

## 低品位隐晶质石墨浮选提纯试验研究

翁孝卿<sup>1</sup>, 李洪强<sup>1</sup>, 程润<sup>2</sup>, 王燕<sup>3</sup>, 王艳彬<sup>3</sup>

(1. 武汉大学资源与土木工程学院, 武汉 湖北 430205; 2. 重庆市綦江区安全生产监督管理局, 重庆 401420; 3. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 陕西 710000)

**摘要:** 对内蒙古某低品位隐晶质石墨进行了工艺矿物学及矿石可选性实验研究, 确定了最佳的粗选条件, 以及浮选工艺流程及药剂制度。研究结果表明, 原矿是固定碳含量仅为 53.30% 的隐晶质石墨, 属低品位土状石墨矿石, 且含有大量易于泡沫夹带的粘土脉石。选用水玻璃为抑制剂, MIBC 作为起泡剂, 乳化柴油作为捕收剂, 能较好地抑制脉石的泡沫夹带。原矿经过一次粗选四次精选中矿两次再选, 可得到固定碳含量为 84% 和 70% 以上的两种产品, 产品综合回收率为 81.12%。

**关键词:** 低品位隐晶质石墨; 工艺矿物学; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.018

中图分类号: TD975 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0084-05

石墨作为结晶的碳质矿物, 是一种用途广泛的非金属矿物<sup>[1]</sup>。石墨被广泛应用于机械、冶金、石油化工、轻工、电子、电器、国防、军工、航天等领域<sup>[2]</sup>。根据矿石中石墨的结晶形态可将石墨分成两类: 晶质石墨和隐晶质石墨<sup>[3]</sup>。隐晶质石墨晶体粒径小于 1 μm, 只有在电子显微镜下才能观察到其晶形, 通常形成颗粒状及纤维状集合体, 呈现灰黑色及黑色, 油腻状或土状(暗淡)光泽。我国的隐晶质石墨主要产自接触变质型矿床, 规模主要以中、小型为主, 占石墨总储量的 32%。截止 2011 年, 我国隐晶质石墨矿石保有储量 1190 万 t, 基础储量 2280 万 t, 资源量 3590 万 t, 平均品位 55% ~ 80%, 隐晶质石墨资源分布在湖南(储量 933 万 t)和吉林(储量 111 万 t)等 9 省<sup>[4]</sup>。

目前, 隐晶质石墨提纯方法的研究主要物理法、物理化学法及化学法。物理化学法提纯隐石墨的研究主要集中在浮选法, 较为普遍的工艺为常规浮选法, 较为新颖的工艺有擦洗-浮选<sup>[5]</sup>, 疏水絮凝-浮选<sup>[6]</sup>、选择性絮凝-浮选等<sup>[7]</sup>。近年来, 国内外

进行了不少固定碳含量大于 60% 甚至 80% 的隐石墨矿石可选性研究, 取得了良好的选别指标。然而, 针对低品位的隐石墨选矿提纯的研究却很少。本文针对某低品位隐晶质石墨开展工艺矿物学和浮选提纯实验研究, 以便确定其高效利用的药剂制度及工艺流程, 以及最终产品方案, 为低品位隐石墨开发提供参考。

## 1 矿石工艺矿物学

## 1.1 原矿的粒度及工业分析

原矿工业分析结果见表 1。

表 1 矿石的工业分析结果 /%

Table 1 The industrial analysis results of the ore

空干基水分	空干基灰分	空干基挥发分	固定碳含量
3.46	43.45	3.25	53.30

由表 1 可知, 本研究所选用矿样属低品位隐晶质石墨矿。

## 1.2 样品的矿物组成

经镜下鉴定和 X 射线衍射分析, 样品中除了

收稿日期: 2017-04-18; 改回日期: 2017-07-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(310827161012); 大学生创新创业训练计划项目(省级)(201610710147)

作者简介: 翁孝卿(1985-), 女, 讲师, 博士, 主要从事难处理资源的开发与利用, 浮选药剂开发。

隐石墨以外，主要杂质矿物是石英和绢云母，次为长石（包括钾长石和斜长石）和高岭石，其它微量矿物尚见绿泥石、方解石、黄铁矿、金红石、锆石、磷灰石和重晶石等，未发现光学性质特征明显的晶质石墨。样品中主要矿物的重量含量见表2。矿石中碳的化学物相分析结果见表3。

