



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116873943 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202310980924.1

(22) 申请日 2023.08.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116873943 A

(43) 申请公布日 2023.10.13

(73) 专利权人 安徽壹石通材料科技股份有限公司

地址 233000 安徽省蚌埠市怀远县经济开发区金河路10号

(72) 发明人 蒋学鑫 陈博

(74) 专利代理机构 合肥英特力知识产权代理事务所(普通合伙) 34189

专利代理师 邹利

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

(56) 对比文件

JP H04238808 A, 1992.08.26

CN 1413169 A, 2003.04.23

US 5154905 A, 1992.10.13

CN 1714053 A, 2005.12.28

CN 108821295 A, 2018.11.16

CN 106430912 A, 2017.02.22

CN 113307275 A, 2021.08.27

US 2014072811 A1, 2014.03.13

JP 2002080230 A, 2002.03.19

JP H07277723 A, 1995.10.24

US 2003005724 A1, 2003.01.09

JP 2002145633 A, 2002.05.22

YuFen Wang, 等. Preparation of High

Purity Low Hydroxyl Synthetic Fused

Silica Glass. Advanced Materials

Research. 2011, 第276-280页.

谭琦, 等. 熔融石英玻璃制备工艺研究进展.

矿产保护与利用. 2022, 第43-48页.

审查员 付慧琴

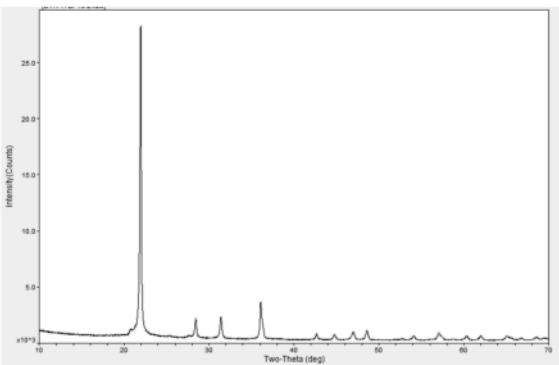
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高纯方石英的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及石英砂技术领域, 尤其涉及一种高纯方石英的制备方法, 将无定型二氧化硅经过干燥、煅烧、打散得到高纯方石英。与现有技术相比, 本发明的有益效果是: 1、无定形二氧化硅比表面积较大, 表面富含羟基, 在转化为方石英过程中容易造成方石英中含有孔洞, 为了消除这种孔洞, 本发明采用了偶联剂进行表面处理, 然后再煅烧, 数据显示, 羟基大大减少; 2、在相同质量偶联剂下, 发明人选用链长较短的硅烷偶联剂, 方石英中的孔洞更少, 且在煅烧温度、时间有一定幅度的降低, 可能的原因是硅烷偶联剂高温分解形成氧化硅, 由于分解形成的氧化硅粒径较小, 优先形成晶核, 促进了整体的晶型转化。



1. 一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 将无定形二氧化硅经过干燥、煅烧、打散得到高纯方石英;

干燥后, 还包括使用偶联剂处理的步骤;

所述偶联剂选自硅烷偶联剂;

所述硅烷偶联剂为只含有碳、硅、氢、氧元素的硅烷偶联剂;

所述只含有碳、硅、氢、氧元素的硅烷偶联剂中碳链长度不超过5。

2. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述无定形二氧化硅包括但不限于通过金属硅氧化获得。

3. 根据权利要求2所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述金属硅氧化为金属硅燃烧, 或金属硅与高纯水高温反应, 或金属硅转化为含硅有机物, 如硅烷, 然后煅烧转化为无定形纳米氧化硅中任意一种。

4. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述无定形二氧化硅的粒径为5纳米-1微米。

5. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述干燥条件为: 100°C-150°C处理1-2h。

6. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述煅烧条件为: 1100°C-1700°C处理2-10h。

7. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述高纯方石英粒径为120-450微米。

8. 根据权利要求1所述的一种高纯方石英的制备方法, 其特征在于, 所述高纯方石英中Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Ti、Zn元素总含量小于20ppm。

一种高纯方石英的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石英砂技术领域,尤其涉及一种高纯方石英的制备方法。

