

石墨分选中鳞片保护的机制与工艺研究进展

依爽¹, 赵通林¹, 郑业超¹, 唐金文¹, 郭思瑶¹, 郑思侓², 马芳源¹

1. 辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051;
2. 辽宁科技大学 工商管理学院, 辽宁 鞍山 114051

中图分类号: TD975.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0165-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.016

摘要 石墨作为一种重要的战略性非金属矿产资源, 广泛应用于国民经济建设及新兴产业中, 其中鳞片石墨由于其优异的表面性质及物理化学性质而成为研究焦点。鳞片石墨的应用价值取决于鳞片大小及其品位, 因此选矿加工过程中鳞片的尺寸保护和碳含量的提高对其应用具有重要的意义。本文围绕鳞片石墨详细阐述了球磨、搅拌磨、振动磨和高压辊磨等碎磨方式对大鳞片破碎的影响, 并在此基础上, 总结了近些年鳞片石墨的解离机制及其鳞片尺寸保护机制, 提出未来发展方向; 同时归纳评述了大鳞片石墨强化回收工艺的研究现状, 可为鳞片石墨矿物加工分选提供新的思路和有益的参考。

关键词 鳞片石墨; 鳞片保护; 石墨; 浮选

1 引言

石墨是一种非金属矿物, 基于其自身耐高温性、化学稳定性、导电导热性及润滑性等特殊性质被广泛应用于冶金、电气、机械、化工和原子能等领域。工业上按结晶形态可将石墨矿石分为块状石墨矿、鳞片石墨矿和隐晶质石墨矿。其中, 鳞片石墨矿是石墨矿中最为常见的一种, 因其独特的片状结构和优异的表面性质而成为生产膨胀石墨^[1]、石墨烯^[2]、太阳能电池、高级耐火材料、热交换材料^[3]、密封材料^[4]和高储能关键电子材料^[5]等高端新型材料的重要原料。我国鳞片石墨矿资源较为丰富, 主要集中分布在黑龙江、内蒙古、山西、吉林、四川等地区^[6]。鳞片的尺寸及其固定碳含量是判断鳞片石墨价值高低的最重要参考指标, 其中大鳞片石墨(+150 μm)较细鳞片石墨(-150 μm)来说具有更高的应用价值。鳞片石墨只能从天然石墨中提取, 无法通过现有工艺技术合成, 其破坏是不可逆的, 因而在石墨浮选中要考虑保护鳞片尺寸的特定要求。

鳞片石墨矿通常要经过多段磨矿、多段浮选才能得到合格的精矿产品, 如康文泽等^[7]对萝北某鳞片石墨矿采用四次再磨、一次粗选、五次精选、一次扫选, 获得最终精矿碳含量及回收率分别为 95.92% 和 95.24%; 李健等^[8]对湖北某低碳含量细鳞片石墨矿石

采用一次粗选、粗精矿三次再磨、六次精选将精矿碳含量提升至 90.17%, 回收率为 90.38%; 邱杨率等^[9]对澳大利亚某细鳞片石墨矿采用一次粗磨、四次再磨、五次精选后获得碳含量为 90.50%、回收率为 92.46% 的石墨精矿, 工艺极其繁杂。

本文归纳了近些年鳞片石墨矿解离与保护机制研究成果, 从磨矿和选别两个方面系统地阐述了大鳞片保护和大鳞片石墨强化回收工艺研究现状, 同时指出了鳞片石墨选矿工艺未来研究方向。

2 鳞片石墨矿石性质及对鳞片保护与解离的影响

2.1 鳞片石墨矿物组成及特征

我国鳞片石墨矿碳含量一般不高, 大鳞片石墨矿碳含量通常在 3%~5%, 如山西大同白羊口大鳞片石墨矿碳含量为 3.49%^[10], 内蒙古某大鳞片石墨矿碳含量为 3.55%^[11]; 细鳞片石墨矿碳含量通常在 10%~25% 之间, 如黑龙江鹤岗萝北地区某石墨矿碳含量为 11.15%^[12], 莫桑比克东部某石墨矿碳含量为 14.68%, 脉石矿物以石英、云母、长石等硅酸盐矿物和方解石等碳酸盐矿物为主, 但其含量及特征均略有不同。部分鳞片石墨矿中含有少量黄铁矿, 黄铁矿同鳞片石墨一样具有良好的可浮性, 在浮选中难以抑制, 会影响

收稿日期: 2023-05-05

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKQZ20222340)

