

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

团 体 标 准

T/CACE XXXX—XXXX

废石墨提纯技术规范

Technical specification for purification of waste graphite

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

中国循环经济协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 技术要求 2

5 环境保护要求 4

6 安全生产要求 5

7 证实方法 5

附录 A（资料性） 典型来源废石墨原料灰分的主要构成 8

附录 B（资料性） 典型来源废石墨的可选提纯路线示例 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由北京工业大学提出。

本文件由中国循环经济协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

废石墨提纯技术规范

1 范围

本文件规定了废石墨提纯的范围、规范性引用文件、术语和定义、技术要求、环境保护要求、安全生产要求和证实方法。

本文件适用于以固定碳含量不低于85%的各类废石墨为原料,通过化学和/或物理方法提纯生产提纯石墨的过程控制、产品评价与检验。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3521-2023 石墨化学分析方法
GB/T 3780.7-2016 炭黑 第7部分: pH值的测定
GB/T 3836.1-2021 爆炸性环境 第1部分: 设备 通用要求
GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
GB 5085.7-2019 危险废物鉴别标准 通则
GB 8978-1996 污水综合排放标准
GB 12348-2008 工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准
GB 18597-2023 危险废物贮存污染控制标准
GB 18599-2020 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
GB/T 19077-2024 粒度分布 激光衍射法
GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料
JC/T 2571-2020 高纯石墨中微量元素测定方法
HG/T 6116-2022 废弃化学品中硫、氟、氯含量测定 氧弹燃烧 离子色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废石墨 waste graphite

在工业生产或使用过程中,因性能下降、损耗、尺寸偏差或批次不合格等原因而被废弃的石墨材料及制品的统称。

3.2

提纯石墨 purified graphite

以废石墨为原料,经一道或多道提纯工序去除杂质后,所获得的石墨产品。

3.3

灰分 ash content

试样经高温灼烧,使石墨氧化产物和挥发物完全逸出后所得到的残余物。

[来源: GB/T 3521-2023,]

3.4

挥发分 volatile matter

试样经高温灼烧,其中的挥发性物质分解逸出的量,即为挥发分。

[来源: GB/T 3521-2023,]

3.5

固定碳 fixed carbon

试样总质量减去水分、灰分和挥发分的质量。

[来源：GB/T 3521-2023，]

3.6

粒度分布 particle size distribution

用特定的方法和仪器测得的，不同粒径区间的颗粒占粉体总量的百分数。通常以中位径（D50）等特征粒径值来表征。

注：中位径（D50）指累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径值。

3.7

振实密度 tap density

将一定量的粉末装在容器中，通过振动装置振动、旋转，直至粉末的体积不再减小。该粉末的质量除以振实后的体积得到相应粉体振实密度。

[来源：GB/T 24533-2019，]

3.8

PH值 pH value

溶液酸碱度的量度，通常定义为氢离子活度的负对数。本文件中指提纯石墨产品水悬浮液的pH值。

4 技术要求

4.1 产品分级与代号

根据提纯石墨的固定碳含量的比例，将产品分为6个等级。提纯石墨产品的等级代号由“PG”（Purified Graphite的缩写）和表示其最低固定碳含量百分比的数字组成。各等级划分见表1。

表1 提纯石墨产品等级划分

等级代号	等级名称	典型应用领域	固定碳含量
PG-990	通用级石墨	常规工业增碳剂、导电涂料、基础级负极材料再生	≥99.0%
PG-999	3N级石墨	高性能消费电子电池负极、电碳制品（如电刷）	≥99.9%
PG-9997	3N7级石墨	长循环动力电池负极、燃料电池双极板、高导热石墨膜	≥99.97%
PG-9999	4N级石墨	光谱分析用电极、部分半导体工艺用石墨件	≥99.99%
PG-99999	5N级石墨	半导体用石墨部件、核级石墨原料	≥99.999%
PG-999999	6N级石墨	高端半导体外延生长用石墨盘、超高导热石墨散热片	≥99.9999%

