

坦桑尼亚某晶质石墨大鳞片保护工艺研究

刘磊^{1,2}, 孙华星^{1,2}, 郭理想^{1,2}, 黄俊玮^{1,2}, 赵恒勤^{1,2}

- 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
- 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006

中图分类号: TD975.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0096-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.011

摘要 坦桑尼亚某晶质石墨矿固定碳含量为 3.74%, 鳞片粒径+147 μm 占比 97.18%。对比了高压辊磨机和球磨机两种磨矿方式下浮选粗精矿的分质产品差异, 并开展了各分质产品再磨再选试验。试验结果表明, 采用层压粉碎(高压辊磨机)一分质分选新工艺效果较好, 粗粒低碳分质产品单独再磨避免了脉石对粗精矿中高解离度大鳞片石墨的破坏, 且碳品位提升较快, 其再选精矿与中粒中碳产品合并成一个产品, 与细粒高碳产品分别经两段再磨再选后, 精矿碳品位均大于 96%, 最终获得了碳品位 96.24%、回收率 95.30% 的精矿。层压粉碎一分质分选工艺相比常规粗精矿混目再磨再选工艺减少了五次再磨六次精选, 最终精矿碳品位高 1.04 百分点, +0.30 mm 粒级精矿产率高 3.25 百分点。

关键词 晶质石墨; 大鳞片保护; 层压粉碎; 分质分级

晶质石墨又称鳞片石墨, 独特的分子结构及优异的物化性能使其在传统工业、战略性新兴产业及核电领域得到广泛的应用, 是未来不可或缺的重要非金属矿物资源^[1-3]。通常情况下石墨鳞片片径越大其利用价值越高, 但实际选矿工艺流程中, 大鳞片极易遭受破坏, 且难以通过现有科学技术进行还原^[4]。因此, 应尽量避免石墨鳞片在磨浮工艺中的破坏。

鳞片石墨传统常规粗精矿混目再磨再选工艺流程冗长复杂, 部分选矿厂要十次再磨十次再选才能得到最终精矿, 再磨次数越多, 石墨大鳞片越容易遭到破坏。石墨大鳞片在再磨中易优先解离, 极易出现大鳞片过磨、细鳞片欠磨现象, 并且磨矿时硬质脉石矿物会对鳞片表面产生割裂作用^[5]。“层压粉碎一分质分选”创新工艺用高压辊磨机代替球磨机作为粗磨设备应用于石墨选矿领域, 利用其晶界解离特性产生沿石墨鳞片与脉石矿物结合面的解离, 避免球磨机的无选择性破碎, 分质分级将浮选粗精矿分成粗粒低碳和细粒高碳两种产品后分别再磨再选, 提高石墨精矿中大鳞片的产率, 再磨次数明显减少, 对内蒙古、黑龙江和甘肃等地区石墨矿进行试验均获得了高正目率、高品位的石墨精矿^[2-5]。

非洲坦桑尼亚地区石墨鳞片粒度大于国内大部分石墨矿, 属于优质的大鳞片石墨资源, 具有较高的经济价值和开发潜力。本试验以该地区某晶质石墨矿为研究对象, 开展球磨和高压辊磨磨矿产品浮选分质试验及分质产品再磨研究, 并对常规工艺和“层压粉碎一分质分选”新工艺进行对比, 探索最佳工艺流程, 为实现大鳞片保护提供实际技术支撑。

1 原矿性质和试验方法

1.1 原矿性质

坦桑尼亚某晶质石墨矿化学多元素分析结果见表 1。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%
Table 1 Multi-elements analysis results of raw ores

元素	固定C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	S	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
含量/%	3.74	69.88	8.05	4.19	3.64	1.86	1.73	1.05	0.42	0.12

由表 1 可知, 该石墨矿原矿固定碳含量较低, 仅为 3.74%, 硅酸盐类矿物含量较高。

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 自然资源部高层次科技创新人才工程项目(12110600000180039-2210); 自然资源部部门预算资助项目

作者简介: 刘磊(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事战略非金属矿高效利用关键技术研究。

通信作者: 孙华星(1999—), 男, 硕士研究生, E-mail: 2216228308@qq.com。

原矿主要矿物组成和石墨结构构造特征分别见表 2 和图 1。可以看出, 矿石主要由石英、石墨、云母、钾长石、黄铁矿等矿物组成, 其中石墨呈片状或细小鳞片状结构发育, 片状晶形发育较好, 部分呈不规则状, 整体呈浸染状分布。石墨与石英、云母共生密切, 部分呈互层状发育于云母片层之间, 少数石墨鳞片与黄铁矿、褐铁矿等金属矿物连生。石墨鳞片与脉石嵌布复杂, 不易实现矿物单体解离, 且硬质脉石矿物磨

