

萝北某石墨尾矿提取石墨制备石墨烯实验研究

孟凡娜¹, 张海军², 张晓臣², 阚侃²

- 黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;
- 黑龙江省科学院 高技术研究院, 黑龙江 哈尔滨 150001

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0070-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.007

摘要 石墨烯独特的结构特性与优异的理化性质,使其具有广阔的应用前景。以萝北某石墨尾矿为对象,采用粉碎、超声剥离、重力沉降,提取石墨尾矿中石墨微纳米片,然后进行提纯剥离制备石墨烯。结果表明,研磨获得 d_{50} 为 2.5 μm 左右的尾矿颗粒,超声剥离处理 6 min,重力沉降进行石墨富集,获得石墨微片碳含量最高达 9.72%,石墨回收率达 80.01%,石墨微片经提纯后得到固定碳含量为 98.1%、层数约为 20 层左右的石墨微纳米片。采用高压微射流均质机进行剥离制备多层石墨烯,石墨微片、水及分散剂配比为 0.2 mg : 1 mL : 0.001 mg,高压微射流均质机的压力 80 MPa,进行高压分散循环 25 次后,剥离得到的石墨烯片厚度在 10 层以下、片径在 3 μm 以上,制成具有较高晶体质量的石墨烯。石墨尾矿制备石墨烯既有利于拓展石墨烯原料范围又有利于实现石墨尾矿的资源化利用。

关键词 石墨尾矿; 超声剥离; 重力沉降; 石墨微纳米片; 高压微射流均质机; 石墨烯

引言

天然品质石墨在选矿过程中,常以多磨多选对石墨与杂质矿物进行有效分离,部分企业为了提高选矿回收率,从而加大磨矿次数,但石墨的鳞片结构通常在多磨过程中出现破坏,如片层卷曲或剥离现象产生,所以我国天然品质石墨的磨矿工艺通常设定在 9 段磨矿以下,选矿回收率通常为 85% 左右,在此技术条件下,尾矿通常残留有含量 2%~3% 左右的石墨^[1-3]。石墨尾矿综合利用中提取石墨的研究较少^[4],在现阶段技术水平下,对尾矿再次浮选提取石墨,存在以下两方面制约问题:一是尾矿中石墨及杂质均为较细颗粒,浮选过程中杂质细颗粒随气泡上浮,石墨品位不易控制;二是尾矿中石墨含量较低,为了提高回收率,也要采用多磨多选技术,浮选成本及效率成为制约因素,所以残留的石墨随尾矿废渣被大量堆积废弃。

现有石墨尾矿相关研究方向并未有以石墨尾矿为原料制备石墨烯的相关文献。本文以黑龙江省鹤

岗市萝北某石墨尾矿为原料,通过研磨、超声剥离、重力沉降富集尾矿中残留的石墨,经提纯与高压微射流均质机剥离制备石墨烯。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)以及原子力显微镜(AFM)等对石墨烯产物及其过程产物石墨微纳米片进行晶型、结构、表面形貌与厚度的定性定量表征。该制备石墨烯工艺可为开发石墨尾矿的高值化应用提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

以黑龙江省鹤岗市萝北某石墨尾矿为实验原料,石墨尾矿的化学成分如表 1 所示。测试分析发现样品中还含有 2.21% 的 C,这说明该尾矿中还含有一定的石墨。图 1 为尾矿 XRD 图谱,主要矿物为石英,其他矿物以斜长石和云母为主。其扫描电镜面扫描主要元素分布如图 2 所示,可见碳元素呈现明显聚集状态,为天然鳞片石墨。

收稿日期: 2024-02-20

基金项目: 黑龙江省重点研发计划项目(2024ZX06A04); 黑龙江省属本科高校基本科研业务费项目(2024-KYYWF-1078); 黑龙江省科学院重点研发计划项目(KY2024GJD03); 黑龙江省省属科研院所科研业务费项目(CZKYF2024-1-B039, CZKYF2025-1-B032)

作者简介: 孟凡娜(1979—),女,辽宁省盘锦人,副教授,博士,主要从事矿物的分选加工与矿物材料等方面的研究工作, E-mail: mengfanna009@163.com。

通信作者: 张海军(1978—),男,内蒙古赤峰人,高级工程师,博士,主要从事非金属矿物资源综合利用等方面的研究, E-mail: 190725318@qq.com。

表 1 石墨尾矿化学成分
Table 1 Chemical composition of graphite tailings

元素	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	FeS	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	C
含量	60.36	5.15	3.28	11.92	2.64	0.47	7.10	0.50	0.04	2.21

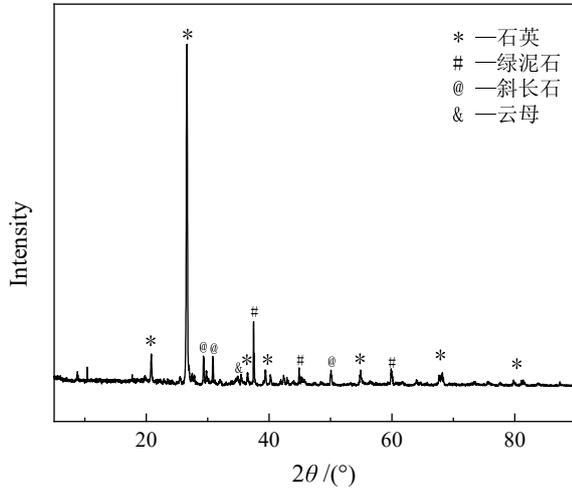


图 1 石墨尾矿 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of graphite tailings

1.2 实验主要设备与药品

实验主要仪器: JZGJ-50-1 密封式制样粉碎机、YP-S500 超声处理器、SX2-5-12 马弗炉、NanoGenizer-30K 实验型高压微射流均质机。

测试设备: XRF1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪、DX-2700BX X 射线衍射仪、Winner2008 高性能激光粒度仪、X2600FE 扫描电子显微镜、FEI Talos F200i

透射电镜、Bruker Dimension Icon 原子力显微镜。

实验药品: 氢氧化钠(AR, 福晨化学试剂有限公司); 吐温 80(AR, 天津市大茂化学试剂厂)。

1.3 实验方法

取定量石墨尾矿置于密封式制样粉碎机, 研磨 5~30 min, 将研磨原料配制成固液比为 25~30 g/L 的均匀混合液, 于 100 Hz 下超声处理 5~10 min。超声处理后的尾矿浆料, 静止放置 3~5 min 后分层, 以移液方式把过渡层与沉降层分离; 对过渡层物料进行固液分离后干燥, 加入一定质量氢氧化钠于 350~400 °C 进行热处理, 热处理时间为 30~60 min, 对热处理后物料进行清洗、烘干即可得石墨微纳米片产物, 最后通过高压微射流均质机对石墨微纳米片进行再次粉碎剥离, 制备多层石墨烯, 其工艺流程如图 3 所示。

2 实验结果与分析

2.1 石墨尾矿研磨

石墨尾矿不同研磨时间粒度分布发生变化, 随研磨时间的增加, d_{50} 呈现逐渐降低趋势, 当研磨时间达到 25 min 后, d_{50} 为 2.34 μm , 当研磨时间达到 30 min, d_{10} 为 0.66 μm , d_{50} 为 2.33 μm , 说明在此设备下, 进一步增加研磨时间, 其粒度分布无明显变化。

