

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. August 2013 (29.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/124166 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/143 (2006.01) *C01B 33/193* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052488
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2013 (08.02.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 202 587.1
21. Februar 2012 (21.02.2012) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder (nur für US): **LANG, Jürgen, Erwin** [DE/DE]; Niddastr.28b, 76229 Karlsruhe (DE). **RAULEDER, Hartwig** [DE/DE]; Uhlandweg 51A, 79618 Rheinfeldern (DE). **FRINGS, Bodo** [DE/DE]; Grauthoffweg 106 b, 33758 Schloss Holte Stukenbrock

(DE). **PANZ, Christian** [DE/DE]; Emsstraße 14a, 50389 Wesseling-Berzdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

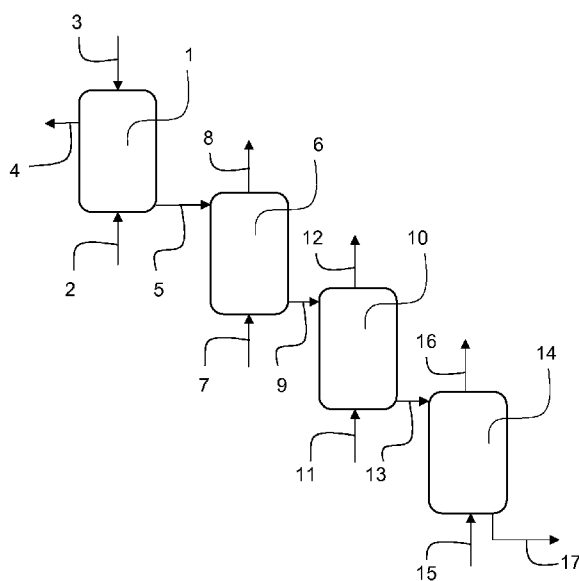
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY SiO₂

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEM SiO₂

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing high-purity SiO₂, comprising steps a. producing a precursor from an acidifying agent having a pH value of less than 2; b. providing a silicate solution; c. adding the silicate solution from step b. to the precursor from step a. such that the pH value of the obtained precipitation suspension remains below 2 at all times; and d. separating and washing the obtained silicon dioxide, the silicon dioxide obtained in the precipitation process being continuously or semi-continuously separated from the precipitation zone and being washed in a washing zone that is separated from the precipitation zone. The invention further relates to a system for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem SiO₂, umfassend die Schritte a. Herstellen einer Vorlage aus einem Säuerungsmittel mit einem pH-Wert von kleiner 2; b. Bereitstellen einer Silikatlösung; c. Zugabe der Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage aus Schritt a. derart, dass der pH-Wert der erhaltenen Fällsuspension jederzeit auf einem Wert kleiner 2 bleibt; und d. Abtrennen und Waschen des erhaltenen Siliciumdioxids; wobei das durch die Fällung erhaltene Siliciumdioxid kontinuierlich oder semikontinuierlich aus dem Fällungsbereich abgetrennt und in einem von dem Fällungsbereich getrennten Waschbereich gewaschen wird. Des Weiteren beschreibt die vorliegende Erfindung eine Anlage zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens.

WO 2013/124166 A1

WO 2013/124166 A1 

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von hochreinem SiO₂

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von hochreinem SiO₂. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5

Ein wesentlicher Kostenfaktor bei Herstellung von elektronischen Bauteilen, insbesondere von photovoltaischen Zellen, stellen die Ausgaben für das hierzu notwendige hochreine Silicium dar. Demgemäß wurden bereits große Anstrengungen unternommen, um Silicium mit dem erforderlichen Reinheitsgrad kostengünstig zu erhalten. Ein relativ kostengünstiges Verfahren wird unter
10 anderem in WO 2010/037694 dargelegt. Bei diesem Verfahren wird SiO₂ durch Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen zu metallischem Silicium reduziert. Als Ausgangsstoff wird üblich ein SiO₂-Formkörper in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle eingesetzt.

15

Hierzu kann SiO₂ durch ein Waschverfahren aufgereinigt werden. Das aufgereinigte SiO₂ wird üblich vermahlen, anschließend mit einer Kohlenstoffquelle, beispielsweise einem Kohlenhydrat versetzt und zu einem Formkörper kompaktiert. Das in dem Formkörper enthaltene Kohlehydrat kann
20 anschließend zu Kohlenstoff pyrolysiert werden, um einen Formkörper zu erhalten, der in einem Lichtbogenofen zu Silicium reduziert werden kann.

25

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis, diese Verfahren zu verbessern. Insbesondere

- 2 -

die Herstellung von hochreinem Siliciumdioxid als Teilaspekt der zuvor dargelegten Aufgabe stellt eine Herausforderung dar.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Siliciumdioxid (SiO_2) zur
5 Verfügung zu stellen, das einfach und kostengünstig durchgeführt werden kann. Insbesondere sollte das Verfahren in einer Anlage zur Aufreinigung von Siliciumdioxid über einen langen Zeitraum ausgeführt werden können, ohne dass systembedingte Unterbrechungen notwendig wären.

10 Eine Aufgabe bestand insbesondere darin, ein Verfahren bereitzustellen, das mit sehr hoher Geschwindigkeit durchgeführt werden kann. Darüber hinaus sollte das Verfahren mit möglichst wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden können, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sein sollten.

15 Weiterhin sollte die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden sein, so dass auf den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden können sollte.

20 Weiterhin sollten die verwendeten Einsatzstoffe möglichst kostengünstig herstellbar oder erhältlich sein.

Weiterhin sollte ein Formkörper aus Siliciumdioxid bereitgestellt werden, der eine
25 besonders hohe Festigkeit aufweist.

- 3 -

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Beispiele und Ansprüche.

5 Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht explizit genannt werden, sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch das in Anspruch 1 beschriebene Verfahren. Zweckmäßige Abwandlungen dieses Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem SiO_2 , umfassend die Schritte

- a. Herstellen einer Vorlage aus einem Säuerungsmittel mit einem pH-Wert von kleiner 2;
- 15 b. Bereitstellen einer Silikatlösung;
- c. Zugabe der Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage aus Schritt a. derart, dass der pH-Wert der erhaltenen Fällsuspension jederzeit auf einem Wert kleiner 2 bleibt; und
- d. Abtrennen und Waschen des erhaltenen Siliciumdioxids;
- 20 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das durch die Fällung erhaltene Siliciumdioxid kontinuierlich oder semikontinuierlich aus dem Fällungsbereich abgetrennt und in einem von dem Fällungsbereich getrennten Waschbereich gewaschen wird.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann einfach und kostengünstig durchgeführt werden. Hierbei können insbesondere Verunreinigungen, die durch die Aufreinigung bedingt sind, minimiert werden.

- 4 -

Weiterhin kann das Verfahren in einer Anlage zur Aufreinigung von Siliciumdioxid über einen langen Zeitraum ausgeführt werden, ohne dass systembedingte Unterbrechungen notwendig ist.

- 5 Ferner kann Verfahren mit sehr hoher Geschwindigkeit durchgeführt werden. Darüber kann das Verfahren mit sehr wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sind.

- 10 Weiterhin ist die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden, so dass auf den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden kann.

- 15 Weiterhin sind die verwendeten Einsatzstoffe im Allgemeinen kostengünstig herstellbar oder erhältlich.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Siliciumdioxid bereitgestellt, welches zu besonders stabilen Formkörpern führt.

- 20 Das vorliegende Verfahren dient zur Herstellung von hochreinem Siliciumdioxid (SiO_2). Insbesondere kann das gemäß dem vorliegenden Verfahren erhältliche Siliciumdioxid als Rohstoff zur Herstellung von metallischem Silicium eingesetzt werden. Weiterhin kann das gemäß dem vorliegenden Verfahren erhältliche Siliciumdioxid zur Herstellung von SiO_2 -Formkörper dienen, die mit Vorteil zur
25 Herstellung von Bauteilen eingesetzt werden, die im Zusammenhang mit der Herstellung und Weiterverarbeitung von metallischem Silicium Verwendung finden und dem Fachmann geläufig sind.

- 5 -

Der Begriff Siliciumdioxid bezeichnet in Rahmen der vorliegenden Erfindung auch wasserhaltige Zusammensetzungen, die freies und/oder gebundenes Wasser enthalten können. Weiterhin können, in geringen Mengen, auch Stoffe, die aus der Herstellung oder der Aufreinigung stammen, in diesen Zusammensetzungen
5 vorhanden sein. In diesem Zusammenhang ist insbesondere auf die Anforderungen zu verweisen, die das hochreine Siliciumdioxid erfüllen muss, um bestimmungsgemäß eingesetzt werden zu können.

10 Das erfindungsgemäß aufzureinigende Siliciumdioxide kann beispielsweise aus einer silikathaltigen Lösung, beispielsweise einem Wasserglas durch eine Fällungsreaktion erhalten werden.

Eine bevorzugte Fällung eines in wässriger Phase gelösten Siliciumdioxids,
15 insbesondere vollständig gelöstem Siliciumdioxids, wird vorzugsweise mit einem Säuerungsmittel durchgeführt. Nach Reaktion des in wässriger Phase gelösten Siliciumdioxids mit dem Säuerungsmittel, wobei das in wässriger Phase gelöste Siliciumdioxid vorzugsweise in das Säuerungsmittel zugegeben wird, wird eine Fällsuspension erhalten.

20 Ein wichtiges Verfahrensmerkmal ist dabei die Kontrolle des pH-Werts des Siliciumdioxids sowie der Reaktionsmedien in denen sich das Siliciumdioxid während der verschiedenen Verfahrensschritte der Siliciumdioxidherstellung befindet.

25 Gemäß diesem bevorzugten Aspekt muss die Vorlage und die Fällsuspension, in die das in wässriger Phase gelöste Siliciumdioxid, insbesondere das Wasserglas,

- 6 -

zugegeben, bevorzugt zugetropft wird, immer sauer reagieren. Als sauer wird ein pH-Wert unterhalb 6,5, insbesondere unter 5,0, bevorzugt unter 3,5, besonders bevorzugt unter 2,5, und erfindungsgemäß unter 2,0 bis unter 0,5 verstanden.

5 Eine Kontrolle des pH-Werts in der Hinsicht, dass der pH-Wert nicht zu sehr schwankt, um reproduzierbare Fällsuspensionen zu erhalten, kann angestrebt werden. Wird ein konstanter bzw. weitgehend konstanter pH-Wert angestrebt, so sollte der pH-Wert nur eine Schwankungsbreite von plus/minus 1,0 insbesondere von plus/minus 0,5, bevorzugt von plus/minus 0,2 zeigen.

10 In einer speziell bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der pH-Wert der Vorlage und der Fällsuspension immer kleiner 2, bevorzugt kleiner 1, besonders bevorzugt kleiner 0,5 gehalten. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Säure immer im deutlichen Überschuss zur Alkalisilikatlösung vorhanden ist, um einen pH Wert kleiner 2 der Fällsuspension jederzeit zu
15 ermöglichen.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass durch einen sehr niedrigen pH-Wert sichergestellt wird, dass quasi keine freien, negativ geladenen SiO-Gruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche
20 vorhanden sind, an die störende Metallionen angebunden werden können.

Bei sehr niedrigem pH-Wert ist die Oberfläche überraschenderweise sogar positiv geladen, so dass Metallkationen von der Kieselsäureoberfläche abgestoßen werden. Werden diese Metallionen nun ausgewaschen, solange der pH-Wert
25 sehr niedrig ist, kann damit verhindert werden, dass sich diese an die Oberfläche des erfindungsgemäßen Siliciumdioxids anlagern. Nimmt die Kieselsäureoberfläche eine positive Ladung an, so wird zudem verhindert, dass

- 7 -

Kieselsäurepartikel sich aneinander anlagern und dadurch Hohlräume oder Zwickel gebildet werden, in denen sich Verunreinigungen einlagern könnten. Diese Eigenschaft der Ladungstrennung ermöglicht es hierbei, dass diese Kieselsäure für den Fall, dass sie bewegt wird, ein Stromsignal gemäß den
5 Regeln von Maxwell zur Elektrodynamik generiert werden kann und damit die Qualität der Kieselsäure in einfacherweise von außen (kontaktlos) überwacht und/oder bestimmt werden kann.

Besonders bevorzugt ist ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem
10 Siliciumoxid, insbesondere hochreinem Siliciumdioxid, umfassend die nachfolgenden Schritte

- a. Herstellen einer Vorlage aus einem Säuerungsmittel mit einem pH-Wert von kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz
15 besonders bevorzugt kleiner 0,5;
- b. Bereitstellen einer Silikatlösung, wobei insbesondere die Viskosität zur Herstellung des durch Fällung gereinigten Siliciumoxids vorteilhaft in bestimmten Viskositätsbereichen eingestellt werden kann, bevorzugt ist insbesondere eine Viskosität von 0,001 bis 1000 Pas, wobei je nach
20 Verfahrensführung sich dieser Viskositätsbereich – wie nachstehend dargelegt – bedingt durch weitere Verfahrensparameter weiter auffächern kann;
- c. Zugabe der Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage aus Schritt a. derart, dass der pH-Wert der erhaltenen Fällsuspension jederzeit auf
25 einem Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1 und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 bleibt; und

- 8 -

- d. Abtrennen und Waschen des erhaltenen Siliciumdioxids, wobei das Waschmedium einen pH-Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1 und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 aufweist.

5 Gemäß einer ersten besonders bevorzugten Variante dieses Verfahrens ist ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem Siliciumoxid, insbesondere hochreinem Siliciumdioxid bevorzugt, welches mit Silikatlösungen niedriger bis mittlerer Viskosität durchgeführt wird, so dass Schritt b. wie folgt abgeändert werden kann:

10

- b. Bereitstellen einer Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,001 bis 0,3 Pas

Gemäß einer zweiten besonders bevorzugten Variante dieses Verfahrens kann ein Fällungsverfahren zur Herstellung von gereinigtem Siliciumoxid, insbesondere
15 hochreinem Siliciumdioxid bevorzugt sein, welches mit Silikatlösungen hoher bzw. sehr hoher Viskosität durchgeführt wird, so dass Schritt b. wie folgt abgeändert werden kann:

20

- b. Bereitstellen einer Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,2 bis 10000 Pas

In den verschiedenen Varianten des zuvor dargelegten Verfahrens wird in Schritt
a. im Fällbehälter eine Vorlage aus einem Säuerungsmittel oder einem Säuerungsmittel und Wasser hergestellt. Bei dem Wasser handelt es sich
vorzugsweise um destilliertes oder VE-Wasser (Vollentsalztes Wasser). Die
25 Qualität kann durch einfache Leitfähigkeitsmessung gemäß den bekannten Normen bspw. DIN überwacht bzw. ermittelt werden.

- 9 -

In allen Varianten des vorliegenden Verfahrens, nicht nur in den oben im Detail beschriebenen besonders bevorzugten Ausführungsformen, können als Säuerungsmittel organische oder anorganische Säuren, bevorzugt Mineralsäuren, besonders bevorzugt Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, 5 Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid, Perchlorsäure, Ameisensäure und/oder Essigsäure in konzentrierter oder verdünnter Form oder Gemische der vorgenannten Säuren verwendet werden. Besonders bevorzugt sind die zuvor genannten anorganischen Säuren. Ganz besonders bevorzugt werden Salzsäure, bevorzugt 2 bis 14 N, besonders bevorzugt 2 bis 12 N, ganz besonders bevorzugt 10 2 bis 10 N, speziell bevorzugt 2 bis 7 N und ganz speziell bevorzugt 3 bis 6 N, Phosphorsäure, bevorzugt 2 bis 59 N, besonders bevorzugt 2 bis 50 N, ganz besonders bevorzugt 3 bis 40 N, speziell bevorzugt 3 bis 30 N und ganz speziell bevorzugt 4 bis 20 N, Salpetersäure, bevorzugt 1 bis 24 N, besonders bevorzugt 1 bis 20 N, ganz besonders bevorzugt 1 bis 15 N, speziell bevorzugt 2 bis 10 N, 15 Schwefelsäure, bevorzugt 1 bis 37 N, besonders bevorzugt 1 bis 30 N, ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 N, speziell bevorzugt 2 bis 10 N, verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

Die Säuerungsmittel können in einer Reinheit, welche üblicherweise als 20 „technischer Grad“ bezeichnet wird, verwendet werden. Dem Fachmann ist klar, dass durch die verwendeten verdünnten oder unverdünnten Säuerungsmittel oder Gemische an Säuerungsmitteln möglichst keine Verunreinigungen in das Verfahren eingeschleppt werden sollten, die nicht in der wässrigen Phase der Fällsuspension gelöst bleiben. In jedem Fall sollten die Säuerungsmittel keine 25 Verunreinigungen aufweisen, die mit dem Siliciumoxid bei der sauren Fällung ausfallen würden, es sei denn, sie könnten mittels zugesetzter Komplexbildner

- 10 -

oder durch pH-Kontrolle in der Fällsuspension gehalten oder mit den späteren Waschmedien herausgewaschen werden.

Das Säuerungsmittel, welches zur Fällung benutzt wurde, kann das Gleiche sein,
5 welches, z. B. auch in Schritt d. zum Waschen des Filterkuchens verwendet wird.

In einer bevorzugten Variante dieses Verfahrens, wird in Schritt a. in die Vorlage neben dem Säuerungsmittel ein Peroxid gegeben, welches mit Titan(IV)-Ionen unter sauren Bedingungen eine gelb/orange Färbung hervorruft. Besonders
10 bevorzugt handelt es sich dabei um Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat. Durch die gelb/orange Färbung der Reaktionslösung kann der Grad der Aufreinigung während des Waschschrilles d. sehr gut nachvollzogen werden.

15 Es hat sich nämlich herausgestellt, dass gerade Titan eine sehr hartnäckige Verunreinigung darstellt, welche bereits bei pH-Werten über 2 leicht an das Siliciumdioxid anlagert. Es konnte festgestellt werden, dass bei Verschwinden der gelben Färbung in Stufe d. in der Regel die gewünschte Reinheit des gereinigten Siliciumoxids, insbesondere des Siliciumdioxids, erreicht ist und das
20 Siliciumdioxid ab diesem Zeitpunkt mit destilliertem oder VE-Wasser gewaschen werden kann bis ein neutraler pH-Wert des Siliciumdioxids erreicht ist. Um diese Indikatorfunktion des Peroxids zu erreichen ist es auch möglich das Peroxid nicht in Schritt a., sondern in Schritt b. dem Wasserglas oder in Schritt c. als dritten Stoffstrom zuzugeben. Grundsätzlich ist es auch möglich das Peroxid auch erst
25 nach Schritt c und vor Schritt d. oder während Schritt d. zuzugeben.

- 11 -

Bevorzugt sind insbesondere die Varianten bei denen das Peroxid in Schritt a. oder b. zugegeben wird, da es in diesem Fall neben der Indikatorfunktion eine weitere Funktion ausüben kann. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass einige – insbesondere kohlenstoffhaltige –
5 Verunreinigungen durch Reaktion mit dem Peroxid oxidiert und aus der Reaktionslösung entfernt werden. Andere Verunreinigungen werden durch Oxidation in eine besser lösliche und somit auswaschbare Form gebracht. Das erfindungsgemäße Fällungsverfahren hat somit den Vorteil, dass kein Kalzinierungsschritt durchgeführt werden muss, obwohl dies optional natürlich
10 möglich ist.

In allen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als in wässriger Phase gelöstes Siliciumdioxid vorzugsweise eine wässrige Silikatlösung, besonders bevorzugt eine Alkali- und/oder Erdalkalisilikatlösung, ganz besonders
15 bevorzugt ein Wasserglas verwendet werden. Solche Lösungen können kommerziell erworben, durch Verflüssigung fester Silikate hergestellt, aus Siliciumdioxid und Natriumcarbonat hergestellt oder beispielsweise über das Hydrothermalverfahren direkt aus Siliciumdioxid und Natriumhydroxid und Wasser bei erhöhter Temperatur hergestellt werden. Das Hydrothermalverfahren kann
20 gegenüber dem Sodaverfahren bevorzugt sein, weil es zu saubereren gefällten Siliciumdioxiden führen kann. Ein Nachteil des Hydrothermalverfahrens ist die begrenzte Bandbreite an erhältlichen Modulen, beispielsweise beträgt das Modul von SiO_2 zu Na_2O bis zu 2, wobei bevorzugte Module bei 3 bis 4 liegen, zudem müssen die Wassergläser nach dem Hydrothermalverfahren in der Regel vor einer
25 Fällung aufkonzentriert werden. Generell ist dem Fachmann die Herstellung von Wasserglas als solches bekannt.

- 12 -

Gemäß einer Alternative wird ein Alkaliwasserglas, insbesondere Natriumwasserglas oder Kaliumwasserglas, gegebenenfalls filtriert und im Anschluss, sofern notwendig, aufkonzentriert. Die Filtration des Wasserglases bzw. der wässrigen Lösung gelöster Silikate, zur Abtrennung fester, ungelöster Bestandteile kann nach dem Fachmann an sich bekannten Verfahren und mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Die verwendete Silikatlösung weist bevorzugt ein Modul, d.h. Gewichtsverhältnis von Metalloxid zu Siliciumdioxid, von 1,5 bis 4,5, bevorzugt 1,7 bis 4,2, besonders bevorzugt von 2 bis 4,0 auf.

Das Fällungsverfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren SiO_2 -Masse kommt ohne die Verwendung von Chelatisierungsreagenzien bzw. von Ionenaustauschersäulen aus. Auch auf Kalzinierungsschritte des gereinigten Siliciumoxids kann verzichtet werden. Somit ist das vorliegende Fällungsverfahren wesentlich einfacher und kostengünstiger als Verfahren des Standes der Technik. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Fällungsverfahrens liegt darin, dass es in herkömmlichen Apparaturen durchgeführt werden kann.

Die Verwendung von Ionenaustauschern zur Aufreinigung der Silikatlösungen und/oder Säuerungsmitteln vor der Fällung ist nicht notwendig, kann sich je nach Qualität der wässrigen Silikatlösungen aber als zweckmäßig erweisen. Daher kann eine alkalische Silikatlösung auch entsprechend der WO 2007/106860 vorbehandelt werden, um den Bor- und/oder Phosphorgehalt vorab zu minimieren. Dazu kann die Alkalisilikatlösung (wässrige Phase in der Siliciumoxid gelöst ist) mit einem Übergangsmetall, Calcium oder Magnesium, einem

- 13 -

Molybdän-Salz oder mit einem mit Molybdatsalzen modifizierten Ionenaustauscher zur Minimierung des Phosphorgehaltes behandelt werden. Vor der Fällung entsprechend des Verfahrens der WO 2007/106860 kann die Alkalisilikatlösung der erfindungsgemäßen Fällung im Säuren, insbesondere bei
5 einem pH-Wert kleiner 2 zugeführt werden. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Säuerungsmittel und Silikatlösungen verwendet, welche vor der Fällung nicht mittels Ionenaustauschern behandelt wurden.

