

陕西汉中某石英砂提纯试验研究

李育彪^{1,2}, 魏桢伦^{1,2}, 李诗浩^{1,2}, 曹书琴^{1,2}, 宋银博^{1,2}

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TD973.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0070-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.011

摘要 随着光伏产业的迅猛发展, 光伏用石英砂的需求急剧增加。为了充分利用我国储量丰富的低品质石英资源制备光伏用石英砂, 对陕西汉中某 SiO_2 含量为 97.228%、 Fe_2O_3 含量为 1 331.69 $\mu\text{g/g}$ 的石英砂矿进行系统的工艺矿物学研究, 探究其杂质赋存状态, 发现 Fe 元素赋存状态复杂, 主要存在于赤褐铁矿、含铁金红石、铁染云母和电气石中。通过磁选—擦洗—浮选—酸浸的联合工艺去除杂质, 最终得到 SiO_2 含量为 99.949%、 Fe_2O_3 含量为 62.41 $\mu\text{g/g}$ 的优质光伏用石英砂。整体而言, Fe_2O_3 的去除率为 95.31%, 其中磁选作业的去除率为 43.87%, 擦洗、浮选和酸浸作业的贡献分别为 3.73%、21.18% 和 26.53%。本研究开发的技术路线的进一步推广, 可助推我国光伏产业的快速发展, 取得较好的社会经济效益, 为双碳政策的顺利实施提供技术保障。

关键词 石英砂; 工艺矿物学; 提纯; 浮选; 酸浸

近年来, 随着国家“碳达峰、碳中和”战略目标的实施, 光伏行业发展迅猛, 据国家能源局统计, 2021 年我国光伏新增装机容量 54.88 GW, 同比增长 13.9%, 预计“十四五”期间年新增光伏装机容量将超过 80 GW^[1]。作为光伏产业的关键基础材料, 光伏用石英砂的需求日趋增加^[2-4]。

一般而言, 光伏用石英砂中 Fe_2O_3 含量需低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。采用优质石英矿源制备光伏用石英砂的研究较多, 如谢恩俊等人^[5]对 SiO_2 含量为 98.28% 的高岭土尾矿进行磨矿—分级—磁选—浮选作业后可获得 SiO_2 含量 99.62%、 Fe_2O_3 含量 92 $\mu\text{g/g}$ 的产品; 肖蕲航等人^[6]对某地 SiO_2 含量 99.64%、 Fe_2O_3 含量 92.86 $\mu\text{g/g}$ 的石英砂进行系统工艺矿物学研究后, 通过重选—磁选—擦洗—浮选—酸浸联合作业进行除杂, 得到 SiO_2 含量 99.90%、 Fe_2O_3 含量 41.58 $\mu\text{g/g}$ 的产品; 陈坤等人^[6]通过磁选—擦洗—浮选—焙烧水淬—热压酸浸对 SiO_2 含量 99.484%、 Fe_2O_3 含量 433.43 $\mu\text{g/g}$ 的石英砂进行处理后, 获得 SiO_2 含量 99.965%、 Fe_2O_3 含量 27.87 $\mu\text{g/g}$ 的优质产品。整体而言, 虽然我国石英资源储量丰富, 但优质矿源储量少^[7-8], 利用储量丰富的低品质石英原料制备光伏用石英砂具有重要的现实意义。

陕西汉中地区石英矿储量丰富, 但杂质含量较高, 属高铁低品质石英原料, 无法满足光伏石英砂标准。为了降低杂质(尤其是 Fe_2O_3)的含量以得到合格产品, 本文对陕西汉中某石英砂进行了系统工艺矿物学研究, 然后针对含铁杂质矿物的赋存状态进行针对性的选冶联合处理工艺提纯石英砂, 以评估其制备光伏用石英砂的可行性。

1 原矿性质分析

1.1 化学成分分析

参考 GB/T 32650—2016《电感耦合等离子体质谱法检测石英砂中痕量元素》对石英砂原矿进行 ICP 测试, 结果如表 1 所示。可见原矿中 SiO_2 含量为 97.228%, 且 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 等杂质的含量较高, 分别为 17 058.4、3 780.21、1 331.69、3 308.3、863.09 $\mu\text{g/g}$ 。

1.2 物相及显微镜分析

石英砂 XRD 图谱如图 1(a)所示, 其中石英(Q)的衍射峰强度大, 白云母(M)和电气石(T)的衍射峰弱, 未见其他杂质矿物的衍射峰。由石英块状样品的显微镜照片可知, 石英颗粒间存在黑色粒状不透明赤/

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2021BCA127); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(WUT: 2021CG006, 2022CG032); 国家大学生创新创业训练计划项目(S202210497334)

作者简介: 李育彪(1985—), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师, 主要从事矿产资源绿色高效利用, E-mail: Yubiao.Li@whut.edu.cn。

表 1 石英砂原矿 ICP 测试结果

Table 1 The ICP results of quartz sand

/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CuO	NiO
含量	17 058.4	3 780.21	19.98	3.38	113.83	1 331.69	26.44	0.67
元素	Li ₂ O	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	杂质总量	SiO ₂ *	
含量	3.17	962.06	244.98	863.09	3 308.3	27 716.2	97.228	

* SiO₂数据为质量百分含量。

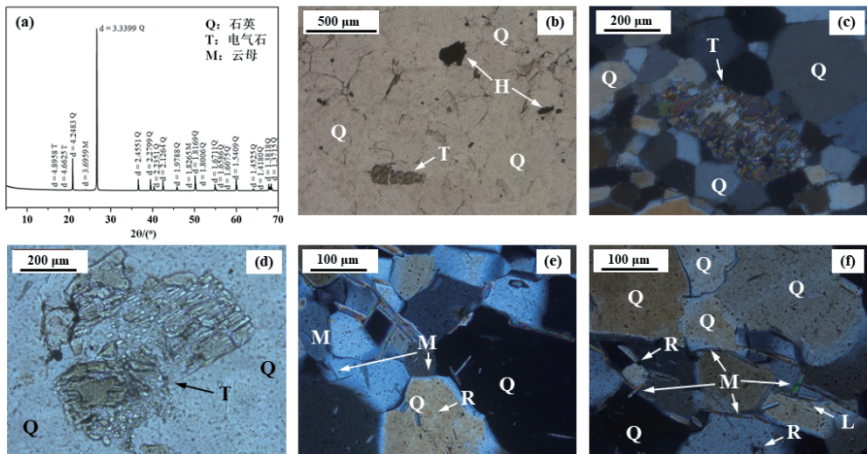


图 1 石英砂 XRD 图谱(a)及显微镜照片(b)~(f)

Fig. 1 XRD patterns of quartz sand (a) and microscope photos (b)~(f)

褐铁矿(H, 图 1(b))、蓝绿色粒状集合体电气石(T, 图 1(b)、(c)、(d))、片状白云母(M, 图 1(e)、(f))、粒状金红石(R, 图 1(e)、(f))和流体包裹体(L, 图 1(f))等杂质。此外, 由图 1(e)和(f)可知石英颗粒内部还分布有少量细粒白云母和金红石。

1.3 电子探针分析

采用电子探针对石英块状样品中 Fe 元素的赋存

状态进行研究, 图 2 和表 2 为不同视域的点扫描和面扫描分析。由图 2 可知, 视域 1 主要杂质为 Al、Mg、Fe 等, 视域 2 主要杂质为 Al、Fe、Ti 等, 视域 3 主要杂质为 Fe、Al、K 等。结合表 2 中的点扫描具体含量可知, 视域 1 内的杂质为电气石和少量白云母, 视域 2 内的杂质为赤/褐铁矿、含铁金红石、铁染白云母和黏土矿物, 视域 3 内的杂质为赤/褐铁矿、白云母和黏土矿物。

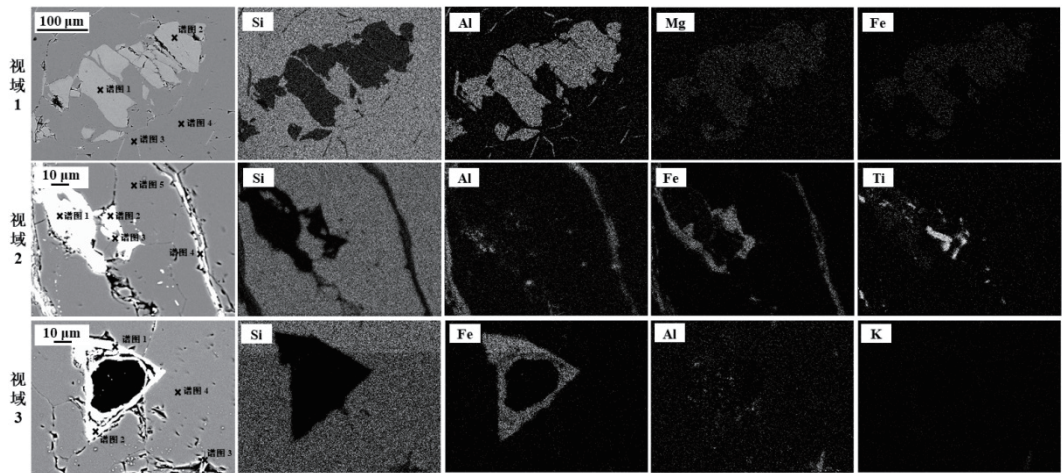


图 2 石英探针片不同视域谱图位置及面扫描结果

Fig. 2 Spectral positions and surface scanning results of quartz in different view fields

综上所述, 该石英原矿中的脉石矿物为电气石、白云母、金红石和少量的赤/褐铁矿。Fe 元素赋存状态复杂, 存在于赤褐铁矿、含铁金红石、铁染白云母和电气石中。

表 2 石英探针片不同视域点能谱分析结果

/%

Table 2 Results of energy spectrum analysis at different view points of quartz

视域	谱图	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	O	备注
视域 1	谱图 1	1.87	3.20	20.47	20.40			7.65	46.41	电气石
	谱图 2	1.57	3.16	19.86	20.88	0.00	0.00	8.11	46.41	电气石
	谱图 3	1.19		18.39	25.63	7.32			47.47	白云母
	谱图 4				46.74				53.26	石英
视域 2	谱图 1			2.21	1.46	0.00	0.00	56.03	40.29	赤/褐铁矿、黏土
	谱图 2			2.08	1.45	0.00	0.00	54.00	42.47	赤/褐铁矿、黏土
	谱图 3			1.02	0.46		51.16	9.14	38.22	含铁金红石、黏土
	谱图 4			5.79	13.95	2.06		44.10	34.10	赤/褐铁矿、铁染白云母
	谱图 5				46.74				53.26	石英
视域 3	谱图 1			1.02	1.36	0.00	0.00	72.63	24.99	赤/褐铁矿、黏土
	谱图 2			1.18	1.17	0.00	0.00	72.57	25.09	赤/褐铁矿、黏土
	谱图 3	1.36	0.00	20.62	23.51	7.39	0.00	0.00	47.11	白云母
	谱图 4				46.74				53.26	石英

2 试验方法与设备

试验所用石英砂来自陕西汉中某地区,通过原矿性质分析探明杂质赋存状态,尤其是 Fe 元素的赋存状态。采用 Slon-100 型高梯度磁选机进行磁选作业以去除磁性杂质矿物,采用 XFD 单槽浮选机进行擦洗-浮选作业,其中擦洗作业可清洁石英表面以避免可溶性杂质离子对石英反浮选的影响,然后通过反浮选去除铁染白云母等杂质,再用 HH-S24 型恒温水浴锅进行酸浸作业对杂质进一步去除。试验所用盐酸、硝酸、硫酸、草酸、氢氟酸、十二胺、十二烷基磺酸钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,所用水均为超纯水。

3 试验结果与讨论

3.1 磁选试验

由原矿性质分析可知,石英砂原矿中存在电气石、赤/褐铁矿等磁性含铁杂质矿物,因此,可通过磁选作业对其进行去除。本文主要探究磁场强度对磁选后石英砂中 Fe_2O_3 含量的影响,磁选试验在矿浆质量浓度为 30%、磁选流速为 1 cm/s、脉动频率为 400 r/min 条件下进行三段磁选试验,磁场强度分别选择 1.0、1.2、1.4、1.6 和 1.8 T。对各磁场强度下磁选后石英砂分别进行 ICP 测试,所得结果如图 3 所示。从图中可以明显看出,随着磁场强度由 1.0 T 增加至 1.6 T, Fe_2O_3 含量持续减少,当磁场强度由 1.6 T 增加至 1.8 T 时, Fe_2O_3 含量降低不明显。综合除铁效果和能耗,确定最佳磁场强度为 1.6 T,此时所得磁选后石英砂中 Fe_2O_3 含量为 747.44 $\mu\text{g/g}$,磁选环节对 Fe_2O_3 的去除率

为 43.87%,此时 SiO_2 含量为 98.556%,石英砂产率为 94.76%。

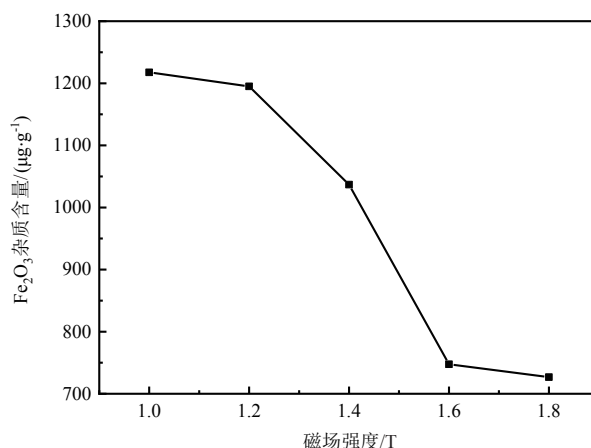


图 3 磁场强度对磁选后石英砂中 Fe_2O_3 含量的影响

Fig. 3 Effects of magnetic field intensity on Fe_2O_3 content in quartz sand

3.2 擦洗-浮选试验

对磁选后的石英砂采用质量分数浓度 10% 的 HCl 进行两段擦洗—两段水洗作业进一步去除可溶性铁杂质并清洁石英表面,避免金属离子对石英反浮选的影响^[9-10]。擦洗试验中液固比为 1:1,擦洗搅拌转速为 1 600 r/min,每段擦洗时间为 20 min,然后在相同条件下用超纯水进行三段擦洗以去除残留酸液。擦洗处理对石英砂产率无明显影响,擦洗后石英砂中 SiO_2 含量为 98.728%,其中 Fe_2O_3 含量为 698 $\mu\text{g/g}$,相对原矿而言,擦洗后 Fe_2O_3 去除率为 47.60%。

根据白云母与石英性质差异,采用十二胺和十二烷基磺酸钠对石英砂进行反浮选作业以去除铁染白云母^[11]。本文主要探究矿浆 pH 值对浮选的影响,浮

选过程中控制矿浆质量浓度为30%~40%,浮选转速为1200 r/min,然后用HCl调节矿浆pH值,加入200 g/t十二烷基磺酸钠,搅拌3 min后,加入400 g/t十二胺溶液,继续搅拌3 min后开启充气阀。充气3 min后,开始刮泡浮选,浮选20 min后停止刮泡,倒掉浮选槽中的溶液。再重新加入超纯水,调节矿浆pH,加入100 g/t十二烷基磺酸钠,搅拌3 min后,加入200 g/t十二胺溶液进行第二次浮选。一粗一精浮选后再用超纯水在1600 r/min的转速下进行两次脱药处理以去除残留的浮选药剂。矿浆pH值分别选择2.0、2.5、3.0和3.5,对各pH值下浮选后石英砂分别进行ICP测试,结果如图4所示。由图4可知,随着矿浆pH的增加,白云母和石英分离效果变差,无法有效去除 Fe_2O_3 。当pH=2时浮选效果最高,此时石英砂回收率为97.67%,浮选后石英砂中 SiO_2 含量为99.646%, Fe_2O_3 含量为415.7 $\mu\text{g/g}$,相对原矿 Fe_2O_3 去除率为68.78%。

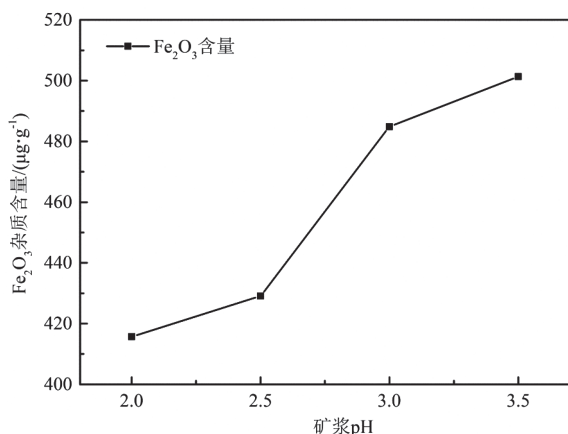


图4 矿浆pH值对石英砂中 Fe_2O_3 含量的影响

Fig. 4 Effects of slurry pH on Fe_2O_3 content in quartz sand

3.3 酸浸试验

为了进一步去除浮选后石英砂中的 Fe_2O_3 ,采用不同种类的酸对浮选后石英砂进行常压酸浸,在液固比为1:1、浸出温度为80℃、浸出时间为8 h、转速为200 r/min条件下对浮选后石英砂进行常压酸浸试验。每段提纯试验后采用超纯水清洗提纯后的石英砂并烘干,然后进行ICP测试分析提纯试验效果。其中草酸、硝酸、硫酸、盐酸和氢氟酸浓度均为2 mol/L,混酸为1 mol/L的氢氟酸和3 mol/L的盐酸。

图5为酸种类对石英砂中 Fe_2O_3 和 SiO_2 含量的影响,其中单一酸中硝酸、硫酸和盐酸处理后的石英砂中 Fe_2O_3 含量均不达标,草酸和氢氟酸处理后的石英砂中 Fe_2O_3 含量分别为86.33和67.78 $\mu\text{g/g}$,符合光伏砂产品对 Fe_2O_3 含量的要求。但是草酸处理后的石英砂中 SiO_2 含量仅为99.882%,而氢氟酸处理后 SiO_2 含量可达99.924%,这是因为氢氟酸可以有效去除白

云母等硅酸盐杂质^[12]。为了降低氢氟酸用量,采用混酸对浮选后石英砂进行酸浸处理,此时酸浸作业中石英砂产率为91.85%,所得产品中 SiO_2 含量为99.949%、 Fe_2O_3 含量为62.41 $\mu\text{g/g}$,相对原矿而言 Fe_2O_3 去除率为95.31%。

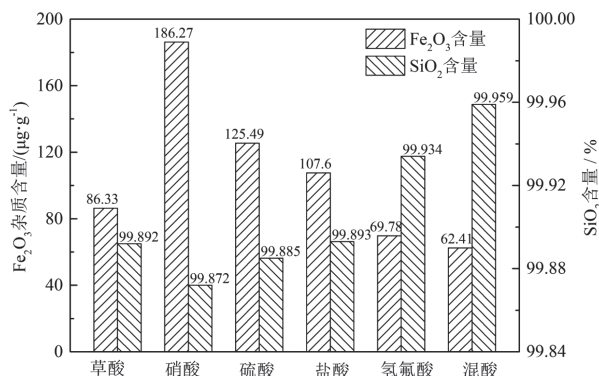


图5 酸种类对石英砂中 Fe_2O_3 和 SiO_2 含量的影响

Fig. 5 Effects of acid type on Fe_2O_3 and SiO_2 contents in quartz sand

4 结论

通过化学成分、物相、显微镜和电子探针分析对陕西汉中某石英砂进行的工艺矿物学研究,表明,该石英原矿中主要存在电气石、白云母、金红石和少量的赤/褐铁矿等脉石矿物,且Fe元素存在于赤褐铁矿、含铁金红石、铁染云母和电气石中。针对 Fe_2O_3 复杂的赋存状态,采用磁选—擦洗—浮选—酸浸的联合工艺去除杂质,最终产品的产率为85.01%, SiO_2 含量为99.949%, Fe_2O_3 含量为62.41 $\mu\text{g/g}$,达到优质光伏用石英砂 Fe_2O_3 含量低于100 $\mu\text{g/g}$ 的质量要求。相对原矿而言, Fe_2O_3 的去除率为95.31%,其中磁选作业的贡献为43.87%,擦洗、浮选和酸浸作业的贡献分别为3.73%、21.18%和26.53%。试验结果表明,采用本文中的工艺流程可充分利用陕西汉中地区高铁低品质石英原料制备优质光伏用石英砂,经济效益和社会效益显著。

参考文献:

- [1] 王青,孙颀,张海霞,等.中国光伏行业2021年回顾与2022年展望[J].电气时代,2022(5):20-28.
WANG Q, SUN D, ZHANG H X, et al. China's PV industry 2021 review and 2022 outlook[J]. Electric Age, 2022(5): 20-28.
- [2] 徐鹏金.光伏玻璃用低铁石英砂的生产与市场概况[J].中国粉体工业,2021(5):18-23.
XU P J. Production and market overview of low iron quartz sand for photovoltaic glass[J]. China Powder Industry, 2021(5): 18-23.
- [3] 谢恩俊,林江平,甘国超,等.高岭土尾矿制备光伏玻璃用低铁石英砂的提纯试验研究[J].建材世界,2021,42(3):14-17.
XIE E J, LIN J P, GAN G C, et al. Experimental study on purification of low iron quartz sand for photovoltaic glass from kaolin tailings[J]. The World of Building Materials, 2021, 42(3): 14-17.

- [4] 张玲, 於霞, 王智慧, 等. "双碳"背景下光伏产业的发展前景分析[J]. 价值工程, 2022, 41(13): 162-164.
ZHANG L, YU X, WANG Z H, et al. Analysis on the development prospect of photovoltaic industry under the background of "Double Carbon"[J]. Value Engineering, 2022, 41(13): 162-164.
- [5] 肖薪航, 李育彪, 汤启宙. 陕西某石英砂工艺矿物学及可选性实验[J]. 矿产综合利用, 2022(3): 167-171.
XIAO Q H, LI Y B, TANG Q Z. Study on process mineralogy and selectivity of a quartz sand in shaanxi province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 167-171.
- [6] 陈坤, 李育彪, 王志杰, 等. 内蒙古某脉石英提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(1): 59-62.
CHEN K, LI Y B, WANG Z J, et al. Experimental study on purification of a vein quartz from inner mongolia[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(1): 59-62.
- [7] 贾德龙, 张万益, 陈丛林, 等. 高纯石英全球资源现状与我国发展建议[J]. 矿产保护与利用, 2019(5): 114-120.
- [8] 马超, 冯安生, 刘长森, 等. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进步[J]. 矿产保护与利用, 2019(6): 48-57.
Ma C, FENG A S, LIU C M, et al. Mineralogical characteristics and progress in processing technology of raw materials of high purity quartz[J]. CONSERVATION AND UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES, 2019(6): 48-57.
- [9] 邹志雄, 罗惠华, 汤家焰. 常见金属离子对白云母和石英浮选特性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 66-71.
ZOU Z X, LUO H H, TANG J Y. Effect of common metal ions on the flotation performance of muscovite and quartz[J]. CONSERVATION AND UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES, 2018(1): 66-71.
- [10] LIN M, LEI S M, PEI Z Y, et al. Application of hydrometallurgy techniques in quartz processing and purification: a review[J]. Metallurgical Research & Technology, 2017, 115(3): 303-315.
- [11] 陈飞, 何东升, 邓博纳, 等. 白云母与石英的浮选分离行为[J]. 金属矿山, 2019(8): 108-112.
CHEN F, HE D S, DENG B N, et al. Flotation separation behavior of muscovite and quartz[J]. METAL MINE, 2019(8): 108-112.
- [12] DHAR S, SEITZ O, HALLS M D, et al. Chemical properties of oxidized silicon carbide surfaces upon etching in hydrofluoric acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(46): 16808-16813.

Experimental Study on the Purification of Quartz Sand from Hanzhong, Shaanxi Province

LI Yubiao^{1,2}, WEI Zhenlun^{1,2}, LI Shihao^{1,2}, CAO Shuqin^{1,2}, SONG Yinbo^{1,2}

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: The demand of photovoltaic quartz sand increases sharply with the rapid development of photovoltaic industry. In order to fully use abundant low-quality quartz in our country to prepare photovoltaic quartz sand, the systematic process mineralogy of quartz sand (SiO_2 and Fe_2O_3 were 97.228% and 1 331.69 $\mu\text{g/g}$, respectively) from Hanzhong, Shaanxi Province, was studied to investigate the occurrence of iron-containing impurities. The results showed that the occurrence state of Fe was complex, mainly existing in hematite, iron-bearing rutile, iron-stained mica and tourmaline. These impurities were removed through a combined process of magnetic separation-scrubbing-flotation-acid leaching, finally the high-quality photovoltaic quartz sand was obtained with SiO_2 and Fe_2O_3 being of 99.949% and 62.41 $\mu\text{g/g}$, respectively. Overall, the removal of Fe_2O_3 was 95.31%, with the contribution from magnetic, scrubbing, flotation and acid leaching separation being of 43.87%, 3.73%, 21.18% and 26.53%, respectively. Therefore, the application of the purification technology developed in this study can promote the development of photovoltaic industry in China, achieving better social and economic benefits and providing technical supports for the two-carbon policy.

Keywords: quartz sand; process mineralogy; purification; flotation; acid leaching

引用格式: 李育彪, 魏桢伦, 李诗浩, 曹书琴, 宋银博. 陕西汉中某石英砂提纯试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 70-74.

LI Yubiao, WEI Zhenlun, LI Shihao, CAO Shuqin, SONG Yinbo. Experimental study on the purification of quartz sand from hanzhong, shaanxi province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 70-74.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn