

云南省某高岭土矿的工艺矿物学研究

王邦猛¹, 丁定¹, 杨成亮¹, 李银¹, 廖敏¹, 李俊荣², 管俊芳¹

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430073;
2. 云南省永平郭岭矿业有限责任公司, 云南 永平 672600

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0151-04
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.021

摘要 以云南省某高岭土矿为研究对象, 通过 XRD、XRF、光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 和电子探针 (EPMA) 等测试手段对该矿进行了系统的工艺矿物学研究。结果表明: 该高岭土矿的矿物组成主要是高岭石、石英和少量的白云母。高岭土 - 0.045 mm 的产率为 55.72%。分级后高岭石主要富集在 - 0.020 mm 粒级, 高岭石形貌多为结合紧密的叠片状或蠕虫状, 少量呈管状。煅烧后白度由 63.96% 提高到 85.92%。铁和钛杂质元素主要赋存在赤褐铁矿、金红石等独立矿物中。高岭土矿通过简单的分级提纯, 可达到陶瓷工业和橡塑工业的相关标准。

关键词 高岭土; 工艺矿物学; 白度; 赋存状态

引言

高岭土作为一种重要的非金属矿产资源被广泛应用于陶瓷、建筑材料、造纸涂料、石油化工和新材料等工业领域^[1-3]。砂质高岭土矿床属风化型或沉积型矿床, 主要分布在南方亚热带多雨地区, 以高岭土族矿物为主要成分的矿石常常含石英、长石和云母等非金属矿物及钛、铁等金属氧化物杂质^[4], 影响矿石的品质, 因此砂质高岭土矿石必须经过选矿加工后才能更好地应用于工业领域^[5]。正确客观评价高岭土矿的开发利用价值, 必须对矿石进行工艺矿物学的研究。论文针对云南省某地高岭土矿, 进行了系统的工艺矿物学研究工作, 探究了高岭土矿分级后各粒级的产率、白度、矿物组成、化学成分, 并表征了高岭石的形貌, 研究了铁钛赋存状态等, 其目的是为合理开发和利用该资源提供基础资料。

1 矿石的来源、测试仪器和药剂

高岭土: 矿样采集自云南某地高岭土矿。

试验所用测试仪器有: D/MAX - RB 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司; Zetium X 型射线荧光光谱仪 (XRF), 荷兰帕纳科公司 (PANalytical B. V.); JSM - IT300 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; YQ - Z - 48A 型白度仪, 杭州轻通仪器开发公司;

JXA - 8230 型电子探针显微分析仪 (EMPA), 日本电子株式会社。

试验所用药剂有: 六偏磷酸钠 (分析纯), 天津纵横兴工贸有限公司。

2 高岭土原矿特征

2.1 原矿化学成分

高岭土矿的主要的化学成分见表 1。

表 1 高岭土矿的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of kaolin ore

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	烧失量
含量	57.61	31.28	0.82	0.72	0.29	0.20	0.02	9.04

对高岭土而言, 杂质成分是 K₂O、TiO₂ 和 Fe₂O₃, 需通过后期的加工去除。

2.2 原矿白度及矿物组成

高岭土原矿白度为 63.96%。原矿的 XRD 谱图见图 1A, 原矿矿物组成主要为高岭石和石英, 并有少量白云母。

根据 XRF 化学成分分析和 XRD 物相半定量分析, 原矿矿物组成为: 石英 21% 左右, 高岭石 70% 左

收稿日期: 2022-03-05

作者简介: 王邦猛 (1996 -), 男, 江西上饶人, 硕士研究生, 主要从事黏土矿物利用研究, E-mail: leslie92669@163.com。

通信作者: 管俊芳 (1965 -), 女, 山西闻喜人, 博士, 副教授, 主要从事矿物材料利用研究, E-mail: guanjuanfang@163.com。

