

综合评述

电气石组成、结构及深加工工艺研究

张荔, 吴也, 肖兵, 李晓东

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:电气石是以含硼为主的锂、钠、铁、镁、铝的环状结构硅酸盐矿物,由锂电气石、铁电气石、镁电气石三种端员组成,本文以铁电气石为例介绍了其晶体结构,并对电气石微米级、纳米级粉体的制备工艺进行了综述。

关键词:电气石; 提纯工艺; 粉体制备; 纳米颗粒

中图分类号:TB383 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)04-0030-05

1 引言

电气石是一类具有压电性和热电性的天然硅酸

盐矿物,在温度、压力变化的情况下,电气石晶体易产生电势差,使周围的空气发生电离,产生的空气负离子易移动,将负电荷输送给细菌、灰尘、烟雾等微

4. 矿石中有色金属矿物,特别是铜矿物大多数已蚀变为能迅速溶解于氰化物溶液的氧化矿物,采用湿法预处理可使伴生有价元素得以综合利用,同时为后续金、银的氰化浸出消除不利影响。

5. 推荐采用脱泥→湿法预处理→氰化浸出金、银的工艺流程,综合回收有价元素金、银、铜。

参考文献:

[1] 中国地质科学院矿产所编著. 金属矿物显微镜鉴定

[M]. 北京:地质出版社,1978.

[2] 王濮,潘兆掇,翁玲宝,等编著. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社,1987.

[3] 常丽华,陈曼云,等编著. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京:地质出版社,2006.

[4] 李培铮,吴延之编著. 黄金生产加工技术大全[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1995.

Process Mineralogy Study on the Oxidized Ore in a Gold Deposit

YANG Lei, SHI Guang-da, LIU Fei-yan

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The oxidized ore mined from a gold deposit contained 8.1 g/t Au, 82.5 g/t Ag and 0.94% Cu. The gold is mainly occurred as native gold, electrum, the silver is mainly occurred as argentobarrosite, horn-silver, and the copper is mainly occurred as cuprite, tenorite, azurite in the ore. The oxidizing rate of the ore is higher, the mouse-eaten and crevasse are developed, and the permeability of the ore is satisfactory. Therefore, the ore is suitable leaching treatment. However, owing to the content of clay is relatively high, and the oxidized copper minerals are soluble in cyanide solution and resulted in production of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ion that is an important factor influencing recovery of gold and silver. Thus, a technological flowsheet of desliming - wet pretreatment - cyanide leaching of gold and silver was recommended, so as to realize comprehensive recovery of gold, silver and copper from this kind of ore.

Key words: Oxidized ore; Process mineralogy; Occurrence; Cyanide leaching

收稿日期: 2009-03-10

基金项目: 中国地质大学(武汉)2008年度大学生课余科研基金项目和创新(拔尖)人材计划资助项目

作者简介: 张荔(1989-),女,材料化学专业本科生,研究方向为纳米材料合成。

粒,电荷与这些微粒结合,能达到净化空气,改善人们生活环境的目的。因此,电气石被广泛用作纤维材料^[1]、涂层材料^[2]、光催化材料^[3]和生物杀菌剂^[4]。此外,电气石富含 Fe、Mn、Cr 等离子,透明度、密度、硬度及折射率等物理性质特殊,常展示出斑斓的色彩,因此常被用作宝石材料^[5]。

目前,美、日、韩及一些欧洲国家对电气石的研究已处于领先水平,对电气石的开发利用已达相当的深度^[6-7]。我国电气石资源虽呈现产量丰富、易采易选等特点^[8],但与发达国家相比,我国在电气石的研究与开发方面却还刚起步,有关电气石综合性深加工工艺和基础的物化性能研究报道却较少见,多限在宝石材料、研磨材料原料方面有所应用。因此,研究电气石的结构属性及粉体深加工工艺对推动电气石的开发利用有着十分重要的意义。

2 电气石的化学组成

电气石是电气石族矿物的总称,化学成分比较复杂,主要化学成分为 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 Li_2O 、 MnO_2 等。

其组成通式可表示为^[9] $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, 是以含硼为主的锂、钠、铁、镁、铝的环状结构硅酸盐矿物。电气石晶体空间群为 $\text{C}_{3v}^5 - \text{R}3\text{m}$, 三重对称轴为 C 轴, 垂直于 C 轴无对称轴和对称面, 也无对称中心^[10]。

它基本上由以下三种端员组成:

锂电气石: $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$

铁电气石: $\text{NaFe}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$

镁电气石: $\text{NaMg}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$

三者之间可以成类质同象置换。色泽以黑色的居多,也有呈褐色、绿色、蓝色、红色、玫瑰色等,硬度 7~7.5, 密度 2.9~3.25, 硬度和密度随 Fe、Mn 含量的增加而相应增加。

3 铁电气石晶体结构

铁电气石是最常见的电气石, 由于含有 Fe 元素而呈现黑色, 故又称黑电气石。在我国主要分布在新疆、内蒙古、河南等地。Fortier 等^[11]于 1975 年测定了该矿物的结构, 发现该矿物属于三方晶系, 其基本晶胞参数如表 1 所示, 各原子坐标见表 2。由表 2 可知, 单个晶胞中, 二价铁原子和硼原子同时占据 9b 位置, 硅酸盐以复三方环形式连接成岛状骨架结

构。整个分子中, 铁原子和铝原子占据了八面体孔洞, 硼原子则处在三角形配位环境中, 相邻的硅氧骨架层由金属阳离子连接, 构成 $[\text{Si}_6\text{O}_8]$ 复三方环的 6 个硅氧四面体, 角顶指向同一方向, 被解释为其极性存在的本质原因^[12]。

表 1 黑电气石晶胞参数

项 目	参 数
化学式	$\text{H}_4\text{Al}_6\text{B}_3\text{Fe}_3\text{Na}_1\text{O}_{31}\text{Si}_6$
晶 系	三方
空间群	$\text{R}3\text{m}(160)$
晶胞参数	$a = 15.992(2) \text{ \AA}$ $c = 7.190(1) \text{ \AA}$
晶轴比值	$a/b = 1.0000$ $b/c = 2.2242$ $c/a = 0.4496$
晶胞体积	$1592.45(36) \text{ \AA}^3$
Z	3
R_{int}	0.034

表 2 黑电气石原子坐标

Atom	Ox.	Wyck.	Site	x/a	y/b	z/c
Na1	1	3a	3m	0	0	0.22353(43)
Fe1	2	9b	m	0.12566(2)	0.06283(1)	0.62792(6)
Al1	3	18c	1	0.29883(3)	0.26171(3)	0.61158(6)
B1	3	9b	m	0.11029(6)	0.22058(12)	0.45461(24)
Si1	4	18c	1	0.19177(2)	0.18986(2)	0.00000
O1	-2	3a	3m	0	0	0.78366(29)
O2	-2	9b	m	0.06154(5)	0.12308(10)	0.48301(24)
O3	-2	9b	m	0.27060(12)	0.13530(6)	0.51146(18)
O4	-2	9b	m	0.09278(5)	0.18556(10)	0.06907(17)
O5	-2	9b	m	0.18566(12)	0.09283(6)	0.09037(17)
O6	-2	18c	1	0.19772(7)	0.18787(7)	0.77785(11)
O7	-2	18c	1	0.28462(7)	0.28518(7)	0.07966(11)
O8	-2	18c	1	0.20985(7)	0.27048(8)	0.44247(15)

4 电气石的提纯方法

我国的电气石资源较丰富, 分布较广, 但较纯的高品位电气石矿不多, 而含石英、云母与长石的贫矿较多, 一般贫矿的电气石含量为 50% 左右。因此, 如何最大限度的提纯电气石是深加工的关键。目前对矿物的提纯方法有以下几种:

4.1 重选

影响重选的主要因素是密度和粒度。不同密度矿物分选的难易程度可大致按其等降比判断, 其公式为 $e = (\delta_2 - \Delta) / (\delta_1 - \Delta)$ 。式中: δ_1 为轻矿物密度; δ_2 为重矿物密度; Δ 为分选介质密度。电气石矿主要成份为电气石和石英, 电气石的密度为 3.1,

石英的密度为 2.65,一般介质采用水,故 P 值为 $(3.1 - 1.0) / (2.65 - 1.0) = 1.27$, 小于 1.5, 因此与二氧化硅共生的电气石矿石属于难选矿石, 不宜采用重选提纯。据报道^[13], 日本太平矿业大宫研究所等对电气石进行了浮选、重选、磁选方面的研究, 结果发现采用重选提纯方法获得的电气石精矿品位为 90.25%, 回收率为 32%, 效果不是特别理想。

4.2 电选

影响电选的主要因素为矿物介质常数大小和矿物的整流性。由于电气石主要成分为电气石和石英, 电气石介电常数为 5.6, 而石英介电常数为 4.5~6, 差异很小, 且整流性都为负, 因此采用电选法很难使其分离, 且设备投资大, 需要酸预处理、加热, 进行窄级别筛选, 操作条件复杂, 处理量低, 故也不宜采用电选提纯该矿^[14]。

4.3 浮选

浮选是提纯矿物比较常用的方法, 投资少, 操作简单。选用浮选方法, 选择适宜的药剂, 可把电气石与石英、长石分离开来。针对电气石矿石, 采用浮选是一种比较适宜的选矿提纯方法。张开永等^[14]通过试验发现, 浮选能使电气石的回收率在 90% 以上, 电气石含量由原矿的 40% 提高到 90% 以上。

4.4 磁选

利用黑电气石磁性较大的特点, 可采用磁分离工艺从低品位电气石选出高品质电气石精矿。由于电气石的嵌布较粗, 可通过不同粒级的磁选, 生产各种品质的精矿, 为制备电气石产品提供有效途径。张华^[15]等对陕西汉中一带的黑电气石开展了磁选分离试验, 发现采用磁选的方法能生产出不同品级的优质电气石精矿, 电气石纯度可由 50% 提高到 90% 以上。

5 电气石超细研磨工艺流程

5.1 低速搅拌磨 + 高速搅拌磨的联合磨矿工艺

单独采用低速搅拌磨时, 产品的细度不能达到规定的技术要求。单独采用高速搅拌磨时产品细度虽然可以满足要求, 但由于磨矿介质损耗很大, 成本过高, 在经济上不可行。而采用低速搅拌磨循环磨矿 + 高速搅拌磨循环磨矿的联合工艺, 即可保持较高的磨矿效率, 又可把成本控制在合理的范围内, 其研磨流程如图 1 所示。研磨前, 先按比例将电气石粉和水、分散剂在调浆桶中配成一定浓度的浆料, 然

后泵送到装有研磨矿介质的搅拌磨内, 边输入浆料边启动搅拌轴。研磨后的浆料从溢流口流出至循环桶后, 启动搅拌器, 调节隔膜泵的转速, 将桶内浆料通过磨机底部入口, 再输回机内, 如此往复循环进行超细研磨, 在研磨过程中每隔 30min 取一次样, 进行粒度测定。直至粒度达到 $d_{80} \leq 2\mu\text{m}$ 后, 再按上述方法把浆料转入高速搅拌磨中进行循环研磨, 直至粒度合格。

此方法主要受到磨矿介质、浆料浓度、介质填充率、研磨时间、分散剂、浆料温度等因素的影响^[9]。

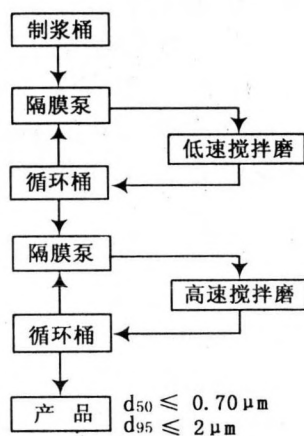


图1 低速搅拌磨+高速搅拌磨联合磨矿工艺流程

5.2 球磨机 + 气流粉碎机复合加工工艺

球磨加工通常先将原矿石进行粗碎处理, 然后二次破碎加工至 300 目左右, 随即用周期搅拌式圆筒球磨机磨碎, 料浆干燥处理。最佳的磨矿结果为: 电气石 $d_{50} = 3\mu\text{m}$, $d_{\min} = 0.6\mu\text{m}$, $d_{\max} = 13\mu\text{m}$, 由于最大粒径为 $13\mu\text{m}$, 无法满足工业应用的技术要求。气流粉碎工艺实践为: 矿石破碎→二次破碎→重复数次气流粉碎。重复粉碎功耗明显过大, 效率低, 产量较小, 制备亚微米级的微粉还比较困难, 无法满足技术经济上的要求。

因此, 吕方等^[16]采用了球磨机与气流粉碎相结合的复合工艺, 即破碎→球磨→干燥→气流粉碎工艺流程, 用气流磨作为最后一道工序打散假粒子, 一方面将干燥处理后团聚的假粒子打散; 另一方面充分利用气流磨的“粉碎极限”, 将电气石微粉粒径控制在 $5\mu\text{m}$ 以下, 取得了非常好的结果。

6 电气石纳米微粒制备工艺

6.1 常规纳米微粒的制备方法

常规制备纳米材料的方法^[17]主要有物理法和化学方法,物理法又可分为物理气相法、物理液相

法、物理固相法,化学法则分为化学气相法、化学液相法、化学固相法,各种方法细分如表3所示。

表3 纳米材料制备方法分类

类 别	具体方法
物理法	物理气相法 惰性气体冷凝法、物理气相沉积法、气相蒸发法、低温等离子蒸发法、蒸发冷凝法、氢脆法、喷雾法等
物理液相法	水淬粉碎法、喷雾法、超声波粉碎法、蒸汽快速冷却法、蒸汽油面冷却法、失稳分解法、溅射法、旋转涂层法等
物理固相法	高能机械球磨法、非晶晶化法、深度塑性变形法、粉碎法、电子束照射法、电弧法、爆炸法等
化学法	化学气相法 气溶胶法、气相高温裂解法、气相合成法、喷雾转化工艺法、化学气相沉积法、气相蒸发法、气相等离子沉积法、流动液面上真空蒸度法、爆炸或燃烧法等
化学液相法	沉淀法、乳浊液法、水热法、水解法、溶胶-凝胶法、电解法、胶体化学法、模板合成法、还原法、微乳液(反胶束)法、超声化学法、辐射化学合成法、微波反应法、自组装法、电化学法、溶剂蒸发法、表面化学修饰法、高分子网络法、DNA或细菌法、微反应器法、化学相冷凝法等
化学固相法	固相反应法、高温裂解法、热分解法、盐分解法、机械化学法等

6.2 机械化学法工艺流程

机械化学法结合了机械法与化学法的优势,制备成本低,易于实现颗粒的纳米化制备,制备的纳米颗粒具有分散性好、尺度均一等优点。该工艺流程先采用机械法,将提纯后的电气石经气流粉碎后成微米级电气石粉末,然后按照一定的固液比将微粉与溶液均匀混合制备电气石微粉的浆体,再加入表面活性剂使浆体在研磨过程中发生化学反应,颗粒进一步细化,制得分散均一的粉体经干燥、打散后可进行热包装成纳米级产品。韩炜等^[18]在常温常压下,用 Minizeta031 卧式循环砂磨机加工新疆阿勒泰地区粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右的黑色电气石粉末,在去离子水为液相介质、固液比为 1:1、分散剂用量为 3% 以及循环水冷却保持磨料温度在 60°C 左右条件下研磨 3h,制得的电气石颗粒粒径分布在 30~200nm 左右,微粒分散均匀。

选择此法制备纳米级颗粒特别需要注意研磨时间、固液比、助磨剂等工艺参数的选择,同时在干燥过程中需要综合考虑经济成本和效率选择干燥剂,报道显示^[19],选用乙醇或正丁醇均对水分有良好的去除效果。

7 展 望

自 1989 年, Kubo^[20] 首次发现了电气石存在自发电极、电气石微粒周围存在静电场现象以来,国内外对电气石微粉的制备及其电场效应进行了一系列的研究。虽然我国对电气石的研究还处在起步阶

段,基础比较薄弱,但发展势头良好。在电气石深加工过程中,在以下三个方向有着广阔的发展前景:

1. 在工艺选择上,传统单一的制备方法已难以达到工业应用的颗粒尺度。因此,向纳米级发展的复合工艺将不断被应用到电气石微粉深加工过程中。

2. 在电气石纳米粉体制备过程中,传统的物理方法受设备性能的限制,存在粒径制备的极限,难以实现粉体的纳米级颗粒制备,而化学方法能够很好地解决该问题。因此,应用化学方法对制备分散性好、粒度均一的纳米颗粒将具有广阔的发展前景。

3. 电气石虽然在环境保护等各方面得到广泛的应用,但电气石为不可再生资源,数量有限,且在自然界中多以副矿物的形式存在,因此通过对电气石表面进行改性处理等技术手段的研究,充分利用这一有限资源,将具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 钟正刚,吕方,王寅生,等. 电气石加工工艺研究及其在功能纤维上的应用[J]. 材料导报,2004,18(10):253~258.
- [2] 郑水林,杜高翔,李杨. 超细电气石粉体的制备和负离子释放性能研究[J]. 矿冶,2004,13(4):50~53.
- [3] Sun Ho Song, Misook Kang. Decomposition of 2-chlorophenol using a tourmaline photocatalytic system[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2008,14:785~791.
- [4] Li Wei, Fang Ma, Qiang Wang, et al. Investigation of the reduction performance of sulfate reducing bacteria enhanced

- by nano-meter/submicron tourmaline[J]. Journal of Biotechnology. 2008,136S.
- [5]林善园. 宝石级电气石的研究[J]. 地学前缘, 1999, 6(2):350.
- [6]Masahiro Tokumura, Hussein Tawfeek Znad, Yoshinori Kawase. Modeling of an external light irradiation slurry photo-reaction:UV light or sunlight-photoassisted Fenton discoloration of azo-dye Orange II with natural mineral tourmaline powder[J]. Chemical Engineering Science. 2006,61:6361~6371.
- [7]Fuat Yavuza, Vural Yavuza, Ahmet Sasmaz, WinClastour-a Visual Basic program for tourmaline formula calculation and classification[J]. Computers Geosciences, 2006, 32:1156~1168.
- [8]李赋屏, 彭光菊, 卢宗柳, 等. 我国电气石资源分布、地质特征及其开发利用前景分析[J]. 矿产地质, 2004, 18(5):493~497
- [9]季理沅. 电气石粉的超细研磨工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(3):23~26
- [10]许文花, 吕宇鹏, 赵光峰. 电气石的结构、性质与应用[J]. 材料导报网刊, 2008, 3(2):22~25
- [11]Fortier, S., Donnay, G. Schorl refinement showing composition dependence of the tourmaline structure[J]. Canadian Mineralogist. 1975, 13:173~177
- [12]董发勤, 何登良, 袁昌来. 电气石的环境功能属性及应用[J]. 功能材料. 2005, 36(10):1485~1488.
- [13]任飞, 韩跃新, 印万忠, 等. 湿式强磁选提纯黑电气石的试验研究[J]. 金属矿山, 2005(5):31~33.
- [14]张开永, 魏健, 张军. 电气石提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(5):36~40
- [15]张华, 徐星佩. 电气石的磁选提纯试验研究[J]. 矿冶工程, 2004(4):38~40
- [16]吕方. 电气石混合加工工艺实验[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(1):35~36.
- [17]陈敬中, 刘剑洪. 纳米材料科学导论[M]. 北京:高等教育出版社, 2006.
- [18]韩炜. 电气石纳米化制备及其应用研究[D]. 中国地质大学博士论文, 2004.
- [19]韩炜, 陈敬中, 黄树成, 等. 超细电气石制备的电子显微镜研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6):590~591
- [20]Kubo. Interface Activity of Water Given Rise by tourmaline[J]. Solid State Physics, 1989, 24:12.

Research on the Composition, Structure and Deep Processing Technology of Tourmaline

ZHANG Li, WU Ye, XIAO Bing, LI Xiao-dong

(China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Tourmaline is a kind of silicate mineral which contains boron as a main element and several other minor elements such as lithium, sodium, iron, magnesium, aluminum, these elements build up the ring structure of silicate minerals. Tourmaline is consisted of lithium tourmaline, black tourmaline and magnesium tourmaline. Taking the black tourmaline as an example, the crystal structure was introduced in this paper and the technologies for preparation of micro-tourmaline and nano-tourmaline powder materials were summarized in this article.

Key words: Tourmaline; Purification technology; Preparation of powder materials; Nano-particle

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告