

黑龙江某晶质石墨风化样分选实验

李亚, 初静波, 王英凯, 张旭, 牛艳萍

(黑龙江省地质矿产实验测试研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 黑龙江某石墨矿属于晶质石墨矿石, 原矿固定碳含量 9.3%。通过对该地区鳞片石墨矿进行选矿实验研究, 得出适宜的浮选条件为: 粗选磨矿细度为 $-75\ \mu\text{m}$ 60% 的条件下, 煤油用量为 52 g/t, 2[#] 油用量为 56 g/t。进行一段粗选两段扫选、粗精矿五段再磨六段精选, 中矿循序返回的闭路实验流程, 最终获得产率 9.19%, 固定碳品位 94.08%, 回收率 94.82% 的石墨精矿产品, 为该地区石墨资源的开发利用提供了技术依据。

关键词: 石墨; 风化带; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.006

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0039-05

石墨具有多种优良的理化特性, 随着石墨科技发展, 石墨烯等新材料的研制与应用日新月异, 而天然石墨是批量化生产石墨烯的廉价原料^[1]。石墨根据结晶形态不同分为晶质石墨和隐晶质石墨^[2], 截至 2013 年, 全球已探明的天然石墨储量约 1.3 亿 t^[3]。石墨矿是黑龙江省最具优势的非金属矿产资源, 黑龙江东部石墨矿区晶质石墨储量巨大, 鳞片状态类型多样, 品质差异较大。风化蚀变带中矿石因风化使得矿物组成更为复杂, 易对选矿实验产生不利影响^[4], 造成石墨矿物资源的浪费。针对风化带矿石样品的实验研究, 对同类型石墨矿的选矿提纯有一定参考意义。

1 矿石性质

实验矿样取自黑龙江某晶质石墨矿风化带, 矿石矿物组成有石墨、磁铁矿、石英、长石、白云母(绢云母)、绿泥石等。矿石中固定碳含量为 9.3%。石墨粒度一般大于 0.1 mm, 粒度较粗, 且多呈自形片状, 晶形较好, 石墨层间包裹有少量的白云母等杂质矿物主要矿物成分见表 1。

表 1 主要矿物组成

Table 1 Main mineral composition									
矿物名称	固定碳	石英	斜长石	白云母	绿泥石	钾长石	粘土矿物	磁铁矿	其他
含量/%	9.3	38.4	9.5	23.5	9.7	4.7	3.2	1.6	0.1

2 浮选条件实验

浮选是石墨矿常用的选别方法。实验拟采用煤油作为捕收剂, 2[#] 油作为起泡剂。该矿样原矿硫含量偏低, 仅为 0.02%, 因此调整剂方面未选用常用的氧化钙。探索性实验中, 有针对地对原矿中白云母等杂质选用六偏磷酸钠作为调整抑制剂, 并做了用量实验, 结果表明加入不同浓度的六偏磷酸钠, 对精矿品位和回收率并没有明显影响, 不加入调整剂也可以得到较为理想的粗精矿指标。

2.1 磨矿细度实验

在磨矿浓度为 50%、煤油用量为 93 g/t、2[#] 油用量为 112 g/t 的条件下, 采用一次粗选流程, 分别针对 $-75\ \mu\text{m}$ 50%~90% 区间五个不同磨矿细度进行对比实验, 实验结果见图 1。

收稿日期: 2020-07-01

作者简介: 李亚 (1967-), 男, 高级工程师, 主要从事地质矿产实验测试领域。

通信作者: 初静波 (1984-), 男, 高级工程师, 主要从事矿物加工及矿产综合利用研究工作。

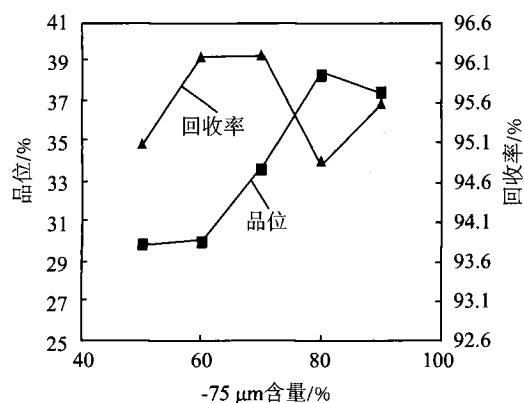


图1 磨矿细度对浮选指标的影响

Fig.1 Influence of grinding fineness on flotation index

由图1可知,随着原矿-75 μm含量的提高,粗精矿产品固定碳含量呈上升趋势,当磨矿细度为-75 μm 60%时,粗选回收率达到96.20%。

鳞片石墨指+0.15 mm的鳞片状石墨。在石墨浮选过程中应特别注意鳞片石墨的保护,即在保证精矿品位要求的同时还要尽量提高大鳞片石墨的产率^[5]。

为考查磨矿细度-75 μm 60%粗精矿中+石墨鳞片含量,将粗精矿用盐酸、氢氟酸浸取、洗涤,至重量恒定后,实体镜下检查纯度达到99%,测定+0.095 mm、+0.15 mm筛上鳞片石墨固定碳含量,并与-2 mm原矿酸浸结果对比,对比结果见表2。

表2 原矿与粗精矿酸浸实验结果

Table 2 Test results of acid leaching of raw ore and coarse concentrate

产品名称	粒级/mm	产率/%	固定碳品位/%	分布率/%
原矿 (-2 mm)	+0.15	2.69	94.36	27.26
	-0.15+0.095	0.67	94.82	6.83
	-0.095	96.64	-	-
	合计	100.00	9.31	100.00
粗精矿 (-75 μm 60% 条件浮选)	+0.15	2.63	95.32	26.92
	-0.15+0.095	0.57	95.7	5.82
	-0.095	96.81	-	-
	合计	100.00	9.31	100.00

酸浸实验测试结果表明,-75 μm 60%粗精矿相比-2 mm原矿中+0.095 mm石墨鳞片品位有所提高,回收率仅略有下降。石墨选矿提高精矿质量的常规途径为多磨多选以保护大鳞片石墨,因此,暂定磨矿细度-75 μm 60%为后续实验所用磨矿细度条件。

2.2 捕收剂及起泡剂用量实验

在磨矿细度-75 μm 60%、2[#]油用量为112 g/t的条件下,考查捕收剂用量的改变对粗精矿指标的影响,实验结果见图2。

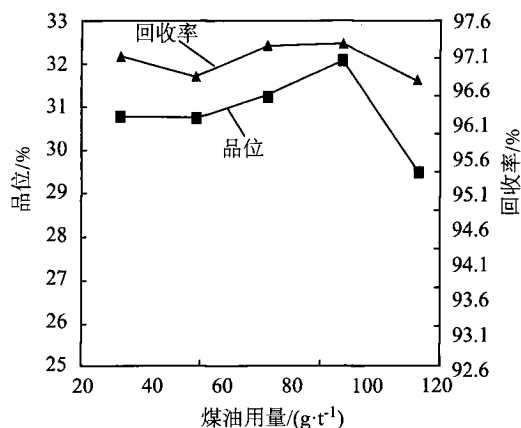
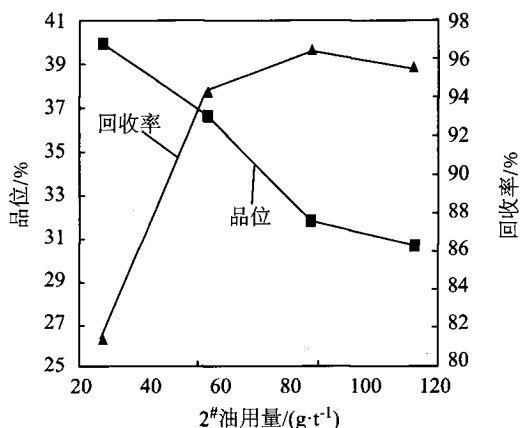


图2 捕收剂用量对浮选指标的影响

Fig.2 Influence of the amount of collector on the flotation index

图2表明,随煤油用量的增加,精矿固定碳回收率并未出现较大的变化,粗精矿品位介于29.5%~32%之间变化,精矿产率为30%左右。

石墨浮选常根据浮选现象及指标同时调整捕收剂与起泡剂用量。2[#]油是常用的起泡剂,起泡性强,能生成大小均匀、粘度中等和稳定性合适的气泡,在石墨浮选中采用,常有较好的分选效果。在相同的磨矿细度条件下,煤油用量为52 g/t的条件下,考查2[#]油对浮选指标的影响,实验结果见图3。

图3 2[#]油用量对浮选指标的影响Fig.3 Influence of 2[#] oil consumption on flotation index

从图3结果看,随着起泡剂用量增加,精矿回收率也逐渐增加,但同时精矿固定碳品位也在

下降。综合考虑，煤油与2[#]油用量为分别有31 g/t和112 g/t、52 g/t和56 g/t两种组合，品位及回收率指标相当，对应粗精矿产率分别为29.08%和23.74%，从粗精矿产率角度分析，较少的起泡剂用量条件有利于降低再磨精选压力，因此选定煤油用量为52 g/t、2[#]油用量56 g/t为后续实验条件。

2.3 一次再磨时间实验

石墨粒度主要分布于+0.1mm，约占总石墨量的78%，且与周围矿物接触平直，有利于其选矿初步富集。部分石墨层间包裹有杂质，对矿石精矿品位会有一定影响，进行多次精矿再磨浮选工艺有利于提高精矿品位。实验采用前述实验条件粗精矿作为入选矿物，经过一次再磨一次粗选三次精选，考查再磨时间（再磨细度）对精矿指标的影响，实验结果见图4。

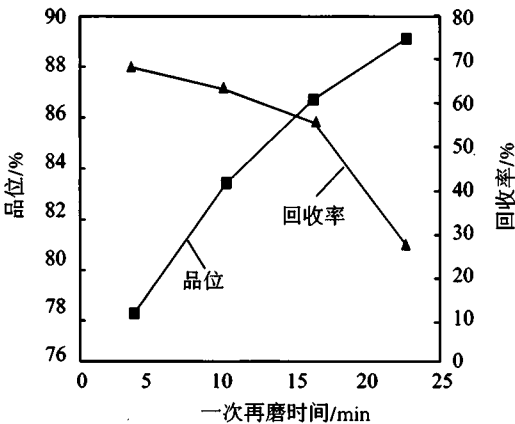


图4 一次再磨时间对浮选指标的影响

Fi.4 Influence of the regrind time on the flotation index

从图4结果可以看出，通过精矿再磨过程，精矿品位有了明显的提高，石墨精矿需要延长再磨时间，以达到合适的浮选粒度。一次再磨10 min后，再磨细度达到-75 μm 76.96%时，精选后精矿品位达到83.28%，作业回收率为62.64%，指标较为理想，选择此条件进行后续开路实验，同时增加再磨次数。

3 流程实验

3.1 开路流程实验

因石墨特有的结构特点，通常需采用多段磨

矿选别作业^[6-9]，通过反复精选清洗富集，从而分段剥离层状石墨，以期获得大鳞片、高品位精矿产品。根据原矿多元素分析及矿物组成研究，参考探索性实验与条件实验，并借鉴国内类似矿种选矿经验及理论研究，确定了一段粗磨一段粗选两段扫选，粗精矿经过五段再磨六段精选的开路实验流程。

表3 开路流程实验结果

Table 3 Experimental results of open circuit process

产品名称	产率/%	固定碳品位/%	固定碳回收率/%
精矿	1.67	94.66	16.76
中矿8	1.18	94.1	11.73
中矿7	1.53	90.19	14.61
中矿6	1.53	85.43	13.78
中矿5	1.58	66.64	11.15
中矿4	2.18	25.89	5.98
中矿3	13.05	13.88	19.16
中矿2	4.28	6.84	3.1
中矿1	1.52	4.44	0.71
尾矿	71.48	0.4	3.02
原矿	100.00	9.45	100.00

由表3结果可知，固定碳含量为9.45%的实验样品，通过开路实验，精矿固定碳品位为94.66%。经各中矿产品分析，闭路流程选用循序返回流程即可达到较好的中矿循环入选品位，以保证理想的精矿产品回收率。

3.2 闭路流程实验及产品分析

通过条件实验及开路实验，确定了阶段磨矿阶段选别流程。在粗选磨矿细度为-75 μm 60%的条件下，进行一段粗选两段扫选、粗精矿五段再磨六段精选，中矿循序返回的闭路实验流程，闭路实验结果见表4。

表4 闭路实验结果统计

Table 4 Statistics results of closed-circuit test

产品名称	产率/%	固定碳品位/%	固定碳回收率/%
精矿	9.19	94.08	94.82
尾矿	90.81	0.52	5.18
原矿	100.00	9.11	100.00

对闭路流程精矿产品进行粒度分析，分别考查+0.15 mm、-0.15+0.095 mm、-0.095+0.045 mm、-0.045 mm各粒级固定碳指标，分析结果见表5。

表5 精矿产品粒度分析
Table 5 Granularity analysis of concentrate products

粒级/mm	产率/%		固定碳品位/%		挥发分/%	固定碳分布率/%	
	个别	正累计	个别	正累计		个别	正累计
+0.15	9.92	-	96.12	-	0.91	10.11	-
-0.15+0.095	10.13	20.05	95.60	95.86	0.70	10.27	20.38
-0.095+0.045	40.05	60.10	95.28	95.47	0.68	40.46	60.84
-0.045	39.90	100.00	92.59	94.32	0.97	39.16	100.00
合计	100.00	-	94.32	-	0.82	100.00	-

粒度分析结果表明,各粒级品位随着粒度减少而降低,+0.045 mm 石墨均达到高碳石墨精矿指标。+0.15 mm 鳞片石墨固定碳品位 96.12%,分布率 10.11%,+0.15 mm 大鳞片保护率 37.09%。

尾矿粒度分析及镜下检查结果表明,石墨在尾矿中主要损失于 -0.042 mm 细粒级,绝大部分与脉石矿物连体或被脉石矿物包裹,单体含量极低。

4 结 论

(1) 实验矿样取自黑龙江某晶质石墨矿风化带,矿石中石墨含量为 9.3%,是主要的有用矿物。石墨粒度一般大于 0.1 mm,粒度较粗,且多呈自形片状,晶形较好,石墨层间包裹有少量的白云母等杂质矿物。

(2) 在粗选磨矿细度为 -0.075 mm 60% 的条件下,确定了一段粗选两段扫选、粗精矿五段再磨六段精选,中矿循序返回的闭路实验流程,最终获得产率 9.19%,固定碳品位 94.08%,回收率 94.82% 的石墨精矿产品。为该地区石墨资源的地质评价及高效节约利用提供参考依据。

参考文献:

- [1] 鲜海洋,彭同江,孙红娟,等.我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征[J].矿物学报,2015,35(3): 396-405.
- XIAN H Y, PENG T J, SUN H J, et al. The mineralogical characteristics of graphite in some typical graphite mines in my country [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(3): 396-405.
- [2] 张福良,殷腾飞,周楠,等.我国石墨资源开发利用现状及优化路径选择[J].炭素技术,2013(6): 31-35.

ZHANG F L, YIN T F, ZHOU N, et al. The status quo of the development and utilization of graphite resources in my country and the selection of optimal paths [J]. Carbon Technology, 2013(6): 31-35.

[3] 李超,王登红,赵鸿,等.中国石墨矿床成矿规律概要[J].矿床地质,2015,34(6): 1223-1236.

LI C, WANG D H, ZHAO H, et al. A summary of the metallogenic laws of graphite deposits in China [J]. Geology of Mineral Deposits, 2015, 34(6): 1223-1236.

[4] 马彩凤,彭同江,孙红娟,等.萝北云山石墨矿床风化带中石墨矿物的矿物学特征[J].矿产保护与利用,2018(5): 40-44.

MA C F, PENG T J, SUN H J, et al. The mineralogical characteristics of graphite ore in the weathered zone of the Luobei Yunshan graphite deposit [J]. Mineral Resources Conservation and Utilization, 2018(5): 40-44.

[5] 龙渊,张国旺,李自强,等.保护石墨大鳞片的工艺研究进展[J].中国非金属矿工业导刊,2013(2): 44-47.

LONG Y, ZHANG G W, LI Z Q, et al. Research progress on the process of protecting large graphite flakes [J]. China Non-Metallic Mineral Industry Guide, 2013(2): 44-47.

[6] 刘新,张凌燕,李向益,等.黑龙江萝北某石墨矿石选矿试验[J].金属矿山,2014(5): 105-109.

LIU X, ZHANG L Y, LI X Y, et al. Beneficiation experiment of a graphite ore in Luobei, Heilongjiang [J]. Metal Mine, 2014(5): 105-109.

[7] 杨建文.湖南某低品位细粒鳞片石墨选矿试验研究[J].矿山机械,2018,46(4): 47-51.

YANG J W. Experimental study on the beneficiation of a low-grade fine-grained flake graphite in Hunan [J]. Mining Machinery, 2018,46(4): 47-51.

[8] 邹蔚蔚.某低品位风化石墨选别实践[J].矿产保护与利用,2011(4): 41-44.

ZOU W W. The sorting practice of a certain low-grade weathered graphite [J]. Mineral Resources Protection and Utilization, 2011 (4): 41-44.

[9] 张韬,程飞飞,于阳辉.内蒙古某低品位大鳞片石墨矿选矿试验研究[J].矿产综合利用,2019 (1): 57-60.

ZHANG T, CHENG F F, YU Y H. Experimental research on beneficiation of a low-grade and large flake graphite ore in inner mongolia [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1): 57-60.

(下转至 16 页)

Comprehensive Recovery Technology of a Lead-Zinc Ore

Liao Shijin^{1,2}, He Yuliang^{1,2}, Yue Guoli¹, Fu Shaoying¹

(1.Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou, Henan,China; 2.Henan Key Laboratory of Metal Mineralization Geological Process and Resource Utilization, Zhengzhou, Henan,China)

Abstract: In order to achieve the efficient separation of lead, zinc and sulfur from a lead-zinc complex refractory ore in Tibet, The conditional test of the useful components of the ore sample is carried out by adopting the preferential flotation technological process, By grinding fineness-74 μm content 80% , Using ethylthionitrogen + ammonium butylammonium black medicine as a collector, Appropriate amount of lime + sodium sulfate as activating agent, The flotation time is 4.5 min, The satisfactory recovery rate of Lead products was obtained; For lead flotation tailings, lime is used as the depressant and Ph regulator of (magnetic) pyrite, Cupric sulfate as activating agent, Butyl xanthate as a collector, High recovery of zinc was achieved by flotation; Sulfuric acid was used as activating agent and Butyl xanthate was used as collector in sulfur roughing test. The recovery of Pb, Zn and S from lead concentrate is 90.09% , 80.58% and 47.49% respectively. From the final concentrate products, it can be seen that better lead, zinc and sulfur concentrate indexes can be obtained by adopting the technology of sequential return of lead ore-zinc flotation-magnetic separation of zinc concentrate.

Keywords: Lead-zinc Ore; Preferential flotation; High Efficiency Separation; Comprehensive recovery

////////////////////////////////////
(上接 42 页)

Experimental Study on Separation of Weathering Flake Graphite Ore in Heilongjiang Province

Li Ya, Chu Jingbo, Wang Yingkai, Zhang Xu, Niu Yanping

(Research Center of Experimental Testing for Geology and Minerals of Heilongjiang, Harbin, Heilongjiang,China)

Abstract: The graphite ore from Heilongjiang to flake graphite ore, with fixed carbon content of 9.3%. A beneficiation test of graphite ore from local area was studied and concluded the best rougher flotation conditions: fineness of rougher grinding accounted 60% of -75 μm , the dosage of kerosene is 52 g/t, the dosage of alpha-terpineol is 56 g/t. An open and closed trial was conducted by five-times-regrinding and six-times-cleaning on the basic of the best rougher flotation conditions. Finally, the flow can obtain the graphite concentrate with the fixed carbon content of 94.08% and the recovery rate of 94.82%, providing a technical basis for explosion of graphite resources in the local.

Keywords: Graphite; Weathered alteration zone; Flotatio