通信作者: 赵通林(1970—), 男, 黑龙江兰西人, 硕士, 研究方向为细颗粒分选, E-mail: 4795804@qq.com。

精矿碳含量^[13]。

2.2 鳞片石墨矿片径分布及基本特征

我国鳞片石墨矿资源较为丰富,不同地区鳞片石墨矿资源禀赋有所差异。如黑龙江萝北地区的细鳞片石墨,固定碳含量大约在 12% 左右,其中+150 μm 的大片石墨占比约 20%,石墨片径呈现中间粒级含量高、两端粒级含量低的特点,-38 μm 的微细石墨占比在 50% 以上^[12];内蒙古查汗木胡鲁的鳞片石墨矿碳含量约 5.5%,+150 μm 的大鳞片石墨占比约 98%,其应用价值较高,分选过程中要严格考虑大鳞片石墨的产率,片径大是该地区石墨的一大特点^[14];山西大同白羊口的鳞片石墨矿碳含量约 3.49%,+150 μm 产率占比约 63.37%,伴生-150 μm 的细鳞片石墨占比较高,但该地区的鳞片形态极不规则,由于大鳞片石墨占比高,在分选中需要严格确保大片石墨的产率^[10];山东平度某鳞片石墨鳞片粒状变晶结构,少数为鳞片纤维状变晶结构,矿石碳含量较低,大鳞片含量较高^[15];四川巴中尖山某鳞片石墨+0.3 mm 占比 5.84%,0.01~0.3 mm 占比 75.59%,-0.01 mm 占比 18.57%,鳞片整齐呈现嵌布和浸染状分布^[16]。针对片径分布特点,需采用合适的磨矿方式才能确保石墨的高效解离和鳞片保护。

2.3 鳞片石墨与脉石矿物嵌布关系对鳞片保护与解离的影响

鳞片石墨的矿物形态和与脉石的共生关系决定着磨矿过程中鳞片的损伤程度和解离效果。Ma 等人对萝北某鳞片石墨样品进行薄片鉴定分析表明,鳞片弯曲形态和鳞片间夹杂共生白云母是造成石墨解离困难和鳞片损伤的主要原因^[12];Vasumathi 等人^[17]使用光学显微镜对印度东部某鳞片石墨研究表明,石墨矿物呈浸染状分布在石墨、云母等脉石矿物间,与脉石矿物直接接触,石墨鳞片层夹杂的白云母等脉石会造成石墨在磨矿中难以解离;Sun 等^[18]利用光学显微镜观察非洲某大鳞片矿石形态发现条状石墨呈方向性分布,在重风化的黏土矿物中粗条状分布,使得这部分石墨通过破碎磨矿很容易与脉石矿物分离,但部分条状石墨呈弯曲断裂状且脉石矿物被夹在相邻鳞片间,因此在磨矿中很难实现完全单体解离;刘磊等人^[19]对黑龙江某鳞片石墨的工艺矿物学研究也表明,石墨的弯曲形态及鳞片间的脉石矿物是影响鳞片石墨解离和大鳞片石墨产率的主要原因,这与 Ma 等人和 Vasumathi 等人的研究完全一致。石墨矿样中石英和碳酸盐类矿物呈团块状分布,部分包裹石墨矿物,不利于石墨的解离;若想要达到较好的解离效果,需要对矿样进行细磨,不利于鳞片保护。值得注意的是,一些鳞片石墨矿中含有一定比例的黄铁矿,且被黄铁矿所包裹^[20],黄铁矿具有很好的可浮性,会影响石墨精

矿的碳含量^[21]。因此,对于含有黄铁矿的石墨矿,通常在浮选中加入石灰来抑制黄铁矿的上浮^[13]。

综上所述,大鳞片石墨的保护和解离之间存在相互矛盾,若对样品进行细磨以提升单体解离效果,可能对石墨鳞片造成严重的损伤;相反,欠磨可能对大鳞片石墨的保护效果更好,但很难释放出共生在石墨鳞片之间的脉石矿物,导致精矿碳含量较低。因而,磨矿方式对大鳞片的保护和石墨的解离起到重要的作用,探索既能保护鳞片又能确保解离度的磨矿方式意义更为重大。