右,白云母 7%,其他 2% (赤褐铁矿,钛铁矿,金红石等)。

3 高岭土的工艺矿物学特征

3.1 高岭土矿的粒度分布及白度

将高岭土矿在质量浓度 60%、六偏磷酸钠用量(质量分数,下同)0.2% 的矿浆中捣浆 20 min 后淘洗分级,各粒级的产率和白度见表 2。

表 2 分级高岭土的产率、白度及矿物组成

Table 2 Yield, whiteness and mineral composition of each particle classes of kaolin

粒度/mm	产率 /%	负累积产率/%	白度 /%	矿物组成及含量/%				
				高岭石	石英	白云母	钠长石	其他
+0.045	44.28	100.00	/	40	55	4	\	1
-0.045+0.030	11.16	55.72	63.01	70	21	7	1	1
-0.030+0.020	6.68	44.56	67.81	74	16	8	1	1
-0.020+0.010	20.69	37.88	71.29	79	10	9	1	1
-0.010+0.005	9.03	17.19	72.74	80	8	10	1	1
-0.005+0.002	2.27	8.16	66.82	85	6	5	2	2
-0.002	5.89	5.89	50.60	90	4	2	2	2

由表 2 可知,该高岭土 -0.045 mm 粒级的产率为 55.72%,其中 -0.020 + 0.010 mm 粒级的产率最大,为 20.69%,其次 -0.045 + 0.030 mm 粒级产率为 11.16%, -0.030 + 0.020 mm、-0.010 + 0.005 mm 及 -0.002 mm 粒级产率均小于 10%, -0.005 + 0.002 mm 粒级的产率最低,为 2.27%, -0.002 mm 粒级的产率为 5.89%, -0.010 mm 粒级的产率共有 17.19%。

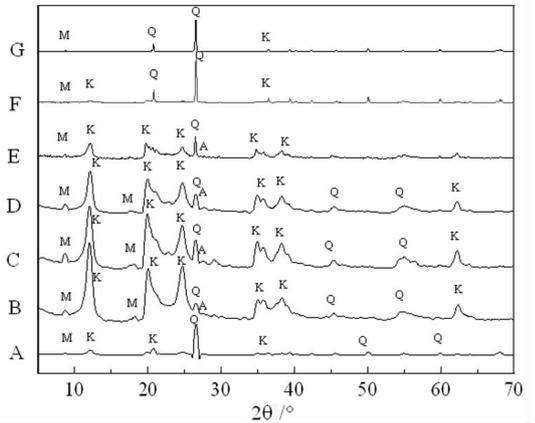
白度: -0.010 + 0.005 mm 粒级最高 72.74%,其次是 -0.020 + 0.010 mm 粒级白度 71.29%, -0.030 + 0.020 mm 粒级白度 67.81%, -0.045 + 0.030 mm 粒级白度 63.01%, -0.002 mm 粒级白度最低是 50.60%,粒度越细,高岭土白度越低,揭示铁钛等杂质元素在细粒级富集。

3.2 不同粒度高岭土的矿物组成

分级后各粒级高岭土的 XRD 图谱见图 1。由图 1 的 XRD 物相分析,结合光学显微镜的观察,表 3 的化学成分综合分析,各粒级的矿物组成和含量见表 2。

由表 2 可知,高岭石在 -0.045 + 0.030 mm 粒级开始富集,含量在 70% 以上, -0.002 mm 粒级含量达 90%,在 +0.045 mm 粒级中,高岭石的含量仅为 40%,这可能是因为该高岭土矿风化不彻底,高岭石呈长石矿物的假象存在,常规的捣浆工艺,高岭土集体没有完全打散,这种现象在 3.4 节高岭石形貌中得到证实;石英含量随粒度的变细而越来越低, -0.005 mm 粒级

含量小于 6%;白云母在 -0.045 mm 各粒级中均有分布,在 -0.030 + 0.005 mm 含量相对较高,为 8% ~ 10%。



(K:高岭石;Q:石英;M:白云母;A:钠长石)
A:原矿;B: -0.002 mm; C: -0.005 + 0.002 mm; D: -0.010 + 0.005 mm; E: -0.020 + 0.010 mm; F: -0.030 + 0.020 mm; G: -0.045 + 0.030 mm

图 1 各粒级高岭土的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of various classes of kaolin

3.3 不同粒度高岭土的化学成分

分级后各粒级高岭土的化学成分见表 3(产率低的粒级,表中进行合并分析)。

由表 3 可知,随着粒度的变细, SiO₂ 含量逐渐减少, -0.045 mm 粒级 SiO₂ 含量明显减少,到 -0.005 mm 粒级仅 47.04%; -0.045 mm 粒级 Al₂O₃ 含量明显增加,到 -0.005 mm 粒级达 34.61%;杂质元素铁在细粒级富集,其中 -0.005 mm 粒级含量最高达 0.96%;杂质元素钛变化规律是在细粒级含量降低,在 -0.045 + 0.020 mm 含量最大 0.25%;K₂O 在 -0.020 + 0.005 mm 粒级含量较高,达 1.14% ~ 1.25%。

表 3 分级高岭土的化学组成 /%

Table 3 Chemical composition of each classes of kaolin

化学组成	粒度/mm				
	-0.005	-0.010+0.005	-0.020+0.010	-0.045+0.020	+0.045
SiO ₂	47.04	48.84	50.15	56.73	77.63
Al ₂ O ₃	34.61	33.65	33.37	31.05	16.51
Fe ₂ O ₃	0.96	0.91	0.92	0.76	0.46
CaO	0.65	0.40	0.31	0.37	0.12
P ₂ O ₅	0.59	0.11	0.09	0.09	0.07
K ₂ O	0.44	1.25	1.14	0.85	0.37
MgO	0.30	0.36	0.39	0.43	0.25
Na ₂ O	0.20	0.09	0.06	0.11	0.01
TiO ₂	0.13	0.21	0.18	0.25	0.19
其他	0.17	0.13	0.08	0.01	0.03
烧失量	14.76	13.98	13.30	9.22	4.16

3.4 高岭石的形貌特征

不同粒度高岭土的 SEM 照片见图 2。由图 2 可知, $-0.020+0.010$ mm 和 $-0.010+0.005$ mm 两个粒级的高岭土中片状高岭石为叠片状或蠕虫状集合体。在堆积紧密的片状高岭石边缘可见少量的管状埃洛石。 $-0.005+0.002$ mm 粒级,高岭土中仍然以叠片状的高岭石为主,管状埃洛石含量有所提高。到 -0.002 mm 粒级,高岭土中埃洛石的含量明显增加,管长在 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间。总之该高岭土矿是高岭石族的片状高岭石和管状埃洛石两种矿物组成,说明该高岭土不能应用在造纸领域。

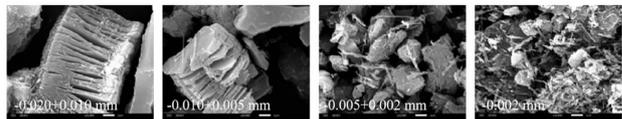


图 2 各粒级高岭土的 SEM 照片(10 000 倍)

Fig. 2 SEM images of various classes of kaolin($\times 10\ 000$)

3.5 高岭土矿烧成白度

对高岭土矿 -0.010 mm 粒级产物进行了煅烧试验。经 $1\ 230\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后,产物白度为 85.92% ,相较于煅烧前,白度增加了 21.78 个百分点。

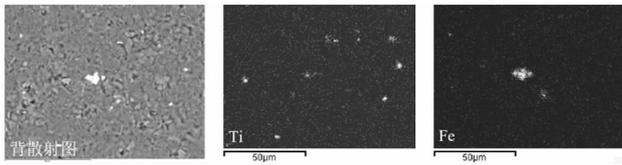


图 3 -0.010 mm 粒级背散射图及 Ti、Fe 元素面扫描图

Fig. 3 Backscattering diagram of -0.010 mm classes of kaolin and scanning diagram of Ti and Fe elements

3.6 铁、钛赋存状态

因为铁和钛是高岭土矿的主要有害杂质,铁钛的赋存状态研究是高岭土矿工艺矿物学研究的主要内容^[6]。由表 3 可知,分级高岭土中 -0.045 mm 以下粒级 Fe_2O_3 含量 $>0.5\%$,若能在前期加工中降低 Fe 的含量,烧成白度有望提高,因此论文对矿石中铁钛的赋存状态进行了分析。对 -0.010 mm 粒级中高岭土进行了 EPMA 分析, -0.010 mm 粒级高岭土的背散射图和 Ti、Fe 元素的面扫描见图 3,能谱分析见图 4。

由图 3 可知,在背散射图中,呈现一个较大亮区,其余有 13 处以上微细的亮区,结合 Ti 和 Fe 的面扫描图。对 Ti 元素,视域中可见 8 个明显的亮区;对 Fe 元素,视域中可见 2 个亮区和 5 个以上较亮的区域;有一个区域 Fe 和 Ti 同时存在。结合图 4 能谱分析结果,这些亮点的矿物是赤褐铁矿、金红石和钛铁矿。

由图 4 中能谱 1 和 5,可知该点的矿物是赤褐铁矿,能谱图 2 和 4 是钛铁矿,能谱图 2、3 和 4 为金红

石,能谱图 6 铁可能是浸染铁(薄膜铁)。综上所述,该高岭土中铁钛杂质主要以赤褐铁矿、金红石、钛铁矿等独立矿物形式存在,这部分铁钛杂质可通过前期的水力旋流器、磁选等物理选矿方法去除,少部分的铁以浸染形式存在,极少部分存在于在高岭石晶格中。

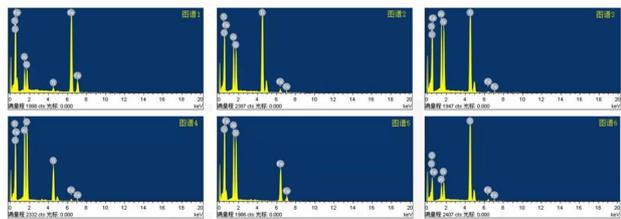


图 4 -0.010 mm 粒级各点 EPMA 能谱分析结果

Fig. 4 EMPA energy spectrum analysis result of -0.010 mm classes

4 各粒级高岭土的质量

高岭土原矿主要成分含量为: SiO_2 56.64% 、 Al_2O_3 31.28% 、 Fe_2O_3 0.72% 、 TiO_2 0.20% ,自然白度 63.96% ,根据 GB/T 14563—2020 高岭土国家标准^[8],可达到陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC)。

$-0.045+0.020$ mm 粒级达到陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC); $-0.020+0.010$ mm 粒级达到橡塑工业用水洗高岭土粉标准(XT)和陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC); $-0.010+0.005$ mm 粒级满足橡塑工业用水洗高岭土标准(XT)和陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC); $-0.005+0.002$ mm 粒级达到橡塑工业用水洗高岭土标准(XT)和陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC); -0.002 mm 粒级满足陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC)。

5 结论

(1)该高岭土淘洗率较高, -0.045 mm 粒级达 55.72% ,由片状的高岭石和管状的埃洛石组成。通过简单的分级提纯工艺,可满足陶瓷工业用水洗高岭土标准(TC); $-0.020+0.002$ mm 还可满足橡胶工业用水洗高岭土标准(XT)。

(2)该高岭土矿中,Fe、Ti 杂质主要赋存在独立矿物赤褐铁矿、金红石和钛铁矿中,通过磁选可去除并提高烧成白度。

(3)该高岭土优点是淘洗率较高,自然白度和烧成白度较高。缺点是片状的高岭石多为集合体,在 $+0.045$ mm 中,由于风化不彻底仍含有 40% 左右的高岭石。细粒级中由于管状埃洛石的存在,限制了其在造纸领域的应用。

参考文献:

[1] 申继学,马鸿文.高岭土资源及高岭石合成技术研究进展[J].硅酸

- 盐通报, 2016(4): 1150 - 1158.
- SHEN J X, MA H W. Kaolin resources and advances on synthesis techniques of kaolinite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016(4): 1150 - 1158. 1.
- [2] 李国栋, 殷尧禹, 卢瑞, 等. 高岭土提纯工艺及其应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 142 - 150.
- LI G D, YIN Y Y, LU R, et al. Purification process and application progress of kaolin [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 142 - 150.
- [3] MURRY H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite a general overview[J]. Applied clay science, 2000, 17(5/6): 207 - 221.
- [4] 管俊芳, 程飞飞, 张帆, 等. 哈萨克斯坦某高岭土矿的特征研究[J]. 中国矿业, 2015(8): 128 - 132.
- GUAN J F, CHENG F F, ZHANG F, et al. Characteristics of the Kaolin mine from Kazakhstan [J]. China Mining Magazine, 2015(8): 128 - 132.
- [5] 张凌燕, 张格, 王琪, 等. 紫木节高岭土选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2015(3): 59 - 61.
- ZHANG L Y, ZHANG G, WANG Q. et al. Experimental research of mineral processing on Purple Kibushi kaolin [J]. Non - Metallic Mines, 2015(3): 59 - 61.
- [6] 杨晓杰, 刘冬明, 李桂刚, 等. 京西煤系高岭土中铁、钛赋存状态研究[J]. 地球学报, 2006(2): 141 - 144.
- YANG X J, LIU D M, LI G G, et al. The modes of occurrence of Fe and Ti in kaolin of west Beijing [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2006(2): 141 - 144.
- [7] 刘玉海, 李海明. 四川某煤系高岭土工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2019(4): 94 - 97.
- LIU Y H, LI H M. Study on process Mineralogy of coal - series kaolin from Sichuan [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4): 94 - 97.
- [8] 中国建筑材料联合会. 高岭土及其试验方法: GB/T 14563—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- China building materials federation kaolin and its test: GB/T 14563—2020 [S]. Beijing :Standards Press of China, 2020.

Study on Process Mineralogy of the Kaolin Ore in Yunnan Province

WANG Bangmeng¹, DING Ding¹, YANG Chengliang¹, LI Yin¹, LIAO Min¹, LI Junrong², GUAN Junfang¹

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China;
2. Yongping Guoling Mining Co. LTD, Yongping 672600, Yunnan, China

Abstract: Taking a kaolin ore in Yunnan Province as the research object, a systematic process mineralogy study was carried out by XRD, XRF, optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and electron probe microanalyzer (EPMA). The results showed that the mineral composition of the kaolin ore was mainly kaolinite, quartz and a small amount of muscovite. The yield of kaolin - 0.045 mm class was 55.72%. After classification, kaolinite was mainly enriched in - 0.020 mm classes. The morphology of kaolinite was mostly laminated or wormlike, and a small amount was tubular. Whiteness increased from 63.96% to 85.92% after calcination. Iron and titanium impurity elements mainly occur in independent minerals such as hematite and rutile. Through simple classification and purification, kaolin ore can meet the relevant standards of ceramic industry and rubber and plastic industry.

Keywords: kaolin ore; process mineralogy; whiteness; occurrence state

引用格式: 王邦猛, 丁定, 杨成亮, 李银, 廖敏, 李俊荣, 管俊芳. 云南省某高岭土矿的工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 151 - 154.

WANG Bangmeng, DING Ding, YANG Chengliang, LI Yin, LIAO Min, LI Junrong, GUAN Junfang. Study on process mineralogy of the Kaolin ore in Yunnan Province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 151 - 154.