石英玻璃原料开发应用现状

撖　雁　平

（国家建筑材料工业局地质研究所，北京，100010）

摘　要　作为熔制石英玻璃的传统原料——熔炼水晶，资源日趋匮乏，开发用以替代水晶的特种石英迫在眉睫。本文对不同成因类型的石英玻璃原料进行了分析比较，阐述了其品质特性、应用可行性及处理方法，进而指出当前原料存在的问题和发展方向。

所谓特种石英，是指能够替代熔炼水晶生产石英玻璃的二氧化硅矿物，它必须具备低的杂质元素含量和气液包裹体含量。石英玻璃制品广泛用于电光源、电子工业、光通信、激光、航天等领域。随着科技的发展，石英玻璃的需求量不断增加，作为传统原料的熔炼水晶呈供不应求趋势，特别是高品级原料供应更为紧张。由此，国外通过对原料的处理将低品级原料变为高品级原料和寻找熔炼水晶替代原料这两方面，解决原料不足问题取得不少进展。国内在寻找原料代用品方面有所尝试，但没有突破。地质人员对石英这一老矿种开发新用途上刚刚认识，因此，开展特种石英的开发应用研究有着巨大的经济意义和深远的社会意义。

1　石英玻璃原料的种类和比较

1.1　原料的种类

石英玻璃原料包括熔炼水晶和其它岩石类型中能达到熔炼水晶要求的特种石英。熔炼水晶有四种矿床类型：①伟晶岩型水晶矿；②热液石英脉型水晶矿；③层控型水晶矿；④水晶砂矿。其中以伟晶岩型和热液石英脉型水晶矿最为普遍。世界上水晶主要集中产于巴西，我国虽有一定量，但品质、储量均较低。特种石英可赋存于花岗伟晶岩、深变质石英岩、高温石英脉中，目前我们寻找的正是这类石英。

1.2　原料的比较

石英玻璃原料的品质从以下方几面考虑：①确定矿物中杂质含量；②石英的化学成分；③气液态包体的相对含量。但能否用于实际生产还取决于具体应用领域的熔炼试验和对产品理化性质的研究。下面我们主要从气液包体含量和杂质元素含量这两方面，对国内外熔炼水晶、特种石英进行分析比较。

国内以江苏东海水晶品质最好，各生产厂家广为应用，具有代表性。东海水晶显微镜下观察，包裹体呈线状、面状分布，具有气液两相包体；不同品级水晶中气液包体的面积，经显微镜下线统计，含量相差较大，见表1。国外水晶样品为处理后的粉料，其中法国水晶粉气相色谱分析表明，其包体成分含量与东海一、二级水晶相近；东海四级水晶包体成分与处理后的脉石英相近，见表2。总之，水晶原料的包体成分以水为主，

表1　东海水晶气液包体含量

样品级别		包体面积百分含量(%)
东海水晶	Ⅰ	0.01～0.1
	Ⅱ	0.06～0.5
	Ⅲ	0.3～1
	Ⅳ	1～2

撖雁平：女，31岁，助理工程师

收稿日期：1994年1月24日

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

表 2　不同类型原料中气液包体含量(μg/g)

样　品	CO_2	H_2O	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	Σ
东海一级①	9.45	84.17	0.06	0.30	0.50	2.35	1.62	98.74
东海四级①	32.01	158.93	0.08	0.17	1.17	0.94	10.21	203.51
*河北脉石英	12.04	209.05	0.31	—	0.05	0.25	0.00	221.7
*法国水晶粉	3.89	61.41	0.06	—	0.22	0.27	0.91	66.74
*美国石英粉(1号)	7.36	0.00	0.10	—	1.43	0.41	1.10	10.4

* 地科院矿床所包体室分析测定

其次为CO_2。美国高纯石英粉包体含量极低(见表2)，镜下几乎看不到包体，包体成分中CO_2为主，而水为零。该石英粉产自花岗伟晶岩中，它与水晶包体成分的差别表明其成矿环境的不同。

从杂质元素原子吸收光谱定量分析来看，东海三级水晶杂质总含量与法国水晶粉相近，美国石英粉杂质总含量较低，国内石英粉杂质含量最高(见表3)。而各种杂质中又以Al含量远远高于其它杂质元素含量(7.9～34ppm)为特征，这与石英成分变化中铝替代硅的地球化学机制相关。自然界铝以正三价离子(Al^{3+})形式替代硅氧四面体中的Si^{4+}形成铝氧四面体，为保持晶格中电价平衡，必须有低价阳离子的加入，如K^+、Na^+、Li^+、Ca^{2+}等。而Al^{3+}加入到硅氧四面体晶格中的程度和Al^{3+}含量与其它元素加入量的关系不很明确，有待进一步研究，但总体讲，石英中Al含量与其杂质元素总量呈正相关关系。

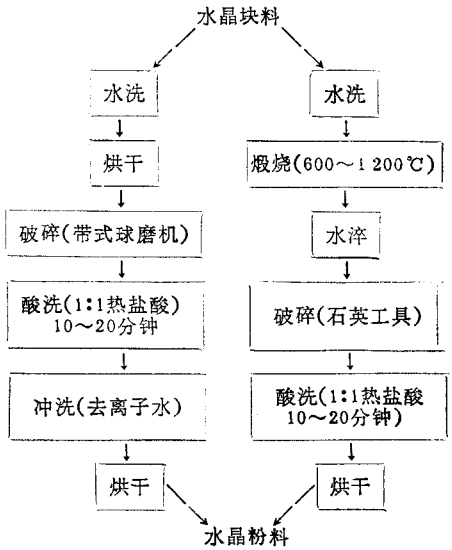
通过不同类型原料的比较可以看出，不同地区熔炼水晶具有相似性；花岗伟晶岩型石英可达到较高品质，是最有希望的高级熔炼水晶替代品；脉石英品质较低，作为替代品较困难。

表 3　不同类型原料杂质总量

杂质总量 \ 产地	东海三级水晶	法　国水晶粉	美国石英粉 1	美国石英粉 2	美国石英粉 3	河　北石英粉
Σ(PPm)	32.08	44.02	21.55	14.01	12.3	70.1

2　石英玻璃原料处理方法

国内水晶矿以民采为主，水晶收购站从当地农民手中收购原矿，手工去掉原矿表面铁染等污物，破碎成1～5 cm小块，依据其透明部分所占百分比分成1～4级，其中1级品透明部分占90%以上，4级品透明部分占10%以上，之后销售给石英玻璃生产厂。厂家熔制石英玻璃前对水晶进一步粉碎、提纯，这一过程有两种不同工艺——直接破碎和水淬破碎，见下图。水淬法加工的水晶粉在高温煅烧时发生晶形转变，易于破碎，也使熔炼温度相对降低。粉碎时粒度则根据生产工艺和产品而定。一般连融法生产石英玻璃管用水晶生料直接破碎，粒度为50～60目；



水晶处理工艺流程图

①杨军：硅石代水晶制透明石英玻璃的预测性研究，石英玻璃(1992)

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

气炼法生产则用水淬后的水晶，粒度为80～120目。国内石英粉一般以脉石英为原料，处理流程为：破碎→磁选→浮选→酸洗→烘干；粒度在70～150目之间。

八十年代以来国外非常注重原料处理工艺的改进，同时重视低品位水晶和普通石英的开发利用。迄今采用的处理方法有：酸处理、浮选、活性气体、外加剂（添加化学品）、加热、磁选、超声波、静电等一系列物理化学方法。其中酸处理仍是原料处理工艺中最基本的方法。它用浓热盐酸和氢氟酸，重点除去原料中金属离子；加热法有利于气体包裹体的消除；活性气体法和外加剂法对脱去原料中的羟基较为有效；热处理—浮选法则可根据原料比重的微小差别，用比重液选出气液包体含量低的样品、但费用高，处理能力低，不适合工业化生产。总之，原料处理过程中通常用几种方法综合处理，达到除杂提纯的目的。

目前国外有前苏联、德国、法国、日本等国对石英砂、石英岩进行综合处理，原料达到低级熔炼水晶要求，生产无气泡透明石英玻璃。美国石英公司从独特花岗伟晶岩中选出的石英，通过先进的设备、工艺处理后品质优于一级熔炼水晶。相比之下，我国原料处理设备和工艺技术落后。建材院石英所在硅石代熔炼水晶制透明石英玻璃方面做了不少工作，取得实验室成果，但距工业化生产仍有差距，其主要原因是硅石品质不佳。国内一些石英粉生产厂家也试图通过选矿等处理工艺将脉石英除气、提纯，但也没达到替代熔炼水晶的标准。

3 石英玻璃原料的应用及发展方向

3.1 应用

熔炼水晶和特种石英用于熔制石英玻璃制品，该产品具有高纯、高温下不易变形、低导热率、电绝缘性能好、对紫外线红外线特殊的透过性和化学稳定性等一系列优良独特品质，因而广泛用于光通信、激光、电子工业、电光源、航天、医疗、光学等领域，已成为现代科技领域的重要基础材料。石英玻璃用量最大的有电光源工业、电子工业、光学工业三大领域。

电光源工业中，普通电熔石英玻璃要求其羟基含量5～10ppm，杂质总量小于200ppm，用于各种气体放电灯等照明设备及红外辐射加热器；高纯低羟基石英玻璃，羟基含量小于2ppm，杂质总量小于50ppm，适用于汞灯、金属卤化物及高强紫外线灯。电子工业中，石英玻璃主要用来制做各种电子元件的设备部件，如生产半导体工业用石英玻璃扩散炉管；用于电阻元件瓷蕊表面被炭用的乳白石英炉管；生产半导体激光、红外器件、发光二级管用的液相外延用石英玻璃管；拉单晶硅的石英坩埚以及生产各种新型电子材料的反应管和炉管。光学领域主要用作各种红外、紫外特种光学玻璃。光通信领域中的光纤包皮管，则用高纯的石英玻璃管。

总之随着大规模、超大规模集成电路技术的发展，石英玻璃制品用量剧增，品质可概括为：高纯、超大、耐高温、耐高压及新的理化性能。近年开发出掺杂石英玻璃、涂层石英玻璃、石英光纤、纤维等新品种。

3.2 当前存在问题及发展方向

我国石英玻璃行业一直用熔炼水晶作原料。目前国内39家石英玻璃企业，年产透明石英玻璃300t左右，需消耗原料约1 200 t，其中一、二级熔炼水晶消耗500t，这种消费量与国内熔炼水晶保有储量相比，资源明显不足。同时国内水晶市场存在不少问题：①各地水晶原料混杂，以次充好；②原料处理加工设备落后，没有规范化的质量检测标准；③优质原料价格高、品质差。由此造成生产厂家原料浪费严重、生产成本高，有些厂家宁肯进口国外水晶原料。

从目前熔炼水晶资源及消费状况看，寻找替代熔炼水晶的特种石英势在必行，因为

（下转第37页）

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

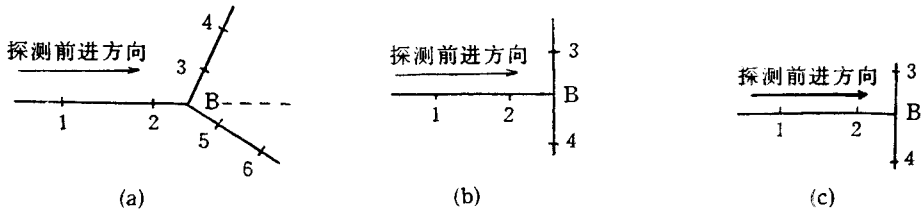


图 2

很大，如金属管内没有水等介质流动，探测效果很差，电缆内没有电流通过，探测效果也较差。如我们在北京燕山石化公司的几次地下管线探测过程中，发现几处压力下水管道的探测效果很差.利用美国810型和"兵勘"BK-C型探管仪进行比较探测时，也无法探测出管线的走向，经调查这几处管线内均无污水通过，且管内已干涸；钢管连接处有橡皮垫块。以上情况是作者近几年生产实践中所遇到的一些具体问题，其原因有待进一步研究和分析。

在地下管线探测过程中，探测效果受诸多因素的影响，所以管线探测首先要考虑准确性、避免出差错和粗差，然后才能探测的平面和测深精度。为获得最佳探测效果，应注意以下几点：

① 要经常对发射机和接收机内的电池进行检查和更换。不用时，要注意不让电池漏油，损坏电子线路，最好取下电池。

② 探测时，要注意接收机机体垂直于地面，且垂直于管线的延伸方向。

③ 对于定位和测深值要作综合分析后才可确定。定位可根据信号强度的大小，变化及其变化的速率，哑音点，左右移动接收机并观察其指针的变化及其变化速度。测深值要随时进行统计分析，且观察其变化，剔除异常值，同时还可用45°角测深或高差法测深，以确定测深值的可靠性。

④ 用感应法探测时，不要将发射机放在井盖或管顶上。根据多次试验结果表明，将发射机放在管顶上并抬高5～15cm的位置时，探测效果最好。

（上接第32页）

也有分布。某县已将脉状方解石磨成细粉，活化后成功地用于PVC塑料百页窗工业生产。制品属活化重质碳酸钙，其填充量高达45%～50%，产品晶莹微透明。做为粉体原料使用的脉状方解石，多为天然产出的结晶良好的晶体。部分致密块状者，因其磨擦力大，可用做牙膏原料，且造价低于沉淀碳酸钙（轻钙）一半以上。

有少数肉红色方解石，$CaCO_3$含量虽＞98%，Fe_2O_3的含量也很低，但由于白度低，采、磨过程中必须予以剔除。另外作为废石剔除的还有近地表、近围岩的脉方解石。这些脉状方解石因沾染较多的泥质，磨碎后亦使粉体呈明显的红色。这些"废石"单独粉碎后可用作家畜、家禽的碳酸盐添加料。

（上接封三）

从以往各国对替代原料的处理方法、生产试验工艺等方面来看，单纯的物理化学处理不能解决根本问题；而美国在特种石英开发方面已获成功，证明其可行。因此，在其它岩石类型中寻找天然品质好的特种石英是石英玻璃原料的发展方向。与此同时还应提高选矿处理设备和工艺技术，利用好现有资源。

参 考 文 献

1 杜省保，何宗盛．水晶矿产资源形势分析．中国地质，1989

2 杨军．气炼石英玻璃气泡成因浅析．玻璃与搪瓷，1990

3 颜文，傅平秋．载金石英的阳离子效应及其对含矿性的指示意义．矿产与地质，1993

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