3 鳞片石墨磨矿研究现状

3.1 不同碎磨方式对鳞片石墨的影响

磨矿方式取决于磨矿介质的类型,不同的介质对鳞片损伤程度不同,因此众多研究者从磨矿介质角度出发,探究不同介质对保护大鳞片及磨矿效率的影响。

袁慧珍^[22]对球、棒、筒棒、柱四种磨矿介质进行比较试验,结果表明筒棒介质在保护大鳞片方面较其余三种介质表现优异,但其磨矿效率较低,可以通过提高磨机转速及与充填式浮选柱联合使用以弥补其不足;陈涛^[23]针对嵌布粒度不同的两种鳞片石墨进行再磨介质对比研究表明,棒磨对石墨鳞片破坏性小但磨矿效率低;谢朝学^[24]采用新型筒棒介质磨矿有效保护了大鳞片石墨,同时提高了鳞片石墨精矿质量及回收率;除此之外,一些研究者认为搅拌磨可以更好地促进鳞片石墨的解离,当磨矿细度控制在一定的范围内,其解离效果及鳞片保护效果要明显强于球磨和棒磨。如马芳源针对细鳞片石墨的研究表明,搅拌磨产品的石墨解离度要明显高于球磨和棒磨产品,并且控制磨矿细度在小于 82.25% 范围内时,+150 μm 产品产率相对更高,有利于大鳞片石墨的保护^[12];还有的研究者认为振动磨磨矿较常规球磨对鳞片保护效果更好,如岳成林^[25]采用两段振动磨这一新工艺代替传统四段球磨,使大鳞片石墨含量提高了 17.69 百分点,最终精矿碳含量提高了 5.37 百分点,充分证明了振动磨对鳞片石墨的保护作用。此外,一些研究者通过用高压辊磨机代替一段磨矿来实现大鳞片石墨的保护,如李闯等人^[26]、牛敏等人^[27]研究表明,高压辊磨处理鳞片石墨矿对后续工艺中大鳞片石墨产率提高具有积极的影响,有利于大鳞片保护,因而未来应加强高压辊磨机不同工作参数对石墨解离和鳞片保护的影响,确定高压辊磨机最佳工作参数。

3.2 不同磨矿方式对鳞片石墨的微观作用机制

关于磨矿对石墨鳞片破碎的影响,研究者通过对比石墨鳞片的微观形貌变化对鳞片保护机制进行了阐述。Ma 等人证实了搅拌磨产品相比于球磨、棒磨

产品中石墨表面更为光滑,而棒磨鳞片产品表面的裂纹断痕较球磨浅,证实了搅拌磨对石墨鳞片的冲击更弱,球磨的冲击要强于棒磨^[28]。Zhang等人的微观研究表明,相比于球磨、棒磨产品,搅拌磨产品石墨片厚度明显减小、尺寸变化幅度较小,搅拌磨的剪切力更有利于打破石墨鳞片与云母间的范德华力,促使脉石更好地释放出来,实现鳞片保护和高效解离的双重目的,与Ma等人的研究结果相一致^[29]。从理论上讲,球磨的抛落式、泻落式运动导致球介质间为点接触,会造成局部受力大,对鳞片造成损伤,而棒磨介质间为线接触,冲击作用弱于球磨;对于搅拌磨而言,由于介质小,介质间的冲击力更弱,且磨矿主要依靠剪切力,更有利于石墨鳞片间的脉石释放出来,对鳞片损伤程度弱且有利于解离。

龙渊等人对比了不同材质的介质球对磨矿影响^[30],相比于其他材质的介质,钢球作为介质球时磨矿效率最高但精矿产品中粗粒级含量低、细粒级含量高,石墨鳞片边缘损伤断裂现象明显,鳞片边缘细碎鳞片多,这归因于钢球密度大,磨矿中动能大,破坏了石墨层间的共价键而产生裂纹;使用微晶球作为介质时石墨边缘较为规则平整且鳞片表面划痕及损伤较少,主要是因为其为轻质介质,对鳞片破坏力较小,也就是说介质密度小,显著减弱了介质对石墨鳞片表面的冲击,这也是搅拌磨比球磨可以促进鳞片保护的原因之一。

3.3 高压辊磨对鳞片石墨的微观作用机制

近年的研究表明,高压辊磨替代常规一段磨矿对石墨的鳞片保护也有着积极的作用。高压辊磨通常用在破碎工艺中的中、细碎之后阶段,被称为“超细粉碎”阶段,理论上不属于磨矿阶段,但鳞片石墨经过“超细粉碎”阶段对后续磨矿作业中大片石墨的保护和解离具有显著的效果。Ma等^[28]对比了传统球磨和高压辊磨工艺下产品的微观形貌发现,球磨产品的表面明显存在黑白混杂条带纹路,这是白云母等脉石矿物与石墨鳞片共生纹路,即脉石矿物穿插于石墨鳞片间无法得到有效释放。相反,高压辊磨产品中发现脉石矿物大多数都暴露在石墨鳞片表面,有效促进了石墨与脉石矿物共生界面产生裂痕,进而使脉石与石墨鳞片剥离。因此,高压辊磨产品在后续的磨矿中更容易将石墨表面的矿物剥离实现更好的解离效果。

高压辊磨在工作中随着物料距离两辊间距离减小,物料所受挤压力逐渐增大,鳞片石墨在高压辊磨中随挤压力增大而发生相应形变,因而在石墨破碎过程中会优先克服石墨鳞片与脉石间较弱的范德华力,在石墨与脉石界面产生晶间裂纹实现高效解离,可以有效释放鳞片间脉石矿物,基于层压粉碎原理,这个过程可视为是一种选择性粉碎机制。而鳞片石墨基于自身优良韧性和可塑性在粉碎中不易产生晶内裂

纹,且同层碳原子间共价键较强不易被破坏,因而不容易损伤鳞片。

综上所述,高压辊磨基于层压粉碎及晶界粉碎原理具有粉碎产品微裂纹发育、物料沿解理面破碎等利于石墨鳞片保护的优点;搅拌磨中引用剪切力可以有效保护石墨鳞片,防止过磨;二者均已被证实可以有效保护石墨鳞片,高压辊磨与搅拌磨联合配置有望从碎磨方式角度为石墨的鳞片保护提供新的解决方案。未来应进一步加强探究高压辊磨机最佳工作参数及最适宜的粗选入料粒度等问题;选择适宜结构的搅拌器及磨矿介质、探究搅拌磨机最佳转速及介质填充率等均有利于鳞片保护和提高磨矿效率。

4 大鳞片石墨强化回收工艺研究现状

鳞片石墨的选别工艺主要包括浮选、重选及电选。其中重选主要应用于石墨选矿预处理阶段,多与浮选作业联合使用,可用于去除比重较大的矿物,例如黄铁矿、透闪石、石榴石等;电选由于其处理量小、效率低,在石墨选矿实践中应用很少;石墨矿大部分采用浮选法进行分选富集。在强化回收工艺优化方面需根据原矿矿物组成及脉石矿物在鳞片石墨中赋存状态在常规磨浮工艺流程基础上进行改进,以便更好地保护大鳞片。近年来涌现出一系列新型选别工艺,如预先选别—阶段磨选工艺、快速浮选工艺、混目粗选分级磨矿浮选法、分粒级分选工艺等,其保护原理主要为优先快速分选出大鳞片石墨,缩短选别流程,防止再磨再选过程中鳞片遭受损害。

4.1 阶段磨选工艺

阶段磨选工艺是处理鳞片石墨矿最常用的工艺,相比于“分质分级—分选”工艺较为简单。刘新等人对萝北细鳞片石墨通过6段磨矿、7次选别获得了碳含量97.50%、回收率90.63%的产品,但是没有考虑到大鳞片石墨的保护^[31]。梁文博等人采用阶段磨选工艺获得了碳含量92.58%、回收率94.75%及+150 μm产率42.81%的精矿产品^[32]。由于阶段磨选工艺直接将浮选精矿给入下一段磨矿,磨矿前并没有将大片石墨分离出来单独处理,对大鳞片石墨损伤较为严重。为了减少大鳞片石墨的损伤,有的学者预先对粗磨产品进行预先浮选,并将粗选粗精矿合并至第二段磨矿,如佟红格尔等人^[33]通过对粗磨产品进行优先浮选,将精矿并入第二段磨矿中,实现对大片石墨的保护。此外,有研究者在阶段磨选工艺中通过改变粉碎方式来提高大片石墨的产率,如Ma等人采用高压辊磨、搅拌磨用于细鳞片石墨矿阶段磨选工艺中,并结合纳米气泡浮选技术显著提高了大鳞片石墨精矿的产率1.5百分点^[28]。

虽然阶段磨选流程可以及时筛分出已经解离的

大鳞片石墨,避免鳞片受到反复磨碎而受到损伤,且工艺流程较为简单。但事实上,阶段磨选工艺在鳞片石墨的加工中也存在极大的缺陷。随着磨矿细度的增加药剂选择性越来越差,容易出现矿浆泥化及泡沫层过于浓密的现象,严重降低精矿碳含量及生产效率。此外,阶段磨选工艺很容易对大鳞片石墨造成损伤,相比于分质分选工艺,鳞片保护效果较差。磨矿过程中若使细鳞片石墨得到解离,难以确保大鳞片石墨不受到损伤。相反,大鳞片石墨得到很好的解离和保护,又无法确保细鳞片石墨解离。

