

剔除硅石矿中气液包裹体方法的研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.06.006

侯清麟 王迎霞 侯熠徽

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘 要: 高纯石英玻璃具有良好的物理化学性能,被广泛应用于各种高科技行业,然而天然水晶矿产资源日渐枯竭,采用硅石矿替代天然水晶生产高纯石英玻璃是行之有效的方法。由于硅石矿中原子的排列方式和受地质因素影响其内部存在气液包裹体,这是硅石矿制备高纯石英玻璃产生气泡的主要原因,它的存在直接影响着石英玻璃的纯度及应用性能。气液包裹体的剔除是硅石矿替代天然水晶生产高纯石英玻璃的关键。综合阐述了国内外常用气液包裹体的剔除方法:机械破碎法、热爆裂法、酸蚀法、高温氯化脱气法以及微波法,这些方法能够对气液包裹体起到较好的剔除效果,但存在一定的局限性。最后,对气液包裹体剔除法的发展方向进行了展望。

关键词: 石英砂;气液包裹体;剔除方法

中图分类号: TD97

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)06-0038-05

引文格式: 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.

1 研究背景

石英砂是由硅石矿经过破碎、提纯后得到的固体颗粒,一般呈白色或乳白色,其纯度较大时可呈无色透明状。石英砂的主要化学成分为 SiO_2 ,是硅的氧化物晶体,其晶体结构为 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体,4个氧原子分别处于以硅原子为中心的四面体的4个顶角处,结构较稳定,因而石英砂通常表现出坚硬、耐磨、化学性能稳定的特性,被广泛应用于塑料、橡胶、玻璃、陶瓷等材料行业,以及冶金、化工、磨料、铸造等不同领域^[1]。石英砂的纯度越高其应用价值也越高,特别是高纯石英砂,它是高科技领域不可或缺的原材料。

高纯石英玻璃具有全透明、杂质少、硬度达莫氏七级、膨胀系数小、光谱透过宽、紫外线全穿透、强抗析晶能力、电绝缘性好、耐酸蚀等优越的物理化

学性能。它是太阳能、光导纤维、精密化学仪器、医用器皿、实验室耐强酸强碱设备等不可或缺的重要材料,被广泛应用于半导体集成电路、军工、航天航空、医学、光通讯等高科技行业^[2-4]。

高纯石英玻璃最早是以天然水晶为原材料,但随着天然水晶矿产资源的枯竭,人们开始采用硅石矿代替。硅石矿并不能直接制备高纯石英玻璃,需先将其精制成石英砂再进行后续生产,然而由于硅石矿中氧原子和硅原子的排列方式以及受地理环境的影响,其内部会存在一些微结构,如气液包裹体。气液包裹体是由液相和气泡组成的二相体,主要由 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 、 O_2 、 N_2 等组成^[4]。在精制石英砂过程中气液包裹体很难被根除,从而在高温熔制石英玻璃时,气液包裹体中的 H_2O 等极性小分子能与 SiO_2 熔体发生反应,羟基含量增高而形成气泡存在于透明石英玻

收稿日期:2019-08-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21978076,51674114,51374103)

作者简介:侯清麟(1956-),男,湖南安仁人,湖南工业大学教授,博士,主要从事流体包裹体热力学研究,

E-mail: qinglinhou@aliyun.com

璃中,致使生产出来的产品会存在大量肉眼可见的泡状瑕疵,严重影响其纯度和应用性能。因此,剔除石英砂中的气液包裹体是实现硅石矿代替天然水晶制备高纯石英玻璃的关键与难点^[1]。

随着全球生态环境日益恶化、化石能源日益减少,寻找新的能源与绿色能源技术研发成为目前世界性重大课题。当前新能源开发的首选,尤其是太阳能,需要大量高纯石英玻璃^[5]。据海关总署 2019 年 1 月公布的 2018 年全国进出口重点商品量值表可知,2018 年我国进口集成电路数量为 4175.7 亿个,同比增长 10.8%,对应集成电路的进口额达 3120.58 亿美元,同比增长 19.8% (数据来源于 http://www.sohu.com/a/289371534_117925)。高纯石英玻璃是集成电路中半导体制造产业的基础材料,在一定意义上肩负着支撑国家半导体发展的重任。

2 国内外研究进展

我国自 20 世纪开始生产高纯石英玻璃,一直以江苏连云港与四川冕宁等地的纯天然水晶矿石为原料,通过氢氟酸去除矿石的表皮、清洗酸质后在马弗炉内高温煅烧、水淬、研磨、过筛、“王水”浸泡、去离子水清洗、干燥等工艺精制成 50~80 目($\Phi 0.300\sim 0.180$ mm, 坩埚用)、70~120 目($\Phi 0.212\sim 0.125$ mm, 灯工气炼产品用)超纯石英砂、再用氧氢火焰产生 2500 ℃ 以上高温,熔融制备高纯石英玻璃。

随着科技的发展,高纯石英玻璃需求量不断增加,但国内高档水晶资源面临枯竭,技术人员在研究出高纯石英玻璃的冷加工工艺后,开始采用马达加斯加、安哥拉、挪威、巴西等国进口的硅石矿制备 90~220 目($\Phi 0.160\sim 0.070$ mm, 熔融石英玻璃锭用)的高纯石英砂。进口硅石矿本身所处的地质环境使其制备的石英砂内所含杂质较少,而且经过国外一些公司的技术手段处理后,所制备的石英砂能够满足高纯石英玻璃的生产质量要求。

在剔除石英砂中气液包裹体的技术方面,美国尤尼明(Unimin)公司一直处于国际领先地位,因此该公司对高纯石英砂市场进行了垄断。19 世纪 80 年代开始,受美国 Unimin 公司对高纯石英砂的进口数量和价格控制的影响,国外一些科研人员开始研究采用硅石矿去除其气液包裹体精制成高纯石英砂,以替代天然水晶^[6]。在这种趋势下,国内的研究人员也开始研究硅石矿,经过多年的努力,在去除硅石矿中气

液包裹体制备高纯石英砂方面取得了重大的进展。国内主要矿区的硅石矿去除气液包裹体前后其成分如表 1~2 所示,表中的数据是由中南大学和中南矿冶研究院利用粒径大于 40 目的硅石矿检测所得。

表 1 国内主要矿区硅石矿中气液包裹体成分

Table 1 Contents of gas - liquid inclusion in silica ores in main domestic mining areas mg/kg

产地	CO ₂	H ₂ O	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	NO ₂
连云港	90.45	2131.99	46.74	4.40	0.23	3.11	5.44
锦州	37.77	258.97	31.44	2.18	1.03	1.02	23.33
湖南花垣	107.32	367.82	50.24	3.13	1.67	1.47	37.42
湖北麻城	87.54	402.34	43.18	2.76	0.34	1.86	47.69
河南登封	94.37	579.67	39.84	5.26	4.39	2.44	45.33

表 2 不同矿区精加工后的石英砂中气液包裹体成分

Table 2 The contents of gas - liquid inclusion in quartz sand after fine processing in different mining areas mg/kg

产地	CO ₂	H ₂ O	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	NO ₂	总量
连云港	5.42	94.58	18.25	3.65	0.08	1.30	0.80	143.93
锦州	32.82	88.15	12.21	0.98	0.07	0.15	9.17	314.31
湖南花垣	38.50	118.04	13.23	1.96	0.93	0.29	10.21	182.32
湖北麻城	52.45	127.10	10.78	0.96	0.05	0.21	19.81	194.63
河南登封	60.51	168.27	10.38	3.56	2.21	0.78	28.24	264.94

对比表 1 和表 2 可以看出,虽然国内剔除硅石矿中的气液包裹体取得了一定进展,但国产硅石矿与水晶矿中气液包裹体的组分相对含量高,精制难度大,就目前现状看,很难达到美国 Unimin 公司产品级别。早在 20 世纪 90 年代,美国 Unimin 公司在 Spruce Pine 地区制备出纯度达 99.999% 的超高纯石英砂,并且 Unimin 公司的 IOTA 系列产品远销世界各地,被公认为国际标准^[7]。因此,我国在剔除石英砂中气液包裹体的技术方面还有很长的路要走。

3 气液包裹体的剔除方法

大自然中蕴藏着丰富的硅石矿,但是真正能代替天然水晶制备石英玻璃的原料矿极少,一般的硅石矿含气液包裹体较多,这些硅石矿经提纯工艺处理后一部分可以替代天然水晶用于制备高纯石英玻璃。下面介绍几种剔除硅石矿中气液包裹体的方法。

3.1 机械破碎法

机械破碎法是在较大的外力作用下,将大颗的硅石矿或石英砂粒破碎成直径较小的石英砂,在此过程中石英砂会释放出较多的气液包裹体^[8]。硅石矿中的气液包裹体的大小约为 1~50 μm ,从理论上分析,只

要硅石矿被破碎得足够细就能去除夹杂在石英基体裂隙之间的大部分气液包裹体。高科技破碎方式（如高压电破碎）更容易去除石英裂隙中的气液包裹体。但硅石矿只能精制成制备高纯石英玻璃所需 50~220 目的石英砂，不能无限磨细。因此，机械破碎法并不能很好起到剔除气液包裹体的作用。

3.2 热爆裂法

热爆裂法是将硅石矿先经马弗炉高温煅烧，再遇冷水使其炸裂成小颗粒的石英砂，并将其中大部分的气液包裹体气化后从石英砂壁的裂纹中排出的方法。热爆裂法的原理是当硅石矿处于高温条件下，基体的热膨胀系数比包裹在内部的气液包裹体的小，在二者界面间产生极大的压力差使得气液包裹体从砂粒壁裂纹处爆裂而出，再经清洗工艺去除气液包裹体。李清海等^[9]采用热爆裂法对石英砂处理后，并对气液包裹体进行了研究，结果表明：热爆裂处理过程中石英发生晶型转变，温度越高气液包裹体去除效果越好，石英内部气液包裹体尺寸越小所需要的爆裂温度越高。

3.3 酸蚀法

酸蚀法是利用热爆裂法或机械破碎法将硅石矿分解成小颗粒的石英砂，再利用强酸（硫酸、盐酸、氢氟酸、草酸等）剔除石英砂中的金属氧化物杂质（如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 等）以及黏附在杂质表面的气液包裹体的方法^[10-12]。高温煅烧后水淬可使石英颗粒表面形成裂缝，且缝隙集中分布在富含杂质的晶界部位^[13]，酸蚀时酸液可浸入到缝隙等应力集中处，进入颗粒内部将杂质相溶解，同时达到去除部分气液包裹体的目的。刘加威^[14]选用安徽凤阳地区的石英砂，经过磁选、焙烧-酸蚀法处理精制后的石英砂中，Fe 的去除率可达 87.7%，Al 的去除率可达 96.7%， SiO_2 的质量分数可达 99.98%。

酸蚀法的优点是在剔除石英砂中金属杂质粒子的同时可间接清除大量气液包裹体，无需其他投入。但制备高纯石英玻璃所需 50~220 目的石英砂，酸蚀法只能清除砂料表面的气液包裹体，无法渗入其内部，因而对气液包裹体的剔除效果仍不太理想。而且酸蚀过程中使用的是无机强酸，废液治理难，对生态环境的污染严重。

3.4 高温氯化脱气法

高温氯化脱气法是将石英砂加热到 1000~1200 °C 并向其通入 Cl_2 和 HCl 混合气体，在高温条件下使 Cl_2 和杂质离子发生反应，生成的气态盐类从石英晶体的

微裂纹处排出，从而达到提纯的效果。该方法可以大量去除石英砂中的碱金属、碱土金属、过渡金属杂质等，而且对石英砂中的羟基也有一定的去除效果^[15]。

美国 Unimin 公司采用高温氯化脱气法的成果显著，在国际上处于主导地位，且已获 SI14000 认证，产品价格昂贵，但其公开的技术信息非常有限，同时受知识产权保护。到目前为止，其他国家基本没有涉猎研究，国内也未见关于利用高温氯化脱气法剔除气液包裹体研究的相关报道。有研究表明^[16]，高温氯化脱气法生产的高纯石英砂也不是无可挑剔，该石英砂中的气液包裹体虽比国内企业生产的低一个数量级，但存在严重蓝色色斑，且该方法的氯化机理较复杂，特别是高温氯化的起始温度始终是困扰研究人员的一大难题。

3.5 微波法

微波法是利用微波选择性加热的特点剔除硅石矿中气液包裹体的方法。微波是一种交变电磁波，具有独特的选择性加热、可以使高介电常数物质在几分钟内加热到较高的温度^[17]，因而微波对去除介电常数有较大差异的杂质有着独特的优势。 SiO_2 的介电常数为 3~5 F/m，气液包裹体主要成分是 H_2O 、 CH_4 与 C_2H_6 等， H_2O 的介电常数最高可达 88 F/m， CH_4 与 C_2H_6 的介电常数分别为 31 F/m 和 38 F/m，气液包裹体中其余小分子的介电常数也较高。故当微波穿过石英砂时， SiO_2 基本不吸波，但气液包裹体中的小分子受热，其熵焓值提高，分子之间产生剧烈碰撞摩擦，气液包裹体的空间一定，从而使其内部压力不断上升，达到一定的压强后砂粒壁内外产生强大的压强差，形成较大的剪切应力促使砂粒壁炸裂，气液包裹体从裂纹中逸出，从而达到剔除气液包裹体的目的。

B. Z. Belashev 等^[18]采用微波对石英砂加热，研究发现石英砂在微波作用下加热到 500 °C 后再经熔融制成石英成品，与同体积未经微波处理的石英砂作对比，气液包裹体个数从 9159 个降至 992 个，剔除效果十分明显。采用微波法剔除 mg/kg 级微量气液包裹体比较适合目前经济环境的发展，也将可能成为剔除气液包裹体生产高纯石英砂的技术趋势。

3.6 其他方法

此外，热爆裂法、机械破碎法、微波法与酸蚀法联合作用，可以使石英砂中的气液包裹体杂质剔除达到较先进水平。如银锐明等^[19]利用微波将石英砂加热至 600 °C 和 900 °C 时，再将其利用酸蚀法进行

酸洗除杂, 所得到的石英砂中气液包裹体的含量急剧下降, 光透过率从原来的 71% 提高到 86%, 石英砂粒表面产生较多且更宽的微裂纹, 大部分气液包裹体在微波场作用下爆裂并沿着微裂纹逸出。这是由于在 600 °C 和 900 °C 时石英砂发生了相转变, 此时石英砂内气液包裹体在微波作用下受热后, 包裹体内的压强升高, 体积迅速膨胀致使石英砂壁产生微裂纹。侯清麟等^[20]采用微波-酸蚀法对石英砂进行处理后发现, 将微波处理后的石英砂采用混合酸浸, 酸浸时间为 6 h, 酸浸温度为 80 °C, 得到的石英砂中气液包裹体质量分数由原来的 0.154‰ 降至 0.098‰, 光透过率可达到 93%, 能够达到一级水晶水平。

虽然上述几种方法的联合作用, 能使石英砂中气液包裹体的剔除达到较先进水平, 但在精制工艺中均采用强无机酸介质, 不仅在精制过程有着较大的污染和人身伤害隐患, 而且其废酸残液会对生态环境造成工业污染。

4 结语与展望

高纯石英玻璃具有优良的物理化学性能, 是多种高科技行业不可或缺的材料。然而面临天然水晶的日益枯竭, 采用普通硅石矿制备高纯石英砂来替代天然水晶成为了必要途径。但由于硅石矿内部含有大量由小分子组成的气液包裹体, 难以去除。随着科研工作者的不断努力, 逐渐形成了机械破碎法、热爆裂法、酸蚀法、高温氯化脱气法、微波法等剔除气液包裹体的方法, 这些方法均能去除一定量的气液包裹体, 但目前剔除效果最好的方法仍然是高温氯化脱气法, 国内外学者还应继续对高温氯化脱气法进行基础性探索研究。

此外, 为了避免强无机酸介质对产业工人造成人身伤害, 以及对生态环境造成污染, 寻找新的无氟无硝法剔除硅石矿中气液包裹体的研究应该引起有关方面的重视, 以期实现以既环保又简便的方法制备高纯石英砂。

参考文献:

- [1] 胡廷海. 北海高岭土伴生石英砂矿选矿试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
HU Tinghai. Experimental Research on Beneficiation of Kaolin Associated Quartz Sand Ore in Beihai [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [2] 杨 军. 酸碱腐蚀去除石英中气液包裹体杂质: CN1077437A [P]. 1993-10-20.
YANG Jun. Acid-Base Corrosion Removes Gas-Liquid Inclusion Impurities from Quartz: CN1077437A [P]. 1993-10-20.
- [3] MÜLLER A, IHLEN P M, WANVIK J E, et al. High-Purity Quartz Mineralisation in Kyanite Quartzites, Norway [J]. Mineralium Deposita, 2007, 42(5): 523-535.
- [4] ZHANG Z Z, LI J S, LI X X, et al. High Efficiency Iron Removal from Quartz Sand Using Phosphoric Acid [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114: 30-34.
- [5] KRÜGER Y, STOLLER P, RIČKA J, et al. Femtosecond Lasers in Fluid-Inclusion Analysis: Overcoming Metastable Phase States [J]. European Journal of Mineralogy, 2007, 19(5): 693-706.
- [6] 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.
ZHANG Shixuan. The Purifying of Quartz Material [J]. Journal of Jinzhou Normal College (Natural Science Edition), 2001, 22(4): 28-30.
- [7] [Anon]. High Purity Quartz Sand [EB/OL]. [2019-07-12]. <http://www.doc88.com/p-1486919246869.html>.
- [8] 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.
ZHAO Dong. Research on Removing Tiny Fluid Inclusions for Preparation of High Purity Quartz Sand [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [9] 李清海, 翟玉春, 田彦文, 等. 热爆裂法去除 SiO₂ 微粉中的杂质 [J]. 有色金属, 2005, 57(3): 41-43.
LI Qinghai, ZHAI Yuchun, TIAN Yanwen, et al. Impurity Removal from Fine Silica Powder by Thermal Crack Method [J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(3): 41-43.
- [10] 袁振波. 石英砂生产工艺流程改造及技术经济评价 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(2): 40, 43.
YUAN Zhenbo. Transformation of Quartz Sand Production Process and Its Technical Economic Evaluation [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2005(2): 40, 43.
- [11] 杨圣闯. 制备高纯石英砂的方法: 中国, 200710132668.1 [P]. 2009-12-30.
YANG Shengchuang. The Method to Prepare of High Purity Quartz Sand: China, 200710132668.1 [P]. 2009-12-30.
- [12] 刘少云. 石英砂和石英粉的制备与提纯工艺及其产品: CN102070150A [P]. 2011-05-25.

- LIU Shaoyun. Preparation and Purification of Quartz Sand and Quartz Powder and Their Products: CN102070150A[P]. 2011-05-25.
- [13] 孙成林, 伍膺洁. 石英深加工生产高纯石英粉[J]. 有色金属(选矿部分), 1995(1): 37-42.
- SUN Chenglin, WU Yingjie. The Deep Processing of Quartz Produces High Purity Quartz Powder[J]. Nonferrous Metals (Mieral Processing), 1995(1): 37-42.
- [14] 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 Jiawei. Study on Purification of Silica Sands by Roasting and Acids Leaching[D]. Hefei: Anhui University, 2017.
- [15] 熊康, 雷绍民, 钟乐乐, 等. 脉石英热压浸出纯化及热力学机理研究[J]. 中国矿业, 2016, 25(2): 129-133.
- XIONG Kang, LEI Shaomin, ZHONG Lele, et al. Thermodynamic Mechanism and Purification of Hot Press Leaching with Vein Quartz[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(2): 129-133.
- [16] MANUKYAN N V, MARTIROSYAN V H. Investigation of the Chlorination Mechanism of Metal Oxides by Chlorine[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142(1): 145-151.
- [17] 廖青, 朱建军, 石玉光. 超声波提纯石英砂的试验研究[J]. 江苏冶金, 2002, 30(4): 15-18.
- LIAO Qing, ZHU Jianjun, SHI Yuguang. Experimental Study on Ultrasonic Purification of Quartz Sand[J]. Jiangsu Metallurgy, 2002, 30(4): 15-18.
- [18] BELASHEV B Z, SKAMNITSKAYA L S. Irradiation Methods for Removal of Fluid Inclusions from Minerals[J]. Materials and Geoenvironment, 2009, 56(2): 138-147.
- [19] 银锐明, 李静, 侯清麟, 等. 微波和酸蚀作用下石英砂中气液包裹体的去除机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(2): 389-394.
- YIN Ruiming, LI Jing, HOU Qinglin, et al. Removal Mechanism of Gas-Liquid Inclusions in Quartz Sand Under Microwave and Acid Corrosion[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2014, 45(2): 389-394.
- [20] 侯清麟, 李静, 银锐明, 等. 微波-酸蚀去除石英砂中气液包裹体优选矿研究[J]. 湖南工业大学学报, 2013, 27(1): 1-5.
- HOU Qinglin, LI Jing, YIN Ruiming, et al. Study on the Mineral Process of Gas-Liquid Inclusions Removal in Quartz Sand Under Microwave and Acid Corrosion[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2013, 27(1): 1-5.

(责任编辑: 李玉华)

Study on Gas-Liquid Inclusion Methods for Removing Silica Ores

HOU Qinglin, WANG Yingxia, HOU Yihui

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: High-grade transparent quartz material has good physical and chemical properties and it is widely used in various high-tech industries. With the diminishing natural crystal mineral resources, it is an effective and feasible method to produce high-grade quartz material by using silicon ore instead of natural crystal. Because of the arrangement of atoms and geological cause, there exist gas-liquid inclusions in silica ore. Gas-liquid inclusion is the main cause of bubbles in quartz glass products prepared by silica ore, and gas-liquid inclusion will directly affect the purity and application performance of quartz glass. Removing gas-liquid inclusions is the key to producing high-grade fully transparent quartz materials with silica ores. The methods of removing gas-liquid inclusions were comprehensively introduced, including mechanical crushing method, thermal explosion method, acid etching method, high-temperature chlorination with degassing method and microwave method. These methods could remove gas-liquid inclusions effectively, but with some limitations. Finally, the development direction of gas-liquid inclusion elimination method was prospected.

Keywords: quartz sand; gas liquid inclusion; excluding method