

高岭土伴生型石英分粒级制备光伏玻璃用石英砂

张乾伟^{1,2}, 吴建新^{1,2}, 方强¹, 刘小康³, 杜润生³, 孙凤军³

(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司, 安徽 蚌埠 233000; 2. 浮法玻璃新技术国家重点实验室矿产资源研究所, 安徽 蚌埠 233000; 3. 兰陵县益新矿业科技有限公司, 山东 临沂 277713)

摘要:这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为助力碳中和、碳达峰目标,我国光伏玻璃需求量近年来快速增长,从而使光伏玻璃用低铁石英砂($\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \leq 0.010\%$)供应趋紧,因此高岭土伴生型石英制备低铁石英砂备受关注。高岭土伴生型石英通常可在高岭土物理选矿的尾矿中富集,以广西合浦某高岭土物理选矿尾矿为实验对象,研究了分粒级选矿提纯对高岭土伴生型石英制备低铁石英砂的影响规律。结果表明,高岭土伴生型石英矿中+2 mm粒级的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量优于0.71~2 mm、0.125~0.71 mm粒级相应指标;采用磨矿-分级-磁选-浮选的分粒级选矿提纯工艺,不同粒级所得浮选石英精砂的 Fe_2O_3 含量均不低于0.016%;对+2 mm粒级浮选精砂分别采用硫酸、草酸与氢氟酸、草酸为酸浸介质所得石英精砂的 Fe_2O_3 含量分别降至0.0091%、0.0054%,满足光伏玻璃、光学玻璃用低铁石英砂的 Fe_2O_3 含量要求。

关键词:陶瓷及复合材料;高岭土;石英;分粒级;提纯

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.002

中图分类号:TD97 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2023)06-0009-06

光伏玻璃是我国新能源发展重要支撑材料。目前我国光伏玻璃处于供不应求的状态,因此,作为光伏玻璃的主要原料,光伏玻璃对低铁石英砂(Fe_2O_3 含量不高于0.010%)的需求与日俱增,其在光伏玻璃原料的比例为60%以上。随着脉石英、优质石英岩资源的减少,部分高岭土伴生型石英有望通过选矿提纯达到低铁石英砂的指标要求。

高岭土伴生型石英砂广泛存在于我国福建漳州、江西宜春、广西北海等地,是除石英岩矿、风积型石英砂、海相沉积型石英砂外重要的玻璃硅质原料^[1~3]。与石英岩矿不同,高岭土伴生型石英的粒度, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等主要化学成分随高岭土沉积作用波动很大,具有显著的区域性特点^[4],同一矿区不同粒度的高岭土伴生型石英的可选性差异显著^[5],对此种类型石英资源的开发利用有其独特之处。

高岭土与其伴生型石英、长石、云母等其他铝硅酸盐矿物在原生粒度组成方面存在天然差异^[6]。生产实践中对高岭土物理提纯过程(如解离、分级等),同时也是对石英、长石等其他铝硅酸盐矿物的富集过程,高岭土伴生型石英通常富集在高岭土物理提纯的尾矿中。因此,对高岭土伴生型石英分粒级选矿提纯的研究通常以含石英的高岭土原矿或高岭土物理提纯尾矿为对象。

1 实验

实验材料:取自广西合浦县某高岭土选矿厂,经捣浆、擦洗、分级、脱泥后,得到高岭土伴生型石英砂试样。

试剂:改性石油磺酸钠(TSPS)、椰油胺(NPD),化学纯;硫酸,氢氟酸、草酸,分析纯。

收稿日期:2021-08-03

基金项目:安徽省重点研发计划(202104a05020034);安徽省科技重大专项(201903a05020002);山东省重大科技创新工程(2019JZZY010317)

作者简介:张乾伟(1986-),男,博士,高级工程师,研究方向为光伏材料的研究与制备。

仪器与设备：XFDIV-1.5 L 单槽浮选机、三头研磨机；PHS-3E 型酸度计；Φ145 mm 周期式强磁选机；电热鼓风干燥箱；UTP 电子天平；机械搅拌式擦洗机；D8 型 X 射线衍射仪；S8Apo 体视显微镜；搅拌式浸出槽。

检测分析：按照《JC/T 753-2001 硅质玻璃原料化学分析方法》进行 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等主要化学成分分析。

浮选：称 500 g 试样于浮选机，室温（ 18 ± 0.5 ）℃ 加水、搅拌，调整浮选机转速 2100 r/min；加入稀硫酸（体积浓度 25%）调节矿浆 pH 值为 2，搅拌 1 min；同时添加一定量的联合捕收剂（TSPS，2%；NPD，1%），搅拌 2 min，充气量 0.25 L/h、充气 1 min；刮泡 4 min；浮选槽中矿物为石英精砂。

酸浸：称 200 g 试样于浸出槽、分别加入酸浸介质和水，浸出液固比 1:1，搅拌转速 120 r/min；浸出后，过滤、回收酸液，脱除悬浮物，清洗、干燥，得到石英精砂。

2 结果与讨论

2.1 工艺矿物学性质

将高岭土伴生型石英砂试样于 105 ℃ 烘干、缩分后，研磨至 -0.074 mm，分别进行矿物组成及化学成分分析。

采用 D8 型 X 射线衍射仪进行物相分析，XRD 图谱见图 1。

XRD 分析表明，试样的矿物组成包括主要矿物石英、高岭土、钾长石、白云母；其他少量及微量矿物金红石、电气石、蓝晶石、沸石、磁铁矿及赤铁矿。

取 1.5 kg 烘干试样进行机械搅拌擦洗（单槽

擦洗机，擦洗时间 25 min；擦洗浓度 50%）、湿法筛分、干燥、称重，实验结果见图 2。

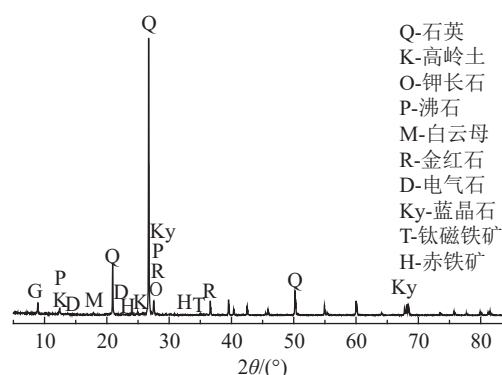


图 1 高岭土伴生型石英的 XRD
Fig.1 XRD pattern of quartz associated kaolin

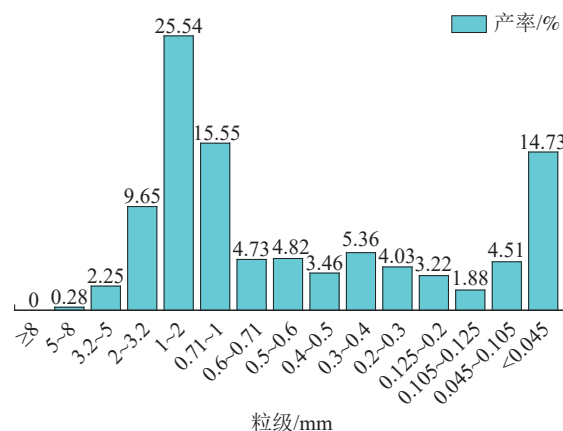


图 2 高岭土伴生型石英的粒度组成
Fig.2 Size distribution of quartz associated kaolin

图 2 表明，试样中 +2、-2+0.71、-0.71+0.105、-0.105+0.045、-0.045 mm 粒级占比分别为 12.18%、41.09%、27.50%、4.51%、14.73%。其主导粒级为 0.71~2 mm，占比 68.59%。

对试样、试样中 +0.045 mm 及其他不同粒级试样进行化学成分分析，见表 1、2。

表 1 试样的主要化学成份与含量

Table 1 Main chemical composition and content of quartz associated kaolin sample

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	LOI
含量/%									
试样	88.46	6.01	0.61	0.066	1.92	0.056	0.029	0.078	1.47
+0.045 mm	93.44	2.96	0.30	0.028	1.58	0.059	0.020	0.024	0.49

由表 1、2 可知，原矿中 +0.71 mm 的 SiO_2 含量均在 95% 以上， Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量分别不高于 2.10%、0.24%，而 0.125~0.71 mm 的 SiO_2 含量骤降；随粒级减小， SiO_2 含量呈递减趋势，同时 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量增加。

光伏玻璃用低铁石英砂的主要化学成分要求为 $\text{SiO}_2 \geq 99.3\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.50\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.010\%$ ； $\text{TiO}_2 \leq 0.025\%$ ；其粒度组成要求为 +0.71 mm 0%；-0.71+0.6 mm $\leq 5\%$ ；-0.6+0.105 mm $\geq 95\%$ ；-0.105 mm $\leq 5\%$ 。

表2 不同粒级试样的化学成分与含量
Table 2 Size fraction distribution chemical composition and content of quartz associated kaolin sample

粒级/mm	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%
+3.2	95.98	1.65	0.16
-3.2+2	96.02	1.86	0.17
-2+1	95.31	2.10	0.24
-1+0.71	95.50	2.03	0.21
-0.71+0.125	88.78	5.33	0.45
-0.125+0.04	---	11.07	1.09
-0.045	---	23.09	2.34

可见，试样中+0.71 mm 化学成份指标优于

-0.71 mm；石英主要分布在+0.045 mm 粒级。以该高岭土伴生型石英砂作为光伏玻璃用石英砂原料，在相同可选性条件下，分粒级选矿提纯有助于提高石英精砂的质量。对不同粒级的试样进行体视显微分析，其中，+2 mm、-2+0.71 mm 粒级显见长石-石英连生体（Q-O），氧化铁浸染型石英（H-Q），赤铁矿等；-0.71+0.125 mm 粒级中长石（O）、石英（Q）解离相对充分，但仍可见长石-石英连生体（Q-O），云母（M）、氧化铁浸染型石英（H-Q），电气石（D）、赤铁矿（H）、磁铁矿（T）等矿物。

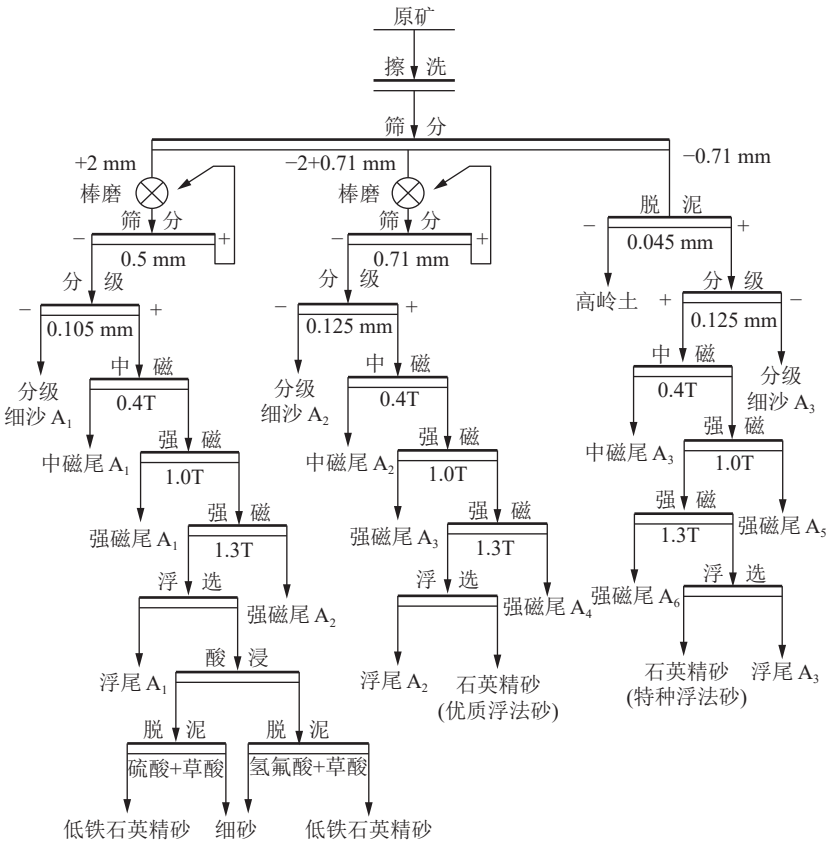


图3 高岭土伴生型石英分粒级选矿提纯工艺流程
Fig.3 Separation flow of quartz associated kaolin by size fraction distribution

2.2 分粒级选矿提纯实验
2.2.1 原则工艺流程的确定

根据原矿的工艺矿物学性质，原矿中含有高岭土、白云母、长石、磁铁矿等矿物，+2、-2+0.71 及 -0.71+0.125 mm 等不同粒度级的 SiO₂ 含量呈递降趋势、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量呈显著升高趋势。

结合矿物体视显微分析，石英、长石等矿物在不同粒级的赋存状态差异显著，即在+2、-2+

0.71 mm 粒级长石主要以长石-石英连生体形式存在；在-0.71+0.125 mm 粒级长石以单体、长石-石英连生体两种形式存在。此外，在+2、-2+0.71 mm 粒级显见赤铁矿、氧化铁深度均质浸染型石英；在 0.125~0.71 mm 粒级显见磁铁矿、赤铁矿及氧化铁局部或均质浸染型石英。

因此，为了制备光伏玻璃用低铁石英砂，应对高岭土伴生型石英砂进行分粒级选矿提纯，进一步可分为+2、0.71~2 及 0.125~0.71 mm 粒级分

别进行选矿提纯研究，以实现高岭土伴生型石英砂的梯级利用，其工艺流程见图 3。

2.2.2 分粒级选矿提纯

根据图 3 分粒级选矿提纯工艺流程得到+2、-2+0.71 及-0.71 mm 粒级的 1.3 T 强磁精砂，其主要化学成分见表 3。

表 3 不同粒级试样强磁精砂主要化学成分				
Table 3 High intensity magnetic concentrate chemical composition of different size samples				
粒级/mm	化学成分/%			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
+2	98.27	0.71	0.035	0.014
-2+0.71	97.24	1.22	0.048	0.012
-0.71+0.125	92.54	2.98	0.077	0.016

表 3 表明，试样不同粒级强磁精砂的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量均不能达到光伏玻璃用石英砂的质量要求，TiO₂ 含量低于 0.025%，表明该试样无需经重选工艺降低 TiO₂ 含量。

对强磁精砂进行酸反浮选，实验结果见表 4~6。

表 4 +2 mm 试样强磁精砂浮选实验结果					
Table 4 Flotation test results of high intensity magnetic concentrate from +2 mm sample					
药剂/ (kg/t)		精砂指标/%			
TSPS	NPD	γ _{作业}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0.72	0.24	90.89	99.31	0.28	0.024
0.96	0.32	85.73	99.42	0.14	0.020
1.20	0.40	83.83	99.48	0.21	0.023
1.44	0.48	80.71	99.60	0.17	0.019
1.68	0.56	78.19	99.55	0.16	0.016
1.92	0.64	76.63	99.47	0.16	0.016

表 5 -2+0.71 mm 强磁精砂浮选实验结果					
Table 5 Flotation test results of high intensity magnetic concentrate from -2+0.71 mm sample					
药剂/ (kg/t)		精砂指标/%			
TSPS	NPD	γ _{作业}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0.48	0.16	94.30	97.95	0.79	0.041
0.72	0.24	91.72	98.68	0.58	0.037
0.96	0.32	86.78	99.07	0.31	0.033

不同粒级的酸性浮选实验表明，相同浮选剂用量时，+0.125-0.71、-2+0.71、+2 mm粒级浮选精

砂的 SiO₂ 含量显著增加，Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量明显降低，即+2 mm 粒级浮选精砂质量优于-0.71+0.125、-2+0.71 mm 粒级的浮选精砂。

表 6 -0.71 mm 强磁精砂浮选实验结果					
Table 6 Flotation test results of high intensity magnetic concentrate from -0.71 mm sample					
药剂/ (kg/t)		精砂指标/%			
TSPS	NPD	γ _{作业}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0.72	0.24	92.34	94.19	2.34	0.068
0.96	0.32	89.36	95.31	1.98	0.071
1.20	0.40	88.91	96.14	1.5	0.073
1.80	0.60	80.13	97.40	1.11	0.065
2.40	0.80	72.86	98.28	0.76	0.055

+2 mm 粒级浮选精砂的 Fe₂O₃ 含量降至 0.016%，仍高于 0.01%，增加浮选剂用量其浮选精砂的产率降低且 Fe₂O₃ 含量不变。

对酸性浮选精砂进行体视显微分析，见图 4。

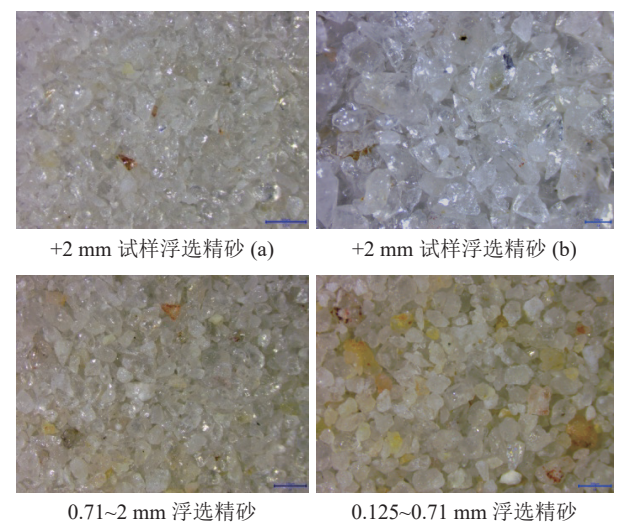


图 4 不同粒级酸性浮选精砂体视显微照片
Fig.4 Stereographic micrograph of acid flotation concentrate of different size samples

图 5 中，不同粒级酸性反浮选精砂中均可见氧化铁均质浸染型石英砂，含氧化铁矿物包裹体、连生体，并在-0.71+0.125、-2+0.71 及+2 mm 粒级各浮选精砂中上述杂质矿物比例依次降低。这与其浮选精砂的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量依次降低的规律相一致。

对于氧化铁浸染型石英砂可采用酸浸方法进一步降低浮选石英精砂的 Fe₂O₃ 含量。

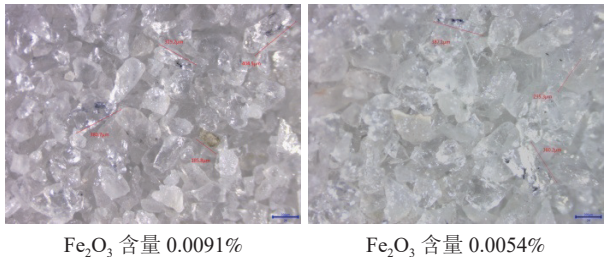


图5 +2 mm 试样酸浸提纯精砂体视显微照片
Fig.5 Stereographic micrograph of acid leaching concentrate of +2 mm sample

2.2.3 浸出实验

以+2 mm 粒级试样浮选精砂（SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量分别为 99.55%、0.16%、0.016%）为原料，分别以硫酸、氢氟酸、草酸及其混合酸为酸浸介质，对+2 mm 浮选精砂采用常压加温酸浸进行选矿提纯，其中酸浸介质种类、用量实验浸出时间为 1.5 h、浸出温度 100 ℃，实验结果见表 7。

表 7 酸浸介质与用量实验结果						
酸用量/(kg/t)			精砂指标/%			
硫酸	氢氟酸	草酸	γ _{作业}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
230.00	---	---	98.10	99.58	0.12	0.0094
---	100.00	---	97.61	99.68	0.097	0.0069
---	---	62.50	98.57	99.50	0.14	0.011
92.00	---	31.25	98.14	99.57	0.13	0.0091
46.00	---	31.25	98.22	99.61	0.13	0.011
---	75.00	50.00	97.38	99.78	0.067	0.0054
---	50.00	31.25	97.47	99.80	0.081	0.0057

表 7 表明，以硫酸、草酸为酸浸介质，酸浸石英精砂的 Fe₂O₃ 含量可降至 0.0091%，达到光伏玻璃用低铁石英砂的质量要求；以氢氟酸、草酸为酸浸介质，酸浸石英精砂的 Fe₂O₃ 含量进一步降至 0.0054%。

在此基础上进行酸浸时间、温度实验，实验结果见表 8。

表 8 表明，以硫酸（92.00 kg/t）、草酸（31.25 kg/t）为酸浸介质，浸出时间不低于 1.0 h，浸出温度 100 ℃ 时，酸浸石英精砂的 Fe₂O₃ 含量可降至不高于 0.010%，达到光伏玻璃用低铁石英砂的质量要求；以氢氟酸（75.00 kg/t）、草酸（50.00 kg/t）为酸浸介质，浸出时间不低于 1.0 h，浸出温度 90 ℃ 时，酸浸石英精砂的 Fe₂O₃ 含量可降至不高于 0.0060%，达到光学玻璃用低铁石英砂的质量要求。

表 8 酸浸时间、温度实验结果				
Table 8 Results of acid leaching time and temperature				
实验条件			精砂指标/%	
酸用量/(kg/t)	温度/℃	时间/h	γ _{作业}	Fe ₂ O ₃
硫酸，92.00草酸，31.25	100	2.0	98.30	0.010
	100	1.0	98.22	0.010
	100	0.5	98.39	0.011
	90	1.5	98.54	0.011
	80	1.5	98.40	0.011
	100	2.0	97.41	0.0059
氢氟酸，75.00草酸，50.00	100	1.0	97.50	0.0067
	100	0.5	97.77	0.011
	90	1.5	98.38	0.0058
	80	1.5	98.00	0.0070

对+2 mm 粒级试样酸浸石英精砂进行体视显微分析，见图 5。

图 5 表明，采用硫酸、草酸为酸浸介质得到 Fe₂O₃ 含量 0.0091% 的石英精砂中仍可见氧化铁浸染型石英、含氧化铁矿物连生体、包裹体；以氢氟酸、草酸为酸浸介质得到 Fe₂O₃ 含量 0.0054% 的石英精砂中可见含氧化铁矿物连生体、包裹体。

对于氧化铁表面或均质浸染型石英砂的降铁提纯，氢氟酸、草酸组合酸浸介质优于硫酸、草酸组合酸浸介质，其主要原因可能在于氢氟酸对石英表面的溶解有助于石英包裹体、连生体中 Fe 离子的暴露和溶出。

3 结 论

（1）对该高岭土伴生型石英的工艺矿物学研究表明，+2、-2+0.71、-0.71+0.125 mm 粒级中 SiO₂ 含量依次降低，Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量呈升高趋势，即粗粒级（+2 mm）石英矿的 SiO₂ 含量高于细粒级石英矿。

（2）分粒级选矿提纯研究表明，对不同粒级采用磨矿-分级-磁选-浮选工艺，其中+0.71 mm 粒级的石英精砂的 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 含量均可达到光伏玻璃用石英砂相关化学成分要求，但 Fe₂O₃ 含量仍高于 0.010%，不满足相关要求，其中+2 mm 粒级的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量均优于+0.71-2 mm；-0.71 mm 粒级的石英精砂的不能满足光伏玻璃用石英砂相关化学成分要求。

（3）对+2 mm 浮选精砂以硫酸、草酸为酸浸介质所得石英精砂 Fe₂O₃ 含量可降至 0.0091%，达

到光伏玻璃用低铁石英砂对 Fe_2O_3 含量要求; 以氢氟酸、草酸为酸浸介质所得石英精砂 Fe_2O_3 含量可进一步降至 0.0054%, 达到光学玻璃用低铁石英砂对 Fe_2O_3 含量要求。

参考文献:

- [1] 马超. 砂质高岭土尾矿制备高纯石英的基础研究 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2020.
- MA C. Basic study on preparation of high purity quartz from sandy kaolinite tailings [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2020.
- [2] 汪灵. 石英的矿床工业类型与应用特点 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6):39-47.
- WANG L. Industrial types and application characteristics of quartz ore deposits[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(6):39-47.
- [3] 吴飞达, 高惠民, 任子杰, 等. 合浦某高岭土尾砂的提纯与利用 [J]. *非金属矿*, 2019, 42(5):62-66.
- WU F D, GAO H M, REN Z J, et al. Purification and utilization of kaolin tailings in Hepu[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(5):62-66.
- [4] 顾真安, 同继锋, 崔源声, 等. 建材非金属矿产资源强国战略研究 [J]. *中国工程科学*, 2019, 21(1):104-112.
- GU Z A, TONG J F, CUI Y S, et al. Strategic research on nonmetallic mineral resources for building materials in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2019, 21(1):104-112.
- [5] 孙小鹏, 何帅杰, 轩云辉. 分级-分选技术在高岭土提纯中的应用分析 [J]. *矿冶*, 2018, 27(4):10-15+21.
- SUN X P, HE S J, XUAN Y H. Application of grading-sorting technique in kaolin purification[J]. *Mining & Metallurgy*, 2018, 27(4):10-15+21.
- [6] 刘泽伟, 邹玄, 赵阳, 等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺的研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020(4):111-115.
- LIU Z W, ZOU X, ZHAO Y, et al. Study on the process of producing high-purity quartz from a quartz sand mine[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):111-115.

Preparation of Quartz Sand for Solar Photovoltaic Glass from Quartz Associated Kaolin by Size Fraction Distribution

Zhang Qianwei^{1,2}, Wu Jianxin^{1,2}, Fang Qiang¹, Liu Xiaokang³, Du Runsheng³, Sun Fengjun³

(1.CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd, Bengbu, Anhui, China; 2.State Key Laboratory for Advanced Technology of Float Glass, Mineral & Resources Institute, Bengbu, Anhui, China; 3.Lanling County Yixin Mining Technology Co., Ltd. Linyi, Shandong, China)

Abstract: This is an essay in the field of ceramics and composites. To achieve carbon neutrality and peaking carbon dioxide emissions, the low-iron quartz sand ($\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \leq 0.010\%$) supply for photovoltaic glass is tightening in China, so the preparation of low-iron quartz sand from quartz associated with kaolin gradually attracting widespread attention. However, quartz associated with kaolin can usually be enriched in the tailings of kaolin physical beneficiation. Taking quartz associated kaolin which is from tailings of kaolin physical beneficiation in Hepu, Guangxi as the object, the effect of purification by size fraction distribution on the preparation of low iron quartz sand from quartz-associated kaolin was studied in this essay. The experimental results showed that the index of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 content in size of 2 mm or more was better than that of 0.71~2 mm and 0.125~0.71 mm respectively, but for all different size fraction products, ferric oxide content of quartz sand is not less than 0.016% by grinding, hydraulic classification, magnetic separation and flotation. The content of quartz sand obtained by sulfuric acid and oxalic acid was 0.0091%, and the content of quartz sand obtained by hydrofluoric acid and oxalic acid was 0.0054% respectively, both of which meets the ferric oxide content requirement of low iron quartz sand for solar photovoltaic glass and optical glass.

Keywords: Ceramics and composites; Kaolin; Quartz; Size fraction; Purification