

工艺矿物

舒山伊利石中铁的赋存形式研究

朱惠娟, 赵新奋

(国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要: 河南舒山伊利石矿中氧化铁的存在是造成伊利石白度低的主要原因。本研究查清了氧化铁的赋存形式, 阐述了伊利石难以除铁增白的内在原因。

关键词: 伊利石; 铁; 赋存形式; 难选

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2000)06-0035-03

舒山伊利石是河南首次发现与评价的大型矿床。总储量达 1.3 亿 t, 适合露天开采。

伊利石矿体呈稳定的似层状赋存于震旦系罗圈组的中上部, 矿床沿走向长度大于 900m, 沿倾向延伸大于 440m, 厚度 6~29.25m, 平均厚度 18.62m, 属海相沉积矿床。

矿石类型单一, 光泽较暗, 主要为灰绿色、灰白色伊利石页岩。矿石中伊利石含量高、粒度组成极微细、白度低、含铁高、在水中具有良好的分散性, 无需磨矿即可进行分选加工, 所以在橡胶轮胎和深色塑料制品中是一种质优价廉的填料新品种。

要扩大伊利石产品的使用领域和提高附加值, 查清伊利石中铁的赋存形式是能否除铁的首要问题数据

试验选择了原矿、盐酸浸洗样、硫酸加热浸泡样三个代表性样品进行研究, 从而揭示了舒山伊利石难以除铁增白的内在原因。

1 矿石的化学成分及矿物成分

矿石的化学成分及矿物成分见表 1~2。

表 1 矿石的化学成分

化学成份	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TEe
含量/%	65.52	17.33	7.34	4.00

表 2 矿石的矿物组成

矿物	伊利石	石英	赤铁矿 褐铁矿	绿泥石	绿帘石	其他
含量/%	65	22	6~8	3~4	1	2

原矿中含铁矿物主要为赤铁矿、褐铁矿; 绿帘石、绿泥石中含有少量的铁; 伊利石中含有一定数量的氧化铁。

2 原矿中铁的存在形式

经显微镜鉴定、透射电镜、X 射线衍射分析、差热分析等综合查定,氧化铁以三种形式存在。

1. 原矿中存在着特殊嵌布形式的赤铁矿、褐铁矿微粒集合体。

矿石中赤铁矿、褐铁矿集合体呈条带状定向分布。分布形式极不均匀。细粒集合体形状为圆粒状、椭圆粒状、空心状,粒度大小较均匀,集合体粒度一般为 10~20 μm 。赤铁矿、褐铁矿集合体均由细小的氧化铁质点呈松散状聚集排列堆积而成,质点粒度仅为 1 μm 左右,常呈集合体产出。而集合体的载体矿物为伊利石及石英。所以氧化铁集合体与伊利石的接触界线不明显,而且微粒氧化铁渗透贯入到伊利石中,渲染成片,成为交织分布,导致分散状的氧化铁质点与伊利石、石英三者呈混杂状态,无法使其分离。

即使是赤铁矿、褐铁矿组成的集合体,因夹有石英、伊利石等,使赤铁矿、褐铁矿集合体的磁性减弱。所以用磁选或磁种载体的机械选矿方法难以使其与伊利石有效分选。也就是说,用常规的选矿方法来降铁或除铁的可能性很小。

2. 铁的第二种赋存形式是分布在伊利石结构层之间的氧化铁。

由于赤铁矿、褐铁矿集合体无法用选矿方法剔除,因而只能用盐酸溶解氧化铁。但是,用浓度为 20% 的盐酸浸泡后的样品,TFe 含量稳定在 2.2%~2.4%。为查清氧化铁清洗不彻底的原因,将样品做了透射电镜能谱分析。分析结果证明了样品中未见典型的伊利石成分。含 K₂O 的颗粒中,Al₂O₃ 含量只有 20% 左右,明显低于伊利石的理论含量,与绿泥石中的 Al₂O₃ 含量相当。但每一个扫描点都含有 FeO(微区分析),就是同一个颗粒上的两个扫描点含 FeO 也相近似,证明氧化铁的分布在伊利石中是均匀的。

经差热分析和 X 光粉晶分析结果均确

定为伊利石,说明伊利石的内部结构没有改变,但伊利石的化学成分已属非正常范围(见表 3)。

表 3 伊利石透射电镜成分分析/%

项 目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	备 注
伊利石	51.26	30.15	2.71	1.37	7.77	理论值
试样10-686-1	63.1	20.9	13.3	1.5	1.2	
试样10-686-2	66.5	17.7	11.4	/	2.6	
试样10-687-2	62.0	17.4	11.1	1.5	3.7	
试样 10-688	58.9	20.9	10.4	1.6	3.5	
试样10-688-1	61.3	20.8	12.5	2.0	3.4	
绿泥石	24.8	22.9	28.7	13.5	/	理论值

由表 3 可见,伊利石中 Al₂O₃、SiO₂、K₂O 的含量属不正常范围。SiO₂ 的含量普遍偏高,而 Al₂O₃ 和 K₂O 的含量普遍偏低。但均含有不等量的 FeO 且高于伊利石的理论值。

上述结果说明了伊利石本身含有一定数量的氧化铁。从伊利石的晶体结构来解释就清楚了。伊利石是一种层状硅酸盐矿物,具有硅氧四面体层状结构层。构造层之间形成了氧化铁的充填,也就是说,伊利石的结构层之间总是储藏着一定数量的氧化铁。因此盐酸浸洗后的样品只能将裸露在外的单体氧化铁溶解清洗掉,结构层中的氧化铁不会游离出来,所以盐酸浸泡后的样品全铁含量总是稳定在 2.2%~2.4% 之间。

为了证实上述结论是否成立,再将样品用浓度为 50% 的 H₂SO₄ 加热浸泡后,样品中 TFe 含量仅为 0.66%,Al₂O₃7.23%,SiO₂81.59%。

用 H₂SO₄ 浸泡的目的是破坏伊利石的结构层,将 FeO 完全游离出来,使伊利石中铁的含量降低。

化学成分分析及透射电镜分析都证明了硫酸浸泡后伊利石的结构被破坏,TFE 含量由 4.00% 降至 0.66%,Al₂O₃ 含量由 17.33% 降至 7.23%,SiO₂ 含量由 65.52% 上升至 81.59%,大量的阳离子(Al、K、Fe)已流失在溶液中,残留下的是定形及不定形的二氧化硅。

虽然硫酸浸泡后的样品 TFe 品位已降

至 0.66%,白度也明显地提高,但已成为含 SiO₂ 较高的另一种产品。透射电镜成分分析见表 4。

表 4 伊利石透射电镜成分分析/%

项 目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O
试样 11-689	97.9	2.1		
试样 11-690	95.1	2.5	2.4	
试样 11-691	96.6	1.9	1.5	
试样 11-692	94.5	2.9	2.6	
试样 11-695	96.3	2.0	1.7	
试样 11-696	88.1	8.3	2.6	1.2
试样 11-696-1	88.0	8.3	2.5	

为了进一步验证伊利石的结构破坏程度,将 HCl 和 H₂SO₄ 浸泡样品作了 X 光粉晶分析对比,结果证明 H₂SO₄ 浸泡样中伊利石含量明显减少,峰值缩小,石英含量明显增加,还存在一些不定形的 SiO₂,部分伊利石的结构已完全被破坏,两个样品的 X 射线粉晶分析结果见表 5。

3. 铁的第三种赋存形式是绿泥石中的氧化铁。

矿石中绿泥石的矿物含量不高,但绿泥石中含氧化铁高达 28.7%(理论值)。伊利石不同程度地被绿泥石交代,使伊利石的成分呈现贫化和复杂化,同时,伊利石附着有绿泥石的灰绿色色调而直接影响伊利石白度的提高。

由于受绿泥石的广泛交代,使矿石中伊利石的质量受到破坏和损害,而绿泥石又不易剔除,这就是伊利石难以除铁增白的内在原因。

综上所述,伊利石因粒度细小,含铁矿物的嵌布关系及赋存状态的复杂化和特殊性,用机械选矿方法即磁选及磁种载体磁选均无法除去,用化学漂白方法也不易除铁,白度也无法提高。所以舒山伊利石除铁增白工艺目前成为难点。

表 5 X 射线粉晶数据

HCl 浸泡后样品				H ₂ SO ₄ 浸泡后样品	
I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d
6	10.443	8	2.586	4	9.973
9	10.179	9	2.564	4	8.008
11	9.950	10	2.456	4	7.202
3	6.496	4	2.386	3	6.544
4	5.007	7	2.280	4	4.968
4	4.957	5	2.235	25	4.247
8	4.498	7	2.127	7	3.783
4	4.393	5	1.993	8	3.466
22	4.521	6	1.980	100	3.339
5	3.783	12	1.817	8	3.285
6	3.512	5	1.671	9	3.232
6	3.466	3	1.665	2	2.998
100	3.341	4	1.658	4	2.897
10	3.288	9	1.542	4	2.769
8	3.278	5	1.503	5	2.570
11	3.241	3	1.497	9	2.453
6	2.994	6	1.382	8	2.280
5	2.972	7	1.375	5	2.235
6	2.599	5	1.371	7	2.126
				5	1.978
				14	1.817
				4	1.798
				5	1.671
				9	1.541
				6	1.382
				7	1.374

Study on the Occurrence of Iron in the Shushan Illite Ores

ZHU Hui-juan,ZHAO Xin-fen

(National Engineering Research Center for Multipurpose Utilization
of Nonmetallic Mineral Resources,Zhengzhou,Henan,China)

Abstract: The presence of ferric oxide in the ores is key factor resulting in low whiteness of illite. This research finds out the occurrence of ferric oxide,and sets forth the internal cause of difficult-to removing iron for improvement of whiteness of the illite ores.

Key words: Illite;Iron;Occurrence;Dificult-to beneficiation