

石英矿物资源的分离提纯及材料化应用

高纯石英的概念及其原料品级划分

汪灵

成都理工大学, 四川 成都 610059

中图分类号: TD973.3; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0055-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.009

摘要 高纯石英是 SiO_2 纯度大于 99.9% 的石英砂系列产品的总称, 其本质是以天然石英矿为原料经提纯加工获得的具有极高 SiO_2 纯度且具有一定粒度组成的石英晶体原材料, 其概念应同时具备纯度、粒度和矿物相三个特征; 根据我国高纯石英生产及应用情况, 进一步完善了产品等级划分, 按 SiO_2 纯度将高纯石英产品分为高端(4N8)、中高端(4N5)、中端(4N)和低端(3N)4 个等级; 目前能够用作高纯石英原料的石英矿床工业类型有天然水晶、脉石英和花岗伟晶岩石英 3 种, 其中脉石英是我国目前高纯石英生产的主要原料; 根据天然水晶和脉石英样品的提纯加工试验结果, 将高纯石英原料划分为与高纯石英系列产品等级相对应的 4 个品级, 它们分别是用于高纯石英高端、中高端、中端和低端产品生产的 A 级矿(优质矿或优质原料)、B 级矿(上等矿或上等原料)、C 级矿(中等矿或中等原料)和 D 级矿(下等矿或下等原料)。发现能够稳定满足工业生产需要的优质原料, 实现 4N8 高纯石英高端产品的国产化问题, 这是我们应当努力的方向。

关键词 石英; 高纯石英; 矿物原料; 石英材料; 矿物功能材料

前言

石英(SiO_2)是一种架状结构的硅的氧化物, α -石英(低温石英, 三方晶系)和 β -石英(高温石英, 六方晶系)的总称。 α -石英和 β -石英的转变温度为 573 $^{\circ}\text{C}$, 未加说明时, 常指 α -石英。在矿物晶体化学分类中, 石英归属于氧化物类、石英族。由于 SiO_2 是硅酸盐最重要的成分, 可将石英视为硅酸盐的端元位置, 有时也被归入硅酸盐类架状结构硅酸盐亚族^[1]。

SiO_2 在地壳中的质量分数高达 60%~65%, 由此决定了石英是一种非常重要的造岩矿物, 它在地壳中的分布仅次于长石, 是自然界中最常见的矿物之一。石英作为一种传统的重要的工业矿物, 广泛应用在玻璃、陶瓷、铸造、建筑、宝玉石装饰等传统行业。20 世纪 60 年代以来, 计算机、新材料、新能源等新兴产业对石英原材料产品的纯度提出更高要求, 产生了高纯石英的概念。

高纯石英是石英玻璃、硅材料及相关产业发展的物质基础, 广泛应用于电子信息、光伏、光通信和电光源等行业, 在新材料、新能源战略性新兴产业中具有重要地位和作用。其中, SiO_2 纯度 $\geq 99.998\%$ (4N8)的高纯石英高端产品不仅是一种新材料和矿物功能

材料, 而且是半导体、光伏、电子信息和高端电光源等生产必不可少的关键基础材料, 也是我国芯片发展(晶圆制造与芯片封装等)不可或缺的关键材料之一, 在电子信息、新材料和新能源等战略性新兴产业以及国防军工、国家安全中具有非常重要的作用和地位。目前, 我国用于单晶硅生产的石英坩埚通常采用双层或三层结构, 其内层砂等必需的高纯石英高端产品仍需要高价从美国、挪威等进口, 而质量要求略低的石英坩埚中外层砂, 其矿石原料也需要从印度等国进口解决。

光伏、半导体、光纤等行业下游需求的持续高景气, 带动了石英坩埚产品的旺盛需求, 高纯石英砂供应紧俏、价格也不断走高。由于我国的 4N8 高纯石英高端产品一直处于被“卡脖子”状态, 高纯石英引起了各界持续高度关注, 成为近年来石英行业内外的一个热门话题。那么, 什么是高纯石英? 高纯石英原料有哪些? 原料品级如何划分? 这些都是高纯石英产业的基本概念和基本问题。关于高纯石英的概念, 尽管前人在相关文献中有所涉及^[1-3], 但仍然缺少专门的研究报道, 由于认识模糊, 在业内外产生一定的混乱。关于高纯石英原料及其品级划分, 目前还未见较深入的研究成果报道。本研究基于作者科研团队已获授权的高纯石英砂提纯加工专利技术以及高纯石英质

收稿日期: 2022-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972039)

作者简介: 汪灵, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究领域为应用矿物学, 研究方向为矿物材料学, E-mail: wangling@cdu.edu.cn。

量检测分析方法^[6],对天然水晶和脉石英等典型高纯石英原料进行了较深入的研究,在高纯石英的概念及其原料品级划分方面取得了新的认识,这对我国高纯石英产业的高质量发展具有重要理论和实际意义。

1 高纯石英的概念

石英在自然界中分布非常广泛,但未经加工的天然石英难以达到高纯石英的质量要求。也就是说,高纯石英(high purity quartz)是以天然石英矿为原料,经过比较复杂的提纯工艺加工获得的 SiO₂ 纯度极高的石英砂产品。同时,高纯石英产品还对产品粒度和矿物相等都有严格的要求。关于高纯石英的概念,应同时具备纯度、粒度、物相三个特征。

1.1 纯度特征

高纯石英产品的第一个特征,即最显著特征是它们的 SiO₂ 纯度高。实际上,石英砂的工业应用和价格都与 SiO₂ 的纯度有着密切的关系。汪灵^[1]根据石英

SiO₂ 纯度及其工业应用特点,将石英及相关产品归纳为三大类:w(SiO₂) 99%±产品, w(SiO₂) 99%~99.9%产品, w(SiO₂)>99.9%产品。

高纯石英中,除 SiO₂ 以外的其他任何成分都是有害杂质。杂质含量或者 SiO₂ 纯度是高纯石英产品质量分类的主要依据,如英国工业矿物手册定义高纯石英杂质总含量<50×10⁻⁶,挪威地调局提出高纯石英杂质总含量应<50×10⁻⁶、Al<30×10⁻⁶、Ti<10×10⁻⁶[5]。在三大类石英及相关产品中,高纯石英属于 w(SiO₂)>99.9% 大类产品,它是 SiO₂ 纯度大于 99.9% 的石英砂系列产品的总称^[4]。如表 1 所示,根据我国高纯石英产品生产及应用情况,按 SiO₂ 纯度将高纯石英产品划分为 4 个等级,即高端 ω(SiO₂) ≥99.998%(4N8),中高端 ω(SiO₂) ≥99.995%(4N5),中端 ω(SiO₂) ≥99.99%(4N),低端 ω(SiO₂) ≥99.9%(3N);或以产品中 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种杂质元素总量进行划分,即高端≤20×10⁻⁶,中高端≤50×10⁻⁶,中端≤100×10⁻⁶,低端≤1 000×10⁻⁶[1]。

表 1 高纯石英产品分类与矿石原料品质要求

Table 1 Product classification of high purity quartz and quality requirement of ore raw materials

高纯石英分类	高端产品	中高端产品	中端产品	低端产品
SiO ₂ 纯度	w(SiO ₂)≥99.998%, 4N8	w(SiO ₂)≥99.995%, 4N5	w(SiO ₂)≥99.99%, 4N	w(SiO ₂)≥99.9%, 3N
杂质含量	≤20×10 ⁻⁶	≤50×10 ⁻⁶	≤100×10 ⁻⁶	≤1 000×10 ⁻⁶
粒度大小	40~80目、80~140目、100~200目、80~300目等			
技术现状	主要从美国、挪威等进口	基本国产化	国产化	国产化
矿石原料品级	A级矿 优质矿或优质原料	B级矿 上等矿或上等原料	C级矿 中等矿或中等原料	D级矿 下等矿或下等原料

注:(1)杂质含量指 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种痕量杂质元素总量;(2)据参考文献[1]。

表 2 和表 3 是美国尤尼明公司 (Unimin Corp) IOTA 系列高纯石英高端产品的质量指标,这些指标已成为公认的国际标准。IOTA 标准只有杂质元素含量或 SiO₂ 纯度要求,其特征是:在 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种(表 2)或 15 种(表 3)杂质元素中,除了 Al 和 Ti 含量>1×10⁻⁶ [分别为(7~16.2)×10⁻⁶和(1.1~1.4)×10⁻⁶]外,其余含量均<1×10⁻⁶。近年来,美国尤尼明公司公布的数据增加了上述产品的 Ti、P 和 Zn 含量,其 SiO₂ 纯度有一定的变化;同时,新增了 IOTA-CG(坩埚级)、IOTA-STD-SV 和 IOTA-6-SV 等三种产品(表 3)。目前,美国尤尼明公司 IOTA 系列高纯石英产品主要应用于半导体级熔融石英坩埚、单晶硅生长用石英坩埚和石英照明设备等高技术领域。

需要说明的是,在高纯石英的各种工业应用中,气液包裹体是危害较大的杂质。尽管美国高纯石英质量指标中没有对气液包裹体提出明确要求,但作者科研团队大量的样品检测结果表明,如果能够达到表 2 和表 3 的杂质元素含量或 SiO₂ 纯度要求,样品中的气

液包裹体也必然是很少的。也就是说,杂质元素含量指标中已包含了对气液包裹体的要求。

目前,高纯石英 SiO₂ 的纯度检测方法主要采用 ICP-OES^[6]。其实,它是一种间接法,即根据高纯石英的国际标准,先检测出样品 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种(表 2)或 15 种(表 3)痕量杂质元素含量, SiO₂ 的纯度或含量是通过减去这 13 种或 15 种痕量杂质元素的总量后得到的差值。需要特别指出的是,对于高纯石英这类特殊产品来说,这 13 种或 15 种杂质元素对产品质量都有直接的不利影响。因此,对于高纯石英的 SiO₂ 纯度一定是这 13 种或 15 种杂质元素全部都检测后得到的纯度,在检测内容上不能有人为取舍。否则,其检测结果对研究与应用都不具有参考价值。

需要说明的是,汪灵^[1]曾按 SiO₂ 纯度将高纯石英产品划分为 3 等级,即高端 ω(SiO₂) ≥99.998%(4N8),中端 ω(SiO₂) ≥99.99%(4N),低端 ω(SiO₂) ≥99.9%(3N)。后来,汪灵^[1]又增加了一个等级,即中高端 ω(SiO₂) ≥99.995%(4N5)。这是对高纯石英产品的一

表 2 美国尤尼明公司(Unimin Corp) IOTA 系列高纯石英高端产品的质量指标

/10⁻⁶

Table 2 Quality indicators of high grade high purity quartz of USA Unimin Corp's IOTA series products

名称	IOTA-STD	IOTA-CG*	IOTA-4	IOTA-6	IOTA-8
Al	16.2	14	8.00	8.00	7.0
B	0.08	<0.10	0.04	0.04	0.035
Li	0.90	0.5	0.15	0.15	<0.02
Na	0.90	1.0	0.90	0.08	0.03
K	0.60	0.7	0.35	0.07	<0.04
Ca	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5
Mg	<0.05	0.04	<0.05	<0.05	<0.02
Ti*	1.1	1.2	1.4	1.4	1.3
Fe	0.23	0.3	0.3	0.15	<0.03
Mn	<0.05	0.029	<0.05	<0.05	<0.02
Cu	<0.05	0.019	<0.05	<0.05	<0.02
Cr	<0.05	0.007	<0.05	<0.05	<0.02
Ni	<0.05	0.001	<0.05	<0.05	<0.02
过渡性金属元素	0.45		0.45	0.17	<0.05
痕量元素总量	<19.66	<18.50	<10.59	<9.34	<7.755
SiO ₂ 纯度	>99.998	>99.998	>99.999	>99.999 1	>99.999 2

注: (1)SiO₂单位为%, 痕量元素(杂质元素)采用ICAP(感应耦合氦气等离子)检测; (2)所有数据均为平均值, 其中*根据官网资料增加的数据, 其他数据引自[7]; (3)表中的过渡金属元素包括Fe, Mn, Cu, Cr, Ni; (4)IOTA-STD(标准料)是美国尤尼明公司主打产品, IOTA-CG是光伏坩埚行业的标准。

表 3 美国尤尼明(Unimin Corp)IOTA 高纯石英系列产品(2019)的化学成分

/10⁻⁶

Table 3 Quality indicators of high grade high purity quartz of Unimin Corp's IOTA series products(2019)

产品编号	Al	B	Li	Na	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Mn	Cu	Cr	Ni	P	Zn	Σ	SiO ₂
IOTA-STD	14	<0.10	0.5	1	0.7	0.6	0.04	1.2	0.3	0.039	0.028	0.006	0.001	0.1	0.01	19	99.9981
IOTA-CG	14	<0.10	0.5	1	0.7	0.6	0.04	1.2	0.3	0.029	0.019	0.007	0.001	0.1	0.01	19	99.9981
IOTA-STD-SV	14	<0.10	0.5	<0.05	<0.1	0.3	0.01	1.1	0.1	0.007	0.003	0.004	0.001	0.1	0.01	16	99.9984
IOTA-4	8	<0.05	0.2	1	4	0.7	0.07	1.4	0.3	0.013	0.004	0.007	0.002	0.1	0.01	12	99.9988
IOTA-6	8	<0.05	0.2	<0.1	0.1	0.7	0.07	1.4	0.2	0.008	0.001	0.003	0.002	0.1	0.01	11	99.9989
IOTA-6-SV	8	<0.05	0.2	<0.05	<0.1	0.5	0.02	1.3	0.1	0.004	0.001	0.002	0.001	<0.05	0.01	10	99.9990
IOTA-8	8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.4	0.01	1.3	<0.05	0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.05	0.01	10	99.9990

注: SiO₂单位为%; 数据引自美国尤尼明公司官网<http://www.iotaquartz.com>。

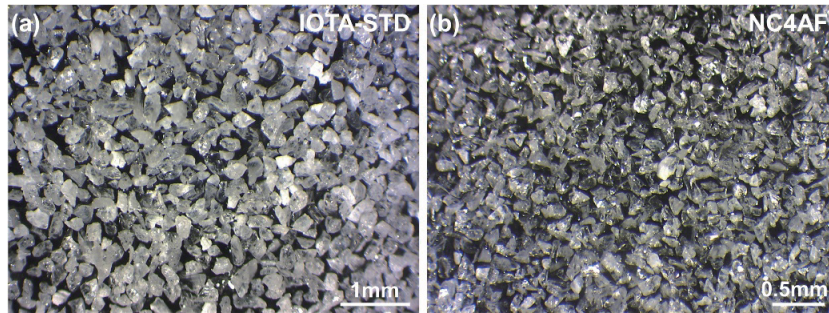
个新认识, 也是对产品品级划分的进一步完善。其主要原因是, 脉石英是目前我国加工高纯石英的主要原料, 有的可用作加工 4N5 高纯石英产品的原料。更重要的是, 4N5 产品不仅用于石英玻璃拉管材料的制备, 而且在芯片封装用球形硅微粉方面大有作为。因为, 尽管球形硅微粉最终产品的 SiO₂ 纯度在 3N 左右, 但这是最终产品, 其制备有超细、分级、球化、分级等若干道工序, 或多或少会产生一些新的杂质。所以, 若在保证最终的产品在 3N 左右, 原料没有 4N5 以上是很难做到的, 因为污染是不可避免的。

1.2 粒度特征

高纯石英产品第二个重要特征是它们的粒度要

求, 即加工的产品是砂, 是具有一定粒度组成的产品(图 1)。粒度作为高纯石英一个重要指标, 其粒度范围一般是 40~150 目, 具体粒度应根据工业应用确定。如表 4 所示, 采用真空气氛下电熔工艺制备石英玻璃, 粒度要求 40~80 目; 提拉法制备单晶硅的石英坩埚, 粒度要求 80~140 目; 以氢气与氧气为能源的气炼工艺制备石英玻璃, 粒度要求 100~200 目。

显然, 高纯石英的主要工业应用产品并不是“超细粉”, 更不是“纳米”颗粒。即使是用作加工包括球形硅微粉在内的各种超细的硅微粉原料, 也是先提纯加工成具有一定粒度组成的石英砂, 然后进行超细粉碎和分级加工。



(a)IOTA-STD 为美国 Unimin Corp 生产的 4N8 标准级高纯石英砂, 粒度 40-80 目; (b)NC4AF 为挪威 The Quartz Corp 生产的 4N8 高纯石英砂, 粒度 80-200 目

图 1 美国和挪威高纯石英砂的体视镜照片

Fig. 1 Stereomicroscopic images of high purity quartz sand from USA and Norway

表 4 高纯石英砂产品主要粒度范围与工业应用特点

Table 4 Main particle size range and industrial application characteristics of high purity quartz products

粒度/目	粒度/mm	工业应用	羟基含量/10 ⁻⁶
40~80	0.42~0.178	石英玻璃-真空气氛下电熔工艺	1~10
80~140	0.178~0.104	石英坩埚-提拉法制备单晶硅	
100~200	0.15~0.074	石英玻璃-以氢气与氧气为能源的气炼工艺	150~400

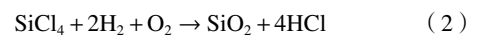
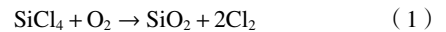
1.3 物相特征

高纯石英产品第三个重要特征是它们的物相为晶相, 即石英矿物晶体。图 2 是美国和挪威高纯石英砂的 X-射线粉晶衍射分析(XRD)谱图, 可以看出: 它们都是结晶度非常高的石英单矿物晶体。其主要原因是, 所有高纯石英原料均来源于天然石英矿, 而且实践表明, 石英的密度、硬度和表面平整度等物化性质以及由此决定的产品使用效能更适合以上工业应用。

鉴于高纯石英高端产品的制备难度, 有人提出采用其他方法制备非晶态 SiO₂ 粉体进行替代的技术路线^[8]。事实是, 即使 SiO₂ 粉体的纯度能达标, 但其粒度、密度和硬度等也难以达到与高纯石英及其加工产品(如球形硅微粉)一致的质量要求, 因而并不具有高纯石英及其加工产品相应的使用效能(如流动性和机械

强度等)。

根据化学反应式(1)和(2), 可采用人工合成方式制备纯度更高的石英玻璃^[9]。目前, 这类石英玻璃大量用于光纤制造等。除此之外, 在高纯石英用量更大的其他工业应用领域中(如石英坩埚), 人工合成石英玻璃不仅没有价格优势, 而且由于采用 SiCl₄ 为原料和/或氢气为燃料, 在制备工艺中会产生羟基等杂质, 限制了它在一些领域的应用。



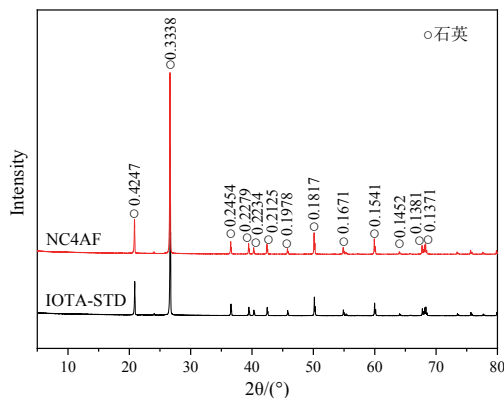
因此, 从粒度特征、物相特征和使用效能上讲, 人工合成的非晶态 SiO₂ 粉体和石英玻璃都不属于高纯石英。

2 高纯石英原料

地壳中 SiO₂ 主要以石英等矿物的形式存在, 石英在地壳中分布是仅次于长石的矿物, 占到地壳质量的 12.6%。石英的成因多种多样, 但其矿床工业类型有天然水晶、石英砂岩、石英岩、粉石英、脉石英、天然石英砂和花岗伟晶岩石英等 7 种。目前, 能够用作高纯石英原料的矿床工业类型只有其中的天然水晶、脉石英和花岗伟晶岩石英等 3 种^[4]。

2.1 天然水晶

高纯石英最初是以一、二级天然水晶为原料, 再经精选提纯加工而成。天然水晶成因的特殊性决定了它存在两个先天不足: 一是储量小, 开采条件差, 资源匮乏, 价格昂贵, 难以满足大规模工业生产的需要; 二是受到形成环境变化的影响, 矿物晶体化学成分不稳定, 在大批量的工业应用中导致原料化学成分波动



IOTA-STD 为美国 Unimin Corp 生产的 4N8 标准级高纯石英砂; NC4AF 为挪威 The Quartz Corp 生产的 4N8 高纯石英砂

图 2 美国和挪威高纯石英砂的 X-射线粉晶衍射分析(XRD)谱图

Fig. 2 XRD patterns of high purity quartz from USA and Norway

较大,原料标准化困难,难以满足大批量、稳定化高纯石英高端产品生产的需要。目前,由于天然水晶的色彩丰富、晶莹剔透、美丽纯正、寓意美好,主要用作水晶工艺品原料。同时,质地纯净的天然水晶仍然用作生产光学水晶材料(石英晶体旋光料、双折射滤波器)和压电水晶材料的原料。

2.2 脉石英

脉石英是指地质产状呈脉状产出的石英矿产资源的总称。它是以 SiO_2 纯度高为特色的一种石英矿床工业类型。长期以来,我国脉石英的工业价值一直未引起人们的重视,其主要原因是:与使用量很大的玻璃、陶瓷和铸造型砂等原料相比,由于脉石英储量一般相对较小,开采成本较高,难以作为这些传统用途的工业矿物加以利用。21 世纪以来,由于石英在电子信息、新材料和新能源等战略性新兴产业中得到广泛应用,尤其是高纯石英在集成电路和芯片制造中的关键作用,使人们开始重新审视和评价脉石英的工业价值^[1]。

我国脉石英矿产资源分布广泛^[10-12],其矿床主要特点是:(1)脉石英矿产资源优势明显,但由于成因主要与花岗岩岩浆热液作用有关,其矿床规模一般不大,通常为中小型矿床。(2)与其他石英矿床工业类型相比,脉石英开采难度相对较大,开采成本较高。其主要原因是脉石英矿体呈不规则脉状,地质产状较陡,厚度一般几米至几十米,长度一般为十几米至几百米,一个矿区可由一条矿脉或由多条矿脉组成。(3)脉石英矿物成分单一,几乎全部为石英,但矿石中普遍存在气液包裹体、矿物包裹体和类质同象等多种杂质,而且尺寸 $<10\ \mu\text{m}$ 的气液包裹体的提纯工艺难度极大。(4)尽管天然脉石英的 $w(\text{SiO}_2)$ 通常 $>3\text{N}$ 。但根据石英高端产品质量要求,以提纯可选性指标进行评价,不同产地、不同矿区的脉石英在 SiO_2 纯度上存在很大差别。

高纯石英是目前脉石英最具吸引力的应用领域。根据国际成功案例和我国研究实践^[4],脉石英是加工高纯石英的理想原料之一,其工业价值和应用优势是:(1)高纯石英的附加值高,绝对用量少,过去按传统应用标准,是小矿;而今,按新用途标准,则是大矿。(2)与石英岩和石英砂岩相比,脉石英几乎都由石英组成, SiO_2 纯度一般都在 3N 及以上,其他杂质含量相对较少,有利于高纯石英的提纯加工。(3)与天然水晶相比,同一矿区的脉石英矿石质量相对比较稳定,为矿物原料均一化加工创造了条件。

2.3 花岗伟晶岩石英

花岗伟晶岩石英,又叫花岗岩石英或伟晶岩型石英。日本于 20 世纪 90 年代,采用细粒伟晶岩为原料

加工透明的高纯石英^[13-14]。美国 PPCC 公司于 20 世纪 80 年代,采用英国西北海岸 Foxdale 地区花岗岩加工 4N 高纯石英,作为西欧石英玻璃的原料。

美国尤尼明公司(Unimin Corp)和挪威石英公司(The Quartz Corp)生产的高纯石英高端系列产品能获得国际垄断地位的根本原因是,拥有世界上迄今为止唯一发现的独特的高纯石英优质原料——花岗伟晶岩石英。该原料为产自美国北卡罗来纳州 Spruce Pine 地区的花岗伟晶岩(曾称为白岗岩)^[7],该特殊类型石英矿床的发现颇具传奇性:20 世纪初,该地区主要的矿物资源目标是伟晶岩质的长石类和云母类矿物,因为晶粒粗大,可以直接通过人工手选的方式进行选矿^[15]。起初,花岗伟晶岩中的石英并未很好利用,作为长石浮选和高岭土回收的尾料,每月产出数千吨的晶体石英砂。一些石英砂被加工后卖给附近的陶瓷工厂用作普通陶瓷原料,而大部分和石榴子石、黑云母以及其他长石、高岭石中的杂质矿物一样被丢弃掉。20 世纪 70 年代,由于石英玻璃原料——天然水晶的日渐枯竭,寻找可替代水晶的天然石英成为当时许多国家亟需攻克的目标。在此背景下,美国尤尼明公司采用经过改进的浮选技术,利用 Spruce Pine 地区花岗伟晶岩中的石英替代了天然水晶,生产出了高纯石英砂^[11,16]。

目前,伟晶岩型石英已引起国内的关注,并在新疆阿尔泰^[17]、北秦岭^[18]等地区的找矿方面取得初步进展。在开发利用方面,李育彪等^[19]以北秦岭伟晶岩石英为原料,采用破碎、筛分、浮选、高温焙烧、水淬和热压酸浸等方法,制备出 4N 高纯石英砂;王安书等^[20]以河南某地花岗伟晶岩为原料,采用粗碎、煅烧水淬、细碎、磁选、浮选和酸浸等方法,制备出 4N5 高纯石英砂(只检测了 Al、Fe、K、Ti、Ca、Mg 等 6 种元素)。

需要指出的是,我国并不缺少中低端高纯石英生产的原料,极为稀缺的是能够加工 4N8 高纯石英高端产品的优质原料。根据本文作者研究结果,尽管天然水晶和脉石英可作为加工高纯石英的原料,但是能够提纯加工 4N8 高纯石英高端产品的优质原料也只是其中的极个别。据此可以推断,能够成为 4N8 高纯石英高端产品的花岗伟晶岩石英优质原料,也应当是众多矿床或矿点中的极个别。

3 高纯石英原料提纯加工试验与品级划分

石英原料品级划分是高纯石英找矿、评价和遴选的重要依据,对于正确认识石英矿产资源价值和高效开发利用都具有十分重要的理论和实际意义。可以说,一个石英矿在开发利用前,如果能够事先知道可加工什么品级的石英原材料产品,对每一个石英矿或企业来说都是十分重要和关键的。为了给高纯石英原料的品级划分提供科研依据,作者科研团队开展了

天然水晶和脉石英高纯石英原料的提纯加工试验研究。

3.1 天然水晶提纯加工试验

如上所述,天然水晶是最早采用的高纯石英原料,尽管现在已被脉石英和花岗伟晶岩石英所替代,但天然水晶提纯效果试验结果,仍然可为高纯石英优质原料的识别、评价和选择提供借鉴。提纯加工试验的研究对象是采自我国不同产地的18件天然水晶典型样品,表5是这些天然水晶提纯前后的SiO₂含量和13种微量元素杂质总量的ICP-OES检测结果,可以看出:

(1)提纯前,我国天然水晶的SiO₂含量在99.9%以上,具体地说,优质、上等、中等和下等天然水晶,其平均SiO₂含量分别为99.976 01%、99.971 01%、99.979 50%和99.954 37%。由此可见,不同品质水晶原矿的化学成分差别并不明显,而且有的上等或优质原料样品的 $\omega(\text{SiO}_2)$ 并不一定都是最高的。

(2)提纯后,试验样品出现了明显分化,可根据提纯加工效果和高纯石英系列产品的等级,将我国天然水晶原料分为4个品级:A级矿(优质矿或优质原料),提纯后SiO₂平均含量为99.998 51%;B级矿(上等矿或上等原料),提纯后SiO₂平均含量99.996 51%;C级矿(中等矿或中等原料),提纯后SiO₂平均含量为99.992 96%;D级矿(下等矿或下等原料),提纯后SiO₂平均含量99.992 64%。

3.2 脉石英提纯加工试验

如上所述,我国脉石英矿产资源分布广泛,也是我国目前高纯石英生产的主要原料。为此,对采自我国不同产地的矿床或矿点的100多件脉石英样品开展了提纯加工试验研究。表6是我国脉石英20件典型样品提纯前后的SiO₂含量和13种微量元素杂质总量的ICP-OES检测结果,可以看出:

(1)提纯前,我国脉石英原矿的 $\omega(\text{SiO}_2)$ 含量通常都在99.9%以上,其中优质、上等、中等和下等脉石

表5 我国天然水晶典型样品提纯前后的SiO₂含量(w_B/%)和杂质元素总量($\times 10^{-6}$)的ICP-OES检测结果

Table 5 ICP-OES detection results of SiO₂ contents (w_B/%) and total amounts of 13 trace element impurities ($\times 10^{-6}$) of natural quartz crystals from China before and after purification

品质分类	编号	水晶颜色	产地	提纯前(原矿)		提纯后		杂质元素降低含量
				w(SiO ₂)	杂质元素总量	w(SiO ₂)	杂质元素总量	
优质水晶	YJ01	烟色	江苏东海	99.963 35	366.5	99.998 92	10.8	355.7
	DH02	烟色	江苏东海	99.983 83	161.7	99.998 59	14.1	147.6
	DH03	烟色	江苏东海	99.980 84	191.6	99.998 01	19.9	171.7
		平均值		99.976 01	239.9	99.998 51	14.9	225.0
上等水晶	LNY01	烟色	辽宁义县	99.977 23	227.7	99.996 90	31.0	196.7
	TC01	无色	海南屯昌	99.983 83	161.7	99.996 61	33.9	127.8
	GXN01	无色	广西南宁	99.951 97	480.3	99.996 03	39.7	440.6
		平均值		99.971 01	289.9	99.996 51	34.9	255.0
中等水晶	YJ02	烟色	江苏东海	99.990 37	96.3	99.994 67	53.3	43.0
	GLD01	乳白色	贵州罗甸	99.970 22	297.8	99.994 34	56.6	241.2
	LS02	无色	四川凉山	99.987 74	122.6	99.994 27	57.3	65.3
	YFN01	无色	云南富宁	99.965 70	343.0	99.994 03	59.7	283.3
	TC02	无色	海南屯昌	99.976 78	232.2	99.993 29	67.1	165.1
	DH04	无色	江苏东海	99.988 68	113.2	99.992 13	78.7	34.5
	MG01	乳白色	四川美姑	99.983 64	163.6	99.991 83	81.7	81.9
	HLJ01	烟色	黑龙江通河	99.966 84	331.614	99.991 42	85.8	245.8
	WS01	无色	云南文山	99.985 57	144.3	99.990 69	93.1	51.2
		平均值		99.979 50	205.0	99.992 96	70.4	134.6
下等水晶	DH01	无色	江苏东海	99.980 26	197.4	99.989 30	107.0	90.4
	FZH01	乳白色	福建政和	99.913 25	867.5	99.980 56	194.4	673.1
	ML01	无色	四川木里	99.969 59	304.1	99.975 90	241.0	63.1
	平均值		99.954 37	456.3	99.981 92	180.8	275.5	

注:(1) $w(\text{SiO}_2) = (1 - w_{\text{杂质元素总量}}) \times 100\%$; (2) 杂质元素总量为Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni等13种痕量杂质元素含量,单位 10^{-6} ; (3) 试验样品粒度为-40目。

表 6 我国脉石英 20 件典型样品提纯前后的 SiO₂ 含量 (w_B/%) 和杂质元素总量 (×10⁻⁶) 的 ICP-OES 检测结果Table 6 ICP-OES detection results of SiO₂ contents (w_B/%) and total amounts of 13 trace element impurities (×10⁻⁶) of 20 vein quartz samples from China before and after purification

品质分类	编号	产地	提纯前 (原矿)		提纯后		杂质元素降低含量
			w(SiO ₂)	杂质元素总量	w(SiO ₂)	杂质元素总量	
优质脉石英	SHB01	南方	99.980 22	197.8	99.998 77	12.3	185.5
	LHC02	北方	99.984 44	155.6	99.998 35	16.5	139.1
	平均值		99.982 33	176.7	99.998 56	14.4	162.3
上等脉石英	ALT01	新疆	99.968 47	315.3	99.997 79	22.1	293.2
	BH02	陕西	99.977 83	221.7	99.996 98	30.2	191.5
	YN01	云南	99.935 88	641.2	99.996 78	32.2	609.0
	LHC01	北方	99.964 38	356.2	99.996 16	38.4	317.8
	LH01	辽宁	99.991 44	85.6	99.996 06	39.4	46.2
	QC01	湖北	99.974 23	257.7	99.996 05	39.5	218.2
	平均值		99.968 71	312.9	99.996 64	33.6	279.3
中等脉石英	CZ01	湖南	99.957 67	423.3	99.994 71	52.9	370.4
	XN01	安徽	99.983 17	168.3	99.994 56	54.4	113.9
	ZY01	湖北	99.926 53	734.7	99.994 18	58.2	676.5
	JQ02	甘肃	99.939 51	604.9	99.993 94	60.6	544.3
	ZX01	湖南	99.964 52	354.8	99.992 50	75.0	279.8
	TS01	甘肃	99.971 89	281.1	99.990 06	99.4	181.7
	平均值		99.957 22	427.8	99.993 32	66.8	361.0
下等脉石英	BY01	内蒙古	99.965 64	343.6	99.988 90	111.0	232.6
	LB01	黑龙江	99.970 73	292.7	99.988 59	114.1	178.6
	JQ04	甘肃	99.850 58	1 494.2	99.986 86	131.4	1 362.8
	BH01	陕西	99.696 09	3 039.1	99.986 24	137.6	2 901.5
	JH01	新疆	99.962 02	379.8	99.986 02	139.8	240.0
	BTA01	山西	99.928 74	712.6	99.975 00	250.0	462.6
	平均值		99.895 63	1 043.7	99.985 27	147.3	896.4

注: (1) $w(\text{SiO}_2) = (1 - w_{\text{杂质元素总量}}) \times 100\%$; (2) 杂质元素总量为 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种痕量杂质元素含量; (3) 试验样品粒度为 -40 目。

英原矿的 $\omega(\text{SiO}_2)$ 平均含量分别为 99.984 44%、99.968 71%、99.957 22%、99.895 63%。由此可见, 不同品质脉石英原矿的化学成分差别并不明显, 而且优质脉石英原矿的 $\omega(\text{SiO}_2)$ 并不一定都是最高的。

(2) 提纯后, 试验样品出现了明显分化, 可根据提纯效果和高纯石英产品等级, 将我国脉石英原料分为 4 个品级: A 级矿 (优质矿或优质原料), 提纯后 SiO₂ 平均含量为 99.998 56%; B 级矿 (上等矿或上等原料), 提纯后 SiO₂ 平均含量为 99.996 64%; C 级矿 (中等矿或中等原料), 提纯后 SiO₂ 平均含量为 99.993 32%; D 级矿 (下等矿或下等原料), 提纯后 SiO₂ 平均含量为 99.985 27%。

3.3 高纯石英原料品级划分

以上试验结果表明, 不同产地的天然水晶和脉石英高纯石英原料, 它们在提纯前的差异并不明显,

$\omega(\text{SiO}_2)$ 含量通常都在 99.9% 以上。因此, 不能简单地根据原矿的化学成分判断高纯石英原料品质的好坏, 只有在通过一定杂质提纯工艺试验, 方能得到正确结论。提纯后, 它们均出现了明显分化, 均可根据提纯效果和高纯石英产品等级, 将高纯石英原料划分出优质、上等、中等和下等 4 个品级。显然, 这些结果为高纯石英原料品级划分提供了试验依据。

如表 1 所示, 根据天然水晶和脉石英高纯石英原料的提纯加工试验结果, 可将高纯石英原料划分为与高纯石英砂系列产品等级相对应的 4 个品级: A 级矿 (优质矿或优质原料), 可用于提纯加工 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.998\%$ (4N8) 的高端高纯石英砂产品; B 级矿 (上等矿或上等原料), 可用于提纯加工 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.995\%$ (4N5) 的中高端高纯石英砂产品; C 级矿 (中等矿或中等原料), 可用于提纯加工 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.99\%$ (4N) 的中端高纯石英砂产品; D 级矿 (下等矿或下等原料), 可

用于提纯加工 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.9\%$ (3N)的低端高纯石英砂产品。

尽管目前还缺少不同产地多个花岗伟晶岩石英样品提纯前后试验对比数据,但根据已有的初步研究^[17,19-20],该类型的高纯石英原料也应当具有与天然水晶和脉石英相同或相似的结果,即仍然存在 A 级矿、B 级矿、C 级矿和 D 级矿 4 个品级。

高纯石英技术包括原料选择技术、提纯工艺技术、加工装备技术和质量检测技术等四个方面,它们是既相互独立又相互联系和相互制约的技术整体,其中以高纯石英原料的识别、评价与选择技术最为关键^[1,3]。实践证明,高纯石英高端产品生产必须采用优质原料。我国 4N8 高纯石英高端产品未能国产化的根本原因是,迄今为止还没有找到能够稳定满足工业生产需要的高纯石英优质原料。我们应当努力的方向是,发现能够稳定满足工业生产需要的高纯石英优质原料(A 级矿),这是解决我国 4N8 高纯石英高端产品“卡脖子”问题的关键所在。

4 结论

(1)高纯石英是 SiO_2 纯度大于 99.9%(3N)的石英砂系列产品的总称,其本质是以天然石英矿为原料经提纯加工获得的具有极高 SiO_2 纯度且具有一定粒度组成范围的石英晶体原材料,其概念应同时具备纯度、粒度和矿物相等三个特征。

(2)根据我国高纯石英产品生产及应用情况,进一步完善了高纯石英产品品级划分,即将以前的高端、中端和低端 3 个等级,细化为按 SiO_2 纯度将高纯石英产品分为 4 个等级:高端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.998\%$ (4N8),中端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.995\%$ (4N5),中端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.99\%$ (4N),低端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.9\%$ (3N)。其中 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.998\%$ (4N8)的高纯石英高端产品是一种关键基础材料、新材料和矿物功能材料,目前我国仍需要高价从美国、挪威等国家进口。

(3)能够用作高纯石英原料的石英矿床工业类型有天然水晶、脉石英和花岗伟晶岩石英 3 种,其中脉石英是我国目前高纯石英生产的主要原料。

(4)根据天然水晶和脉石英样品的提纯加工试验结果,将高纯石英原料划分为与高纯石英砂系列产品等级相对应的 4 个等级:4N8 高端产品生产的 A 级矿(优质矿或优质原料),4N5 中高端产品生产的 B 级矿(上等矿或上等原料),4N 中端产品生产的 C 级矿(中等矿或中等原料),3N 低端产品生产的 D 级矿(下等矿或下等原料)。解决我国 4N8 高纯石英高端产品“卡脖子”问题的关键是,发现能够稳定满足工业生产需要的高纯石英优质原料(A 级矿),这正是我们应当努力的方向。

致谢 博士研究生王哲皓以及硕士研究生殷彦彬、吴俊、滕伟峰、黄俊和杨启瑞等同学参加了天然水晶、脉石英的提纯加工试验工作,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 汪灵. 矿物材料学原理[M]. 北京:地质出版社, 2021: 660.
WANG L. Principles of mineral material science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2021: 660.
- [2] 汪灵,李彩侠,王艳,等.我国高纯石英加工技术现状与发展建议[J]. 矿物岩石, 2011, 31(4): 110-114.
WANG L, LI C X, WANG Y, et al. China technologies present of high-purity quartz processing and the development propositions[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2011, 31(4): 110-114.
- [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] 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.
- [5] 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.
- [6] 汪灵,李彩侠,王艳,等.高纯石英质量的ICP检测技术研究与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1684-1688.
WANG L, LI C X, WANG Y, et al. Research on and application of the ICP detection technology for the quality of high-purity quartz[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(6): 1684-1688.
- [7] 杨军.美国尤尼明高纯度石英砂[C]//全国第二届高新技术用石英制品及相关材料技术与市场研讨会论文集. 无锡:中国电子材料行业协会, 2004.
YANG J. United States Unimin high purity quartz sands[C]// Proceedings of the 2nd National Symposium on Technology and Market of Quartz Products and Related Materials for High-tech Use. Wuxi: China Electronic Materials Industry Association, 2004.
- [8] 聂兰舰,王玉芬,向在奎,等.高纯合成石英粉的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(10): 12-17.
NIE L J, WANG Y F, XIANG Z K. Research and development of high-purity synthetic silica powder[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(10): 12-17.
- [9] 宋学富,孙元成,钟海,等.等离子体化学气相沉积法合成石英玻璃(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2008(4): 531-534.
SONG X F, SUN Y C, ZHONG H, et al. synthesis of silica glass by plasma chemical vapor deposition method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008(4): 531-534.
- [10] 詹建华,王依,陈正国,等.我国脉石英资源现状分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2020(5): 1-4.
ZHAN J H, WANG Y, CHEN Z G. Analysis of current situation of vein quartz resources in China[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2020(5): 1-4.
- [11] 高树学,颜玲亚,陈正国,等.我国脉石英成矿区带初步划分[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2020(5): 5-9.

- GAO S X, YAN L Y, CHEN Z G, et al. Preliminary division of vein quartz metallogenic belts in China[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2020(5): 5-9.
- [12] 田冲, 寿立永, 崔拥军, 等. 南秦岭安康地区高纯石英用脉石英矿特征及质量影响因素[J]. 岩石矿物学杂志, 2022, 41(6): 1147-1158.
- Characteristics and quality influencing factors of vein quartz deposit for high-purity quartz in Ankang area, South Qinling Mountains[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2022, 41(6): 1147-1158.
- [13] SATO T, WATANABE H, PONTO W. Process for continuous refining of quartz powder: 5637284 [P]. 1997-06-09.
- [14] KATSUHIKO K, MIYAZAWA H, WATANABE H, et al. High-purity quartz glass and method for the preparation there: 5968259 [P]. 1999-10-19.
- [15] GÖTZE J, MÖCKEL R. Quartz: deposits, mineralogy and analytics[M]. Berlin: Springer Geology, 2012.
- [16] 申士富. 高纯石英砂研究与生产现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(5): 13-16.
- SHEN S F. The actuality of study and manufacture in higher purity quartz[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2006(5): 13-16.
- [17] 张晔, 陈培荣. 美国 Spruce Pine 与新疆阿尔泰山地区高纯石英伟晶岩的对比研究[J]. 高校地质学报, 16(4): 426-435.
- ZHANG Y, CHEN P R. Characteristics of granitic pegmatite with high-purity quartz in Spruce Pine Region, USA and Altay region of Xinjiang, China[J]. Geological Journal of China Universities, 16(4): 426-435.
- [18] 张海敏, 朱黎宽, 赵海波, 等. 河南卢氏龙泉坪伟晶岩型高纯石英矿床的首次发现及找矿意义[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 153-158.
- ZHANG H Q, ZHU L K, ZHAO H B, et al. First discovery of the Longquanping pegmatitic high-purity quartz deposit in the area of Lushi, Henan Province: implications for exploration[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 153-158.
- [19] 李育彪, 肖薪航, 柯春云, 等. 一种以伟晶岩石英为原料制备 4N 高纯石英砂的方法: CN202010721757.5[P]. 2020-11-03.
- LI Y B, XIAO J H, KE C Y. Method for preparing 4N high purity quartz sand using pegmatite liquartz as raw material: CN202010721757.5[P]. 2020-11-03.
- [20] 王安书, 张智慧, 张亚增, 等. 花岗伟晶岩制备高纯石英砂可行性研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(2): 81-86.
- WANG A S, ZHANG Z H, ZHANG Y Z, et al. Feasibility study on preparation of high purity quartz sand from granite pegmatite[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2022(2): 81-86.

Concept of High Purity Quartz and Classification of Its Raw Materials

WANG Ling

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China

Abstract: High purity quartz is a general term for quartz series products with SiO₂ contents greater than 99.9%. Its essence is a quartz crystal raw material with extremely high SiO₂ purity and certain particle size obtained from natural quartz ore by purification and processing. The concept of high purity quartz should have the characteristics of purity, particle size and mineral phase at the same time. According to the production and application of high purity quartz in China, the product grade classification is further improved, and high purity quartz products are divided into four product grades: high grade (4N8), intermediary grade (4N5), medium grade (4N) and low grade (3N). At present, natural quartz crystals, vein quartz and granite pegmatite quartz can be used as raw materials for high purity quartz products. Among them, vein quartz is the primary raw material for the production of high purity quartz in China. Based on the purification effect of natural quartz crystals and vein quartz, the raw material of high purity quartz can be divided into four grades corresponding to the grades of high purity quartz series products. They are class-A ore (high quality ore or high quality raw material), class-B ore (secondary ore or secondary raw material), class-C ore (medium ore or medium raw material) and class-D ore (inferior ore or inferior raw material) for the production of high purity quartz products from high-grade to low-grade, respectively. It is the direction we should strive to find high quality raw materials that can stably meet the demands of industrial production and solve the localization of 4N8 high grade high purity quartz.

Keywords: quartz; high purity quartz; raw mineral materials; quartz materials; mineral functional materials

引用格式: 汪灵. 高纯石英的概念及其原料品级划分[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 55-63.

WANG Ling. Concept of high purity quartz and classification of its raw materials[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 55-63.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn