

非洲某鳞片石墨矿梯级回收工艺研究^①

崔伟勇, 张灵, 李永利, 郭强

(中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以非洲某鳞片石墨为研究对象, 开展了不同粒级石墨资源梯级回收工艺研究。结果表明, 原矿固定碳含量为 32.54%, 其中大鳞片石墨主要呈片状或条带状结构与脉石矿物相互交代连生; 粗选适宜条件为: 磨矿细度-0.074 mm 粒级占 72.87%, 煤油用量 50 g/t, 2#油用量 150 g/t; 浮选工艺为一粗一扫四精, 其中粗精矿经精选 1 直接浮选后进行筛分分离出大鳞片石墨, 筛下产物依次再进行三次磨矿三次精选获得细鳞片石墨。闭路试验结果显示, 精矿中+0.150 mm 大鳞片石墨和-0.150 mm 细鳞片石墨固定碳含量分别达 96.53% 和 96.21%, 其中大鳞片石墨回收率达 22.74%, 比传统再磨再选工艺提高了 7.66 个百分点。

关键词: 鳞片石墨; 浮选; 优先分级; 梯级回收

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.009

文章编号: 0253-6099(2024)03-0044-04

Beneficiation of Flake Graphite Ore from Africa for Staged Recovery

CUI Weiyong, ZHANG Ling, LI Yongli, GUO Qiang

(Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: With a flake graphite ore from Africa as the raw material, a beneficiation technique was adopted to recover graphite resource according to ore size fraction. The results show that the fixed carbon content of the graphite feed ore is 32.54%, and the large flake graphite mainly in sheet or banded structure is intergrown with feldspar minerals. The optimized roughing condition is determined as follows: grinding fineness of -0.074 mm 72.87%, kerosene dosage of 50 g/t and terpeneol dosage of 150 g/t. A flotation process with one stage of roughing, one stage of scavenging and four stages of cleaning is adopted, in which the large flake graphite is screened from the flotation production of the 1st-stage of cleaning, while the undersize is treated further by three stages of grinding and three stages of cleaning to recover fine flake graphite. The closed-circuit test shows that the fixed carbon content in the large flake graphite (+0.150 mm) concentrate and the fine flake graphite (-0.150 mm) concentrate reaches 96.53% and 96.21%, respectively. The recovery rate of the large flake graphite reaches 22.74%, which is higher by 7.66 percentage points compared to that by conventional regrinding-separation approach.

Key words: flake graphite; flotation; preferential classification; staged recovery

作为重要的战略资源,天然石墨以其优良的耐高温、耐腐蚀、润滑以及导电等性能广泛应用于化工、电气、机械、国防以及航空航天等领域^[1-3],其中大鳞片石墨价值更高^[4-5]。浮选是鳞片石墨最重要的富集方式之一^[6-7]。常规阶段磨矿阶段浮选工艺可以大幅度降低精矿中硅酸盐、铝酸盐等伴生脉石矿物含量,但大鳞片石墨破坏严重以及细粒级矿物损失率较高等问题突

出^[8-10]。鉴于此,本文以非洲某典型鳞片石墨为研究对象,探索预分级浮选工艺,在改善浮选回收率的同时提高大鳞片石墨的保护率。

1 材料与试验

1.1 原矿性质

原矿来自非洲东南部某典型鳞片石墨矿区,化学

① 收稿日期: 2023-12-15

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909601); 中国博士后科研基金(2022M723179)

作者简介: 崔伟勇(1988—),男,河北邢台人,博士,副研究员,主要研究方向为表界面化学与分离技术研究。E-mail: wei_yung@163.com

通信作者: 郭强(1982—),男,北京人,博士,副研究员,主要研究方向为工业固废与难处理矿物资源化与高值化利用。E-mail: gqguo@ipe.ac.cn

李永利(1984—),男,北京人,博士,研究员,主要研究方向为工业固废与难处理矿物资源化与高值化利用。E-mail: ylli@ipe.ac.cn

多元素分析结果(见表1)显示其固定碳含量达32.54%,脉石矿物以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,CaO及MgO等杂质含量较少,矿物总体利用价值较高。XRD分析结果表明,原矿中石墨主要以晶质石墨形式存在,脉石矿物以长石为主。

表1 原矿化学多元素分析结果(质量分数) %

C	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	其他
32.54	0.71	0.15	49.36	9.96	2.21	3.72	1.32

SEM镜像分析结果显示石墨以大鳞片和小鳞片两种形式存在,前者呈片状或条带状结构与脉石矿物相互交代连生,后者则与脉石矿物呈浸染放射状共生。因此,需要重点考虑矿物磨矿细度对不同粒级鳞片石墨资源综合回收的影响。

1.2 试剂及仪器设备

试验所用捕收剂煤油以及起泡剂2#油均为工业品试剂;试验用水为自来水。试验设备包括XMQ- $\Phi 240 \times 90$ 锥形球磨机(武汉洛克粉碎设备制造有限公司)、XFD-1.5L型单槽浮选机(武汉洛克粉碎设备制造有限公司)、D/MAX-RB型X射线衍射仪(XRD,日本理学公司)、Zetium型X射线荧光光谱仪(XRF,马尔文帕纳科公司)、Sigma 300型电子扫描电镜(SEM,蔡司公司)。

2 结果与讨论

2.1 粗选条件试验

2.1.1 磨矿时间

通过磨矿实现石墨与脉石矿物单体解离是石墨富集的前提,然而物料过磨也会破坏石墨鳞片结构从而降低产品附加值。在捕收剂柴油用量50 g/t、起泡剂2#油用量100 g/t情况下,考察了粗磨时间对石墨解离程度及浮选的影响,结果分别见表2和图1。

由表2可知,磨矿时间2.5 min时,+0.150 mm粗粒级物料中固定碳含量仅83.06%,但分布率高达24.77%;磨矿时间5 min时,+0.150 mm物料中固定碳含量急剧增至93.70%,此时分布率仅降低了1.33个百分点;磨矿时间7.5 min时,+0.150 mm粗粒级固定碳含量为94.72%,但对应分布率急剧降至12.88%,这也表明大鳞片石墨损失严重;磨矿时间进一步增加至10 min,+0.150 mm粗粒级分布率仅9.12%,同时-0.074 mm微细粒物料中固定碳含量和分布率分别增至23.63%和57.55%,表明大鳞片石墨过磨现象严重。

表2 磨矿时间与石墨解离程度的关系

磨矿时间/min	产品粒级/mm	产率/%	固定碳含量/%	分布率/%
2.5	+0.150	13.90	83.06	24.77
	-0.150+0.074	30.99	33.61	35.67
	-0.074	55.11	20.96	39.56
	原料	100.00	32.95	100.00
5.0	+0.150	8.37	93.70	23.44
	-0.150+0.074	18.76	54.61	30.62
	-0.074	72.87	21.09	45.94
	原料	100.00	32.90	100.00
7.5	+0.150	4.65	94.72	12.88
	-0.150+0.074	17.83	70.55	36.77
	-0.074	77.52	22.22	50.35
	原料	100.00	33.64	100.00
10.0	+0.150	3.29	94.65	9.12
	-0.150+0.074	13.51	84.30	33.34
	-0.074	83.19	23.63	57.55
	原料	100.00	33.60	100.00

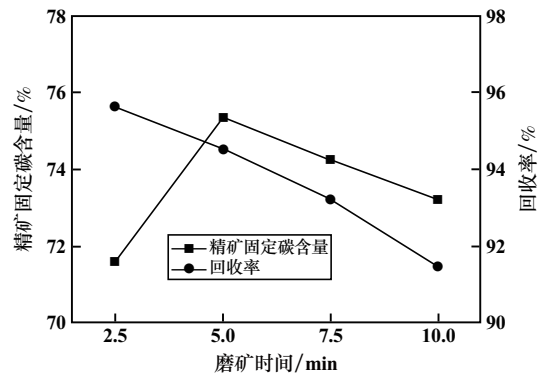


图1 磨矿时间对浮选效果的影响

由图1可见,磨矿时间由2.5 min增至5 min,精矿固定碳含量从71.60%增至75.35%,此时对应的回收率由95.63%降至94.53%;随着磨矿时间进一步延长,矿物过磨现象严重,导致精矿固定碳含量和回收率呈现双双下降趋势。综合分析,确定磨矿时间5 min较为合适,此时精矿固定碳含量和回收率分别为75.35%和94.53%。

2.1.2 捕收剂柴油用量

石墨为典型的天然疏水性矿物,浮选过程通常选用柴油、煤油以及烷烃等非极性捕收剂。磨矿时间5 min、起泡剂2#油用量100 g/t,探索了柴油用量对石墨浮选效果的影响,结果如图2所示。

由图2可知,随着柴油用量从30 g/t增至50 g/t,精矿固定碳含量从77.80%降至77.56%,但回收率由88.23%急剧增加至92.59%;柴油用量200 g/t时,精矿固定碳含量75.55%、回收率93.52%。由此可见,进一步增加柴油用量,对石墨浮选的影响并不显著。综合

考虑选矿成本和选矿指标,适宜的捕收剂柴油用量为 50 g/t,对应精矿固定碳含量和回收率分别为 77.56% 和 92.59%。

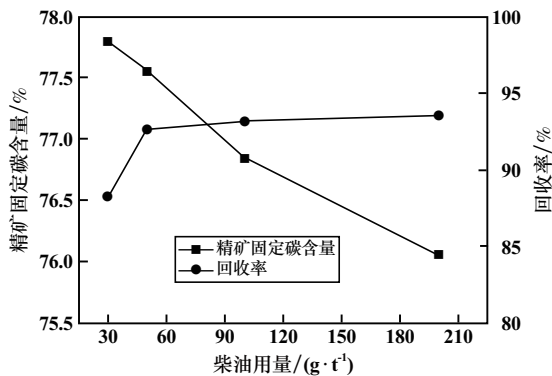


图2 柴油用量对浮选效果的影响

2.1.3 起泡剂 2[#]油用量

适度的泡沫量是维系矿化气泡稳定以及改善浮选精矿品位及提高回收率的重要保障。磨矿时间 5 min、捕收剂柴油用量 50 g/t,探索了 2[#]油用量对石墨浮选效果的影响,结果见图 3。

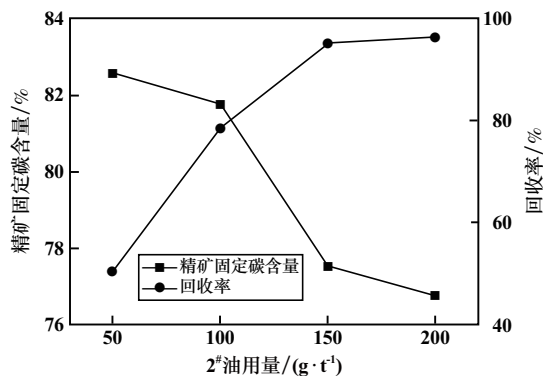


图3 2[#]油用量对浮选效果的影响

由图 3 可知,随着 2[#]油用量从 50 g/t 逐步增加至 200 g/t,精矿泡沫中脉石矿物夹带现象越来越明显,固定碳含量从 82.57% 急剧下降到 76.76%;同时,增加 2[#]油用量也进一步强化了矿化气泡的稳定性,例如 2[#]油用量 50 g/t 时回收率仅 50.42%,2[#]油用量提高到 150 g/t 时,对应回收率急剧增加至 94.98%;但随着 2[#]油用量进一步增加,回收率变化不再显著。综合考虑,适宜的起泡剂 2[#]油用量为 150 g/t,对应石墨精矿固定碳含量和回收率分别为 77.54% 和 94.98%。

2.2 扫选工艺试验

扫选的目的在于进一步回收矿浆中的有用矿物,但增加扫选次数无疑也会增加浮选工艺的复杂程度。不添加任何药剂,分别对比研究了一段扫选和两段扫选对石墨回收效果的影响,结果如表 3 所示。

表3 扫选段数对产品指标的影响

扫选段数	产品名称	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
一段	扫选精矿	3.55	28.08	3.08
	扫选尾矿	53.16	1.21	1.98
	给矿	56.71	2.89	5.06
二段	扫选精矿	5.29	19.92	3.24
	扫选尾矿	51.24	1.01	1.59
	给矿	56.53	2.78	4.83

由表 3 可知,采用一段扫选工艺,扫选尾矿固定碳含量 1.21%、回收率 1.98%;采用两段扫选工艺,尾矿固定碳含量和回收率分别为 1.01% 和 1.59%。总体而言,两段扫选优势并不显著。综合考虑,采用一次扫选工艺。

2.3 一次精选工艺试验

粗选精矿的再处理包括直接精选与再磨(-0.074 mm 粒级占 84.15%)-再选两种方案,其中石墨与脉石矿物的充分解离以及石墨产品高值化回收是两个重要影响因素。两种工艺选矿指标结果见表 4。

表4 一次精选工艺对产品指标的影响

精选工艺	产品名称	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
直接精选	+0.150 mm 精矿	7.90	97.06	24.06
	-0.150 mm 精矿	24.59	89.61	69.16
	尾矿	12.80	16.87	6.78
	给矿	45.29	70.35	100
再磨-再选	+0.150 mm 精矿	4.30	97.58	13.09
	-0.150 mm 精矿	31.27	85.92	83.82
	尾矿	9.92	9.99	3.09
	给矿	45.48	70.48	100.00

由表 4 可知,再磨-再选工艺中精矿产率和回收率分别达到 35.57% 和 96.91%,分别比直接精选工艺高 3.08 和 3.69 个百分点。但再磨-再选工艺中+0.150 mm 粒级石墨精矿产率仅 4.30%,较直接精选低 3.60 个百分点,粒级回收率比直接精选低 10.97 个百分点。由此说明,再磨-再选工艺虽然可以得到较高的石墨回收率,但+0.150 mm 粒级大鳞片石墨破坏严重。鉴于此,有必要考虑粗精矿直接精选,同时精选产品及时分离+0.150 mm 粒级石墨,有效保护大鳞片石墨。

2.4 闭路试验

为进一步研究该鳞片石墨浮选行为,分别开展了常规再磨再选与再磨再选梯级分离工艺对比试验。

2.4.1 常规再磨再选闭路试验

常规再磨再选工艺包括一次粗选一次扫选四次精选,每次精选产品再磨 3 min 后依次给入下一段精选,工艺流程如图 4 所示,结果见表 5。

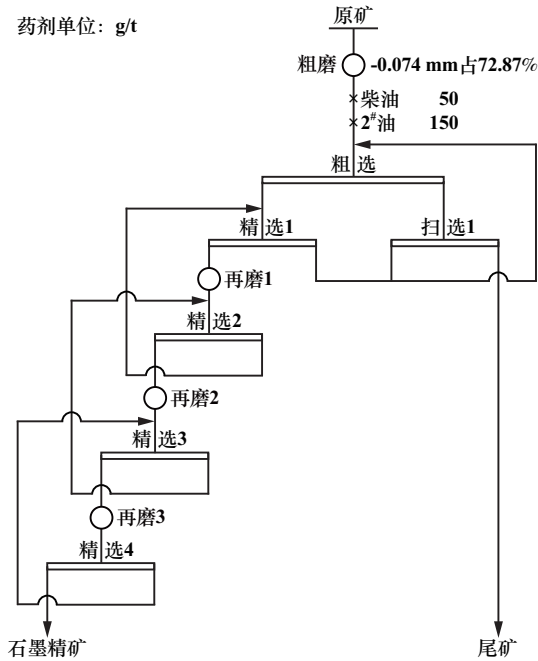


图4 常规再磨再选闭路试验流程

表5 常规再磨再选闭路试验结果

产品名称	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
+0.150 mm 精矿	5.02	97.74	15.08
-0.150 mm 精矿	28.00	96.11	82.70
尾矿	66.98	1.08	2.22
原矿	100.00	32.54	100.00

由表5可知,常规再磨再选闭路试验精矿产率为33.02%,对应石墨回收率为97.78%。筛析结果显示大鳞片 and 细鳞片石墨精矿固定碳含量分别为97.74%和96.11%,分别达到了高碳大鳞片石墨和负极材料用鳞片石墨的指标要求,但大鳞片石墨(+0.150 mm 粒级)回收率仅15.08%。

2.4.2 再磨再选梯级分离闭路试验

再磨再选梯级分离工艺包括一次粗选一次扫选四次精选,其中精选1精矿经过一道0.150 mm 细筛预先分级,分离出大颗粒(+0.150 mm)物料后再经球磨机磨矿,然后依次给入下一段精选,每段球磨机再磨时间均为3 min,工艺流程如图5所示,结果见表6。

由表6可以看出,预先分级+0.150 mm 粒级大鳞片石墨精矿固定碳含量96.53%、回收率22.74%,回收率比常规再磨再选工艺提高了7.66个百分点。此外,-0.150 mm 粒级细鳞片石墨回收率74.94%、固定碳含量96.21%,满足负极材料用鳞片石墨的指标要求。

3 结 论

1) 原矿为典型的晶质石墨,固定碳含量32.54%,

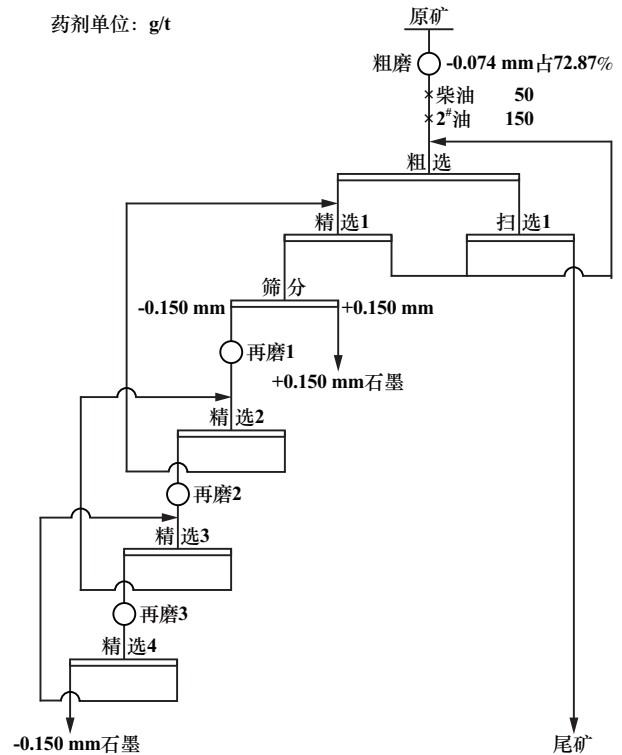


图5 再磨再选梯级分离闭路试验流程

表6 再磨再选梯级分离闭路试验结果

产品名称	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
+0.150 mm 精矿	7.62	96.53	22.74
-0.150 mm 精矿	25.19	96.21	74.94
尾矿	67.19	1.12	2.33
原矿	100.00	32.34	100.00

其中大鳞片石墨主要呈片状或条带状结构与脉石矿物相互交代连生。

2) 粗选适宜条件为:磨矿细度-0.074 mm 粒级占72.87%(磨矿时间5 min),煤油用量50 g/t,2#油用量150 g/t。浮选工艺为一粗一扫四精,粗精矿经精选1直接浮选后筛分分离出大鳞片石墨,筛下产物依次再进行三次磨选获得细鳞片石墨。

3) 再磨再选梯级分离闭路试验结果显示,+0.150 mm 大鳞片石墨和-0.150 mm 细鳞片石墨精矿中固定碳含量分别达96.53%和96.21%,其中大鳞片石墨回收率达22.74%,比传统再磨再选工艺提高了7.66个百分点。

参考文献:

[1] Uma Shanker, Chaudhery Mustansar Hussain, Manvir Rani. Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications[M]. Elsevier, Amsterdam, 2022.
 [2] 肖 骁,龙 渊,刘 瑜,等. 石墨浮选精矿碱酸法制备高纯石墨[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):145-149.