表2 样品中主要矿物的含量 /%

Table 2 Content of major minerals of the raw ore

隐石墨	石英	长石	绢云母	高岭石	其他
65	10	5	14	4	2

表3 矿石中碳的化学物相分析结果

Table 3 The results of chemical phase of carbon in the ore

碳相	石墨中C	碳酸盐中C	其他	合计
含量 /%	52.98	0.19	0.13	53.30
分布率 /%	99.40	0.36	0.24	100.00

由表3可知，矿石中碳主要以石墨矿物存在，分布率高达99.40%，仅含有很少量的碳酸盐。

### 1.3 主要杂质矿物及产出形式

1) 矿石中易于泡沫夹带的粘土脉石含量高。样品中较常见的杂质矿物是石英和绢云母，次为长石和高岭石<sup>[8]</sup>。其中石英和长石主要作为夹石的组成矿物出现，明显具长石石英砂岩的矿物组合和结构构造特征，部分与绢云母及高岭石等粘土质矿物一起构成微细粒隐石墨的嵌布基底或呈微细的包裹体散布在隐石墨中。

2) 隐石墨与脉石共生关系复杂。绢云母和高岭石的产出形式相对较为复杂，除少量作为长石的次生蚀变产物沿钾长石或斜长石表面及粒间交代分布外，多呈细脉状集合体与隐石墨混杂交生，尤其是在贫隐石墨的部位，绢云母的含量特别富集。由于以绢云母为代表的杂质矿物与隐石墨的嵌布关系十分复杂，分选过程中部分将不可避免的随同隐石墨一起进入精矿，这也是造成隐石墨浮选精矿中灰分（SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>O等杂质组分）含量偏高的主要原因。

## 2 试验方法

由于石墨在浮选的过程中脉石泡沫夹带严重；加之其密度较金属矿石低，约为2.1 g/cm<sup>3</sup>，因而，试验过程中选取浮选矿浆的浓度为10%。磨矿设备采用ZJM-20周期式搅拌球磨机，浮选采用1.5 L

的XFD单槽浮选机。按粗选条件试验流程见图1，分别进行了磨矿细度试验，粗选捕收剂的种类及用量，粗选起泡剂的对比及用量试验，粗选水玻璃用量试验。

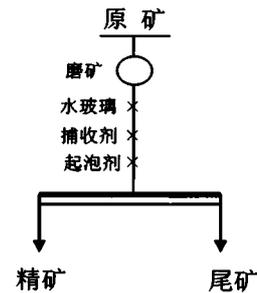


图1 粗选试验流程

Fig. 1 Roughing flotation test process

## 3 结果与讨论

### 3.1 磨矿细度试验

为了使矿石充分解离又不至于过磨，在捕收剂乳化煤油的用量为7667 g/t，起泡剂2#油用量1000 g/t，进行最佳的磨矿细度确定试验，磨矿细度与精矿固定碳含量及回收率的关系见图2。

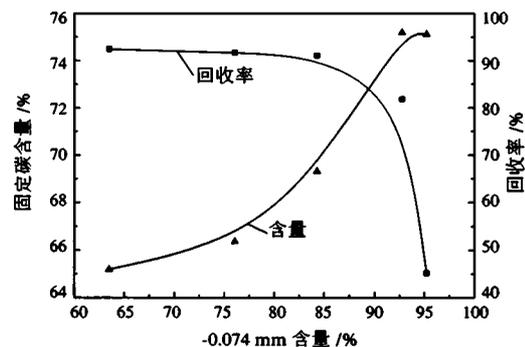


图2 磨矿细度与精矿固定碳含量及回收率的关系

Fig. 2 The effect of grinding fineness on fixed carbon content and recovery of concentrate

从图2可以看出，随着磨矿细度的提高，石墨与脉石矿物间解离度逐步提高，浮选精矿的固定碳含量不断增高。当磨矿细度从-0.074 mm 63%提高到-0.074 mm 90%，固定碳含量从65.18%大幅提高到75.19%。当磨矿细度从-0.074 mm 90%继续提高，虽然矿物间解离关系得到进一步改善，但细度的提高加剧了脉石的泡沫夹带，导致精矿固定碳含量变化趋缓，当磨矿细度为-0.074 mm 95%时，精矿固定碳含量维持在75%左右。磨矿细度的提高，导致颗粒的比表面积急剧增大，浮选所需的

药剂用量相应提高。当捕收剂的用量固定在 7667 g/t 时，精矿的回收率从 -0.074 mm 60% 时的 92%，大幅下降到 -0.074 mm 93% 时的 45%。综合考虑精矿品位及回收率，确定磨矿细度为 -0.074 mm 92%。

### 3.2 捕收剂种类及用量试验

#### 3.2.1 捕收剂对比试验

选择乳化煤油和乳化柴油进行对比试验。磨矿细度为 -0.074 mm 92%，捕收剂用量为 3000 g/t，起泡剂 MIBC 的用量为 600 g/t，试验结果见表 4。

表 4 捕收剂对比试验结果

Table 4 The result of comparison test of flotation collectors

捕收剂种类	产品	产率 /%	灰分 /%	固定碳含量 /%	回收率 /%
柴油	精矿	21.45	21.01	75.99	30.41
	尾矿	78.55	49.52	47.48	69.59
煤油	原矿	100.00	43.40	53.60	100.00
	精矿	15.93	20.98	76.02	22.20
煤油	尾矿	85.07	47.11	49.89	77.80
		100.00	43.42	54.55	100.00

从表 4 中可以看出，两种药剂的浮选精矿固定碳含量在 76% 左右。柴油捕收力较煤油要强。柴油作捕收剂时，其精矿的回收率为 30.41%；而用煤油作捕收剂时，精矿回收率仅 22.20%。柴油较煤油更适合做隐石墨浮选捕收剂。

#### 3.2.2 粗选乳化柴油用量试验

磨矿细度和起泡剂用量不变，进行粗选捕收剂用量试验。试验结果见图 3。

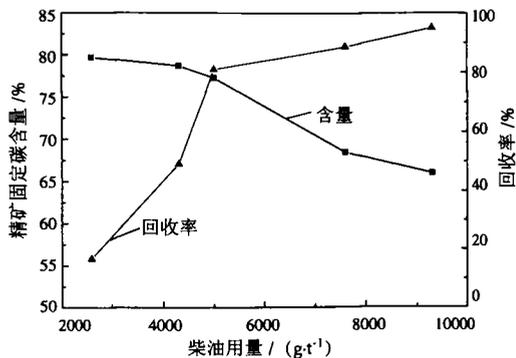


图 3 粗选捕收剂用量对浮选指标的影响

Fig. 3 The effect of collector dosage on the flotation performance

从图 3 可以发现，随着捕收剂用量逐渐增大，连生体的上浮量逐渐增大，导致粗选精矿的固定碳含量从 79% 降低到 66%，但此时碳的回收率却急剧上升，由 16% 升高到 95%；考虑粗选抛尾及回收率，选择粗选捕收剂用量为 6000 g/t 左右。

### 3.3 水玻璃对指标的影响

粗选捕收剂乳化柴油用量为 5000 g/t，起泡剂 2# 油为 1000 g/t；进行水玻璃的用量试验，试验结果见图 4。

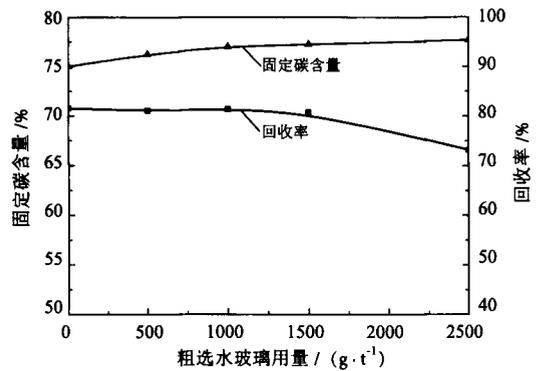


图 4 粗选抑制剂用量对浮选指标的影响

Fig. 4 The effect of depressant dosage on flotation performance

从图 4 可以看出，添加水玻璃，对硅酸盐脉石如石英、绢云母等产生抑制作用，固定碳含量从未添加时的 75.02% 逐渐提高到 77.68%。当添加量超过 1500 g/t 时，水玻璃对隐石墨有抑制作用，当水玻璃用量从 1500 g/t 提高到 2500 g/t 时，隐石墨的回收率从 80.72% 显著降低到 73.18%。因而，粗选水玻璃的用量控制在 1500g/t 较适宜。

### 3.4 起泡剂对比试验

不同种类的起泡剂在泡沫性质上有很大的差异，2# 油泡沫较粘，可以得到较高的回收率；而 MIBC 泡沫脆，浮选精矿的固定碳含量较高。隐晶质石墨浮选一般需要细磨才得以使有用矿物和脉石矿物解离，当矿石细磨浮选时，用 2# 油可能导致泡沫夹带厉害，所以选择 MIBC 进行起泡剂对比试验。试验结果见表 5。

表5 起泡剂对比试验结果

Table 5 The result of the comparison test of flotation frother

起泡剂 / (g·t <sup>-1</sup> )	产品	产率 / %	灰分 / %	固定碳含量 / %	回收率 / %
2# 油 1000	精矿	53.6	18.03	78.97	79.76
	尾矿	46.4	73.85	23.15	20.24
	原矿	100	43.93	53.07	100.00
MIBC 500	精矿	51.87	16.23	80.77	78.53
	尾矿	48.13	73.2	23.80	21.47
	原矿	100	43.65	53.35	100.00

从起泡剂对比试验结果可以看出，在精矿产率接近的情况下，MIBC的用量为500 g/t，2#油的用量为1000 g/t，可见，MIBC的用量相对于2#油要少。从精矿固定碳含量来看，MIBC形成的泡沫中脉石的泡沫夹带相对较弱，从而，MIBC的粗选精矿的固定碳较2#油高1.8%。因此，选择MIBC作为隐石墨的浮选起泡剂，效果更好。

### 3.5 一段磨矿-浮选全流程试验

基于隐石墨浮选过程中，脉石的泡沫夹带导致浮选选择性低的问题<sup>[9]</sup>，结合粗选工艺及药剂制度试验结果，确定低品位隐石墨浮选提纯的工艺流程及药剂制度见图5。在一段磨矿-浮选流程中，选择粗选尾和第一次精选尾矿合并直接抛尾；第一次精选精矿再经过三次精选得到固定碳含量为80%的最终精矿，第二、三、四次精选的中矿集中再选，得到固定碳含量为70%。

经过一次粗选四次精选中矿两次再选可得到产率40.42%固定碳含量为84.70%左右的产品，其挥发分为3.25%，满足牌号W80的技术要求，该部分回收率为67.83%；及产率9.44%固定碳含量为71.60%的石墨产品，其挥发分为3.45%，满足牌号W70的技术要求，回收率为13.39%；总回收率为81.22%。尾矿I和尾矿II合并得到总尾矿，总尾矿的固定碳含量为18.78%，热值在1150大卡/kg，可作为煤矸石产品出售。推荐产品方案见表6。

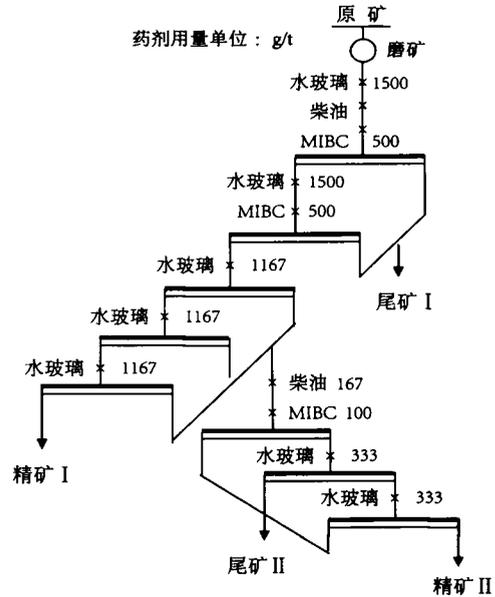


图5 一段磨矿-浮选流程及药剂制度

Fig. 5 One-stage grinding- flotation process and reagent system

表6 一段磨矿-浮选产品方案

Table 6 One-stage grinding- flotation process and reagent scheme

产品	产率 / %	固定碳含量 / %	回收率 / %	符合的产品标准	用途
精矿 I	40.42	84.70	67.83	W80	作为铸造材料、耐火材料、染料、电极糊等原料
精矿 II	9.44	71.60	13.39	W70	
精矿合计	49.52		81.12		
总尾矿 (尾矿 I + 尾矿 II)	50.48	18.90	18.78		煤矸石 (砖厂用)

备注：依据 GB3519-2008-T 微晶石墨产品技术要求

## 4 结论

(1) 工艺矿物学研究表明：矿石中易于泡沫夹带的粘土脉石（绢云母、高岭石）含量高达18%；以绢云母为代表的杂质矿物与隐石墨的嵌布关系十分复杂，分选过程中部分将不可避免的随同隐石墨一起进入精矿，造成隐石墨浮选精矿中灰分含量偏高。

(2) 粗选条件试验表明，磨矿细度为-0.074 mm 92.76%，选用水玻璃为抑制剂，MIBC作为起泡剂，

乳化柴油作为捕收剂，浮选效果较好。

(3) 采用一次粗选四次精选中矿两次再选的流程，可得到产率 40.42% 固定碳含量为 84.70% 满足牌号 W80 要求的产品，该部分回收率为 67.83%；及产率 9.44% 固定碳含量为 71.60% 满足牌号 W70 要求的产品，回收率为 13.39%；总回收率为 81.22%。

### 参考文献：

- [1] 李湘洲. 石墨材料的开发应用与发展趋势 [J]. 新型碳材料, 1993, 31(1): 21-25.
- [2] 崔源声, 李辉, 徐德龙. 世界天然石墨生产、消费与国际贸易 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(4):48-51.
- [3] 李圣华. 炭和石墨制品 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [4] 尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状 [J]. 国土资源情报, 2011, (6): 29-32.
- [5] Lu X, Forssberg E. Flotation selectivity and upgrading of Woxna fine graphite concentrate[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(11):1541-1543.
- [6] 卢文光, 王祖讷. 一种选别隐晶质石墨的新方法 [J]. 非金属矿, 1994(1):17-18.
- [7] 徐淘. 隐晶质石墨选择性絮凝分选初探 [J]. 非金属矿, 1988, (1): 30-32.
- [8] Li H, Ou L, Feng Q, et al. Recovery mechanisms of sericite in microcrystalline graphite flotation[J]. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2015, 51(2):387-400.
- [9] Li H, Feng Q, Yang S, et al. The entrainment behaviour of sericite in microcrystalline graphite flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127:1-9.

## Study on the Purification of a low-grade Microcrystalline Graphite by Flotation

Weng Xiaoqing<sup>1</sup>, Li Hongqiang<sup>1</sup>, Cheng Run<sup>2</sup>, Wang Yan<sup>3</sup>, Wang Yanbin<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China

2. Chongqing Municipal Qijiang District Administration of Work Safety, Chongqing, China

3. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi, China)

**Abstract:** The process mineralogy and flotation tests of a microcrystalline graphite ore from Inner Mongolia were carefully studied. The optimum roughing conditions and flow-sheet were determined. The results indicated that the ore is a microcrystalline graphite with a fixed carbon content of only 53.30%, which is a low-grade earth-like graphite ore and contains a large amount of clay gangue which is easy to be recovered by foam entrainment. When water glass was used as depressant, MIBC was used as frother, emulsified kerosene was used as collector, the froth entrainment of clay can be reduced. When the ore was separated through flotation flow-sheet of one roughing-four cleanings combined with two scavenging of the middling, two products of fixed carbon more than 84% and 70% can be obtained, the comprehensive recovery of products was 81.12%.

**Keywords:** Low-grade microcrystalline graphite; Process mineralogy; Flotation process