pickering乳液	加入β-环糊精,机械搅拌	5 000	石墨回收率提高6%	[73]
细鳞片石墨	生物捕收剂NL oil	萃取	—	石墨回收率提高14.42%	[74]
细鳞片石墨	煤油	石油分馏	116	碳品位提高28%	[75]
微晶石墨	W/O煤油乳液	加入Span-80,机械搅拌	3 115	节油率为52%	[76]

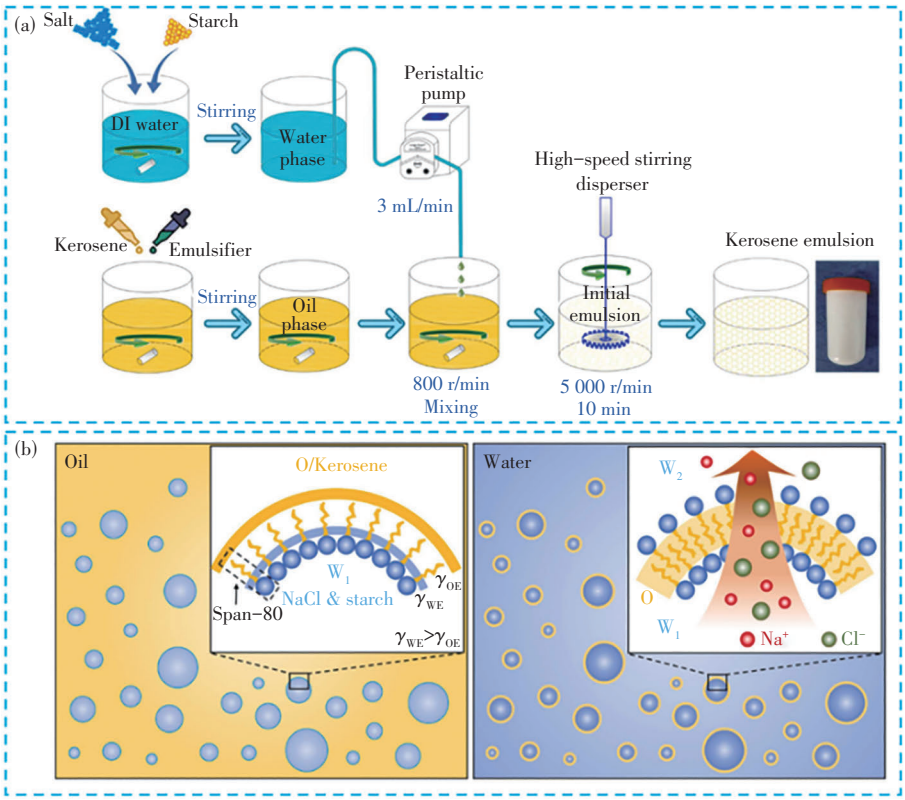


图 5　(a) 乳化煤油的制备；(b) W/O、W/O/W 煤油乳液的稳定机理[72]

Fig. 5　(a) Preparation of emulsified kerosene; (b) Stabilization mechanism of W/O, W/O/W kerosene emulsions[72]

以提升乳化柴油的稳定性，促使柴油分散成更小的油滴[80]，提高石墨回收率。Gao 等[73]将 β-环糊精 / 煤油 Pickering 乳液用作低品位石墨矿石浮选的捕收剂。研究发现，β-环糊精用量为 0.10 g 时，其与煤油形成的包合物可以构筑稳定性最优的 Pickering 乳液，可将石墨回收率提升 8%。Qiu[76]采用非离子表面活性剂 Span-80 和 Tween-80 制备出油包水型煤油乳液，具体制备流程如图 5(a) 所示。对比试验结果表明，该乳化液可使微晶石墨回收率提高 5.96%，煤油消耗量降低 52%，并且该乳化液性质稳定、耐储存，液滴粒径相比原始煤油小很多。水中乳化煤油液滴的光学显微镜照片如图 6(a) 所示，利用冷冻 SEM 观测得到的乳液微观形态如图 6(b) 所示。

乳化烃油的浮选性能随烃油液滴粒径减小而提升。Zhou 等[77]与 Peng 等[81]对比了三种不同平均粒径的煤油乳液，证实小粒径乳化煤油具备更高的浮选选择性指数。采用 Neethling 和 Cillers 模型进行计算的结果显示，缩小煤油液滴的粒径，能够降低脉石颗粒的夹带叠加作用，同时调整石墨颗粒与油滴之间的碰撞概率。为进一步提升乳化煤油分选微晶石墨的浮选效果，Jin 等[82]采用 Box-Behnken 试验设计 (BBD) 开展优化试验，最终得到最低灰分 7.81%、固定碳最高回收率 91.00% 的工艺指标。

2.1.2　新型石墨捕收剂浮选机理研究

近年来，大片状优质石墨资源日渐枯竭，低品位微细粒石墨的浮选回收成为新的研究方向。在实际生产中，分选微细鳞片石墨通常需要将原矿充分研磨，使石墨与脉石矿物充分解离。但矿石粒度减小会引发一系列浮选难题：石墨颗粒和捕收剂的碰撞概率下降[83]、脉石矿物的夹带现象加剧[16, 84-87]，同时产生矿泥覆盖效应[88-89]。这类问题不仅会大幅降低矿物的可浮性[90]，还会增大捕收剂的药剂用量，增加企业的生产成本。

为实现微细鳞片石墨矿的有效提纯，诸多学者研发了多种高效复配捕收剂。为确定烃类复配药剂的最优配比，剖析其内在作用机理，研究者以煤油作为参照，探究了四种直链烷烃与四种芳香烃的复配比例。多组对比试验结果表明，相较于三元复配捕收剂 (两种直链烷烃与芳香烃复配) 以及单一药剂，采用正十四烷与芳香烃搭配的二元复配药剂，捕收效果更为优异。这是因为直链烷烃与芳香烃的分子能够互相缠绕，既改善了芳香烃碳链较短、低温性能不佳的缺

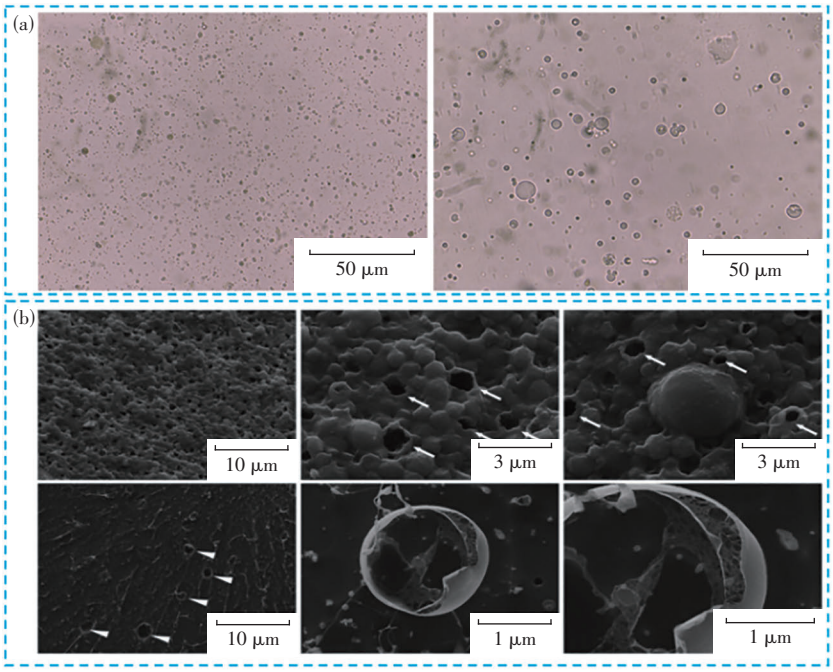


图 6　新型乳化煤油捕收剂研究:(a)水中乳化煤油液滴的光学显微照片;(b)煤油乳液的微观结构(白色三角表示大液滴;箭头表示蚀刻的气泡腔)[76]

Fig. 6　Study on a new emulsified kerosene collector: (a) Optical microscope image of emulsified kerosene droplets in water; (b) Microstructure of kerosene emulsion (white triangles indicate large droplets; arrows indicate etched bubble cavities)[76]

陷,又克服了直链烷烃和石墨表面相互作用力偏弱的问题。

目前市面上绝大多数石墨捕收剂均存在一定的环境隐患。针对这一问题,Nallusamy 等[74]研制出一种绿色环保的新型生物捕收剂,即 Vitex negundo 叶子的提取物。其提取与应用工艺流程见图 7(a)。在适当的条件下,这种新型生物捕收剂可将灰分含量为 89.47% 的低品位石墨矿石,富集为灰分含量为 4.24% 且回收率为 14.42% 的石墨精矿。该提取物中有效组分的作用机理如图 7(b)所示。

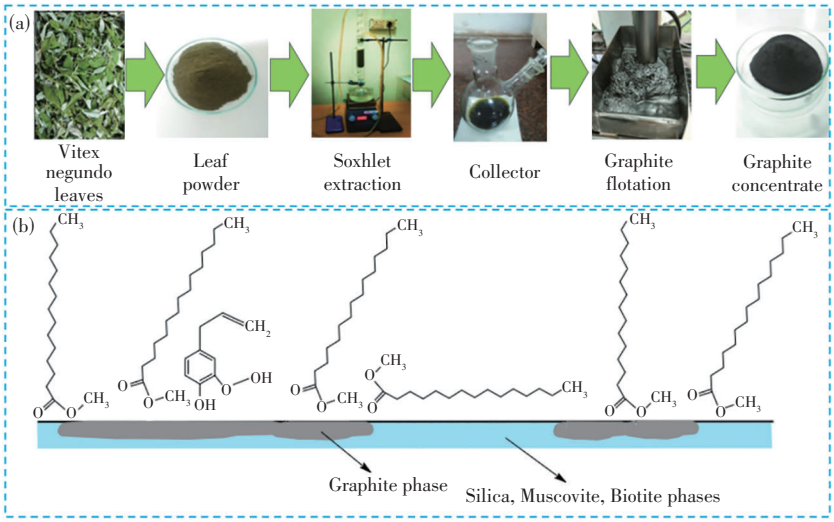


图 7　Vitex negundo 叶子的提取物与石墨的作用:(a)捕收剂的提取以及应用流程;(b)提取物中有效物质的作用机理[74]

Fig. 7　The interaction between the extract of Vitex negundo leaves and graphite: (a) Extraction and application process of collector; (b) Mechanism of action of effective substances in the extract[74]

总体来看，传统石墨捕收剂化学成分简单，因此应用十分广泛，但在部分工况下浮选选择性与适应性不足。乳化捕收剂能够提升油水界面稳定性，进而改善浮选效果，但是其浮选性能容易受乳化剂的配方与用量制约。各类新型捕收剂具备更好的适配性与分选效率，可以针对特定矿物量身设计捕收方案，同时兼顾环保要求与生产成本。后续研究可以进一步探究这几类捕收剂的复配方式与应用形式，从而实现矿物资源高效、绿色的回收利用。

2.2　石墨起泡剂

在浮选过程中，浮选泡沫的大小、数量、强度、稳定性等条件，对浮选指标存在显著影响。起泡剂分子包含极性基团与非极性基团，极性基团具备亲水性，非极性基团具有疏水性。在泡沫浮选过程中，起泡剂能够降低气液界面张力，促使气泡生成，并增强泡沫的牢固程度，以此提升浮选效率[91]。石墨浮选中常用起泡剂的类别及其特性如表4所示。

表4　石墨浮选常见起泡剂分类及特征

Table 4　Classification and characteristics of common frothers in the graphite flotation

药剂类型	药剂名称	泡沫性质	环境风险	接触风险
醇类	甲基异丁基甲醇(MIBC)	泡沫脆、大小均匀、选择性好	中	中
松油类	松醇油(2#油)	泡沫稳定但黏度高，易携带矿泥	低	中
醚类	聚乙二醇醚	韧性适中	低	低
酯类	脂肪酸甲酯	泡沫细腻稳定	低	低
天然起泡剂	皂苷	泡沫少但强度高	低	无
复配型	MIBC＋聚醚	兼顾稳定性与选择性	中	中

起泡剂在浮选过程中主要起到降低表面张力、增强泡沫稳定性、改善矿物间相互作用、促进矿物与气泡附着的作用。工业石墨浮选常用起泡剂为松醇油(又称2#油、萜烯醇)，相较于松醇油产生的泡沫，MIBC生成的泡沫脆性更强，可有效减少泡沫夹带现象，提升精矿固定碳含量[92]。除此之外，Wang等[93]在同等药剂浓度条件下对比了2#油与仲辛醇的起泡性能，发现仲辛醇水化效果更优，其溶液产生的气泡具备泡沫脆性高、泡沫层丰富的特点。Pugh[94]对多种聚环氧乙烷型起泡剂开展实验室与工业试验评价，结果表明，聚环氧乙烷类起泡剂的起泡能力整体优于MIBC，其中聚氧丙二醇丁醚为石墨浮选效果最优的起泡剂。

现有研究结果表明，相较于2#油，聚环氧乙烷、MIBC等新型起泡剂对石墨浮选具有更优的富集效果。后续研究可重点探索此类药剂的工业化应用方式，进一步提升石墨浮选生产效率。

2.3　石墨抑制剂

石墨浮选过程中，硅酸钠、羧甲基纤维素钠和六偏磷酸钠常被用作抑制剂[95]。水玻璃是应用广泛的硅酸盐矿物抑制剂，硅酸钠溶解后产生的硅酸分子与硅酸离子具备较强的亲水性与荷电性[96]，易附着在石英及硅酸盐矿物表面形成吸附薄膜，增大矿物表面亲水性与电位绝对值[97]，起到抑制杂质上浮、分散固体颗粒的作用[98]。羧甲基纤维素钠主要依靠静电吸附、化学吸附以及氢键缔合作用，实现矿物的抑制与分散效果[80]。具体而言，羧甲基纤维素钠含有大量羟基与羧基，可与部分矿物表面的阴离子活性位点形成氢键，剩余的羟基、羧基则与水分子缔合，使矿物表面亲水，进而发挥抑制和分散作用。六偏磷酸钠的作用机理与羧甲基纤维素钠相近。相较于水玻璃，羧甲基纤维素钠与六偏磷酸钠的抑制效果更为优异。

