



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101014533 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 200580015881. 3

(22) 申请日 2005. 04. 12

(30) 优先权数据

10/822, 924 2004. 04. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2006. 11. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2005/012302 2005. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02005/099893 EN 2005. 10. 27

(73) 专利权人 思择股份有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 N·D·辛曼 C·E·怀曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C01B 31/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4591492 A, 1986. 05. 27, 摘要、实施例.

US 4525335 A, 1985. 06. 25, 摘要、实施例.

US 4248844 A, 1981. 02. 03, 说明书第 1 栏第 55 行至第 2 栏第 51 行, 实施例.

CN 1449996 A, 2003. 10. 22, 权利要求 1-2、说明书第 2 页第 2 段.

US 4214920 A, 1980. 07. 29, 权利要求 1-20、说明书第 3 栏第 40 行至第 5 栏第 52 行, 实施例 1, 表 1.

刘光启等. 化学化工物性手册 — 无机卷

1. 化学工业出版社, 2002, 216.

王宁. 稻壳的综合利用. 农业环境保护. 1993, 144.

徐志勇. 稻壳化工利用的近况与前景. 贵州化工 1. 1994, (1), 29-31.

审查员 许辉

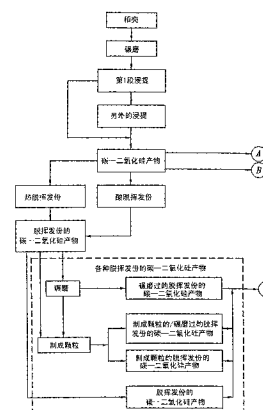
权利要求书3页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

制备含硅产物的组合物和方法

(57) 摘要

揭示了通过用硫酸浸提从稻壳或稻草之类的含二氧化硅的植物性物质中除去非二氧化硅矿物质和金属, 同时调节制得的产物中固定碳和二氧化硅的摩尔比来制备碳-二氧化硅产物的方法。所述碳和二氧化硅在微米或亚微米尺度上紧密混合, 其特征是具有高纯度和高活性、粒度小、孔隙率高, 而且包含可作为由碳-二氧化硅产物制备含硅产物的能源的挥发性碳。还揭示了由本发明的碳-二氧化硅产物制备的高纯度含硅产物。



1. 一种从具有至少 3 重量%二氧化硅的天然存在的植物性物质、处理过的植物性物质或它们的混合物制备的酸浸提的碳-二氧化硅产物,所述天然存在的植物性物质、处理过的植物性物质或其混合物已经粉碎成粒度为 10 微米至超过 1 毫米,然后以 1-35 重量%的固体浓度与硫酸浓度为 0.01-30 重量%的硫酸水溶液混合,所述硫酸水溶液于 25-250℃浸提所述植物性物质 6 秒到 48 小时的时间,选择性控制所述固体浓度、硫酸浓度、温度、停留时间和混合程度以制备固定碳-二氧化硅摩尔比在 1 : 1-5 : 1 所需范围内的碳-二氧化硅产物,所述碳-二氧化硅产物是易脆的,可容易制成细小粉末、很细粉末和超细粉末的形式,所述粉末颗粒包括在微米尺度上混合的固定碳和二氧化硅,所述二氧化硅为无定形形式,且不外加粘合剂,所述产物的内部空隙体积为 30-90%且矿物质杂质小于 1000ppm,所述矿物质杂质不包括二氧化硅,且选自钠、钾、镁、钙、锰、铁、硼、铝和磷中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述植物性物质选自稻壳、稻草和它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述植物性物质是稻壳。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述颗粒粉末是脱挥发分的。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述颗粒粉末是制成颗粒的。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 500 重量 ppm 的矿物质杂质。

7. 如权利要求 6 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 200 重量 ppm 的矿物质杂质。

8. 如权利要求 7 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 100 重量 ppm 的矿物质杂质。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的磷。

10. 如权利要求 9 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 4 重量 ppm 的磷。

11. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的钠。

12. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的钾。

13. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的镁。

14. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 20 重量 ppm 的钙。

15. 如权利要求 14 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的钙。

16. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的锰。

17. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 30 重量 ppm 的铁。

18. 如权利要求 17 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 20 重量 ppm 的铁。

19. 如权利要求 18 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 10 重量 ppm 的铁。

20. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 5 重量 ppm 的硼。

21. 如权利要求 20 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物包含少于 2 重量 ppm 的硼。

22. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物的内部空隙体积为 30-80%。

23. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,该产物的内部空隙体积为大于 50 到 90%。

24. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述浸提持续 15-120 分钟的时间。

25. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述已经研磨的植物性物质的粒径为 10 微米到 1 毫米。

26. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述颗粒粉末通过化学脱挥发分、热脱挥发分或它们的组合进行脱挥发分。

27. 如权利要求 1-8 中任一项所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述产物在碳热反应器中于 1250-2200℃的温度进一步反应,以制备含硅的产物。

28. 如权利要求 27 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述含硅的产物是在包含氩气的气氛中制备的。

29. 如权利要求 27 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述含硅的产物是在包含氮气的气氛中制备的。

30. 如权利要求 27 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述含硅的产物是在包含氮气和氢气的气氛中制备的。

31. 如权利要求 27 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述含硅的产物是在包含氮气和氨气的气氛中制备的。

32. 如权利要求 27 所述的碳-二氧化硅产物,其特征在于,所述含硅的产物是在包含氯气的气氛中制备的。

33. 硅,其由权利要求 1-28 中任一项所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具具有含惰性气体的气氛。

34. 碳化硅,其由权利要求 1-28 中任一项所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具具有含惰性气体的气氛。

35. 氮化硅,其由权利要求 1-28 中任一项所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述

碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具有含氮气或氮气+氢气或氮气+氨气的气氛。

36. 氮化硅,其由权利要求 29-31 中任一项所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具有含氮气或氮气+氢气或氮气+氨气的气氛。

37. 四氯化硅,其由权利要求 1-27 中任一项所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具有含氯气的气氛。

38. 四氯化硅,其由权利要求 32 所述的碳-二氧化硅产物制得,其中所述碳-二氧化硅产物在碳热反应器中,在 1250-2200℃的温度进一步反应之的,所述碳热反应器具有含氯气的气氛。

制备含硅产物的组合物和方法

[0001] 发明背景

1. 技术领域

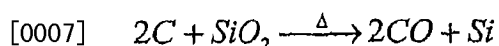
[0002] 本发明一般涉及各种含硅产物,以及用源自含有显著量二氧化硅的植物性物质或者处理过的植物性物质(最优选稻壳和稻草)所获得的原料制备这些产物的方法。本发明一个方面涉及通过浸提法制备的碳-二氧化硅产物,在此方法中用硫酸溶液处理原料。本发明另一方面涉及从通过浸提法制得的组合物中除去和回收挥发性碳的化学方法和热学方法,还涉及制得的脱挥发分的碳-二氧化硅产物。本发明另一个方面涉及通过碳热(carbothermal)法由脱挥发分的碳-二氧化硅产物制得的含硅产物。

[0003] 2. 相关领域描述

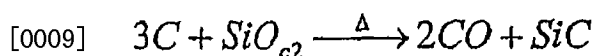
[0004] 高纯硅的独特性能使得半导体工业得以发展,而且对于快速增长的光电工业是很重要的。其他众所周知的含硅材料包括例如碳化硅和氮化硅,这些材料以某些形式用来制备高性能陶瓷和高性能复合材料。这些含硅材料和其它的含硅材料被用于各种用途,这些用途包括电子、国防、汽车、航空航天、工业耐磨部件、高级玻璃、以及化学产品和环境产品。

[0005] 光电工业正在快速发展,但是硅的成本是阻碍光电工业更快发展和使用光电板产生大量电能的制约因素之一。由于缺乏低成本的制备太阳级(solar grade)硅的方法,目前大多数太阳能电池由更纯的成本更高的半导体级硅制成。同样,对高性能陶瓷和复合材料的需求在不断增加,但是碳化硅和氮化硅之类的材料的高成本阻碍了这些工业的前景。

[0006] 基本上所有的含硅材料和产物的生产包括碳和二氧化硅(SiO_2)在很高温度的下的反应,该反应通常被称为碳热还原。碳“抽走”二氧化硅的氧原子,所得的一氧化碳以气体形式离开反应器,留下硅产物。如果所需的产物是硅本身,则如下所示,该反应中固定碳与二氧化硅的摩尔比应为 2 : 1 :



[0008] 如果所需产物是碳化硅(SiC),则如下式所示,该反应的摩尔比应约为 3 : 1 :



[0010] 可以使用相同的碳和硅之间的反应制备其它的硅基产物,例如硅铁(FeSi)和氮化硅(Si_3N_4)以及四氯化硅(SiCl_4)。例如,为制备氮化硅,每摩尔二氧化硅使用两摩尔碳,同时该反应在含氮气氛下进行。

[0011] 制备硅的标准工业法包括将焦炭之类的碳源与砂或石英之类的晶体二氧化硅以预定比例相混合,并使该混合物反应,以制备冶金级硅。由于煤和砂颗粒很大,而且不是很多孔的,因此其可用的接触表面积有限,因此使用常规原料的反应速率很慢,通常完成反应需要超过一天时间。因此,该碳热法的能量需求很高,制得的硅的纯度经常小于 99%。通过该方法制得的硅适用于铝业和某些化学工业,但是其纯度不足以用于半导体工业和光电工业之类的应用。以前需要非常昂贵而复杂的方法才能将冶金级硅提高到光电级和半导体级材料。

[0012] 类似地,使用缓慢而高能耗的阿切孙法制得的碳化硅成本很高,仅能用于冶金、耐

火材料和磨料工业,以及不需要高纯度、小粒度和 / 或须晶或纤维的其他用途。此前,高端的碳化硅粉末的制备需要采用更昂贵、更复杂的方法。

[0013] 氮化硅可以由各种方法制得,在工业中常使用四氯化硅之类的昂贵原料制得。尽管所得的粉末是合乎工业需要的,但是由于过于昂贵,无法用于全部的高端应用,仅能用于其中的一些应用。

[0014] 在过去的 20 年中,一些研究人员研究了将稻类植物用作工业产品的二氧化硅源。所有的植物性物质都包含显著量的碳,许多种植物包含二氧化硅。稻类植物因其二氧化硅含量高,也许是最独特的植物之一。大多数植物的矿物质含量约为例如 1-2%,而稻类植物的矿物质含量通常约为 11-23%。更重要的是,稻类植物的矿物含量中约 75-95% 是二氧化硅。稻草包含约 11% 的二氧化硅,稻壳一般包含约 15-23% 的二氧化硅。尽管稻谷是世界范围内生长的产量最高作物之一,但是迄今为止几乎没有占稻类植物很大一部分的稻壳和稻草的实际应用。

[0015] 稻壳是稻生长过程中形成于稻粒上的天然外壳。在精制稻米时,除去了这些稻壳,它们成为碾米工业的废物或低价值的副产物。稻草由茎、叶鞘、叶片和复总状花序收获之后的剩余部分组成。通常由稻类植物获得的稻草的量至少与所收获稻米的粗产量相等。由于这些材料的二氧化硅含量高,它们几乎没有用作动物饲料组分的价值。由于稻壳和稻草含有较高含量的钾,钾会在燃烧温度下与二氧化硅发生相互作用,产生炉渣和沉积物,并具有大量不燃性灰分,因此同样将其看作很差的燃料源。如果稻壳和稻草作为燃料进行燃烧,由于稻壳和稻草所产生的灰分含量都较高,因此需要特殊的处理设备。由于这些原因,稻壳通常沉积在填埋场,稻草通常在田野中烧掉。因此,稻壳和稻草几乎没有商业价值、或者完全没有商业价值,它们的处置历来是一个问题。

[0016] 然而,由于稻壳和稻草二氧化硅含量高且成本低,一直成为吸引人的二氧化硅源。稻壳中大部分的有机物质可通过燃烧除去。这些燃烧方法产生的灰分包含约高达 95% 的二氧化硅,但是仍然包含非二氧化硅的矿物质杂质。一些研究人员研究了从稻壳中除去非二氧化硅矿物质,以便由“纯化的”稻壳制得增值的产物。

[0017] L. P. Hunt、J. P. Dismukes、J. A. Amick 在“Rice Hulls as a Raw Material for Producing Silicon”, J. Electrochem. Soc, 131 (7), 1984 中研究了稻壳用来制备纯度足以制造太阳能电池,而且成本足够低,使得光生电能成本上足以与常规能源相竞争的硅的潜在应用。将原料稻壳研磨成 -20 至 +80 目,然后进行洗涤和干燥,分别使用 1 : 3 和 1 : 10 的 HCl : 去离子水,在沸腾条件下对两份干燥稻壳样品浸提 15 分钟。发现用 1 : 10 的酸溶液浸提与用 1 : 3 的酸溶液浸提同样有效。但是使用较弱的酸溶液在 50℃ 浸提样品 5 小时无法将杂质浓度减小到在沸腾条件下所能达到的水平。在 1 : 10 HCl 的沸腾酸溶液中对三种来自不同来源的稻壳样品进行 15 分钟的酸浸提。钙、钾、镁和锰的浓度减小到原来的 40-100 分之一 (去除率为 97.5-99%)。硫含量减小到八分之一 (去除率 87.5%) ; 钠和磷的浓度减小到约三分之一 (去除率 67%) ; 硼、铝和铁的含量未减少。研究人员报道了原料稻壳的非二氧化硅矿物质杂质总浓度约比浸提后的稻壳的该杂质总浓度高 30 倍 (总共 96.7%) , 计划将使人感兴趣的酸浸提过且焦化后的产物作为制备太阳级硅的原料。然而,提到由于磷 / 硼比大于 10, 最后制造太阳能电池可能需要不同的方法来显著减小磷的浓度,据报道磷浓度为 40ppm (平均值)。

[0018] Tanaka 在美国专利第 4,504,453 号 (1985) 中揭示了孔隙率促进碳化硅须晶的制备的影响,以及孔隙率对除去矿物质杂质的重要性。

[0019] M Patel、A.Karera 和 P.Prasanna 在 "Effect of thermal and chemical treatment on carbon and silica contents in rice husk," J.Mater Sci,22(7),1987 中报道了在 100℃ 下使用实验级盐酸 (4-12N)、硫酸 (2N) 或硝酸 (8N) 对从印度的 Bhopal 附近得到的稻壳样品处理 2-6 小时。作者得出如下结论:用 HCl 对稻壳进行处理,然后在低于 700℃ 的温度下进行碳化,以免由无定形形式转化为晶体形式,可以制得纯度 99% 的 SiO_2 (10,000ppm 的非二氧化硅矿物质,对于高纯度应用来说这是高杂质含量),而且由于余下的 1% 可能是不溶于酸的金属氧化物,所以该纯度不能增加到 99% 以上。它们还报道了很难在硫酸或硝酸中进行回流反应,因此仅进行了有限的试验。这些作者还报道了他们能够通过部分焦化,得到 2 : 1 的碳 : 二氧化硅比。然而,该质量比所对应的摩尔比为 10 : 1,而所需的摩尔比为 3 : 1 至 2 : 1。

[0020] A.Chakraverty、P.Mishra 和 H.D.Banerjee 在 "Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica", J.Mater Sci,23(1),1988 中揭示了将清洁并干燥后的稻壳研磨至粒度约为 40 目,在 50℃ 下,在盐酸 (1N、3N、5N 和 11.3N)、硫酸 (1N、4.5N、9N 和 18N) 和硝酸 (4.5N、9N 和 18N) 中浸提 2 小时,用蒸馏水洗涤并干燥。然后酸浸提的稻壳在 500-700℃ 下燃烧。在酸浓度类似的情况下,用硫酸处理减小氧化钠、氧化钾、氧化钙、氧化铁、氧化镁、氧化锰、氧化锌和氧化铜的效果不如盐酸或硝酸。用盐酸处理后的样品的金属杂质总含量 (以氧化物形式表示) 为 300-747ppm,用硝酸处理过的样品为 496-688ppm,用硫酸处理过的样品为 3534-4483ppm。即使在最佳的操作下,使用 11.3N 的 HCl 也未能使鉴别的非二氧化硅杂质含量减少 99%。该文献未显示处理前后的有关磷含量的数据。

[0021] R.Conradt、P.Pimkhaokham 和 U, Leela-Adisorn 在 "Nano-structured silica from rice husk", J.of Non-Crystalline Solids,145(1992)75-79 中报道了使用 2.4 摩尔盐酸或 3.6 摩尔硫酸,在回流沸腾的条件下,以 100 克稻壳 / 升的用量对清洗后的泰国稻壳进行 3 小时的酸浸提。浸提后的稻壳随后在 600℃ 进行焚烧,然后进行表征。这些研究者得到如下结论:省去酸预处理会使得焚烧后的产物的表面积显著减小。据报道,由稻壳制备的二氧化硅的比表面积为 180-250 平方米 / 克。在用 HCl 预处理的稻壳制得的灰分中所达到的最佳非二氧化硅矿物质含量为 6500ppm。在用硫酸预处理的稻壳制得的灰分中所达到的最佳非二氧化硅矿物质含量为 10000ppm。

[0022] LA.Rahman 在 "Preparation of Si_3N_4 by Carbothermal Reduction of Digested Rice Husk," Ceramics Int' l(1994) 中研究了通过使用硝酸浸煮 (digestion) 稻壳来制备碳和二氧化硅。约 30 克预先清洗过的稻壳在 60℃ 下,在 300 毫升硝酸中浸煮。在浸煮过程中 (持续搅拌达 7 小时),小心控制温度。然后对浸煮过的稻壳进行过滤,并用蒸馏水洗涤至中性。据报道浸煮后的稻壳中非二氧化硅矿物质的总含量 (以氧化物形式表示) 为 2,500ppm。然后在 800℃、氩气流的条件下将浸煮后的稻壳热解至恒重。通过在空气中、700℃ 下对热解的浸煮过的稻壳加热 1 小时来测定其中的碳含量。据 Rahman 报道,在 12M 的硝酸中浸煮 3 小时以上之后,所得的浸煮产物是化学计量比的 $2\text{C}/\text{SiO}_2$,更高的浓度无法得到该所需的比例。较低的浓度需要较长的时间来获得合适的碳 - 二氧化硅混合物。

认为加热之后的重量损失是热解的浸煮后稻壳中的碳含量,认为残余物是纯二氧化硅。然后通过加热,在控制的氮气气氛下,逐渐升温至 1430℃,从而使热解后的粉末氮化,然后在马弗炉中,在约 700℃对产物烧制 30 分钟,以除去过量的碳。发现有助于反应完全进行的最重要因素是混合的均匀性,据称由于稻壳中二氧化硅和碳天然混合,因此使用稻壳是有利的。

[0023] C.Real, M.Alcala 和 J.Criado 在 "Preparation of Silica from Rice Husks," J. Am. Ceram. Soc, 79(8)1996 中研究了由稻壳制备具有高比表面的纯硅胶的步骤,并报道可通过在 600℃、惰性气氛下燃烧稻壳,然后在相同温度、氧气气氛下使残余的碳燃烧,制得纯度大于 99% 的二氧化硅,前提是稻壳用作原料,或者制得的最终产物二氧化硅预先在沸腾的 10% 的盐酸溶液中浸提 2 小时。然而,具有高比表面和纳米颗粒均匀分布的硅胶的制备需要预先用稀盐酸对稻壳进行浸提,或者用沸水洗涤,以除去 K^+ 阳离子。

[0024] R.V.Krishnarao 和 J.Subrahmanyam 在 "Formation of SiC from Rice HuskSilica-Carbon Black Mixture:Effect ofRapid Heating", Ceramics Int' l, 22(1996)489-492 中证明了孔隙率对碳化硅须晶的制备很重要。

[0025] N.Yalcin 和 V.Sevinc 在 "Studies on Silica obtained from rice husk", CeramicsInt' l 27(2001)219-224 中报道了使用 3% (体积 / 体积) 的 HCl 或 10% (体积 / 体积) 的硫酸在回流沸腾的条件下,以 50 克稻壳 / 升的比例对清洗并干燥的稻壳浸提 2 小时,或者在室温下,使用 3% (体积 / 体积) 的 NaOH 溶液,以 50 克稻壳 / 升的比例浸提 24 小时。浸提之后,用蒸馏水充分清洗稻壳,在 110℃ 的空气烘箱中干燥,然后通过四种不同的方法在马弗炉中,在 600℃ 烧制。研究者发现稻壳灰中二氧化硅的含量与焚烧之前用来浸提稻壳的化合物的种类有很大的关系。据报道,对使用 10% (体积 / 体积) 的硫酸在沸点预先浸提 2 小时的稻壳的灰分样品, SiO_2 含量 (重量%) 为 99.60 ± 0.05 (4000ppm), 对于使用 3% 的 HCl (体积 / 体积) 在沸点进行预先浸提和后浸提的稻壳的灰分样品, SiO_2 含量为 99.66 ± 0.02 (3400ppm)。在焚烧之前用硫酸浸提的样品的 BET 比表面积为 282 米²/克。

[0026] 除了 Hunt 等和 Rahman 等以外,以上参考文献均未提到稻壳中的碳可用作碳源,与稻壳中的二氧化硅反应形成所需产物。而是,稻壳被烧成灰,从而除去所有的碳,然后用酸处理灰分,以从所得的二氧化硅中除去矿物质。然而,由于在加热稻壳之前除去 K^+ ,使得二氧化硅可以在加热时保持较高的比表面积和较小的粒度,Real 等在 1996 年证明了宜首先进行酸浸提,然后再通过燃烧将稻壳制成二氧化硅。不论那种情况,所得的二氧化硅与碳或来自其他来源的还原剂相结合,以制得所需的含硅产物。

[0027] 稻壳同时包含固定碳和挥发性碳。固定碳直至高到足以与二氧化硅反应生成产物的温度,都保持为固态,而挥发性碳在较低温度下挥发,使其无法与二氧化硅反应。未处理的稻壳中固定碳和二氧化硅的摩尔比约为 4 : 1。因此对于所需的产物,必须将该摩尔比调节到合适的比例 (例如,对于 SiC 约为 3 : 1,对于 Si 约为 2 : 1)。很重要的是应当注意这是摩尔比,而不是现有技术中有时采用的质量百分比。即使低至 1 : 1 的质量百分比也相当于约 5 : 1 的摩尔比,该摩尔比大大超过大多数碳热反应所需的比例。Hunt 等提及在使用 HCl 将矿物质含量预先减小至适中的含量之后,采用热解,然后用 CO_2 进行可控燃烧,以除去一些固定碳,所述适中的含量包含无法接受的磷含量,而且不减少铁。Rahman 等使用

强氧化剂浓硝酸分解稻壳中的有机物质,以除去碳。然而,由该处理过的稻壳制得的灰分中的矿物质纯度仍为 2500ppm,铁含量为 200ppm。他未提及有关磷含量的数据。如 Rahman 等所述,酸处理之后碳的高活性、酸处理之后二氧化硅高比面积的保留、以及酸处理的稻壳中二氧化硅和碳的紧密结合应当提高二氧化硅和碳在高温下的反应速率。

[0028] 为了制备能够以成本效益达到太阳能和高性能材料所要求的性质的材料,关键是开发能够由具有高二氧化硅含量的植物性物质达到调节的紧密结合的固定碳和二氧化硅的摩尔比的方法,该方法还能够获得很低的非二氧化硅矿物质含量、特别是磷和铁的含量。然后这些材料可用于较廉价的碳热法,以远低于现有工艺的成本制备高端的硅、碳化硅、氮化硅、四氯化硅和其他硅基产物。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明包括可以用来制备硅、碳化硅、氮化硅、四氯化硅和其他高纯度含硅产物之类的高性能、高纯度最终产物的新颖的方法和中间产物,用所述新方法和中间产物制备的过程能量要求较低、生产量较高、成本仅为使用常规方法的几分之一。使用硫酸溶液,在可控温度下,以单段法或多段法对同时包含足量碳和二氧化硅的天然存在的植物性物质、处理过的植物性物质或它们的混合物浸提适当的时间。由该浸提法制得的固体碳-二氧化硅产物中固定碳与二氧化硅的摩尔比至少约为 1 : 1,矿物质含量很低,而且具有高孔隙率和高活性。在本发明概述、优选实施方式详述和权利要求书中,术语“矿物质”和“多种矿物质”不包括二氧化硅,表示以下的一种或多种:钠 (Na)、钾 (K)、镁 (MG)、钙 (Ca)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、铝 (Al)、硼 (B) 和磷 (P),这些组分可以是单独存在或互相混合而存在,或者与其它的金属或原子,例如氧化合而存在。固定碳和二氧化硅在微米、甚至亚微米尺度上紧密混合,二氧化硅为无定形形式,具有大的比表面积。本发明的碳-二氧化硅产物为易脆的,可通过研磨或其他合适的方法很容易制成细小粉末的形式。

[0031] 所述浸提法的碳-二氧化硅产物包含挥发性碳,这种挥发性碳可通过用酸进一步处理或者加热至高达约 1000°C 而除去并回收。本发明脱挥发分的碳-二氧化硅产物具有上述碳-二氧化硅产物的所有优点,而且挥发性碳的含量很低。脱挥发分的碳-二氧化硅产物可以很容易地研磨成细小粉末。可不外加粘合剂用脱挥发分的或未脱挥发分的碳-二氧化硅产物制成颗粒。

[0032] 本发明的碳-二氧化硅产物无论是否脱挥发分,研磨或制成颗粒,都可在碳热反应器中,在控制的环境下进一步反应,以制备包括但不限于硅、碳化硅、氮化硅和四氯化硅的所需含硅产物。许多根据本发明改进的碳热法制得的产物本身因纯度较高、使用性能提高,因此被认为是新颖的产物。酸处理后的碳的高活性、酸处理之后二氧化硅高比面积的保留、以及本发明碳-二氧化硅产物中二氧化硅和碳的紧密结合,都加快了在高温下二氧化硅和碳的反应速率。在碳热法过程中,任何剩余的挥发性碳也可被除去并回收。

[0033] 由于本发明碳-二氧化硅产物和脱挥发分的碳-二氧化硅产物的各颗粒都包含在微米、亚微米甚至纳米尺度上一起混合的极小的碳和二氧化硅片,所以二氧化硅和碳之间的接触点非常大。而且由于碳和二氧化硅是无定形的,具有很大的表面积,所以在制备含硅产物时,该物质反应很快。例如,制备碳化硅的反应时间很容易达到约 75 分钟,而使用常规的煤、或焦炭、和砂作为原料时,通常需要一天或更久。这又意味着制备相同量的产物只需要少于 1/20 的能量。由于能耗是常规碳热法的主要操作成本,所以使用本文所述的方法

和材料将会显著地节省操作成本。这还意味着特定的反应器一天之内可制得的碳化硅产物约为用常规碳热法可制得的 20 倍。

[0034] 根据本发明一实施方式,揭示了一种方法,该方法使用硫酸对至少约含 3 重量%二氧化硅的天然存在的植物性物质、处理过的植物性物质和天然存在的植物性物质与处理过的植物性物质的混合物进行浸提,以制备优选的高纯度碳-二氧化硅产物。优选使用稻壳作为所述植物性物质。

[0035] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种制备碳-二氧化硅产物的方法,该方法包括以下步骤:将至少包含 3 重量%二氧化硅的植物性物质粉碎成粒度约为 10 微米至超过 1 毫米,在约 10-250℃下,使约 1-35 重量%的粉碎的植物性物质与酸浓度约为 0.01-30 重量%的硫酸溶液接触、优选混合约 6 秒至 48 小时。在此浸提过程中,将矿物质从植物性物质中浸提出来,对于一些产物的应用,优选将固定碳与二氧化硅的摩尔比调节到至少约 1 : 1 一直至约 5 : 1,或更高。

[0036] 根据本发明另一实施方式,揭示了包括两段或更多段浸提的浸提法。在实施了上述浸提法之后,对清洗过或未清洗过的物质再重复浸提一次或更多次,以进一步减少剩余矿物质含量,以及进一步调节固定碳与二氧化硅之比。通过采用本文所述的多段浸提法,固定碳与二氧化硅的摩尔比可低至 1 : 1 或更低。

[0037] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种浸提法,该浸提法可用于单段或多段处理,以改进从包含约大于 1 重量%、优选大于 3-5 重量%或更高含量的显著量二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质中除去矿物质。

[0038] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种浸提法,该方法可用来减少包含约大于 3 重量%的二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质中挥发性碳的量。

[0039] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种浸提法,该方法可用来减少包含约大于 3 重量%的二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质中固定碳的量。

[0040] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种浸提法,该方法可用来将包含约大于 3 重量%的二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质中的挥发性碳转化为固定碳。

[0041] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种浸提法,该方法可用来提高包含约大于 3 重量%的二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质中所含碳和二氧化硅的孔隙率。

[0042] 根据本发明另一实施方式,揭示了高纯度碳-二氧化硅产物,该产物包含具有所需摩尔比的固定碳和二氧化硅,矿物质含量远低于 0.1 重量%。该高纯度碳-二氧化硅产物的孔隙率和活性显著提高,是用来制备下文所述其他含硅产物的优选材料。

[0043] 根据本发明另一实施方式,揭示了碳-二氧化硅产物,该产物中固定碳与二氧化硅的摩尔比从约小于 2 : 1 至约大于 5 : 1,矿物质总含量约小于 200ppm,最优选约小于 100ppm,硼含量小于 1ppm,磷含量小于 4ppm。

[0044] 根据本发明另一实施方式,揭示了碳-二氧化硅产物,在此产物中,碳和二氧化硅在微米、亚微米或纳米尺度上紧密混合。这些碳-二氧化硅产物可制成细粉末形式,或者在不需外加粘合剂的情况下制成颗粒,优选用于随后的含硅产物的制备,所述含硅产物包括但不限于碳化硅、氮化硅、硅和四氯化硅。

[0045] 根据本发明另一实施方式,揭示了碳-二氧化硅产物,该产物中可通过的(accessible)内部空隙体积约为 30-90%,最优选约大于 50%。

[0046] 根据本发明另一实施方式,揭示了碳-二氧化硅产物,该产物为易脆的,可以以最小的能耗很容易将粒度减小到细小(500-50 微米)、很细(50-5 微米)和超细(5 微米-亚微米)的范围。所得颗粒的平均粒度和粒度分布,由本文所述的工艺参数,根据最终含硅产物所需的特性进行控制。

[0047] 根据本发明另一实施方式,揭示了热脱挥发分和化学脱挥发分的方法,该方法可制得具有显著提高的孔隙率和活性的高纯度、脱挥发分的碳-二氧化硅产物,这些产物本身就是本发明的实施方式。通过本发明方法制备的脱挥发分和未脱挥发分的产物都是用来制备其他含硅产物的优选材料,所述其他含硅产物包括但不限于碳化硅、氮化硅、硅和四氯化硅。

[0048] 根据本发明另一实施方式,揭示了一种碳热法,该方法通常包括在碳热反应器中,将本文所述的碳-二氧化硅产物和/或脱挥发分的碳-二氧化硅产物加热至很高的温度,以引发二氧化硅还原成含硅产物的反应。所述碳热反应器宜将本文所述的碳-二氧化硅产物加热至约 1250-2200℃(取决于所需的含硅产物)。对于硅或碳化硅,使用惰性气氛。对于其他产物,在碳热反应器中使用不同的气氛。所述碳热法和通过该方法制得的高纯度含硅产物都是优于常规方法和产物的发明。

[0049] 通过使用本文所述的发明所获得的优点可包括但不限于:由于缩短处理时间和降低温度而节能,通过回收挥发的碳而提供能量,更高的处理生产量,更高的含硅产物产量,更高的杂质去除率,以及更高性能的含硅产物。

[0050] 附图简述

[0051] 参照图 1A 和 1B 进一步描述并阐明本发明,这些附图共同包括显示用来由稻壳之类的优选原料制备本文所述产物的优选方法的各种步骤的简化工艺流程图。

[0052] 优选实施方式详述

[0053] 由于稻壳和稻草具有独特的高二氧化硅浓度,所述稻壳和稻草特别适用于本发明,以下描述将主要集中于使用稻壳。但是我们认为也可类似地使用其它包含至少约 1 重量%、优选至少约 3-5 重量%二氧化硅的天然存在的或处理过的植物性物质。稻壳同时包含固定碳和挥发性碳,挥发性碳主要以纤维素的形式存在。未处理过的稻壳中固定碳与二氧化硅的摩尔比通常约为 4:1,挥发性碳与固定碳的重量比约为 5.24,矿物质含量约为 1-3 重量%(10,000-30,000ppm)。

[0054] 参照图 1A 和 1B 进一步描述和阐明本发明的方法。稻壳宜进行碾磨和筛分,以调节平均粒度,并将稻壳打开,使其能够很容易地与本文所述的硫酸水溶液混合。优选将稻壳碾磨至粒度约为 10 微米至 1 毫米。平均粒度约 150 微米可得到良好的结果。如果稻壳含有泥土或其它碎屑,优选对其进行清洗和干燥,然后再进行碾磨。直接由碾米机得到的稻壳通常比较干净,不需要在碾磨之前进行清洗和干燥。

[0055] 碾磨之后,优选使用硫酸水溶液浸提稻壳。我们认为硫酸可以特别有效地除去磷之类的矿物质,调节浸提后的稻壳中固定碳与二氧化硅之比,减少挥发性碳的含量,增大浸提后的稻壳的孔隙率。合适的硫酸水溶液中的酸浓度可约为 0.01 重量%至大于 30 重量%。约为 0.3-1 重量%的酸浓度适合用来调节固定碳与二氧化硅的摩尔比,以及用来将除了铁以外的矿物质的含量降到很低的水平。约为 1-5 重量%的酸浓度适用于完成在低浓度范围下的处理,还可将铁含量降至最低。约为 5-20 重量%的酸浓度可用来除去挥发性碳,这可

能是通过对纤维素的增溶作用造成的。浓度约大于 30 重量%的硫酸溶液价格更贵,腐蚀性更高,且浓度高时,会生成不希望有的副产物。相反地,将硫酸浸提溶液稀释至接近所述范围下限的浓度,会降低酸的效用,延长达到所需产物特性所需的时间。

[0056] 以所得混合物的重量计,可令人满意地用于本发明浸提法的固体浓度可为小于 1 重量%至大于 35 重量%,该浓度优选约为 1-30 重量%。在一段浸提的情况下固体浓度约为 1-10 重量%可提供最佳的除磷。然而,如果极低的磷含量并不关键性的,则约 10-30 重量%的更高的固体含量可以减少水和酸的消耗,而且在对碳-二氧化硅产物进行干燥时耗能最少。

[0057] 所述浸提过程可以根据需要使用各种反应器和反应器结构,以间歇或连续的方式,以单段或多段进行。低于沸点的温度(94-100℃)适合用来除去除磷和铁以外的非二氧化硅矿物质,将其降至低含量,还适于用来将固定碳与二氧化硅的摩尔比调节到小于 3 : 1。沸腾下的温度(94-100℃)有助于搅动稻壳和含水硫酸的混合物。需要温度约为 100-140℃将磷和铁的含量减至最低,并达到最低的固定碳与二氧化硅的摩尔比。高于 140℃、特别是高于 160℃的温度可以有效地除去挥发性碳,并在较长的反应时间里增加固定碳,使得可以获得很高的固定碳与二氧化硅的摩尔比。在浸提过程中优选对固体和液体进行持续混合,使得所有固体颗粒与酸溶液接触,也使得热量散布到整个混合物中。

[0058] 根据酸强度、固体浓度、混合、温度和所需的产物特性,浸提时间可以在低至约 6 秒到约 48 小时或更久的时间范围内变化。然后,优选将余下的固体从酸溶液中分离,并用水清洗。使用该方法将测得的碾磨后稻壳的空隙体积由低数值提高到至少约 30 至约 90%,通常优选约大于 50%。与此同时,本文所述的浸提法除去了含二氧化硅植物性物质中最初可能存在的大部分矿物质。

[0059] 使用本发明的浸提方法时,可以根据需要通过控制硫酸浓度、固体浓度、温度、停留时间和混合程度来调节固定碳与二氧化硅之比,以制备具有高纯度、高孔隙率、高活性、细粒度、而且紧密混合的碳和二氧化硅的摩尔比约为 1 : 1 或更小至约 5 : 1 或更高的碳-二氧化硅产物。所述方法一个特别的优点是可以选择性地制得固定碳-二氧化硅摩尔比,例如:1 : 1, 1.5 : 1, 2 : 1, 2.5 : 1, 3 : 1, 3.5 : 1, 4 : 1, 4.5 : 1, 5 : 1 或用来制备各种含硅产物的任意优选的化学计量比的产物。

[0060] 本发明的浸提法可通过实验室规模的设备进行演示,在此设备中,在等于或低于沸点温度下的反应,在使用温控加热套的三升 Pyrex 树脂反应釜中进行。在反应釜的顶部连接水冷冷凝器,以确保反应过程中酸浓度或固体浓度不会变化。高于水沸点的反应可以在 2 升的锆容器中进行。在这两种情况下,使用热电偶测量反应器的温度,使用 Teflon 器件搅拌反应器中的物料。该反应器和其它组分优选通过用 50% 的 HCl 处理,然后用软化水洗涤进行清洗,以除去任何痕量的金属杂质。

[0061] 对于在沸点或低于沸点的温度下进行的浸提过程,树脂反应釜内装有硫酸水溶液,并加热至所需温度。一旦反应釜达到所需温度,便将碾磨后的稻壳加入反应釜内,以得到所需的固体浓度。碾磨后的稻壳立刻在反应釜内形成均匀混合物,对该混合物定期取样。过滤所有的样品,过滤后的固体用软化水清洗几次。清洗后的固体样品进行干燥,并和滤液一起保存,用于分析。

[0062] 对于高于沸点的实验室反应,优选将硫酸水溶液和碾磨后的稻壳加入锆容器中。

密闭该容器,并用燃气加热器加热至所需反应温度。一旦达到反应温度,在反应时间内保持该温度,并对反应混合物定期取样。在反应时间结束时,通过喷水将该容器快速冷却至低于沸点的温度。立刻过滤样品并用软化水清洗几次。对清洗过的固体样品进行干燥,并与滤液一起保存,用于分析。本领域普通技术人员在阅读本说明书后将会理解,可以用各种常规市售工业设备对上述实验室规模的试验设备按比例放大,但是可以根据需要进行改变,以经济地获得这些结果。可以改变将溶液和物质加入反应器的次序以及其它步骤(例如加热反应器)的次序,以适应反应器的操作规模和种类。

[0063] 可以使用各种强度的硫酸溶液、在各种固体浓度、反应时间和温度下,获得所述浸提步骤的益处。希望浸提过程中的混合速率使得固体和液体良好混合,使得酸和热量能分散到整个混合物中。尽管仅使用水可以得到一些有益的浸提效果,但是使用硫酸能更有效地显著减小矿物质含量,调节固定碳与二氧化硅的摩尔比,减小挥发性碳的含量,提高稻壳的孔隙率,同时保持稻壳所需的天然特征,这些特征包括碳和二氧化硅之间的紧密接触,二氧化硅和碳的无定形性,以及二氧化硅和碳的很高的表面积。

[0064] 测试结果显示,进行浸提步骤的温度对该过程具有显著的影响。当在低于沸点的温度下使用硫酸浸提时,可以将钠、钾、钙、镁和锰有效地从稻壳中浸提出来,将各矿物质的含量降至等于或小于 10ppm。尽管在低于沸点的温度下,磷含量显著减小,但是要將磷含量降至小于 4ppm 之类的很低水平,需要在高于沸点的温度下,通常为 120-140℃ 下进行浸提。在低于沸点的温度下,铁含量显著降低,但是要使铁含量达到 10-20ppm,需要在高于沸点的温度下,通常约为 120-160℃ 下进行浸提。由于稻壳中硼的天然含量很低,所得的硼浓度小于 1ppm。所得的低磷含量和低硼含量使得该方法和独特的碳-二氧化硅产物对用于太阳能电池生产的光电级硅的生产以及其它工业应用具有很大的吸引力。

[0065] 试验结果显示,温度还对固定碳的除去具有显著影响,因此对固定碳与二氧化硅的摩尔比具有显著影响。使用硫酸在低至 25℃ 的温度下进行处理时,一定量的固定碳被溶解,但是要除去足量的固定碳以达到较低的固定碳与二氧化硅之比,需要在沸点附近或高于沸点的温度下,优选 120℃ 左右进行浸提。温度和时间还对挥发性碳的除去具有显著影响。在温度高于 160℃ 和较短反应时间下,大部分挥发性碳被溶解。另一方面,在温度高于 160℃ 和较长的反应时间下,溶解的挥发性碳转化为固定碳,该固定碳结合入固体中,增大了固定碳与二氧化硅的摩尔比。尽管稻壳二氧化硅溶解的速率和程度的百分数随着温度升高显著增大,但是在任意温度下,从稻壳中除去的二氧化硅的总百分率都很小。

[0066] 试验结果显示,在浸提步骤中,混合物中固体的总量也会对所得固定碳与二氧化硅的摩尔比有影响。对于特定的温度、酸浓度和时间,对于单段浸提来说,接近 30% 的固体浓度所得的固定碳与二氧化硅之比高于较低固体浓度的情况。较高的固体浓度还会在通过单段浸提操作制得的固体中得到较高的磷含量。但是较高的固体浓度看来不会影响其它矿物质的浓度或对固体中的二氧化硅含量造成显著影响。

[0067] 实验结果显示,实际浸提时间的差异不会对用硫酸溶液从稻壳中除去任何矿物质的程度造成显著影响。在一分钟或更短的很短时间内或者在更长时间内收集到的样品间矿物质含量的差异无法分辨。但是时间和温度确实会影响固定碳的去除。例如,在 94℃,1% 硫酸和 10% 固体的条件下,除去最大量的固定碳需要约 300 分钟。相比之下,在 120℃ 下,达到固定碳最大去除所需的时间缩短到 120 分钟。时间对于除去挥发性碳和挥发性碳转化

为固定碳也是很重要的。例如在 200℃, 1% 的酸, 固体含量 10% 的条件下, 大量挥发性碳释放出来, 几乎立刻提供了 1.82 的挥发性碳与固定碳之比, 而对于稻壳, 该比例为 5.24。随着时间的推移, 溶解的挥发性碳转化为与固体物质相结合的固定碳。结果是挥发性碳与固定碳之比持续降低, 比值达到约 1.12。与此同时, 固定碳与二氧化硅的摩尔比增加到 5 : 1。相比之下, 稻壳中二氧化硅的溶解速率较慢。例如, 在 94℃, 1% 的酸, 固体浓度 10% 的情况下, 二氧化硅固体与溶解的二氧化硅达到平衡需要 1400 分钟以上。

[0068] 试验结果显示硫酸优先减少非二氧化硅矿物质的含量。除了铁以外, 需要最少量的硫酸来去除非二氧化硅矿物质。例如, 对于一组特定的条件, 在酸浓度低至 0.3% 的条件下, 最有可能完成除去除铁以外的非二氧化硅矿物质, 许多矿物质在酸浓度低至 0.06% 的情况下便可有效除去。为了最大限度地除去铁, 需要更高的酸浓度。例如, 在 94℃、固体含量 10% 的条件下, 当酸浓度约为 2.5% 时, 可以最大程度地除去铁。

[0069] 酸浓度影响碳的溶解速率。例如, 在 94℃、固体含量 10%, 100 分钟, 1% 的酸的条件下, 溶解在酸溶液中的碳的浓度为 5-6 克 / 升。在酸浓度 2.5% 的相同条件下, 溶解的碳的浓度为 8-9 克 / 升。然而, 在这两种酸浓度下, 碳溶解的程度基本相同, 即约为 12.5 克 / 升。酸浓度对固定碳与二氧化硅的最终摩尔比的影响较小。但是更高的酸浓度确实会影响挥发性碳的溶解, 这一点从高酸浓度对固定碳与挥发性碳的重量比的影响显示出来。例如当酸浓度为 0.06-10% 时, 该比例为 0.16 : 1 至 0.2 : 1, 而当酸浓度为 20% 时, 该比例为 0.3, 这说明较高的酸浓度下略微促进了挥发性碳的去除。硫酸的浓度还会影响二氧化硅的溶解速率, 而不影响二氧化硅的溶解程度。例如, 在 94℃, 固体含量 10%, 酸浓度 0.30% 时, 在 180 分钟时的酸溶液中二氧化硅浓度为 0.12 克 / 升。当酸浓度为 1% 时, 180 分钟时的酸溶液中二氧化硅的浓度为 0.28 克 / 升。与酸的浓度无关, 94℃ 下稻壳二氧化硅的最终浓度可认为约 0.450 克 / 升。

[0070] 试验数据显示, 在正确的酸浓度、温度、时间和固体浓度条件下, 硫酸水溶液可以溶解稻壳中很显著量的矿物质, 可以除去显著部分的固定碳和挥发性碳, 可以提供将溶解的挥发性碳转化为固定碳, 可以增大稻壳的孔隙率。由于二氧化硅不是很易溶于硫酸水溶液, 因此该方法可以减小或增大组合物中固定碳与二氧化硅的摩尔比, 除去矿物质, 除去挥发性碳和增大材料的孔隙率。基于本说明书, 本领域普通技术人员不需进行过多试验便可调节这些反应参数, 以提供所需的固定碳与二氧化硅的摩尔比, 所需的矿物质纯度, 所需的挥发性碳含量和所需的孔隙率。例如, 可以在反应温度约 94-140℃、硫酸浓度约 1-5%、固体浓度约 10%、反应时间约 2 小时的条件下, 得到约 2 : 1 的固定碳与二氧化硅的摩尔比, 以及很低的矿物质含量 (总量小于 100ppm, 磷含量小于 4pprn, 硼含量等于或小于 1ppm)。可以在反应温度约 150℃、硫酸浓度约 1-5%、固体浓度约 10%、反应时间约 4 小时的条件下, 得到约 3 : 1 的固定碳与二氧化硅的摩尔比, 以及很低的矿物质含量。另外, 浸提条件保持着二氧化硅和固定碳之间紧密的关系, 碳和二氧化硅的无定形性, 二氧化硅和碳的高表面积, 而且使可测得的空隙体积总体增大。如果需要固定碳与二氧化硅的摩尔比为 3 : 1, 但是磷和铁的含量并不是关键性的, 则可采用低于 94℃ 的温度以及上述的酸浓度和固体浓度以达到所需的比例。

[0071] 通过所述浸提法制备的高纯度 (除去 99.7% 以上的矿物质) 碳 - 二氧化硅产物包含固定碳和二氧化硅的混合物以及含量变化的挥发性碳。碳和二氧化硅至少在微米尺

度上、通常在纳米的尺度上紧密混合。碳-二氧化硅产物具有高孔隙率、小平均粒度,而且具有高活性。孔隙率增大是通过碾磨后的稻壳颗粒的可通过空隙体积很低,而在 94℃ 下用 1% 的硫酸处理该物质之后,可通过空隙体积增大到 80% 这一现象来说明的。制得的材料的高活性是通过所述材料发生碳热还原要明显比使用常规原料时迅速这一事实确定的。常规的原料发生碳热还原通常需要 1 天或更久,相反,本文所述的碳-二氧化硅产物在制备碳化硅时,碳热还原反应只需 75 分钟,而制备氮化硅时则在 5-7 小时以内。这使得碳热反应器的操作可以节约大量能量,而且生产量更大。

[0072] 本发明的浸提法还可以多段进行。可以用第一浸提段除去大部分的矿物质,并调节固定碳与二氧化硅的摩尔比。然后使清洗过或未清洗过的物质第二次与硫酸溶液接触。然后通过过滤或其它类似的有效方法将余下的固体与酸溶液分离,并用水清洗。第二浸提段可用来将矿物杂质含量降低到比一段浸提更低的水平,将固定碳与二氧化硅的摩尔比进一步调节到所需的约 5 : 1 至小于 2 : 1 的比例范围,并减小挥发性碳的含量。同样可以添加另外的浸提段,以进一步降低固体中矿物质杂质的含量,同时继续调节固定碳与二氧化硅的摩尔比以及挥发性碳的含量。

[0073] 作为例子(其不应被视为多段浸提法的唯一应用),当需要在高固体浓度情况下进行浸提,而且需要获得低的固定碳与二氧化硅之比,以及很低的磷含量时,可采用两段浸提。如上所述,对于特定的温度、酸浓度和时间,对于单段浸提,较高的固体浓度(接近 30%)所得的固定碳-二氧化硅之比高于较低固体浓度下的结果。对于单段浸提,较高的固体浓度得到的磷含量还会高于较低固体浓度下的结果。但是如果高固体浓度下采用两段浸提,第一段会将固定碳与二氧化硅之比减小到等于或小于 3 : 1(但是大于 2 : 1),而且会将除了磷以外的全部非二氧化硅矿物质减少到很低的含量。与初始值相比,磷含量会显著减少,但是仍然高于所需水平。例如如果第一段在固体浓度为 25%,酸浓度 1%,反应温度 140℃,反应时间 15 分钟的条件操作,则固定碳与二氧化硅之比会减少到 3 : 1 至 2.5 : 1。钠、钾、镁和锰的含量会减少到小于 10ppm。钙的含量为 10ppm,铁的含量为 20ppm。但是磷含量为 100ppm。第二段浸提在与第一段浸提相同的固体浓度、温度和酸浓度下进行,固定碳与二氧化硅的摩尔比进一步减小到约等于或小于 2 : 1 的低值,磷含量减小到小于 4ppm 的很低值。

[0074] 例如在另一所述浸提法单用于将磷含量降至低值的应用中,在反应温度 120℃、固体浓度 10%、酸浓度 1%、反应时间等于或小于 15 分钟的条件,用单段浸提,将磷含量减少了 99.96% 以上,减少到小于 4ppm。

[0075] 例如在另一所述浸提法单用于将铁含量降至低值的应用中,在反应温度 140℃、固体浓度 28.6%、酸浓度 1%、反应时间等于或小于 15 分钟的条件,用单段浸提,将铁含量减少了 92% 以上,减少到小于 20ppm。

[0076] 例如在另一所述浸提法单用于将矿物质总含量降至低值的应用中,在反应温度 120℃、固体浓度 10%、酸浓度 1%、反应时间等于或小于 15 分钟的条件,用单段浸提,将钠、钾、镁、钙、锰、铁和磷的总含量减少到小于 79ppm。

[0077] 例如在另一所述浸提法单用于除去固定碳的应用中,在反应温度 25℃、固体浓度 10%、酸浓度 1%、反应时间为 1-60 分钟的条件,用单段浸提,将稻壳中固定碳与二氧化硅的摩尔比从 3.88 : 1 减小到 3 : 1。另一方面,可以在反应温度 94℃、固体浓度 10%、酸

浓度 1%、反应时间为 300 分钟的条件下,用单段浸提,将该比例减小到 2 : 1。

[0078] 例如在另一所述用单段或多段的浸提法单用于减少挥发性碳含量的应用中,在 200℃、很短反应时间下,无论固定碳的减少量是多少,与原料稻壳中挥发性碳与固定碳的摩尔比为 5.24 相比,在除去显著量的固定碳之后,该比例降至 1.82。很可能在此温度和短反应时间下,大量作为挥发性碳形式的纤维素已被溶解了。

[0079] 在浸提法的另一应用中,将单段浸提或多段浸提用于单增加固定碳的目的。例如,用于此研究的稻壳中固定碳与二氧化硅的原有摩尔比为 3.88 : 1。在反应温度 200℃、固体浓度 10%、酸浓度 1%、反应时间 120 分钟的条件下进行单段浸提的情况下,该比例可增加到 5 : 1。再例如如果用单段浸提制得的材料中固定碳与二氧化硅的摩尔比为 2 : 1,则通过在高于 160℃的温度下,进行更长反应时间的第二段浸提操作,可以将固定碳与二氧化硅的摩尔比提高到高达约 5 : 1 的任何较高值。

[0080] 本发明的另一应用是关于将单段或多段浸提过程用于单增大孔隙率的目的。例如在 94℃用 1%的酸对碾磨后的稻壳处理 15 分钟之后,稻壳的可通过空隙体积快速增加到 30%。在相同条件下浸提 30 分钟之后,该空隙体积进一步增大到 80%。

[0081] 本发明另一个应用涉及将单段或多段的浸提过程用于以下任意两个或更多个的组合:从包含大于 3 重量%二氧化硅的天然存在的植物性物质或处理过的植物性物质中除去磷、铁或其它矿物质;调节固定碳与二氧化硅的摩尔比;除去挥发性碳;将挥发性碳转化为固定碳;增大制得的碳-二氧化硅产物的孔隙率。

[0082] 本发明另一个应用涉及在与碳热反应器分开的反应器中,加热挥发掉碳-二氧化硅产物中的挥发性碳组分的优选的方法。该反应可以在装有金属顶板的实验室规模氧化铝反应器中进行,可以按比例放大,用于使用常规处理设备的工业应用。如果需要的话,可以用石墨之类的其它材料制造反应器。所述实验室规模的反应器长 3 英尺,直径 6 英寸。碳-二氧化硅产物装在位于反应器底部的氧化铝坩埚或石墨坩埚中。反应器的下部置于可以采用不同升温速率的程序控制的电炉内。电炉将碳-二氧化硅产物从室温加热至高于 1000℃。氩气或氮气进入反应器的顶部,通过可调节的管道通到在反应器内的特定的高度。挥发的含碳物质通过顶部离开反应器。该物质的一股滑流 (slipstream) 被传送到 CO 监控器,大部分的物质被导入冷凝器,在冷凝器中将可冷凝的物质从气体中分离。挥发开始的温度约为 400℃,在约 600℃达到峰值。然后,一氧化碳含量减小,在约 950℃达到基线。该曲线与原料稻壳曲线的不同之处在于,对于原料稻壳,挥发过程在约 250℃开始。很明显通常在较低温度下挥发的物质已经通过浸提处理从碳-二氧化硅产物中除去了。挥发的气体和蒸气可以被收集,用作浸提过程、碳热处理或其它过程的能源。另一个优点在于一部分剩余的矿物质也会与挥发性碳一起挥发。可收集这些挥发的矿物质,以进一步纯化制得的脱挥发分的碳-二氧化硅产物。制得的材料为热脱挥发分的碳-二氧化硅产物的形式,这是一种独特的产物,本身便是本发明一个实施方式。

[0083] 或者,根据另一优选实施方式,通过在约 160-200℃的温度下,用稀硫酸进一步处理由所述浸提步骤制得的独特的碳-二氧化硅产物,可以除去大部分(如果不是全部的话)的挥发性碳。在较高温度下停留的时间非常短,仅约为 1 分钟。这显著降低了挥发性碳的含量,同时对固体中固定碳的影响极小。该方法还除去了由浸提步骤制得的留在碳-二氧化硅产物中的一部分残余矿物质,提高了所得的高纯度酸脱挥发分的碳-二氧化硅产物的

纯度。余下的固体与酸溶液分离,该固体用水清洗。所得的固体材料是高纯度、脱挥发分的碳-二氧化硅产物,该产物具有预定的固定碳与二氧化硅之比,矿物杂质含量远低于0.1重量%。

[0084] 通过浸提步骤,然后进行酸脱挥发分步骤,可以制得各种独特的酸脱挥发分碳-二氧化硅产物,这些产物各自具有预定的固定碳与二氧化硅的摩尔比,具有很低的矿物质含量,具有高孔隙率和高活性。该产物优选具有3:1左右至小于2:1的所需的固定碳与二氧化硅的摩尔比,矿物质总含量小于100ppm,硼含量小于1ppm,磷含量小于4ppm。该产物还优选具有高孔隙率和高活性,包含在微米和/或纳米水平上紧密混合的二氧化硅和固定碳。这些独特的材料可以制成细粉末的形式,或者在不需要使用外加粘合剂的情况下制成颗粒形式。所揭示的脱挥发分的碳-二氧化硅产物优选用于以后的含硅产物的制造,所述含硅产物包括但不限于碳化硅、氮化硅、硅和四氯化硅。

[0085] 浸提、清洗和干燥之后,本发明的碳-二氧化硅产物是易脆的,可以用最小的能耗容易将粒度减小至细小(500-50微米)、很细(50-5微米)和超细(5微米-亚微米)的范围。制得的颗粒的平均粒度和粒度分布由最终含硅产物中所需的物理性质所设定。用于该目的的碾磨设备包括例如间歇叶轮式搅拌球磨机、连续圆盘式搅拌球磨机、连续振动球磨机、间歇立式振动球磨机、以及连续环形研磨机或连续扁平状研磨机之类的流体能量研磨机。

[0086] 碳-二氧化硅产物或脱挥发分的碳-二氧化硅产物可以粉末形式使用,或者在本发明另一实施方式中,可制成颗粒状用于以后的处理。制备颗粒的常规方法包括将二氧化硅和碳化合物与糖之类的粘合剂混合,然后将此混合物压制成颗粒。使用常规粘合剂提高了加工成本,而且粘合剂会在制成颗粒的产物中引入杂质。与之相反,本发明独特的碳-二氧化硅产物和脱挥发分的碳-二氧化硅产物可以在不使用另外的粘合剂的条件下制成颗粒。不希望对本发明构成限制,人们认为产物中所含的木质素和纤维素可以足以作为二氧化硅和碳的粘合剂。与通常仅在宏观尺度混合的常规颗粒相反,使用本发明制得包含在微米和纳米尺度紧密混合的碳和二氧化硅的颗粒。碳和二氧化硅的高活性形式的紧密混合物有助于使得制得的颗粒在随后的碳热反应中,比常规颗粒更迅速、更完全地反应。本文所述的由碳-二氧化硅产物和/或脱挥发分的碳-二氧化硅产物制成颗粒的产物包含所需的固定碳与二氧化硅的摩尔比和/或很低的矿物质含量,特别是低磷含量和低铁含量,该产物构成本发明另一实施方式。

[0087] 再来看图1A和图1B,本发明的碳热还原法通常包括在碳热反应器中将碳-二氧化硅产物和/或脱挥发分的碳-二氧化硅产物加热至很高的温度,以引发二氧化硅还原为含硅产物。碳热反应器通常根据所需的含硅产物,将碳-二氧化硅组合物加热至约1350-1800℃。对于硅或碳化硅,采用惰性气氛。对于其它的产物,在碳热反应器中采用不同的气氛。例如,氮气或氮气+氢气或氮气+氨气可用来制备氮化硅,而氯气可用来制备四氯化硅。与使用常规的二氧化硅源和碳源的常规碳热法相比,本发明反应的速度极快。使用碳-二氧化硅产物和/或脱挥发分的碳-二氧化硅产物时,根据所需的含硅产物,反应时间约为几分钟至几小时。与之相比,大多数使用常规的二氧化硅源和碳源的常规碳热法需要一天或更久。相比使用常规二氧化硅源和碳源的常规碳热法,更快的反应时间可以显著降低使用的能量,还可得到更高的生产量。另外,由于碳-二氧化硅产物和脱挥发分的

碳-二氧化硅产物可以以细粉末的形式获得,所以这些产物可以很容易地用于高级的反应器系统,而常规的碳源和二氧化硅源则不能。可用来实施本文所述的高级碳热工艺的工业设备的例子包括但不限于固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器;旋转管式反应器、激光反应器、火焰喷射反应器、使用外部热源的炉式反应器;以及等离子体反应器。这些高级反应器中的许多可提供等温条件和控制的反应时间,这两个因素对于含硅产物的质量都是很重要的。

[0088] 另外,因为本发明新颖的碳-二氧化硅产物在需要时可以包含显著量的挥发性碳,因此使用这些独特的材料就有机会在碳热处理过程中回收显著量的挥发性碳,并将这物质用于提供能量或其它有价值的用途。利用来自挥发性碳的能量可以减少,也许不需要从外部来源获取能源来进行碳热过程。另一个优点是一部分剩余的矿物质也和挥发性碳一起挥发。这些挥发的矿物质可以分开收集,以进一步纯化最终的含硅产物。

[0089] 根据使用实验室规模设备的本发明优选的碳热方法,该反应在装有金属顶板的氧化铝反应器中进行。可使用包括石墨的其它材料制造该反应器。该反应器长 3 英尺,直径 6 英寸。碳-二氧化硅产物或脱挥发分的碳-二氧化硅产物装在位于反应器底部的氧化铝坩埚或石墨坩埚中。反应器的下部置于可以采用不同升温速率的程序控制的电炉内。根据待制备的含硅产物的种类,电炉通常将碳-二氧化硅产物从室温加热至约 1250-2200℃,优选约 1350-1800℃。惰性和/或活性气体进入反应器的顶部,通过可调节的管道通到在反应器内的特定的高度。如果所用的原料是包含一定量挥发性碳的碳-二氧化硅产物,而不是脱挥发分的-碳-二氧化硅产物,挥发的含碳物质通过连接在金属顶板的出气管离开反应器。排出气体的一股滑流被送到 CO 监控器,大部分的物质被导入冷凝器,在冷凝器中将可冷凝的物质与气体分离。

[0090] 用于碳热反应器的气氛取决于所需的含硅产物。对于碳化硅和硅,可使用氩气。为制备氮化硅,可使用纯氮气或 90%的氮气+10%的氢气,或 90%的氮气+10%的氨气。而且,可使用氯气气氛制备四氯化硅。

[0091] 由于从碳热反应器损失 SiO 气体和/或含硅产物中需要含碳,和/或反应器中需要加入过量的碳,以确保非碳反应物完全转化,实际所需的固定碳与二氧化硅的摩尔比通常与理论值不同。例如,对制备碳化硅,固定碳与二氧化硅的理论摩尔比为 3:1,对制备硅和氮化硅,该理论比为 2:1。但是特定反应器的最佳比可能小于理论值,取决于特定反应器用 SiO 气体损失表示的效率。本发明提供了用与理论比值相比“富含”二氧化硅(以适应 SiO 的损失)的碳-二氧化硅比制备材料的方法。或者最好是有一定百分含量的碳留在本发明的含硅产物中,本发明提供了用与理论比值相比“富含”碳(以应对对剩余的碳的要求)的碳-二氧化硅比制备材料的方法。另外,有时最好是有“额外的”碳以确保其它的反应物完全反应,如上已述,本发明提供了制备用于这些用途的富碳的碳-二氧化硅产物和/或富碳的脱挥发分的碳-二氧化硅产物。如果存在或需要两种或三种上述的情况,本发明对特定情况提供了制备具有最佳碳-二氧化硅摩尔比的碳-二氧化硅产物或脱挥发分的碳-二氧化硅产物的方法。

[0092] 通过以下实施例进一步说明了本发明的方法和产物。通过各种方法分析了碾磨后的稻壳以及固态和液态的样品。使用组分分析测定固体中水分百分含量、挥发性碳百分含量、固定碳百分含量和灰分百分含量。还分析了固体的总碳含量和 SiO₂。还通过火花源质

谱法、辉光放电质谱法、原子吸收光谱法和 X 射线荧光分析了固体样品的矿物质含量。使用 Malvern 法测定粒度分布。使用 BET 法计算比表面积,使用水银孔隙率法测定孔隙率。采用库仑法分析滤液样品的总有机碳含量 (TOC),使用蓝色比色法分析磷含量,使用原子吸收分析矿物质。

[0093] 实施例 1

[0094] 稻壳由美国阿肯色州的磨粉厂得到。混合这些稻壳,然后在环和圆盘碾磨机 (ring and puck mill) 中碾磨至平均粒度为 138 微米。通过组分分析检测碾磨后的稻壳,检测 SiO_2 含量。发现稻壳中包含 7.17% 的水分,62.72% 的挥发性碳,11.97% 的固定碳和 18.14% 的灰分。灰分含有 85% 的二氧化硅 (SiO_2)。固定碳与二氧化硅之比 (摩尔 : 摩尔) 为 3.88。挥发性碳与固定碳之比 (重量 % : 重量 %) 为 5.24。还通过火花源质谱法分析了碾磨后的稻壳中矿物质的含量,测得特定矿物质含量列于下表 1。

[0095] 表 1

[0096]

元素	ppm
Na	400
K	> 10000
Mg	> 2000
Ca	2000
Mn	> 2000
Fe	250
B	1
P	10000
总量	> 26651

[0097] 使用软化水制备了 1% 的硫酸溶液。将包含 10% 的碾磨的稻壳的酸溶液加入 2 升的锆反应器中,并加热至 120°C。一旦达到反应温度,便频繁地对反应器中的物料取样。立刻过滤样品,并用软化水清洗。干燥固体,和滤液一起保存下来进行分析。

[0098] 通过组分分析和二氧化硅分析对干燥后的固体进行分析。分析显示,在 120 分钟时固定碳与二氧化硅的摩尔比为 2.04 : 1,这基本上是制备硅和氮化硅的理论比。通过原子吸收光谱法和比色测试测得,固体包含下表 2 所示的非二氧化硅矿物质组成 :

[0099] 表 2

[0100]

元素	ppm
----	-----

Na	< 10
K	< 10
Mg	< 10
Ca	10
Mn	10
Fe	25
P	< 4
总量	< 79

[0101] 因此,使用单段浸提对特定矿物质的去除总百分率大于 99.7%,制得特定矿物杂质含量小于 79ppm 的产物。另外,发现在用于单段浸提测试的温度和酸浓度下,硫酸能够非常有效地将磷含量降低到小于 4ppm 的很低的水平。制得的碳-二氧化硅材料为细粉末形式,空隙体积约为 80%。在其它以类似方式浸提的碳-二氧化硅产物中,通过火花源质谱法测得,硼含量为 1ppm。

[0102] 实施例 2

[0103] 使用软化水制备了 1% 的硫酸溶液。将包含 10% 的碾磨的稻壳的酸溶液加入 2 升的锆反应器中,并加热至 160℃。一旦达到反应温度,便频繁地对反应器中的物料取样。立刻过滤样品,并用软化水清洗。干燥固体,和滤液一起保存下来进行分析。

[0104] 通过组分分析和二氧化硅分析对干燥后的固体进行分析。分析显示,在 180 分钟时固定碳与二氧化硅的摩尔比为 3 : 1,这是制备碳化硅的理论比。通过原子吸收光谱法和比色测试测得,固体包含下表 3 所示的量的特定矿物质:

[0105] 表 3

[0106]

元素	ppm
Na	< 10
K	< 10
Mg	< 10
Ca	< 10
Mn	< 10
Fe	20

P	< 4
总量	< 79

[0107] 因此,使用单段浸提对特定矿物质的去除总百分率大于 99.7%,制得特定矿物杂质含量小于 79ppm 的产物。另外,发现在用于单段浸提测试的温度和酸浓度下,硫酸能够非常有效地将磷含量降低到小于 4ppm 的很低的水平。在其它以类似方式浸提的碳-二氧化硅产物中,通过火花源质谱法测得,硼含量为 1ppm。制得的碳-二氧化硅材料是细小粉末的形式,空隙体积约为 80%。

[0108] 实施例 3

[0109] 使用软化水制备 1% 的硫酸溶液。将此酸溶液加入 3 升的 Pyrex 树脂反应釜中,并加热至 94℃。一旦达到该温度,便将碾磨后的稻壳加入该反应釜中,制得固体含量 10% 的混合物。碾磨后的稻壳立刻掺混入酸溶液中,制得均匀混合的浆液。该反应进行 5 分钟。反应结束时,过滤釜内的物料,并用软化水清洗。干燥所得的固体材料。该步骤再重复四次。将每一次制得的干燥的固体合并起来。

[0110] 合并的碳-二氧化硅产物中固定碳与二氧化硅的摩尔比为 2.51 : 1,该比例在制备碳化硅的理论比和制备氮化硅的理论比之间。对该材料的 Malvern 分析显示, d50 粒径为 114 微米。

[0111] 实施例 4

[0112] 使用实施例 3 制得的材料试验碳化硅的制备。根据本发明优选的使用实验室规模设备的碳热法,该反应在上文所述的氧化铝反应器中进行。用纯氩气吹扫该反应器。将空气从反应器吹扫除去之后,将温度从室温升高到 1550℃ 的最终碳热反应温度。继续用氩气进行吹扫。监控排出气体中的一氧化碳,观察到挥发性碳的挥发在约 400℃ 开始。在约 600℃ 达到一氧化碳峰值,然后一氧化碳含量衰减,在约 950℃ 时到达基线。在约 1,300℃,一氧化碳含量开始增加,说明固定碳与二氧化硅反应开始,在 1,550℃ 达到峰值。达到 1550℃ 之后不久,一氧化碳的量开始迅速减少,在约 60 分钟内达到基线。制备碳化硅开始到结束之间所花费的总时间约为 75 分钟,远少于工业 Acheson 工艺的反应时间(该反应时间通常约 36 小时)。通过 X 射线衍射测得,制得的产物仅含碳化硅,不含其它晶体材料。

[0113] 通过本发明制得的碳化硅具有独特的特征,在高端陶瓷的制造中具有重要的价值。例如,碳化硅由尺寸约为 15 纳米的微晶组成。这些微晶聚集成直径约 200 纳米的颗粒。纳米尺度的碳化硅颗粒是高端碳化硅陶瓷和其它高端应用所寻求的。包括所述独特的碳-二氧化硅产物作为原料的该独特的碳热法,以及独特的碳化硅产物是本发明的实施方式。

[0114] 实施例 5

[0115] 使用实施例 3 中制得的材料制备氮化硅。根据本发明优选的使用实验室规模设备的碳热法,该反应在上文所述的氧化铝反应器中进行。用纯氮气吹扫该反应器,在持续氮气吹扫的同时,温度从室温升高到 1425℃ 的最终碳热反应温度。监控排出气体中的一氧化碳,观察到挥发性碳的挥发在约 400℃ 开始。在约 600℃ 达到一氧化碳峰值,然后一氧化碳含量衰减,在约 950℃ 时到达基线。在约 1,300℃,一氧化碳含量又开始增加,说明固定碳与二氧化硅反应开始,在 1,425℃ 达到峰值。达到 1425℃ 之后不久,一氧化碳的量开始减少,缓慢

达到基线。制备氮化硅开始到结束之间所花费的总时间约为 5-7 小时。通过 X 射线衍射测得,制得的产物仅含氮化硅,不含其它晶体材料。氮化硅是很高纵横比的针状晶体与小颗粒的混合物。由混有小颗粒的长针状晶体组成的氮化硅是自增强型氮化硅,是理想的制备优良氮化硅陶瓷和用于其它高端应用的材料。包括所述独特的碳-二氧化硅产物作为原料的该碳热法,以及通过该方法制得的独特的氮化硅产物是本发明的实施方式。

[0116] 实施例 6

[0117] 使用实施例 3 中制备的材料制备氮化硅。根据本发明优选的使用实验室规模设备的碳热法,该反应如实施例 5 所述,在氧化铝反应器中进行,其不同之处在于使用 90% 的氮气和 10% 的氢气代替 100% 的氮气。所花费的总时间也约为 5-7 小时,远少于工业碳热法的反应时间(该时间以天衡量)。由 X 射线衍射测得,制得的产物仅含氮化硅,不含其它晶体材料。氮化硅的产率约为使用纯氮气气氛得到的产率的 2 倍。该氮化硅仅为小颗粒的混合物。由小颗粒组成的氮化硅是高端陶瓷和其它高端应用所寻求的。包括所述独特的碳-二氧化硅产物作为原料的该碳热法,以及通过该方法制得的独特的氮化硅产物是本发明的实施方式。

[0118] 实施例 7

[0119] 使用实施例 3 中制备的材料制备氮化硅。根据本发明优选的使用实验室规模设备的碳热法,该反应如实施例 5 所述,在氧化铝反应器中进行,其不同之处在于使用 90% 的氮气和 10% 的氢气代替 100% 的氮气。所花费的总时间也约为 5-7 小时,远少于工业碳热法的反应时间(该反应时间以天衡量)。由 X 射线衍射测得,制得的产物仅含氮化硅,不含其它晶体材料。氮化硅的产率与使用纯氮气气氛得到的产率类似。该氮化硅为具有中等纵横比的针状晶体和小颗粒的混合物。这种材料是制备高级陶瓷和其它高端应用理想的自增强型氮化硅。包括所述独特的碳-二氧化硅产物作为原料的该碳热法,以及通过该方法制得的独特的氮化硅产物是本发明的实施方式。

[0120] 当本文所述的碳-二氧化硅产物被用于本发明的碳热法时,剩余的挥发性碳在低于固定碳和二氧化硅进行反应制得所需含硅产物的所需温度的温度下释放出来。可以收集该释放的挥发性碳,用作燃料,为碳热过程提供能量,或者用于一些其它的过程(例如浸提过程)。本发明碳-二氧化硅产物在反应器内的进一步脱挥发分还将进一步减少制得的含硅产物中所含的杂质,这是由于一些污染性矿物质和金属将会挥发并与挥发性碳一起除去。

[0121] 上述方法以及由该方法制得的独特的碳-二氧化硅产物和脱挥发分的碳-二氧化硅产物可以用于其它已知的反应器结构或碳热法,以制备其它种类的含硅产物。预期与使用常规原料的常规碳热法相比,所述碳-二氧化硅产物和脱挥发分的碳-二氧化硅产物独特的特性将会制得具有优良质量的产物,和/或在制备各种含硅产物时会显著地节省时间、能源和成本。

[0122] 在常规的碳热法中,在过程中较早制得的产物必须在反应温度下,处于反应器中很长时间。因此,这些常规产物开始烧结,形成更大的团聚颗粒。另外,晶相发生改变,从而降低产物的质量。使用本文所述的方法,更快的反应使得在反应温度下、在反应器中的停留时间更短,因此发生不希望有的次级效应的可能性小得多,这意味着产物的粒度和晶相不会受到影响。而且,由于较快的反应速率通常会得到较高的产物产率,预期使用本发明改进

的碳-二氧化硅产物或脱挥发分碳-二氧化硅产物作为原料的本文所述的碳热法的产物产率将高于常规的碳热法。另外,由于用作原料的碳-二氧化硅产物和脱挥发分的碳-二氧化硅产物纯度很高,所以制得的含硅产物纯度也很高。

[0123] 以上对某些实施方式的描述仅仅是说明性的,不以任何方式构成限制。阅读本说明书后,这些优选的实施方式的其它改变和修改对本领域普通技术人员将是显而易见的,本文所述的本发明范围仅受到本发明人合法列出的所附权利要求书中的最完全说明的限制。

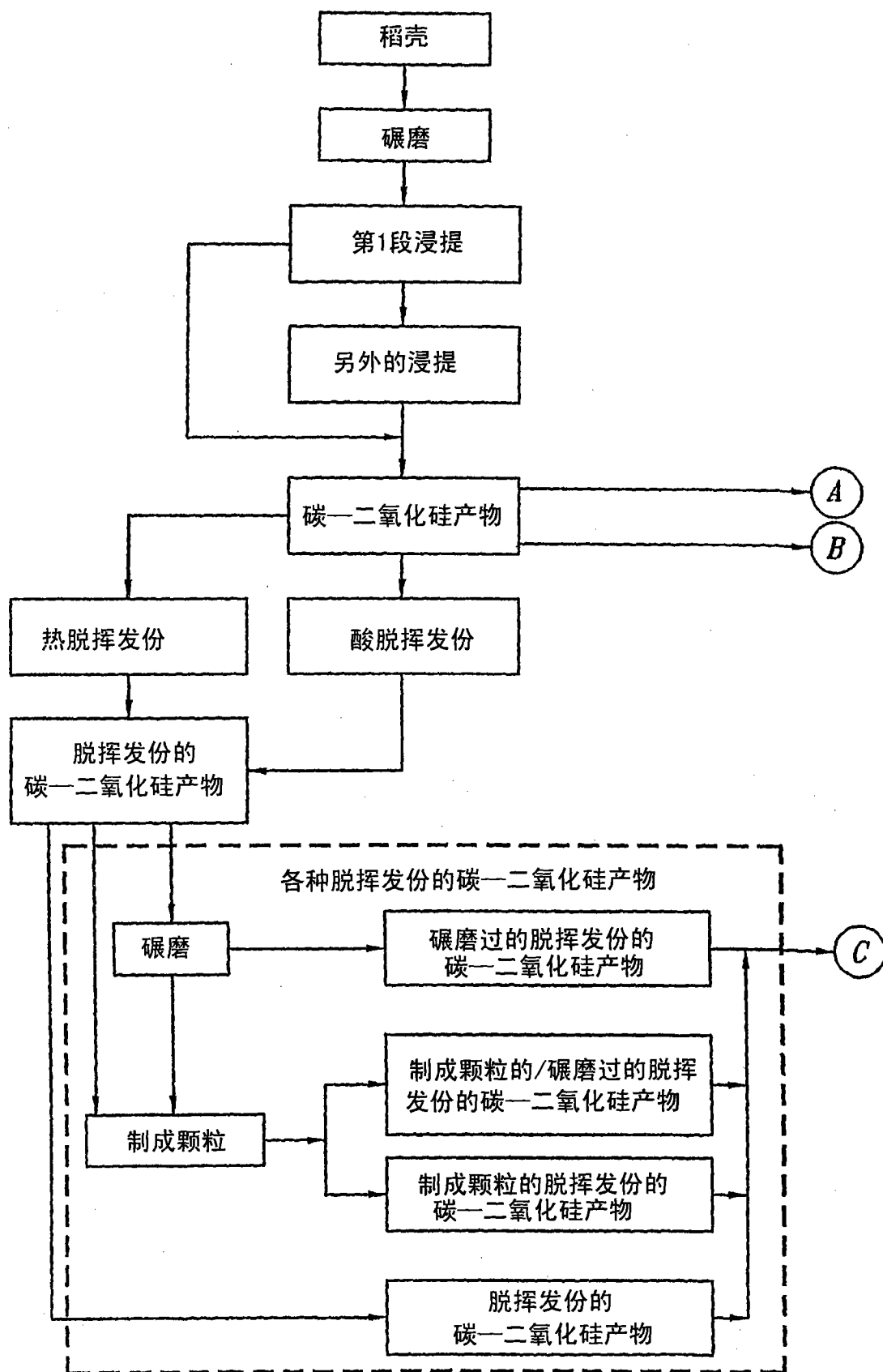


图 1A

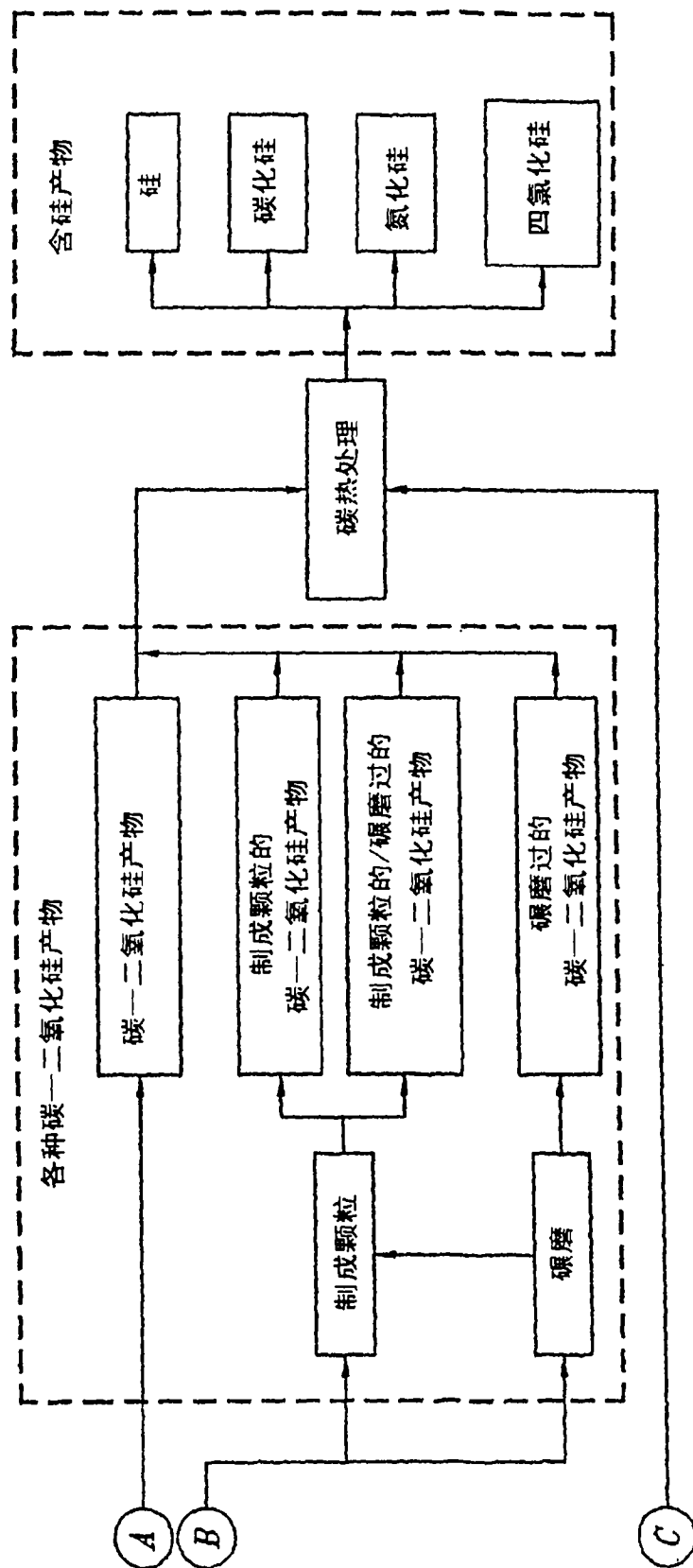


图 1B