

广西石英粉除铁工艺研究

周海玲, 刘永胜

(安徽建筑大学城建学院土木工程系, 安徽 合肥 238076)

摘要:采用还原配位法去除广西石英粉中的铁杂质。结果表明,除铁增白的最佳的工艺参数为:对擦洗后的石英粉进行调浆,液固比3:1,60℃下加入保险粉1.5%(占石英粉原料的重量比),溶解后,加入柠檬酸钠与柠檬酸,总量为2.5%(占石英粉原料的质量比),柠檬酸钠与柠檬酸重量比3:2,在搅拌下保温60 min,经过滤、洗涤、干燥,原料的白度从55.8%上升为83.3%。

关键词:石英粉;白度;还原配位法;除铁

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.05.009

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)05-0038-05

石英粉是自然界中应用最广泛的工业原料之一。近年来,高纯石英粉越来越多地应用于半导体、太阳能电池板、激光和航天等高科技领域^[1]。这些领域对石英粉的纯度要求很高,对铁、铝等杂质含量的控制尤其严格。目前,除铁的方法很多,如磁选法、酸浸法^[2-3]、浮选法^[4]等,但这些方法都有各自的弊端。本文主要采用还原配位法来去除石英粉中的铁杂质,使石英粉的白度和纯度得到一定程度的提高。

1 试验部分

1.1 原料、仪器

原料:广西石英粉,外观呈淡黄色、乳白色及浅灰色;部分浅灰色矿粉中略带黄褐色,其中二氧化硅含量为96.00%,白度为55.8%。经光谱分析其中杂质的化学成分见表1。

表1 石英粉原料中杂质含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 1 The chemical composition of impurities in raw materials

Al	Ba	Fe	K	Mn	P	Na	Ni	Sr
184	2.36	63.9	27.8	3.04	7.04	29.7	0.42	0.56

从表1中可以看出,原料中的主要杂质为Fe、Al,其含量较高,可能是因为原料中含有粘土类杂质,可通过擦洗法去除。本文主要研究去除石英粉

中的铁杂质的方法。

仪器:WSB-2型全自动白度计、PE5300DV型电感耦合等离子直读光谱仪分析(ICP)、数显恒温水浴锅

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

用擦洗法将石英粉原料中的含铝杂质(粘土)除去,样品的白度从55.8%上升为62.3%。

1.2.2 还原配位法

还原法^[5]是指在反应过程中,加入还原剂,使得石英粉中的杂质元素的化合价下降,成为更易去除的离子,从而使石英粉得到提纯的一种方法。配位法^[6]是将一种中等强度的有机酸,与石英粉表面的杂质发生反应,且还能与反应后的杂质离子形成稳定的配位化合物,降低杂质离子在颗粒表面的浓度,同时防止离子在洗涤过程中产生沉淀,使石英粉中杂质含量进一步降低。因而本试验中采用柠檬酸进行酸浸络合,同样可以除掉原料中的铁,且酸浸后的弱酸溶液可以循环利用,对环境影响不大。

2 结果与讨论

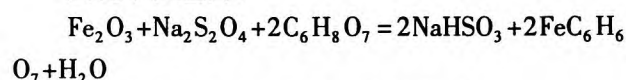
试验采用保险粉作为强还原剂,同时使用配位剂对已经过擦洗的石英粉进行配位强化漂白。在矿

收稿日期:2015-03-17

作者简介:周海玲(1987-),女,主要从事非金属材料研究。

浆中加入保险粉,它能将三价铁的化合物还原为二价铁离子,这种二价铁离子可溶于水,通过洗涤过滤除去。在矿浆中加入配位剂,它与刚生成的二价铁离子形成铁的配离子,该配离子为水溶性,随滤液排除,从而达到除铁漂白的目的。现研究还原及配位条件对石英粉白度的影响。

其化学反应为:



2.1 还原剂用量对石英粉白度的影响

取一定量擦洗后的石英粉原料,用水调浆,使液固比为3:1(重量比),放入已恒温的水浴锅中并搅拌,向其中加入一定量的保险粉,溶解后,再向其中加入适量的柠檬酸,保温一段时间后,趁热过滤、洗涤、干燥。

为研究保险粉用量对石英粉白度的影响,试验中固定了反应温度为50℃、反应时间为50 min、液固比为3:1、柠檬酸用量(占石英粉原料的重量比)为2%,进行保险粉用量(占石英粉原料的重量比),试验,试验结果见图1。

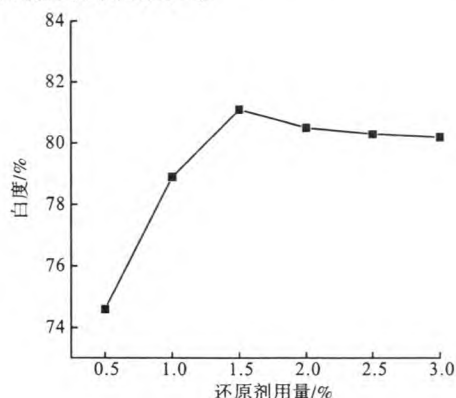


图1 保险粉用量试验结果

Fig. 1 Test results of hydrosulfite dosage

由图1可知,随着保险粉用量的增加,石英粉的白度呈上升趋势。当保险粉用量为1.5%时,其白度达到最大值,为81.1%。当保险粉用量超过1.5%,石英粉白度反而有所下降。其原因在于过量的保险粉在酸性环境中有可能生成单质S,附着在石英粉的颗粒表面,从而影响石英粉的白度和纯度。因此其适宜加入量为原料的1.5%。

2.2 配位剂用量对石英粉白度的影响

石英粉中三价铁的氧化物不溶于水,也难溶于稀酸,却与保险粉反应,使三价铁还原为可溶于水的

二价铁,从而随洗涤除去。但在洗涤过程中,二价铁离子容易被空气中的氧气氧化成三价铁离子,三价铁离子立即水解成氢氧化铁,吸附在石英粉表面,使得石英粉返黄。针对保险粉漂白的石英粉易返黄的缺点,在漂白过程中添加适量的配位剂,它与可溶性二价铁离子形成可溶于水的配离子,配离子随洗涤去除。添加适量的配位剂,一方面在洗涤过程中不会使二价铁离子被氧化,另一方面刚生成的二价铁离子被配位,加快了保险粉还原三价铁的反应速度。试验中加入柠檬酸,使二价铁离子与之配位,经洗涤、过滤随滤液除去,以达到除铁的目的。

为研究柠檬酸用量对石英粉白度的影响,试验固定反应温度为50℃、反应时间50 min、液固比3:1、保险粉的用量1.5%,进行柠檬酸用量(占石英粉原料的重量比)试验,结果见图2。

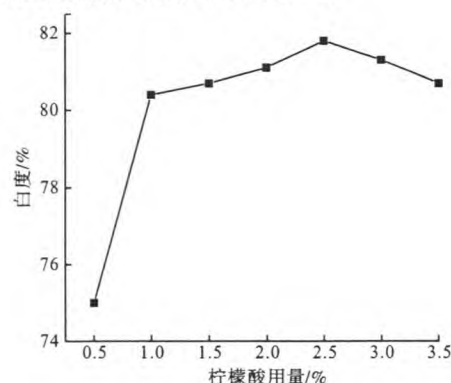


图2 柠檬酸用量试验结果

Fig. 2 Test results of citric acid concentration

由图2可知,随着柠檬酸用量的增加,石英粉的白度呈现先增大后减小的趋势。当柠檬酸加入量为2.5%时,石英粉的白度达到最大值,为81.8%;随着柠檬酸的用量继续增加,白度反而有所降低。柠檬酸用量不宜过高的主要原因是提高柠檬酸用量,矿浆的pH值会随之下降。随着酸度增加,一方面使得保险粉加速分解成S,影响样品的白度和纯度,另一方面是因为酸度增加,保险粉还原 Fe_2O_3 的能力下降,使产品中 Fe_2O_3 含量随之增加,白度亦降低。因此,柠檬酸的最佳用量为2.5%,此时石英粉有较高的白度值。

试验证明柠檬酸和保险粉共同作用效果良好,加入柠檬酸,与被还原的二价铁离子配位,经洗涤、过滤,以达到除铁的目的。最佳的配比为:柠檬酸用

量为 2.5%, 保险粉用量为 1.5%。

2.3 反应温度对原料白度的影响

为研究还原反应温度对石英粉白度的影响。试验固定反应时间为 50 min、液固比 3 : 1、柠檬酸用量 2.5%, 保险粉的用量 1.5%, 进行温度实验, 结果见图 3。

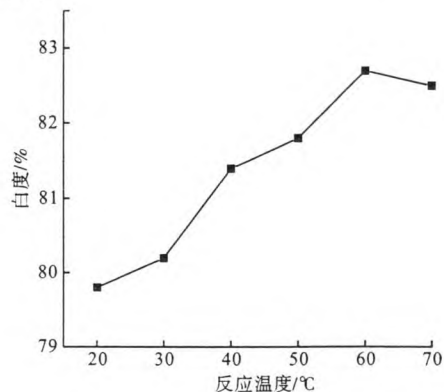


图3 反应温度试验结果

Fig. 3 Test results of temperature

由图 3 可知, 在 20 ~ 60℃ 范围内, 石英粉的白度随着反应温度的升高而明显上升; 在 60℃ 时, 白度达到最大值, 为 82.7%; 至 60℃ 后, 再升高温度, 白度反而有所下降。若反应温度过低, 杂质与试剂的反应速度降低, 不能充分地反应; 若反应温度过高, 保险粉分解的速度加快, 不能将全部的 Fe^{3+} 完全转变为 Fe^{2+} 。这不仅浪费试剂, 而且保险粉的分解产物会污染石英粉。因此, 实验中选用的还原反应的较佳温度为 60℃。

从动力学观点, 可理解还原反应随温度的升高反应速度加快的机理为: ①常温下 Fe_2O_3 的化学活性较低、溶解在水内的氧对 Fe^{2+} 起氧化副作用, 在石英粉的吸附层外, 有气膜降低了还原剂与 Fe_2O_3 的反应几率; ②随着温度的升高, Fe_2O_3 的化学活性得到了提高, 相对地降低了范德华力及内聚力, 同时溶解于水中的氧及气膜在逐渐逸出、消失, 增大了还原剂与 Fe_2O_3 的反应几率。

2.4 反应时间对石英粉白度的影响

还原反应时间长短, 与原料中杂质的赋存形态有关。时间过短, 杂质与试剂反应不充分, SiO_2 含量达不到要求; 时间过长, 保险粉会分解, 空气中的氧气会导致二价铁离子的再次氧化, 降低实验效果。

在试验中固定反应温度为 60℃、液固比 3 : 1、

柠檬酸用量 2.5%、保险粉的用量 1.5%, 进行保温时间试验, 结果见图 4。

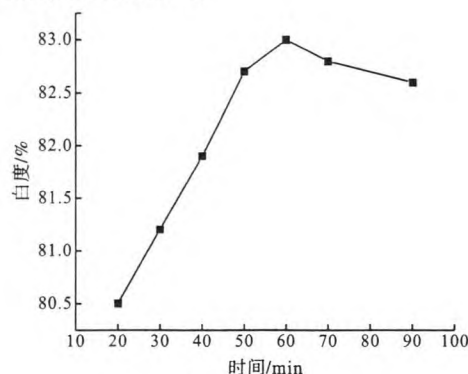


图4 保温时间试验结果

Fig. 4 Test results of holding time

由图 4 可知, 随着还原反应时间的增长, 石英粉的白度也增加。在保温 60 min 时, 石英粉的白度为 83.0%。当反应时间超过 60 min 时, 原料的白度有下降的趋势。可能是因为残余的保险粉在延长保温的时间里分解。故选定反应时间为 60 min。

2.5 柠檬酸钠对石英粉白度的影响

由于柠檬酸是一种有机酸, 其在保险粉还原三价铁时会分解, 放出一定量的具有刺激性气味的 SO_2 气体, 污染环境, 同时生成黄色 S。因此用柠檬酸钠替代部分柠檬酸, 使得在不影响还原反应时络合二价铁离子, 可以减少 SO_2 的排放量, 故研究柠檬酸钠与柠檬酸用量对石英粉白度的影响。

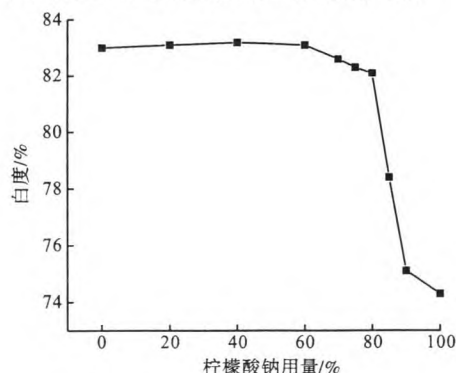


图5 柠檬酸钠用量试验结果

Fig. 5 Test results of sodium citrate dosage

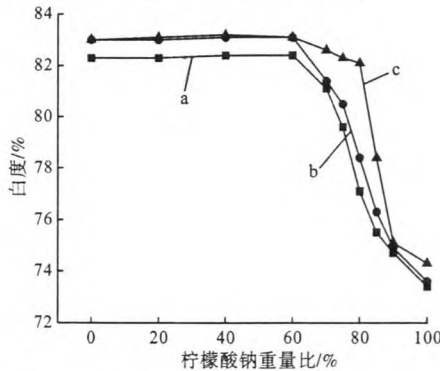
在还原反应温度 60℃, 还原反应时间 60 min, 液固比 3 : 1, 保险粉用量 1.5% (占石英粉原料的质量比), 柠檬酸与柠檬酸钠总量为 2.5% (占石英粉原料的质量比), 研究不同用量的柠檬酸钠对石英

粉白度的影响。

从图5中可知,在柠檬酸钠占配位剂的0~60%范围内,石英粉的白度有所提高;柠檬酸钠用量大于60%后,随着柠檬酸钠的比例增加,尤其在柠檬酸钠大于80%后,白度迅速下降。因此,柠檬酸钠取代60%的柠檬酸较为合适。

2.6 试剂加入顺序对石英粉白度的影响

石英粉除铁需加入保险粉、柠檬酸和柠檬酸钠,这些试剂的加入顺序对石英粉的除铁增白效果有一定的影响。因此,本试验采用不同的加入顺序,分别改变柠檬酸钠在配位剂中所占的重量比,对处理的后石英粉进行白度测试,结果见图6。



- a: 60℃时,柠檬酸、柠檬酸钠和保险粉同时加入;
- b: 60℃时,加入保险粉,先加柠檬酸,后加柠檬酸钠;
- c: 60℃时,加入保险粉,先加柠檬酸钠,后加柠檬酸

图6 试剂的加入顺序试验结果

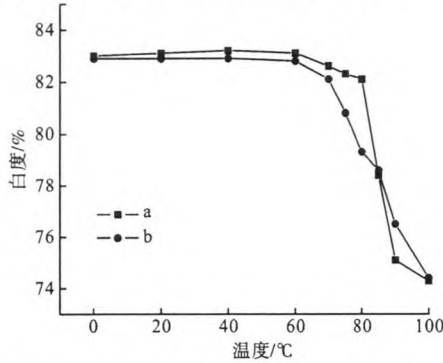
Fig. 6 Test results of the adding order of reagents

由图6可知,不管是何种顺序,石英粉的白度均随柠檬酸钠用量变化而变化的趋势基本一致。石英粉的白度在柠檬酸钠用量为60%时都出现拐点,因此,替换柠檬酸的最大比例为60%。比较6图中a、b、c可知,在矿浆60℃时,先加入保险粉,处理的石英粉白度高于所有试剂同时加入的。这是因为先加入的保险粉溶解后与三价铁反应,如果同时加入所有试剂,保险粉在溶解过程中遇到柠檬酸而分解,影响其除铁效果。先加入保险粉后,柠檬酸和柠檬酸钠的加入顺序对石英粉的白度基本没有影响。

将保险粉在室温矿浆中加入,再将矿浆的温度升至60℃,最后加入柠檬酸钠和柠檬酸,处理石英粉的白度见图7。

由图7可知,保险粉在矿浆处于室温下加入,处理石英粉的白度低于在60℃时加入。这是因为保

险粉在室温下加入,在矿浆升温过程中,保险粉一方面与三价铁反应,但反应速度较慢;另一方面部分保险粉会分解,因此影响保险粉对石英粉的增白效果。



- a: 60℃时,加入保险粉;再加柠檬酸钠、柠檬酸
- b: 室温时,加入保险粉;60℃时,再加柠檬酸钠、柠檬酸

图7 试剂的加入温度试验结果

Fig. 7 Test results of reagents'adding temperature on material whiteness

使用上述工艺参数对石英粉进行除铁增白,使得原料的白度从62.3%上升为83.3%,铁含量由63.9 μg/g下降到26.5 μg/g。

2.7 盐酸浸出法对石英粉白度的影响

表2 盐酸浓度对石英粉性能的影响

Table 2 The influence of concentration of hydrochloric acid on performance of quartz powder

盐酸浓度/%	0	12	18	24
白度/%	62.3	74.3	76.3	76.3

表3 盐酸浸出温度对石英粉性能的影响

Table 3 The influence of acid leaching temperature on performance of quartz powder

酸浸温度/℃	20	40	60	80
白度/%	76.3	78.1	78.6	77.3

表4 盐酸浸出时间对石英粉性能的影响

Table 4 The influence of acid leaching time on performance of quartz powder

酸浸时间/min	20	30	40	60
白度/%	75.8	78.6	78.6	78.6

由表2~4可知,较佳的盐酸浸出条件为:盐酸浓度为18%,酸浸温度为60℃,保温时间为30 min,此时石英粉的白度为78.6%,低于用还原配位法处理的石英粉白度83.3%。

3 结 论

还原配位法可以有效地除去石英粉中的铁杂质。除铁增白的较佳工艺参数为:还原反应温度 60℃,还原反应时间 60 min,液固比 3:1,保险粉用量 1.5% (占石英粉原料的质量比),柠檬酸与柠檬酸钠总量为 2.5% (占石英粉原料的质量比),其中柠檬酸钠占柠檬酸与柠檬酸钠总重量的 60%,试剂的加入顺序:矿浆 60℃ 时,加入保险粉,溶解后,再加入柠檬酸和柠檬酸钠。处理之后,经擦洗的原料的白度从 62.3% 上升为 83.3%,铁含量由 63.9 μg/g 下降到 26.5 μg/g。

参考文献:

- [1] 雷清普,郑典模.高纯二氧化硅的制备与应用[J],江西科学,2008,26(6):915-918.
- [2] 周永恒.高纯度石英的酸浸实验研究[J],矿物岩石,2005,25(3):23-26.
- [3] 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(1):16-18.
- [4] 郑水林.非金属矿加工与应用第二版[M],北京:化学工业出版社,2009.
- [5] 邱琴,郑水林,谢华.石英岩矿的精选试验研究[J],非金属矿,2008(11):22-24.
- [6] 郑翠红,孙颜刚.石英砂提纯方法研究[J],中国非金属矿工业导刊,2008(5):16-18.

Study on Technology of Removing Iron from Quartz Powder in Guangxi

Zhou Hailing, Liu Yongsheng

(Department of Civil Engineering, City College of Anhui University of Architecture, Hefei, Anhui, China)

Abstract: Reducing coordination method was adopted to remove iron from quartz powder at Guangxi. The results showed that the optimum conditions of the removing iron and whitening process were as follows: scrubbing power quartz, the weight ratio of liquid to solid of 3:1, adding hydrosulfite of 1.5wt% at 60℃ (accounting for the weight ratio of the raw materials of quartz powder), finally adding 2.5wt% of sodium citrate and citric acid (their weight ratio of 3:2), and keeping at the temperature for 60 min under stirring. After the filtration, washing and drying processes, the whiteness of the raw material increased from 55.8% to 83.3%.

Keywords: Quartz powder; Whiteness; Reducing coordination method; Remove iron

(上接 37 页)

Experimental Study on Mineral Processing for a Skarn Type Iron Polymetallic Ore in Qinghai

Zhao Yuqing^{1,2}, Wang Yuhua¹, Zhu lin², Xiong Xin², Sun Xiaohua², Ba Huiwen³

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China;

2. Qinghai Province Geology Ore Testing and Application Center, Xining, Qing, China;

3. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: A Skarn type polymetallic ore in Qinghai containing 0.42% of copper, 5.30% of sulfur, 35.86% of total iron, with serpentine, diopside, chlorite as the main gangue mineral is a complex refractory iron polymetallic ore. The main ore minerals magnetite, chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite with close dissemination relationship, present the harbor like distribution and wrap and contact the gangue minerals with particle size of uneven thickness, 20 μm high content, monomer dissociation is difficult, more difficult to get qualified concentrate production. According to the character of the ore, for a variety of processing tests, finally adopts copper and sulfur flotation tailings are flowsheet for separation, the copper concentrate grade of 16.51%, copper recovery rate of 71.37%; sulfur concentrate grade of 29.03%, sulfur recovery rate of 76.48%; the iron concentrate grade is 63.19%, total iron recovery rate 71.79%, dressing index of sulphur content in iron concentrate of 0.73%.

Keywords: Skarn type; Iron polymetallic ore; Serpentine; Flotation