战略性非金属矿产

高纯石英原料矿物学特征与加工技术进展*

马超[1,2]，冯安生[1,2]，刘长淼[1,2]，邵伟华[1,2]，赵平[1,2]

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所，河南 郑州 450006；
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心，河南 郑州 450006

中图分类号：P619.23+3；TD973+.3　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-0076(2019)06-0048-10
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.008

摘要　以天然石英矿物为原料是获取广泛应用于高科技领域重要非金属矿物材料高纯石英的主要途径。天然石英矿物中杂质元素赋存状态是选择正确高纯石英原料和制定最佳石英提纯方案的重要参考，通过分析不同杂质可选性，得出矿物包裹体、流体包裹体和晶格杂质含量决定了石英矿提纯加工后最终质量。高纯石英加工过程就是尽可能完全分离出天然石英矿物中各种杂质。通过分析石英中共伴生独立矿物分选、包裹体杂质分离和晶格杂质脱除加工高纯石英技术，认为物理分选过程中分离独立矿物杂质、连生体矿物杂质和包裹体杂质，是今后高纯石英加工中必须重视的问题；同时指出流体包裹体爆裂、氯化脱气和晶格杂质脱除技术与机理有待进行更加深入研究。在此基础上提出了关于我国高纯石英的发展建议。

关键词　高纯石英；原料；特征；加工技术；建议

高纯石英是一种具有耐高温性、耐腐蚀性、热稳定性和绝缘性等性能的重要且急需高纯非金属矿物材料，被广泛应用于高端电光源、大规模及超大规模集成电路、太阳能光伏、光纤、航天和军工等领域(表1)[1-3]。由于这些领域关系到国家长远发展，高纯石英一直被各国政府列入高技术领域而受到严格保护，早在2010年欧盟就将高纯石英列为高科技行业关键性原料之一，目前全球能够真正生产高纯石英的企业寥寥无几[4]。

1　高纯石英技术要求

关于高纯石英目前还没有统一定义，Müller A等[5]在2007年首次尝试使用石英中微量杂质元素含量对石英进行分类，并建议高纯石英应满足(ppm)：Al<30、B<1、Ca<5、Fe<3、K<8、Li<5、Na<8、Ti<10、P<2，且杂质元素总量小于50 ppm；2010年张晔等指出国际公认的高纯石英砂满足Al、K、Na、Li、Ca、Fe、Mg、Mn、Ti、Zr、Cu、Cr、Ni、P、B共15种杂质元素总含量小于22.26 ppm[6]；我国《重点新材料首批应用示范指导目录2018版》中明确指出高纯石英应达到Fe、Mg、Cr、Ni、Cu、Mn、Ca、Al、Na、Li、K和B共12种杂质元素总含量小于6 ppm[7]；表2列举了被称为高纯石英砂世界标准纯度的美国尤尼明(Unimin)公司IOTA系列高纯石英砂技术指标。

石英原料中普遍存在的流体包裹体是高纯石英制品产生气泡的主要原因，严重影响高纯石英制品质量，因此高纯石英要求其不含流体包裹体或含量极少。观察和统计表明，高纯石英应满足：其单个颗粒流体包裹体面积比率<1%，显微镜视域内以10X物镜和平均粒度0.1 mm砂样计算含流体包裹体颗粒数<1%，热失重<15 ppm[8]。

2　高纯石英原料

最早的高纯石英使用一、二级天然水晶为原料，

*　**收稿日期**：2019-04-10
基金项目：中国地质调查局地质矿产调查评价项目(DD20190186)
作者简介：马超(1993-)，男，陕西宝鸡人，硕士研究生，主要从事矿产资源综合利用方向研究，E-mail：1149092389@qq.com。
通信作者：冯安生(1964-)，男，河南商丘人，博士，研究员，主要从事矿产综合利用技术研究与管理。

表 1　高纯石英应用市场

Table 1　Application market of high purity quartz

纯度(SiO_2 含量)	>99.99%	>99.997%	>99.999%
主要产品	高温灯管、熔融石英管、石英玻璃、硅微粉、光学装置、特种石英光学玻璃等	单晶硅坩埚、多晶硅坩埚、优质石英玻璃及制品、光导纤维及附属光电元件等	CZ 坩埚、半导体用超高纯石英玻璃、半导体用高端石英坩埚
应用行业	高级照明、电子封装工业、光学工业	太阳能光伏、通信工业	半导体工业、芯片制造
价格(美元/吨)	600 ~ 1 500	5 500 ~ 8 500	12 000 ~ 15 000

表 2　美国尤尼明 IOTA 系列高纯石英相关指标(ppm)[9]

Table 2　Indicators of high - purity quartz US Unimin IOTA

元素	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni
IOTA - 标准	16.2	0.08	0.5	<0.05	<0.05	0.23	0.60	0.90	<0.05	<0.05	0.9	<0.05
IOTA - 4	8.0	0.04	0.6	<0.05	<0.05	0.3	0.35	0.15	<0.05	<0.05	0.9	<0.05
IOTA - 6	8.0	0.04	0.6	<0.05	<0.05	0.15	0.07	0.15	<0.05	<0.05	0.08	<0.05
IOTA - 8	7.0	<0.04	0.5	<0.02	<0.02	<0.03	<0.04	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02

注:" - "表示文献中未出现此数据。

随着高科技行业快速发展,有限且逐渐枯竭的天然水晶并不能满足高纯石英巨大的市场需求。从 20 世纪 70 年代开始,美国以花岗伟晶岩、日本以细粒伟晶岩、俄罗斯和德国则以变质石英岩和脉石英为原料加工高纯石英[10]。目前,以天然石英矿物为原料已变为获取高纯石英的最主要方式。

2.1　高纯石英原料矿物学特征

高纯石英质量与原料中杂质元素含量高低并不是简单对应关系,而是与原料工艺矿物学特征所决定的杂质可选性密切相关[11]。不同类型石英矿的矿物学特征存在明显差异,详细分析石英原料矿物学特征,是确定石英原矿性质、选矿提纯工艺方案和产品方向的基础[12]。

2.2.1　化学成分与杂质元素赋存状态

化学成分只反应了石英所含元素的种类和含量,但难以对石英原料是否具备加工为高纯石英的潜力做出正确判断。石英原料中杂质元素种类多、含量高、赋存状态多样化,表 3 列举了石英原料中杂质元素常见赋存状态。

2.2.2　矿物组成与嵌布特征

化学成分只是获得石英原料中杂质种类和含量等信息,而要选择正确的高纯石英原料和制定最佳的石英提纯方案,则必须明确石英中杂质元素的赋存状态。共伴生独立脉石矿物(如云母、长石、赤铁矿、电气石、绿泥石和黏土矿物等)是石英中杂质元素的主要载体矿物,且在地质成矿过程中很容易成为石英中

表 3　石英原料中杂质元素常见赋存状态[1,12]

Table 3　Common occurrence states of impurity elements in quartz raw materials

元素	赋存状态	存在形式	元素	赋存状态	存在形式
Al	类质同象 独立矿物	石英晶格杂质缺陷、云母、长石、黏土矿物	Ti	类质同象 独立矿物	石英晶格杂质缺陷、金红石
Fe	类质同象 独立矿物 包裹体	石英晶格杂质缺陷、铁质氧物、固态矿物包裹体	Ge	类质同象	石英晶格杂质缺陷
Li	类质同象 包裹体	石英晶格杂质缺陷、气液包裹体液相	Mg	类质同象	石英晶体、云母混入物
K	类质同象 独立矿物 包裹体	石英晶格杂质缺陷、云母、黏土矿物、气液包裹体液相	Ca	独立矿物 包裹体	萤石等矿物、气液包裹体液相
Na	类质同象 包裹体	石英晶格杂质缺陷、云母混入物、气液包裹体液相	-OH	类质同象	石英晶格杂质缺陷

的矿物包裹体[13],是制约最终石英产品质量的重要因素之一。石英与脉石矿物嵌布特征直接影响石英单体解离度,进而影响选矿提纯效果。石英受成岩作用和变质作用改造强度越大,石英与脉石矿物的嵌布差异越明显,嵌布特征也逐渐由毗邻型转变为缝状、甚至包裹型,在粉碎过程中单体解离难度依次增加,被加工为高纯石英的可能性也逐渐降低[12]。

图 1 分别是(a)美国 Spruce Pine 地区的花岗伟晶岩岩石形貌图(b)青海某脉石英的显微形貌图和(c)某脉石英经选矿提纯 - 焙烧水淬 - 混合酸浸后精矿中矿物包裹体剖面形貌图[10,13]。矿物组成即使很复杂的石英原料也具备被加工为高纯石英的潜力,如图

1(a)美国 Spruce Pine 地区的花岗伟晶岩矿物组成复杂,肉眼明显观察到大量黑色杂质,主要矿物为斜长石和钾长石,石英仅占 25% ~35%,还存在少量黑云母、石榴子石和绿帘石,平均颗粒尺寸1.3 cm 左右,且不含矿物和流体包裹体,粉碎过程中石英易单体解离。石英晶粒间隙和晶界间处存在矿物杂质的脉石英也可能被加工为高纯石英,如图 1(b)青海某脉石英晶粒粗大,质地纯净,伴生少量白云母,且多分布于石英晶粒间隙和晶界间,容易与石英单体解离,经提纯加工也可获得 SiO_2 含量达99.99%,Al 含量小于 10 ppm 的高纯石英[10]。目前技术条件下,矿物包裹体杂质并不能从石英中被有效分离出,如图1(c)石英原矿晶粒粗大,经提纯加工可获得主要杂质元素总量小于 40 ppm 的高纯石英产品,但石英中的矿物包裹体并没有被消失。在现有技术条件下,不易与脉石矿物单体解离,普遍含有大量包裹体的石英很难被加工为高纯石英。

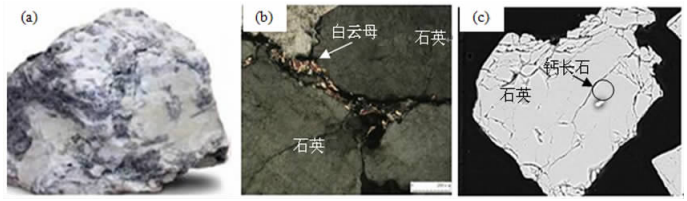

图 1　(a)美国 Spruce Pine 地区花岗伟晶岩岩石形貌图[10],(b)青海某脉石英显微形貌图[10],(c)某脉石英经选矿提纯—焙烧水淬—混合酸浸后石英中矿物包裹体剖面形貌图[13]

Fig. 1　(a) Rock morphology of granite pegmatite in Spruce Pine, USA, (b) Micro morphology of Qinghai vein quartz, (c) Profile of mineral inclusions in quartz after mineral processing, roasting, water quenching and mixed acid leaching

2.2.3　流体包裹体

矿物或岩石中广泛存在流体包裹体,每立方厘米中含有流体包裹体数量大约为 10^2 ~ 10^9 个,直径一般小于 50 μm。流体包裹体的种类、尺寸和含量对高纯石英质量有着显著影响。石英中流体包裹按内含物质状态可以分为:纯气体、纯液体、气液混合包裹体和三相包裹体。流体包裹体在形成过程中所捕获的流体属过饱和溶液,当温度降低时会从溶液中结晶形成包括石盐、钾盐以及一些硅酸盐矿物的子矿物,因此流体包裹体中含有 Na、K、Ca 等杂质,是高纯石英产品中杂质主要来源之一[13,14]。

流体包裹体对高纯石英的熔融行为存在严重的不利影响。刘泰荣[15]使用微波—酸浸技术对某脉石英进行了提纯研究,最终获得主要杂质元素总量 37.71 ppm、流体包裹体总含量 98.90 ppm 的石英产品;可以发现:相比于杂质元素,流体包裹体除去难度更大,是影响最终石英产品质量的关键性因素之一。关于如何降低石英中流体包裹体含量的研究虽然已开展很久,但在脱除富气相、微小尺寸流体包裹体方面等方面并未取得良好进展。因此,选择流体包裹体含量极少或无流体包裹体的石英作为高纯石英原料是加工高纯石英的关键。