云石混合矿分离效果较好,氟磷灰石回收率达 79.97%,白云石回收率仅 26.23%。

2) Zeta 电位分析、药剂吸附量测试结果以及 XPS 能谱分析结果表明,苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面的吸附程度远高于在白云石表面。氟磷灰石表面比白云石表面拥有更多的 Ca 活性位点,导致苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面的吸附量远高于白云石。苯甲羟肟酸可用于氟磷灰石和白云石的浮选分离。

参考文献:

- [1] 杨俊,邱跃琴,卯松,等. 钙镁质磷矿石粒级解离特性对其浮选行为的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):50-54.
- [2] 章铁斌,张覃,卯松,等. 磷酸体系下白云石与脂肪酸类捕收剂作用研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):60-63.
- [3] 汤家焰,张静茹,王志芳,等. OP 表面活性剂在磷矿浮选脱硅中的增效作用[J]. 中国矿业, 2021,30(1):121-126.
- [4] Sreenivas T, Padmanabhan N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005,205(1/2):47-59.
- [5] GUAN Feng, ZHONG Hong, LIU Guangyi, et al. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009(1):228-234.

(上接第 47 页)

- [3] 康健,黄鹏,刘爽,等. 从磨矿性能角度解决大鳞片石墨的保护问题[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):55-59.
- [4] 刘朋,葛英勇,刘鸣,等. 四川某磷矿双反浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):63-65.
- [5] 程飞飞,张韬,于阳辉,等. 马达加斯加某大鳞片石墨矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2017,40(6):76-78.
- [6] TONG Z, LIU L, YUAN Z, et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation [J]. Minerals Engineering, 2021,169(3-4):106959.
- [7] 尤大海,贺爱平,李国栋. 石墨浮选技术研究进展[J]. 现代矿业, 2020(8):130-134.

- [6] 车丽萍,余永富,庞金兴,等. 羟肟酸类捕收剂的合成、性质及在稀土矿物浮选中的作用机理[J]. 稀土, 2004(6):74-79.
- [7] 王振,丁威,肖军辉,等. 辛基异羟肟酸钠在独居石表面的吸附及浮选机理研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):58-60.
- [8] 刘三军. 羟肟酸类药剂与铝土矿铝硅矿物的相互作用及浮选研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [9] 邱显扬,程德明,王淀佐. 苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2001,21(3):39-42.
- [10] 刘养春. 羟肟酸捕收剂的合成及其浮选性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [11] 郭万中,印万忠,刘明宝,等. 油酸钠与含苯环类羟肟酸盐对金红石可浮性的影响及协同作用机理研究[J]. 矿产综合利用, 2022(6):142-149.
- [12] Inna V Filippova, Lev O Filippov, Zineb Lafhaj, et al. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018,545:157-166.
- [13] YIN W Z, SUN H R, TANG Y, et al. Effect of pulp temperature on separation of magnesite from dolomite in sodium oleate flotation system [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019,55:1049-1058.

引用本文: 赵芳,汤家焰,罗惠华,等. 羟肟酸类药剂对氟磷灰石和白云石浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):48-52.

- [8] 孔德才,陈超,朱颖,等. 四川某晶质石墨矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):55-58.
- [9] 牛敏,郭珍旭,刘磊. 鳞片石墨选矿工艺进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(5):32-39.
- [10] ZHANG X, ZHANG L Y, QIU Y S, et al. Beneficiation of a low-grade flaky graphite ore from Australia by flotation [J]. Advanced Materials Research, 2015,1090:188-192.

引用本文: 崔伟勇,张灵,李永利,等. 非洲某鳞片石墨矿梯级回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):44-47.