

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01810425.8

[51] Int. Cl.

*C01B 33/12 (2006.01)*  
*C01B 33/142 (2006.01)*  
*C01B 33/143 (2006.01)*  
*C04B 14/04 (2006.01)*  
*C04B 16/02 (2006.01)*  
*C04B 18/18 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246221C

[51] Int. Cl. (续)

*C04B 18/24 (2006.01)*

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01810425.8

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 31 [33] US [31] 09/540,568

[86] 国际申请 PCT/US2001/010171 2001.3.30

[87] 国际公布 WO2001/074712 英 2001.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.29

[71] 专利权人 农业技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 D·K·斯蒂芬斯 C·W·韦伦

J·B·史密斯 K·F·库比克

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

来自苛性生物质灰分溶液的有或没有沉积碳的沉淀二氧化硅和硅胶以及制法

[57] 摘要

揭示了来自于生物质的无定形沉淀二氧化硅、硅胶和无定形碳，以及制造有或没有附着或沉积无定形碳的无定形沉淀二氧化硅和硅胶的方法，该方法是酸化经苛性消化处理含有二氧化硅的生物质灰分所得的有或没有活性炭的苛性硅酸盐溶液，该灰分来自于生物质的热分解，酸化应能有效制得有或没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶的浆料；然后从浆料中分离出有或没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶。含有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅可用在橡胶合成中，这样可以避免每次使用时都要将二氧化硅和含碳组分混合。没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶中含有低浓度的金属杂质，当它在计算机芯片和其它电子器件的制造中用来制备抛光晶片用的化

学-机械-平整化浆料时，它不会污染胶片和最终的芯片产品以及其它电子器件。

1. 一种制造无定形沉淀二氧化硅或硅胶方法，其中这两种类型的二氧化硅上都有附着或沉积的无定形碳，这种方法包括，
  - 5 对含有二氧化硅和活性炭的生物物质灰分经苛性消化处理制得的苛性硅酸盐溶液进行酸化，生物物质灰分是由热分解生物物质获得的，酸化制得沉淀二氧化硅或硅胶的浆料，其中这两种类型的二氧化硅上都有附着或沉积的无定形碳，然后从浆料中分离出有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅或硅胶。
    2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，生物物质灰分包括稻壳灰分。
    - 10 3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，酸化是用选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸和乙酸的酸进行的。
      4. 一种制造无定形沉淀二氧化硅或硅胶的方法，包括：
        - 包括对含有二氧化硅但不含活性炭的生物物质灰分经苛性消化处理制得的苛性硅酸盐溶液进行酸化，生物物质灰分是由热分解生物物质获得的，酸化生成沉淀二氧
        - 15 化硅或硅胶的浆料，再从浆料中分离出不含碳的无定形沉淀二氧化硅或硅胶。
          5. 如权利要求 4 所述的方法，其中，生物物质灰分包括稻壳灰分。
          6. 如权利要求 4 所述的方法，其中，酸化是用选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸和乙酸的酸进行的。
          7. 一种无定形的热分解生物物质二氧化硅或生物物质硅胶的反应产物沉淀物，其中这两种类型的二氧化硅都有天然状态的附着或沉积的无定形碳，所述的沉淀物是将含有生物物质二氧化硅和无定形碳的生物物质灰分的苛性硅酸盐溶液酸化制得的。
            - 20 8. 如权利要求 7 所述的无定形二氧化硅或硅胶的沉淀物，其中，生物物质灰分包括稻壳灰分。
            - 25 9. 一种无定形热分解的生物物质二氧化硅或生物物质硅胶的反应产物沉淀物，其中这两种类型的二氧化硅都没有无定形碳，所述的沉淀物是将含有二氧化硅和并已从中除去无定形碳的生物物质灰分的苛性硅酸盐溶液酸化制得的，沉淀的生物物质二氧化硅或生物物质硅胶含有的金属杂质总量不会超过 250ppm。
              10. 如权利要求 9 所述的反应产物沉淀物，其中，生物物质灰分包括稻壳灰分。

## 来自苛性生物质灰分溶液的有或没有沉积碳的沉淀二氧化硅和硅胶以及制法

### 5 发明领域

本发明涉及来自于苛性生物质灰分溶液的沉淀二氧化硅或硅胶以及它们的制造方法，其中，这两种二氧化硅类型都附着或沉积有活性炭或没有碳。

### 发明背景

市场上现有的沉淀二氧化硅是对无机酸(如硫酸)和苛性硅酸盐溶液(如硅酸钠溶液)进行酸化处理制得的。市场上现有的苛性硅酸盐溶液通常是在 1300° - 1500°C或更高的温度下在炉中将高纯度的苏打灰和硅砂熔化，制成固态玻璃，再将玻璃和蒸汽以及热水一起溶解制得的。如今，这是所有现有的制造硅酸钠或其它可溶性硅酸盐溶液的方法的基础。这两种方法能耗都很大，因此非常昂贵，同时，所得硅酸盐中通常含有约 500-10,000ppm 的来自土壤的金属杂质。制造沉淀二氧化硅的方法在美国专利 2,657,149; 2,940,830; 4,157,920; 4,495,167 以及 4,681,750 号中有详细的描述，在此全文并入以供参考，其中包括制造沉淀二氧化硅的方法以及产品的性质。通常，酸溶液和硅酸盐溶液被加在反应器中，通过调节加工条件可以控制其化学和结构特性。沉淀反应完成后，过滤固体沉淀，洗涤以除去可溶性的副产物，干燥并研磨成所需粒度。

另一种性质略有不同的无定形二氧化硅是硅胶，它是用与上述类似的方法制得的，但是，要用低 pH 值的溶液。现有制造硅胶的方法中，要用强无机酸(如，硫酸)处理可溶性金属硅酸盐溶液(通常是硅酸钠)。由于凝胶相不会沉淀下来，所以硅胶通常都被描述成不沉淀的、胶体无定形二氧化硅颗粒的均匀混合物。然后洗涤最终产物以除去可溶性盐类，干燥，再将粒度减小至合适的粒度范围。通常有两种类型的硅胶，叫做水凝胶和气凝胶。水凝胶是用上述方法制备的，气凝胶通常是由未提纯的水凝胶，通过用乙醇(在干燥过程中回收)替代其中的水而制得的。硅胶这种玻璃态的物质有很大的内部孔隙面积，这使得它能够吸附大量的水分以及其它物质。

附着或沉积有附加碳的沉淀二氧化硅可用于各种需要高强度和抗磨损性能的橡胶，如轮胎和工业产品。目前将二氧化硅和碳结合作为橡胶增强剂的方法必需将这些固体组分混进橡胶组合物中，这通常需要添加分散剂和偶联剂以获得均匀混合物。实践中，碳通常选自炭黑，它可从市场上获得并通常被用于轮胎、胎面、软管等。这样的例子包括 ASTM(美国材料实验协会)所指定 N-值的炭黑，它是精通橡胶

制造领域的技术人员所熟知的。这些炭黑通常是让重残油在精确控制的燃烧过程中经受非常高的温度而制得的。这种制造过程是能量和劳动力高度密集的，因此生产成本高。

5 实践中，在橡胶配方中通常使用的含硅化合物(二氧化硅)一般是沉淀二氧化硅，如通过酸化可溶性硅酸盐(如硅酸钠)而获得的二氧化硅。优选的二氧化硅包括 AKZO、PPG、DuPont、Rhone-Roulenc、Huber 和 Degussa 等公司所销售的。同时，还使用了能够同时和二氧化硅表面和橡胶弹性体反应的偶联剂，以使颗粒状沉淀二氧化硅对橡胶有增强的效果。

10 如上所述，在许多应用中，尤其是在橡胶工业中，沉淀二氧化硅和硅胶被用作增强填料。对各种各样需要高强度和抗磨损性的橡胶用途(如轮胎和工业产品)而言，使用了二氧化硅和无定形含碳组分的结合。炭黑以及含或不含偶联剂的二氧化硅通常被用作在各种橡胶产品(包括轮胎的胎面、底胎面以及侧胎面；工业软管、传送带、辊；橡胶减震器等)的增强填料。将二氧化硅和碳用作弹性体(包括硫化橡胶)的增强填料是精通这一领域的技术人员熟知的。

15 美国专利 5,610,216 号揭示了一种以二氧化硅和炭黑的结合作为增强填料的橡胶组合物，其中二氧化硅与炭黑的比例在 3/1(75%的二氧化硅和 25%的碳)至约 30/1(96.77%的二氧化硅和 3.23%的碳)之间。以橡胶重量计算，每 100 份橡胶组合物中约有 25-100 份含二氧化硅和炭黑的增强填料(phr)。

20 如上所述，炭黑通常是让重残油在精确控制的燃烧过程中经受非常高的温度制得的。通过调节燃烧过程的条件，可以制得结构和粒度不同的各种等级的商品。用类似于测量沉淀二氧化硅和硅胶所用的方法，可以评价和测量像表面积和孔隙体积之类炭黑的结构特性。测量炭黑结构(即颗粒间的连接程度)的原理，通常是依据 ASTM D2414 的 DBP(磷酸二丁酯)油吸附法测定的，其值为每 100g 碳所吸附的毫升数(ml/100g)。表面积的测量通常是采用 ASTM D3037 或 ASTM D4820 的  
25 BET(Brunauer、Emmett、Teller)氮吸附测试法，结果以每克碳的平方米数(m<sup>2</sup>/g)表示。一些厂商用 ASTM D3765 的 CTAB(溴化十六烷三甲基铵)吸附法来测量表面积，在多数情况下，其以 m<sup>2</sup>/g 测得的结果与 BET 值一样。同时，一些厂商用 ASTM D1510(炭黑-碘吸附值的标准测试法)来测量表面积。例如，较高的碘值(以 mg/g 表示)说明粒度较小并有较大的表面积，对于橡胶弹性体而言，这通常表明这是一  
30 种较好的增强炭黑。

各种炭黑的碘值和 DBP 值以及 ASTM 所指明的 N-值可以在 *The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th Edition(1990)*中找到。DBP 值是表明结构的，其值较高

则说明结构较大，且通常有较大的聚集尺寸。BET 氮吸附值是表明表面积的，其值较高则说明有较大的表面积，且通常有较小的粒度。

美国专利 5,168,106; 5,678,728 以及 5,798,405 号揭示了适合上述用途的炭黑，其结构特性如下：DBP(磷酸二丁酯)值在 80-135ml/100g 之间，BET 氮吸附值  
5 在 200-300mg/g 之间，碘值在 25-300mg/g 之间。

美国专利 5,807,494 揭示了凝胶组分上附有含碳组分的硅胶组合物。该含碳组分可选自：炭黑、碳纤维、活性炭和石墨碳。必要的话，含碳组分可被修饰，以使其容易附在凝胶组分上，由此可增加它的水分散性。适合用在此凝胶组合物中的凝胶组分包括金属氧化物凝胶，如硅胶、二氧化钛凝胶、氧化铝凝胶等。凝胶组合物  
10 中所含的含碳组分的量将根据最终的使用目的而定。通常，可在凝胶组合物中使用占重量 1-99%的含碳组分。如果需要较低堆积密度的凝胶组合物，则可使用占重量 1-50%的含碳组分。如果需要较高堆积密度的凝胶组合物，则可使用占重量 50-99%的含碳组分。含有含碳组分的凝胶组合物可用在此领域的普通技术人员已知的用途中，包括以下这些用途：绝缘用途，包括热绝缘、电绝缘和隔声；颗粒添加剂用途，  
15 包括颜料、油墨和食品产品的增稠剂；涂料和涂层的消光剂；水泥、胶粘剂和橡胶组合物的填料；聚合物和天然或合成橡胶组合物的增强剂；液体、气体或蒸汽吸附过程中的吸附剂；粉末状的金属或金属氧化物催化物质的催化载体；选择性分离液体、气体或蒸气用的膜；过滤颗粒的滤器；辐射探测器；热障涂层中的耐热涂层；以及低介电材料。

20 适宜于用在 5,807,494 号专利的凝胶组合物中的凝胶前体，包括本领域中已知的金属氧化物前体，如醇盐、硅酸钠和胶体形式的  $\text{SiO}_2$ ；醇盐和胶体形式的  $\text{TiO}_2$ ；醇盐、胶体、铝酸钠和一些盐形式的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。对特定前体的选择基于所需凝胶的类型。本技术领域中的一般技术人员应该知道，在特定用途中是否需要使用特定的凝胶组合物取决于该凝胶组合物的特性，如所含含碳物质的数量以及堆积密度。

25 第 5,807,494 号专利的实施例 23-28 描述了用硅酸钠前体以及小于或等于重量(固体)50%的含碳组分制得的硅胶。这些实施例中使用了三种炭黑，其特性列在第十页上的表 1 中，即：氮表面积 (ASTM D3037) 为 24-560 $\text{m}^2/\text{g}$ ，DBP 油吸附 (ASTM D2414) 为 70-132ml/100g，平均一次颗粒粒度 (ASTM D3849) 为 16-130 纳米。在凝胶形成启动之前，在含有市场上可购得的硅酸钠 ( $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  的比例为 3.22:1) 以及 2M  
30 硫酸、pH 约为 3 的溶胶(一种液态胶体悬浮液或溶液)中加入一定量的特定炭黑。控制性地加入 1M 的氢氧化钠直至溶胶的 pH 值升至 5 左右可以启动凝胶化作用。洗去盐后，更换溶剂并干燥，用揉搓脱色技术以及扫描电子显微镜 (SEM) 成像评价各

个代表性样品，以确定含碳物质是否附在凝胶组分上。

美国专利 5,679,728 号揭示了一种表面附着或沉积有二氧化硅的炭黑(被称作“二氧化硅表面处理的炭黑”)，它被用在胎面、底胎面和侧胎面的橡胶组合物中，可以降低耗油量并有很好的耐久性，而且不会降低刹车性能和其它的车胎性能。该专利还揭示了一种可阻止电阻上升(这是二氧化硅的一个缺点)并提高分散性的二氧化硅表面处理的炭黑。较好的，这种硅表面处理炭黑的氮比表面积( $N_2SA$ )为 20-300 $m^2/g$ ，DBP 油吸附为 90-180ml/100g。这种硅表面处理炭黑是用以下方法制造的。将用普通方法制得的炭黑(DBP 油吸附值为 90-180ml/100g)浆料加热至 90 $^{\circ}C$ ；然后用一定量泵加入稀释的 JIS No. 3 硅酸钠溶液 4 小时以上，用稀硫酸和氢氧化钠的水溶液使 pH 保持在 5-10，这样，二氧化硅就沉积在炭黑表面。然后将 pH 调至 6，将溶液放置 6 小时，然后过滤，清洗并干燥以获得所需的物质。调节加入的硅酸钠的量可以改变二氧化硅的含量。

二氧化硅表面处理的炭黑中二氧化硅的含量已被分析测定，并且测定了包括氮表面积以及碘吸附在内的特性。用上述方法制得的二氧化硅表面处理的碳样品中，二氧化硅的含量在 2-74wt%之间；氮比表面积在 94-193 $m^2/g$  之间，同时碘吸附值在 2-137ml/100g 之间。用二氧化硅表面处理的炭黑制造了各种用于胎面、底胎面、顶胎面和侧胎面的橡胶组合物，然后测试，并将结果与用普通炭黑和二氧化硅增强剂制得的橡胶组合物的产品进行了比较。结果清楚的显示，用二氧化硅表面处理的炭黑制得的橡胶组合物有极好的啮合性能和较低的滑动阻力。此外还降低了电阻，且橡胶组合物中二氧化硅表面处理的炭黑的分散得到了改进。

美国专利 5,916,934 号揭示了一种含有弹性体和附有二氧化硅的炭黑，有时还含有偶联剂的弹性材料复合物。这一专利指出，附有二氧化硅的炭黑可在弹性体中提供优于碳、二氧化硅或其混合物的优点。由于可以使用任何炭黑，用这一领域中已知的分析方法可以确定所需的特性。这些特性包括：粒度以及比表面积；聚集尺寸、形状和分布情况；以及表面的化学和物理特性。另外，可用的二氧化硅的例子包括：二氧化硅、沉淀二氧化硅、无定形二氧化硅、透明石英、热解法二氧化硅、熔凝硅石、硅酸盐(如铝硅酸盐)以及其它的含硅填料(如，粘土、滑石和白灰石等)。二氧化硅可从 Cabot 公司、PPG Industries、Phone-Poulenc 和 Degussa AG 等购得。

由已有技术可知，单独使用或以某种结合使用的沉淀二氧化硅、硅胶和碳，需要具有与结构相关的某些特性，如表面积、孔隙率、吸附和吸附、表面活性、润湿性、水溶液中的分散性以及堆积密度。例如，在橡胶制品、弹性体和其它聚合物中，

结合有碳作为增强剂的二氧化硅通常有较大的表面积和油吸附值。这些用途中另一个重要的特征是在含水橡胶组合物中的分散性。上面提到的几个专利均指出，用二氧化硅表面处理的炭黑、附在硅胶组分上的含碳组分、涂有二氧化硅的炭黑以及硅烷偶联剂都可以提高二氧化硅-碳组分的分散性。尽管橡胶增强组分中的二氧化硅不一定与炭黑表面物理或化学结合，但是二氧化硅附着或沉积在炭黑表面是有利的。

最近发展的凝胶形式的沉淀二氧化硅的用途是在计算机芯片或其它电子器件的制造中，制备抛光晶片用的化学-机械-平整化(CMP)浆料。例如，美国专利 3,922,393、4,260,396、4,588,421、5,100,581、5,230,833、5,527,423、5,603,805、10 5,860,848 以及 5,891,205 号指出了各种浓度、有添加剂和经修饰的凝胶状二氧化硅溶液的使用，它们在半导体工业的晶片抛光和平整化过程中作为化学机械抛光浆料特别有效。

如这一技术领域中的已知，CMP 抛光浆料通常含有对被抛光材料有磨蚀作用的化学试剂，同时调节溶液的 pH 值以产生可控的表面溶解，还含有某些类型的磨料颗粒，以便机械地从表面除去材料。还知道加工过程中对胶片的污染可以很容易地改变最终半导体芯片的电学性能。在胶片抛光时，使用被痕量过渡金属、碱金属和碱土金属和铝等污染的二氧化硅浆料就会造成这些问题。特别令人关注的污染性金属包括碱金属，如钠(Na)和钾(K)；碱土金属，如钙(Ca)和镁(Mg)；以及过度金属，如铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、锌(Zn)等。能造成麻烦的另一种金属是铝，尤其当存在 Fe、Ni、Cu、Mn 或 Cr 时。如果金属以足够高的浓度存在，CMP 二氧化硅浆料通常不能满足最终产品的需要。

通常一致认为，与晶片表面接触的 CMP 材料和溶液应含有尽可能少的金属成分，以防止对晶片和最终的芯片产品造成污染。

在 CMP 浆料中作为磨料使用的胶体形式的沉淀二氧化硅颗粒通常是对容易获得的硅酸钠溶液进行酸化制得的。该硅酸盐是用地质矿物原料，如砂和苏打灰，在敞开的平底炉中高温熔炼制得的。这样制得的是熔化的硅酸盐玻璃，然后将其冷却、破碎并装入容器中，用热水和蒸汽在压力条件下溶解形成硅酸盐的水溶液。由于砂和苏打灰原料中含有各种土壤杂质，且炉子的耐火材料表面也会传递金属氧化物，所以像上面列举的用于工业用途的硅酸盐通常含有金属污染物，其含量约为 500-30 10,000ppm，这会造成以下这些金属污染。

在这一领域中已知，为尽可能在晶片中或其表面上减少来自于抛光操作造成金属污染，CMP 浆料的生产商已经开发了各种从硅酸盐溶液和二氧化硅基的 CMP 浆料

中除去金属的处理方法。例如，这些费钱费时的方法包括：在超声波振荡的条件下用酸处理二氧化硅粉末颗粒以除去金属；在与细分散的含碳载体接触的条件下水解含有金属的二氧化硅化合物，氧化物就沉积在碳质载体上，然后从碳上分离出氧化物；用离子交换法除去反离子，然后加入氨水和碳酸铵形成稳定的产物；用水稀释胶体二氧化硅浆料，然后将其与酸式阳离子交换树脂接触以除去所有的钠值，然后加入草酸以形成含有草酸的低 pH 值的硅酸，再将硅酸溶液与碱式阴离子交换树脂接触，用氢氧根离子替换所有含有负电荷的物质，再将被氢氧化物中和了的硅酸溶液与酸式阳离子交换树脂接触，用水合质子替换所有带有正电荷的物质，由此可形成低金属含量的硅酸溶液，然后冷淬，加入氨水进行稳定化，加热，反应形成了稀释的金属含量低的二氧化硅溶液。

已知有几个 CMP 浆料生产商试图用高纯度的砂和苏打灰原料来制造微电子级硅酸钠，以便开发出金属杂质较低的胶体二氧化硅浆料。这些努力使总的金属杂质含量降至约 250ppm 的水平，但是，其费用是难以接受的。另一些生产商使用的技术包括在浆料混合物中使用螯合剂以抑制金属迁移到胶片表面。

市场上可得的稻壳灰分目前是在炉子中将稻壳进行气化或燃烧或焚烧而制得的。气化是通过加热将固体燃料中的碳氢化合物或碳水化合物组分转化成气体。燃烧是一种伴随有发光发热的燃烧或化学变化(尤其是氧化)的过程。焚烧是燃烧成灰烬的销毁行为。热分解是一种通过加热发生在物质中的化学变化。为简便起见，“热分解”这一术语包括气化、燃烧、焚烧以及任何或所有形式的用稻壳产生稻壳灰分和无定形碳的热过程。任何使用热分解用稻壳产生稻壳灰分和无定形碳的方法都可以用在本发明中。

已经认识到一些农业副产品或废料含有不同的生物源二氧化硅，即在植物等生物体的细胞结构中产生、吸附或出现的二氧化硅。这些通常被称作“生物质”的副产品主要是稻壳、稻草、麦秆以及甘蔗渣。其它含有生物源二氧化硅的植物包括木贼(“木贼草”)、某些棕榈叶(“扇叶树头榈”)、以及某些竹子的茎。这些农业副产品和植物中的生物源二氧化硅没有明显的晶体结构，这就意味着它是无定形的，并有一定的孔隙率。

干的稻壳中含有约 60%的纤维素和半纤维素，20%的木质素、19%的二氧化硅、0.5%的氮和硫、以及 0.5%的矿物质，如磷、镁、锰、铁、钾、钠、铝、钛和钙。当稻壳燃烧时，残留的固体物质或灰分占原始稻壳重量的约 20%，并且主要含有二氧化硅、矿物质和一些未燃烧的碳。

干的甘蔗渣通常含有约 6%的糖(蔗糖)和 94%的纤维物质(纤维素、半纤维素、

木质素、二氧化硅和矿物质)。对渣的灰分进行化学分析有：60-73%的  $\text{SiO}_2$ 、3-6%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2-3% $\text{CaO}$ 、5-6% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、3-4%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、3-4% $\text{MgO}$ 、3-4% $\text{Na}_2\text{O}$ 、4-5%的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 4-17%未燃烧的碳。

5 农业废料或生物质具有潜在可用的燃烧值，在许多地方通常被作为低级燃料来产生蒸汽或电能，尤其是靠近研磨稻米和加工甘蔗的地方。直接燃烧和焚烧作为一种便捷的处理稻壳废料的方法已经使用很多年了。在常规的稻壳焚烧中，焚烧炉被设计成在极高的温度下操作，而没有考虑到由焚烧而产生的二氧化硅。二氧化硅的相图说明，当二氧化硅纯净时，由无定形、非结晶形式转化为结晶形式(称作鳞石英和白硅石)发生在  $2000^\circ\text{F}$  ( $1093^\circ\text{C}$ ) 以上。然而，将生物源物质(如稻壳)在  $1800^\circ\text{F}$  - $2000^\circ\text{F}$  下焚烧一定长的时间就可以形成晶体二氧化硅，因为由于原始稻壳中其它组分的存在使得从无定形到晶体的转化温度有所降低。

10 美国专利 3,889,608 和 3,959,007 号揭示了焚烧生物源物质(如稻壳)产生可利用能源并在灰分中获得高活性无定形二氧化硅的炉子和方法。在目前的焚烧或直接燃烧过程中，稻壳原料在圆柱形炉子的燃烧区域有过量空气的条件下被置于高温中，灰分从底部被连续取出。稻壳在气体物质温度为  $1250^\circ\text{F}$  ( $677^\circ\text{C}$ )- $1500^\circ\text{F}$  ( $815^\circ\text{C}$ ) 并有相对高水平湍流的条件下被焚烧，此时，稻壳的温度不会超过约  $1300^\circ\text{F}$  ( $704^\circ\text{C}$ )。当需要不含结晶的灰分时，气体物质温度在  $1250^\circ\text{F}$  ( $677^\circ\text{C}$ )- $1350^\circ\text{F}$  ( $732^\circ\text{C}$ ) 之间较好。离开炉子后，将灰分迅速冷却以便于操作。稻壳和其它生物源物质的焚烧或燃烧是时间-温度相关的，在这些条件下将它们燃烧可以制得生物源灰分，  
15 比如由燃烧稻壳(可使碳活化)产生的有碳颗粒的稻壳灰分。以这种方式焚烧稻壳可产生约占重量 3%-14%的活性炭。同时，当稻壳和其它生物源物质以这种方式焚烧时，灰分中的二氧化硅以相对较纯的无定形状态存在，而不是已知的石英、鳞石英或白硅石等结晶形式。

25 二氧化硅以无定形状态存在的重要性在于，这种二氧化硅保持孔隙骨架的结构，在对灰分进行苛性消化等处理时，这种结构可以提供较好的化学反应性和溶解性。从安全的角度，一种广为人知的健康危害是长期吸入晶体二氧化硅会导致矽肺病。在 1997，国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer) (IARC) 的一个研究组出版了一个专题，将由工作场所所吸入的晶体二氧化硅划分为人类的致癌物质，并将其归入 IARC 第一组物质。职业安全与卫生管理局  
30 (OSHA) 的规定及其 OSHA 危险交流标准(Hazard Communication Standard)、州立知情权法、以及其它关于晶体二氧化硅的联邦、州和地区的法律和法规为空气中的晶体二氧化硅建立了允许暴露限制(Permissible Exposure Limits) (PEL)。OSHA 公

布了三种不同形式的晶体二氧化硅的一般工业 PEL。白灰石和鳞石英是含量少于石英的晶体二氧化硅，它们的 PEL 低于石英。这些常规工业中关于晶体二氧化硅的 PEL 列在“Code of Federal Regulations”，29 CFR 1910.1000，“Air Contaminants”表 Z-3 下，“Mineral Dusts”中。

- 5 在焚烧过程中，所有的氧化或燃烧迅速发生，且通常是在一个室中完成，其中生物质材料放置得与氧气密切接触。这样可以完全反应从而产生  $\text{NO}_x$  (氮的氧化物)、 $\text{SO}_x$  (硫的氧化物)、以及其它可能成为环境污染物的化合物。这些和其它一些缺点导致了气化类型燃烧生物质燃料的发展。生物质的气化是在高温下，大约  $1450^\circ\text{F}$  ( $788^\circ\text{C}$ )，将农业废料(如稻壳和甘蔗渣)转化成可燃性气体(如氢气、一氧化碳、甲
- 10 烷、乙烷)和非可燃性物质(如二氧化碳、水和灰分)。然后在燃烧室或锅炉的炽热部分将气体燃烧以产生水蒸气和电能。灰分被自动连续地排出并以其干燥状态被冷却。系统的组成通常包括一个二级或三级的燃气发生器、锅炉、蒸汽涡轮、发电机、冷凝器和控制系统。

美国专利 4, 517, 905 和 4, 589, 355 号揭示了一种燃气发生器，其中农业废料(如

15 稻壳)燃烧所得的灰分中的碳含量以及排出气体的飞尘含量是可以控制的。燃烧过程是以传统方式进行的，采用下部供给和上部供给的空气确保稻壳或其它原料充分气化，这可产生可燃性气体混合物，该气体混合物通过火焰通道到达锅炉、蒸汽涡轮或其它能量回收系统中。使一个可变的进料系统与其它变量结合时能够产生碳含量约 10%至最高为 30%的灰分。其操作说明书提供的燃烧室温度控制在  $1280^\circ\text{F}$  ( $693^\circ\text{C}$ )至  $1460^\circ\text{F}$  ( $793^\circ\text{C}$ )之间。相应的燃烧气体(锅炉进料气)温度在  $1360^\circ\text{F}$  ( $738^\circ\text{C}$ )– $1600^\circ\text{F}$  ( $871^\circ\text{C}$ )之间。燃烧室温度范围应足以使稻壳气化并使附在稻壳上的一些固定碳部分燃烧。该特别设计的进料系统和温度控制装置使得可由稻壳产生干的无定形灰分。

20

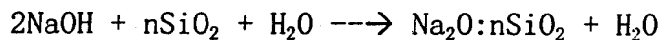
热分解(包括前面提到的焚烧、燃烧和气化过程)被用在产生生物源灰分(如稻

25 壳灰分和活性炭)的任何过程中，它们可用在本发明中。生物源二氧化硅是由受控燃烧生物源物质获得的，这使得实质上所有的二氧化硅都是无定形的而不是晶体形态的，尽管有少量的晶体二氧化硅存在。由于灰分中的无定形二氧化硅是优选的，通过控制像反应温度和压力之类的苛性消化处理变量可以对晶体二氧化硅进行调节。通常，以稻壳作为能源的工业燃烧中，所得灰分中含有约 0.5%–1.0%的痕量金属，如镁、钾、铁铝、钙、钛和锰。这些金属的含量依赖于稻类植物和其它生物源

30 物质生长的土壤的状况和组合物。

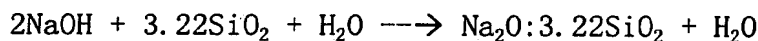
美国专利 5, 833, 940 号揭示了用生物源二氧化硅制造硅酸盐溶液的方法：在密

闭容器中，将生物源二氧化硅(较好是稻壳灰分)溶解于强碱性溶液(较好是有活性炭物质存在的氢氧化钠)。从稻壳灰分中的生物源二氧化硅中制造苛性硅酸盐溶液(如硅酸钠)是苛性消化的过程。生物源物质灰分，较好是稻壳灰分，连同分散的活性炭和苛性溶液(如氢氧化钠)一起被加热，它和无定形二氧化硅反应产生了硅酸钠溶液。如前所述，根据燃烧所采用的热分解类型，稻壳灰分或其它生物源物质中的碳含量最高可达到 30%。在反应过程中，碳是惰性物质，过量的碳对反应是无害的。主要的苛性消化化学反应表示如下：



其中，“n”代表二氧化硅/碱的重量比

对于目前工业标准的硅酸钠溶液，此反应式变为：



目前非来自于稻壳灰分的硅酸钠溶液的商品等级以硅/碱的重量比来划分，大约在 1.6-3.8 之间。本发明中由稻壳灰分和其它生物源灰分制得的硅酸钠溶液的这一比例是令人满意的。

如美国专利 5,714,400 和 5,858,911 所述，所产生活性碳的量约占稻壳灰分重量的 3%-40%，这取决于用来燃烧稻壳灰分的热分解类型。在对稻壳灰分进行苛性消化以制造硅酸钠溶液的过程中，生物源二氧化硅与碱性成分(苛性溶液中的氧化钠)反应，成为硅酸钠溶液中的可溶性组分。活性炭仍是惰性物质并成为硅酸盐溶液中的悬浮固体。有利的是(这已在本发明中被证明)，由稻壳灰分消化所得的含重量 3%-40%的碳的未过滤的硅酸钠稀溶液，是理想地适合制造附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅的。如果生物源灰分或其它生物源灰分中的碳含量对最终的应用而言太高了，可以将所有的活性炭过滤出，并在开始沉淀反应之前在苛性硅酸盐溶液中加入所需的量。特别地，水溶液中的二氧化硅/碱的重量比( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ )、溶解的硅酸盐固体( $\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2$ )、悬浮的碳颗粒以及水的量，都在能够提供商品等级的附着或沉积有无定形碳的沉淀二氧化硅的必要范围之内。

提供新的以自然状态附着或沉积有无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶，而不是要在无定形沉淀二氧化硅中加入炭黑，是迫切需要且是有好处的。

提供新的滤出无定形碳且金属含量低的沉淀二氧化硅也是迫切需要且是有好处的，它可以防止晶片和最终的芯片产品受到 CMP 抛光浆料的可能的金属污染，因此可提供电子级别的无定形二氧化硅。

通过苛性消化处理生物源灰分(较好的是稻壳灰分)所生成的苛性硅酸盐溶液来制造无定形碳，也是迫切需要且是有好处的

### 发明概要

本发明涉及来自于生物质灰分(较好的是稻壳灰分)的无定形沉淀二氧化硅、硅胶和无定形碳,以及制造这种二氧化硅化合物和碳的过程。更加特别地,在本发明的一个实施方案中,本发明涉及沉淀二氧化硅或硅胶,其上以自然状态附着或沉积  
5 有无定形碳,它使用由生物源二氧化硅灰分(较好的是来自于稻壳热分解的稻壳灰分)苛性消化所得的含有分散的碳的无定形二氧化硅的苛性硅酸盐水溶液。

本发明这一实施方案的过程是,通过使酸化试剂(如强的无机酸)与无定形二氧化硅的苛性硅酸盐溶液(如硅酸钠溶液)反应,以制造沉淀二氧化硅或硅胶,其中,这两种二氧化硅类型上都附着或沉积有无定形碳,硅酸盐溶液中含有生物质灰分  
10 (如稻壳灰分,来自于稻壳的热分解)腐蚀消化所得的分散的碳。

在本发明的这一实施方案中,其中,沉淀二氧化硅上没有附着或沉积碳,碳在稻壳灰分或其它生物源灰分的硅酸盐溶液中不溶解;因此,用如美国专利  
5,714,000 所描述的传统液体/固体过滤或分离设备就可以将其除去。然后可用  
如美国申请序列号第 09/159,809 号所揭示的方法处理活性炭,并通过酸化过程从  
15 澄清的苛性硅酸盐溶液中制得没有附着或沉积碳的纯的二氧化硅,由此可提供电子级别的金属含量低的二氧化硅。

如前所述,二氧化硅组分是对含或不含分散的碳的稀释的苛性硅酸盐水溶液进行酸化而沉淀生成的,通常是使用像硫酸或盐酸之类强的无机酸。另一些可使用的强的无机酸包括:磷酸、硝酸和醋酸。

20 通过以下详细的描述和实施例(都构成了说明书的一个部分)将有助于理解前面所叙述的目的以及根据本发明可达到的其它目的。

### 优选实施方案的描述

本发明的一个实施方案是附着或沉积有无定形碳的无定形沉淀二氧化硅和硅胶,这是从含有它们的浆料中分离的,该浆料是将由苛性消化含有二氧化硅和活性炭的生物质灰分所得的苛性硅酸盐溶液进行酸化制得的。有利并令人吃惊的是,在  
25 沉淀二氧化硅或硅胶中不必另外加入碳以用于前述工业应用。

在本发明的另一个实施方案中,没有碳的无定形沉淀二氧化硅或硅胶是从它们的浆料中分离的,浆料是将由苛性消化含有二氧化硅并已滤出碳的生物质灰分所得的苛性硅酸盐溶液进行酸化而制得的,沉淀二氧化硅和硅胶所含的金属杂质比由商品硅酸钠制得的沉淀二氧化硅中金属杂质浓度的一半还少些,因此,为使其在计算机芯片或其它电子器件制造中适合作为抛光晶片用的 CMP 浆料,除去金属杂质的处理步骤就明显少得多。  
30

总之，本发明制造有或没有附着或沉积无定形碳的无定形沉淀二氧化硅和硅胶的方法包括，将由苛性消化含有二氧化硅并且有或没有活性炭的生物质灰分(较好所得稻壳灰分)所得的苛性硅酸盐溶液进行酸化，酸化可有效生成有或没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶的浆料，再从浆料中分离出有或没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶。

更特别地，本发明的方法包括，使酸化剂与由苛性消化生物质灰分(较好的是稻壳灰分)所得的含有生物源无定形二氧化硅和活性炭的碱性金属硅酸盐水溶液(如，硅酸钠)反应。活性炭在苛性消化中是惰性物质，因此，它不会溶解在硅酸钠溶液中。当含有分散的活性炭颗粒的未过滤的硅酸钠溶液与酸化剂反应时，无定形二氧化硅颗粒沉淀出来，并有活性炭附着或沉积在二氧化硅颗粒上。如果需要纯的沉淀二氧化硅或硅胶产品，在酸化沉淀反应开始之前，通过传统的过滤或分离装置可以从生物源硅酸钠溶液中除去碳颗粒。

由此，本发明的一个实施方案采用了下列操作步骤：

1. 将一定测量量的来自于生物质的生物源硅酸钠溶液装进一个有搅拌、加入和 pH 测量装置的合适反应容器中。装料之前，用工业上已知的标准分析方法测定包括氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )浓度、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )浓度、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的比例、可溶性  $\text{Na}_2\text{O}:\text{nSiO}_2$  固体；量、悬浮的碳固体量、水的百分数、比重以及 pH 在内的生物源硅酸盐溶液的特性和组成。这些特性和组成对于确定为达到总的化学反应平衡而需使用的酸化剂的量是重要的。

2. 在搅拌条件下将溶液加热至  $50^\circ - 55^\circ\text{C}$  ( $122^\circ - 131^\circ\text{F}$ )，再逐渐加入酸的水溶液使酸化开始。尽管可以使用任何无机酸，但考虑到经济因素优选硫酸或盐酸。

3. 连续加入酸直至最初硅酸盐溶液中 70%的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )反应，这是就形成了厚的浆料并开始发生凝胶化。达到这个时刻，加入酸的时间通常约为 22-38 分钟，这取决于硅酸盐溶液的组成和酸的强度。同时，反应物的 pH 值也有指示凝胶化的作用，因为它使 pH 值由最初的 11.0-11.5 的起始范围下降到 8.0-9.0 之间。

4. 这时，停止加入酸，使反应物熟化 15-30 分钟，此时保持约  $50^\circ\text{C}$  ( $122^\circ\text{F}$ ) 的稳定并保持搅拌。然后再以以前的速度继续加入酸，直至 pH 降至约 3.4-4.2。

5. 这种方式的酸化所产生的 pH 值约 6.4-7.9，溶液是在蒸馏水中含有 5%最终干燥的产品。虽然这一 pH 值范围适合大多数用途，但在酸化完成后仅仅加入额外的硅酸钠溶液就可以调节 pH 值以得到碱性更大的产品 ( $\text{pH}>8$ )。

6. 然后将所得浆料通过合适的固体/液体分离设备，比如真空过滤装置、离心机或压滤机以回收湿的固体或滤饼。

7. 湿的固体或滤饼含有可溶性盐，比如由于和硅酸盐的碱金属氧化物组分发生酸化反应而产生的硅酸钠、氯化钠或磷酸钠，用温度约 60°C (140°F) 的热水洗涤可以除去它们。

8. 洗涤后，可以用任何常规的干燥方法和设备，如对流或辐射加热器、转鼓式烘干机、喷雾干燥器等，将湿的固体或滤饼干燥。

9. 来自于干燥器的附着或沉积有活性炭的干燥的无定形沉淀二氧化硅的粒度分布是约有 62.5% 小于 180 微米 (-80 目)、约 37.5% 大于 180 微米 (+80 目)。研磨、磨碎或磨粉可以用任何常规的减小粒度的设备进行，以制成所需的较小的粒度。

用上述实施方案制造的有附着或沉积碳的无定形沉淀二氧化硅和硅胶通常有以下特性：二氧化硅与碳的比例(重量比)在约 1.20/1 至 14.7/1 之间，5% 溶液的 pH 值在约 6.38-7.88 之间，用水洗涤后残留的可溶性盐大约 <10ppm-540ppm，堆积密度约为 17.48-28.71 磅/立方英尺，BET 表面积约为 155-267m<sup>2</sup>/g，DBP 油吸值附约为 129-223ml/100g。

本发明的另一个实施方案是包括，在过滤除去悬浮的碳固体之后，将来自于生物物质的生物源硅酸盐溶液进行酸化，以制造纯的没有附着或沉积无定形碳的沉淀二氧化硅和硅胶。本发明的这一实施方案采用了以下步骤：

1. 将通过苛性消化稻壳灰分制得的生物源硅酸钠溶液由消化反应器泵入滤器(如，压滤机)，这里，碳的悬浮固体从液体溶液中分离出来，因此可制得纯的、除去未反应的二氧化硅和碳固体的均匀而澄清的滤液。

2. 有利的是，用于苛性消化的反应器经适当清洗后，可用来对经过滤的生物源硅酸钠溶液进行酸化，以便制得纯的沉淀二氧化硅或硅胶。

3. 然后对过滤过的硅酸钠溶液并用如前面第一个实施方案中步骤 1-8 所描述同样的方法进行分析，然后处理。

4. 来自于干燥器的干燥的、纯的无定形沉淀二氧化硅或硅胶(没有附着的碳)的粒度的天然分布约有 76% 小于 180 微米 (-80 目)，约 24% 大于 180 微米 (+80 目)。研磨、磨碎或磨粉可以用任何常规的减小粒度的设备进行，以制成所需的较小粒度。

用描述的第二种实施方案制得的纯的无定形沉淀二氧化硅或硅胶通常有以下特性：其 5% 溶液的 pH 值在约 7.0-7.8 之间，用水洗涤后残留的可溶性盐大约 60ppm-540ppm，堆积密度约为 21.04-29.46 磅每立方英尺，BET 表面积约为 205-287m<sup>2</sup>/g，DBP 油吸附约值为 171-239ml/100g。

如美国专利 4,157,920 所述，用现有技术方法由商品硅酸钠溶液(作为橡胶和弹性体中的增强填料是有效的)制造的沉淀二氧化硅，其湿的滤饼中通常含有高

百分数，如约 70-85%，的水。滤饼中水分的百分数被称作湿滤饼水分百分数，通常简写为“%WCM”。滤饼中固体的含量是用 100 减去%WCM 算出的。滤饼中固体的百分数通常简写为“%FCS”。当二氧化硅(如已有技术的制品)含有高百分数，如约 70-85%，的水时，被认为是高结构性的二氧化硅。与每 100 磅固体二氧化硅相关的总的结构水的量被定义为“结构指数”，简写为 S. I. S. I. 它是用下列公式计算的：

$$S.I. = \frac{\% WCM}{\% FCS} \times 100$$

总的结构水分含量或 S. I 是非常重要的性质，它直接涉及到二氧化硅的功能和最终的使用特性。已有技术的二氧化硅(高结构性的二氧化硅)的 S. I. 在 233-567 的之内。如说明书所述，这些二氧化硅作为弹性体或橡胶中的增强剂是有用的。本发明的有或没有附着或沉积碳的无定形沉淀二氧化硅的 S. I. 在 315-382 之间，这说明它是适合作为橡胶制品、弹性体和其它聚合物增强剂的高结构性的二氧化硅。

在沉淀反应中使用的生物源硅酸钠溶液的组成可以有很大差异，但不会产生不良后果。本发明优选的来自于稻壳灰分的、在本发明中对制造附着或沉积有碳的无定形沉淀二氧化硅有用的、硅酸钠溶液的组成和性质是： $SiO_2/Na_2O$  的比例在约 2.5/1 至 3.85/1 之间， $SiO_2$  浓度在 15%-28%之间， $Na_2O$  浓度在 4.0%-9.5%之间， $Na_2O:nSiO_2$  可溶性固体在 18.0%-38.5%之间，水的含量在 55.0%-81.0%之间，悬浮碳固体在 1.5%-17.0%之间，溶液比重在 1.128-1.300 之间，溶液密度在 9.40-10.85 磅每加仑之间，pH 值在 11.2-11.6 之间。

在以下一些实施例中将进一步更加具体地描述本发明，这些实施例只是为了说明而不是限制，因为许多改进和变化对精通这一技术领域的技术人员而言是显而易见的。

### 实施例

实施例 1-7 涉及由硅酸钠稀溶液制造有附着或沉积碳的沉淀无定形二氧化硅，这种硅酸钠稀溶液是对在稻壳热分解中形成的含有分散活性炭颗粒的稻壳灰分进行苛性消化所得的。结果提供在实施例 7 后的表 I 中。

### 实施例 1

这一实施例阐述了由硅酸钠稀溶液制造有附着或沉积碳的沉淀二氧化硅，这种硅酸钠稀溶液是对在稻壳热分解中形成的含有分散活性炭颗粒的稻壳灰分(RHA)进行苛性消化所得的。RHA 硅酸钠溶液有以下特性： $SiO_2/Na_2O$  的比例是 3.27:1, Na:Si 总可溶性固体是 26.14%(6.12% $Na_2O$ : 20.02% $SiO_2$ )，分散的活性炭为 10.25%，水的含量是 63.61%，比重为 1.255，密度是 10.47 磅每加仑，pH 值是 11.23。所使用的酸化剂是浓硫酸( $H_2SO_4$ )，即 96.5%的水溶液。

在这一实施例中，用 1 升的实验室反应器来制造沉淀二氧化硅/碳产品。反应器装有可变速度搅拌器、带有温度测量和控制装置的加热器以及通过电极和仪表测量的 pH 计。在这一实施例以及整个说明书中，除非另有说明，分数和百分数都是基于重量的。

5 一个批量制造步骤包括将 100ml (125.5 克) 的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。在此硅酸盐溶液中加入 573.5ml (573.5 克) 蒸馏水，并将这些组分搅拌以获得均匀的混合物。所得混合物包含：4.70% [Na<sub>2</sub>O: 3.27SiO<sub>2</sub>] + 1.84% 的碳 (悬浮固体) + 93.46% 的水。混合物的 pH 是 11.07。搅拌混合物，同时将其加热至 50-55°C (122-131°F)。将温度保持在上述范围内，在反应物中以每分钟 0.6ml (1.05 克) 的速度加入  
10 22.5ml (39.55 克) 浓硫酸，一直加 38 分钟。加入 12 克酸的约 13 分钟后凝胶开始形成。当第一次观察到凝胶时，反应物的 pH 值为 8.30。继续加入酸，搅拌并加热以保持上述温度范围，这时凝胶变成炭黑水分散体。在 38 分钟的加酸过程结束时，将炭黑水分散体 (pH 为 3.93) 熟化 15 分钟以使沉淀反应完全。熟化后，加入  
15 205ml (257 克) RHA 硅酸钠稀溶液超过 20 分钟 (每分钟 10ml 或 12.55 克)，此时继续搅拌并保持 50-55°C 的温度范围。上述操作制得了 990.5 克 pH 为 3.90 的炭黑水分散体。物质衡算是负 0.5%，即输入量为 995.57 克，输出量为 990.5 克。物质的损失是由于蒸发、操作以及转移过程中的损失。

在 CompuTrac 液体/固体分析仪上对未洗涤的炭黑水分散体进行分析，结果显示浆料含有 18.25% 的干燥固体和 81.75% 的液体 (180.76 克干燥固体和 809.73 克液  
20 体)。对未洗涤的干燥固体进行的显微镜检查证实，有明显附有碳颗粒的二氧化硅以及一些分散的白色沉积物。这些沉积物很可能是由 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>O: 3.27SiO<sub>2</sub> 沉淀反应所生成的硫酸钠。未洗涤的干燥固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 8.92，电导率为 1270 微西门子/厘米 (uS/cm)，这对应于 850ppm 总的溶解的盐 (TDS)。

然后过滤炭黑水分散体并用热的 (55-60°C) 蒸馏水洗涤湿的固体除去硫酸钠之  
25 类的可溶性盐类。所用的总热量相当于开始湿的固体重量的 5 倍。这基本上可以除去固体中所有的硫酸钠。

从滤器中取出的洗涤过的湿滤饼含有 20.73% 的干的二氧化硅/碳固体和 79.27% 的水。将湿滤饼在标准对流炉中与 110°C 下干燥约 3 小时，直至重量恒定。

干燥的二氧化硅/碳产品中含有 66.1% 的无定形沉淀二氧化硅和 33.9% 的活性  
30 炭。固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 6.95，总的溶解的盐 < 10ppm (电导率 < 15uS/cm)。堆积密度是 0.30g/ml (18.73 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 220m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.7707ml/g，平均孔隙直径为 14.0 纳米。

### 实施例 2

这一实施例阐述了由硅酸钠溶液制造有附着或沉积碳的沉淀二氧化硅，与实施例 1 中使用的溶液相比，这种硅酸钠溶液含有较高浓度的可溶性硅酸盐固体以及较少的碳的悬浮固体。此 RHA 硅酸钠溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 2.83: 1，  
5 Na:Si 总可溶性固体是 36.97% (9.65% $\text{Na}_2\text{O}$ : 27.32% $\text{SiO}_2$ )，分散的活性炭为 1.86%，水的含量是 61.17%，比重为 1.289，密度是 10.75 磅每加仑，pH 值是 11.43。酸化剂是如实施例 1 中使用的硫酸。

在实施例 1 中使用的同样的实验室反应器和设备又被用在这一实施例中。

除了以下的区别，批量制造步骤实质上与实施例 1 相同。将 155ml (200.21 克)  
10 的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。在硅酸盐溶液中加入 500ml (500.53 克) 蒸馏水并将这些组分搅拌以获得均匀的混合物。所得混合物包括：6.16% [ $\text{Na}_2\text{O}$ : 2.83 $\text{SiO}_2$ ] + 0.31% 的碳 (悬浮固体) + 93.53% 的水。此溶液的 pH 是 10.80。搅拌混合物同时将其加热至 50-55°C。以每分钟 1.40 克的速度开始加入硫酸。加入 12.64 克酸后凝胶开始形成，在加入 16.36 克酸后有稠的凝胶出现。19 分钟后，反应物  
15 的 pH 值为 8.94。此时停止加酸并将炭黑水分散体熟化 15 分钟，同时继续搅拌并加热以保持 50-55°C 的温度。熟化后，以同样的速度重新加酸直至共加入 27.12 克的酸。加酸的总时间持续了 34 分钟。当 pH 在 3.48-3.53 之间时有炭黑水分散体形成。再加入 45.22 克 RHA 硅酸钠溶液以调节 pH。上述操作制得了 763.19 克炭黑水分散体。由于蒸发、操作以及转移过程中的损失，物料衡算是负 1.3%。

20 然后过滤炭黑水分散体并用热的 (55-60°C) 蒸馏水洗涤湿的固体以除去溶解的硫酸钠。从滤器中取出的洗涤过的湿滤饼含有 21.56% 的干的二氧化硅/碳固体和 78.44% 的水。

干燥的二氧化硅/碳产品中含有 93.6% 的无定形沉淀二氧化硅和 6.4% 的活性炭。固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 6.38，总的溶解的盐 < 10ppm (电导率 < 15uS/cm)。堆积密度是 0.37g/ml (23.10 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为  
25  $155\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙体积为 0.5429ml/g，平均孔隙直径为 9.9 纳米。

### 实施例 3

这一实施例阐述了由硅酸钠溶液制造有附着或沉积碳的沉淀二氧化硅，与实施例 1 和 2 中使用的溶液相比，这种硅酸钠溶液含有较高浓度的碳的悬浮固体。RHA  
30 硅酸钠溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 2.76: 1，Na:Si 可溶性固体是 27.60% (7.33% $\text{Na}_2\text{O}$ : 20.27% $\text{SiO}_2$ )，分散的活性炭为 16.95%，水的含量是 55.45%，比重为 1.298，密度是 10.83 磅每加仑，pH 值是 11.51。酸化剂是如以前的实施例

中使用的硫酸。

在以前的实施例中使用同样的实验室反应器和设备被用在这一实施例中。

批量制造步骤如下。将 892ml (1157.82 克) 的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。不加蒸馏水。所得硅酸盐溶液包括：27.60% [Na<sub>2</sub>O: 2.76SiO<sub>2</sub>]+16.75% 的碳(悬浮固  
5 体)+55.45% 的水。混合物的 pH 是 11.51。搅拌混合物并将其加热至 50-55°C。边搅  
拌边以每分钟 2.5 克的速度加入硫酸。加入 55.50 克酸后凝胶开始形成，在加入  
69.77 克酸后有稠的凝胶出现。所需时间为 28 分钟。反应物的 pH 值为 8.46。此时  
停止加酸并将炭黑水分散体熟化 15 分钟，同时继续搅拌并加热以保持温度。熟化  
后，以同样的速度重新加酸直至共加入 115.66 克的酸。加酸的总时间持续了 46  
10 分钟。当 pH 在 3.43-3.67 之间时有炭黑水分散体形成。上述操作制得了 1147.19  
克炭黑水分散体。由于蒸发、操作以及转移过程中的损失，物料衡算是负 1.95%。

然后过滤炭黑水分散体并用热的蒸馏水洗涤湿的固体以除去溶解的硫酸钠。洗  
涤过的滤饼含有 22.45% 的干燥固体和 77.55% 的水。

干燥的二氧化硅/碳产品中含有 54.5% 的无定形沉淀二氧化硅和 45.5% 的活性  
15 炭。固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 7.88，总的溶解的盐为 100ppm (电  
导率 150uS/cm)。堆积密度是 0.31g/ml (19.35 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积  
为 267m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.9347ml/g，平均孔隙直径为 17.0 纳米。

#### 实施例 4

这一实施例阐述了以 37% 的盐酸作为酸化剂，由 RHA 硅酸钠稀溶液制造有附着  
20 或沉积碳的沉淀二氧化硅。RHA 硅酸钠溶液有以下特性：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 的比例是 3.30:  
1, Na:Si 可溶性固体是 19.82% (4.61%Na<sub>2</sub>O: 15.21%SiO<sub>2</sub>)，分散的活性炭为 12.45%，  
水的含量是 67.73%，比重为 1.278，密度是 10.66 磅每加仑，pH 值是 11.35。酸化  
剂是 37% 的盐酸 (HCl) 水溶液。

在以前的实施例中使用同样的实验室反应器和设备被用在这一实施例中。

25 批量制造步骤如下。将 255ml (200 克) 的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。在硅  
酸盐溶液中加入 500ml (500 克) 蒸馏水，搅拌并加热以使温度保持在 50-55°C 之间。  
所得硅酸盐溶液包括：5.67% [Na<sub>2</sub>O: 3.30SiO<sub>2</sub>]+3.56% 的碳(悬浮固体)+90.78% 的水。  
混合物的 pH 是 10.85。搅拌混合物同时将温度保持在 50-55°C，以每分钟 1.85 克  
的速度加入 37% 的 HCl，共加 22 分钟。加入 40.8 克酸后凝胶开始形成，此时反应  
30 物的 pH 值为 8.44。此时停止加酸并将炭黑水分散体熟化 15 分钟。熟化后，以同  
样的速度重新加酸直至共加入 60.8 克的酸。反应物的 pH 值为 2.85。再加入 122.8  
克 RHA 硅酸钠溶液以将 pH 值调节到 6.06。上述操作制得了 883.8 克未洗涤的炭黑

水分散体。由于蒸发、操作以及转移过程中的损失，物料衡算是负 1.37%。

然后过滤炭黑水分散体并用热的蒸馏水洗涤湿的固体以除去残留的因与硅酸钠发生酸反应而生成的氯化钠。洗涤过的滤饼含有 23.56%的干燥固体和 76.44%的水。

- 5 干燥的二氧化硅/碳产品中含有 55.0%的无定形沉淀二氧化硅和 45.0%的活性炭。固体在蒸馏水中形成的 5%的溶液的 pH 值为 7.75，总的溶解的盐为 540ppm(电导率 810uS/cm)。堆积密度是 0.276g/ml(17.23 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 264m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.9255ml/g，平均孔隙直径为 16.8 纳米。

### 实施例 5

- 10 这一实施例阐述了以硫酸作为酸化剂，由 RHA 硅酸钠稀溶液制造有附着或沉积碳的沉淀二氧化硅，且最初硅酸盐溶液的浓度略有不同。RHA 硅酸钠溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 2.93 : 1，Na:Si 可溶性固体是 29.75%(7.57%Na<sub>2</sub>O:22.18%SiO<sub>2</sub>)，分散的活性炭为 8.15%，水的含量是 62.10%，比重为 1.266，密度是 10.56 磅每加仑，pH 值是 11.41。

- 15 在以前的实施例中使用的同样的实验室反应器和设备被用在这一实施例中。

批量制造步骤如下。将 900(1139 克)的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。不加蒸馏水。所得硅酸盐溶液包括：29.75%[Na<sub>2</sub>O:2.93SiO<sub>2</sub>]+8.15%的碳(悬浮固体)+62.10%的水。混合物的 pH 是 11.51。搅拌混合物同时将其加热至 50-55°C(122-131°F)。边搅拌边以每分钟 3.0 克的速度加入硫酸。加入 50 克酸后凝胶开始形成，并在加入 70 克酸后有稠的凝胶出现。23 分钟后，反应物的 pH 值为 8.35。此时停止加酸并将炭黑水分散体熟化 15-20 分钟。熟化后，以同样的速度重新加酸直至共加入 96 克的酸。反应物的 pH 值为 4.15。再加入 131 克 RHA 硅酸钠溶液将 pH 值调节到 6.95。上述操作制得了 1346 克炭黑水分散体。由于蒸发、操作以及转移过程中的损失，物料衡算是负 1.46%。

- 25 然后过滤炭黑水分散体并用热水洗涤湿的固体以除去因与硅酸钠发生酸反应而生成的硫酸钠。洗涤过的滤饼含有 24.12%的干燥固体和 75.88%的水。

干燥的含附着碳的二氧化硅产品中含有 73.1%的无定形沉淀二氧化硅和 26.9%的活性炭。固体在蒸馏水中形成的 5%的溶液的 pH 值为 6.86，总的溶解的盐为 <10ppm(电导率<15uS/cm)。堆积密度是 0.300g/ml(18.73 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 199m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.695471/g，平均孔隙直径为 9.0 纳米。

- 30

### 实施例 6

这一实施例阐述了以 85%的磷酸作为酸化剂，由 RHA 硅酸钠稀溶液制造有附着

或沉积碳的沉淀二氧化硅。此 RHA 硅酸钠溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 3.16:1，Na:Si 可溶性固体是 28.38% (6.82% $\text{Na}_2\text{O}$ :21.56% $\text{SiO}_2$ )，分散的活性炭(悬浮固体)为 7.38%，水的含量是 64.24%，比重为 1.265，密度是 10.55 磅每加仑，pH 值是 11.57。

5 在以前的实施例中使用的同样的实验室反应器和设备被用在这一实施例中。

批量制造步骤如下。将 200ml (253 克) 的 RHA 硅酸钠溶液加到反应器中。在硅酸盐溶液中加入 400ml (400 克) 蒸馏水，搅拌并加热至 50°C (122°F)。所得硅酸盐溶液包括：10.99% [ $\text{Na}_2\text{O}$ :3.16 $\text{SiO}_2$ ]+2.86% 的碳悬浮固体+86.15% 的水。混合物的 pH 是 11.30。搅拌并将温度保持在 50°C，以每分钟 1.10 克的速度加入 85% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，  
10 共加 15 分钟。加入 16 克酸后凝胶开始形成，此时反应物的 pH 值为 8.97。此时停止加酸并将炭黑水分散体熟化 10 分钟。熟化后，以同样的速度重新加酸直至共加入 28 克的酸。反应物的 pH 值为 7.03。过滤之前边搅拌边将反应物熟化 30 分钟。这些操作制得了 665 克未洗涤的炭黑水分散体。由于蒸发、操作以及转移过程中的损失，物料衡算是负 2.35%。

15 然后过滤炭黑水分散体并用热水洗涤湿的固体以除去因与硅酸钠发生酸反应而生成的磷酸钠。洗涤过的滤饼含有 22.56% 的干燥固体和 77.44% 的水。

干燥的二氧化硅/碳产品中含有 74.5% 的无定形沉淀二氧化硅和 25.5% 的活性炭。固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 7.34，总的溶解的盐为 480ppm (电导率 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ )。堆积密度是 0.461g/ml (28.77 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面  
20 积为 195 $\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙体积为 0.6833ml/g，平均孔隙直径为 12.4 纳米。

### 实施例 7

这一实施例阐述了由 RHA 硅酸钠稀溶液制造有附着或沉积碳的沉淀二氧化硅，使用约 19 升 (5 加仑) 的长形反应器和薄膜滤器装置。目的是为工业设备设计和选择获得有关放大系数的信息。反应器上装有可调速度混合装置和用于控制温度的电  
25 加热条。RHA 硅酸钠溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 3.12:1，Na:Si 可溶性固体是 24.09% (5.85% $\text{Na}_2\text{O}$ :18.24% $\text{SiO}_2$ )，分散的碳悬浮固体为 6.00%，水的含量是 69.91%，比重为 1.213，密度是 10.12 磅每加仑，pH 值是 11.28。酸化剂是 85% 的磷酸。

批量制造步骤如下。最初在反应器中加入 16.74kg (36.91 lbs) RHA 硅酸钠溶液，  
30 搅拌并加热至 55°C (131°F)。到达反应温度后，以每分钟 0.14 克 (0.31 磅/分钟) 的速度加入磷酸，共加 15 分钟。此时观察到有凝胶形成并停止加酸。反应物的 pH 值为 7.13。在 55°C 搅拌并将炭黑水分散体熟化 30 分钟。这些操作制得了

18.8kg (8.53 lbs) 未洗涤的炭黑水分散体。然后将炭黑水分散体转移到薄膜滤器装置中并用热水洗涤,直至磷酸钠被基本除去。pH 值为 7.65,总的溶解的盐<200ppm。洗涤过的滤饼中含有 23.55%的干燥固体和 76.45%的水。然后用真空抽滤并用常规的烘箱在 110°C 下干燥 3-4 小时。

- 5 干燥的二氧化硅/碳产品中含有 75.28%的无定形沉淀二氧化硅和 24.72%的活性炭。固体在蒸馏水中形成的 5%的溶液的 pH 值为 7.55,总的溶解的盐为 160ppm (电导率 230uS/cm)。堆积密度是 0.441g/ml (27.56 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 193m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为 0.6762ml/g,平均孔隙直径为 12.3 纳米。

10

15

20

25

30

表1  
附着碳有的沉淀二氧化硅的特性

特性	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
二氧化硅的重量百分数	66.14	93.63	54.50	54.99	73.13	74.49	75.28
碳的重量百分数	33.86	6.37	45.50	45.01	26.87	25.51	24.72
二氧化硅/碳的比例	1.95/1	14.7/1	1.20/1	1.22/1	2.72/1	2.92/1	3.05/1
湿饼水分, WCM%	79.27	78.44	77.55	76.44	75.88	77.44	76.45
滤饼固体, FCS%	20.73	21.56	22.45	23.56	24.12	22.56	23.55
结构指数(WCM/FCS×100)	382	364	345	324	315	343	325
pH	6.95	6.38	7.88	7.75	6.95	7.34	7.55
总的溶解的盐, ppm	<10	<10	100	540	<10	480	160
电导率, uS/cm	<15	<15	150	810	<10	720	230
堆积密度, g/ml	0.30	0.37	0.31	0.28	0.30	0.46	0.44
PCF 磅/立方英尺	18.73	23.10	19.35	17.48	18.73	28.71	27.46
BET 表面积, m <sup>2</sup> /g	220	155	267	264	199	195	193
孔隙体积, ml/g	0.7707	0.5429	0.9347	0.9255	0.6964	0.6833	0.6762
平均孔隙直径, nm	14.0	9.9	17.0	16.8	9.0	12.4	12.3
DBP 吸附值, ml/100g	183	129	223	220	166	163	161

实施例 8-10 涉及由硅酸钠稀溶液制造没有附着或沉积碳的沉淀无定形二氧化硅,这种硅酸钠稀溶液是对稻壳灰分进行苛性消化处理后再经过滤除去活性炭颗粒后获得的。结果提供在实施例 10 后的表 II 中。

5

### 实施例 8

这一实施例阐述了没有附着或沉积无定形碳的纯的二氧化硅的制造。酸化之前将 RHA 硅酸钠溶液样品过滤以除去所有的碳悬浮固体。纯的硅酸钠稀溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 3.02:1，Na:Si 总可溶性固体是 28.71%(7.14% $\text{Na}_2\text{O}$ :21.57% $\text{SiO}_2$ )，水的含量是 71.29%，比重为 1.245，密度是 10.38 磅每加仑，pH 值是 11.46。使用的酸化剂是浓硫酸，即 96.5%的水溶液。

在实施例 1 中使用的同样的实验室反应器和设备被用来制造纯的沉淀二氧化硅产品。

批量制造步骤包括，将 100ml (124.5 克) 纯的 RHA 硅酸钠稀溶液加到反应器中。在硅酸盐溶液中加入 573ml (573 克) 蒸馏水，开始搅拌并加热至 50-55°C (122-131 °F)。所得混合物包括：5.12% $[\text{Na}_2\text{O}:2.83\text{SiO}_2]$  +94.88%的水。保持搅拌并将温度保持在上述范围内，以每分钟 2.68 克的速度加入硫酸，共加 37 分钟以上。停止加酸并将白色凝胶熟化 15 分钟。浆料的 pH 是 2.34。再以每分钟 13.25 克的速度加入澄清的硅酸钠溶液，共加 45 分钟，以将 pH 调至 7.49。然后在搅拌的条件下将白色浆料熟化 20 分钟。上述操作制得了 1399 克 pH 为 7.58 的白色浆料。

然后过滤白色浆料并用热水洗涤以除去硫酸钠。洗涤过的滤饼中含有 22.42% 的干的二氧化硅/碳固体和 77.58%的水。

然后在常规的烘箱中将沉淀二氧化硅产品于 110°C 下干燥约 5 小时。固体在蒸馏水中形成的 5%的溶液的 pH 值为 7.84，总的溶解的盐为 60ppm (电导率为 90uS/cm)。堆积密度是 0.337g/ml (21.04 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 205m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.7181ml/g，平均孔隙直径为 13.0 纳米。

25

### 实施例 9

这一实施例阐述了没有附着或沉积无定形碳的纯的二氧化硅的制造，用磷酸酸化经过滤除去悬浮碳固体的纯的硅酸钠稀溶液。纯的硅酸钠稀溶液有以下特性： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的比例是 3.85:1，Na:Si 总可溶性固体是 18.97%(3.91% $\text{Na}_2\text{O}$ :15.06% $\text{SiO}_2$ )，水的含量是 81.03%，比重为 1.128，密度是 9.41 磅每加仑，pH 值是 11.27。

30

在这一实施例中使用了前面使用的实验室反应器和设备。

5 批量生产步骤是，将 230ml (259 克) 纯的 RHA 硅酸钠稀溶液加到反应器中，搅拌并加热至 50°C。以每分钟 2.25 克的速度加入磷酸，共加 15 分钟以上。在这一阶段末期可观察到有凝胶形成，此时的 pH 是 6.89。搅拌加热并将白色浆料熟化 20 分钟。上述操作制得了 293 克 pH 为 6.95 的白色浆料。

然后过滤白色浆料，用热水洗涤以除去磷酸钠，并在常规的烘箱中干燥。洗涤过的滤饼中含有 23.62% 的干燥固体和 76.38% 的水。

10 固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 7.23，总的溶解的盐为 540ppm (电导率为 810uS/cm)。堆积密度是 0.472g/ml (29.46 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 287m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.9943ml/g，平均孔隙直径为 18.0 纳米。

### 实施例 10

15 这一实施例阐述了没有附着或沉积无定形碳的纯的二氧化硅的制造，用盐酸酸化经过滤除去悬浮碳固体的纯的硅酸钠稀溶液。纯的硅酸钠稀溶液有以下特性：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 的比例是 2.77:1，Na:Si 总可溶性固体是 29.05% (7.71%Na<sub>2</sub>O:21.34%SiO<sub>2</sub>)，水的含量是 70.95%，比重为 1.205，密度是 10.05 磅每加仑，pH 值是 11.38。

在这一实施例中使用了前面使用的实验室反应器和设备。

20 批量制造步骤是，将 200ml 纯的 RHA 硅酸钠稀溶液加到反应器中，搅拌并加热至 50°C。以每分钟 1.0 克的速度加入盐酸，共加 27 分钟以上，此时观察到最先的凝胶形成。反应物的 pH 是 9.04。在搅拌的条件下将反应物熟化 15 分钟。搅拌并将温度保持在 50°C，同时再加入 52 克硅酸钠稀溶液。再加入 11 克盐酸以将 pH 调至 5.91。将白色浆料熟化 60 分钟。上述操作制得了 290 克 pH 为 6.17 的白色浆料。

然后过滤白色浆料，用热水洗涤以除去氯化钠，并在常规的烘箱中干燥。洗涤过的滤饼中含有 24.12% 的干燥固体和 75.88% 的水。

25 固体在蒸馏水中形成的 5% 的溶液的 pH 值为 7.09，总的溶解的盐为 380ppm (电导率为 570uS/cm)。堆积密度是 0.4194g/ml (26.18 磅每立方英尺)。产品的 BET 表面积为 258m<sup>2</sup>/g，孔隙体积为 0.8990ml/g，平均孔隙直径为 16.0 纳米。

表 II  
没有有附着碳的沉淀二氧化硅的特性

特性	实施例 8	实施例 9	实施例 10
二氧化硅的重量百分数	100	100	100
湿饼水分, WCM%	77.58	76.38	75.88
滤饼固体, FCS%	22.42	23.62	24.12

结构指数(WCM/FCS×100)	346	323	315
pH	7.84	7.23	7.09
总的溶解的盐, ppm	60	540	380
电导率, uS/cm	90	810	570
堆积密度, g/ml	0.337	0.472	0.419
PCF 磅/立方英尺	21.04	29.46	26.15
BET 表面积, m <sup>2</sup> /g	205	287	258
孔隙体积, ml/g	0.7181	0.9943	0.8990
平均孔隙直径, nm	13.0	18.0	16.0
DBP 吸附, ml/100g	171	239	215

5 将由酸化硅酸钠溶液所得的纯的沉淀二氧化硅颗粒与适量的去离子水混合, 制得可用在 CMP 抛光浆料的沉淀二氧化硅悬浮液, 所述硅酸钠溶液是由苛性消化生物质灰分(稻壳灰分)获得的。用离子偶联的氩等离子体(ICP)进行金属分析, 并在表 III 中将结果与由市场上获得的两种 CMP 浆料(称为 A 和 B)进行比较。值得注意的是, 商品 CMP 浆料含有沉淀自商品硅酸钠的二氧化硅, 并可通过离子交换树脂进一步加工以除去金属杂质, 而实施例 11、12、13 的样品是由稻壳灰分苛性消化所得的硅酸钠溶液沉淀生成的, 没有用任何去除金属的技术进行处理。换句话说, 由于没有进行除金属的处理, 实施例 11、12 和 13 的二氧化硅浆料含有在开始的稻壳灰分原料中存在的金属。对 ICP 分析结果进行校准以使其对应于浆料中相同的二氧化硅含量, 分析结果以百万分之一, 即 ppm 为单位。

表 III

## 金属分析结果—CMP 浆料

金属	实施例 11	实施例 12	实施例 13	商品 A	商品 B
Na	19.8	18.6	18.7	19.4	20.1
Ca	22.9	23.1	19.9	12.8	13.2
Mg	3.8	4.9	2.2	9.4	9.7
Al	34.0	28.0	26.0	87.0	90.0
Cr	0.1	0.2	0.2	0.6	0.5
Cu	0.1	0.1	0.1	4.3	4.1
Fe	3.3	2.9	2.2	23.4	16.2
K	4.7	3.6	3.5	4.7	4.1
Sn	0.3	0.7	0.5	1.8	1.5
Sr	0.3	0.2	0.1	0.6	0.5
Ti	1.3	1.5	1.1	72.8	75.3
Zn	6.3	4.5	4.8	1.6	1.3
Zr	0.5	0.4	0.1	17.2	14.3
合计	97.4	88.7	79.4	255.6	250.8

5 这些结果清楚的显示，由生物质灰分(稻壳灰分)苛性消化所得的硅酸钠溶液制得的沉淀二氧化硅中所含的金属杂质，比由商品硅酸钠溶液制得的二氧化硅中杂质浓度的一半还要少。未进行任何进一步的除杂处理，由来自于生物质灰分的硅酸钠制得的沉淀二氧化硅的金属含量低了 260%-319%。

10 其它的含有不同量生物源二氧化硅(即在植物等生物体的细胞结构中产生、吸附或出现的二氧化硅)的农业副产品或废料在本发明中也是有用的。如上所述，这些产品通常成为生物质，且主要是稻壳、稻草、麦秆、甘蔗、甘蔗渣、木贼(木贼草)、某些棕榈叶(“扇叶树头榈”)、以及某些竹子的茎，用如实施例 1-10 同样的方法对它们进行处理，可制得令人满意的有(实施例 1-7)或没有(实施例 8-10)附着或沉积无定形碳的无定形二氧化硅、硅胶，如前所述，它们可用于一些特定的用途。

由此，本发明很适合达到所述的目的，实现了所提出的目标，它具有所提到的以及其它固有的优点和特征。

15 为了说明的目的已经给出了关于本发明实施方案的优选的实施例，但在权利要求的所限定的本发明精神的范围内，可对其作出改变。