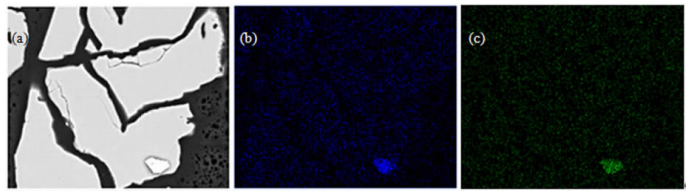

图 2　某脉石英热压浸出后(a)石英颗粒剖面形貌图,(b)(c)分别为 SEM - EDS 对石英颗粒剖面杂质金属元素 Al 和 Mg 能谱面分布分析[13]

Fig. 2　(a) The profile of quartz grains, (b) (c) SEM - EDS analysis of impurity metal elements Al and Mg in quartz grain profile after hot - pressing leaching of a vein quartz

2.2.4　晶格杂质

石英晶体在形成过程中,一些元素会替代硅元素进入石英晶体中,形成了石英的结构性杂质。这些杂质含量虽然很低,但从石英中分离难度大,是制约高纯石英质量最关键性因素。微量元素在石英晶格中存在方式主要有 3 种:(1)等价替代,如 Ti^{4+}、Ge^{4+} 等与 Si^{4+} 的类质同象替代;(2)离子团替代,如 Al^{3+} 和相邻的 P^{5+} 替代 Si^{4+};(3)电荷补偿替代,如 Al^{3+}、Fe^{3+} 替代 Si^{4+} 形成了 $[AlO_4/M^+]^0$ 或 $[FeO_4/M^+]^0$ 结构中心,

M^+ 充当电价补偿离子平衡电荷[16]。在石英结构性杂质中,Al 杂质元素含量一般最高。由于 Al 是以 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 的形式存在,引起了石英晶格内部电荷不平衡,当石英中存在大量 Al 杂质时,Li、K、Na 等杂质元素的含量会增加。因此可以使用天然石英中 Al 的含量来判断石英原料的质量[14]。

在现有加工技术下,石英原料中晶格杂质几乎不能被除去。图 2 某脉石英热压浸出后,石英颗粒剖面形貌图和石英颗粒剖面 SEM - EDS 分析图。图 2(b)中 Al 元素均匀的分布于石英颗粒剖面,能谱亮点构成的形状与图 2(a)石英颗粒相似,这些 Al 元素可能是以晶格杂质形式存在于石英晶体内部;图 2(c)Mg 元素面分布已难以判断石英外形,石英颗粒部分与黑色空白区域能谱图像亮点密度相差不大,多为能谱背景。使用(石墨炉)火焰原子吸收光谱(GFAAS/AAS)分析热压浸出后脉石英的 Al 和 Mg 含量分别为 13.92 ppm 和 0.59 ppm,以晶格杂质形式存在的 Al 元素含量虽然极低但除去难度极大,是制约高纯石英最终质量的关键[13]。

关于高纯石英原料世界各国进行了大量调查。典型高纯石英原料之一 Nedre∅yvollen 地区伟晶岩具有石英晶粒尺寸大、固体包裹体和流体包裹体含量非常稀少、微量杂质元素含量低等特点[14];被认为有可能加工为高纯石英的 Norway 地区石英岩,虽与蓝晶石等多种矿物共伴生,但其晶格杂质少且几乎不含流体包裹体[5];而 Nesodden 地区脉石英因流体包裹体和微细固体包裹体普遍存在且微量元素含量高,则很难被加工为高纯石英;Giulio 在调查 Sierrade Comechigones (Argentina)地区伟晶岩是否具备高纯石英潜力时,发现在粗粒石英变质重结晶过程中出溶形成了高晶格杂质含量的细粒石英,虽然 SiO_2 含量很高,但由于细粒石英中晶格杂质较高,很难被加工为高纯石英[14]。在现有技术条件下,能被用于加工高纯石英的天然石英矿物应具备以下矿物学特征:石英晶粒化学成分纯净,晶格杂质少甚至是没有,嵌布粒度大,矿物包裹体和流体包裹体少,共伴生脉石矿物少。

2.2　典型高纯石英原料

石英虽然是地球上含量最高的矿物之一,但高纯石英原料只有在满足一系列特定化学和物理参数的地质条件下才能形成。目前仅有少数石英矿床适合加工为高纯石英,且处理工艺极其复杂[17]。

天然石英矿物根据成因类型可以分为岩浆型、变质型和水热生长型,表 4 列举了不同成因类型石英特点和典型应用实例[18]。国际上典型的高纯石英原料美国 Spruce Pine 地区花岗伟晶岩,是受阿乐汉尼绿片岩运动影响而形成的高纯石英矿床。在阿乐汉尼绿片岩运动的影响下,该地区地壳运动与其它地区具有显著不同的变形,导致石英动力学重结晶,石英颗粒晶体塑性变形,晶体内空隙杂质沿着新形成的颗粒界限集中,与变形运动相随的液体,有助于杂质的溶解和迁移,使杂质从重新结晶的石英颗粒中移出[19]。石英矿床形成时,温度和压力对石英质量有重要影响,特别是在石英形成后期,高温高压作用有利于石英晶粒内部杂质向晶界边缘或微细包裹体中迁移,且形成的石英中流体包裹体含量较少,可能具备加工为高纯石英的潜力[10]。岩浆型花岗伟晶岩石英是高温岩浆缓慢结晶而成,岩浆温度高冷却时间长,石英体系中杂质易析出,因而岩浆岩型花岗伟晶岩中的石英纯度极高,气液包裹体极少,可能会被加工为高纯石英[18]。

表 4　不同成因类型石英特点和典型应用实例[18]

Table 4　Characteristics of quartz of different genesis types and typical application examples

不同成因类型石英		特点	典型应用实例
岩浆型	花岗岩石英	形成温度(700 ℃ ~ 1 000 ℃),石英晶粒纯净,几乎没有气液包裹体	美国的 Processing & Classifying 公司利用英国北海岸 Foxdele 地区的花岗岩石英制备了 SiO_2 > 99.99%,过渡金属 < 5×10^{-6},气液包裹体(H_2O、CO_2)含量 89.25 ~ 162.8 mg/kg
变质型	高温变质岩型石英	形成温度(750 ~ 900 ℃),气液包裹体含量少	美国石英技术公司利用这种石英原料生产出高质量透明石英玻璃
	变质石英岩型石英	形成时间越老,经历热事件越多、越强烈,则石英越纯净、气液包裹体越少	元古代石英岩气液包裹体少,可考虑做石英玻璃原料
水热生长型	伟晶岩早期形成的石英	形成温度 600 ~ 700 ℃,粒度一般 2 ~ 6 mm,透明,单晶纯净,气液包裹体少	东海石英玻璃管厂原料
	伟晶岩中晚期形成的水晶	形成温度 500 ~ 600 ℃	早期高纯石英原料
	热液气成阶段脉石英	形成温度 400 ~ 500 ℃,透明 - 半透明,气液包裹体含量较少	东海石英玻璃管厂常用原料,石英玻璃产品质量不错
	热水溶液阶段脉石英	形成温度 50 ~ 400 ℃,白色 - 乳白色,含有大量微小气液包裹体	气液包裹体过多,生产的石英玻璃因气泡缺陷太多而不能用

伟晶岩、变质石英岩和脉石等都可能被加工为高纯石英,使用多种检测技术对石英原料进行矿物学研究是选择正确高纯石英原料的关键一步。关于高纯石英原料的研究应至少包括三个方面:(1)石英与脉石矿物嵌布特征,石英矿物中矿物包裹体含量是决定最终高纯石英中杂质元素总量的因素之一;(2)流体包裹体,即使杂质元素含量很低的石英也未必是高纯石英,当石英矿物中含有大量流体包裹体时,其 SiO_2 含量很难达到高纯石英技术要求;(3)晶格杂质,由于晶格杂质含量极低但极难除去,是制约高纯石英质量最关键性因素。

3 高纯石英加工技术

将石英矿加工为高纯石英就是尽可能分离出石英原料中各种杂质的过程。首先粉碎分级使石英矿物与脉石矿物单体解离并得到相应粒级的石英颗粒,之后再根据石英中杂质元素赋存状态选择有针对性的加工技术使独立矿物杂质、包裹体杂质和晶格杂质与石英有效分离。

3.1 粉碎—分级预处理技术

高纯石英加工过程中粉碎 - 分级预处理,一是使石英与脉石矿物有效单体解离和流体包裹体释放,二是为后续石英提纯加工提供合适粒度范围的原料。

石英粉碎过程既要考虑石英中脉石矿物有效单体解离,同时也要考虑降低对石英的二次污染。为了避免粉碎过程中铁杂质对石英二次污染,一般选用锆球、玛瑙等作为磨矿介质。热力粉碎作为石英粉碎中常用工艺,不仅降低了石英矿块的硬度和粉碎能耗,通过减少石英与研磨介质的接触时间也降低了石英被二次污染的可能;同时在石英表面产生了微裂隙,有利于石英化学提纯[20]。高压脉冲粉碎利用高压放电在石英块内产生的冲击波,使石英更容易沿容纳了杂质的晶体边界处破碎,有利于石英中的杂质暴露[21]。

分级是根据颗粒的比重、形状或大小的不同进行分选的过程。高纯石英不仅对纯度有苛刻的技术要求,同时对粒度分布也有严格的要求。分级还可以分离出部分细粒级矿泥杂质,由于石英比含铁矿物硬度高,在相同的粉碎条件下脉石矿物更容易被磨细,石英砂中 SiO_2 的品位随着石英砂粒度的变细而降低[22]。

3.2 石英中共伴生独立矿物分选技术

石英能与多种矿物共伴生,色选、擦洗、重选、磁选和浮选等方法是目前最有效从石英中分选出共伴生独立矿物的方法,如表 5 所示。

分选石英中矿物杂质最常用方法是磁选和浮选。多段强磁选不仅可以从石英中分选出已单体解离的强磁性和弱磁性矿物杂质,而且对石英中磁性矿物包裹体和连生体也有一定分选效果。云母、长石等硅酸盐矿物是石英中铝杂质的主要来源之一,由于其与石英物理、化学性质类似,常采用浮选法进行分离。为了有效降低石英中铝杂质含量,多次精选必不可少[24]。天然石英中矿物杂质种类、含量和赋存状态等非常复杂,需要根据石英原料的性质选择有针对性的选矿联合工艺,以提高石英与独立矿物杂质的分选效果。

表 5 石英中共伴生独立矿物分选技术[23-25]

Table 5 Separation technology of associated independent mineral and quartz

分选方法	原理	选别出的主要杂质	特点
色选	矿物光学特性	深色杂质矿物、乳白色石英等	粗粒级效果显著
擦洗	矿物颗粒间相互磨檫	石英颗粒表面黏附的细泥和氧化物薄膜等	机械擦洗、加药擦洗、超声波擦洗
重选	矿物密度	云母、锆石、金红石等	精矿损失较大
磁选	矿物磁性	赤铁矿、磁铁矿、电气石、云母等磁性矿物	多段强磁选
浮选	矿物表面性质	云母、长石、磷灰石等	反浮选、多次精选

通过预处理和物理分选后,石英中绝大部分独立矿物杂质已被分离,SiO_2 含量一般可以达到99.9% 左右,但并未达到高纯石英的技术要求。这主要是因为预处理和物理分选只对石英和独立矿物杂质分离具有显著效果,对降低石英中包裹体杂质和晶格杂质几乎没有作用。

3.3 包裹体杂质与石英分离技术

天然石英矿物几乎都含有矿物包裹体和流体包裹体,大量包裹体的存在不仅增加了高纯石英加工难度,也更是限制了高纯石英质量。

3.3.1 矿物包裹体混合酸溶解

石英中大量杂质元素是以矿物包裹体形式存在于石英细粒聚合体或石英晶体晶界处,通过物理分选很难有效降低这类矿物包裹体杂质含量。矿物包裹体混合酸溶解利用石英只能溶解在氢氟酸中,而其他矿物包裹体杂质能被酸溶解的特点,实现石英与杂质的分离,常用的酸有硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸等。硫酸对硫化矿、黄铁矿等溶解效果好,盐酸对方解石、白云石、方铅矿等溶解效果好,硝酸对黄铁矿、白铁矿、砷黄铁矿等溶解效果好,氢氟酸对硅酸盐矿物有较好溶解性。天然石英矿物中杂质种类多且存在形式复杂,使用混合酸溶解石英中矿物包裹体杂质对石英砂提纯效果最佳[26]。

石英中矿物包裹体杂质种类多、物理化学性质差异大,在混合酸溶解过程中存在复杂的热力学效应。钟乐乐[13]进行了石英中矿物杂质酸浸反应热力学计算研究,得到不同温度下石英中常见矿物杂质在含 HF 的混合酸中分解反应吉布斯自由能及平衡常数如表 6 所示。根据分解反应吉布斯自由能可以得出:石英中常见的矿物杂质在含 HF 的混合酸中均可以发生分解反应,溶解顺序由易到难依次为:锂辉石 > 白云母 > 钙长石 > 钠长石 > 钾长石 > 磁铁矿 > 黄铁矿 > 赤铁矿。但反应平衡常数在 1.0 ~ 1.5 之间,因此反应程度低、溶解过程缓慢。

矿物包裹体杂质有效暴露是被酸高效溶解的前提,如图 2(a)中矿物包裹体非常靠近石英颗粒边缘,但并未因热压浸出而除去。相变温度焙烧—快速冷却利用石英在相变温度的体积膨胀效应,促使石英颗粒内部产生贯穿性裂纹,增加了矿物包裹体杂质暴露的可能性。相变温度焙烧—快速冷却虽然可以使石英中杂质得到有效暴露,但同时也可能存在一些不利影响。洪璐[27]发现 1 450 ℃温度焙烧后的石英粉中存在玻璃化现象;Jörg B 等[28]指出高温下石英中金属杂质在 N_2 和 O_2 存在的情况下可能会生成难除去金属氮化物和金属氧化物,例如 900 ℃时 MnO_2 在空气或者氧气中会变成更稳定的 Mn_3O_4。

表 6　不同温度下石英中常见矿物杂质在含 HF 的混合酸中分解反应吉布斯自由能及平衡数[13]

Table 6　Decomposition reaction Gibbs free energy and equilibrium constant of common mineral impurities in quartz in HF – containing mixed acids at different temperatures

温度/℃		25	75	100	150	175	200	225
钾长石	ΔrGT	–403.2	–451.86	–474.98	–517.36	–536.08	–548.79	–583.72
	K	1.18	1.17	1.17	1.16	1.15	1.15	1.15
钠长石	ΔrGT	–409.22	–455.41	–477.36	–517.61	–535.37	–547.16	–581.23
	K	1.18	1.17	1.18	1.16	1.15	1.15	1.15
钙长石	ΔrGT	–539.45	–571.71	–586.77	–614.89	–628.75	–635.14	–660.45
	K	1.24	1.22	1.21	1.19	1.18	1.18	1.17
透辉石	ΔrGT	–676.42	–663.01	–637.67	–619.14	–595.78	–556.82	–556.92
	K	1.31	1.26	1.23	1.19	1.17	1.16	1.14
白云母	ΔrGT	–704.97	–768.97	–799.71	–858.27	–886.61	–905.49	–954.7
	K	1.33	1.3	1.29	1.28	1.27	1.26	1.26
锂辉石	ΔrGT	–1015.6	–1060.2	–1078.3	–1108.4	–1123	–1124.5	–1145.1
	K	1.51	1.44	1.42	1.37	1.35	1.33	1.32
赤铁矿	ΔrGT	–86.59	–80.44	–77.14	–72.39	–72.92	–68.75	–67.38
	K	1.04	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02
FeO	ΔrGT	–111.77	–110.56	–110.09	–103.65	–105.58	–105.2	–106.15
	K	1.05	1.04	1.04	1.03	1.03	1.03	1.03
磁铁矿	ΔrGT	–179.71	–172.36	–168.59	–164.2	–166.58	–161.95	–161.44
	K	1.08	1.06	1.06	1.05	1.05	1.04	1.04
黄铁矿	ΔrGT	–161.69	–187.38	–203.87	–241.16	–260.4	–285.45	–307.56
	K	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.08	1.08

长期以来,混合酸溶解矿物杂质被认为是高纯石英加工过程中最重要环节之一,在矿物杂质被溶解的同时也可能脱除石英中的晶格杂质。但混合酸溶解矿物杂质反应程度低、过程缓慢,不仅消耗了大量时间和酸溶液,同时也造成了严重的环境问题。因此研究选矿过程中独立矿物杂质、连生体矿物杂质和矿物包裹体杂质与石英有效分离技术,是今后高纯石英加工中必须重视的问题。

3.3.2　流体包裹体高温爆裂

石英在高温焙烧过程中,随着温度升高当流体包裹体内部压力大于石英对包裹体束缚压力时,流体包裹体发生突然爆裂内部杂质得以释放,再经后续酸清洗可以溶解流体包裹体内部杂质。绝大数流体包裹体达到均一温度后便可爆裂,但并不是所有的流体包裹体都可以高温爆裂[29]。

当流体密度较大(>0.32 g/cm^3),室温下液相充填度较大(气泡较小),包裹体均一为液相,当流体密度较小(<0.32 g/cm^3),室温下液相充填度较小(气泡较大),包裹体均一为气相。富液相包裹体的爆裂温度一般略高于均一温度,而富气相包裹体则能够保持更高温度而不发生爆裂[15]。刘斌等[30]通过建立数学模型计算了 C – O – H – S – NaCl 类流体包裹体体系的热力学参数,表 7 是他们计算出均一温度 – 100 ℃,新疆阿勒泰某变质岩中一种几乎纯 CH_4 包裹体分别均一为液相和气相时的等容式温度 – 压力关系;可以看出在相同温度下,流体包裹体均一为液相时压力总是远大于均一为气相时压力。

表 7　新疆阿勒泰某变质岩中 CH_4 包裹体均一为液相(l)和气相(g)时等容式温度 - 压力关系

Table 7　The isovolumetric temperature - pressure relationship of CH_4 inclusions in a metamorphic rock in Altay, Xinjiang, when they are homogeneous in liquid phase (l) and gas phase (g)

T/℃	p/bar		T/℃	p/bar		T/℃	p/bar	
	l	g		l	g		l	g
100	598.7157	75.150 25	600	2 920.631	193.4748	1 100	4 925.429	308.789
200	1 133.733	99.339 07	700	3 331.79	216.6576	1 200	5 316.184	331.7272
300	1 615.934	123.1865	800	3 736.461	239.7657	1 300	5 705.023	354.6408
400	2 067.767	146.781	900	4 136.263	262.8161	1 400	6 092.286	377.5339
500	2 500.559	170.1339	1 000	4 532.318	285.821	1 500	6 478.235	400.4097

流体包裹体内压与流体包裹体大小密切相关,对于石英中的绝大多数流体包裹体来说,5 ~ 10 μm 流体包裹体的爆裂内压一般小于 300 Mpa,而更小尺寸流体包裹体则所需要的爆裂内压高达 500 Mpa[29]。Bodnar R J 等[31]研究了一个大气压下石英中流体包裹体的爆裂行为,认为直径在 1 ~ 100 μm 的流体包裹体爆裂内压(P)与流体包裹体大小(D)之间存在如式(1)所示的反比关系。随着温度升高流体包裹体内压逐渐增大,因此大流体包裹体更容易在低温下爆裂,而对于一些十分细小的流体包裹体,甚至加热到很高温度时也不会爆裂。Campione M 等[32]将矿物中的流体包裹体假设为一个圆形空腔,使用连续弹性介质模型和非局部应力模型,通过计算得出:石英中的纯 H_2O 流体包裹体发生爆裂的临界直径为 1 μm。

$$P = 4.24D^{-0.423} \quad (1)$$

式中,P 为流体包裹体爆裂内压,单位 kbar;D 为流体包裹体直径,单位 μm。

除了流体包裹体的成分和大小外,位置和形状等都会影响流体包裹体的爆裂情况。对于相同大小的流体包裹体,位于石英颗粒表面的包裹体比颗粒内部包裹体更容易在低压下爆裂,石英中非规则形状包裹体爆裂内压低于规则形状的包裹体[38]。流体包裹体高温爆裂时其内压的增大主要是通过温度升高实现,适当的选择更高温度对流体包裹体的爆裂可能会产生更好的效果。高温真空焙烧时,石英内部流体包裹体受热膨胀内压剧增,同时由于炉内保持较高真空度,流体包裹体内外形成巨大的压力差,增加了流体包裹体爆裂的可能性[13]。

3.3.3　氯化脱气

氯化脱气是将石英加热到 1 000 ~ 1 500 ℃并通入 Cl_2、HCl 或混合气体的高温处理方法,不仅可以使金属杂质元素在高温下生成气态氯化盐挥发出来,更对石英中的流体包裹体有一定的脱除效果。氯化脱气是由于在高浓氯气作用下石英颗粒表面与内部会存在促使流体包裹体向外扩散的化学位梯度,进而脱除了石英中的气液包裹体和羟基[34]。茆令文等[35]对某脉石英在 1 250 ℃、Cl_2 气氛中进行了“氯化煅烧脱羟—脱气”试验,用[OH^-]表征的气体杂质含量由 35 ppm 降低到 20.5 ppm。美国 Unimin 公司在氯化脱气方面研究取得了巨大的成果,处于世界领先地位,国内也存在相关研究,但未见详细报道,对于氯化脱气技术的机理研究有待更进一步明确。

3.3　晶格杂质脱除技术

在完全纯净的石英晶体中只含有 Si - O 键,但由于类质同象替代现象的存在,天然石英中引入了大量的金属 - 氧(Me - O)键,是天然石英矿物中杂质的主要来源之一。

在酸浸提纯石英过程中,Terry B 等认为石英晶格中的 Me - O 键键能和性质决定了金属杂质元素的分离难易程度,硅酸盐矿物内部中常见的 Me - O 键键能如表 8 所示。Me(Li^+、Na^+、K^+) - O 键能最小,最容易破坏,但由于碱金属离子在石英中起平衡电荷作用,并不能被有效脱除;Me(Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}等) - O 键能次之,是石英中较容易脱除的晶格杂质元素;Me(Al^{3+}、Ti^{4+}) - O 键能较大,Al、Ti 取代石英晶格中的 Si 形成新的[AlO_4]、[TiO_4],是石英中最难脱除的晶格杂质元素[13]。

石英在自然界存在多种不同晶型。石英在发生晶型转变过程中,石英晶体结构也会发生变化,存在于晶格内部的杂质可能会迁移扩散至石英颗粒表面,

表 8　硅酸盐矿物中常见金属 - 氧(Me - O)键键能[13]

Table 8　Bond energy of Me - O bonds in silicates

Me	Si^{4+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Ti^{4+}
键能 KJ/mol	10 312 ~ 13 146	3 745	3 598	3 510	3 816	3 469	12 058
Me	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Li^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}
键能 KJ/mol	7 201 ~ 7 858	3 037	3 845	1 469	1 347	1 251	3 213

增加了被脱除的可能性。1 500 ℃高温时,石英向方石英相转化,会发生键的断裂和重组,c 轴长度由 5.404 Å(α - 石英)增加为 6.971 Å(方石英),石英晶格发生膨胀,有利于金属杂质元素向石英表面迁移扩散。相比于真空气氛焙烧,氮气气氛焙烧时石英向方石英转化率更大,石英晶格杂质元素迁移扩散效率可能更高[36]。

氯化焙烧是在低于石英熔点温度下,石英中的杂质组分与氯化剂作用转变为氯化物而挥发出来,石英在高温氯化焙烧过程中存在晶型转变,使得石英晶格中的金属离子可能会迁移扩散到石英表面,与 HCl、NH_4Cl 和 Cl_2 等发生化学反应变成易挥发组分而实现与石英的分离,同时也阻止了杂质元素在冷却过程再迁移扩散至石英晶格中[37]。Kenneth B L 等[38]指出石英晶格中碱金属杂质在 HCl 气氛中焙烧时会发生如式(2)所示的化学反应。

$$Na^+, K^+, Li^+\,quartz + HCl(g) \xrightarrow{800\ ℃ - 1600\ ℃} H^+\,quartz + NaCl, KCl, LiCl \quad (2)$$

4　我国高纯石英的发展建议

我国以天然石英为原料加工高纯石英虽然起步较晚,但却也取得了一定成绩。据悉江苏鑫亿鼎石英科技股份有限公司和江苏瀚华硅公司均已能制备出 SiO_2 含量大于 99.999% 的高纯石英。然而 2017 年我国石英进口量 27.8 万 t,进口金额12 108.781万美元,石英出口量 80.1 万 t,出口金额 6 237.027 万美元,我国的石英现状仍是处于“低价卖出、高价买进”状态。目前,国产高纯石英量是远不能满足高新技术应用领域对其的需求[39-41]。随着高纯石英在半导体、太阳能光伏和光纤等高新技术应用领域的需求量不断增加,掌握高纯石英加工技术愈发重要。借鉴国外高纯石英加工经验,我国高纯石英加工需要进行以下研究:

(1)寻找合适的大型优质石英矿床。石英原料决定了高纯石英质量,选择合适的石英原料是成功加工出高纯石英的关键。目前我国尚未发现可以用于加工高纯石英的大型优质石英矿床,伟晶岩中虽然含有大量的杂质矿物,但其所含石英的晶体化学成分纯净且晶粒粗大,形成温度高几乎无气液包裹体;400 ~ 500 ℃条件下形成脉石英化学成分纯净,透明度高气液包裹体少;可能具备被加工为高纯石英的潜力,值得重视。

(2)高纯石英原料工艺矿物学研究。高纯石英是一种几乎不含杂质的极纯净产品,因此天然石英中杂质元素赋存状态、石英嵌布特征、包裹体数量大小位置、晶格杂质等所决定的杂质可选性是判断高纯石英原料的重要标准。通过工艺矿物学研究,明确石英原料中杂质的种类、含量及可选性是选择合适的高纯原料和制定有针对性杂质分离方案的重要支撑。

(3)高纯石英加工技术与设备的研究。天然石英矿物必须通过一系列复杂的物理和化学提纯过程才能被加工成高纯石英。在物理选矿过程中,探究新技术、新药剂等尽可能使连生体杂质、包裹体杂质与石英高效分离,矿物包裹体杂质混合酸溶解机制和高温下晶格杂质迁移扩散规律等需要进行更加深入研究。而在这些加工过程中均离不开设备的支持。而高纯石英的加工过程更是不同于一般的矿物加工过程,其对加工设备有苛刻的技术要求,研发安全、环保、节能、高效的设备是决定高纯石英生产能否实现规模化、产业化的关键条件。

5　结 语

在可预见的未来,高新技术行业不仅对高纯石英的需求量将逐渐增加,而且对高纯石英的质量要求将更加严苛。选择合适石英原料是成功加工出高纯石英最为关键的一步,对石英原料进行工艺矿物学研究,确定天然石英矿物中杂质元素赋存状态,对选择合适的高纯石英原料和确定有针对性的石英除杂提纯方案极其关键。

目前利用天然石英矿物加工高纯石英技术已经逐渐成熟。预处理主要是使天然石英中的杂质充分解离和暴露,物理选矿分离石英与共伴生独立矿物杂质效果显著。包裹体杂质和晶格杂质决定了石英矿提纯加工的极限,虽然关于这两种杂质脱除技术研究已久,但效果不佳,是以后高纯石英加工研究的重点。

高纯石英作为高新技术应用领域的关键性原材料,我国必须掌握其加工技术。借鉴国外高纯石英制备经验,我国需要进行合适的大型优质石英矿床的勘探、高纯石英原料的工艺矿物学和高纯石英加工技术与设备等方面的研究。

参考文献:

[1] 郭文达,韩跃新,朱一民,等. 高纯石英砂资源及加工技术分析[J].

金属矿山,2019(2):22 – 28.

[2] Zhang Q D, Li X L, Song Y S, et al. Experimental research on preparation technics of high – purity quartz material [J]. Key Engineering Materials, 2017,748: 17 – 21.

[3] 黄琳,孙艳,郭唯明,等. 当前新材料及所需战略性矿产概述[J]. 中国矿业,2018,27(8):1 – 8.

[4] Platias S, Vatalis K I, Charalabidis G. Innovation processing techniques for the production of acritical raw material the high purity quartz[J]. Procedia Economics and Finance. 2013, 5: 597 – 604.

[5] Müller A, Ihlen P M, Wanvik J E, et al. High – purity quartz mineralization in kyanite quartzite, Norway [J]. Mineralium Deposita, 2007, 42:523 – 535

[6] 张晔,陈培荣. 美国 Spruce Pine 与新疆阿尔泰地区高纯石英伟晶岩的对比研究[J]. 高校地质学报,2010,16(4):426 – 435.

[7] 粉体技术网. 高纯石英砂入选《重点新材料首批次应用示范指导目录 2018 版》[EB/OL]. (2018 – 9 – 28)[2019 – 5 – 23]. http://www.sohu.com/a/256768406_734022.

[8] 张佩聪,刘岫峰,李峻峰,等. 高纯石英矿物资源工程研究[J]. 矿物岩石,2012,32(2):38 – 44.

[9] 粉体技术网. 美国尤尼明公司 IOTA 高纯石英砂技术指标介绍[EB/OL]. (2015 – 11 – 17)[2019 – 5 – 23]. http://www.cnpowdertech.com/2015/jsjzt_1117/15476.

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

[11] 中国粉体技术网. 解析:为什么美国尤尼明能够做出高纯石英砂[EB/OL]. (2018 – 3 – 15)[2019 – 6 – 12]. http://www.cnpowdertech.com/2018/jsjzt_0315/24824.html.

[12] 中国粉体技术网. 如何判定你的石英矿是否可用作高纯石英原料[EB/OL]. (2017 – 6 – 12)[2019 – 6 – 12]. https://www.sohu.com/a/148161602_734022.html.

[13] 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.

[14] Götze J. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics [M]. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2012.

[15] 刘泰荣. 酸浸辅助微波场去除石英砂中气液包裹体的研究[D]. 株洲:湖南工业大学,2015.

[16] 蓝廷广,胡瑞忠,范宏瑞,等. 流体包裹体及石英 LA – ICP – MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用[J]. 岩石学报,2017,33(10):3239 – 3262.

[17] Vatalis K I, Charalampides G, Platias S, et al. Market of high purity quartz innovative applications [J]. Procedia Economics and Finance. 2015,24: 734 – 742.

[18] 孙亚东,严奉林. 不同成因类型石英与石英玻璃气泡缺陷间关系探讨[J]. 地质学刊,2005,29(4):204 – 206.

[19] 杨军. 美国尤尼明高纯度石英砂[C]//全国高新技术用石英制品及相关材料技术研讨会,2003:77 – 84.

[20] 于福家,徐昌,陈晓龙,等. 热力粉碎石英的粉磨特性[J]. 中国粉体技术,2016,22(6):35 – 38.

[21] Martello E D, Bernardis S, Larsen R B, et al. Electrical fragmentation as a novel route for the refinement of quartz raw materials for trace mineral impurities [J]. Powder Technology, 2012, 224:209 – 216.

[22] 周亢. 提高石英浮选提纯效果的研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.

[23] 郑翠红,孙颜刚,杨文雁,等. 石英砂提纯方法研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2008(5):16 – 18.

[24] 岳丽琴. 高纯石英制备技术评述[J]. 矿产综合利用,2014(1):16 – 19.

[25] 范培强,谢贤,宋强,等. 国内高纯石英砂选矿与深加工研究现状[J]. 矿冶,2018, 27(3):22 – 26.

[26] 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(1):38 – 46,10.

[27] 洪璐. 石英原料中杂质的高温去除方法研究[D]. 苏州:苏州大学,2006.

[28] Jörg B, Joachim N. Method for purifying SiO_2 – particles:U. S. Patent 6746655B1[P]. 2004 – 06 – 08.

[29] 赵动. 去除微小气液包裹体制备高纯石英砂的研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.

[30] 刘斌. 流体包裹体热力学参数计算软件及算例[M]. 北京:地质出版社,2000.

[31] Bodnar R J, Binns P R, Hall D L. Synthetic fluid inclusions – VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure [J]. Journal of Metamorphic Geology, 2010, 7(2): 229 – 242.

[32] Campione M, Malaspina N, Frezzotti M L. Threshold – size for fluid inclusion decrepitation [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2015,120(11):7396 – 7402.

[33] 李清海,翟玉春,田彦文,等. 热爆裂法去除 SiO_2 微粉中的杂质[J]. 有色金属,2005,57(3):41 – 43.

[34] 张士轩. 去除硅石中气液包裹体的研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版),2002,23(3):13 – 15.

[35] 茆令文,谷翠红,吴建新,等. 脉石英替代水晶生产高纯石英砂试验研究[J]. 建材世界,2010,31(1):1 – 4.

[36] 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.

[37] Minoru K, Yoshiyuki T. Method for purification of silica particles, purifier, and purified silica particles:U. S. 8506890B2[P]. 2013 – 8 – 13.

[38] Kenneth B L, Robert D J, Asheville, N C. Purified quartz and process for purifying quartz:U. S. 5037625[P]. 1991 – 8 – 6.

[39] 中国粉体技术网.《电子级石英砂国产化制备技术》获国家科技进步奖二等奖名![EB/OL]. (2018 – 3 – 26)[2019 – 5 – 13]. http://www.cnpowdertech.com/2018/jsjzt_0326/24909.html.

[40] 中国日报网. 江苏瀚华硅领跑国内高纯石英砂行业[EB/OL]. (2018 – 9 – 10) [2019 – 5 – 13]. https://baijiahao.baidu.com/s?id=1611199490721098998&wfr=spider&for=pc.

[41] 贤集网. 我国高纯石英加工技术与国外的差距[EB/OL]. (2018 – 2 – 26) [2019 – 5 – 13]. https://www.xianjichina.com/news/details_63989.html.

Mineralogical Characteristics and Progress in Processing Technology of Raw Materials of High Purity Quartz

MA Chao[1,2], FENG Ansheng[1,2], LIU Changmiao[1,2], SHAO Weihua[1,2], ZHAO Ping[1,2]

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, Henan, China;
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, Henan, China

Abstract: Using natural quartz minerals as raw materials has been the main way to obtain high – purity quartz, which is widely used in high – tech fields as an important non – metallic mineral material. The occurrence state of impurity elements in natural quartz minerals is an important reference for choosing the right high purity quartz raw materials and formulating the best quartz purification scheme. Based on the analyzing of the beneficiability of different impurity, it is concluded that mineral inclusion, fluid inclusion and lattice impurity content jointly determine the final quality of quartz ore after purification and processing. The processing of high – purity quartz is to separate all kinds of impurities from quartz as completely as possible. By analyzing the separation of associated independent minerals, inclusion impurities and lattice impurities in quartz for processing high – purity quartz, it is considered that the physical separation of independent mineral impurities, conjoined mineral impurities and inclusion impurities must be paid more attention in the future. Meanwhile, it is pointed out that the technology and mechanism of explosion of fluid inclusions, chlorination degassing and removal of lattice impurity need to be further studied. On this basis, suggestions on the development of high purity quartz in China are put forward.

Key words: high – purity quartz; raw material; characteristic; processing technology; suggestion

引用格式:马超,冯安生,刘长淼,邵伟华,赵平. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6):48 – 57
Ma C, Feng AS, Liu CM, Shao WH and Zhao P. Mineralogical characteristics and progress in processing technology of raw materials of high purity quartz [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6):48 – 57.

官方网站:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　**E – mail**:kcbh@chinajournal.net.cn