4.2 原料要求

为保证提纯效率、经济性和产品质量，本文件适用的废石墨原料在经有机物脱除、物理处理等预处理后，应满足表2的要求。典型来源废石墨原料灰分的主要构成可参考附录A。

表2 废石墨原料技术要求

指标项目	要求	试验方法
固定碳含量	≥85%	GB/T 3521-2023

4.3 预处理

预处理旨在为后续提纯工序提供物理和化学性质适宜的原料。根据废石墨原料的污染状况和物理形态，预处理可包括有机物脱除和物理处理两个阶段。

4.3.1 有机物脱除

4.3.1.1 适用对象

适用于表面或内部沾染有油污、润滑脂、树脂、聚合物等有机污染物的废石墨原料。对于此类原料，应优先实施本步骤。

4.3.1.2 工艺要求

采用焙烧（在氧化性气氛下）或热解（在惰性或缺氧气氛下）工艺，在400℃~900℃温度区间内对原料进行热处理，以烧除或分解有机物。热处理过程产生的焦油、挥发性有机物等废气，应收集并引入二次燃烧室、蓄热式热氧化炉、催化燃烧装置等专业的废气处理设施进行净化处理，确保其排放符合GB 16297要求。

4.3.2 物理处理

经有机物脱除（如需要）或洁净的废石墨原料，应根据其物理形态（块状、粉状、含水率等）选择适宜的物理处理方法，如破碎、球磨、气流磨、振动筛分、风选、烘箱干燥或回转窑干燥等，使其达到后续提纯工序要求的粒度和水分含量。

4.4 提纯工艺路线选择

应根据原料的灰分杂质特性和4.1中确定的目标产品等级，选择适宜的预处理和提纯工艺路线。本文件涵盖的提纯工艺主要围绕预处理后的废石墨的提纯要求，分为湿法提纯工艺、高温提纯工艺、湿法-高温联合提纯工艺三类。提纯路线选择决策流程可参考图1。不同来源废石墨的提纯路线选择可参考附录B。

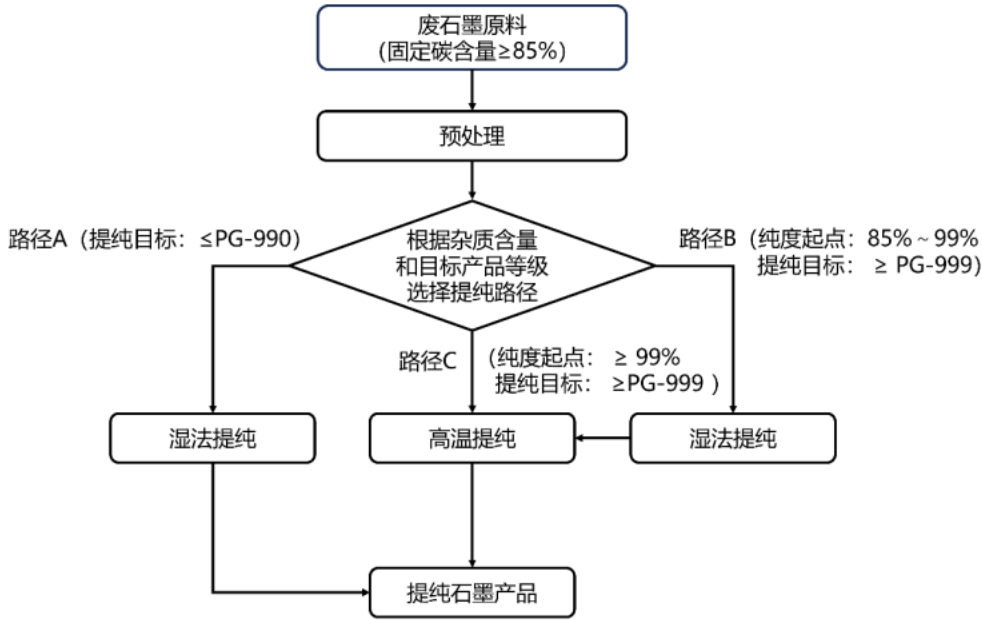


图1 废石墨提纯路线选择的决策图

4.5 湿法提纯工艺要求

4.5.1 适用对象

用于以固定碳含量不低于85%的各类废石墨为原料，通过去除各类金属及非金属杂质，生产纯度为PG-990的石墨。

4.5.2 酸法浸出

4.5.2.1 适用对象

用于去除废石墨中铁、钙、镁、铝、铜、镍、钴、锰等绝大多数金属元素及其化合物。

4.5.2.2 工艺要求

选择硫酸、盐酸或硝酸等作为废石墨回收提纯用酸性浸出介质。一般的酸浸工艺条件为酸浓度宜控制在1 mol/L~8 mol/L，液固比（质量比）宜为2:1~10:1，反应温度宜控制在60℃~95℃，反应时间

宜为2h~8h。反应过程中应保持充分搅拌，必要时可添加利于酸浸反应的特定化学试剂或在加压反应器中进行。酸浸操作应在密闭或带有通风、废气收集系统的设备中进行。具体工艺条件设定可根据废石墨主要杂质类型、提纯目标及成本等进行优化调控。

4.5.3 碱法浸出

4.5.3.1 适用对象

用于去除废石墨中的硅、铝等两性或酸性氧化物及其形成的其他化合物。

4.5.3.2 工艺要求

选择氢氧化钠、氢氧化钾等作为废石墨回收提纯用碱性浸出介质。一般的碱浸工艺条件为碱浓度宜控制在1mol/L~5mol/L，温度宜控制在70℃~120℃，反应时间宜为2h~6h。反应过程中应保持充分搅拌，必要时可添加利于碱浸反应的特定化学试剂或在加压反应器中进行。具体工艺条件设定可根据废石墨主要杂质类型、提纯目标及成本等进行优化调控。

4.5.4 洗涤和过滤

废石墨经过酸/碱浸出杂质后，应进行多级逆流洗涤，直至洗涤滤液的pH值接近于中性值（如6.0~8.0），再通过压滤或离心设备进行固液分离。

4.5.5 干燥

应采用可控温的干燥设备，在105℃~150℃下将物料干燥至产品要求的水分含量。

4.6 高温提纯工艺要求

4.6.1 适用对象

一般以固定碳含量不低于99%的各类废石墨为原料（在电力等能源成本相对较低情况下，固定碳含量可适度降低），通过高温提纯过程深度去除各类金属及硼、磷、硅等非金属杂质，生产纯度为PG-999、PG-9997、PG-9999、PG-99999、PG-999999的高纯、超高纯石墨。

4.6.2 工艺要求

选用气密性良好的专业高温炉作为废石墨深度提纯装备，一般在纯度不低于99.9999%的惰性气氛保护下进行提纯操作，并保持炉内微正压（50 Pa~2000 Pa）。可根据杂质类型、含量及提纯目标，考虑选用含卤素的气体作为提纯剂，如氯气或环保合规的碳氟化合物等，其种类、浓度、流量和通入时机应精确控制。专业高温炉控温程序一般为：①预热阶段，缓慢升温（如5℃/min~10℃/min）至1500℃，脱除吸附水、结晶水和低沸点杂质；②主提纯阶段，升温至高温区（如2200℃~2800℃）保持恒温，按预设程序通入提纯剂，恒温时间宜为5h~30h；③高温净化阶段，升温至2800℃以上，停止通入提纯剂后继续保温（0.5h~5h）或施加真空/负压的方式，使残留杂质进一步挥发脱除。具体工艺条件设定可根据废石墨主要杂质类型、提纯目标及成本等进行优化调控。

5 环境保护要求

5.1 废水处理

湿法提纯产生的酸性或碱性废水，应经过中和、沉淀、絮凝等工艺处理，确保处理后的水质符合GB 8978及排污许可证核定的相关污染物排放限值要求后方可排放。若处理后的水质不能稳定达标，特别是含有特定重金属离子的废水，应增加或采用专项处理技术进行深度处理。

5.2 废气处理

湿法提纯中可能产生的酸雾，应采用喷淋塔等吸收净化装置进行处理。高温提纯产生的尾气（如含卤素、硫氧化物等酸性气体），应经过多级碱洗、吸附等净化系统处理。所有废气排放口的污染物排放浓度应符合GB 16297及相关地方环保标准的要求。

5.3 固体废物处置

生产过程中产生的废渣、废水处理污泥等固体废物，应按照GB 5085.7的规定，采用GB 5085.3等方法进行属性鉴别。属于危险废物的，应交由有相应资质的单位，按照GB 18597等相关规定进行贮存和处置。属于一般工业固废的，其贮存和处置应符合GB 18599的要求。

5.4 噪声控制

破碎机、球磨机等高噪声设备应采取隔声、减振等降噪措施，确保厂界噪声符合GB 12348的要求。

6 安全生产要求

6.1 粉尘防爆

原料破碎、研磨、筛分和产品包装等易产生粉尘的工序，应在密闭系统中进行，并配备与生产设备同步启停的有效除尘装置。作业场所应严禁烟火，并设置醒目的警示标识。区域内的所有电气设备应选用符合GB 3836.1要求的粉尘环境防爆型产品。

6.2 化学品安全

湿法提纯所用的酸、碱等腐蚀性化学品，应在专门的存储区域分类存放，并配备防泄漏围堰（或托盘）等二次容器。作业现场应配备洗眼器、紧急喷淋装置等应急设施。操作人员应根据所使用化学品的安全技术说明书的要求，配备和穿戴合适的个人防护用品。

6.3 高温作业安全

高温提纯炉应具备良好的隔热性能，并安装独立的超温报警及紧急断电联锁保护装置。操作人员应穿戴隔热防护服、防护面罩及手套，并严格遵守高温作业安全规程。

6.4 卤素气体安全

使用氯气等有毒、腐蚀性气体进行高温提纯时，应配备专用的固定式气体泄漏检测报警系统、与报警信号联锁的紧急切断阀和应急吸收/处理系统。作业场所应保持良好通风，并设置强制排风装置。进入该区域的操作人员应接受专项安全培训，并正确佩戴与所使用气体类型相匹配的隔离式呼吸防护设备，以完全消除安全隐患。

7 证实方法

7.1 产品技术指标

7.1.1 外观

应为黑色或灰黑色粉末，无目视可见的机械杂质和结块。

7.1.2 理化性能

产品的理化性能应符合表3的规定。其中，粒度（D50）与振实密度指标，由于其与应用场景高度相关，其具体数值和允差范围可由供需双方协商确定，并在产品质量证明书中予以注明。

7.2 试验方法

7.2.1 外观

在自然光或光照度不低于300 lx的白光下，用目视方法检查，应符合7.1.1的要求。

7.2.2 固定碳含量

按GB/T 3521-2023中规定的方法进行。

7.2.3 水分

按GB/T 3521-2023中规定的方法进行。

7.2.4 灰分

按GB/T 3521-2023中规定的方法进行。

7.2.5 粒度分布

按GB/T 19077-2016规定的方法进行。

7.2.6 振实密度

按GB/T 24533-2019中规定的方法进行。

7.2.7 PH 值

按GB/T 3780.7-2016《炭黑 第7部分：pH值的测定》规定的方法进行。

表 3 提纯石墨产品技术指标

指标项目		单位	PG-990	PG-999	PG-9997	PG-9999	PG-99999	PG-999999
固定碳含量		%	≥99.0	≥99.9	≥99.97	≥99.99	≥99.999	≥99.9999
水分*		%	≤0.5	—	—	—	—	—
粒度（D50）		μm	由供需双方协商确定，并在产品质量证明书中注明					
振实密度		g/cm ³						
pH值		—	5.0 - 9.0	6.0 - 8.0				
主要杂质元素含量限值	铁	ppm	500	50	20	10	1	0.10
	钒	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	铜	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	镍	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	钴	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	铬	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	锌	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	锰	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	钙	ppm	200	50	5	5	0.5	0.05
	镁	ppm	200	50	5	5	0.5	0.05
	铝	ppm	200	50	5	5	0.5	0.05
	钠	ppm	200	50	5	5	0.5	0.05
	钾	ppm	200	50	5	5	0.5	0.05
	硅	ppm	500	100	50	10	1	0.10
	钛	ppm	100	20	5	5	0.5	0.05
	硫	ppm	500	50	20	10	1	0.10
	氯	ppm	500	100	20	10	1	0.10
	氟	ppm	500	50	20	10	1	0.10
	磷	ppm	200	20	5	1	0.20	0.02
	硼	ppm	50	10	2	0.5	0.10	0.02
灰分含量限值		ppm	5000	1000	300	100	10	1

注：* 水分指标主要用于考核湿法提纯产品的干燥效果。对于采用高温提纯工艺的产品，其水分含量通常极低，可不作常规检验；若有特殊应用要求，其限值及检验方法可由供需双方协商确定。

7.2.8 主要杂质元素含量

7.2.8.1 金属及部分非金属元素

取具代表性的样品，经微波消解或高压密闭消解等方法制备成待测溶液，必要时采用含有氢氟酸的混合酸体系进行处理直至各种杂质元素完全消解成溶液。铁、钒、铜、镍、钴、铬、锌、锰、钙、镁、铝、钠、钾、硅、钛、磷、硼共17种元素的含量测定，采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），具体方法和控制要求可参照JC/T 2571-2020 执行。

7.2.8.2 硫元素

硫元素的含量测定采用高频燃烧红外吸收法，具体方法和控制要求可参照 GB/T 3521-2023执行。

7.2.8.3 卤素元素

氯、氟元素的含量测定采用氧弹燃烧-离子色谱法，具体方法和控制要求可参照HG/T 6116-2022执行。

附 录 A
(资料性)
典型来源废石墨原料灰分的主要构成

本附录给出了典型来源废石墨原料灰分的主要构成，见表A. 1。

表 A. 1 典型来源废石墨灰分的主要成分

典型来源废石墨	废石墨原料灰分的主要构成
废石墨电极（冶金行业）	氧化铁、氧化钙、氧化镁、氧化铝、二氧化硅等
废石墨匣钵（磷酸铁锂制备）	磷酸铁、氧化铁、碳酸锂/氢氧化锂、二氧化硅等
废石墨匣钵（三元正极材料制备）	镍钴锰酸锂、氧化镍/钴/锰、碳酸锂/氢氧化锂、二氧化硅等
废锂电池黑粉浸出渣	铁、铜、铝、镍、钴、锰等氧化物/氢氧化物/卤化物/盐类、二氧化硅等
废石墨部件（半导体行业）	硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅、微量金属污染物等

附 录 B
(资料性)
典型来源废石墨的可选提纯路线示例

本附录给出了典型来源废石墨的可选提纯路线示例，见表B. 1。

表 B. 1 典型来源废石墨的可选提纯路线示例

编号	废石墨典型来源	主要杂质特点	目标产品等级举例	可选的提纯技术路线
1	废石墨电极 (冶金行业)	杂质含量高，主要为氧化铁、氧化钙、氧化镁、氧化铝等冶金炉渣成分	≥PG-990	湿法工艺：物理处理→ 酸洗（去除大部分金属氧化物）→水洗→干燥（主要用于制备普通增碳剂）
2	废石墨匣钵 (磷酸铁锂制备)	磷酸铁、氧化铁、碳酸锂/氢氧化锂、二氧化硅等	≥PG-9997	湿法为主工艺：物理处理→ 强酸清洗→充分水洗→碱洗（可选）→干燥→中温焙烧（可选）
3	废石墨匣钵 (三元正极材料制备)	镍钴锰酸锂、氧化镍/钴/锰、碳酸锂/氢氧化锂、二氧化硅等	≥PG-9997	湿法+高温组合工艺：物理处理→强酸清洗→充分水洗→干燥 →高温提纯
4	废锂电池黑粉浸出渣	杂质成分复杂，含铁、铜、铝、镍、钴、锰、硅等多种金属及非金属元素等	≥PG-9997	全流程组合工艺：有机物脱除+物理处理→强酸清洗→多级水洗→碱法清洗→多级水洗→干燥→高温提纯
5	废石墨部件 (半导体行业)	原料纯度高，主要杂质为硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅及微量金属污染物等	≥PG-9999	高温提纯为主工艺：表面清洗→高温提纯→超净破碎与分级