

高纯石英砂提纯技术研究进展

魏娇阳^{1,2}, 刘慧阳^{1,2}, 孙增青^{1,2}, 季志云^{1,2}, 甘敏^{1,2}, 范晓慧^{1,2}

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 金属资源开发利用碳减排教育部工程研究中心, 湖南 长沙 410083)

摘要: 高纯石英砂作为战略性新兴产业如半导体、光伏、光纤通信和新能源等领域的关键基础材料, 其生产过程面临着资源和技术上的双重壁垒。概述了不同类型石英矿的原矿特征及其在高纯石英领域的适用性, 并介绍了高纯石英砂的矿源分布; 总结了石英脉石矿物杂质、包裹体杂质及晶格杂质这三类杂质的赋存形态; 围绕石英提纯的典型除杂手段, 详细阐述了石英砂浮选、酸浸、热处理各提纯技术的特点、局限性及研究进展; 结合高纯石英砂资源开发现状和提纯技术进展, 探讨了未来高纯石英砂提纯研究的发展趋势, 以期为中国高纯石英砂的自主工业化生产提供参考。

关键词: 高纯石英; 杂质元素; 提纯; 矿业工程

doi:10.12476/kczhly.202412270339

中图分类号: TD925.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0010-10

引用格式: 魏娇阳, 刘慧阳, 孙增青, 等. 高纯石英砂提纯技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 10-19.

WEI Jiaoyang, LIU Huiyang, SUN Zengqing, et al. Research progress on purification technology for high-purity quartz sand[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 10-19.

石英是一种典型的非金属矿物, 化学性质稳定、硬度高、耐磨耐腐蚀、熔点高, 在光学、电子、冶金、化工等多个领域都发挥着重要作用^[1]。高纯石英不仅具有较高的经济价值, 更在保障半导体、光伏、光纤通信和新能源等战略性新兴产业领域安全方面具有战略意义。在半导体行业中, 石英被用于生产晶圆、晶舟、扩散炉炉芯管等关键部件; 在光伏行业中, 石英被用于制造单晶和多晶硅制品的消耗性容器, 如石英坩埚、石英管等^[1]。这些领域对石英的纯度和稳定性要求极高, 因此, 高纯石英的制备至关重要。

高纯石英常由水晶、花岗伟晶岩和脉石英等矿石为原料, 经过物理法和化学法提纯后得到^[2]。但中国的高纯石英矿产资源稀缺, 可用于生产高纯石英砂的水晶资源严重枯竭, 脉石英等替代原料的矿床规模小、矿石品质不稳定, 难以满足高

端产品大规模生产的需要, 因此探寻合适的替代矿源已成为当下的紧迫任务。此外, 高纯石英高端产品被国外垄断, 国内高纯石英深度提纯工艺的研究工作开展较少, 与国外先进水平差距较大, 高纯石英生产技术自主化程度较低, 因此提升石英提纯技术也迫在眉睫^[3]。基于高纯石英发展的两大关键点, 即替代矿源寻找和深度提纯技术, 为此综述了高纯石英的原料性质、杂质特征及提纯技术进展, 探讨其未来的发展趋势和研究方向, 以期对相关研究提供参考和借鉴。

1 高纯石英原料

高纯石英常指 SiO_2 纯度达到 99.9% 以上的石英原料, 根据 SiO_2 含量可细分为 3N($\text{SiO}_2 \geq 99.9\%$)、4N($\text{SiO}_2 \geq 99.99\%$)、5N($\text{SiO}_2 \geq 99.999\%$) 等等级^[2-3]。

1.1 基本特征

石英的主要化学成分为 SiO_2 , 晶体结构基本

收稿日期: 2024-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52474314)

作者简介: 魏娇阳 (1999-), 女, 博士研究生, 主要从事矿物加工研究。

通信作者: 孙增青 (1988-), 男, 博士, 教授, 主要从事高纯矿物材料、矿产资源综合利用研究。

单元是以 Si 原子为中心的 Si-O 四面体，相邻四面体通过共用一个顶角的 O 原子连接并在三维空间有序排布形成石英晶体^[4]。石英因成型时的温度、压力等不同，存在多种同质多象变体，常见变体

见表 1^[3]。石英各变体因 Si-O-Si 键角和 Si-O 四面体位置不同，导致它们的密度和折射率也不同，其中斯石英、柯石英、石英、方石英和鳞石英的密度和折射率是依次减小^[2]。

表 1 常见 SiO₂ 同质多象变体^[3]
Table 1 Some common polymorphic variants of SiO₂^[3]

名称	α-石英	β-石英	α-鳞石英	β-鳞石英	α-方石英	β-方石英	奇石英	柯石英	斯石英
晶型	三方晶系	六方晶系	正方晶系	六方晶系	四方晶系	等轴晶系	四方晶系	单斜晶系	四方晶系

石英变体依据成型温度不同可分为低温变体和高温变体，并在变体名称前加 α 或 β 来区分。α-石英为自然界中最常见的石英，晶型结构见图 1，呈六方体柱状，莫氏硬度为 7，密度为 2.65 g/cm³，具有压电性，熔点约 1 750 ℃^[5]。β-石英通常由 α-石英在约 573 ℃ 时发生可逆反应转变而成，密度为 2.51 g/cm³^[3]。从 α 到 β 的转变不涉及化学键的断裂与重组，为位移型转变；涉及化学键的断裂与重组的石英变体转变，会导致石英内部晶体结构的大幅调整，相变潜热较大，如石英向鳞石英、方石英、柯石英、斯石英的转变，为重构型相变，各种变体的转变见图 2^[5]。

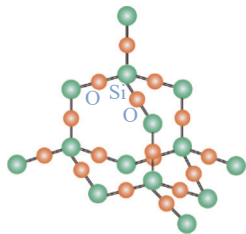


图 1 α-石英晶体结构^[3]
Fig.1 Schematic of α-quartz crystal structure^[3]

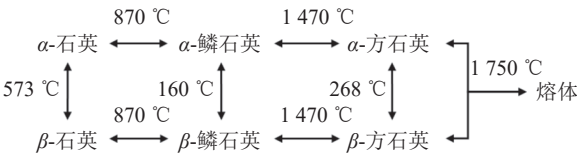


图 2 石英多晶相变^[5]
Fig.2 Polycrystalline phase transition of quartz^[5]

1.2 原矿类型

石英矿床成因多种多样，广泛形成于火成岩、变质岩和沉积岩中，常见的矿床工业类型见表 2^[2]。之前中国高纯石英原料来源局限于水晶和脉石英两类矿种，水晶资源逐渐枯竭，已不适合作为生产高纯石英的原料；脉石英矿床规模通常较小、矿体呈不规则脉状、产状陡、开采困难，并不能保障高纯石英的稳定生产。石英砂岩、石英岩、天然石英砂等虽然原矿品位高、分布广泛，但其成矿过程往往伴随石英颗粒的胶结、次生加大或重结晶等现象，导致杂质引入或结构缺陷等，从成矿机理上看，它们用于制备高纯石英的潜力较小^[6]。目前，矿床规模较大、石英杂质少的花岗伟晶岩是适合生成高品质高纯石英的主要原料。

表 2 石英矿床类型、成因及应用特点^[6-8]
Table 2 Quartz deposit types, genesis and application characteristics^[6-8]

类型	形成条件	特点	应用
天然水晶	常于岩洞、岩石裂缝或节理、断层中自然生长形成	生长条件苛刻，矿床规模小、储量小	曾经是高纯石英原料，目前主要为水晶工艺品原料
脉石英	常于岩浆热液活动过程中由热液中的二氧化硅冷却凝固结晶形成	矿体呈不规则脉状、产状陡，开采困难；矿床规模较小、储量小；致密块状构造，矿物成分单一	SiO ₂ 含量 99.0%~99.9% 产品原料，高纯石英的重要原料
花岗伟晶岩石英	常由深部岩浆在地壳中结晶而成	矿床规模较大，石英杂质少	高纯石英的主要原料
粉石英	自然风化、淋滤、碎解等特殊地质条件下形成的沉积风化型矿床	矿床规模较小，SiO ₂ 含量通常为 95%~99%，粉状、疏松多孔，自然白度高，容易超细粉碎加工	常作为陶瓷原料、硅微粉填料等
石英砂岩	经过沉积作用固结的砂质沉积岩	矿床规模较大，产状稳定，开采条件较好，SiO ₂ 含量一般大于 95%，其中胶结物成分比较复杂	SiO ₂ 99%± 产品原料，适合生产高纯石英的原料较少
石英岩	由石英砂岩或其他硅质岩经区域变质作用或热接触变质作用形成	矿床有规模大，资源丰富，地质产状稳定、开采条件较好，SiO ₂ 含量一般在 90% 以上	金属硅、SiO ₂ 99%± 产品的原料，全岩的 SiO ₂ 含量较高时可作为高纯石英的原料
天然石英砂	由石英砂岩、石英岩等母岩经自然界长期风化形成沉积砂矿床	矿床规模较大，天然粒度适中，开采简单；杂质成分比较多	SiO ₂ 99%± 产品的原料

1.3 矿源分布

全球高纯石英原料主要分布在美国、加拿大、挪威等地,开发利用的主要矿床类型为花岗伟晶岩型、热液脉型以及水晶等^[9]。其中,美国的斯普鲁斯派恩的花岗伟晶岩石英矿是公认的优质矿床,供给了全球 90% 以上的高纯石英砂需求量,在全球高纯石英砂市场占据垄断地位^[10]。

中国高纯石英原料的找矿工作在近年来取得了显著进展,新疆、河南、江西等地调查发现的花岗伟晶岩被证实具有极高的提纯潜力,可以制备 4N 至 4N5 级以上的高纯石英产品^[11]。江西宁都地区调查发现的白云母花岗伟晶岩型石英矿床,经提纯石英 SiO_2 含量可达 99.991% 以上,预测资源规模为大型^[12]。新疆阿尔泰地区的花岗伟晶岩资源储量共计 $6\,121.1 \times 10^4 \text{ t}$,张海啟等^[13]以该地区的石英矿为原料制备出 4N8 级高纯石英。河南东秦岭出露的花岗伟晶岩中具有高纯度石英自然矿物,将优选矿石经深加工提纯之后鉴定,精矿纯度达到 4N 级以上,初步已控制和探明 4N5 以上的高纯石英砂原料资源超过 $2.3 \times 10^6 \text{ t}$,预测远景资源量可达 $1 \times 10^7 \text{ t}$ ^[14-15]。此外,在安徽潜山、

山东邹城、陕西安康、湖南城步、湖北鄂东南、青海中祁连脉等地区调查发现的脉石英矿床也具有生产高纯石英的潜力^[16]。

中国各地石英原矿都展现出了各自的发展特点和潜力,江西石英矿类型齐全,具有丰富的资源储量和有利的地质条件,开发前景广阔;安徽的高纯度石英矿为芯片产业带来新希望;新疆阿尔泰地区依托当地花岗伟晶岩资源拟建年产万吨电光源级、半导体级高纯石英砂生产线;河南东秦岭地区依托当地花岗伟晶岩资源拟建年产万吨电子级高纯石英砂生产线,这些地区的石英矿为相关领域提供重要的原材料支持,推动着中国高纯石英产业的发展。

2 高纯石英杂质赋存特征

自然成矿的石英中含有一定量金属杂质,如 Li、Na、Al、K、Ca、Mg、Fe、Cu、Ti、Cr 和 Ni 等,以及一定量 -OH 基,目前国际以尤尼明 IOTA-CG 石英砂杂质元素含量为高纯石英砂的参考标准见表 3。石英杂质根据赋存形态可分为脉石矿物杂质、包裹体杂质和晶体结构杂质^[2]。

表 3 美国尤尼明 IOTA-CG 石英砂杂质含量^[9]

单位: g/t

Table 3 Impurity content of Unimin IOTA-CG quartz sand from the USA

Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Ti
14	0.10	0.60	0.007 0	0.019	0.30	0.70	0.50	0.040	0.029	1.0	0.001 0	0.10	1.2

2.1 脉石矿物杂质

脉石矿物杂质解离度相对较高,包括伴生矿物、黏土矿物及硅酸盐熔体杂质等,具体见表 4^[3,17]。这些杂质主要源于石英熔融、冷却、变质的过程,杂质颗粒大小不一;该类杂质嵌布特征受石英成岩和变质作用影响,包括毗邻型、缝状和包裹型等。脉石矿物在石英矿破碎后能与石英矿物晶界解离,并由重选、磁选、浮选等分选方法有效去除,其主要影响高纯石英原料的初始品位,相对容易去除。

表 4 主要脉石矿物及其杂质元素^[3,17]

Table 4 Main gangue minerals and their impurity elements^[3,17]

矿物种类	主要杂质元素
云母、粘土	Al、Mg、K
方解石、萤石	Ca
赤铁矿、黄铁矿	Fe
金红石、锐钛矿	Ti
钠长石、钾长石、透辉石	Al、Na、K

2.2 包裹体杂质

包裹体杂质是石英在生长过程中或形成后封锁于颗粒内部的夹杂物,根据颗粒大小可分为纳米级、亚微米级以及显微级包裹体;根据成因可分为原生包裹体、次生包裹体和假次生包裹体;根据包裹种类可分为矿物包裹体、流体包裹体、熔体包裹体^[3]。

矿物包裹体通常为石英伴生矿物,在熔体和流体生长期间被封闭,或在变质和随后的晶格恢复期间被固态晶界迁移所封闭^[18]。岩浆岩石英中的矿物包裹体主要有长石、云母、金红石、磷灰石、铁氧化物等;变质岩石英中主要有蓝晶石、石榴石、绿泥石、白云母或角闪石等矿物包裹体;沉积岩石英中除了有常见于岩浆岩和变质岩石英中的矿物包裹体以外,还有硬石膏、石膏、盐类矿物、有机质等矿物包裹体^[19]。

硅酸盐熔体包裹体是存在于石英中呈玻璃状

或结晶状的硅酸盐熔体小泡，相对罕见，杂质元素 Al、Fe、Ca、Na、K 等也主要赋存于熔体包裹体中^[10, 18]。形成于岩浆演化晚期的伟晶岩石英通常含有包含大量杂质元素 F、Cl、B、P、Li、Cs 和 Rb 的熔体包裹体。

流体包裹体是石英中最常见的包裹体，常沿石英微裂缝发育，成群分布。流体包裹体主要由水、CO₂、CH₄、重烃、N₂ 等组成^[18]。此外，流体包裹体中会存在子矿物，即由流体携带的大量溶解性物质在石英晶体冷却后沉淀而成，常见子矿物包括石盐、方解石、白云石、石膏、重晶石等。研究表明石英中的杂质金属元素 Na、K、Ca、Mg、Ba、Mn 大量存在于流体包裹体中。

2.3 晶体结构杂质

晶体结构杂质由掺杂离子取代 Si-O 四面体中的 Si⁴⁺产生，包括 P⁵⁺、Ge⁴⁺、Ti⁴⁺、Al³⁺、Ga³⁺、Fe³⁺、B³⁺等，掺杂方式包括等价替代、离子团替代和电荷补偿（见图3）^[20-21]。石英成矿过程中，Al³⁺取代 Si⁴⁺形成 [AlO₄]⁰ 顺磁中心结构，是石英晶格内部化学成分变化的主要机制，并且易形成<1 nm 的原子簇^[3]。当 Al³⁺、Fe³⁺、B³⁺、Ti⁴⁺及 P⁵⁺取代 Si-O 四面体中的 Si⁴⁺原子时，新形成的四面体电荷不平衡，为进行电荷补偿，少量 H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Fe²⁺ 等一价和二价离子会进入晶格间隙，形成 [AlO₄/M+]⁰、[FeO₄/M+]⁰（M 为电荷补偿离子）等反磁中心结构杂质，稳定存在于石英结构中的通道位置^[2]。

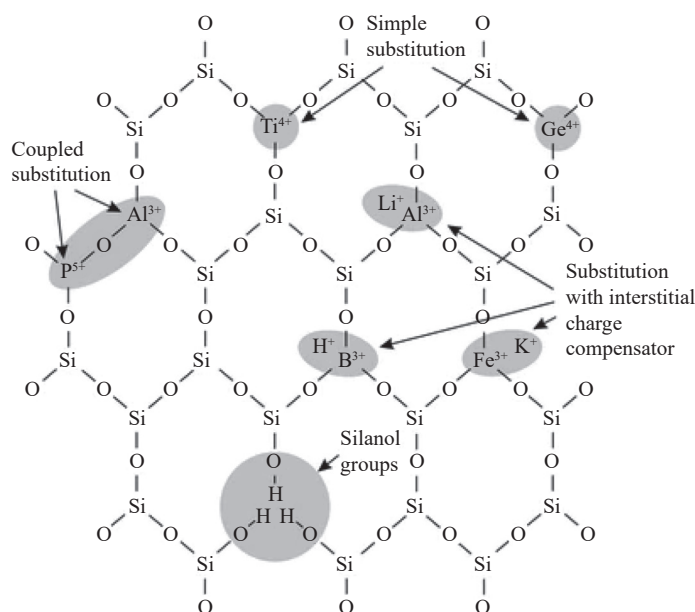


图3 石英晶格杂质元素的结构^[21]

Fig.3 Structure of impurity elements in quartz lattice^[21]

2.4 杂质的检测与表征

石英杂质的检测与表征是提纯研究的基础。石英杂质元素分析方法有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体-发射光谱分析法（ICP-OES）等多种方法，其中 ICP-OES 为检测高纯石英杂质元素的主要方法^[2]。石英晶格离子可由电子自旋共振和阴极射线发光进行检测^[3]。石英包裹体的常用检测手段包括光学显微镜分析、电子探针微区能谱分析、激光拉曼光谱分析、显微冷热台分析、热解气相色谱/质谱法和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析等^[22]。但是，受限于高纯石英杂质的含量极低及赋存状态复杂，包裹体杂质难以定量分析，目前高纯石英纯度评价仍以 13 种金属杂质元

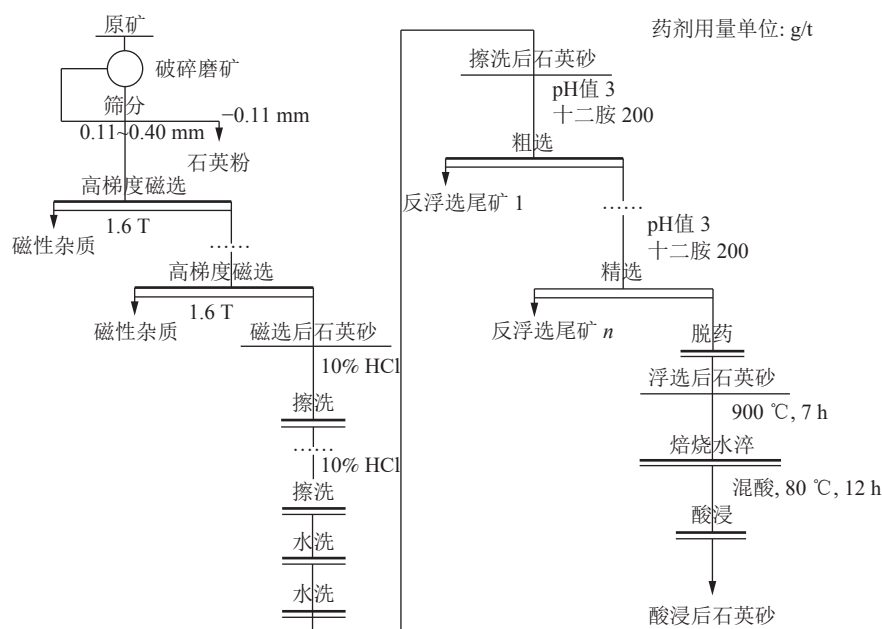
素（表3）含量为主^[2]。

3 高纯石英提纯

随着高纯石英广泛应用于新能源、新一代信息产业等战略新兴产业，高纯石英提纯技术迅速发展。其典型的提纯工艺为“破碎—筛分—磁选—擦洗—水洗—浮选—焙烧水淬—酸浸”（图4）^[23]，涉及的提纯技术可分为物理法和化学法，物理法包括破碎、水洗、擦洗、磁选和浮选等，化学法则主要为酸浸和热处理^[3]。

3.1 浮选

浮选法利用矿物表面性差异将杂质分离，即通过使用浮选药剂增大不同矿物颗粒表面的亲疏

图4 典型石英提纯工艺流程^[23]Fig.4 Typical quartz purification process flow^[23]

水性差异,使疏水性弱的颗粒沉底、疏水性强的颗粒上浮,主要用于长石、云母等脉石矿物杂质的去除^[5]。常用浮选法分为有氟有酸法、无氟有酸法和无氟无酸法。

(1) 有氟有酸法

谢贞付等^[24]用 H_2SO_4 、 HF 和 NaOH 分别调节浆液 pH 值,再用十八胺或两性捕收剂进行浮选,研究显示在酸性环境中浮选除杂的效果较佳,其中 HF 的除杂效果较好,尤其是对 K 、 Na 、 Al 的去除效果明显,经浮选后,矿样中 SiO_2 纯度最高可达 99.991 5%。 HF 会在水溶液中电离出 $(\text{HF})_2$ 、 HF_2^- 和 F^- 活性组分, F^- 会亲核攻击 Si 原子生成 $[\text{SiF}_6]^{2-}$, 腐蚀 Si-O 键; HF_2^- 中的 H-F 键能够通过氢键作用络合 Si 原子上的 O-H 键, HF 是少数能与石英反应的酸^[25]。此外,与石英同为架状结构的长石,由于结构中存在 $[\text{AlO}_4]$, 易裸露出 Al^{3+} 活性区并与 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 络合,因而其与 HF 的反应比石英更快,可使长石优先从矿浆中分离出来^[24]。但值得注意的是,大量含氟化学药剂加入浮选系统中,会对周围环境造成危害,并增加浮选废水的处理成本^[25]。

(2) 无氟有酸法

由于氢氟酸具有强腐蚀性并对环境污染较大,近年来无氟浮选法提纯石英砂的研究逐渐增多。无氟有酸法是指在强酸性条件下,捕获剂与

表面呈电中性的石英形成静电吸附和分子吸附,但能与表面呈负电性的长石 (Al^{3+}) 形成特性吸附,还能与长石晶格中掺杂离子 K^+ 、 Na^+ 形成静电吸附和分子吸附,实现长石的优先浮出^[26]。雷绍民等^[27]采用无氟浮选处理脉石英砂,进行了三次浮选分离长石,在无氟环境下 Al 、 Na 、 K 的去除率不足 40%,之后引入热压酸浸,使 SiO_2 的纯度达到 99.994%。

(3) 无氟无酸法

无氟无酸法是指在不加氢氟酸以及非酸性环境中通过浮选将石英与长石分离^[25]。在中性环境中,长石和石英表面都呈负电性,阴离子捕收剂尽管与石英表面局部正电区域存在静电力作用和氢键作用,但作用较弱并能够被抑制剂抑制;而阴离子捕收剂不仅与长石产生静电作用和氢键作用,还能与长石结构中的 Al^{3+} 形成稳定的特征定位吸附,使得长石疏水性显著提高,能优先被浮选出来^[28]。在碱性环境中,石英表面硅羟基 (Si-OH) 更容易去质子化形成 Si-O^- , 负电性增强,长石负电性也增强,阴离子捕收剂吸附难度增加,但石英活化剂 (碱土金属离子) 能够吸附石英表面并与烷基磺酸类阴离子捕收剂络合,使得石英优先浮出。在高碱性环境中,石英与长石负电性更强,但长石表面会生成水合保护膜,阻碍阳离子捕收剂与其的相互作用,使得石英优先浮出。

3.2 酸浸

在经过物理法初步提纯后，大部分矿物杂质能够得到去除，少量杂质留于石英微裂隙、晶体内及晶格中。酸浸是高纯石英深度提纯的主要技术，能有效去除赋存于微裂隙的杂质和包裹体杂质，常用氢氟酸、硫酸、盐酸和硝酸这几种酸的混合溶液浸出，有时会使用超声或热压辅助浸出以增强提纯效果。

(1) 有氟浸出技术

传统酸浸常用含有氢氟酸的混合酸进行除杂^[3]。其中，盐酸的主要作用是提供酸性环境，具有较好的金属溶解能力，能络合对铁等离子；浓硫酸能与大多数金属杂质反应并氧化大部分硫化矿物，由于其沸点较高，可以在较高的浸出温度下使用，但硫酸可能会残留并在石英消解时络合金属杂质而影响杂质元素的 ICP 检测^[5]；硝酸具有强氧化性，能够有效氧化并溶解金属杂质，金属离子的硝酸盐在水溶液中的溶解度最高，但硝酸单独浸出的效果不好^[29]。氢氟酸能够有效破坏白云母、长石等铝硅酸盐的晶体结构，且结构缺陷越多，溶蚀速度越快，它不仅能去除石英表面的云母和长石伴生杂质，还能溶解包裹体周围的石英，促进金属杂质浸出^[29]。Lee 等^[30]采用了 0.2 mol/L 草酸（pH 值为 1.5）、0.2 mol/L 草酸（pH 值为 2.5）、王水、2.5% HCl 与 HF、1% HNO₃ 与 HF 五组酸溶液分别对 SiO₂ 含量 99% 的原矿进行酸浸，结果显示含 HF 的酸溶液浸出得到的总杂质去除率高于其他三组酸溶液。钟乐乐^[18]在相同 H⁺用量下比较了 HF、HCl、H₂SO₄、HCl+H₂SO₄、HF+HCl、HF+H₂SO₄ 以及 HF+HCl+H₂SO₄ 酸溶液的杂质元素去除率，结果表明杂质元素去除率最高的酸溶液是 HF，其次是含 HF 的混合酸，仅采用 HCl 或 H₂SO₄ 的较低。

(2) 无氟浸出技术

由于氢氟酸会污染环境并降低石英收率，无氟浸出成为石英酸浸研究的热点。Zhong 等^[31]研究了乙酸、草酸和柠檬酸等 6 种络合剂对石英砂中杂质浸出的影响，结果显示草酸和乙酸都表现出极佳的杂质溶解能力。周方革^[3]分别利用硫酸、乙酸和草酸酸浸预处理后的石英砂，结果表明：草酸对 Fe 的去除效果较好，乙酸对 Ca、K、Na 等杂质的去除效果优于另外两种酸，硫酸对 Al 和 Ti 的去除效果较好，在较佳条件下混合这三

种酸对石英砂进行无氟无硝酸浸，总杂质去除率达 75.39%，SiO₂ 纯度可达 99.996%。草酸和乙酸作为有机环保浸出剂，对环境无毒，基本不腐蚀 SiO₂，并且能有效地去除石英砂中的杂质元素。在无氟酸组合溶液中，除了传统的无机酸外，草酸和乙酸等有机酸较为受欢迎^[3]。

(3) 超声、热压辅助浸出技术

超声波常作为辅助手段增强酸浸效果，高频振动的超声波会在液体中产生空化作用，冲击石英颗粒表面的包裹体，使其破裂进入液相，实现辅助浸出的作用^[32]。杜飞虎^[33]研究了超声波辅助草酸酸浸石英，结果显示和常规搅拌相比，超声辅助提纯使铁浸出的速率明显提升、草酸的用量显著降低。Li 等^[34]利用超声辅助酸浸微波热处理后的石英，在较佳条件下，Fe 含量从 285×10^{-6} 降至 0.167×10^{-6} ，Fe 较大去除率达 99.94%。Li 等^[35]研究了不同的超声功率对主要杂质元素去除率的影响，发现增加超声功率会提高 Al、Fe、Ca 和 Mg 的去除率，400 W 为较佳功率。此外，有研究表明超声酸浸的颗粒会比无超声的酸浸的颗粒尺寸减小、白度增加^[36]。

热压酸浸也是酸浸的一种强化工艺。钟乐乐^[18]分别在常压和热压条件下酸浸真空焙烧过的脉石英，研究显示热压浸出工艺能获得更高的杂质金属元素去除效率，可得到 SiO₂ 含量达到 99.996% 的石英砂。熊康等^[37]研究了混合酸的热压体系，研究表明在 80 °C 下 HF、HCl 的混合酸会优先将晶格间隙中的杂质溶解。热压酸浸时，温度升高会增加反应釜内的压力，从而促进酸浸反应，通常将酸浸温度设为 110 °C，利用水的蒸发形成反应釜高压环境，增加酸洗效率^[5]。

3.3 热处理

热处理法包括高温焙烧、微波加热和氯化焙烧 3 种工艺，高温焙烧和微波加热作为传统的热处理工艺常被用于石英提纯过程中的预处理除杂，氯化焙烧由于能够有效去除晶体结构杂质而成为石英深度提纯的技术手段。

3.3.1 高温焙烧及微波加热

高温焙烧法和微波加热法的原理均是通过焙烧石英使包裹体到达均一温度，并持续加热至包裹体的内部应力超出石英承受限度而爆裂，后续通常再用酸溶解这些包裹体杂质。

高温焙烧会使石英因相变而体积膨胀, 导致石英表面产生裂纹, 继续水淬能使裂纹加深且增多, 促进更多杂质暴露, 此外, 煅烧后石英因材质变脆其碎磨的成本得到降低。胡祥琳等^[38]将浮选后的石英在 900 °C 下焙烧 7 h 后水淬, 以活化石英表面, 增加石英与酸液作用的活性位点暴露程度, 酸浸后得到的石英砂中 SiO₂ 含量可达 99.995%。微波加热是内部加热方式, 所加热材料的介电常数和极性越大, 吸波能力越强, 越易加热。磁铁矿等矿物杂质吸波能力较强, 为极其活跃的矿物, 包裹体杂质以及晶格杂质也能够吸波, 但 SiO₂ 是不活跃的^[5]。Hou 等^[39]研究显示当微波加热石英砂至 600 °C 时, 气液夹杂物界面会出现裂纹, 增大微波功率加热石英砂至 900 °C 时, 大多数气液夹杂物可以得到去除。石英在 870 °C 时的晶型转化会导致较大的体积膨胀率^[40], 因此高温焙烧和微波加热的温度一般为 900 °C 左右, 并常作为石英酸浸的前置工艺。

3.3.2 氯化焙烧

氯化焙烧是在焙烧石英时通入氯化氢气体等氯化剂, 使石英杂质转化为气相或凝聚相的氯化物, 从而脱离原有矿物体系^[5]。根据焙烧温度和产物形态的差异, 氯化焙烧可分为中温焙烧(氯化焙烧-浸出法)、高温焙烧(氯化挥发法)和氯化-离析三种类型^[9]。中温氯化焙烧是指反应生成的氯化物会留于石英砂中, 由后续的酸浸去除。林敏^[41]以 NH₄Cl-H₂SO₄ 浸出体系提纯后石英为原料, 在 900 °C

下掺杂 2% KCl 焙烧 45 h, 再热压酸浸 4 h, 所得石英 SiO₂ 含量达 99.997%, 总杂质元素去除率达 70.4%。高温氯化焙烧是指在高温下反应生成的氯化物以气体的形式逸出体系。潘俊良^[42]在焙烧温度 900 °C 条件下使用流速为 600 mL/min 的 Cl₂ 对石英砂进行 60 min 的氯化焙烧, 样品杂质含量由 29.4×10^{-6} 降至 23.3×10^{-6} 。娄陈林等^[43]通过高温氯化提纯石英砂, 结果表明干燥 HCl、Cl₂ 或 Cl₂/HCl 混合气均对 Na、Fe、K 等金属杂质有明显去除效果, 其中干燥 HCl 气体的提纯效果较好。氯化-离析法是指在高温氯化的基础上加入还原剂将金属杂质离子还原为金属单质, 并通过物理选别去除。在工业生产过程中, 一般采用 HCl 气体进行高温氯化焙烧^[9]。

高温氯化焙烧的除杂效率受化学反应和扩散过程影响显著, 本文作者团队开发了基于气氛调控的靶向氯化工艺, 通过调控反应场的气体组成或氧分压, 实现杂质的定向氯化, 强化杂质组元的氯化反应; 此外, 还开发了变压快速氯化工艺, 通过动态调控氯化炉内气流速度和压强, 强化气体传质和杂质扩散, 大幅提升氯化除杂效率。在高温氯化过程中, 石英砂间隙杂质脱除效率高于晶格杂质, 刘慧阳等^[9]从原子层面解析了与这一原因, 即 Al 等晶格杂质氯化过程伴随着电荷补偿的碱金属离子等间隙杂质的氯化脱除, 但电荷补偿离子由于与晶格杂质化学作用较弱, 因而氯化挥发时未必会导致晶格杂质的脱除, 见图 5。

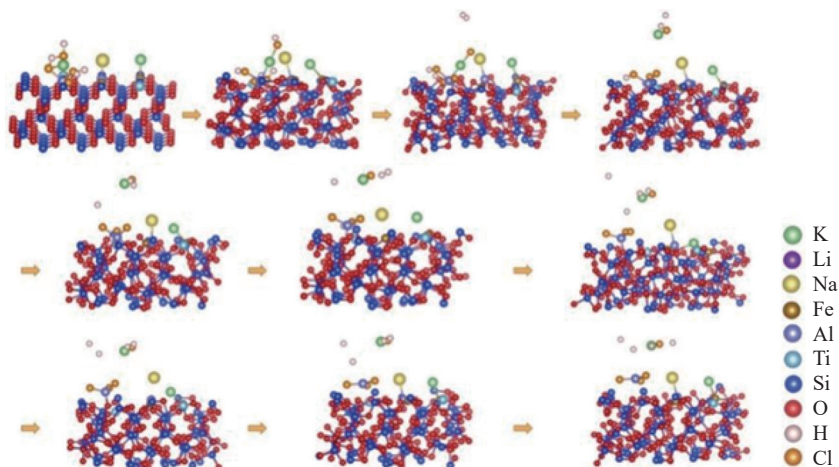


图 5 晶体结构杂质氯化反应过程

Fig.5 Chlorination reaction process of impurities in crystal structure

随着高纯石英砂氯化提纯工艺的发展, 微波氯化焙烧的研究逐渐增多。宋望峰^[5]将石英砂在

NH₄Cl 掺杂量 2%、900 °C 的条件下微波氯化焙烧 2 h, 再由含氟混合酸在 110 °C 条件下酸浸 2 h,

石英砂中 Al 含量由 738.8×10^{-6} 降至 17.9×10^{-6} 。在微波场中,吸波性能较好的石英包裹体升温速率大于石英基体,这促使包裹体因与基体温差较大而热爆裂,能够为氯化反应的进行创造有利条件^[9]。

4 结论与建议

(1) 高纯石英的生产离不开对原矿的严格把控,选择包裹体等杂质较少的纯净的石英矿是生产高纯石英砂及高端石英产品的关键。同时,由于不同地区石英杂质的嵌布特征和赋存形态存在较大差异,因此石英提纯需根据矿石性质选择相应的联合工艺流程,全流程的协同活化脱除杂质是实现石英砂高效提纯的关键。

(2) 传统的浮选和酸浸提纯方法常需大量氟化物,其高腐蚀性和污染性与日益趋严的环保要求相悖,未来的趋势应是优化浮选和酸浸的组合,尽量减少氢氟酸的使用,寻求无氟的浮选及浸出方法。

(3) 微波氯化焙烧作为一种新兴的深度提纯技术,通过微波加热实现了包裹体与石英基体之间的温差,促进热爆裂,并使氯化剂与金属杂质反应,在高温下去除部分金属氯化物,是石英深度提纯的发展趋势。

参考文献:

- [1] 李作敏,谭秀民,张亮,等.我国石英资源的开发利用特点及应用进展[J].矿产保护与利用,2024,44(2):115-123.
LI Z M, TAN X M, ZHANG L, et al. Utilization characteristics and application progress of quartz resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(2):115-123.
- [2] 杜鑫.粉石英矿高纯加工基础与选矿提纯工艺研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2022.
DU X. Basic study on the high purity processing and purification technology of natural powder quartz[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2022.
- [3] 周方革.无氟无硝法制备 4N 高纯石英砂的工艺研究[D].株洲:湖南工业大学,2022.
ZHOU F G. Study on the process of preparing 4N high-purity quartz sand by fluorine- and nitrate-free method [D]. Zhuzhou: Hunan Agricultural University, 2022.
- [4] 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 X Y, SUN C, CAO J Y, et al. High purity quartz: research progress and perspective review[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1):231-244.
- [5] 宋望峰.微波氯化焙烧提纯石英砂及其机理研究[D].合

肥:中国科学技术大学,2022.

SONG W F. Study on purification of quartz sand by microwave chlorination calcination ad its mechanism [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.

[6] 张亮,刘磊,朱黎宽,等.关于高纯石英原料矿石地质学评价方法的探讨[J].岩石学报,2024,40(4):1311-1326.

ZHANG L, LIU L, ZHU L K, et al. Discussion on the geological evaluation for high purity quartz raw material[J]. Acta Petrologica Sinica, 2024, 40(4):1311-1326.

[7] 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.

[8] 袁晶,唐春花,钱正江,等.江西石英资源现状及开发利用建议:第十七届华东六省一市地质科技论坛[C].威海,2023..

YUAN J, TANG C H, QIAN Z J, et al. Present situation of quartz resources in Jiangxi and suggestions for development and utilization [C]. Jiangxi Geological Survey and Exploration Institute, 2023.

[9] 刘慧阳,孙增青,李晓宇,等.高纯石英砂氯化焙烧技术研究进展[J].化工矿物与加工,2024:1-9.

LIU H Y, SUN Z Q, LI X Y, et al. Research progress on chlorination roasting technology for high-purity quartz sand [J]. Industrial Minerals & Processing, 2024:1-9.

[10] 武志超,张海啟,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 Z C, ZHANG H Q, TAN X M, 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.

[11] 王登红,王岩,陈郑辉,等.试论高纯石英原料矿的找矿方向[J].地球学报,2024:1-7.

WANG D H, WANG Y, CHEN Z H, et al. Discussion on the prospecting direction of high-purity quartz deposit [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2024: 1-7.

[12] 唐春花,张生辉,袁晶,等.江西宁都白云母伟晶花岗岩型高纯石英用硅质原料矿床特征与资源潜力[J].地质通报,2024,43(5):667-679.

TANG C H, ZHANG S H, YUAN J, et al. Deposit characteristics and potential resources of silicon material for high-purity quartz of muscovite-pegmatite-granite type in Ningdu, Jiangxi Province[J]. Geological Bulletin of China, 2024, 43(5):667-679.

[13] 张海啟,谭秀民,马亚梦,等.新疆阿尔泰伟晶岩型高纯石英矿床地质特征及 4N8 级产品制备技术[J].矿产保护与利用,2022,42(5):1-7.

ZHANG H Q, TAN X M, MA Y M, et al. Geological characteristics of pegmatite-type high purity quartz in altay, xinjiang and preparation technology of 4N8 grade products[J].

Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5):1-7.

[14] 赵金洲, 张驰, 张森森, 等. 东秦岭花岗伟晶岩中高纯石英矿物的可利用性研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2022, 41(6):1305-1308.

ZHAO J Z, ZHANG C, ZHANG S S, et al. Study on the current situation and industrial development of high purity quartz resources in Henan Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2022, 41(6):1305-1308.

[15] 罗小南, 索忠连, 茹朋, 等. 河南省高纯石英资源现状及产业发展的思考[J]. 矿产勘查, 2023, 14(11):2271-2277.

LUO X N, SUO Z L, RU P, et al. Study on the current situation and industrial development of high purity quartz resources in Henan Province[J]. Mineral Exploration, 2023, 14(11):2271-2277.

[16] 邱冬生, 马群, 邱昌, 等. 高纯石英用硅质原料评价工作有关问题探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2025(1):1-5.

QIU D S, MA Q, QIU C, et al. The discussion on issues related to the evaluation of silicon materials for high purity quartz[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2025(1):1-5.

[17] 吴道. 高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究[D]. 成都:西南科技大学, 2016.

WU Y. Selection and evaluation of high purity quartz materials and purification technology research [D]. Chengdu: Southwest University of Science and Technology, 2016.

[18] 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, 2015.

ZHONG L L. Study on purifying preparation and mechanism of ultra - pure quartz [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[19] 田青越. 脉石英晶体化学特征及其与高纯石英提纯效果的关系[D]. 成都:成都理工大学, 2017.

TIAN Q Y. Crystal chemical characteristics of vein quartz and its relationship of making high purity quartz [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.

[20] 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.

ZHANG H W. Experimental study on enhanced removal of Al/Fe/gas-liquid inclusions in quartz ore to prepare high-purity quartz sand [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2021.

[21] Muller A, Wanvik J E, Ihlen P M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway [J]. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, 2012, 71-118.

[22] 林敏, 徐顺秋, 刘子源, 等. 高纯石英(SiO_2) 评述(三):流体包裹体的分析、活化与分离[J]. 矿产综合利用, 2022(6):26-29.

LIN M, XU S Q, LIU Z Y, et al. Review for high-purity quartz (SiO_2) (Part III): analysis, activation and separation of fluid inclusions[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,

2022(6):26-29.

[23] 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(S5):56-59.

SUN Y X, LI Y B, JIN C J, et al. Study on quartz purification from Jiangxi Suichuan Jianji[J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(S5):56-59.

[24] 谢贞付, 王毓华, 于福顺. 浮选-酸浸实现石英砂高纯化的研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(5):41-42.

XIE Z F, WANG Y H, YU F S. Study on high purification for a quartz sand by flotation and acid leaching[J]. Non-Metallic Mines, 2013, 36(5):41-42.

[25] 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 X G, CHEN Z X, ZHANG H. Research progress on flotation technology and reagents for high-purity quartz sand[J]. Industrial Minerals & Processing, 2024, 53(3):80-86.

[26] 聂铁苗, 刘淑贤, 王森, 等. 石英长石无氟浮选分离的研究现状及进展[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(7):51-54.

NIE Y M, LIU S X, WANG S, et al. Current status and progress on research of separating quartz and feldspar by flotation without fluoride[J]. Industrial Minerals & Processing, 2015, 44(7):51-54.

[27] 雷绍民, 裴振宇, 钟乐乐, 等. 脉石英砂无氟反浮选热压浸出技术与机理研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(2):40-43.

LEI S M, PEI Z Y, ZHONG L L, et al. Study on the technology and mechanism of reverse flotation and hot pressing leaching with vein quartz[J]. Non-metallic Mines, 2014, 37(2):40-43.

[28] 陈琳璋. 石英与长石的浮选分离研究[D]. 长沙:湖南工业大学, 2014.

CHEN L Z. Research on flotation separation of quartz and feldspar [D]. Changsha: Hunan University of Technology, 2014.

[29] 张海敏, 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 H Q, MA Y M, TAN X M, 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.

[30] Lee K Y, Yoon Y Y, Jeong S B, et al. Acid leaching purification and neutron activation analysis of high purity silicas[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2009, 282(2):629-633.

[31] Zhong L L, Lei S M, Wang E W, et al. Research on removal impurities from vein quartz sand with complexing agents[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 454:194-199.

[32] 马球林. 石英中金属元素迁移扩散及其机理研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2015.

MA Q L. Research on migration and diffusion mechanism of metallic elements in quartz [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[33] 杜飞虎. 超声辅助草酸提高石英砂中铁杂质的去除[D]. 镇江:江苏大学, 2010.

DU F H. Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010.

[34] Li F, Jiang X, Zuo Q, et al. Purification mechanism of quartz sand by combination of microwave heating and ultrasound assisted acid leaching treatment[J]. *Silicon*, 2021(2):13.

[35] Li Y, Li S, Pan X, et al. Eco-friendly strategy for preparation of high-purity silica from high-silica IOTs using S-HGMS coupling with ultrasound-assisted fluorine-free acid leaching technology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 339:117932.

[36] 李勇, 章毛连, 张雪梅. 超声波清洗对石英砂粒度和白度影响的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(2):284-290.

LI Y, ZHANG M L, ZHANG X M. Study on the effect of ultrasonic cleaning on quartz sand particle size and whiteness[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(2):284-290.

[37] 熊康, 裴振宇, 臧芳芳, 等. 混合酸浸出制备高纯石英工艺及机理研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(3):60-62.

XIONG K, PEI Z Y, ZANG F F, et al. Process and mechanism of high-purity quartz prepared by mixed acid leaching[J]. *Non-metallic Mines*, 2016, 39(3):60-62.

[38] 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 X L, LI Y B, LI P Y, 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.

[39] Hou Q, Chen P, Tian L, et al. Study on crack mechanism of gas-liquid inclusions in quartz sand under microwave heating[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 248:1067.

[40] Guo S, Ai G, Zhao J, et al. Removal of hydroxyl impurities in vein quartz by vacuum roasting[J]. *Vacuum*, 2024, 222:113049.

[41] 林敏. 脉石英中白云母、晶格杂质分离及机理[D]. 武汉:武汉理工大学, 2018.

LIN M. Mechanism of removing muscovite and lattice impurity elements from vein quartz [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.

[42] 潘俊良. 氯化焙烧法制备 4N8 标准级高纯石英试验研究[D]. 成都:成都理工大学, 2015.

PAN J L. Experimental study of 4N8 standard grade high-purity quartz prepared by chlorination roasting method [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.

[43] 娄陈林, 张国君, 欧阳葆华, 等. 石英砂高温氯化提纯研究[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(1):16-19.

LOU C L, ZHANG G J, OUYANG B H, et al. Study on high temperature chlorination purification of quartz sand[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2020, 49(1):16-19.

Research Progress on Purification Technology for High-purity Quartz Sand

WEI Jiaoyang^{1,2}, LIU Huiyang^{1,2}, SUN Zengqing^{1,2}, JI Zhiyun^{1,2}, GAN Min^{1,2}, FAN Xiaohui^{1,2}

(1.School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China; 2.Engineering Research Center of Carbon Reduction for Metal Resources Utilization, Ministry of Education, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: High-purity quartz sand is a crucial building block for strategically important emergent sectors like semiconductors, photovoltaics, fiber optic communications, and new energy. Its production encounters two technological and resource constraints throughout manufacture. This paper systematically introduces the characteristics of raw ore characteristics of different types of quartz ore and their applicability in the field of high purity quartz, and the distribution of high-purity quartz sand. The occurrence forms of quartz impurity are summarized, including mineral impurities, inclusion impurities and lattice impurities. Focusing on typical impurity removal methods for quartz purification, it elaborates on the characteristics, limitations, and research progress of quartz sand flotation, acid leaching, and heat treatment. Based on the research status of high-purity quartz sand resource exploitation and purification technology, the development trend of high-purity quartz sand purification research is discussed, aiming to provide a reference for the independent industrial production of high-purity quartz sand in China.

Keywords: high-purity quartz; impurity elements; purification; mining engineering