

基于 XRD 分析高岭石在浮选尾煤中分布规律

付元鹏,张秀文,董宪姝,姚素玲

(太原理工大学矿业工程学院,山西 太原 030024)

摘要:煤系高岭石是一种夹杂在浮选尾煤中含量高、粒度小的粘土类矿物,具有一定的利用价值。为了研究浮选尾煤中高岭石等矿物质的分布规律,本文以大同长焰煤、王家岭气煤和马兰焦煤的浮选分步释放各级产品为对象,基于 X 射线衍射 K 值法定量分析,探究高岭石在不同灰分下的浮选尾煤中的分布情况,并以 XRD 图谱的峰型特征分析各煤样中主要矿物质及精煤组分含量的变化规律。结果表明,石英、方解石在浮选过程中主要集中于粗选尾煤中,高岭石在各浮选产品中均有分布,随分选次数的增加,精煤产品中逐渐由多种矿物质变为高岭石一种矿物,在单一矿物的影响下,精煤灰分降低速率逐渐减慢。各煤样的 XRD 图谱中,由煤的结构单元所产生的 002 衍射峰在灰分最高的浮选产物中面积最小,图谱的背景最低,随着灰分的降低,002 峰的面积逐渐增大,表明精煤组分在浮物中不断富集。随着分选次数的增加,高岭石的含量随灰分降低而降低,二者呈正相关关系,并符合二次函数变化规律。研究揭示了煤泥浮选过程中灰分与高岭石等矿物质含量的内在联系,这为研究浮选尾煤提取高岭石提供了量化指标。

关键词:浮选尾煤;高岭石;XRD;定量分析

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.019

中图分类号:TD926.4 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0079-06

煤系高岭石是夹在煤层中,与煤伴生的一种重要的工业矿物原料,是具有很高经济价值的矿产资源,应用于造纸、瓷器、涂料、农药、纺织、耐火材料等领域。我国煤系高岭石的储量在 112 亿 t,已探明储量为 17 亿 t,是我国特有的宝贵矿产资源^[1-3]。高岭石是煤中的主要粘土矿物,由于硬度低、易破碎,在煤炭洗选过程中,破碎和筛分等工艺使其大量富集到细粒煤中。

浮选是细粒煤分选的有效方法,浮选过程中精煤在浮物中被选出,尾煤中富集大量的矿物质。在浮选尾煤的利用方面,当前主要以混入原煤、中煤或混煤发电,对于运输困难的地区,部分尾煤被用作矿井采空区回填材料或直接废弃^[4]。随着煤炭工业的发展,尾煤排放量与日俱增,不仅造成了资源浪费,也给我国环保事业带来了一定压力,因此,以浮选尾煤为原料,探索利用其中的有用资源,对于矿产资源的循环利用、环境保护具有重大意义。

浮选尾煤处理利用方面已有一定文献报道,于跃先等^[5]对钱家营选煤厂浮选尾煤进行了再选试验研究,最终得到灰分 13.96%,产率 25.96% 的精煤。付晓恒等^[6]将浮选尾煤中小于 250 μm 细粒级部分制成高浓度水煤浆进行燃烧试验。而对浮选尾

煤中高岭石等矿物质分布规律研究文献报道较少,为了更深入研究尾煤利用途径,有必要对尾煤中矿物质分布规律进行详细研究。本文以长焰煤、气煤、焦煤的浮选分步释放的产物为对象,通过 X 射线衍射 K 值法测定各产物的高岭石含量,得出浮选尾煤不同灰分下的高岭石的分布情况,并绘制关系曲线,拟合出灰分与高岭石含量的关系函数。

1 试验部分

1.1 试验煤样及药剂

本文选取三种不同变质程度的煤样,分别为大同长焰煤(以 DT 表示)、王家岭气煤(以 WJL 表示)和马兰焦煤(以 ML 表示),粒度均为 0.5 mm 以下,其原煤灰分依次为 26.09%、40.70% 和 14.77%,矿物质组成见图 1;试验用浮选捕收剂煤油和起泡剂仲辛醇均为化学纯,XRD 定量分析所用的参比物高岭石为化学纯、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为分析纯。

标准物相对比可知,大同原煤中矿物质含有高岭石、方解石和少量的石英;马兰原煤中含有高岭石和少量石英;王家岭原煤中含有高岭石、石英、勃姆石和少量方解石。高岭石主峰的相对强度在各原煤

收稿日期:2016-07-14

基金项目:山西省自然科学基金项目(2016011056);山西省社发攻关项目(20130313001-2)

作者简介:付元鹏(1990-),男,硕士研究生,研究方向为矿产资源综合利用。

通讯作者:姚素玲(1969-),女,博士,副教授,研究方向为矿产资源综合利用。E-mail:yaosuling@tyut.edu.cn

图谱中都是最高的,说明高岭石在各原煤中含量相比其他矿物质较高,各矿物质的峰型完整对称、强度大,矿物质的纯度较高。

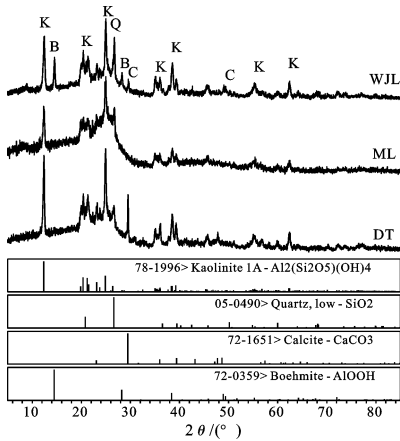


图 1 各煤样原煤 XRD 图谱

Fig. 1 Raw coal XRD spectrum of various samples

1.2 浮选试验方法

采用 XFD Ⅲ型浮选机对三种原煤进行浮选,试验方法参照 GB/T 4757—2013《选煤实验室单元浮选实验方法》和 MT/T144—1997《选煤实验室分步释放浮选实验方法》进行,图 2 为浮选试验过程,浮选所得产物 6 至产物 1 作为定量研究对象。

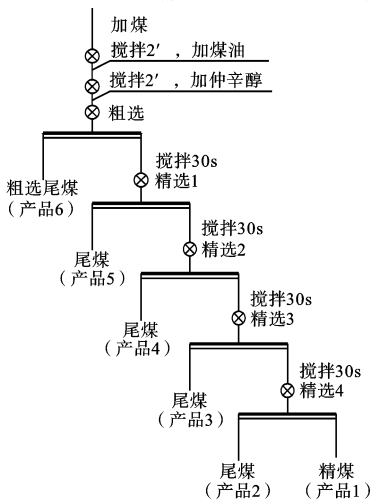


图 2 浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of flotation test

1.3 XRD 表征分析

采用粉末压片法在日本理学 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪上完成,试验条件:Cu 靶 K α 辐射、光管 40 kV、15 mA,扫描范围:5 ~ 85°,扫描速率 8°/min,步长:0.02°。物相信息来源于粉末衍射联合会 (JCPDS) 所属的国际中心 (ICDD) 提供的各矿物的标准衍射数据,本文所提到的衍射峰强度均指谱峰

扣除背景后的积分强度。

本文以 K 值法定量分析^[7-8]来测定各煤样分步释放产物中高岭石的含量,试验以高岭石(化学纯)作为参比物相,用于确定尾煤中高岭石的 K 值;以 α -Al₂O₃ 作为标定物,用于计算高岭石的含量值,K 值法定量分析的原理及试验方法如下。

混合物中,物相的衍射强度 I 可表示为:

$$I_j = CK_j \frac{\omega_j}{2\rho_j \sum_{j=1}^n \omega_j (\mu_{mj})} \quad (1)$$

K 值法的基本公式由(1)式可得出:

$$\frac{I_j}{I_i} = K_i^j \cdot \frac{\omega_j}{\omega_i} \quad (2)$$

上式改写为

$$\omega_j = \frac{\omega_i}{K_i^j} \cdot \frac{I_j}{I_i} \quad (3)$$

当 $\omega_j = \omega_i = 0.5$ 时,

$$K_i^j = \frac{I_j}{I_i} \quad (4)$$

式中, I_j 为待测物相 j 的最强峰强度, I_i 为参比物相 i 的最强峰强度; ω_j 为待测相 j 在被测混合物中的百分含量, ω_i 为参比物在被测混合物中的百分含量; K_i^j 为待测物 j 相对 i 的参比强度。

在进行高岭石定量分析时,先按 1:1 重量比配制纯高岭石和 α -Al₂O₃ 的组合样,由(4)式求出高岭石相对 α -Al₂O₃ 的 K 值。再在待测煤样中添加已知量的标定物 α -Al₂O₃,按(3)式求出高岭石的百分含量。试验中 α -Al₂O₃ 的 113 峰 ($2\theta = 43.34^\circ$) 为其最强峰 I_i ,高岭石的 002 峰 ($2\theta = 24.87^\circ$) 为最强峰 I_j 。

2 浮选分析

2.1 药剂用量及试验条件

以捕收剂用量、起泡剂用量、矿浆浓度和充气量为四因素设计三水平正交试验,初选分步释放的较佳试验条件。通过正交试验,确定出三种煤样的分步释放的较佳药剂试验条件见表 1。

2.2 分步释放浮选试验结果

以表 1 试验条件分别对三种煤样进行分步释放浮选试验,结果见表 2,根据表 2 数据绘制精煤和尾煤累计产率-灰分曲线(见图 4)。

表 1 分步释放试验条件

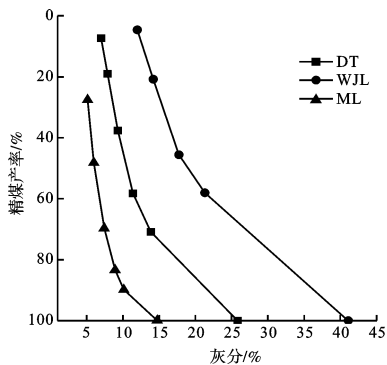
Table 1 Test condition of timed-release

煤样	煤油/ (g · t ⁻¹)	仲辛醇/ (g · t ⁻¹)	入料浓度/ (g · L ⁻¹)	充气量 m ³ / (m ² · min)
DT	1500	150	100	0.35
WJL	1500	200	140	0.25
ML	1000	150	100	0.35

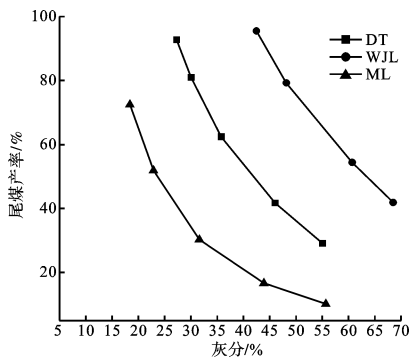
表2 各煤样分步释放浮选试验结果

Table 2 Results of timed-release analysis of various samples

煤样	产物编号	产率/%	灰分/%	精煤累计产率/%	精煤累计灰分/%	尾煤累计产率/%	尾煤累计灰分/%
DT	1	7.29	6.99	7.29	6.99	92.71	27.31
	2	11.75	8.43	19.04	7.88	80.96	30.05
	3	18.56	10.75	37.59	9.30	62.41	35.79
	4	20.69	15.14	58.28	11.37	41.72	46.03
	5	12.58	25.20	70.86	13.83	29.14	55.02
	6	29.14	55.02	100	25.83	0	
WJL	1	0	-	0	-	100	-
	2	4.54	11.98	4.54	11.98	95.46	42.47
	3	16.23	14.80	20.77	14.18	79.23	48.14
	4	24.82	20.64	45.58	17.70	54.42	60.67
	5	12.52	34.48	58.10	21.31	41.9	68.50
	6	41.90	68.50	100	41.08	0	
ML	1	27.54	5.14	27.54	5.14	72.46	18.39
	2	20.60	7.14	48.14	6.00	51.86	22.86
	3	21.59	10.58	69.72	7.41	30.28	31.60
	4	13.65	16.59	83.37	8.92	16.63	43.92
	5	6.47	25.47	89.84	10.11	10.16	55.67
	6	10.16	55.67	100.00	14.74	0	



a 精煤



b 尾煤

图3 精煤累计产率-平均灰分曲线

Fig. 3 Cumulative yields of cleaned coal-Average ash content curve

王家岭原煤经过4次浮选后,产物2的产率只有4.54%,产率过低不再继续浮选,只保留到产物2为止;由表2可知,大同煤一次粗选和精选后,灰分由26.09%降到了11.37%,产率为58.28%,说明灰分降低效果较好且精煤产率不低,尾煤的产率为41.72%;王家岭原煤灰分40.7%,由图3精煤累计曲线可知,当精煤灰分降到15%时,精煤理论产率为30%左右,尾煤的产率达到70%;可见,大同煤和王家岭煤经过多次精选可得到灰分降低幅度较大的精煤,但尾煤的产率较高,对高灰煤的浮选尾煤的处理与利用显得尤为重要。由图3可以看出,各煤样精煤灰分的变化率随累计产率的降低而降低,即随着分选次数的增加,精煤灰分降低的速率减慢。

3 结果与讨论

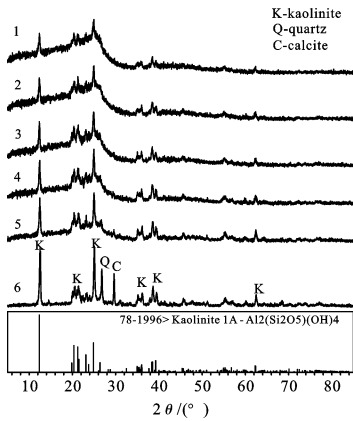
XRD技术在煤中无机矿物以及煤的单元结构模型研究方面广泛利用^[9],本文利用XRD对上文中各浮选产物进行研究,对尾煤中高岭石进行定性、定量分析,并以各图谱的谱线特征分析各浮选产物中精煤的分布情况。

3.1 各煤样的浮选产物XRD图谱分析

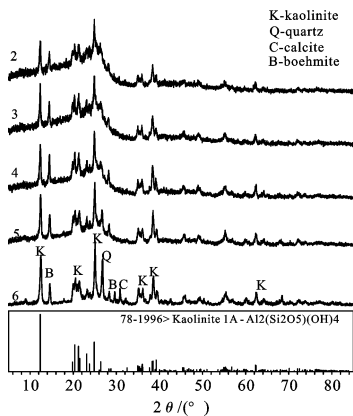
图4为不同煤样的分步释放各产物进行XRD图谱,由图可见,各煤样图谱中除了矿物质尖锐、对称的峰,衍射角 2θ 于 $20\sim 35^\circ$ 之间向上隆起,形成一个宽且不对称的峰,这是由于煤虽然不是晶体,X

射线衍射分析仍然能反映煤的微观结构的有序性,研究表明,煤的一个单个煤核由 5~6 层单层的碳原子网平行叠加而成,称之为芳香层片,而每一芳香层由 7~8 个芳香核所组成,这些结构可称为“煤晶核”或基本结构单元(BSU),这些有序排列的芳香层使得煤表现出类似晶体性质的结构,会产生不同程度的衍射^[10-11],20~35°之间的宽峰(002 峰)就是由煤中有序化排列的芳香层所产生的,是煤的主要特征衍射峰,图谱中谱线的背景是由煤中无序化的碳带来的^[12]。

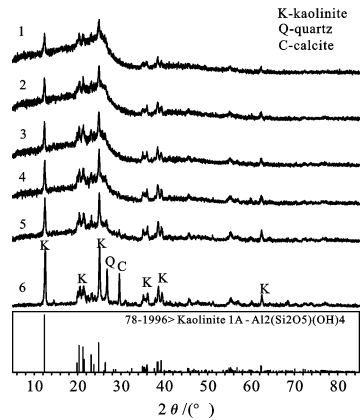
从各图谱中可以看出,煤的 002 峰在产物 6 的谱线中强度最低,随着分选次数的增加,产物 6 至产物 1 的 002 峰的面积依次增大、谱线背景增强,根据 XRD 原理,某物相的某衍射峰的积分强度与物相在样品中的百分含量成正比,故衍射峰的面积直接反映了物相在混合物中的百分含量^[13],所以,随着分选次数的增加,三种原煤的分选产物中以芳香环结构存在的以及无序化的碳含量增加,故精煤的含量依次增加,灰分也应随之降低,这与浮选试验结果是一致的。



a 大同长焰煤样



b 王家岭气煤



c 马兰焦煤

图 4 不同煤样分步释放各产物 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectrum of different coal timed-release analysis products

由图 4 可以看出,三种原煤粗选后的产物 6 中,高岭石、石英和方解石的峰强度较高,一次精选后,大同煤产物 5 石英的峰强度极低,王家岭和马兰煤的产物 5 石英峰尚存在但强度降低,而产物 4 的石英峰几乎消失。方解石的峰在各煤样产物 6 强度最高,马兰原煤图谱中未出现方解石明显的特征峰,而产物 6 中可见方解石峰,说明马兰原煤中方解石含量极低,而各煤样产物 5 中方解石的峰几乎消失,证明石英和方解石经过浮选可以在尾煤中脱除,而高岭石在不同灰分的浮选精煤中均有夹带,产物 4 及后续的产物中,精煤的灰分几乎都来自于高岭石,精煤灰分降低的速率因此减慢,与图 2 精煤灰分曲线的结果一致。

各煤样的高岭石 002 峰强度见表 3,不同变质程度的煤中,高岭石的峰强随分选次数的增加逐渐降低,由此可以初步判断高岭石的含量逐渐降低。

表 3 各煤样中高岭石的 002 峰衍射强度(count)

Table 3 002 peak intensity of kaolinite in various samples(count)

煤样	产物 1	产物 2	产物 3	产物 4	产物 5	产物 6
DT	3340	3404	3450	3847	3816	6195
WJL	-	3887	4808	5188	5663	7467
ML	2812	2866	2937	3045	3232	5680

3.2 高岭石含量的定量分析

根据前文 K 值法定量试验方法,通过测试 α - Al_2O_3 与纯高岭石最强峰强度,可得高岭石的 K 值 $K_i = \frac{I_j}{I_i} = \frac{6350}{6296} = 1.01$ 。将 α - Al_2O_3 以质量分数 20% 混入待测煤样中,根据(3)式,样品中高岭石含量为

$\omega_j = \frac{0.2}{1.01} \cdot \frac{I_j}{I_i}$, 则未加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的原样品中高岭石

的含量 $\omega_{j0} = \frac{\omega_j}{1-\omega_i}$, 由以上计算三个煤样各浮选产物中高岭石的质量分数见表4, 各煤样中高岭石的质量分数与灰分的关系曲线见图5。

表4 各煤样中高岭石的XRD定量结果/%

Table 4 XRD quantitative results of the kaolinite content in samples

煤样	产物1	产物2	产物3	产物4	产物5	产物6
DT	13.21	15.13	19.45	24.21	37.50	39.85
WJL	-	17.10	21.54	25.5	36.15	44.63
ML	7.14	12.49	16.74	24.01	29.06	35.10

由表4可知, 三种煤样中, 高岭石分布于各煤样各浮选产物中, 这是由于高岭石与煤的解离程度较低, 无法与煤颗粒完全分离, 浮选过程中难以脱除, 部分夹带在精煤中随气泡一起浮出, 图5可以看出, 随着分选次数的增加, 精煤产品中高岭石的含量降低。

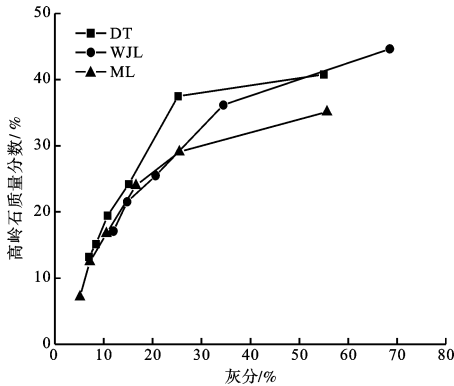


图5 各煤样中高岭石含量与灰分的关系曲线

Fig. 5 Curve of the corresponding kaolinite content to different ash content in various coal

根据表2中尾煤的累计灰分, 表4各产物高岭石含量计算得三种煤的尾煤累计灰分与累计高岭石质量分数, 见图6。

由图6可以看出, 在三种不同变质程度的煤中, 浮选尾煤中高岭石的含量随灰分升高而升高, 以各煤样的灰分约10%为一个区间, 马兰尾煤的灰分由19.39%增至30.3%, 高岭石含量由20.58%增至29.81%, 升高9.23%; 大同尾煤的灰分由35.79%增至46.03%, 高岭石含量由34.19%增至39.14%, 升高4.95%; 王家岭尾煤灰分由58.67%增至68.5%, 高岭石含量由43.25%增至45.63%, 升高

2.38%; 高岭石的含量增速随灰分升高逐渐降低, 由于高岭石在煤的浮选过程中在尾煤中富集, 但随着尾煤灰分的升高, 组成灰分的矿物质中, 高岭石的比重逐渐降低, 增速减慢, 在不同变质程度的煤中变化规律具有一致性。

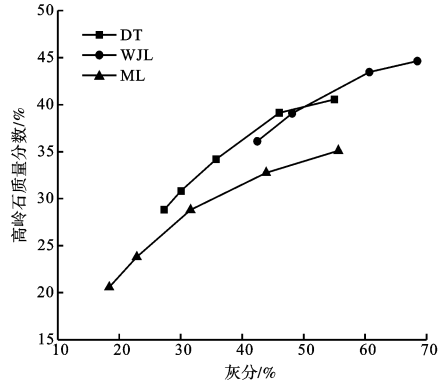


图6 尾煤累计灰分—高岭石累计含量关系曲线

Fig. 6 Relation curve of cumulative ash contents-cumulative Kaolinite content

3.3 浮选尾煤灰分与高岭石定量关联分析

根据K值法定量分析结果, 由图6尾煤灰分与高岭石含量关系曲线可知, 三种煤的浮选尾煤灰分与高岭石的质量分数均存在相关关系, 大同长焰煤灰分 x 与高岭石含量 y 的相关关系为: $y = -0.0147x^2 + 1.6194x - 4.5476$, 相关系数 $R_1^2 = 0.9971$; 王家岭气煤灰分 x 与高岭石含量 y 的相关关系为: $y = -0.0059x^2 + 1.0119x + 3.8039$, 相关系数 $R_2^2 = 0.9989$; 马兰焦煤灰分 x 与高岭石含量 y 的相关关系为: $y = -0.0087x^2 + 1.0239x + 4.8279$, 相关系数 $R_3^2 = 0.9984$, 三种煤样定量关系均符合二次函数, 相关系数 R 均大于0且接近1, 证明高岭石的质量分数与尾煤灰分的正相关程度较高, 随灰分的升高, 高岭石的增率均呈下降的趋势。

4 结 论

(1) 各煤样的XRD图谱中, 煤的结构单元产生的002衍射峰的面积随着分选次数的增加逐渐增大, 分选次数最高的产物中, 矿物质晶体峰极微弱, 谱线呈现出近乎非晶峰的图谱, 以微观角度证明精煤组分随分选次数的增加不断富集, 与浮选试验效果一致。

(2) 石英和方解石经粗选后, 在产品6中大量富集, 产物4及后续的精选产物中, 两种矿物质几乎

消失,而高岭石在浮选各产物中都存在,随着分选次数的增加,精煤的灰分主要来源都是高岭石,在单一矿物的影响下精煤灰分降低的速率逐渐降低。

(3)由K值法定量分析可知,浮选尾煤的灰分与高岭石含量呈二次函数正相关关系,在不同变质程度煤中具有-致性,此函数反映了高岭石在煤泥浮选过程中在尾煤中的富集规律,揭示了浮选尾煤灰分与高岭石含量的内在联系,可判定尾煤在特定灰分下高岭石的含量范围。

参考文献:

- [1]易龙生,黎七荣,齐莉娜,等.宁乡某高岭土的工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2016(2):78-80.
- [2]李新梅.煤系高岭土基复合吸附材料的制备及其性能研究[D].呼和浩特:内蒙古师范大学,2014.
- [3]唐靖炎,张韬.中国煤系高岭土加工利用现状与发展[J].新材料产业,2009(3):60-63.
- [4]柳树成,舒新前,许泽胜.选煤厂浮选尾煤资源化利用技术分析[J].选煤技术,2013(3):89-93.
- [5]于跃先,马力强,张仲玲,等.浮选尾煤再选试验研究

[J].煤炭工程,2014(4):109-111.

- [6]付晓恒,何为军,王新文,等.一种新的浮选尾煤高附加值综合利用技术[J].中国矿业大学学报,2005,34(6):740-743.
- [7]黄继武,李周.多晶材料X射线衍射[M].北京:冶金工业出版社,2012.
- [8]胡恩萍,郭灵虹,李晖.新疆尉犁蛭石矿中金云母/蛭石混层结构研究[J].矿产综合利用,2006(3):27-32.
- [9]文金浩,薛娇,张磊,等.基于XRD分析长焰煤润湿性与其灰分的关系[J].煤炭科学技术,2015,43(11):83-86.
- [10]蒋建平,康继武.煤X射线衍射与构造煤变质浅议[J].煤炭学报,2001,26(1):31-34.
- [11]李小明,曹代勇,张守仁,等.不同变质类型煤的XRD结构演化特征[J].煤田地质与勘探,2003,31(3):5-7.
- [12]Lu L, Sahajwalla V, Kong C, et al. Quantitative X-ray Diffraction Analysis and Its Application to Various Coals[J]. Carbon, 2001, 39(12):1821-1833.
- [13]周健,王河锦.X射线衍射峰五基本要素的物理学意义与应用[J].矿物学报,2002,22(2):95-100.

Study on Distribution Law of Kaolinite in Flotation Tailings Based on X-Ray Diffraction Analysis

Fu Yuanpeng, Zhang Xiuwen, Dong Xianshu, Yao Suling

(College of Mining, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: Coal series kaolinite is a kind of clay mineral included in flotation talings with high content and small size, which has a certain value in use. To study the distribution law of kaolinite and other minerals in flotation tailings, taking products by timed-release analysis of long-flame coal in Datong, gas coal in Wangjialing and coking coal in malan as the research object in this article, based on X-ray diffraction quantitative analysis with K value method, the distribution of kaolinite in flotation tailings at different ash content was explored, and the change law of main minerals and clean coal was analyzed based on XRD pattern. The results show that quartz and calcite are mainly enriched in flotation tailings, and kaolinite distributes in both products. With the increase of selection times, minerals weie changed into unique kaolinite. Under the influence of a single mineral, decrease rate of clean coal ash was reduced. In all XRD patterns, 002 diffraction peak generated by coal structural unit is minimum in highest ash coal, background is lowest. With the decrease of ash, area of 002 diffraction peak was decreased, which shows clean coal constantly enriched in floats. Both the ash of product and the content of kaolinite were gradually decreased with the increase of selection times, presenting a positive correlation which conforms quadratic function. Research finding reveals the connection between ash and kaolinite and other minerals in the process of coal flotation. It can provide quantitative index for extraction of kaolinite from flotation tailings.

Keywords: Flotation tailings; Kaolinite; XRD; Quantitative analysis