4.2 快速浮选工艺

传统冗长的阶段磨浮工艺无法避免大量已单体解离的鳞片过磨现象,严重降低石墨中大鳞片含量。快速浮选工艺利用单体解离颗粒与连生颗粒的浮选速度差异进行分选,大鳞片较细粒级石墨更容易单体解离,用较短的时间将已解离了的单体石墨先行浮出,尽早捕收以保护大鳞片不会被后续再磨所破坏,同时对连生体颗粒进行再磨再选。岳成林^[34]对山东某鳞片矿石进行快速浮选工艺试验研究,使得 80% 的粗精矿不经一次磨矿,大鳞片石墨产率提高了 10.74 百分点。张臻^[35]对缅甸某地大鳞片石墨采用快速浮选流程使得精矿中+150 μm 石墨含量较常规浮选流程提升了 3.89 百分点。

快速浮选法并不适用于所有鳞片矿石浮选,袁来敏^[36]对辽宁某鳞片石墨矿石采用快速浮选法发现由于石墨矿嵌布粒度较细,导致快速浮选精矿中部分石墨未单体解离从而降低了碳含量,效果不及传统石墨浮选法。由此得知快速浮选工艺对于大鳞片含量较高的石墨矿更有优势,适用于浮选嵌布粒度不均匀的目的矿物。实际上,快速浮选法的前提需要保证大片石墨尽可能的解离,这与磨矿手段也有很大的关系,因此针对部分难以解离的大片石墨可采取适合的磨矿手段做进一步的研究。

4.3 分粒级分选工艺

该工艺使用分级筛将浮选粗精矿按粒度大小分成几个物流,再分别浮选处理,以提高精矿的大鳞片石墨产率,同时对筛下产品再磨再选,提高筛下浮选精矿细鳞片碳含量。如肖伟丽^[37]采用全粒级粗选抛尾、粗精矿筛分,粗粒级和细粒级分别磨矿浮选,得到大鳞片及细鳞片精矿固定碳含量分别为 97.05% 和 94.08%,精矿中+150 μm 含量为 91.18%;屈鑫^[38]采用全粒级浮选宜昌某石墨矿粗选、三段精选后粗精矿筛分后分别浮选,获得精矿回收率为 92.58%,其中+150 μm 精矿回收率较传统磨浮工艺提升了 6.09 百分点;程飞飞等^[39]对马达加斯加某大鳞片石墨矿提前分离出不同粒级的大鳞片合格精矿,避免再磨造成损伤,

最终得到精矿碳含量 93.65%、回收率 90.27%、+150 μm 大鳞片保持 70% 左右的良好指标;牛敏等人^[27]对粗精矿经“分质分级”得到三种产品,即粗粒低碳产品、中粒高碳产品和细粒中碳产品,然后采用不同的磨矿方式进行再磨,解决了常规工艺流程中大鳞片损失的问题。由此可见,鳞片石墨矿“分粒级—分选”工艺有利于大鳞片石墨精矿产率的提高。

鳞片石墨的“分粒级—分选”工艺虽然对大鳞片回收具有显著的效果,但是这种工艺相对复杂。分级后的每种产品都需经过再磨再选,增加了磨矿能耗,导致生产成本增加。此外,由于石墨的可浮性好、密度低,在筛分分级作业中难以沉降,导致细颗粒石墨过筛效率低,在实际生产中很容易发生分级困难甚至堵塞筛孔的现象。

4.4 其他选别工艺

石墨无捕收剂浮选工艺^[40]可以优先将可浮性好的、单体解离充分的大鳞片石墨优先选别出来,再对尾矿扫选,最大限度利用石墨可浮性,具有保护大鳞片石墨、流程简单、节约药剂费用降低经济成本等诸多优点,相比于新型浮选药剂的研究是一个新的创新突破,有待工业生产实践验证。李哲^[41]构建的多次磨矿、分级浮选、超声强化石墨浮选新工艺同时兼顾保护大鳞片石墨及提高细颗粒碳含量,较传统工艺精矿大鳞片固定碳含量提升 2.73 百分点,细鳞片固定碳含量提升 2.23 百分点。有研究者采用重选与浮选相结合的选矿工艺得到满足标准的石墨精矿^[42],采用浮选与摇床相结合,粗选精矿进入摇床分级和富集大鳞片,能有效避免再磨对大鳞片的破坏。朝鲜某石墨矿有采用电选的实例^[43],但处理量少、能耗高、效率低,因而没有得到广泛应用推广。

5 展望

天然石墨矿通常采用阶段磨矿阶段选别工艺,着重关注提升精矿碳含量及回收率,对大鳞片保护研究不够。近些年来随着优质石墨资源耗尽,在深入研究石墨强化回收技术的同时开始重视大鳞片石墨保护研究,探究鳞片石墨的解离及其鳞片保护机制。深入的研究可从以下几个方向展开:

(1)随着优质大鳞片石墨资源减少,细鳞片石墨将会成为未来开发利用的主要石墨资源,阶段磨浮工艺已经难以适应,因而需要根据原料性质探索更为适宜的石墨磨选工艺。

(2)研究表明,高压辊磨机已被证实可以更好地保护石墨鳞片,尤其是大鳞片。将高压辊磨机与立式搅拌磨机联合配置更能展现其优越性。但针对不同的石墨原料,确定高压辊磨机最佳工作参数和最适宜的粗选入料粒度等问题仍需进一步的试验研究。

(3)保护石墨大鳞片主要思路为将大鳞片石墨与细粒级石墨分开后分别进行再磨再选,因而后续研究中应进一步研究二者分级方法及工艺以更好地保护大鳞片。此外,针对石墨选矿研究目前很多研究仅停留在初步试验阶段,并没有广泛应用于工业生产中,未来需通过半工业试验证明当前提出的小型试验确实可以促进大鳞片石墨的回收。

参考文献:

- [1] 周严洪,张凌燕,邱杨率,等.细鳞片可膨胀石墨的制备及表征[J].非金属矿,2019,42(6):62-64.
ZHOU Y H, ZHANG L Y, QIU Y L, et al. Preparation and characterization of swellable graphite with fine scales[J]. Non-metallic Minerals, 2019, 42(6): 62-64.
- [2] 常然,庞秀言,李泽江,等.大粒径氧化石墨及石墨烯的制备与表征[J].河北大学学报(自然科学版),2020,40(3):260-268.
CHANG R, PANG X Y, LI Z J, et al. Preparation and characterization of large particle size graphite oxide and graphene[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2020, 40(3): 260-268.
- [3] LIN W, WANG Q, FANG X, et al. Experimental and numerical investigation on the novel latent heat exchanger with paraffin/expanded graphite composite[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 144: 836-844.
- [4] REISSNER ANDREAS. Glow plug having a graphite seal and an electric insulating layer: EP2649374[P]. 2014-01-08.
- [5] 汪洪滨,朱凌岳.石墨烯在电化学储能领域应用的研究进展[J].化学工程师,2019,33(7):69-72+35.
WANG H M, ZHU L Y. Research progress of graphene application in the field of electrochemical energy storage[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(7): 69-72+35.
- [6] 安彤.中国石墨资源开发利用现状及产业发展策略研究[D].北京:中国地质大学(北京),2018.
AN T. Research on the development and utilization status and industrial development strategy of graphite resources in China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [7] 康文泽,李会建,张启梁,等.罗北鳞片石墨选矿工艺流程试验研究[J].选煤技术,2015(5):11-15+20.
KANG W Z, LI H J, ZHANG Q L, et al. Experimental study on mineral processing process flow of graphite flake in Luobei[J]. Coal Processing Technology, 2015(5): 11-15+20.
- [8] 李健,黄鹏,白丁,等.湖北某低品位细鳞片石墨选矿试验[J].金属矿山,2016,485(11):89-93.
LI J, HUANG P, BAI D, et al. Beneficiation of a low-grade fine-scale graphite from Hubei[J]. Metallic Mine, 2016, 485(11): 89-93.
- [9] 邱杨率,袁韵茹,张凌燕,等.澳大利亚某地细鳞片石墨选矿试验研究[J].中国非金属矿工业导刊,2019(2):25-29.
QIU Y L, YUAN Y R, ZHANG L Y, et al. Experimental study on fine scale graphite beneficiation in a certain place in Australia[J]. China Non-metallic Mineral Industry Guide, 2019(2): 25-29.
- [10] 刘婷,张越.浅析山西省天镇县白羊口石墨矿床地质特征及成因[J].华北国土资源,2014(5):106-107.
LIU T, ZHANG Y. Geological characteristics and genesis of Baiyangkou graphite deposit in Tianzhen County, Shanxi Province[J]. North China Land and Resources, 2014(5): 106-107.
- [11] 张韬,程飞飞,于阳辉,等.内蒙古某低品位大鳞片石墨选矿试验研究[J].矿产综合利用,2019(1):57-60.
ZHANG T, CHENG F F, YU Y H, et al. Experimental study on beneficiation of a low-grade large-scale graphite ore in Inner Mongolia[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2019(1): 57-60.
- [12] 马芳源.石墨矿纳米气泡高效浮选及其机理研究[D].北京:中国矿业大学,2021.
MA F Y. Study on efficient flotation of nanobubbles in graphite ore and its mechanism[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2021.
- [13] 葛阳阳,张凯熙,曹月明,等.某晶质石墨回收石墨和硫铁矿试验研究[J].非金属矿,2021,44(5):56-60.
GE Y Y, ZHANG K X, CAO Y M, et al. Experimental study on recovery of graphite and pyrite from a crystalline graphite ore[J]. Non-metallic Minerals, 2021, 44(5): 56-60.
- [14] 郑永涛,高洁,孙莉,等.内蒙古阿拉善左旗查汗木胡鲁晶质石墨矿地质特征及找矿标志[J].地质学报,2016,40(4):695-700.
ZHENG Y T, GAO J, SUN L, et al. Geological characteristics and prospecting marks of Chahanmuhulu crystalline graphite ore in Alxa, Inner Mongolia[J]. Journal of Geology, 2016, 40(4): 695-700.
- [15] 倪振平,马兆同,刘福魁,等.山东石墨资源潜力预测[J].地质学报,2016,40(3):410-423.
NI Z P, MA Z T, LIU F K, et al. Prediction of graphite resource potential in Shandong[J]. Journal of Geology, 2016, 40(3): 410-423.
- [16] 高显忠.南江县尖山石墨矿地质特征及成因浅析[C]//四川地质学报.四川省地质学会2015年资料汇编I,2015:4.
GAO X Z. Geological characteristics and genesis of Jianshan graphite mine in Nanjiang County[C]. Journal of Sichuan Geology. Sichuan Geological Society 2015 Data Collection I, 2015: 4.
- [17] VASUMATHI N, VIJAYAKUMART. V, RATCHAMBIGAI S, et al. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(3): 415-420. doi: 10.1016/j.ijmst. 2015. 03. 014.
- [18] SUN K, QIU Y, ZHANG L. Preserving flake size in an african flake graphite ore beneficiation using a modified grinding and pre-screening process[J]. Minerals, 2017, 7(7): 115.
- [19] 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. Research on crushing-separating technology of a flake graphite lamination crushing in Heilongjiang[J]. Nonmetallic Minerals, 2019, 42(6): 57-61.
- [20] 应永朋,苏世杰,熊馨,等.青海某含黄铁矿石石墨矿床工艺矿物学研究[J].中国金属通报,2019,1011(12):122+124.
YING Y P, SU S J, XIONG X, et al. Process mineralogy of a pyrite-bearing graphite deposit in Qinghai[J]. China Metals Bulletin, 2019, 1011(12): 122+124.
- [21] FANG Y M, BAO X S, YOU J T. Study on mineralogical characteristics of fine flake graphite ore[J]. Particulate Science and Technology, DOI: 10.1080/02726351.2022.2106331.
- [22] 袁慧珍.保护大鳞片石墨的磨矿研究[J].有色金属(选矿部分),1995(5):18-20+29.
YUAN H Z. Research on grinding for protecting large scale graphite[J]. Nonferrous Metals(Beneficiation Part), 1995(5): 18-20+29.
- [23] 陈涛,高惠民,任子杰,等.不同嵌布粒度鳞片石墨的再磨工艺研究[J].矿产保护与利用,2017,210(4):48-52.
CHEN T, GAO H M, REN Z J, et al. Study on regrinding process of flake graphite with different embedded particle sizes[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, 210(4): 48-52.
- [24] 谢朝学.保护大鳞片石墨选矿的研究[J].中国非金属矿工业导刊,2005(1):29-32.

- XIE C X. Research on conservation of large-scale graphite beneficiation[J]. China Non-metallic Mineral Industry Guide, 2005(1): 29-32.
- [25] 岳成林. 鳞片石墨大片破坏及磨浮新工艺研究[J]. 非金属矿, 2002(1): 36-37.
- YUE C L. Research on new process of destruction and grinding and floating of flake graphite[J]. Non-metallic Minerals, 2002(1): 36-37.
- [26] 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 C, SUN C Y, XU P Y, et al. Study on product characteristics of flake graphite under different grinding methods[J]. Carbon Technology, 2020, 39(3): 30-35.
- [27] 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, 216(4): 83-88.
- NIU M, LIU L, CHEN L, et al. Research on lamination crushing-separating technology for the protection of large flake graphite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 216(4): 83-88.
- [28] 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, 1-12. (Online).
- [29] ZHANG H X, LI H C, FENG A S, et al. Application of stirred mill to upgrading of graphite concentrate by flotation[J]. Can Metall Q, 2018;57(2): 245-51.
- [30] 龙渊, 张国旺, 肖骁, 等. 石墨再磨介质球对比试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 51-53+57.
- LONG Y, ZHANG G W, XIAO X, et al. Comparative experimental study of graphite regrinding dielectric sphere[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(5): 51-53+57.
- [31] 刘新, 张凌燕, 李向益. 黑龙江萝北某石墨矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2014, 455(5): 105-109.
- LIU X, ZHANG L Y, LI X Y. Beneficiation experiment of a graphite in Luobei of Heilongjiang province[J]. Metal Mine, 2014, 455(5): 105-109.
- [32] 梁文博, 张凌燕, 邱杨率, 等. 缅甸某地大鳞片石墨矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(6): 74-79.
- LIANG W B, ZHANG L Y, QIU Y B, et al. Experimental study on beneficiation of large flake graphite ore in a certain place in Myanmar[J]. Non-metallic Minerals, 2022, 45(6): 74-79.
- [33] 佟红格尔, 孙敬锋, 王林祥, 等. 预先选别法保护鳞片石墨选矿工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2010(6): 37-39.
- TONG H G R, SUN J F, WANG L X, et al. Study on mineral processing process of flake graphite protected by pre-selection method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2010(6): 37-39.
- [34] 岳成林. 鳞片石墨快速浮选试验研究[J]. 非金属矿, 2007(5): 40-41+59.
- YUE C L. Experimental study on rapid flotation of flake graphite[J]. Non-metallic Mineral, 2007(5): 40-41+59.
- [35] 张臻. 缅甸某大鳞片石墨矿选矿试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- ZHANG Z. Experimental study on beneficiation of a large flake graphite ore in Myanmar[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [36] 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 L M. Flotation process test of a flake graphite mine in Liaoning[J]. Modern Mining, 2013, 29(6): 94-96.
- [37] 肖伟丽. 某石墨矿提高精矿大片产率及品位的浮选工艺研究[J]. 硅谷, 2012(8): 110-111.
- XIAO W L. Study on flotation process of a graphite mine to improve the yield and grade of concentrate in large areas[J]. Silicon Valley, 2012(8): 110-111.
- [38] 屈鑫, 张凌燕, 李希庆. 保护石墨大鳞片的分级磨浮新工艺研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(2): 53-55.
- QU X, ZHANG L Y, LI X Q. Research on new grading grinding and floating process for protecting graphite large scales[J]. Non-metallic Minerals, 2015, 38(2): 53-55.
- [39] 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.
- CHENG F F, ZHANG T, YU Y H, et al. Experimental study on beneficiation of a large flake graphite ore in Madagascar[J]. Non-metallic Minerals, 2017, 40(6): 76-78.
- [40] 吉根朝, 温喜民, 李腊梅. 无捕收剂浮选石墨工艺研究[J]. 非金属矿, 1997(6): 47-49.
- JI G C, WEN X M, LI L M. Research on flotation graphite process without collector[J]. Non-metallic Mineral, 1997(6): 47-49.
- [41] 李哲. 鳞片石墨浮选特性及工艺研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2010.
- LI Z. Research on flake graphite flotation characteristics and technology[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2010.
- [42] PATIL D P, GOVINDARAJAN B, RAO T C. Technical note plant trials with the multi gravity separator for the reduction of graphite[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(9): 1127-1131.
- [43] 李向益. 含隐晶质细鳞片石墨选矿试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- LI X Y. Experimental study on mineralization of cryptocrystalline fine flake graphite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.

