

宁夏中卫香山石英岩提纯试验研究

马春香 (宁夏回族自治区地质调查院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 石英砂是由含石英砂岩、石英岩或脉石英等硅石加工而成的, 是重要的工业矿物原料, 应用十分广泛, 可用于玻璃、陶瓷、化工、铸造等行业。石英砂经提取可获得高纯石英, 是 SiO_2 产业高端产品的物质基础, 广泛运用于光伏、电子信息和电光源等行业, 在新材料、新能源战略性新兴产业中具有重要地位和作用。

关键词: 石英岩; 提纯试验; 研究

本试验是以宁夏中卫市香山石英岩矿处石英矿的为原料, 在此矿区采集样品 1 件, 编号为: XSCS。样品经矿物学特征分析, 属于中粗粒石英岩状砂岩, 样品呈灰色, 块状构造。经化学成分分析结果见表 1。通过采集样品的矿物学组成和化学成分分析, 制定出提纯方案: 擦洗、高磁湿法洗磁、煅烧水淬、不同混合酸浸等工艺进行提纯试验。

1 试验

1.1 水洗脱泥试验

取粒度为 160 目 (0.095mm) 的样品进行第一步提纯试验, 编号为 001 样品称取 2 份, 每份 300g, 分别置于 1000mL 的聚四氟乙烯烧杯中, 加入 500mL 蒸馏水, 用聚四氟乙烯棒不断搅拌, 使轻质杂质和悬浮物杂质漂浮在表面, 澄清 4h 后, 将上层清液倒去, 除去一些轻质的有机杂质和悬浮物, 沉淀样品进行下一步试验。

1.2 研磨擦洗试验

研磨擦洗是来除去石英砂表面的薄膜 Fe_2O_3 , 粘结及泥性杂质矿物和进一步擦碎未成单体的矿物集合体, 再经过研磨擦洗可以达到对原料的初步提纯效果。将水洗脱泥后的 SiO_2 石矿用玛瑙研钵进行研磨, 设定矿浆浓度 60%, 擦洗时间 20min, 擦洗后用去离子水洗至中性, 烘干后, 将研磨擦洗的样品编号为 XSCS-1, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 2。

1.3 高磁湿法洗磁试验

磁洗是利用各种矿石或物料磁性差异, 在磁力作用下进行选别的过程, 是分离矿石中铁矿物或含铁磁性矿物的一种有效除铁法。一般而言, 硅石砂中的常见矿物里, 石英和长石属于非磁性矿物, 褐铁矿、赤铁矿、钛铁矿、黑云母、金红石, 电气石等矿物都属于弱磁性矿物, 将研磨擦洗后的样品, 用 12000 高斯强磁棒进行搅拌洗磁, 进一步去除矿浆中杂质, 至磁棒上无明显杂质后, 烘干样品。将磁洗的样品编号为 XSCS-2, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 3。

1.4 煅烧水淬试验

煅烧水淬后 Fe_2O_3 、Ni、Cr、Cu、 Al_2O_3 、 K_2O 等杂

质可以部分去除, 主要是因为铁质类杂质和表皮脏物在煅烧和水淬过程中得到了有效去除。将经磁洗试验后的样品烘干后, 转入耐高温瓷舟中, 放入 950℃ 的马弗炉中, 低温升起, 升至 950℃ 后加热 2h, 迅速取出, 将样品倒入盛有 800mL 蒸馏水水的聚四氟乙烯烧杯中淬火, 用聚四氟乙烯棒搅拌放置澄清, 弃去上清液, 烘干并编号为陈水 XSCS-3, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 4。

1.5 酸浸试验

将煅烧水淬后的 1 件样品分取称取 2 份, 每份 50g, 将其中一份研磨至 200 目后, 同时进行酸浸试验。酸浸是高纯石英砂提纯工艺中的重要工序之一, 无论是制备电光源用石英玻璃, 还是用于制备光伏以及半导体器件用的石英原料, 都必须采用的工序。在经历水洗脱泥、研磨擦洗、磁洗、煅烧水淬试验后, 石英砂矿石中大多数氧化物及杂质矿物已被去除, 但还有部分氧化物及杂质矿物处在晶界、微裂隙及晶体内, 去除有些困难, 因此采用酸浸, 以去除此类杂质。本次研究选取盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸、高氯酸等强酸, 按照不同浓度、不同组合进行试验。

酸浸 (王水 30%) 试验 (一): 将称取、研磨的所有样品放入聚四氟乙烯烧杯中, 每个样品加入 100mL 30% 王水进行酸浸, 在恒温 120℃ 下浸泡 6h, 然后用超纯水洗至中性, 烘干。处理后 160 目石英岩样品编号为 XSCS-4-1, 200 目石英岩样品编号为 XSCS-4-2, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 5、表 6。

混合酸 (20% HSO_4 +5% HF +1% HClO_4) 浸试验 (二): 每份样品加入 100mL 混合酸, 在恒温 120℃ 下浸泡 6h, 然后用超纯水洗至中性, 烘干。处理后 160 目石英岩样品编号为 XSCS-5-1, 200 目石英岩样品编号为 XSCS-5-2, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 7、表 8。

混合酸 (15% HCl +5% HNO_3 +5% HF +1% HClO_4) 浸试验 (三): 每份样品加入 100mL 混合酸, 在恒温 120℃ 下浸泡 6h, 然后用超纯水洗至中性, 烘干。处理后 160 目石英岩样品编号为 XSCS-6-1, 200 目石英岩样品编号

为 XSCS-6-2, 沉淀样品进行化学成分分析并进行下一步试验。试验结果如表 9、表 10。

2 结论

①该地区样品通过水洗脱泥、磁洗、煅烧水淬三步试验后, 就可以达到 2N ($\omega(\text{SiO}_2)=99.0\%$) 级石英砂, 这样就可以满足 2N ($\omega(\text{SiO}_2)=99.0\%$) 级要求的一些生产, 比如玻璃加工等; ②经过三次酸浸试验此样品可以提纯至 3N ($\omega(\text{SiO}_2)=99.9\%$) 级高纯石英粉; ③由于此石英岩样品, 存在鳞片状-粉尘状粘土矿物、鳞片状黑云母的固体包裹体, 因此, 四个石英岩样品提纯结束后,

主要存在的杂质以 Al_2O_3 和 Na_2O 为主; ④整个除杂过程中 Al_2O_3 杂质元素较难除去, 在后续研究中可以找出针对 Al_2O_3 难除杂质元素的方法, 大幅降低 Al_2O_3 杂质元素的存在。

参考文献:

- [1] 颜玲亚, 刘艳飞, 于海军, 陈军元, 焦丽香. 中国高纯石英资源开发利用现状及供需形势 [J]. 国土资源情报, 2020(10).
- [2] 庞庆乐, 沈建兴, 程传兵, 国洪晨, 孙晓, 李魏. 高纯石英的加工技术及应用 [J]. 江苏陶瓷, 2020(04).

表 1 石英岩原矿样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS | 97.60 | 11659.2 | 7102.5 | 1026.7 | 353.7 | 414.3 | 353.2 | 571.3 | 590.3 |

表 2 水洗脱泥、研磨擦洗试验后石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|--------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-1 | 97.74 | 11094.0 | 3877.5 | 1191.8 | 312.3 | 401.5 | 316.3 | 533.8 | 274.0 |

表 3 磁试验后石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|--------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-2 | 97.98 | 10011.2 | 2200 | 1121.5 | 303.7 | 440.1 | 305.1 | 309.9 | 234.3 |

表 4 煅烧水淬工艺处理后石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|--------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-3 | 99.00 | 6287.6 | 1657.6 | 702.4 | 231.6 | 336.0 | 216.7 | 328.7 | 126.69 |

表 5 第一次酸浸 (王水 30%) 试验处理后 160 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-4-1 | 99.25 | 5799.2 | 1191.6 | 230.0 | 203.1 | 271.1 | 175.7 | 289.0 | 103.3 |

表 6 第一次酸浸 (王水 30%) 工艺处理后 200 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-4-2 | 99.26 | 7440.8 | 1658.8 | 269.6 | 205.9 | 329.8 | 164.0 | 330.2 | 135.0 |

表 7 第二次混合酸浸 ($20\%\text{H}_2\text{SO}_4+5\%\text{HF}+1\%\text{HClO}_4$) 试验后 160 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-5-1 | 99.55 | 3091.2 | 351.6 | 94.1 | 106.2 | 62.0 | 149.7 | 145.7 | 57.9 |

表 8 第二次混合酸浸 ($20\%\text{H}_2\text{SO}_4+5\%\text{HF}+1\%\text{HClO}_4$) 试验后 200 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-5-1 | 99.55 | 3236.0 | 399.7 | 77.7 | 123.4 | 51.1 | 132.7 | 165.6 | 71.9 |

表 9 第三次混合酸浸 ($15\%\text{HCl}+5\%\text{HNO}_3+5\%\text{HF}+1\%\text{HClO}_4$) 试验后 160 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-6-1 | 99.92 | 257.1 | 35.9 | 67.5 | 57.0 | 43.7 | 124.5 | 44.5 | 22.7 |

表 10 第三次混合酸浸 ($15\%\text{HCl}+5\%\text{HNO}_3+5\%\text{HF}+1\%\text{HClO}_4$) 试验后 200 目石英岩样品分析结果

| 样品号 | $\omega(\text{SiO}_2)/10^{-2}$ | $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{TFe}_2\text{O}_3)/10^{-6}$ | $\omega(\text{CaO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{MgO})/10^{-6}$ | $\omega(\text{K}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{Na}_2\text{O})/10^{-6}$ | $\omega(\text{TiO}_2)/10^{-6}$ | $\omega(\text{MnO})/10^{-6}$ |
|----------|--------------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| XSCS-6-2 | 99.94 | 320.2 | 42.0 | 47.2 | 82.0 | 37.6 | 120.6 | 32.5 | 35.8 |