背景技术

[0002] 石英(SiO_2)是一种架状结构的硅的氧化物,有多种同质变体,常压下有七种晶型: α -石英、 β -石英、 α -鳞石英、 β 1-鳞石英、 β -鳞石英、 α -方石英和 β -方石英,它们之间的常压转变温度如图4所示。其中 β -型表示高温下稳定存在的晶型, α -型表示低温下稳定存在的晶型。在自然界中分布非常广泛,未特殊说明时,所谓的石英常指 α -石英。

[0003] 高纯石英砂通常是指二氧化硅含量大于99.9%的石英,按 SiO_2 纯度可将高纯石英产品划分为4个等级,即高端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.998\%$ (4N8),中高端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.995\%$ (4N5),中端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.99\%$ (4N),低端 $\omega(\text{SiO}_2) \geq 99.9\%$ (3N)(参见“高纯石英的概念及其原料品级划分”,矿产保护与利用,2022年10月,第5期)。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,高纯石英砂(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 SiO_2 纯度极高的石英砂产品。同时,由于受到后续制品制备过程的限制,高纯石英砂还对产品粒度(通常为40-200目)和矿物相等都有严格的要求。因此通常提到的硅微粉、白炭黑等非晶二氧化硅即便纯度很高,也不是高纯石英砂。

[0004] 天然石英砂中的杂质元素主要包括Al、K、Na、Li、Ca、Cu、B、Fe、Mn、Co、Ti、P等,这些杂质元素中,一价、二价离子以填隙原子的形式存在于石英晶格中电荷不平衡缺陷处,作为补偿电荷,三价、四价、五价离子(类质同象杂质)主要存在于晶格内。为了去除石英砂中的杂质,技术人员提出了多种工艺,张海啟等人的“高纯石英中杂质特征及深度化学提纯技术研究进展”一文(矿产保护与利用,2022年8月,第4期)。记载了现有石英砂提纯技术,目前天然石英砂提纯的主要方法主要包括物理、化学两种方法。物理法提纯主要有色选、擦洗、重选、磁选和浮选等工艺,但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)处理主要去除以气液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使包裹体爆裂降低气液杂质(无法完全除净)。

[0005] 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。

[0006] 但现有技术存在以下问题:

[0007] 1) 石英石在加工成高纯石英砂之前需进行酸洗、浮选、磁选、重选、高温水淬、氯化焙烧等步骤,工艺过程长,酸洗除杂效率低,且复杂,除杂过程中容易引入外源性杂质,如铁、钠、铝等金属元素。

[0008] 2) 酸洗使用的氢氟酸、盐酸、硝酸,浓度高且用量大,酸洗时产生大量含氟、含氯废水,增加处理成本。

[0009] 蒋学鑫等“天然石英中气-液杂质的热动力解吸”(硅酸盐学报 2004年10月)一文

,进一步对石英中杂质对石英制品的影响进行了深入的研究,发现石英砂由于含有气液包裹体及表面含有较多的羟基(一般在80ppm以上),在制造石英制品时容易产生气泡,影响制品品质。

发明内容

[0010] 为了解决上述背景技术中提到的问题,本发明提供一种高纯方石英的制备方法,将无定形二氧化硅经过干燥、煅烧、打散得到高纯方石英。

[0011] 优选的,所述无定形二氧化硅包括但不限于通过金属硅氧化获得;

[0012] 所述金属硅氧化包括金属硅燃烧,或金属硅与高纯水高温反应,或金属硅转化为含硅有机物,如硅烷,然后煅烧转化为无定形纳米氧化硅中任意一种。

[0013] 优选的,所述无定形二氧化硅的粒径为5纳米-1微米。

[0014] 优选的,所述干燥条件为:100℃-150℃处理1-2h。

[0015] 优选的,所述煅烧条件为:1100℃-1700℃处理2-10h。

[0016] 优选的,所述高纯方石英粒径为120-450微米。

[0017] 优选的,所述高纯方石英中Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Ti、Zn元素总含量小于20ppm。

[0018] 优选的,干燥后,还包括使用偶联剂处理的步骤。

[0019] 优选的,所述偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂中的任意一种。

[0020] 优选的,为了减少杂质的引入,所述硅烷偶联剂为只含有碳、硅、氢、氧元素的硅烷偶联剂。

[0021] 优选的,所述只含有碳、硅、氢、氧元素的硅烷偶联剂中碳链长度不超过5。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0023] 无定形二氧化硅比表面积较大,表面富含羟基,在转化为方石英过程中容易造成方石英中含有孔洞,为了消除这种孔洞,本发明采用了偶联剂进行表面处理,然后再煅烧,数据显示,羟基大大减少;

[0024] 在相同质量偶联剂下,发明人选用链长较短的硅烷偶联剂,方石英中的孔洞更少,且在煅烧温度、时间有一定幅度的降低,可能的原因是硅烷偶联剂高温分解形成氧化硅,由于分解形成的氧化硅粒径较小,优先形成晶核,促进了整体的晶型转化;

[0025] 发明得到的高纯方石英与现有高纯石英相比,除了Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Ti、Zn等元素外,羟基较少。

[0026] 本发明采用硅烷偶联剂处理,减少了方石英中的孔隙以及煅烧温度、时间,能够节约能耗。

附图说明

[0027] 图1为实施例7高纯方石英的XRD图;

[0028] 图2为无定形二氧化硅A的红外谱图;

[0029] 图3为实施例7高纯方石英的红外谱图;

[0030] 图4为氧化硅各种晶型间常压转变温度图。

具体实施方式

[0031] 除非另有说明,以下实施例中所使用的原料和试剂均为市售商品,或者可以通过已知方法制备。

[0032] 本发明的无定形二氧化硅粒径为5纳米-1微米,比表面积为90-200m²/g。来源可以通过市场购买,例如阿拉丁,也可以通过如下方法自制。

[0033] 将光伏级多晶硅在氧气中燃烧,常规手段控制条件,得到不同粒径的高纯度无定形二氧化硅。

[0034] 本发明中,无定形二氧化硅(粒径5纳米,比表面积200m²/g)标记为无定形二氧化硅A;

[0035] 无定形二氧化硅(粒径10纳米,比表面积150m²/g)标记为无定形二氧化硅B;

[0036] 无定形二氧化硅(粒径1微米,比表面积90m²/g)标记为无定形二氧化硅C。

实施例1

[0037] 无定形二氧化硅A,在100℃干燥2小时、1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为120微米高纯方石英。

实施例2

[0038] 无定形二氧化硅A,在150℃干燥1小时、1700℃高温煅烧2h,自然冷却、气流打散,得到粒径为200微米高纯方石英。

实施例3

[0039] 无定形二氧化硅B,在100℃干燥2小时、1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为380微米高纯方石英。

实施例4

[0040] (体现微米级原料制备高纯方石英的结果)

[0041] 无定形二氧化硅C在100℃干燥2小时、1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为630微米高纯方石英。

实施例5

[0042] 无定形二氧化硅A 3Kg,在100℃干燥2小时,将30g偶联剂(CH₃O)₃Si(CH₂)₁₀CH₃与100g乙醇混合得到改性液,将改性液与干燥后的无定形二氧化硅混合均匀、干燥(100℃、2h),在1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为180微米高纯方石英。

实施例6

[0043] 无定形二氧化硅A 3Kg,在100℃干燥2小时,将30g偶联剂(CH₃O)₃Si(CH₂)₇CH₃与100g乙醇混合得到改性液,将改性液与干燥后的无定形二氧化硅混合均匀、干燥(100℃、2h),在1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为157微米高纯方石英。

实施例7

[0044] 无定形二氧化硅A 3Kg,在100℃干燥2小时,将30g偶联剂 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 与100g乙醇混合得到改性液,将改性液与干燥后的无定形二氧化硅混合均匀、干燥(100℃、2h),在1170℃高温煅烧6h,自然冷却、气流打散,得到粒径为135微米高纯方石英。

[0045] 对比例1

[0046] 无定形二氧化硅A 3Kg,在100℃干燥2小时,将30g偶联剂 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 与100g乙醇混合得到改性液,将改性液与干燥后的无定形二氧化硅混合均匀、干燥(100℃、2h),在1170℃高温煅烧8h,自然冷却、气流打散,得到粒径为163微米高纯方石英。

[0047] 对比例2

[0048] 将美国尤尼明公司 型号IT0A-6高纯石英,在100℃干燥2小时、1170℃高温煅烧10h,自然冷却、气流打散,得到粒径为230微米高纯方石英。

[0049] 结果与检测

[0050] 对制得的样品采用ICP-OSE(检出限为1 ppb)测试杂质离子,结果如表1所示:

[0051] 表1 原料和实施例样品杂质离子测试结果(单位ppm)

[0052]

	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Ti	Zn	合计
无定形二氧化硅A	0.54 4	ND	0.5	0.01 5	0.01 4	0.06 5	0.30 1	0.21 5	0.01 5	0.09 9	0.10 3	ND	ND	0.93 2	0.28 1	2.45
无定形二氧化硅B	0.28 7	0.00 1	0.02 4	ND	ND	0.01 2	0.25 1	0.20 5	0.01 6	0.01 1	0.25 6	ND	ND	0.95 3	0.87 4	2.89
无定形二氧化硅C	0.27 2	0.02 1	0.04	ND	ND	0.03	0.20 8	0.30 6	0.00 5	0.03 5	0.17 3	ND	ND	0.82 3	0.76 5	2.67 8
实施例1	0.75 2	0.05 2	0.51 3	ND	ND	0.04 3	0.31 5	0.18 1	0.05 7	0.08 3	0.04 5	ND	ND	0.95 6	0.29 7	3.29 4
实施例2	0.61 2	0.04 2	0.51 2	ND	ND	0.04 5	0.32 9	0.09 8	0.05 8	0.12 4	0.18 4	ND	ND	0.81 1	0.54 3	3.35 8
实施例3	0.74 7	0.02 2	0.55 7	ND	ND	0.04 1	0.35 3	0.19 5	0.03 6	0.09 2	0.08 4	ND	ND	0.75 5	0.39 6	3.27 8
实施例4	0.65 4	0.03 5	0.56 6	ND	ND	0.04 8	0.35 6	0.17 4	0.06 9	0.11 9	0.13 1	ND	ND	0.95 8	0.56 2	3.67 2
实施例5	0.12 9	ND	0.28 5	0.12 4	0.02	0.01 2	0.41 7	ND	ND	ND	0.06 9	ND	ND	0.89 7	0.72 8	2.68 1
实施例6	0.21 2	0.01 8	0.40 8	ND	ND	0.02 7	0.26 8	0.12 2	0.01 6	0.04 8	0.21 8	ND	ND	0.97 1	0.86 7	3.17 5
实施例7	0.20 8	0.01 4	0.41 6	ND	ND	0.03 0	0.25 8	0.09 1	0.00 5	0.05 1	0.02 3	ND	ND	0.98 3	0.85 7	2.93 6
对比例1	0.75 1	ND	0.85 6	0.34 7	0.06 1	0.05 3	0.40 8	0.26 4	0.01 3	0.15 9	0.16 5	ND	ND	0.67 5	0.24 5	3.99 7

对比 例2	0.20 4	ND	0.31 5	0.14 1	0.03 1	0.01 5	0.30 6	ND	ND	ND	0.06 4	ND	ND	0.82 9	0.38 7	2.29 2
----------	-----------	----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	----	----	----	-----------	----	----	-----------	-----------	-----------

[0053] 对制得的样品测量其粒径、孔隙率和结晶度。通过氮气吸附-脱附法测孔隙,通过粒度分析仪测量粒径,通过XRD测量结晶度,结果如表2所示。

[0054] 表2

[0055]

	粒径 (nm)	孔隙率	结晶度	含量 (%)
实施例1	120	0.63	94%	99.9997
实施例2	200	0.62	97%	99.9997
实施例3	380	0.60	92%	99.9997
实施例4	630	0.61	95%	99.9996
实施例5	180	0.28	98%	99.9997
实施例6	157	0.29	97%	99.9997
实施例7	135	0.24	98%	99.9997
对比例1	163	0.30	91%	99.9996
对比例2	230	0.42	96%	99.9998

[0056] 表3 实施例5-7经过偶联剂处理前后物料中羟基含量(单位ppm),羟基含量根据红外光谱计算,结果如表3所示。

[0057] 表3

[0058]

	偶联剂处理前物料羟基含量	偶联剂处理后物料羟基含量	产物方石英羟基含量
实施例5	510	12	1
实施例6	640	15	2
实施例7	432	18	4

[0059] 数据分析:从表1看,与原料相比产物的杂质含量有一定上升,可能的原因是制备过程中不可避免的污染。

[0060] 表2中采用偶联剂处理后的物料,高温煅烧后,孔隙率显著降低。实施例6与实施例7相比,采用长链硅烷偶联剂,孔隙率相对较高,且采用短链硅烷偶联剂可以在较短时间内达到较高的结晶度,更为节能。

[0061] 表3中物料经过偶联剂处理后,羟基含量显著降低,经过煅烧得到的方石英中,羟基含量进一步降低。

[0062] 图2为原料高纯二氧化硅的红外图谱,在 3410cm^{-1} 处和 1642cm^{-1} 处有振动峰说明其表面带有羟基。

[0063] 图3为方石英的红外图谱,在 3410cm^{-1} 处和 1642cm^{-1} 处没有振动峰说明其表面无法测出含有羟基。

[0064] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

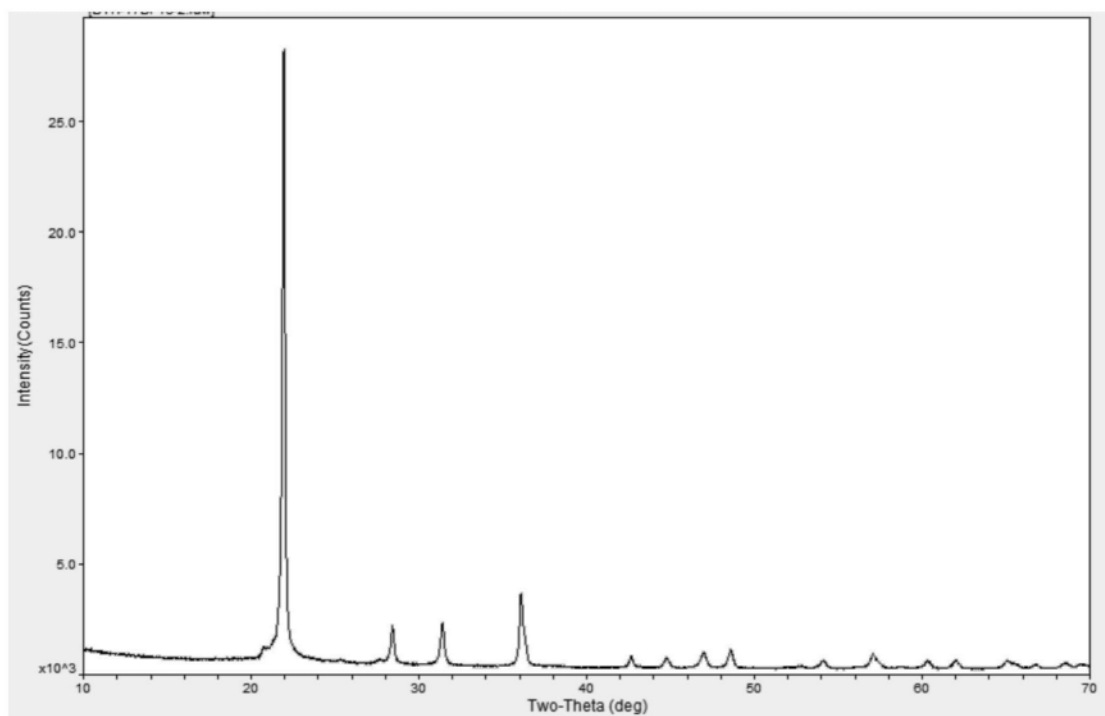


图1

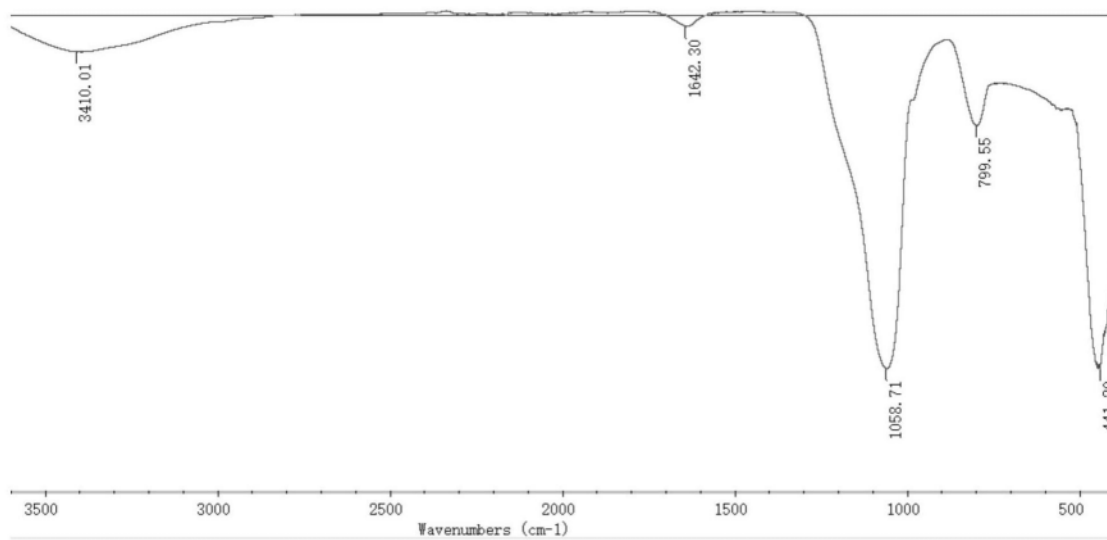


图2

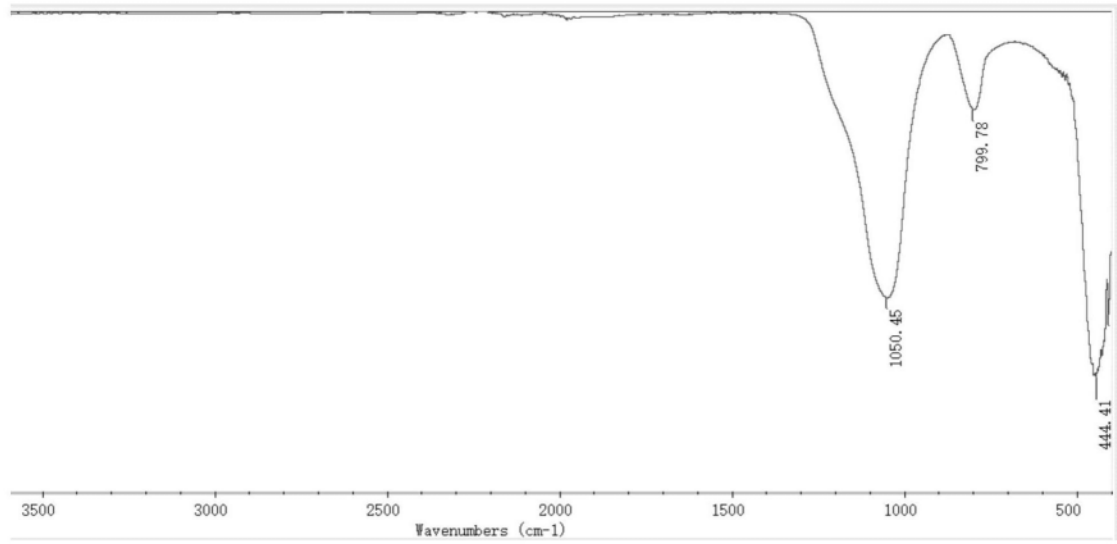


图3

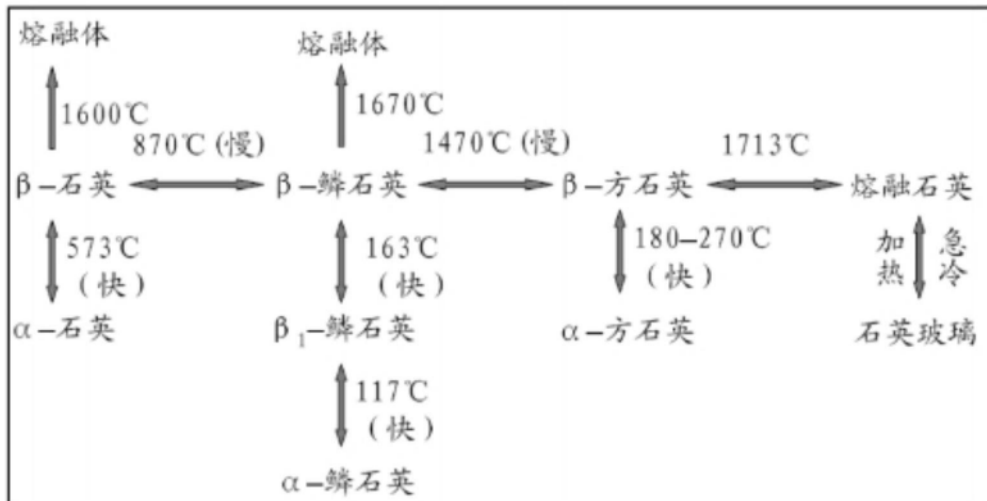


图4