表 2 原矿主要矿物组成分析结果

/%

Table 2 Analysis results of main mineral composition of raw ores

矿物	石墨	石英	斜长石	白云母	黄铁矿	透辉石	黑云母	其他
含量	3~4	55~60	15~20	3~5	3~5	1~2	1~3	<1

矿时对鳞片具有一定破坏作用。

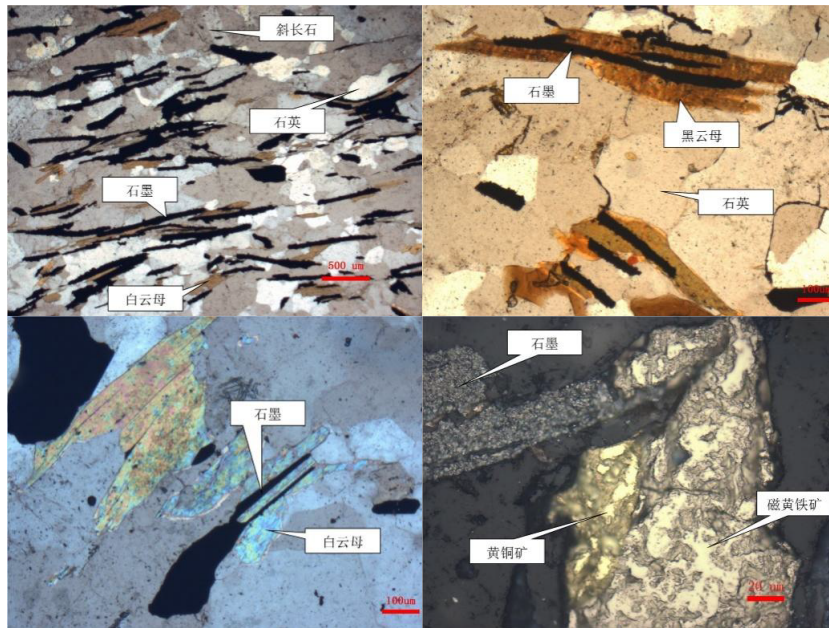


图 1 石墨矿石结构构造特征

Fig. 1 Structural characteristics of graphite ores

对原矿光片进行显微镜下观察, 统计石墨鳞片片径和厚度分布率, 结果见表 3 和表 4。原矿鳞片片径+147 μm 粒级分布率可达 97.18%, 鳞片片径较大, 且该石墨矿鳞片较厚, 厚度约为 10~50 μm。其中超大鳞片+0.287 mm 占比为 78.89%, 磨矿浮选分离过程中应注重保护大鳞片粒径, 减少再磨次数。

1.2 试验方法

1.2.1 浮选与分质试验

对原矿分别利用高压辊磨机和球磨机进行磨矿, 对磨矿产品分别进行浮选与分质试验研究, 工艺流程如图 2 所示。为保证试验的一致性, 常规浮选与分质分选条件保持一致, 浮选粗精矿利用中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所自有专利设备螺旋分质机^[4]进行分质分级, 可以得到粗粒低碳、中粒中碳和细粒高碳三个分质产品。

1.2.2 分质产品分别再磨精选试验

对浮选与分质试验结果较好的分质产品分别开展再磨浮选精选试验研究。首先开展一段再磨细度

条件试验, 确定合适的再磨细度, 试验中再磨设备采用立式搅拌磨^[6-7], 研磨介质为玻璃球珠, 再磨时间分别为 5、10 和 15 min。在此基础上, 进行两段再磨再选试验研究, 确保最终精矿达到高碳石墨标准。

2 结果和讨论

2.1 浮选和分质试验

2.1.1 磨矿产品粒度组成对比

为获得良好的分质分选对比结果, 二者进入浮选

表 3 原矿石墨鳞片片径统计表

Table 3 Graphite flake diameter statistics of raw ores

片径/mm	-0.147	-0.175+0.147	-0.287+0.175	+0.287
分布率/%	2.81	2.63	15.68	78.88

表 4 原矿石墨鳞片厚度统计表

Table 4 Graphite flake thickness statistics of raw ores

厚度/mm	-0.010	-0.030+0.010	-0.050+0.030	+0.050
分布率/%	3.00	40.88	35.30	20.82

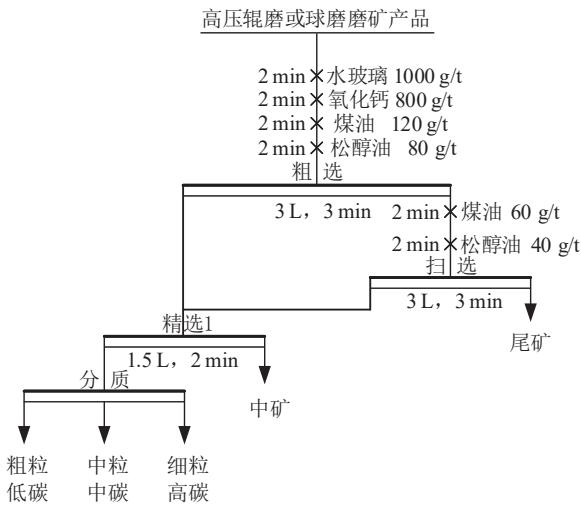


图 2 磨矿产品浮选—分质分级试验工艺流程
Fig. 2 Flotation and grading-classification test process flow chart of grinding products

的产品粒度均约为-0.074 mm 含量占 20%，两者磨矿产品粒级产率、碳品位及碳分布率见表 5 所示。

表 5 高压辊磨和球磨磨矿产品粒度组成对比

Table 5 Comparison of particle size composition of high pressure roller mill and ball mill grinding products

粒级/mm	高压辊磨机产品			球磨机产品		
	产率/%	碳品位/%	碳分布率/%	产率/%	碳品位/%	碳分布率/%
+0.300	24.39	4.04	26.73	12.24	14.40	48.30
-0.300+0.150	35.60	5.07	48.95	39.74	2.96	32.23
-0.150+0.074	20.81	3.05	17.21	29.61	1.81	14.69
-0.074+0.045	8.71	1.89	4.47	8.04	1.18	2.60
-0.045+0.030	5.12	1.09	1.51	4.36	0.61	0.73
-0.030	5.37	0.78	1.13	6.01	0.88	1.45
原矿	100.00	3.69	100.00	100.00	3.65	100.00

表 6 浮选—分质分级试验结果

Table 6 Flotation classification grading test results

产品名称	粒级	高压辊磨机		球磨机	
		产率/%	碳品位/%	产率/%	碳品位/%
粗粒 低碳	+0.15 mm	77.14	19.60	62.59	18.60
	-0.15 mm	22.86	18.50	37.41	10.82
中粒 中碳	+0.15 mm	54.19	74.50	53.52	67.76
	-0.15 mm	45.81	77.61	46.48	64.40
细粒 高碳	+0.15 mm	42.07	84.40	45.76	82.02
	-0.15 mm	57.93	80.49	54.24	72.63

从表 5 可看出，高压辊磨机和球磨机磨矿产品固定碳含量分布率均集中在+0.074 mm 粒级中，表明原矿中石墨晶体多呈大鳞片集合体的形式存在，粗磨应尽量降低磨矿细度以保护大鳞片。高压辊磨机磨矿产品+0.074 mm 各粒级筛分产品固定碳含量相差不大，而球磨机则相差较大，这是由于球磨磨矿产品+0.300 mm 粒级石墨与脉石矿物解离度较差，导致该粒级碳品位及分布率均较高，而高压辊磨磨矿时有利于两者沿界面产生裂隙，从而碳品位相差不大。

2.1.2 浮选—分质试验结果

分质是利用浮选粗精矿各组分在粒度、密度及可浮性的差异在复合力场三者协同作用下进行的^[3]，高压辊磨机和球磨机浮选—分质试验结果见表 6。

从表 6 可以看出，高压辊磨机和球磨机浮选—分质三个产品的固定碳含量都存在显著差异，前者碳品位高于后者说明高压辊磨机磨矿过程中利于石墨晶体与脉石矿物的解离，其分质效果较好。

粗粒低碳分质产品固定碳含量低、粒度较粗, 表明石墨连生现象严重, 与脉石矿物之间的解离性差, 需要经过多段再磨才能得到合格的石墨精矿产品。

中粒中碳产品和细粒高碳分质产品的固定碳含量较高, 石墨单体解离度较好, 预估经过两段或三段再磨浮选便可以得到高碳石墨精矿, 再磨次数明显减少。中粒中碳产品粒度较粗, +0.15 mm 粒级含量高, 表明在该产品中石墨大鳞片分布较高, 后续再磨过程应注重对大鳞片的保护, 提高精矿产品正目率。细粒高碳产品粒度最细, +0.15 mm 与 -0.15 mm 两个粒级产率相差不大, 再磨提质时应注意对大鳞片的回收, 尽量减少其损失。

精细分质可预先分选出三种性质差异较大的粗

精矿产品, 分别进行再磨再浮选, 可以有效降低解离度较高的石墨鳞片的过磨现象, 保护大鳞片、提升再磨提质效率。高压辊磨机分质产品固定碳含量和 +0.15 mm 产率均较高, 因此后续再磨试验选用该分质产品。

2.2 分质产品分别再磨精选试验结果

2.2.1 一段再磨细度

为了进一步得到最优精矿指标, 获得高质量大鳞片石墨精矿, 对上述试验结果较好的高压辊磨磨矿浮选一分质产品分别进行阶段磨矿阶段选别。一段磨矿细度试验结果见图 3。

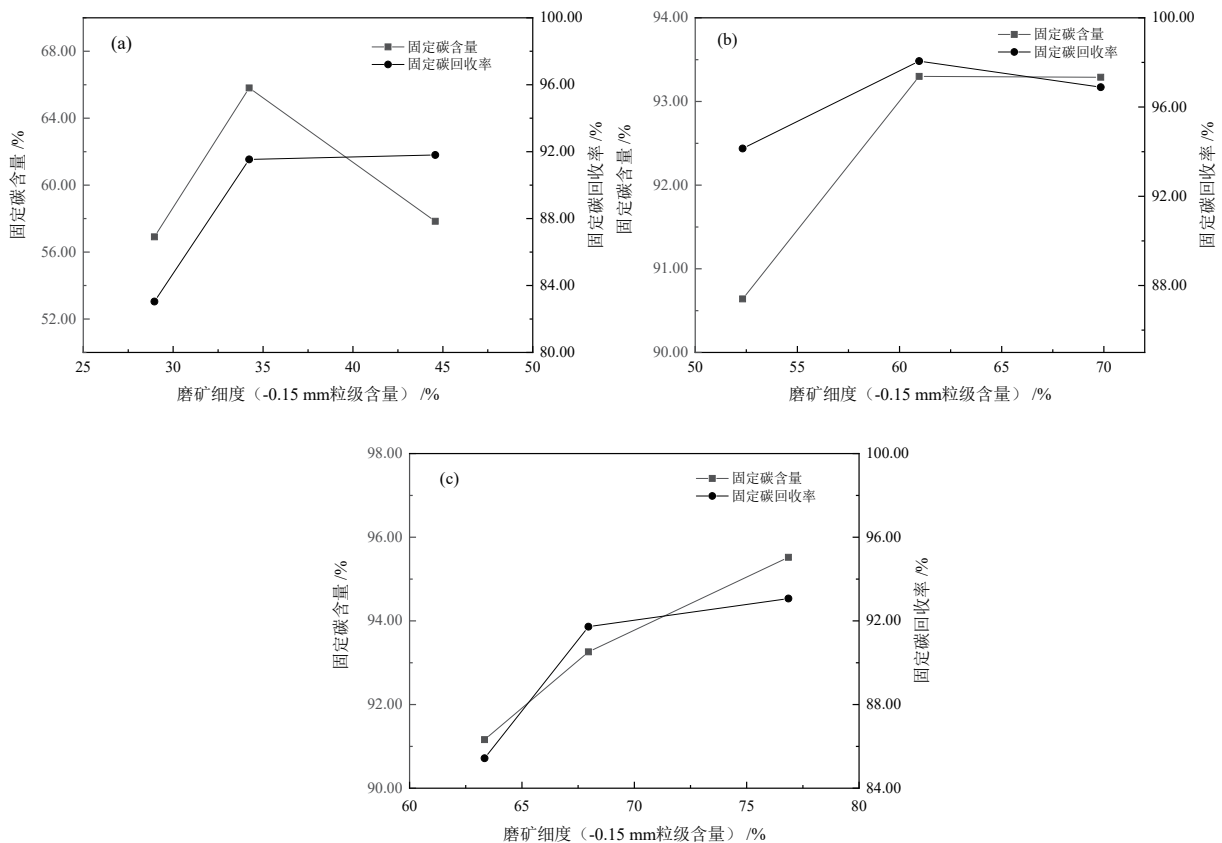


图 3 一段磨矿细度试验结果: (a) 粗粒低碳产品 (b) 中粒中碳产品 (c) 细粒高碳产品
 Fig. 3 Fineness test results of primary regrinding: (a) coarse-grained low-carbon. (b) medium-grained medium-carbon. (c) fine-grained high-carbon

从图 3(a) 可看出, 粗粒低碳分质产品再磨再选精矿固定碳含量随着再磨时间的延长先升高后下降, 固定碳回收率呈逐渐升高的趋势。当 -0.15 mm 粒级含量增加至 34.23% 时, 一段再磨磨矿细度继续增加, 精矿回收率趋于稳定, 固定碳含量开始下降, 表明鳞片过磨现象已开始出现, 确定粗粒低碳分质产品一段再磨细度为 -0.15 mm 含量 34.23%。粗粒低碳产品经过 10 min 再磨再选精矿固定碳含量提升 46.46 百分点,

提质效果明显, 比混目再磨浮选减少了脉石矿物对大鳞片的破坏几率。

图 3(b) 表明, 中粒中碳产品经过一段再磨, 精矿固定碳含量可达到 90%, 再磨次数可明显减少, 会减少大鳞片石墨在再磨过程中可能产生的破坏。随着磨矿细度的增加, 再磨再选精矿固定碳含量和回收率提高, 当 -0.15 mm 含量占 60.96% 时, 继续提高再磨细度, 精矿固定碳含量变化不明显, 回收率趋于稳定。

因此中粒中碳分质产品适宜的一段再磨细度为-0.15 mm 含量占 60.96%。

从图 3(c) 可以看出, 随着磨矿时间的延长, 细粒高碳产品再磨浮选的精矿固定碳含量和回收率均逐渐提高, 固定碳含量已经明显接近于 95% 的高碳水平。综合分质产品特性, 在提高固定碳含量的基础上, 尽可能保护大鳞片免受破坏, 因此确定细粒高碳分质产品一段再磨细度为-0.15 mm 含量占 67.32%。

在最优再磨细度下粗粒低碳产品一段磨选的精矿品位与中粒中碳产品的相差不大, 且回收率大于 90%, 可将两者合并进行再磨再选, 将会进一步缩短工

艺流程。

2.2.2 二段再磨试验研究

考虑到一段再磨精矿固定碳含量达不到高碳石墨品位 94% 的要求, 故对粗粒低碳 10 min 一段再磨再浮选精矿与中粒中碳产品合并、细粒高碳分质产品分别进行两段再磨再选试验研究, 试验结果见表 7。

从表 7 可知, 两个产品经过两段再磨、两段精选后, 精矿固定碳含量均高于 97%, 符合高碳石墨标准。明显降低了再磨次数, 工艺流程得到大幅度缩短, 避免石墨大鳞片过磨的出现。

表 7 分质产品二段再磨再选精矿产品结果

/%

Table 7 Concentrate product results of two-stage regrinding and reconcentration of quality products

产品名称	给矿固定碳含量	精矿固定碳含量	精矿回收率
粗粒低碳再选精矿和中粒中碳产品	70.18	98.11	88.31
细粒高碳产品	82.14	97.70	85.72

2.3 闭路试验研究

常规磨矿、浮选条件下, 非洲坦桑尼亚地区的晶质石墨矿相比马达加斯加和莫桑比克地区石墨矿通常需要较长的再磨再选工艺流程, 经 7 段再磨后可得到合格固定碳含量的石墨精矿^[8]。开展了该晶质石墨矿常规粗精矿混目再磨再选工艺闭路试验, 中矿采用分别集中返回处理的原则, 确定实际常规粗精矿混目再磨再选工艺闭路试验流程见图 4。在前期试验研究基础上开展“层压粉碎—分质分选”新工艺闭路试验研究, 试验流程见图 5, 两种工艺流程闭路试验结果见表 8。

从图 5 和表 8 可知, 原矿经过“一次粗磨—一段粗选—七次再磨—八次精选”常规浮选工艺流程后, 可获得固定碳含量为 95.20%、回收率为 97.01% 的精矿, 精矿筛分后各粒级品位均达到高碳石墨标准, 最终精矿中+0.15 mm 粒级占比 65.04%, 其中+0.3 mm 占比 25.23%。

高压辊磨超细碎产品浮选精矿分质分选后, 粗粒低碳分质产品经一段再磨再选后与中粒中碳分质产品合并, 和细粒高碳分质产品分别经过两次再磨两次精选后得到最终精矿。闭路试验结果表明, 精矿中各粒级的固定碳含量均大于 95%, 符合高碳石墨的要求, 其中+0.3 mm 粒级固定碳含量最高, 达到 97.43%。最终精矿中+0.15 mm 占比 64.46%, 与常规流程结果基本一致。但+0.30 mm 粒级占比达到 28.60%, 较常规

工艺高出 3.37 百分点。

3 结论

(1) 坦桑尼亚地区某晶质石墨矿固定碳含量为 3.74%, 主要有用矿物为石墨, 与石英、长石和云母等脉石矿物共生, 部分石墨鳞片与云母呈互层状产出, 相互夹杂现象严重, 鳞片粒径普遍较大, 其中+147 μm 的石墨鳞片占比 97.18%。

(2) 对比常规粗精矿混目再磨再选工艺和“层压粉碎—分质分选”新工艺闭路试验流程, 两种工艺下最终石墨精矿固定碳含量均大于 95%。新工艺流程减少五次再磨和六次浮选精选, 石墨精矿固定碳含量高 1.05 百分点, +0.30 mm 粒级产率高 3.37 百分点, 大鳞片产率得到显著提高, 极大提升该优质大鳞片石墨资源的利用价值, 降低实际工业成本。

(3) “层压粉碎—分质分选”新工艺利用高压辊磨磨矿利于石墨鳞片与脉石矿物产生界面解离提高粗磨单体解离度, 并通过分质分级将解离度低的石墨产品分开, 分别进行再磨再选减少再磨段数。试验发现解离度低的粗粒低碳产品短时间再磨固定碳含量提升较快, 可避免大量脉石再磨中对解离度高的大鳞片石墨的破坏, 其再选精矿与中粒中碳产品合并成一个产品, 和细粒高碳产品分别进行两段再磨再选, 两者精矿固定碳含量可以达到 96%, 避免了大鳞片过磨、细鳞片欠磨的问题, 再磨次数得到显著减少。

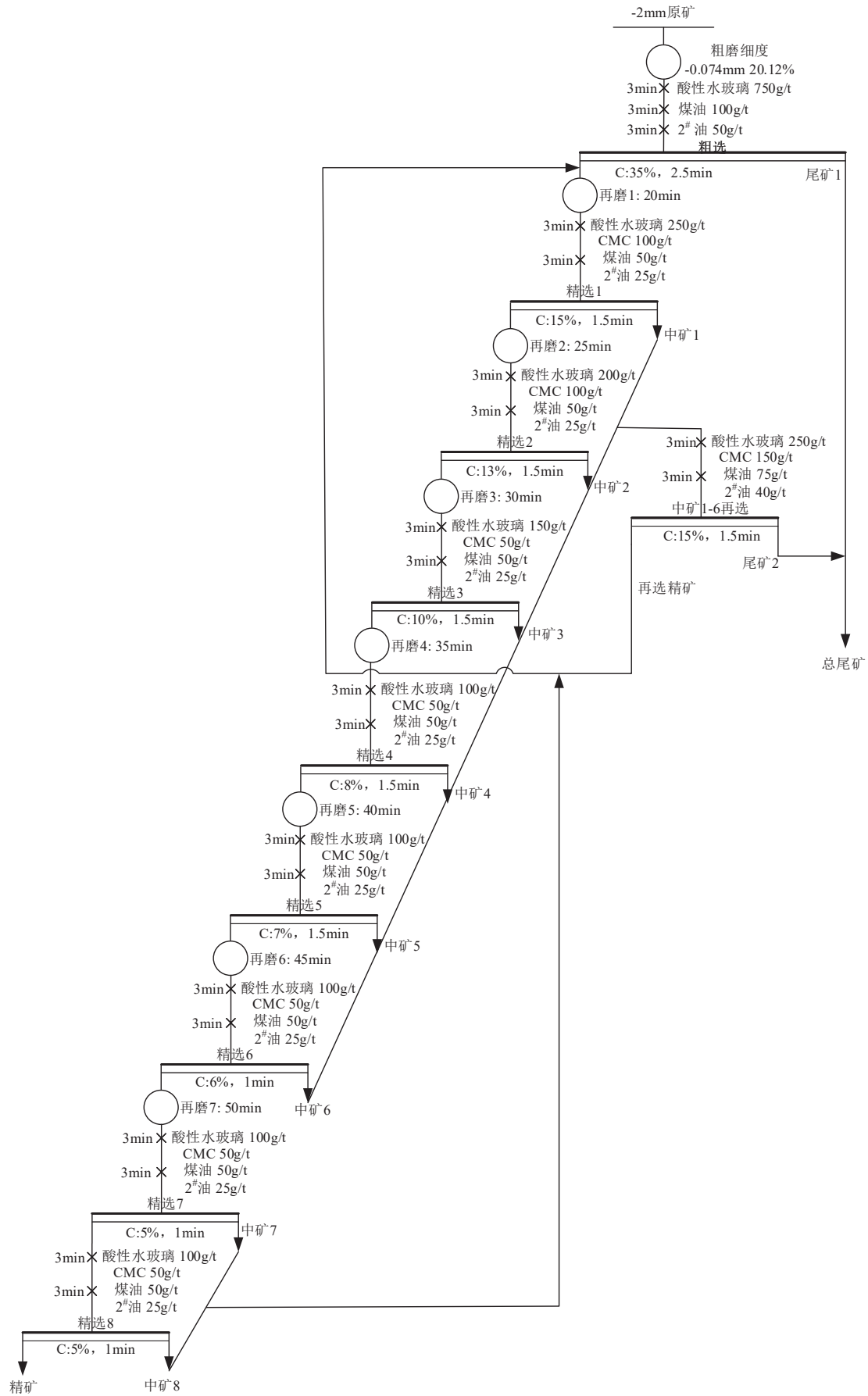


图 4 常规粗精矿混目再磨再选工艺闭路试验流程

Fig. 4 The closed-circuit test flowsheet of conventional coarse concentrate mixed mesh regrinding and refloatation process

