

石英矿物资源的分离提纯及材料化应用

# 凤阳石英砂煅烧淬火—酸浸深度提纯及其动力学研究

左秋霞<sup>1</sup>, 刘加威<sup>2</sup>, 陈健<sup>2</sup>

1. 山东铝业职业学院, 山东 威海 264400;  
2. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽 合肥 230031

中图分类号: TD973.3; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0075-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.013

**摘要** Al是石英砂中需要去除的重要杂质之一, Al杂质由于与基体键合强度大、含量高、易赋存于颗粒内部, 难以彻底去除。从杂质去除机理入手, 采用对石英砂高温煅烧淬火—酸浸的方法对安徽凤阳某石英矿进行处理来提高杂质的去除效率。试验结果表明, 在900℃高温对石英砂煅烧淬火, 再使用HNO<sub>3</sub>-HCl-HF三元混合酸加热酸浸处理后, Al杂质的含量从1148 g/t下降至45.89 g/t, 去除率达到96.0%, 总杂质含量从2059.9 g/t下降至256.1 g/t, 去除率达到87.6%, SiO<sub>2</sub>含量从99.6%增加到99.95%。对石英砂煅烧淬火酸浸前后的颗粒微观结构形貌观察表明, 处理后的石英砂内部出现大量不规则连通型裂纹和表面腐蚀坑, 有利于酸溶液渗入颗粒, 提高了除杂效果。采用通用的多相未反应芯模型对试验结果进行分析, 发现酸浸反应速率控制步骤是反应产物内扩散。煅烧后反应激活能降低69%, 表明直接对石英砂颗粒煅烧淬火有利于石英砂的酸浸除杂处理。

**关键词** Al杂质; 石英; 煅烧; 酸浸; 未反应芯模型

## 引言

高纯石英是一种重要的基础工业原料, 多用于硅基太阳能电池、半导体、光纤通信、精密仪器等战略性新兴产业<sup>[1-3]</sup>。高纯石英对Fe、Al、Ti、Li、Na、K等杂质要求非常苛刻, 我国4N8以上纯度的高纯石英现在主要依赖进口, 高纯石英的生产是一项典型的“卡脖子”技术。目前对石英砂中Fe杂质的去除研究比较多, 但Al通常是石英砂中含量最高的杂质元素, 对于它的去除的研究反而较少, Al元素在石英矿物中有多种赋存状态, 除以包裹体形态存在于石英颗粒内部之外, 部分Al杂质以类质同象形态存在于石英晶格中, 并且和基体有较强的化学键, 难以彻底去除, 而且Al原子往往与配平电荷的Li、Na、K等碱金属原子伴生, 这些碱金属原子在高温下会显著地增强石英玻璃的析晶作用, 并且在局部形成低熔点相, 从而显著地降低石英材料的高温性能, 比如会大幅度缩短石英坩埚的使用寿命<sup>[4,5]</sup>。因此, 如何尽可能地去除石英砂中Al杂质显得非常重要, 是提纯制备高纯石英的关键。

常见的石英砂提纯方法有浮选法、酸浸法、磁选法、微生物法和络合法<sup>[6-11]</sup>。酸浸法的原理是石英不溶

于酸(HF除外), 而其他多数杂质矿物能被酸溶液腐蚀溶解, 利用两者溶解度的差异实现对石英砂的提纯。酸浸法虽然成本较高且涉及环保问题, 但对大多数金属杂质具有良好的除杂效果, 是制备高纯石英砂不可缺少的一环。已经对石英砂酸浸除杂方法进行过大量研究, 包括酸的种类和浓度, 酸浸处理温度、液固比, 搅拌速度等因素<sup>[12-15]</sup>。LI F等人<sup>[16]</sup>采用微波处理和超声辅助HNO<sub>3</sub>酸浸处理石英砂, 除掉了石英砂中99.94%的Fe; 林康英等<sup>[5]</sup>用HF、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>的三种酸混合对石英砂进行4 h酸浸处理, Fe和Al杂质的去除率分别达到99.99%和14.02%; LI J S等人<sup>[14]</sup>研究了HCl和H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在超声波辅助下, 在80℃水浴对石英砂进行酸浸1 h, 把石英砂中Al杂质去除了53%; VEGLIO F<sup>[12]</sup>等人用H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对石英砂进行酸浸处理, 在80℃水浴中酸浸3 h后, Fe的去除率为40%~45%, 而Al的去除率仅为10%~11%。因此与Fe杂质相比, Al杂质更难完全去除。酸浸处理一般只能除掉石英砂颗粒表面暴露的含Al杂质相, 对颗粒内部包裹体和晶格中的替位式Al杂质去除效果较差, 因此残余有部分的Al杂质不能去除。所以找到能够尽量去除石英颗粒内部的含Al杂质相的方法, 对于提高Al的去除

收稿日期: 2022-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(51804294, 51874272)

作者简介: 左秋霞(1968—), 女, 陕西铜川人, 副教授, 从事石英材料提纯技术研究。E-mail: 1156377503@qq.com。

通信作者: 陈健(1967—), 男, 湖南益阳人, 研究员, 博士生导师, 从事硅材料提纯加工理论。E-mail: jchen@ipp.ac.cn。

率,评估某种石英矿石的提纯潜力和制备高纯石英砂都具有重大的意义。

LI F 等<sup>[6]</sup>研究发现,在高温处理时,石英砂的晶体结构和杂质元素的赋存状态依据处理温度、保温时间和石英砂本身的纯度,杂质种类会发生相应的变化,在 573 °C 会发生  $\alpha$  石英和  $\beta$  石英的相变,而在 870 °C 高温下如果保温时间足够长,有矿化剂元素存在的情况下,可以发生  $\beta$  石英向磷石英的转变,在此过程中,包裹体类的杂质会发生体积膨胀,甚至发生爆裂,并导致相邻基体产生微裂纹。如果采用煅烧引起石英体积变化,在包裹体周边产生微裂纹,再将石英砂直接进行淬火冷却,利用淬火快速冷却时的高热应力梯度进一步促进微裂纹的形成与扩展,可以使原来赋存于石英颗粒内部的杂质相显露出来,促进酸浸对于杂质相的腐蚀去除。在工业上,普遍使用 900 °C 左右的温度对尺度大于 5 cm 的石英矿石块进行煅烧淬火处理,但是由于石英矿石块体积较大,在淬火时无法产生高的冷却速度和大的热应力,淬火矿石破碎后形成的石英砂开裂程度不高,因此,如果能够预先将石英矿石破碎成尺度较小的石英砂(尺度 < 1 mm),对样品石英砂再采用煅烧淬火处理,由于颗粒度较原矿石大幅度减小,可以大幅度增加杂质煅烧时逃逸的能力和淬火时的冷却速度与热应力,促进石英颗粒内部微裂纹的产生。

对于矿物酸浸处理动力学的研究也有大量研究,LEE S O<sup>[7]</sup> 等用  $H_2C_2O_4$  酸浸处理赤铁矿,维持酸液 pH 为 2.5~3.0,得知酸浸反应符合产物内扩散控制,随着反应进行,生成的草酸铁形成较厚产物层,反应速率明显减慢,在低温区(25~80 °C)的激活能  $E_a$  为 12.2 kJ/mol; 在高温区(80~100 °C)反应激活能上升到 50.7 kJ/mol,说明酸浸处理温度较高时,产物层生成较快,显著降低反应速度;WANG J 等<sup>[8]</sup> 用超声辅助 HCl 酸浸处理石英砂,得知酸浸反应是由产物内扩散控制的,采用超声波辅助酸浸处理后,反应激活能由 67.5 kJ/mol 变为 43.6 kJ/mol,降低了 35%,可见,超声波震荡等手段也可以促进石英砂酸浸反应产物的扩散,提高酸浸去除杂质的速度;HUANG H 等<sup>[9]</sup> 在 45~90 °C 温度区间内  $H_2C_2O_4$  酸浸处理石英砂,也发现杂质酸浸去除反应是由反应产物内的扩散速度控制,反应激活能为 45.37 kJ/mol,90 °C 反应速率常数  $K_{red}$  比 75 °C 时提高了 5 倍,表明随着溶液温度提高,酸液中以及反应产物中的扩散加快,反应速率提高。上述文献说明,提高酸浸反应温度,酸液中的有效成分(HF、 $HNO_3$  等)扩散速度增加,反应速率增加,但会较快形成反应产物层,提高了反应激活能;使用超声波震荡等辅助手段可以增强溶液对流以及杂质原子的扩散,减少反应产物层对酸浸除杂的阻碍作用。

本研究针对安徽凤阳某石英岩矿石,采用先破碎

再对获得的石英砂煅烧淬火处理的方式促进石英砂颗粒裂纹的形成,再用具有混合酸酸浸处理,以期获得高的杂质元素去除率,并与未进行煅烧淬火处理的石英砂颗粒酸浸处理的情况进行对比研究,确定金属杂质特别是 Al 的去除情况以及相应的杂质去除机理。

## 1 试验原料与试验方法

### 1.1 试验原料与试验方法

本试验用原料为安徽凤阳产的石英岩矿石,对石英原矿 ICP-OES 测试的杂质含量结果见表 1。由表 1 可知,其主要杂质元素为 Al、Fe、K、Na、Ca、Mg、Ti,其总和为 2 059.9 g/t,Al 占杂质总和的 55.7%,可见,石英原矿中含量最高的杂质元素是 Al,样品中的  $SiO_2$  含量为 99.6%。

表 1 石英原矿破碎磁选后杂质含量  $(g \cdot t^{-1})$   
Table 1 Chemical analyses of quartz sand after crushing and magnetic separation

元素	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti	杂质总和
原矿	1 148	209.9	494.3	32.1	33.3	53.7	88.6	2 059.9

首先把石英矿石采用机械方式破碎,再筛分选出粒度范围为 425~880  $\mu m$  的石英砂备用,再经过磁场强度为 250 mT 的磁选机的磁选处理,水洗烘干后做为对比研究的石英砂原料。再称量 100 g 上述石英砂原料放进高纯刚玉坩埚中,将坩埚放入电阻炉内,加热到 900 °C 并保温 1 h 对样品煅烧处理,煅烧完成后将试样从炉膛中夹出,立刻将石英砂倒入水中进行淬火处理,淬火完成后,从水中分离出石英砂,清洗烘干备用。

把煅烧处理前后的石英砂样品分别进行酸浸处理。将 100 g 石英砂放入烧杯中,将  $HNO_3$ 、HCl、HF 三种酸以及去离子水混合,其体积比为  $V(HNO_3) : V(HCl) : V(HF) : V(H_2O) = 3 : 3 : 1 : 14$ 。在烧杯中将酸液与石英砂样品混合;固液比为 1 : 1,再置于水浴槽中恒温酸浸处理,每隔一定时间取出少量测试试样,用纯水冲洗至 pH 中性后烘干。水浴加热温度分别是 20、40、60、75 和 90 °C;酸浸处理时长分别为 10、30、60、180、360、600、900 和 1 440 min。

### 1.2 试验设备

石英砂中的杂质种类和含量用 PE 7000 DV 感应耦合等离子体光学发射仪(ICP-OES),进行测定和分析;使用 Gemini-500 能谱扫描电子显微镜(SEM/EDS)和 4XCXTL-T 100 金相显微镜对石英砂煅烧处理前后的微观形貌和成分进行观测;使用 RRJL-180-35 电阻炉对样品石英砂进行煅烧处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石英成分

对石英原矿物的剖面进行观察, 可见大量尺度在几十微米的杂质相包裹于矿石内部, 多数呈长条状, 如图 1 SEM 照片所示, 对杂质相采用 EDS 检测, 发现主要元素为 O、Si、Al, 是一种氧化物包裹体。

### 2.2 酸浸处理温度对未煅烧样品除杂影响

图 2(a) 和 (b) 为未经煅烧处理的石英砂不同温度对混酸酸浸处理后的 Al 以及总杂质去除率的影响。由图 2 可知, Al 以及总杂质去除率曲线走势相似, 均

与酸浸处理温度和时间成正相关关系, 但某些点去除率出现波动, 这可能是样品中杂质含量的波动引起的。曲线初始斜率较大, 表明反应开始时杂质的去除率上升很快, 但随后曲线斜率逐步减小, 表明反应速度逐步减缓, 随着时间的增长, 曲线的斜率逐步趋向于零, 表明反应逐步达到饱和。值得注意的是, Al 杂质在不同的处理温度下去除率都超过了 50%, 表明混合酸对该矿物中的含 Al 杂质相的去除能力很强, 这个可能与该样品中含 Al 杂质相颗粒较为粗大, 在原矿破碎成石英砂时, 含 Al 杂质相颗粒与石英基体之间容易产生微裂纹, 颗粒破碎以后, 一部分含 Al 杂质相在石英颗粒表面露头, 另外一部分含 Al 杂质相通过微裂纹与石英颗粒表面连通, 酸液可以沿着裂纹渗透进入颗粒内部与杂质相发生腐蚀反应有关。

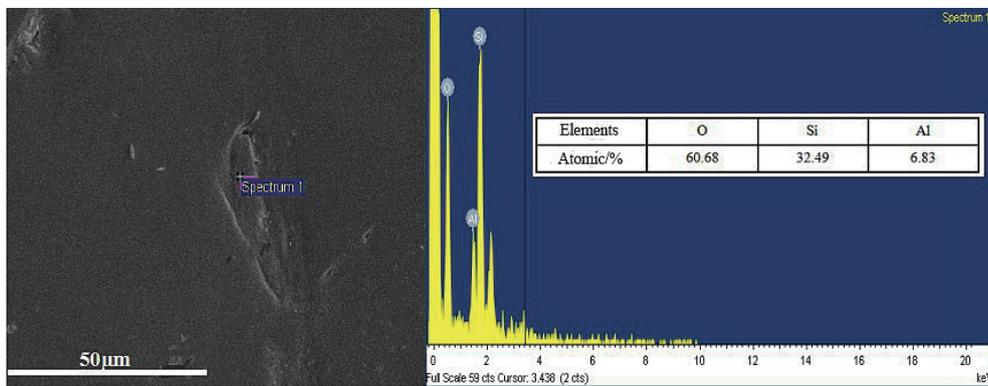


图 1 石英原矿剖面扫描电镜及能谱图  
Fig. 1 SEM/EDX micrograph of raw quartz mineral section

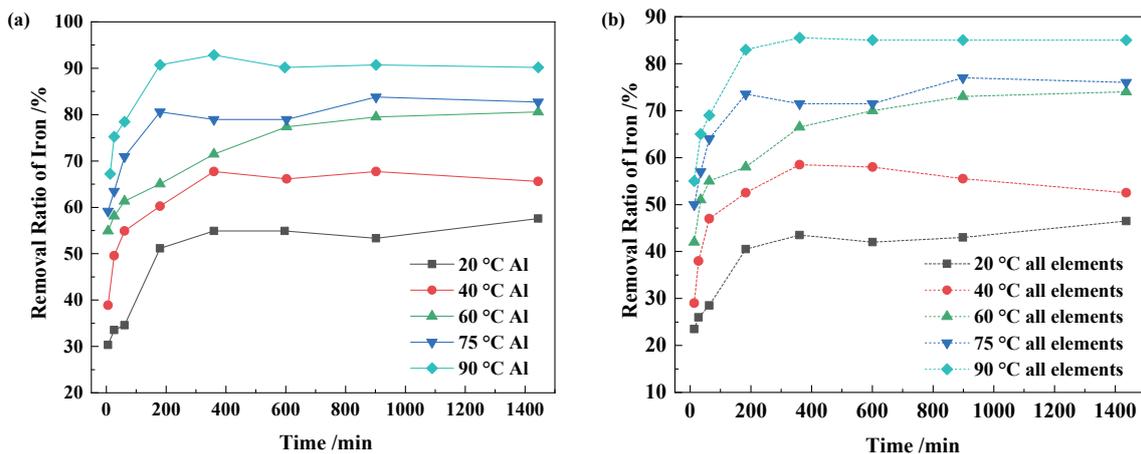


图 2 未煅烧样品酸浸处理温度对石英砂 Al 和总杂质去除率的影响  
Fig. 2 Effect of temperatures on removal rate of impurity leaching from quartz sand without calcination

对比图 2(a) 和 (b), 在反应 10~1 440 min 时间段内, 当酸浸处理时间和温度相同时, Al 去除率均高于总杂质去除率; 在 20、40、60、75 和 90 °C 下, 反应至 1 440 min, Al 去除率分别比总杂质去除率高 11.2、8.7、6.7、6.7 和 5.1 百分点, 呈逐渐递减趋势, 说明与其他杂质元素相比, Al 杂质去除对温度敏感度较低。在 90 °C 温度

下反应 360 min 后, Al 以及总杂质去除率分别为 92.7% 和 85.5%。

### 2.3 酸浸处理温度对煅烧—酸浸样品杂质去除的影响

图 3 为经煅烧处理石英砂在不同温度酸浸处理

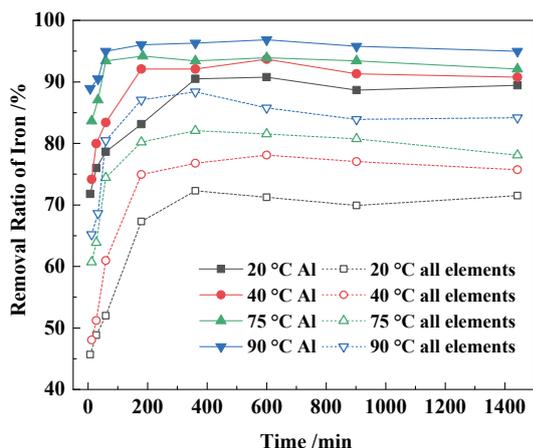


图3 煅烧-酸浸温度对石英砂杂质去除率影响  
Fig. 3 Effect of temperatures on removal rate of impurity leaching from quartz sand with calcination

后, Al 杂质和总杂质去除率曲线。由图中可知, Al 的去除率和总杂质去除率均随着酸浸处理温度升高而变大; 在相同酸浸处理时间和温度下, Al 去除率均高于总杂质去除率; 结合对比图 2(a), 反应至 1 440 min 时, 20、40、75 和 90 °C 下, 煅烧—酸浸处理 Al 去除率比未煅烧酸浸处理去除率分别提升了 31.8、29.9、9.2 和 4.4 百分点, 表明在煅烧处理中有利于 Al 杂质的去

除, 尤其是酸浸处理温度较低时 Al 去除率增加更为显著。

且由图 3 知, 反应至 360 min 时, 20、40、75 和 90 °C 下 Al 去除率分别比总杂质去除率高 16.9、16.1、11.3 和 9.6 百分点, 特别是 Al 的含量最低可以降低到 45.89 g/t, 去除率达到 96.0%, 总杂质含量降低到 256.1 g/t, 总杂质去除率 87.6%, SiO<sub>2</sub> 含量提高到了 99.95%。与 2.2 节中未煅烧处理酸浸样品相比, 煅烧淬火-酸浸处理后, Al 去除率与总杂质去除率更高, 表明高温煅烧淬火处理能够进一步扩大含 Al 杂质相周边的裂纹, 对含 Al 杂质相去除率提升更显著。

### 2.4 煅烧—酸浸提纯反应机理

如图 4 为石英砂颗粒未经煅烧时 (a) 和经过煅烧酸浸处理后 (b) 的 SEM 图片。从图 4(a) 可见, 石英砂原矿颗粒表面呈现高低不平的无规则形状, 图 4(b) 显示了石英砂经过煅烧淬火和酸浸处理后的形貌。可以发现, 煅烧淬火后开裂产生多条不规则裂纹, 在石英基体内部延伸, 但是石英颗粒还能够保持完整的颗粒, 这些裂纹的产生对于酸液的渗透非常有利, 酸溶液正好可以沿裂缝渗入颗粒内部, 促使裂缝变大变宽, 加快酸溶液溶解颗粒内部的杂质相。

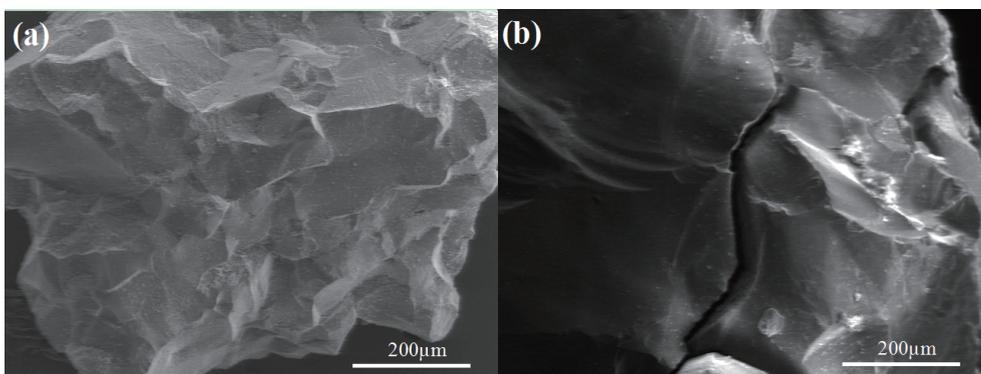


图4 石英砂表面 SEM 照片  
Fig. 4 SEM micrograph of sand particle surface

图 5(a), (b) 为石英砂煅烧水淬前的剖面金相照片, 由图 5(a) 和 (b) 可见, 在石英砂煅烧处理前, 内部只有少量的含杂质条带, 大部分地区都是干净的整块石英基体, 没有裂纹存在, 图 5(c), (d) 为石英砂煅烧水淬后的剖面金相照片, 煅烧淬火后, 石英砂内部产生了很多条不规则形状的裂纹并形成网络再加上少量的蚀坑, 酸液可以沿着裂纹网络渗透进入颗粒内部, 腐蚀去除颗粒内部的杂质相。

### 2.5 煅烧—酸浸反应动力学

对于液-固多相非催化反应, 根据通用的收缩未反应芯模型进行拟合<sup>[20-21]</sup>, 分析反应阻力相对大小, 主要分为以下三种类型:

$$\text{外扩散控制型: } 1 - (1 - x)^{2/3} = K_{df}t \quad (1)$$

$$\text{化学反应控制型: } 1 - (1 - x)^{1/3} = K_{rf}t \quad (2)$$

$$\text{反应产物内扩散控制型: } 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = K_{ted}t \quad (3)$$

式中: 右边的参数:  $K_{df}$ 、 $K_{rf}$  和  $K_{ted}$  是反应速率常数, 其中  $x$  为反应分数,  $t$  为反应时间。

在上述图 2 和图 3 中, 对总杂质去除率曲线数据进行拟合分析, 结果如表 2 所示, 无论石英砂是否煅烧处理, 采用产物内扩散控制方程都能够较好地拟合酸浸反应去除率数据,  $R^2$  值更接近 1。其拟合结果见图 6。

利用 Arrhenius 方程, 将表 2 中反应速率常数  $K_{ted}$  与温度  $T$  的关系用下述等式表示:

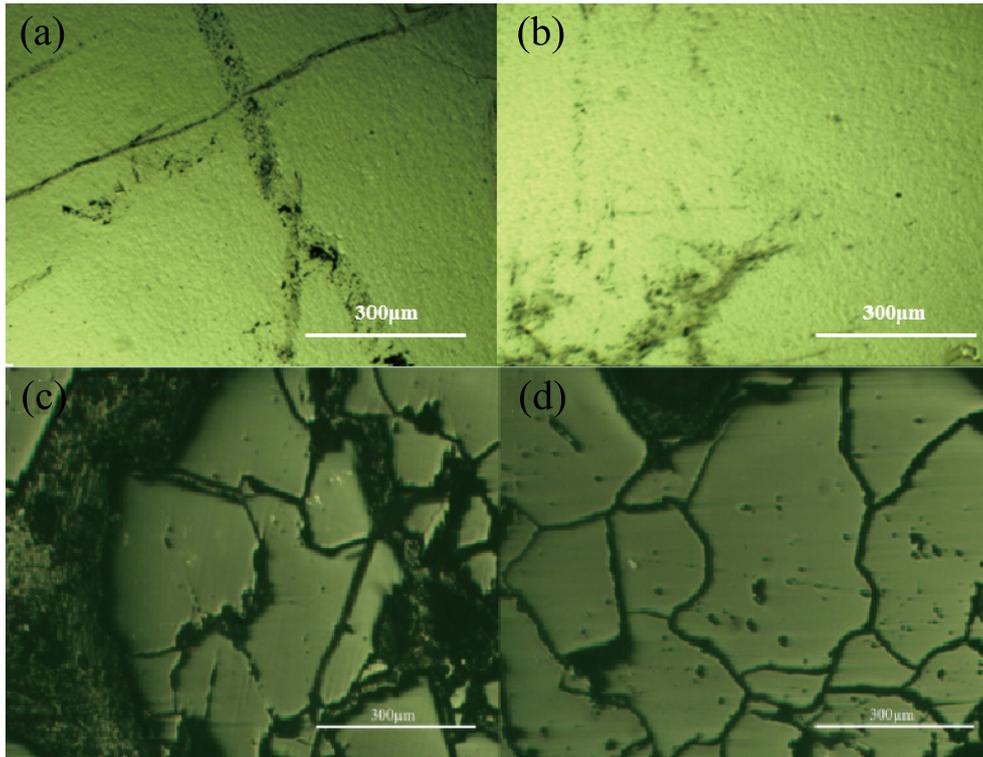


图 5 (a), (b) 石英砂煅烧淬火处理前和 (c), (d) 煅烧淬火处理后剖面金相显微照片

Fig. 5 metallograph of quartz sand section (a), (b) before calcination quenching treatment and (c), (d) after calcination quenching treatment

表 2 多相反应模型  $K_{if}$ 、 $K_{tr}$ 、 $K_{ted}$  和  $R^2$  计算值

Table 2 Coefficients  $K_{if}$ 、 $K_{tr}$ 、 $K_{ted}$  and  $R^2$  of shrinking core model

处理状态	温度/°C	$K_{if}/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$K_{tr}/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$K_{ted}/\text{min}^{-1}$	$R^2$
煅烧	20	1.11E-03	0.998 1	7.42E-04	0.997 3	8.32E-04	0.992 7
煅烧	40	1.44E-03	0.950 6	1.01E-03	0.964 3	1.22E-03	0.980 4
煅烧	75	1.11E-03	0.863 2	8.53E-04	0.886 3	1.17E-03	0.988 5
煅烧	90	1.35E-03	0.915 4	1.13E-03	0.941 1	1.61E-03	0.995 9
未煅烧	20	7.55E-04	0.998 6	4.31E-04	0.998 6	2.80E-04	0.993 1
未煅烧	40	1.11E-03	0.843 0	6.73E-04	0.864 5	5.54E-04	0.969 0
未煅烧	75	1.17E-03	0.854 5	8.25E-04	0.880 4	1.03E-03	0.973 1
未煅烧	90	1.49E-03	0.928 9	1.16E-03	0.955 3	1.67E-03	0.991 9

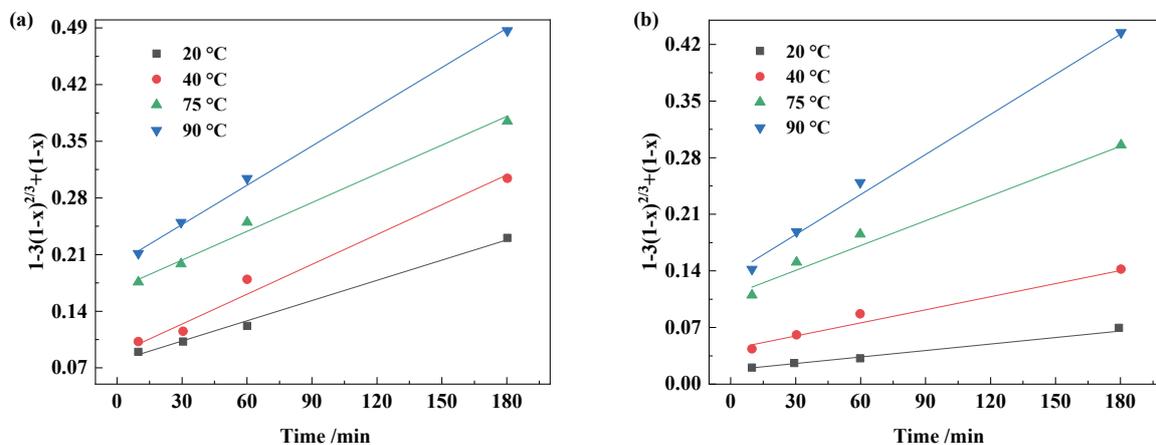


图 6 酸浸多相反应方程  $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$  与时间拟合结果: (a) 煅烧淬火样品酸浸处理; (b) 未煅烧淬火样品酸浸处理

Fig. 6 Fitting of experimental data of  $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$  for different temperatures of acid leaching: (a) sand with calcination; (b) sand without calcination

$$\ln K_{\text{leached}} = \ln K_0 - E_a/RT \quad (4)$$

式中： $K_0$  为常数 ( $\text{min}^{-1}$ )， $E_a$  表示反应活化能 ( $\text{J/mol}$ )， $R$  为气体常数 [ $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ]， $T$  是绝对温度 ( $\text{K}$ )。

将  $K_{\text{leached}}$  取对数，对  $1000/T$  作图，可以计算获得活化能，结果如图 7 所示，煅烧后酸浸样品的反应活化能为  $E_{a1} = 6.6 \text{ kJ/mol}$ ，没有经过煅烧酸浸样品的反应活化能  $E_{a2} = 21.3 \text{ kJ/mol}$ ，煅烧后酸浸反应活化能下降了 69%。表明石英砂经煅烧处理后酸浸反应活化能降低，酸浸反应更容易进行，有利于石英砂的酸浸处理除杂。

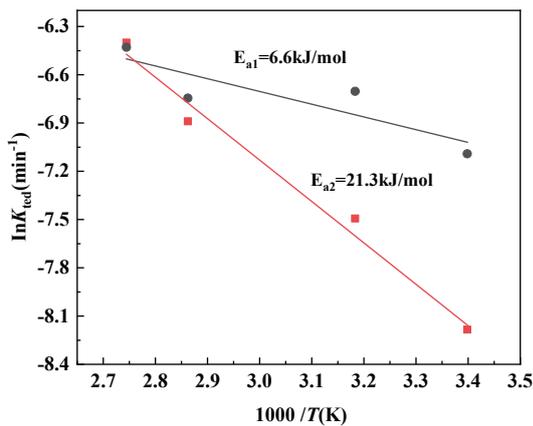


图 7 酸浸反应 Arrhenius 曲线  
Fig. 7 Arrhenius plot for acid leaching reaction

图 8 是酸与杂质相酸浸反应的未反应芯模型的示意图，左图为未煅烧处理石英砂酸浸处理的情况，反应产生的产物层包裹住未反应芯，酸溶液需要通过扩散穿越这个反应产物层，达到杂质相的界面才能继续腐蚀石英砂颗粒内部的杂质；右图为石英砂煅烧处理后的酸浸过程，在颗粒内部有裂纹存在，酸溶液容易沿着裂纹渗入颗粒内部，其渗透速度远高于通过反应产物层的扩散的速度，所以反应难度降低，速率增加，酸浸除杂的效果得到增强。

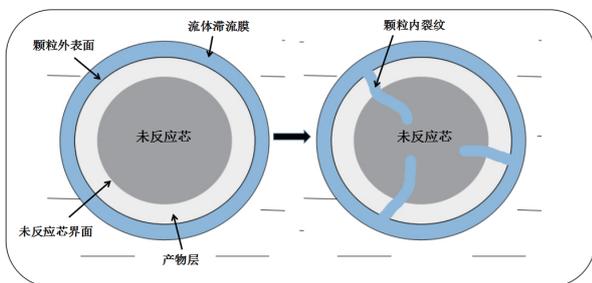


图 8 未反应芯模型局部反应示意图  
Fig. 8 Schematic illustration of a particle reaction according to shrinking core model

本研究使用的煅烧处理方法，更加有效地降低了酸浸反应的活化能，有利于石英砂的酸浸除杂反应。煅烧淬火—酸浸处理后，能够更加有效地去除石英砂中含 Al 杂质相，其他杂质元素也获得了较好的去除

率，但是样品中最低的 Al 杂质含量只能降低到 45.89 g/t，表明仍然有一部分 Al 是固溶在石英晶体的晶格中形成替位式杂质或者以亚微米的极小颗粒形态赋存于石英基体内部，这一类杂质在本研究所使用的温度下无法用混合酸液酸浸去除，可以考虑采用在 1100 °C 高温氯化处理等措施进一步提高 Al 的去除率，降低残余 Al 的含量。

### 3 结论

(1) 本文采用对石英原矿预先破碎成石英砂后再进行高温煅烧淬火+混合酸加热酸浸的方法去除石英砂中的杂质，由于石英砂颗粒的小尺度效应，获得了较好的提纯效果，在 900 °C 煅烧淬火后，再通过加热混酸酸浸处理，Al 的去除率最高可达到 96.0%，总杂质最高去除率可达到 87.6%。

(2) 通过比较煅烧淬火—酸浸处理前后石英原矿和石英砂的表面形貌，可见石英砂颗粒经高温煅烧淬火后形成大量裂纹，并深入到颗粒内部，使颗粒中的包裹体以及金属杂质与酸溶液接触即可去除，对提纯石英砂效果显著。

(3) 用通用的多相未反应芯模型拟合石英砂酸浸反应的结果数据，经过煅烧处理和未经煅烧处理样品酸浸反应的速率控制过程均为产物层内扩散。与未经煅烧处理的样品相比，高温煅烧后石英砂的酸浸反应活化能降低了 69%，说明煅烧淬火处理有利于石英砂的酸浸处理和除杂。

### 参考文献:

[1] ZHANG Z, LI J, LI X, et al. High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114: 30–34.

[2] FANDERLIK I. Silica glass and its application[M]. Amsterdam: Elsevier, 1991: 2-304.

[3] DAL MARTELLO E, TRANELL G, GAAL S, et al. Study of pellets and lumps as raw materials in silicon production from quartz and silicon carbide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(5): 939–950.

[4] 雷绍民, 林敏, 裴振宇, 等. 石英中杂质矿物赋存状态及纯化研究[J]. 中国矿业, 2016, 25(6): 79–83.

LEI S M, LIN M, PEI Z Y, et al. Occurrence and removal of mineral impurities in quartz[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(6): 79–83.

[5] 林康英, 洪金庆, 汤培平, 等. 太阳能硅制备过程湿法提纯 SiO<sub>2</sub> 的工艺优化[J]. 精细化工, 2011, 28(12): 1194–1198.

LIN K Y, HONG J Q, TANG P P, et al. Optimization of hydrometallurgical purification for SiO<sub>2</sub> in the process of preparing solar-grade silicon[J]. Fine Chemicals, 2011, 28(12): 1194–1198.

[6] 刘加威, 李京伟, 白泉龙, 等. 石英砂高温焙烧-酸洗除铁动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(10): 3385–3391.

LIU J W, LI J W, BAI X L, et al. Kinetics of silica sand purification by roasting-acid leaching[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(10): 3385–3391.

[7] DU F, LI J, LI X, et al. Improvement of iron removal from silica sand

- using ultrasound-assisted oxalic acid[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1): 389–393.
- [ 8 ] VIEIRA A M, PERES A E C, VIEIRA A M, et al. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(10): 1008–1013.
- [ 9 ] MOWLA D, KARIMI G, OSTADNEZHAD K. Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique[J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, 58(3): 419–423.
- [ 10 ] ŠTYRIAKOVÁ I, ŠTYRIAK I, KRAUS I, et al. Biodestruction and deferritization of quartz sands by *Bacillus*, species[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(8): 709–713.
- [ 11 ] TUNCUK A, AKCIL A. Iron removal in production of purified quartz by hydrometallurgical process[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 153: 44–50.
- [ 12 ] VEGLIO F, PASSARIELLO B, ABBRUZZESE C. Iron removal process for high-purity silica sands production by oxalic acid leaching[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(11): 4443–4448.
- [ 13 ] ARSLAN V, BAYAT O. Iron removal from Turkish quartz sand by chemical leaching and bioleaching[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2009, 26(1): 35–40.
- [ 14 ] LI J S, LI X X, SHEN Q, et al. Further purification of industrial quartz by much milder conditions and a harmless method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7673–7677.
- [ 15 ] TAXIARCHOU M, PANIAS D, DOUNI I, et al. Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1): 215–227.
- [ 16 ] LI F F, JIANG X S, ZUO Q X, et al. Purification mechanism of quartz sand by combination of microwave heating and ultrasound assisted acid leaching treatment[J]. *Silicon*, 2021, 13(3): 531–541.
- [ 17 ] LEE S O, TRAN T, YI Y P, et al. Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(2/3/4): 144–152.
- [ 18 ] WANG J, XING P, DU X, et al. Kinetics analysis and effects of various factors on removing iron from silica sand under ultrasound-assistance[J]. *Silicon*, 2017, 9(2): 265–272.
- [ 19 ] HUANG H, LI J, LI X, et al. Iron removal from extremely fine quartz and its kinetics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 108: 45–50.
- [ 20 ] LEVENSPIEL O. *Chemical Reaction Engineering*[M]. Hoboken: Wiley, 1999.
- [ 21 ] PECINA T, FRANCO T, CASTILLO P, et al. Leaching of a zinc concentrate in  $H_2SO_4$  solutions containing  $H_2O_2$  and complexing agents[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(1): 23–30.

## Study On Calcination and Quenching-Acid Leaching of Fengyang Quartz Sand for Deep Purification and Its Kinetics

ZUO Qiuxia<sup>1</sup>, LIU Jiawei<sup>2</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>

1. Shandong Aluminum Vocational College, Weihai 264400, Shandong, China;

2. Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China

**Abstract:** Al is one of the important impurities to be removed in quartz sand. Al impurities are difficult to be completely removed due to their strong bonding strength with the matrix, high content, and likelihood to exist inside the particles. In this study, starting from the impurity removal mechanism, a quartz ore sample from Fengyang, Anhui was treated by a method of high temperature calcination, quenching and acid leaching of quartz sand to improve the removal efficiency of the impurities. The experimental results showed that the content of the Al impurities could be reduced to 45.89 g/t from 1 148 g/t after calcining and quenching quartz sand at a high temperature of 900°C, and then heating and acid leaching with a highly corrosive  $HNO_3$ - $HCl$ - $HF$  ternary mixed acid and the removal ratio reached 96.0%. The total impurity content could be reduced to 256.1 g/t from 2 059.9 g/t, and the removal ratio reached 87.6%. The observation of the microstructure and morphology of the quartz sand before and after calcination, quenching and acid leaching showed that a large number of irregular connected cracks and surface corrosion pits appear in the treated quartz sand, which is conducive to the infiltration of the acid into the particles and improves the impurity removal effect. The general multiphase shrinking core model was used to analyze the experimental results, and it was found that the rate-controlling step of the acid leaching was the internal diffusion of the reaction products. The activation energy of the reaction was reduced by 69% after the calcination, which indicated that the direct calcination and quenching of the quartz sand particles was beneficial to the acid leaching and impurity removal treatment of the quartz sand.

**Keywords:** aluminum impurity; quartz sand; calcination; acid leaching; shrinking core model

引用格式: 左秋霞, 刘加威, 陈健. 凤阳石英砂煅烧淬火—酸浸深度提纯及其动力学研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 75–81.

ZUO Qiuxia, LIU Jiawei, CHEN Jian. Study on calcination and quenching-acid leaching of fengyang quartz sand for deep purification and its kinetics[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 75–81.