

# The Research Status of High Purity Quartz Purification Technology

Xiangyang Liu, Jiangan Ku, Jiaming Yang, Weixin Wu, Xianyang Liu

College of Zijin Mining Fuzhou University, Fuzhou Fujian  
Email: kkcc22@163.com

Received: Jun. 15<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jul. 4<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 7<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

This paper summarizes the research status of quartz physical purification of iron, aluminum impurity removal methods and chemical purification, introduces flotation separation mechanism of feldspar and quartz, as well as the advantages and disadvantages of inorganic acid treatment method using acids, proposes the directions of research on "fluorine-free and acid-free" flotation separation and microwave or ultrasound assisted acid leaching.

## Keywords

Template, Higher Purity Quartz, Iron Impurities, Feldspar, Flotation, Acid Treatment Method

---

## 高纯石英提纯技术研究现状

刘向阳, 库建刚, 杨佳明, 吴维新, 刘先阳

福州大学紫金矿业学院, 福建 福州  
Email: kkcc22@163.com

收稿日期: 2017年6月15日; 录用日期: 2017年7月4日; 发布日期: 2017年7月7日

---

## 摘要

本文对石英物理提纯中铁、铝杂质的脱除方法和化学提纯的研究现状进行了综述。介绍了长石和石英的浮选分离机理, 以及酸处理法中无机酸使用的优缺点。提出了无氟无酸浮选分离和微波或超声波辅助酸浸的研究方向。

## 关键词

高纯石英砂, 铁杂质, 长石, 浮选, 酸处理法

---

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

高纯石英砂一般是指  $\text{SiO}_2$  含量高于 99.99% 的石英砂, 是制备集成电路和石英玻璃的主要原料, 被广泛应用于航天、生物工程、电子、光纤和军工等高新技术领域, 据海关统计 2007 年我国从美国进口的高纯石英砂高达 3 万吨[1]。随着全球光纤通讯和半导体工业的飞速发展, 用于制备高纯石英砂的主要原料——天然水晶矿的资源逐渐趋向枯竭, 国外从上世纪 70 年代便开始研究用石英矿代替水晶的技术。石英矿的提纯一般采用物理或化学方法, 在工艺矿物学研究的基础上, 进行选矿提纯试验研究和化学提纯试验研究以获取高纯石英砂产品。本文主要介绍石英矿制备高纯石英砂的选矿和化学提纯试验研究现状。

## 2. 石英选矿提纯研究现状

通过选矿方法对石英矿进行提纯是成本较低的粗提纯方法。石英矿中的主要杂质矿物为长石、云母、绿泥石、粘土矿物和含铁杂质等, 而石英矿纯度的重要衡量标准是铁、铝的含量。因此, 石英矿选矿提纯以除去矿石中的铁、铝杂质为主。

### 2.1. 石英中含铁矿物的选别

铁在石英矿中的存在形式一般有六种[2]: ①以氧化铁薄膜形式附着于石英颗粒表面; ②以微细粒状赋存于粘土或高岭土化的长石; ③铁矿物(赤铁矿、磁铁矿、镜铁矿、钦铁矿等)或含铁矿物(云母、角闪石、石榴子石等); ④在石英颗粒内部呈浸染状或透镜状; ⑤以固溶体状态存在于石英晶体内部; ⑥破碎、磨矿过程会混入一定量的次生铁。对于不同赋存状态的铁杂质, 采用不同形式的选矿方法如擦洗、重选、磁选、浮选和酸浸。

对于以氧化铁薄膜形式附着于石英颗粒表面的铁杂质, 可以采用擦洗和酸洗的方法除去。擦洗分为机械擦洗和超声波擦洗, 机械擦洗因设备简单、成本较低而被广泛用于生产实践。张成强[3]等用含陶瓷球的 100L 六角擦洗机对某河流冲积含粘土质石英砂矿进行擦洗——分级试验, 结果表明,  $-0.1 \text{ mm}$  粒级铁杂质的回收率高达 96.87%, 铁杂质主要分布在  $-0.1 \text{ mm}$  粒级, 机械擦洗除铁效果较好。

对于铁矿物、含铁矿物、易泥化的含铁粘土或长石以及碎磨时混入的次生铁, 一般采用重选或磁选的方法去除。其中易泥化的含铁粘土或长石, 一般用脱泥的方法去除, 由于原矿中含铁长石或粘土的硬度低于石英, 使得含铁长石或粘土较易泥化, 铁杂质的品位随着粒度的减小而变大, 因此, 脱泥能有效地除去此类含铁矿物。对于密度较大的或有磁性的铁矿物和次生铁, 可用溜槽或磁选机去除。

对于在石英颗粒内部呈浸染状或透镜状存在的铁杂质, 一般用浮选的方法除去, 而某些含铁的非目的矿物如云母、角闪石和电气石等, 也可用浮选来除去。

对于以固溶体状态存在于石英晶体内部的铁杂质, 首先需要将石英晶体打开, 然后用酸浸的方法除去, 酸浸会在酸处理法中详述。

### 2.2. 石英中含铝矿物的选别

铝杂质在石英矿中以云母、黏土和长石等含铝矿物的形式存在, 对于黏土类矿物, 一般采用脱泥的方法去除; 对于长石类含铝矿石, 因长石是石英晶体中的  $\text{Si}^{4+}(\text{s})$  被  $\text{Al}^{3+}(\text{s})$  取代后混入  $\text{K}^+(\text{s})$ 、 $\text{Na}^+(\text{s})$  等金属阳离子而形成的架状硅酸盐类矿物, 所以长石与石英的物理性质相近, 重选和磁选很难将长石与石英

分离，浮选是两者分离最有效的方法。长石和石英的浮选方法分为氢氟酸法和无氟浮选法两类。

### 2.2.1. 氢氟酸法

氢氟酸法是长石和石英分离的传统方法，也是技术较为成熟，应用较为广泛的技术，是在  $\text{pH}=2\sim3$  时，向矿浆中加入适量的 HF 和阳离子捕收剂将长石优先浮出，达到长石与石英浮选分离目的的方法。戴强等[4]认为 HF 可以通过增加长石表面的电负性来活化长石，因为 HF 对 Si-O 键的破坏，使长石表面的  $\text{Al}^{3+}(\text{s})$  暴露，形成活化中心，而溶液中形成的  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  络离子与长石表面的  $\text{Al}^{3+}(\text{s})$ 、 $\text{Na}^+(\text{s})$  和  $\text{K}^+(\text{s})$  生成稳定的络合物，使长石表面带负电，便于阳离子捕收剂附着于长石表面，从而优先浮出长石。

目前，氢氟酸法在工业应用上效果也较好，曾经是长石和石英分离的主要工艺，但因 HF 有剧毒性，对环境的危害较大，现在已较少或禁止使用了，改用无氟浮选工艺。

### 2.2.2. 无氟浮选法

无氟浮选法是为改变有氟法对环境严重的危害而发展的工艺，有碱性浮石英法、中性浮长石法和酸性浮长石法三种，酸性法因较为成熟而被广泛用于工业上。

#### (1) 酸性浮长石法

酸性浮长石法是在  $\text{pH} = 2\sim3$  左右，用阴阳离子混合捕收剂优先浮出长石的方法。该法是由日本学者片柳昭发明的[5]，K.H.拉奥等[6]通过动电电位、电导率，表面张力和浮选试验等手段，研究阴阳离子混合捕收剂在长石和石英浮选体系中的作用，结果表明，阴阳离子混合捕收剂形成的络合物较单一捕收剂表面活性更强，且混合捕收剂中阳离子捕收剂更多时，浮选的回收率更高，反之，浮选受到抑制。

酸性浮长石法是主要的长石和石英浮选分离方法，程强等[7]通过对河北某长石矿进行阳离子捕收剂和阴阳离子混合捕收剂浮选效果对比试验，研究结果表明，单独使用阳离子捕收剂时，长石的回收率仅为 40.9%；而使用混合捕收剂，在十二胺与 PS 的比值为 6 时，钾元素的回收率高达 82.15%。

#### (2) 中性浮长石法

中性浮长石法是在中性介质中，以六偏磷酸钠为抑制剂，以阴阳离子混合捕收剂优先浮选长石的方法。该法是由刘亚川于 20 世纪 90 年代提出的，刘亚川等[8]通过红外光谱分析其浮选机理发现，由于石英和长石的零电点相近，在中性介质中，十二胺捕收剂吸附在石英和长石表面的方式是相同的，主要是静电吸附，不存在化学吸附；浮选试验证实单一的阳离子捕收剂如胺类捕收剂对长石和石英并没有选择性，只能将长石和石英同时浮起，同时阴离子捕收剂如油酸根离子也可以在这两种矿物表面发生吸附，但是吸附方式却不尽相同。尽管石英表面荷负电，但是局部正电区会与油酸根离子发生并不稳定的静电吸附，在加入如六偏磷酸钠作为抑制剂时，会使石英表面的油酸根离子解吸，并吸附于石英表面使其亲水，阻止阳离子捕收剂如十二胺的吸附。而吸附于长石表面的阴离子捕收剂如油酸根离子较静电吸附多了化学吸附，因长石表面的  $\text{Al}^{3+}(\text{s})$  与油酸根离子反应形成油酸铝，六偏磷酸钠并不能将其解吸，且长石表面  $\text{Al}^{3+}(\text{s})$  的含量不高，化学吸附形成的油酸铝含量不多，长石的疏水性不够，并不利于长石的大量浮起，此时加入的阳离子捕收剂会被长石表面的油酸根离子吸附而使长石的可浮性优于被六偏磷酸钠抑制的石英，从而实现长石和石英浮选分离。

中性浮长石法自发明以来已有很多学者展开浮选试验研究，邱杨率等[9]在无氟无酸的中性条件下，对河南某地长石矿进行浮选试验，结果表明，在阴阳离子捕收剂之比为 7，混合离子捕收剂的用量为 3.84 kg/t，六偏磷酸钠作为抑制剂用量为 720 g/t 时，浮选得到  $\text{K}_2\text{O}$  含量为 14.68%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 15.88% 的长石精矿。

#### (3) 碱性浮石英法

碱性浮石英法是在  $\text{pH} = 11\sim12$  时，以碱土金属离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等作为活化剂，用烷基磺酸盐优先

浮选出石英的方法。通过测试碱性浮长石体系中长石表面的 $\zeta$ 电位以及 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附,表明长石受到抑制;在加入1-十二烷醇这种非离子表面活性剂时,石英回收率上升明显,通过测试表面张力分析其机理得出,表面活性剂在磺酸盐和金属阳离子形成的中性络合物半胶束吸附于石英表面过程中起到促进剂的作用,并在采用长链烷基磺酸时,起分散剂作用[10]。

### 3. 石英化学提纯研究现状

石英砂经磁选、浮选等常规选矿方法提纯后,石英砂精矿中 $\text{SiO}_2$ 的含量一般在99.95%左右,并不能满足高纯石英砂 $\text{SiO}_2$ 含量高于99.99%的要求,且常规选矿方法不能除去石英晶体中的Fe、Al等杂质,所以普通石英砂制备高纯石英砂必须用到化学方法。

化学提纯包括气态氯化氢处理法、盐处理法、酸处理法和碱处理法等,相较于常规选矿方法,存在成本高,操作复杂等缺点,但是超高纯石英砂的制备必须用到化学提纯。相对于其他提纯方法,酸处理法被认为是最成熟、有效的方法。

#### 3.1. 酸处理法

酸处理法是利用石英不溶于绝大部分无机酸的特点,用一种酸或多种酸混合,在一定温度、溶解石英中的杂质,从而提纯石英砂的方法,其中各种稀酸如稀HCl、稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、稀 $\text{HNO}_3$ 对Fe、Al杂质的除去效果明显,而较浓的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、王水和HF则可以去除Ti和Cr[11]。

目前已有许多学者对利用酸处理法制备高纯石英砂进行试验研究。袁学友等[12]通过对安徽霍山地区脉石英矿采用煅烧—水萃—浮选—酸洗—乙醇—去离子水洗工艺制备高纯石英砂,其中酸洗采用质量分数为20%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、18%的HCl、10%的 $\text{HNO}_3$ 和5%的HF混合酸,在固液比为50%,温度为 $50^\circ\text{C}$ 时搅拌浸出1h。最终得到 $\text{SiO}_2$ 含量达99.99%以上,K、Na的含量低于1.5 g/t,Al的含量低于13 g/t,达到高纯石英砂质量标准。

#### 3.2. 盐处理法

盐处理法是将适量的碱金属盐酸盐或硝酸盐混入石英砂中,在高温下煅烧,使石英砂中的Fe、Ti等杂质转化为可溶性的盐酸盐或硝酸盐,再通过水洗或酸洗来溶解含有Fe、Ti等杂质的盐类,从而达到提纯制备高纯石英砂的目的。

#### 3.3. 其他化学提纯法

碱处理法和气态氯化氢处理法相对于酸处理法和盐处理法较少用到。碱处理法是利用NaOH和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 对石英的侵蚀作用使不溶性有价金属转化为可溶性钠盐,达到提纯的目的。但在碱性条件下石英也会部分溶解,从而消耗大量的碱。气态氯化氢处理法时利用高浓度 $\text{Cl}_2$ 或HCl和 $\text{O}_2$ 混合气体,使石英晶体中的气液包裹体从颗粒内部扩散出去,并在高温下与 $\text{Cl}_2$ 反应,生成可溶性的氯化物,便于水洗除去,从而达到提纯的目的。此法有利于去除石英砂中的气液包裹体,但存在对设备要求较高等缺点[13]。

### 4. 石英提纯研究新方向

在石英提纯试验中,学者主要从试验条件和试验药剂两个新方向展开研究。雷绍民[7]对经过三段反浮选提纯后的石英精矿进行热压浸出试验,结果表明,热压浸出技术对包裹于石英集合体中的长石、云母等具有明显的浸出作用,所得石英精矿中 $\text{SiO}_2$ 含量由99.984%提高到99.994%,金属元素的总去除率由41.75%提高到77.10%,达到高纯石英砂质量要求。杜飞虎等[14]通过对石英砂进行草酸除铁试验,结果表明,在反应温度为 $95^\circ\text{C}$ 、搅拌速度为500 r/min、超声功率为150 W、草酸浓度为4 g/L下反应30 min,

石英砂中有 75.4%的铁被浸出, 与传统的搅拌方法相比浸出过程明显加快, 浸出酸浓度显著降低, 去除效率大大增加。张智臻等[11]通过对超声波处理过的石英砂进行  $\text{H}_3\text{PO}_4$  除铁试验研究, 结果表明,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  在较低溶度时, 石英砂中铁的浸出率达 77.1%, 高于同浓度下  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  甚至  $\text{HF}$  的 30%~40%, 同时浸出时间也相对较短, 效率更高, 工艺更简单, 对目标产品腐蚀更小。

## 5. 结语

石英矿制备高纯石英砂以除去铁杂质和铝杂质为主。选矿提纯时铁杂质的除去方法主要是重选和磁选; 铝杂质的除去主要是脱泥和浮选, 其中长石和石英浮选分离经历了从有氟有酸到无氟无酸的发展过程, 目前以酸性浮长石法在工业上的应用最为广泛、成熟, 但这一工艺需在强酸下进行, 操作不便且易腐蚀设备, 因此无氟无酸法的工业应用将成为新的发展方向, 其中阴阳离子捕收剂的选择则是研究的热点。化学提纯以酸处理法为主, 多选用一种或多种无机酸, 虽然对杂质的去除率较高, 但存在价格昂贵, 对设备要求较高, 容易二次污染等缺点, 而草酸具有环境友好, 综合能力和还原能力强等特点, 被认为是一种具有前景的新试剂, 也有学者认为磷酸同样具有研究前景, 但是两种酸在试验过程中都需要超声波或微波的辅助, 且均处于实验室阶段。因此, 超声波或微波的工业应用有待进一步的研究。

## 基金项目

国家自然科学基金(51674091); 福州大学本科生科研训练计划项目(21136)。

## 参考文献 (References)

- [1] 申保磊, 郑水林, 张殿潮. 高纯石英砂发展现状与趋势[C]. 2014 年中国非金属矿科技与市场交流大会暨第七届中国白色工业矿物展贸大会. 2014: 4-6.
- [2] 潘兆稽. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 145-147.
- [3] 张成强, 李洪潮, 张红新. 某石英砂选矿提纯试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2014(1): 14-17.
- [4] 戴强, 唐甲莹. 石英-长石浮选分离的进展[J]. 非金属矿, 1996(2): 16-18.
- [5] 王栋知, 张强. 石英和长石的浮选分离研究—无氟浮选工艺研究之一[J]. 国外金属矿选矿, 1983(2): 30-39.
- [6] K.H.拉奥, 孙宝歧. 阴/阳离子混合捕收剂的溶液化学及长石与石英的浮选分离[J]. 国外金属矿选矿, 1994(10): 36-45.
- [7] 程强, 任瑞晨, 李彩霞, 等. 钾钠长石与石英无氟浮选分离工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(3): 398-400.
- [8] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 十二胺盐酸盐在长石石英表面的吸附机理及 pH 值对吸附的影响[J]. 中国矿业, 1992(2): 89-93.
- [9] 邱杨率, 张凌燕, 宋昱晗, 等. 长石与石英无氟无酸浮选分离研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 47-51.
- [10] 黄雯. 长石与石英浮选分离试验研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 42-53.
- [11] Zhang, Z., Li, J., Li, X., et al. (2012) High Efficiency Iron Removal from Quartz Sand Using Phosphoric Acid. *International Journal of Mineral Processing*, **114-117**, 30-34.
- [12] 袁学友, 吴小文, 杜高翔, 等. 脉石英矿制备高纯石英砂工艺的试验研究[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(1).
- [13] 刘闯, 邱永泉, 杜建中, 等. 石英砾石碱溶蚀法研制高纯石英砂[J]. 资源调查与环境, 2006, 27(4): 286-289.
- [14] Du, F., Li, J., Li, X., et al. (2011) Improvement of Iron Removal from Silica sand Using Ultrasound-Assisted Oxalic Acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 389-393.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[me@hanspub.org](mailto:me@hanspub.org)