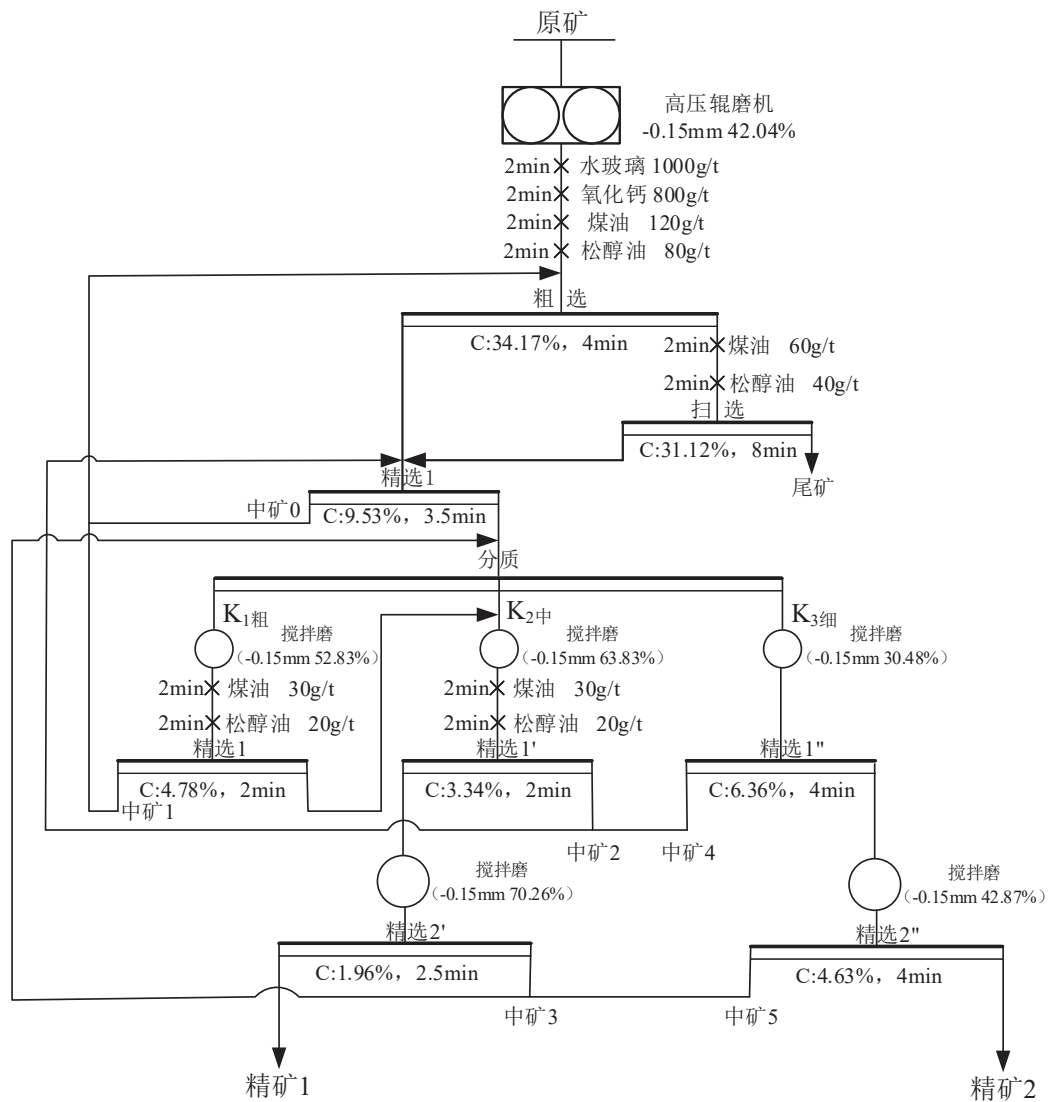


图 5 层压粉碎—分质分选新工艺闭路试验流程

Fig. 5 The closed-circuit test flowsheet of new process of " particles bed comminution-grading and grading separation

表 8 闭路试验结果

Table 8 Results of closed-circuit test

产品名称	常规粗精矿混目再磨再选工艺			层压粉碎—分质分选新工艺		
	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
+0.3 mm精矿	0.96	95.82	24.48	1.09	97.43	27.26
-0.30+0.15 mm精矿	1.52	95.50	38.62	1.38	96.44	34.17
-0.15 mm精矿	1.35	94.41	33.91	1.38	95.09	33.87
精矿合计	3.83	95.20	97.01	3.85	96.24	95.30
总尾矿	96.17	0.12	2.99	96.15	0.19	4.70
原矿	100.00	3.76	100.00	100.00	3.76	100.00

参考文献:

- [1] D. JARA A, 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.
- [2] 牛敏, 刘磊, 陈龙, 等. 层压粉碎-分质分选技术用于保护大鳞片石墨的研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 83-88.
NIU M, LIU L, CHEN L, et al. Study on the protection of large scale graphite by particle bed breakage — grading separation technology [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resource, 2018(4): 83-88.
- [3] 刘磊, 牛敏, 郭珍旭, 等. 黑龙江某鳞片石墨层压粉碎-分质分选技术研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(6): 57-61.
LIU L, NIU M, GUO Z X, et al. Study on particle bed breakage-grading separation technology of flake graphite from heilongjiang[J]. Non-Metallic mines, 2019, 42(6): 57-61.
- [4] 刘磊, 郭理想, 孙华星, 等. 甘肃阿克塞晶质石墨浮选工艺对比研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(6): 56-59+63.
LIU L, GUO L X, SUN H X, et al. Comparative study on flotation technology of crystalline graphite from Akesai in Gansu province[J]. Non-Metallic mines, 2020, 43(6): 56-59+63.
- [5] 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: 106959.
- [6] MA F, TAO D, TAO Y, 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.
- [7] ZHANG H, LI H, FENG A, et al. Application of stirred mill to upgrading of graphite concentrate by flotation[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(2): 245-251.
- [8] 邱杨率, 余永富, 管俊芳, 等. 非洲三个地区石墨矿矿石特征及可选性研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(5): 45-50.
QIU Y S, YU Y F, GUAN J F, et al. Study on ore characteristics and beneficiability of three flaky graphite mines in Africa[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resource, 2018(5): 45-50.

Protection Technology of Large Scale Crystalline Graphite from Tanzania

LIU Lei^{1,2}, SUN Huaxing^{1,2}, GUO Lixiang^{1,2}, HUANG Junwei^{1,2}, ZHAO Hengqin^{1,2}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China

Abstract: The fixed carbon content of a crystalline graphite ore from Tanzania is 3.74%, among of which the +147 μm size flake graphite accounts for 97.18%. In this paper, the different rough concentrates and further regrinding and refloatation tests between high pressure roller mill and ball mill were compared. The results showed that the effect of the new process of "particles bed comminution (high pressure roller mill)-grading and grading separation" was better. The regrinding of coarse-grained low-carbon products avoided the damage of gangue to large-scale graphite with high dissociation degree in coarse concentrate, and the carbon grade increased rapidly. Its recleaning concentrate and medium-grained medium-carbon were combined into one product, and fine-grained high-carbon products were regrinding and re-concentration in two stages respectively. The fixed carbon content of both concentrates were greater than 96%. Compared with the conventional process, "five times regrinding and six times flotation" were reduced. The final carbon grade of the concentrate was higher than 95% and the +0.15 mm particle size was about 65% in both processes. The +0.30 mm content in the new process was 3.37% higher.

Keywords: crystalline graphite; large-flaky graphite protection; particle bed breakage; grading and classification

引用格式: 刘磊, 孙华星, 郭理想, 黄俊玮, 赵恒勤. 坦桑尼亚某晶质石墨大鳞片保护工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 96-104.

LIU Lei, SUN Huaxing, GUO Lixiang, HUANG Junwei, ZHAO Hengqin. Protection technology of large scale crystalline graphite from Tanzania[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 96-104.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

刘磊(1984—), 男, 山东泰安人, 博士, 研究员, 硕士研究生导师。现任中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所选矿研究室副主任, 入选 2021 年度自然资源部青年科技人才。目前主要从事矿产资源高效粉磨-分选、综合利用评价, 非金属矿高效利用等研究工作, 主持承担国家自然科学基金、地质调查二级项目、河南省科技攻关项目等, 发表各类学术论文 20 余篇, 其中 SCI、EI 收录 10 篇, 获得国家发明授权 10 项, 出版专著 1 部。



通信作者简介:

孙华星(1999—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生。就读于中国地质科学院矿物加工工程专业, 师从赵恒勤研究员和刘磊研究员, 主要从事非金属矿资源加工与利用研究。