

四川某石英砂除铁降钛提纯新工艺研究

莫非¹, 孙春宝¹, 邹安华¹, 徐开荣²

1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;
2. 重庆渝荣玻璃有限公司, 重庆 401586

中图分类号: TD973+.3; TD925+.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0139-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.019

摘要 为了去除四川某石英砂中的 Fe 和 Ti 杂质, 提出“重选—浮选—酸浸”的提纯新工艺。石英砂先经重选和浮选进行预选除杂, 再经两段酸浸实现精选提纯。重选采用螺旋溜槽一次粗选一次精选去除部分含 Fe 和 Ti 重矿物, 浮选采用一次粗选一次扫选去除主要含 Ti 矿物金红石。经选矿除杂后的石英砂在 70 °C 下, 经一段盐酸 3 mol/L + 醋酸 1 mol/L + 氢氟酸 0.5 mol/L、二段盐酸 3 mol/L + 硫酸 1.5 mol/L 各酸浸 2 h 得到最终石英砂精矿。精矿中 SiO₂ 含量提高到 99.92%; Fe 和 Ti 的含量分别降至 0.005% 和 0.012%, Fe 和 Ti 的综合去除率分别达到 91.80% 和 71.43%。该工艺对四川某石英砂的除铁降钛、深度提纯具有显著效果, 对类似石英砂矿石的高效利用具有参考价值。

关键词 石英; 提纯; 重选; 浮选; 酸浸; 除铁降钛

引言

石英砂作为重要的非金属矿物原料, 大量应用于玻璃、建筑、冶金和机械等传统行业^[1]。随着科学技术的发展, 高纯和超高纯石英产品在航空航天、半导体、光纤通信和国防工业等科技尖端领域获得了广泛的应用^[2]。目前常用的石英砂提纯方法有机械擦洗、磁选、重选、浮选、酸浸、微生物处理及超声波处理等^[3-4]。其中擦洗主要是去除石英砂表面黏附的黏土矿物, 磁选主要去除磁铁矿、赤铁矿、钛铁矿、黑云母等磁性矿物, 重选主要去除密度比石英砂大的重矿物, 浮选常采用反浮选, 用于去除长石和云母等矿物, 这些方法通常只能去除石英砂共生矿物杂质, 而石英砂表面覆盖和内部包裹的杂质则主要采用酸浸, 利用酸对铁及其他有害元素矿物的溶解作用予以去除。实践中常使用擦洗脱泥—磁选—浮选、浮选—酸浸、煅烧水淬—磁选—酸浸等联合工艺, 以获得高纯石英砂产品。赵雪淞等^[5]以江苏省东海县石英砂为原料, 常压下采用 4.5 mol/L 盐酸 + 0.05 mol/L 草酸 + 0.01 mol/L 柠檬酸在 80 °C 恒温浸出 6 h, 石英砂中 Fe 杂质含量由 342.62 mg/kg 降至 90.21 mg/kg, 除铁率为 73.67%, 杂质总含量从 523.79 mg/kg 降至 194.39 mg/kg, 除杂

率为 62.89%, SiO₂ 纯度为 99.97%, 达到了晶质玻璃用砂要求。杨文等人^[6]针对海南某超白石英砂尾矿, 采用两级螺旋溜槽重选, TiO₂ 质量分数从 0.102% 降至 0.039%, Fe₂O₃ 质量分数从 0.062% 降至 0.045%, SiO₂ 质量分数从 99.24% 提升至 99.32%。闫勇等人^[7]对安徽某含铁钛石英砂采用煅烧—酸浸工艺进行提纯, NaCl 添加量 2%, 820 °C 下煅烧 2 h 后, 再使用浓度 18% 盐酸 + 2% 氢氟酸在 50 °C 下浸出 1 h, 将铁杂质含量由 66.4×10^{-6} 降至 0.8×10^{-6} , 钛杂质含量由 29.3×10^{-6} 降至 5.5×10^{-6} 。诸多研究和实践表明, 石英砂中铁杂质较易去除, 而对难溶于酸且含量高的钛杂质, 则不易降到较低的水平。本文针对四川某含铁钛石英砂, 使用重选、浮选及酸浸的联合工艺重点进行除铁降钛的提纯研究, 主要优化重选、浮选及酸浸的适宜条件, 以使最终石英砂精矿满足优质超白玻璃用砂的要求。

1 试验样品和试验方法

1.1 试验样品

样品取自四川叙永某石英砂, 呈灰白色颗粒状、粉状, 粒度范围在 0~0.2 mm, 其中 -0.147+0.043 mm

收稿日期: 2022-03-21

作者简介: 莫非(1990-), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要从事矿物加工研究, E-mail: murphy13447@126.com。

通信作者: 孙春宝(1963-), 男, 河北衡水人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事矿产资源高效清洁综合利用研究, E-mail: suncb@ustb.edu.cn。

占约 85%，较粗和较细粒级占比均相对较少。石英砂的多元素分析和物相分析结果分别见表 1 和表 2。

表 1 石英砂多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-elements analysis of the quartz sand

元素	Be	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
含量	0.0046	0.0131	0.0013	0.0661	46.4803	0.0405	0.0204	0.0421	0.0613

表 2 石英砂的矿物组成及相对含量 /%

Table 2 Mineral composition of the quartz sand

矿物种类	石英	歪长石	红柱石	绢云母	金红石	高岭石	磁铁矿	铁橄榄石	铁铝榴石	其他矿物
含量	98.98	0.30	0.25	0.10	0.08	0.09	0.04	0.02	0.02	0.13

由表 1 和表 2 可知,该石英砂中 SiO_2 含量为 98.98%,杂质总量为 1.02%。其中铝和碱金属等有害杂质含量较少,需要去除的主要杂质为含铁和含钛矿物,其中含铁矿物主要为磁铁矿、铁橄榄石、铁铝榴石,含钛矿物主要为金红石。ICP 测试结果表明,石英砂中 Fe、Ti 的含量分别为 0.0613% 和 0.0421%。

1.2 试验方法

试验拟采用重选—浮选—酸浸的联合工艺对石英砂进行提纯,主要去除的杂质为 Fe 和 Ti。重选用于去除已单体解离的磁铁矿、铁橄榄石和金红石等重矿物或其占比较大的连生体。考虑到石英砂中 Ti 含量较高,金红石粒度较细且难溶于酸,需主要靠选矿方法去除,而重选降 Ti 的效率有限,因此针对金红石进行反浮选以确保较高的 Ti 去除率。经过预选后石英砂中 Fe、Ti 含量大幅降低,再采用酸浸对残余 Fe、Ti 及其他非金属矿物如长石、高岭石等进行溶解去除,可在获得高品质石英砂产品的同时降低酸浸负荷及耗酸量,工艺流程更为经济环保。

2 试验结果与讨论

2.1 重选试验

试验取 500 g 石英砂,保持给矿质量浓度 25% 的条件下,采用 $\Phi 400$ mm 螺旋溜槽进行一粗一精两段开路分选,以去除密度较大的解离或连生的 Fe 和 Ti 矿物。重选去除 Fe 和 Ti 的效果见表 3。由表 3 可见石英砂重选精矿中 Fe 的含量由原矿的 0.061% 下降到

表 3 重选除铁和钛的效果 /%

Table 3 Effect of gravity separation on iron and titanium removal

样品名称	产率	Fe 含量	Ti 含量	Fe 分布率	Ti 分布率
精矿	84.96	0.052	0.034	72.42	68.78
尾矿	15.04	0.112	0.087	27.58	31.22
原矿	100.00	0.061	0.042	100.00	100.00

0.052%,Ti 的含量由 0.042% 下降到 0.034%,Fe 和 Ti 去除率分别为 27.60% 和 31.18%。重选后石英砂中 SiO_2 含量为 99.10%,精矿产率为 84.96%。

2.2 浮选试验

试验给矿为重选获得的洗涤烘干的石英砂精矿 150 g,在 0.5 L 挂槽浮选机中进行一次粗选一次扫选开路浮选金红石,进一步降低石英砂中 Ti 含量。浮选粗选采用 Na_2CO_3 调整矿浆 pH 值,以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为活化剂、油酸钠为捕收剂、松醇油为起泡剂,扫选时药剂用量减半添加。主要考察浮选矿浆的适宜 pH 和捕收剂油酸钠的用量。

2.2.1 矿浆 pH 值

试验调整矿浆 pH 值分别为 7.5、8.0、8.5、9.0 和 9.5, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量为 600 g/t,油酸钠用量为 800 g/t,松醇油用量为 40 g/t,石英砂反浮选结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着 pH 值升高,石英砂中 Ti 的去除率逐渐降低,表明弱碱性有利于金红石的浮选。在 pH 8.0 时石英砂中 Ti 去除率最高,为 30.79%,此时精矿 Ti 含量为 0.024%。同时,浮选中部分 Fe 和 Ti 矿物连生体随着泡沫被去除,因此对 Fe 也有一定去除作用^[8-9]。pH 8.0 时 Fe 去除率也最高,达 20.67%,精矿 Fe 含量降为 0.041%。

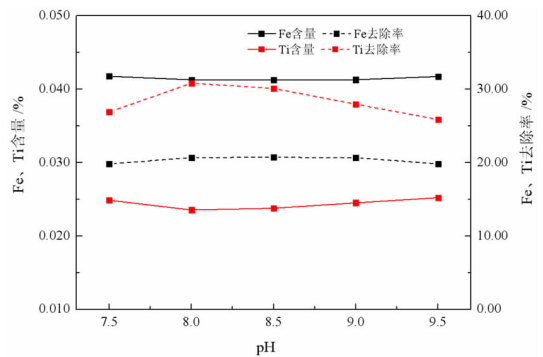


图 1 矿浆 pH 值对 Fe 和 Ti 去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on iron and titanium removal

2.2.2 捕收剂用量

保持矿浆 pH 8.0 的条件下,调节油酸钠用量分别为 400、600、800、1 000 和 1 200 g/t,其他条件不变,石英砂反浮选结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着捕收剂用量的增加,Ti 的去除率呈现先上升后下降的趋势。在油酸钠用量为 1 000 g/t 时,Ti 的去除率最高为 35.08%,石英精矿 Ti 的含量降到 0.022%;此时 Fe 的去除率为 23.79%,精矿 Fe 的含量为 0.040%。经浮选后石英砂中 SiO_2 含量为 99.19%,浮选精矿产率为 95.07%。

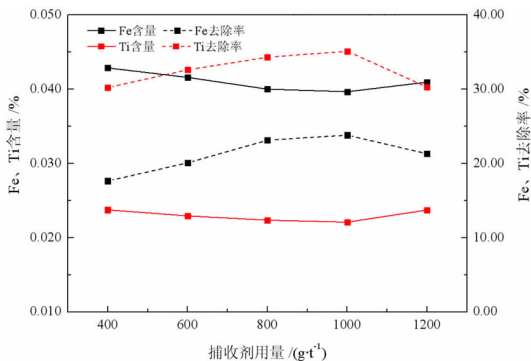


图2 捕收剂用量对Fe和Ti去除率的影响
Fig. 2 Effect of collector dosage on iron and titanium removal

2.3 酸浸试验

将反浮选后的石英砂洗涤烘干后进行酸浸处理。酸浸是利用石英不溶于酸(HF除外)、其他杂质矿物能被酸液溶解的特点,实现对石英砂的提纯。常用酸包括盐酸、硫酸、磷酸、醋酸、硝酸、氢氟酸等无机酸及草酸、醋酸和柠檬酸等有机酸^[10]。

2.3.1 混酸种类及用量

石英砂酸浸常采用盐酸、草酸作为主酸,一般加入少量氢氟酸溶蚀石英砂表面的薄膜铁,因此先采用盐酸+氢氟酸的混酸进行酸浸。试验取石英砂20g,放置于150mL烧杯中,加入盐酸(使溶液盐酸浓度分别为1.0、2.0、3.0、4.0 mol/L),氢氟酸用量均为0.5 mol/L,保持液固比为3:1,加入搅拌磁子,保鲜膜密封烧杯,在温度90℃下酸浸4h,搅拌转速为1200 r/min。不同盐酸用量时石英砂中Fe和Ti的去除结果如图3所示。

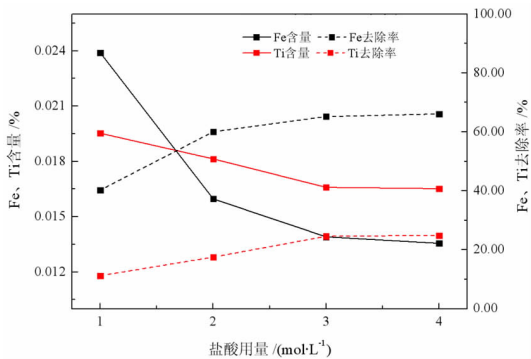


图3 盐酸用量对Fe和Ti去除率的影响
Fig. 3 Effect of dosage of hydrochloric on iron and titanium removal

由图3可知,随着盐酸用量增加,石英砂中Fe和Ti去除率呈现先迅速升高后逐渐稳定的趋势。当盐酸+氢氟酸的用量为3.0 mol/L+0.5 mol/L时,石英砂中Fe和Ti的去除率分别为65.24%和24.59%,精矿Fe和Ti的含量分别为0.014%和0.017%。继续增加盐

酸用量,Fe、Ti去除率增加幅度不明显,而药剂成本较高,后续废酸处理难度加大。

在盐酸3 mol/L+氢氟酸0.5 mol/L的基础上,再加入一种酸考察多酸混合酸浸溶的协同作用。试验分别加入硝酸、硫酸、磷酸、醋酸和柠檬酸,酸浓度均为1.0 mol/L。不同组合下酸浸去除Fe、Ti的结果如图4所示。从图4可看出,盐酸+磷酸+氢氟酸的Fe去除率最高,盐酸+醋酸+氢氟酸的Ti去除率最高。综合来看,使用醋酸比使用磷酸时Fe的去除率虽低1.21个百分点,但Ti的去除率高3.43个百分点;且醋酸作为有机酸后续处理相对容易,药剂成本更低,因此选择盐酸+醋酸+氢氟酸的组合,此时石英砂中Fe和Ti的去除率分别为80.27%和27.75%,处理后Fe和Ti的含量分别为0.008%和0.016%。

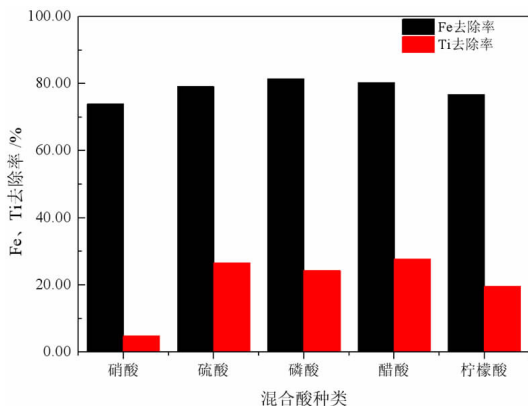


图4 混酸种类与Fe、Ti去除率的关系
Fig. 4 Effect of different mixed acids on iron and titanium removal

2.3.2 酸浸时间

采用盐酸3.0 mol/L+醋酸1.0 mol/L+氢氟酸0.5 mol/L的组合,在90℃下酸浸不同时间,石英砂酸浸除铁降钛的结果如图5所示。从图5可见,随着酸浸时间的延长,石英砂中Fe和Ti的去除率呈现先迅

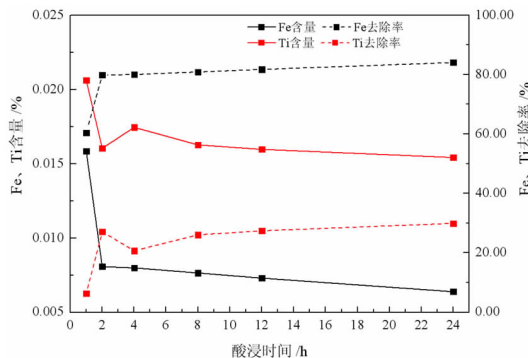


图5 酸浸时间对Fe、Ti含量和去除率的影响
Fig. 5 Effect of acid leaching time on content and removal rate of iron and titanium

速上升后逐渐平稳的趋势。酸浸时间 2 h 时石英砂中 Fe 和 Ti 的去除率分别达到 79.82% 和 27.11%，此时 Fe 和 Ti 的含量分别为 0.008% 和 0.016%。继续延长酸浸时间，Fe 和 Ti 的去除率增加幅度较小，但耗能显著增加，且石英砂产率有一定幅度下降。

2.3.3 酸浸温度

保持该混酸组合及浓度，在不同温度下酸浸 2 h，石英砂酸浸除铁降钛的结果如图 6 所示。由图 6 可见，随着温度升高，Fe、Ti 的去除率迅速升高并逐步稳定，当酸浸温度为 70 ℃ 时，石英砂中 Fe 和 Ti 的去除率分别达到 79.98% 和 27.50%，此时石英砂中 Fe 和 Ti 的含量分别为 0.008% 和 0.016%。温度继续升高 Fe 和 Ti 的去除率基本稳定，而耗能增加明显。

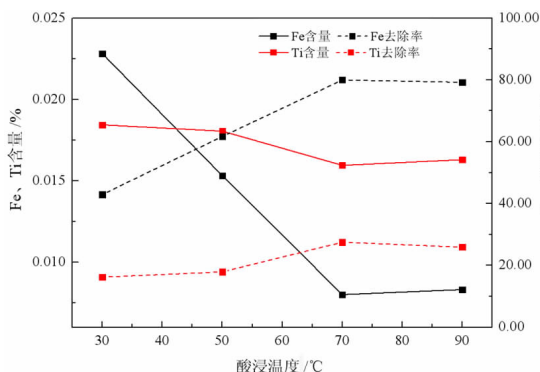


图 6 酸浸温度对石英砂 Fe 和 Ti 含量及去除率的影响
Fig. 6 Effect of acid leaching temperature on iron and titanium content and removal rate

2.3.4 酸浸液固比

改变酸浸矿浆的液固比，其他条件不变，考察液固比对石英砂酸浸除铁降钛的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可见，随着矿浆液固比的增加，石英砂中 Fe 和 Ti 的去除率均先迅速增加后逐渐稳定。在液固比为 3 : 1 时，Fe 和 Ti 的去除率分别为 80.91% 和 27.32%，Fe、Ti 的含量分别为 0.008% 和 0.016%。继续提高液

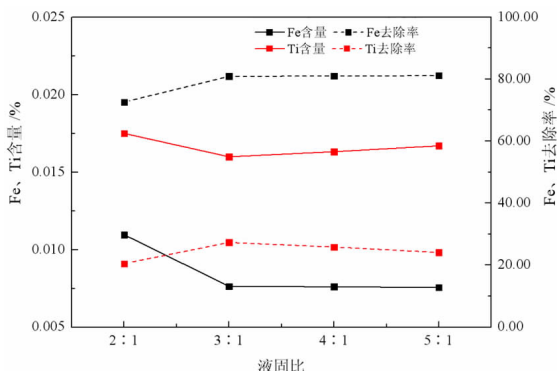


图 7 酸浸液固比对石英砂 Fe 和 Ti 含量及去除率的影响
Fig. 7 Effect of liquid-solid ratio on iron and titanium content and removal rate

固比，Fe 和 Ti 的去除率变化幅度较小，但药剂成本会大幅增加，因此酸浸适宜的液固比为 3 : 1。

2.4 推荐原则工艺流程

推荐该石英砂提纯的原则工艺流程如图 8 所示。石英砂先采用螺旋溜槽进行一次粗选一次精选两段重选，再以 $Pb(NO_3)_2$ 为活化剂、油酸钠为捕收剂进行一次粗选一次扫选两段浮选金红石。对选矿预选后的石英砂进行酸浸除杂，采用盐酸 3.0 mol/L + 醋酸 1.0 mol/L + 氢氟酸 0.5 mol/L 的混酸组合，酸浸时间 2 h，酸浸温度 70 ℃，酸浸矿浆液固比 3 : 1，搅拌转速 1 200 r/min。为了强化酸浸效果，增加了二段酸浸，采用混酸组合为盐酸 3.0 mol/L + 硫酸 1.5 mol/L。最终石英砂精矿中 Fe 和 Ti 的含量分别降到 0.005% 和 0.012%，Fe 和 Ti 的综合去除率分别为 91.80% 和 71.43%。按该流程提纯后的石英砂中 SiO_2 含量提高到 99.92%，精矿综合产率为 76.15%。石英砂精矿中 Fe 和 Ti 残余含量仍然较高， SiO_2 含量没能进一步提高的原因，分析是由于试验中没有采用磨矿降低其细度，少量 Fe、Ti 及其他杂质被包裹在石英砂内部，无法完全裸露而被彻底去除。石英砂精矿将作为玻璃原料使用。

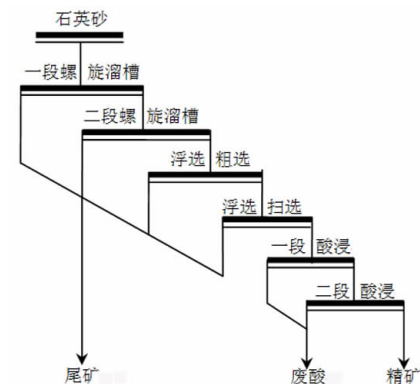


图 8 石英砂提纯原则工艺流程
Fig. 8 Flowsheet of quartz purification

3 结论

(1) 四川某石英砂中 SiO_2 含量接近 99%，杂质总含量 1% 左右。提纯需要去除的杂质元素主要为 Fe 和 Ti。Fe 和 Ti 含量分别为 0.061% 和 0.042%，含铁矿物主要为磁铁矿、铁橄榄石和铁铝榴石，含钛矿物主要为金红石。

(2) 石英砂经一次粗选一次精选两段螺旋溜槽重选，一次粗选一次扫选两段浮选金红石，再进行两段酸浸精选除铁降钛。一段使用盐酸 3 mol/L + 醋酸 1 mol/L + 氢氟酸 0.5 mol/L 的混酸，二段使用盐酸 3 mol/L + 硫酸 1.5 mol/L 的混酸，酸浸时间均为 2 h，酸

浸温度均为 70 ℃,液固比均为 3 : 1,搅拌转速为 1 200 r/min。石英砂精矿中 Fe 和 Ti 含量分别降到 0.005% 和 0.012%, Fe 和 Ti 综合去除率分别为 91.80% 和 71.43%, SiO₂ 含量提高到 99.92%; 精矿综合产率为 76.15%。除铁降钛效果显著。

参考文献:

- [1] 熊康,裴振宇,臧芳芳,等.混合酸浸出制备高纯石英工艺及机理研究[J].非金属矿,2016(3):60-62.
XIONG K, PEI Z Y, ZANG F F. Study on process and mechanism of preparing high purity quartz by mixed acid leaching[J]. Non - Metallic Mines, 2016(3): 60 - 62.
- [2] 王华庆,张树光,李江山.石英砂永磁强磁选—酸浸提纯试验研究[J].非金属矿,2015,38(3):52-54.
WANG H Q, ZHANG S G, LI J S. Experimental study on purification of quartz sand by permanent magnet high intensity magnetic separation - acid leaching[J]. Non - Metallic Mines, 2015, 38(3): 52 - 54.
- [3] 米宏成,陈运双,高淑玲,等.细粒石英的相对润湿性及其浮选行为研究[J].矿产保护与利用,2018(9):3-9.
MI H C, CHEN Y S, GAO S L, et al. Study on the relative wettability and flotation behavior of fine quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(9): 3 - 9.
- [4] 丛龙斐,罗嘉靖,古缘,等.某锂辉石矿石重介质分选—浮选工艺优化研究[J].矿产保护与利用,2021(5):25-29.
CONG L F, LUO J J, GU Y, et al. Optimization of heavy medium separation - flotation process for spodumene ore[J]. Conservation and Utili-

- zation of Mineral Resources, 2021(5): 25 - 29.
- [5] 赵雪淞,刘鑫,李彩霞,等.混酸提纯制备高纯石英砂及浸出动力学分析[J].硅酸盐学报,2021,49(3):581-589.
ZHAO X S, LIU X, LI C X, et al. Preparation of high - purity quartz sand by leaching with mixed acids[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2021, 49(3): 581 - 589.
- [6] 杨文,周迎春,侯军发,等.超白石英砂尾砂除钛和降细粒级砂的试验研究[J].非金属矿,2020,43(6):64-66.
YANG W, ZHOU Y C, HOU J F, et al. Experimental study on titanium removal and fine - grained sand from ultra - white quartz tailings[J]. Non - Metallic Mines, 2020, 43(6): 64 - 66.
- [7] 闫勇,卢义飞,郑翠红,等.石英砂除铁钛杂质的新工艺研究[J].矿产综合利用,2009(2):16-19.
YAN Y, LU Y F, ZHENG C H, et al. Study on new technology of removing iron and titanium impurities with quartz sand[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(2): 16 - 19.
- [8] MA J, ZHANG Y, QIN Y. The leaching kinetics of K - feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017: 304 - 312.
- [9] 朱诗曼,李怡霏,张喆怡,等.羧酸类捕收剂浮选金红石特性及其机理[J].矿产保护与利用,2021(4):59-63.
ZHU S M, LI Y F, ZHANG Z Y, et al. Characteristics and mechanism of hydroxamic acid collector flotation of rutile[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021(4): 59 - 63.
- [10] VIDYAHAR K, HANUMANTHA R. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar - quartz flotation system[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2007, 306: 195 - 204.

Study on a New Purification Process of Quartz Sand in Sichuan Province by Removing Iron and Titanium

MO Fei¹, SUN Chunbao¹, ZOU Anhua¹, XU Kairong²

1. School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Chongqing Yurong Glass Co., Ltd, Chongqing 401586, China

Abstract: A new process of “gravity separation - flotation - acid leaching” purification was proposed for the removal of iron and titanium from a quartz sand in Sichuan. Fe and Ti were removed preliminarily from quartz sand by gravity separation and flotation, then purified by two - stage acid leaching. The gravity separation was performed by one roughing - one cleaning two - stage spiral chute to remove Fe and Ti, and the flotation was performed by one roughing - one scavenging to remove rutile mainly containing Ti mineral. Quartz sand was leached firstly with “hydrochloric acid of 3 mol/L + acetic acid of 1 mol/L + hydrofluoric acid of 0.5 mol/L” at 70 ℃ for 2 h, and secondly with “hydrochloric acid of 3 mol/L + sulfuric acid of 1.5 mol/L” to obtain the final concentrate. The content of SiO₂ increased to 99.92%, Fe and Ti contents decreased to 0.005% and 0.012% respectively, and the removal rate of Fe and Ti reached 91.80% and 71.43% respectively in concentrate. The process has remarkable effect on the removal of iron and titanium in quartz sand, and has reference value for mining and utilization of similar ores.

Keywords: quartz; purification; gravity separation; flotation; acid leaching; removing iron and titanium

引用格式:莫非,孙春宝,邹安华,徐开荣.四川某石英砂除铁降钛提纯新工艺研究[J].矿产保护与利用,2022,42(2):139-143.

MO Fei, SUN Chunbao, ZOU Anhua, XU Kairong. Study on a new purification process of quartz sand in Sichuan province by removing iron and titanium[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 139 - 143.