

【试验研究】

煤系高岭岩中碳质特性研究

张宪良¹, 宋宝祥², 任大伟³

(1. 四达矿业公司, 北京 100120; 2. 中国制浆造纸研究院, 北京 100020; 3. 西安科技大学, 陕西 西安 710065)

摘要: 通过对具有代表性的蒲白矿区、大同矿区、新汶矿区煤系高岭岩的矿物分析和化学成分分析, 特别是对其中各种碳质的测定、分析, 对各矿区煤系高岭岩的矿物特性作了进一步研究, 探讨了碳质对北方煤系高岭岩矿物发育和开发利用的影响, 为解决煅烧高岭土加工利用中出现的问题提供了借鉴。

关键词: 煤系高岭岩; 化学分析; 碳质测试; 白度

中图分类号: P619.232

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2009)06-0027-04

The Study of Carbon on Kaolin Tonstein

Zhang Xianliang¹, Song Baoxiang², Ren Dawei³

(1. Star Mining Corporation, Beijing 100120, China; 2. China National Pulp and Paper Research Institute, Beijing 100020, China; 3. Xian University of Science and Technology, Xian 710065, China)

Abstract: By analyzed mineral composition and experimented chemical, Particularly tested all kinds of carbon, this papers made a further study on the mineral properties of kaolin tonstein in Pubai, Datong and Xinwen, which is the most representative. This paper also discussed the influence of carbon on the mineral developing of kaolin in coal and the utilization of tonstein. What this paper researched would guide the resolution of trouble producing of calcined kaolin.

Key words: kaolin tonstein; chemical analysis; carbon test; whiteness

1 前言

煤系高岭岩以其储量大、品位好、开采方便、用途广等特点, 逐渐成为一个新兴产业; 非金属矿行业发展规划、资源综合利用发展规划等都将其开发利用作为一项重要内容。而用煤系高岭岩生产煅烧高岭土因其性能优良、用途广泛、附加值高更是成为产业发展的潮流。

但在生产高品质要求的“双90”煅烧产品时, 采用“先烧后磨”工艺常常因为“烧不透”而导致超细后产品白度下降问题(有时白度可下降5度以上)一直难以很好地解决; 而采用“先磨后烧”工艺, 在打散、解聚时白度也有一定程度的下降。煤系高岭岩中碳质的赋存形式及其特性是导致这一问题的主要因素之一, 但目前很少有人投入这方面的研究工作。

高岭岩夹矸中的碳质, 包括有机和无机两种存在形式。本文通过对不同产地的煤系高岭岩样品进行碳质特性分析, 对此进行初步探讨。

2 样品采集

煤系高岭岩主要赋存于北方石炭纪、二叠纪煤系地层中, 作为共、伴生矿产在煤炭开采过程中与煤炭一起被开采后分拣利用。实验研究中样品均采自煤系高岭岩矿产地中相对有代表性的矿区。

MC: 蒲白矿区马村矿, 样品所在夹矸层位于主采的石炭纪太原组5#煤层, 夹矸层厚20cm, 为高岭石泥岩夹矸, 俗称200矸。

QC: 大同矿区小峪矿, 样品采自主采的石炭纪太原组3#煤层中的尺八煤之上(煤层厚约0.60m, 俗称尺八煤)的夹矸层, 层厚25cm, 俗称荞面石。

HC: 大同矿区小峪矿, 样品采自尺八煤之下的夹矸层, 层厚一般20~30cm, 俗称黑砂石。

WC: 新汶矿区良庄矿, 样品采自主采的石炭纪太原组11#煤层的夹矸层, 层厚约10cm, 俗称汶南土。

3 样品成分测试

3.1 矿物成分分析

3.1.1 DTA测试

差热分析(DTA)在GR-G型高温差热仪上完成。

差热分析结果显示, 各样品均呈比较典型的高岭石矿物曲线特征。样品MC可能有一定的铵伊利石, HC与QC可能含有高岭石—迪开石过渡矿物。高岭石矿物结晶度: HC>QC>MC, 依次从有序到稍无序过渡, WC最差, 为稍无序到强无序之间。

3.1.2 XRD测试

X-射线衍射光谱测试(XRD)在D/Max-RA型X

衍射仪上完成。根据XRD图谱,几个样品中QC最为纯净,其次为HC,两个样品杂质矿物有石英、黄铁矿和金红石等;再次为MC,其高岭石矿物含量明显减少,图谱中还出现了铵伊利石矿物,杂质矿物有黄铁矿、赤铁矿、钛铁矿等;纯度较差的WC除高岭石外还有一定的伊蒙间层矿物,杂质矿物黄铁矿以及锐钛矿等。结合差热分析结果可以认为:黑砂石中含有高岭石—迪开石过渡矿物,在200 μ m和界面石中可能存在高岭石—迪开石过渡矿物。

根据XRD衍射图谱可以测定矿物Hionckley指数,依次为:HC1.18、QC1.13、MC0.74、WC0.60,说明矿物有序度从有序到稍无序依次降低。同时根据图谱中12.4~24.9°之间的(001)、(002)衍射峰尖锐度、强度,20~30°的(01)、(11)衍射峰以及在35~40°之间的6个两组“山”字形三重峰形状可以佐证判定结果。

3.2 化学成分分析

一般认为,当摩尔比值在1.90~2.23之间,矿物成分都比较纯净。从表1的分析结果可以发现:SiO₂/Al₂O₃摩尔比值在1.97~2.20之间变化。由此可见,选择的煤系高岭岩夹研样品的矿物成分都较纯,其中WC<MC<QC<HC。

表1 煤系高岭岩中化学成分(%)

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
MC	44.80	37.06	0.47	0.34	0.10	0.14	0.08	0.15	13.64	2.06
QC	41.91	35.7	0.50	0.33	0.55	0.08	0.00	0.12	20.82	2.00
HC	43.39	37.53	0.59	0.26	0.37	0.10	0.04	0.12	17.76	1.97
WC	47.62	36.78	0.40	0.31	0.25	0.47	0.40	0.33	13.64	2.20
理论值	46.54	39.50							13.96	2.00

样品化学成分测试结果显示,三地煤系高岭岩中Fe₂O₃、TiO₂的含量都较低,Fe₂O₃浮动范围0.10%~0.48%,TiO₂的浮动范围0.32%~0.59%,Fe₂O₃+TiO₂的浮动范围0.42%~0.89%,为其开发应用提供了良好保证。

4 样品中碳质测试

自然界中的碳质以无机与有机两种形式存在,无机碳质有碳酸盐的化合物和石墨或金刚石单质两种存在方式。高岭岩夹研中,无机碳的存在主要以碳酸盐和单质石墨两种形式为主。

4.1 石墨碳质的测定

称取100mg样品,采取非水滴定容量法测定,其公式为:

$$W_{C(\text{石墨})} = V \times T / m \times 100\%$$

其中:W_{C(石墨)}为样品中以石墨形式存在的碳质含量,

%;V为试样消耗滴定液体积,mL;T为滴定液滴定度,mg/mL;m为所用样品质量,mg;测定时m=100mg。

按照测试结果(表2)煤系高岭岩中石墨碳质含量变化较大,从0.98%~3.48%不等,其中以MC中最高,WC次之。

表2 煤系高岭岩中碳质测定结果(%)

测定指标	MC	HC	QC	WC
W _{C(石墨)}	3.48	0.98	1.04	2.30
W _{C(CO₃²⁻)}	0.08	0.17	0.18	0.14
W _{C(有)}	1.04	2.44	9.87	0.97
W _总	4.62	3.54	11.05	3.30
W ₃	4.60	3.59	11.09	3.41
W _总 -W ₃	0.02	0.05	0.04	0.11
误差(%)	0.43	1.41	0.36	3.33

注:W₃=W_{C(石墨)}+W_{C(CO₃²⁻)}+W_{C(有)}

4.2 碳酸盐碳质

在煤系高岭岩中,碳酸盐矿物多以方解石为主,也有一部分白云石等。所采样品制成的光学薄片下见到的多是脉状方解石。

碳酸盐(CO₃²⁻)的测定一般先通过非水滴定容量法测定出CO₂,再计算得到CO₃²⁻含量,公式为:

$$W_{C(CO_3^{2-})} = W_{(CO_2)} \times 1.3636$$

其中:W_{C(CO₃²⁻)}为煤系高岭岩种碳酸盐碳质含量,%;W_(CO₂)为样品中CO₂含量,%,其测试方法同石墨碳质。

从CO₃²⁻测定结果(表2)可以看出,QC、HC中的碳酸盐岩含量最大,次为WC。MC中碳酸盐岩最少,其对应的化学成分测试中CaO+MgO平均含量也最少。

4.3 有机碳质的测定

测定有机碳也采用非水滴定法来测定,测定公式为:

$$W_{C(有)} = T \times V_{(有+石)} / m \times 100\% - W_{C(石墨)}$$

其中:W_{C(有)}为有机质碳质含量,%;W_{C(石墨)}为石墨碳质含量,%;V_(有+石)为滴定试样中以有机质和石墨碳质化合物消耗水溶液体积,mL。

根据测定结果(表2)可以发现,从煤系高岭岩夹研中的有机质碳质含量变化较大,可以从不到1%到占有相当比例,4个样品含量为WC<MC<HC<QC,波动范围从0.97%~9.87%,但一般为1%~3%之间。

4.4 总碳质的测定

总碳量在理论上为有机碳与石墨碳,碳酸盐三者之和。但为相互检验,仍采用非水滴定法测试。

根据表2测试结果,煤系高岭岩中的总碳质一般在3%~5%之间,由于QC中有有机质碳质含量偏高,因此总碳质也远高于其他样品。

通过对比可以发现,虽然存在实验误差,但煤系高岭岩中总碳质的测定结果与石墨碳质、碳酸盐碳质和有机质碳质之和十分对应。除WC总碳质与三种分项含量之和相差较大外,其余相差均在1.5%以下。

5 问题探讨

5.1 碳质与煤系高岭岩中矿物发育和纯度关系

有机质碳:在煤系高岭岩形成过程中,煤层中有有机质的存在为其维持宏观的酸性环境,为夹矸层的形成提供条件,并通过淋滤作用,促进矿物的纯化。煤层夹矸中的有机质作用侧重于营造弱酸性微环境,为矿物结晶、发育创造良好条件。因而夹矸中有机质富集的地方,矿物晶体相对较大。

图1显示,当有机质碳质含量增大时,高岭石矿物的Hionckley指数也逐渐提高,有序度提高。薄片中可以观察到有机质碳含量高的较之有机质碳含量低的薄片,其晶体大小也有明显的不同。可以认为,夹矸中的有机质对改善微环境,促使矿物的进一步生长、发育,作用是明显的。同时由图2可以发现,当夹矸中的有机质碳含量增大时,矿物的纯度也明显增大($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 实际比值与它们的理论比值2.00差值越小,则矿物的纯度越大)。

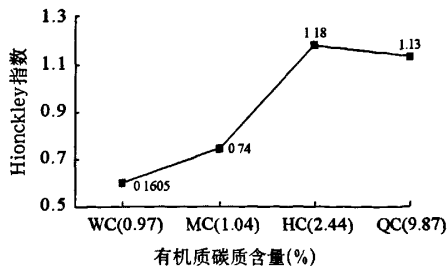


图1 有机质碳质与高岭石矿物有序度关系

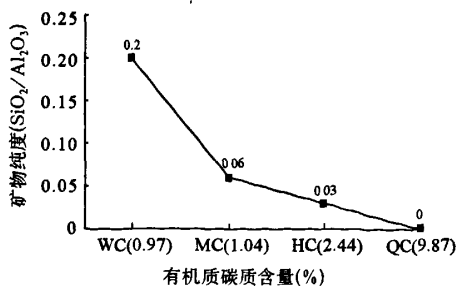


图2 有机质碳质与煤系高岭岩纯度关系

由图3、4可以发现,石墨碳质含量的多少,和煤系中高岭石矿物的有序度以及煤系高岭岩的纯度并没有多大关系。碳酸盐碳质由于几个样品中含量均较少,因此不作讨论。

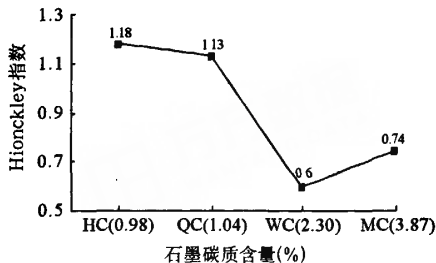


图3 石墨碳质含量与高岭石矿物有序度关系

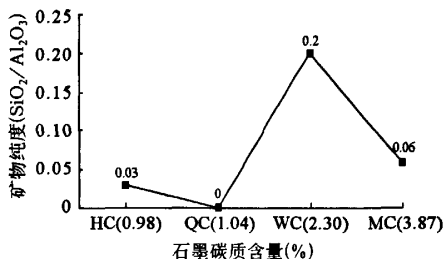


图4 石墨碳质含量与煤系高岭岩纯度关系

5.2 碳质与煤系高岭岩样品粗磨后白度关系

碳质对白度的影响,主要体现在石墨碳质和有机质碳质。碳酸盐碳质由于含量少,且本身多以方解石或白云石等形式夹杂,对煤系高岭岩的煅烧产品白度的影响不大,因此不作讨论。

将样品磨碎至200目,其表观白度分别为:荞面石(QC)22.13%、200矸(MC)30.25%、黑砂石(HC)47.24%、汶南土(WC)55.11%。以表观白度为横坐标考察其与碳质关系。

考虑到有机质碳含量的突然增大,从图5、6可以发现,似乎单独的有机质碳质、石墨碳质都和煤系高岭岩粗磨后表观白度没有十分明显的关系,但是从图7可以发现,随着总碳含量的降低,煤系高岭岩粗磨后的白度呈增高趋势;随着有机质和石墨的碳质含量

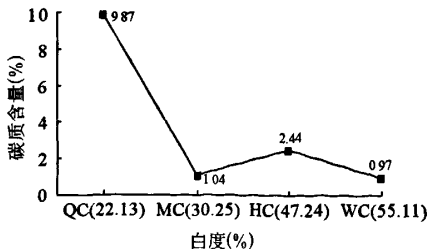


图5 有机质碳质与粗磨样品白度关系

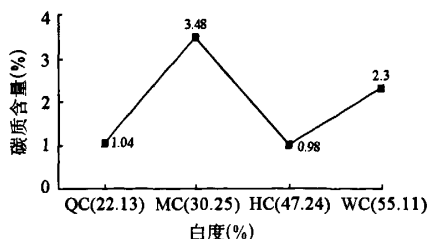
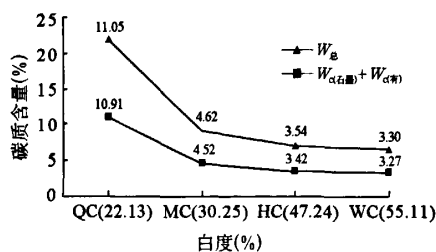


图6 石墨碳质与粗磨样品白度关系

图7 总碳质、 $W_{c(石墨)} + W_{c(有机)}$ 与样品粗磨白度关系

之和的降低，白度也逐渐提高，与总碳的曲线吻合得很好。这说明物料的表现白度，是有机质碳与石墨碳共同作用的结果。

因此，在煤系高岭岩的生产工艺中，“脱碳增白”中的“碳”，不仅应该有有机质碳，而且还应该包括石墨碳。由于石墨的粒级很小，一般的煅烧物料级要比它大，同时石墨又耐高温，因此综合考虑它的脱除并不容易，对夹矸中石墨碳的脱除，还有许多工作要做。

6 结论

(1) DTA、XRD测试显示黑砂石、荞面石、200矸、汶南土有序度从有序到稍无序依次降低。其中200矸有铵伊利石矿物出现，汶南土中有伊-蒙间层矿物，黑砂石中含有高岭石-迪开石过渡矿物；在200矸和荞面石中可能存在高岭石-迪开石过渡矿物。

(2) 化学成分分析结果结合DTA、XRD测试表

明，各矿区样品均为优良的煤系高岭岩资源。其中汶南土、200矸、黑砂石、荞面石的纯度依次增高，荞面石的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比值达到其理论值2.00； Fe_2O_3 和 TiO_2 含量都很低， $Fe_2O_3+TiO_2$ 的浮动范围在0.42%~0.89%。

(3) 碳质分析结果显示，有机质碳含量由汶南土、200矸、黑砂石到荞面石依次增加，一般为1%~3%，高者接近10%；石墨碳按照黑砂石、荞面石、新汶夹矸、200矸的顺序从0.98%~3.48%依次减少；碳酸盐则由荞面石、黑砂石、汶南土到200矸依次减少，但含量甚微，一般不超过0.2%。

(4) 煤系高岭岩中有机质的存在为高岭石矿物的结晶、发育提供了良好的微环境；当有机质碳含量提高时，高岭石晶体发育得更大更完全，矿物的有序度也增大；同时高岭岩的纯度也明显增大。

(5) 煤系高岭岩粗磨后的表观白度是有机质碳与石墨碳共同作用的结果。随着石墨和有机质碳含量之和的降低，煤系高岭岩粗磨后的白度呈明显的增高趋势。因此，在煤系高岭岩的加工工艺中，“脱碳增白”中的“碳”，不仅要去除有机质碳质，还要有效去除石墨碳质。

【参考文献】

- [1] 常青. 大同煤田石炭—二叠系中高岭岩物质组分和形成条件的初步研究[J]. 地质论评, 1985, 31(5): 437-445.
- [2] 刘长岭. “黑砂石”——粗晶高岭石的成因[J]. 矿物岩石, 1984, (3): 4-7.
- [3] 宋宝祥. 2003中国造纸化学品开发应用国际经济技术交流会论文集[A]. 我国三大造纸白色颜料市场及相关应用技术发展现状与动向[C]. 中国造纸化学品工业协会, 2003: 36-44.
- [4] 袁树来. 中国煤系高岭岩(土)及加工利用[M]. 北京: 建材工业出版社, 2001: 12-23.
- [5] 杨雅秀. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 20-51.

【收稿日期】2009-11-09

(上接第18页)

- [6] S K kawatra, S J Ripke developing and understanding the bentonite fiber bonding mechanism[J]. Minerals Engineering, 2001, 114(6): 647-659.
- [7] Kawatra S K, Ripkr S J. Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 65: 141-149.
- [8] B Alincic, F Bebdnar. Deposition of calcium particles on fiber surfaces included by cationic polyelectrolyte and benotnite[J]. Colloids and Surface, 2001, 190: 7-13.
- [9] H Rumpf. The strength of granulae and agglomerates[J]. Agglomeration Interscience, 1962.
- [10] T C Eisele, S K kawatra. A review of of binders in iron ore pelletization[J]. Minerals Processing & Extractive Metall Rev., 2003, 24: 1-47.

- [11] Nicol S K, adamiak Z P. Role of bentonite in welpelleting process[R]. Transaction of Institution of Mining and Meatallurgy, Section, 1982: 26-33.
- [12] S P E Forsmo, A J Apelqvist. Bonding mechanisms in wet iron ore green pellet with bentonite binding[J]. Powder Technology, 2006, 169: 147-158.
- [13] 张一敏. 球团理论与工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [14] C E Capes. Effluorescence and the drying agglomerates[J]. Powder Technol, 1970, (4).
- [15] 薛正良. 生球爆裂机理及适宜粘结剂的研究[J]. 武汉钢铁学院学报, 1992, 15(3).
- [16] S K Kawatra, S J Ripke. Studies on the relationship between plate water absorption and unfired iron ore strength[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2003, 120(1): 15-20.

【收稿日期】2009-10-20