

УДК 548.3 + 549.514.51

*В.А. Исаев***СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ****ЧАСТЬ II. ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА ГЛУБОКОЙ  
ОЧИСТКИ КВАРЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ  
ЕГО ТЕРМОМОДИФИКАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ**

**А**нализ современного состояния проблемы глубокой очистки природного кварца, т.е. такой очистки, которая целенаправленно ориентирована на удаление наряду с твердыми и газозо-жидкими включениями и структурных примесей, показал<sup>1</sup>, что традиционные процессы, включая высокотемпературную химическую обработку, в том числе с использованием ионного обмена в особых условиях, лишь частично позволяют рассчитывать на некоторый положительный эффект. Вместе с тем ряд теоретических и экспериментальных исследований, выполненных нами в последние годы, позволяет вполне оптимистично прогнозировать высокую эффективность способа, основанного на термической модификации кварца → крестобалит с последующей очисткой крестобалита. В настоящей работе представлено обоснование способа глубокой очистки кварца с использованием процессов его термомодификационной обработки и результаты лабораторных испытаний.

**1. Сравнительный анализ свойств кварца и крестобалита**

<sup>1</sup> См. В.А. Исаев. Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей. М., Горный информационно-аналитический бюллетень, N 9, 2006, с. 11-23.

Для процессов очистки от структурных примесей крестобалит обладает рядом преимуществ по сравнению с кварцем.

**а)** Известно, что определенная доля примесей, занимающих интерстициальные позиции, находится в структурных каналах (или сосредоточена в непосредственной близости от них). К таким примесям, прежде всего, относятся одновалентные ионы (Li, Na), а также некоторые двухвалентные ионы, радиусы которых сопоставимы с размерами структурных каналов в кварце ( $\sim 1 \div 2 \text{ \AA}$ ). Высокотемпературная химическая очистка кварца с использованием растворов неорганических кислот (HCl + HF) или агрессивных газов (Cl<sub>2</sub>, HCl или фосген SOCl<sub>2</sub>) ориентирована на извлечение примесей по этим каналам. В свою очередь низкотемпературный крестобалит обладает более низкой плотностью ( $\rho_{\alpha\text{-крест.}} = 2270\text{-}2380 \text{ кг/м}^3$ ;  $\rho_{\alpha\text{-кварц}} = 2660 \text{ кг/м}^3$ ) и соответственно более крупными структурными каналами. Пустоты в  $\alpha$ -крестобалите, как минимум, вдвое больше структурных каналов кварца, что, безусловно, само по себе способствует более эффективной химической очистке от примесей.

**б)** Крестобалит испытывает полиморфное превращение ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) при относительно низких температурах: по результатам выполненных нами экспери-

ментов для кварца различных месторождений Среднего и Приполярного Урала эта температура может составлять от 230 до 270 °С [1]. Структурное превращение  $\alpha \rightarrow \beta$ -квистобалит сопровождается в точке инверсии увеличением объема на 3.7 %, а, начиная с комнатной температуры, до температуры фазового перехода это увеличение составляет ~ 5.8 %. Теплота превращения  $\alpha$ -квистобалита в  $\beta$ -квистобалит – 4.4 кал/г. Сравнительные данные по некоторым физическим и кристаллохимическим характеристикам для низко- и высокотемпературной модификаций кварца и квистобалита приведены в табл. 1.

Анализ кристаллохимических свойств модификаций квистобалита показывает, что высокотемпературная модификация отличается от низкотемпературной увеличением межатомного расстояния Si–O на 2.5 %, увеличением угла Si–O–Si со 150 до 180°, уменьшением рентгеновской плотности на ~ 5.4 %, уменьшением константы Маделунга почти на 0.6 %. Эти показатели свидетельствуют об уменьшении сил межатомных связей в структуре  $\beta$ -квистобалита. Расчеты, выполненные на основании остовно-электронной теории строения химических соединений<sup>2</sup>, показывают, что энергия связи Si–O для  $\alpha$ -кварца составляет 467 кДж/моль, а для  $\beta$ -квистобалита - 449.5 кДж/моль, т.е. почти на 4 % меньше. Кроме того, необходимо отметить влияние изоморфных примесей на изменение структурных характеристик кварца. В частности, известно, что *изоморфное замещение ионов Si<sup>4+</sup> (R = 0.40 Å) ионами Al<sup>3+</sup> (R = 0.49 Å) с компенсацией заряда приводит*

<sup>2</sup> В.В. Зуев. Конституция и свойства минералов: (Остовно-электронный подход к исследованию некоторых основных проблем конституции минералов). – Л.: Наука, 1990 – 279 с.

к увеличению параметров решетки<sup>3</sup>. Оценка поверхностной энергии кристаллов кварца и квистобалита в соответствии формулой

$$E_{hkl}^s = e^{-1.572+0.283H_{Mooca}} \quad (1)$$

показывает, что для кварца она составляет 1.50 Дж/м<sup>2</sup>, а для квистобалита 1.307 Дж/м<sup>2</sup>.

Таким образом, сравнительный анализ физических и кристаллохимических свойств кварца и квистобалита позволяет утверждать, что воздействие химических реагентов на квистобалит с целью очистки от структурных примесей будет эффективнее, чем такое же воздействие на кварц.

## 2. Физические основы глубокой очистки квистобалита

В основе разработанного способа глубокой очистки кварца лежит принципиально новый подход, заключающийся в модификационной термообработке кварца с его переводом в квистобалит [2]. В процессе термомодификации при определенных режимах и условиях достигается эффективная очистка кварца от газовой-жидких включений, что позволяет вовлечь в производство высокочистых кремнеземных концентратов природный кварц молочно-белых разновидностей [3]. Последующая очистка выполняется с использованием разработанного способа, основанного на

<sup>3</sup> С.К. Филатов. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.

Таблица 1  
**Некоторые физические и структурные характеристики  
 кварца и кристобалита**

Характеристики	$\alpha$ -кварц	$\alpha$ -кристобалит	$\beta$ - кристобалит
Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2660	2270-2380** 2320-2330***	2200 (T=290°C)***
Коэф. лин. тепл. рас- шир. $\alpha \cdot 10^{-5}$ , 1/К	1.37 ( $\infty$ ) 0.75 (%)	1,9 (T = 0°C)	0.85 (T=275°C)**
Твердость, по Моосу (по 10-бальной шка- ле)	7.0	6.5 (Леко В.К.) (6.5 - 7.0)** 6.5***	–
Сингония	тригональная	тетрагональная	кубическая
Пространств. группа	D <sub>3</sub> <sup>4</sup> -P3 <sub>1</sub> 21 (D <sub>3</sub> <sup>6</sup> -P3 <sub>2</sub> 21)	D <sub>4</sub> <sup>4</sup> -P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	O <sub>h</sub> <sup>7</sup> -Fd3m
Число формульных единиц (Z)	3	4	8
Координационное число атомов Si/O	4/2	4/2	4/2
Параметры элемент. ячейки (Å)	a = 4.913 c = 5.405	a = 4.973 c = 6.930	a = 7.05 (7.12)
Расстояние Si - O (Å)	1.597 - 1.617 1.61 (ср.)	1.59	1.541 (Уайкофф) 1.59 (Ньювенкамп) 1.58-1.69 (Барт) 1.63 (ср.)
Расстояние O - O (Å) (ближ.)	2.61 - 2.64	–	–
Угол Si-O-Si	143 - 147°	150°	180°
Объем элемент. ячей- ки, (Å <sup>3</sup> )	112.913 – 112.950*	171.38	350.40
Константа Маделун- га, (A <sub>R</sub> ) M <sup>2+</sup> X <sub>2</sub> <sup>-</sup> ****	4.403	4.453	4.428
Энергия связи Si - O, кДж/моль	467	464	449.5
Поверхностная энер- гия, Дж/м <sup>2</sup> .	1.50	1.307	–

Примечания:

\* - В.И. Якшин. Гранулированный кварц мигматитовых комплексов – оптимальное сырье для получения кварцевого стекла //Геология метаморфических комплексов Урала. – 1976. – Вып. 127.

\*\* - Минералы. Справочник. Том II. Выпуск 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965, с. 212.

\*\*\* - В.П. Прянишников. Система кремнезема. Изд-во литературы по строительству, л., 1971, с. 206-207.

\*\*\*\* - В.С. Урусов. Энергетическая кристаллохимия. М., Наука, 1975, с. 60

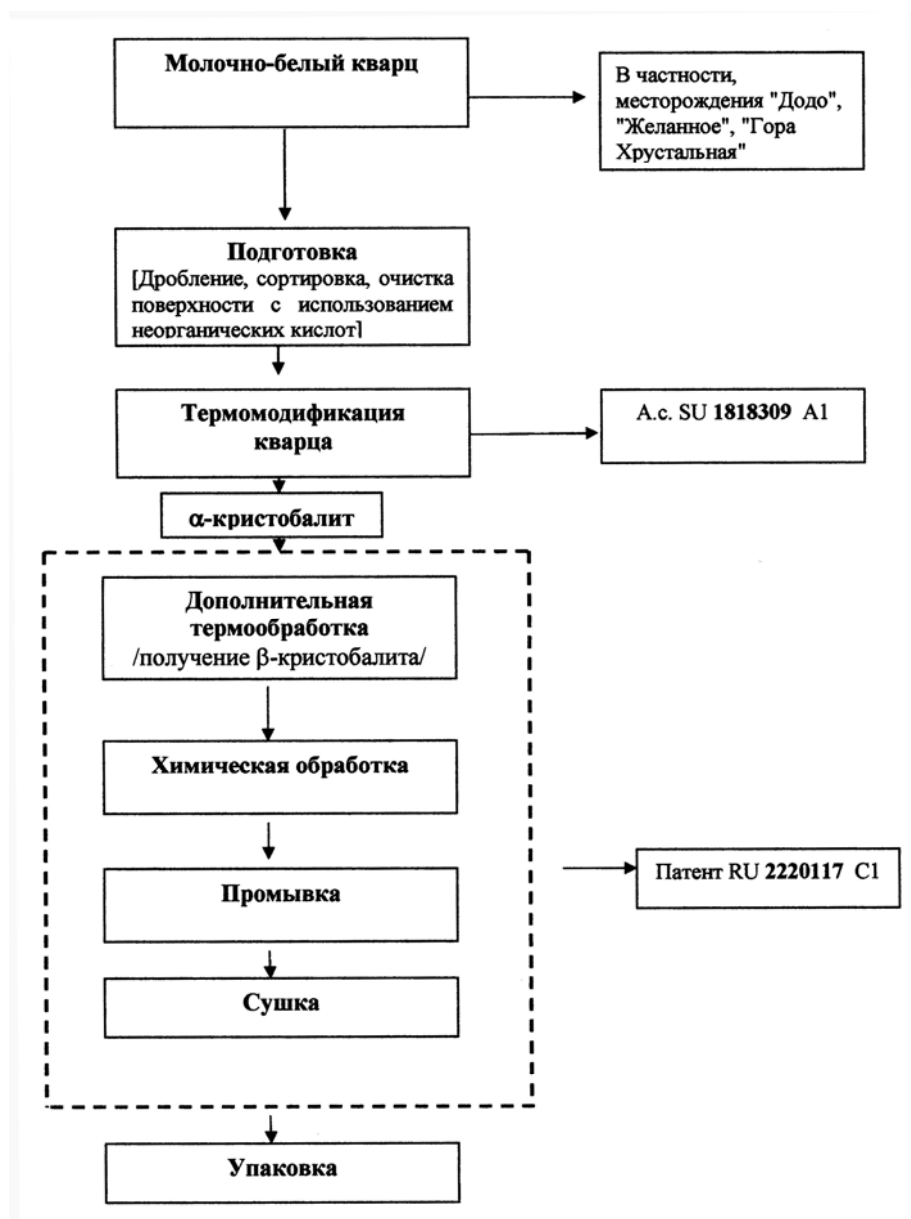
термомодификации непосредственно кристобалита [4].

Полученный материал в виде  $\alpha$ -кристобалита подвергают измельчению до заданной технологической крупности с использованием резиновых или пластиковых роликов. Измельченный  $\alpha$ -кристобалит помещают в емкости из кварцевого стекла и нагревают электротермическим способом до температуры фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит. Температура превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит зависит от генезиса и состава исходного кварца и находится в интервале 220-280 °С. Для каждого типа кварца эту температуру предварительно определяют методом дифференциально-термического анализа. Дополнительная термообработка  $\alpha$ -кристобалита при достижении температуры фазового перехода в  $\beta$ -кристобалит приводит к значительному скачкообразному уменьшению объема кристаллов (~ на 4-5 %). Плотность кристобалита в точке фазового перехода скачком изменяется с 2,32 г/см<sup>3</sup> до 2,20 г/см<sup>3</sup>, а расстояние Si – O – с 1,59 Å до 1,54 Å. Полученный таким образом материал в виде  $\beta$ -кристобалита, находящийся при температуре 220-280 °С, подвергают химической обработке в растворах неорганических кислот (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>). Кислотный раствор представляет собой раствор смеси неорганических кислот, состав и соотношение которых определяют в зависимости от состава примесей в исходном кварцевом сырье, находящийся в начальный момент при комнатной температуре (~ 20 °С).

Так как фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит является энантиотропным, то, соответственно, при обратном переходе ( $\beta \rightarrow \alpha$ -кристобалит) происходит скачкообразное увеличение его объема,

плотности и расстояния Si–O. При контакте  $\beta$ -кристобалита, находящегося при температуре 220-280 °С, с кислотным раствором, находящимся при комнатной температуре (~20 °С),  $\beta$ -кристобалит практически мгновенно переходит в  $\alpha$ -кристобалит. В момент фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ -кристобалит происходит ослабление химических связей структурных элементов-примесей (Al, Ti, Na и др.) с кристаллической решеткой кристобалита, их подвижность возрастает, и они высвобождаются из узлов кристаллической решетки, занимая свободные структурные каналы или концентрируясь в виде обособлений по границам зерен, блоков и дефектов, становясь доступными для непосредственного контакта с химическим реагентом. Таким образом, осуществление фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ -кристобалит в контакте с неорганическими кислотами, например, HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, способствует высокой эффективности перехода структурных элементов-примесей в раствор. Полученную смесь порошка  $\alpha$ -кристобалита с кислотным раствором подвергают нагреву до температуры кипения и выдерживают в течение 30 мин. После охлаждения смеси излишки раствора сливают, а порошок промывают и просушивают.

Так как различные типы кварца могут значительно отличаться по суммарному содержанию элементов-примесей (Fe, Al, Ni, Mn, Cu, Mg, Ca, Na, K, Li), то при очистке кварца, содержащего более 51 ppm элементов-примесей, с целью получения сортов глубокого и сверхглубокого обогащения кварца (сорта КГО-1 - КГО-8), цикл дополнительной термообработки с последующей химической обработкой, промывкой и сушкой повторяют до получения величины суммарного содержания примесей в



*Технологическая схема глубокой очистки кварца*

обогащаемом материале, равной величине этого показателя в предыдущем цикле. Многократное проведение цикла указанных операций позволяет последовательно реализовать перераспределение структурных примесей из узлов кристаллической решетки в освобож-

даемые структурные каналы с последующим концентрированием по границам зерен, что приводит к более эффективной и глубокой очистке.

При достижении величины суммарного содержания примесей в обогащаемом материале, равной величине этого

показателя в предыдущем цикле, его очистку прекращают, поскольку механические и структурные примеси из обогащаемого материала удалены, а остаток примесей обусловлен чистотой технических средств и реагентов. Предложенный способ позволяет обеспечить очистку природного кварца от различных примесей не менее чем на 80 %.

На рисунке приведена технологическая схема глубокой очистки кварца молочно-белых разновидностей, включающая две стадии термомодификации кремнеземного сырья: на первой стадии – термомодификацию кварца в кристобалит с целью удаления газовой-жидких включений и на второй стадии – термомодификацию кристобалита ( $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ ) с целью удаления структурных примесей.

### **3. Результаты лабораторных испытаний**

Лабораторные испытания разработанных способов очистки кварца [2, 4] выполнялись на кварцевом сырье месторождений «Желанное» и «Гора Хрустальная».

Целью первой серии экспериментов было получение кристобалита из кварца. Из пробы молочно-белого кварца месторождения "Желанное" (Приполярный Урал) после предварительного фракционирования отбирались куски, средний диаметр которых находился в пределах от 60 до 65 мм ( $D_{\max}$ ) и от 15 до 20 мм ( $D_{\min}$ ), т.е.  $D_{\max}/D_{\min} = 3,25 \div 4,0$ . Вес пробы составлял 200 г. Суммарное содержание примесей в исходном кварце составило 41,4 ppm (см. табл. 2). Отобранная проба подвергалась термообработке при температуре 1650 °C в течение 0,5 часа. После термообработки проба оставалась в печи до полного ее охлаждения (~ до  $T=25^{\circ}\text{C}$ ). Затем образцы извлекались из печи и анализировались на содержание кристобалита методом рентгенофазового анализа. Для прове-

дения дальнейших опытов отбирались образцы с содержанием кристобалита > 95%.

Отобранная проба  $\alpha$ -кристобалита подвергалась измельчению до крупности со средним размером зерен 0,2 - 0,5 мм. Навеска измельченного кристобалита подвергалась химической обработке в кислотном растворе, приготовленном в весовом соотношении 3:1 следующего состава: 10 % раствор соляной кислоты (HCl), 5 % раствор плавиковой кислоты (HF). Полученная смесь порошка кристобалита с кислотным раствором нагревалась до температуры 85-95 °C и выдерживалась 40 минут. Обработанный кристобалит промывался дистиллированной водой и высушивался. Суммарное содержание примесей в обогащенном материале составила 37,0 ppm, степень очистки составляет 10,6 % (см. табл. 2).

Образец измельченного кристобалита, полученный из кварца месторождения «Желанное», подвергался дополнительной термообработке в лабораторной электропечи до температуры фазового перехода в  $\beta$ -кристобалит. Температура фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит, установленная методом дифференциально-термического анализа, составила  $259 \pm 3$  °C. После достижения температуры 262 °C пробу кристобалита помещали в емкость с кислотным раствором в весовом соотношении 3:1 следующего состава: 10 % раствор соляной кислоты (HCl), 5 % раствор плавиковой кислоты (HF). Полученную смесь нагревали до температуры 85-95 °C и выдерживают 40 минут. Обработанный кристобалит промывался



дистиллированной водой и высушивался. Суммарное содержание примесей в обогащенном материале составила 23,29 ppm, степень очистки составляет 43,8 % (см. табл. 2).

Из образцов пробы молочно-белого кварца месторождения "Гора Хрустальная" (Средний Урал) после предварительного фракционирования отбирались зерна со средним размером от 25 до 30 мм ( $D_{max}$ ) и от 7 до 10 мм ( $D_{min}$ ), т.е.  $D_{max}/D_{min} = 3,0 \div 3,6$ . Вес пробы составлял 500 г. Суммарное содержание примесей в исходном кварце составило 182,26 ppm (см. табл. 2). Отобранная проба подвергалась термообработке при температуре 1650 °С в течение 0,5 часа. После охлаждения полученный  $\alpha$ -кристаллит измельчался до крупности со средним размером зерен  $0,1 \div 0,4$  мм. Температура фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристаллит по результатам дифференциально-термического анализа составила  $247 \pm 3$  °С. Образец измельченного кристаллита подвергался нагреву до температуры 250 °С после чего помещался в сосуд с кислотным раствором (HCl, HF и HNO<sub>3</sub> с концентрацией 10; 5; 10 % соответственно) в весовом соотношении 3:1. Смесь нагревалась до температуры кипения кислотного раствора и выдерживают 30 мин. После кислотной обработки  $\alpha$ -кристаллит промывался дистиллированной водой до получения значения pH=7 и высушивался. Суммарное содержание элементов-примесей в обогащенном материале составило 84,6 ppm, степень очистки составляет 53,6 % (см. табл. 2).

На последних образцах был выполнен повторный цикл дополнительной термообработки  $\alpha$ -кристаллита с последующей химической обработкой, промывкой и сушкой при описанных режимах. Суммарное содержание элементов-примесей в обогащенном мате-

риале составило 21,5 ppm, степень очистки составила 88,2 % (см. табл. 2)<sup>4</sup>. Трехкратный цикл дополнительной термообработки  $\alpha$ -кристаллита не привел к увеличению степени очистки. Дальнейшее повторение циклов дополнительной термообработки оказалось нецелесообразным, поскольку достигнуто максимальное извлечение элементов-примесей из кварца, что обеспечило степень очистки на 88,2 %.

По итогам испытаний способа очистки кварца от примесей выявлено, что суммарное содержание примесей в обогащаемом материале снижается до уровня, соответствующего требованиям, предъявляемым к концентратам глубокого обогащения (< 25 ppm).

#### Выводы

1. Полное удаление газовой-жидких включений из природного кварца обеспечивается на стадии рудоподготовки с использованием процесса специальной термообработки, в результате которого достигается перевод кварца в кристаллит.

2. Обогащение кристаллита от механических и поверхностных примесей выполняется по традиционным схемам с использованием при необходимости операций флотации, электрической и магнитной сепарации, гравитации и др.

3. Глубокая очистка кристаллита от остаточных поверхностных и структурных примесей осуществляется с использованием его дополнительной термомодификационной обработки до достижения температуры фазового перехода

<sup>4</sup> Элементный анализ выполнен Аналитическим сертификационным испытательным центром – АСИЦ ВИМС с использованием методов: масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), атомно-абсорбционного (AA), пламенно-фотометрического (Ph).



$\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит на воздухе и последующего охлаждения (фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha$ -кристобалит) в неорганических кислотах или их парах.

4. Использование эффекта ослабления химических связей структурных элементов-примесей в решетке  $\beta$ -кристобалита (по сравнению с кварцем) в момент  $\beta \rightarrow \alpha$  фазового перехода приводит к выносу примесей через структурные каналы (которые, как минимум, вдвое превышают структурные каналы в кварце) к химическим реагентам.

5. Рекомендуемый технологический вариант переработки кварцевого сырья молочно-белых разновидностей с использованием процессов термомодификации кварца и кристобалита обеспечивает снижение энергозатрат за счет исключения операции измельчения кварца

(энергозатраты на термообработку кварца в кристобалит, как минимум в 3 раза ниже). Определенный положительный эффект связан также со снижением на производстве уровня пыли и расхода неорганических кислот.

6. По результатам выполненных экспериментов степень очистки кристобалита от элементов-примесей при его двукратной дополнительной термообработке составляет  $\sim 90\%$ . В перспективе для рекомендуемого технологического варианта не существует принципиальных трудностей для производства гиперчистого кремнеземного концентрата в виде кристобалита, то есть с суммарным содержанием элементов-примесей на уровне  $1 \div 5$  ppm.

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исаев В.А., Карнов О.Г.* Особенности полиморфных превращений молочно-белого кварца. М.: МГГУ. Горный информационно-аналитический бюллетень. N 7, 2001, с.46-51.

2. *Способ* очистки кварца. Авторское свидетельство N 1818309. Оpubл. Бюлл. изобр. N 20, 1993 / Живолук А.Ю., Орешникова Н.Г., Исаев В.А., Старовойтов П.Д.

3. *Исаев В.А.* Термические превращения молочно-белого кварца. М.: МГГУ, 2003. – 99 с.

4. *Исаев В.А., Орешникова Н.Г.* Способ очистки кварца. Патент RU 2220117. Оpubл. Бюлл. изобр. N 36, 2003. **ИИАС**

#### Коротко об авторах

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

Статья представлена кафедрой «Физика горных пород и процессов» Московского государственного горного университета.

Рецензент д-р техн. наук, проф. *С.А. Гончаров*.

