

战略性非金属矿产

焙烧对云母中不同元素酸浸出性能的影响

刘红召^{1,2,3,4}, 柳林^{1,2,3,4}, 王威^{1,2,3,4}, 张博^{1,2,3,4}, 王守敬^{1,2,3,4}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006

中图分类号: TF802+.67; TF803.2+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)06-0083-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.06.013

摘要 以石英提纯过程中主要杂质矿物云母为研究对象,进行了焙烧、水淬和浸出试验,并对焙砂、浸出渣进行了XRD、SEM表征,对比研究了不同焙烧条件下,云母矿物的物相转化和多元元素浸出规律。试验结果表明,控制一定焙烧温度条件,云母经焙烧—水淬或者氯化焙烧处理,钾、钠、铝、铁、钛、镁等元素的脱除率可以得到有效提高,而钙元素的浸出率则有所降低;高温或者氯化焙烧后,云母大部分转换为其它矿物;浸出过程中形成的方氟硅钾石是影响钾元素有效脱除的重要因素;氯化焙烧焙砂中难以浸出的刚玉和莫来石,影响了铝元素的脱除。

关键词 云母;高纯石英;焙烧;水淬;氯化焙烧

前言

高纯石英^[1,2]是光伏能源、集成电路、信息通讯等战略性新兴产业不可或缺的关键性基础性材料,是世界稀缺、我国短缺的战略性矿物资源。特别是4N8级($\text{SiO}_2 \geq 99.998\%$)以上的高纯石英是半导体芯片(晶圆)产业不可替代的基础材料,对国防军工以及国家高技术产业安全具有十分重要的意义^[3]。目前,4N8级以上的高纯石英被美国尤尼明(Unimin)等少数公司垄断,国内高纯石英原料及制品大部分依赖进口^[4-5]。为改变国内高端高纯石英产品及原料受制于人的现状^[2],非常有必要加强对国内石英资源的评价、提纯加工技术攻关工作。

石英的原料主要有脉石英和花岗岩石英,云母是最重要的杂质矿物之一^[6-8],高纯石英的提纯加工过程就是将石英与长石、云母等脉石矿物分离的过程。目前,国内围绕高纯石英的提纯开展了大量的研究工作,包括物理分选^[9-11]、酸洗^[12-15]、氯化焙烧^[16,17]等。

但在前期的研究工作中,往往是将所有的脉石矿物的组合作为对象,研究其提纯加工效果,而缺乏对石英中单个类型脉石矿物在焙烧水淬、氯化焙烧、浸出过

程中不同元素的浸出行为、物相变化机理的研究,进而根据不同石英原料中脉石矿物的差异性,选择有针对性的杂质脱除技术方案及工艺条件。

本文选择石英矿物中最重要的脉石矿物云母作为研究对象,通过焙烧、浸出试验,借助XRD、扫描电镜、化学分析等手段,探讨了将云母原料经焙烧—水淬、氯化焙烧等常用的高纯石英提纯加工手段处理后,得到的焙砂在盐酸+氢氟酸混酸体系中,不同元素浸出性能的差异,以及在这些过程中云母的物相变化特征,为高纯石英中杂质矿物、元素的选择性脱除,提供了研究基础。

1 试验部分

1.1 试验原料

本次试验采用的试验原料为江西某花岗伟晶岩矿浮选得到的云母精矿,XRD分析结果如图1所示,可以看出其中主要的矿物是云母,含量90%~93%,其它矿物包括少量斜长石和钾长石。对原料中影响石英提纯的主要杂质元素进行了化学分析,结果如表1所示,可以看出除硅外,云母中铝含量最高,达到14.7%,其

收稿日期:2020-12-07

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20201174)

作者简介:刘红召(1980-),男,河南舞钢人,博士,高级工程师,研究方向:资源综合利用, E-mail: hongzhao99@126.com。

次是钾、铁、钠等,还含有少量的钙、镁、钛。

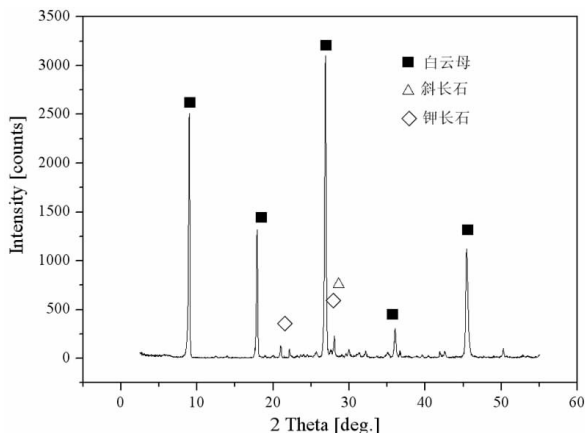


图1 试验原料 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of the raw material

表1 试验原料主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of the raw material

元素	K	Na	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Ti
含量	7.54	0.64	0.087	24.13	14.7	0.77	0.068	0.038

1.2 试验方法

1.2.1 常规焙烧—水淬

称取 100 g 样品,装入半圆形刚玉坩埚,然后放入到 $\Phi 80$ mm 的管式炉,升温到预设温度后,开始计时,焙烧时间为 3 h,取出样品,将坩埚内物料趁热倒入到水内,进行水淬处理,过滤烘干后备用。

1.2.2 氯化焙烧

称取 20 g 样品,放入到半圆形石英玻璃坩埚,然后放入到采用石英玻璃管作为焙烧管的管式炉内,两端采用聚四氟乙烯堵头密封,然后通入氯气,在氯气气氛下进行升温,升温至设定温度后,开始计时,氯化焙烧时间为 3 h,焙烧作业完成后,在炉内降温至室温后,将样品取出备用。

1.2.3 浸出

将不同条件下得到的焙砂,称取 20 g,放入聚四氟乙烯烧杯内,控制浸出液盐酸浓度 90 g/L,氢氟酸浓度 30 g/L,液固比为 25 : 1 的条件下,室温条件下,搅拌浸出 4 h,浸出后过滤,将滤渣洗涤至中性后,烘干。

1.2.4 分析测试

化学分析在中国地质科学院郑州矿产综合利用研

究所测试中心进行检测,检测单位具有分析测试甲级资质;其中扫描电镜测试和 X 射线衍射测试结果,部分是由河南省岩石矿物测试中心完成,部分由中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所测试中心完成。

2 结果与讨论

2.1 浸出试验结果

将不同焙烧条件下得到的焙砂进行浸出,浸出渣失重情况如表 2 所示,浸出渣主要化学成分如表 3,相对于云母原料,焙烧和浸出过程不同元素脱除率如表 4。

从表 2 可以看出,常规焙烧条件下,随着焙烧温度的提升,浸出渣失重比例呈提升的趋势,未经焙烧水淬处理的 1 号样品,失重比例为 41.65%,1 200 °C 焙烧水淬处理的样品,失重率则升高到 63.25%。对于氯气气氛下焙烧的云母样品,其焙烧温度仅有 950 °C,但经过焙烧和浸出处理后,其失重比例达到 65.15%,是所有样品中失重比例最高的。

表2 不同云母样品浸出渣失重率对比

Table 2 The weight loss ratio of the raw material after roasting and leaching process

样品编号	焙烧条件	初始质量/g	浸出渣质量/g	失重率/%
1	未焙烧	20	11.67	41.65
2	700 °C, 缓冷		10.85	45.75
3	950 °C, 水淬		9.61	51.95
4	1 200 °C, 水淬		7.35	63.25
5	950 °C, 氯化焙烧		6.97	65.15

从表 3 可以看出,随着常规焙烧—水淬温度的提高,浸出渣中的钾元素含量逐渐提高,不经过焙烧处理的云母,浸出渣中钾含量为 10.14%,经过 1 200 °C 焙烧—水淬处理样品浸出渣中钾含量增加到 14.65%,经过氯化焙烧处理样品,浸出渣中钾含量最低,仅为 8.75%;3 号样和 5 号样品,浸出渣中钠含量较低,是其他样品钠元素含量的一半;对于钙元素,则是未焙烧的 1 号样品的脱除效果最佳,浸出渣中钙含量仅为 0.004%,经过焙烧处理后,脱除效果变差,经 1 200 °C 焙烧—水淬处理的 4 号样品,钙含量为 0.072%,浸出脱除效果最差。

常规焙烧条件各焙砂的浸出渣中铝含量,随焙烧温度高低的差异,差异较小,而氯化焙烧处理后的焙砂,浸出渣中铝含量高达 21.50%,铝含量最高。另外,对于 3 号样和 5 号样浸出渣中铁含量相对较高,镁含量相对较低,3 号样品浸出渣中铁最高,达到 1.39%,

镁含量最低,为0.10%。对于钛元素,较高的焙烧温度或者氯化焙烧条件下处理后的样品,浸出渣中钛含量相对较低,4号样品中钛含量最低,仅为0.021%。

表3 浸出渣化学组成 /%

Table 3 Main chemical composition of leaching residue

样品号	K	Na	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Ti
1	10.14	0.24	0.004	23.06	14.46	0.74	0.034	0.035
2	12.04	0.24	0.031	23.12	12.33	0.64	0.048	0.031
3	13.86	0.11	0.029	19.71	13.59	1.39	0.100	0.037
4	14.65	0.23	0.072	17.98	13.56	0.73	0.036	0.021
5	8.75	0.10	0.036	17.46	21.50	1.07	0.110	0.023

从表4可以看出,经过氯化焙烧处理的5号样,浸出后钾钠的脱除效果最佳,分别达到52.5%和92.74%;经过1200℃焙烧水淬处理的4号样,浸出后铝、铁、镁和钛达到最高的脱除效果,分别为66.10%、65.16%、80.54%和79.69%;未经焙烧处理的云母原料,直接浸出时,钙元素脱除率最高,达到97.32%。

表4 云母焙烧浸出处理后各元素脱除率 /%

Table 4 The removal rate of the main elements in mica after roasting and leaching process

样品号	K	Na	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Ti
1	21.53	78.12	97.32	44.24	42.60	43.92	70.83	46.26
2	13.37	79.66	80.67	48.02	54.50	54.91	61.71	55.74
3	11.67	91.74	83.98	60.75	55.58	13.26	29.34	53.21
4	28.60	86.79	69.59	72.62	66.10	65.16	80.54	79.69
5	52.50	92.74	88.59	76.83	50.44	20.66	47.49	69.17

2.2 X射线衍射分析

为进一步分析焙烧过程和浸出过程中,云母矿物组成变化特征及其中杂质元素脱除效果之间的关系,分别对不同焙烧—水淬条件下得到的焙砂、浸出渣进行了XRD分析,结果如表5和表6。

表5 不同条件云母焙砂物相组成对比 /%

Table 5 Main mineral composition of mica after different roasting conditions

编号	云母	钾长石	斜长石	石英	莫来石	刚玉	白榴石	非晶质
1	90~93	2	5~7	—	—	—	—	—
2	92	2	3	2	—	—	—	—
3	—	35~40	—	10~15	—	—	45~50	—
4	—	—	—	13	—	7	40	40
5	—	10~15	—	8~10	10~15	3~5	—	60~65

从表5可以看出,700℃焙烧后的2号样和未经焙烧的1号样并无太大差异。在950℃或者更高的温度条件下焙烧,云母矿物组成发生较大变化,950℃焙烧水淬处理的3号样,主要由白榴石、钾长石和石英等矿物组成。焙烧温度更高的4号样品和氯化焙烧得到的5号样,均出现了大量的非晶质物相,含量分别达到40%和65%,在非晶质相外,4号样主要物相是白榴石、石英和刚玉,5号样主要物相是钾长石、石英、莫来石、刚玉等。

从表6可以看出,经过浸出处理后,所有样品的浸出渣中,都出现了焙砂中所不具有的方氟硅钾石,这可能是采用的浓度较高的盐酸和氢氟酸溶液体系进行浸出,氟替代了硅酸盐晶格中的氧而导致;另外,方氟硅钾石的存在,限制了原料中钾元素的有效脱除,导致各焙烧条件下得到的浸出渣中的钾含量均高于原料中钾含量。

浸出渣中都含有石英相,且高于焙砂中石英矿物含量,但根据浸出渣中硅含量并未提高,甚至还低于云母原料中的硅含量,这说明,焙烧—浸出过程形成石英晶相的同时,其它杂质元素转化为其它晶相,继续存在于浸出渣中。5号样浸出渣中大量的刚玉、莫来石等难浸出含铝矿物,这可能是其浸出渣中铝含量高达21.50%,脱除铝的效果最差的原因。

对比表5和表6,可以看出经过浸出后,4号样和5号样浸出渣中的非晶质不再存在,结合两个焙砂样品的SEM结果图2-d和图2-f,在焙砂片状矿物表面可能是覆盖了厚度不大的非晶质相,经浸出,非晶质溶解到浸出液中,使得浸出渣中不再有非晶质相,如图2-e和图2-g。

表6 不同条件云母焙砂浸渣物相组成 /%

Table 6 Main mineral composition of leaching residue

编号	云母	钾长石	斜长石	石英	莫来石	刚玉	方氟硅钾石
1	37.1	—	—	28.5	—	—	33.3
2	41.7	—	—	37.1	—	—	20.8
3	—	—	0.7	21.0	40.0	—	28.0
4	—	—	—	13.4	—	27.3	58.5
5	—	10~15	—	30~35	30~35	5~7	15~20

2.3 扫描电镜分析

对比图2-a和图2-d,可以看出,1200℃焙烧—水淬焙砂中矿物整体仍保持片状结构,但表面出现了大量突出的晶体,说明高温过程导致原料发生了物相变化,形成了新晶相;新生成的凸起晶相和片状结构交界处并非棱角分明,结合XRD分析结果,可能是高温

过程中在表面形成了一层非晶态的玻璃相的填充作用而导致。对比图 2 - a 和图 2 - f, 可以看出, 经过氯化焙烧处理, 焙砂片状结构依然保持, 但出现了针状的莫来石和其它凸起的新晶相, 和图 5 类似, 表面被非晶质

相覆盖。对比图 2 - a 和图 2 - b, 可以看出, 经过 950 °C 焙烧处理, 在片状结构也出现了微小颗粒状和针状的晶相, 主要是莫来石和石英, 但片状结构改变小且未发现非晶质。

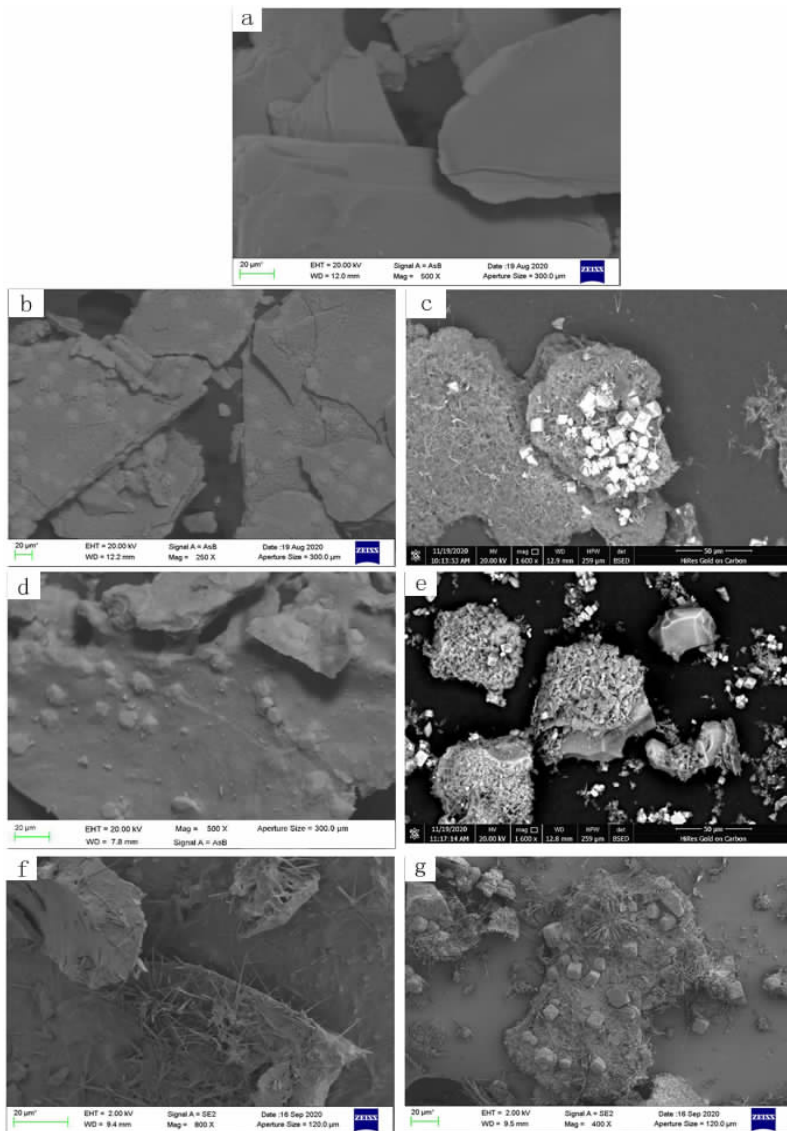


图 2 不同条件下焙砂和浸出渣扫描电镜分析

Fig. 2 SEM results of roasting product and leaching residue by different conditions

对比图 2 - c、图 2 - e 和图 2 - g, 可以看出, 950 °C 焙烧—水淬处理得到焙砂, 在浸出后, 仍然能够保持原有的片状结构, 碎屑化的程度较低; 而其它两个焙砂, 浸出后原有的片状结构破坏程度较大, 极有可能从石英颗粒上脱落, 且粒度细化, 便于后续通过物理方法进行分离。

3 结论

(1) 云母经 1 200 °C 焙烧—水淬—浸出的效果更

佳, 铝、铁、镁和钛的脱除效果最佳, 脱除率分别达到 66.10%、65.16%、80.54% 和 79.69%。950 °C 氯化焙烧处理后, 钾和钠的脱除效果最佳, 脱除率分别达到 52.50%、92.74%。云母经焙烧处理后, 钙的脱除率都有所降低。

(2) 随着焙烧温度的提高, 云母转化为其它物相的趋势增加, 焙烧温度为 950 °C 时, 焙砂中云母大部分转化为钾长石、白榴石和石英等物相; 焙烧温度为 1 200 °C 或者在 950 °C 进行氯化焙烧后, 焙砂出现大量非晶

质,同时还含有石英、白榴石、刚玉、莫来石等物相。

(3)氯化焙烧焙砂中存在的刚玉、莫来石等难浸出含铝矿物,可能是其浸出渣中铝含量高达21.50%,脱除铝的效果最差的原因。较高酸度的盐酸和氢氟酸混酸体系,浸出不同云母焙砂时,形成的大量方氟硅钾石是限制原料中钾脱除的最重要因素之一。

参考文献:

- [1] 申士富.高纯石英砂研究与生产现状[J].中国非金属矿工业导刊,2006(5):13-16.
- [2] 汪灵,党陈萍,李彩侠,等.中国高纯石英技术现状与发展前景[J].地学前缘,2014,21(5):267-273.
- [3] 颜玲亚,刘艳飞,于海军,等.中国高纯石英资源开发利用现状及供需形势[J].国土资源情报,2020(10):98-103.
- [4] 郝文俊,冯书文,詹建华,等.全球高纯石英资源现状、生产、消费及贸易格局[J].中国非金属矿工业导刊,2020(5):15-19.
- [5] 李光惠,王超峰,詹建华,等.高纯石英原料作为战略性矿产的分析及建议[J].中国非金属矿工业导刊,2020(5):20-24.
- [6] 郭文达,韩跃新,朱一民,等.高纯石英砂资源及加工技术分析[J].金属矿山,2019(2):22-28.
- [7] 雷绍民,林敏,裴振宇,等.石英中杂质矿物赋存状态及纯化研究[J].中国矿业,2016,25(6):79-83.
- [8] 石钰,张磊,周东站,等.高纯石英砂的制备及应用研究进展[J].中

- 国建材科技,2019,28(4):73-75.
- [9] IRANNAJAD M, MEHDILO A, NURI OS. Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 132(6): 401-412.
- [10] SAYILGAN A, AROL AI. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz [J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 74(1-4): 233-238.
- [11] 于福顺.石英长石无氟浮选分离工艺研究现状[J].矿产保护与利用,2005(3):41-43.
- [12] 马超,冯安生,刘长森,等.高纯石英原料矿物学特征与加工技术进步[J].矿产保护与利用,2019,39(6):48-57.
- [13] 苏英,周永恒,黄武,等.石英玻璃与HF酸反应动力学研究[J].硅酸盐学报,2004,32(3):287-293.
- [14] 银锐明,李静,侯清麟,等.微波和酸蚀作用下石英砂中气液包裹体的去除机理[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(2):389-394.
- [15] ZHANG Z, LI J, LI X, et al. High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114-117(12): 30-34.
- [16] 吴道.高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究[D].绵阳:西南科技大学,2016.
- [17] 林敏.脉石英中白云母、晶格杂质分离及机理[D].武汉:武汉理工大学,2018.

Effect of Roasting Treatment on Leaching Properties of Different Element in Mica

LIU Hongzhao^{1,2,3,4}, LIU Lin^{1,2,3,4}, WANG Wei^{1,2,3,4}, ZHANG Bo^{1,2,3,4}, WANG Shoujing^{1,2,3,4}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;
3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;
4. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China

Abstract: In this article the mica, which was the major impurity mineral in purification process of high purity quartz, was selected as research object. The roasting, water quenching and leaching experiments were conducted. The roasted product and leaching residue were characterized by XRD and SEM. Under different roasting conditions the contrast research on mineral transformation and multi-element leaching characteristics were conducted. Results showed that under specified roasting temperature, the removal rate of K, Na, Al, Fe, Ti and Mg vastly improved after roasting-water quenching treatment or chloridizing roasting treatment, the only difference was that the removal rate of Ca decreased slightly. After high temperature roasting or chloridizing roasting treatment, the mica transformed to other minerals mostly. The hieratite, formed in leaching process, was resistance factor restraining the effective removal of K, and the refractory corundum and mullite in chloridizing roasting product restrained the effective removal of Al.

Key words: mica; high purity quartz; roasting; water quenching treatment; chloridizing roasting

引用格式:刘红召,柳林,王威,张博,王守敬.焙烧对云母中不同元素酸浸出性能的影响[J].矿产保护与利用,2020,40(6):83-87.

Liu HZ, Liu L, Wang W, Zhang B, and Wang SJ. Effect of roasting treatment on leaching properties of different element in mica [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(6): 83-87.