2.4　石墨分散剂与絮凝剂

石墨分散剂与絮凝剂对优化微细石墨浮选指标具有显著作用。微细石墨可浮性较差，主要原因是其单体解离难度大、脉石夹带现象严重。工业生产中，通常采用阶段磨浮工艺提升精矿品位，但过长的浮选流程会造成矿浆组分复杂、浮选药剂浪费。改善浮选指标可通过增大微细石墨表观粒级、提升矿物分散性的方式实现。

2.4.1　石墨分散剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种高效的石墨分散剂。PVP可通过氢键作用选择性吸附于微细粒石墨表面，使得微细粒石墨保持松散状态，有效抑制石墨颗粒因疏水作用发生自发絮凝现象[99]。因此，PVP能够显著降低微细粒石墨浮选过程中的脉石夹带问题，大幅提升目标矿物的回收率。Liu等[100]采用十二烷基磺酸钠(SDS)表面活性剂辅助甲磺酸(MSA)，实现废旧电极石墨的纯化与再生，其反应机理如图8所示。该工艺可获得纯度99.7%、回收率98.0%的高纯度再生石墨，所得再生石墨石墨化度高、表面缺陷少、孔隙结构优异，品质接近商用石墨。

在有机合成类抑制剂中，萘磺酸盐对石墨矿物具备良好的抑制性能。Qiu等[101]在十二烷基伯胺乙酸盐(DDAHC)浮选体系中，采用甲基萘磺酸钠盐甲醛缩合物(MF)对云母开展反浮选试验。通过红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等表征手段证实，MF主要依靠氢键与范德华力作用吸附于石墨表面。试验结果表明，MF可优先在石墨表面发生吸附，使石墨回收率由78.2%大幅降至11.0%，浮游差可达到78.4%。同时，MF的添加能够显著降低石墨的Zeta电位，提升其表面亲水性。

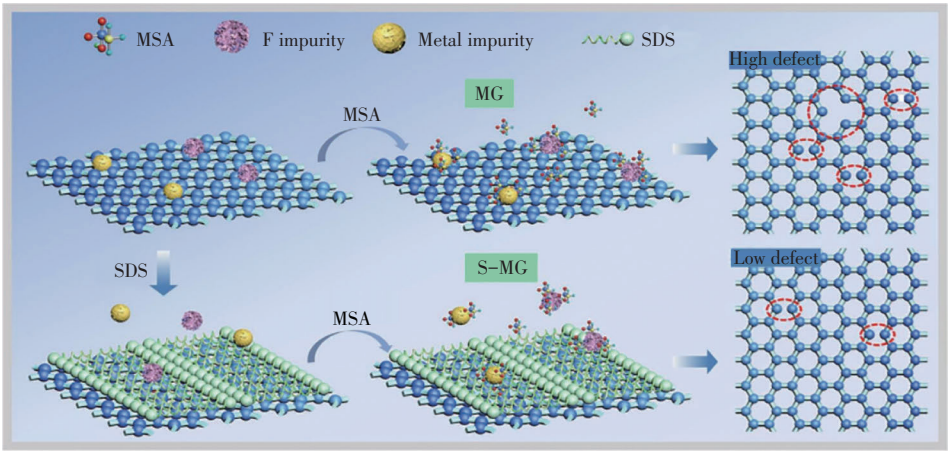


图 8　SDS 辅助 MSA 再生石墨过程的机制[100]

Fig. 8　The mechanism of SDS assisting the graphite regeneration process of MSA[100]

2.4.2　石墨絮凝剂

值得注意的是，萘磺酸盐存在污染性强、生产成本较高的缺陷，难以实现工业化大规模应用。多糖、腐殖酸等天然有机抑制剂及其衍生物，凭借可生物降解、成本低廉的优势，现已得到广泛关注。Chimonyo 等[102]采用次氯酸钠(NaClO)对淀粉进行不同程度氧化改性，使淀粉分子生成不同数量的羰基与羧基官能团，并将改性淀粉应用于黄铜矿与石墨的浮选试验中，其试验工艺路线如图 9 所示。研究结果表明，适度氧化处理可提升淀粉链在石墨表面的构象重排灵活性。同时，淀粉氧化改性能够强化淀粉极性基团与水相的相互作用，显著提升石墨表面的亲水性。

由于淀粉氧化改性的强化效果较为有限，为开发性能更优异的石墨絮凝剂，Zhang 等[103]创新性地将黄原胶(XG)应用为石墨浮选絮凝剂。研究发现，在中性 pH 环境下，黄原胶对石墨具备极强的抑制效果，且对目标有用矿物基本无抑制作用。混合矿物浮选试验结果表明，添加 20 mg/L 的 XG 后，有用矿物品位与选择性指数(*SI*)分别提升 16.83%、14.23。FTIR 与 XPS 表征分析证实，黄原胶通过物理吸附作用附着于石墨表面，疏水相互作用为黄原胶与石墨结合的主要作用力，说明黄原胶在石墨浮选抑制领域具备良好的应用潜力。

综上，针对石墨浮选分散剂与絮凝剂的研究，对

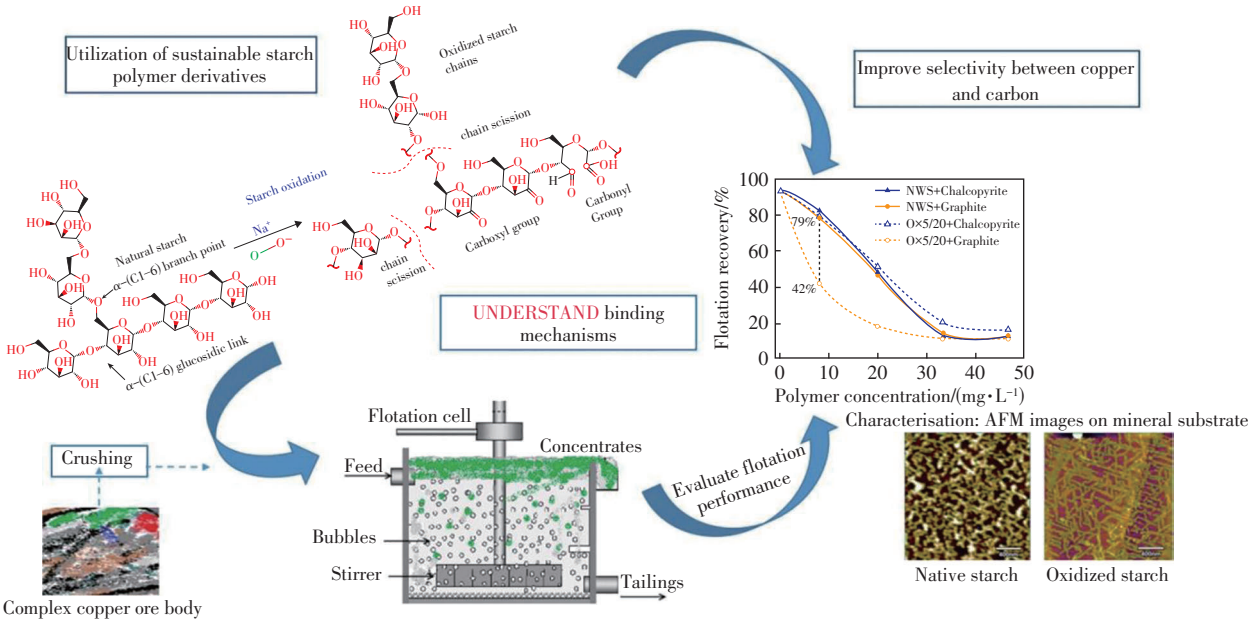


图 9　氧化淀粉对石墨浮选的影响[102]

Fig. 9　Effects of oxidized starch on graphite flotation[102]

提升废旧电极材料中石墨的回收利用率具有重要研究价值与实际意义[104]。该类技术不仅能够延长锂系资源的利用周期、提升产业经济效益，还可降低废旧电池带来的环境污染，助力矿产资源可持续化利用。现有相关研究表明，PVP、黄原胶(XG)及氧化淀粉均可有效优化石墨浮选指标，其中黄原胶属于环境友好型药剂，工业化应用前景广阔。

2.5　金属阳离子对石墨浮选的影响

根据双电层理论，随着电解质浓度升高，溶液离子数量随之增加，促使离子在电极表面吸附更为致密，进而缩小离子在扩散层的分布范围，表现为双电层厚度减小、表面电位降低。该变化规律在低浓度电解质体系中尤为显著。而在高浓度电解质环境下，离子间静电排斥作用加剧，会引发双电层压缩。随着双电层厚度减小，颗粒间静电斥力逐步减弱，有效提升了颗粒之间、颗粒与气泡之间的碰撞几率[105]。基于上述机理，Paulson等[106]总结出可提升石墨捕收效率的三项关键因素：石墨颗粒碰撞概率提升、泡沫稳定性增强以及微气泡数量增加。此外，部分电解质可与阳离子产生水合效应，因此适宜浓度的电解质能够抑制气泡聚并、强化泡沫稳定性能。

除上述电解质可抑制气泡聚结、提升泡沫稳定性的相关研究外，还有研究表明，Mg^{2+}、Al^{3+}的起泡性能显著优于Na^{+}[107]，部分金属离子甚至可直接发挥起泡剂的作用[108]。多项研究证实，适当提升氯化钠浓度可有效延长浮选泡沫半衰期[109]。这说明在微晶石墨浮选体系中，氯化钠能够显著增强泡沫稳定性，缓解因起泡剂过量引发的脉石夹带弊端[16]。

2.5.1　pH值对金属阳离子和石墨浮选的影响

pH值是影响电解质浮选作用效果的关键因素。An等[107]研究了KCl、$MgCl_2$、$AlCl_3$三种无机盐在不同酸碱环境下对石墨浮选行为的影响。研究结果表明，无论体系pH值高低，添加KCl均可显著提升石墨回收率；$MgCl_2$在中性与酸性条件下对石墨浮选具有促进作用；$AlCl_3$则在强酸性与碱性环境中可获得更优的浮选指标。结合接触角与Zeta电位测试结果可知，电解质的加入能够有效降低石墨表面电荷绝对值、弱化石墨颗粒表面水化作用，进而提升石墨表面疏水性。研究指出，KCl与$MgCl_2$对中性体系下的石墨浮选优化具有重要作用。不同无机盐组分对石墨浮选效果的影响规律如图10(a)～(c)所示。

2.5.2　金属阳离子类型对石墨浮选的影响

无机电解质中的阳离子也是影响石墨浮选的重要因素，不同种类与价态的阳离子对石墨浮选行为的影响存在明显差异。Zhang等[110]对比分析了Na^{+}、Mg^{2+}、Al^{3+}在石墨表面的吸附特性，得出离子价态越高，越有利于压缩颗粒表面水化膜、优化石墨浮选效果的结论。不同离子的水合能力如图11所示。试验结果表明，随着离子价态升高，煤油液滴粒径、溶液-煤油界面张力以及煤油与石墨的接触角均呈减小趋势。

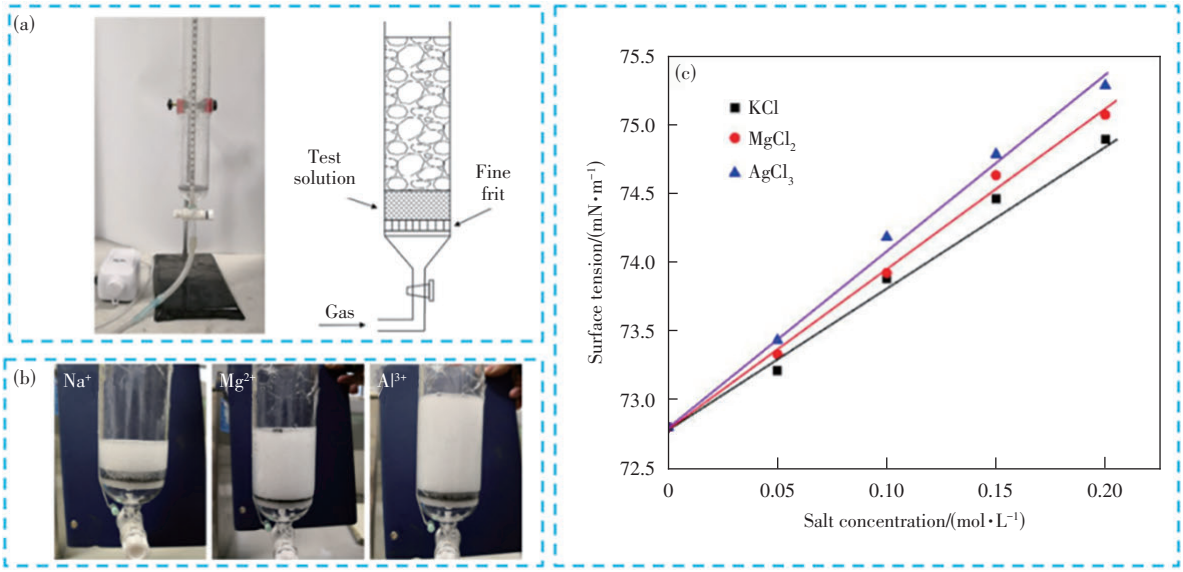


图10　不同价态离子对石墨浮选的影响：(a)泡沫分析装置；(b)K^{+}、Mg^{2+}和Al^{3+}对泡沫的影响；(c)离子浓度对表面张力的影响[107]

Fig. 10　Effects of different valence ions on graphite flotation: (a) Froth analysis device; (b) Effects of K^{+}, Mg^{2+} and Al^{3+} on the foam; (c) Effects of ion concentration on surface tension[107]

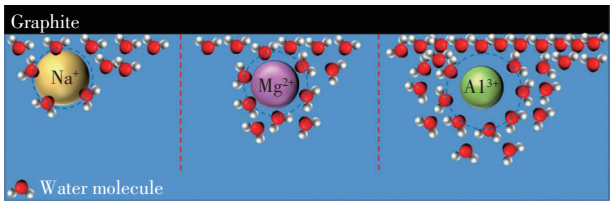


图 11 不同价态离子的水合能力[110]

Fig. 11 Effects of different valence ions on graphite flotation[110]

Kang 等[108]选取硝酸盐、氯化物、硫酸盐共计 19 种无机电解质，系统探究了无机电解质对石墨浮选行为的影响。研究结果表明，不同类型电解质的浮选促进效果存在显著差异，整体表现排序为：硝酸盐＜氯化物＜硫酸盐、一价离子＜二价离子＜三价离子($Ba(NO_3)_2$与$Pb(NO_3)_2$除外)。在离子化合价相同的条件下，原子序数更大的电解质对石墨浮选的提升效果更优。该研究证实，以无机电解质溶液作为浮选介质，可有效改善石墨浮选效率。

综上，适宜浓度的电解质溶液能够提升浮选泡沫稳定性、抑制气泡聚并，有效缓解石墨浮选过程中的脉石夹带现象，显著提升浮选效率。现阶段，电解质辅助浮选的核心研究目标，是实现海水介质下的石墨浮选资源化利用[111]。该技术不仅能够大幅节约稀缺淡水资源，还可降低浮选工艺的环境污染物排放。但海水组分复杂，不同海域的海水成分存在明显差异，同时海水温度、盐度等物理参数也会直接影响浮选体系稳定性。因此，海水应用于石墨浮选仍存在诸多技术难题，有待后续进一步深入研究与完善。

3 结论与展望

浮选是石墨提纯的核心工艺，而浮选药剂制度的优化是决定石墨提纯效果的关键因素。石墨晶体结构的相关研究为浮选工艺的迭代优化提供了重要理论支撑，系统解析天然石墨的结构特征，能够为浮选药剂的筛选、改良及新型药剂开发提供有效指导。本文阐述了石墨晶体结构与浮选行为的内在关联，系统总结了石墨与各类浮选药剂的相互作用机制，结合现有研究成果形成如下结论与展望：

1) 石墨属于六方晶系碳质矿物，独特的六边形层状晶体结构是不同类型石墨浮选行为存在差异的根本原因。天然石墨主要包括块状石墨、鳞片石墨与微晶石墨三大类，其中鳞片石墨可依据粒级进一步划分为大鳞片石墨与细鳞片石墨。不同类型天然石墨的石墨化度存在明显梯度差异，整体规律表现为大鳞片石墨＞块状石墨＞细鳞片石墨＞微晶石墨。其中，块状石墨与大鳞片石墨石墨化度高、晶体结构有序性强，具备优异的天然可浮性；而微晶石墨石墨化度偏低，可浮性较差。天然石墨矿石的伴生脉石主要以硅酸盐、长石、云母类矿物为主，石墨与脉石矿物嵌布关系复杂，且不同矿区石墨原矿品质差异显著，工业价值较高的大鳞片石墨浮选过程中，需重点保护鳞片完整结构。随着新能源产业快速发展，废旧锂离子电池石墨的回收利用需求持续提升，废旧电池石墨电极经高温石墨化制备工艺处理，普遍具备较高的石墨化度。现阶段研究除持续深化对石墨晶体结构的基础认知外，还需针对不同结构、不同成分特性的石墨原料开展适配性工艺优化，同时加大对微晶石墨尾矿、废旧锂离子电池石墨电极的资源化回收研究力度，实现石墨资源的高效综合利用。

2) 当前石墨浮选所用药剂仍以石油工业副产物类传统药剂为主。传统浮选捕收剂具备生产成本低、操作工艺简单的优势，但存在环境危害性较高、分选选择性不足等问题，仍需进一步改良优化。大量研究证实，药剂乳化处理可有效降低浮选药剂用量，提升药剂分选选择性，改善浮选效果。在废旧锂离子电池电极材料石墨回收领域，关于分散剂与絮凝剂的相关研究表明，PVP、黄原胶(XG)及氧化淀粉均可有效优化石墨浮选指标，其中黄原胶绿色环保、无污染，工业化应用前景更为广阔。海水浮选技术的提出与发展，为石墨绿色浮选提供了新方向，可大幅节约浮选工艺淡水资源消耗。电解质浮选相关研究表明，适宜浓度的电解质溶液可增强浮选泡沫稳定性、抑制气泡聚并，有效缓解浮选过程中的脉石夹带问题，显著提升石墨整体浮选效率。

3) 大鳞片石墨天然可浮性优异、经济价值突出，是当前石墨浮选领域的主要研究对象。在鳞片石墨资源持续高强度开发的行业背景下，微晶石墨资源化利用、废旧锂离子电池电极石墨回收将成为未来研究的重点与难点。微晶石墨存在原矿性质波动大、浮选药剂用量大、磨浮流程复杂、脉石矿物夹带严重等技术难题；废旧电极石墨因表面残留黏结剂、颗粒粒度细化，进一步增大了浮选分选难度，通常需搭配热解预处理、纳米气泡浮选等专用工艺与设备提升分选效果。综合现有研究进展，未来石墨浮选领域的发展方向主要集中在：浮选工艺设备的创新升级、绿色高效浮选药剂体系的优化构建、复杂浮选流程的精简改良、绿色环保浮选技术的规模化推广以及浮选工艺智能化、自动化水平的提升，推动石墨浮选工艺向高效化、绿色化、智能化方向高质量发展。

参考文献

[1] 孙传尧，申士富，王文利，等. 石墨资源及材料产业高质量发展战略研究[J]. 中国工程科学，2022，24(3)：29-39.
Sun Chuanyao，Shen Shifu，Wang Wenli，et al. High quality development of graphite resource and graphite material industry[J]. Strategic Study of CAE，2022，24(3)：29-39.

[2] Zhao Xingke，Hai Xusheng. Microstructure and tribological behavior of the nickel-coated-graphite-reinforced Babbitt metal composite fabricated via selective laser melting[J]. International Journal of Minerals，Metallurgy and Materials，2022，29(2)：320-326.

[3] Chen Ye，Li Shilong，Lin Shiru，et al. Promising energy-storage applications by flotation of graphite ores：a review[J]. Chemical Engineering Journal，2023，454：139994. DOI：10.1016/j.cej.2022.139994.

[4] 刘艳飞，陈正国，颜玲亚，等. 全球石墨资源现状、生产、消费及贸易格局[J]. 中国非金属矿工业导刊，2019(增刊1)：13-17.
Liu Yanfei，Chen Zhengguo，Yan Lingya，et al. Global resources status，production，consumption and trade patterns of graphite[J]. China Non-metallic Minerals Industry，2019(S1)：13-17.

[5] Vasumathi N，Sarjekar A，Chandrayan H，et al. A mini review on flotation techniques and reagents used in graphite beneficiation[J]. International Journal of Chemical Engineering，2023，2023：1007689. DOI：10.1155/2023/1007689.

[6] Wang Xingxing，Li Huajiao，Yao Huajun，et al. Network feature and influence factors of global nature graphite trade competition[J]. Resources Policy，2019，60：153-161.

[7] Yu Juan，Wei Yinbo，Meng Bicheng，et al. Homogeneous distributed natural pyrite-derived composite induced by modified graphite as high-performance lithium-ion batteries anode[J]. International Journal of Minerals，Metallurgy and Materials，2023，30(7)：1353-1362.

[8] Li Benjia，Liu Zhongbing，Wu Yaling，et al. Review on photovoltaic with battery energy storage system for power supply to buildings：challenges and opportunities[J]. Journal of Energy Storage，2023，61：106763. DOI：10.1016/j.est.2023.106763.

[9] Moradi B，Botte G G. Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry，2016，46(2)：123-148.

[10] Gocha A. USGS mineral commodity summary 2015 highlights[J]. American Ceramic Society Bulletin，2015，94：33-35.

[11] Adamczyk Z，Komorek J，Białecka B. Unburned carbon from fly ash as a source of graphite materials[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review，2024，45(3)：183-199.

[12] Touret J L R，Huizenga J M，Kehelpannala K V W，et al. Vein-type graphite deposits in Sri Lanka：the ultimate fate of granulite fluids[J]. Chemical Geology，2019，508：167-181.

[13] Barma S D，Baskey P K，Rao D S，et al. Ultrasonic-assisted flotation for enhancing the recovery of flaky graphite from low-grade graphite ore[J]. Ultrasonics Sonochemistry，2019，56：386-396.

[14] Sun Kangkang，Qiu Yangshuai，Zhang Lingyan. Preserving flake size in an African flake graphite ore beneficiation using a modified grinding and pre-screening process[J]. Minerals，2017，7(7)：115. DOI：10.3390/min7070115.

[15] Qin Lang，Chuan Xiuyun. The oxidation-reduction mineralogical features of graphite deposit in Pingdu，Shandong[C]//Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy(ICAM). Cham：Springer，2015：263-274.

[16] Xu Wenlu，Sun Kangkang，Qiu Yangshuai，et al. Understanding the collection behavior of gangue minerals in fine flake graphite flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing，2022，58(1)：101-112.

[17] Koruprolu V B R，Nirmala G. Development of process flow scheme on a low-grade calcareous graphite ore by split flotation technique[J]. Separation Science and Technology，2023，58(3)：509-519.

[18] Wang Xuexia，Bu Xiangning，Ni Chao，et al. Effect of scrubbing medium′s particle size on scrubbing flotation performance and mineralogical characteristics of microcrystalline graphite[J]. Minerals Engineering，2021，163：106766. DOI：10.1016/j.mineng.2020.106766.

[19] Tang Chongliang，Ma Fangyuan，Wu Tingyu，et al. Study on surface physical and chemical mechanism of nanobubble enhanced flotation of fine graphite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry，2023，122：389-396.

[20] Tong Zheng，Lu Jing，Hu Xinnan，et al. Ultrasound pretreatment for enhancing fine and ultrafine flake graphite flotation beneficiation[J]. ACS Omega，2024，

9(9): 10717-10726.

[21] Ma Fangyuan, Song Baoxu, Tao Youjun. Study on mineralogical characteristics of fine flake graphite ore[J]. Particulate Science and Technology, 2023, 41(3): 411-419.

[22] Ghosh A K. Literature quest and survey on graphite beneficiation through flotation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113980. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113980.

[23] Yu Jianwei, Gong Xiufeng, Yao Jin, et al. Analysis of flotation separation mechanism of magnesite and calcite and their interaction with bubbles[J]. Powder Technology, 2024, 446: 120164. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.120164.

[24] Peng Ziming, Li Dianshun, Fang Wenjie, et al. Improved flotation of fine flake graphite using a modified thickening process[J]. Separations, 2023, 10(5): 275. DOI: 10.3390/separations10050275.

[25] Wang Xingxing, Li Huajiao, Zhu Depeng, et al. Research on global natural graphite trade risk countermeasures based on the maximum entropy principle[J]. Resources Policy, 2021, 74: 102367. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102367.

[26] Bu Xiannan, Zhang Tiantian, Chen Yurong, et al. Comparison of mechanical flotation cell and cyclonic microbubble flotation column in terms of separation performance for fine graphite[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54: 732-740.

[27] Ata S. Phenomena in the froth phase of flotation: a review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 102/103: 1-12.

[28] Rui Xue, Geng Yong, Sun Xin, et al. Dynamic material flow analysis of natural graphite in China for 2001—2018[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 173: 105732. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105732.

[29] Lee M L. Crystals aligned through graphene[J]. Nature, 2017, 544: 301-302.

[30] Zheng Zhe, Zhang Jie, Huang Jiayi. Observations of microstructure and reflectivity of coal graphites for two locations in China[J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 30(4): 277-284.

[31] Kwieciń ska B, Petersen H I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification: ICCP system[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 57(2): 99-116.

[32] Shi Xiaoyu, Guo Chongxiao, Ni Jiamiao, et al. Growth kinetics of titanium carbide coating by molten salt synthesis process on graphite sheet surface[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(8): 1858-1864.

[33] Chung D D L. Review graphite[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(8): 1475-1489.

[34] 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.

[35] Liu Jiangshan, Wang Haifeng, Hu Tingting, et al. Recovery of $LiCoO_2$ and graphite from spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding and froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 148: 106223. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106223.

[36] Chelgani S C, Rudolph M, Kratzsch R, et al. A review of graphite beneficiation techniques[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016, 37(1): 58-68.

[37] Du Miao, Lü Hongyan, Du Kaidi, et al. Upcycling the spent graphite/$LiCoO_2$ batteries for high-voltage graphite/$LiCoPO_4$-co-workable dual-ion batteries[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(7): 1745-1751.

[38] Tsai Jengliang, Tu Jiefeng. Characterizing mechanical properties of graphite using molecular dynamics simulation[J]. Materials & Design, 2010, 31(1): 194-199.

[39] Osváth Z, Vértesy G, Tapasztó L, et al. Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar+irradiation[J]. Physical Review B, 2005, 72(4): 045429. DOI: 10.1103/physrevb.72.045429.

[40] Takizawa M, Namba H, Matsui F, et al. Photon energy dependence of graphite valence band photoelectron intensity[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010, 181(2/3): 193-196.

[41] Pan Fei, Ni Kun, Ma Yue, et al. Phase-changing in graphite assisted by interface charge injection[J]. Nano Letters, 2021, 21(13): 5648-5654.

[42] Zhang Chendong, Johnson A, Hsu C L, et al. Direct imaging of band profile in single layer MoS_2 on graphite: quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending[J]. Nano Letters, 2014, 14(5): 2443-2447.

[43] Chen Ya, Zhang Kailun, Li Na, et al. Electrochemically triggered decoupled transport behaviors in intercalated graphite: from energy storage to enhanced electromagnetic applications[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(1):

33-43.

[44] Cheng Chiaming, Hsu Chengjung, Peng Jianlun, et al. Tight-binding parameters of graphite determined with angle-resolved photoemission spectra[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 229-234.

[45] Han Hao, Liu Ao, Wang Chao, et al. Flotation kinetics performance of different coal size fractions with nanobubbles[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29: 1502-1510.

[46] Uhlig M R, Martin-Jimenez D, Garcia R. Atomic-scale mapping of hydrophobic layers on graphene and few-layer MoS_2 and WSe_2 in water[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2606. DOI: 10.1038/s41467-019-10740-w.

[47] Wu Xiaobo, Yang Piaopiao, Gao Pingping, et al. Effect of graphitization degree of fuel cell gas diffusion layers on their heat management: modeling and experiments[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(1): 80-88.

[48] Hou Dandan, Li Kuo, Ma Rujia, et al. Influence of order degree of coaly graphite on its structure change during preparation of graphene oxide[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(3): 628-641.

[49] Kashcheev I D, Zemlyanoi K G, Ust'yantsev V M, et al. Study of the structure and properties of graphites for refractory production. part 1. physicochemical study of graphites from different deposits[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2016, 56(6): 577-582.

[50] Li Kuo, Zhang Hao, Wu Yuntong, et al. Graphite microcrystals growth in naturally graphitized coal from Hunan, China[J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 582: 126530. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2022.126530.

[51] Ma Fangyuan, Tao Dongping, Tao Youjun, et al. An innovative flake graphite upgrading process based on HPGR, stirred grinding mill, and nanobubble column flotation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1063-1074.

[52] 李闯，孙传尧，许鹏云，等. 鳞片石墨在不同磨矿方式下产品特性研究[J]. 炭素技术，2020，39(3)：30-35.
Li Chuang, Sun Chuanyao, Xu Pengyun, et al. Study on the product characteristics of flake graphite under different grinding methods[J]. Carbon Techniques, 2020, 39(3): 30-35.

[53] Peng Weijun, Qiu Yangshuai, Zhang Lingyan, et al. Increasing the fine flaky graphite recovery in flotation via a combined multiple treatments technique of middlings[J]. Minerals, 2017, 7(11): 208. DOI: 10.3390/min7110208.

[54] Cui Jingang, Qi Dawei, Wang Xue. Research on the techniques of ultrasound-assisted liquid-phase peeling, thermal oxidation peeling and acid-base chemical peeling for ultra-thin graphite carbon nitride nanosheets[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 181-187.

[55] Fu Kun, Chen Meiqian. Investigation on decontamination kinetics of metallic radionuclides in irradiated graphite by chlorination roasting[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125430. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125430.

[56] Cui Ning, Sun Li, Bagas L, et al. Geological characteristics and analysis of known and undiscovered graphite resources of China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 91: 1119-1129.

[57] Lee S M, Kang Dongsu, Roh J S. Bulk graphite: materials and manufacturing process[J]. Carbon Letters, 2015, 16(3): 135-146.

[58] Olutogun M, Vanderbruggen A, Frey C, et al. Recycled graphite for more sustainable lithium-ion batteries[J]. Carbon Energy, 2024, 6: e483. DOI: 10.1002/cey2.483.

[59] Vanderbruggen Arne, Sygusch Jan, Rudolph Martin, et al. A contribution to understanding the flotation behavior of lithium metal oxides and spheroidized graphite for lithium-ion battery recycling[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 1873-1879.

[60] Han Junwei, Chen Lingling, Zhong Xuehu, et al. A promising method for recovery of $LiMn_2O_4$ and graphite from waste lithium-ion batteries: roasting enhanced flotation[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(9): 2873-2887.

[61] Zhang Jie, Tu Yanan, Sun Meijie, et al. The entrainment behavior of fine lithium nickel cobalt manganese oxide particles in spheroidized graphite flotation[J]. JOM, 2025, 77(5): 3985-3996.

[62] Vanderbruggen A, Salces A, Ferreira A, et al. Improving separation efficiency in end-of-life lithium-ion batteries flotation using attrition pre-treatment[J]. Minerals, 2022, 12(1): 72. DOI: 10.3390/min12010072.

[63] Yu Jiadong, He Yaqun, Ge Zhenzhou, et al. A promising physical method for recovery of $LiCoO_2$ and graphite from spent lithium-ion batteries: grinding flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190: 45-52.

[64] 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. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107852.

[65] Wang Hao, Feng Qiming, Liu Kun, et al. A novel technique for microcrystalline graphite beneficiation based on alkali-acid leaching process[J]. Separation Science and Technology, 2018, 53(6): 982-989.

[66] Hu Xinnan, Tong Zheng, Sha Jie, et al. Effects of flotation reagents on flotation kinetics of aphanitic (microcrystalline)graphite[J]. Separations, 2022, 9(12): 416. DOI: 10.3390/separations9120416.

[67] Chan Jin, Ge Yuncheng, Wang Jin, et al. Laser Raman and infrared spectra of a highly effective floatation agent for graphite[J]. Spectroscopy Letters, 1996, 29(6): 973-978.

[68] Jiang Yanxin, Lu Jiwei, Xie Yuxin, et al. The effects of ultrasound modified kerosene on the flotation of flake graphite[J]. Separation Science and Technology, 2024, 59(4): 612-620.

[69] 申士富, 王炯辉, 王金玲, 等. 中国石墨选矿工艺技术及应用进展[J]. 矿冶, 2025, 34(5): 710-719.
Shen Shifu, Wang Jionghui, Wang Jinling, et al. Progress of graphite beneficiation technology and application in China[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(5): 710-719.

[70] Florena F F, Syarifuddin F, Hanam E S, et al. Floatability study of graphite ore from southeast Sulawesi (Indonesia)[C]//AIP Conference Proceedings, 2016, 1712: 050005. DOI: 10.1063/1.4941888.

[71] Lages G L, Henriques A B, da Silva G R. Graphite ore flotation efficiency using bio ester collector formed by transesterification[J]. REM-International Engineering Journal, 2023, 76(2): 195-201.

[72] Sun Kangkang, Qiu Yangshuai, Zhang Lingyan, et al. Enhanced fine flake graphite flotation and reduced carbon emission by a novel water-in-oil kerosene emulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129603. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129603.

[73] Gao Jixuan, Bu Xiangning, Zhou Shaoqi, et al. Graphite flotation by β-cyclodextrin/kerosene pickering emulsion as a novel collector[J]. Minerals Engineering, 2022, 178: 107412. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107412.

[74] Nallusamy V, Kattela C, Immanuel C A, et al. Development of a novel biocollector for flotation of low grade graphite ore[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023, 45(1): 229-245.

[75] Al-Ani T, Leinonen S, Ahtola T, et al. High-grade flake graphite deposits in metamorphic schist belt, central Finland: mineralogy and beneficiation of graphite for lithium-ion battery applications[J]. Minerals, 2020, 10(8): 680. DOI: 10.3390/min10080680.

[76] Qiu Yangshuai, Mao Zhenfei, Sun Kangkang, 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. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103770.

[77] Zhou Shaoqi, Wang Xuexia, Bu Xiangning, et al. Effects of emulsified kerosene nanodroplets on the entrainment of gangue materials and selectivity index in aphanitic graphite flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 158: 106592. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106592.

[78] Yin Wanzhong, Wang Ying, Ma Yingqiang, et al. Effects of ultrasonic treatment on the flotation behavior of magnesite and dolomite in a sodium oleate system[J]. Green and Smart Mining Engineering, 2024, 1(1): 76-84.

[79] Shi Qing, Liang Xiao, Feng Qiming, et al. The relationship between the stability of emulsified diesel and flotation of graphite[J]. Minerals Engineering, 2015, 78: 89-92.

[80] Lee J H, Paik U, Hackley V A, et al. Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(9): A1763. DOI: 10.1149/1.1979214.

