

战略性非金属矿产

国内某石墨精矿球形化试验研究^{*}

刘建国^{1,2,3}, 张军^{1,2,3}, 张红英^{1,2,3}

- 1. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650;
- 2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650;
- 3. 广东省矿产资源开发及综合利用重点实验室, 广东 广州 510650

中图分类号: TD975⁺.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0028-04
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.005

摘要 粒度小于 0.2 mm 的中细粒天然石墨浮选精矿产品, 直接应用的范围有限, 价值低。但该粒级石墨可深加工成高纯球形石墨, 将具有独特的物化性质及粒度特性, 可作为电池材料、污水净化材料, 其价值显著提高, 而石墨球形化是生产高纯球形石墨的关键技术。对我国东北某地中细粒石墨浮选精矿进行了球形化试验研究, 采用系列微粉气流磨进行了粗磨、细磨、整形条件试验, 获得了适宜的加工参数, 经 5 次粗磨 8 次细磨 16 次整形生产试验可获得产率 52.73%、 $D_{50} = 15.99\ \mu\text{m}$ 、振实密度为 $1.06\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的高品质石墨球形化产品, 该产品符合 GBT-24533-2009 中 II 级改性天然石墨类锂离子电池负极材料对粒度及振实密度等要求。该工艺为类似石墨资源球形化提供了技术依据。

关键词 石墨矿; 球形化; 粗磨; 细磨; 整形

我国是世界上石墨保有储量最多的国家, 总矿储量 1.73 亿 t, 约占世界石墨总资源量的 70%。我国已探明石墨矿区 91 处, 主要有黑龙江省鸡西、勃利、穆稜、萝北, 吉林省磐石, 内蒙古自治区兴和、湖南省鲁塘、山东省南墅、陕西省银洞沟、铜峡, 广东省安定等矿床^[1,2]。虽然我国石墨资源丰富, 但大鳞片的晶质石墨少, 多数为中细粒度的晶质石墨或细粒度的隐晶质石墨^[3,4]。这些石墨资源即使经浮选将石墨固定碳品位提高到 95.0% 以上, 但因为其粒度细, 应用范围有限, 其经济价值仍很低, 因此, 加强石墨资源高值化研究意义重大^[5,6]。

天然石墨深加工产品尤其是高纯球形石墨产品(固定碳品位 99.9% 以上的球形化石墨)^[7]被作为高新材料应用到电池电极中, 使其价值倍增, 助推了新能源汽车等行业的发展^[8,9]。而石墨球形化是生产高纯球形石墨产品的关键技术, 目前, 石墨球形化的主要方法有湿法^[10]和干法, 其中以气流粉碎成套系统干

法^[11]为主, 是生产球形石墨的主流技术。同时, 浮选精矿生产的球形石墨直接作为磁种载体的磁分离污水处理技术得到广泛关注, 该技术对污水中重金属离子的高效去除具有巨大潜力。本文针对我国东北地区某地中细粒晶质高碳石墨, 进行了球形化试验, 采用 ACM 系列微粉气流磨设备获得了 $D_{50}(\mu\text{m})$ 型号为 16 的石墨球形化产品, 该产品符合 GBT-24533-2009 中 II 级改性天然石墨类锂离子电池负极材料对粒度及振实密度等的要求, 提纯后可作为新能源汽车电池、笔记本电脑电池、手机电池负极材料。该试验获得的工艺, 为我国类似石墨精矿资源的球形化奠定了技术支撑。

1 原料性质与设备

1.1 原料粒度测试

试验原料为我国东北地区固定碳品位 95.71% 的

^{*} 收稿日期: 2019-07-03
基金项目: 广东省科学院省人才发展改革试验区创建行动(2019GDASYL-0105056); 广东省科学院属骨干科研机构创新能力建设专项项目(2018GDASCX-0109)
作者简介: 刘建国(1984—), 男, 河北沧州人, 高级工程师, 主要从事有色金属、稀有金属选矿工艺研究、水处理工艺与装备研究。

某小鳞片石墨浮选精矿。由于石墨矿的粒度对球形化难易程度和效果影响大,因此,为了查明该原料的粒度情况,试验分别进行了粒度筛分分析和激光粒度仪(OMC 激光粒度仪)测试分析,结果分别见表 1 和表 2。

表 1 原料(浮选精矿)粒度筛分分析结果
Table 1 Particle size screening result of the flotation graphite concentrate

粒度/mm	产率/%	固定碳品位/%	固定碳分布率/%
+0.20	13.51	96.98	13.69
-0.20+0.15	18.46	96.11	18.54
-0.15+0.10	22.55	95.43	22.48
-0.10+0.075	14.00	95.09	13.91
-0.075+0.043	21.63	95.43	21.57
-0.043	9.85	95.34	9.81
合计	100.00	95.71	100.00

表 2 OMC 激光粒度仪测试结果
Table 2 Particle size test result by OMC laser particle analyzer

粒度	D_1	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}
μm	6.09	23.10	69.21	148.37	227.36

由表 1 结果可以知道,原料主要粒度集中在 $-0.20+0.043\text{ mm}$ 之间,其产率为 76.64%,固定碳分布率为 76.50%,其粒度为中细粒度,可以作为球形化原料;表 2 结果表明,该原料 D_{50} 为 $69.21\text{ }\mu\text{m}$,粒度较大,需要进行碎磨,同时,该原料 D_1 到 D_{99} 粒度差达到 $221.27\text{ }\mu\text{m}$,其粒度跨度大,是获得均匀粒度 D_{50} 的主要难点。

1.2 原料形貌

原料的形貌特征是影响球形化难易及球形度的主要因素,因此,试验对原料进行了扫描电镜(SEM)检测,原料放大 500 倍、1 000 倍的形貌图片见图 1。

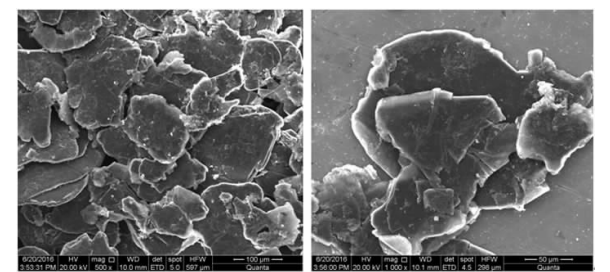


图 1 原料放大 500 倍、1 000 倍 SEM 图片
Fig. 1 500 times and 1 000 times SEM photos of the sample

由图结果可知,该矿为鳞片状石墨,其片状十分

显著,给球形化带来了困难,也将影响球形化率结果。

1.3 主要试验设备

本实验研究采用的试验设备为 ACM 系列微粉气流磨,包括粗磨、细磨、整形设备;试验用粒度分析仪为 OMC 激光粒度仪,试验用振实密度分析仪为 BT-301 单筒粉体振实密度仪。

2 试验研究

2.1 粗磨试验研究

本试验研究主要目的为获得 D_{50} 为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 的球形石墨产品。由于原料 D_{50} 为 $69.21\text{ }\mu\text{m}$,其粒度粗,若直接进行细磨,细磨效果差,对设备损坏严重。因此,原料适宜采用磨碎能力强的大腔体的 ACM-60 型气流磨进行粗磨,将原料磨碎到接近目的粒度时,再进行细磨。粗磨次数试验结果见表 3。

表 3 粗磨次数试验结果
Table 3 Particle size test result of roughing grinding

粗磨次数	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	产率/%
1	16.80	48.37	80.92	94.52
2	16.35	35.53	69.40	92.64
3	16.11	28.54	49.98	90.40
4	15.68	25.51	41.21	88.93
5	14.38	21.44	32.59	87.15
6	14.21	17.63	27.59	85.42
7	13.98	13.28	25.91	83.16

由粗磨试验结果可以知道,第 5 次粗磨产品 D_{50} 为 $21.44\text{ }\mu\text{m}$,第 6 次粗磨产品 D_{50} 为 $17.63\text{ }\mu\text{m}$,第 7 次粗磨产品 D_{50} 为 $13.28\text{ }\mu\text{m}$ 。试验目的产品 D_{50} 为 $16.0\text{ }\mu\text{m}$,考虑到粗磨产品后续将进行细磨和整形,因此,粗磨产品 D_{50} 大小应与 $16.0\text{ }\mu\text{m}$ 具有适宜差距,不应与 $16.0\text{ }\mu\text{m}$ 太接近,更不能小于 $16.0\text{ }\mu\text{m}$ 。综上所述, D_{50} 为 $21.44\text{ }\mu\text{m}$ 粗磨产品粒度适宜后续细磨和整形,因此,试验粗磨次数采用 5 次。

2.2 细磨试验研究

对 2 经 5 次粗磨获得的产品进行小腔体的 ACM-30 型气流磨细磨,用以获得与目的产品粒度接近的产品再进行整形。细磨次数试验结果见表 4。

由表 4 可知,细磨为精细化试验,以自磨为主,即起到碎磨作用又兼有整形作用,因此,细磨次数较多。其试验结果表明,第 10 细磨产品 D_{50} 已经小于目的产

品,而第 9 次细磨产品 D_{50} 与目的产品粒度接近,若再经过整形其粒度很难保证,而 8 次细磨产品 D_{50} 为 $17.15\text{ }\mu\text{m}$,与目的产品有一定差距,适宜进行整形,因此,细磨次数以 8 次为宜。

表 4 细磨次数试验结果

粗磨次数	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	对原料产率/%
1	15.54	23.34	34.58	79.08
2	14.61	21.26	30.92	75.35
3	14.35	20.54	28.21	71.08
4	13.99	19.84	27.39	69.35
5	13.74	19.09	26.61	66.23
6	13.56	18.50	25.69	64.49
7	13.77	17.86	26.82	63.35
8	13.66	17.15	26.08	62.84
9	13.59	16.56	25.81	61.08
10	13.52	15.89	25.61	60.01

2.3 整形试验研究

对经 8 次细磨获得的产品进行整形试验,整形设备为小腔体的 ACM-30 型气流磨;由于振实密度大小间接反映球形化效果,因此,在整形试验时,根据生产经验,在试验中、后段开始测定产品的振实密度,以检测每次整形产品的球形质量是否满足 GBT-24533-2009 国标要求,当球形产品 $D_{50}=16\text{ }\mu\text{m}$ 时,其振实密度应 $\geq 1.05\text{ g/cm}^3$ 。整形次数试验结果见表 5。

表 5 整形次数试验结果

整形次数	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	对原料 产率/%	振实密度 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	10.29	17.26	25.59	59.66	
2	9.83	16.52	23.81	59.59	
3	10.32	16.50	23.29	58.97	
4	10.35	16.33	23.19	58.24	
5	10.26	16.41	23.41	57.32	
6	10.17	16.49	23.50	57.05	
7	10.46	16.27	23.13	56.17	
8	10.33	16.20	22.90	56.41	0.88
9	10.64	16.49	23.33	55.76	0.90
10	10.04	16.38	23.36	55.24	0.92
11	10.16	16.16	23.16	54.71	0.95
12	10.18	16.18	22.89	54.45	0.97
13	10.53	16.17	22.82	53.97	0.99
14	10.31	16.18	22.80	53.69	1.01
15	10.27	15.91	22.33	53.16	1.03
16	10.18	15.99	22.65	52.73	1.06
17	10.24	15.73	22.51	52.41	1.06
18	10.04	15.67	22.16	52.16	1.06

由整形试验结果可以知道,在第 16 次整形产品的 D_{50} 为 $15.99\text{ }\mu\text{m}$,达到目的产品粒度,再增加整形次数,则 D_{50} 在减小,同时通过测定产品振实密度第 16 次产品的振实密度达到了 1.06 g/cm^3 ,初步判定具有

较好整形效果。因此,整形次数以 16 次为宜。

2.5 生产试验及结果

由条件试验获得了适宜加工参数,因此,依据条件试验进行了工业生产试验,生产试验流程见图 2,试验结果见表 6。

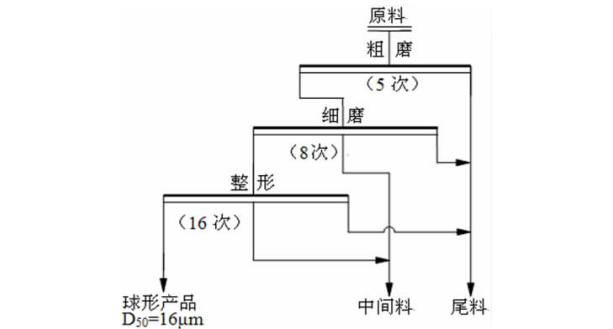


图 2 石墨球形化生产试验流程
Fig. 2 Process of the graphite sphericization preparation

表 6 生产试验结果

产品	产率/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
球形产品	52.73	10.18	15.99	22.65
中间料	7.28	6.87	11.48	15.85
尾料	39.99	3.54	6.95	9.59

由试验结果可以知道,生产试验可获得产率 52.73% 、 $D_{50}=15.99\text{ }\mu\text{m}$ 的 $D_{50}(\text{ }\mu\text{m})$ 型号为 16 的球形化产品。

试验对球形产品进行了 SEM 形貌测定,其 2 000 倍、5 000 倍图片见图 3。由形貌结果可以看到,产品球形度好,成球率高,印证了振实密度达到 1.06 g/cm^3 的球形产品整形效果好的判断。

同时,全工艺产生的中间料、尾料可进行综合利用,其中尾料主要为布袋粉尘,粒度 $< 10\text{ }\mu\text{m}$,润滑性能优越,可作为润滑添加剂综合利用^[12];中间料,粒型较好,可作为生产 $D_{50}=5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 球形产品的给料综合使用。

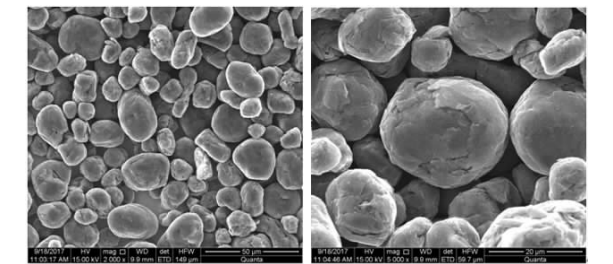


图 3 产品放大 2 000 倍、5 000 倍 SEM 图片
Fig. 3 2 000 times and 5 000 times SEM photos of spherical graphite product

3 结论

(1)我国东北某地石墨浮选精矿固定碳品位95.71%,粒度集中在 $-0.2+0.043\text{ mm}$, D_{50} 为69.21 μm ,形貌为鳞片状,该石墨矿粒度偏粗,晶型为鳞片状,球形化难度大。

(2)采用系列微粉气流磨设备对该石墨矿进行了球形化试验,条件试验确定了适宜粗磨次数为5次,细磨次数为8次,整形次数为16次,工业生产试验获得了产率52.73%、 $D_{50}=15.99\text{ }\mu\text{m}$ 的 $D_{50}(\mu\text{m})$ 型号为16的球形化产品。该产品振实密度达到 1.06 g/cm^3 ,形貌呈类马铃薯状,是高品质的石墨球形化产品,该工艺为此类石墨产品球形化提供了技术支撑。

参考文献:

- [1] 孙传尧:选矿工程师手册:第四册[M].北京:冶金工业出版社,2015.
- [2] 《选矿手册》编辑委员会:选矿手册:第八卷(第五分册)[M].冶金

工业出版社,2008.

- [3] 贺国帅,陈代雄,杨建文,等.湖南鲁塘隐晶质石墨选矿试验研究[J].矿产保护与利用,2018(5):57-61.
- [4] 翁孝卿,李洪强,程润,等.低品位隐晶质石墨浮选提纯试验研究[J].矿产综合利用,2018(5):84-88.
- [5] 马哲,李建武,安彤.中国石墨产业发展的机遇、问题与建议[J].矿产保护与利用,2018(5):2-7,13.
- [6] 王红强,熊义梅,李庆余,等.球形活性炭与球形石墨材料在非对称电容器中的应用[J].化工新型材料,2012,40(5):113-115.
- [7] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会.矿产资源综合利用手册[M].北京:科学出版社,2000.
- [8] 杨青,耿涌,孙露,等.天然石墨矿及球形石墨价值的能值核算[J].生态学杂志,2017,36(9):2592-2604.
- [9] 杜轶伦,张福良.我国石墨资源开发利用现状及供需分析[J].矿产保护与利用,2017(6):109-116.
- [10] 邓成才,张凌燕,何保罗,等.湿法制备隐晶质球形石墨的研究[J].非金属矿,2014,37(2):19-21.
- [11] 王靖,高惠民,焦玄,等.吉林某隐晶质石墨球形化整形机提纯试验研究[J].硅酸盐通报,2018,37(10):3244-3247,3255.
- [12] 王明伟,周通,张广明,等.水基石墨润滑剂制备及其应用[J].黑龙江科学,2018,9(1):52-54.

Experimental Study on Spheroidization of a Graphite Flotation Concentrate

LIU Jianguo^{1,2,3}, ZHANG Jun^{1,2,3}, ZHANG Hongying^{1,2,3}

1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
2. State Key Laboratory for Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China;
3. Guangdong Key Laboratory for Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China

Abstract: Graphite flotation concentrate with particle size under -0.2 mm is worthless. However, after spheroidization and purification, the nature graphite could be widespread used as the battery material and wastewater purification material due to its unique physicochemical characteristics and particle feature. And then the value will be improved obviously. The graphite spheroidization technology is the key technology for the production. In this paper, the graphite flotation concentrate of the test sample is from Northeast China, and the particle size of the test sample is fine. The effects of spheroidization conditional parameters such as course grinding, fine grinding and shaping using series micropowder grinding equipments were studied. The results indicates that the best course grinding stage is 5, the best fine grinding stage is 8 and the best shaping stage is 16, and the spherical graphite product of $D_{50}=15.99\text{ }\mu\text{m}$ can be got with the tap density 1.06 g/cm^3 and with the yield of 52.73%. It is according with the NG-Ⅱ technical standard of negative materials of lithium ion battery of natural graphite (GBT-24533-2009, China). The study provides technical basis for the graphite spheroidization of this kind of graphite resources.

Key words: graphite concentrate; spherical; course grinding; fine grinding; shaping

引用格式:刘建国,张军,张红英.某石墨精矿球形化试验研究[J].矿产保护与利用,2019,39(6):28-31.

Liu JG, Zhang J and Zhang HY. Experimental study on spheroidization of a graphite flotation concentrate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6):28-31.

官方网站: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn