

湿法提纯石英过程的动力学研究

林康英, 汤培平*, 游淳毅, 刘碧华

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 为了提高湿法提纯石英的浸出效率并提供理论依据, 从动力学角度研究了酸浸提纯石英工艺中除 Al 的浸出过程并建立动力学模型. 在 $w(\text{HF})=2\%$ 、 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=3\%$ 、 $w(\text{HNO}_3)=30\%$ 、液固比 4:1, 搅拌转速 150 r/min, 粒径 100~120 目的实验条件下, 通过常用的液固相化学反应动力学模型的比较并结合宏观现象, 得到描述浸出过程的经验方程, 湿法提纯石英过程浸出 Al 的动力学模型为基于界面反应模型的微粒模型. 杂质 Al 的去除率 $X(\text{Al})$ 对反应时间 t 的关系式为 $1-[1-X(\text{Al})]^{1/3}=k_2''t$, 浸出过程频率因子 $A=58\,204.04\text{ s}^{-1}$, 反应表观活化能为 $E=44.588\text{ kJ/mol}$, 属于化学反应控制. 提高温度和酸液浓度、降低石英颗粒的半径, 均可提高 Al 的浸出速率和浸出率.

关键词: 石英; 湿法冶金; 动力学; 界面反应模型; 微粒模型

中图分类号: TD 97; O 643.12

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)03-0372-05

将湿法提纯石英作为冶金法制备太阳能级硅的预处理阶段, 不仅可除去大部分金属杂质, 提高最终产品收率, 还可实现“连铸”工艺. 石英中绝大部分杂质主要存在于颗粒表面、矿物裂缝及结构层中^[1], 主要杂质的状态分两种: 1) 以补偿电荷进入硅氧四面体骨架空隙, 如 Fe、Ca 等, 易于在晶体内部与外界之间进行扩散^[2]; 2) 以异价类质同象置换进入硅氧四面体骨架, 取代 Si 或 O 原子存在于晶格内, 难以去除^[3-4], 如 Al、P. 目前湿法提纯石英的实验研究工作^[5-12], 由于原矿样特性和实验方法的差异且酸浸过程机理复杂, 对结论和机理解释有所不同, 只有少量文献提及和分析酸浸过程机理^[13-19].

前置实验^[20]已对酸的配伍及浓度、酸浸时间、石英颗粒、液固比等工艺因素进行了综合分析讨论. 实验结果表明, 石英矿样本中的 Fe 杂质主要来自于铁制球磨机的研磨过程, 容易浸出除去; Al 杂质较难浸出. 鉴于此, 本阶段实验在前置实验的基础上, 以确定 Al 浸出速率表达式为目的, 进行石英酸浸过程的动力学探讨, 以期建立杂质 Al 的浸出反应动力学模型.

(SEM), 美国 Thermo Fisher 公司 ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 德国 Bruker 公司 S8 TIGER 型 X 射线荧光光谱仪(XRF), 聚四氟乙烯带压反应釜, DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, SNB-III A 循环水式多用真空泵, YP202N 电子精密天平, DNG-9070As 型电热恒温鼓风干燥箱.

原料石英粉由石英岩经球磨粉碎后获得, 粒径 40~200 目, 杂质 $w(\text{Al})=1.63\times 10^{-4}$. HF、HNO₃、H₂C₂O₄ 均购于上海国药集团, 分析纯. 去离子水电导率小于 1.0 $\mu\text{S/cm}$.

1.2 方法

将 HF、H₂C₂O₄、HNO₃ 配制不同浓度的酸液, 在一定酸浸时间、酸浸温度及液固比(酸液与石英粉的质量比)的条件下与石英粉进行浸出反应, 搅拌转速 150 r/min. 反应结束后抽滤、洗涤, 于 80 °C 恒温干燥箱内烘干, 之后使用 ICP-OES 及 XRF 对样品进行杂质分析.

2 实验结果与讨论

2.1 石英颗粒杂质特性分析

对石英粉末进行高倍 SEM 扫描, 如图 1 所示. 石英颗粒呈不规则状, 酸浸前后的石英颗粒表面均可见裂缝, 酸浸后 HF 对石英造成了刻蚀, 使酸液更易进入颗粒内部, 除去杂质包裹体.

由于 HF 具有能够溶解 SiO₂ 的特性, 且石英中的部分杂质存在于晶格内, 因此需要利用 HF 使其暴露,

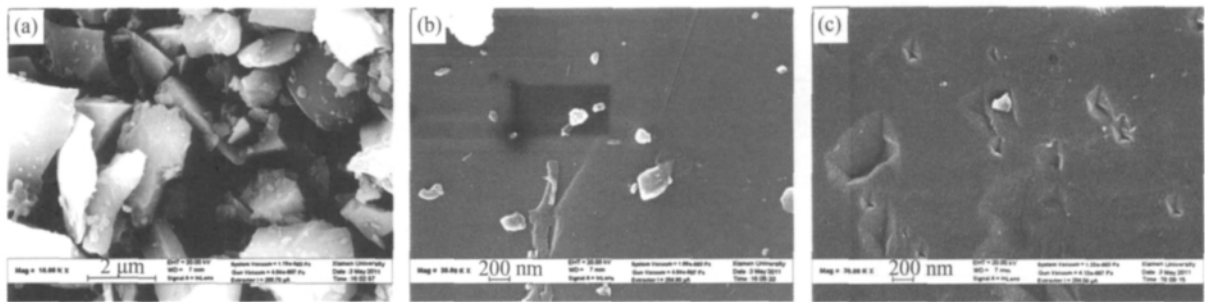
1 仪器、材料与方法

1.1 仪器和材料

德国里奥 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜

收稿日期: 2011-11-29

* 通信作者: pp_tang@xmu.edu.cn



(a) 石英颗粒;(b) 酸浸前石英颗粒;(c) 酸浸后石英颗粒。

图 1 石英颗粒的 SEM 图
Fig. 1 SEM micrographs of quartz particles

提高除杂效果. 其反应机理为, HF 中的活性成分 (HF)₂ 或 HF₂⁻ 吸附于石英表面, 对 Si 原子产生亲核性侵蚀使 Si—O 键断裂, 而 H⁺ 对反应起催化作用. 工业上利用 HF 溶液对石英的腐蚀作用, 对精密、复杂石英玻璃元器件表面进行化学刻蚀、化学抛光等加工, 石英结构中存在越多缺陷, 刻蚀速率越快, 刻蚀作用越明显^[21]. 因此, 可以认为图 1(c) 中刻蚀作用明显处为石英结构缺陷严重处, 即杂质聚集处. 由此可见, 在石英颗粒内杂质并非均匀分布, 而是以细小的微粒嵌布在石英颗粒中.

同时, 石英岩是以 SiO₂ 为主成分的矿石, 其中 Fe、Al、Ca、Ni、K、Ti、Na、Cu、B、P、C、S 的含量不仅决定了矿石的等级, 还将极大地影响太阳能电池性能^[22-23]. 针对原料石英粉中主要杂质进行 ICP-OES 结合 XRF 的多元素分析, 如表 1 所示.

在前置实验中^[20], 针对 Fe、Al、Ca、P 进行了酸浸除杂的工艺研究. Fe、Al、Ca、P 杂质的平均去除率分别达到 99.59%、8.57%、68.50%、75.89%. 可见, 该酸浸过程 Al 杂质较难浸出, 则 Al 的浸出动力学更为重要, 设定其为主要的研究对象.

2.2 影响去除率的主要因素

石英的酸液浸出属于液固反应过程, 影响杂质去

除率的因素很多, 主要有 $w(\text{HF})$ 、 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $w(\text{HNO}_3)$ 、酸浸温度、酸浸时间、石英粒径以及搅拌速度. 本研究采用 $w(\text{HF}) = 2\%$ 、 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3\%$ 、 $w(\text{HNO}_3) = 30\%$, 液固比 4 : 1, 搅拌转速 150 r/min, 粒径 100~120 目. 在前一个阶段工艺优化的实验中, 已证实在该条件下对浸出速率的影响最小^[20].

2.3 杂质去除率表达式

目前, 关于液固相化学反应动力学模型主要分两类: 容积反应模型和界面反应模型^[16-19, 24-25]. 容积反应模型, 即整体反应模型, 当固体颗粒为孔隙率较高的多孔物质, 且化学反应速率相对较小时, 反应流体可以扩散到固体颗粒的中心, 反应不再在明显的界面上进行, 而是在整个颗粒内连续发生^[24-26]. 界面反应模型, 即缩芯模型, 是应用最广泛的流-固相非催化反应模型, 无固体产物生成情况下的界面反应模型的特征是反应只在反应流体与未反应固相的界面上进行, 反应表面由表及里不断向固体颗粒中心收缩, 未反应芯逐渐缩小^[18, 24, 27].

两种反应模型的关系表达式如表 2 所示.

在 2.2 中所确定的反应条件下, 通过实验获得不同温度下 Al 的去除率 $X(\text{Al})$ 与反应时间 t 的关系图 (图 2).

根据图 2 中的数据, 以容积反应模型与界面反应模型为基础, 分析酸浸提纯石英工艺中 Al 浸出过程的动力学模型.

2.3.1 容积反应模型

若反应体系适合容积反应模型, 假设固体内的扩散为反应控制步骤, 杂质 Al 的去除率与反应时间的关系为 $\lg[1 - X(\text{Al})] = k_1' t$, 由图 3 可看出, 各温度下 $\lg[1 - X(\text{Al})]$ 与 t 并不能得到直线关系, 说明内扩散控制的容积反应模型并不适合.

假设固体内的化学反应为反应控制步骤, 杂质 Al

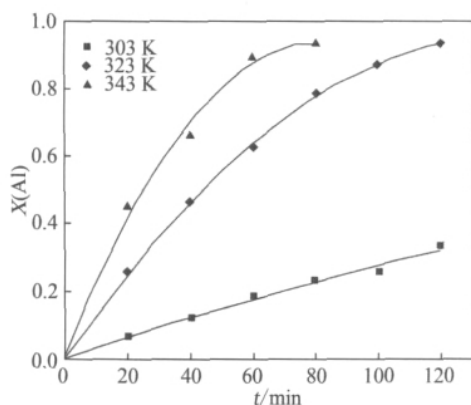
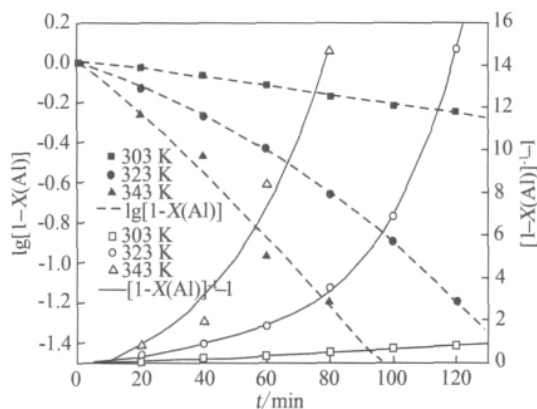
表 1 石英颗粒中主要杂质含量
Tab. 1 The concentrations of main impurities in quartz power

杂质元素	含量/ 10^{-6}	杂质元素	含量/ 10^{-6}
Fe	1067	K	56.5
Al	163	S	28
Ca	18.7	B	1.38
Ni	26	P	1.00

表 2 两种反应模型的关系表达式^[17]Tab. 2 The expressions of the two reaction models^[17]

模型类型	反应速率表达式	X-t 关系式	
		扩散控制	化学反应控制
容积反应模型	$v_B = k_1 C_A^m (C_B')^n$	$\lg(1 - X_B) = k_1' t$	$(1 - X_B)^{1-n} - 1 = k_1'' t$
界面反应模型	$v_B = k_2 S C_{AS}^n$	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = k_2' t$	$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_2'' t$

注: C_A 为液相组体中组分 A 的浓度; C_B' 为单位面积上组分 B 的摩尔数; m, n 为反应级数; S 为固体颗粒的表面积; C_{AS} 为反应物 A 在界面处的浓度; X_B 为杂质的去除率; t 为反应时间; k_1, k_2 为反应速率常数; k_1', k_1'', k_2', k_2'' 为表观反应速率常数。

图 2 $X(Al)$ 与反应时间的关系Fig. 2 Relationship between $X(Al)$ and reaction time图 3 $\lg[1 - X(Al)], [1 - X(Al)]^{-1} - 1$ 与反应时间的关系Fig. 3 Relationship between $\lg[1 - X(Al)], [1 - X(Al)]^{-1} - 1$ and reaction time

的去除率与反应时间的关系为 $[1 - X(Al)]^{1-n} - 1 = k_1'' t$, 当该反应为二级反应, 即 $n=2$ 时, 去除率与反应时间的关系为 $[1 - X(Al)]^{-1} - 1 = k_1'' t$. 由图 3 可看出, 各温度下 $[1 - X(Al)]^{-1} - 1$ 与 t 并不能得到直线关系, 说明化学反应控制的容积反应模型并不适合。

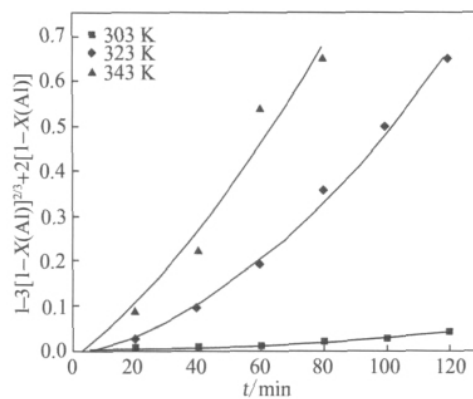
2.3.2 界面反应模型

若反应体系适合界面反应模型, 假设固体内的扩散为反应控制步骤, 杂质 Al 的去除率与反应时间的关系为 $1 - 3[1 - X(Al)]^{2/3} + 2[1 - X(Al)] = k_2' t$, 由图 4 可看出, 各温度下 $1 - 3[1 - X(Al)]^{2/3} + 2[1 - X(Al)]$ 与 t 并不能得到直线关系, 说明内扩散控制的界面反应模型并不适合。

假设固体内的化学反应为反应控制步骤, 杂质 Al 的去除率与反应时间的关系为 $1 - [1 - X(Al)]^{1/3} = k_2'' t$, 由图 5 可看出, 各温度下 $1 - [1 - X(Al)]^{1/3}$ 与 t 能够较好地符合直线关系, 说明化学反应控制的界面反应模型适合该体系。

2.4 表观活化能及频率因子的确定

拟合图 5 中各反应温度下 $X(Al)$ 与反应时间 t 的数据, 可得不同温度下的斜率值, 即表观反应速率常数

图 4 $1 - 3[1 - X(Al)]^{2/3} + 2[1 - X(Al)]$ 与反应时间的关系Fig. 4 Relationship between $1 - 3[1 - X(Al)]^{2/3} + 2[1 - X(Al)]$ and reaction time

k_2'' , 如表 3 所示。

做 T^{-1} 与 $\ln k_2''$ 关系曲线, 如图 6, 可知两者呈较好的直线关系。其一元线性回归方程为 $\ln k_2'' = 10.97171 - 5362.69/T$, 比阿累尼乌斯公式 $\ln k = \ln A - E/(2.303RT)$, 可求得频率因子 $A = 58204.04 \text{ s}^{-1}$, 反应表观活化能 $E = 44.5881 \text{ kJ/mol}$, 大于 41.8 kJ/mol , 表明该浸出过程为化学反应控制。可通过提

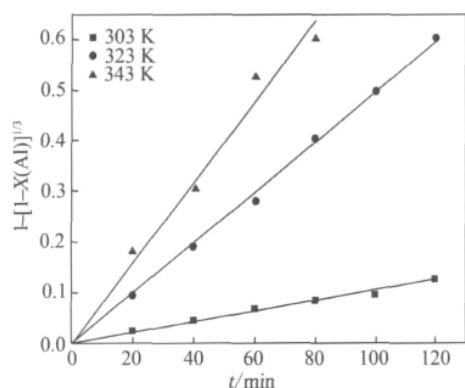
图5 $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3}$ 与反应时间的关系

Fig. 5 Relationship between $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3}$ and reaction time

表3 不同温度下 $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3} = k_2''t$ 的线性拟合参数

Tab. 3 Parameters of $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3} = k_2''t$ at different temperatures

T/K	$k_2''/10^{-3}$	r	$T^{-1}/10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\ln k_2''$
303	1.03	0.9962	3.3003	-6.8782
323	4.95	0.9993	3.0960	-5.3084
343	7.95	0.9929	2.9155	-4.8346

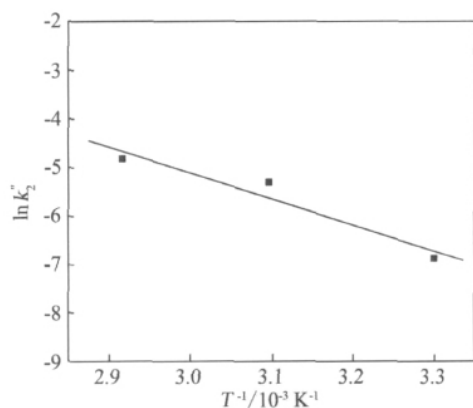
图6 $\ln k_2''$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 6 Relationship between $\ln k_2''$ and T^{-1}

高反应温度、提高酸液浓度、降低石英颗粒粒径等方法提高去除率。

2.5 湿法提纯石英过程的机理研究

20 世纪 70 年代, Sohn 等提出并发展了微粒模型, 该模型是基于界面反应模型的液固反应模型, 其特点如下: 1) 固体颗粒由无数个大小均匀一致的球形微粒构成, 每个微粒按照界面反应模型进行反应; 2) 反应后固体颗粒的孔隙率与微粒大小均不变; 3) 就整个颗粒来讲, 反应区在扩散区内, 并随扩散区域由颗粒外

表面向中心逐渐推进。在反应区域内微粒的反应程度由外向内逐步降低^[24-26]。

对于本实验体系, 根据对石英粉的微观分析, 可知石英颗粒呈不规则状, 因此近似为球形处理; 浸出过程中颗粒大小可视为不变; 杂质总量约为 0.2%, 含量很少, 即反应热很小, 可忽略不计; 反应过程是酸和金属杂质反应的过程, 酸过量很多, 为不可逆。实验宏观现象表明: 浸取初始 15~30 min 内, 反应快速而激烈, 伴随气泡产生; 随后反应缓慢且平稳。前期单因素实验宏观结果表明, 酸液浓度、石英粒径等因素对酸浸效果的影响显著; 搅拌因素对反应的影响不明显。

因此, 可做如下机理假设: 杂质 Al 以异价类质同象置换进入硅氧四面体骨架, 取代 Si 或 O 原子存在于晶格内, 其在石英颗粒内并非均匀分布, 而是以细小的微粒嵌布在石英颗粒中, 每个微粒都可看成一个界面反应模型。反应初始期, 处于晶粒界面及表面的杂质与酸液快速充分接触。其后, 酸液通过颗粒裂缝深入颗粒内部。同时, HF 由表及里地对石英进行刻蚀, 形成更多裂缝, 更多杂质包裹体被打开, 使其成为较为疏松的颗粒, 酸液可与晶格内杂质反应。2.3.2 节及实验宏观现象均表明整个反应过程是由化学反应控制的。

由此可见, 石英的湿法提纯过程适合以化学反应控制的界面反应模型为基础的微粒模型。

3 结 论

本研究表明, 酸浸提纯石英中 Al 杂质的过程适用于基于界面反应模型的微粒模型, 去除率 $X(\text{Al})$ 对反应时间 t 的关系式为 $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3} = k_2''t$, 浸出过程的频率因子 $A = 58\,204.04 \text{ s}^{-1}$, 反应表观活化能 $E = 44.5881 \text{ kJ/mol}$, 属于化学反应控制。由此可知提高温度和酸液浓度、降低石英颗粒的粒径, 均可加速 Al 的浸出速率, 提高 Al 的浸出率。

参考文献:

- [1] 田金星. 高纯石英砂的提纯工艺研究[J]. 中国矿业, 1999, 8(3): 55-58.
- [2] 严奉林. 石英中有害杂质元素分布特征和赋存状态及提纯方法[J]. 地质学刊, 2009, 33(3): 277-279.
- [3] 张士轩. 石英矿物纯化的研究[J]. 锦州师范学院学报: 自然科学版, 2001, 22(4): 28-30.
- [4] Sadowski J. Physical separation techniques for the preparation of glass san[J]. Ceramic Engineering and Science Proceeding, 2000, 21(1): 123-145.
- [5] Arslan V, Bayat O. Iron removal from Turkish quartz s-

- and by chemical leaching and bioleaching[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2009, 26(1): 35-40.
- [6] Abdelkrim K. Acid leaching technology for obtaining a high-purity of silica for photovoltaic area[C]//9th International Conference on Chemical and Process Engineering. Rome, Italy; Aidic Servizi Srl, 2009: 197-202.
- [7] Veglio F, Passariello B, Abruzzese C. Iron removal process for high-purity silica sands production by oxalic acid leaching[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 11(38): 4443-4448.
- [8] 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.
- [9] 朱伟长, 杨文雁, 闫勇. 酸浸法去除石英粉中铁杂质[J]. *安徽工业大学学报*, 2008, 25(3): 267-269.
- [10] 张嫦, 周小菊. 微细硅微粉的混酸法纯化条件研究[J]. *西南民族大学学报: 自然科学版*, 2004, 30(6): 721-723.
- [11] 阎勇, 姜政志, 朱伟长, 等. 石英粉提纯工艺研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31(5): 14-16.
- [12] 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.
- [13] 王宇, 尹盛, 肖成章, 等. 硅材料湿法提纯理论分析及工艺优化[J]. *太阳能学报*, 1995, 16(2): 174-180.
- [14] Margarido F, Martins J P, Figueiredo M O, et al. Kinetics of acid leaching refining of an industrial Fe-Si alloy[J]. *Hydrometallurgy*, 1993, 34(1): 1-11.
- [15] Margarido F, Bastos M H, Figueiredo M O, et al. The structural effect on the kinetics of acid leaching refining of Fe-Si alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, 38(4): 342-347.
- [16] 杨保俊, 于少明, 单承湘. 蛇纹石硫酸浸出过程动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27(1): 65-70.
- [17] 郭凯琴. Fenton 试剂深度预处理高硫高砷[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [18] 覃文庆, 唐双华, 厉超. 高硅低品位氧化锌矿的酸浸动力学[J]. *矿冶工程*, 2008, 28(1): 62-66.
- [19] 李浩然, 冯雅丽, 罗小兵, 等. 湿法浸出粘土矿中钽的动力学[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39(6): 1181-1184.
- [20] 林康英, 洪金庆, 汤培平, 等. 太阳能硅制备过程湿法提纯 SiO₂ 的工艺优化[J]. *精细化工*, 2011, 12(28): 1194-1198.
- [21] 苏英, 周永恒, 黄武, 等. 石英玻璃与 HF 酸反应动力学的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(3): 287-293.
- [22] 龙纪群, 杨刚, 陈菊. ICP-AES 法测定硅石样品中多种杂质[J]. *贵州地质*, 2005, 25(3): 236-238.
- [23] E·拉尔森. 太阳能电池级石英的制造工艺和原料[J]. *国外金属矿选矿*, 2005, 4: 20-25.
- [24] 朱炳辰. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 223-247.
- [25] Chi R, Zhu G, Xu S, et al. Kinetics of manganese reduction leaching from weathered rare-earth mud with sodium sulfite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2002, 33B: 41-46.
- [26] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [27] Martins J P, Margarido F. The cracking shrinking model for solid-fluid reactions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1996, 44(2): 156-169.

Study on Kinetics of Hydrometallurgical Purification Unit for Quartz

LIN Kang-ying, TANG Pei-ping*, YOU Chun-yi, LIU Bi-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to improve the leaching efficiency of Aluminum (Al) from the quartz and provide its theoretical base, the leaching process was analyzed. On the basis of previous experiments, the dissolved rate of Al from quartz with hydrometallurgical purification unit was studied on the condition of $w(\text{HF}) = 2\%$, $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3\%$, $w(\text{HNO}_3) = 30\%$, the liquid-solid ratio 4 : 1, stirring speed 150 r/min and quartz powder 100~120 mesh. By means of comparison between several common liquid-solid phase chemical reaction kinetics models, an empirical equation for leaching process was established. The leaching process of Al could be simulated with a corpuscular model which is based on the interface reaction model $[1 - (1 - X(\text{Al}))^{1/3} = k_2''t]$ with the frequency factor of $58\,204.04\text{ s}^{-1}$ and the apparent activation energy of 44.588 1 kJ/mol. The overall leaching rate appears to be controlled by the chemical-reaction. The leaching rate and speed can be increased by enhancing the temperature and acid concentration and reducing the particle size.

Key words: quartz; hydrometallurgy; kinetics; interface reaction model; corpuscular model