[81] Peng Weijun, Wang Chenger, Hu Yu, et al. Effect of droplet size of the emulsified kerosene on the floatation of amorphous graphite[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 38(6): 889-894.

[82] Jin Mingguo, Xie Guangyuan, Xia Wencheng, et al. Flotation optimization of ultrafine microcrystalline graphite using a Box-Behnken design[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2018, 38(6): 281-289.

[83] Leistner T, Peuker U A, Rudolph M. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 1-9.

[84] Li Hao, Liu Yihua. Functionally graded hollow cylinders with arbitrary varying material properties under nonaxisymmetric loads[J]. Mechanics Research

Communications, 2014, 55: 1-9.

[85] Deng Xiaowei, Chen Le, Wu Jinwen, et al. Study on the mechanism of nanobubble-coated flake graphite ore flotation in short circuits[J]. JOM, 2024, 76(4): 1984-1993.

[86] Li Hongqiang, Feng Qiming, Yang Siyuan, et al. The entrainment behaviour of sericite in microcrystalline graphite flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127: 1-9.

[87] Weng Xiaoqing, Li Hongqiang, Song Shaoxian, et al. Reducing the entrainment of gangue fines in low grade microcrystalline graphite ore flotation using multi-stage grinding-flotation process[J]. Minerals, 2017, 7(3): 38. DOI: 10.3390/min7030038.

[88] Yu Yuxin, Ma Liqiang, Cao Menglei, et al. Slime coatings in froth flotation: a review[J]. Minerals Engineering, 2017, 114: 26-36.

[89] Li Chenwei, Li Xin, Xu Ming, et al. Effect of ultrasonication on the flotation of fine graphite particles: nanobubbles or not? [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 69: 105243. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105243.

[90] Tong Zhongyun, Liu Lei, Yuan Zhitao, et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106959. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106959.

[91] Duan Shengzhi, Wu Xiaowen, Zeng Keqing, et al. Simple routes from natural graphite to graphite foams: preparation, structure and properties[J]. Carbon, 2020, 159: 527-541.

[92] Li Chenwei, Li Danlong, Li Xin, et al. Surface nanobubbles on the hydrophobic surface and their implication to flotation[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(8): 1493-1501.

[93] Wang Xuexia, Zhang Juan, Bilal M, et al. Effects of sec-octanol and terpineol on froth properties and flotation selectivity index for microcrystalline graphite[J]. Minerals, 2023, 13(9): 1231. DOI: 10.3390/min13091231.

[94] Pugh R J. Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(2): 151-162.

[95] Chimonyo W, Fletcher B, Peng Yongjun. Adsorption and morphology of oxidized starches on graphite[J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106936. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106936.

[96] Meng Qingyou, Yuan Zhitao, Xu Yuankai, et al. The effect of sodium silicate depressant on the flotation separation of fine wolframite from quartz[J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(8): 1400-1410.

[97] Aslan N, Cifci F, Yan D. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59(1): 9-16.

[98] Qin Wenqing, Hu Junjie, Zhu Hailing, et al. Effect of depressants on flotation separation of magnesite from dolomite and calcite[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(1): 83-91.

[99] Zhang Caili, Wu Lin, Cai Dongqing, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene and anthracenemethanol) by functional graphene oxide and removal by pH and temperature-sensitive coagulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 4783-4790.

[100] Liu Guangyun, Ma Liwen, Xi Xiaoli, et al. Efficient purification and high-quality regeneration of graphite from spent lithium-ion batteries by surfactant-assisted methanesulfonic acid[J]. Waste Management, 2024, 178: 105-114.

[101] Qiu Yangshuai, Yu Yongfu, Zhang Lingyan, et al. An investigation of reverse flotation separation of sericite from graphite by using a surfactant: MF[J]. Minerals, 2016, 6(3): 57. DOI: 10.3390/min6030057.

[102] Chimonyo W, Fletcher B, Peng Yongjun. The differential depression of an oxidized starch on the flotation of chalcopyrite and graphite[J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 106114. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106114.

[103] Zhang Ming, Tian Congzhong, Ding Jing, et al. Effective flotation separation of chalcopyrite and graphite using eco-friendly xanthan gum as depressant[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2024, 45(5): 486-494.

[104] Liu Tongchao, Lin Lingpiao, Bi Xuanxuan, et al. In situ quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(1): 50-56.

[105] Qiu Yangshuai, Zhang Lingyan, Sun Kangkang, et al. Reducing entrainment of sericite in fine flaky graphite flotation using polyalurninum chloride[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55: 1108-1119.

[106] Paulson O, Pugh R J. Flotation of inherently hydrophobic particles in aqueous solutions of inorganic

electrolytes[J]. Langmuir, 1996, 12(20): 4808-4813.
[107] An Yaxin, Sun Kangkang, Qiu Yangshuai, et al. Specific cation effect on the flotation of graphite[J]. Minerals, 2022, 12(9): 1070. DOI: 10.3390/min12091070.
[108] Kang Wenze, Ding Shufang, Li Huijian, et al. Experimental study on flotation of graphite with inorganic electrolytes solution[J]. Carbon Letters, 2023, 33(6): 1709-1722.
[109] Li Guosheng, Deng Lijun, Cao Yijun, et al. Effect of sodium chloride on fine coal flotation and discussion based on froth stability and particle coagulation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 169: 47-52.
[110] Zhang Yong, Zhu Hongzheng, Zhu Jinbo, et al. Effect of inorganic cations on enhancing graphite/kerosene adsorption and reducing carbon emission in graphite flotation[J]. Fuel, 2022, 314: 122740. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122740.
[111] Laskowski J S, Castro S, Gutierrez L. Flotation in seawater[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2019, 36(1): 89-98.

(本文编辑 刘水红)

【缅怀寄语】

岁月无声，师恩有痕。转瞬之间，敬爱的恩师孙传尧院士离开我们已整整一年。每每回望求学与科研之路，先生的谆谆教诲、温润言传依旧历历在目，感念之心，终难平复。

有幸拜入先生门下攻读博士，我始终承蒙先生倾囊栽培。治学路上，先生循循善诱，从科研思路到学术逻辑悉心点拨，耗尽心血指引我深耕矿物浮选领域；治学之余，先生亦对我的人生成长关怀备至，解惑行路迷茫，以宽厚长者之风护我科研道路稳步前行。犹记昔日助我确立学术思想，并携手打磨文稿、反复论证理论，共同编撰完成学术专著《硅酸盐矿物浮选原理》，字字句句皆凝结先生的学术智慧与育人初心。

先生一生深耕理论、躬耕实践，以德立身、以学立世，不仅筑高了我国选矿学科的学术壁垒，更用淡泊务实的品格为后辈树立了治学做人的标杆。先生虽远行，学术精神与厚德师恩永不消散。我辈后生必将传承先生治学初心，深耕选矿科研领域，不负传道栽培之恩。

作为我国矿物加工领域的一代宗师，先生深耕选矿行业数十载，立足国家战略资源需求，格外重视石墨战略性矿产选矿技术研究，为行业发展指明研究方向，故以此文纪念恩师。吾师千古，永世缅怀！

——印万忠