

doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2025. 07. 015

基于反浮选降钛技术的高纯石英砂制备

胡辉煌, 张可扬, 刘晓丽, 唐腾望

(华润水泥技术研发有限公司, 广州 510460)

摘 要: 为进一步探索解决高纯石英砂制备过程中金属杂质 Ti 难去除问题, 应用浮选方法研究金红石与石英的分离。通过对湖南某花岗伟晶岩的工艺矿物学研究, 金属杂质 Ti 主要赋存于金红石和钛铁矿中, 为有效去除该矿中的 Ti 杂质, 制备出中端高纯石英砂。基于反浮选降钛技术采用“磁选—反浮选—煅烧水淬—加压酸浸”工艺进行降钛除杂制备高纯石英砂试验研究, 并采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、偏光显微镜研究分析湖南某花岗伟晶岩的矿物组成、元素赋存状态以及杂质含量。结果表明, 磁选 1.8 T; 浮选擦洗 30 min, pH 值 4.0, 苯乙烯磷酸: 月桂醇=2:1, 用量 350 g/t, 反浮选精矿中 TiO_2 含量可降至 0.09%, Ti 的去除率为 87.5%; 浮选精矿 1 050 °C 煅烧 1 h; 220 °C 热压酸浸 6 h。经纯化后 Ti 含量降至 27.88×10^{-6} , 最终得到 SiO_2 质量分数为 99.993% 的高纯石英砂, 反浮选降钛技术在制备高纯石英砂应用中效果显著, 对类似矿石提纯开发提供借鉴。

关键词: 石英提纯; 除钛; 反浮选; 金红石

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2025)07-0133-06

Preparation of High-purity Quartz Sand Based on Technology of Reducing Titanium by Reverse Flotation

HU Huihuang, ZHANG Keyang, LIU Xiaoli, TANG Tengwang

(China Resources Cement Technology R & D Co., Ltd., Guangzhou 510460, China)

Abstract: In order to further explore and solve the problem of difficult removal of metal impurity Ti in the preparation of high-purity quartz sand, the separation of rutile and quartz was studied by flotation method. Based on the process mineralogy of a granite pegmatite in Hunan province, the metal impurity Ti mainly exists in rutile and ilmenite. In order to effectively remove the Ti impurity in the ore, the middle end high-purity quartz sand was prepared. Based on the reverse flotation titanium reduction technology, the process of “magnetic separation reverse flotation calcination water quenching pressure acid leaching” was used to reduce titanium and remove impurities to prepare high-purity quartz sand. The mineral composition, element occurrence and impurity content of a granite pegmatite in Hunan were analyzed by X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-OES) and polarizing microscope. The results showed that the content of TiO_2 in reverse flotation concentrate can be reduced to 0.09% and the removal rate of Ti can be 87.5% under the following conditions: Magnetic separation 1.8 T. Flotation scrubbing 30 min, pH=4.0, styrene phosphoric acid:lauryl alcohol=2:1, dosage 350 g/t. The flotation concentrate was calcined at 1 050 °C for 1 h; Hot pressed acid leaching at 220 °C for 6 h. After purification, the Ti content was reduced to 27.88×10^{-6} , and finally the high-purity quartz sand with SiO_2 mass fraction of 99.993% was obtained. The effect of reverse flotation titanium reduction technology in the preparation of high-purity quartz sand was significant, which provided reference for the purification and development of similar ores.

Key words: quartz purification; titanium removal; reverse flotation; rutile

收稿日期: 2025-04-03

作者简介: 胡辉煌(1993—), 男, 江西九江人, 学士, 选矿工程师, 工作方向主要为非金属矿提纯在高纯石英当中的应用。

通信作者: 刘晓丽(1986—), 女, 内蒙古赤峰人, 博士, 副高级工程师, 主要从事非金属材料研究。

高纯石英砂主要应用于光伏、半导体、光纤通信、光学等多个行业。在高纯石英坩埚的应用中,Fe、Ti等元素含量过高会产生色斑以及降低石英坩埚的耐温性和机械强度^[1-2]。目前石英砂提纯除钛主要用到的工艺手段有重选、磁选、浮选、酸浸等。有学者用磨矿—分级—磁选—浮选—热压酸浸将低品位脉石英中Ti含量降至43.64 μg/g,也有用磁选—二次浮选—酸浸工艺将石英岩中Ti含量降至11 μg/g^[3-5]。Ti主要赋存在金红石中,而金红石现有主要回收工艺以重选、磁选、浮选、电选为主^[6-13]。

王勇海等^[8]以苏北某榴辉岩型金红石矿为原料,采用重选—磁选—浮选联合工艺实现了金红石和石榴石、绿辉石的分离;唐勇等^[9]以某企业副产低品位天然金红石为原料,采用强磁—反浮选原则流程,获得产率为49.95%的金红石精矿;莫非等^[11]以四川叙永某石英砂为原料采用“重选—浮选—酸浸”的提纯新工艺制备高纯石英砂,浮选去除主要含Ti矿物金红石,最终Ti的综合去除率71.43%,诸多研究表明,通过反浮选能实现金红石与石英选别分离。

在目前制备高纯石英砂实践中,降钛技术主要应用常温常压酸浸去除Ti杂质^[10],但是金红石自身晶体结构稳定,常温条件下对盐酸等表现出惰性,对Ti的去除程度有限。本文针对湖南某花岗伟晶岩,探索反浮选降钛技术在制备高纯石英砂中的影响,通过磁选、反浮选、煅烧水淬、加压酸浸的联合工艺进行提纯研究,以制备出符合4N级以上的高纯石英砂。

1 试验样品

样品取自湖南某花岗伟晶岩,原料呈灰白伴有红色杂质的颗粒状细料,粒度在3~8 mm,对石英砂的XRF化学成分分析和XRD物相分析,其分析结果分别见表1和表2。

表1 矿石主要化学成分分析结果

Table 1 Results of multi-element analysis of ore /%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂
含量	90.14	4.04	0.67	0.06	2.01	1.49	0.02	1.12

表2 矿石中主要矿物及含量

Table 2 Main minerals and contents in ore /%

矿物名称	石英	黑云母	金红石	钠长石	钾长石	滑石	辉石	其他矿物
含量	78.69	3.11	1.66	3.06	7.28	0.81	2.35	3.04

由表1、2可知,该石英砂SiO₂的含量为90.14%,杂质总含量为9.86%,主要的脉石矿物为云母、长石、辉石等铝硅酸盐以及少量的金红石矿物,提纯主要以

去除硅酸盐以及含Ti、Fe矿物开展试验研究。

2 试验设备及药剂

主要试验药剂盐酸、氢氟酸、十二胺盐酸盐、苯乙烯磷酸、月桂醇、油酸钠、十二胺双基磷酸、苄基胂酸等,以上试剂均来自于国药试剂,优级纯,试验主要设备见表3。

表3 主要试验设备

Table 3 Main test equipments

名称	型号规格	厂家
高压辊磨机	YGM7815	江西伟铭机械
马弗炉	SX-5-12	北京光明医疗仪器
湿式电磁磁选机	XCTB-50	赣州金环磁选设备
单槽浮选机	XDF-2 1.5L	江西云浩矿冶机械
均相反应器	YZJX-100E	上海岩征实验仪器

3 试验结果与讨论

3.1 试验方法

试验拟采用磁选—浮选—煅烧水淬—加压酸浸联合工艺对石英砂进行提纯。试验样品中主要的含Ti、Fe脉石矿物为金红石和少量钛铁矿、赤铁矿等矿物。试验将探索反浮选去除金红石在制备高纯石英砂中的影响。

3.2 磁选

称取一定重量制砂后样品(0.096—0.25 mm,设置磁场强度为1.8 T,配置矿浆浓度为40%,通电励磁后矿浆倒入磁选机中,所得磁选尾矿脱水烘干,作为浮选试验备样,磁选后精砂中TiO₂质量分数降至0.72%。

3.3 浮选试验

3.3.1 浮选除钛原则流程

取磁选后精砂300 g进行原则流程试验,反浮选除杂分两步进行,第一步pH=2.0时浮选去除云母、长石等硅酸盐矿物,第二步pH=5.0时浮选去除金红石,试验流程见图1,试验结果见表4。

由表4可知,当金红石反浮选进行到第三段时作业回收率仅剩1.57%,认为金红石基本被浮选分离出去,除钛浮选原则流程为两次云母长石浮选,三次金红石浮选(一次粗选两次扫选)。

3.3.2 矿浆擦洗试验

破碎制砂会伴随石英、长石、黏土等过粉碎细颗粒附着在石英砂表面,由于细颗粒比表面积大、质量小等特点,可能会影响浮选药剂对矿物的吸附,导致浮选药剂选择性变差。本试验探索擦洗预处理对浮

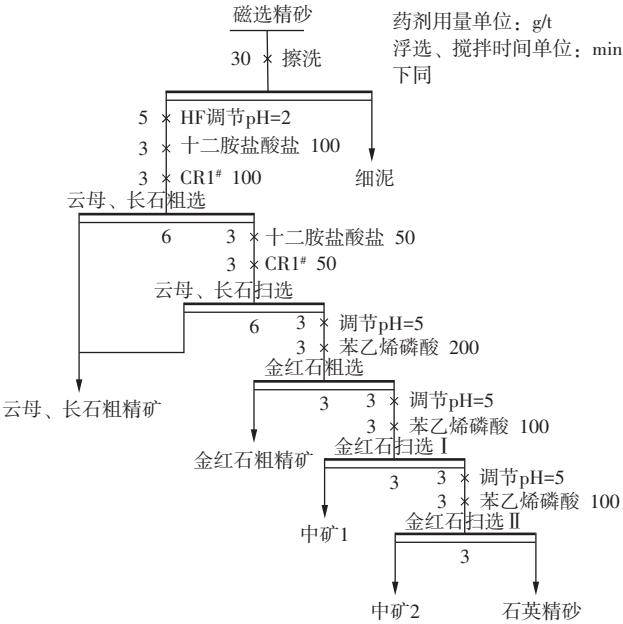


图1 降钛浮选试验流程

Fig. 1 Flowsheet of titanium reduction flotation tests

表4 反浮选试验结果

Table 4 Reverse flotation test results /%			
产品名称	产率	TiO ₂ 品位	TiO ₂ 作业回收率
云母、长石粗精矿	34.67	0.23	11.23
金红石粗精矿	3.26	15.47	70.06
中矿1	1.08	3.61	5.42
中矿2	0.83	1.36	1.57
石英精砂	60.27	0.14	11.72
给矿	100.0	0.72	100.0

选指标的影响。其他条件不变，将矿浆浓度配置成50%，设置擦洗0、10、20、30、50 min，擦洗后将浊液排出，重新调浆反浮选，试验结果见表5。

表5 反浮选试验结果

Table 5 Reverse flotation test results /%			
擦洗时间/min	金红石精矿产率	TiO ₂ 品位	TiO ₂ 作业回收率
0	5.17	10.73	77.05
10	4.43	12.86	79.14
20	4.27	13.55	80.36
30	4.21	13.89	81.21
50	4.18	14.01	81.34
给矿	—	0.72	—

由表5可知，擦洗能有效提高金红石的精矿品位和作业回收率，浮选时细颗粒会罩盖附着在矿物表面，阻碍粗粒与气泡的有效接触，影响其可浮性；同时细颗粒比表面积大，会吸附大量浮选药剂，使药剂的选择性变差。随着擦洗时间增加，精矿品位和作业回

收率随之增加，当擦洗30 min以后趋于平稳，细颗粒接近脱除完，综合考虑效率和能耗，选择擦洗时间为30 min。

3.3.3 矿浆pH值试验

确保其他条件不变，浮选云母、长石后，分别将矿浆pH值调至3.0、4.0、5.0、6.0，加入苯乙烯膦酸350 g/t反浮选，结果见图2。由图2可知，当矿浆pH值升高至4.0时，石英精砂中TiO₂质量分数最低为0.13%，去除率最高为81.94%，随着pH值升高，石英精砂中TiO₂质量分数逐渐升高，这是因为在较高pH值条件下，金红石表面负电荷增加，与同为阴离子型的苯乙烯膦酸产生静电斥力，阻碍捕收剂的有效吸附，降低矿物表面疏水性，当矿浆pH值为4.0时更有利于去除金红石。

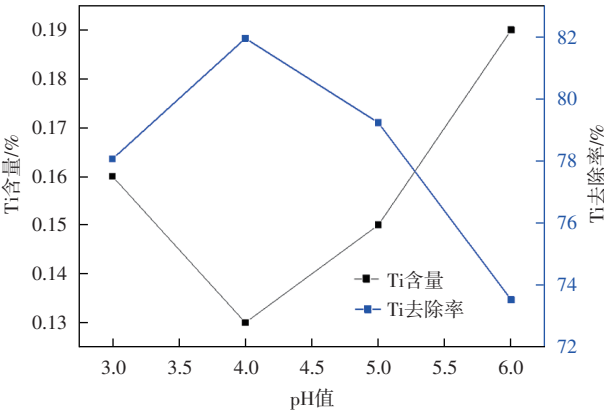


图2 pH值对Ti去除的影响

Fig. 2 Effects of pH value on Ti removal

3.3.4 捕收剂种类试验

其他条件不变，浮选云母、长石后，矿浆保持在pH=4.0，药剂用量控制在350 g/t，考察油酸钠、十二胺双基膦酸、苯乙烯膦酸、苯乙烯膦酸：月桂醇=4：1、苄基膦酸对金红石浮选的影响，反浮选结果见图3。由图3可知，当浮选药剂为苯乙烯膦酸+月桂醇时石英精砂中TiO₂质量分数最低为0.11%，去除率最高为84.72%，当浮选药剂为油酸钠时，浮选效果最差，TiO₂去除率仅为68.06%。苯乙烯膦酸与高级脂肪醇复合使用时，高级脂肪醇与金红石表面吸附的苯乙烯膦酸分子发生缔合作用，疏水基团碳氢链指向水相，从而增强了金红石表面的疏水性，使金红石去除效率最高。

3.3.5 捕收剂配比试验

其他条件不变，浮选完云母、长石后，矿浆保持在pH=4.0，药剂用量控制在350 g/t，改变苯乙烯膦酸、

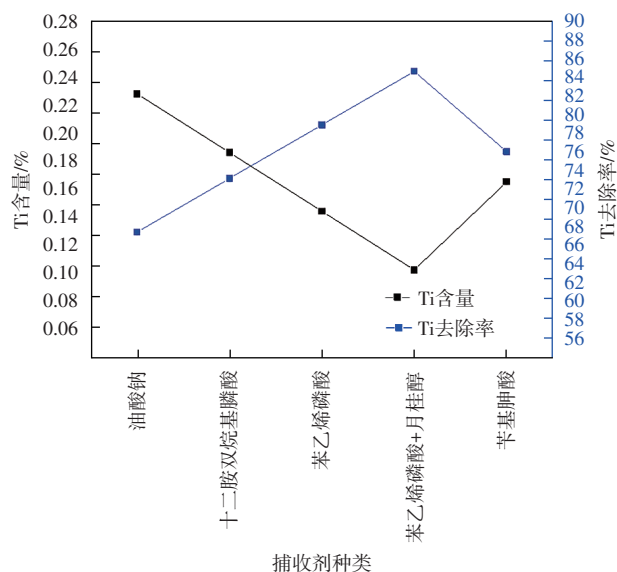


图3 捕收剂种类对Ti去除的影响

Fig. 3 Effects of collector types on Ti removal

月桂醇复配的比例对金红石浮选的影响结果见图4。由图4可知,组合药剂对浮选效果影响较小,当配比为3:1或4:1时TiO₂去除率为87.5%,2:1时TiO₂去除率为86.11%,考虑磷酸捕收剂成本较高,为减少苯乙烯磷酸用量将配比定为2:1。

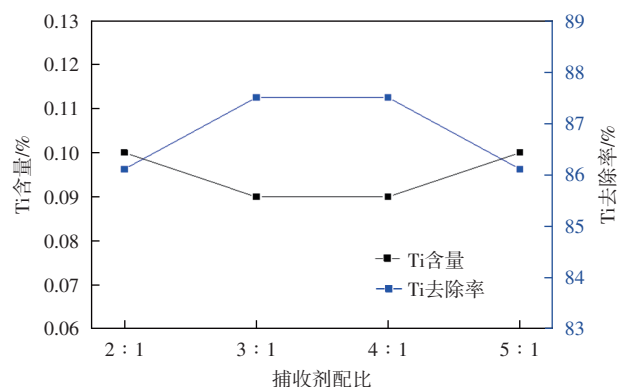


图4 捕收剂比对Ti去除的影响

Fig. 4 Effects of collector ratios on Ti removal

3.3.6 捕收剂用量试验

其他条件不变,浮选完云母、长石后,矿浆保持在pH=4.0,苯乙烯磷酸+月桂醇组合配比为2:1,组合药剂的用量为变量,反浮选结果见表6。由表6可知,当捕收剂用量逐渐增加,反浮选石英砂的尾矿产率随之降低,捕收剂过多时,可能会改变矿物的疏水性,导致矿物表面过度吸附选择性变差,石英同时被捕收,当用量为350 g/t以后TiO₂去除率趋于平稳,在87.5%左右,综合石英产率和金红石去除率,用量选择350 g/t。

表6 反浮选试验结果

药剂用量/(g·t ⁻¹)	石英砂产率	TiO ₂ 品位	TiO ₂ 去除率/%
250	62.86	0.16	77.78
300	61.57	0.12	83.33
350	60.46	0.09	87.5
400	59.03	0.09	87.5

3.4 热压酸浸

反浮选精砂煅烧水淬后再酸浸,有利于进一步将Ti杂质去除^[3]。加压浸出是一种在高温高压环境下去除杂质的浸出工艺,由于反应釜是一个密闭的环境,随着温度的升高浸出液气化后使其内部产生压力,在压力作用下,使Al—O、Fe—O及其他碱土金属氧键M—O断裂,与浸出液发生化学反应从而被去除^[4],基于这一原理,对浮选精砂进行加压酸浸,进一步去除Ti杂质。浮选精砂在马弗炉中1 050 °C煅烧1 h再倒入超纯水中水淬,固液比为1:1,16% HF+4% HCl,220 °C酸浸6 h,酸后样品超纯水洗涤烘干,最终精砂为花岗伟晶岩制得的高纯石英砂,样品经电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)检测,检测结果见表7。

表7 酸浸试验ICP检测结果

Table 7 ICP detection results of acid leaching tests / (μg·g ⁻¹)									
组分	Al	B	Ba	Ca	Cu	Cr	Fe	K	Li
含量	26.59	0.07	0.12	2.14	0.12	0.4	1.44	4.69	2.31
组分	Mg	Mn	Na	Ni	P	Ti	合计	计算纯度	
含量	0.56	0.15	2.06	0.03	0.08	27.88	68.64	99.993 1 [*]	

注:^{*}单位为%。

根据表7可知,经过热压酸浸石英精砂中Ti含量为27.88 μg/g,在石英晶格中,Si⁴⁺常被Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺和P⁵⁺代替,同时,Li⁺、K⁺、Na⁺等在空隙通道中与其他离子发生补偿替代。从价电平衡原理上来说,石英晶格中替代Si⁴⁺的置换原子Fe³⁺、Al³⁺、B³⁺、Ti⁴⁺与填入结构孔道的间隙原子K⁺、Na⁺、Li⁺、P⁵⁺比例接近1,酸浸后置换原子与间隙原子的比值为5.68,由此可知,酸浸精砂中Ti主要以晶格杂质形式存在,通过反浮选工艺将其他形式赋存的Ti基本去除干净。

4 经济效益分析

现有高纯石英提纯降钛工艺中主要是以多元混合酸酸浸为主,从前言背景研究发现常温常压对金红石的去除有限,而高纯石英砂中钛含量是衡量高纯石

英砂质量的重要指标,该降钛工艺可以降低酸耗的同时,可以进一步提升高纯石英砂的质量从而提升经济价值。经济效益分析对比见表8。

表 8 经济效益对比

Table 8 Comparison of economic benefits

提纯工艺	纯度等级	酸耗/(m ³ ·t ⁻¹)	价格/(元·t ⁻¹)	应用场景
常规酸浸法	4N	0.3	6 500	电子封装等
浮选—热压酸浸法	4N3	0.2	7 000	光伏石英管等

由表8可知,通过浮选去除金红石后,可以降低酸浸中酸的单耗,对比常规工艺可以节省0.1 m³/t酸耗,同时高纯石英砂的价格提升7.69%,通过经济效益对比,该研究工艺降低酸耗的同时可以进一步提升产品价值。

5 结论

1)浮选去除Ti的效果显著,当擦洗时间为30 min, pH=4.0时,苯乙烯磷酸:月桂醇=2:1,用量350 g/t,反浮选精矿中TiO₂质量分数降至0.09%,反浮选Ti的去除率为87.5%。

2)通过浮选—热压酸浸法去除金红石后可以降低0.1 m³/t的酸用量,同时浮选—热压酸浸法可以提升高纯石英砂质量,对比常规工艺可以提升7.69%的经济效益。

3)通过磁选—反浮选—煅烧水淬—加压酸浸的联合工艺提纯后,湖南某花岗伟晶岩制备的石英精砂Ti含量为27.88×10⁻⁶,Ti去除率为98.84%,精砂中SiO₂质量分数为99.993%,达到高纯石英砂标准。

参考文献

[1] 张海敏,马亚梦,谭秀民,等.高纯石英中杂质特征及深度化学提纯技术研究进展[J].矿产保护与利用,2022,42(4):159-165.
ZHANG Haiqi, MA Yameng, TAN Xiumin, et al. Research progress of impurity characteristics and deep chemical purification technology in high-purity quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 159-165.

[2] 徐雯雯.高纯石英粉制备工艺研究[D].青岛:中国海洋大学,2013.
XU Wenwen. Research on the preparation process of high purity quartz powder[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[3] 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,2016,39(3):60-62.

XIONG Kang, PEI Zhenyu, ZANG Fangfang, et al. Process and mechanism of high-purity quartz prepared by mixed acid leaching[J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(3): 60-62.

[4] 周浩,祁忠旭,陈巧妹,等.新疆某石英岩矿的工艺矿物学和提纯试验研究[J].非金属矿,2024,47(6):75-77,81.
ZHOU Hao, QI Zhongxu, CHEN Qiaomei, et al. Study on process mineralogy and concentration experiment of quartz ore from Xinjiang[J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(6): 75-77, 81.

[5] 董方源.低品位脉石英制备高纯石英砂工艺研究[D].武汉:武汉科技大学,2024.
DONG Fangyuan. Research on the preparation process of high-purity quartz sand from low-grade vein quartz[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2024.

[6] 魏奎先,张洪武,马文会,等.高纯石英砂制备技术研究进展[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2020,45(6):9-20.
WEI Kuixian, ZHANG Hongwu, MA Wenhui, et al. Research progress on preparation technology of high purity quartz sand[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science), 2020, 45(6): 9-20.

[7] 吴道.高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究[D].绵阳:西南科技大学,2016.
WU Xiao. Raw material selection evaluation and purification process research of high purity quartz[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.

[8] 王勇海,覃文庆,牛芳银,等.榴辉岩型金红石矿资源综合利用开发研究[J].有色金属(选矿部分),2022(2):100-107,148.
WANG Yonghai, QIN Wenqing, NIU Fangyin, et al. Study on comprehensive utilization and development of eclogite type rutile resources[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(2): 100-107, 148.

[9] 唐勇,明崇伦,周高明,等.低品位天然金红石选矿提质新工艺研究[J].铁合金,2020,51(1):18-24.
TANG Yong, MING Chonglun, ZHOU Gaoming, et al. New technology study on beneficiation and extraction of low-grade natural rutile[J]. Ferro-alloys, 2020, 51(1): 18-24.

[10] 郭金玉,万宏民,李英,等.江苏某金红石矿工艺矿物学

- 及选矿特性研究[J]. 中国钼业, 2022, 46(4): 28-32.
- GUO Jinyu, WAN Hongmin, LI Ying, et al. Process mineralogy and beneficiation characteristics of a rutile mine in Jiangsu[J]. China Molybdenum Industry, 2022, 46(4): 28-32.
- [11] 莫非, 孙春宝, 邹安华, 等. 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, et al. 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.
- [12] 吴纪清, 冯琰, 陶昌年. 酸浸去除硅中 Ti 杂质的研究[J]. 铁合金, 2022, 53(4): 17-20.
- WU Jiqing, FENG Yan, TAO Changnian. Study on removal of Ti impurity from silicon by acid leaching[J]. Ferro-alloys, 2022, 53(4): 17-20.
- [13] 耿西侠, 郭万中, 印万忠, 等. C18 烯(烷)酸钠协同体系中金红石的浮选特性及机理[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(5): 140-149.
- GENG Xixia, GUO Wanzhong, YIN Wanzhong, et al. Study on flotation mechanism of rutile based on UV-Vis DRS[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2021(5): 140-149.

(本文编辑 汪东芳)