Research Progress on the Mechanism and technology of Protection in Graphite Separation

YI Shuang¹, ZHAO Tonglin¹, ZHENG Yechao¹, TANG Jinwen¹, GUO Siyao¹, ZHENG Sinong², MA Fangyuan¹

1. School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. School of Business Administration, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, Liaoning, China

Abstract: As an important strategic non-metallic mineral resource, graphite is widely used in national economic construction and emerging industries, among which flake graphite has become the focus of research due to its excellent surface properties and physical and chemical properties. The application value of flake graphite depends on the size and grade of flakes, so the size protection and carbon content improvement of flakes during beneficiation processing are of great significance for its application. This paper elaborates on the effects of crushing methods such as ball milling, stirring milling, vibration milling and high-pressure roller grinding on large flake crushing around flake graphite, and on this basis, summarizes the dissociation mechanism of flake graphite and its scale size protection mechanism in recent years, and puts forward the future development direction. At the same time, the research status of enhanced recovery process of large flake graphite is summarized, which provides new ideas and useful references for the processing and sorting of flake graphite minerals.

Keywords: flake graphite; flake protection; graphite; flotation

引用格式: 依爽, 赵通林, 郑业超, 唐金文, 郭思瑶, 郑思依, 马芳源. 石墨分选中鳞片保护的机制与工艺研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 165–171.

YI Shuang, ZHAO Tonglin, ZHENG Yechao, TANG Jinwen, GUO Siyao, ZHENG Sinong, MA Fangyuan. Research progress on the mechanism and technology of protection in graphite separation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 165–171.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn