甘肃某石英岩预处理与浸出工艺及机制研究

白乙霖[1,2],任浏祎[1,2],陈　波[1,2],杨思原[1,2],沈　强[3],张联盟[4],包申旭[1,2]

(1.武汉理工大学 关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室,湖北 武汉　430070;
2.武汉理工大学 资源与环境工程学院,湖北 武汉　430070;
3.武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室,湖北 武汉　430070;
4.武汉理工大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉　430070)

摘要:针对甘肃某石英岩型石英矿原料,采用"磁选—浮选—焙烧水淬"工艺进行预处理,再采用常压酸浸工艺提纯,考察了浸出剂种类、浸出温度、液固体积质量比、浸出时间对石英砂杂质去除率的影响。研究结果表明,采用 2 mol/L HF+2 mol/L HCl+2 mol/L HNO_3 混酸体系,在浸出温度 80 ℃、液固体积质量比 3 mL/1 g、浸出时间 7 h 条件下,产品中 SiO_2 纯度可由原矿的 99.80%提升至 99.98%,总杂质去除率达 90%。浸出动力学分析结果表明,Al、Fe 浸出过程受内扩散控制,表观活化能分别为 7.2 和 21.1 kJ/mol。该法能为石英岩型石英矿制备高纯石英提供一定技术参考。

关键词:高纯石英;石英岩;预处理;铝;铁;酸浸;提纯;动力学

中图分类号:TF803.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0063-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.010

石英是一种重要的矿产资源和工业原料,广泛应用于光伏、冶金等行业。高纯石英是指 SiO_2 纯度大于 99.9%的石英[1],因具有优异的光学特性、耐腐蚀性、耐高温性等物理化学特性,成为了半导体、光伏、新能源及光纤通信等战略性高新产业必不可少的基本原料,关系到国家尖端科技领域安全[2-4]。天然石英中普遍存在大量杂质,主要以独立脉石矿物(云母、长石、磁铁矿、黏土矿物等[5])、包裹体杂质及晶格取代等方式赋存,其杂质矿物种类多、含量高、赋存状态复杂,严重制约其高端化应用。目前,常用的除杂方法有磁选、浮选、酸浸、焙烧,以及联合工艺[6-10]。

单一的选矿方法难以有效脱除杂质,且不同地区的矿物杂质也存在明显差异,因此有必要按照不同地区的脉石矿物特性,选取适宜的联合工艺进行除杂。联合工艺是通过多阶段分选实现不同赋存形式杂质的定向去除,其中,酸浸作为深度除杂的核心环节,是该工艺的关键。因此,系统探究浸出工艺参数对杂质脱除的调控机制,并对浸出热力学与动力学机制进行深入解析具有重要的科学研究意义和工程应用价值。

甘肃省邓家沟一带石英岩矿赋存于冷堡子组第三岩段,预计远景储量 8 000 万 t,具有明显沉积变质型矿床的稳定性特征[11],为合理开发该优势矿产资源,亟需探索相对完备的工艺方案,并提供坚实的理论依据作为支撑。因此,试验研究采用"磁选—浮选—焙烧水淬"预处理及常压酸浸提纯工艺处理甘肃邓家沟石英岩矿,考察了浸出工艺参数对杂质去除的影响,并探讨了主要脉石矿物的浸出热力学特征和铁、铝杂质离子的浸出动力学行为,为沉积变质型石英岩矿制备高纯石英提供了理论依据和技术支撑。

收稿日期:2025-06-25;**修订日期**:2025-08-15

基金项目:中国工程院院地合作项目(2024-DFZD-01);国家自然科学基金资助项目(52474300);湖北省科技重大专项(2022ACA004-5)。

第一作者简介:白乙霖(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为战略非金属提纯。

通信作者简介:包申旭(1979—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为有色金属湿法冶金、固废处置与综合利用。E-mail:sxbao@whut.edu.cn。
任浏祎(1983—),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为复杂战略性矿产资源回收。E-mail:rly1015@ whut.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

石英岩样品取自甘肃省文县邓家沟，对原矿样品进行 X 射线衍射(XRD)测试，结果如图 1 所示。可知，样品中主要成分为石英。光学显微镜分析(图 2)表明：原矿中的矿物主要为石英和少量电气石、白云母、黄铁矿；石英呈他形粒状，粒径0.1～0.75 mm，部分石英内部富含细小包裹体；电气石呈他形粒状，粒径 0.2～0.4 mm，零星分布；白云母呈片状，片径 0.1 mm，零星分布；黄铁矿呈他形粒状，粒径 0.01～0.03 mm，具均质性，零星分布于石英颗粒内部。

试剂：HF、HCl、H_2SO_4、HNO_3、十二胺等，均为分析纯；浮选、酸浸用水为超纯水。

通过原子吸收光谱(AAS)测定 Na、K 含量；通过电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)测定 Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Mn 等元素含量。原矿中总杂质质量分数为 2 007.21 μg/g。主要杂质元素为 Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Mn、Na 和 K，质量分数占总杂质的 91.89%(表 1)。

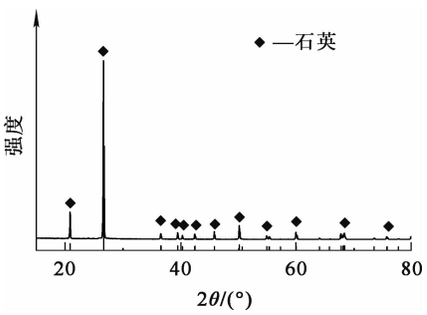


图 1 石英岩原矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of quartzite raw ore

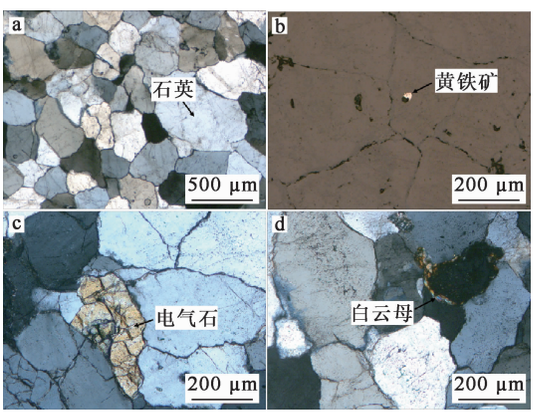


图 2 石英岩原矿的偏光显微镜照片

Fig. 2 Polarizing microscope photos of quartzite raw ore

表 1 石英岩原矿的主要杂质成分

Table 1 Main impurity components in quartzite raw ore

μg/g

Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Na	K
780.46	505.16	131.04	58.18	37.88	31.44	72.83	227.34

1.2 试验方法

根据原矿性质和课题组已有研究成果[12]设计了试验方案：将石英岩原矿依次进行粗碎、湿筛脱泥、烘干、细碎、球磨及筛分等处理，并选取粒度在 60～160 目范围内的石英砂，作为后续提纯试验原料；使用 Slon-100 高梯度磁选机进行磁选；用 XFD-Ⅳ型 0.5 L 单槽浮选机对石英砂进行三段反浮选除杂；取下沉的石英砂置于管式炉中焙烧 10 min，之后迅速倒入超纯水中水淬冷却；将经过焙烧水淬后的石英砂加入至酸溶液中浸出，探究浸出剂种类、浸出温度、液固体积质量比、浸出时间等工艺参数对主要杂质元素去除率的影响。试验流程如图 3 所示。

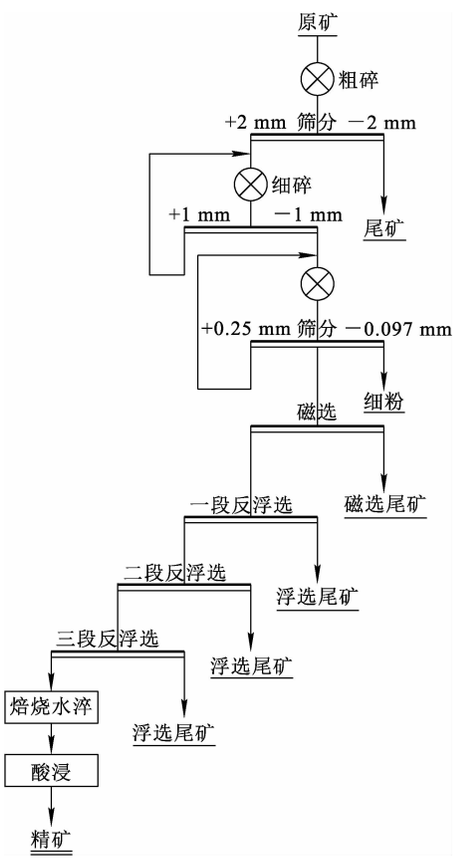


图 3 试验流程

Fig. 3 Experimental flowchart

1.3　评价与表征

因 ICP-OES 在多元素同步测定中易受 Na、K、Ca 等易电离元素的离子化干扰导致误差，故采用 AAS 测定提纯精矿中的 Na、K 含量，采用 ICP-OES 测定 Al、Fe 等其他杂质含量。

杂质元素去除率计算公式为：

$$\alpha = \left(1 - \frac{w_1}{w_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中：α—杂质元素去除率，%；w_1—浸出渣中杂质元素质量分数，μg/g；w_0—矿石中杂质元素质量分数，μg/g。

2　试验结果与讨论

2.1　磁选—浮选—焙烧水淬预处理工艺

为去除石英砂中裂隙含铁质的石英和单体解离的磁性物质，对石英砂样品进行磁选。结果表明，在磁场强度 1.7 T、矿浆流速 1 cm/s 条件下，磁选精矿产率为 82.17%。对磁选前、后样品及磁选尾矿进行 XRD 分析，未发现明显的磁选矿物特征峰，表明磁选前、后样品及磁选尾矿的主要成分均为石英。这是因为在高磁场强度下，磁性物质易形成团聚体，导致非磁性石英矿物被带入磁选尾矿中[13]。为更精准地判断磁性矿物是否存在，对磁选尾矿进行 XRD 局部慢扫，结果如图 4 所示。可以发现有清晰磁铁矿的特征峰出现，证实磁选尾矿含有磁铁矿且夹带石英。此外，由 ICP-OES 测试结果可知，磁选后石英中 Fe 质量分数减少至 88.54 μg/g，说明磁选对这类含铁杂质去除效果显著。

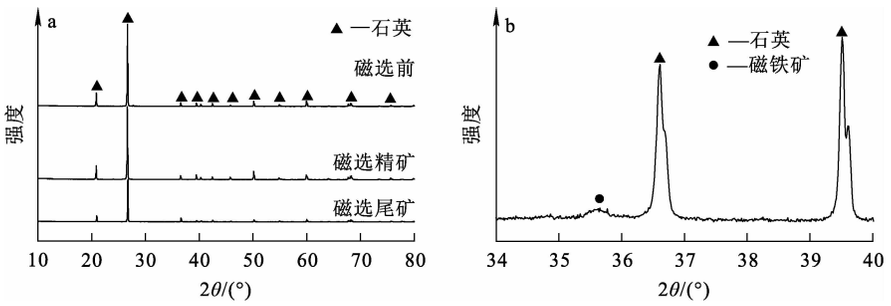


图 4　磁选前(a)、后(b)的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns before (a) and after (b) magnetic separation

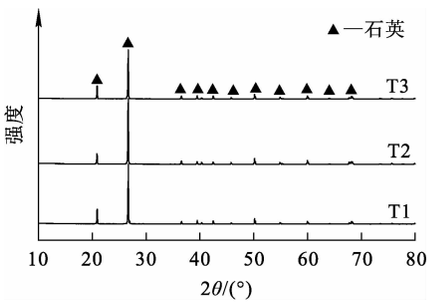
一段反浮选的目的是去除含铁矿物杂质，用 Na_2CO_3 调节矿浆 pH 为 7～8，阴离子捕收剂 BY-1 用量为 160 g/t；二、三段反浮选的目的是分别去除云母和长石，分别用 H_2SO_4 和 HF 调整矿浆 pH 至 3 和 2，组合抑制剂 BY-2 用量为 80 g/t，捕收剂十二胺用量为 100 g/t[14-21]，矿浆浓度接近 30%，搅拌转速1 400 r/min。经过三段反浮选，石英砂精矿中主要杂质组成见表 2。可知，经“预处理—磁选—浮选”处理后的石英砂中杂质含量大幅降低，但仍含较多 Al、Fe、Na、K 等杂质。

表 2　浮选精矿中主要杂质组成

Table 2　Main impurities composition of flotation concentrate　μg/g

Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Na	K
295.17	44.01	20.77	7.88	30.25	0.062	40.87	82.05

三段反浮选尾矿的 XRD 分析结果如图 5 所示。可以看出，图谱中仅清晰呈现石英的特征衍射峰，未检测到含铁矿物、云母、长石等目标杂质矿物。这是因为原矿中脉石矿物含量极低，经过反浮选富集至尾矿后，仍未达到 XRD 的检测限度。



T1—一段反浮选尾矿；T2—二段反浮选尾矿；T3—三段反浮选尾矿

图 5　浮选尾矿 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of flotation tailings

在焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 10 min 条件下所得焙烧—水淬后的石英砂的红外光谱分析结果如图 6 所示。可知，3 440 cm^{-1}处是水的—OH 的反对称伸缩振动峰，在经过焙烧—水淬后，该峰强度及面积减小，说明石英砂中液体包裹体含量减少[22]。

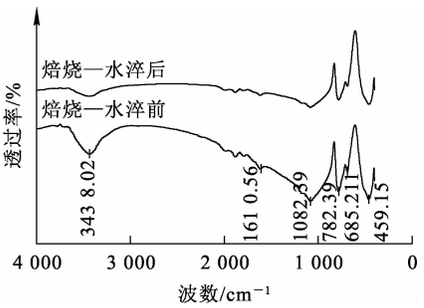


图 6 焙烧—水淬前、后石英砂的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of quartz sand before and after roasting-water quenching

2.2 精矿的酸浸深度除杂

2.2.1 浸出剂种类对杂质去除率的影响

石英砂经过磁选、浮选等物理选矿方法处理后，仅能得到 99.3%～99.9%的石英，若要制备更高纯度的石英，则须通过酸浸进行后续处理[23]。工业上常用的酸为 HF、HCl、HNO_3。HF 能破坏硅酸盐的硅氧四面体，有效溶解云母、长石等硅酸盐杂质[24-29]；HCl 价格低廉，是酸浸最常用的酸，可为混酸体系提供 H^+[30-31]；HNO_3具有氧化性，可氧化杂质中的黄铁矿，以提高除杂效率[32-35]。在相同条件下将 3 种酸混合，分别采用 A(2 mol/L HF＋4 mol/L HCl)、B(2 mol/L HF＋2 mol/L HCl＋2 mol/L HNO_3)、C(4 mol/L HCl＋2 mol/L HNO_3)3 种混酸体系，保持酸溶液中氢离子总浓度为 6 mol/L。以焙烧—水淬后的样品为研究对象，进行浸出试验，设置浸出温度 80 ℃、液固体积质量比 5 mL/1 g，浸出时间 6 h、搅拌转速 700 r/min。不同混酸体系对杂质去除率的影响如图 7 所示。可以看出，3 种混酸体系对不同杂质离子的去除效果存在显著差异；含氟的混酸体系 A 和 B 在去除多种杂质离子方面的表现优于无氟的混酸体系 C，其中混酸体系 B 因含有氧化剂硝酸又优于混酸体系 A。这是因为混酸体系 C 不含 HF，缺乏对石英表面及附着铝硅酸盐矿物的有效刻蚀手段，导致其对 Al、K 等杂质离子的去除率相对较低，Al 去除率仅为 33.75%，K 去除率仅为3.72%，而含氟混酸体系 A 和 B 对 Al、K 等杂质离子的去除率相对较高；混酸体系 B 中的 HF 能溶解表面 SiO_2暴露出赋存在石英内部的黄铁矿并将其溶解，HNO_3可将黄铁矿溶出的 Fe^{2+}氧化成为 Fe^{3+}，后者具有更强的配合能力，与卤素离子发生配合反应促进除杂[36]，使 Fe 去除率相对 A、C 混酸体系更高。综上，选择 B 混酸体系进行后续试验。

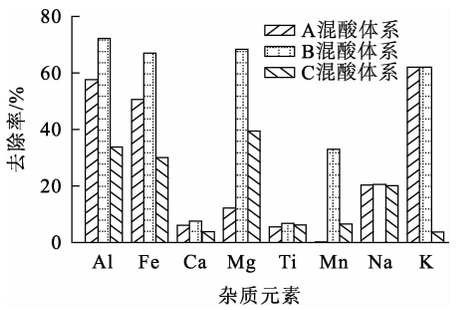


图 7 不同混酸体系对杂质去除率的影响

Fig. 7 Effect of different mixed acid systems on removal rates of impurities

2.2.2 液固体积质量比对杂质去除率的影响

在混酸体系 B 中控制浸出温度 80 ℃、浸出时间 6 h、搅拌转速 700 r/min，考察液固体积质量比对杂质去除率的影响，结果如图 8 所示。

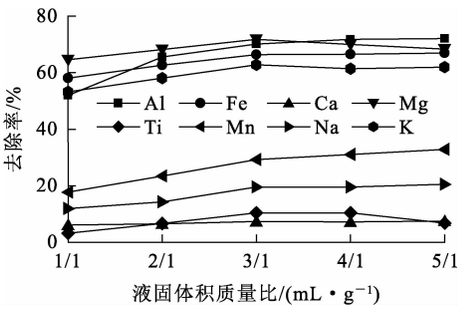


图 8 液固体积质量比对杂质去除率的影响

Fig. 8 Effect of liquid volume to solid mass ratio on removal rates of impurities

由图 8 看出：增大液固体积质量比对各杂质去除率都有一定影响，其中杂质 Al 去除率升高幅度最大；液固体积质量比为 1 mL/1 g 时，Al 去除率为 52.07%，液固体积质量比增至 3 mL/1 g 时，Al 去除率升至 70.00%；液固体积质量比大于 3 mL/1 g 时，Al 去除率变化不大，说明继续增

加液固体积质量比对降低杂质元素含量作用不明显，同时还会增加酸耗；部分杂质去除率出现下降，可能是因为溶出的离子又附着在石英表面所致[37]。综合考虑除杂效果和酸耗，确定适宜的液固体积质量比为 3 mL/1 g。

2.2.3　浸出温度对杂质去除率的影响

在混酸体系 B 中，控制液固体积质量比 3 mL/1 g、浸出时间 6 h、搅拌转速 700 r/min，考察浸出温度对杂质去除率的影响，结果如图 9 所示。

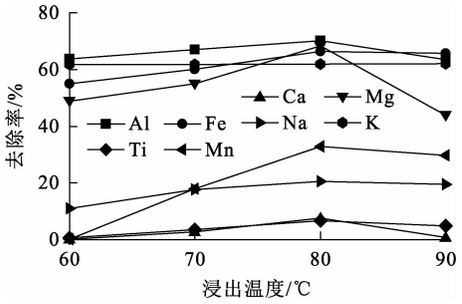


图 9　浸出温度对杂质去除率的影响

Fig. 9　Effect of leaching temperature on removal rates of impurities

由图 9 看出：温度低于 80 ℃时，随温度升高，各杂质元素去除率缓慢升高，这是因为升高温度可为反应提供更多热能，使体系内部分子动能增加，进而使分子振动和碰撞加剧，反应更易达到能量垒，也更易发生；当温度升至 90 ℃时，因 HF、HCl、HNO_3 均具有挥发性，在高温、常压下，浸出体系中酸浓度会下降，导致杂质去除率降低。因此，确定适宜的浸出温度为 80 ℃。

2.2.4　浸出时间对杂质去除率的影响

在混酸体系 B 中，控制浸出温度 80 ℃、浸出液固体积质量比 3 mL/1 g、搅拌转速 700 r/min，考察浸出时间对杂质去除率的影响，结果如图 10 所示。

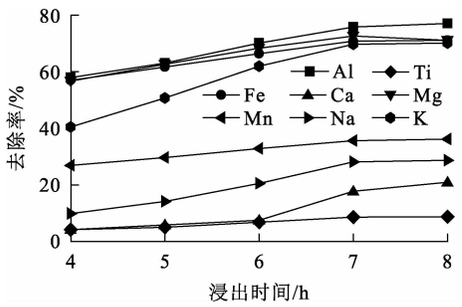


图 10　浸出时间对杂质去除率的影响

Fig. 10　Effect of leaching time on removal rates of impurities

由图 10 看出：随浸出时间延长，杂质去除率升高，说明延长时间对杂质去除有利；浸出 7 h 后，杂质去除率趋于平缓，这是由于浸出反应初期，溶液中 H^+ 浓度较高，杂质离子浸出速度较快，故去除率随时间延长而升高；而随浸出时间延长，H^+ 不断消耗，导致去除率升高幅度变小。从反应进程来看，表面易溶杂质优先溶解，去除率较高，随浸出进行，浸出速率减缓，达到动力学平衡。综合考虑，确定适宜的浸出时间为 7 h。

2.2.5　杂质离子去除效果分析

在适宜条件下，酸浸后石英砂中主要杂质组成见表 3。经计算可知，主要杂质元素 Al、Fe、Na、K 去除率分别为 90.85%、97.47%、59.70%、89.07%，杂质总质量分数由 0.20% 降至 0.02%，SiO_2 质量分数由 99.80% 增至 99.98%，杂质总去除率为 90.00%，能达到《光伏玻璃用硅质原料》(JC/T 2314—2015)标准中相关要求。

表 3　酸浸后石英砂中主要杂质组成

Table 3　Main impurity components in purified quartz sand after acid leaching　　μg/g

Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Na	K
71.39	12.80	17.07	2.15	27.65	0.04	29.35	24.84

2.3　表征分析

石英砂酸浸前、后的的 XRD 和 SEM 分析结果分别如图 11、12 所示。由图 11 看出，酸浸前、后样品中石英的晶体结构未发生改变。由图 12 看出：经过焙烧—水淬后，石英砂表面变得粗糙，边缘出现明显裂纹；常压酸浸后，石英砂表面形成大量腐蚀坑和裂纹，这是因为混酸体系中的 HF 能沿着裂缝溶解石英和杂质矿物包裹体，从而加速并强化对杂质的去除。

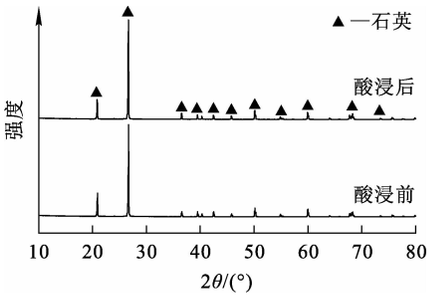
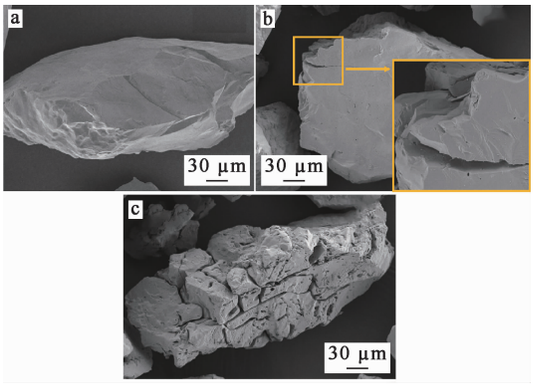


图 11　石英砂酸浸前、后的 XRD 图谱

Fig. 11　XRD patterns of quartz sand before and after acid leaching



a—未经处理的石英；b—焙烧—水淬后；c—常压浸出后

图 12 石英砂的 SEM 照片

Fig. 12 SEM images of quartz sand

2.4 浸出机制

2.4.1 浸出反应热力学分析

因浸出体系中具有强氧化性的硝酸过量，会将 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 会与溶液中 F^- 发生配合反应，促进含铁杂质矿物溶解。氧化亚铁、磁铁矿、黄铁矿在体系中可能发生的反应如式(2)～(4)所示，Fe^{3+} 配合化学反应如式(5)所示：

$$3FeO+NO_3^-+10H^+\longrightarrow 3Fe^{3+}+NO\uparrow+5H_2O \quad (2)$$

$$3Fe_3O_4+NO_3^-+28H^+\longrightarrow 9Fe^{3+}+NO\uparrow+14H_2O \quad (3)$$

$$FeS_2+5NO_3^-+4H^+\longrightarrow Fe^{3+}+2SO_4^{2-}+5NO\uparrow+2H_2O \quad (4)$$

$$Fe^{3+}+6F^-\longrightarrow [FeF_6]^{3-} \quad (5)$$

在混酸体系中，铝硅酸盐溶解非常复杂，通常涉及多步化学反应及电离平衡，包括 HF 电离平衡，铝硅酸盐溶解，F^- 和 Si^{4+}、Al^{3+} 配合平衡等；基于文献[37]对混酸体系下铝硅酸盐溶解平衡模型的简化，在混酸体系 B 中，HCl 和 HNO_3 均为强电解质，可完全电离出 H^+，故 $[HF]_t:[H^+]_t=1:2$。因此，在同类矿床常见杂质的预防性讨论基础上推断，钾长石、钠长石、钙长石、白云母在该反应体系下可能发生的化学反应如下：

$$KAlSi_3O_8+13.13HF+2.87H^+\longrightarrow AlF_{1.13}^{1.87+}+K^++3SiF_4\uparrow+8H_2O \quad (6)$$

$$NaAlSi_3O_8+13.13HF+2.87H^+\longrightarrow AlF_{1.13}^{1.87+}+Na^++3SiF_4\uparrow+8H_2O \quad (7)$$

$$CaAl_2Si_2O_8+10.26HF+5.74H^+\longrightarrow 2AlF_{1.13}^{1.87+}+Ca^{2+}+2SiF_4\uparrow+8H_2O \quad (8)$$

$$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2+15.40HF+6.60H^+\longrightarrow 3AlF_{1.13}^{1.87+}+K^++3SiF_4\uparrow+12H_2O \quad (9)$$

根据热力学手册[38]，计算各离子反应在 25～100 ℃下的吉布斯自由能变，根据不同温度下各反应的吉布斯自由能变数据，绘制混酸体系 B 浸出体系的 Δ_rG_θ-θ 关系，如图 13 所示。

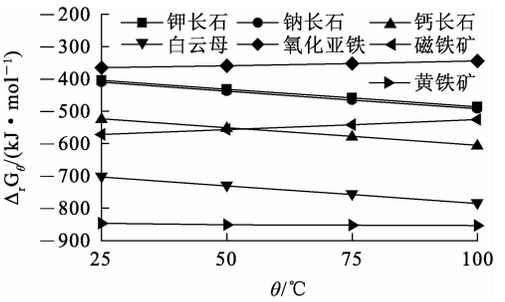


图 13 浸出体系反应的 Δ_rG_θ-θ 关系

Fig. 13 Relationship of Δ_rG_θ-θ of leaching system reaction

由图 13 看出：随温度升高，磁铁矿和 FeO 在混酸体系下的 Δ_rG_θ 增加，说明升高温度不利于反应进行，但该反应的 Δ_rG_θ 仍小于 0，表明反应在一定温度下仍可自发进行；随温度升高，钾长石、钠长石、钙长石、白云母和黄铁矿与混酸反应的 Δ_rG_θ 逐渐减小，说明升温可促进反应进行，但实际应用中需考虑能耗和反应设备的要求，选取合理的温度进行试验和生产。

2.4.2 浸出反应动力学分析

石英砂在混酸体系中的浸出反应属于液-固反应，浸出过程符合未反应收缩核模型[39]，一般包括以下几个步骤：浸出剂在溶液中向矿物表面扩散、浸出剂向矿物内部扩散、浸出剂在矿物表面与矿物发生反应、生成物由反应界面向固体表面扩散以及生成物由固体表面向溶液中扩散。基于高搅拌速度(>700 r/min)，外扩散的影响通常可以忽略，多相反应速率主要由通过固体产物层的扩散(内扩散控制)和化学反应控制[40]，对应的动力学方程分别为：

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=k_1t \quad (10)$$

$$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=k_2t \quad (11)$$

式中：k_1、k_2—内扩散控制和化学反应控制的表观速率常数，min^{-1}；α—杂质元素去除率，%；t—浸出时间，min。

Avrami 模型常用来描述浸出过程中的固液相反应和矿物分解等过程的反应动力学，其方程如下：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k_3 + n\ln t \quad (12)$$

式中：k_3—Avrami 模型表观速率常数，min^{-1}；α—杂质元素去除率，%；t—浸出时间，min。n 用来判断反应过程。

以 2 mol/L HF＋2 mol/L HCl＋2 mol/L HNO_3 混酸体系为浸出剂，控制液固体积质量比 3 mL/1 g、搅拌转速 700 r/min。由于石英中杂质矿物主要为铝硅酸盐和含铁矿物，因此针对主要杂质元素 Fe、Al，考察不同温度下这 2 种元素去除率与浸出时间之间的关系，结果如图 14 所示。

将不同温度下 Al、Fe 去除率数据分别代入式(10)～(12)，并进行线性拟合，结果如图 15～17 所示，不同温度下反应速率常数及拟合相关系数见表 4、5。

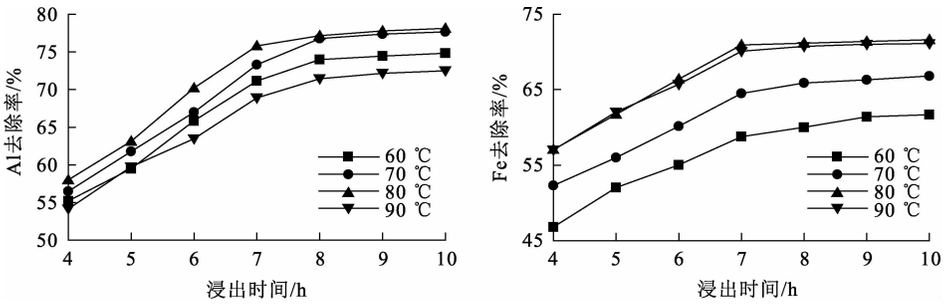


图 14　不同温度下 Al 和 Fe 去除率随浸出时间的变化

Fig. 14　Variation of Al and Fe removal rates with leaching time at different temperatures

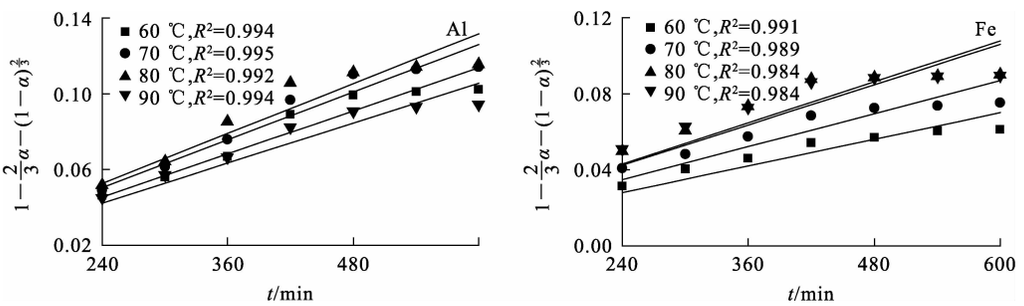


图 15　固态产物内扩散模型的拟合曲线

Fig. 15　Fitting curves of intraparticle diffusion model for solid products

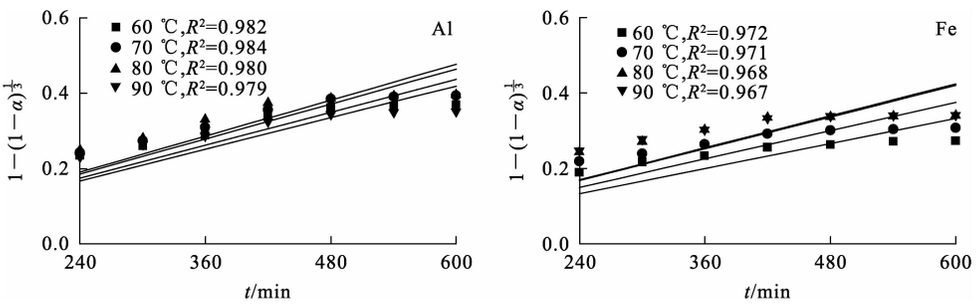


图 16　界面化学反应模型的拟合曲线

Fig. 16　Fitting curves of interfacial chemical reaction model

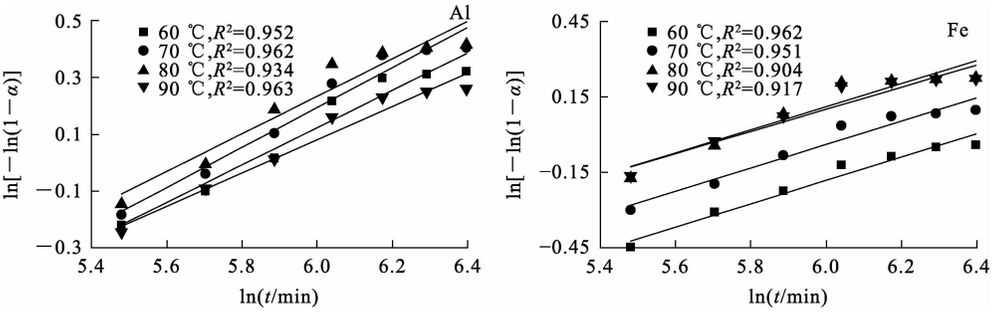


图 17 Avrami 模型的拟合曲线

Fig. 17 Fitting curves of Avrami model

表 4 在不同温度下 Al 浸出反应速率常数与拟合相关系数的变化

Table 4 Variation of rate constant of Al leaching reaction and fitting correlation coefficient at different temperatures

θ/℃	$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=k_1t$		$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=k_2t$		$\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln k_3+n\ln t$	
	$k_1/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2	$k_2/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2	$k_3/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2
60	1.895	0.994	7.281	0.982	219.182	0.952
70	2.101	0.995	7.736	0.984	177.894	0.962
80	2.194	0.992	7.946	0.980	239.439	0.934
90	1.760	0.994	6.984	0.979	325.220	0.963

表 5 在不同温度下 Fe 浸出反应速率常数与拟合相关系数的变化

Table 5 Variation of rate constant of Fe leaching reaction and fitting correlation coefficient at different temperatures

θ/℃	$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=k_1t$		$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=k_2t$		$\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln k_3+n\ln t$	
	$k_1/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2	$k_2/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2	$k_3/10^{-4}\,\mathrm{min}^{-1}$	R^2
60	1.168	0.991	5.539	0.972	510.873	0.962
70	1.450	0.989	6.256	0.971	588.273	0.951
80	1.797	0.984	7.080	0.968	711.653	0.904
90	1.766	0.984	7.009	0.967	784.785	0.917

由表 4、5 看出：内扩散控制动力学的拟合相关系数高于化学反应控制动力学和 Avrami 模型拟合相关系数，其中 Al 元素内扩散控制模型的线性相关系数均在 0.99 以上，Fe 元素内扩散控制模型的线性相关系数均在 0.98 以上，这表明杂质元素 Al 和 Fe 的浸出过程主要受内扩散控制。

根据阿伦尼乌斯方程可计算杂质元素 Al 和 Fe 的浸出反应活化能。将扩散控制表观速率常数代入阿伦尼乌斯方程，对 Al、Fe 浸出反应速率常数进行拟合。由于过高的温度会导致浸出体系受到其他因素影响，因此仅对 60～80 ℃的表观速率常数进行拟合，绘制 ln k 对 $1/T$ 的线性拟合曲线，结果如图 18 所示。

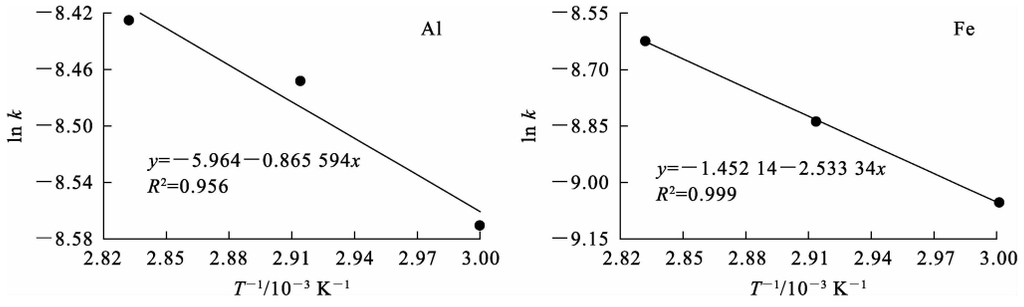


图 18 阿仑尼乌斯拟合曲线

Fig. 18 Arrhenius fitting curves

根据图 18 拟合曲线的斜率计算可知，Al、Fe 浸出反应表观活化能分别为 7.2 和 21.1 kJ/mol，相关系数 R^2 分别为 0.956 和 0.999，具有良好的线性关系。Al 的浸出表观活化能显著低于 Fe，这表明在混酸体系下，Al 更易去除，这与试验结果相吻合。

3　结论

1）针对甘肃邓家沟石英岩矿，采用“磁选—浮选—焙烧水淬—常压酸浸”工艺制备高纯石英石是可行的。以 2 mol/L HF＋2 mol/L HCl＋2 mol/L HNO_3 混酸体系为浸出剂，在温度80 ℃、液固体积质量比 3 mL/1 g、浸出时间 7 h 条件下，矿石中 SiO_2 纯度可从99.80％提升至99.98％，杂质总去除率达 90％，符合光伏玻璃用硅质原料标准要求。

2）铝硅酸盐矿物溶解反应吉布斯自由能变随温度升高逐渐降低，说明升温可促进其溶解；而含铁矿物的溶解反应吉布斯自由能变随温度升高略微增加，但仍为负值，说明反应在高温下仍可自发进行；Al、Fe 的浸出过程主要受内扩散控制，反应表观活化能分别为 7.2 和 21.1 kJ/mol，表明 Al 的浸出过程比 Fe 更易进行。

参考文献：

[1] 汪灵，李彩侠，王艳，等. 我国高纯石英加工技术现状与发展建议[J]. 矿物岩石，2011，31(4)：110-114.
WANG Ling，LI Caixia，WANG Yan，et al. China technologies present of high-purity quartz processing and the development propositions[J]. Mineralogy and Petrology，2011，31(4)：110-114.

[2] 周迎春，彭程，黄蓉，等. 海南文昌某石英砂矿提纯实验研究[J]. 矿产保护与利用，2023，43(4)：73-80.
ZHOU Yingchun，PENG Cheng，HUANG Rong，et al. Experimental study on purification of a quartz placer in Wenchang of Hainan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2023，43(4)：73-80.

[3] 杨晓勇，孙超，曹荆亚，等. 高纯石英的研究进展及发展趋势[J]. 地学前缘，2022，29(1)：231-244.
YANG Xiaoyong，SUN Chao，CAO Jingya，et al. High purity quartz：research progress and perspective review [J]. Earth Science Frontiers，2022，29(1)：231-244.

[4] 王九一. 全球高纯石英原料矿的资源分布与开发现状[J]. 岩石矿物学杂志，2021，40(1)：131-141.
WANG Jiuyi. Global high purity quartz deposits：resources distribution and exploitation status[J]. Acta Petrologica et Mineralogica，2021，40(1)：131-141.

[5] 汤中昉. 脉石英包裹体特征及其对高纯石英提纯效果的影响[D]. 成都：成都理工大学，2018.

[6] 宋望峰. 微波氯化煅烧提纯石英砂及其机理研究[D]. 合肥：中国科学技术大学，2023.

[7] 张海啟，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 on impurity characteristics and deep chemical purification technology in high-purity quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2022，42(4)：159-165.

[8] 胡祥琳，李育彪，李佩悦，等. 江西某脉石英制备 4N5 级高纯石英砂试验研究[J]. 非金属矿，2024，47(2)：59-62.
HU Xianglin，LI Yubiao，LI Peiyue，et al. Experimental study on the preparation of 4N5 high-purity quartz sand from vein quartz in Jiangxi Province[J]. Non-Metallic Mines，2024，47(2)：59-62.

[9] GUO S，AI G，ZHAO J，et al. Removal of hydroxyl impurities in vein quartz by vacuum roasting[J]. Vacuum，2024，222：113049.

[10] WEI Z，LI Y，LI P，et al. Migration mechanisms of Al^{3+}/Li^{+} lattice impurities during phase transition from α-quartz to β-quartz：an implication for purification of high-purity quartz [J]. Minerals，2023，13 (10). DOI：10.3390/min13101280.

[11] 代玉峰，王鹏，叶红刚，等. 甘肃省文县邓家沟一带首次发现大型石英岩矿床[J]. 中国地质，2024，51(6)：2107-2108.
DAI Yufeng，WANG Peng，YE Honggang，et al. First discovery of large quartzite deposit in Dengjiagou area，Wenxian County，Gansu Province[J]. Geology in China，2024，51(6)：2107-2108.

[12] 包申旭. 超细高纯石英制备试验研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2004.

[13] HUANG H，ZHANG N. Study on the preparation of high-quality quartz and its mechanism by combining pretreatment with metallurgy[J]. Minerals，2024，14(12). DOI：10.3390/min14121229.

[14] 曾勇，程恺，韩海生，等. 苯甲羟肟酸在浮选中的应用及作用机理研究进展[J]. 中国有色金属学报，2024，34(3)：877-898.
ZENG Yong，CHENG Kai，HAN Haisheng，et al. Research progress on application and mechanism of benzohydroxamic acid in flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2024，34(3)：877-898.

[15] PENG X Y，YUAN Y，ZHANG L，et al. Enhancement mechanism of muscovite flotation behavior by Pb(Ⅱ)：improving foaming property of sodium oleate [J]. Advanced Powder Technology，2024，35(4). DOI：10.1016/j.apt.2024.104381.

[16] 李爱民. 我国石英与长石浮选分离的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(6):27-34.
LI Aimin. Research progress in flotation separation of quartz and feldspar in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2021,41(6):27-34.

[17] 万鹏,王中海. 长石-石英浮选分离工艺研究[J]. 矿业工程,2008(2):32-35.
WAN Peng, WANG Zhonghai. Study of flotation technology of feldspar and quartz[J]. Mining Engineering,2008(2):32-35.

[18] 刘文宝,甘琦强,刘文刚,等. 新型组合捕收剂对锂云母、钠长石和石英的浮选性能研究[J]. 矿产保护与利用,2023,43(3):34-42.
LIU Wenbao, GAN Qiqiang, LIU Wengang, et al. Study on the flotation performance of a new combined collector for lepidolite, albite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2023,43(3):34-42.

[19] 谢慧娟,聂登攀. 石英对浮选泡沫稳定性的影响及其机理[J]. 有色金属(选矿部分),2024(6):40-47.
XIE Huijuan, NIE Dengpan. Effect of quartz on the stability of flotation foam and its mechanism[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2024(6):40-47.

[20] 马晓光,陈子璇,张寒. 高纯石英砂浮选工艺与药剂研究进展[J]. 化工矿物与加工,2024,53(3):80-86.
MA Xiaoguang, CHEN Zixuan, ZHANG Han. Research progress on flotation technology and reagents for high-purity quartz sand[J]. Industrial Minerals & Processing, 2024,53(3):80-86.

[21] 杨招君,谢宝华,梁焘茂,等. 油酸与苯甲羟肟酸对钛铁矿浮选作用的差异[J]. 钢铁钒钛,2023,44(5):23-27.
YANG Zhaojun, XIE Baohua, LIANG Taomao, et al. Differences between oleic acid and benzohydroxamic acid in flotation performance of ilmenite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2023,44(5):23-27.

[22] 张洪武. 石英矿中 Al/Fe/气液包裹体强化去除制备高纯石英砂实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2021.

[23] 岳丽琴. 高纯石英制备技术评述[J]. 矿产综合利用,2014(1):16-19.
YUE Liqin. Review on preparation technology of high purity quartz[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2014(1):16- 19.

[24] TERRY B,金宝忠. 硅酸盐矿物的酸分解:一 硅酸盐溶解的反应性和模式[J]. 湿法冶金,1985,4(1):38-46.
TERRY B, JIN Baozhong. Acid decomposition of silicate minerals:Part 1 reactivity and patterns of silicate dissolution[J]. Hydrometallurgy of China,1985,4(1):38-46.

[25] TERRY B,付子忠,张仁里. 硅酸盐矿物的酸分解:二 湿法冶金中的应用[J]. 湿法冶金,1985,4(2):36-44.
TERRY B, FU Zizhong, ZHANG Renli. Acid decomposition of silicate minerals:Part 2 applications in hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China,1985,4(2):36-44.

[26] LI Y K, PAN X D, LI S Q, et al. Innovative technology for preparation of high-purity silica from vein quartz ore through S-HGMS coupling acid leaching process[J]. Process Safety and Environmental Protection,2023,177:1103-1115.

[27] SHAO H, ZANG F F, JI M J, et al. Prepare and mechanism of high purity quartz by alkali corrosion and acid leaching process using vein quartz[J]. Silicon, 2022, 14(18):12475-12483.

[28] ZHONG T S, YU W H, SHEN C, et al. Research on preparation and characterisation of high-purity silica sands by purification of quartz vein ore from Dabie Mountain[J]. Silicon,2021,14(9):1-7.

[29] LI F F, JIANG S X, LI J W, et al. Efficient iron removal to produce high purity quartz sand by micro-inclusion bursting using microwave pretreatment combined with different acid[J]. Materials Science Forum,2020,5959:28-34.

[30] 武志超,张海敢,谭秀民,等. 高纯石英应用及化学提纯技术研究进展[J]. 化工矿物与加工,2023,52(9):72-80.
WU Zhichao, ZHANG Haiqi, TAN Xiumin, et al. Research progress on the application of high-purity quartz and its chemical refinement technology[J]. Industrial Minerals & Processing,2023,52(9):72-80.

[31] YANG C, LI S. Kinetics of iron removal from quartz under ultrasound-assisted leaching[J]. High Temperature Materials and Processes,2020,39(1):395-404.

[32] 巨佳,王吉坤. 铁闪锌矿的浸出研究现状[J]. 湿法冶金,2009,28(4):198-202.
JU Jia, WANG Jikun. Status and prospects for leaching of marmatite[J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 28(4):198-202.

[33] 刘佳兴,姜丽帅,冷红光,等. 氧压水浸黄铁矿及其动力学研究[J]. 湿法冶金,2023,42(5):485-490.
LIU Jiaxing, JIANG Lishuai, LENG Hongguang, et al. Oxygen pressure water leaching of pyrite and its kinetics[J]. Hydrometallurgy of China,2023,42(5):485-490.

[34] 黄云生,齐建云,王明,等. 从钒钛磁铁矿中湿法回收钒铁钛试验研究[J]. 湿法冶金,2021,40(1):10-15.
HUANG Yunsheng, QI Jianyun, WANG Ming, et al. Recovery of vanadium, iron and titanium from vanadium-titanium magnetite by hydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy of China,2021,40(1):10-15.

[35] 王存权,史志铭. 从粉煤灰浸出液中电化学沉积铁试验研究[J]. 湿法冶金,2025,44(2):230-237.
WANG Cunquan, SHI Zhiming. Electrodeposition of iron from fly ash leaching solution[J]. Hydrometallurgy of China,2025,44(2):230-237.

[36] 孙雨欣,李育彪,靳晨杰,等. 江西遂川坚基石英提纯试验研究[J]. 非金属矿,2024,47(5):56-59.
SUN Yuxin, LI Yubiao, JIN Chenjie, et al. Study on quartz purification from Jiangxi Suichuan Jianji[J]. Non-Metallic Mines,2024,47(5):56-59.

[37] 沈彦旭. 石英岩提纯制备光伏玻璃用石英砂研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2022.
[38] 钟乐乐. 超高纯石英纯化制备及机理研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2018.
[39] 马鸿文. 硅酸盐热力学导论[M]. 北京：化学工业出版社，2021：313.
[40] 夏章杰. 磷酸浸出-碳酸钠焙烧纯化脉石英及机理研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2018.

Pretreatment, Leaching Process and Mechanism of a Certain Quartzite in Gansu Province

BAI Yilin[1,2], REN Liuyi[1,2], CHEN Bo[1,2], YANG Siyuan[1,2], SHEN Qiang[3], ZHANG Lianmeng[4], BAO Shenxu[1,2]

(1. *Key Laboratory of Green Utilization of Critical Non-metallic Mineral Resources, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
3. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
4. *School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: For the raw material of quartzite-type quartz ore in Gansu Province, the pretreatment process of "magnetic separation − flotation − roasting and water quenching" was adopted, and then the purification process was carried out by atmospheric pressure acid leaching. The effects of leaching agent type, leaching temperature, liquid volume to solid mass ratio and leaching time on the impurity removal rate of quartz sand were investigated. The research results show that in the mixed acid system of 2 mol/L HF + 2 mol/L HCl + 2 mol/L HNO_3, under the conditions of leaching temperature of 80 ℃, liquid volume to solid mass ratio of 3 mL/1 g, and leaching time of 7 h, the purity of SiO_2 in the product can be increased from 99.80% of the raw ore to 99.98% and the total impurity removal rate can reach 90%. The results of leaching kinetics analysis indicate that the leaching processes of Al and Fe are controlled by internal diffusion, with apparent activation energies of 7.2 and 21.1 kJ/mol, respectively. The method can provide a certain technology reference for the preparation of high-purity quartz from quartzite-type quartz ore.

Key words: high-purity quartz; quartzite; pre-treatment; aluminum; iron; acid leaching; purification; kinetics