

# 某石英砂矿提纯制取高纯石英初探

朱志雄<sup>1</sup>, 黄佩<sup>2</sup>, 王兵<sup>1</sup>

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

2. 四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

**[摘要]** 针对某地石英砂矿石性质特点, 经探索性试验研究证明, 该石英砂矿采用破碎分级→碱液擦洗→搅拌酸浸→强酸处理→细磨筛分→强酸再处理的提纯工艺流程, 可获得二氧化硅含量大于99.99%的高纯石英产品。

**[关键词]** 石英砂; 提纯; 分级; 酸浸; 高纯石英

**[中图分类号]** TB32 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2017)01-0050-05

高纯石英是生产石英玻璃、光纤、太阳能电池、集成电路基板等高性能材料的主要原料, 其高档产品被广泛应用在大规模及超大规模集成电路、光纤、激光、军事和航天工业等领域, 因此, 高纯石英的战略地位非常重要。高纯石英一般选用天然水晶为原料, 经过精选提纯加工后, 才能达到质量指标要求。但是高品级石英原料紧缺, 价格昂贵, 天然水晶储量逐渐枯竭。因此, 采用其他硅质矿物资源生产高纯石英具有重要的意义<sup>[1,2]</sup>。

目前, 以脉石英、石英岩和石英砂岩为原料提纯加工高纯石英, 主要是采用物理方法(分级脱泥、重选、磁选、浮选等)和化学方法(酸浸等)的联合工艺<sup>[3-13]</sup>。本研究以某地石英砂矿为原料, 进行提纯制取二氧化硅含量大于99.99%的高纯石英的探索性试验研究, 为该石英砂矿资源精深加工的技术可能性提供依据。

## 1 工艺矿物学研究

### 1.1 矿物组成

矿石磨光面肉眼下无色, 具细砂结构、块状构造。经镜下鉴定表明, 试验所用矿石属细粒硅质石英砂岩。主要矿物为石英, 有少量粘土和含铁矿物, 重矿物主要为金红石、电气石、锆石以及帘

石等。

石英形态及嵌布形式较为简单, 砂状为石英的最主要产出形式, 次圆一次棱角状, 多呈粒度在0.06 mm~0.25 mm的细砂状。碎屑石英之间为颗粒支撑, 孔隙式—接触式胶结, 部分石英含非晶质细分散粘土质等包裹体。加大边状为石英碎屑间硅质重结晶产物, 呈次生加大边状围绕石英碎屑分布。硅质团块状为硅质岩屑, 在矿石中少见。

粘土多重结晶为显微鳞片状水云母, 其粒度小于0.01 mm~0.05 mm不等, 多分布于石英粒间, 与次生加大重结晶的石英混杂胶结碎屑石英颗粒, 偶见水云母团块。

含铁矿物主要为褐铁矿和黄铁矿, 褐铁矿呈粒片状零星分布, 或呈细分散状分布于石英颗粒间孔隙中, 黄铁矿呈半自形粒状, 嵌布粒度<0.01 mm, 分布于石英粒间或被石英包裹。

重矿物多呈浑圆状, 粒度0.05 mm~0.15 mm, 星散分布, 偶见粒度0.02 mm左右者被石英包裹。

根据石英的粒度情况, 磨矿细度达到0.1 mm能使矿样中有85%左右的石英解离。

### 1.2 矿石化学成分

原矿的多元素化学成分分析<sup>[14]</sup>, 结果见表1。

表 1 原矿的化学成分

Table 1 Chemical component of primary ore

组分/ $10^{-2}$	SiO <sub>2</sub>	K	Na	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	P
试样	99.42	0.032	0.012	0.030	0.011	0.047	0.17	0.017	0.013
组分/ $10^{-6}$	Mn	Cu	Pb	Zn	Cr	Co	Ni	B	Li
试样	11.5	1.97	5.97	2.63	2.30	0.30	0.95	5.23	1.04

矿石以 SiO<sub>2</sub> 为主,杂质元素最主要是 Al,另还含有一定量的 Fe、K、Ca、Mg 和 Ti 等,因此提纯试验的主要目的是在去除 Al 的同时,能将其他杂质矿物尽可能去除。

## 2 提纯试验研究

对石英砂矿的工艺矿物学研究表明,该石英砂岩中的石英多为次生加大胶结、局部有粘土胶结,但总体上石英晶体内部较为纯净。矿石的杂质矿物以石英颗粒间分布为主,便于与石英的分离,但少量杂质如粘土、重矿物等也以包裹体形式存在于石英颗粒中,这些杂质矿物只有在超细磨的条件下才能实现与石英的解离。据此,选定以分级—擦洗—酸浸处理—细磨—酸浸再处理的工艺,对该石英砂进行单因素提纯试验。

### 2.1 分级试验

为了确定合适的碎样粒度,既能够使石英被

解离而回收,又不被过粉碎,进行样品初碎的粒度分级试验,其加工流程见图 1,各粒级的测试结果见表 2。

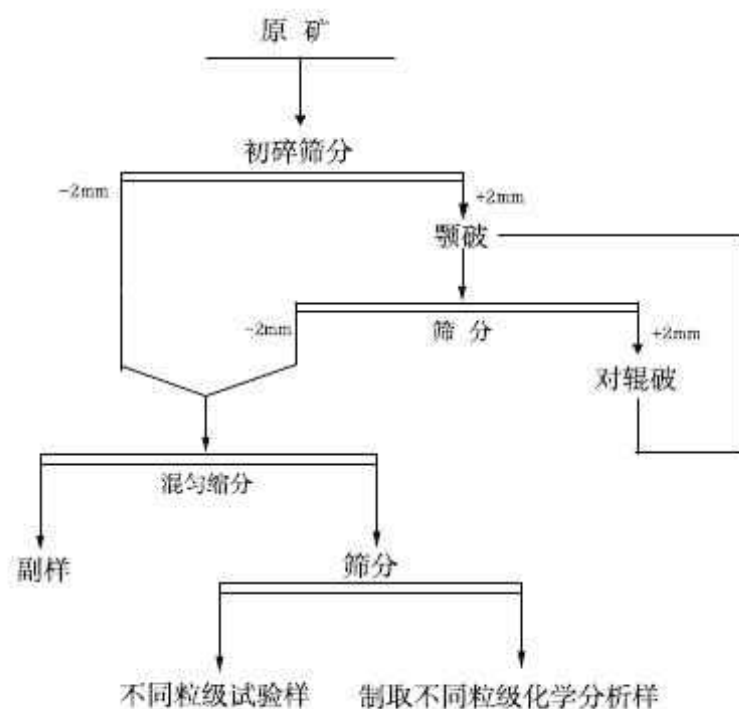


图 1 样品加工流程

Fig. 1 Processing flow of samples

表 2 试样粒度分级测试结果

单位: %

Table 2 Test results of samples grain classification

粒级 (mm)	产率	SiO <sub>2</sub>	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na
+0.84	2.96	99.36	0.096	0.15	0.035	0.009	0.029	0.013
+0.42	19.28	99.42	0.034	0.14	0.025	0.008	0.029	0.011
+0.25	13.76	99.55	0.068	0.13	0.018	0.007	0.025	0.010
+0.18	18.98	99.58	0.034	0.11	0.011	0.007	0.024	0.009
+0.125	2.22	99.52	0.045	0.14	0.015	0.010	0.024	0.008
+0.100	23.39	99.48	0.029	0.18	0.022	0.012	0.028	0.010
+0.084	5.89	99.31	0.054	0.25	0.034	0.014	0.035	0.014
+0.074	3.71	99.09	0.063	0.24	0.076	0.018	0.046	0.017
-0.074	9.82	98.97	0.083	0.28	0.093	0.028	0.058	0.023
原矿	100	99.42	0.047	0.17	0.030	0.011	0.032	0.012

分级试验结果表明,试样通过破碎,在 0.10 mm 至 0.42 mm 的粒度范围内, SiO<sub>2</sub> 含量有一定程度的提高,因此,将粒度在 0.10 mm 至 0.42 mm 范围内的样品作为下一步试验用试样。

### 2.2 擦洗试验

根据试样杂质中 Al 较高(主要是粘土矿物)的特点,采用在碱性条件(NaOH 溶液)下进行擦洗<sup>[15]</sup>,考察除去杂质 Al 的效果。

取 500 g 试样,用不同浓度 NaOH 溶液配成 50%的矿浆,在常温下,采用充气多功能浸出搅拌

机(转速 1 800 r/min)搅拌擦洗 30 min,擦洗后样品用纯水洗涤至溶液 pH=7 左右。结果见表 3。

表 3 不同浓度 NaOH 溶液擦洗结果  
Table 3 Scrub results of different concentration NaOH

单位:%

试样	NaOH 浓度	产率	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na
原矿			0.040	0.144	0.017	0.009	0.026	0.010
J1	5	92.64	0.034	0.083	0.017	0.007	0.016	0.005
J2	10	93.08	0.030	0.075	0.012	0.004	0.014	0.004
J3	15	92.55	0.029	0.083	0.009	0.004	0.016	0.006

试验结果表明,在碱性条件下进行擦洗能较好地去除杂质中的部分 Al,而且 Fe、K、Na 的含量也有一定的下降,其中以浓度为 10%的 NaOH 溶液处理效果最好。用此条件处理后的样品(编号 J2)作为下一步试验用试样。

### 2.3 酸浸处理初步试验

加水 200 ml、25% 氟硅酸 20 ml、50% 硫酸或磷酸 40 ml,在 80℃ 温度下,以转速 300 r/min 搅拌浸出 4 小时。结果见表 4。

试验结果显示,试样用酸浸出处理起到了较好除去杂质成分的作用,其中以氟硅酸+硫酸搅拌浸出的效果最为明显。用此条件处理后的样品(编号 J2-S1)作为下一步试验用试样。

取经擦洗后的石英砂(编号 J2)试样 200 g,

表 4 酸浸处理初步试验结果  
Table 4 Primary test results of acid leaching

单位:%

编号	酸	产率	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	P	Ti
J2-S1	氟硅酸+硫酸	98.16	0.008	0.027	0.003	0.002	0.009	0.001	0.002	0.009
J2-S2	氟硅酸+磷酸	97.91	0.013	0.065	0.010	0.004	0.011	0.003	0.004	0.010

### 2.4 酸浸处理递进试验

除杂效果。取 50 g 试样,以 60 ml 氢氟酸+15 ml 硫酸为基础,分别加入 20 ml 盐酸或硝酸,加热浸出 2 小时,过滤洗净。结果见表 5。

为进一步提高 SiO<sub>2</sub> 含量,以编号为 J2-S1 的试样进行酸浸处理递进试验,以期能达到更好的

表 5 酸浸递进试验结果  
Table 5 Progressive test results of acid leaching

单位:10<sup>-6</sup>

编号	试验条件	产率	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	P	Ti
J2-S1-Cl	氢氟酸+硫酸+盐酸	74.2	16	77	14	5.0	5.4	3.2	14	48
J2-S1-N	氢氟酸+硫酸+硝酸	72.9	28	88	25	8.5	5.9	5.8	8.7	78
	Mn	Cr	Ba	Pb	Cu	Sr	Zn	Li	V	杂质
J2-S1-Cl	0.4	0.1	7.2	0.3	0.2	0.7	0.2	0.5	0.1	191
J2-S1-N	0.4	0.1	6.3	0.0	0.2	1.4	0.2	0.5	0.1	256

通过对上表结果的差减法计算,不同酸组合处理所得产品 SiO<sub>2</sub> 含量分别为: 99.98%、99.97%,其中样品 J2-S1-Cl 效果最为理想。

研究中矿物的赋存形式相一致。

### 2.5 细磨—酸浸再处理试验

从分析结果可以看出,杂质中 Al、Ti、Fe 仍有相对较高的含量,究其原因,应为石英晶体中包裹粘土、金红石和含铁矿物所致,这也与工艺矿物学

将经上述流程处理后所得的石英砂产品(J2-S1-Cl)作为本次试验的样品进行细磨,过 0.10 mm 筛,分别选择+0.074 mm 和-0.074 mm 两种



粒度的样品进行酸浸试验。

取以上两种粒度的石英砂各 10 克,编号分别

为 J2-S1-Cl-1 和 J2-S1-Cl-2,采用与 J2-S1-Cl 样品相应的试验条件进行酸浸处理,结果见表 6。

表 6 细磨酸浸再处理试验结果

单位:10<sup>-6</sup>

Table 6 Reprocessing test results of find grinding and acid leaching

编号	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Mn	Cr	Ba
J2-S1-Cl-1	8.9	43	6.1	3.2	2.7	0.9	1.6	23	0.2	0.0	3.3
J2-S1-Cl-2	13	69	21	6.6	3.7	0.0	6.8	36	0.3	0.0	5.3
编号	Pb	Cu	Sr	Zn	Li	V	Cd	Co	Ni	杂质总量	SiO <sub>2</sub> /%
J2-S1-Cl-1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	94	99.99
J2-S1-Cl-2	0.6	0.0	0.4	0.2	0.4	0.1	0.0	0.1	0.0	163	99.98

从表 6 的结果可以证实,通过再次磨矿后三酸(HF、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)混合浸出处理,粒度在 0.10 mm 至 0.074 mm 的样品,其 SiO<sub>2</sub> 含量能达到 99.99%。

### 3 提纯工艺流程的验证

通过以上探索性试验,该石英砂采用原矿→

破碎分级(0.10 mm 至 0.42 mm)→NaOH 擦洗→H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热搅拌处理→HF+HCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热处理→细磨分级(0.10 mm 至 0.074 mm)→HF+HCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热再处理工艺,可制取 SiO<sub>2</sub> 含量为 99.99% 的高纯石英产品。

取该石英砂矿按上提纯工艺流程进行提纯验证试验,最终产品分析结果见表 7。

表 7 提纯工艺流程验证试验最终产品分析结果

单位:10<sup>-6</sup>

Table 7 Final production test results of purification technological process

编号	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Mn	Cr	Ba	Pb
产品	7.3	45	4.8	3.5	1.7	1.1	2.2	25	0.2	0.0	3.8	0.0
编号	Cu	Sr	Zn	Li	V	Cd	Co	Ni	杂质/%	SiO <sub>2</sub> /%		
产品	0.0	0.5	0.2	0.3	0.1	0.3	0.0	0.1	0.01	99.99		

### 4 结语

1) 本试验用石英砂矿中 SiO<sub>2</sub> 含量较高(99% 以上),杂质矿物小于 1%。杂质矿物主要分布于石英颗粒之间,仅少量以包裹体形式存在石英晶体中,石英晶体大多纯净。

2) 该石英砂矿采用破碎分级→碱液擦洗→搅拌酸浸→强酸处理→细磨分级→强酸再处理工艺,能得到 99.99% 的高纯石英产品。所得高纯石英产品仍含有微量 Al、Ti 等杂质,说明仍有一定的杂质矿物未能从石英晶体中解离,若要达到更高的纯度要求,进行超细磨后强酸浸出处理应是一种尝试的手段。

3) 本研究仅是对该石英砂矿提取制备高纯石英的可能性进行的探索性试验,未对工艺流程的最佳工艺条件进行详细研究,因此,在该工艺流程应用前,还需对其各条件进行详细的优化试验研究,以达到技术和经济可行的要求。

4) 该工艺使用了酸(特别是氢氟酸),会对环

境造成污染,需注意废气和浸出液的回收处理,以达到环保的要求。

#### [参考文献]

- 申士富. 2006. 高纯石英砂研究与生产现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, (5): 13-16.
- 汪灵,李彩侠,王艳,等. 2011. 我国高纯石英加工技术现状与发展建议[J]. 矿物岩石, 31(4): 110-114.
- 郑翠红,孙颜刚,杨文雁,等. 2008. 石英砂提纯方法研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, (5): 16-18.
- 牛福生,徐晓军,高建国,等. 2001. 石英砂选矿提纯工艺研究[J]. 云南冶金, 30(1): 18-21.
- 廖青,朱建军,石玉光. 2002. 超声波提纯石英砂的试验研究[J]. 江苏冶金, 30(4): 15-18.
- 田金星. 1999. 高纯石英砂的提纯工艺研究[J]. 中国矿业, 8(3): 55-58.
- 刘理根,高惠民,张凌燕. 1996. 高纯石英砂选矿工艺研究[J]. 非金属矿, (4): 14, 39-41.
- 牛福生,倪文. 2004. 高纯石英砂选矿提纯试验研究[J]. 中国矿业, 13(6): 57-59.
- 豆中磊,郑水林,吴照洋. 2009. 海南某石英砂矿的选矿提纯试验研究[J]. 非金属矿, 32(1): 51-52, 63.

朱平华,曲富军. 2003. 普通硅质原料提纯用作高纯石英砂的分析研究[J]. 化工矿物与加工, (5): 8-10.  
 蒋述兴. 2001. 普通石英砂与高纯石英砂的生产技术研究[J]. 矿冶工程, 21(3): 36-38.  
 赵洪力. 2004. 用超声波进行的石英砂除铁试验研究[J]. 玻璃与搪瓷, 32(2): 44-49.

王建森,弓爱君. 1996. 用普通硅石料制备高纯石英砂[J]. 非金属矿, 109(1): 41-42, 52.  
 岩石矿物分析编委会. 2011. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 第四版. 北京:地质出版社, 132-133, 147.  
 刘闯,邱永泉,杜建中,等. 2006. 石英砾石碱溶蚀法研制高纯石英砂[J]. 资源调查与环境, 27(4): 286-289.

## Initial Study of High Purity Quartz Production By Purification from A Quartz Ore

ZHU Zhi-xiong<sup>1</sup>, HUANG Pei<sup>2</sup>, WANG Bin<sup>1</sup>

(1. *Guizhou Center Laboratory of Geological & Mineral Resource, Guiyang 550018, Guizhou, China;*  
 2. *Chengdu Integrated Testing Center of Rocks and ores, Sichuan Bureau of Geology and Mineral exploration and development, Chengdu 610081, Sichuan, China*)

[Abstract] According to the properties of a quartz sand at some place, the exploratory experiments prove that high purity quartz products with silica content is more than 99.99% can be obtained from the quartz sand when adopting purification process of crushing and classification—scrubbing with alkali liquor—acid leaching with stirring—acid treatment—screening after fine grinding—acid retreatment.

[Key words] Quartz sand; Purification; Classification; Acid leaching; High-purified quartz

(上接第 59 页)

## Rapid Determiation of Iodine in Phosphate Ores by Mixed Acid Decomposition under Closed Vessel Condition and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

SUN Xia<sup>1,2</sup>, ZHENG Song<sup>1,2</sup>, YUE Xiao-lan<sup>1,2</sup>, JIA Shuang-lin<sup>1,2</sup>, YANG Gang<sup>1,2</sup>, ZHAO Ping<sup>1,2,3\*</sup>

(1. *Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China;* 2. *Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China;* 3. *Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China*)

[Abstract] Rapid testing method of iodine in phosphate Ores; sample was decomposed by mixed acid of phosphoric acid and perchloric acid under closed vessel condition and iodine in the solution was reduced to low valance by hydroxylamine hydrochloride, sample solution was adjusted to weak alkaline using ammonia solution. 5 mL supernatant was taken to be diluted by dilute ammonia solution before tested by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results showed that, the best results were obtained When 30% ammonia was added and the problems of instrument clogging and flameout were solved when solution was diluted by 2% ammonia solution before tested by inductively coupled plasma mass spectrometry. The method has been applied to the determination of iodine in National Standard Materials GBW07210 and GBW07211 and the test results were consistent with the recommended values. Measurement error were within the allowable range. The detection limit of the method for iodine was 0.25 μg/g and the recoveries were 99.6% ~ 103.5%. The precisions were 2.32% ~ 3.21%. Phosphorite combination samples from Weng'an County, Guizhou Province which have different iodine content were analyzed by two laboratories and the measurement error between the two laboratories were within the allowable range. The experimental results showed that the method had good stability and reliability.

[Key words] ICP-MS; Phosphate ores; Iodine; Dilute ammonia solution