



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310142**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 01 B 33/12, 33/18

Patentstyret

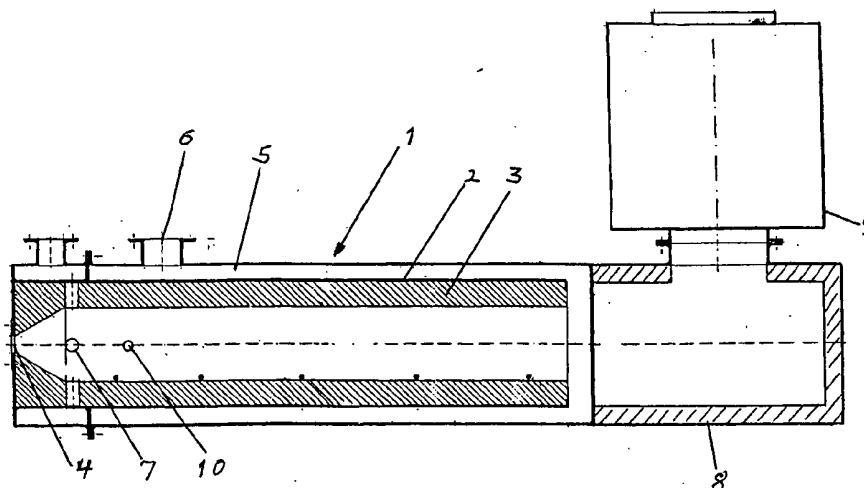
(21) Søknadsnr	19991521	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1999.03.29	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1999.03.29	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	2000.10.02		
(45) Meddelt dato	2001.05.28		
(71) Patenthaver	Elkem ASA, Hoffsvæien 65 B, 0377 Oslo, NO		
(72) Oppfinner	Knut Henriksen, Kristiansand, NO		
	Olav T. Vegge, Kristiansand, NO		
(74) Fullmektig	Magne Vindenes - Elkem ASA Patentavdelingen, 4675 Kristiansand S		

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra silisium og fra silisiumholdige materialer

(56) **Anførte publikasjoner** NO B1 304366, US 475568, US 5743930

(57) **Sammendrag**

Søknaden vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra pulverformede materialer inneholdende minst 50 vekt % elementært silisium, hvor det Si-inneholdende materialet tilføres til en forbrenningsreaktor som oppvarmes ved hjelp av olje eller gassbrenner, og hvor amorft silica oppsamles etter utløpet fra forbrenningsreaktoren. I det minste en del av de pulverformede silisiuminneholdende materialer tilføres til forbrenningsreaktoren i form av en vandig slurry. Søknaden vedrører videre en apparatur for utførelse av fremgangsmåten.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra silisium og silisiuminnholdende materialer ved flammebrenning av silisiuminnholdende materialer med luft, oksygenanrikt luft eller oksygen.

5

Fremstilling av amorft silica med liten partikkelstørrelse og høyt overflateareal fremstilles idag vesentlig ved at fordampbare silisiumforbindelser, spesielt silisiumtetraklorid omsettes med oksygeninnholdende gass i en flamme. Dette produkt som kalles "fumed silica" har en rekke anvendelser, spesielt som fyllmateriale i plast og gummi. Det er videre kjent at lignende amorft silica kan fremstilles i plasmaovner og i elektroovner hvor utgangsmaterialene er kvarts og karbon eller silisium og kvarts. Disse produktene er imidlertid kostbare og har ikke funnet noen særlig anvendelse.

10

Fra EP-B 151490 og US patent nr. 4.755.368 er det kjent fremgangsmåter for flammebrenning av silisium hvor silisiumpulver fluidisert i en gass så som luft eller oksygen tilføres en reaktor hvor de forbrennes i en flamme for dannelse av SiO_2 partikler.

20

Fra norsk patent nr. 304366 er det videre kjent en fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra pulverformede silisiummaterialer hvor pulverformet silisium tilføres en forbrenningsreaktor i fluidisert form hvor det benyttes en oksygeninnholdende fluidiseringsgass og hvor det tilføres ytterligere oksygeninnholdende gass til forbrenningsreaktoren hvorved det silisiuminnholdende pulveret forbrennes til SiO_2 uten tilførsel av ekstra varmeenergi.

25

En ulempe med de kjente metoder for forbrenning av silisiumpulver til amorft SiO_2 utgjøres av at det er vanskelig å oppnå en jevn og konsistent prosess.

30

Det antas at en vesentlig årsak til dette utgjøres av at det er vanskelig å oppnå en jevn og konstant tilførsel av Si-pulver til reaktoren når silisiumpulver tilføres til reaktoren fluidisert i en gasstrøm. Videre ble det som det fremgår av norsk patent nr. 304366 kun oppnådd et spesifikt overflateareal på ca. 20

m²/g for det fremstilte SiO₂ mens det for mange formål er ønsket amorft silica med et langt høyere overflateareal av 80 m²/g eller høyere.

Ved den foreliggende oppfinnelse tas det sikte på å fremskaffe en fremgangsmåte for forbrenning av silisiuminnholdende materialer til amorft SiO₂ ved hvilken fremgangsmåte silisium kan tilføres til forbrenningsreaktoren på en meget jevn og stabil måte og hvor det oppnås amorft silica med en overraskende høy spesifikk overflate.

- 10 Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra pulverformede materialer inneholdende minst 50 vekt % elementært silisium, hvor det Si-inneholdende materialet tilføres til en forbrenningsreaktor som oppvarmes ved hjelp av olje eller gassbrenner, og hvor amorft silica oppsamles etter utløpet fra forbrenningsreaktoren, 15 hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at i det minste en del av de pulverformede silisiuminnholdende materialer tilføres til forbrenningsreaktoren i form av en vandig slurry.

- Ifølge en foretrukket utførelsesform tilsettes silisium til forbrenningsreaktoren i 20 form av en vandig slurry inneholdende mellom 20 og 80 vekt % silisiuminnholdende materiale, fortrinnsvis mellom 40 og 60 vekt % silisiuminnholdende materiale.

- Ifølge en foretrukket utførelsesform tilsettes det viskositetsregulerende middel 25 til den vandige slurry inneholdende silisiuminnholdende materiale så som en mineralsyre eller organiske dispergeringsmidler.

- For å modifisere overflaten av det fremstilte amorf silica kan det tilsettes overflatemodifiserende midler til den vandige slurry, så som for eksempel 30 aluminiumsalter, fortrinnsvis aluminiumsulfat.

Ifølge en ytterligere utførelsesform bråkjøles det fremstilte amorf silica ved vanninnsprøyting i området ved utløpet av forbrenningsreaktoren.

Det har overraskende vist seg at ved å tilsette elementært silisium i form av en vandig slurry oppnås det en jevn drift i reaktoren samtidig som det fremstilte amorfe silica har et overraskende høyt overflateareal av over 100 m²/g.

Som silisiuminnholdende materiale kan det anvendes et hvilket som helst partikulært materiale med et silisiuminnhold av minst 50 %. Eksempler på slike materialer er metallurgisk silisium i pulverform, høyrent silisium i pulverform, atomisert silisium, sagspon fra produksjon av silisiumwafer for elektronikk og for solceller, filterstøv som oppstår ved knusing av silisium og residuer fra reaktorer for produksjon av organohalosilaner og uorganiske silaner.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres i en apparatur omfattende et langstrakt reaksjonskammer som i sin ene ende er utstyrt med en olje- eller gassbrenner, minst en åpning anordnet langs forbrenningsreaktorens side for tilførsel av silisiuminnholdende materiale i form av en vandig slurry, en utløpsåpning for amorf silica, samt en anordning for oppsamling av amorf silica.

Forbrenningsreaktoren har fortrinnsvis en innløpsåpning for tilførsel av luft, oksygenanriket luft eller oksygen.

Den foreliggende oppfinnelse vil nå bli nærmere beskrevet under henvisning til tegningene, hvor

Figur 1 viser et lengdesnitt gjennom en forbrenningsreaktor for utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

Figur 1 viser en sylinderformet forbrenningsreaktor 1. Reaktoren består av en stålsylinder 2 utstyrt med en indre ildfast foring 3. I sin ene ende er reaktoren utstyrt med en olje- eller gassbrenner 4. I sin andre ende er reaktoren åpen.

Rundt utsiden av stålsylindren 2 er det anordnet et kjølekammer 5 hvor det innføres kjøleluft gjennom et innløp 6. Reaktoren 1 er videre utstyrt med minst en innløpsåpning 7 for tilførsel av silisiuminnholdende materiale i form av en vandig slurry.

5

Kjøleluften som innføres i innløpet 6 for kjøleluft uttas via et kammer 8 som via et utløp 9 er tilkoblet et filter eller lignende for oppsamling av det fremstilte amorfe silica. Videre er det anordnet en innløpsåpning 10 for tilførsel av luft, oksygenanrikt luft eller oksygen til reaktoren 1.

10

Ved start av reaktoren 1 oppvarmes først reaktoren ved hjelp av olje- eller gassbrenneren 4. Deretter startes tilførsel av silisium ved tilførsel av slurryformet silisium gjennom innløpsåpningen 7 og tilførsel av luft, oksygenanrikt luft eller oksygen gjennom åpningen 10. Silisium som kommer inn i reaktoren vil antennes og forbrennes ved transport gjennom reaktoren 1.

15

EKSEMPEL 1

Si støv oppsamlet fra et anlegg for knusing av metallurgisk silisium ble blandet med vann til en slurry inneholdende 60 vekt % silisium. Slurrien ble tilsatt til en reaktor som vist på figur 1 etter at reaktoren var oppvarmet til ca. 1550°C i innløpsenden av reaktoren. Slurrien ble pumpet inn i innløpsåpningen 7 i reaktoren i en mengde av 0,2 kg pr. minutt og sammen med 500 l oksygen pr. minutt. Det fremstilte amorfe silica ble oppsamlet i en filteranordning tilkoblet utløpsåpningen 9 i kammeret 8.

20

25

Den spesifikke overflate av det amorfe silica ble bestemt ved hjelp av DIN 66132 (BET ettpunktsmåling).

30

Det oppsamlede amorfe silica hadde en spesifikk overflate på 114,2 m²/g.

Det amorfe silica ble undersøkt ved røntgendiffraksjonsanalyse for å påvise eventuell krystallinsk silica i prøven. Det ble benyttet et Phillip PW 1710

røntgendiffraksjonsapparat med kobberanode i røntgenrøret. Det ble ikke påvist tilstedeværelse av krystallinsk silica.

EKSEMPEL 2

5

Forsøket fra eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at det ble tilsatt 0,4 kg slurry pr. minutt. Det fremstilte amorfe silica hadde en spesifikk overflate på 213,6 m²/g.

EKSEMPEL 3

Forsøket fra eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at det ble benyttet en slurry inneholdende 50 vekt % silisium. Det fremstilte amorfe silica hadde en spesifikk overflate på 117,9 m²/g.

15

EKSEMPEL 4

Forsøket i eksempel 1 ble gjentatt bortsett fra at det som silisiuminneholdende materiale ble benyttet sagespon fra diamantsaging av solcellesilisium som var blitt malt 15 minutter i kulemølle. Det fremstilte amorfe silica hadde en spesifikk overflate på 103,2 m²/g.

20

Eksemplene 1 – 4 viser at det ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ble oppnådd amorf silica med et meget høy spesifikk overflate sammenlignet med amorf silica fremstilt i henhold til norsk patent nr. 304366.

25

KRAV

- 5 1. Fremgangsmåte for fremstilling av amorft silica fra pulverformede materialer inneholdende minst 50 vekt % elementært silisium, hvor det Si-inneholdende materialet tilføres til en forbrenningsreaktor som oppvarmes ved hjelp av olje eller gassbrenner, og hvor amorft silica oppsamles etter utløpet fra forbrenningsreaktoren, k a r a k t e r i s e r t v e d a t i det
10 minste en del av de pulverformede silisiuminneholdende materialer tilføres til forbrenningsreaktoren i form av en vandig slurry.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t silisium tilsettes til forbrenningsreaktoren i form av en slurry inneholdende mellom 20
15 og 80 vekt % silisiuminneholdende materiale.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t silisiuminneholdende materiale tilsettes til forbrenningsreaktoren i form av en slurry inneholdende fortrinnsvis mellom 40 og 60 vekt % silisiuminneholdende
20 materiale.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det tilsettes midler til den vandige slurryen for å minske slurryens viskositet.
- 25 5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det tilsettes mineralsyre til slurryen for å minske slurryens viskositet.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det tilsettes organiske dispergeringsmidler til slurryen for å minske slurryens
30 viskositet.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det tilsettes overflatemodifiserende midler til den vandige slurry.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som overflatemodifiserende middel tilsettes aluminiumsalter.

5 9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som aluminiumsalt tilsettes aluminiumsulfat.

10 10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fremstilte amorfe silica bråkjøles ved vanninnsprøyting i området ved utløpet av forbrenningsreaktoren.

