

煤矸石矿物学性质及磁种法磁选除铁钛研究

任盼力¹, 赵世永¹, 聂鑫²

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西陕煤曹家滩矿业有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 为提高煤系高岭土煤矸石资源利用率, 本文以内蒙准格尔黑岱沟地区的煤矸石为研究对象, 对其中蕴含的煤系硬质高岭土进行分选除铁、除钛研究。通过采用 X-射线衍射 (XRD) 谱、X 射线荧光 (XRF) 光谱, 扫描电镜 (SEM) 及显微镜测试从化学成分、微观形貌和矿物组成结构方面对煤矸石进行工艺矿物学分析。实验采用不同磁种对含铁、钛的矿物进行高梯度磁选, 单因素实验得出以磁铁矿粉为磁种优于人造铁氧体。通过正交实验表明: 磁选电流 6 A、给矿记时 20 s、矿浆浓度 45% 为较佳实验条件, 此时除铁率为 35.63%, 除钛率为 39.29%。最终产品煅烧后白度为 80.96%, 达到橡塑工业用煅烧高岭土白度要求。

关键词: 煤系高岭土; 煤矸石; 磁种法; 高梯度磁选; 除铁钛

doi:[10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.024](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.024)

中图分类号: TD97;TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0172-05

煤系高岭土指煤层顶底板、夹矸或以独立矿层形式赋存于距煤层较近的高岭岩。富含高岭土煤矸石作为煤系高岭土的直观产出形式, 已经成为我国一种独特的优势矿产资源^[1-2]。大部分煤矸石经粉碎和煅烧后才具有较好的可塑性和化学活性, 而煤矸石中赋存煤系高岭土的有效提纯是解决粉碎与改性研究必不可少的基础^[3]。铁钛矿物是煤系高岭土的主要着色物质, 具有较高铁钛杂质含量的高岭土煅烧产品呈现灰色、粉色、浅黄、褐色、棕黄等颜色, 严重影响高岭土产品纯度和白度, 不利于在造纸、陶瓷和耐火材料中应用。因此有效除去煤系高岭土中矿物杂质就成为开发煤系硬质高岭土资源的技术关键^[4-6]。针对粘土矿物与磁性杂质矿物(黄铁矿、赤铁矿、菱铁矿、磁铁矿、锐钛矿、金红石)的分离, 磁选法最为常用。目前磁选法除常用的高梯度磁选外, 对于超导磁选和絮凝磁选等也已有研究^[7-9]。对含钛磁性杂质的脱除常与含铁杂质的磁选脱除同步进行。磁选效果与所分离物质的磁性强弱有关, 一般磁性越强, 分离效果越好; 磁性较弱, 则用高

梯度强磁场, 或在磁选前将矿物强磁化处理。

为得到品质较高的煤系高岭土, 目前主要有物理法、化学法、电解法、生物法^[10]等。煤系高岭岩中铁钛矿物多为弱磁性或无磁性矿物且嵌布粒度微细, 针对常规单一选矿方法难以有效去除, 本实验采取磁种法高梯度磁选对煤矸石中铁钛矿物进行分离。

1 实验原料与方法

1.1 矿样制备

本实验所用样品来自内蒙古准格尔黑岱沟矿区, 为采选过程中所产生的煤矸石。制样过程: 原矿进行手选除杂, 先后用颚式破碎机、盘式粉碎机粉碎, 然后混匀缩分用制样机磨至 45 μm, 作为后续磁选实验原料。

1.2 实验原理及方法

实验中磁种法高梯度磁选是利用磁种凝聚与磁选技术相结合的方法, 包括分散、凝聚和强磁选三个过程, 利用铁钛矿物与高岭岩表面电性的差异, 通过分散颗粒和控制矿浆的 pH 值在两者的

收稿日期: 2020-12-24

基金项目: 陕西省自然科学基础研究计划项目 (2019JQ-409)

作者简介: 任盼力 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源综合利用。

等电点间以使磁种和目的矿物发生凝聚作用，进而使铁钛矿粒表面覆盖有磁性种子来进行磁选分离。

实验中选用磁铁矿粉和人造铁氧体两种不同的磁种进行实验。在水中加入煤矸石细磨原料配制矿浆，加入分散剂（焦磷酸钠）用玻璃棒搅拌10 min至矿浆均匀，加入pH值调整剂使pH值在5.5~7.0之间，然后添加磁种，搅拌调浆3 min（2000 r/min）。将制备好的矿浆放入磁选机，磁选后加脉动水冲洗退磁后的磁性产物，收集精矿和尾矿并过滤烘干。最后将精矿高岭土和原矿中的铁、钛含量进行滴定分析，找出实验较佳条件。

1.3 实验主要仪器与试剂

实验主要仪器与试剂见表1。

表1 实验仪器与试剂
Table 1 Test instruments and reagents

仪器名称	仪器/试剂型号
X射线荧光光谱仪	ESCALB 250Xi
X射线衍射仪	D/Max-IIIA
扫描电子显微镜	Quanta250
透射偏光显微镜	XP-100
湿式高梯度磁选机	RK/CSQ-50×70
焦磷酸钠	AR
草酸	AR
磁铁矿粉	45 μm
人造铁氧体	45 μm

2 结果分析与讨论

2.1 煤矸石原样性质

(1) 化学组成分析

采用X射线荧光光谱仪(XRF)分析原煤矸石矿样的化学成分，结果见表2。由表2可以看出，原矿中Al₂O₃含量较高，接近高岭石理论含量值，而SiO₂含量偏低，远低于高岭石理论含量，说明原矿中除了高岭石外还可能含有软水铝石类的含铝矿物。原矿Fe₂O₃、TiO₂总含量为1.94%，烧失量(25.73%)较高，说明原矿中含碳杂质及结晶水较多，碳质使原矿外观呈灰黑色，自然白度低，仅为5.11%，煅烧后白度为75.15%。

表2 元素分析
Table 2 Elemental analysis

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	CaO
35.02	36.2	0.87	1.07	0.22	0.21
K ₂ O	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	LOI
0.17	0.04	0.03	0.03	0.02	25.73

(2) 煤矸石X射线粉晶衍射分析

将煤矸石分析样进行X射线衍射光谱仪(XRD)分析，结果见图1。可看出图谱中有7.17 Å和3.57 Å两个强衍射峰，它们分别属于高岭石的特征衍射峰。同时，2θ为35~40°之间的两个“山字峰”也属于高岭石的特征峰，说明样品主要为高岭石矿物。结合其他衍射峰可知：煤矸石原矿中Al₂O₃主要源于含铝矿物高岭石、勃姆石、地开石，主要含铁矿物为黄铁矿，主要含钛矿物为锐钛矿，杂质矿物为方解石、石英、长石。

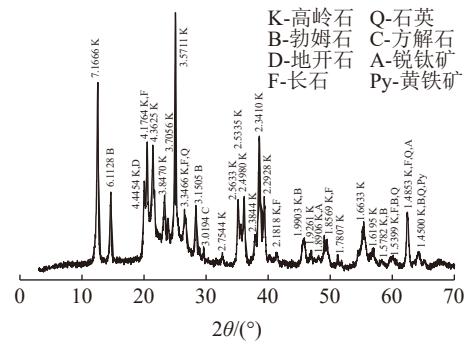


图1 原矿XRD检测
Fig.1 XRD test of raw ore

(3) 煤矸石显微镜光片分析

通过偏光显微镜对煤矸石薄片进行镜下观察，从而对矿样中矿物组成及结构、共生关系、嵌布粒度等矿物学性质进行探究。原矿试样显微镜下状态见图2(a)~(f)。

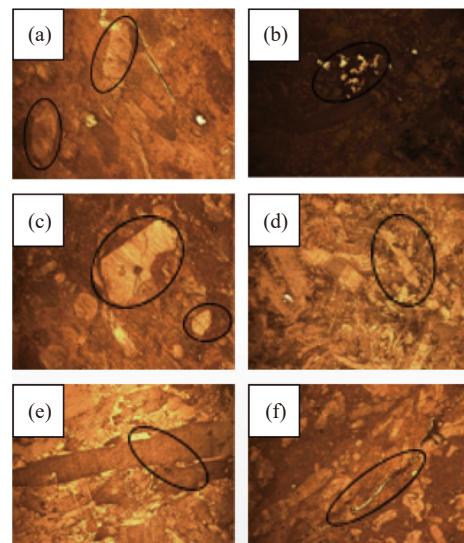


图2 煤矸石显微镜光片分析(a)~(f)
Fig.2 Analysis of coal gangue microscope light (a)~(f)

由显微光片分析可知：(a)图中高岭土呈蠕虫状，解离发育较完善；(b)图中为浅黄色团粒状黄

铁矿，周围黑色碳质较多；(c) 图中为板块状高岭石；(d) 图显示碳质浸染状高岭石；(e) 图为条带状植物碎屑化石（中间深色）与细粒状高岭石相互嵌布；(f) 图中为脉状浸染高岭石，黄铁矿沿裂隙分布。综合(a)~(f)图来看，该样品中多为蠕虫状高岭石，部分被碳质浸染，矿石中铁质多为球粒状和脉状浸染与高岭石共生。

(3) 煤研石扫描电镜分析

通过扫描电镜（图 3，SEM）观测高岭土的微观形貌时，首先将高岭土粉碎，用两面胶固定在载波片上，然后用真空喷溅仪在样品表面喷金，将喷好金的样品放入扫描电镜中，抽真空后观测。结合该矿样的 SEM 检测分析可知：高岭土的结晶发育良好，大小比较均匀，一般大约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右，晶体厚度较大。

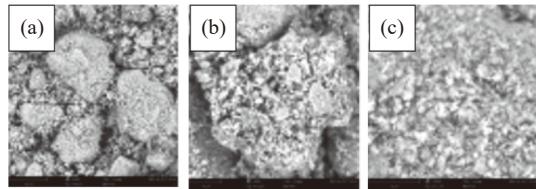


图 3 SEM 图 (a)×2000、(b)×5000、(c)×10000
Fig.3 SEM(a)×2000、(b)×5000、(c)×10000

2.2 磁种法高梯度磁选实验

2.2.1 单因素实验

(1) 磁选电流实验

实验精冲时间和中冲时间均为 20 s。调整磁选矿浆浓度为 45%，给矿时间 15 s，电流依次为 2、4、6 A，结果见表 3。随着电流增大，除杂率越高。磁选电流在 6 A 时效果较佳，此时除铁率为 36.78%，除钛率为 37.38%。

表 3 不同磁选电流实验结果

Table 3 Test results of different magnetic separation currents

磁选电流/A	磁铁矿粉磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%	人造铁氧体磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%
		铁	钛				铁	钛		
2	精矿	0.68	0.76	21.83	28.97	精矿	0.67	0.78	22.98	27.10
4	精矿	0.61	0.74	29.88	30.84	精矿	0.64	0.73	26.43	31.77
6	精矿	0.55	0.67	36.78	37.38	精矿	0.57	0.68	34.48	36.44

(2) 磁选浓度实验

调整磁选电流为 4 A，给矿时间 15 s，浓度为 40%、45%、50%，实验结果见表 4。矿浆浓度增

大，磁选效果均呈先降低后增加的趋势，磁种对应的除杂。浓度在 40% 时，磁铁矿粉磁选除铁率为 37.93%。人造铁氧体磁选除钛率较高为 36.64%。

表 4 不同磁选浓度实验结果

Table 4 Test results of different magnetic separation concentrations

磁选浓度/%	磁铁矿粉磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%	人造铁氧体磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%
		铁	钛				铁	钛		
40	精矿	0.54	0.68	37.93	36.44	精矿	0.57	0.68	35.63	36.64
45	精矿	0.61	0.74	29.88	30.84	精矿	0.64	0.73	26.43	31.77
50	精矿	0.56	0.67	35.63	37.38	精矿	0.67	0.76	29.88	28.97

(3) 磁选给矿时间实验

调整磁选给矿时间依次为 10、15、20 s，实验结果见表 5。随着给矿时间增大，除杂率越高。

在 20 s 效果较佳，磁种为磁铁矿粉时，除铁率为 36.78%，除钛率为 38.32%。磁选磁种为人造铁氧体时，除铁率为 37.93%，除钛率为 35.51%。

表 5 不同磁选给矿时间实验结果

Table 5 Test results of different magnetic separation feeding time

磁选给矿时间/S	磁铁矿粉磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%	人造铁氧体磁选产物	化学组分/%		除铁率/%	除钛率/%
		铁	钛				铁	钛		
10	精矿	0.63	0.79	27.58	26.16	精矿	0.68	0.82	21.83	23.36
15	精矿	0.61	0.74	29.88	30.84	精矿	0.64	0.73	26.43	31.77
20	精矿	0.55	0.66	36.78	38.32	精矿	0.54	0.69	37.93	35.51

通过实验可知, 当电流为 4 A, 给矿时间 20 s, 磁选浓度 40% 时除杂效果最好。磁铁矿粉作为磁种较人造铁氧体磁种除铁率低 1.15%, 但除钛率高出 2.81%, 综合来看磁铁矿粉效果更佳, 因此后续采用磁铁矿粉作为正交实验的磁种。

2.2.2 磁选正交实验

对原料采用三因素三水平进行正交实验, 以便探究最优实验条件。为正交实验结果计算方便, 将除铁率、除钛率按在原矿中占比统一换算为计算除杂率。实验数据选取因素水平见表 6, 正交实验结果见表 7。

表 6 因子水平
Table 6 Factor levels

编号	A 磁选电流/A	B 磁选给矿时间/s	C 磁选浓度/%
1	2	10	40
2	4	15	45
3	6	20	50

表 7 正交实验结果
Table 7 Orthogonal test results

组号	A 磁选电流/A	B 给矿时间/s	C 磁选浓度/%	除铁率/%	除钛率/%	计算除杂率/%
1	1	1	1	19.44	23.59	21.73
2	1	2	2	22.93	26.97	25.16
3	1	3	3	24.18	31.57	28.26
4	2	1	2	26.58	25.76	26.13
5	2	2	3	29.28	32.54	31.08
6	2	3	1	32.73	31.29	31.94
7	3	1	3	27.88	26.42	27.07
8	3	2	1	29.88	30.84	30.41
9	3	3	2	35.63	39.29	37.65
k_1	25.05	24.98	28.02			
k_2	29.71	28.88	29.64			
k_3	31.71	32.61	28.80			
R	6.66	7.63	1.62			

通过正交实验及对因素 A、B、C 极差分析可知, 磁选实验影响因素主次为: 磁选给矿时间>磁选电流>磁选浓度, 磁选给矿时间是影响磁选的主要因素, 浓度影响最小。从除杂效率可看出序列 9 实验结果较佳, 因此确定较优水平组合为 $A_3B_3C_2$ 。当磁种采用磁铁矿粉、磁选电流 6 A、磁选给矿时间 20 s、磁选浓度 45% 时除杂率最高。此时除铁率为 35.63%、除钛率为 39.29%。

实验中煤矸石原矿自然白度为 5.11%, 焙烧白度 75.65%, 经磁种法除铁钛后焙烧增白度 5.31%, 白度达 80.96%, 参照国家标准 GB/T 14563-2008 高岭土及其实验方法可知: 焙烧高岭土白度为 80.96% 时, 达到橡塑工业用品的白度要求。

3 结 论

(1) 通过 XRF 检测可知: 煤矸石铝硅比高于理论值。 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较低, 但原矿烧失量较高, 焙烧后矿样中铁、钛含量会相对增加, 从而影响高岭土产品的白度。

(2) 通过 XRD 分析可知: 原矿中高岭石为主要矿物, 原矿中 Al_2O_3 主要来源于含铝矿物高岭石、勃姆石、地开石, 主要磁性杂质为黄铁矿和锐钛矿, 其他杂质矿物为方解石、石英、长石。

(3) 通过 SEM 和显微镜检测可知: 高岭土多为蠕虫状或板块状, 解离发育较完善。高岭土的结晶良好, 大小比较均匀, 一般大约 1 μm 左右, 晶体厚度较大。

(4) 磁选单因素实验表明, 磁铁矿粉作为磁种优于人造铁氧体磁种磁选结果。正交实验因素影响主次为: 磁选给矿时间>磁选电流>磁选浓度。正交实验表明: 当磁种采用磁铁矿粉、磁选电流 6 A、磁选时间 20 s、此时除铁率为 35.63%、除钛率为 39.25%。最终除铁钛产品焙烧后白度达 80.96%, 满足橡塑工业用焙烧高岭土白度要求。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 王涛, 王晓平, 张新. 煤中伴生矿产赋存状态及提取方法综述[J]. 矿产综合利用, 2019(4):21-25.
- [4] WANG T, WANG X P, ZHANG X. Summary of occurrence and extraction methods of associated minerals in coal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):21-25.
- [5] Tao Sun, Keyu Ge, Guiming Wang, et al. Comparing pozzolanic activity from thermal-activated water-washed and coal-series kaolin in Portland cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2019:227.
- [6] 郑永明, 陈禄政, 官长平, 等. 离心高梯度磁选铁矿的实验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(4):32-37.
- [7] ZHENG Y M, CHEN L Z, GUAN C P, et al. Experimental research on centrifugal high gradient magnetic separation of ilmenite[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(4):32-37.
- [8] HUANG Teng, LEI Shaomin, LIU Mochou, et al. Dry

separation of iron minerals from low-grade coal-series kaolin[J]. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition. 2015, 30(5): 935-940.

[6] 蒙臻明, 柯善军, 祝乐民, 等. 高岭土原矿除铁工艺的研究[J]. 陶瓷, 2017(6):50-56.

MENG Z M, KE S J, ZHU L M, et al. Study on iron removal process of kaolinite origin[J]. Ceramics, 2017(6):50-56.

[7] 刘立伟, 赵礼兵, 李国峰, 等. 某钒钛磁铁精矿深度还原-磁选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):56-63.

LIU L W, ZHAO L B, LI G F, et al. Study on coal-based reduction followed by magnetic separation of a vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):56-63.

[8] 柳林, 王威, 刘红召, 等. 磁化焙烧—磁选回收某褐铁矿中铁的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(4):33-37.

LIU L, WANG W, LIU H Z, et al. Research on recovery of iron from limonite by magnetization roasting and magnetic separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):33-37.

[9] 肖敏, 邱小英, 蓝桥发. 高磷鲕状赤铁矿金属化还原焙烧-磁选-熔分新工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):101-114.

XIAO M, QIU X Y, LAN Q F. Study on the new technology of reduction roasting, magnetic separation and melting of high phosphorus oolitic hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):101-114.

[10] 郭春雷, 王维维, 金海龙, 等. 高岭土除铁增白研究进展[J]. 现代矿业, 2019, 35(1):96-101.

GUO C L, WANG W W, JIN H L, et al. Advances in Defertilizing of Kaolin[J]. Modern Mining, 2019, 35(1):96-101.

Properties of Coal Gangue and Magnetic Separation of Iron and Titanium by Magnetic Seed Method

Ren Panli¹, Zhao Shiyong¹, Nie Xin²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology , Xi'an, Shaanxi, China; 2.Shaanxi Shanmei Caojiatan Mining Co., Ltd., Yulin, Shaanxi, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of coal measure kaolinite gangue resources, this paper takes coal measure kaolinite in Heidaigou area of Inner Mongolia as the research object, and studies the iron and titanium removal of coal measure hard kaolinite contained in it. The process mineralogy of coal gangue was analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscope (SEM) and microscope test from the aspects of chemical composition, microstructure and mineral composition. Different magnetic species were used to conduct high-gradient magnetic separation of iron-bearing and titanium-bearing minerals, and the single-factor experiment showed that magnetite powder was superior to artificial ferrite. The orthogonal experiment shows that magnetic separation current 6 A, ore timing 20 s and slurry concentration 45% are the best experimental conditions, and the iron removal rate is 35.63% and the titanium removal rate is 39.29%. The whiteness of the final product is 80.96% after calcination, which meets the whiteness requirement of calcined kaolin used in rubber and plastic industry.

Keywords: Coal-series kaolin; Coal gangue; Magnetic kinds; High gradient magnetic; Separation of iron and titanium

(上接第 167 页)

Specifically, during the flotation process, the fine quartz (-0.074 mm fraction) would selectively float with DDA-Kerosene. The results showed that the optimal ratio of dodecylamine was 40%, and kerosene had the most obvious effect. The addition of kerosene significantly increased the recovery of fine -0.038 mm quartz. Through the closed-circuit process test, using dodecylamine and kerosene as the collector, the iron concentrate with TFe grade of 68.57% recovery rate of 96.72% can be obtained. DDA-Kerosene with the characteristic of better selectivity and economy had a good application value in the future.

Keywords: Kerosene; Synergy; Agglomeration; Separation result