

高温煅烧对脉石英中白云母与石英浮选分离的影响

唐 宇¹, 黄业豪², 孙红娟¹, 张潭璐¹, 彭同江¹

(1. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010; 2. 超纯矿物新材料产业技术研究院, 郑州 450016)

摘 要:以印度某含白云母的脉石英为原料, 对不同条件下高温煅烧后的脉石英样品进行浮选处理, 分析浮选产物中白云母的物相结构、显微形貌、谱学性能、接触角等的变化与浮选石英精矿 SiO_2 含量、浮选回收率之间的关系, 探究在高温煅烧过程中白云母的结构变化对脉石英中白云母与石英浮选分离的影响。结果表明: 该石英样品在煅烧温度为 900 °C, 煅烧时间为 10 min 时, 浮选效果达到最佳; 白云母经过高温煅烧后层间距(d_{002})从 9.9316 Å 增大到 10.0387 Å, 且在煅烧时间为 90 min 时出现 Fe 富集的现象; 通过拉曼光谱分析可知白云母表面存在赤铁矿, 通过 XPS 发现有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存的现象, 且 Fe^{3+} 含量随着煅烧时间的延长而增加, 说明在高温煅烧过程中存在 Fe^{2+} 氧化的现象。随着煅烧时间的增加, 白云母接触角先增加后减小, 石英精矿中的 Al 含量变化趋势与之相反, 均在煅烧时间为 10 min 时达到最佳浮选条件。与此同时, 不同煅烧时间的石英样品浮选液中的 K 和 Fe 元素的含量呈正相关关系, 这验证了白云母结构变化会导致 K^+ 溶出量发生改变以及 Fe 富集于白云母片层之间。这说明高温煅烧白云母后其结构上的变化极大影响了石英和白云母浮选分离的效果。

关键词: 白云母; 石英; 高温煅烧; 浮选

中图分类号: TD985; TD97; X754 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3563-13

网络出版时间: 2025-11-06



石英作为一种战略性新兴产业所需的矿产资源, 由于其稳定的物理和化学性质, 广泛用于半导体芯片、太阳能电池、光纤和军事应用等先进技术领域^[1-3], 特别是近年来随着光伏产业的发展, SiO_2 含量为 99.998% 以上的高纯度石英砂成了行业较难突破的难点。石英中的杂质主要以伴生矿物、包裹体和晶格杂质的形式存在, 在提纯过程中伴生矿物与石英的分离程度对石英纯度的影响最大。自然界中, 石英常与白云母等矿物伴生, Zhang 等^[4]通过研究中国华南片区石英的成矿及找矿发现白云母可以作为石英具有良好提纯潜力的重要指标, 这暗示了大部分优质石英矿石(尤其是花岗伟晶岩)中均含有白云母, 因此白云母与石英的有效分离是制备高纯石英砂的关键。

含白云母的石英矿石提纯工艺往往包含高温煅烧-水淬-磨矿-浮选的过程, 对于石英颗粒与白云母镶嵌程度较高的石英矿石, 煅烧、水淬是必要

的。一方面, 高温煅烧水淬过程中在 870 °C 时, β -石英转变为 β -鳞石英, 体积膨胀 12%^[5], 由于白云母和石英之间的热膨胀系数不同, 通过快速水淬可以使矿物体积快速收缩, 在石英与白云母交界区域更容易产生裂隙, 白云母与石英更容易解离; 另一方面, 高温煅烧水淬过程会使得石英快速相变产生大量微裂纹, 可以提高磨矿效率和后续酸浸提纯工艺的效率。与此同时, 高温煅烧过程会对白云母与石英在浮选过程中的分离效果产生影响, 从而影响浮选石英精矿的纯度。谢宇风等^[6]探究了煅烧温度对白云母晶体结构特征和物理变化的影响, 结果表明随着煅烧温度的增加, 白云母的结构会产生显著变化; Gridi-Bennadji 等^[7]发现, 白云母在高温下会脱除八面体内的羟基, 在 800~1000 °C 时会发生膨胀。由于石英和白云母的亲水性存在显著差异, 因此, 浮选是分离石英与白云母的一个重要选矿手段。目前, 对于白云母以及石英浮选的研究大多集

收稿日期: 2025-08-22。 修订日期: 2025-08-26。

基金项目: 国家重点研发项目(2024YFC3907602); 河南省重大科技专项资助(241100320100); 四川省知识产权局知识产权专项(2024-ZS-00016)。

第一作者: 唐 宇(2000—), 女, 博士研究生。

通信作者: 孙红娟(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-22. Revised date: 2025-08-26.

First author: TANG Yu (2000—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 18990922487@163.com

Correspondent author: SUN Hongjuan (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

中于浮选药剂与矿物的作用机理以及单一金属离子对矿物浮选的影响,在石英提纯过程中没有考虑高温煅烧后白云母的变化与浮选工艺的耦合作用,对高温煅烧后石英与白云母浮选分离影响的机制尚不明确。因此,探索高温煅烧对石英和白云母浮选分离的影响对优质高纯石英原料的提纯具有重要意义。

以印度某含白云母的脉石英为原料,对经过不同煅烧时间和煅烧温度煅烧后的样品进行浮选处理,获得最佳煅烧水淬条件,并对高温煅烧–浮选后白云母的 XRD、SEM-EDS、XPS、拉曼光谱、接触角进行分析,结合浮选石英精矿的杂质元素含量、SiO₂ 含量以及浮选回收率的变化,探究在高温煅烧过程中白云母的形貌、结构、Fe 离子价态变化以及白云母的亲疏水性变化对石英和白云母浮选分离的影响。本工作为石英提纯过程中不同伴生矿物经过高温煅烧后可能存在的浮选行为提供参考,也为高纯石英砂的节能高效提纯提供新思路。

1 实验

1.1 原料、试剂与装置

原料为脉石英原矿,来自印度某矿区, SiO₂ 含量为 93.82%。化学试剂为分析纯的 HF 和十二胺。装置为颚式破碎机(氧化锆衬板, $\phi 40\text{ mm}\times 90\text{ mm}$);制样机(氧化锆内衬, GJ-1B); 70 目和 150 目标准筛;浮选机(XFG 5-35);高温炉(SX-10-12DII);石墨消解仪(XJ-20)。

1.2 样品制备

1) 高温煅烧与水淬处理:首先采用颚式破碎机将块状脉石英原矿(VQ)破碎至 30 mm 以下粒径。随后在高温炉中进行梯度实验:温度梯度组设置为 850、900、950、1000、1050、1100 °C (恒温煅烧 10 min);时间梯度组设置为:900 °C 条件下煅烧 5、10、15、20、25、90 min。煅烧完成后立即将试样投入常温自来水中进行水淬处理。

2) 磨矿与筛分:将经高温–水淬处理后的 6 组实验样品及未处理原矿(VQ)置于高纯氧化锆内衬制样机中进行精细研磨,然后采用尼龙筛进行分级处理,收集 70~150 目的石英颗粒作为后续实验样品;

3) 浮选分离:将 7 组试样(含原矿对照)置于浮选槽中在酸性体系下进行浮选。使用 HF 酸(AR 级)调节矿浆 pH 值至 3.0,以十二胺($190\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$)作为捕收剂,在标准浮选流程下完成石英与云母的分离。浮选产物经干燥后分别收集:浮选石英精矿(编号 Q θ - t , θ 代表煅烧温度; t 为煅烧时间)和浮选白云母尾矿(编号 M θ - t)。

1.3 样品表征

采用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪进行原矿化学成分分析,测试条件:陶瓷光管,其最大功率为 2.4 kW。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪测定样品的物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率为 20 (°)/min,连续扫描。采用 BK-POL 型透反射偏光显微镜对样品的嵌布特征和微观形貌进行观察分析,测试条件:12 V 100 W 高功率卤素灯。采用 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜–能谱仪对样品进行微观形貌和能谱分析。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析样品的表面化学成分,测试条件:以 Al K α X 射线为光源。所有结合能参照碳 1 s 组分设定为 284.8 eV。采用 inVia 型激光拉曼光谱仪对样品进行微区成分分析,测试条件:Ar 离子激光,波长 514.5 nm。采用 iCAP7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪和 NexION300X 型电感耦合等离子体质谱仪对样品的微量及痕量元素成分进行测定。采用 DSA3 型接触角测试仪测定不同煅烧时间后浮选白云母尾矿的接触角,测试条件:测试角度 0~180°,分辨率 $\pm 0.01^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 矿石特征

表 1 为 VQ 化学成分组成。由表 1 可以看出, VQ 主要成分为 SiO₂, 含量为 93.82%。图 1 为 VQ 的 XRD 谱。由图 1 可见, VQ 中的主要物相为石英(JCPDS 046-1045, 特征衍射峰有 $d_{100}=4.255\text{ \AA}$, $d_{101}=3.343\text{ \AA}$, $d_{112}=1.818\text{ \AA}$ 等)和白云母(JCPDS 03-0849, 特征峰有 $d_{002}=10.000\text{ \AA}$, $d_{004}=5.000\text{ \AA}$ 等)。

依据 GB/T 17412.1—1998 岩石鉴定规范,将 VQ 制成标准岩相薄片(厚度 $<3\text{ mm}$)进行显微结构表征。采用透反射偏光显微镜开展岩矿鉴定,其中,图 2 为 VQ 在正交偏光显微镜下的图像,图 3 为样

表 1 VQ 的化学成分组成
Table 1 Chemical composition of VQ

Chemical composition	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	ZrO ₂	Cs ₂ O	LOI	Total
Mass fraction w/%	93.82	0.10	4.05	0.50	0.16	0.09	1.06	0.04	0.04	0.06	0.02	0.19	99.94

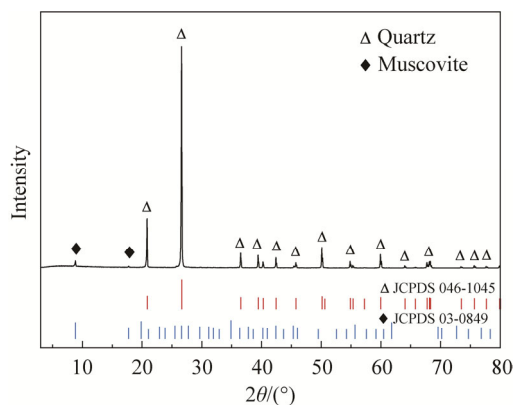
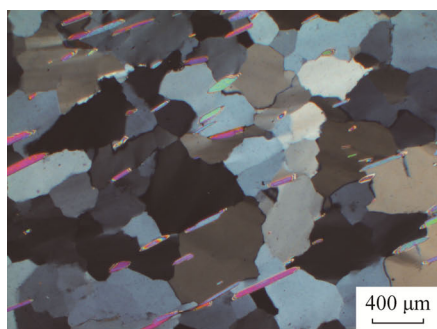


图 1 VQ 的 XRD 谱

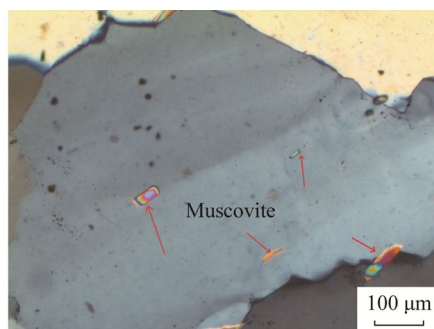
Fig. 1 XRD spectra of VQ

品 Q0-0 与样品 Q900-10 的单偏光显微对比图像。岩矿鉴定分析(见图 2)表明: VQ 呈现典型细粒鳞片粒状变晶结构, 具有显著定向构造特征。石英呈他

形粒状结构, 粒径分布范围为 0.1~2.4 mm, 受应力作用影响, 石英颗粒长轴定向排列, 波状消光明显, 石英颗粒间边界呈齿状嵌合。白云母作为主要伴生矿物, 大部分沿石英颗粒边缘分布, 少量以包体形式存在于石英颗粒内部或贯穿于多个石英颗粒之间。该结构特征显示石英晶体边界清晰、晶粒纯净、粒径均一, 具备高纯石英砂原料的特征。由图 3 可见, 未经煅烧处理的样品 Q0-0 中, 石英颗粒边缘和内部均存在较大的白云母, 二者呈现镶嵌结构; 而经过煅烧水淬处理的样品 Q900-10, 石英颗粒纯净度显著提升, 伴生矿物残留量明显减少。这种显微结构差异证实高温煅烧产生的热应力可有效弱化石英与白云母界面结合能, 促进后续磨矿过程中的矿物解离。综上所述, 基于 VQ 中石英颗粒与白云母的镶嵌程度较高的特点, 采用高温煅烧-水淬-浮



(a) Micromorphology of VQ



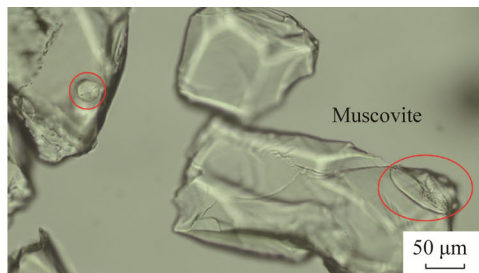
(b) Muscovite distributed in VQ

图 2 VQ 正交偏光显微形貌图

Fig. 2 Cross-polarized light micrograph of VQ



(a) Polarized light micrograph of Q0-0



(b) Polarized light micrograph of Q900-10

图 3 Q0-0 和 Q900-10 偏光显微形貌图

Fig. 3 Polarized light micrograph of Q0-0 and Q900-10

选工艺通过相变效应和热应力作用显著提升后续浮选分离效率、有效分离石英与白云母。当煅烧温度达到 870 °C 时, 石英发生 β -石英向 β -鳞石英转变, 伴随着 12% 的体积膨胀^[5], 由于白云母和石英之间的热膨胀行为差异, 快速水淬产生的剧烈收缩在石英与白云母交界处形成裂隙, 使得白云母与石英更容易解离。煅烧-水淬样品经磨矿处理后, 白云母更易沿解理面及晶界断裂。这是由于石英中的 Si—O 键比 Al—O 键的键能高, 当晶体受力破坏时, Al—O 键较 Si—O 键更容易断裂^[8], 煅烧水淬后样品中的白云母在机械力作用下, 优先沿着弱面解离

和沿晶界断裂, 在浮选过程中更容易分离。因此高温煅烧-水淬工艺对石英与白云母分离有重要作用。

2.2 煅烧温度对石英与白云母浮选分离的影响

表 2 为不同煅烧温度下浮选石英精矿中杂质元素含量。图 4 为不同煅烧温度下石英的浮选回收率和 SiO₂ 含量图(其中“None”表示浮选前的样品未经煅烧)。由表 2 可知, 浮选精矿中 Al 和 K 元素含量呈现同步变化趋势, 这与 VQ 样品中的 Al 和 K 元素主要赋存于白云母中的特征相吻合, 因此可将 Al 和 K 元素含量作为表征白云母含量的间接指标。

表 2 不同煅烧温度下浮选石英精矿中杂质元素含量

Table 2 Impurity element content in the flotation quartz concentrate under different calcination temperatures

Element content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sample No.						
	Q0-0	Q850-10	Q900-10	Q950-10	Q1000-10	Q1050-10	Q1100-10
Al	248.30	115.29	80.89	182.74	170.29	266.41	658.41
K	127.75	49.68	44.86	83.55	79.55	126.50	339.78
Fe	374.04	282.49	82.44	425.49	339.99	353.24	379.74
Ca	26.92	12.44	13.65	11.88	12.80	12.81	13.89
Ti	31.48	64.08	21.75	80.61	65.63	42.86	59.86
P	—	5.98	5.15	5.83	5.80	5.53	5.34
Ni	—	0.05	0.01	0.07	0.05	0.07	0.08
B	—	0.24	—	0.33	0.12	0.06	0.26
Mn	0.86	0.73	0.23	0.64	0.66	0.76	0.66
Mg	8.83	3.79	3.61	5.91	5.34	8.46	21.79
Cr	1.27	0.36	0.19	0.59	0.52	0.38	0.58
Cu	9.07	0.03	—	0.02	0.03	0.08	0.04
Zr	15.00	10.68	9.33	9.78	6.53	4.29	3.47
Li	0.15	0.10	0.03	0.08	0.09	0.14	0.08
Na	22.03	—	—	0.41	—	3.07	12.63
Ba	3.33	1.40	1.19	1.57	1.41	2.16	5.30
Ge	0.67	0.40	0.40	0.37	0.39	0.39	0.40
SUM	869.7	547.76	263.73	809.88	689.19	827.20	1502.32
Content of SiO ₂	99.91%	99.95%	99.97%	99.92%	99.93%	99.92%	99.85%

“—” in the above table indicates that the element content is below the detection limit.

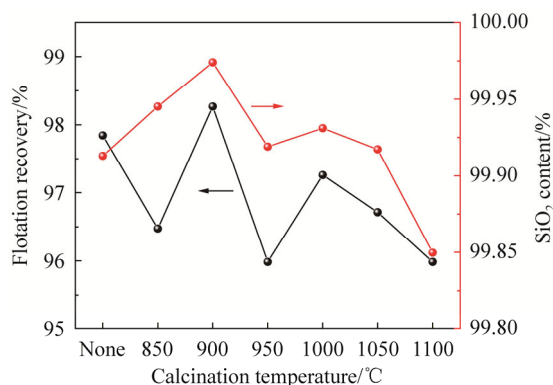


图 4 不同煅烧温度下石英的浮选回收率和 SiO₂ 含量图
Fig. 4 SiO₂ content and flotation recovery of quartz in flotation quartz concentrate under different calcination temperatures

由图 4 可见, 随着煅烧温度的升高, 精矿中 SiO₂ 含量呈现先增加后减小的趋势, 在煅烧温度为 900 °C 时, 达到峰值 99.974%; 当温度升至 1100 °C 时, 降至最低值 99.85%。未经煅烧-水淬处理样品的浮选回收率与浮选精矿的 SiO₂ 含量的变化趋势不一致, 这是因为未经煅烧-水淬处理的样品中石英和白云母紧密嵌布, 二者无法有效分离, 导致浮选精矿中 SiO₂ 含量较低; 同时磨矿阶段白云母单体解离度不足, 在浮选过程中, 即使白云母与石英颗粒(包括石英纯矿物和嵌有白云母的石英颗粒)实现有效分离, 但是由于石英与白云母的解离程度低, 最终导致浮选尾矿(白云母富集相)的质量偏低, 浮选精矿(包括石英纯矿物和嵌有白云母的石英颗粒)

的质量偏高。上述 2 个因素直接导致了在未经高温处理时的样品浮选回收率较高,与 SiO₂ 含量的变化不一致。此外,未煅烧的浮选精矿样品和不同煅烧温度条件下浮选精矿样品的浮选回收率均处于 97%左右,在 900 ℃时达到最大值 98.26%。这说明煅烧-水淬处理对改善 VQ 可浮选性的必要性,但过高的煅烧温度(>900 ℃)反而会抑制石英与白云母的浮选分离效率,基于 SiO₂ 含量与浮选回收率的系统优化结果,确定 900 ℃为最佳煅烧-水淬温度。

2.3 煅烧时间对石英与白云母浮选分离的影响

表 3 为不同煅烧时间下浮选石英精矿中杂质元素含量。图 5 为不同煅烧时间下石英的浮选回收率和 SiO₂ 含量图。由表 3 可知,随着煅烧时间的增加,浮选石英精矿中的 SiO₂ 含量呈先增加后降低的趋势,在 10 min 时达到峰值 99.974%;当煅烧时间超过 10 min 后, SiO₂ 含量显著降低,这表明煅烧时间过长会劣化白云母与石英的浮选分离效果。由图 5 可见,不同煅烧时间下的浮选回收率变化趋势复

表 3 不同煅烧时间下浮选石英精矿中杂质元素含量
Table 3 Impurity element content in the flotation quartz concentrate under different calcination times

Element content/(μg·g ⁻¹)	Sample No.					
	Q900-5	Q900-10	Q900-15	Q900-20	Q900-25	Q900-90
Al	97.84	80.89	129.75	246.58	232.34	333.10
K	64.64	44.86	77.75	174.32	247.31	193.99
Fe	48.25	82.44	48.87	110.37	75.82	288.94
Ca	16.84	13.65	17.35	14.72	28.26	14.62
Ti	26.55	21.75	19.83	31.93	24.43	17.63
P	5.42	5.15	4.42	5.37	2.70	7.50
Ni	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	—
B	—	—	0.06	0.03	—	1.94
Mn	0.23	0.23	0.22	0.34	0.32	0.25
Mg	4.04	3.61	5.40	10.48	9.36	10.96
Cr	0.18	0.19	0.16	0.35	0.32	0.88
Cu	—	—	0.05	0.22	0.05	0.22
Zr	6.62	9.33	5.91	3.96	2.04	3.95
Li	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	—
Na	3.72	—	2.30	5.51	7.61	34.36
Ba	1.52	1.19	1.63	3.01	2.63	2.78
Ge	0.40	0.40	0.38	0.38	0.40	—
SUM	276.29	263.73	314.13	607.64	633.67	911.12
Content of SiO ₂	99.97%	99.97%	99.97%	99.94%	99.94%	99.91%

“—” in the above table indicates that the element content is below the detection limit.

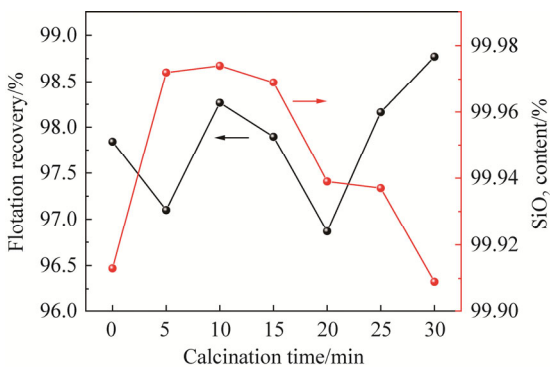


图 5 不同煅烧时间下浮选石英精矿中 SiO₂ 含量和石英浮选回收率
Fig. 5 SiO₂ content and flotation recovery of quartz in flotation quartz concentrate under different calcination times

杂。未经煅烧的样品相比煅烧 5 min 后的样品浮选回收率更高,进一步印证了高温煅烧-水淬对改善 VQ 可浮选性的必要性;煅烧时间为 5~20 min 时,浮选回收率与 SiO₂ 含量变化趋势一致;随着煅烧时间的延长(>20 min),浮选回收率明显上升。当煅烧时间大于 20 min 时,浮选回收率与 SiO₂ 含量呈现反向变化趋势,这是白云母在长时间高温处理过程中发生的脱羟基反应引发的一系列结构上的变化,降低了白云母颗粒与十二胺捕收剂的结合强度,导致其浮选效率降低。尽管此时白云母与石英的解离程度提高,但白云母的浮出效率降低,残留在浮选精矿中的白云母含量增加,即浮选精矿的质量增加,同时浮选精矿的 SiO₂ 含量降低,而 VQ 中

白云母含量占比较小,不同条件处理后的浮选精矿 SiO_2 含量相差较小,实际上影响浮选回收率的主要因素是精矿质量。综上,当煅烧时间大于 20 min 时浮选回收率增大,浮选精矿的 SiO_2 含量降低,此时,浮选回收率与 SiO_2 含量的变化不完全一致。综合 SiO_2 含量指标与矿物解离特性分析,确定 VQ 的最佳煅烧时间为 10 min。

2.4 煅烧处理后白云母的结构变化

图 6 为不同时间煅烧后石英样品浮选尾矿白云母的 XRD 谱。图 7 为白云母的结构示意图。由图 6 可见,白云母在 900 °C 煅烧仍然保持层状结构。随着煅烧时间的延长,白云母(002)、(004)、(008)、(224)衍射峰的峰强呈现逐渐减弱的趋势。当煅烧时间从 5 min 增加到 90 min 时,白云母的 d_{002} 从 9.9316 Å 增大到 10.0387 Å,当煅烧时间大于 20 min 时,白云母的特征峰向低角度偏移的趋势较为明显,其晶

面间距有所增大。Lecomte、Gemmi、NeiBer-Deiters、Guggenheim 等^[9–12]研究表明,经过高温处理后,白云母脱羟基相的晶胞体积会增大,层间距也会增加,这是由脱羟基过程中白云母结构中四面体和八面体的重排以及 K—O 键的变化引起的。研究^[7, 10, 12]表明,白云母在 800~1100 °C 温度范围内会发生高温脱羟基,由图 7 可见,羟基位于白云母八面体结构中连接 2 个八面体阳离子的位置,脱羟基过程可以概括为: $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ 。白云母脱羟基反应通常发生在指向相同八面体空穴的羟基之间,其中,2 个羟基的脱离会使得八面体中失去 1 个 H_2O ,此时,位于由 2 个含 Al 八面体共享的八面体边缘中心的结构存在剩余的氧原子,使得八面体中 Al 配位从 6 次配位到 5 次配位。由于 Al 阳离子有 1 个多余的正电荷,从而引发八面体晶层扭曲和相邻四面体晶层重排,通过四面体旋转来补偿

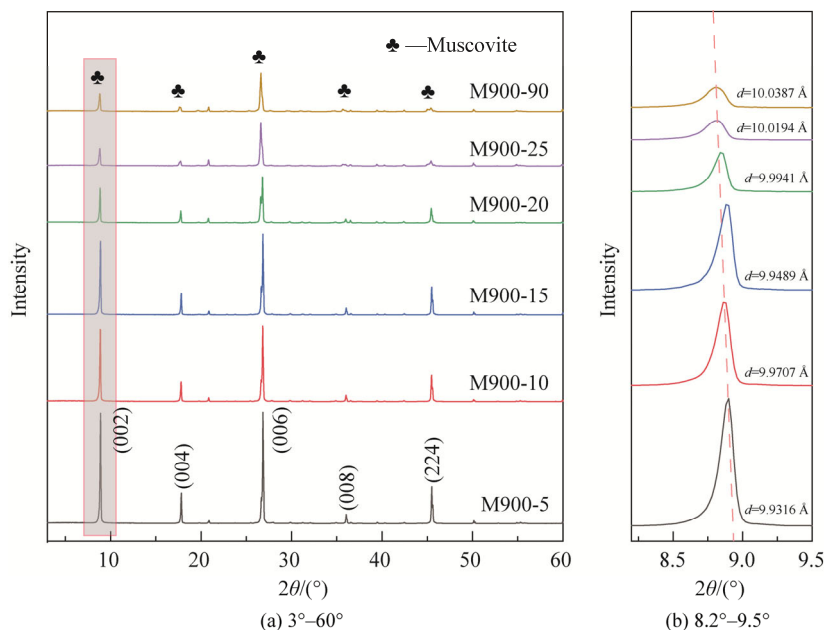


图 6 浮选尾矿的 XRD 谱
Fig. 6 XRD spectra of flotation tailings

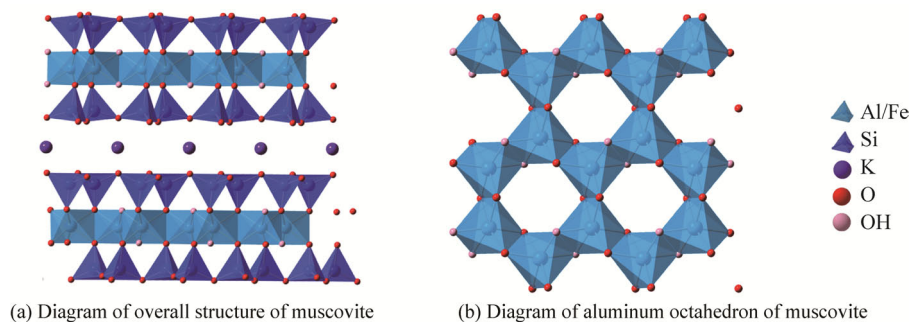


图 7 白云母结构示意图
Fig. 7 Schematic diagram of the structure of muscovite

由于脱羟基而失配的八面体层,会在一定程度上增加八面体中的氧原子与 K^+ 之间的距离,导致白云母片层之间的距离增加^[9]。

2.5 煅烧处理后白云母的微观形貌变化

图 8 为煅烧处理后石英样品浮选尾矿中白云母 SEM 照片。由图 8 可见,随着煅烧时间的延长,白云母的微观形貌随着煅烧时间的增加出现显著变化。当煅烧时间小于 15 min 时,白云母的层状结构紧密,片层之间结合紧密,未见明显分层,片层表面较为平整;煅烧时间超过 15 min 时,白云母片层之间开始出现分层现象,片层间距随着煅烧时间的增加而逐渐扩大,这一形貌的变化与 XRD 测试结果一致,即在 900 °C 时,随着煅烧时间的增加,白云母中的羟基脱除程度越高,白云母结构变化越明显, $K-O$ 键长逐渐增加,白云母片之间的距离增加,最终在煅烧时间大于 15 min 时出现明显的膨胀现象。另外,当煅烧时间为 25 min 和 90 min 时,部分白云母的边缘卷曲变形,且样品 M900-90 表面存在细小的熔融态颗粒。

图 9 为样品 M900-5 和样品 M900-90 的 SEM-EDS 图。由图 9 可见,当煅烧 5 min 时,白云母表面结构保持完整,无明显破损;而煅烧 90 min 后,白云母表面破碎程度加剧,且破损区域有大量 Fe 元素富集。针对图 9e 中 D 点出现的铁氧化物,假设按照白云母的化学式 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ 为基准扣除晶格氧后, O 与 Fe 摩尔数比接近 1.5,说明煅烧后的白云母中可能存在含有 Fe^{3+} 的氧化物。

结合 Heller-Kallai 等^[13]、Muller 等^[14]、Gemmi 等^[10]的研究成果表明,二八面体硅酸盐矿物在高温煅烧过程中均会将自然状态下的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 且 Fe^{2+} 的去羟基化反应发生在氧化之前或氧化过程中,这说明 Fe^{2+} 的氧化与白云母中羟基的脱除有密切关联。在含 Fe 的八面体中,羟基的稳定顺序为 $Al-OH-Al > Fe-OH-Al > Fe-OH-Fe$ ^[15], 这表明富含铁的白云母在高温过程中更容易脱除羟基。而脱羟基过程会导致晶格的局部电荷不平衡,从而加剧了八面体中 Fe^{2+} 的氧化。Muller 等^[16]进一步指出,在高温状态下白云母中八面体中的 Fe 阳离子沿着会[100]和[110]方向有一定距离的迁移,且富铁白云母在高温状态下会产生磁性尖晶石^[17], 这一系列因素导致了白云母中部分区域存在铁富集的现象。综上所述,白云母片层间氧化铁的形成是由高温下氧化反应的增强、铁离子迁移以及去羟基化引发的电荷失衡共同作用的结果。而高温煅烧后白云母出现脆性增加和表面破裂的情况,是因为高温下白云母结构上的变化引起晶格中的部分化学键断裂,同时 K^+ 在白云母中的存在是短程有序的^[18], 结构中电荷的变化会增加 K^+ 的无序化,使得白云母片的层状结构发生部分崩塌或破裂。

2.6 煅烧处理后白云母的表面成分与基团性质

对样品 M900-5~样品 M900-90 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试,并对样品 M900-5 和样品 M900-90 进行拉曼光谱测试,分析结果如图 10~图 11 和表 4 所示。

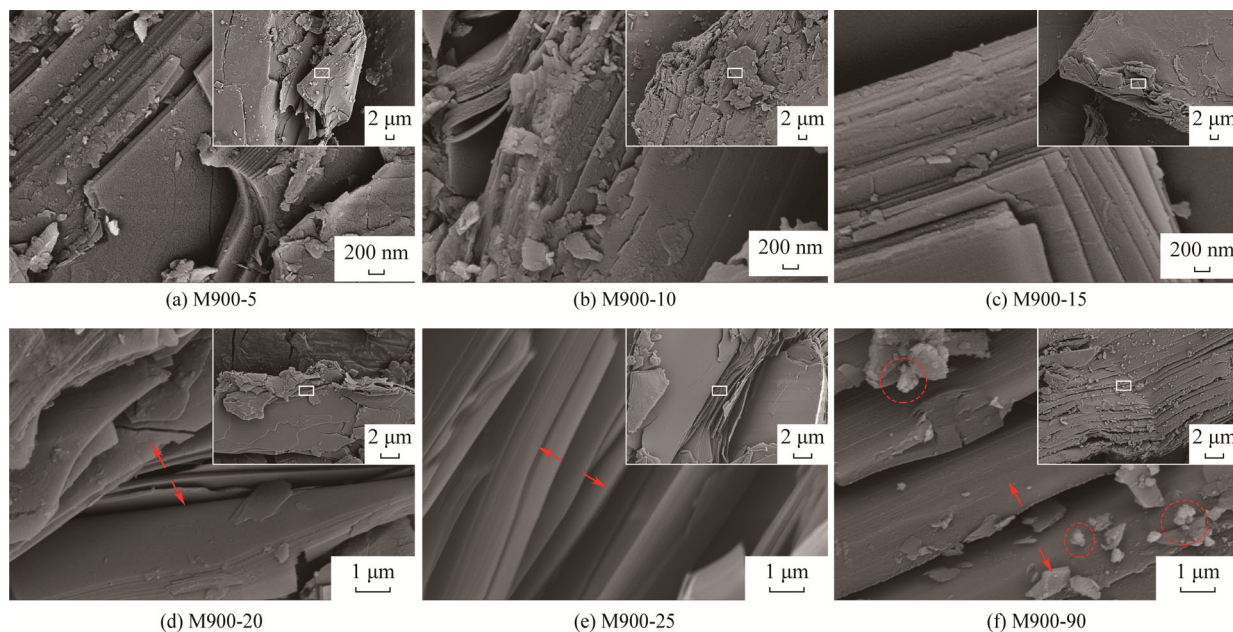


图 8 煅烧处理后石英样品浮选尾矿中白云母 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of muscovite in flotation tailings of quartz samples after calcinations

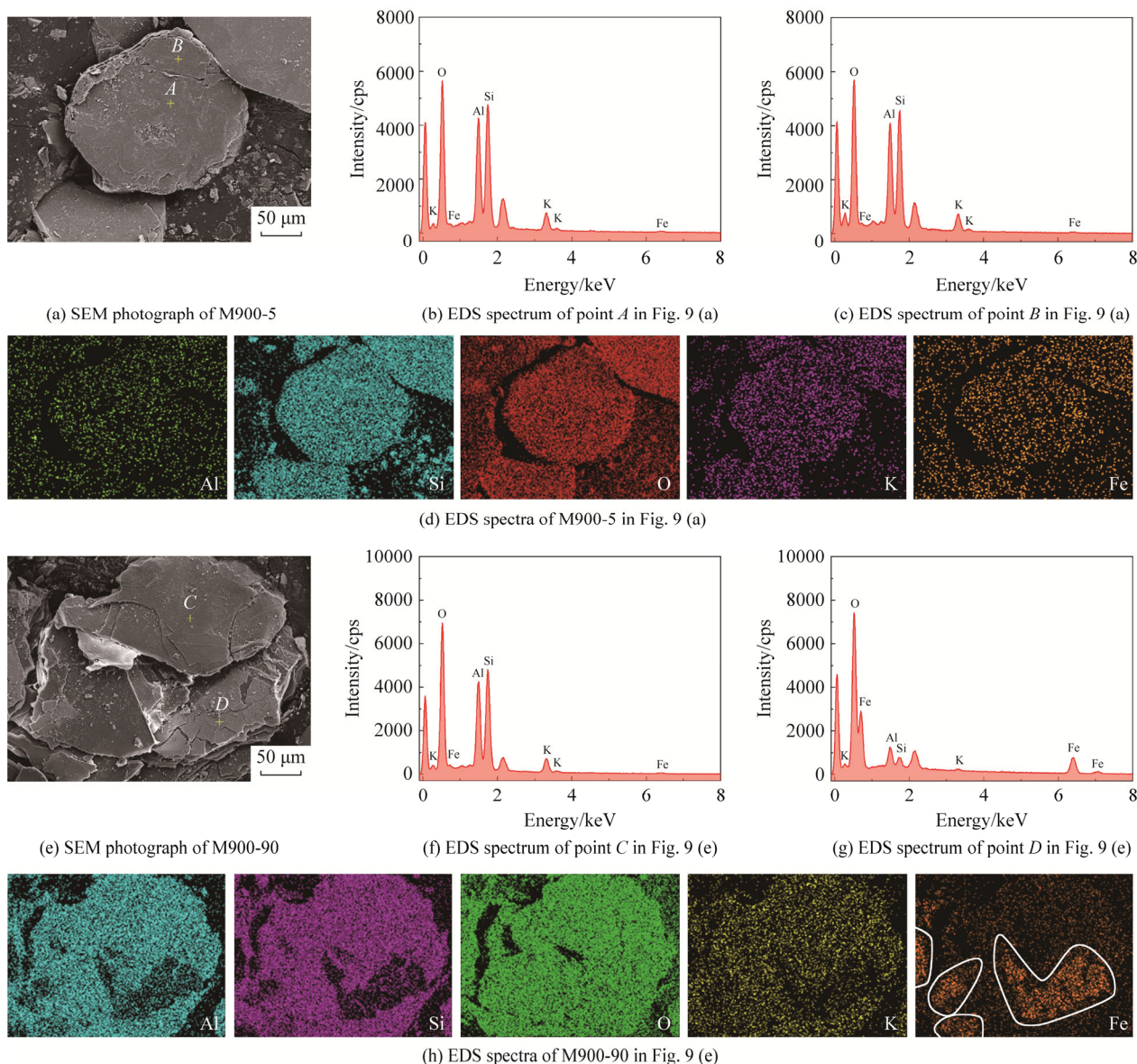


图9 M900-5 和 M900-90 的 SEM-EDS 照片
Fig. 9 SEM-EDS images of M900-5 and M900-90

由图 10 可见,白云母样品中均含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。相关研究^[19–21]表明, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的峰位于 709.90、711.94、714.33 和 719.25 eV。其中,图 10 中的 709.90 eV 处的峰对应赤铁矿表面的 Fe^{2+} ,而 711.94 eV 对应 Fe^{3+} ,714.33 和 719.25 eV 处的峰代表 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的卫星峰;728.29 和 737.68 eV 代表 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的卫星峰。根据表 4 中经过不同煅烧时间的浮选尾矿中白云母 Fe 的结合能数据可知,随着煅烧时间的增加, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的结合能整体上呈现减弱的趋势。这是因为白云母结构中 Fe 的电荷密度由于羟基的去除而增加,导致 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的结合能降低^[22]。由表 4 可知,随着煅烧时间的增加,白云母中的 Fe^{3+} 比例呈现逐渐增加的趋势,当煅烧时间

达到 90 min 时, Fe^{2+} 几乎全部转化为 Fe^{3+} ,这证明了高温状态下白云母中存在 Fe^{2+} 的氧化现象。结合样品 M900-5 和样品 M900-90 的形貌图和拉曼光谱(图 11)可知,长时间煅烧后白云母的颜色由半透明状态转变为金黄色,且出现赤铁矿相(610 cm^{-1} 和 1317 cm^{-1})^[23],这与 SEM-EDS 和 XPS 的测试结果相符,共同揭示了高温煅烧过程中白云母晶格内 Fe 元素的氧化行为。

2.7 高温煅烧对脉石英中白云母接触角以及 Fe、K 溶出的影响

图 12 为浮选精矿样品的外观形貌。分别将不同煅烧时间的白云母进行接触角测试,结果见图 13。鉴于 VQ 主要由石英和白云母组成,且石英中杂质

元素含量甚微，Al 元素几乎全部存在于白云母中，因此,采用浮选精矿中 Al 元素含量表征浮选过程中石英与白云母的分选效果。为探究石英样品中的白云母在高温煅烧-水淬后在浮选过程中 K 和 Fe 离子溶出对浮选的影响，分别选取在 900 ℃经过 0、5、10、15、20、25、90 min 煅烧水淬处理后的石英样品，对浮选后上清液中的 K 和 Fe 元素含量进行测试，测试结果见图 14。

由图 12 可见，随着煅烧时间的增加(>10 min 时)，浮选石英精矿样品中的暗色杂质含量逐渐增加。由图 13 可见，白云母表面的接触角随着煅烧时间的延长呈先增大后减小的趋势，在煅烧时间为 10 min 时达到峰值；煅烧时间大于 10 min 后，接触角随着煅烧时间的增加而减小，表明其亲水性增强。在此过程中，浮选石英精矿中 Al 元素的含量呈先降低后升高的趋势，在煅烧时间为 10 min 时 Al 元素含量最低，与白云母接触角的变化趋势相反，这表明在煅烧时间小于 10 min 时，白云母的疏水性随着煅烧时间的增加而增强，与石英的浮选分离效果越好；当煅烧时间超过 10 min 时，白云母的

亲水性逐渐增加，导致白云母与石英的浮选分离效果逐渐变差，这与图 12 中浮选精矿中的白云母含量变化特征相符。由图 14 可见，经过不同时间煅

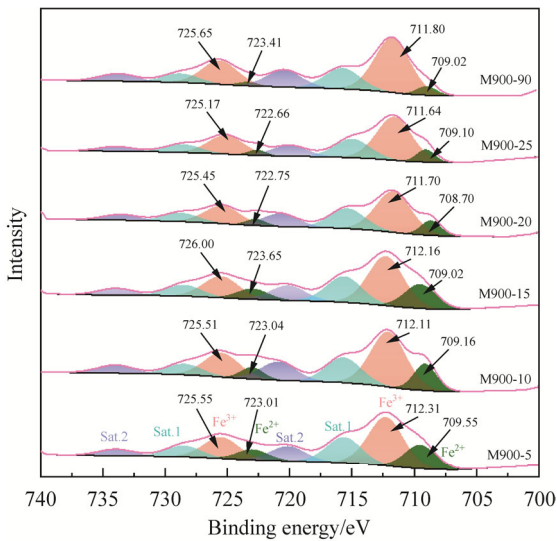


图 10 煅烧处理后石英样品浮选尾矿中白云母的 XPS 能谱
Fig. 10 XPS spectra of muscovite in flotation tailings of quartz samples after calcination

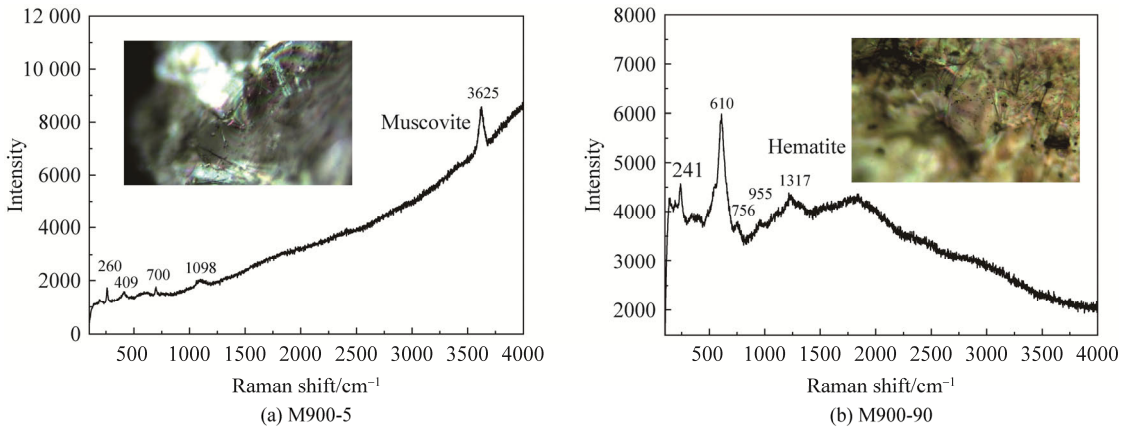


图 11 样品 M900-5 和样品 M900-90 的形貌照片和拉曼光谱
Fig. 11 Morphology and Raman spectra of M900-5 and M900-90 samples

表 4 煅烧处理后石英样品浮选尾矿中白云母中 Fe 元素 XPS 谱的 Fe 2p 结合能表
Table 4 Fe 2p binding energy table of muscovite in flotation tailings of quartz samples with different calcination times based on XPS spectra

Sample No.	Fe 2p _{3/2}					Fe 2p _{1/2}			
	Multiplets		Area ratio (Fe ³⁺ :Fe ²⁺)	Satellite		Multiplets		Satellite	
	Fe ²⁺ peak	Fe ³⁺ peak		Fe ²⁺ peak	Fe ³⁺ peak	Fe ²⁺ peak	Fe ³⁺ peak	Fe ²⁺ peak	Fe ³⁺ peak
M5	709.55	712.31	2.33:1	715.66	720.17	723.01	725.55	728.56	733.97
M10	709.16	712.11	3.23:1	715.70	720.94	723.04	725.51	728.51	734.00
M15	709.02	712.16	3.23:1	716.04	721.09	723.65	726.00	728.85	733.89
M20	708.70	711.70	5.00:1	715.40	720.80	722.75	725.45	728.76	733.60
M25	708.89	711.89	6.67:1	715.58	719.56	722.39	724.84	728.34	734.08
M90	709.02	711.80	11.11:1	715.80	720.49	723.41	725.65	728.81	733.81



图 12 浮选石英精矿外观形貌

Fig. 12 Morphology of flotation quartz concentrate

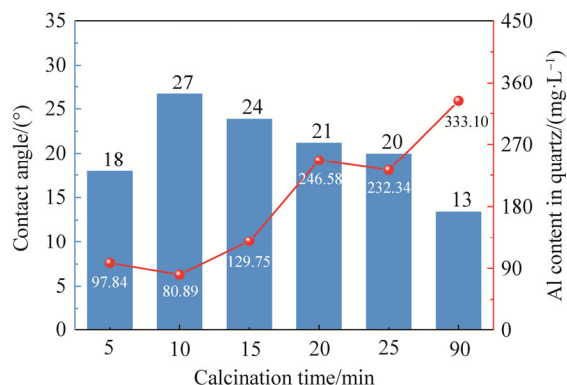


图 13 不同煅烧时间下白云母的接触角和浮选石英精矿中的 Al 元素含量

Fig. 13 Contact angle of muscovite and Al element content in flotation quartz concentrate under different calcination times

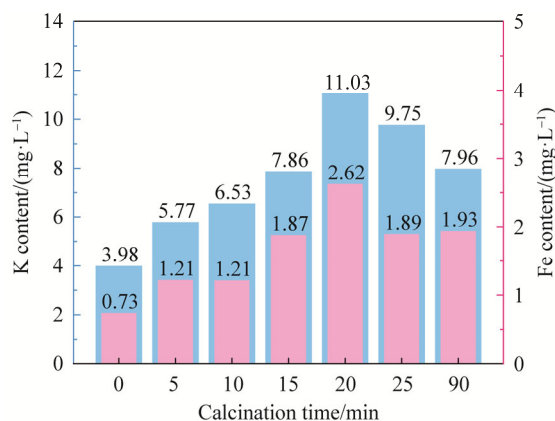


图 14 不同时间煅烧后的石英样品浮选液中的 Fe 和 K 元素含量

Fig. 14 Fe and K element contents in the flotation solution of quartz samples after calcination for different durations

烧后的样品浮选溶液中, K 和 Fe 的含量变化趋势基本一致, 均在 20 min 时达到峰值, 随着煅烧时间的延长呈现递减趋势。造成这种现象的原因在于, 在煅烧时间小于 20 min 的阶段, 白云母热处理脱羟基导致其层间距增加, 对 K 的束缚能力减弱, 促使

K 更容易溶出; 同时, Fe^{2+} 在高温氧化条件下持续转化为 Fe^{3+} , 并以赤铁矿的形式存在于白云母表面, 增加了酸性浮选溶液体系中铁离子的溶出。然而, 煅烧时间超过 20 min 时, 过度热处理会引发白云母的边界出现卷曲与微区熔融现象, 这导致白云母的边缘封闭, 从而抑制 K 和 Fe 的溶出。

根据上述分析可知, 高温煅烧对白云母与石英浮选分离具有显著影响。一方面, 随着煅烧时间的增加, 白云母晶格中的 Fe^{2+} 氧化并富集于表面, 占据白云母与十二胺吸附的活性位点, 导致浮选效率降低; 另一方面, 白云母高温脱羟基导致片层之间的距离增大, 增加了赤铁矿暴露于酸性环境的几率, Xie 等和 Peng 等^[20, 21]的研究结果表明, 浮选矿浆 pH 值为 1~4 时, 赤铁矿的表面组分主要是 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, 在 pH 值为 2~4 的浮选体系下, 十二胺以 RNH_3^+ 为主, 同时存在少量 RNH_2 ^[24]。理论上, 当 pH=3 时, RNH_3^+ 与带正电的赤铁矿表面会产生静电排斥作用, 这种排斥作用可能会直接抑制捕收剂吸附, 且大量赤铁矿的富集还会降低白云母的电负性, 导致白云母与十二胺的静电吸附作用减弱, 从而降低浮选效率。这也可以解释在煅烧时间大于 10 min 时, 白云母的浮选接触角随着煅烧时间的增加而减小, 浮选效果逐渐变差的现象。同时, 煅烧后白云母片层之间的距离增加, K^+ 的溶出使得矿物表面变得更为暴露和亲水, 白云母的层间空间变得更加开放, 在酸性浮选环境中, 暴露出的 Si—O 和 Al—O 基团可能会发生质子化反应, 通过氢键网络强化水合作用, 增加白云母的亲水性, 从而使得十二胺与白云母的结合能力减弱, 导致浮选效率降低。

3 结论

1) 针对石英与白云母镶嵌紧密的石英矿石, 高温煅烧-水淬处理是必要的。热处理时间对矿物

解离效果呈现阶段性影响规律, 当煅烧时间较短时, 白云母脱羟基反应不完全, 导致石英-云母界面结合能降低幅度有限, 白云母与石英的分离效果不明显, 导致浮选效率低下; 随着煅烧时间的延长, 白云母发生高温脱羟基反应, 导致其片层间距离的增加以及 Fe 的氧化和富集, 白云母亲水性增加, 可浮性降低, 从而影响与石英颗粒分离的效率。

2) 随着煅烧时间的增加, 石英精矿中 SiO_2 含量呈先增加后降低的趋势, 浮选回收率在煅烧时间为 10 min 时达到最大值 99.974%; 白云母的接触角也呈先增加后减小的趋势, 与石英精矿中的 Al 含量变化趋势相反, 这说明煅烧时间的增加会使得白云母在十二胺体系下的可浮性变差, 石英与白云母浮选分离的效果越差, 在煅烧时间为 10 min 时达到最佳效果, 相比传统煅烧水淬更具经济效益。

3) 煅烧时间的增加使白云母片层之间的距离逐渐增大, 导致 K^+ 的溶出量增加, 暴露出更多的 Al—O 和 Si—O 活性位点并使其质子化, 使得白云母亲水性增加, 从而降低与石英的浮选分离效率; 而高温煅烧后 Fe 的氧化, 使得白云母的电负性减弱, 阻碍了白云母与十二胺之间的静电吸附作用; 同时, 白云母中赤铁矿的存在会占据白云母与十二胺的吸附位点, 从而降低石英与白云母浮选分离的效果。

参考文献:

- [1] KHALIFA M, OUERTANI R, HAJJI M, et al. Innovative technology for the production of high-purity sand silica by thermal treatment and acid leaching process[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 204–209.
- [2] PAN X D, LI S Q, LI Y K, et al. Resource, characteristic, purification and application of quartz: A review[J]. *Miner Eng*, 2022, 183: 107600.
- [3] LONG H L, ZHU D Q, PAN J, et al. Innovative process for the extraction of 99.99% high-purity quartz from high-silicon iron ore tailings[J]. *J Mater Res Technol*, 2024, 31: 2094–2102.
- [4] ZHANG Y, PAN J Y, XIA F, et al. Textures and chemical compositions of muscovite and quartz: Implications for granite-hosted high-purity quartz mineralization and exploration in South China[J]. *Ore Geol Rev*, 2023, 161: 105635.
- [5] YANG C Q. Advanced purification of industrial quartz using calcination pretreatment combined with ultrasound-assisted leaching[J]. *Acta Geodyn Geomater*, 2018: 187–195.
- [6] 谢宇风, 田亚铭, 熊维威, 等. 高温焙烧对白云母晶体结构和物性影响研究[J]. *矿物岩石*, 2021, 41(4): 25–31.
XIE Yufeng, TIAN Yaming, XIONG Weniwei, et al. *Miner Petrol*, 2021, 41(4): 25–31.
- [7] GRIDI-BENNADJI F, BENEU B, LAVAL J P, et al. Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction[J]. *Appl Clay Sci*, 2008, 38(3–4): 259–267.
- [8] JIANG X S, CHEN J, WEI M N, et al. Effect of impurity content difference between quartz particles on flotation behavior and its mechanism[J]. *Powder Technol*, 2020, 375: 504–512.
- [9] LECOMTE G, BLANCHART P. Textured mullite at muscovite-kaolinite interface[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(15): 4937–4943.
- [10] GEMMI M, MERLINI M, PAVESE A, et al. Thermal expansion and dehydroxylation of phengite micas[J]. *Phys Chem Miner*, 2008, 35(7): 367–379.
- [11] NEIBER-DEITERS A, SCHERB S, BEUNTNER N, et al. Influence of the calcination temperature on the properties of a mica mineral as a suitability study for the use as SCM[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 179: 105168.
- [12] Stephen, Guggenheim, Yu-Hwa, et al. Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies[J]. *Am Miner*, 1987, 72: 537–550.
- [13] HELLER-KALLAI L, ROZENSON I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates[J]. *Clays Clay Miner*, 1980, 28(5): 355–368.
- [14] MULLER F, DRITS V, PLANÇON A, et al. Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions[J]. *Clays Clay Miner*, 2000, 48(5): 572–585.
- [15] MOLINA-MONTES E, TIMÓN V, HERNÁNDEZ-LAGUNA A, et al. Dehydroxylation mechanisms in $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ dioctahedral phyllosilicates by quantum mechanical methods with cluster models[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(16): 3929–3938.
- [16] MULLER F, DRITS V A, TSIPURSKY S I, et al. Dehydroxylation of Fe^{3+} , Mg-rich dioctahedral micas: (II) cation migration[J]. *Clay Miner*, 2000, 35(3): 505–514.
- [17] BARLOW S G, MANNING D A C. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica[J]. *Br Ceram Trans*, 1999, 98(3): 122–126.
- [18] FRANCESCHI G, KOCÁN P, CONTI A, et al. Resolving the intrinsic short-range ordering of K^+ ions on cleaved muscovite mica[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 208.
- [19] CHUBAR N, GERDA V, SZLACHTA M, et al. Effect of Fe oxidation state (+2 versus +3) in precursor on the structure of Fe oxides/carbonates-based composites examined by XPS, FTIR and EXAFS[J]. *Solid State Sci*, 2021, 121: 106752.
- [20] XIE Y, BAN X Q, YIN W Z, et al. The influence of hydrochloric acid corrosion pretreatment on the flotation performance of hematite and its surface acid corrosion mechanism[J]. *Adv Powder Technol*, 2024, 35(7): 104515.
- [21] PENG X Y, ZHANG L, YAN Y E, et al. Unveiling the enhancement mechanism of Fe ion for muscovite flotation: Adjustment of surface potential and agent dispersion[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2024, 687: 133471.
- [22] TANG J Y, ZHANG Y M, BAO S X. The influence of roasting temperature on the flotation properties of muscovite[J]. *Minerals*, 2016, 6(2): 53.
- [23] CHEN Y C, CHENG Y C, KE W E, et al. Creation of novel composite: Flexible magnetic and conductive muscovite[J]. *Mater Today Adv*, 2023, 20: 100423.
- [24] ZHANG H L, XU Z J, SUN W, et al. Selective adsorption mechanism of dodecylamine on the hydrated surface of hematite and quartz[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275: 119137.

Effect of High-temperature Calcination on Flotation Separation of Muscovite and Quartz in Vien Quartz

TANG Yu¹, HUANG Yehao², SUN Hongjuan¹, ZHANG Tanlu¹, PENG Tongjiang¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycling, Ministry of Education, Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Henan Institute of ultrapure mineral materials, Zhengzhou 450016, China)

Extended Abstract

Introduction In the context of “carbon peak and carbon neutrality,” the expansion of the solar photovoltaic industry leads to an increased demand for high-purity quartz. High-purity quartz sand with SiO₂ content of > 99.998% becomes a challenge in the industry. Some impurities in quartz mainly exist in the form of associated minerals, inclusions, and lattice impurities, and the degree of separation between associated minerals and quartz during the purification process has a dominant impact on the purity of quartz. In nature, quartz often coexists with minerals such as muscovite, and most high-quality quartz ores contain muscovite. Therefore, the effective separation of muscovite from quartz is a key to producing high-purity quartz sand.

The purification process for muscovite-bearing quartz ores typically involves high-temperature roasting, water quenching, grinding, and flotation. For quartz ores with a high degree of muscovite intergrowth, roasting and water quenching are a necessity. During the roasting and water quenching process, muscovite undergoes a series of reactions, such as dehydroxylation and oxidation, significantly affecting the flotation separation of quartz and muscovite. The existing research on muscovite and quartz flotation focuses on the mechanisms of flotation reagents and their interactions with minerals, as well as the influence of single metal ions on mineral flotation. However, the changes in muscovite after high-temperature roasting and their relationship with flotation processes have not been well integrated in the quartz purification process, and the mechanisms of the flotation separation of quartz and muscovite are unclear yet. It is thus of great significance for the purification of high-quality high-purity quartz materials to explore the impact of high-temperature roasting on the flotation separation of quartz and muscovite. This study was to investigate the flotation behavior of different associated minerals after high-temperature roasting during the quartz purification process and offer some ideas for improving the purification process of high-purity quartz sand.

Methods In this work, quartz samples after high-temperature roasting at different time from muscovite-bearing quartz from India as a raw material were subjected to grinding, sieving, and flotation, ultimately obtaining quartz concentrates (*i.e.*, quartz) and flotation tailings (*i.e.*, muscovite). The chemical composition of the raw material was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The phase composition of the raw material and muscovite samples after flotation was characterized by X-ray diffraction (XRD). The content of impurity elements in the quartz concentration and the elements K and Fe in the flotation slurry were measured by inductively coupled plasma (ICP). The microstructure of the muscovite samples in the flotation tailings was determined by scanning electron microscopy (SEM), and the micro-composition of the samples was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The micro-phase composition of muscovite was determined by Raman spectroscopy, and the contact angle of muscovite in water was tested to characterize its hydrophilicity and hydrophobicity.

Results and discussion The XRD patterns of muscovite after different roasting times show that the interlayer distance (d_{002}) of muscovite increases from 9.9316 Å to 10.0387 Å with the increase in roasting time, and the peak intensity gradually reduces. The SEM images reveal that the interlayer distance of muscovite expands as the roasting time increases, and this expansion phenomenon is associated with the high-temperature dehydroxylation of muscovite.

The analysis by SEM-EDS shows that after 90-min roasting, the surface of muscovite becomes fractured and brittle, with Fe accumulation in the muscovite layers. Based on the Raman spectra, the Fe accumulation between the muscovite layers is hematite.

The XPS spectra indicate that Fe in muscovite exists in both Fe²⁺ and Fe³⁺ ions, and the content of Fe³⁺ increases as the roasting time extends. This suggests that Fe oxidation occurs during the roasting process.

The flotation results show that the flotation separation efficiency between quartz and muscovite firstly improves and then deteriorates with increasing roasting time, achieving the optimal performance at 10 min.

The K and Fe contents in the flotation slurry indicate the congruence of K and Fe leaching. The contents of elements K and Fe in the slurry first increase and then decrease as the roasting time increases, which is related to the dehydroxylation of muscovite and the increasing disorder in its structure at high temperatures.

Conclusions This study investigated the effect of structural changes in muscovite during high-temperature roasting and water quenching on the flotation separation of quartz and muscovite, using muscovite-bearing vein quartz from India as a raw material. The results indicated that it could be necessary for quartz ores with tightly set quartz and muscovite to treat by high-temperature

calcination water quenching. At a short calcination time, the muscovite dehydroxylation reaction was incomplete, in which caused a limited reduction of the binding energy of quartz-mica interface and a poor separation of muscovite and quartz, thus resulting in a low flotation efficiency. Muscovite underwent a high-temperature dehydroxylation reaction as the calcination time increased, leading to the increased distance between its sheets, the oxidation and enrichment of Fe, the increased aqueous nature of the muscovite mother, and the decreased floatability, which could affect the separation efficiency from quartz particles. SiO_2 content in quartz concentrate firstly increased and then decreased as the calcination time increased, and the flotation recovery reached the maximum value of 99.974% at the calcination time of 10 min. The distance between the muscovite sheets gradually increased as the calcination time increased, resulting in an increase in the dissolution amount of element K, and exposing more active sites of Al-O and Si-O, which increased the aqueous nature of the muscovite and reduced the flotation separation efficiency with quartz. The oxidation of Fe after high-temperature calcination weakened the electronegativity of muscovite, hindering the electrostatic adsorption between muscovite and dodecylamine. Also, the presence of hematite in muscovite could occupy the adsorption site of muscovite and dodecylamine, thereby reducing the effect of flotation separation between quartz and muscovite.

Keywords muscovite; quartz; high-temperature calcination; flotation