

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014147493/05, 25.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.04.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.04.2012 DE 10 2012 008 175.8

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2016 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 10.12.2016 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: DE 2840459 A, 27.03.1980. EP 1256547 A1, 13.11.2002 . US 3401017 A, 10.09.1968. RU 2295948 C2, 27.03.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.11.2014

(86) Заявка РСТ:  
EP 2013/058585 (25.04.2013)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/160388 (31.10.2013)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"(72) Автор(ы):  
ЗУХ Марио (DE),  
ШЕТЦ Герхард (DE),  
ЛАНГНЕР Андреас (DE)(73) Патентообладатель(и):  
ХЕРАЕУС КВАРЦГЛАС ГМБХ УНД  
КО.КГ (DE)

RU 2 604 617 C2

RU 2 604 617 C2

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛЯТА ИЗ SiO<sub>2</sub>

## (57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления гранулята из SiO<sub>2</sub> путем замораживания и последующего размораживания суспензии SiO<sub>2</sub>, причем при размораживании проводят разделение жидкости и осадка из агломерированных частиц SiO<sub>2</sub>, отделенную

жидкость декантируют и остаточную влагу из осадка удаляют на стадии высушивания для образования гранулята из SiO<sub>2</sub>. В соответствии с изобретением в суспензию для доводки значения pH до более чем 7 добавляют бесщелочные основания в форме гидридов азота. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 2 ил.

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014147493/05, 25.04.2013

(24) Effective date for property rights:  
25.04.2013

Priority:

(30) Convention priority:  
26.04.2012 DE 10 2012 008 175.8

(43) Application published: 20.06.2016 Bull. № 17

(45) Date of publication: 10.12.2016 Bull. № 34

(85) Commencement of national phase: 26.11.2014

(86) PCT application:  
EP 2013/058585 (25.04.2013)(87) PCT publication:  
WO 2013/160388 (31.10.2013)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "JUridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

ZUKH Mario (DE),  
SHETTS Gerkhard (DE),  
LANGNER Andreas (DE)

(73) Proprietor(s):

KHERAEUS KVARTSGLAS GMBKH UND  
KO.KG (DE)R U  
2 6 0 4 6 1 7  
C 2(54) METHOD FOR PRODUCING SiO<sub>2</sub> GRANULATE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing SiO<sub>2</sub> granules by freezing and re-thawing SiO<sub>2</sub> suspension, wherein separation of liquid and sediment composed of agglomerated SiO<sub>2</sub> particles occurs in course of thawing, liquid removed is decantedand residual moisture in sediment is removed by a drying step with formation of SiO<sub>2</sub> granules.

EFFECT: according to invention, alkali metal-free bases in form of nitrogen hydrides are added to suspension to set pH greater than 7.

16 cl, 2 dwg

R U  
2 6 0 4 6 1 7  
C 2

Технические предпосылки создания изобретения

Изобретение относится к способу изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$ , включающего в себя создание суспензии, которая содержит частицы  $\text{SiO}_2$  в водной жидкости, и удаление жидкости, где замороженную суспензию  $\text{SiO}_2$  с образованием жидкой фазы и осадка из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  размораживают, жидкую фазу удаляют и осадок высушивают для удаления остаточной влаги и образования гранулята из  $\text{SiO}_2$ .

Более того, изобретение относится к использованию гранулята.

**УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

В технологии обработки керамики известны различные способы изготовления гранулятов, которые также используют для  $\text{SiO}_2$  и других стекол. В общем, гранулированную массу создают тем, что удаляют влагу из суспензии. Условия температуры и давления играют при этом важную роль. Дополнительно, стадии удаления влаги можно помочь при помощи механической обработки.

Из DE 19729505 A1 известен способ изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$ , в котором водную дисперсию  $\text{SiO}_2$  сначала гомогенизируют в аппарате с мешалкой при интенсивном перемешивании, а затем при относительно низкой скорости вращения дисперсию  $\text{SiO}_2$  обрабатывают нагретым примерно до 100°C потоком азота. Таким образом, происходит удаление влаги, и в аппарате с мешалкой получается, по существу, непористый гранулят из  $\text{SiO}_2$ . Способ является длительным и энергозатратным. В дополнение к этому возникает опасность загрязнения, так как аппарат для гранулирования и вращающаяся чаша близко контактируют с дисперсией  $\text{SiO}_2$  в течение всего процесса гранулирования.

Также из US 3401017 известны пигменты из  $\text{SiO}_2$ , которые используют, помимо всего прочего, в качестве наполнителя в каучуках и пластмассах. Изготовление этих пигментов из  $\text{SiO}_2$  осуществляют, в общем, на следующих стадиях способа: замораживания и размораживания шликера из  $\text{SiO}_2$ , а также высушивание осадка  $\text{SiO}_2$  после удаления жидкой фазы. По способу в соответствии с US 3401017 седиментационные, также как и компактирующие свойства пигмента из  $\text{SiO}_2$  должны улучшаться, благодаря чему затраты на высушивание уменьшаются.

JP 02-199015 A также относится к способу, в котором используют водный шликер из  $\text{SiO}_2$ , который замораживают, а затем подвергают воздействию стадии высушивания.

Размораживание, с последующим осаждением и концентрированием частиц  $\text{SiO}_2$  в размороженном шликере, проводят в "загустителе". После этого проводят высушивание в фильтрационной сушилке, при помощи термофена и вакуумного насоса. В конце способа получают сухой фильтрационный корж из синтетического кварцевого стекла.

Способ изготовления стеклянного гранулята с использованием замороженной суспензии известен из DE 4100604 C1. Этим способом изготавливают мелкодисперсный стеклянный гранулят, тем, что стеклянный порошок со средним размером частиц диспергируют в водной жидкости для помола с помощью мелющих тел из стекла и измельчают. После отделения мелющих тел стеклянный шликер глубоко замораживают и затем лиофилизируют, причем в глубоком вакууме замороженная жидкость для помола удаляется путем сублимации. Полученный стеклянный гранулят имеет средний размер частиц в диапазоне 0,5-3 мкм. Более мелкие частицы гранулята можно получить только с большими временами помола.

## ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Исходя из вышеуказанного способа гранулирования настоящее изобретение, таким образом, имеет целью создание способа изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$ , который особенно простым и рентабельным путем дает мелкодисперсный гранулят высокой чистоты.

Более того, изобретение имеет целью создание подходящего использования гранулята.

## ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Вышеуказанный цель, исходя из типа способа, указанного в начале, решается в соответствии с изобретением тем, что супензия путем доведения значения рН до более чем 7 содержит бесщелочные основания в форме гидридов азота.

По способу в соответствии с изобретением сначала изготавливают водную супензию  $\text{SiO}_2$ , также называемую шликером из  $\text{SiO}_2$ , в емкости, такой, как пластмассовая бутыль, затем глубоко замораживают, а затем размораживают обратно до комнатной

температуры. При изготовлении супензии  $\text{SiO}_2$  в соответствии с изобретением в супензию добавляют добавку бесщелочных оснований в форме гидридов азота. Эти добавки осуществляют доводку значения рН выше 7 и приводят к тому, что гидратная оболочка вокруг частицы  $\text{SiO}_2$  разрушается, причем происходит стабилизация супензии, и крайне гомогенный шликер сохраняется даже в течение часов. На этой стадии

изготовления никаких агломератов  $\text{SiO}_2$  на дно сосуд из супензии  $\text{SiO}_2$  не осаждается. При замораживании или во время процесса размораживания исходные частицы  $\text{SiO}_2$  агломерируются и осаждаются в виде мелкодисперсного гранулята на дно емкости.

Исходная супензионная жидкость, т.е. вода с добавками из гидридов азота, представляет собой более или менее прозрачную жидкую фазу над осадком из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, жидкость можно без труда удалить, например, путем декантации, отсасывания или центрифугирования. В виде осадка остается влажный гранулят из  $\text{SiO}_2$ , который необходимо подвергнуть воздействию стадии высушивания для удаления остаточной воды. Получившийся гранулят из  $\text{SiO}_2$

с размерами гранул до примерно 700 мкм является достаточно мягким и легко распадается на мелкодисперсные частицы. Полученный гранулят из  $\text{SiO}_2$  можно использовать без дополнительных приемов очистки. Было также показано, что путем добавления гидридов азота к шликеру из  $\text{SiO}_2$  распределение размеров частиц полученного гранулята из  $\text{SiO}_2$  сдвигается в сторону более мелких размеров частиц - то есть крупнозернистую фракцию можно минимизировать.

Для гранулирования не требуется какой-либо мешалки или другого механического приспособления. Замораживание и размораживание шликера можно проводить в той же самой емкости, в которой проводили образование шликера, так, что риск загрязнения при контакте с другими материалами минимизируется. Следовательно, способ по изобретению является особенно пригодным для получения легированных и нелегированных гранулятов из  $\text{SiO}_2$  высокой чистоты.

Этот способ изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$  является простым, быстрым и надежным.

Примечательное разделение фаз на осадок и жидкую фазу при размораживании, вероятно, связано с сильным изменением объема во время фазового перехода ледяной воды. Сначала шликер из  $\text{SiO}_2$  дает коллоидную супензию, чья стабильность достигается расположением ионов на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$ . Осаждение путем дачи

возможности водной суспензии  $\text{SiO}_2$  пребывать в покое, следовательно, происходит лишь через длительное время, и затем обычно приводит к образованию более или менее жесткого “коржа из  $\text{SiO}_2$ ”, но не к мелкодисперсному грануляту. Для способа по изобретению возможно, что во время замораживания образующиеся большие дендритные кристаллы льда разрушают расположение ионов на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  и, таким образом, изменяют направление агрегата, в частности, свойства текучести частиц  $\text{SiO}_2$ . При размораживании частицы  $\text{SiO}_2$  могут легче отделяться друг от друга или осаждаться из-за значительно сниженных сил присоединения на мелкие частицы гранулята, которые легко осаждаются.

Преимущественный вариант осуществления изобретения заключается в том, что содержание воды в суспензии во время замораживания составляет, по меньшей мере, 30 массовых % до максимум 90%, предпочтительно, по меньшей мере, 70 массовых %. Это относительно высокое содержание воды гарантирует хорошее смачивание частиц  $\text{SiO}_2$ , так, что большие кристаллы льда могут оказывать свое действие при размораживании суспензии. В дополнение, вода обеспечивает гомогенную кашицу при изготовлении суспензии  $\text{SiO}_2$ . Так как отдельные частицы  $\text{SiO}_2$  в суспензии достаточно далеко отделены друг от друга большим содержанием воды, легирующие добавки могут распределяться относительно хорошо, благодаря чему возможно гомогенное легирование. Более того, суспензия  $\text{SiO}_2$  с относительно низким содержанием твердых веществ приводит к более мелкодисперсному грануляту.

Более того, оказалось преимущественным проводить замораживание суспензии  $\text{SiO}_2$  в диапазоне температур от -5°C до -40°C. Этот диапазон температур представляет собой подходящий компромисс между продуктивностью и энергопотреблением. При температуре чуть ниже 0°C процесс замораживания для полного замораживания суспензии  $\text{SiO}_2$  занимает длительное время, и способ имеет склонность являться нерентабельным. Температуры замораживания ниже -40°C являются вполне возможными, но аппаратные затраты, требуемые для этого, являются относительно высокими, однако без какого-либо улучшения эффективности способа по изобретению. Период времени для замораживания суспензии составляет предпочтительно, по меньшей мере, 12 часов; это продолжительность, которую можно интегрировать в стандартные промышленные способы изготовления.

Путем добавления гидридов азота, предпочтительно, в форме амиака ( $\text{NH}_3$ ), карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , уротропина ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) или карбамата аммония ( $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ) достижимо значение pH суспензии более чем 7, предпочтительно между 12 и 14, что при добавлении легирующей добавки оказывает благоприятное действие на гомогенное распределение. Вышеуказанные добавки приводят к распаду гидратной оболочки вокруг частиц  $\text{SiO}_2$ , так что происходит стабилизация суспензии. При добавлении легирующих добавок такие могут относительно хорошо присоединяться к частицам  $\text{SiO}_2$  и распределяться в суспензии.

Добавление одного - двух объемных процентов гидрида азота, предпочтительно концентрированного раствора амиака, оказалось особенно эффективным.

Для размораживания оказалось преимущественным, когда это проводят при оттаивании суспензии при комнатной температуре в диапазоне 20-100°C. При более высоких температурах уже частично испаряется водная жидкость, так что начинается переход к стадии высушивания, что в некоторых случаях также может являться

преимущественным.

Для ускорения размораживания замороженный шликер из  $\text{SiO}_2$  можно обработать микроволнами. Обработка микроволновым излучением малой мощности снижает время размораживания.

Если суспензия содержит растворимые примеси, оказывается преимущественным промывать осадок из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  после отделения жидкой фазы путем супензирования их в деминерализованной воде (ДМ-воде). Примеси, например, в форме солей, можно легко удалить. Эту процедуру промывания легко осуществить, так как при доливании воды на осадок образуется суспензия  $\text{SiO}_2$ , чьи частицы  $\text{SiO}_2$  быстро осаждаются и снова образуют осадок. Процесс промывания, таким образом, является выполнимым даже с множественными повторами за короткое время.

Касательно высушивания для удаления остаточной влаги из осадка также является преимущественным выбирать диапазон температур в 100-500°C. Этот диапазон температур перекрывается обычными сушильными шкафами, так что не требуется большого количества оборудования для стадии высушивания. В принципе, осадку из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  также возможно обеспечить линию высушивания в конвейерной печи. Температура, повышенная относительно комнатной температуры, приводит к быстрому высушиванию осадка до желаемого гранулята из  $\text{SiO}_2$ .

Для дополнительной оптимизации стадии высушивания было обнаружено, что преимущественным является перемещать осадок механически, например, тем, что аккуратно встряхивать емкость с гранулятом из  $\text{SiO}_2$ .

Для высушивания осадка может являться полезным минимизировать содержание остаточной влаги путем фильтрации.

Для дальнейшей оптимизации высушивания осадок агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  после удаления жидкой фазы для дальнейшего удаления водной жидкости можно центрифугировать. Центрифугирование сокращает время высушивания, так как жидкость, присутствующая в осадке, уходит в течение нескольких минут. Также при центрифугировании из жидкости спокойно осаждаются самые мелкие взвешенные частицы, так что отделение твердого вещества от жидкости является оптимизированным.

Преимущественный вариант осуществления изобретения заключается в том, что суспензию  $\text{SiO}_2$  замораживают в закрытой емкости и размораживают обратно. Таким образом, предотвращается возможное попадание загрязнений во время фазы замораживания и размораживания.

Преимущественно водная суспензия  $\text{SiO}_2$  содержит, в дополнение к частицам  $\text{SiO}_2$ , также и легирующие добавки.

Способ в соответствии с изобретением является особенно пригодным для изготовления легированного гранулята из  $\text{SiO}_2$ , где требования к однородности распределения легирующей добавки являются крайне высокими. Это обычно верно для случая применения в области оптики. В качестве примера можно привести кварцевые стекла для пассивных оптических волноводов, лазерные стекла и стекла для светофильтров.

В этом контексте было показано, что в качестве легирующей добавки используют оксид или несколько оксидов, или предшественники такого, такие, например, как хлориды, выбранные из следующей группы элементов: Al, B, P, Nb, Ta, Mg, Ga, Zn, Ca, Sr, Ba, Cu, Sb, Bi, Ge, Hf, Zr, Ti, также как и все редкоземельные металлы.

Так как количество и гомогенное распределение легирующих добавок для указанных

применений имеют большое значение, способ в соответствии с изобретением на основании гранулирования с замораживанием является пригодным как раз для этой цели, так как минимизируется риск попадания инородных элементов, которые могут влиять на функционирование селективно используемых легирующих добавок.

5 Гранулят из  $\text{SiO}_2$ , полученный по способу в соответствии с изобретением, отличается размером частиц гранулята в диапазоне менее или равном 700 мкм. Эти грануляты являются мягкими и распадаются на мелкие агрегаты при небольшом давлении. Это может представлять собой преимущество при дальнейшей обработке, так как при измельчении мягких зерен гранулята претерпевает дальнейшее смешивание.

10 Гранулят из  $\text{SiO}_2$ , изготовленный по способу в соответствии с изобретением, в особенности подходит в качестве источника оптически активных материалов для лазерных компонентов, таких, как волоконный лазер, стержневой или дисковый лазер. Более того, эти грануляты из  $\text{SiO}_2$  являются пригодными в качестве исходного материала 15 для стекол для светофильтров или для изготовления синтетического внутреннего слоя для тиглей из кварцевого стекла для плавления кремния. В дополнение, следует отметить в качестве применения гранулята из  $\text{SiO}_2$ , изготовленного по способу в соответствии с изобретением, также и изготовление деталей из кварцевого стекла для использования в процессах сухого травления в полупроводниковой промышленности. Эти возможности 20 применения в особенности доступны, когда в суспензию  $\text{SiO}_2$  добавлены легирующие добавки. Гомогенное распределение легирующей добавки также сохраняется в грануляте, благодаря чему доступны оптимальные возможности для обработки.

#### ПРИМЕР ВАРИАНТА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Далее в настоящем описании изобретение подробно описано с использованием 25 примерного варианта осуществления и чертежей. На них показано:

На Фиг. 1 - блок-схема, демонстрирующая стадии способа для пояснения изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$  по изобретению, и

На Фиг. 2 - определение гранулометрического состава изготовленного гранулята из  $\text{SiO}_2$ .

#### Пример 1

Для изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$  получают суспензию дискретных частиц  $\text{SiO}_2$  в форме агрегатов  $\text{SiO}_2$  в ДМ-воде в закупориваемой пластмассовой емкости, например, в бутылке из ПТФЭ с крышкой. К этой суспензии  $\text{SiO}_2$  добавляют по каплям 35 концентрированный раствор амиака, так что значение pH составляет 9,5.

Агрегаты  $\text{SiO}_2$  в шликере имеют средний размер частиц в 10 мкм и состоят из первичных частиц  $\text{SiO}_2$  с размерами частиц в диапазоне 5 нм - 100 нм.

Содержание твердых веществ в суспензии  $\text{SiO}_2$  составляет 12 массовых %.

40 Для гомогенизации суспензии  $\text{SiO}_2$  перемешивают в течение нескольких часов и в итоге получают стабильную гомогенную суспензию  $\text{SiO}_2$ . Бутылку с суспензией закрывают крышкой или подходящей пленкой и затем глубоко замораживают в морозильнике в течение ночи при  $-18^{\circ}\text{C}$ . Для размораживания емкость с замороженной суспензией  $\text{SiO}_2$  вынимают из морозильника и размораживают при комнатной температуре.

45 Во время размораживания агломерированные частицы  $\text{SiO}_2$  отделяются от воды в виде осадка, так что в нижней половине емкости откладывается осадок, а над ним - вода в виде более или менее прозрачной жидкости.

Жидкость затем декантируют. Оставшуюся в осадке остаточную воду можно испарить, для чего осадок высушивают в сушильном шкафу при 120°C. Этую стадию высушивания можно ускорить, например, если емкость с влажным осадком аккуратно встряхивать.

Альтернативным способом ускорения процесса высушивания является внесение влажного осадка из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  в центрифугу. При скорости вращения в 5000 об/мин, в зависимости от исходной массы и мощности центрифуги примерно через 5 минут получают практически высушенный гранулят из  $\text{SiO}_2$ . Если остаточная влага, остающаяся в грануляте при дополнительной обработке вовсе не нужна, ее можно удалить путем осторожного нагревания в течение очень короткого времени.

На Фиг. 2 показан результат определения гранулометрического состава по способу согласно DIN 66165-2 полученного таким образом гранулята по сравнению с гранулятом из  $\text{SiO}_2$  в соответствии со сравнительным примером 2. По осям отложены относительное процентное содержание M (считая на общую массу в массовых процентах) и размер частиц D гранулята из  $\text{SiO}_2$  в мкм. Кривая A показывает распределение размеров частиц гранулята из  $\text{SiO}_2$ , изготовленного в соответствии с изобретением при содержании остаточной влаги примерно в 40% по сравнению с гранулятом из  $\text{SiO}_2$ , который изготавливали при помощи гранулирования с замораживанием, но без добавления гидридов азота к исходной суспензии  $\text{SiO}_2$  (кривая B). оказывается, что гранулят из  $\text{SiO}_2$ , изготовленный в соответствии с изобретением, имеет большую долю размеров частиц в диапазоне 300-600 мкм, в то время как гранулят из  $\text{SiO}_2$ , который изготавливали без добавления гидридов азота к шликеру из  $\text{SiO}_2$ , имеет большую долю крупнозернистой фракции более 800 мкм.

Добавление гидридов азота к шликеру из  $\text{SiO}_2$ , таким образом, влияет на распределение размеров частиц полученных гранулятов из  $\text{SiO}_2$  в пользу меньших размеров частиц, таким образом, снижая получающуюся крупнозернистую фракцию. Распределение размеров частиц является, в общем, более широким и более гомогенным. Это подтверждает то, что способ в соответствии с изобретением способен дать особенно мелкодисперсные грануляты из  $\text{SiO}_2$ .

Изготовленный в соответствии с изобретением гранулят из  $\text{SiO}_2$  является пригодным при изготовлении кварцевого стекла высокой чистоты.

### Пример 2

Исходя из водной суспензии  $\text{SiO}_2$  из примера 1 этот шликер доводят до значения pH в 9,5 путем прибавления концентрированного раствора амиака по каплям. Затем в гомогенизированную щелочную суспензию  $\text{SiO}_2$  вносят легирующие добавки в растворенной форме и водный раствор легирующей добавки из  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  при помощи контролируемого добавления по каплям при постоянном перемешивании.

Затем, как описано в примере 1, этот легированный теперь шликер замораживают и снова размораживают. Твердое вещество при размораживании снова образует осадок, а над ним остается аммиачная жидкость, которую декантируют. Осадок содержит хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) из реакции амиака с легирующими добавками. Хлорид аммония можно либо сублимировать при достаточно высоких температурах высушивания, либо отмыть. Для отмывания к осадку добавляют ДМ-воду, влажный

гранулят затем осаждается в виде осадка через короткое время, и растворенные соли аммония удаляют путем декантации надосадочной жидкости. После первоначального процесса замораживания и размораживания частицы  $\text{SiO}_2$  - либо легированные, либо нелегированные - демонстрируют сильную склонность к оседанию, так что этот процесс промывания можно повторить при необходимости несколько раз, и это не является отнимающим время.

Полученный гранулят является особенно пригодным для дополнительной переработки в компоненты для оптически активных материалов для лазерных компонентов, таких, как волоконный лазер, также как и для изготовления кварцевого стекла для использования в процессах сухого травления.

#### Сравнительный пример 1

Суспензию  $\text{SiO}_2$  в соответствии с примером 1 не замораживают, но дают ей отстояться в течение нескольких дней в покое. Разделения частиц  $\text{SiO}_2$  и водной жидкости не происходит. Для удаления воды шлиker высушивают при  $120^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 24 часов.

То, что остается, представляет собой "корж из  $\text{SiO}_2$ ", который измельчают в ступке вручную до крупного, хрупкого гранулята. При обработке в ступке также возникает риск того, что в гранулят из  $\text{SiO}_2$  попадут загрязнения.

#### Сравнительный пример 2

Изготавливают водную суспензию  $\text{SiO}_2$  из дискретных частиц  $\text{SiO}_2$  в форме агрегатов  $\text{SiO}_2$  в ДМ-воде в закупориваемой пластмассовой емкости, такой, как бутылка из ПТФЭ с крышкой. Затем суспензию  $\text{SiO}_2$  замораживают в морозильнике без добавления гидридов азота. Во время размораживания при комнатной температуре агломерированные частицы  $\text{SiO}_2$  отделяются от воды в виде осадка, так что в нижней половине емкости остается осадок, а над ним - вода в виде более или менее прозрачной жидкости.

Жидкость затем декантируют. Остающуюся в осадке остаточную воду можно удалить при высушивании осадка при  $120^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу.

Шлиker из  $\text{SiO}_2$  без добавления гидридов азота приводит к относительно жесткому грануляту из  $\text{SiO}_2$ , который частично существует в виде небольших комков. Анализ гранулометрического состава согласно Фиг. 2, кривой В показывает высокое содержание крупнозернистой фракции вплоть до 65% для размеров частиц между примерно 800 мкм и >1000 мкм по сравнению с гранулятами, чьим исходным материалом являлся шлиker из  $\text{SiO}_2$  с добавлением амиака в качестве гидрида азота (Фиг. 2, кривая А).

#### Формула изобретения

1. Способ изготовления гранулята из  $\text{SiO}_2$ , включающий в себя создание суспензии, которая содержит частицы  $\text{SiO}_2$  в водной жидкости, замораживание суспензии и удаление жидкости, где замороженную суспензию  $\text{SiO}_2$  размораживают с образованием жидкой фазы и осадка из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$ , жидкую фазу удаляют и осадок для удаления остаточной влаги высушивают с образованием гранулята из  $\text{SiO}_2$ , отличающийся тем, что суспензия для доводки рН до значения более 7 содержит добавку бесщелочных оснований в форме гидридов азота.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что содержание воды в суспензии во время заморозки составляет, по меньшей мере, 30 мас. % и максимум 90 мас. %,

предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас. %.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что замораживание суспензии  $\text{SiO}_2$  проводят в диапазоне температур  $-5^{\circ}\text{C}$  -  $-40^{\circ}\text{C}$ .

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что суспензию замораживают на период времени, по меньшей мере, на 12 часов.

5. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что в качестве гидрида азота добавляют аммиак ( $\text{NH}_3$ ), или карбонат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), или уротропин ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), или карбамат аммония ( $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ).

10. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что добавляют столько гидрида азота в водную жидкость, что значение  $\text{pH}$  доводится до диапазона 9,5-14, предпочтительно до значения  $\text{pH}$  более 12.

15. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что после удаления жидкой фазы осадок из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  промывают путем сусpenдирования в ДМ-воде.

8. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что для удаления остаточной влаги проводят стадию высушивания осадка в диапазоне температур в  $100$ - $500^{\circ}\text{C}$ .

9. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что осадок во время высушивания перемещают.

20. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что удаление жидкой фазы включает в себя декантацию с последующим центрифугированием осадка из агломерированных частиц  $\text{SiO}_2$  с удалением дополнительной водной жидкости.

11. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что суспензию  $\text{SiO}_2$  замораживают в закрытой емкости.

25. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что водная суспензия  $\text{SiO}_2$  в дополнение к частицам  $\text{SiO}_2$  также содержит легирующие добавки.

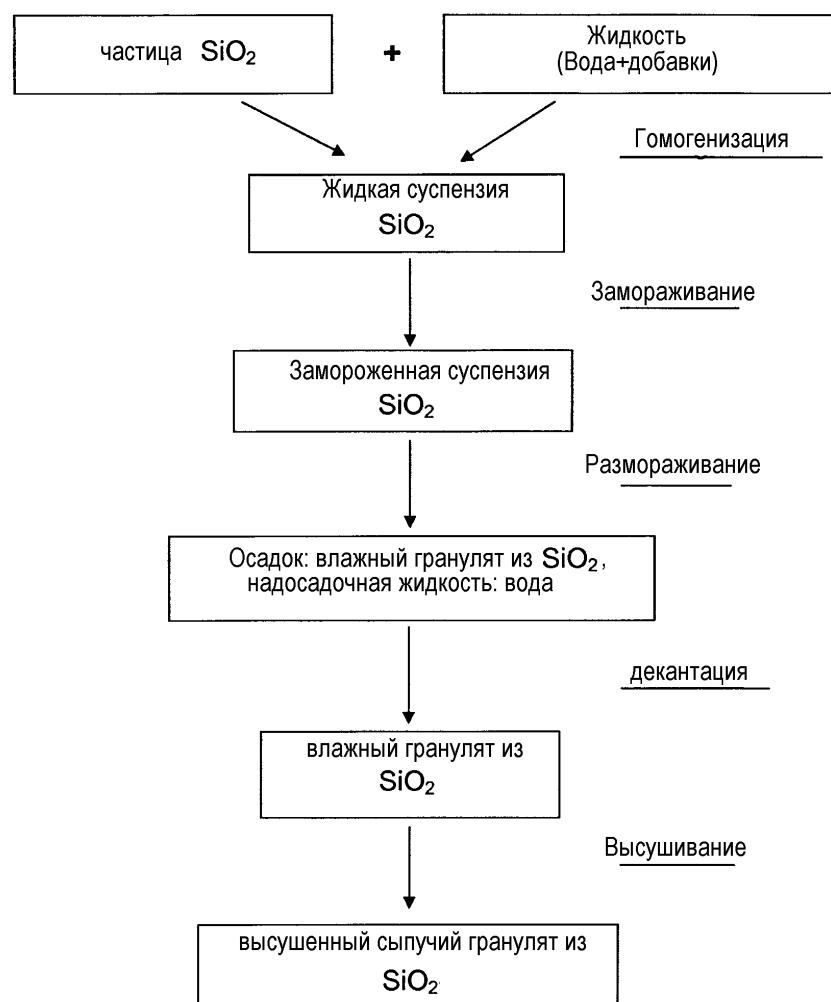
30. Способ по п. 12, отличающийся тем, что в качестве легирующей добавки используют оксид, или несколько оксидов, или предшественники таковых, выбранных из следующей группы элементов: Al, B, P, Nb, Ta, Mg, Ga, Zn, Ca, Sr, Ba, Cu, Sb, Bi, Ge, Hf, Zr, Ti, так же, как и любые редкоземельные металлы.

35. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что получают гранулят из  $\text{SiO}_2$  с размером частиц гранулята вплоть до 500 мкм.

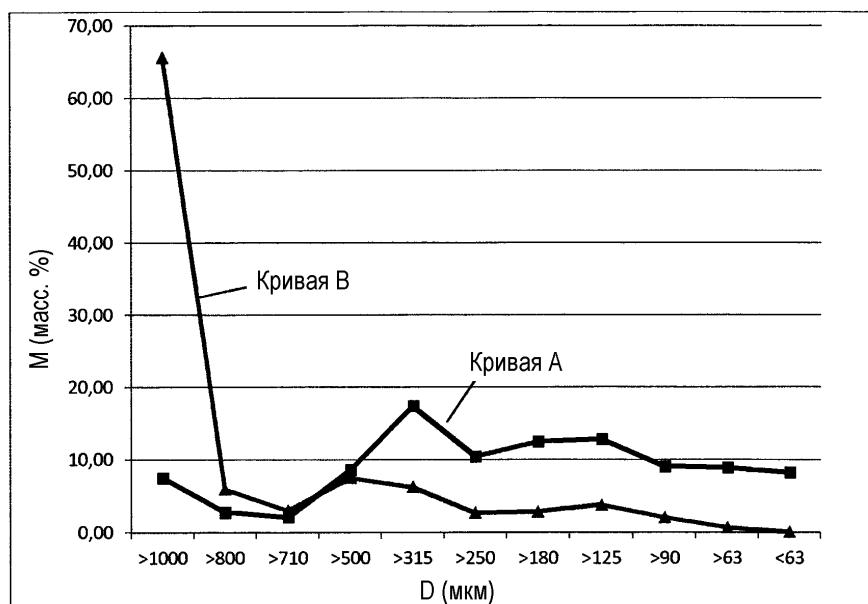
15. Применение полученного по способу по п. 12 или 13 гранулята из  $\text{SiO}_2$  в качестве исходного материала для оптически активных материалов для лазерных компонентов.

16. Применение полученного по способу по п. 12 или 13 гранулята из  $\text{SiO}_2$  в качестве исходного материала для изготовления кварцевого стекла для использования в процессах сухого травления.

1/2



Фиг. 1

**2/2****Фиг.2**