内蒙古管状硅藻土中铁赋存状态研究

李明阳 ', 李智武 2, 任子杰 13, 吴飞达 ', 管俊芳 13, 高惠民 13

(1.武汉理工大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430070;2.内蒙古东盛硅藻土科 技创新产业园有限公司,内蒙古 乌兰察布 013450;3.矿物资源加工与环境湖北省重点 实验室,湖北 武汉 430070)

摘要: 以内蒙古商都的管状硅藻土为研究对象,通过物相分析、化学成分分析、电子显微镜测试及电子 探针测试,研究分析其物相组成、化学组分、硅藻形貌特征及矿物赋存状态。结果表明: 该硅藻土 SiO2 含量为 61.36%,含有长石、石英、绿泥石、蒙脱石、伊利石等杂质矿物,Fe2O3 含量达到 7.88%,铁主要以赤褐铁矿、 铁锰氧化物、黄铁矿和微细氧化铁膜的形式存在。硅藻呈管状,管长约为 10 ~ 30 μm,管直径约为 5 ~ 20 μm, 壳壁上规则排列边长约为 0.5 μm 的方形小孔,比表面积较大,Langmuir 比表面积达 77.64 m²/g。此研究为管状 硅藻土的深加工和应用提供技术基础。

关键词:管状硅藻土;铁;矿物赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.028

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0166-06

硅藻土作为一种重要的非金属矿,广泛应用 于过滤、吸附、催化等领域。在世界已探明硅藻 土储量排名中,中国居第二,仅次于美国,已在 10多个省(自治区)发现硅藻土矿70余处^[1],其 中优质硅藻土分布在吉林长白山地区(临江市和 长白县)、内蒙古、广东徐闻、云南腾冲等地^[2-3]。 根据矿石中硅藻含量与SiO2含量的不同,硅藻土 矿可分为硅藻土、含粘土硅藻土、粘土质硅藻土、 硅藻粘土等几种矿石^[4]。硅藻原土常与其他矿物 伴生,例如石英、长石、高岭石、蒙脱石、水云母、 绿泥石等黏土矿物和黄铁矿、锰矿、菱铁矿等自 生矿物^[5-6]。

硅藻土中可溶性铁的存在不利于后续工艺的 进行,严重影响产品性能^[7-8],直接决定了硅藻土 的价值,硅藻土助滤剂的白度和可溶性铁含量受 原土中铁含量的影响^[9],催化剂载体工业要求将原 土中铁含量控制在 1%以下。当原土中铁含量大于 限定标准时,应设法除去^[10],去除方法的选择与 含铁矿物种类和赋存状态有关,目前关于硅藻土中 铁赋存状态的研究只有针对临江盘状硅藻土^[11], 商都管状硅藻土铁赋存状态的研究未见报道。因 此,进行铁赋存状态研究是实现商都管状硅藻土 高价值开发利用的关键^[12-13]。

1 试样、主要仪器及设备

试样:原土来自内蒙古某公司,经颚破机、 对辊破碎机将其破碎至-2mm,采用堆锥法混匀、 环割法缩分制得具有代表性试样。

主要仪器:X射线衍射仪(RIGAKU公司, 日本,D/Max-IIIA型),X荧光光谱仪(PAN

收稿日期: 2019-10-16; 改回日期: 2020-01-08

作者简介: 李明阳 (1996-), 女,硕士研究生,主要从事矿物加工工艺技术研究。 **通讯作者**: 任子杰 (1987-), 副教授 / 博士, 邮箱: renzijie@whut.edu.cn

Alytical B. V. 公司,荷兰, Axios advanced型), 电子探针显微分析仪(日本电子株式会社, JXA-8230/JXA-8230型,加速电压: 0~30 kV),扫描 电镜仪(JEOL Ltd.公司,日本, JSM-5610LV型)。

- 2 理化特性
- 2.1 原土的化学组成

取代表性试样进行 X 射线荧光分析 (XRF),

分析结果见表1。

表1 X 射线荧光分析结果 /%	
Table 1 Results of X-ray fluorescence analysis	

Na ₂ O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Rb ₂ O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	C1	LOI
0.63	1.56	12.78	61.36	0.13	0.33	1.45	0.81	0.66	0.42	7.88	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	11.86

Na2O 0.63%、MgO 1.56%、K2O 1.45%。原土 化学组分中 SiO2 含量不高,根据化学成分判断, 属于三级硅藻土。原土中 Al2O3 含量较高,说明黏 土矿物含量较高,烧失量为 11.86%,说明有机质 含量高,原土质量较差。

