

由高品位脉石英岩制取高纯石英粉试验研究

张凌燕 高惠民 刘理根
(武汉工业大学 430070)

【摘要】 本文论述了由三种岩性特征各异的脉石英岩经浮选、酸处理制取 $\text{SiO}_2 \geq 99.9\%$ 的高纯石英微粉的可能性,确定了复合用酸的配比,明确了石英粉中 SiO_2 高纯指标与其矿石特征及酸处理工艺条件的关系。

关键词 脉石英岩 高纯石英粉 酸处理 浮选

随着技术的发展,高纯石英微粉或硅微粉(含 SiO_2 大于99.9%)的应用领域越来越广泛,需求不断地增加。因此,由高品位脉石英岩制取高纯石英微粉成为特用石英粉生产中的重要内容。

本研究的目的旨在对不同类型的石英矿石提取高纯微粉的可能性及其途径作一探

索,并对此作出评价。

1 矿石特征

试验研究矿石来自湖北蕲春、枣阳及安徽铜陵,试验中分别以蕲春矿石、枣阳矿石及铜陵矿石称。三种矿石化学分析结果如表1。

三 种 原 矿 化 学 分 析 结 果 表 1

元 素		SiO_2	Ti	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Cr
含 量	蕲春矿石	99.76	6.7	176	38.8	43.8	13.9	60.3		0.14
	枣阳矿石	98.67	20.5	1268	69.8	77.1	28.4	60.3		0.84
	铜陵矿石	97.77		5800	2600	800		200	1000	
元 素		Pb	Sn	Cu	Mn	Zn	Be	Ni	Co	P
含 量	蕲春矿石	1.14	0.29	0.31	0.85	1.71	0.02	0.13	0.05	
	枣阳矿石	7.19	1.63	2.35	1.51	7.08	0.10	0.60	0.14	
	铜陵矿石									100

注:表1中 SiO_2 —%,其它— $\mu\text{g/g}$ 。

蕲春矿石为白色,呈致密块状,具粗粒半自形—他形粒状结构。含少量蒙脱石、水黑云母、伊利石、赤铁矿及褐铁矿等。石英颗粒一般较干净,含少量细小包裹体,在风

化表面局部有铁染,呈黄褐色。用电子探针分析Si、Al、Fe、Ti等主要元素,发现在岩石中以上元素分布均匀,Si、Al分布情况相一致,主要分布于石英晶体中;而Fe、

Ti含量较少且均匀,主要分布于石英颗粒间隙中。

枣阳石英矿石呈黄白色,局部铁染严重者呈黄褐色,硅酸盐矿物富集者呈浅黄绿色。岩石呈致密块状,具粗粒他形粒状结构。其他矿物有绿泥石、绢云母、蒙脱石、高岭石、伊利石、水黑云母、赤铁矿、褐铁矿等。石英颗粒中有大量星点状包裹体,主要平行于晶界分布,包裹体矿物成分主要有金红石、磷灰石、重晶石、锆石等,一般粒径约为0.002mm。氧化铁矿物和硅酸盐矿物常呈细小隐晶质集合体不均匀分布在石英晶粒间和裂隙中。岩石中发育有细小石英脉,为细小他形粒状,一般粒径约为0.03mm,最大可达0.027×0.067mm,这些细粒石英中也同样含有许多沿晶界分布的微细小包裹体。晶粒间充填有铁的氧化物粘上矿物。用电子探针分析岩石中Si、Al、Fe、Ti等主要元素分布,发现这类石英岩中Al、Fe、Ti分布不均,Al除分布在石英晶体中外,主要分布于颗粒间隙中,Fe、Ti在石英晶体及颗粒间隙都呈不均匀分布,局部富集成斑点状。

铜陵石英矿石呈白色、灰白色、致密块状构造。镜下矿石具碎斑状结构,主要矿物为石英,含量达98%以上,呈他形斑半自形粒状,有两个世代的产物。早世代石英大多呈棱角状,颗粒较粗大,一般粒径约为1~2mm,最大者可达6mm,表面较干净,颗粒中往往含有微细片状绢云母包体。晚世代石英呈细小粒状集合体胶结或交代早世代石英,呈他形粒状,一般粒径为0.1~0.5mm通常与氧化铁矿物、水云母等共生。微量矿物有锆石、绢云母、水云母和氧化铁矿物,这些矿物一般粒径微细小,约为0.02mm,主要与晚世代细粒石英紧密共生。而绢云母主要呈微细鳞片状分散分布在早世代石英微颗粒中。

2 对高纯石英微粉的技术指标要求

在一些特殊应用领域中,对高纯石英微粉而言,除了对其物理性能有要求外,更主要是对SiO₂含量,有害元素Fe、Al、Na等的含量以及微粉细度的要求。一般要求化学指标须满足SiO₂含量大于99.9% (一般99.9~99.99%),Fe含量不大于10μg/g,Al含量不大于100μg/g,细度要求50μm以下含量不少于90%。为研究由高品位脉石英分离微量杂质的可能性,笔者根据三个地区矿石的不同特征,确定了不同的工艺路线,以考察三类矿石经分离提纯后能否满足高纯技术指标要求。

3 工艺路线与试验

根据对三种不同产地的矿石其结晶状况,杂质种类及其存在状态等岩石特征的考察与分析,拟对湖北蕲春矿石采用手选一粉碎—酸处理的工艺路线;对湖北枣阳及安徽铜陵矿石采用破碎—浮选—酸处理的工艺路线。

3.1 浮选分离

枣阳、铜陵矿石中的金属杂质Fe、Al等以氧化物或矿物形式存在于石英颗粒晶界或粗粒间,因此石英颗粒表面受铁等污染可能性大。在浮选过程中,受污染的石英颗粒可浮性好。据此,采用反浮选法,首先分离出含杂质较多的石英颗粒,为后续酸处理提供有利条件。试验流程如图1。

试验条件:采用三头研磨制样机将石英砂磨至-200目占95%以上,云母浮选调整剂为H₂SO₄,pH=3~4,捕收剂用胶柴油,铁浮选采用调整剂HCl,pH=4~5,捕收剂用磺化石油,其它硅酸盐浮选调整剂为HF,pH=2~3,捕收剂用胺。试验主要结果如表2。

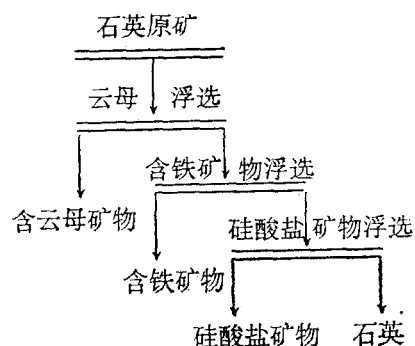


图1 石英浮选流程

枣阳、铜陵石英浮选精矿结果 (%) 表 2

试 样	产 率	SiO ₂	Fe	Al	Na
枣阳矿石	84.73	99.23	0.053	0.103	0.041
铜陵矿石	79.34	98.94	0.09	0.38	微量

试验结果表明, 枣阳、铜陵石英矿石经反浮选分离后, 其主要指标与表1中指标相比均有不同程度提高及改善, 对进一步进行酸处理较为有利。在试验中发现对结果影响

最大的因素是捕收剂用量、pH 值以及浮选浓度。这些因素与受污染而活化的石英紧密相关, 但捕收剂用量过大, 造成石英产率过低; 其用量过少, SiO₂ 含量改善不明显。浮选浓度应控制在25~35%之间, 捕收剂胺柴油1kg/t, 磺化石油 1.5kg/t, 胺 0.8kg/t。

3.2 酸处理

酸处理是石英粉最终能否达到高纯指标的关键。一般, 在SiO₂ ≥99% 的石英矿石提纯分离中, 主要任务是除去其中所含的微量铁、铝等杂质元素, 使SiO₂ 含量达到99.9%或99.99%。试验考虑了几个主要的因素, 即酸处理时间、加热与否及酸的配方等。按酸处理→洗涤→脱水路线进行试验。经条件试验后, 在采用混合酸, 即H₂SO₄、HCl、HF混合, 配比为5:4:1, 反应时间24小时, 同时搅拌加热70℃条件下, 对三种石英矿石(枣阳、铜陵矿石为浮选后精矿)进行试验, 所得产品其化学成分如表3。

酸 处 理 后 试 样 化 学 分 析 结 果 表 3

试 样	SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Ti	Cu
蕲春矿石	99.99	1.44	22.38	1.67	0.32	2.04	0.002
枣阳矿石	99.95	2.80	33.65	4.37	2.00	1.95	0.020
铜陵矿石	99.64	450	790	8.91	7.84	150	0.75
试 样	Mn	Cr	Cd	P	K	Na	
蕲春矿石	0.020	0.005	<0.002				
枣阳矿石	0.065	0.015	0.002				
铜陵矿石				10	82.6	39.0	

注: SiO₂—%, 其余μg/g。

表3结果表明, 对蕲春和枣阳矿石分别进行酸处理后, SiO₂ 及杂质含量达到了高纯指标; 而铜陵矿石即使经浮选后再酸处理也不能达到SiO₂ ≥99.9%。蕲春矿石本身品位高、结晶状况良好, 受污染少, 杂质元素分布较均匀, 是获得较好结果的主要原因之一; 枣阳矿石虽然其岩性特征并不如蕲春矿

简单理想, 但仍具有相对好的可选性, 经浮选分离后, 可除去一部分含包裹体、污染较严重的颗粒, 再经酸处理后也能使SiO₂ ≥99.95%。主要杂质元素也符合要求; 铜陵矿石则由于杂质矿物颗粒极细小, 通常又包裹于石英颗粒中, 虽经浮选后使结果有一些改善, 但再经酸处理后仍不能使SiO₂

≥99.9%，因此，该种石英矿石属于分离困难的矿石，用常规方法难以实现高纯度指标，只有通过超细粉碎至微米级才有可能实现。

4 讨论

以酸处理工艺来进一步提高脉石英岩中SiO₂含量，使之达到99.9%以上，甚至99.99%，具有一定的难度。原因在于两方面：一是原矿的性质起着决定性的作用。试验中发现甚至有些SiO₂>99%的原矿，从工艺上无论怎样处理均难以达到高纯的要求，也只是SiO₂接近99.9%。对其进行进一步分析，认为是这类矿石中石英晶体颗粒结晶极细小，含Al、Fe等的杂质矿物嵌布极细，甚至达到几微米级，并包裹于石英颗粒中，在通常的粉碎细度上，不能使其解离暴露杂质。在强酸性介质中，酸并不能渗入其中与杂质矿物反应，使其溶解进入溶液。这给由普通高品位脉石英分离杂质，提取高纯产品带来较大困难，也是造成许多失败的主要原因。

另一方面，处理的工艺因素也是主要的。包括酸处理时间、介质温度及复合酸的混合作用等。使石英粉在酸介质中保持较长时间，大于24小时，并保持介质温度在65~70℃左右，可使酸具有一定的渗透性，同时使杂质矿物具活性，使其易于进入溶液。但温度必须是严格控制的，否则酸将发生剧烈挥发，而变得不可控制。此外，对于含Al元素高的石英矿石，HF酸是必不可少的。试验中发现仅在H₂SO₄:HCl混合作用下，Fe

等许多其它元素均能较有效地除去，但对Al的影响甚微。Al含量过高是直接影响SiO₂指标的重要因素，可能使SiO₂低于99.9%。在使用HF酸后，Al含量明显降低，如表4。HF酸与石英颗粒表面的硅酸盐发生化学反应，这是一种固相反应，在反应进行的过程中，由于不断地暴露出Al、K等元素的位置，使其不断地形成含Al的氟硅酸盐离子，而进入溶液，使石英颗粒表面及表层附近含杂质Al、K等的矿物得以除去。为实现高纯指标提供了依据，从而使工艺具有可行性。

三种矿石Al含量 (μg/g) 表4

氢氟酸作用	蕲春矿石	枣阳矿石	铜陵矿石
有HF	22.38	71.8	450
无HF	158	867	3060

5 结论

(1) 石英结晶颗粒粗大，SiO₂含量高，杂质矿物包体少，嵌布均匀的脉石英岩经酸处理后可达到SiO₂99.99%。某些种类石英矿石经浮选除杂质后，再经酸处理也能使SiO₂达到99.9%。

(2) 影响石英矿石SiO₂<99.9%的主要因素是含Fe、Al等元素的杂质矿物过多存在。特别是用HF酸是除去Al，使之满足要求的有效方法。

(3) 酸处理工艺中影响指标的主要因素有酸浸时间、介质温度及复合酸配比。