

某石英砂矿制取高纯石英工艺研究

刘泽伟¹, 邹玄², 赵阳¹, 李立园³

(1. 新疆能源(集团)晶拓科技材料有限责任公司, 新疆 乌鲁木齐 832000; 2. 河北钢铁集团矿业有限公司, 河北 唐山 063000; 3. 南昌职业学院, 江西 南昌 330000)

摘要: 对新疆地区石英石的提纯流程进行了初步探索。以新疆某地石英矿石为原矿, 采用“粗碎-水淬-中碎-细碎-磁选-浮选-酸浸”工艺流程, 在破碎、水淬后, 对磁感应强度, 浮选过程中的 pH 值、捕收剂用量, 酸浸的浸出时间、液固比、浸出温度等条件进行了详细试验, 结果表明, 通过磁选、浮选等物理提纯后, 在浸出时间 4 h、液固比 2:1、浸出温度 80℃ 的情况下, 对 SiO₂ 含量 99.27% 的原料进行提纯, 最终可以得到 SiO₂ 含量 99.99% 以上, 总杂质含量小于 75 μg/g 的高纯石英砂。

关键词: 高纯石英砂; 碱金属; 浮选; 酸浸

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.018

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0111-05

高纯石英砂是一种 SiO₂ 平均品位超过 99.9% 的优质石英砂^[1], 是一种很重要的光电子材料, 广泛应用于电子材料、光纤通讯等高新技术领域^[2], 其主要杂质为钾钠长石、云母等硅酸盐类矿物, 由于物理性质相近很难去除, 所以高纯石英砂的提纯往往伴随着化学提纯。我国早期的高纯石英砂原料主要为次级水晶, 但由于传统原料熔炼水晶资源已濒临枯竭, 因此, 中国大部分高纯度石英砂都是进口的, 这种情况对中国石英业的发展产生了很大影响^[3]。所以, 必须尽快寻求更多地替代原料。我国新疆地区有着丰富的石英矿原料储备, 但是成矿原因复杂, 性质不稳定, 本试验以新疆地区某地石英矿作为原矿, 进行初步的石英提纯探索试验。

1 原矿分析

原矿为新疆某地石英石, 其中 SiO₂ 含量为

99.30%, 样品的杂质元素分析结果见表 1, XRD 测试见图 1。

表 1 试样杂质元素分析/(μg·g⁻¹)

Table 1 Analysis of impurity elements in samples

Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li
2847	2700	626	505	346	2.12	5.22	1.01

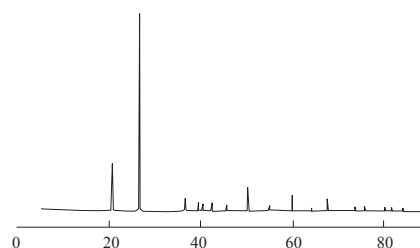


图 1 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD analysis map

从表 1 可以看出, 杂质元素主要是 Fe、K、Ca、Al 和 Na 等元素, 并且总含量超过 7000 μg/g。通过 XRD 衍射图与标准图谱相比, 发现所有峰都是石英峰。可以看出, 矿石中石英的含量非常高, 这与化学成分分析得到的结果一致^[3]。

收稿日期: 2019-04-19

基金项目: 自治区重点研发计划项目 (2017B0219)

作者简介: 刘泽伟 (1990-), 男, 硕士, 主要研究方向为矿物分选理论与工艺。

杂质矿物颗粒在高温下会发生分解等化学反应,对石英矿石的下游应用会有较大的影响,所以对石英矿石中每种杂质矿物的颗粒大小和数量都进行了单独统计,结果见表 2。

表 2 表矿物颗粒的大小和密度
Table 2 Size and density of mineral particles

矿物	颗粒密度		颗粒面积	
	个/mm	平均值	最小	最大
镁碱沸石	637	57	5	450
铍白榴石	620	45	5	500
钠长石	403	30	4	253
微斜长石	335	32	4	177
白云母	89	103	6	1644
正长石	11	148	8	989
硅钠钙石	8	92	8	100

采用偏光显微镜在不同放大倍数下,对石英矿石薄片进行了观测(见图 2)。

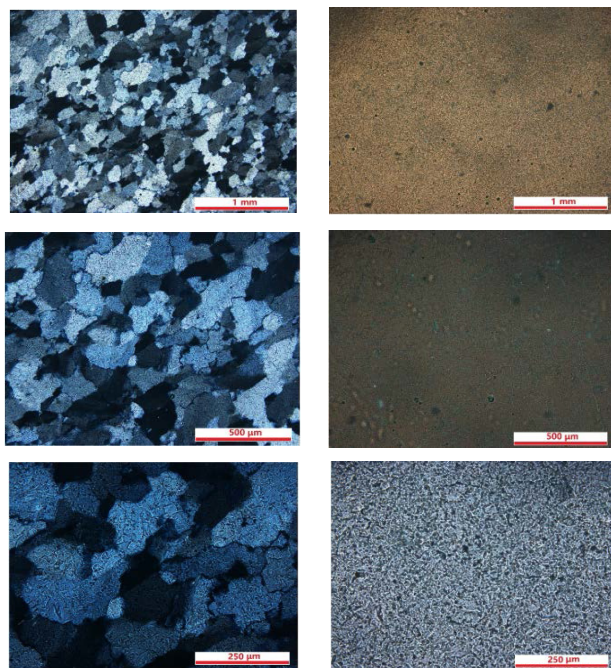


图 2 石英矿的显微镜观察(左侧单偏振光,右侧单偏振光)

Fig. 2 Microscopic observation of quartz ore slices (left side under orthogonal polarization and right side with single polarizat)

图 2 左侧为正交偏光下的图片,右侧为单偏光下的图片。在正交偏光下可以看出,此石英矿石为多晶,由不同结晶取向(不同颜色)的石英

单晶组成,晶粒的大小和分布相对均匀。

2 结果与讨论

试验流程采用粗碎-水淬-中碎-细碎-磁选-浮选-酸浸。因原矿粒度较大,先将原矿进行粗碎达到合适粒度,然后在 950℃ 下煅烧后进行水淬,降低矿石硬度,同时暴露杂质矿物。

2.1 磁选

为了减少对后续设备的负荷,并且将矿石中的磁性矿物去除,在浮选之前对矿石进行了不同磁感应强度的探索试验。磁感应强度对试验结果影响见图 3。

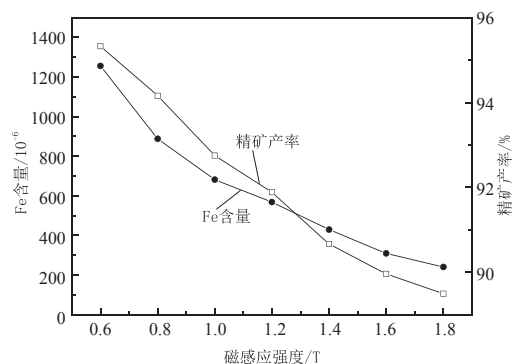


图 3 不同磁感应强度对试验结果的影响

Fig. 3 The influence of different magnetic induction intensity on the test result

从图 3 中可以得知,在磁感应强度不断增强增的情况下,Fe 元素含量和精矿产率都逐渐降低^[4]。最终磁选精矿各杂质元素含量见表 3。

表 3 磁选后各杂质元素含量/(μg·g⁻¹)

Table 3 Content of each impurity element after magnetic separation

Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li
53	2700	606	495	346	2.12	5.22	1.00

2.2 浮选

磁选后碱金属、Fe 和 Al 元素含量仍然很高,可能是与石英性质相近的长石与云母有关。但因长石和云母表面性质与石英存在差异,因此,采用浮选方法去除。试验流程见图 4。

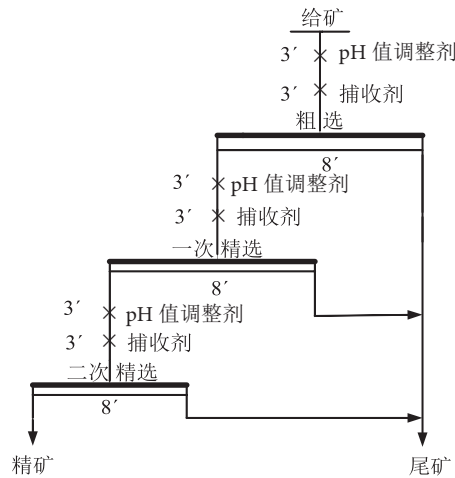


图 4 浮选试验流程
Fig. 4 Flow chart of flotation test

2.2.1 pH 值

将捕收剂用量控制在 1500 g/t，探讨不同 pH 值对试验结果的影响^[5]，结果见图 5。

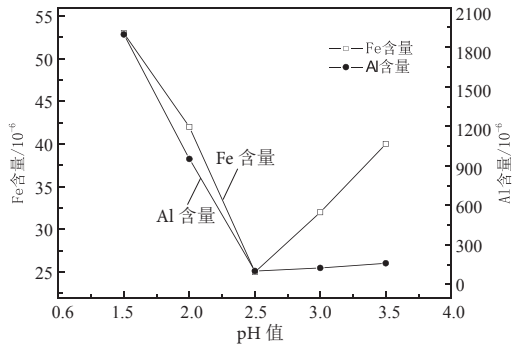


图 5 不同 pH 值对浮选试验结果的影响
Fig. 5 Effect of different pH values on the results of flotation test

由图 5 可知，随着 pH 值的增大，Al 元素和 Fe 元素含量不断降低，在 pH=2.5 时 Fe 的含量较低，Al 元素含量在 pH 值为 2.5 ~ 3 范围内较低。这是因为当 pH 值在 2.5 ~ 3 范围内时，每种杂质矿物的表面电性差异最大^[6]。

2.2.2 捕收剂

将 pH 值控制在 2.5 ~ 3 之间，进行捕收剂不同用量的试验，试验结果见图 6。

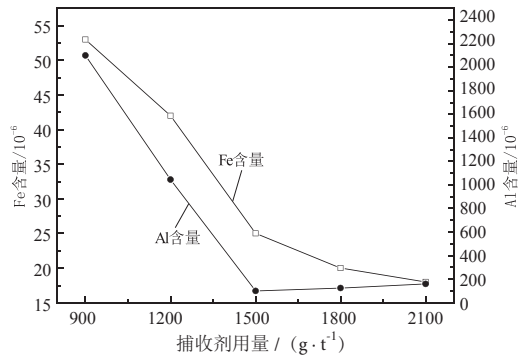


图 6 捕收剂不同用量对浮选试验的影响
Fig. 6 Effect of the amount of collecting agent on the flotation test

从图 6 可以得知，在捕收剂用量不断增加的情况下，Al 元素和 Fe 元素的含量不断降低^[7]；当捕收剂用量多于 1500 g/t 时，杂质元素含量趋于稳定。综合考虑，最后将捕收剂用量定为 1500 g/t。

在 pH 值保持在 2 ~ 3、捕收剂用量为 1500 g/t 时，所得精矿结果见表 4。

表 4 浮选精矿杂质元素含量 $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Table 4 Content of impurity elements in flotation concentrate

Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li
25.1	99.3	40.12	32.1	25.3	1.8	4	0.8

2.3 酸浸

将 10 g 浮选后的精矿加入到聚四氟乙烯瓶中，加入混合酸溶液，置于水浴中，并机械搅拌。影响酸浸的主要因素为：酸浸时间、温度和液固比^[8]。下面分别对三种影响因素进行试验。

2.3.1 酸浸时间

保持温度为 80℃、液固比为 2:1 的情况下，进行不同浸出时间的试验，结果见表 5。

表 5 不同浸出时间对矿石中各杂质元素含量的影响
 $/10^{-6}$

Table 5 Effect of different leaching time on the contents of impurity elements in ores $/10^{-6}$

时间 /h	Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li	总量
1	22.32	80.23	32.33	20.23	19.36	1.75	3.88	0.71	180.81
2	16.21	68.45	24.12	12.35	12.33	1.56	3.52	0.62	139.16
3	8.11	53.11	18.23	4.22	9.6	1.34	3.44	0.5	98.55
4	1.54	41.83	15.76	0.27	6.6	1.11	3.27	0.43	70.81
5	1.52	41.83	15.72	0.27	6.6	1.11	3.26	0.43	70.74

从表 5 中可以得知,在酸浸时间不断延长的情况下, K、Na、Fe、Ca、Al 元素的含量不断减少^[9]。当酸浸时间达到 4 h 时,总杂质含量基本达到最低为 70.81 $\mu\text{g/g}$,浸出时间的持续增加对杂质去除几乎没有影响,因此最终确定酸浸时间为 4 h。

2.3.2 不同液固比

保持温度为 80℃、浸出时间为 4 h 的情况下,进行不同液固比的试验,结果见表 6。

表 6 不同液固比对矿石样品中杂质元素含量的影响
/10⁻⁶

Table 6 Effect of different liquid-solid ratio on the content of impurity elements in ore sample/10⁻⁶

液固比 (ml·g ⁻¹)	Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li	总量
0.5:1	23.27	82.6	34.22	23.21	21.22	1.75	3.86	0.75	190.88
1:1	15.63	62.22	23.18	15.22	16.22	1.55	3.57	0.67	138.26
1.5:1	10.22	45.22	18.23	4.22	10.23	1.32	3.44	0.53	93.41
2:1	1.56	41.83	15.76	0.27	6.6	1.11	3.27	0.44	70.84
2.5:1	1.6	41.83	15.75	0.27	6.8	1.11	3.26	0.43	71.05

从表 6 中可以得知,在液固比不断增大的过程中, Fe、Ca、K、Al、Na 的含量不断减少^[10]。当液固比达到 2:1 时,总杂质含量为 70.84 $\mu\text{g/g}$,继续增加用酸量对于杂质元素的去除效果不大,所以最终确定液固比为 2:1。

2.3.3 酸浸温度

在液固比为 2:1、浸出时间为 4 h 的情况下,进行不同浸出温度的试验,结果见表 7。

表 7 不同浸出温度对矿样中杂质元素含量的影响 /10⁻⁶

Table 7 Effect of different leaching temperature on the content of impurity elements in ore samples/10⁻⁶

温度 /℃	Fe	Al	K	Ca	Na	Mg	Ti	Li	总量
60	18.24	81.56	32.24	22.31	21.22	1.72	3.88	0.72	181.89
70	8.12	59.22	22.37	12.34	14.22	1.5	3.57	0.67	122.01
80	1.54	41.83	15.76	0.27	6.6	1.11	3.27	0.43	70.81
90	1.5	41.86	15.74	0.27	6.6	1.11	3.27	0.43	70.78
100	1.52	41.83	15.75	0.27	6.8	1.12	3.26	0.43	70.98

从表 7 中可以得知,在温度不断升高的情况下, Fe、K、Al、Na、Ca 等元素的含量呈下降趋势,并且总杂质含量也逐渐降低。当试验温度达到 80℃时,总杂质含量为 70.78 $\mu\text{g/g}$,继续升高温度杂质去除效果不大,最终确定酸浸温度为 80℃。

2.5 羟基测试

对最终产品进行了羟基测试,与美国砂对比见图 7。

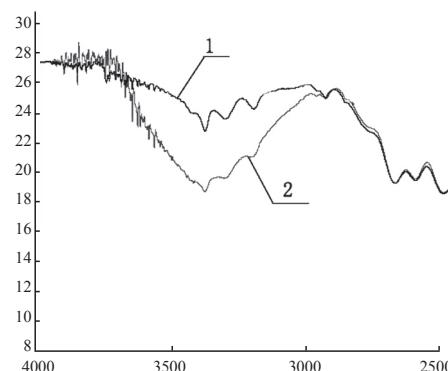


图 7 羟基测试结果 (1 为美国砂, 2 为样品)

Fig. 7 Test results for hydroxyl groups (1 for U.S. sand, 2 for sample)

由图 7 可知,尽管经过了前期的水淬处理,最终产品的羟基含量与美国砂相比仍然较高。

对最终产品进行了下游试验。当用量较少的时候,熔融后基本没有气泡,但是当用量较大后,形成的最终产品中气泡较多,工业价值很低,可能是由于羟基含量过高导致气泡过多,下一步应继续探讨羟基含量对最终产品的影响。

3 结 论

(1)通过对原矿进行“粗碎-水粹-中碎-细碎-筛分-磁选-浮选-酸浸”工艺,能有效降低原矿中的杂质,最终可得到 SiO₂ 含量为 99.99%,杂质元素含量为 70.78 $\mu\text{g/g}$ 的高纯石英砂。

(2) 浮选与酸洗可以有效去除原矿中的 Al 元素及碱金属元素的含量,但是 Al 元素的含量仍然偏高,或许有部分 Al 存在于晶格中,有待于进一步研究。

(3) 最终产品与美国砂对比,羟基含量仍然较高,或许是导致下游产品试验失败的主要原因,也有可能是碱金属含量较高,导致产品在成型过程中速度较慢,从而导致下游产品中气泡含量较高。下一步应对降低碱金属与羟基含量进行针对性试验研究。

参考文献:

- [1] 申保磊, 郑水林, 张殿潮. 高纯石英砂发展现状与趋势 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(5).
- Shen B L, Zheng S L, Zhang D C. Development Status and Trend of High Purity Quartz Sand [J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2012 (5).
- [2] 吴道. 高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
- Wu X. Evaluation of High Purity Quartz Material Selection and Purification Process Research [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [3] 刘玉飞, 黄自力, 杨葵, 等. 超纯石英砂的制备试验研究 [J]. 非金属矿, 2016, 39(1):84-86.
- Liu Y F, Huang Z Z, Yang L, et al. Experimental Study on Preparation of Ultra-pure Quartz Sand [J]. Nonmetallic ore, 2016, 39 (1) : 84-86.
- [4] 杨永涛, 张渊, 张俊辉. 四川某钒钛磁铁矿选铁尾矿选钛试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2012(2):32-36.
- Yang Y T, zhang Y, zhang J H. Experimental Study on Titanium Concentration from Tailings of Vanadium Titanium Magnetite in Sichuan [J]. Mineral Protection and Utilization, 2012 (2) : 32-36.
- [5] 孟庆磊. 微细粒赤铁矿阳离子反浮选工艺研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2015.
- Meng Q L. Study on Cationic Reverse Flotation Process of Fine Hematite [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2015.
- [6] 秦大梅. 黄铜矿与黄铁矿、毒砂的浮选分离研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- Qin D M. Study on Flotation Separation of Chalcopyrite from Pyrite and Toxic Sand [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [7] 王斌. 从铁尾矿中回收钛的试验研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2015.
- Wang B. Experimental Study on Recovery of Titanium from Iron Tailings [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2015.
- [8] 武登. 内蒙某伊利石粘土矿的分级与利用 [D]. 西安: 西安科技大学, 2016.
- Wu D. Classification and Utilization of an Illite Clay Mine in Inner Mongolia [D]. Xi 'an: xi 'an University of Science and Technology, 2016.
- [9] 汪本高, 李丹妮. 乐山石英砂岩除铁提纯试验研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(3):24-27.
- Wang B G, li D D. Experimental Study on Iron Removal and Purification of Leshan Quartz Sandstone [J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2013 (3) : 24-27.
- [10] 郭文达, 朱一民, 王鹏, 等. 新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD-1 用于铁矿反浮选试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2016(3):22-25, 39.
- Guo W D, Zhu Y M, Wang P, et al. Experimental Study on the Application of a Novel Amide-based Carboxylic Acid Collector DWD-1 in Reverse Flotation of Iron Ore [J]. Mineral Protection and Utilization, 2016 (3) : 22-25, 39.

Study on the Process of Producing High-purity Quartz from a Quartz Sand Mine

Liu Zewei¹, Zou Xuan², Zhao Yang¹, Li Liyuan³

(1. Xinjiang Energy (Group) Jing Tuo Science and Technology Materials Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang, China; 2. Hebei Iron and Steel Group Mining Co., Ltd., Tangshan, Hebei, China; 3. Nanchang Vocational College, Nanchang, Jiangxi, China)

Abstract: A preliminary study on the purification process of quartz in Xinjiang region was carried out. After crushing and water quenching, the process of "coarse crushing-water quenching-intermediate crushing-fine crushing-magnetic separation-flotation-acid leaching" was adopted with quartz ore in a certain area of Xinjiang as the original ore. The magnetic induction intensity, pH value in flotation process, dosage of collector, leaching time of acid leaching, liquid-solid ratio and leaching temperature were tested in detail. The results show that after physical purification, such as magnetic separation and flotation, the raw ore with SiO₂ grade of 99.27% is purified under the conditions of leaching time of 4 hours, liquid-solid ratio of 2 to 1 and leaching temperature of 80 °C. Finally, high purity quartz sand with SiO₂ grade over 99.99% and total impurity content less than 75 μg/g can be obtained.

Keywords: High-purity quartz sand; Alkali metal; Flotation; Acid leaching