·矿产加工利用·

普通硅石作石英玻璃原料的研究简述

合肥工业大学资环系　朱继存
凤阳县经委　谢道仁
中国建筑材料工业地质勘查中心安徽总队　张墨元

光电源、电子材料、光通讯、SiO_2 薄膜材料、激光、航天等高新技术产业，对石英玻璃的需求量很大。石英玻璃所用原料的 SiO_2 含量要求非常高，通常为99.9%，甚至 99.99%，允许杂质的含量非常低。在用熔炼或冶炼的方法生产这种专门的玻璃时，对原料的纯度提出了很高的要求。一般选用天然水晶，再经处理后，作熔炼石英玻璃的工业原料。但是天然水晶产出有限，价格昂贵，且资源日趋匮乏，寻找能够替代熔炼水晶，作熔制石英玻璃的工业原料，或用普通硅石制备高纯度的石英砂很有意义。前苏联、德国、法国、日本和美国通过对石英砂、石英岩的综合处理，使之达到低级熔炼水晶原料的标准，证明这种方法是可行的。国内张凌燕、刘理根、王建森等进行了这方面的实验性研究。

1　原料特点

我国能够做石英玻璃工业原料的高品质硅石矿主要有沉积变质型石英岩矿床和热液裂隙充填型脉石英矿床。

沉积变质型石英岩矿床，其时代多属元古代，主要分布在我国北方，如辽宁本溪的平顶山，河北栾县的雷庄和安徽凤阳县的大青山。矿床多为大型，矿山储量 1 000 万 t 以上。矿体形态简单，成层状，分布稳定，适于机械化大规模开采。矿石致密坚硬，后生裂隙不发育，矿物成分中石英占 98% 以上；化学成分中 SiO_2 含量高，Fe_2O_3 0.1% 左右，Al_2O_3 < 0.5%，杂质含量较低。

脉石英主要成矿时代是太古代，产于太古代变质岩中，国内准备利用或已经利用的是湖北圻春和新疆的尾垭。其矿床特点是：(1) 矿体呈脉状，脉体厚数米至数十米，长数十米至数百米，单个脉或多个脉组成。矿石储量一般数十万吨，个别也有百万吨以上的；(2) 化学成分中 SiO_2 99% 左右，较石英岩普遍偏高；Fe_2O_3 < 0.1%，和石英岩相比相差不大，但 Al_2O_3 < 0.3%，相对较低。

两类矿床中，都存在 SiO_2 > 99.8% 的高纯度石英块。颜色一般洁白，也呈纯白色、白色、乳白色和浅灰色，外观晶莹微透明，观察不到明显的杂质矿物。用手选的方法，人工破碎到一定的块度，再经简单的酸洗后，可直接作为熔制石英玻璃的块矿原料。目前，国内有些石英玻璃厂家就使用这种原料。

通常的做法是将这些高纯度的石英块矿粉碎到一定的粒度，再经处理后作为熔炼石英玻璃的工业原料。然而，在粉碎的过程中，再生杂质增加明显(表 1)。

表 1　硅石粉碎粒度与再生杂质关系表

原矿 SiO_2 (%)	粉碎后		杂质 (%)	
	粒度(目)	SiO_2(%)	增加量(%)	与原杂质的量比值
99.60	20～40	98.96	0.64	1.60
	40～60	98.22	1.38	3.45
	60～80	97.69	1.91	4.78

资料来源：王建森等

因再生杂质附着在石英颗粒的表面，在有搅拌装置的耐酸容器中，经酸洗容易去除。但酸洗的时间要长一些，用酸量稍大。所以高纯度石英块仍然是石英玻璃工业原料的重要来源。

2　高纯度石英砂制备

2.1　主要杂质及赋存状态

普通硅石中常见的杂质是 Fe_2O_3 和 Al_2O_3。Fe_2O_3 有多种存在形式：① 磁铁砂、赤铁矿、褐铁矿颗粒；② 石英颗粒的表面，显微裂隙中的氧化铁薄膜；③ 粘土矿物或高岭土化的长石中；④ 云母或其

朱继存：男，50 岁，讲师
收稿日期：1998 年 6 月 26 日

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

他含铁矿物的颗粒中; ⑤ 石英颗粒的表层、内部呈浸染状态或渗透状态等; ⑥ 固态包裹体中。

Al_2O_3 主要来自粘土和长石。另外, 在石英中, Al^{3+} 还可以替代 Si^{4+}。这种异价类质同像的替换, 常造成碱金属阳离子进入结构空隙, 以保持电子的平衡, 形成结构杂质。石英玻璃中, 碱金属含量高会使其泛白并脱皮。

2.2 提纯技术

产地不同或矿床成因不同, 杂质矿物和杂质元素的赋存状态、含量略有差异。但一般包括以下几个方面的提纯方法。

2.2.1 磨擦洗矿及分级脱泥

适用于粘土类矿物和高岭土化的长石类矿物。它们的硬度比石英小, 根据选择性粉碎原理, 粉碎过程中首先解离而进入细粒级中。磨擦洗砂, 分级脱泥, 大部分的粘土矿物随泥而洗除。此工艺能去除大部分的铝和部分铁。

2.2.2 湿式强磁选

据观察, 安徽某地的石英岩中, 金属矿物主要是钛铁矿、磁铁矿、赤铁矿及少量褐铁矿、重矿物锆石等, 颗粒细小, 难以单体解离, 在磨矿过程中多与石英呈连生体的形式存在, 选用湿式强磁选能有效去除铁、钛。

2.2.3 浮选

主要去除杂质云母和长石。调整剂为 H_2SO_4, 捕收剂脂肪胺, 起泡剂松醇油, 高浓度稠浆及浮选是常用的方法。美国、英国、日本等国均采用 HF 分离石英和长石。据王建森的报导, 用原料石油+ 发烟硫酸+ 油酸配制的捕收剂对云母、长石及各种含铁矿物均有很好的浮选作用(表 2)。不经磁选能取得 SiO_2 99.94% 的结果。

表 2 矿砂浮选结果对比表

SiO_2(%)			作业			
原矿	磁选后	浮选后	调整剂	pH 值	捕收剂	起泡剂
99.60		99.94	H_2SO_4	5	石油磺酸盐、硫酸化皂	
99.76	99.90	99.93		3～4	胺+ 柴油	松醇油

2.2.4 酸浸

酸浸是达到最终合格产品的关键。选用工业纯 HF、HCl、H_2SO_4, 按适当的比例配制成稀溶液使用。HCl 易于气化又便于回收循环, 酸浸温度较低, 常使用 HCl。HF 虽能溶解 SiO_2, 但首先表现为分解砂粒中 K^+、Na^+、Ti^{2+}、Ca^{2+} 的能力, 并使之成为可溶性杂质而清除。

3 讨论和结论

3.1 原矿的质量

高纯石英块矿资源来源有限, 用高品质的硅石制备高纯度的石英砂有实际意义。其产品质量主要和原矿中 SiO_2 的含量有关。但如果原矿的选矿条件较好, 即使是 SiO_2 的含量稍低, 采用合适的选矿方法, 也能制备出一定纯度的石英砂(表 3)。

表 3 产品质量与原矿对比简表

原矿 SiO_2(%)	产地	产品(%)				回收率(%)	提纯方法
		SiO_2	Fe	Al	Ti		
99.60	河北	99.99	< 0.001	< 0.001		89.69	水洗、浮选、酸洗
97.16		99.98	< 0.001	< 0.001		86.83	
99.76	湖北	99.99	> 0.001	> 0.02	0.002	59	水洗、磁选、浮选、酸洗

据刘理根、王建森等

3.2 气液包裹体

撖雁平将河北脉石英中的气液包裹体含量和东海熔炼水晶、法国水晶粉、美国石英粉进行比较, 同时测定了不同类型原料中杂质元素的含量(表 4), 认为脉石英品质较差, 作为替代原料困难。

对脉石英的镜下观察发现, 气液包裹体普遍存在。特别是巨晶和粗晶, 常含有大量的原生气液包裹体, 并且成群定向分布, 是造成矿石致密性不均匀的最主要原因。试图通过选矿的方法, 去除这部分气液包裹体含量多的石英, 但比较困难。

表 4 不同类型原料中包体和杂质对比

类型	东海水晶			法国水晶粉	美国石英粉			河北脉石英
	1 级	3 级	4 级		1 级	2 级	3 级	
包液包体 $\sum$ ($\mu g/g$)	98.74		203.74	66.74	10.4			221.7
杂质总量 ($\times 10^{-6}$)		32.08		44.02	21.55	14.01	12.3	70.1

3.3 分选粒度和方法

细粒有利于杂质矿物的解离和显露, 显然对提纯有利, 但粒度过细, 熔制时不利于排气, 所以分选粒度往往成为制备高纯度石英砂的主要问题。而分选粒度最终由产品纯度所决定。

综合以上分析, 认为具中—细粒的高品质的石英岩和脉石英作石英玻璃的工业原料更有意义。

参 考 文 献

1 杨军. 气炼石英玻璃气泡成因浅析. 玻璃与搪瓷, 1990

2 王建森等. 用普通硅石制备高纯石英砂. 非金属矿, 1996(1)

3 刘理根等. 高纯石英砂选矿工艺研究. 非金属矿, 1996(4)

4 撖雁平. 石英玻璃原料开发应用现状. 建材地质, 1994(3)

(编辑 韩家白)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net