

恩施下二叠统梁山组高岭土工艺矿物学与加工性能研究

朱小燕¹, 邹本利², 李傲竹², 刘意¹, 周凤¹, 王洪权¹, 严春杰¹, 蔡礼光³, 蔡传震³

- 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北武汉430074;
- 湖北省自然资源厅矿产资源评审中心, 湖北武汉430071;
- 恩施市伟峰高岭土有限公司, 湖北恩施445000

中图分类号: TD91; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0081-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.008

摘要 以湖北恩施下二叠统梁山组高岭土作为研究对象, 利用XRD、XRF、SEM/EDS、ICP-MS、TG/DSC、光学显微镜、白度仪、粒度仪等分析手段, 解析物相、主成分和微量锂含量、杂质赋存状态、白度、粒径分布、吸油值及热解特征, 进行干法初加工和煅烧实验研究其加工特性。结果表明该矿石工业类型为硬质高岭土, 部分层位高岭石含量86.79%~99.45%, 结晶程度不高, 结构无序; 微量Li有待开发; 黄铁矿杂质呈现出鲕粒状, 分布于高岭石颗粒间隙。高岭石干法初加工后, <1 μm占比32.35%, 筛下物含铁量和化学需氧量(COD)会同时降低, 可考虑分选加工用作玻纤原料、水泥、复合肥等添加剂等; 950 °C煅烧后白度可达79.1%, 750 °C煅烧后吸油值48.23 g/100g, 其应用可扩展至偏高岭石、莫来石及陶瓷釉料原料。本研究为恩施高岭土资源加工及潜在应用指出了方向, 为其他同类型资源开发提供了研究基础。

关键词 高岭土; 工艺矿物学; 初加工; 煅烧; 应用

前言

高岭土是“十四五”规划中我国战略性新兴产业所需55种主要矿种之一^[1]。它应用广泛, 是玻璃纤维、药物载体、生物止血、环境修复、耐火材料、水泥、陶瓷、橡胶塑料填料等行业所必需的矿物原料^[2]。经查明, 我国高岭土资源储量约为34.96亿t, 位居世界前列^[3]。但随着其应用领域的扩展和优质资源严重紧缺, 高岭土生产已不能满足需求, 价格随之上涨^[4]。因此, 为了促进行业发展, 中低品位难选高岭土资源引起了许多矿产加工者的关注, 成为行业发展新的着力方向。湖北高岭土资源储量约1亿t, 主要分布于鄂西恩施等地区, 赋存于下二叠统梁山组地层, 但开发利用不够深入与全面, 未发挥出应有价值^[5], 需要针对其特性及开发进行研究^[6-8]。

本文以湖北恩施花石板矿区下二叠统梁山组高岭土作为研究对象, 进行工艺矿物学研究及物相、形貌、成分、杂质嵌布分析, 开展干法初加工对粒度、形态、含铁量和化学吸氧量(COD)影响, 煅烧热解对白

度、吸油值等影响实验研究, 为后续矿物深加工和资源开发提供研究基础。

1 实验

1.1 采样

样品采集于湖北恩施花石板矿区, 矿区位于屯堡一茶山背斜北西翼之南西段, 区内地层呈单斜产出, 倾向232°~330°, 倾角6°~15°。通过刻槽法对矿区不同矿点(分别是距离巷道845 m和810 m的A、B矿点)和不同矿带进行采样, 矿样取样点垂直于矿带, 由顶板自上而下每隔约50 cm取一个样。

1.2 粉体干法加工实验

硬质高岭土矿石经小型颚式破碎机(武汉探矿机械厂, PEF)破碎至振动磨样机(武汉探矿机械厂, WFM10)入料细度, 进行振动研磨(960 r/min), 每次研磨3 min。再进行筛分, 分析200目筛上和筛下物中成分和COD值。

收稿日期: 2023-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51774259); 湖北省自然资源科研项目(ZRZY2023KJ02)

作者简介: 朱小燕(1980—), 女, 安徽宿松人, 副教授, 博士, 主要从事纳米矿物新材料研究, E-mail: bright_xyz@126.com。

通信作者: 严春杰(1963—), 男, 湖北武汉人, 博士, 教授, 主要从事矿物材料与综合利用、工业废水处理、矿物功能材料, E-mail: chjyan2005@126.com。

1.3 矿粉煅烧实验

1.3.1 煅烧对白度的影响

试验温度 700~950 °C, 步长 50 °C/min, 煅烧时间为 2 h, 测试不同样品白度。

1.3.2 煅烧对吸油值的影响

粉末样品 750~950 °C 煅烧, 步长 100 °C/min, 煅烧时间 2 h, 测试样品吸油值。

1.4 表征分析

利用 X 射线粉末多晶衍射仪 (XRD) (德国, Broker AXS D8-Advance) 对高岭土粉样进行测试 (条件: Cu 靶, $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=0.15418 \text{ nm}$, 管电压/电流 30 kV/30 mA, 单色器 Ni, 扫描步长为 0.02°, 积分时间为 0.2 s), 根据数据进行物相半定量分析, 利用公式(1)计算出 Hinckley 指数 (HI)^[9]:

$$HI = (I_{(1\bar{1}0)} + I_{(11\bar{1})}) / A_{(1\bar{1}0)} \quad (1)$$

式中, $I_{(1\bar{1}0)}$ 表示 $(1\bar{1}0)$ 特征峰高度; $I_{(11\bar{1})}$ 表示 $(11\bar{1})$ 特征峰高度; $A_{(1\bar{1}0)}$ 表示从基线至 $(1\bar{1}0)$ 峰顶的高度。

主成分和微量锂含量分别由 X 射线荧光光谱仪 (XRF) (荷兰, 帕纳科 AXIOSmAX) 和电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) (赛默飞, 型号 ICAP 7400) 分析。恩施硬质高岭土呈灰色块状, 将样品削磨成薄片, 利用分析级偏反光显微镜 (德国, 蔡司 Axio Cam MRC5) 进行测试。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) (日本, 日立 SU8010 型) 和配套能谱仪 (EDS) 对样品进行形貌和能谱分析。利用白度仪 (上海精其, WSB-2) 测试白度; 利用激光粒度分布仪 (中国丹东, BT-9300HT) 测量粒径, 重复 3 次, 取平均值。COD 值测试方法为国标法 GB 11914—89。样品热重/差热分析 (TG/DSC) (德国耐驰, STA 409 PC) 条件为空气气氛, 加热到 1200 °C, 升温速度 20 °C/min。吸油值测试根据国标 GB/T 5211.15—1988 检测, 吸油量以每 100 g 产品所需油的体积或质量表示, 如公式(2):

$$\text{吸油量} = 100V/m \quad (2)$$

式中: V 为所需油的体积, mL; m 为试样的质量, g。结果准确到每 100 g 颜料所需油的体积或质量。

2 理化特征分析

2.1 物相组成

由图 1a 和 1b 可知, 恩施花石板矿区矿样主要组成矿物有高岭石、黄铁矿、石英、锐钛矿、伊利石、勃姆石和方解石。物相半定量分析结果列在表 1 中, A 矿点高岭石平均含量 55.17%; B 矿点除巷道底部 350 cm 处 (B-7) 之外, 其余平均含量 90.11%。研究认为高岭

石 $HI < 0.8$ 为无序, $1.3 > HI \geq 1.1$ 结构有序^[9,10]。两个矿点大部分高岭石 $HI < 0.8$, 为无序状态, 结晶度不佳, 会影响如涂料、油漆等应用中的流动性。B 矿点高岭石含量、结晶度和有序度相对较高。图 1c 和 1d 反映出物相含量随采样深度变化、矿体层位变化呈现分层分布。因此, 后续过程中可以采取分层开采。

2.2 主量及微量锂含量分析

表 2 列出了矿石的化学成分分析结果。样品中 Al_2O_3 含量分布与物相的分层基本相符。高岭石样品 B-5 中含有勃姆石会让 Al_2O_3 含量增高。勃姆石硬度约 3~3.5, 高岭石硬度约 2~2.5。当原矿中勃姆石含量增高时, 在后续矿石粉磨加工中, 破碎或研磨能耗都要提高^[11]。A 矿点烧失量相对较高, B 矿点烧失量较低, 烧失量与原矿中的含碳量、碳酸盐、黄铁矿含量有关, 会影响煅烧性能及在玻璃纤维或偏高岭石等原料中的应用, 样品需进行前期加工。当前锂资源紧缺, 含锂黏土是全球锂资源的“第四极”, 美国 Clayton Valley 项目锂平均品位 882 $\mu\text{g/g}$, 本矿区锂最高含量达 654 $\mu\text{g/g}$, A 矿点平均含量 258 $\mu\text{g/g}$; 将巷道顶板 50 cm 处除外, B 矿点平均含量 582 $\mu\text{g/g}$ 。但限于当前技术门槛和丰度^[12-13], 需后续技术开发才能进行应用。

2.3 微观形貌及能谱分析

图 2 展示代表样的微观形貌及能谱分析结果。矿样中高岭石片层边缘不规则, 颗粒呈现出聚集状 (图 2b 和 2d)。在样品 A-3 和 B-3 高岭石颗粒表面进行能谱取点测试 (图 2a 和 2c)。经能谱分析 Al 与 Si 原子含量比接近于 1, 与高岭石理论化学式 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中比例接近。样品 A-3 和 B-3 中高岭石片层上 Al/Fe 原子比分别为 51、217; 远高于通过 XRF 计算得到的 47 和 57 倍; 表明片层表面含铁量小于样品总体的含铁量。结合 XRD 说明铁赋存位置主要不在高岭石片层表面, 而是在于黄铁矿中。

2.4 光学显微分析

含煤岩系中高岭石黏土岩型矿床主要产于三叠系、二叠系、石炭系的煤系地层中, 除三叠系煤系高岭土化学成分中 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较低外, 其他两系含量均较高^[14]。结合成分、物相分析可知, Fe 主要来源于黄铁矿中。为了解黄铁矿杂质对高岭土选矿的影响, 利用光学显微镜观察黄铁矿与主矿体结合方式 (图 3), 发现黄铁矿主要存在于高岭石颗粒裂隙或颗粒间, 呈现出鲕粒状, 黄铁矿聚合体粒径分布为 0.02~5 mm。因此, 可以考虑减少黄铁矿过度粉碎或研磨, 应用压碎或冲击的力量加工高岭土矿, 进而分选不同硬度、粒度的高岭石和黄铁矿杂质。

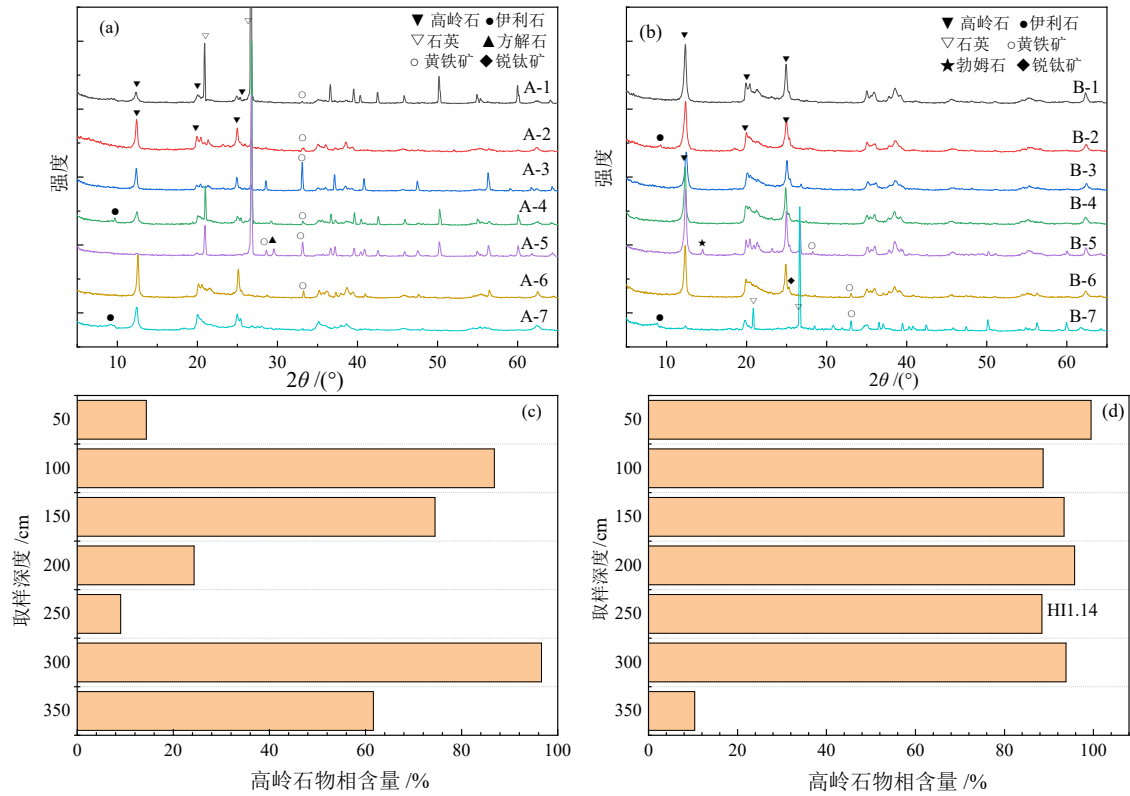


图 1 矿样的物相分析:(a)A 矿点 XRD 图; (b)B 矿点 XRD 图; (c)A 矿点层高岭石物相随层位变化; (d)B 矿点高岭石随层位变化; 1~7 矿样表示由顶部自上而下每隔约 50 cm 取一个样

Fig. 1 Phase analyses of ores

表 1 恩施花石板矿样物相组成和 HI 参数

Table 1 XRD analysis results of ores from Huashiban of Enshi

取样点	样品编号	高岭石 /%	黄铁矿 /%	石英 /%	锐钛矿 /%	伊利石 /%	勃姆石 /%	方解石 /%	HI
巷道口距 845 m, 由顶板至下层	A-1	14.38	1.05	83.44	1.13				0.40
	A-2	86.79	5.76	7.44					0.53
	A-3	74.47	20.62	4.91					0.89
	A-4	24.32	2.02	53.57		20.08			0.59
	A-5	9.04	7.72	79.5				3.74	-
	A-6	96.6	3.41						0.74
	A-7	61.63	1.05	3.5		29.45		4.37	-
	A点平均值		52.46	5.95	33.19	0.16	7.08	0.00	1.16
巷道口距 810 m, 由顶板至下层	B-1	99.45	0.55						0.62
	B-2	88.7		0.91	2.43	7.95			0.20
	B-3	93.41	0.72	3.02	2.86				0.31
	B-4	95.76		0.25	4				0.54
	B-5	88.41		7.2	2.45		1.93		1.14
	B-6	93.84	2.24		3.92				0.38
	B-7	10.38	4.93	46.29		38.4			0.52
	B点平均值		81.42	1.21	8.24	2.24	6.62	0.28	0.00

2.5 TG/GSC 分析

图 4 为 B-3 的 TG/DSC 图谱。TG 曲线中 450 °C 左右开始出现明显失重, 延续至 700 °C 左右; DSC 曲

线中, 样品在 580 °C 左右出现吸热谷, 曲线走势坡度较为平缓; 说明高岭石在 450~700 °C 时, 脱去羟基, 失去结构水, 逐渐转变成偏高岭石, 总失重为 14.44%。在 990 °C 左右再次出现吸热谷, 对应没有失重。由文

表 2 恩施花石板矿区矿样化学成分分析结果

Table 2 Chemical compositions of ores from Huashiban of Enshi

样品编号	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MgO /%	CaO/%	Na ₂ O /%	K ₂ O/%	MnO/%	TiO ₂ /%	P ₂ O ₅ /%	烧失量/%	Li/(μg·g ⁻¹)
A-1	75.52	15.7	0.97	0.20	0.11	0.48	0.53	0.01	1.25	0.02	5.14	86.8
A-2	28.27	25.56	4.21	0.30	0.07	0.09	0.16	0.01	0.87	0.02	40.40	170
A-3	44.06	37.07	1.22	0.56	0.23	0.20	0.42	0.01	1.55	0.02	14.60	492
A-4	49.03	14.34	2.31	0.17	0.10	0.29	0.28	0.01	1.17	0.01	32.24	126
A-5	68.50	5.84	12.01	0.65	2.36	0.16	0.82	0.01	0.33	0.03	9.12	20.3
A-6	38.93	29.63	4.71	0.84	0.45	0.21	0.84	0.02	1.14	0.05	23.13	654
A-7	45.00	35.42	1.84	0.63	0.21	1.06	1.40	0.01	2.80	0.05	11.39	254
A点平均值	49.90	23.37	3.90	0.48	0.50	0.36	0.64	0.01	1.30	0.03	19.43	257.59
B-1	55.25	19.09	6.29	2.55	2.80	0.47	2.87	0.02	0.95	0.74	8.84	43.9
B-2	44.05	38.38	0.85	0.31	0.16	0.19	0.19	0.01	1.70	0.02	14.04	500
B-3	44.11	38.13	1.04	0.59	0.20	0.56	0.43	0.01	1.42	0.06	13.39	534
B-4	44.02	39.53	0.53	0.17	0.10	0.12	0.09	0.01	1.34	0.02	14.00	639
B-5	43.95	39.14	0.41	0.18	0.11	0.12	0.12	0.01	1.22	0.02	14.67	605
B-6	43.64	39.19	0.80	0.19	0.10	0.09	0.12	0.01	1.43	0.02	14.37	646
B-7	42.32	37.81	2.76	0.17	0.10	0.09	0.10	0.01	1.47	0.03	15.07	568
B点平均值	45.33	35.90	1.81	0.59	0.51	0.23	0.56	0.01	1.36	0.13	13.48	505.13

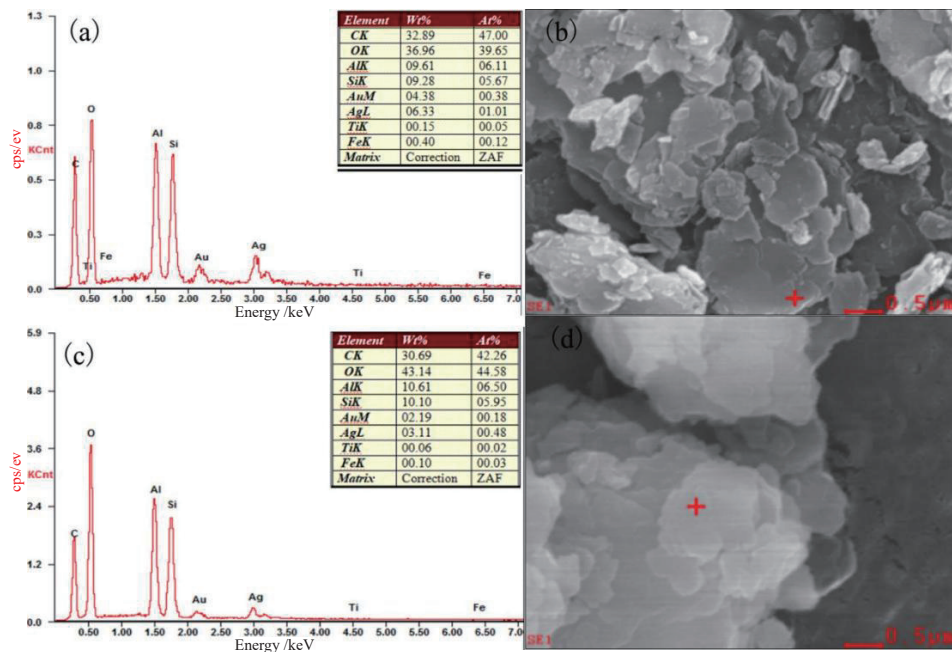


图 2 矿样微观形貌与能谱分析:(a)和(b)A-3,(c)和(d)B-3
Fig. 2 SEM and EDS analyses of ores

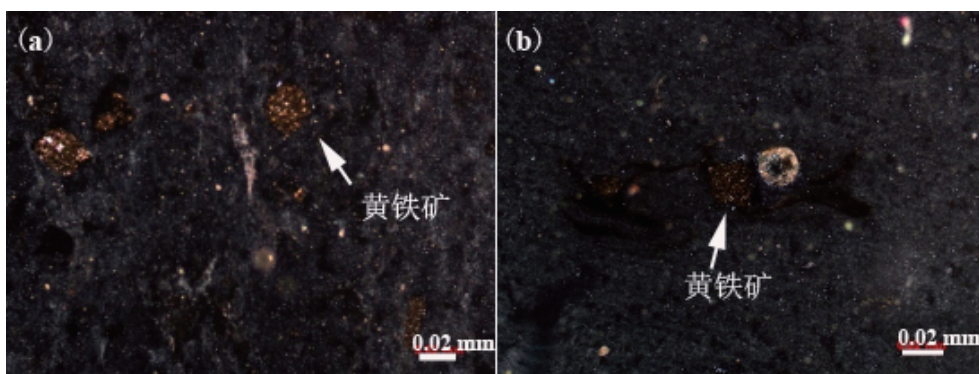


图 3 矿样反射光光学显微图:(a)A-3,(b)B-3
Fig. 3 Optical micrographs of ores under reflected lights

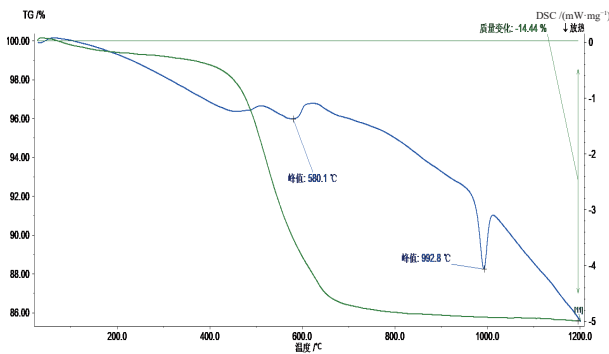


图 4 样品 B-3 的 TG/DSC 图谱
Fig. 4 TG/DSC diagram of B-3

献知^[15], 这是由偏高岭石转变为硅铝尖晶石和初级莫来石所致。900~1100 °C 中, 吸热谷的出现受矿物的结晶程度、粒径大小、升温速度等条件的影响; 在 1200 °C

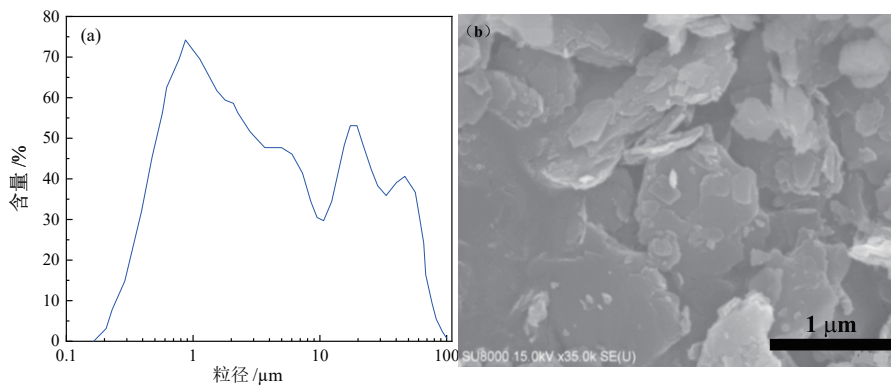


图 5 破碎、研磨后样品的粒度分布(a)和形貌图(b)
Fig. 5 Particle size distribution of crushed and ground ores

破碎和研磨的样品通过 200 目筛分为筛上物和筛下物, 然后进行成分和 COD 值测试, 对 B-3 样品做了两次初加工实验, 结果分别列于表 3 中。通过初步破碎、研磨、筛分后, 筛下物中 Fe₂O₃ 含量和 COD 值同时降低, 可考虑用作玻璃纤维用料; 筛上物中则升高, 可用作水泥、复合肥等添加料。研磨与筛分是可供选择的加工方法之一。

3.2 煅烧实验结果分析

煅烧是硬质高岭土改性或深加工的常用方法, 能改变高岭土的物化特性, 如提高离子交换性能和反应活性^[16]。为了解粉碎原矿的全粒级样品在煅烧过程中

表 3 破碎、研磨、筛分两组实验样品的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 COD 值

Table 3 The content of Al₂O₃, Fe₂O₃ and COD values of the samples by crushing, grinding and sieving

样品	原矿	1#筛下物	1#筛上物	2#筛下物	2#筛上物
Al ₂ O ₃ /%	38.13	39.88	38.90	39.76	37.75
Fe ₂ O ₃ /%	1.04	0.80	1.56	0.74	1.95
COD /10 ⁻⁶	14 654	8 959	17 310	8 838	18 303

左右时, 尖晶石晶型转变为莫来石和方石英, 在重结晶和晶型转变过程中, 质量没有发生变化。

3 初加工和煅烧实验

3.1 初加工实验

将 B 矿点样品(B-3)破碎、研磨, 进行粒度测试和 SEM 分析(图 5)。由图 5a 发现粒度分布不呈正态分布, 在 1.0 μm 和 30 μm 处各出现凸起分布峰, <1 μm 占 32.35%, 10~45 μm 占 23.56%, d₉₀ 为 35.62 μm。说明样品中存在着多种粒径的粉末, 细粒径粉末相对占多数。样品磨剥性能较好, 易于加工为较细颗粒。加工后高岭石片层边缘呈现不规则形状, 晶片厚度均匀, 片层颗粒呈松散聚集, 大部分颗粒粒径小于 1 μm (图 5b)。

的白度、吸油值、物相、形貌的变化, 进行了煅烧实验。煅烧温度范围基于 TG/DSC 检测, 即羟基全脱水但还未转变为尖晶石的 700~950 °C 温度区间。如图 6a 所示, 随着煅烧温度升高样品白度增加, 由原样的 42.7% 提高至 79.1%, 煅烧增白除碳效果良好。一般影响高岭土白度的因素主要是有机质、Fe₂O₃、TiO₂ 等染色物质或离子。杂质中有机质对高岭土白度影响最大, 因为有机质在加热过程中会脱水、碳化, 造成高岭土在煅烧时白度下降。其他杂质如铁质、钛质氧化物等, 由于染色作用, 也会影响高岭土的白度。当结构水基本排出后, 无序态出现稳定, 碳和有机质碳化完全后逐渐挥发, 高岭土白度呈升高趋势。从图 6b 看出, 样品的吸油值随着温度升高而增大, 在 750 °C 煅烧样品吸油值最高为 48.23 g/100g。作者早期研究发现偏高岭石吸油值与其比表面积和孔径分布密切相关, 比表面积变小吸油值低^[17]。在涂布造纸方面, 高岭土吸油值越高, 印刷适性越好; 在海洋表面的油体吸附等方面, 吸油值越高, 除污性能越好^[18]。对比其他公司产品用于涂料的偏高岭石吸油值为 76.3 g/100g, 本样品略低。

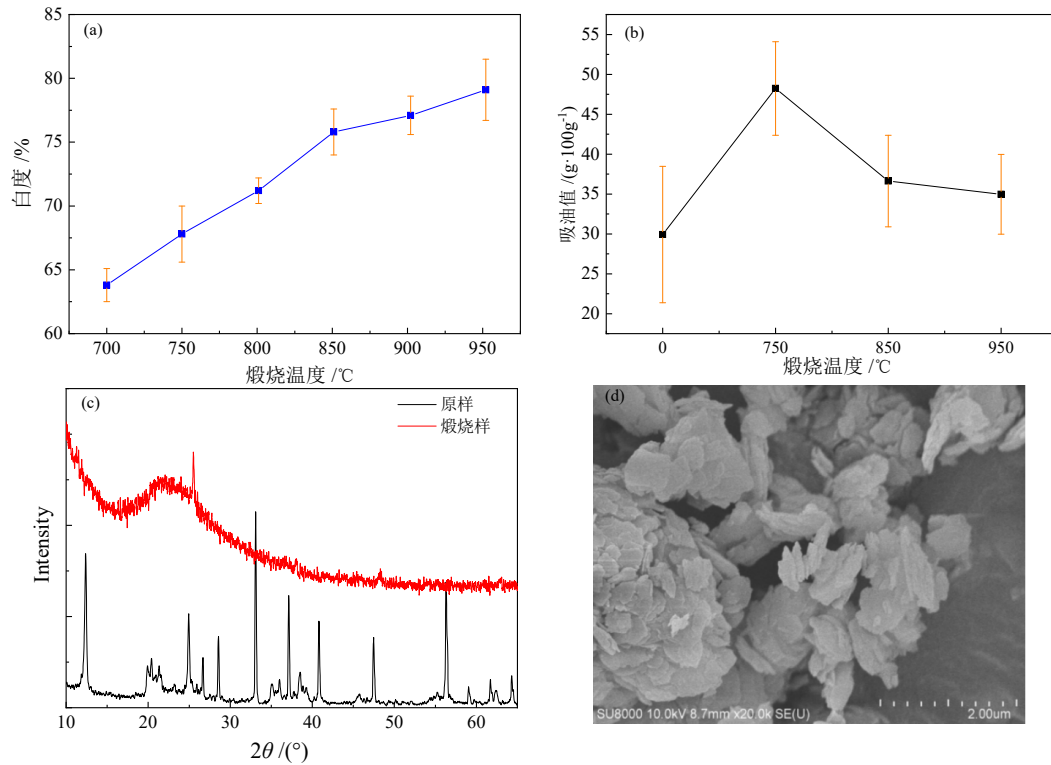


图6 高岭石(B-3)煅烧特性研究:(a)煅烧温度对白度的影响;(b)煅烧温度对吸油值的影响;(c)850℃煅烧后物相变化;(d)850℃煅烧后形貌

Fig. 6 Properties of calcined kaolinite (B-3)

850℃煅烧后的偏高岭石 XRD 图显示, 15°~30°间出现非晶态鼓包, 结构出现溃塌(图 6c)。在此温度下, 高岭土的火山灰活性最高^[19]。煅烧中吸附水和结构水分解, Si-O-Al 断裂, 铝氧八面体转变为铝氧四面体, 同时 Si-O-Si 的近程有序结构也受到了一定程度破坏^[20]。图 6d 是煅烧后 SEM 图, 片层出现明显的细化和碎化, 边缘更加不规则, 颗粒片层结构叠加堆积更明显, 颗粒黏结增加。基于高岭土煅烧白度、吸油值、形貌及物相变化, 矿区 B 点样品可用作加工偏高岭石、莫来石及陶瓷表面釉料原料。

4 结论

(1)恩施下二叠统梁山组花石板矿区高岭土矿以块状高岭石黏土岩为主, 矿石工业类型为硬质高岭土, 主要组成矿物有高岭石、黄铁矿、石英、锐钛矿、伊利石、勃姆石和方解石等。矿层呈现出分层分布。

(2)A 和 B 矿点高岭石为无序状态, 结晶度不高。化学组成接近理想化学式, 微量 Li 含量开发还有待研究; Fe 主要来源于黄铁矿, 黄铁矿杂质呈现出鲕粒状, 分布于高岭石颗粒间隙。B 点高岭石物相含量、结晶程度都优于 A 点。

(3)高岭石干法初加工后, 小于 1 μm 占比 32.35%, 粒度较细, 片层边缘不规则, 加工后样品含铁量和 COD 值会同时降低, 可考虑分选加工用作玻纤原料、水泥和复合肥等添加料; 950℃煅烧后, 白度可达

79.1%, 750℃煅烧后吸油值 48.23 g/100g, 其应用可扩展至偏高岭石、莫来石及陶瓷釉料原料。

参考文献:

- [1] 鞠建华, 张照志, 潘昭帅, 等. 我国战略性新兴产业矿产厘定与“十四五”需求分析[J]. *中国矿业*, 2022, 31(9): 1-11.
JU J H, ZHANG Z Z, PAN Z S, et al. Determination of mineral resources in China's strategic emerging industries and analysis of the demand of the '14th five year plan' [J]. *China Mining Magazine*, 2022, 31(9): 1-11.
- [2] WANG S, GAINEY L, D. R. MACKINNON I, et al. High- and low-defect kaolinite for brick making: Comparisons of technological properties, phase evolution and microstructure [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 366: 130250.
- [3] 肖万山. 大同煤田煤系高岭土矿地质特征及成因探讨 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2023(1): 20-23+34.
XIAO W S. Geological characteristics and genesis of coal-series kaolinite deposits in Datong coalfield [J]. *China Non-metallic Mining Industry*, 2023(1): 20-23+34.
- [4] 冯雪茹, 邓建, 严伟平, 等. 我国高岭土开发现状及综合利用进展 [J]. *矿产综合利用*, 2022(6): 1-10.
FENG X R, DENG J, YAN W P, et al. Development status and comprehensive utilization of kaolin [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(6): 1-10.
- [5] 陈漫, 陈肖汀, 黄腾, 等. 我国煤系高岭土应用现状研究与展望 [J]. *矿产综合利用*, 2022(6): 11-16.
CHEN M, CHEN X T, HUANG T, et al. Application status of coal series kaolin in china [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(6): 11-16.
- [6] 肖金凯. 贵州高岭土中铁钛的赋存状态研究 [J]. *贵州地质*, 1997(3): 235-243.

- XIAO J K. A study on occurrence of iron and titanium in kaoline of Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1997(3): 235-243.
- [7] 陈开旭,姚书振,沈上越,等.鄂西下二叠统梁山组煤系高岭岩铁、钛赋存状态研究[J]. *华南地质与矿产*, 2005(3): 1-5.
CHEN K X, YAO S Z, SHEN S Y, et al. Fe-Ti occurrence in kaolinitic of lower permian liangshan formation, western Hubei[J]. *Province Geology and Mineral Resources of South China*, 2005(3): 1-5.
- [8] 袁新军.云南省上二叠统宣威组硬质高岭土矿地质特征及成矿规律研究[J]. *建材发展导向*, 2022, 20(8): 32-35.
YUN X J. A study on the geological characteristics and metallogenic laws of hard kaolin deposits in the Xuanwei formation of the upper permian in Yunnan Province[J]. *Development Guide to Building Materials*, 2022, 20(8): 32-35.
- [9] LIU D, ZHANG Y, ZHOU A, et al. The kaolinite crystallinity and influence factors of coal-measure kaolinite rock from Datong coalfield, China[J]. *Minerals (Basel)*, 2022, 12(1): 54.
- [10] MBEYI J, SIÉWÉ J M, NGALLY SABOUANG C J, et al. DMSO intercalation in selected kaolinites: influence of the crystallinity[J]. *Chem Engineering*, 2020, 4(4): 66.
- [11] 王新富,秦云虎,王彦君,等.华丰煤矿矸石理化特征分析及分级分质利用[J]. *中国煤炭地质*, 2023, 35(1): 19-24+31.
WANG X F, QIN Y H, WANG Y J, et al. Analysis of physical and chemical characteristics and utilization by grading and quality separation of Gangue in Huafeng coal mine[J]. *Coal Geology of China*, 2023, 35(1): 19-24+31.
- [12] 温汉捷,罗重光,杜胜江,等.碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. *科学通报*, 2020, 65(1): 53-59.
WEN H J, LUO C G, DU S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(1): 53-59.
- [13] GU H, GUO T, WEN H, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106076.
- [14] 周冬冬,朱继华,何斌.湖南风化残积型高岭土矿分布及成矿机理分析[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2023(1): 28-30+54.
ZHOU D D, ZHU J H, HE B. Distribution and metallogenic mechanism of weathered residual kaolin deposit in Hu'nan Province[J]. *China Non-metallic Mining Industry*, 2023(1): 28-30+54.
- [15] VALÁŠKOVÁ M, KLIKA Z, JOZEF V, et al. Alkali-activated metakaolins: mineral chemistry and quantitative mineral composition[J]. *Minerals*, 2022, 12(11): 1342.
- [16] DOU W, FAN J, LIN Q, et al. Study on the adsorption performance of La(III) and Y(III) on malic acid-kaolinite nanocomposite[J]. *Materials Letters*, 2023(330): 133254.
- [17] 孙涛,周春宇,陈洁渝,等.煤系煅烧高岭土吸油值的影响因素[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(2): 232-238.
SUN T, ZHOU C Y, CHEN J Y, et al. Factors influencing oil adsorption of calcined coal-series kaolin[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2013, 32(2): 232-238.
- [18] ALALI A F, WANG S, ZHU Z, et al. Formation of oil-particle aggregates with motor oil and kaolinite clay in cold and warm freshwater[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2023, 25(3): 566-576.
- [19] ZHENG D, LIANG X, CUI H, et al. Study of performances and microstructures of mortar with calcined low-grade clay[J]. *Construction and Building Materials*, 2022(327): 126963.
- [20] 孙悦,刘小青,何峰,等.煅烧温度对低品位煅烧黏土物相和结构的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2023(3): 1-8.
SUN Y, LIU X Q, HE F, et al. Effects of calcination temperature on phase and structure of low-grade calcined clay[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023(3): 1-8.

Process Mineralogy Investigations and Processabilities of Kaolinite in Lower Permian Liangshan Formation of Enshi

ZHU Xiaoyan¹, ZOU Benli², LI Aozhu², LIU Yi¹, ZHOU Feng¹, WANG Hongquan¹, YAN Chunjie¹, CAI Liguang³, CAI Chuanzhen³

1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430074 Hubei, China;

2. Mineral resources Reserves Evaluation Center, Department of Natural Resources of Hubei Province, Wuhan, 430071, Hubei, China;

3. Enshi City Wei Feng Kaolin Co., Ltd, Enshi, 445000, Hubei, China

Abstract: The objects studied in this paper were the kaolin samples collected from Huashiban mining area of the Lower Permian Liangshan Formation in Enshi, Hubei province. The phase compositions, principal components, trace lithium contents, impurity states, whitenesses, particle sizes, values of oil adsorption and pyrolysis characteristics of these samples were studied by the methods like XRD, XRF, SEM/EDS, ICP-MS, TG/DSC, optical microscope, whiteness and particle-size analyzer. The experiments of the preliminary processing and the calcination were operated to research their processabilities. The results show that the ore in the industry type is hard kaolin. The content of kaolinite is 86.79%~99.45% in some layers. The crystallizations of kaolinite in these samples are not high and they have disorder structures. The trace Li in kaolin needs subsequent researches. The pyrite is in oolitic-shape and distributes between the kaolinite particles. After the preliminary processing of kaolinite, the proportion of less than 1 μm particles is 32.35%. The contents of Fe and chemical oxygen demand (COD) in the undersize material both decreased. The samples were considered to be used as the raw materials for glass fibers and other additives in cements and fertilizers. After the calcination, the whiteness of a sample can reach 79.1% at 950 $^{\circ}\text{C}$, and the oil absorption value is 48.23 g/100g after calcination at 750 $^{\circ}\text{C}$. Their applications can be extended to be metakaolinite, the raw materials for the mullite and ceramic glazes. Therefore, the researches in this paper propose possible processing methods and potential applications for Enshi kaolinite resources, which can provide references for other similar resources.

Keywords: kaolin; process mineralogy; preliminary process; calcination; application

引用格式: 朱小燕, 邹本利, 李傲竹, 刘意, 周凤, 王洪权, 严春杰, 蔡礼光, 蔡传震. 恩施下二叠统梁山组高岭土工艺矿物学与加工性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 81-88.

ZHU Xiaoyan, ZOU Benli, LI Aozhu, LIU Yi, ZHOU Feng, WANG Hongquan, YAN Chunjie, CAI Liguang, CAI Chuanzhen. Process mineralogy investigations and processabilities of kaolinite in lower permian liangshan formation of enshi[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 81-88.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn