

矿产加工利用

用石英岩制备高纯石英的工艺研究

李 杨

(武汉工业大学北京研究生部, 北京, 100024)

摘 要 以安徽某地石英岩为原料采用煅烧水淬—酸处理工艺, 脱除杂质元素使石英岩中 SiO_2 含量达到 99.99%, 杂质元素含量为 33.31×10^{-6} , 基本满足高纯石英的质量要求。

关键词 石英岩 煅烧水淬 酸处理 高纯石英

1 前言

随着现代科学技术的发展, 在电光源、电子工业、光通信、激光、光学等领域广泛应用的石英玻璃制品, 正受到传统原料熔炼水晶供应日益短缺的影响, 作为熔炼水晶的替代品高纯石英正逐渐受到重视。我部对安徽某地的石英岩进行了提纯试验, 取得了较好的效果。精制的高纯石英中 SiO_2 含量达到 99.99%, 杂质元素含量为 33.31×10^{-6} , 为进一步开发利用石英岩提供了实施依据。

2 试验方法

2.1 试样的性质

石英岩为半透明晶体, 主要杂质为赋存在石英表面及裂隙中的赤铁矿、金红石及粘土类矿物。其主要化学成分见表 1。

表 1 石英岩的化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
含量	99.84	145	36.3	41	12	4.7	3.1	2.7

* SiO_2 为 %, 其余为 10^{-6}

2.2 试样的制备

将石英块在 1000 左右高温下煅烧 0.5h, 然后水淬, 水淬后石英用瓷衬球磨机粉碎, 粉碎后石英分级为: 60~100 目、100~150 目、150~200 目、200~300 目 4 个粒级供试验使用。-300 目样品由于含有相对较多硬度小的杂质矿物而被舍去。

2.3 试验过程

取 20g/次在三角烧瓶或塑料烧杯中, 加入适量的酸和蒸馏水, 反应一段时间后过滤并用蒸馏水和

去离子水洗涤至中性。

2.4 主要试验设备及试剂

试验设备有高温炉和瓷衬球磨机。

试剂为分析纯 HCl 、 H_2SO_4 和 NaF 。

3 试验结果及讨论

3.1 煅烧水淬处理对除杂的影响

石英在高温煅烧时会发生晶形转变(α 石英 \rightarrow β 石英 \rightarrow β 鳞石英)使体积增大, 并使晶体中原有的缺陷变得更严重。当水淬时由于晶体体积突然变小, 这样晶体缺陷处的内应力迅速增大促使晶体在缺陷处破裂。故此原石英中的包裹体和裂隙中的杂质就会暴露在颗粒表面, 酸处理时就能易于除去。试验表明在同样试验条件下经煅烧水淬处理后的样品比不处理的样品在酸处理时除杂率能提高 5%~10%。

3.2 酸处理中各种条件对除杂的影响

酸处理是一个在固液界面进行的多相化学反应过程, 该过程大致可分为三个步骤: 石英颗粒表面及裂隙对酸的吸附; 杂质矿物与所吸附的酸进行的化学反应; 反应产物溶解并扩散到溶液中。从动力学上来说相界面的吸附速度很大, 很快就能达到平衡, 但化学反应速度和反应产物的扩散速度相对较慢, 故酸处理速度取决于化学反应速度和扩散速度。这两种速度与酸的种类、酸的浓度、酸处理的温度、颗粒的细度、搅拌的强度等有关。本次试验由于条件限制没有耐 HF 腐蚀的冷凝器和合适的搅拌器, 故此只对酸的种类、颗粒细度和反应时间作了试验, 试验结果见表 2、表 3 和表 4。

李杨: 男, 34 岁, 讲师

收稿日期: 1997 年 11 月 11 日

表 2 酸的种类对酸处理效果的影响

酸的种类	HCl+ HF	H ₂ SO ₄ + HF	HCl	H ₂ SO ₄
杂质含量* ($\times 10^{-6}$)	33 31	38 05	97 21	104 29

酸处理条件为: 液固比 1 1, 20 反应 18h, 酸的总浓度为 6mol/L, F⁻ 为 0.5mol/L, 粒度 100~150 目。

* 杂质含量为产品中 Al₂O₃+ Fe₂O₃+ TiO₂+ CaO+ MgO+ K₂O+ Na₂O

表 3 酸处理时间对酸处理效果的影响

酸处理时间(h)	4	8	12	16	20	24
杂质含量 ($\times 10^{-6}$)	157.08	85.23	36.77	34.01	33.19	33.15

酸处理条件为: 液固比 1 1, 温度为 20℃, 酸(HCl)的浓度为 6mol/L, F⁻ 浓度为 0.5mol/L, 粒度 100~150 目。

表 4 粒度对酸处理效果的影响

粒度(目)	60~100	100~150	150~200	200~300
杂质含量 ($\times 10^{-6}$)	34.14	33.31	32.59	32.10

酸处理条件为: 液固比 1 1, 20 反应 18h, 酸(HCl)浓度 6mol/L, F⁻ 浓度为 0.5mol/L。

从表 2 可以看出单独使用 HCl 或 H₂SO₄ 都不能使石英达到高纯的目的, 只有使用加入 HF 的混酸才能制得高纯石英。其原因是因为 HF 对 SiO₂ 有溶解能力, 能使 HCl 和 H₂SO₄ 不能溶解的硅酸盐矿物和包裹体内的矿物分解出来而得到溶解, 达到杂质矿物充分清除的效果。当然 HF 的浓度不能过大, 否则石英中的 SiO₂ 会损失严重。从表 2 还能看出在同样试验条件下, HCl 除杂效果要好于 H₂SO₄, 主要是 HCl 对杂质矿物的溶解能力优于 H₂SO₄, 故酸处理剂以 HCl+ HF 为好。

从表 3 可以看出酸处理时间越长越好, 但耗时过长会增加提纯成本, 降低设备的使用周期。因此酸处理时间控制在反应基本达到平衡时为好, 即 16~20h 之间, 当然提高酸处理温度并进行搅拌, 酸处理时间还能缩短。

从表 4 可看出随着石英粒度的减小, 产品中杂质含量就随之降低。其原因主要是粒径的降低使其表面积增大, 石英中的杂质就显露得较多, 除去的杂质就较多。但由于熔炼石英玻璃制品对石英颗粒的要求为 60~150 目, 故不能为降低杂质含量而尽可能粉碎, 而要根据需要选择合适的粒度进行酸处理。

4 结论

(1) 用安徽某地的石英岩通过煅烧水淬 酸处理的提纯工艺可以制得适用于替代熔炼水晶的高纯石英粉, 产品的指标见表 5。

表 5 高纯石英粉的化学成分*

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
60~100 目	99.99	25.68	1.48	1.32	0.84	1.37	1.47	1.98
100~150 目	99.99	25.02	1.43	1.31	0.83	1.32	1.44	1.96

* SiO₂ 含量为 %, 其余为 $\times 10^{-6}$

(2) 用石英岩制备高纯石英的关键是酸处理。酸处理剂一定要用混酸, 特别是 HF 的加入是保证高纯的必要条件。

(3) 用本工艺制备高纯石英成本不足千元, 而天然水晶原料价格近万元, 故本工艺对石英岩的加工利用具有明显的经济效益。

参 考 文 献

- 1 刘理根等 高纯石英砂选矿工艺研究 非金属矿, 1996(4)
- 2 撒雁平 石英玻璃原料开发应用现状 建材地质, 1994(3)
- 3 黄礼煌著 化学选矿 北京: 冶金工业出版社, 1985

我国萤石资源亟待战略保护

目前, 我国已成为世界上最大的萤石生产国, 年产量 150 万 t, 约占世界总产量的 29%; 同时也是最大的萤石出口国, 出口的萤石矿产品价格低廉。世界萤石储量约 3.6 亿 t, 世界人均占有量 0.07 吨/人, 我国萤石储量约 6 000 万 t, 人均占有量仅为 0.05 吨/人。近年来我国引进了一批高起点、大规模的先进氟化工装置, 随着氟化工工业的迅速发展, 萤石资源的附加值将会大幅度提高。据有关预测, 2000 年, 我国对萤石的年需求量约为 80 万 t, 年平均增长率为 4%, 我国萤石资源的可采年限约 40 年。因此, 我国萤石资源将可能在 21 世纪中期出现短缺现象。萤石是工业用氟的主要来源, 在钢铁、炼铝、制冷等工业大量应用。21 世纪我国正发展到一个中等发达国家的水平, 冶炼、化学工业都要大力发展, 为此, 当前应对我国萤石资源加强保护。

(谷 雨摘编)