

高纯石英中杂质特征及深度化学提纯技术研究进展

张海啟^{1,2,3}, 马亚梦^{1,2,3}, 谭秀民^{1,2,3}, 武志超^{1,2,3}

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;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006

中图分类号: TD91; TD973+.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0159-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.031

摘要 随着战略性新兴产业的快速发展,高纯石英成为诸多尖端领域的关键性基础原料之一。高纯石英的战略地位日益凸显,而我国高端高纯石英砂对外依存度仍居高不下,加快推进我国高纯石英砂制备关键技术的发展迫在眉睫。在概述国内外高纯石英资源的基础上,从杂质的存在形式和杂质对产品质量的影响两个方面分析了高纯石英中的杂质特征,并系统总结了高纯石英深度提纯酸处理法和热处理法两个关键技术进展情况,提出现阶段我国高纯石英提纯存在的问题及建议,以期为我国高纯石英提纯技术的发展提供参考。

关键词 高纯石英;提纯;杂质元素;化学浸出;氯化焙烧

高纯石英独特的分子结构、晶体形状和晶格特征,使其具有热膨胀系数小、高度绝缘、光学特性优异、耐高温、耐腐蚀等独特的物理化学特性。随着战略性新兴产业的快速发展,高纯石英成为电子信息产业、智能制造装备产业、太阳能产业、高效节能产业等诸多尖端领域的关键性基础原料之一^[1-4]。

长期以来我国高纯石英高端产品被美国、德国等垄断,致使高纯石英制品产业链上下游多个环节存在国产化率较低的问题,在高端高纯石英领域,形势则更为严峻。由于国外对高纯石英生产技术的封锁,加快推进我国高纯石英砂制备关键技术的自主化和国产化迫在眉睫。高纯石英砂的提纯制备受原料性质影响很大,杂质特征是影响高纯石英提纯的关键因素,本文概述了国内外高纯石英资源现状,在剖析高纯石英的杂质特征的基础上,对高纯石英深度提纯关键技术进行了分析研究,以期对我国高纯石英提纯技术发展提供指导性建议。

1 高纯石英原料

1.1 资源概况

石英原料的矿石类型非常广泛,按石英矿床的工艺类型可分为天然水晶、石英砂岩、石英岩、脉石英、粉石英、天然石英砂和花岗岩石英^[5]。虽然矿石类型多样且资源丰富,但高纯石英原料矿床极为稀缺,其成矿温度和压力等是影响其最终产品质量的决定性因素。大部分高纯石英原料矿床产于太古宙-元古宙黑云母片麻岩、花岗片麻岩、片岩等古老变质岩系中,受古生代-中生代花岗岩岩浆活动控制^[6]。岩浆型花岗伟晶岩石英由高温岩浆缓慢结晶而成,石英体系中杂质易析出,因而气液包裹体极少,石英纯度极高^[7]。

全球高纯石英原料矿床主要为美国的斯普鲁斯派恩^[8]和博维尔矿床,挪威的德拉格和内索登矿床^[9],澳大利亚的白泉、石英山、糖袋山、灯塔和克雷西克矿床,

收稿日期: 2022-07-20

基金项目: 中国地质调查项目 (DD20221698)

作者简介: 张海啟 (1967—), 男, 山东费县人, 博士, 正高级工程师, 主要从事基础地质调查和矿产资源综合利用研究。E-mail: zhaiqi@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 马亚梦 (1986—), 女, 河南郑州人, 硕士, 主要研究方向为矿产资源综合利用。E-mail: 452836361@qq.com。

俄罗斯的克什特姆和萨兰保尔矿床、加拿大的约翰比兹矿床、毛里塔尼亚的查米和乌姆阿奎尼纳矿床等^[6]。其中美国的斯普鲁斯派恩矿的高纯石英原料资源规模最大,超过 1 000 万 t,是全世界唯一一座受到阿乐汉尼绿片岩运动产生的石英矿床,该矿在相当长时间内是高纯石英的唯一来源地,供给了全球 90% 以上的需求量,这也是美国 Unimin 公司垄断高纯石英市场的重要原因。

从原矿方面来看,虽然我国石英资源丰富,但是大多只能作为大宗硅质原料来使用,用于生产高纯石英的原料匮乏。国内高纯石英资源的找矿方向主要侧重于脉石英,江苏东海、湖北蕲春、安徽太湖等地优质热液石英可能具有成为高纯石英原料的潜力^[9],但是由于我国对于高纯石英用脉石英原矿勘探没有详细的标准,且脉石英多呈脉状、鸡窝状分布,矿床规模小,矿石品质不稳定,这些脉石英矿床中可能只有很少一部分能生产出适用于半导体工业和芯片制造行业的高纯石英砂,难以满足高纯石英高端产品大规模生产的需要,亟待寻找矿体规模大、矿石品质稳定的新类型资源。

高纯石英原料需经过一系列的提纯工艺最终获得符合应用领域目标要求的高纯石英砂产品,而高纯石英所含的杂质特征是影响高纯石英提纯的关键因素。不同矿物类型中杂质的赋存特征及含量不同,其采用的提纯工艺也不同,因此,应在高纯石英杂质特征分析的基础上研究高纯石英提纯的工艺技术。

1.2 高纯石英杂质特征

1.2.1 杂质的存在形式

石英中主要的杂质元素有 Al、Fe、Ca、Mg、Li、Na、K、Ti、B、H,杂质元素主要的赋存状态和存在形式如表 1 所示^[10-12]。

表 1 石英杂质元素的赋存状态和存在形式

Table 1 Occurrence state and existent form of impurity elements in quartz

元素	赋存状态及存在形式	元素	赋存状态及存在形式
Al	黏土类矿物;类质同象	Li	电荷补偿杂质;包裹体
Fe	赤、黄铁矿等独立矿物;类质同象;亚微米包裹体	Na	钠长石、云母等独立矿物;电荷补偿杂质;包裹体
Ca	方解石、萤石等独立矿物;包裹体	Ti	金红石;类质同象
Mg	白云石、云母等独立矿物;包裹体	B	类质同象
K	钾长石、黏土矿等独立矿物;电荷补偿杂质;包裹体	H	电荷补偿杂质;包裹体中的水、有机质

石英中杂质的赋存状态可分为三类:脉石矿物类杂质、气液包裹体类杂质、类质同象类杂质。脉石矿物类杂质是与石英出现在同一空间上的矿物,不同地质条件下伴生矿物不尽相同,与之伴生的矿物有长石、云母、金红石、方解石、萤石以及磁铁矿和赤铁矿等含铁类矿物;包裹体和类质同象类杂质都是在石英成矿过程中由于地质作用产生的杂质,包裹体是包裹在石英矿内部的某些固体矿物或气液杂质,类质同象类杂质是其他金属或非金属离子取代石英晶格中的某些位点形成的杂质。其中气液包裹体和晶格内部类质同象杂质是制约高纯石英产品制备的关键性因素。

(1) 气液包裹体杂质

石英矿中普遍含有气液包裹体,伴随着石英晶体生长机制和周围介质浓度发生变化,微量的固、液、气三相与石英晶面的生长作用力相互影响,差异性变化将 H₂、O₂、N₂、CO、CO₂ 等捕获包裹在石英晶体中形成包裹体。由于晶体生长的环境及形成机理不同,石英中气液包裹体在数量、分布和成分组成上也会存在较大差异。包裹体分为原生、假次生、次生三种不同类型^[13],原生包裹体是伴随着石英晶体的生长而形成的,存在于石英晶体的结晶面,因此最难脱除;假次生包裹体是石英晶体生长过程中受应力作用产生裂纹,生长晶体的流体介质自然地进入其中,并被继续生长的主矿物晶体圈闭而形成的包裹体;次生包裹体是石英晶体结晶后形成,主要分布在石英颗粒的裂缝中,因此相对较容易脱除^[14]。气液包裹体(特别是微小尺寸气液包裹体)的脱除是制备高端高纯石英玻璃原料的关键与难点。

气液包裹体的存在一方面是微量杂质的主要来源,一方面也改变石英原料的熔融性,是石英玻璃产生气泡的主要原因。这是因为石英内部的气液包裹体脱除后,会形成蚀坑,环境中的空气会再次充填蚀坑,导致气液包裹体无论是否脱除,石英中均含有一定量的 H₂O,在高温熔制石英玻璃的过程中 H₂O 能与 SiO₂ 熔体发生反应,使得羟基含量增高从而形成了气泡^[15]。因此,应在高纯石英原料的评价阶段,开展系统的流体包裹体分布规律研究,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。

(2) 类质同象类杂质

石英晶格是由 Si - O 键构成的,但由于各种杂质矿物的存在,使石英晶体内部形成大量的 Me - O 键。Al、Fe、Mg 等可以存在于硅氧四面体的阳离子位置形成 Al - O、Fe - O、Mg - O; Al、Fe、Mg、Li 等可以存在于

铝氧八面体的阳离子位置形成 Al - O、Fe - O、Mg - O、Li - O、Na、K 等则多以配位形式形成 Na - O、K - O^[16-20]。石英在湿法浸出提纯过程中,其杂质矿物、晶格内部杂质的去除反应是由 Me - O 键的键能及性质所决定,Si - O 和常见的 Me - O 键键能如表 2 所示,Me - O 键键能越小,反应所需的活化能就越小,反应更容易进行,杂质更容易去除^[21-22]。

表 2 硅氧键 Si - O 和常见 Me - O 键键能^[23]/(kJ · mol⁻¹)

Table 2 Siloxane bond energy and common Me - O bond energy

化学元素	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺
键能	10 312 ~ 13 146	12 058	3 845	3 816	3 745	3 598	3 510
化学元素	Al ³⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
键能	7 201 ~ 7 858	3 469	3 213	3 037	1 469	1 347	1 251

由表 2 可知,Ti - O 键键能是所有 Me - O 键键能中最高的,几乎与 Si - O 键键能相等,基本不能通过化学浸出去除;其次是 Al - O 键,其高键能导致其难以被无机酸破坏。因此 Ti 和 Al 是石英中最难脱除的杂质元素。Li - O、Na - O、K - O 键虽然键能最小,但 Li⁺、Na⁺、K⁺ 往往以填隙原子的形式存在于石英晶格中电荷不平衡缺陷处,其离子并不能轻易地从石英晶格分离去除。Fe³⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺ 等的 Me - O 键能居中,是石英中较容易脱除的杂质元素。

表 3 杂质元素对产品质量的影响

Table 3 Effect of impurity elements on product quality

杂质元素	对产品质量的影响
碱金属元素 Li、K、Na	降低石英玻璃的使用温度和机械强度,在高温下对石英玻璃的析晶起催化作用,导致石英玻璃出现失透、高温变形等现象。降低碱金属元素的含量有利于提高高纯石英坩埚的软化点,增强石英坩埚的抗变形性,提高单晶的成品率。IOTA 标准砂要求碱金属元素总和低于 2.4×10^{-6} ,用于工艺管、硅片处理、石英块、提单晶硅用的半导体坩埚所需高纯石英要求其总和 $< 1.4 \times 10^{-6}$,CZ 型坩埚要求其总和 $< 0.5 \times 10^{-6}$,而用于 12 英寸或更大尺寸硅片所需超高纯石英要求其总和 $< 0.08 \times 10^{-6}$
过渡金属元素 Cr、Cu、Fe	使石英玻璃产生色斑或引起石英玻璃的高温变色,影响光透过率,降低仪器的可靠性和稳定性能,在光纤应用中,会引起微观不均匀,增加光纤损耗,甚至导致信号失真,但在半导体应用中,产品中微小含量的过渡金属元素可以促进结晶生长
Al 和 P	进入石英晶格,会产生较强的化学键,影响石英制品的导电性,同时,增强了石英玻璃的析晶作用,降低了使用寿命。少量的 Al 不会影响到高纯石英产品的质量,IOTA 标准砂要求 Al 元素含量 $(12 \sim 18) \times 10^{-6}$,但光纤纤维中微量的 Al 便会降低石英玻璃的光传导。P 元素的存在会严重影响单晶硅的控制,故高纯石英坩埚对 P 要求高,要求 P 元素含量 $< 0.04 \times 10^{-6}$

1.2.2 杂质元素对产品质量的影响

杂质元素对高纯石英产品的质量影响很大,碱金属、过渡金属、Al 及 P 等元素含量是高纯石英原料的关键指标^[24]。杂质元素的含量要求根据制备的石英玻璃用途不同而不同,但总的趋势是越低越好。

2 高纯石英深度提纯技术进展

不同石英原料的矿石性质差异较大,提纯潜力受矿石的化学成分、嵌布粒度特征、脉石矿物、包裹体和晶格杂质等性质的影响^[25]。高纯石英产品的加工过程具有原矿性质影响大、产品要求纯度高和易受污染的特点。高纯石英的提纯方法主要分为物理法和化学法。不同的共伴生矿物采用不同的分选技术,物理法提纯主要有色选、擦洗、重选、磁选和浮选等工艺^[26],可以去除几乎所有以单体存在的矿物杂质,除杂后杂质元素的含量处于较低水平。此时,气液包裹体和晶格内部类质同象杂质是主要的杂质来源,而这些杂质是制约高纯石英产品制备的关键性因素。物理法提纯无法去除这些杂质,需要进行化学法深度提纯。化学深度提纯主要包括酸(碱、盐)处理法和热处理法,酸(碱、盐)处理主要去除以包裹体形式存在石英砂颗粒表面或镶嵌于颗粒中的杂质,热处理法主要是利用高温去除包裹体或晶格中类质同象类杂质。相对于物理提纯方法而言,化学提纯操作复杂、成本较高,但在制备高纯石英时,化学处理是最有效的,也是必不可少的。

2.1 酸处理法

在经历初步物理提纯后,大部分杂质矿物已被去除,但还有少量杂质矿物处在晶界、微裂隙及晶体内,酸(碱、盐)处理法主要是为了去除这部分杂质。其中酸浸法应用最为广泛,常采用氢氟酸、硫酸、盐酸和硝酸这几种酸的混合溶液对石英砂进行提纯。氢氟酸对石英、长石、云母等都具有明显的溶蚀作用,且结构缺陷越多,溶蚀速度越快^[27],白云母、长石等铝硅酸盐的晶体结构必须结合氢氟酸才可有效破坏。浓硫酸具有强氧化性,热的浓硫酸可以与大多数金属反应,将大部分硫化矿物转变成相应高价金属硫酸盐,其具有较高的沸点,常压下可采用较高的浸出温度。盐酸具有良好的金属溶解能力,且对铁等离子具有良好的络合性^[28]。硝酸具有强氧化性,能够有效地将金属元素氧化生成可溶性盐,但是其单独浸出效果不好,一般与盐酸混合制备强腐蚀性王水进行浸出。草酸是酸浸常用

的有机酸,可与溶出的金属离子形成较稳定的络合物,从而使其从石英表面脱离^[29]。

2.1.1 有氟浸出

大量试验表明,高纯石英除杂采用单一酸浸效果不佳,而采用混合酸浸则可利用不同酸产生的协同效应,有效地去除杂质。现如今,以氢氟酸为主浸剂的混合酸浸的应用最为广泛,这方面相关研究较多。田金星^[30]将石英精矿经过两段酸浸处理,混合酸 $n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 0.3$,混合酸 II 为 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF ($< 10\%$) 的混酸,最终得到的 SiO_2 含量大于 99.99%。张研研^[31]将煅烧水淬后的花岗伟晶岩长石英尾矿利用 $n(\text{HF}) : n(\text{HCl}) = 1 : 9$ 的混合酸处理,得到最终产品 SiO_2 含量 99.9928%。钟乐乐^[12]将真空焙烧后的某脉石英矿进行还原体系的热压混合酸浸,酸浸条件为 HF 1.2 mol/L、 HCl 3 mol/L、 HNO_3 1 mol/L,最终得到石英砂 SiO_2 含量达到 99.996%。夏章杰^[32]利用 H_2SO_4 和 HF 进行混合酸浸, H_2SO_4 浓度为 3 mol/L、 HF 浓度为 0.5 mol/L,最终测得 Fe、K、Al 的浸出率分别为 97.31%、94.87%、86.47%。雷绍民等人^[33-34]研究表明, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{HF}$ 混合酸对 Fe 的去除效果较 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{HF}$ 混合酸的效果好,且能有效避免硫对石英精矿的污染。

2.1.2 无氟浸出

随着国家对环境保护的日益重视,高纯石英混合酸浸中的无氟无硝工艺在今后工业实践中尤为重要。夏章杰^[35]利用热压浸出处理石英,在 260 °C、 H_3PO_4 浓度 0.6 mol/L 条件下浸出 4 h,杂质去除率达到 85.26%,Al 去除率达到 87%,再经过 1 000 °C 加入 NaCO_3 焙烧,最终 Al 含量 25.22×10^{-6} , SiO_2 含量达到 99.995%。林敏^[36]在 HCl 和 H_2SO_4 体系中通过添加铵盐辅助催化浸出,热压浸出过程中, $\text{HCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系在最佳条件下,杂质去除率 85.2%,Al 去除率 88.2%; $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系在最佳条件下,杂质去除率 84.0%,Al 去除率 87.5%。现阶段,工业上还使用以 HF 为主的酸浸工艺,无氟无硝工艺还仅在实验室研究阶段,但已经取得了一定的成效,为今后环境友好型生产工艺的实施奠定了基础。

2.2 热处理法

2.2.1 高温爆裂法

直接高温爆裂法是利用高温焙烧^[37-38]、微波加

热^[39-40]等使石英晶体表面创造晶体缺陷和高能区,并使气液包裹体气化膨胀,再利用水淬使膨胀的气液包裹体瞬时爆裂。石英晶体中的矿物包裹体与石英晶体界面间,由于界面硅氧键 $\text{Si}-\text{O}$ 和金属氧键 $\text{Me}-\text{O}$ 的热学性质差异,加温时会在界面产生应力集中,金属氧键 $\text{M}-\text{O}$ 易于断裂以及表面水蒸发,在界面形成收缩性裂隙,石英晶体表面的裂隙即晶体缺陷是能量过剩区域,具有化学活性高的特征,为提高化学浸出效率创造了先机。同时,经高温焙烧过程,能除掉某些挥发性杂质以及精矿中残留的浮选剂。

在常压条件下,升温至 573 °C 附近,石英 $\text{Si}-\text{O}$ 键键角会发生位移型转变, α -石英迅速转变为 β -石英;继续升温至 870 °C, β -石英会逐步转变为 β -鳞石英,该转变晶格结构变化更大。石英经过这两个晶型转化点时,经高温焙烧—急速水淬,会产生大量的裂纹,现阶段,大多数试验研究结果是利用石英第二个晶型转变温度,将焙烧温度定为 900 °C,但忽略了不同高纯石英原料的差异性,缺乏针对不同高纯石英原料焙烧温度及焙烧工艺顺序的科学界定。因此,需开展相应的理论和机理研究,从根本上揭示高纯石英焙烧与杂质去除的内在联系。

2.2.2 氯化焙烧法

氯化焙烧是去除石英晶格杂质、碱金属等间隙原子类杂质最主要的方法,氯化焙烧是在一定温度和氛围条件下,将杂质组分子离子转化为低沸点的氯化物,进而将杂质组分分离的过程。常用的氯化剂有氯气、氯化氢、氯化铵、氯化钠和氯化钙等,氯化焙烧按产物形态可分为高温焙烧(氯化挥发法)、中温焙烧(氯化焙烧—浸出法)、氯化—离析^[41]。不同的氯化剂和焙烧温度与晶格杂质作用的方式和效果存在较大差异。现阶段,美国 Unimin 公司是唯一一个在高纯石英提纯中实现了氯化焙烧工业应用的企业。针对 Al、Ti、Fe、Ca、Mg、K、Na、Li 等 8 种常见的高纯石英杂质,氯化焙烧对碱金属 K、Na 的去除率最好,1 200 °C 时 K、Na 可降至最低^[42];氯化焙烧对 Fe、Li 有一定的去除作用,其他杂质 Al、Ti、Ca、Mg 未见明显的去除效果,这是由 $\Delta\text{GMeCl}_2^\ominus$ 和 $\Delta\text{GMeO}^\ominus$ 之差决定的,Al、Ti、Ca、Mg 等元素虽与氯化合的能力很强,但是它们与氧结合的能力更强,且 $\Delta\text{GMeCl}_2^\ominus$ 和 $\Delta\text{GMeO}^\ominus$ 之差负值很大,在标准状态下不能够被氯气所氯化。例如 TiO_2 转变为 TiCl_4 需要添加活性炭作为催化剂,否则反应很难进行。

3 我国高纯石英存在的问题及建议

矿物原料方面,虽然我国石英资源丰富,但是可用

于制备高纯石英砂的探明资源匮乏,现阶段难以满足高端产品大规模生产的需要,亟待寻找矿体规模大、矿石品质稳定的新类型资源。对于高纯石英这种纯度要求极高的战略性非金属矿物原料缺乏相关评价标准,未明确什么样的石英矿资源适合制备高纯石英,导致在找矿阶段存在一定的盲目性,建议尽快开展高纯石英原料评价体系课题研究,并制定相关标准用于指导找矿行动。

提纯技术方面,已工业应用的有氟浮选和有氟有硝酸浸出已逐渐不适当今环保要求。虽然关于高纯石英提纯方面的研究很多,但是不同类型浸出剂配方对高纯石英中特异性杂质的脱除机制、影响高纯石英应用的气液包裹体的去除机理以及高纯石英分离提纯过程中杂质元素随矿相转化而迁移转化的基本规律等基础理论方面的研究还很欠缺。同时高纯石英精深提纯的关键技术——氯化焙烧技术还停留在实验室阶段,且大部分仅做到去除 K、Na 等杂质元素,对 Al、Ti 等关键元素的去除还有待突破。建议加强提纯基础理论方面的研究,揭示高纯石英中杂质元素在不同工艺流程中的去除机制,攻克技术壁垒。

参考文献:

[1] 贾德龙,张万益,陈丛林,等.高纯石英全球资源现状与我国发展建议[J].矿产保护与利用,2019,39(5):111-117.
JIA D L, ZHANG W Y, CHEN C L, et al. Global resource status China's development suggestions of high purity quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 111-117.

[2] HAUS R, PRINZ S, PRIESS C. Assessment of high purity quartz resources[M] // GÖTZE J and MÖCKEL R. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012: 29-51.

[3] 汪灵,党陈萍,李彩侠,等.中国高纯石英技术现状与发展前景[J].地学前缘,2014,21(5):267-273.
WANG L, DANG C P, LI C X, et al. Technology of high-purity quartz in China: Status quo and prospect[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(5): 267-273.

[4] PLATIAS S, VATALIS K I, CHARALABIDIS G. Innovative processing techniques for the production of a critical raw material the high purity quartz[J]. Procedia Economics and Finance, 2013(5): 597-604.

[5] 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.

[6] 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 J Y. Global high purity quartz deposits: Resources distribution and exploitation status[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(1): 131-141.

[7] SWANSON S E, VEAL W B. Mineralogy and petrogenesis of pegmatites

in the spruce pine district, north carolina, USAS[J]. Journal of Geosciences, 2010, 55: 27-42.

[8] MÜLLER A, IHLEN P M, WANVIK J E, et al. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway[J]. Miner Deposita, 2007, 42: 523-535.

[9] 焦丽香.我国脉石英资源开发利用现状及供需分析[J].中国非金属矿工业导刊,2019(2):11-14.
JIAO L X. Current situation and supply demand analysis of the development and utilization of vein quartz resources in China[J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2019(2): 11-14.

[10] HAUS R. High demands on high purity[J]. Industrial Minerals, 2005, 10: 62-67.

[11] 吴道,孙红娟,彭同江,等.青海某地脉石英矿工艺矿物学研究及可选性试验[J].矿冶,2015,24(2):71-77.
WU X, SUN H J, PENG T J, et al. Process mineralogy study and beneficiation test of a vein quartz ore from Qinghai province[J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(2): 71-77.

[12] 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.

[13] 欧阳恒,张术根,谷湘平.淑浦高纯硅矿床石英流体包裹体研究[J].中国非金属矿工业导刊,2006(2):55-57+64.
OU Y H, ZHANG S G, GU X P. Fluid inclusions in quartz of high purity silica deposit of Xupu, Hunan[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2006(2): 55-57+64.

[14] CISNEROS M, ASHLEY K, BODNAR R. Evaluation and application of the quartz-inclusions-in-epidote mineral barometer[J]. American Mineralogist, 2020, 105(8): 1140-1151.

[15] YIN R, JING L, HOU Q, et al. Study on optimization quartz mine for removal gas-liquid inclusions in quartz sand under microwave and acid corrosion[J]. Advanced Materials Research, 2013, 800: 3-7.

[16] DENNEN W H. Stoichiometric substitution in natural quartz[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1966, 30(12): 1235-1241.

[17] Roedder E. Fluid inclusions - reviews in mineralogy[M]. Washington: Mineralogical Society of America, 1984: 644.

[18] SIMPSON D R. Aluminum phosphate variants in feldspars[J]. American Mineralogist, 1977, 62: 351.

[19] MCLAREN A C, COOK R F, HYDE S T, et al. The mechanism of the formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1983, 9(2): 79.

[20] 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.
GUO W D, HAN Y X, ZHU Y M, et al. Analysis of high-purity quartz sand resources and its processing technologies[J]. Metal Mine, 2019(2): 22-28.

[21] DALMARTELLO E, BERNARDIS S, LARSEN R B, et al. Electrical fragmentation as a novel route for there finement of quartz raw materials for trace mineral impurities[J]. Powder Technology, 2012, 224: 209-216.

[22] KOVALCHUK B M, KHARLOV A V, VIZIR V A, et al. High-voltage pulsed generator for dynamic fragmentation of rocks[J]. The Review of Scientific Instruments, 2010, 81(10): 11-18.

- [23] KLINE W E, FOGLER H S. Dissolution of silicate minerals by hydrofluoric acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1981, 20(2): 155 - 161.
- [24] MÜLLER A, WIEDENBECK M, VAN - DEN - KERKHOFF A M. Trace elements in quartz - a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser - ablation ICP - MS, and cathodoluminescence study[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15(4): 747 - 763.
- [25] 吴道. 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.
WU X. Selection and evaluation of high purity quartz materials and purification technology research [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [26] 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 L Q. Review on preparation technology of high purity quartz [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(1): 16 - 19.
- [27] 苏英, 周永恒, 黄武, 等. 石英玻璃与 HF 酸反应动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(3): 287 - 293.
SU Y, ZHOU Y H, HUANG W, et al. Study on reaction kinetics between silica glasses and hydrofluoric acid[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(3): 287 - 293.
- [28] 刘加威. 石英砂焙烧-酸洗除杂工艺研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
LIU J W. Study on purification of silica sands by roasting and acids leaching [D]. Hefei: Anhui University, 2017.
- [29] 张雪梅, 汪徐春, 邓军草, 等. 酸络合除石英砂中铁的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(4): 852 - 860.
ZHANG X M, WANG X C, DENG J, et al. Study on oxalic acid complexation method of removing iron from quartz[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(4): 852 - 860.
- [30] 田金星. 高纯石英砂的提纯工艺研究[J]. *中国矿业*, 1999(3): 59 - 62.
TIAN J X. Researches of extraction technology of high grade quartz sand [J]. *China Mining Magazine*, 1999(3): 59 - 62.
- [31] 张研研. 花岗伟晶岩长石尾矿制多晶硅及 HIT 太阳能电池模拟研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2014.
ZHANG Y Y. Research on preparation of polysilicon with granitic pegmatite feldspar tailings and HIT solar cell by simulation [D]. Fuxin: Liaoning Technology University, 2014.
- [32] 夏章杰, 林敏, 雷绍民, 等. 酸浸出去除石英中 Fe、K、Al 元素及机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(5): 42 - 45.
Xia Z J, Lin M, Lei S M, et al. Study on removal of Fe, K and Al in quartz by acid leaching [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5): 42 - 45.
- [33] 雷绍民, 慎舟, 黄冬冬. 用于制备熔融石英的块状石英常温浸出技术研究[J]. *矿业研究与开发*, 2013, 1(8): 48 - 51.
LEI S M, SHEN Z, HUANG D D. Research on the leaching technology of massive quartz at normal temperature [J]. *Mining Research and Development*, 2013, 1(8): 48 - 51.
- [34] 曾华东, 雷绍民, 刘云涛, 等. 石英氧化浸出提纯中的络合离子的作用及机理[J]. *矿业研究与开发*, 2012(12): 67 - 70.
ZENG H D, LEI S M, LIU Y T, et al. Effect and complexation mechanism of complex ion in quartz purification by oxidation leaching [J]. *Mining Research and Development*, 2012(12): 67 - 70.
- [35] 夏章杰. 磷酸浸出一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.
XIA Z J. Research on purification and mechanism of phosphoric acid leaching - sodium carbonate roasting of vein quartz [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [36] 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.
- [37] 马超, 冯安生, 刘长森, 等. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进步[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 48 - 57.
MA C, FENG A S, LIU C M, et al. 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.
- [38] 从金瑶. 几种伟晶岩石英的矿石学特征及杂质去除工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
CONG J Y. Study on oreological characteristics and impurity removal process of several pegmatite quartz [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [39] 侯清麟, 王迎霞, 侯熠徽. 剔除硅石矿中气液包裹体方法的研究[J]. *包装学报*, 2019, 11(6): 38 - 42.
HOU Q L, WANG Y X, HOU Y H. Study on gas - liquid inclusion methods for removing silica ores [J]. *Packaging Journal*, 2019, 11(6): 38 - 42.
- [40] BELASHEV B Z, SKAMNITSKAYA L S. Irradiation methods for removal of fluid inclusions from minerals [J]. *Materials and Geoenvironment*, 2009, 56(2): 138 - 147.
- [41] YAN Q X, LI X H, WANG Z X, et al. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting - water leaching process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1753 - 1759.
- [42] LORITSCH K B., JAMES R D. Purified quartz and process for purifying quartz; U. S. Patent 5037625 [P]. 1991 - 08 - 06.

Research Progress on Impurity Characteristics and Deep Chemical Purification Technology in High-purity Quartz

ZHANG Haiqi^{1,2,3}, MA Yameng^{1,2,3}, TAN Xiumin^{1,2,3}, WU Zhichao^{1,2,3}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, Henan, China;

2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, Henan, China;

3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, Henan, China

Abstract: With the rapid development of strategic emerging industries, high purity quartz has become one of the key basic raw materials for many cutting-edge fields. The strategic position of high-purity quartz is becoming more and more prominent, and the dependence of China's high-end high-purity quartz sand on foreign countries is still high, so it is urgent to accelerate the key technology of high-purity quartz sand preparation in China. Based on the overview of high purity quartz resources at home and abroad, the impurity characteristics in high purity quartz were analyzed from two aspects: the existence of impurities and the influence of impurities on product quality, and the progress of two key technologies for deep purification of high purity quartz, acid treatment method and heat treatment method, were systematically summarized.

Keywords: high purity quartz; purification; impurity elements; chemical leaching; chlorination roasting

引用格式: 张海啟, 马亚梦, 谭秀民, 武志超. 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, WU Zhichao. 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.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

张海啟(1967—), 博士, 正高级工程师, 长期从事基础地质调查和矿产资源综合利用研究, 在国内首次提出花岗伟晶岩型高纯石英找矿方向, 率领团队研发形成系列高纯石英开发利用关键技术, 取得高纯石英重大找矿突破和重要基础性研究成果, 现担任国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心主任、自然资源部高纯石英资源开发利用工程技术创新中心主任。