

石墨选矿现状

王 韩 生

(地矿部郑州矿产综合利用研究所)

摘要 本文就全国石墨生产现状、选矿方法、存在的问题及前景进行了分析,提出依靠科学进步,加强选矿新工艺研究,在适当增加产量的同时,发展产品的深加工是我国石墨生产发展的方针。

一、我国石墨生产现状

1987 年以来,由于石墨价格暴涨,出口

量增加,全国形成一股石墨生产热,老矿山力求扩产,新建矿山争先上马。由于石墨产量增

矿石经电选,不需浮选。矿石经辊式,高速锤式和气流粉碎机三次粉碎,得到超细滑石粉。古舍欧公司的滑石原矿块度为 $300\mu\text{m}$,经重型和轻型锤碎机两次破碎,再进雷蒙机粉碎,得到 $-44\mu\text{m}$ 的滑石粉;部分滑石粉用扁平式气流粉碎机进行超细粉碎,得到 $-5\mu\text{m}$ 的产品,主要应用于化妆品、陶瓷、塑料和油漆行业。

加拿大斯蒂特莱(Steetly)滑石公司采用气流粉碎机生产滑石超细粉,年产达 25000t。平均粒经 $5.5\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 的产品用作陶瓷和塑料的填料以及橡胶的分散剂。平均粒度为 $2.2\mu\text{m}$ 的两种滑石产品分别作造纸树脂控制剂和用于油漆工业。

土耳其伊兹密尔(Izmir)滑石矿也用气流粉碎机,年产 7000t 超细滑石粉,产品粒度分别为 $20\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 。

巴西、奥地利、芬兰等国有生产超细滑石粉的报导。我国一般用扁平式气流粉碎机生产超细滑石粉。

四、结 语

滑石粉经气流粉碎 可获得 $-5\mu\text{m}$ 的超

细成品,而且粒级分布狭窄,颗粒表面光滑、规整,超细滑石粉比表面积大,当粒度为 $40\mu\text{m}$ 时,比表面积为 $2.32\text{m}^2/\text{g}$,如磨到 $2\mu\text{m}$ 时为 $49.03\text{m}^2/\text{g}$ 。所以超细滑石粉颗粒活性大,分散性好,吸附能力强。当它用作不同功能性填料时,能增加光学性能和流变性;防止各种混合物的偏析和结块现象;提高塑料制品的补强性等等。总之,超细滑石粉比一般滑石粉用途更广泛。

滑石超细粉碎设备主要有对喷式、扁平式、综合式和循环管式气流粉碎机四种。其它如湿式塔式磨机、高速砂磨机以及立式磨机与二级吊篮式空气分级机构成闭路也可进行滑石超细粉碎。滑石气流粉碎机结构简单,体积小,加工维修方便,产物质量好,能量利用率高。其缺点是辅助设备多,投资大、能耗高、噪声大等。

滑石超细粉碎是滑石深加工的主要方向之一,是滑石应用工业不断发展的需要。我国是滑石生产和出口大国,滑石的超细粉碎有着广阔的发展前景。

参考文献(略)

长过快,目前已形成供过于求,国际市场基本饱和,许多石墨生产企业面临倒闭。

我国石墨产品主要以中碳石墨为主,其次是部分深加工产品,如高碳石墨、微粉石墨等。石墨产品主要有石墨坩埚、膨胀石墨、热解石墨、石墨密封材料、电极、电刷和胶体石墨等。近年来,石墨制品研制步伐加快,一批新产品相继问世,如南墅石墨矿研制的 GRT 节能减磨添加剂和 RGM 石油热采封隔器高温密封件及北墅石墨矿开发的核纯天然石墨等新产品,均填补了国内空白,且达到国际同类产品的先进水平。

二、我国石墨储量、产量及前景

我国石墨资源丰富,种类齐全,品位中等,质佳易选;且开采简单,运输方便,对发展石墨生产极为有利。我国石墨产量每年以 5% 左右速度增长。1987 年产量 29.66 万 t (其中晶质石墨 12.85 万 t、非晶质石墨 16.81 万 t)。1988 年已达 35.57 万 t (其中晶质石墨 13.08 万 t、非晶质石墨 22.49 万 t),出口量为 11 万 t (其中晶质石墨 8.8 万 t、非晶质石墨 2.2 万 t),占世界贸易量 43% 左右。1989 年产量约 35 万 t,出品量为 16.6 万 t,占世界贸易量 50% 以上,其中晶质石墨 12 万 t,占世界贸易量的 60%。1990 年产量约 40 万 t。在我国非金属矿出口产品中,仅次于菱镁矿、萤石、铝矾土居第四位。

鳞片石墨的高、中、低碳产品比例,据重点企业统计资料,1985 年为 34 : 100 : 61,大体上为 1 : 3 : 2。即以中碳为主,但近几年高碳增长速度较快。

我国石墨消费结构,镁碳砖用石墨增长较快,1990 年需要量为 8 万 t 左右,预计 2000 年将达到 14 万 t。膨胀石墨随着石墨密封材料制品在化工、冶金、石油、汽车制造等工业部门的广泛应用,产量必将有所增加,1990 年产量为 3500t,其中出口约 800t,预计

2000 年将达到 2 万 t,其中出口约 6000t。胶体石墨主要有煅造石墨乳、显象管石墨乳、拉丝石墨乳等。预计到 2000 年产量可达 3750t,市场情况较好。

三、石墨选矿

石墨是属于可浮性较好的非金属矿物,由于用途对产品的不同要求,与金属矿选矿相比显得难度更大。石墨选矿的精矿除要求品位和回收率较高而外,还必需保护石墨的鳞片。

1. 石墨选矿的特点

(1) 产品鳞片粒度以粗细两头产品价值高,尤以粗鳞片用途广,价格比中细鳞片石墨高数倍。因此当石墨矿石中含有粗鳞片石墨时,应尽量保护大鳞片石墨不受破坏,此时鳞片与品位两者相比,应以保护大鳞片石墨为主,一般精矿品位为 85% 左右。

(2) 石墨选矿一般采用浮选法,为保护鳞片,工艺流程为一段粗磨—100 目占 40~60%,对粗精矿进行 3~5 段再磨;磨矿时采用低转速和低充填率的长筒溢流型磨矿机,以减少打击力,增加研磨力。精选次数为 5~7 次,精选浓度 4~7%。在选矿过程应尽早将大鳞片石墨分离出来,以免鳞片受到破坏。

(3) 原生粒度较细的鳞片石墨,可浮性略差,对这类石墨应以获得高品位精矿为主,改善和强化浮选过程,使石墨精矿品位达 90~95% 之间,此时可适当降低回收率。

(4) 石墨浮选粒度较宽,造成粗细两头粒级损失。在矿石中石墨原生粒度往往是粗细不均,而选别过程既要求石墨单体解离,又要保护大鳞片。所以石墨选矿只能在粒度较宽的范围内进行。

(5) 中矿返回问题。石墨选矿采用多段磨矿,多段选别流程,因此中矿返回次数多,性质差异大,中矿返回地点的选择,直接关系到流程结构的合理性。

根据石墨选矿实践,石墨鳞片大小,产品方案是影响选矿流程和分选指标的主要因素。

2. 石墨矿的选矿工艺类型

(1)粗鳞片石墨矿。该类型矿石特点是石墨鳞片大、可浮性好,石墨原生粒度一般为0.6~2mm,矿石中含石墨5~10%,并含一定量云母。选矿以保护大鳞片为主,精矿品位控制在85~87%,以利于提高大鳞片产率,最终精矿中+80目含量在40~60%之间,采用多段磨矿、多段选别流程。如内蒙兴和、河北怀安、赤城、河南灵宝等矿均属此类。

(2)中鳞片石墨矿。该类型矿石石墨鳞片中等,可浮性好,石墨原生粒度为0.2~0.6mm,矿石中含石墨4~8%,云母含量少,仍以保护石墨鳞片为主,尽量提高大鳞片产率,精矿品位控制在86~90%之间,+100目含量40~60%之间。选矿采用多段磨矿、多段选别流程。代表矿区有山东南墅、北墅、河南鲁山、南召等。

(3)细鳞片石墨矿。该类型矿石石墨鳞片小,可浮性中等,石墨原生粒度0.03~0.2mm,矿石中含石墨6~15%,对产品侧重提高纯度,可适当降低回收率,精矿品位一般在85~90%,+100目含量5~20%。该类型矿石应强化选矿过程,直接生产电碳石墨。选矿采用多段磨矿、多段选别流程,代表矿区有黑龙江柳毛、穆棱、吉林敦化、湖北宜昌、河南西峡等。

(4)微鳞片石墨矿。该类型石墨鳞片微细,可浮性差,石墨原生粒度0.01~0.03mm,矿中含石墨10~20%,精矿品位一般只能达80~85%,对产品以提高纯度为主,可适当降低回收率。选矿采用多段磨矿、多段选别流程,代表矿区有陕西骊山、长安等。

