高纯石英砂选矿工艺研究

武汉工业大学 刘理根 高惠民 张凌燕

摘要 本研究以某地硅石为对象，采用磁选-浮选-酸浸处理工艺，脱除其伴生的杂质，使石英砂的SiO_2含量达到99.99%，Fe降至1.44ppm，满足高纯石英产品对原料的质量要求。作者对试验中的各因素进行了研究分析，认为原矿特性、选别条件和防止后期污染，是硅石制备高纯石英砂技术的关键。

关键词 石英 原料 精选

前言

在高新技术领域中应用的石英产品，如电子材料，SiO_2薄膜材料、光纤通讯电缆材料、石英坩埚、石英玻璃、半导体用硅等精细、高性能材料，对原料质量要求严格，需要高纯SiO_2，允许杂质含量很低。目前，国内外一般均选用天然水晶石作原料，再经过精选提纯后，才能达到技术要求的质量指标。但天然水晶石原料短缺，且价昂，因此，寻求质优价廉的高纯石英砂，替代天然水晶石原料，很有意义。

本研究以分布广、贮量大的硅石为对象，采用磁选-浮选-酸浸处理工艺，精选出SiO_2达99.99%、铁质含量为1.44ppm的高纯石英砂。目的是为石英砂深加工及其在高精技术领域中的应用，提供实施依据。

1 试样特性及物质组成

试样来源于湖北蕲春某石英矿。石英岩为白色，呈致密块状，具粗粒半自形-他形粒状结构，质地坚硬。镜下观察和粉晶x衍射分析结果，岩石的主要矿物成份为石英，含量大于95%；少量矿物有蒙脱石、水黑云母、伊利石、赤铁矿和褐铁矿等。石英颗粒一般较干净，含少量细小包裹体。在岩石的风化表面，局部有黄褐色铁染。电子探针分析结果，岩石中Si、Al、Fe、Ti等主要元素分布均匀。Si、Al分布情况一致，主要分布在石英粒中；而Fe、Ti含量较少，且分布均匀，主要分布在石英颗粒间隙中。岩石的化学成份(SiO_2%，其它μg/g)：$SiO_2$99.76；Al176；Fe38.8；Ti6.7；Ca43.8；Mg13.9；Na60.3；Cr0.14；Pb1.44；Sn0.29；Cu0.31、Mn0.85；Zn1.71；Be0.02；Ni0.13；Co0.05。

2 选矿试验研究

2.1 试验方案确定

2.1.1 分选粒度：根据分选粒度利于有害成份分离，以及产品粒度必须适合高温焙烧工艺对入窑物料的粒度要求，并尽可能考虑精选提纯的效果，试验中分选粒度确定为80～140目。

2.1.2 选矿方法：影响石英纯度的杂质成份，主要是赋存Al元素的粘土矿石以及铁的氧化物。精选提纯，需将它们分离出去。随着Al、Fe含量的降低，其它有害成份也会减少。象蒙脱石、水黑云母和伊利石，其硬度较石英小，随着矿石被粉碎，石英颗粒由大变小，解离出的杂质多富集于细粒级中。此时，可利用分级脱泥，部分粘土矿物随泥化而洗除，剩下一些不具水化特点的片状结构成份，可按云母浮选工艺，予以分离。

铁的氧化物赤铁矿、褐铁矿，是Fe、Ti元素的主要集合体。这类矿物硬度与石英接

1996-02-06 收稿

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

近，粉碎过程很少被解离成单体颗粒，而较多的仍然与石英颗粒以连体形态存在，采用磁选方法分离比较有利。

试验原则流程：石英原矿-粗碎-手选-细碎-研磨-水力分级-磁选-浮选-酸浸-洗涤-脱水-干燥-高纯石英砂。

2.2 *磁选研究* 选用湿式强磁选方法进行初选试验，最大限度地清除包括连体颗粒及包裹体在内的赤铁矿、褐铁矿和水黑云母。试验基本条件：实验室 XCSQ 型强磁选机，场强 1.0～1.4T、给矿浓度 20%～30%，转速 5～6r/min。用不同的给矿浓度，进行了磁场强度试验。试验结果如下：

1.随给矿浓度变化，场强在 1.1～1.3T 范围内，分选效果较好。

2.场强 1.0～1.3T 时，精矿质量随场强的增大而提高，与石英连体的磁性颗粒多被选出，精矿产率逐渐降低；场强 1.3～1.4T 时，分选效果变差，表面粘有少量磁性杂质的石英颗粒大量混入磁性产品中，石英回收率极低。

3.场强 1.2T，调节给矿浓度，控制冲洗水量，可获得精矿产率78%、石英品位99.9%的最好分离效果。

2.3 *浮选研究* 用浮选分离石英中的云母，根据原料性质可有二种形式：一种是在碱性矿浆中，采用阴离子捕收剂，正浮选直接浮出石英，云母进入尾矿；另一种是在酸性矿浆中，采用阳离子捕收剂进行反浮选，此时，被泡沫吸附的是云母，石英从尾矿中回收。前者适用于选别组成简单的低品位石英原料；后者适用于浮选高品位石英原料。两者的原理都是基于石英与云母矿物表面物化性质的差异，利用它们在选矿药剂作用下，表现出对气泡不同的亲和力。本研究样中的云母含量较少，且多富集在细粒级，故采用浓矿浆反浮选，以增加细粒的上浮率，提高脱除杂质的效果。试验条件：浮选机为自制，0.75L，耐酸结构；调整剂 H_2SO_4，pH 为 3～4；捕收剂，胺柴油；起泡剂，松醇油；调浆 3min 后刮泡 4min。固定捕收剂 500g/t、改变起泡剂用量，以及固定起泡剂 200g/t、改变捕收剂用量进行试验，结果见图 1。最佳药剂用量结果见表 1。

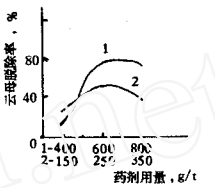


图 1 药剂用量与云母脱除率的关系

1-捕收剂；2-起泡剂

从图 1 可看出，选矿药剂用量与云母脱除率之间，存在一正比关系范围。在此范围内，云母脱除效果随药剂用量的增加而增加。达最大值后，再增大捕收剂用量时，不能获得增加脱除云母的效果。此时增大起泡剂用量，浮选槽内泡沫浓厚，分离效果很差。若控制浮选剂用量，使捕收剂与起泡剂用量组合，对分选过程作用互补，以增加精矿产率，使云母去除率效果较好。整个浮选过程宜在数 min 内完成，拖长时间会降低捕收剂的药用效果。

2.4 *酸浸研究* 原矿经磁选和浮选分离之后，赋存较多杂质的集合体颗粒已基本被清除，SiO_2 纯度已达 99.93%（表 1）。镜下观察，有害成份均以斑点和包裹体形态连体在石英颗粒上。要脱除这类杂质，必须进行酸浸处理。利用石英耐酸（HF 例外）的特点，而其它杂质矿物则被酸溶成可溶性化合物，从石英颗粒上脱落于液体中，经过固液分离和净水洗涤，予以清除。试验发现，HCl、H_2SO_4、HNO_3 对试样中所含的杂质矿物，均有溶解去除效果。但对不同的金属杂质，酸浓度的影响较大。如各种稀酸对降低 Fe、Al 元素含量，效果较明显；脱 Ti，则以用浓硫酸、王水或 HF 酸效果较好；HF 酸能溶解 SiO_2，对脱除石英表面 Fe_2O_3 和显露包裹体效果好。由于有害成份是以矿物集合体的形

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

态存在的，故采用混酸酸浸能产生协同效应，溶解杂质的作用更强。混合方式：H_2SO_4：HCl：HNO_3：HF 为 50%：25%：15%：10%，并按此顺序依次投酸入槽。

酸液浓度：酸液浓度过稀，除杂效果不明显，产量低，耗时长；酸度过高，不但会增加提纯成本，且对设备腐蚀加剧，增加石英洗涤次数，洗涤水排放治理困难。试验中，石英砂：混合酸：水的重量比为 100：50：50。其中 HF 酸浓度不能大于 10%，否则 SiO_2 损失严重。

反应温度：冷酸处理需要时间较长，热酸可加快杂质的溶解。加热温度应根据使用酸的种类不同而变化。一般硫酸热稳定性较好，宜在较高温下处理；盐酸因易于气化又便于回收循环，酸浸温度可适当降低。不同温度下混合酸的处理效果，见图 2。

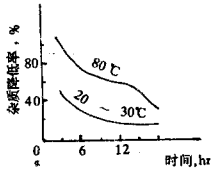


图 2　不同温度下的酸浸效果

由图 2 可知，当酸液浓度相同时，热酸对杂质的溶解效果明显优于冷酸。但在加热时应采用冷却回流装置，以减少气化而造成的浪费和破坏环境。

酸浸时间：合适的处理时间，可保证酸与杂质能进行充分的反应。一般随时间的增长，除杂效果提高。开始，反应较明显，随着酸液浓度降低，溶解能力渐差。酸浸处理在 3～12hr 内，效果较好。在此过程中，加强搅拌，可增加酸液与石英颗粒表面接触的机会，同时利用颗粒间相互碰撞摩擦，使溶解出的可溶性杂质化合物不沉积在砂粒表面，增大反应的接触面积，有利于提高酸浸除杂效果。

2.5　洗涤试验　从酸浸液中滤出的石英砂，沾有残液和被浸出的可溶性杂质，必须除净，否则在干燥时，酸性液体受热蒸发，放出有害气体，污染环境和腐蚀设备，沉积在颗粒上的杂质造成产品中有害成份含量增高，降低 SiO_2 纯度。因此，洗涤作业必不可少。

洗涤过程是一个扩散过程，搅拌可增大和强化扩散速度，有利于提高洗涤效果。石英砂为密实颗粒，污染只是在其表面，可先用普通净水洗涤，待洗涤到中性时，再换用去离子水冲洗，脱除净水。根据洗涤试验结果，在固体浓度 25% 条件下，采用搅拌方式，5 次净水洗涤后，再用去离子水涮洗 2 次，与全部使用去离子水洗涤 7 次，具有相同的洁净效果。

石英砂精选试验效果及某矿天然水晶石化学成份，见表 1。

表 1　石英砂精选结果与水晶石化学成份

试样	产率	分析结果(SiO_2，%；其它，μg/g)						
	%	SiO_2	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cr
石英原矿	100	99.76	38.8	176	6.7	43.8	13.9	0.14
磁选产品	78	99.90	13.9	105	4.3	27.6	8.4	
浮选产品	65.5	99.93	7.2	40.1	3.2	18.4	3.3	
酸浸处理	59	99.99	1.44	22.38	2.04	1.67	0.32	0.005
天然水晶		99.95	2.80	33.65	1.95	4.37	2.00	0.002

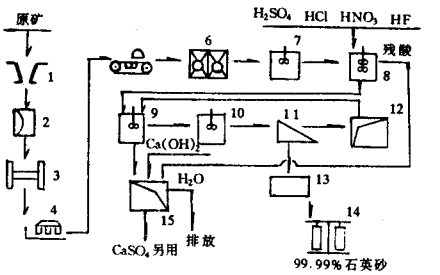


图 3　选矿工艺机械设备联系图

1-破碎机；2-手选皮带；3-轮碾机；4-磁性选矿机；5-强磁选机；6-浮选机；7-脱药机；8-酸浸槽；9-洗涤槽；10-去离子水洗矿槽；11-脱水筛；12-集水池；13-干燥炕；14-包装机；15-废水中和池

3　结语

1．蕲春某矿石英岩的 SiO_2 含量为 99.76%，含少量细小包裹体，主要有害成份 Al、Fe、Ti 等以粘土矿物和铁的氧化物形态存在。矿石粉碎后，利用分级（下转第 14 页）

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

性石墨密封材料的空白，可取代进口，已列入国家产学研项目推广应用。现已建成年产50吨超低硫可膨胀石墨中试生产线。

10.通过攻关重点解决成份配方、高温粘结剂等关键技术，研制成功注射式填料栓，为我国柔性石墨新产业的发展增添了一个新品种，可在石化、电力、核电等领域广泛应用。这种密封材料可在不停车、不停产情况下，带压、带温堵漏，安全可靠。该项技术为国内领先、国际先进。现已建成年产5吨的柔性石墨填料栓机械化中试生产线。

11.研制完成的硼剂增强的高强柔性石墨技术和钼剂添加的缓蚀柔性石墨技术，为国内外首创，建成的幅宽1米、年产100吨柔性石墨板带材生产线，是我国第一条自己设计制造的、计算机控制的柔性石墨生产线，其主要技术指标与同类引进设备相当。该项成果填补了我国柔性石墨新品种及生产装备的空白。现已建成年产10吨柔性石墨填料环及缠绕垫生产线。

12.研制成功的五种宝石加工设备——高精度刻面机、宝石自动刻面机、宝石自动成形机、弧面形宝石自动加工机、圆珠形宝石自动加工机，基本上完成了我国新一代自动化、系列化宝石加工机械的研制工作。该项成果达到国际先进水平。应用计算机进行琢形设计研究，在国内尚属首次。

13.采用在开放式的炉子中形成局部高压氧化气氛及多循环扩散工艺，对山东蓝宝石进行改色，具有独特性。该项成果处国内先进水平。

14.在国内率先利用天然粉石英，开发了高纯、超细和表面偶联改性处理的SiO_2微粉系列产品，技术指标达到国内领先水平。中试产品已成功用于电工环氧绝缘材料、硅橡胶、轮胎、玻纤、陶瓷等制品中。现已建成年产300吨深加工中试线和年产2500吨初加工生产线。

15.采用合理的粉石英粒径范围，控制粉石英、熔剂用量，选择好成型方法，研制成功与高硅坯体相匹配的釉料及相适应的烧成工艺，所产日用强化瓷的质量达国内领先水平。已建成年产150万件强化瓷中试线。

随着新型材料及合成材料的开发，非金属矿深加工技术应用前景广阔。

“八五”科技攻关取得的各项成果转化为生产力，所取得的经济效益和社会效益证明，非金属矿产资源深加工技术项目各课题、专题研究，紧密结合我国国情与市场行情，对我国非金属矿工业的发展意义重大。

（上接第41页）脱泥、强磁选-浮选-混合酸浸工艺，可获得SiO_2为99.99%的高纯石英砂。

2.用硅石提纯高纯石英砂，有如下三个关键：①原料选择时，应使杂质矿物品种类型较少，无或少包裹体。石英与有害成份尽可能在分选粒度范围内充分解离；②采用相应的选别技术，严格控制选别条件，可实现石英与杂质的分离。酸浸工艺是达到最终指标的关键，但所需费用较高，时间长，产量低。须采用磁选或浮选方法，先将大量的直观杂质清除；③在生产工艺中，尤其是在洗涤和干燥过程中，应防止外来杂质混入。

3.从硅石中分离杂质，制备高纯石英砂，提纯成本不足1200元/t，而天然水晶石原料价格每t达万元以上。因而本研究经济效果显著，对硅石资源的开发利用很有意义。

4 参考文献

1 张凌燕等.由高品位脉石英岩制取高纯石英粉试验研究。玻璃，1996，(2)：6～9

2 吴柏诚等.玻璃制造技术.北京：轻工出版社，1992

3 [苏]A.C.切尔泥亚科著.化学选矿.北京：建工出版社，1982

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