第 32 卷第 10 期
2004 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 32, No. 10
October, 2004

天然石英中气-液杂质的热动力解吸

蒋学鑫[1,2], 陈培荣[1]
(1. 南京大学地球科学系,内生金属矿床成矿作用国家重点实验室, 南京 210093;
2. 蚌埠玻璃工业设计研究院,安徽 蚌埠 233018)

摘 要: 高纯天然石英是生产透明石英玻璃、石英坩埚的原料,其中气-液杂质的含量是影响石英玻璃许多性能的决定性因素。用配有离子源和无油真空泵系统的质谱仪对天然石英中的 10 种主要气-液杂质进行研究。结果表明:水是天然石英中的主要气-液杂质。熔制实验证明:高温水的含量是影响天然石英质量的最主要因素。根据测试数据可以计算出不同温度阶段水在石英中的扩散系数,推荐脱除天然石英中气-液杂质的工艺条件。

关键词: 天然石英; 气-液杂质; 高温水; 热动力解吸; 质谱分析
中图分类号: TQ171 **文献标识码**: A **文章编号**: 0454-5648(2004)10-1199-04

THERMAL KINETIC DESORPTION OF GAS-LIQUID IMPURITIES IN NATURAL QUARTZ

JIANG Xuexin[1,2], *CHEN Peirong*[1]
(1. State Key Laboratory for Mineral Resources, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093;
2. Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233018, Anhui, China)

Abstract: High purity natural quartz is a raw material for fabrication of vitreous silica glass and silica crucibles. Gas-liquid impurities in the natural quartz are decisive factors affecting many properties of silica glass. Ten kinds of impurities in the natural quartz were analyzed by the mass spectrometry equipped with ion resource and free-oil vacuum pump. Testing results show that water is the main gas-liquid impurity in the natural quartz. Melting experiments validate that the content of high temperature form water is the most important factor influencing the quality of the natural quartz. Based on experimental data, the diffusion coefficients of water in the natural quartz at different temperatures were calculated and the treatment conditions for degassing of natural quartz is recommended.

Key words: natural quartz; gas-liquid impurities; high temperature form water; thermal kinetic desorption; mass spectrometry

高纯天然石英是生产透明石英玻璃、石英坩埚的原料。影响天然石英质量的主要杂质有矿物杂质、元素杂质和气-液杂质,这些杂质都在一定程度上影响石英的熔融性能和最终产品——石英玻璃的质量[1~4]。我国的科研机构和生产企业对矿物杂质和元素杂质十分重视,进行了许多研究,但对气-液杂质仅限于定性认识,缺乏定量研究[5,6]。

石英原料中气-液杂质的含量影响石英玻璃的透明度,由气-液杂质含量高的原料所熔制的石英玻璃会带有一些气泡和其他缺陷[3,7,8]。气体和水共同作用会影响石英玻璃的软化温度、粘度、扩散系数、机械性能、分相和析晶性能[4,7,8]。因此,定量分析石英原料中的气-液杂质含量,尤其是高温水(600~1 400 ℃脱除的水称为高温水)的含量(质量分数,下

收稿日期: 2003-11-24。**修改稿收到日期**: 2004-02-22。
作者简介: 蒋学鑫(1969~),男,博士研究生。

Received date: 2003-11-24. **Approved date:** 2004-02-22.
Biography: JIANG Xuexin (1969—), male, postgraduate student for doctor degree.
E-mail: jiangxuexin88@sina.com

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同)是决定天然石英质量的重要因素[2]。

天然石英原料中的气-液杂质含量取决于其地质成因及提纯工艺。石英中的气-液杂质存在于石英颗粒的表面,包裹体(宏观和微观)及以分子形式溶解于固体石英中。对水来说,有水分子和羟基 2 种存在方式,其中对于高纯石英玻璃质量影响最大的是天然石英中高温水的含量[2,3,9]。根据天然石英中高温水的含量可将天然石英分为 3 个级别:(1)优级,高温水的含量小于 20×10^{-6};(2)1 级,高温水的含量为 $(20\sim40)\times10^{-6}$;(3)2 级,高温水的含量大于 40×10^{-6}。当天然石英中高温水的含量高于 80×10^{-6}时,不能用来生产透明石英玻璃[3]。

分析石英中气-液杂质含量的方法有透光度、红外光谱、气相色谱分析等,但这些方法不能测出所有的气-液杂质[10]。热动力解吸质谱分析法对石英中的气-液杂质能做出定量测定。

1 实 验

测试样品取自江苏省东海县,是经过变质粒化的伟晶石英,原矿为块状,编号为 DH-1,DH-2 和 DH-3。测试样品为 0.10～0.35 mm 的石英颗粒,参照样品为美国 Unimin 公司的 Iota-4 标准砂(高纯石英玻璃原料),质量均为 2 g。

在莫斯科大学化学系质谱室进行气-液杂质含量测试,测试设备为 MI-1311 质谱仪,装有离子气源和无油真空泵系统,质量灵敏度为 1×10^{-8} %,误差为 -5 %。测试时,将石英样品颗粒装入经高温煅烧的石英容器中,在室温下抽真空 24 h,除去石英颗粒表面物理吸附的气体。然后,采取步进升温的方式将样品加热到 1 400 ℃,每次升温 200 ℃,升温时间为 40 min。

2 结果与讨论

表 1 列出了 3 个样品及参照样品中主要气-液杂质的含量。在所有样品中,水是含量最大的杂质,也是最重要的杂质,对石英玻璃质量的影响最明显。在步进真空煅烧条件下,不同阶段水的脱除量及其与温度的关系见图 1 和表 2。

表 1 石英颗粒在真空下煅烧所释放出的主要气体杂质

Table 1 Main gas-liquid impurities released from quartz grains annealed in vacuum $w\times10^6$

Quartz sample	H_2O				CO_2	CO	C_xH_y	∑C	H_2	HCl	H_2S	SO_2	NO
	LTFW $\theta<600$ ℃	HTFW $\theta<(600-1\,400)$ ℃	Remained $\theta<1\,400$ ℃	Total									
CDH-1*	16.5	10.8	0.5	27.8	2.78	11.0	4.48	9.97	0.75	1.90	0.11	0.00	0.32
DH-2*	34.6	54.0	0.9	89.5	5.33	4.6	2.21	5.55	0.49	1.12	0.06	0.05	0.21
DH-3**	3.1	20.8	1.9	25.8	1.25	2.2	1.46	2.62	0.28	0.12	0.06	0.74	0.00
Iota-4***	18.6	16.5	0.7	35.8	1.26	4.5	3.89	5.74	0.51	0.21	0.01	0.03	0.01

*Enrichment: mechanic crush, mill, HCl + HF enrichment; ** Enrichment: thermal crush, rod crush, HCl + HF enrichment; *** Enrichment: deep enrichment; LTFW: Low temperature from water; HTFW: High temperature from water.

固体材料中气-液杂质的脱除过程由扩散控制。脱除气-液杂质的常用方法是在真空或通入一定介质(如:Cl_2,O_2)的条件下进行热处理。气-液杂质的脱除速度取决于温度、比表面积和气体在固体中的扩散系数。

根据对球形体内挥发性杂质从表面向真空扩散的第 1 和第 2 扩散公式,可推导出式(1),式(2)和式(3)[2,3]。

在 600～1 400 ℃之间真空条件下煅烧时,初始阶段水的脱除量用式(1)表示

$$I=\frac{mC_0s\rho D}{B}\left[\frac{1}{(\pi Dt)^{0.5}}-\frac{s\rho}{3}\right] \quad (1)$$

在中后阶段水的脱除量用式(2)表示

$$I=\frac{2mC_0s^2\rho^2D}{3B}\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2s^2\rho^2D}{9}t\right) \quad (2)$$

某一时间,石英中水的浓度用式(3)表示

$$C=\frac{6C_0}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2s^2\rho^2D}{9}t\right) \quad (3)$$

其中:I 为离子电流强度;ρ 为密度;s 为石英颗粒的比表面积;m 为试样质量;C_0为水的初始含量;C 为

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

任意时间 t 试样中水的含量;B 为质谱仪对气流的灵敏系数;D 为水在石英中的扩散系数。

根据式(1)和式(2),利用测得的离子流强度,可计算出不同温度阶段水在石英颗粒中的扩散系数。样品在不同温度下的扩散系数见表 3。

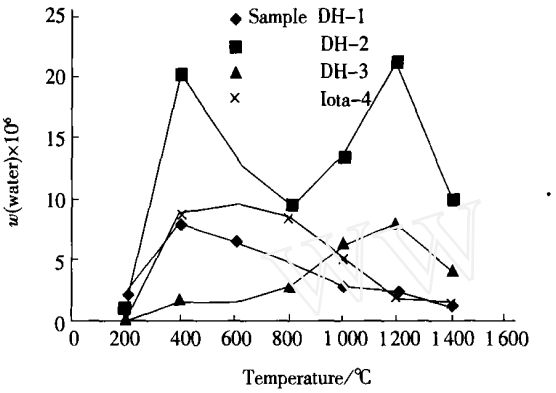


图 1　石英颗粒释放水量与温度关系

Fig. 1　Water released from quartz grains *vs* different temperatures

表 2　石英颗粒在不同温度所释放出的水

Table 2　Water released from quartz grains at different temperatures　　$w \times 10^6$

Quartz sample	Temperature/ ℃								Total
	200	400	600	800	1 000	1 200	1 400	>1 400	
DH-1	2.1	8.0	6.4	4.8	2.7	2.2	1.1	0.5	27.8
DH-2	0.9	20.2	13.5	9.4	13.5	21.2	9.9	0.9	89.5
DH-3	0.1	1.5	1.5	2.6	6.1	8.0	4.1	1.9	25.8
Iota-4	0.3	8.8	9.5	8.4	4.9	1.9	1.3	0.7	35.8
Annealing time/ min	40	40	40	40	40	40	40		Calculated

表 3　不同温度下水在石英颗粒中的扩散系数

Table 3　Water diffusion coefficients in quartz grain at different temperatures

Quartz sample	Temperature/ ℃			
	800	1 000	1 200	1 400
DH-1	2.9×10^{-10}	4.3×10^{-10}	8.8×10^{-10}	3.1×10^{-9}
DH-2	3.6×10^{-11}	1.8×10^{-10}	9.6×10^{-10}	3.8×10^{-9}
DH-3	2.1×10^{-11}	1.8×10^{-10}	1.0×10^{-9}	2.3×10^{-9}
Perfect natural quartz	2.2×10^{-11}	1.8×10^{-10}	8.8×10^{-10}	4.5×10^{-9}

在扩散过程的后期,可以用 C/C_0 表示脱气效果,对单个石英颗粒而言,即 $n=1$ 时,对式(3)进行变换可得式(4)

$$t=\frac{9}{\pi^2 s^2 \rho^2 D}\ln\left(\frac{6C_0}{\pi^2 C}\right) \tag{4}$$

利用式(4)可以计算出一定温度下,使石英颗粒达到某一脱气程度所需要的时间,从而进一步确定将气-液杂质含量高的石英进行脱气处理的工艺条件。

通过熔融实验,用试样 DH-1(高温水含量 10.8×10^{-6})和试样 DH-3(高温水含量 20.8×10^{-6})熔制出了透明石英玻璃,用试样 DH-2(高温水含量 54.0×10^{-6})所熔制的石英玻璃含有气泡和气线,从实践上验证了高温水的含量对石英玻璃质量的影响。

实验表明:(1)天然石英中除了矿物杂质和元素杂质外,还存在气-液杂质。在所有的气体杂质中水是最主要的杂质,尤其是高温水的含量对石英玻璃质量的影响最大,是造成石英玻璃中气泡、气线等缺陷的主要原因。(2)根据 Kreisberg[2]提出的判断天然石英质量的气-液杂质含量标准,实验结果为进一步建立判断天然石英质量综合评价标准提供了实验依据。(3)通过测试所得的数据可以计算出不同温度下水在天然石英中的扩散系数,并可据此计算出将天然石英中的气体杂质脱除所需要的工艺条件。由此可见:天然石英中气-液杂质的测试结果不仅能用来判断天然石英的质量,确定其能否用于生产透明石英玻璃,而且还可以根据计算出的水的扩散系数确定脱除天然石英中气-液杂质所需的工艺条件,这在水晶日趋枯竭,高纯石英砂质量不稳定的今天具有现实意义。对石英玻璃厂而言,通过对其石英原料中气-液杂质的测试,可以在不做工业实验的条件下直接判断该原料能否用来生产透明石英玻璃,大大减少选择天然石英原料的盲目性,提高石英玻璃生产的稳定性。至于气-液杂质含量较高,不能用来生产透明石英玻璃的天然石英,能否根据热动力解吸的数据改进加工工艺,将其中的气-液杂质脱除,用于生产透明石英玻璃,还需做深入研究和实验验证。

3　结　　论

(1) 用质谱仪可以定量测出天然石英中各种气-液杂质的含量。

(2) 气-液杂质是天然石英中客观存在的杂质,其中水是天然石英中最主要的气-液杂质,高温水的含量对石英玻璃的质量影响最大。

(3) 用质谱仪测得的数据,可以求出水在天然石英中的扩散系数,并可据此推荐脱除石英中气-液杂质的处理条件。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献:

[1] FANDERIK I. Silica Glass and Its Application [M]. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: Elsvier, 1991. 21—34.

[2] KREISBERG V A, DANCHEVSKAYA M N, RAKCHEEV V P. Quality of natural quartz for producing high-purity silica glass [A]. Proceedings of the XVII International Congress on Glass [C]. Beijing, China, 1995. 590—595.

[3] KREISBERG V A, DANCHEVSKAYA M N, IVAKIN Y D, *et al*. Influence of gas content in quality and corundum raw materials upon the quality of silica glass and alumina ceramics [A]. Fundamentals of Glass Science and Technology, Proceedings of International Conference [C]. Vaxjo, Sweden, 1997. 579—584.

[4] KREISBERG V A, SPIVAKOVA N Y. Diffusion in glass used for production of silicon [A]. Proceedings of the XVII International Congress on Glass [C]. Beijing, China, 1995. 51—56.

[5] **周永恒. 透明石英玻璃原料及其加工**[J]. **非金属矿**, 2000, 23(2): 32—34.
ZHOU Yongheng. Non-Met Mines (in Chinese), 2000, 23(2): 32—34.

[6] **周永恒, 顾真安. 石英玻璃及其水晶原料中羟基的研究**[J]. **硅酸盐学报**, 2002, 30(3): 357—361.
ZHOU Yongheng, GU Zhen'an. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2002, 30(3): 357—361.

[7] KREISBERG V A, RAKCHEEV V P, SPIVAKOVA N Y. Peculiarities of diffusive transport of water and other gases in glassy and crystalline silica [A]. Fundamentals of Glass Science and Technology, Proceedings of International Conference [C]. Vaxjo, Sweden, 1997. 93—100.

[8] DANCHEVSKAYA M N, IVAKIN Y N, OVCHINNIKOVA O G, *et al*. Spectroscopic features of intrinsic defects in silica glass fused from different raw materials [J]. J Non-Crystalline Solids, 1992, 149(1): 46—53.

[9] KREISBERG V A, DANCHEVSKAYA M N. Investigation of gases in glass by kinetic mass spectrometry [A]. Proceedings of the XVI International Congress on Glass [C]. Madrid, Spain, 1992. 571—576.

[10] **杨 军. 气炼石英玻璃中气泡成因浅析**[J]. **玻璃与搪瓷**, 1990, 18(4): 45—47.
YANG Jun. Glass Enamal (in Chinese), 1990, 18(4): 45—47.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net