2.2 原土的矿物组成

取代表性试样进行 XRD 物相分析,分析结果 见图 1。



图 1 原矿 X 射线衍射图谱 Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the raw diatomite

由图1可知,原土中主要有石英、高岭石、 伊利石、蒙脱石、绿泥石、长石类(钠长石和钾 长石)、非晶质的 SiO₂,还含有一些铁矿物(赤 铁矿、褐铁矿)、钛矿物(金红石)。综合化学 成分分析及 XRD 物相分析,该硅藻土的矿物组成 半定量结果:硅藻45%~48%左右、石英22%左右、 伊利石 8%左右、蒙脱石 6%左右、高岭石 5%左右、 钾长石 4%左右、钠长石 4%左右、绿泥石 4%左右、 铁矿物 1% 左右。

高岭石、蒙脱石等黏土矿物具有很好的粘结 性和可塑性,是陶瓷、耐火材料等的重要原料^[14]。 结合 XRF 及 XRD 分析可知,该硅藻土低硅,富 铁铝,黏土矿物含量较高,用于建筑材料领域时, 可使材料制品具有很好的粘结性、易成型,如制 备轻质保温隔热材料、硅酸钙板等^[15]。

2.3 原土的形貌特征及比表面积

取代表性试样进行扫描电子显微镜 (SEM) 测试,结果见图 2。



图 2 原土扫描电子显微镜 Fig .2 Scanning electron microscope of the raw diatomite

由图 2 可知,原土中的硅藻主要呈管状,管 长约为 10~30 μm,管直径约为 5~20 μm,壳壁 上规则排列边长约为 0.5 μm 的方形小孔。管状藻 粗细、长短不均,破损较为严重。壳壁、管内及 孔洞均附着较多黏土。

经比表面积测试可知,试样的单点BET比表面积为55.84 m²/g,Langmuir比表面积为77.64 m²/g,总孔体积为0.12 cm³/g,平均孔直径为8.58 nm。结合形貌特征及比表面积测试可知,该管状硅藻土呈

中空结构, 孔壁上微孔排列整齐, 大小均匀, 是一种极佳的天然多孔材料, 且硅藻壳壁较厚实, 有很好的承载能力, 能成功地用于催化剂载体^[16-17]。此外, 该硅藻土孔隙度好, 与长白、临江地区盘状硅藻土^[18-19](比表面积约 20~30 m²/g)相比比表面积较大, 是一种更好的吸附材料, 在净化空气和处理污水等方面具有更好的应用潜能。

2.4 原土的铁赋存状态

为详细了解原土中铁的分布特征,对试样进 行电子探针-能谱分析,其微区分析图谱及测试点 见图 3、图 4。





表 2	选区	微区分析化学成分结果 /%
-----	----	---------------

 Table 2 Results of analysis of chemical composition in constituency 1

选点	Na ₂ O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	FeO
谱图 1	-	0.47	2.33	23.56	46.01	0.25	0.22	27.16
谱图 2	0.68	1.9	21.31	65.54	1.34	3.71	0.18	5.32
谱图 3	0.42	5.47	18.42	61.05	-	1.16	0.12	13.37



图 4 选区 2 微区背散射电子像和选点能谱 Fig. 4 Backscatter electron image and select point energy spectrum in constituency 2

由以上结果可以看出:

(1)点1处含S、Fe较高,应为硫化铁矿(黄铁矿),Si、Al含量相差较大,应是硫化铁矿和少量粘土(绿泥石)在硅藻壳体上粘附;

(2) 点 2 处主要为 Si 和 Al,含铁比点 3 处低, 而 K、Mg 更多,同时有少量 S 元素,应为黄铁矿、 石英、蚀变的长石、绿泥石混相。

(3) 点 3 处主要是 Si 和 Al, 含铁较高,出现少量 K, 应为石英、伊利石和绿泥石或蒙脱石的混合相。

表 3 选区 2 微区分析化学成分结果 /% ble 3 Results of analysis of chemical composition in constituency

	Table 5 Results of analysis of chemical composition in constituency 2											
选点	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P_2O_5	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO_2	FeO		
谱图 1	-	0.68	3.34	1.65	-	1.76	3.61	-	-	88.96		
谱图 2	0.32	1.74	12.83	42.23		2.5	0.17	35.7	-	4.51		
谱图 3	-	-	98.48	0.7	-	-	-	-	-	-		
谱图 4	-	2.67	21.93	66.91	-	1.68	0.21	0.5	-	6.11		
谱图 5	0.37	1.69	9.25	50.87	1.11	0.94	0.9	-	5.04	29.83		
谱图 6	-	1.94	7.03	85.44	-	1.57	0.29	-	-	3.73		
谱图 7	0.64	2.28	13.51	43.9	-	1.6	1.15	-	8.24	28.67		

由以上结果可以看出:

(1) 点 1 处为 Fe 富集处,应为粘附了少量 粘土矿物的铁氧化物(赤铁矿、褐铁矿)颗粒。

(2) 点 2为 Ti 元素富集处,该点化学成分复杂,应为少部分硅藻壳体碎屑和粘土杂质(绿泥石或伊利石)及少量氧化铁粘附钛矿物颗粒上。

(3) 点 3 处富含三氧化二铝,应是制样加入的刚玉粉造成。

(4)点4处于条带状的粘土矿物上,铝硅比约为1:3,应为高硅粘土矿物粘附有硅藻碎屑和氧化铁矿物,亦或为含铁粘土矿物(绿泥石或伊利石)。

(5)点5、点7处均为铁富集处,含铁较多, 另出现锰的富集,应为锰铁矿并伴有粘土和二氧 化硅,点5处有少量磷酸盐矿物。

(6)点6处为硅富集处,应为粘附了含铁粘 土的硅藻碎屑。 由电子探针-能谱分析结果可知,商都管状 硅藻土中铁主要以铁氧化物(赤褐铁矿)、铁锰氧 化物(锰铁矿)、硫铁矿(黄铁矿)金属矿物颗粒 和氧化铁膜粘附粘土杂质形式存在,赤褐铁矿粒度 约为4~8μm,铁锰氧化物粒度约为4~13μm, 黄铁矿粒度约为2~6μm,氧化铁膜粒度约为1~ 3μm。由此可知,降低商都管状硅藻土铁含量的 方法应以磁选为主,若需获得更低铁含量的精矿, 需要进行酸溶去除氧化铁膜。

3 磁选实验

为进一步降低商都管状硅藻土铁含量,以实 现其高价值开发利用,进行磁选实验。磁选条件为: 分别采用一段、两段磁选,矿浆流速 1.0 cm/s,脉 动频率 400 r/min,磁场强度 1.3 T,磁选介质为细 钢棒。将经过一段、两段之后的磁选精矿进行 X 射线荧光分析 (XRF),分析结果见表 4。

表 4 一段磁选 X 射线荧光分析结果 /%

Table 4 X-ray fluorescence analysis results of one-section magnetic separation										
选点	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	ΤiO ₂	MnO ₂	FeO
谱图 1	-	0.68	3.34	1.65	-	1.76	3.61	-	-	88.96
谱图 2	0.32	1.74	12.83	42.23		2.5	0.17	35.7	-	4.51
谱图 3	-	-	98.48	0.7	-	-	-	-	-	-
谱图 4	-	2.67	21.93	66.91	-	1.68	0.21	0.5	-	6.11
谱图 5	0.37	1.69	9.25	50.87	1.11	0.94	0.9	-	5.04	29.83
谱图 6	-	1.94	7.03	85.44	-	1.57	0.29	-	-	3.73
谱图 7	0.64	2.28	13.51	43.9	-	1.6	1.15	-	8.24	28.67

由表 4 可知, 经过一段磁选后硅藻土主要化 学成分为 SiO₂ 65.05%, Al₂O₃ 12.65%, Fe₂O₃ 5.83%, 二段磁选后硅藻土主要化学成分为 SiO₂ 65.67%, Al₂O₃ 12.19%, Fe₂O₃ 5.50%, 经过磁选后 Fe₂O₃ 含 量均降低两个百分点,相比于一段磁选,二段磁 选后 Fe₂O₃ 含量更低,但各个成分含量变化幅度不 大。实验结果表明,经过磁选可以有效地降低商 都管状硅藻土铁含量。若需获得更低铁含量的精 矿,需进一步开展酸溶实验。

4 结 论

(1) 内蒙古商都硅藻土主要化学成分为 SiO₂

61.36%, Al₂O₃ 12.78%, Fe₂O₃ 7.88%, XRD 及 微 区成分分析可知该硅藻土中含有长石、石英、黏 土类(绿泥石、蒙脱石、伊利石)和少量磷酸盐 非金属矿物颗粒,铁主要以赤褐铁矿、铁锰氧化物、 黄铁矿和微细氧化铁膜的形式存在,粘土矿物颗 粒集聚体中铁较为富集。降低商都管状硅藻土铁 含量的方法应以磁选为主,如需获得更低铁含量 的精矿,需要进行酸溶去除氧化铁膜。

(2)商都硅藻土中硅藻主要为管状,管长约为 10~30 μm,管直径约为 5~20 μm,壳壁上规则排列边长约为 0.5 μm的方形小孔。中空结构,微孔排列整齐,大小均匀,孔隙率高,比表面积

较盘状硅藻土更大,在建材吸附调湿、催化剂载体、 废水吸附、助滤剂等领域均具有较高的应用前景。

参考文献:

[1] 李冰,李登峰,王克,等. 硅藻土及其发展现状 [J]. 建材 发展导向:下,2016,14 (1).

LI B, LI D F, WANG K, et al. Diatomite and its development status [J]. Building Materials Development Orientation:Second, 2016, 14 (1).

[2] 郑水林, 孙志明, 胡志波, 等. 中国硅藻土资源及加工利 用现状与发展趋势 [J]. 地学前缘, 2014, 21 (5):274-280.

ZHENG S L, SUN Z M, HU Z B, et al. Current situation and development trend of diatomite resources, processing and utilization in China [J]. Geoscience Front, 2014, 21 (5):274-280. [3] 韩秀卿.国内外硅藻土资源开发现状及对策研究 [J].中国非金属矿工业导刊, 2001 (2).

HAN X Q. Research on the development status and countermeasures of diatomite resources at home and abroad [J]. China Nonmetallic Minerals Industry Guide, 2001 (2).

[4] 张凤君. 硅藻土加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:1-24.

ZHANG F J. Diatomite processing and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:1-24.

[5] 赵以辛,杨殿范,李芳菲,等.内蒙产高烧失低品位硅藻
土的提纯及碳化性能 [J].吉林大学学报:地球科学,2011,
41 (5):1573-1579.

ZHAO Y X, YANG D F, LI F F, et al. Purification and carbonization properties of low-grade diatomite in Inner Mongolia with high fever [J]. Journal of Jilin University: Earth Science, 2011, 41 (5): 1573-1579.

[6] 郑权男, 薛兵, 徐少南, 等. 硅藻土中伴生有机质的炭化 与吸附性能 [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41 (2):230-234.

ZHENG Q N, XUE B, XU S N, et al. Carbonization and adsorption properties of associated organic matter in diatomite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41 (2):230-234.

[7] 徐江.回收硅藻土用于啤酒过滤的研究 [D]. 长春: 吉林 大学, 2011.

XU J. Research on recycling diatomite for beer filtration [D]. Changchun: Jilin University, 2011.

[8] 邓丽红.用硅藻土制取助滤剂的工艺研究 [J]. 矿产保护 与利用, 2002 (1):16-18.

DENG L H. Study on the preparation of filter AIDS from diatomite [J]. Mineral Protection and Utilization, 2002 (1):16-18. [9] 任子杰.临江硅藻土煅烧改性、助滤吸附性能及机理研究 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2015.

REN Z J. Study on calcination modification, filtration and

adsorption properties and Mechanism of Linjiang Diatomite [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[10] 张润虎. 硅藻土载银无机膜材料的制备与应用研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2004.

ZHANG R H. Preparation and application of silver-loaded diatomite inorganic membrane material [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004.

[11] 贺壹城, 钱玉鹏, 高惠民, 等. 制备条件对硅藻土助滤剂中可溶性铁离子的影响规律[J]. 化工矿物与加工, 2016 (9):30-33.

HE Y C, QIAN Y P, GAO H M, et al. Effect of preparation conditions on soluble iron ion in diatomite filter aid [J]. Chemical Minerals and Processing, 2016 (9):30-33.

[12] 武慧君,李珍,吴剑芳,等.河南宜阳、南召钾长石矿 石特征与铁的赋存状态研究 [J].矿物学报,2013,33 (3).

WU H J, LI Z, WU J F, et al. Study on the ore characteristics and iron occurrence state of potassium feldspar from Yiyang and Nanzhao, Henan [J]. Acta Minalogica Sinica, 2013, 33 (3).

[13] 汪灵,张科,李萍,等.四川沐川黄丹石英砂岩铁质赋 存状态研究 [J]. 矿物学报, 2012, 32 (2): 183-192.

WANG L, ZHANG K, LI P, et al. Study on the occurrence state of quartz sandstone iron in Muchuan Huangdan, Sichuan [J]. Acta Minalogica Sinica, 2012, 32 (2): 183-192.

[14] Burst J F. The application of clay minerals in ceramics[J]. Applied Clay Science, 1991, 5 (5):421-443.

[15] 许庆华,许盛英,黄允金,等.酸化后的硅藻土尾矿: 104016355A[P]. 2014.

XU Q H, XU S Y, HUANG Y J, et al. Acidified diatomite tailings: CN104016355A[P]. 2014.

[16] 傅东. 商都硅藻土及其开发利用前景的探讨 [J]. 中国非 金属矿工业导刊, 1994 (1):46-47.

FU D. Discussion on the development and Utilization prospect of Shangdu Diatomite [J]. China Non-Metallic Mineral Industry Guide, 1994 (1):46-47.

[17] 于漧. 我国硅藻土作钒催化剂载体的研究 [J]. 矿产保护 与利用, 1999 (5):18-20.

YU G. Diatomite as vanadium catalyst carrier in China [J]. Mineral Resources Protection and Utilization, 1999 (5): 18-20. [18] 孙林.长白硅藻土的化学法提纯 [D]. 沈阳:东北大学, 2012.

SUN L. Chemical purification of Changbai diatomite [D]. Shenyang: Shenyang Northeast University, 2012.

[19] 贾泽慧, 胡颖媛, 等. 临江高品位硅藻土的物理化学提纯 [J]. 人工晶体学报, 2017 (11):2266-2270.

JIA Z H, HU Y Y, et al. Physical and chemical purification of high grade diatomite in Linjiang basin [J]. Acta Intraocular Lens, 2017 (11):2266-2270.

(下转192页)

recovery by electrowinning[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1):8-14.

[23]Ma A Y, Zheng X M, Li S, et al. Zinc recovery from metallurgical slag and dust by coordination leaching in NH₃– CH₃COONH₄–H₂O system[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(7): 180660.

[24]Sethurajan M, Huguenot D, Jain R, et al. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 324 (Pt A):71-82.

Study on Zinc Extraction Process of NH₃-(NH4)₃AC-H₂O System by Response Surface Optimization

Ma Aiyuan¹, Zheng Xuemei¹, Li Song¹, Li Guojiang², Xie Tingfang², Chang Jun³ (1.College of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China; 2. Yunnan Chihong Zinc and Germanium Co., Ltd., Qujing, Yunnan, China; 3. School of Materials and Chemicel Engineering, Tongren University, Tongren, Guizhou, China)

Abstract: In this paper, zinc metallurgical waste residue was used as raw material, NH_3 -(NH_4)₃AC as leaching agent, and NH_3 -(NH_4)₃AC-H₂O system was adopted to recycle zinc in zinc metallurgical waste residue. The zinc extraction process conditions of NH_3 -(NH_4)₃AC-H₂O system were optimized by Response surface methodology (RSM). The influences of three factors including total ammonia concentration, reaction time, liquid-solid ratio and their interaction on zinc extraction rate were investigated, and the predictive regression equation between zinc extraction rate and each factor was established, and the experimental conditions of zinc extraction optimization were obtained: the leaching time was 21.94 min, the total ammonia concentration was 6.05 mol/L, the liquid-solid ratio was 4.98 mL/g, the stirring speed was 400 r/min, the temperature was 25 °C , and the ammonia ammonium ratio was 1:1. The predicted value of the zinc leaching rate was 84.98%, the measured value was 84.50%, and the relative error was 0.48%. The measured value is close to the predicted value. The results show that the prediction model is reasonable and the optimized process conditions are feasible.

Keywords: Zinc metallurgical waste residue; Leaching; NH₃-(NH₄)₃AC-H₂O system; Response surface methodology

Research on the Occurrence State of Iron in Tubular Diatomite in Inner Mongolia

Li Mingyang¹, Li Zhiwu², Ren Zijie^{1,3}, Wu Feida¹, Guan Junfang^{1,3}, Gao Huimin^{1,3}

School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China;
 Inner Mongolia Dongsheng Diatomite Technology Innovation Industrial Park Co., Wulanchabu, Inner Mongolia,

China; 3. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan, Hubei, China) **Abstract:** The tubular diatomite in Shangdu, Inner Mongolia was taken as the research object, and the phase composition, chemical composition, structure and morphology and mineral occurrence state were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), scanning electron microscope (SEM) and electron microprobe (EPMA). The results show the SiO₂ content is 61.36% of the diatomite, containing feldspar, quartz, chlorite, montmorillonite, illite, etc., and the content of Fe₂O₃ reaches 7.88%. Iron mainly exists in the form of hematite, iron manganese oxide, pyrite and fine iron oxide film. The diatom exhibits tubular, of which length is about 10 to 30 μ m, the pipe diameter is about 5 to 20 μ m, the square holes with the side length of about 0.5 μ m are regularly arrayed on the shell wall. The Lagmuir specific surface area can reach 77.64 m²/g. The study provides the technical basis for the deep processing and application of tubular diatomite.

Keywords: Tubular diatomite; Iron; Mineral occurrence state