石墨尾矿研磨 25 min 后表面形貌与主要元素分布如图 4 所示, 对比图 2 电子图像, 可见尾矿出现明显碎化与细化, 同时发现碳元素分布状态明显发生变

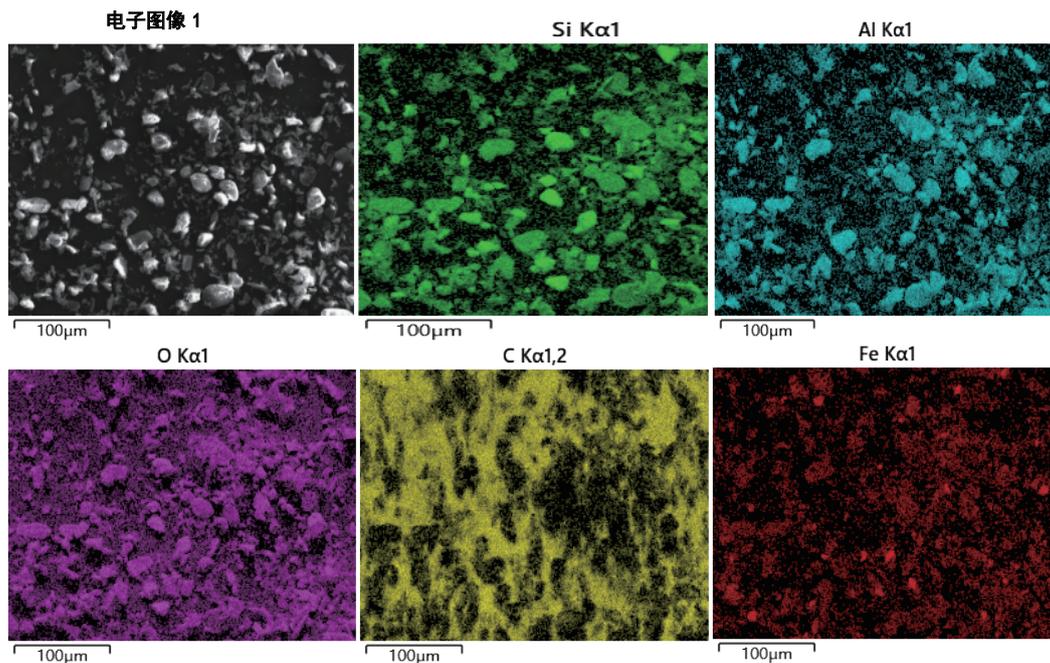


图 2 黑龙江省鹤岗市萝北云山石墨矿区尾矿表面形貌与主要元素分布

Fig. 2 Surface morphology and main elements distribution maps of graphite tailings from Yunshan graphite mining area, Luobei, Hegang City, Heilongjiang Province

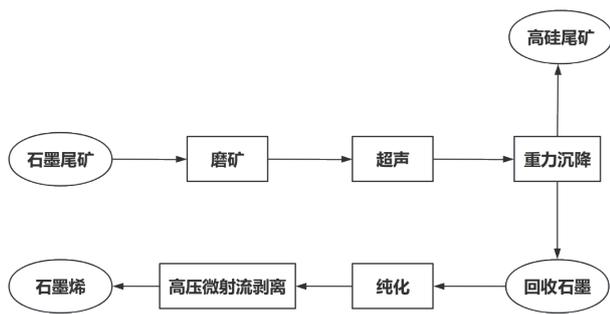


图3 实验工艺流程
Fig. 3 Experiment process flowsheet

化,可能由于尾矿研磨过程中发生变化,首先是随研磨时间的延长,石墨粒径变小及片层剥落变薄,石墨脱落的部分片层如“铅笔”写字一样,对杂质进行涂覆与包裹,所以在扫描电镜面扫描元素测试过程中,碳元素呈现整体分布的现象。

2.2 石墨尾矿超声处理时间对石墨微片收率及碳含量的影响

石墨尾矿研磨后配置固液比为 25~30 g/L 的尾矿浆料, 100 Hz 下进行不同时间超声处理,对石墨进行超声剥离,后静止进行重力沉降 5 min,分析富集石墨层产率、碳含量及石墨微片收率。

尾矿研磨超声过程中大量的尾矿砂被进一步粉碎与片层剥离,从而形成较轻的石墨微片,采用重力沉降利用石墨片层结构在水中易于悬浮及密度较高的尾矿砂在水中易于沉降的特点,对研磨的尾矿进行

重力沉降,沉降后浆料出现分层现象,超声 6 min、重力沉降 5 min 尾矿浆沉降结果可见分为 3 个区域:表层、过渡层及沉降层。重力沉降颗粒受重力、介质及机械阻力的影响^[5],矿粒的沉降末速同时与颗粒密度、形状有密切关系^[6]。由 Stokes 定律^[7]可知,颗粒半径越大,密度越高其沉降速度越大,易聚集在底部。进一步考虑石墨微片呈片状,颗粒带电,根据双电层理论^[8],由于石墨微片颗粒表面带电,颗粒与颗粒之间受到静电斥力的作用而相互排斥,并且斥力大于存在的范德华吸引力,使石墨微片不易沉降,形成中间过渡层。表层、过渡层及沉降层具有明显的分层边界,过渡层与沉降层分别呈现黑色和深灰色,图中标出过渡层高度,采用倾析法倾倒入表层与过渡层进行滤与干燥。