(5)非晶质石墨矿。该类型石墨鳞片微细,石墨晶体直径小于1μm,但矿石中石墨含量高,一般品位60~80%,有时达95%,可浮

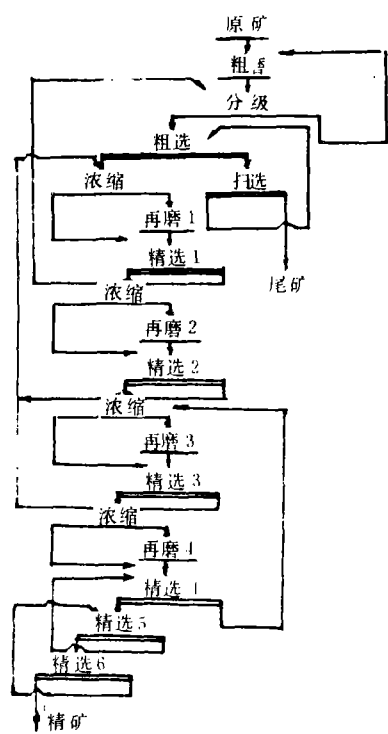


图 1、中矿逐次返回选矿流程

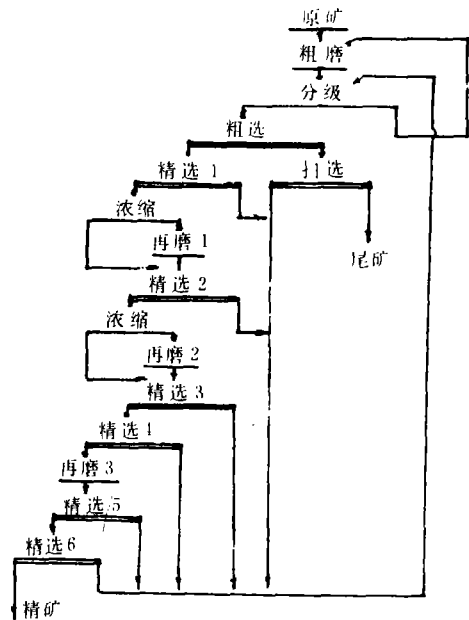


图 2 中矿集中返回选矿流程

性差，多数矿区开采富矿，经手选、破碎、磨矿、干燥、包装，直接出售。当精矿品位达85%以上时，产品比较畅销，只对品位85%以下的石墨矿进行选矿，一般采用浮选法，代表矿区有湖南鲁塘、吉林盘石等。

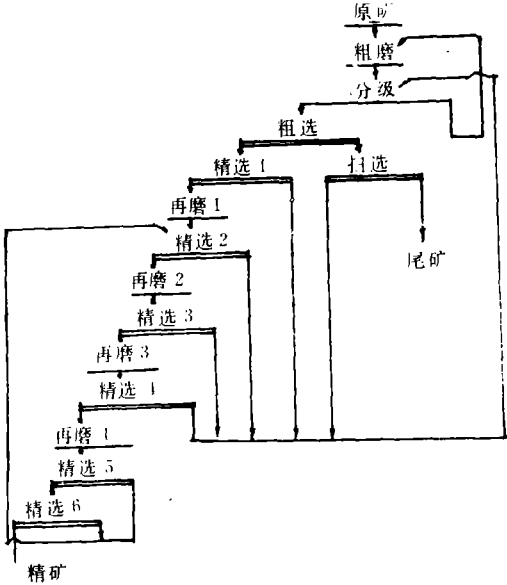


图3 中矿集中逐次返回选矿流程

石墨浮选常用起泡剂为二号油、四号油、

醚醇、丁醚油等。常用捕收剂为煤油、柴油、重油、磺酸脂等。有时在浮选流程中加入重选，湿筛等作业，目的是除去黄铁矿，预先回收大鳞片石墨。非晶质石墨只有当品位达不到要求时，才采用浮选法初步富集，但精矿品位提高幅度小。

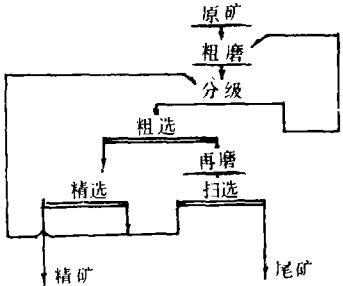


图4 非晶质石墨选矿流程

各类型石墨矿石，虽然粗磨粒度、再磨段数、精选次数、磨浮浓度、药剂制度有所差异，但原则流程基本相近，不同的是中矿返回地点不同，影响着选矿流程结构的变化。目前常用的有四种选矿原则流程。分别见图1、2、3、4，各石墨选厂选别指标见表1

表1 各石墨选厂的技术指标(%)

矿山名称	矿石工艺类型	选矿方法	入选品位	精矿品位	尾矿品位	回收率
兴和石墨矿	粗鳞片型	浮选	3.70	88.25	1.29	68.00
南墅石墨矿	中鳞片型	浮选	4.48	88.83	0.85	76.24
北墅石墨矿	中鳞片型	浮选	40	87.50	5.19	93.24
柳毛石墨矿	细鳞片型	浮选	13.80	91.40	3~5.5	80.00
西峡石墨矿	细鳞片型	浮选	8.10	83.49	3.35	61.68
鲁塘石墨矿	非晶质型	浮选	73.31	80.45	60.34	70.70

四、石墨提纯

目前石墨浮选精矿品位一般为80~90%；要进一步提高精矿品位，同时又要保护大鳞片石墨，通常可采用机械选矿法和化学法。近几年机械选矿法有较大发展，可使石墨精矿品位提高到94~96%，大鳞片保护率也

较高。该法的实质是采用高效磨矿技术，达到石墨鳞片之间、石墨鳞片表面粘联的脉石充分解理，再经浮选达到高碳石墨。当前有如下几种方法：

1. 振动磨矿机：该机是由振动电机带动筒体高速振动，并引起筒体内钢球跳动，球与

球或球与物料间的碰撞产生磨矿作用,通过球径的选择,达到产生研磨力为主的磨矿效果。经对粗鳞片石墨粗精矿再磨,可使精矿品位达 96% 以上,大鳞片保护率较高。目前山东、黑龙江多家石墨选厂采用这种设备生产高碳石墨。

2. 塔式磨矿机:利用电机经减速器驱动螺旋搅拌器旋转,使磨矿介质和物料在筒体内作轴向运动又作径向运动,靠近螺旋的内层介质和物料沿螺旋线上升,然后又沿筒壁往下运动,钢坏在筒体内呈多维运动,以研磨力为主,这对石墨鳞片解离有利,但又不破坏鳞片。经对中、细、微片石墨粗精矿试验,再磨后经三四次精选,入选品位分别为 74%、56%、80% 获得精矿品位达 95%、93%、92% 以上。

另外立式研磨机对中、细鳞片石墨选矿获得成功,可使精矿品位达 94% 以上。兴和石墨矿用石碾磨可使粗鳞片石墨品位达到 98%。

3. 合理的选别流程:河南灵宝为粗鳞片石墨矿,为保护大鳞片少受破坏,将原单一浮选流程改为浮选—摇床—湿筛—浮选联合流程,通过粗磨、两段再磨,将第三次精选精矿给入摇床,再将摇床精矿给入湿筛,得大鳞片合格精矿,摇床尾矿和筛下产品进入第四次精选和第三段再磨,经五六次精选得合格精矿。流程改进后,精矿中大于 80 目的大鳞片含量提高 8.39%,含碳品位大于 90%。试验表明,摇床、湿筛可起到尽早回收大鳞片石墨的作用。

化学提纯是利用石墨耐酸、碱腐蚀的性质,用酸、碱处理石墨精矿,使杂质溶解,然后洗涤,提高精矿品位,最终可获得品位为 99% 的高碳石墨。南墅石墨矿用氢氧化钠法,北墅用氢氟酸法。国内广泛应用的是氢氧化钠高温熔融法,其基本过程是在 500℃ 以上的高温条件下,使石墨中的杂质(硅酸盐矿物)等,与

烧碱反应,生成水溶性反应物,再用水浸取即可消除部分杂质;另一部分杂质,如铁的氧化物,碱熔后用盐酸中和,生成可溶于水的氯化铁,用水洗涤即可除去,工艺流程见图 5。

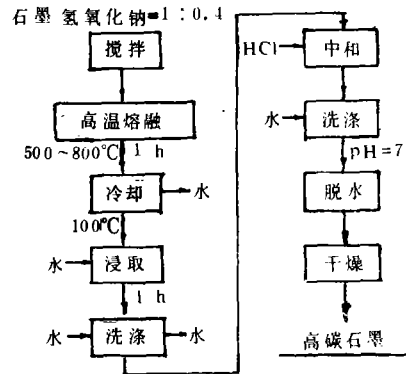


图 5 氢氧化钠法工艺流程

氢氟酸法是利用硅酸盐矿物能够溶解于氢氟酸,生成水溶性反应物,经过洗涤达到除去杂质的目的。其工艺是将石墨精矿加入配好的氢氟酸和盐酸溶液中,在塑料反应罐中,加温、搅拌、反应,然后经过滤、洗涤、烘干、即为最终高碳石墨。

五、发展我国石墨工业的几点设想

1. 根据各地资源、交通、技术水平统筹规划,将全国划分成数个石墨生产区域,以现有国营大、中企业为骨干,带动整个石墨行业水平的提高。

2. 我国石墨制品今后应向多样化、系列化、高档化方向发展。当前重点是研制高纯、超细制品。如胶体石墨、膨胀石墨、石墨涂料、镁碳砖耐火材料及各种碳素制品等。

3. 加强选矿工艺技术的研究,在最大限度地保护大鳞片的同时,提高精矿品位和选矿回收率;在深加工方面要研制高纯、超细粉碎和分级设备,以及加强粒度检测与控制的研究。总之,对石墨的选矿今后仍应从工艺、设备、药剂等方面努力,为我国石墨的深加工,提供优质原料。