10 In einer speziellen Ausführungsform kann eine Silikatlösung gemäß den Verfahren der EP 0 504 467 B1 vor der eigentlichen sauren erfindungsgemäßen Fällung als Kieselsol vorbehandelt werden. Dazu wird der gesamte Offenbarungsgehalt der EP 0 504 467 B1 ausdrücklich in das vorliegende Dokument miteinbezogen. Das gemäß den in der EP 0 504 467 B1 offenbarten
15 Verfahren erhältliche Kieselsol, wird bevorzugt nach einer Behandlung entsprechend den Verfahren der EP 0 504 467 B1 wieder vollständig aufgelöst und anschließend einer erfindungsgemäßen sauren Fällung zugeführt, um gereinigtes Siliciumoxid entsprechend der Erfindung zu erhalten.

20 Die Silikatlösung weist vorzugsweise vor der sauren Fällung einen Siliciumdioxidgehalt von etwa mindestens 10 Gew.-% oder höher auf.

Vorzugsweise kann eine Silikatlösung, insbesondere ein Natriumwasserglas, zur sauren Fällung eingesetzt werden, deren Viskosität von 0,001 bis 1000 Pas,
25 bevorzugt 0,002 bis 500 Pas, besonders 0,01 bis 300 Pas, speziell bevorzugt 0,04 bis 100 Pas liegt (bei Raumtemperatur, 20 °C). Die Viskosität der

- 14 -

Silikatlösung kann vorzugsweise bei einer Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt 20°C beträgt.

In Schritt b. und/oder c. der ersten bevorzugten Variante des Fällungsverfahrens
5 wird eine Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,001 bis 0,3 Pas, vorzugsweise
0,001 bis 0,2 Pas, bevorzugt 0,002 bis 0,19 Pas, besonders 0,01 bis 0,18 Pas
und speziell bevorzugt 0,04 bis 0,16 Pas und ganz speziell bevorzugt 0,05 bis
0,15 Pas bereitgestellt. Die Viskosität der Silikatlösung kann vorzugsweise bei
10 einer Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt
20°C beträgt. Auch Mischungen mehrerer Silikatlösungen können verwendet
werden.

In Schritt b und/oder c der zweiten bevorzugten Variante des Fällungsverfahrens
wird eine Silikatlösung mit einer Viskosität von 0,2 bis 1000 Pas, bevorzugt 0,3
15 bis 700 Pas, besonders 0,4 bis 600 Pas, speziell bevorzugt 0,4 bis 100 Pas, ganz
speziell bevorzugt 0,4 bis 10 Pas und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 5 Pas
bereitgestellt. Die Viskosität der Silikatlösung kann vorzugsweise bei einer
Scherrate von 10 1/s gemessen werden, wobei die Temperatur bevorzugt 20°C
beträgt.

20
In Schritt c. des Hauptaspekts und der zwei bevorzugten Varianten des
Fällungsverfahrens wird die Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage gegeben
und somit das Siliciumdioxid ausgefällt. Dabei ist darauf zu achten, dass das
Säuerungsmittel immer im Überschuss vorliegt. Die Zugabe der Silikatlösung
25 erfolgt daher derart, dass der pH-Wert der Reaktionslösung – immer kleiner 2,
bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt
kleiner 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5 beträgt. Falls notwendig kann

- 15 -

weiteres Säuerungsmittel zugegeben werden. Die Temperatur der Reaktionslösung wird während der Zugabe der Silikatlösung durch Heizen oder Kühlen des Fällbehälters auf 20 bis 95 °C, bevorzugt 30 bis 90°C, besonders bevorzugt 40 bis 80 °C gehalten.

5

Besonders gut filtrierbare Niederschläge werden erhalten, wenn die Silikatlösung in Tropfenform in die Vorlage und/oder Fällsuspension eintritt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher dafür Sorge getragen, dass die Silikatlösung in Tropfenform in die Vorlage und/oder Fällsuspension eintritt. Dies kann zum Beispiel dadurch erreicht werden, dass die Silikatlösung durch Tropfen in die Vorlage eingebracht wird. Dabei kann es sich um außerhalb der Vorlage/Fällsuspension angebrachte und/oder um in der Vorlage/Fällsuspension eintauchende Dosieraggregate handeln.

10

15

In der ersten besonders bevorzugten Variante, d.h. dem Verfahren mit niedrigviskosem Wasserglas, hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Vorlage/Fällsuspension derart in Bewegung versetzt wird, z. B. durch rühren oder umpumpen, dass die Strömungsgeschwindigkeit gemessen in einem Bereich der durch den halben Radius des Fällbehälters ± 5 cm sowie Oberfläche der Reaktionslösung bis 10 cm unter der Reaktionsoberfläche begrenzt wird von 0,001 bis 10 m/s, bevorzugt 0,005 bis 8 m/s, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 m/s, ganz besonders 0,01 bis 4 m/s, speziell bevorzugt 0,01 bis 2 m/s und ganz speziell bevorzugt 0,01 bis 1 m/s beträgt.

20

25

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass durch die niedrige Strömungsgeschwindigkeit die eintretende Silikatlösung unmittelbar nach dem Eintritt in die Vorlage/Fällsuspension nur wenig verteilt

- 16 -

wird. Dadurch kommt es an der Außenhülle der eintretenden Silikatlösungstropfen oder Silikatlösungsströme zu einer schnellen Gelierung bevor Verunreinigungen im Innern der Partikel eingeschlossen werden können. Durch optimale Wahl der Strömungsgeschwindigkeit der Vorlage/Fällsuspension kann somit die
5 Reinheit des erhaltenen Produkts verbessert werden.

Durch Kombination einer optimierten Strömungsgeschwindigkeit mit einem möglichst tropfenförmigen Eintrag der Silikatlösung kann dieser Effekt nochmals gesteigert werden, so dass eine Ausführungsform des Fällungsverfahrens, in der
10 die Silikatlösung in Tropfenform in eine Vorlage / Fällsuspension mit einer Strömungsgeschwindigkeit, gemessen in einem Bereich „d“ der durch den halben Radius des Fällbehälters ± 5 cm sowie Oberfläche der Reaktionslösung bis 10 cm unter der Reaktionsoberfläche begrenzt wird, von 0,001 bis 10 m/s, bevorzugt 0,005 bis 8 m/s, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 m/s, ganz besonders 0,01 bis 4
15 m/s, speziell bevorzugt 0,01 bis 2 m/s und ganz speziell bevorzugt 0,01 bis 1 m/s eingebracht wird. Auf diese Weise ist es ferner möglich Siliciumdioxidpartikel zu erzeugen welche sich sehr gut filtrieren lassen. Im Gegensatz dazu werden in Verfahren in denen eine hohe Strömungsgeschwindigkeit in der Vorlage/Fällsuspension vorliegt zusätzlich sehr feine Partikel gebildet.

20 In der anderen bevorzugten Ausführungsform des Fällungsverfahrens, d. h. bei Verwendung von hochviskosem Wasserglas, entstehen ebenfalls durch tropfenförmige Zugabe der Silikatlösung besonders reine und gut filtrierbare Niederschläge. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann
25 angenommen werden, dass die hohe Viskosität der Silikatlösung zusammen mit dem pH-Wert bedingt, dass nach Schritt c. ein gut filtrierbarer Niederschlag entsteht sowie dass keine oder nur sehr geringe Verunreinigungen in inneren

- 17 -

Hohlräumen der Siliciumdioxidpartikel eingelagert werden, da durch die hohe Viskosität die Tropfenform der eintropfenden Silikatlösung weitgehend erhalten bleibt und der Tropfen nicht fein verteilt wird, bevor die Gelierung/Auskristallisation an der Oberfläche des Tropfens beginnt. Als Silikatlösung können bevorzugt die oben näher definierten Alkali- und/oder Erdalkalisilikatlösungen verwendet werden, vorzugsweise wird eine Alkalisilikatlösung, besonders bevorzugt Natriumsilikat (Wasserglas) und/oder Kaliumsilikatlösung verwendet. Auch Mischungen mehrerer Silikatlösungen können verwendet werden. Alkalisilikatlösungen weisen den Vorteil auf, dass die Alkaliionen leicht durch Auswaschen abgetrennt werden können. Die Viskosität kann z. B. durch Einengen von handelsüblichen Silikatlösungen oder durch Auflösen der Silikate in Wasser eingestellt werden.

Wie zuvor ausgeführt kann durch geeignete Wahl der Viskosität der Silikatlösung und/oder der Rührgeschwindigkeit die Filtrierbarkeit der Partikel verbessert werden, da Partikel mit einer speziellen Form erhalten werden. Bevorzugt sind daher gereinigte Siliciumoxidpartikel, insbesondere Siliciumdioxidpartikel, welche vorzugsweise einen äußeren Durchmesser von 0,1 bis 10 µm, besonders bevorzugt 0,3 bis 9 µm und ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 µm aufweisen. In einer ersten speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen diese Siliciumdioxidpartikel eine Ringform auf, d. h. weisen in der Mitte ein „Loch“ auf und sind somit in ihrer Form mit einem Miniatur Torus, hierin auch „Donut“ genannt, vergleichbar. Die ringförmigen Partikel können eine weitgehend runde, aber auch eine eher ovale Form annehmen.

25

In einer zweiten speziellen Ausführungsform des vorliegenden Fällungsverfahrens weisen diese Siliciumdioxidpartikel eine Form auf, die mit einem „Pilzkopf“ oder

- 18 -

einer „Qualle“ vergleichbar ist. D. h. anstelle des Lochs der zuvor beschriebenen „Donut“-förmigen Partikel befindet sich in der Mitte der ringförmigen Grundstruktur eine nach einer Seite gewölbte, vorzugsweise dünne, d. h. dünner als der ringförmige Teil, Schicht aus Siliciumdioxid, welche die innere Öffnung des „Rings“ überspannt. Würde man diese Partikel mit der gewölbten Seite nach unten auf den Boden stellen und von oben senkrecht darauf schauen, so entsprächen die Partikel einer Schale mit gewölbtem Boden, eher massivem, d. h. dicken oberen Rand und im Bereich der Wölbung etwas dünnerem Boden.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, dass die sauren Bedingungen in der Vorlage / Reaktionslösung zusammen mit der tropfenförmigen Zugabe der Silikatlösung, neben der Viskosität und der Strömungsgeschwindigkeit der Vorlage / Fällsuspension, dazu führen, dass der Tropfen der Silikatlösung beim Kontakt mit der Säure sofort an seiner Oberfläche anfängt zu gelieren/auszufallen, gleichzeitig durch die Bewegung des Tropfens in der Reaktionslösung /Vorlage, der Tropfen verformt wird. Je nach Reaktionsbedingungen bilden sich dabei bei langsamerer Tropfenbewegung offensichtlich die „Pilzkopf“-förmigen Partikel, bei schnelleren Tropfenbewegungen werden hingegen die „Donut“-förmigen Partikel gebildet.

Das nach der Fällung erhaltene Siliciumdioxid wird in von den restlichen Bestandteilen der Fällsuspension abgetrennt. Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt dies kontinuierlich oder semikontinuierlich.

Semikontinuierlich bedeutet, dass in regelmäßigen Abständen das durch die Fällung erhaltene Siliciumdioxid in einen Waschbereich überführt wird, in

- 19 -

welchem das Waschen erfolgt. Hierbei kann die Fällungsreaktion fortgeführt werden.

Beispielsweise kann die Fällung erfolgen, bis das gefällte Siliciumdioxid in dem Fällungsbehälter eine Mindesthöhe erreicht hat, wonach ein Teil des gefällten Siliciumdioxids in einen Waschbereich überführt wird.

Bei einem kontinuierlichen Verfahren wird dauerhaft Siliciumdioxid in einen Waschbereich überführt, wobei auch in diesem Fall eine Fällung von Siliciumdioxid bis zu einer Mindesthöhe in einem Fällungsbehälter durchgeführt werden kann. Hierbei kann die Zugabe des Siliciumdioxid vorzugsweise mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit erfolgen.

Das Überführen kann hierbei durch mechanische Vorrichtungen erfolgen, beispielsweise durch Schaber, wobei das gefällte Siliciumdioxid durch eine Öffnung, die gegebenenfalls schließbar ist, in einen Waschbereich überführt wird. Gegebenenfalls kann auch eine Zentrifuge zur Abtrennung eingesetzt werden.

In dem Fällungsbehälter kann sich hierbei ein Überstand bilden, der gegebenenfalls durch einen Überlauf abgetrennt werden kann.

Nach der Überführung des Niederschlags in einen Waschbereich wird derselbe gewaschen, wobei durch ein geeignetes Waschmedium sicherzustellen ist, dass der pH-Wert des Waschmediums zu Beginn der Wäsche kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5 beträgt.

- 20 -

Als Waschmedium können bevorzugt wässrige Lösungen organischer und/oder anorganischer wasserlöslicher Säuren, wie z.B. der zuvor genannten Säuren oder Fumarsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder andere dem Fachmann bekannte organische Säuren sein, die selbst nicht zur Verunreinigung des gereinigten Siliciumoxids beitragen, wenn sie nicht vollständig mit hochreinem Wasser entfernt werden können. Generell sind daher alle organischen, wasserlöslichen Säuren, insbesondere bestehend aus den Elementen C, H und O, sowohl als Säuerungsmittel als auch als im Waschmedium bevorzugt, weil sie selbst nicht zu einer Verunreinigung des nachfolgenden Reduktionsschrittes beitragen. Bevorzugt wird das in Schritt a. und c. verwendete Säuerungsmittel oder Gemische davon in verdünnter oder unverdünnter Form verwendet.

Das Waschmedium kann bei Bedarf auch ein Gemisch aus Wasser und organischen Lösemitteln umfassen. Zweckmäßige Lösemittel sind hochreine Alkohole, wie Methanol oder Ethanol. Eine mögliche Veresterung stört die nachfolgende Reduktion zu Silicium nicht.

Bevorzugt enthält die wässrige Phase keine organischen Lösemittel, wie Alkohole, und/oder keine organischen, polymeren Stoffe.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es üblicher Weise nicht notwendig der Fällsuspension oder während der Aufreinigung Chelatisierungsmittel zuzugeben. Dennoch umfasst die vorliegende Erfindung auch Verfahren, in denen zur Stabilisierung von säurelöslichen Metall-Komplexen der Fällsuspension oder auch einem Waschmedium ein Metallkomplexbildner, wie EDTA zugegeben wird. Optional ist es daher möglich dem Waschmedium ein Chelatisierungsreagenz zuzugeben oder das gefällte Siliciumdioxid in einem Waschmedium mit

- 21 -

entsprechendem pH-Wert kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5, enthaltend ein Chelatisierungsreagenz, zu rühren. Vorzugsweise erfolgt das Waschen mit dem sauren Waschmedium jedoch unmittelbar nach der Abtrennung
5 des Siliciumdioxidniederschlags, ohne dass weitere Schritte durchgeführt werden.

Auch ein Peroxid zur farblichen Markierung, als "Indikator" von unerwünschten Metallverunreinigungen, kann zugesetzt werden. Beispielsweise kann Hydroperoxid der Fällsuspension oder dem Waschmedium zugesetzt werden, um
10 vorhandene Titan-Verunreinigungen farblich kenntlich zu machen. Die Markierung ist generell auch mit anderen organischen Komplexbildnern möglich, die ihrerseits im nachfolgenden Reduktionsprozess nicht störend wirken. Dies sind generell alle auf dem Elementen C, H und O basierenden Komplexbildner, das Element N kann zweckmäßig auch im Komplexbildner zugegen sein. Beispielsweise zur Bildung
15 von Siliciumnitrid, das im späteren Prozess vorteilhaft wieder zerfällt.

Das Waschen wird so lange fortgeführt, bis das Siliciumdioxid die gewünschte Reinheit aufweist. Dies kann z. B. daran erkannt werden, dass die Waschsuspension ein Peroxid enthält und visuell keine Gelbfärbung mehr zeigt.
20 Wird das erfindungsgemäße Fällungsverfahren ohne Zusatz eines Peroxids welches mit Ti(IV)-Ionen eine gelb/orangenene gefärbte Verbindung bildet durchgeführt, so kann bei jedem Waschschrift eine kleine Probe der Waschsuspension entnommen und mit einem entsprechenden Peroxid versetzt werden. Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt bis die entnommene Probe
25 nach Zusatz des Peroxids visuell keine Gelb/Orangefärbung mehr zeigt. Dabei ist sicher zu stellen, dass der pH-Wert des Waschmediums und damit auch der des gereinigten Siliciumoxids, insbesondere des Siliciumdioxids, bis zu diesem

- 22 -

Zeitpunkt kleiner 2, bevorzugt kleiner 1,5, besonders bevorzugt kleiner 1, ganz besonders bevorzugt 0,5 und speziell bevorzugt 0,01 bis 0,5 ist.

Das derart gewaschene und gereinigte Siliciumdioxid wird bevorzugt mit
5 destilliertem Wasser oder VE-Wasser weiter gewaschen, bis der pH-Wert des erhaltenen Siliciumdioxids in einem Bereich von 0 bis 7,5 und/oder die Leitfähigkeit der Waschsuspension kleiner gleich 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, vorzugsweise kleiner gleich 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und bevorzugt kleiner gleich 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt. Besonders bevorzugt kann der pH-Wert hierbei im Bereich von 0,5 bis 4,0, vorzugsweise 0,6
10 bis 3,5, insbesondere 0,7 bis 3,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,5 liegen. Hierbei kann auch ein Waschmedium mit einer organischen Säure eingesetzt werden. Dadurch kann sichergestellt werden, dass etwaig an dem Siliciumdioxid anhaftende, störende Säurereste hinreichend entfernt werden.

15 Dieser Waschvorgang kann bevorzugt in einem zweiten oder weiteren Waschbereich erfolgen. Demgemäß können zur Durchführung des Verfahrens mindestens zwei Waschbereiche vorgesehen sein, in die kontinuierlich oder semikontinuierlich zu waschendes Siliciumdioxid geleitet wird, wobei das Waschmedium, das im ersten Waschbereich eingesetzt wird, einen kleineren pH-
20 Wert aufweist, als das Waschmedium, das im zweiten Waschbereich eingesetzt wird. Hierbei kann das Überführen des zu waschenden Siliciumdioxids in den zweiten oder weiteren Waschbereich durch die zuvor dargelegten Methoden erfolgen.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass das Waschmedium mit dem das Siliciumdioxid gewaschen wird, bevorzugt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,001 bis 100 m/s, vorzugsweise 0,001 bis 30 m/s,

- 23 -

insbesondere bevorzugt 0,005 bis 20 m/s, besonders bevorzugt 0,01 bis 15 m/s, ganz besonders 0,1 bis 10 m/s, speziell bevorzugt 0,5 bis 7 m/s und ganz speziell bevorzugt 2 bis 5 m/s eingebracht und durch das Siliciumdioxid geleitet wird. Auf diese Weise ist es ferner möglich dass sich die Siliciumdioxidpartikel sehr gut filtern lassen. Im Gegensatz dazu werden bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in der Vorlage zusätzlich sehr feine Partikel gebildet, diese Partikel bewirken eine bimodale Verteilungskurve, die für die Formgießen zu einem späteren Schritt besonders vorteilhaft für die Stabilität der Formkörper ist.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das Verhältnis von Volumenstrom des Waschmediums, mit dem das Siliciumdioxid gewaschen wird, zum Volumen des zu waschenden Siliciumdioxids bevorzugt im Bereich von 1 bis 1000, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100 und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 10 liegt.

Weiterhin kann das Waschen bevorzugt mit einer hohen Scherung durchgeführt werden, wobei die mittlere Partikelgröße der durch die Fällung erhaltenen Siliciumdioxidpartikel um mindestens 10%, vorzugsweise um 30 % und besonders bevorzugt um mindestens 50% reduziert wird. Hierbei kann die mittlere Partikelgröße bspw. gemäß ISO 13320-1 (1999), Particle size analysis – Laser diffraction methods – Part 1: General principles) vorzugsweise als Volumenmittel bestimmt werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der Waschbereich eine Höhe von vorzugsweise höchstens 3 m, besonders bevorzugt höchstens 2 m aufweist. Diese Ausgestaltung ist insbesondere bei den Ausführungen bevorzugt, bei denen das gefällte Siliciumdioxid mit einer hohen Geschwindigkeit

- 24 -

gewaschen wird, wobei bevorzugt eine Verringerung der Partikelgröße erzielt wird.

Die zuvor dargelegten bevorzugten Parameter des Waschverfahrens können bei
5 einer kaskadenförmigen Ausführung dieses Schrittes, beispielsweise über 2, 3
oder mehr Stufen, in einer einzigen Stufe, vorzugsweise der späteren, besonders
bevorzugt der letzten Waschstufe, in mindestens 2 oder mehr Waschstufen oder
aber in allen Waschstufen eingehalten werden.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die Waschung durch
Anströmen des Niederschlags in einem engmaschigen Siebkorb mit dem
Waschmedium von unten durchgeführt werden.

Das Abtrennen kann mit üblichen, dem Fachmann hinlänglich bekannten
15 Maßnahmen, wie Filtrieren, Dekantieren, Zentrifugieren und/oder Sedimentation
erfolgen, mit der Maßgabe, dass durch diese Maßnahmen sich der
Verunreinigungsgrad des sauer gefällten, gereinigten Siliciumdioxids nicht wieder
verschlechtert.

20 Im Folgenden wird eine Anlage zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Ver-
fahrens anhand einer schematisch dargestellten Figur erläutert, ohne jedoch da-
bei die Erfindung zu beschränken.

Die in Figur 1 wird eine Anlage dargestellt, die einen Fällungsbereich 1 aufweist,
25 in die ein Fällungsmittel über Zuleitung 2 eingeleitet wird. In der dargelegten Aus-
gestaltung wird das Fällungsmittel von unten in den Fällungsbereich 1 einge-

- 25 -

bracht, wobei das Fällungsmittel einen pH-Wert kleiner als 2 aufweist. Über eine weitere Zuleitung 3 wird von oben eine Silikatlösung eingebracht, wobei die zuvor dargelegten Strömungsgeschwindigkeiten beispielsweise über die Zugabe an Fällungsmittel in den Fällungsbereich 1 eingestellt werden kann. Hierbei tritt eine Bildung von festen Siliciumdioxidpartikeln ein, wie dies zuvor näher erläutert wurde. Überschüssiges Fällungsmittel wird über Ableitung 4 aus dem Fällungsbereich entnommen. Die so gefällten Siliciumdioxidpartikel werden kontinuierlich oder semikontinuierlich aus dem Fällungsbereich 1 über Ableitung 5 in einen ersten Waschbereich 6 überführt. Hierzu kann der Fällungsbereich 1 einen Schaber oder ähnliche Einbauten umfassen, die jedoch nicht zu einer Verunreinigung des gefällten Siliciumdioxids führen dürfen. Demgemäß sind diese Einbauten, insbesondere ein Schaber aus Materialien gefertigt, die bei der Herstellung von Silicium aus Siliciumdioxid entfernt werden und demgemäß toleriert werden können. Diese Einbauten sind in der schematischen Figur 1 nicht dargestellt.

15

Die in den ersten Waschbereich 6 überführten Siliciumdioxidpartikel werden mit einem Waschmedium gewaschen, wobei die Strömungsgeschwindigkeit und das Volumen des Waschmediums vorzugsweise gemäß den zuvor dargelegten Größen gewählt werden. Hierbei weist das Waschmedium vorzugsweise einen pH-Wert kleiner als 2, vorzugsweise kleiner als 1 auf. Weiterhin kann ein Peroxid zur farblichen Markierung zugegeben werden, um die Reinheit des Siliciumdioxids zu messen. Hierbei kann die Verweilzeit des Siliciumdioxids so eingestellt werden, dass das Siliciumdioxid vor dem Überführen in den zweiten oder dritten Waschbereich keinen durch ein Peroxid messbaren Gehalt an Titan umfasst. Das Waschmedium wird in der in Figur 1 dargelegten Ausführungsform von unten über Zuleitung 7 in den ersten Waschbereich 6 eingeleitet und über Ableitung 8 aus dem oberen Bereich des ersten Waschbereichs 6 entnommen.

25

- 26 -

Die im ersten Waschbereich 6 gereinigten Siliciumdioxidpartikel werden über Ab-
leitung 9 in einen zweiten Waschbereich 10 überführt, wobei der erste Waschbe-
reich 6 der in Figur 1 dargelegten Anlage hierzu ebenfalls Einbauten umfassen
5 kann, die in der Figur nicht dargestellt sind. Das Waschmedium wird in der in Fi-
gur 1 dargelegten Ausführungsform von unten über Zuleitung 11 in den zweiten
Waschbereich 10 eingeleitet und über Ableitung 12 aus dem oberen Bereich des
zweiten Waschbereichs 10 entnommen. Der pH-Wert des Waschmediums im
zweiten Waschbereich 10 kann vorzugsweise höher sein als der pH-Wert des im
10 ersten Waschbereich 6 verwendeten Waschmediums. Hierbei kann die Strö-
mungsgeschwindigkeit und das Volumen des Waschmediums vorzugsweise ge-
mäß den zuvor dargelegten Größen gewählt werden.

Die im zweiten Waschbereich 10 gereinigten Siliciumdioxidpartikel werden über
15 Ableitung 13 in einen dritten Waschbereich 14 überführt, wobei der zweite
Waschbereich 10 der in Figur 1 dargelegten Anlage hierzu ebenfalls Einbauten
umfassen kann, die in der Figur nicht dargestellt sind. Das Waschmedium wird in
der in Figur 1 dargelegten Ausführungsform von unten über Zuleitung 15 in den
dritten Waschbereich 14 eingeleitet und über Ableitung 16 aus dem oberen Be-
20 reich des dritten Waschbereichs 14 entnommen. Der pH-Wert des Waschmedi-
ums im dritten Waschbereich 14 kann vorzugsweise höher sein als der pH-Wert
des im zweiten Waschbereich 10 verwendeten Waschmediums. Hierbei kann die
Strömungsgeschwindigkeit und das Volumen des Waschmediums vorzugsweise
gemäß den zuvor dargelegten Größen gewählt werden.

- 27 -

Das so gereinigte Siliciumdioxid kann über Ableitung 17 der Anlage entnommen werden. Zur Überführung der Partikel kann der dritte Waschbereich 14 ebenfalls Einbauten umfassen.

- 5 Die zuvor dargelegten Waschmedien und das Fällungsmittel kann mit üblichen Methoden aufgereinigt und wiederverwendet werden. In einer besonderen Ausgestaltung kann die Ableitung 16 des dritten Waschbereichs 14 mit der Zuleitung 11 des zweiten Waschbereichs 10 verbunden sein. Weiterhin kann die Ableitung 12 des zweiten Waschbereichs 10 mit der Zuleitung 7 des ersten Waschbereichs
- 10 6 verbunden sein. Durch diese Ausgestaltung kann das Waschmedium besonders wirtschaftlich eingesetzt werden.

Das so erhaltene gereinigte Siliciumdioxid, insbesondere hochreine Siliciumdioxid kann getrocknet und weiterverarbeitet werden, um die selbstorganisierende SiO₂-

15 Masse auf die nachfolgend dargelegten, bevorzugten Anteile an Wasser einzustellen.

Überraschend kann durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Siliciumdioxid-Zusammensetzung erhalten werden, aus der sich ein großer Anteil an Wasser

20 ohne großen Aufwand abtrennen lässt. So kann das wässrige SiO₂ stehen gelassen werden, um eine partielle Abtrennung des Wassers zu erzielen. Der Gehalt an Wasser kann überraschend Werte einnehmen, die für eine Selbstorganisation der SiO₂-Masse hinreichend ist, wie dies nachfolgend beschrieben wird.

25

- 28 -

Eine weitere Trocknung kann mittels aller dem Fachmann bekannten Verfahren und Vorrichtungen, z. B. Bandtrockner, Hordentrockner, Trommeltrockner etc. erfolgen.

- 5 Eine Anlage zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens ist neu und demgemäß ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Eine bevorzugte Anlage weist mindestens einen Fällungsbereich auf, der mit einem Vorratsbehälter für eine Silikatlösung verbunden ist, so dass eine in dem
10 Vorratsbehälter befindliche Silikatlösung von oben in den Fällungsbereich einbringbar ist, und mindestens einen Waschbereich, wobei der Fällungsbereich Einbauten, vorzugsweise zumindest einen Schaber umfasst, die einen Feststoff in einen Bereich des Fällungsbereichs überführen können, aus dem dieser Feststoff gezielt in den Waschbereich geleitet werden kann.

15 Ferner kann vorgesehen sein, dass die Anlage mindestens zwei kaskadenförmig angeordnete Waschbereiche umfasst, die so miteinander verbunden sind, dass ein Feststoff von einem ersten Waschbereich in einen zweiten Waschbereich überführt werden kann.

20 Überraschend gelingt es, durch das erfindungsgemäße Verfahren in besonders einfacher und wirtschaftlicher Weise Siliciumdioxid zu erhalten, welches sich in besonders einfacher Weise in einen SiO_2 -Formkörper in beliebiger Gestalt überführen lässt. Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche
25 Siliciumdioxid ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 29 -

Hierbei zeichnet sich ein bevorzugtes Siliciumdioxid durch eine breite Teilchengrößenverteilung aus. Ferner kann das Siliciumdioxid eine bi- oder multimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen. Die Teilchengrößenverteilung kann bevorzugt gemäß ISO 13320-1 (1999), Particle size analysis – Laser diffraction methods – Part 1: General principles) bestimmt werden.

Ein erfindungsgemäßes Siliciumdioxid lässt sich überraschend zu besonders festen, stabilen Formkörpern formen.

Hierbei kann das Siliciumdioxid mit einem Bindemittel versehen und auf übliche Weise zu einem Formkörper kompaktiert werden. Überraschend kann das Siliciumdioxid auch selbstorganisierend sein, wobei eine fließfähige wasserhaltige SiO₂-Masse aus diesem selbstorganisierenden Siliciumdioxid in eine Form gegossen werden kann. Die wasserhaltige, selbstorganisierende SiO₂-Masse weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 0,1 bis 4,0, vorzugsweise 0,2 bis 3,5, insbesondere 0,5 bis 3,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,5 auf.

Dabei kann die fließfähige wasserhaltige SiO₂-Masse in einer beliebigen Weise in eine Form mit den gewünschten Dimensionen eingetragen und verteilt werden.

Beispielsweise kann das Eintragen von Hand oder maschinell über Zuteilorgane erfolgen. Die befüllte Form kann einer Vibration ausgesetzt werden, um eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der wasserhaltigen SiO₂-Masse in der Form zu erzielen.

Der Begriff „SiO₂-Masse“ bezeichnet eine Zusammensetzung, die SiO₂ mit unterschiedlichen Anteilen an freiem und/oder gebundenem Wasser umfasst, wobei der Kondensationsgrad des Siliciumdioxids für diese Zusammensetzung

- 30 -

nicht per se Wesentlich ist. Demgemäß umfasst der Begriff „SiO₂-Masse“ auch Verbindungen mit SiOH-Gruppen, die üblich auch als Polykieselsäuren bezeichnet werden können.

- 5 Eine bevorzugt einsetzbare wasserhaltige SiO₂-Masse ist selbstorganisierend. Der Begriff „selbstorganisierend“ zeigt an, dass eine für das vorliegende Verfahren geeignete wasserhaltige SiO₂-Masse von einem verfestigten in einen fließfähigen Zustand reversibel überführt werden kann. Hierbei findet vorzugsweise keine bleibende Phasenseparation in größerem Umfang statt, so
- 10 dass das Wasser bei einer makroskopischen Betrachtung im Wesentlichen gleichmäßig in der SiO₂-Phase verteilt ist. Allerdings sei in diesem Zusammenhang festgehalten, dass bei einer mikroskopischen Ansicht selbstverständlich zwei Phasen vorliegen. Ein fließfähiger Zustand bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die wasserhaltige SiO₂-Masse eine
- 15 Viskosität von vorzugsweise höchstens 30 Pas, bevorzugt höchstens 20 Pas und besonders bevorzugt höchstens 7 Pas aufweist, gemessen unmittelbar nach Massenerzeugung (ca. 2 Minuten nach Probenahme), mit einem Rotationsrheometer bei ca. 23°C, das mit einer Scherrate zwischen 1 und 200 [1/s] betrieben wird. Bei einer Scherrate von 10 [1/s] erfolgt der Eintrag über einen
- 20 Zeitraum von ca. 3 Minuten. Die Viskosität beträgt dann rund 5 Pas, bestimmt mit einem Viskositätsmeßgerät Rheostress der Firma Thermo Haake unter Verwendung des Flügeldrehkörpers 22 (Durchmesser 22 mm, 5 Flügel) mit einem Messbereich von 1 bis 2,2 10⁶ Pas. Bei einer Scherrate von 1 [1/s] und ansonsten gleichen Einstellung wird eine Viskosität von 25 Pas gemessen.
- 25 Einen verfestigten Zustand weist die wasserhaltige SiO₂-Masse bei einer Anlaufviskosität von vorzugsweise mindestens 30 Pas, besonders bevorzugt mindestens 100 Pas auf. Dieser Wert wird bestimmt, indem der Viskositätswert

- 31 -

des Rheometers 1 Sekunde nach Anlaufen des Flügeldrehkörpers des Rotationsrheometers bei ca. 23°C und einer Scherrate von 10 [1/s] verwendet wird.

- 5 Vorzugsweise kann eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse zur Formgebung durch Einwirkung von Scherkräften wieder verflüssigt werden. Hierzu können übliche, dem Fachmann geläufige Verfahren und Vorrichtungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Mischer, Rührorgane oder Mühlen mit geeigneter Werkzeug-Geometrie zum Eintrag von Scherkräften. Zu den bevorzugten
- 10 Vorrichtungen zählen unter anderem Intensivmischer (Eirich), kontinuierliche Mischer oder Ringschichtmischer, bspw. von der Firma Lödige; Rührbehälter mit Mischorganen, die vorzugsweise ein Schrägblatt oder eine Zahnscheibe aufweisen; aber auch Mühlen, insbesondere Kolloidmühlen oder andere Rotor-Stator-Systeme, die Ringspalte unterschiedlicher Weite und unterschiedlicher
- 15 Drehzahl nutzen. Ferner sind ultraschallbasierte Apparate und Werkzeuge, insbesondere Sonotroden und bevorzugt Ultraschallquellen geeignet, die über einen gewölbten Erreger verfügen, wodurch besonders einfach und definiert Scherkräfte in die SiO₂-Wasser-Masse eingebracht werden können, was zu deren Verflüssigung führt. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass hier kein besonderer
- 20 Abrieb von einem Werkzeug erfolgt. Diese Ultraschallanordnung wird bevorzugt im nichtlinearen Bereich betrieben. Die gemäß diesem Aspekt der Erfindung zur Verflüssigung der wasserhaltigen SiO₂-Masse eingesetzte Apparatur ist im Allgemeinen von der zur Verflüssigung erforderlichen Scherkraft abhängig. Überraschende Vorteile können unter anderem durch einen Apparat erzielt
- 25 werden, dessen Schergeschwindigkeit (angegeben als Umfangsgeschwindigkeit des Werkzeugs) im Bereich von 0,01 bis 50 m/s, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 20 m/s und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 m/s liegt. Diese

- 32 -

können im Fall der Ultraschallverflüssigung durchaus Bereiche der Schallgeschwindigkeit erreichen. Die Zeit über die geschert wird, abhängig von der Schergeschwindigkeit in einem kontinuierlichen Prozess, kann vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 90 min, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30 min liegen.

Zur Verfestigung der wasserhaltigen SiO_2 -Masse kann dieselbe vorzugsweise mindestens 0,1 Minuten, bevorzugt mindestens 2 Minuten, insbesondere 20 Minuten und besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde stengelassen werden. Der Begriff „stehenlassen“ bedeutet in diesem Zusammenhang vorzugsweise, dass die Masse bzw. die Zusammensetzung keinen Scherkräften ausgesetzt wird. Weiterhin kann eine Verfestigung bspw. durch Energieeintrag, vorzugsweise Erwärmung oder Additivzugabe erfolgen oder beschleunigt werden. Additive können hierbei alle dem Fachmann geläufige Vernetzer sein, wie zum Beispiel Silane, insbesondere funktionelle Silane und hier ohne die Erfindung einzuschränken beispielsweise TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; Tetraethoxysilan), das vorteilhaft in höchster Reinheit preiswert verfügbar ist. Additive können ferne Stoffe sein, die eine Steigerung des pH-Wertes bewirken, beispielsweise auf Werte, die bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 6,5 besonders bevorzugt von 2,5 bis 4 liegen, wie bspw. alkalische Verbindungen wobei bevorzugt Ammoniakwasser eingesetzt werden kann, das vorzugsweise nach dem Formgießen zugesetzt wird.

Eine bevorzugte verfestigte, wasserhaltige SiO_2 -Masse kann einen Wassergehalt im Bereich von 2 bis 98 Gew.-%, insbesondere 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 65 Gew.-% aufweisen. Der Wassergehalt einer fließfähigen SiO_2 -Masse kann in den gleichen Bereichen liegen.

- 33 -

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung kann eine SiO₂-Masse mit einem geringeren Wassergehalt mit einer SiO₂-Masse gemischt werden, die einen höheren Wassergehalt aufweist, um den zuvor dargelegten Wassergehalt zu erzielen. Die hierzu eingesetzten SiO₂-Massen müssen nicht zwingend selbstorganisierend sein, können diese Eigenschaft einzeln jedoch aufweisen.

Weiterhin zeichnet sich eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse vorzugsweise durch einen ein pH-Wert von kleiner 5,0, bevorzugt kleiner 4,0, insbesondere kleiner 3,5, vorzugsweise kleiner 3,0, besonders bevorzugt kleiner 2,5 aus.

Überraschende Vorteile lassen sich insbesondere durch eine verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse mit einem pH-Wert von größer 0, vorzugsweise größer 0,5 und besonders bevorzugt größer 1,0 erzielen. Der pH-Wert der verfestigten, wasserhaltigen SiO₂-Masse kann durch Verflüssigen derselben anhand der so erhaltenen fließfähigen SiO₂-Masse bestimmt werden. Hierbei können übliche Messverfahren eingesetzt werden, wie zum Beispiel jene die zur Bestimmung der H⁺-Ionenkonzentration geeignet sind.

Das aufgereinigte Siliciumdioxid, welches durch das vorliegende Verfahren erhältlich ist und insbesondere als selbstorganisierende SiO₂-Masse dienen kann, kann gemäß einem bevorzugten Aspekt eine sehr hohe Reinheit aufweisen.

Ein bevorzugtes reines Siliciumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass es einen Gehalt, gemessen mittels IPC-MS und dem Fachmann bekannter Probenaufbereitung an:

- 34 -

- a. Aluminium kleiner gleich 1000 ppm , bevorzugt zwischen 100 ppm und 0,0001 ppmbesonders bevorzugt zwischen 10 ppm und 0,0001 ppm;
- b. Bor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;
- c. Calcium kleiner 8 ppm, bevorzugt zwischen 2 ppm und 0,0001 ppm;
- 5 d. Eisen kleiner gleich 50 ppm, bevorzugt zwischen 10 ppm und 0,0001 ppm;
- e. Nickel kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt zwischen 5 ppm und 0,0001 ppm;
- f. Phosphor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;
- g. Titan kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 ppm bis 0,0001 ppm;
- h. Zink kleiner gleich 8 ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 ppm bis 0,0001 ppm;
- 10 i. Zinn kleiner gleich 20 ppm, bevorzugt kleiner gleich 3 ppm bis 0,0001 ppm aufweist.

Ein bevorzugtes hochreines Siliciumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass die Summe der o. g. Verunreinigungen (a-i) kleiner 1000 ppm, bevorzugt kleiner 100
15 ppm, besonders bevorzugt kleiner 10 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 5 ppm, speziell bevorzugt zwischen 0,5 bis 3 ppm und ganz speziell bevorzugt zwischen 1 bis 3 ppm, beträgt, wobei für jedes Element, insbesondere die Metallelemente eine Reinheit im Bereich der Nachweisgrenze angestrebt werden kann. Die Angaben in ppm, beziehen sich auf das Gewicht.

20

Die Bestimmung von Verunreinigungen wird mittels ICP-MS/OES (Induktionskopplungsspektrometrie – Massenspektrometrie/optische Elektronenspektrometrie) sowie AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) durchgeführt.

25

Zur Herstellung von SiO₂-Formkörpern, die mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Kontakt gebracht werden können, um hieraus metallisches Silicium zu

- 35 -

gewinnen, kann beispielsweise eine Pelletform in Größen, die zum Einsatz in einem Lichtbogenofen geeignet sind, gegossen werden. Vorzugsweise weisen diese Pellets keine Ecken und Kanten auf, um den Abrieb zu minimieren.

Geeignete Pellets können unter anderem eine Zylinderform mit abgerundeten

5 Ecken aufweisen, die besonders bevorzugt einen Durchmesser im Bereich von 25 bis 80 mm, besonders bevorzugt 35 bis 60 mm aufweisen, bei einem Längen zu Durchmesser Verhältnis (L/D) von vorzugsweise 0,01 bis 100, insbesondere 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,2. Weiterhin können bevorzugte Pellets in Form von Kegelstümpfen mit abgerundeten Ecken oder Halbkugeln vorliegen.

10 Die Größe der SiO₂-Formkörper ist bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 100 000 cm³, insbesondere 0,01 bis 10 000 cm³, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 000 cm³, speziell bevorzugt 1 bis 100 cm³, insbesondere für einen 500 kW Ofen. Die Größe hängt direkt von der Prozessführung ab. Die Formen können je nach Verfahren und technischen Gesichtspunkten angepasst sein, beispielsweise als in
15 Art eines Schotters oder Kies, wobei ein kiesförmiges Brikett bei Zuführung durch ein Rohr bevorzugt ist. Ein Schotter kann bei direkter Zugabe von Vorteil sein.

Die zur Herstellung der Formkörper einzusetzenden Gießformen unterliegen keinen besonderen Anforderungen, wobei jedoch durch deren Einsatz keine
20 Verunreinigungen in den SiO₂-Formkörper gelangen sollten. Beispielsweise können geeignete Gießformen aus hochtemperaturfesten, reinen Kunststoffen (Silikon, PTFE, POM, PEEK), Keramik (SiC, Si₃N₄), Graphit in all seinen Darstellungsformen, Metall mit geeigneter hochreiner Beschichtung und/oder Quarzglas hergestellt werden. Die Formen sind in einer besonders bevorzugten
25 Ausführungsform segmentiert, was eine besonders einfache Entformung erlaubt. In einer bevorzugten Ausführungsform können hierbei die massiven Formen statt dessen aus offenen Werkstoffen wie z.B. textilähnlichen Geweben oder Netzen,

- 36 -

die aus hochtemperaturfesten, reinen Kunststoffen (Silikon, PTFE, POM, PEEK), Keramik (SiC, Si₃N₄), Kohlenstofffasern, Graphit in all seinen Darstellungsformen, Metallfasern mit geeigneter hochreiner Beschichtung und/oder Quarzglas und/oder im Verbund mit Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern bestehen und/oder hergestellt werden. Die Formen sind in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform segmentiert, was eine besonders einfache Entformung durch auseinanderziehen erlaubt. Elastische temperaturfeste Werkstoffe (bspw. ähnlich zu Nylonstrümpfen) erlauben hier besonders eine kontinuierliche Verfahrensweise.

Die hohe Permeabilität von Wasserdampf und/oder flüssigem Wasser durch das Gewebe verbessert das Trockungsverhalten des Formkörpers erheblich. Das textile Verhalten der Form hat ferner überraschend die Eigenschaften, dass bspw. bei einer röhrenähnlichen Form ein spannungsfreies Schrumpfen des gegossenen Formkörpers während des Trocknungsprozesses möglich wird, was eine besonders einfache Entformung ohne Bruch erlaubt.

Nach der Formgebung wird die verfestigte, wasserhaltige SiO₂-Masse mittels eines alkalischen Additivs und/oder durch Trocknung stabilisiert. Hierzu kann die gefüllte Gießform ohne oder nach Additivzugabe in einen Trockner überführt werden der beispielsweise elektrisch, mit Heißluft, Heißdampf, IR-Strahlen, Mikrowellen oder Kombinationen dieser Erwärmungsmethoden beheizt wird. Hierbei können übliche Vorrichtungen, wie zum Beispiel Bandtrockner, Hordentrockner, Trommeltrockner eingesetzt werden, die kontinuierlich oder chargenweise trocknen.

Mit Vorteil können die SiO₂-Formkörper auf einen Wassergehalt getrocknet werden, der eine zerstörungsfreie Entformung aus den Gießformen ermöglicht.

- 37 -

Demgemäß kann die Trocknung in der Gießform bis zu einem Wassergehalt von kleiner als 60 Gew.-%, insbesondere kleiner als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner als 40 Gew.-% durchgeführt werden.

- 5 Eine Trocknung auf einen Wassergehalt, der unterhalb der genannten Werte liegt, kann besonders bevorzugt nach Entformung des SiO₂-Formkörpers erfolgen, wobei die zuvor dargelegten Trockner eingesetzt werden können.

10 Überraschende Vorteile zeigen unter anderem SiO₂-Formkörper, die nach dem Trocknen einen Wassergehalt im Bereich von 0,0001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,005 bis 5 Gew.-% aufweisen, gemessen mittels der allgemein dem Fachmann bekannten Thermogravimetrie-Methode (IR-Feuchte-Messgerät).

15 Vorzugsweise kann die Trocknung der verfestigten, wasserhaltigen SiO₂-Masse bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 350°C, bevorzugt 80 bis 300°C, insbesondere 90 bis 250°C und besonders bevorzugt 100 bis 200°C bei Normalbedingungen (d. h. bei Normaldruck) erfolgen.

20 Der Druck, bei dem die Trocknung erfolgt, kann in einem weiten Bereich liegen, so dass die Trocknung bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden kann. Aus wirtschaftlichen Gründen kann eine Trocknung bei Umgebungs- bzw. Normaldruck (950 bis 1050 mbar) bevorzugt sein.

25 Zur Erhöhung der Härte des getrockneten SiO₂-Formkörpers kann derselbe thermisch verdichtet bzw. gesintert werden. Dies kann beispielsweise

- 38 -

chargenweise in herkömmlichen Industrieöfen bspw. Schachtöfen oder Mikrowellen-Sinteröfen oder kontinuierlich zum Beispiel in sogenannten Durchstoßöfen oder Schachtöfen ausgeführt werden.

- 5 Die thermische Verdichtung oder Sinterung kann bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 1700°C, insbesondere 500 bis 1500°C, vorzugsweise 600 bis 1200 °C und besonders bevorzugt 700 bis 1100 °C erfolgen.

Die Dauer der thermischen Verdichtung oder Sinterung ist von der Temperatur,
10 der gewünschten Dichte und gegebenenfalls der gewünschten Härte des SiO₂-Formkörpers abhängig. Vorzugsweise kann die thermische Verdichtung oder Sinterung über eine Dauer von 5 h, bevorzugt 2 h, besonders bevorzugt 1 h durchgeführt werden.

- 15 Die getrockneten und/oder gesinterten SiO₂-Formkörper mit den zuvor beschriebenen typischen Abmessungen können beispielsweise eine Druckfestigkeit (angegeben als Bruchkraft) von mindestens 10 N/cm², bevorzugt von mehr als 20 N/cm² aufweisen, wobei besonders gesinterte SiO₂-Formkörper Druckfestigkeitswerte von mindestens 50 oder gar mindestens 150 N/cm² zeigen
20 können, jeweils gemessen mittels Druckversuchen auf einer Anordnung für Druckfestigkeitsprüfungen.

Die Dichte des SiO₂-Formkörpers kann auf den Einsatzzweck abgestimmt werden. Im Allgemeinen kann der SiO₂-Formkörper eine Dichte im Bereich von 0,6 bis
25 2,5 g/cm³ aufweisen. Bei einer Hochtemperatursinterung kann sogar eine Dichte von 2,65 (Quarzglasdichte) erreicht werden. Bei einem SiO₂-Formkörper zur Herstellung von metallischem Silicium wird in einer möglichen Ausführungsform

vorzugsweise eine amorphe Struktur mit hoher innerer Oberfläche des Körpers angestrebt, um einen guten und gleichmäßigen Kontakt der später bspw. eingebrachten Kohlenstoffquelle mit dem Siliciumdioxid zu gewährleisten. Gemäß diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte SiO₂-Formkörper

5 eine Dichte im Bereich von 0,7 bis 2,65 g/cm³, insbesondere 0,8 bis 2,0 g/cm³, vorzugsweise 0,9 bis 1,9 g/cm³ und besonders bevorzugt 1,0 bis 1,8 g/cm³ auf. Die Dichte bezieht sich, wie dargelegt, auf die des Formkörpers, so dass das Porenvolumen des Formkörpers zur Bestimmung einbezogen wird.

10 Weiterhin kann die spezifische Oberfläche von bevorzugten SiO₂-Formkörpern zur Herstellung von metallischem Silicium vor Verdichtung im Bereich von 20 bis 1000 m²/g liegen. Nach thermischer Verdichtung liegt die spezifische Oberfläche bevorzugt im Bereich von 50 bis 800 m²/g, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 500 m²/g und besonders bevorzugt im Bereich von 120 bis 350 m²/g liegen,

15 gemessen gemäß dem BET-Verfahren. Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im Folgenden BET-Oberfläche genannt) des SiO₂-Formkörpers wird gemäß ISO 9277 als Multipoint-Oberfläche bestimmt. Als Messgerät dient das Oberflächenmessgerät TriStar 3000 der Firma Micromeritics. Die BET-Oberfläche wird üblicherweise in einem Partialdruckbereich von 0,05 – 0,20 des

20 Sättigungsdampfdruckes des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Die Probenvorbereitung erfolgt bspw. durch Temperierung der Probe für eine Stunde bei 160 °C unter Vakuum in der Ausheizstation VacPrep 061 der Firma Micromeritics.

25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der SiO₂-Formkörper vorzugsweise eine höhere Dichte, bevorzugt eine Dichte von mindestens 2,2 g/cm³, besonders bevorzugt mindestens 2,4 g/cm³ aufweisen. Diese Ausführungsform kann

- 40 -

beispielsweise zur Herstellung von Schmelztiegeln verwendet werden, in denen metallisches Silicium durch gerichtete Erstarrung aufgereinigt wird.

Die Dichte und die spezifische Oberfläche der getrockneten Formkörper,
5 beispielsweise der Pellets, kann unter anderem über den Schereintrag, den pH-Wert, die Temperatur und/oder den Wasseranteil in der SiO₂-Gießmasse gesteuert werden. Bei vergleichbarem Wasseranteil lässt sich z.B. mit Erhöhung des Schereintrags auch die Pelletdichte erhöhen. Weiterhin kann die Dichte über den pH-Wert und den Feststoffgehalt der SiO₂-Masse eingestellt werden, wobei
10 mit einer Abnahme des Feststoffgehalts eine Verringerung der Dichte verbunden ist. Eine weitere wesentliche Beeinflussung von Dichte bzw. Porosität der Formkörper lässt sich im nachfolgenden Sinterschritt erzielen. Hierbei ist vor allem die maximale Sintertemperatur von Bedeutung, sowie auch die Haltezeit bei dieser Temperatur. Mit steigender Sintertemperatur und/oder Haltezeit lassen
15 sich höhere Dichten der Formkörper erzielen.

Je nach Einsatzzweck kann der SiO₂-Formkörper weiterverarbeitet werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der SiO₂-Formkörper nach der Sinterung mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung in Kontakt gebracht werden.
20 Hierzu kann als reine Kohlenstoffquelle eine oder mehrere reine Kohlenstoffquellen gegebenenfalls in einer Mischung eine organische Verbindung natürlichen Ursprungs, ein Kohlenhydrat, Graphit (aktivierter Kohlenstoff), Koks, Kohle, Ruß, Carbon-Black, Thermalruß, pyrolysiertes Kohlenhydrat, insbesondere pyrolysierter Zucker, eingesetzt werden. Die Kohlenstoffquellen, insbesondere in
25 Pelletform, können beispielsweise durch Behandlung mit heißer Salzsäurelösung gereinigt werden. Zusätzlich kann dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Aktivator zugesetzt werden. Der Aktivator kann den Zweck eines

Reaktionsstarters, Reaktionsbeschleunigers als auch den Zweck der Kohlenstoffquelle ausüben. Ein Aktivator ist reines Siliciumcarbid, Silicium infiltriertes Siliciumcarbid, sowie ein reines Siliciumcarbid mit einer C- und/oder Siliciumoxid-Matrix, beispielsweise ein Kohlenstofffasern enthaltendes Siliciumcarbid.

Zur Beladung kann der SiO_2 -Formkörper mit den genannten kohlenstoffhaltigen Verbindungen, vorzugsweise Carbon-Black (technischer Ruß; Industrieruß), insbesondere Thermalruß, Flammruß oder Ruß gemäß dem Rußfachmann bekannten Kväerner-Verfahren; und/oder einem Kohlenhydrat, besonders bevorzugt einem oder mehreren Mono- oder Disacchariden versehen werden. Das Einbringen dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen kann über Lösungen und/oder Dispersionen dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfolgen. Vorzugsweise kann ein poröser SiO_2 -Formkörper, der bevorzugt eine Dichte und/oder spezifische Oberfläche mit den zuvor dargelegten Werten aufweist, mit einer wässrigen Zusammensetzung getränkt werden, die mindestens ein Kohlenhydrat und/oder Carbon-Black aufweist. Um die Aufnahme der Zusammensetzung in den porösen Körper zu verbessern, kann derselbe zuvor einem Unterdruck oder einem Vakuum ausgesetzt werden, um das in den Poren enthaltene Gas zu entfernen. Anschließend kann der so erhaltene, mit mindestens einer kohlenstoffhaltigen Verbindung versehene SiO_2 -Formkörper auf eine Temperatur größer 500°C gebracht werden, um die kohlenstoffhaltige Verbindung zu pyrolysieren.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können bevorzugte SiO_2 -Formkörper zur Herstellung von Schmelztiegeln verwendet werden, in denen metallisches Silicium durch gerichtete Erstarrung aufgereinigt werden kann. Diese

- 42 -

Schmelzriegel weisen üblich einen mehrschichtigen Aufbau auf, wobei die äußerste Schicht eine mechanische Stabilität gewährleistet. Diese Schicht kann beispielsweise aus Graphit aufgebaut sein. Die weitere Schicht stellt eine chemische Trennung zwischen dem metallischen Silicium und der tragenden Schicht bereit. Diese weitere Schicht wird vorzugsweise von Siliciumdioxid gebildet, welches besonders bevorzugt mit einer Schicht Si_3N_4 versehen werden kann.

Die zuvor dargelegten Formkörper, die gemäß dem vorliegenden Verfahren erhältlich sind, sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die zuvor dargelegten SiO_2 -Formkörper werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von metallischem Silicium eingesetzt, wie dieses beispielsweise zur Herstellung von Solarzellen Verwendung finden kann.

Die Definitionen von metallurgischem und Solarsilicium sind allgemein bekannt. So weist Solarsilicium einen Siliciumgehalt von größer oder gleich 99,999 Gew.% auf.

Die weiteren Schritte und Eigenarten von Verfahren zur Herstellung von metallischem Silicium werden unter anderem in WO 2010/037694 dargelegt. Bei diesem Verfahren wird SiO_2 durch Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen zu metallischem Silicium reduziert. Als Ausgangsstoff wird üblich ein SiO_2 -Formkörper in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle eingesetzt. Demgemäß wird auf die Druckschrift WO 2010/037694, eingereicht am 28.09.2009 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer PCT/EP2009/062387, zu

- 43 -

Offenbarungszwecken in die vorliegende Anmeldung durch Referenz hierauf eingefügt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem SiO₂, umfassend die Schritte
 - a. Herstellen einer Vorlage aus einem Säuerungsmittel mit einem pH-Wert von kleiner 2;
 - b. Bereitstellen einer Silikatlösung;
 - c. Zugabe der Silikatlösung aus Schritt b. in die Vorlage aus Schritt a. derart, dass der pH-Wert der erhaltenen Fällsuspension jederzeit auf einem Wert kleiner 2 bleibt; und
 - d. Abtrennen und Waschen des erhaltenen Siliciumdioxids;dadurch gekennzeichnet, dass das durch die Fällung erhaltene Siliciumdioxid kontinuierlich oder semikontinuierlich aus dem Fällungsbereich abgetrennt und in einem von dem Fällungsbereich getrennten Waschbereich gewaschen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschen mit einer hohen Scherung durchgeführt wird, wobei die mittlere Partikelgröße der durch die Fällung erhaltenen Siliciumdioxidpartikel um mindestens 30 % reduziert wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschbereich kaskadenförmig aufgebaut ist, so dass mindestens zwei Waschbereich vorgesehen sind, in die kontinuierlich oder semikontinuierlich zu waschendes Siliciumdioxid geleitet wird.

- 45 -

4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Waschmedium zumindest zeitweise einen pH-Wert kleiner 2 aufweist.
- 5 5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Waschbereiche vorgesehen sind, in die kontinuierlich oder semikontinuierlich zu waschendes Siliciumdioxid geleitet wird, wobei das Waschmedium, das im ersten Waschbereich eingesetzt wird, einen kleineren pH-Wert aufweist, als das Waschmedium,
10 das im zweiten Waschbereich eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmedium, das im zweiten Waschbereich eingesetzt wird, einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 4 aufweist.
15
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschbereich eine Höhe von höchstens 2 m aufweist.
- 20 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmedium, mit dem das Siliciumdioxid gewaschen wird, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,001 bis 100 m/s durch das Siliciumdioxid geleitet wird.
- 25 9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Volumenstrom des Wasch-

- 46 -

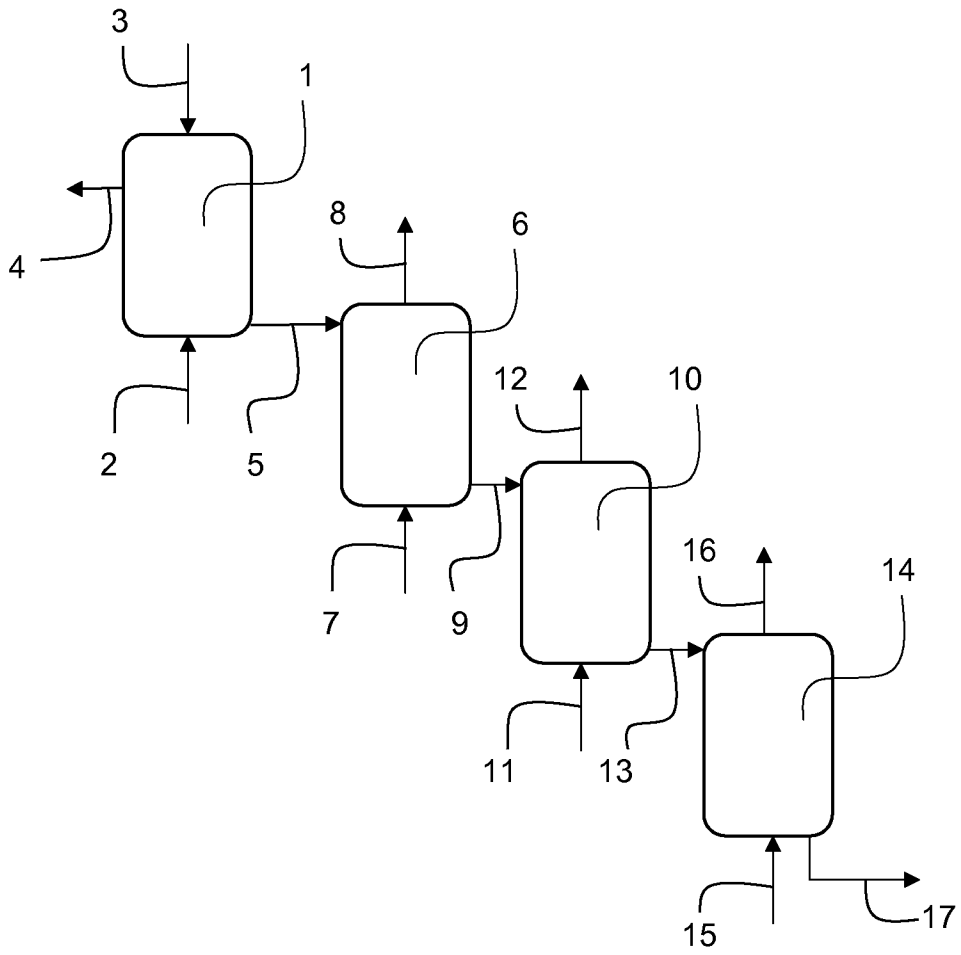
mediums, mit dem das Siliciumdioxid gewaschen wird, zum Volumen des zu waschenden Siliciumdioxids im Bereich von 1 bis 1000 liegt.

- 5 10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gewaschene, wässrige Siliciumdioxid stehengelassen wird, um eine partielle Abtrennung des Wassers zu erzielen.
- 10 11. Anlage zur Durchführung eines Verfahrens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage mindestens einen Fällungsbereich aufweist, der mit einem Vorratsbehälter für eine Silikatlösung verbunden ist, so dass eine in dem Vorratsbehälter befindliche Silikatlösung von oben in den Fällungsbereich einbringbar ist, und mindestens einen Waschbereich, wobei der Fällungsbereich Einbauten, vorzugsweise zumindest einen Schaber umfasst, die einen Feststoff in einen Bereich des
- 15 Fällungsbereichs überführen können, aus dem dieser Feststoff gezielt in den Waschbereich geleitet werden kann.
- 20 12. Anlage gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage mindestens zwei kaskadenförmig angeordnete Waschbereiche umfasst, die so miteinander verbunden sind, dass ein Feststoff von einem ersten Waschbereich in einen zweiten Waschbereich überführt werden kann.
- 25 13. Siliciumdioxid, erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
14. Siliciumdioxid gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid eine breite Teilchengrößenverteilung aufweist.

- 47 -

15. Siliciumdioxid gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid eine bi- oder multimodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/143 C01B33/193
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/037705 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; PANZ CHRISTIAN [DE]; RUF MARKUS [DE]; TITZ G) 8 April 2010 (2010-04-08)	13-15
Y	page 3, line 23 - page 5, line 20; figures 1a,2a	1-10
	page 6, line 22 - page 14, line 5	
Y	US 2011/206746 A1 (HAGAR WILLIAM J [US] ET AL) 25 August 2011 (2011-08-25)	1-10
	paragraphs [0003], [0025], [0037], [0038]; figure 1	
X	US 3 427 130 A (HUTER LUDWIG ET AL) 11 February 1969 (1969-02-11)	11
Y	column 4, lines 41-66; figure 3	12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 April 2013	Date of mailing of the international search report 07/05/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Werner, Håkan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052488

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 043 041 A (MITTEX AG) 1 October 1980 (1980-10-01) page 1, lines 90-103 page 2, line 51 page 2, line 106 - page 3, line 17 -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010037705	A1	08-04-2010	AU 2009299917 A1	08-04-2010
			CA 2738561 A1	08-04-2010
			CN 102171144 A	31-08-2011
			EA 201100567 A1	31-10-2011
			EP 2331463 A1	15-06-2011
			JP 2012504102 A	16-02-2012
			KR 20110076904 A	06-07-2011
			TW 201029925 A	16-08-2010
			US 2011244238 A1	06-10-2011
			WO 2010037705 A1	08-04-2010
US 2011206746	A1	25-08-2011	AR 080655 A1	25-04-2012
			AU 2011221218 A1	16-08-2012
			CN 102753137 A	24-10-2012
			EP 2538915 A2	02-01-2013
			ES 2402119 T1	29-04-2013
			KR 20130008568 A	22-01-2013
			TW 201136833 A	01-11-2011
			US 2011206746 A1	25-08-2011
			WO 2011106289 A2	01-09-2011
US 3427130	A	11-02-1969	BE 673754 A	01-04-1966
			DE 1282008 B	07-11-1968
			FR 1457904 A	20-01-1967
			GB 1088343 A	25-10-1967
			NL 131568 C	19-04-2013
			NL 6515949 A	17-06-1966
			US 3427130 A	11-02-1969
GB 2043041	A	01-10-1980	DE 2855251 A1	03-07-1980
			FR 2444644 A1	18-07-1980
			GB 2043041 A	01-10-1980
			IT 1166038 B	29-04-1987
			JP S5590414 A	09-07-1980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/143 C01B33/193
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/037705 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; PANZ CHRISTIAN [DE]; RUF MARKUS [DE]; TITZ G) 8. April 2010 (2010-04-08)	13-15
Y	Seite 3, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 20; Abbildungen 1a,2a	1-10
Y	Seite 6, Zeile 22 - Seite 14, Zeile 5 -----	
Y	US 2011/206746 A1 (HAGAR WILLIAM J [US] ET AL) 25. August 2011 (2011-08-25) Absätze [0003], [0025], [0037], [0038]; Abbildung 1 -----	1-10
X	US 3 427 130 A (HUTER LUDWIG ET AL) 11. Februar 1969 (1969-02-11)	11
Y	Spalte 4, Zeilen 41-66; Abbildung 3 -----	12
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, Håkan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 2 043 041 A (MITTEX AG) 1. Oktober 1980 (1980-10-01) Seite 1, Zeilen 90-103 Seite 2, Zeile 51 Seite 2, Zeile 106 - Seite 3, Zeile 17 -----	12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052488

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010037705 A1	08-04-2010	AU 2009299917 A1	08-04-2010
		CA 2738561 A1	08-04-2010
		CN 102171144 A	31-08-2011
		EA 201100567 A1	31-10-2011
		EP 2331463 A1	15-06-2011
		JP 2012504102 A	16-02-2012
		KR 20110076904 A	06-07-2011
		TW 201029925 A	16-08-2010
		US 2011244238 A1	06-10-2011
		WO 2010037705 A1	08-04-2010
US 2011206746 A1	25-08-2011	AR 080655 A1	25-04-2012
		AU 2011221218 A1	16-08-2012
		CN 102753137 A	24-10-2012
		EP 2538915 A2	02-01-2013
		ES 2402119 T1	29-04-2013
		KR 20130008568 A	22-01-2013
		TW 201136833 A	01-11-2011
		US 2011206746 A1	25-08-2011
		WO 2011106289 A2	01-09-2011
US 3427130 A	11-02-1969	BE 673754 A	01-04-1966
		DE 1282008 B	07-11-1968
		FR 1457904 A	20-01-1967
		GB 1088343 A	25-10-1967
		NL 131568 C	19-04-2013
		NL 6515949 A	17-06-1966
		US 3427130 A	11-02-1969
GB 2043041 A	01-10-1980	DE 2855251 A1	03-07-1980
		FR 2444644 A1	18-07-1980
		GB 2043041 A	01-10-1980
		IT 1166038 B	29-04-1987
		JP S5590414 A	09-07-1980