表 2 为相同沉降时间 5 min 下对过渡层产率、碳含量及石墨微片收率的影响。在超声处理时间为 0 时,即尾矿再磨 25 min 后过渡层的产率为 10.31%,此时碳含量为 8.68%、石墨微片回收率为 40.52%,随超声时间的延长,上层沉降产率出现升高现象,证明超声处理对尾矿砂及石墨进一步碎化,从而产生更多的过渡层产物;过渡层产物的固定碳含量随超声时间延长,先缓慢升高,在 6 min 后出现下降情况,同时在表 2 实验结果中发现,超声 6 min 后石墨微片回收率没有出现明显提升,但过渡层产率明显增加,说明尾矿超声处理 6 min 后,石墨微片从大的杂质颗粒剥离下来,在本实验条件下石墨微片产率达到峰值,进一步超声 8 min 与 10 min 仅是石墨片层的剥离及尾矿砂的进一步碎化,使其受力发生变化,沉降在过渡

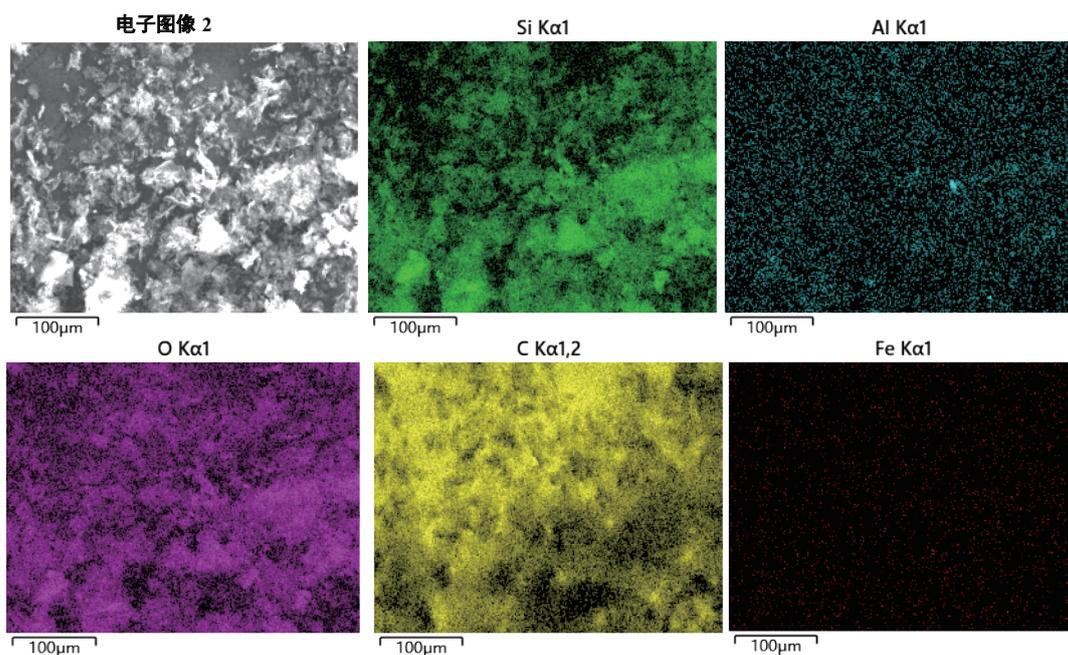


图4 石墨尾矿再磨后表面形貌与主要元素分布
Fig. 4 Surface morphology and main elements distribution maps of graphite tailings after regrinding

表 2 相同静置时间 5 min 对过渡层产率、碳含量及石墨微片回收率影响

Table 2 Effect of the same rest time 5 min on transition layer yield, carbon content and graphite sheet yield

超声时间/min	沉降产率/%	固定碳含量/%	石墨微片回收率/%
0	10.31	8.68	40.52
2	14.33	9.30	60.33
4	15.62	9.67	68.39
6	18.19	9.72	80.01
8	18.79	9.41	80.02
10	18.91	9.47	80.13

层, 所以对于石墨微纳米片回收率没有明显提高。随过渡层产率的增多, 固定碳含量降低。

图 5 为超声 6 min、重力沉降 5 min 中间过渡层物料的主要元素面分布扫描图像, 电子图像中可明显观察到各种卷曲形态的物质, 在扫描电镜电子束的穿透下呈现半透明现象, 初步判定为石墨微纳米片, 面扫描元素分布测试中, 碳元素与其他元素如硅、铝等聚集位置明显出现不同, 说明超声处理能有效对石墨微片与杂质进一步分离, 其中, 尾矿研磨时杂质包覆的石墨微片也被分离出来。超声 6 min, 石墨微纳米片碳含量最高达 9.72%, 沉降产率达到 18.19%, 石墨回收率达 80.01%。

2.3 石墨微片提纯

按照石墨微片、氢氧化钠及水的质量比为 1 : 0.9 : 0.9 进行均匀混合, 在 400 °C 下热处理 1 h, 对热处理后的物料进行清洗, 至 pH 值为 8 左右, 然后按国标 GB/T 1429—

2009 测试碳含量, 石墨微片经提纯后得到固定碳含量为 98.1% 石墨产品, 并对其进行表面形貌分析。如图 6 所示, 可见尾矿再磨、超声、重力沉降、提纯后的石墨微片在扫描电镜下其典型的鳞片石墨的片层结构不再明显, 而是表现出更为细小的絮状结构, 推测在较长时间的再磨及超声处理下, 残留在尾矿砂中的石墨片层被进一步破坏及剥离, 形成类石墨烯聚集形态的特征。其 XRD 图谱如图 7 所示, 可见主峰强度降低, 向小角度略有偏移, 同时衍射峰变宽, 表现出无定形化结构特征, 说明石墨层排列较混乱, 可能有大量类石墨烯的微片产生。

对上述提纯后的石墨微片进行 TEM 及 HRTEM 分析如图 8 所示, 图 8(a) 透射电镜图片中, 石墨微纳米片表面呈褶皱及透明状态, 说明石墨微片较薄, 片层较少。图 8(b) 为高分辨图片, 在石墨微片的边缘位置可以清楚地观察到层数约为 20 层左右, 至此石墨尾矿通过研磨处理、超声分散、重力沉降、提纯工艺, 可便捷地得到纯度较高、片层较少的石墨微纳米片。

2.4 石墨烯制备及结果分析

将石墨微片与水及分散剂(吐温 80)按 0.2 mg : 1 mL : 0.001 mg 配比, 设定 NanoGenizer30K 实验型高压微射流均质机的压力为 80 MPa, 进行高压分散, 循环 25 次后进行 AFM 测试, 对其表面形貌及厚度进行分析。如图 9 所示, 可见石墨微片尺寸为 3 μm 以下, 微片表面较为光滑, 但有颗粒状杂质存在。所选纳米片的厚度剖面图可见, 厚度测试的颗粒中, 最高厚度不到 4 nm, 参考石墨烯片层及其面间距总厚度约为

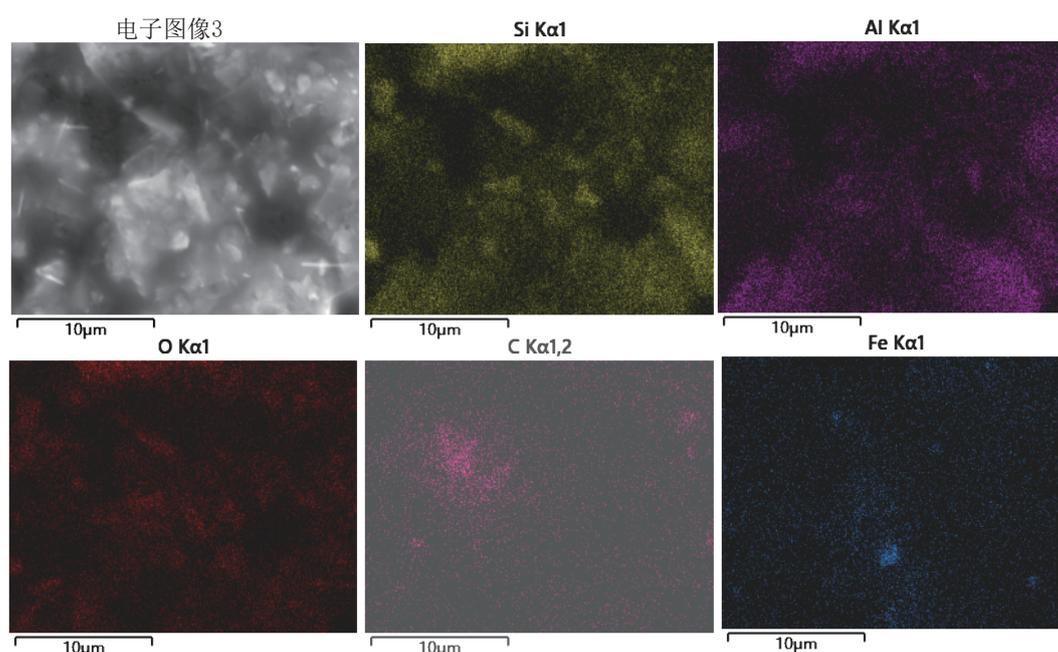


图 5 石墨尾矿超声处理后过渡层沉降物表面形貌与主要元素分布

Fig. 5 Surface morphology and main elements distribution maps of transition layer sediment after ultrasonic treatment of graphite tailings

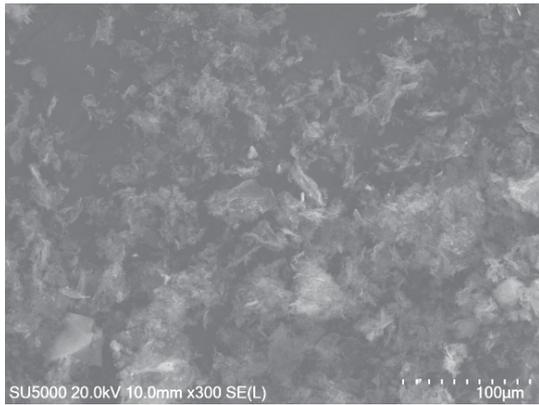


图 6 尾矿中提取的石墨微片提纯后 SEM 表面形貌
 Fig. 6 SEM image of purified graphite microflakes extracted from graphite tailings

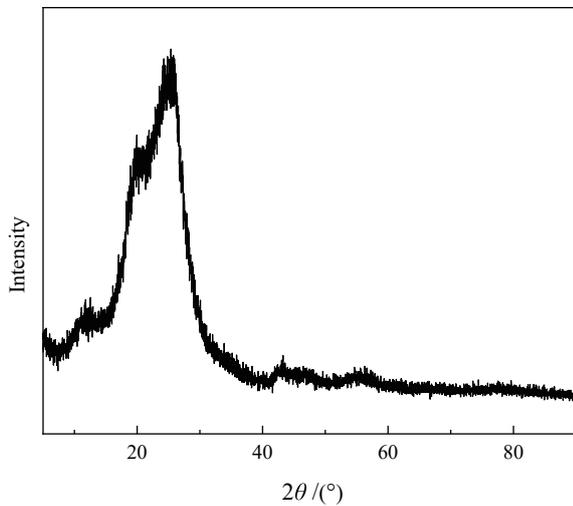


图 7 尾矿中提取的石墨微片提纯后 XRD 图谱
 Fig. 7 XRD diagram of purified graphite microflakes extracted from graphite tailings

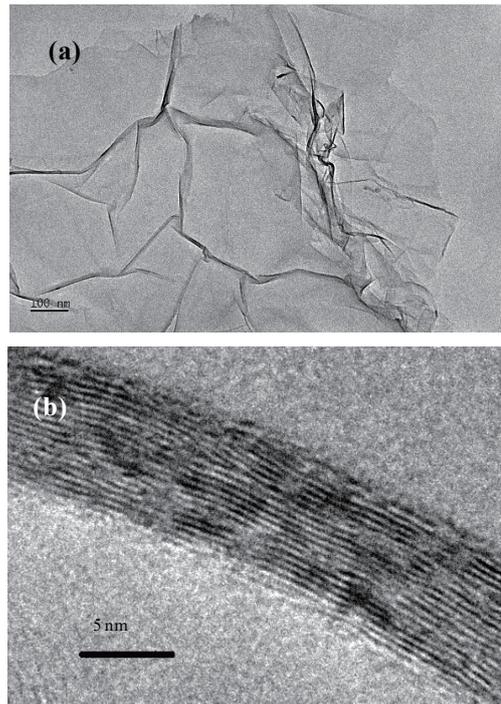


图 8 尾矿中提取的石墨微片提纯后的 TEM(a)、HRTEM(b) 图片
 Fig. 8 TEM (a) and HRTEM (b) images of purified graphite microflakes extracted from graphite tailings

0.77 nm^[9-11], 说明所测试的石墨微片片层均为 10 层以下。

3 结论

(1) 本文提出一种以石墨尾矿为原料制备石墨烯的工艺, 实现了石墨烯片的高质量制备, 具有工艺简单、过程温和、成本较低等优势, 为开发石墨尾矿应

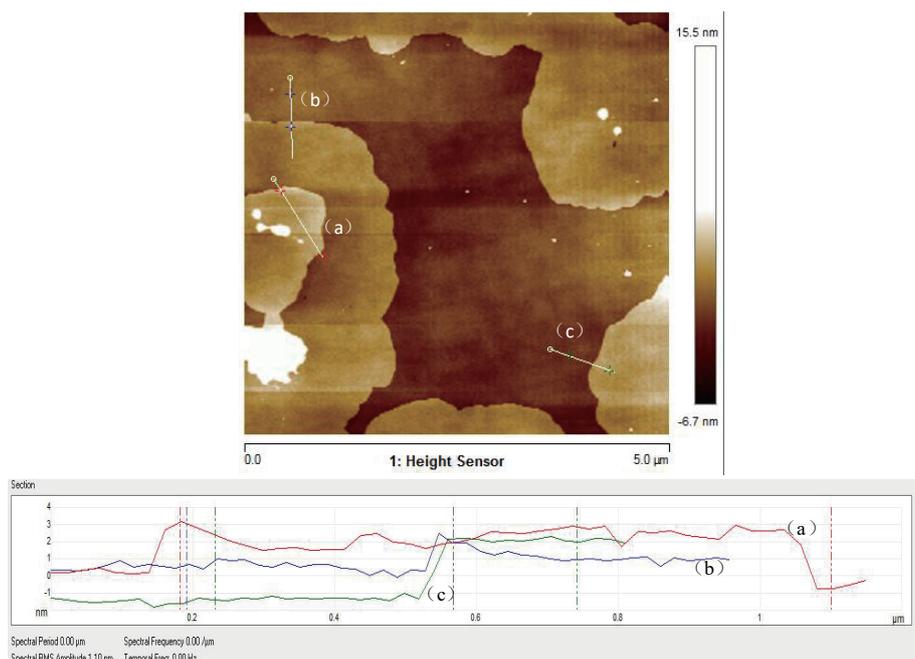


图 9 高压均质机下循环 25 次后 AFM 图及对应的高度剖面图
 Fig. 9 AFM image of graphite after 25 cycles under high pressure homogenizer and corresponding height profile

用的新途径, 推动石墨烯研究与应用均有重要价值。

(2) 通过研磨获得 d_{50} 为 2.5 μm 左右的尾矿颗粒, 超声剥离处理 6 min, 可以实现尾矿中石墨与杂质的有效剥离。以重力沉降进行石墨富集, 回收石墨微纳米片碳含量最高达 9.72%, 石墨回收率达 80.01%。以石墨微片、氢氧化钠及水的质量比为 1 : 0.9 : 0.9 进行均匀混合, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 1 h, 去除硅基杂质, 经提纯后得到固定碳含量为 98.1%、层数约为 20 层左右的石墨微纳米片。

(3) 石墨微纳米片通过高压微射流均质机对其再次剥离, 石墨微片、水及分散剂配比为 0.2 mg : 1 mL : 0.001 mg 条件下, 高压微射流均质机压力 80 MPa, 进行高压分散循环 25 次后, 能够得到石墨烯片厚度在 10 层以下、片径在 3 μm 以上的较高晶体质量的石墨烯, 其在复合材料、催化剂等领域具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 祝雯霞, 亢建华, 张丹仙. 石墨资源成矿规律与浮选技术研究现状[J]. 矿物学报, 2023, 43(3): 97-415.
ZHU W X, KANG J H, ZHANG D X. Status of researches on the metallogenic regularity and flotation technology of graphite resources[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2023, 43(3): 397-415.
- [2] 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 S, et al. Experimental research on beneficiation of large flake graphite ore in a certain place in myanmar[J]. Non-metallic Mines, 2022, 45(6): 74-79.
- [3] 康文泽, 卢万里, 张宝成. 超声对萝北石墨浮选不同段数浮选效果的影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 43-49.
KANG W Z, LU W L, ZHANG B C. The effect of ultrasound on graphite flotation of different stages of Luobei[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 43-49.
- [4] 丁会敏, 唐诗洋, 杨光, 等. 石墨尾矿综合利用现状[J]. 化学工程师, 2024, 38(1): 57-60.
DING H M, TANG S Y, YANG G, et al. Current situation of comprehensive utilization of graphite tailings[J]. Chemical Engineer, 2024, 38(1): 57-60.
- [5] WANG Y P, VOULGARIS G, LI Y, et al. Sediment resuspension, flocculation, and setting in a macrotidal estuary[J]. Journal of Geophysical Research Oceans, 2013, 118(10): 5591-5608.
- [6] 邓旭, 孙刚臣, 张喜伟. 铝尾矿泥浆中微米级细颗粒自然沉降规律研究[J]. 河北地质大学学报, 2022, 45(6): 77-81.
DENG X, SUN G C, ZHANG X W. Study on natural settlement law of micron fine particles in aluminum tailing slime[J]. Journal of Hebei GEO University, 2022, 45(6): 77-81.
- [7] 金智涛, 郑建国, 张君, 等. 颗粒形状对珊瑚砂和石英砂沉降影响的试验研究[J]. 海洋通报, 2021, 40(4): 447-454.
JIN Z T, ZHENG J G, ZHANG J, et al. Experimental study on the influence of particle shape on the settlement of coral sand and quartz sand[J]. Marine Science Bulletin, 2021, 40(4): 447-454.
- [8] 唐杰平, 陈德志, 李高聪. 实验室内细颗粒泥沙沉降速度与悬沙浓度关系评估[J]. 海洋技术学报, 2023, 42(5): 86-93.
TANG J P, CHEN D Z, LI G C. Evaluation of the relationship between settling velocity and suspended sediment concentration for fine sediment in laboratory[J]. Journal of Ocean Technology, 2023, 42(5): 86-93.
- [9] 尉琳琳, 李可可, 刘臻, 等. 以神东烟煤为原料制备石墨烯及其表征[J/OL]. 洁净煤技术, 1-9 [2024-02-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20231121.1510.002.html>.
WEI L L, LI K K, LIU Z, et al. Preparation and characterization of graphene from shandong bitu-minous coal[J/OL]. Clean Coal Technology, 1-9 [2024-02-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20231121.1510.002.html>.
- [10] H. L. POH, F. SANEK, A. AMBROSI. Graphenes prepared by staudenmaier, hofmann and hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties[J]. Nanoscale, 2012, 4: 3515-3522.
- [11] KRISHNAMOORTHY K, VEERAPANDIAN M, YUN K, et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation[J]. Carbon, 2013, 53: 38-49.

Experiment Study on Preparation of Graphene by Extracting Graphite from Graphite Tailings in Luobei

MENG Fanna¹, ZHANG Haijun², ZHANG Xiaochen², KAN Kan²

1. School of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science Technology, Harbin 150022, Heilongjiang, China;

2. Institute for Advanced Technology of Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150001, Heilongjiang, China

Abstract: Graphene shows promising prospects due to its unique structural characteristics and excellent physicochemical properties. In this paper, graphite tailings in Luobei were taken as the research object, and graphite nano/microsheets were extracted from graphite tailings by grinding, ultrasound and gravitational settlement, followed by purification and exfoliation to prepare graphene. The results showed that the tailings particles with d_{50} of about 2.5 μm were obtained by grinding, ultrasonic stripping was performed for 6 min, and the graphite was enriched by gravitational settlement. The yield of recycled graphite microsheets was 9.72%, and the recovery rate was 80%. After purification, graphite nano/microsheets were obtained with fixed carbon content of 98.1% and about 20 layers. Finally, the high pressure microjet homogenizer was used to exfoliate and prepare multi-layer graphene. The ratio of graphite nano/microsheets, water and dispersant was 0.2 mg : 1 mL : 0.001 mg, and the pressure of the high pressure microjet homogenizer was 80 Mpa. After 25 high-pressure dispersion cycles, the thickness of the graphene sheets was less than 10 layers and the diameter of the sheets was more than 3 μm to produce graphene with high crystal quality. The preparation of graphene from graphite tailings not only expands the range of graphene raw materials but also realizes the resource utilization of graphite tailings.

Keywords: graphite tailings; ultrasonic exfoliation; gravitational settlement; graphite nano/microsheets; high pressure microjet homogenizer; graphene

引用格式: 孟凡娜, 张海军, 张晓臣, 阚侃. 萝北某石墨尾矿提取石墨制备石墨烯实验研究[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 70–76.

MENG Fanna, ZHANG Haijun, ZHANG Xiaochen, KAN Kan. Experiment study on preparation of graphene by extracting graphite from graphite tailings in Luobei[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 70–76.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn