© В.А. Исаев, 2006

УДК 548.3 + 549.514.51

В.А. Исаев

СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ

ЧАСТЬ I. ОБЗОР И АНАЛИЗ ТРАДИЦИОННЫХ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ КВАРЦА ОТ СТРУКТУРНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Введение

Принципиальным и важнейшим фактором, объективно отражающим технологический предел достижения чистоты кварцевых концентратов, является невозможность с помощью традиционных способов пол-ного удаления газово-жидких включений и структурных примесей Al, Ti, Li, Na, Mg и некоторых других элементов.

Важнейшим направлением в отечественной кварцевой отрасли в настоящее время является поиск новых нетрадиционных способов переработки природного кварцевого сырья, обеспечивающих при высокой производительности заданную чистоту концентратов, для производства кварцевого стекла полупроводникового качества. В первой части настоящей работы анализируются проблема глубокой очистки природного кварца от структурных примесей и используемые для этой цели в промышленности соответствующие процессы и технологии.

1. Состав и содержание структурных примесей в природном кварце.

Получение высокочистых кварцевых концентратов в значительной степени определяется возможностями технологических процессов обеспечить удаление структурных примесей из обогащаемого кварца. Если степень очистки кварца от механических примесей - сопутствующих минералов и их сростков с агрегатами кварца – с использованием современных методов гравитации, электрической и магнитной сепарации и флотации теоретически может быть доведена до 100 %, то удаление структурных примесей возможно лишь в определенной (как правило, очень незначительной) степени на подготовительных стадиях терморазупрочнения и в процессах химического обогащения. Различного рода сепарация, а также флотация и гравитация никоим образом не влияют на изменение содержания примесей, входящих в кристаллическую решетку кварца. *Высокая концентрация структурных примесей и дислокаций в кварце не позволяет использовать его в пьезоакустических устройствах, в стабилизаторах частоты, при изготовлении оптоволоконных кабелей, иллюминаторов космических аппаратов* [1]. Учитывая, что на современном этапе определены очень высокие требования к кварцевым концентратам*, согласно которым суммарное содержание примесей в сортах КГО-4, 5, 6, 7, 8 должно составлять не более 16,75; 12,6; 11,45; 4,44; 1,43 ppm соответственно, необходим «*научно-технический рывок в технологии переработки кварцевого сырья*» [2].

* ТУ 5726-002-11496665-97

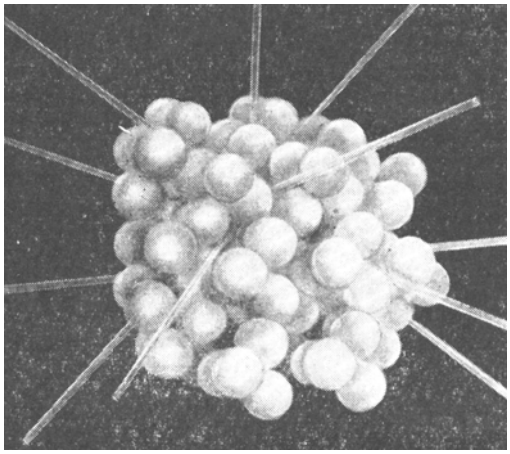
Прежде всего, необходимо уточнить, какие примеси в кварце называют *структурными*. Несмотря на очевидность этого термина для большинства специалистов, в научной литературе нередко встречаются разночтения по этому вопросу. Мы будем называть *структурными* такие примеси, которые образуют твердые растворы замещения или внедрения в структуре кварца. К основным химическим элементам, способным образовывать твердые растворы в структуре кварца, как правило, относят Na, Ca, Mg, Al, Ge, Ti, Cu, Mn, Fe. Кроме того, литературные источники квалифицируют целый ряд второстепенных примесей, захватываемых при росте кристаллов кварца – B, K, Ba, Pb, Sr, Cr, V, Li [3].

Считается, что способы внедрения примесей в структуру кварца различны. Одни чужеродные ионы способны входить в структуры высокотемпературной модификации, другие – при более низких температурах. Некоторые одновалентные ионы (Li, Na), а также двухвалентные ионы могут находиться в структурных каналах кварца, радиус которых равен ~ 1Å, а другие, как Ge и Al, могут замещать кремний в структуре. С достаточно высокой вероятностью твердые растворы замещения могут образовывать также и четырехвалентные ионы Mn, Ti, S и Se. В.П. Прянишников к структурным примесям в кварце относит также фосфор и мышьяк [4]. Для объективности и полноты информации не забудем и о вполне вероятном вхождении в твердый раствор природного кварца гидроксильных групп (OH). С целью унификации терминов, используемых в литературе для установления форм вхождения структурных примесей в кристаллическую решетку кварца, мы все виды включений, не относящихся к замещению, будем называть *включениями внедрения.* К ним отнесем примеси, занимающие интерстициальное положение, а также примеси, находящиеся в так называемых структурных каналах [1, 3, 5].

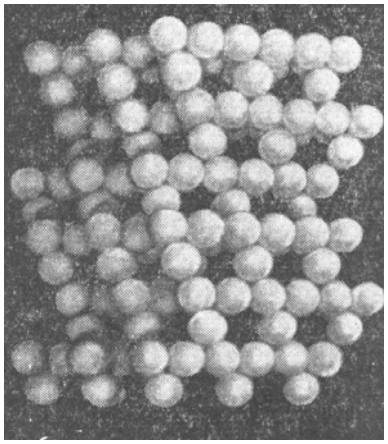
Структурные каналы в кварце имеют размеры порядка 1 Å, хотя некоторые специалисты отмечают, что эти размеры находятся в пределах 1-2 Å . По существу размер структурных каналов имеет важное значение в технологическом процессе терморазупрочнения кварца при T ~ 800 K, когда достигается структурное превращение $\alpha \rightarrow \beta$-кварц. В этом случае мы имеем дело с возможностью воздействовать на поведение структурных примесей, занимающих изоморфное или интерстициальное положение в структуре кварца и, понятно, что, добиваясь структурного превращения $\alpha \rightarrow \beta$-кварц при нагреве и затем $\beta \rightarrow \alpha$-кварц при охлаждении, по существу влияем на подвижность примесей и их вероятностный вынос к границам дефектов. На заключительной стадии химического обогащения положительная роль терморазупрочнения кварца скажется в эффекте его химической очистки.

В сравнении с кварцем кристобалит имеет более «рыхлую» структуру и его структурные каналы заметно превосходят структурные каналы кварца и составляют ~ 2-3 Å. На рис. 1 представлены структуры кварца и кристобалита, на которых явно выделяются структурные пустоты, и сравнение которых, безусловно, говорит в пользу последнего.

В теоретическом анализе поставленной задачи основным объективным критерием является сопоставимость ионных радиусов элементов – претендентов на роль структурных примесей с ионными радиусами крем-ния и кислорода, а также размерами пустот в структуре кварце («структурных каналов»). С целью установления приоритетов среди перечисленных элементов приведем общепри-



а)



б)

Рис. 1. Структуры α-кварца и α-кристобалита в виде плотнейшей упаковки атомов кислорода: *а)* структура кварца (по Вендену), показаны направления каналов; б) структура кристобалита (по Флёрке)

нятые значения атомных и ионных радиусов (по Н.В. Белову и Г.Б. Бокию, [6]) (табл. 1).

Сформировавшееся к настоящему времени мнение о том, что главными структурными примесями в кварце являются Al, Ti, Li и Na, основано, прежде всего, на их сравнительно высоком содержании в различных природных разновидностях, а также на безусловной близости атомных радиусов (для Al и Ti) в сравнении с Si или ионных радиусов (для Li и Na) в сравнении соответственно с размерами структурных каналов. Действительно, практически все значимые элементы-примеси в кварце, т.е. определяющие его чистоту, входят в число восьми элементов, составляющих около 99 % общей массы земной коры (табл. 2) [7].

В вопросах изучения состава и содержания структурных примесей в кварце наиболее принципиальной является задача по их идентификации. Чаще всего специалистами геологического и технологического направления используются результаты химического и спектрохимического анализов, выполненных на тщательно отобранном материале, предварительно очищенном от механических включений. Безусловно, такой подход не может привести к объективной количественной оценке структурных примесей и может иметь высокую погрешность в конечном результате. Другими словами, подобным методом возможно установление только валового состава, т.е. суммы всех оставшихся примесных элементов после предварительной глубокой очистки исходных проб кварцевого сырья. Известны также приемы качественного определения наличия структурных примесей в кварце, основанные на способности исследуемого материала принимать окраску при γ-облучении или термическом воздействии. При γ-облучении возникает черная окраска

Таблица 1

Атомные и ионные радиусы химических элементов, способных образовывать твердые растворы в структуре кварца

Химический элемент	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å
Li	1,55	1^+ 0,68
B	0,91	3^+ 0,20
O		**2^- 1,36**
Na	1,89	1^+ 0,98
Mg	1,60	2^+ 0,74
Al	1,43	3^+ 0,57
Si	**1,34**	**4^+ 0,39**
P	1,30	5^+ 0,35
		3^- 1,86
S		2^- 1,82
		6^+ 0,29
K	2,36	1^+ 1,33
Ca	1,97	2^+ 1,04
Sc	1,64	3^+ 0,83
Ti	1,46	2^+ 0,78
		3^+ 0,69
		4^+ 0,64
V	1,34	2^+ 0,72
		3^+ 0,67
		4^+ 0,61
		5^+ 0,40
Cr	1,27	2^+ 0,83
		3^+ 0,64
		6^+ 0,35
Mn	1,30	2^+ 0,91
		3^+ 0,70
		4^+ 0,52
		7^+ 0,46
Fe	1,26	2^+ 0,80
		3^+ 0,67
Co	1,25	2^+ 0,78
		3^+ 0,64
Ni	1,24	2^+ 0,74
Cu	1,28	1^+ 0,98
		3^+ 0,80
Zn	1,39	2^+ 0,83
Ge	1,39	2^+ 0,65
		4^+ 0,44
As	1,48	5^+ 0,47
		3^- 1,91
Sr	2,15	2^+ 1,20
Ba	2,21	2^+ 1,38

на участках кристаллов, пораженных примесями, а при термическом воздействии – голубая. Установлено, что структурные примеси характеризуются

Таблица 2

Химические элементы, наиболее распространенные в земной коре

Химический элемент	Вес. %	Атомн. %	Радиус, Å	Объемн. %
O	46.60	62.55	1.40	93.77
Si	27.72	21.22	0.42	0.86
Al	8.13	6.47	0.51	0.47
Fe	5.00	1.92	0.74	0.43
Mg	2.09	1.84	0.66	0.29
Ca	3.63	1.94	0.99	1.03
Na	2.83	2.64	0.97	1.32
K	2.59	1.42	1.33	1.83

Примечание: Распространенность в земной коре других элементов, относящихся к основным технологическим примесям в кварце, составляет, в частности, для Ti (0.44%), Mn (0.10%), Cr (0.031%)

избирательным распределением, концентрируясь в основном по граням дипирамиды основного положительного и отрицательного ромбоэдров [3].

Известно также, что наличие структурных примесей в кварце неизбежно сказывается на изменении параметров его элементарной ячейки и температуры полиморфного превращения [5, 8, 9]. В частности, установлено, что присутствие Ge в решетке кварца повышает температуру инверсии ($\alpha \rightarrow \beta$), а присутствие Al и Li понижает ее [9, с. 175]. Однако использование рентгенографического и термографического анализа для идентификации структурных примесей носит чисто научный характер и практического применения не имеет.

К методам, нашедшим конкретное приложение для определения содержания изоморфных примесей в кварце, следует отнести метод ЭПР-спектроскопии, который позволяет достаточно эффективно идентифицировать в кварцевом сырье различных типов Al, Ti, Ge при их замещении ионов кремния в структуре кварца. Порог обнаружения Al методом ЭПР составляет 1 ppm, Ti – 0,1 ppm и Ge – 0,01 ppm, при этом воспроизводимость измерений содержаний указанных примесей составляет 10-15 % (отн.) [10]. Определение содержания изоморфных примесей в кварце методом ЭПР проводится на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров. Эти центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесями Al, Ti, Ge ионов кремния в структуре кварца. Ион Al^{3+} образует тетраэдрические связи с тремя ионами кислорода и оставляет нескомпенсированной связь с четвертым ионом O^-. Избыточный отрицательный заряд такого тетраэдра компенсируется, как правило, ионами Li^+ или Na^+. При радиационном облучении кварца несвязанный с алюминием ион O^- захватывает «дырку» и образует парамагнитный центр Al^- O^-, а одновалентный ион Li^+ или Na^+ отходит от парамагнитного Al^- O^- - центра к другому дефекту.

Четырехвалентные ионы Ti^{4+} и Ge^{4+} образуют связи со всеми четырьмя ионами O^- кремнекислородного тетраэдра. Однако из-за сильной экранировки ядер Ti и Ge по сравнению с ядрами Si эти ионы при γ-облучении захватывают электроны. Компенсация избыточного отрицательного заряда осуществляется

ионами Li^+, Na^+ или H^+. В зависимости от типа компенсатора в кварце наблюдаются различные виды Ti и Ge-центров. Из Ti-центров в природном кварце наиболее распространены A–Ti–Li – центры, значительно реже встречаются центры A–Ti–H. Основной вид Ge-центров в природном кварце – дефекты Ge; их концентрации, как правило, составляют свыше 80% общей концентрации парамагнитных дефектов, связанных с изоморфным Ge.

Результаты последних исследований ЭПР-спектроскопии в оценке качества кварцевого сырья показывают, что для структурного Al сигнал ЭПР полностью соответствует его концентрации, а для Ti- и Ge-центров сигнал ЭПР отвечает лишь 75 % содержания этих структурных примесей [11].

Изоморфное вхождение Ge в структуру кварца впервые было доказано Goldschmidt и Peters в 1933 г. [12], которое впоследствии неоднократно подтверждалось для природного кварца гидротермального и магматического генезиса. В свою очередь, по данным A.J. Cohen и E.S. Hodge [13] германий, благодаря его подобию кремнию, легко изоморфно замещает последний независимо от всех типов зонального роста и приводит к тому, что Al входит в структуру кварца как в регулярные, так и в межузельные позиции.

Относительно механизмов вхождения других важных элементов-включений в кварце, относящихся к структурным примесям, отметим работу H.U. Bambauer с соавторами [14], установивших, что при малых концентрациях или при отсутствии титана и германия в качестве компенсирующих катионов выступает литий, водород и натрий. Здесь следует отметить, что, несмотря на очевидное превосходство Na и H перед Li по степени распространенности в земной коре, последний преобладает в качестве структурной примеси в кварце над всеми компенсирующими катионами.

По результатам исследований взаимодействия лития и алюминия в присутствии других ионов в гидротермальных растворах, описанных L. Young [15], литий не только не ограничивает захват алюминия из чрезвычайно богатых алюминием и содержащих германий растворов, но и сам входит в структуру кварца в количестве, большем, чем это требуется для зарядовой компенсации Ge^{4+}. Т.е. избыточное присутствие лития может указывать на наличие германия в кварце.

Содержание чисто структурных примесей в природном кварце может колебаться в довольно значительных пределах. Например, усредненные данные анализа гранулированного кварца Кыштымского месторождения (жилы: 175, 170, 35, 56, 95, 16, 101, Беркутинская) по семи элементам (Fe, Al, Mg, Ti, Ca, Cu, Mn) показывают, что сумма структурных примесей колеблется от 12,8 до 37,6 ppm [3]. При этом на долю алюминия приходится больше половины суммы всех примесей. В некоторых работах отмечается, что концентрация структурного алюминия в природном кварце различных типов колеблется в пределах от 2 до 500 ppm [11].

По результатам ЭПР-спектроско-пии кварца золоторудных месторождений средние значения концентрации Al и Ge составляют для золото-кварцевой малосульфидной формации 51,3 и 0,06 ppm соответственно, для золото-редкометальной формации – 113,8 и 0,23 ppm, для золото-серебряной формации – 107,6 и 0,04 ppm, для полигенной золото-серебро-полиметаллической формации – 97,5 и 0,04 ppm [1].

Для Li и Na, радиусы одновалентных ионов которых (0,68 и 0,98 Å соответственно) сравнимы с размерами структурных каналов, характерно вхождение в решетку кварца одновременно с Al для компенсации одной валентности. Это явление зарядовой компенсации гетеровалентного замещения $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ длительное время носило характер исследовательских предположений пока не получило своего подтверждения при проведении прямых экспериментальных исследований. Кощугом Д.Г. установлено, что введение в гидротермальный раствор LiCl приводит к резкому увеличению концентрации структурной примеси Al в кварце, особенно, в нейтральной и кислой областях, т.е. возрастание концентрации Al в кварце происходит только при одновременном наличии в системе Al и Li [1]. В этой же работе отмечается, что хотя замещение $Ge^{4+} \rightarrow Si^{4+}$ не требует компенсации заряда, тем не менее, введение LiCl в систему стабилизирует положение Ge в структуре кварца и его концентрация после перекристаллизации практически равна исходной.

Что касается роли натрия, то по результатам исследований H.U. Bambauer, H. Konno, A. Kats его содержание значимо не коррелирует с содержанием алюминия в кварце, т. е. натрий не является обычным компенсатором заряда.

Несмотря на многочисленные попытки исследователей установить закономерности вхождения в кристаллическую решетку кварца основных примесей, до сих пор остается неясным значительное превышение над необходимым для компенсации содержания структурного лития в природном гидротермальном кварце.

Исследованиями Каменцева И.Е. [16] установлено, что кварц магмати-ческого генезиса имеет минимальное количество структурной примеси алюминия (0,01 %) и отличается от гидротермального кварца (среднее содержание около 0,018 %). Замещение кремния алюминием в структуре кварца приводит к увеличению параметра c, а вхождение одно-двухвалентных ионов, которые занимают положение в структурных каналах кварца – к увеличению параметра ***a***. И.Е. Каменцев [5] отмечает также, что если параметр ***c*** изменяется в большей степени, чем параметр ***a***, то это связано с вхождением неэквивалентного количества алюминия по отношению к одновалентным и двухвалентным ионам. Весьма спорным следует считать заключение И.Е. Каменцева об отсутствии взаимосвязи параметров элементарной ячейки кварца с содержанием газово-жидких включений. Можно полагать, что такой вывод сделан на основании лишь специфических объектов, которые не отличались аномальным содержанием ГЖВ.

Относительно механизма изменения параметров элементарной ячейки кварца в связи с изоморфным вхождением примесей имеет смысл связать эти характеристики с кристаллохимическими особенностями структур без примесей и включающими элементы-примеси. Еще в 1976 г. Н.В. Беловым было замечено: *…неожиданное решение (или подход к нему) получается в вопросе об алюминии в стекле. Несомненно, что в нем весь алюминий находится в тетраэдрах, но эти тетраэдры, их ребра значительно (на 10-12%) длиннее, чем у Si-тетраэдров* [17]. С учетом того, что за последние 20 лет весьма плодотворно развивается прикладная сторона энергетической кристаллохимии, можно рассчитывать на успешное решение задач, связанных с теоретическим обоснованием закономерностей вхождения структурных примесей в кристаллическую решетку кварца и его модификаций.

Отметим также, что по данным Кузнецова С.К. [18, с. 184] в ряде случаев содержание структурных элементов-примесей: Al, Ge, Na, Li для молочно-белого кварца месторождений Приполярного Урала ниже, чем в горном хрустале.

Определенный интерес может представлять экспериментально установленный факт присутствия в кварце примеси β-фазы, не связанной с температурными условиями минералообразования, что обусловлено низким содержанием в кварце примеси Al. При этом механизм реализации процесса образования β-фазы в кварце – диффузионный, а за ее стабилизацию отвечает структурный Ge [19]. Установленные в [19] закономерности, а также ранее выполненные исследования [20], согласно которым предполагается, что изоморфные примеси в кварце могут являться стоком для образующихся при отжиге дефектов и, соответственно, препятствовать перестройке кристаллической структуры, могут быть взяты на вооружение при обосновании механизмов процесса превращения α-кварц → β-кристобалит для различных генетических типов кварцевого сырья, отличающихся содержанием структурных примесей.

2. Анализ эффективности традиционных процессов подготовки и переработки кварца

Получение кварцевых концентратов из природного кварца в мировой практике в принципе происходит по сравнимым схемам подготовки и последующего обогащения. Однако в зависимости от типа исходного сырья, его качества, а также технологического потенциала производителя эти схемы могут существенно отличаться. Целый ряд различий относятся к процессам доводки конечных продуктов и в основном связаны с режимами и условиями процессов магнитной и электростатической сепарации, флотации, гравитации. Наконец, все процессы химического обогащения, используемые уже для глубокой и сверхглубокой очистки кварцевой крупки, несмотря на общеизвестные подходы и ассортимент необходимых для этих целей реагентов, доподлинно ведомы лишь технологам конкретных предприятий и, как правило, входят в разряд их «ноу-хау».

По существу все процессы подготовки и обогащения кварца обусловлены его геологическими элементами неоднородности, которые в свою очередь определяются тремя разновидностями примесей: твердые минеральные включения, газово-жидкие включения и структурные примеси.

Достаточно типичная схема подготовки молочно-белого кварца [21] включает следующие технологические операции:

- дробление до 100 мм в щековых дробилках, промывку в скруббер-бутаре с размером отверстий в перфорированной части 5 мм (расход воды 2-3 $м^3$/т);
- грохочение класса -100+5 мм по зерну 80 мм (куски кварца крупностью -100+80 мм используют в качестве мелющих тел при рудно-галечном измельчении);
- грохочение класса -80+5 мм по зерну 50 мм;
- дробление класса -80+50 мм до 50 мм;
- грохочение класса -50+0 мм по 20 мм;
- раздельное обогащение сортировкой классов -50+20 мм и -20+0 мм;
- грохочение класса -20+0 мм по зерну 10 и 5 мм;
- классификация класса -5+0 мм по зерну 1 мм;
- складирование класса -5+1 мм;

- раздельный нагрев классов -50+20 мм и -20+5 мм при температуре 900°С (продолжительность нагрева 35-40 мин);
- охлаждение в проточной воде (расход 6 $м^3$/т);
- рудно-галечное измельчение;
- гидравлическая классификация по классу 0,1 (0,08 мм);
- грохочение песков по классу 0,4 мм;
- сгущение

Подготовленный по такой схеме материал крупностью -0,4+0,1 (0,08) мм далее направляется на обогащение.

Одним из принципиально важных процессов в схеме подготовки кварца является термодробление, т.е. предварительный нагрев сырья различных классов крупности выше точки полиморфного превращения кварца с последующим резким охлаждением в камере с проточной водой. В результате такой термической подготовки прочность на сжатие жильного кварца снижается в 10 и более раз, а его измельчаемость, определяемая по классу –0.4 мм, возрастает втрое [22]. Механизм терморазупрочнения кварца заключается в неравномерности расширения минерала по различным кристаллографическим направлениям. В точке инверсии $\alpha \rightarrow \beta$-кварц (573°С) происходит резкое увеличение объема зерна примерно на 0.6%. Возникающие при анизотропном изменении объема кварца напряжения вызывают его растрескивание и снижение механической прочности. Максимальный эффект термического разупрочнения кварца достигается при тепловом ударе, т.е. при резком охлаждении, когда скорость изменения температуры больше 1 К/мин. Резкое охлаждение приводит к сжатию минералов в поверхностной зоне, в результате чего поверхностный слой, подобно обручу, сжимает внутренний объем куска, сам при этом растягиваясь. Так как внешняя зона куска находится под действием растягивающих напряжений, то микротрещины быстро удлиняются. В этом процессе обращает на себя внимание автокаталитическое корродирующее действие воды, способствующее развитию микротрещинноватости:

$$– Si – O – Si – + OH^- \rightarrow – Si – OH + – Si – O^-;$$

$$– Si – O^- + H_2O \rightarrow – Si – OH + OH^-$$

В результате термодробления не только снижается прочность кварца, но и происходит частичное вскрытие ГЖВ. Показатели подготовки кварцевой крупки различными способами по данным Ревнивцева В.И. и др. [22] приведены в табл. 3. Анализ приведенных в таблице данных показывает, что практически по всем технологическим показателям операция терморазупрочнения кварца эффективнее, чем традиционные способы. Единственным недостатком способа, основанного на терморазупрочнении кварца, следует признать увеличение выхода труднорастворимых форм соединений из-за частичной или полной дегидратации и термической диссоциации первичных оксидов, гидроксидов и карбонатов. Однако отметим, что последнее обстоятельство наиболее существенно для ожелезненных и (или) карбонатизированных кварцевых агрегатов, т.е. содержащих заметные количества гетита (α-FeOOH) и лепидокрокита (γ-FeOOH), кальцита, доломита, которые в интервале температур 700 - 1000°С переходят в простые оксиды (α-Fe_2O_3, γ- Fe_2O_3, CaO, MgO), практически нерастворяющиеся при действующих режимах кислотной обработки кварцевой крупки.

Таблица 3

Показатели подготовки кварцевой крупки различными способами

Показатель	Дробление и измельчение в валковых дробилках	Измельчение в шаровых мельницах металлическими шарами	Дробление и измельчение в электро-гидравлических дробилках	Термическое разупрочнение и рудногалечное самоизмельчение
Выход класса -0.4 + 0.1 мм	64.36	70	73	77.21
Степень раскрытия минералов, %	81.14	83.17	92.	98.25
Степень загрязнения аппаратным железом, %	0.041	0.064	0.008	–
Производительность по классу – 0.4 мм на один аппарат, т/час	1.42	1	0.024	1.4 – 2
Коэффициент извлечения примесей в хвосты, %	85-87	90-92		99 – 99.9

Наконец, доводка кварцевого концентрата промежуточной чистоты (сумма всех примесей < 400 ppm) до концентратов более высокой чистоты выполняется различными предприятиями по различным схемам, каждая из которых в значительной степени неповторима. В этой связи можно лишь отметить принципиальные подходы без деталировки технологических условий и режимов.

Один из таких подходов, предложенный компаниями IMC и Jungs Associates, основан на предварительной классификации промежуточного концентрата и последующем обогащении каждого класса до тех пор, пока не станет возможным их объединение в соответствии с целевыми требованиями. Указанная классификация реализуется с выделением следующих фракций: -50 +60 меш; -60 +70 меш; -70 +100 меш; -100 +140 меш; -140 +200 меш. Дальнейшее обогащение по фракциям включает:

- травление в плавиковой и в минеральных кислотах, при этом кислотное травление проводится до тех пор, пока плавиковая кислота полностью не превратится в кремнефтористую кислоту (H_2SiF_6);
- нейтрализацию и отмучивание. Нейтрализация выполняется в деионизированной воде до достижения pH ≥ 5,5;
- вакуумную сушку;
- многостадийную высокоинтенсивную магнитную сепарацию в сильных магнитных полях;
- смешивание фракций;
- обжиг и высокотемпературное хлорирование. Обжиг до T≈900°C выполняется для удаления остатков связанной влаги. Процесс хлорирования на последней стадии обогащения, выполняемый или с использованием газообразного хлора при T> 110°C, или безводной соляной кислоты, позволяет достигать не только дегидроксилирования (т.е. удаления связанных OH-групп), но и уменьшения содержания ряда примесей, которые образуют при взаимодей-

ствии с хлором высоколетучие хлориды и удаляются в газообразном виде.

Рассмотренный технологический вариант представляет довольно трудоемкий комплекс процессов, который никак нельзя считать универсальным и, судя по описанию [15], имевший место для специфического сырья. Кроме того, этот способ не лишен целого ряда существенных недостатков, среди которых можно отметить довольно высокие потери кварца на стадии магнитного обогащения (до 20% в тонких классах), экологический вред окружающей среде при использовании операции высокотемпературного хлорирования, остаточное содержание хлора в кварце, снижающего качество конечного продукта.

Другим технологическим вариантом для доводки кварцевого концентрата промежуточной чистоты является использование ионного обмена в кварце. При обработке кварца безводным HCl при температуре > 1000 °C вместо просто газообразного хлора происходит более предпочтительный обмен водорода и щелочных элементов:

H ∅ Na, Li, K → NaCl, LiCl, KCl.

Таким образом, из кварца удаляются содержащиеся в интерстициях Na, Li и K. Замещение гидроксила хлором приводит к очень сильным связям: Cl═OH. Этот обмен считается предпочтительным, так как он одновременно не допускает возрастания уровня щелочей. Связь водорода, замещающего щелочные ионы, со структурой кварца слабее, чем связь хлора. Таким образом, водород впоследствии может быть замещен на хлор, если требуется получить безгидроксильный кварц.

Практика, однако, показывает, что использование ионного обмена (обработка кварца HCl при T = 1200 °C в течение 7,5-120 мин)[**] не приводит к улучшению показателей по снижению содержания структурного лития.

Специальные исследования отечественных ученых по выявлению эффективности традиционных способов переработки кварцевого сырья с целью очистки от структурных примесей также дают весьма пессимистический прогноз. Так серия экспериментов, проведенных в 90-е годы в ВИМСе [23], на образцах кварца, прошедших различные стадии обработки: термодробление, химическое травление, глубокое обогащение, окислительное прокаливание при высоких температурах, показали, что *ни одна из стадий очистки сырья не изменяет существенно структуры кварца и не приводит к перераспределению изоморфных примесей*. Не установлено также изменений в концентрациях изоморфных примесей при термохимической обработке сырья, заключающейся в прогреве кварца при T = 400 °C или 600 °C и последующем травлении смесью кислот HCl и HF. Даже 10-кратное повторение этих операций не снижает концентрацию изоморфных примесей в сырье. Не дал результатов также и метод обработки кварца в ВЧ-плазме. Этот вид обработки приводит к переплавлению кварца в стекло, но не очищает его от примесей.

Аналогичное заключение следует из анализа существующих способов очистки кварца от структурных примесей, выполненное в ВНИИСИМСе: *Очистка от элементов-примесей, входящих в структуру кварцев, до сих пор считается почти безнадежным делом. Хотя, конечно, при растворении в агрессивных средах дефектных и аморфизованных участков с ними в разной мере выделяются и так называемые структурные элементы-примеси, особенно локализо-*

[**] K.B. Loritsch, R.D. James, US патент N 5 037 625, 06 августа 1991 г.

ванные в структурных и дефект-каналах кварца [24].

Заключение

Обзор и анализ современного состояния вопроса по проблеме получения высокочистого кремнеземного концентрата из природного кварца показывает, что основные трудности связаны с очисткой кварца от структурных примесей. Очевидно, что даже химическая обработка кварца в агрессивных средах способна лишь в некоторой степени решить эту задачу. Разумеется, что с учетом особенностей в распределении элементов-примесей для различных геолого-промышленных типов кварца требуется применение специфических технологических решений. Однако, главным направлением для решения поставленной задачи следует признать поиск таких нетрадиционных (физических и физико-химических) способов воздействия на кварц, которые будут способны привести к «расшатыванию» его кристаллической решетки и, как следствие, увеличению подвижности примесей в ней. Исследования одного из таких способов, основанного на термомодификации кварца в кристобалит, будут приведены во второй части этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кощуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР спектроскопии). Дисс. на соиск. уч. ст. докт. г.-м. наук. – М.: МГУ, 1998. - 209 с.

2. *Гулин Е.Н., Золотарев Д.А., Заломова Р.И. и др.* Новая концепция обогащения сырья для производства особо чистого квар-ца. – М.: Недра. – Разведка и охрана недр, N 3. 1999, с. 5-7.

3. *Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск, Ср.-Урал. Книжн. Изд-во, 1988. – 272 с.

4. *Прянишников В.П.* Система кремнезема. Л.: Изд-во литературы по строительству. – 1971. – 240 с.

5. *Каменцев И.Е.* О положении примесей в структуре кварца. – Записки Всесоюзного минералогического общества, 1965, 6, с. 687-691.

6. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. - М.: Наука, 1971. - 400 с.

7. *Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф.* Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. - 390 с.

8. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и резуль-таты исследований. - Л.: Недра, 1990. - 288 с.

9. *Минералы* (справочник), т.II, вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965. – 342 с. /с. 136-243/.

10. *Экспрессное* определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. Методические рекомендации. ВИМС, М., 1991. – 16 с.

11. *Раков Л.Т., Моисеев Б.М.* Возмож-ности ЭПР-спектроскопии при анализе качества кварцевого сырья. Разведка и охрана недр. N 3, 1999, с. 21-22.

12. *Goldschmidt and Peters, Nachr. V.* Gesellschaft der Wissenschafter zu Göttingen Math.-Phys. Klassel, 1933, pp. 141-166.

13. *Cohen A.J. and Hodge E.S.* Letter to the Editors, «Zonal Specificity and non- Specificity of Certain Impurities During the Growth of Synthetic α-Quartz», J. Phys. Chem. Solids, 7, 1958, pp. 361-363.

14. *Bambauer H.U., Brunner G.O. and Laves F.* «Wasserstoff-Gehalte in Quartzen aus den Zerrklueften der Schweizer Alpen und die Deuting ihrer regionalen Abhaengigkeit». Excerpt of a dissertation of the Eiden. Technischen Hochschule, Zuerich, presented at the Annual Meeting of the Deutsche Mineralische Gessellschaft and the Schweizer Min. Petrog. Gessellschaft, at Biel, September 1961. (Fortschr. Min. 39.2. S. 335-336).

15. *Jung L.* High purity natural quartz. Quartz Technology, Inc., New Jersey. – 1992. – 550 p.

16. *Каменцев И.Е.* Влияние температуры кристаллизации на вхождение примеси алюминия в структуру природного кварца. – Геохимия, 1965, N 3, с. 366-368.

17. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1976. - 344 с.

18. *Кузнецов С.К.* Жильный кварц Приполярного Урала. – СП.-б.: Наука, 1998. – 203 с.

19. *Раков Л.Т., Крылова Г.И.* Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце. Геохимия, 2001, N 12, с. 1277-1284.

20. *Заводник В.Е., Колонцова Е.В., Николаенко В.А., Погосова И.С.* Зависимость радиационной и термической стойкости кристаллической структуры кварца от содержания примесей// Кристаллография, 1986, Т. 31, В. 5, с. 1026-1028.

21. *Минералургия* жильного кварца / Кыштымский горно-обогатительный комби-нат. Под ред. В.Г. Кузьмина, Б.Н. Кравца. - М.: Недра, 1990. - 294 с.

22. Селективное разрушение минералов /Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П. и др.; Под ред. В.И. Ревнивцева. – М.: Недра, 1988. – 286 с.

23. *Разработать* и внедрить методику экспрессного определения качественных характеристик обогащаемого кварца // Моисеев Б.М., Сидоренко Г.А., Раков Л.Т. – Отчет по заказ-наряду N 70. – М., ВИМС, 1988. – 52 с. [стр. 28-33].

24. *Изучение* физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению // Дороговин Б.А., Полянский Е.В., Крылова Г.И. (отв. исп.). – Отчет о выполнении тематических работ по договору N 192/97. Книга 2. Методы оценки и результаты изучения качества кварцевого сырья. – Ханты-Мансийск – Александров, 2001, с. 25.

Коротко об авторах

Исаев Владимир Алексеевич – доцент, кандидат технических наук, кафедра «Физики горных пород и процессов, Московский государственный горный университет. [E mail: mgguiva@mail.ru]

Д И С С Е Р Т А Ц И И

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЭКОНОМИКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ (ВИЭМС) МПР РФ			
МИХАЙЛОВ Сергей Борисович	Развитие механизмов регулирования пользования недрами (на примере месторождений Магаданской области)	08.00.05.	к.э.н.