

# 高纯合成石英的制备技术和应用

李爱民<sup>1</sup>, 万 焯<sup>1,2</sup>, 常 欣<sup>2</sup>, 刘见华<sup>1,2</sup>, 曾晓国<sup>1,2</sup>, 袁振军<sup>2</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471023)

**[摘 要]** 高纯石英是石英玻璃和集成电路基板材料等生产的重要原料, 在高新技术产业中具有极大地利用价值和不可取代的地位。随着天然水晶资源的持续减少, 高纯合成石英的研究逐渐受到重视。本文全面地介绍了高纯石英的特性、合成制备技术及其研究现状, 另外阐述了高纯合成石英的重要应用。认为采用多晶硅生产副产物  $\text{SiCl}_4$  的液相水解法以制备高纯石英是一种符合可持续发展要求且具有潜在生产价值的技术方法。

**[关键词]** 高纯石英; 制备技术; 应用; 液相水解法

**[中图分类号]** TM28

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1003-8884(2021)06-0062-04

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.06.014

## 0 前言

高纯石英一般是指  $\text{SiO}_2$  含量高于 99.99% 的石英粉体, 置于空气中容易吸潮导致颗粒团聚, 粒径一般在  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  范围内, 具有良好的光学特性、抗划伤、高度绝缘性、耐腐蚀性及热稳定性, 是石英玻璃、石英管、石英坩埚等的主要原料, 其高端产品也是航天军工、电子信息和光通讯行业等高科技产品的关键基础材料<sup>[1-3]</sup>。随着高精尖科技产业的发展, 高纯石英的需求量急速增长, 并且对其质量要求也愈来愈高<sup>[4-6]</sup>。

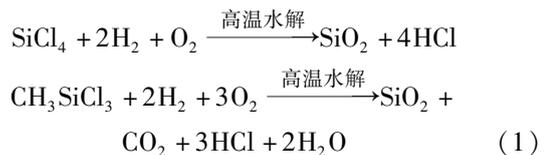
由于高纯石英的重要战略地位, 其高端产品的制备技术基本掌握在美国、德国等发达国家手中且限制出口, 必须加强对高纯石英的高端制备技术的研究<sup>[7]</sup>。目前, 生产高纯石英的方法主要有两个: 一是物理法, 也叫机械粉碎法; 二是化学合成法。机械粉碎法是以天然水晶为原料, 将其粉碎后经过磁选、浮选、酸浸、干燥、焙烧后, 得到成品石英<sup>[8-11]</sup>。

该方法虽工艺简单, 但受到提纯工艺技术落后、天然水晶原料纯度的限制及其储量日渐枯竭的制约, 导致生产能耗大、成本高、效率低, 且提纯后产品杂质含量高, 其粉料特性和粒径难以控制。因此, 近年来关于化学合成法制备高纯石英的研究逐渐受到国内外的重视。本文主要概述了高纯合成石英的国内外制备技术及其应用等, 并总结存在的一些问题, 提出展望和建议。

## 1 高纯石英的制备技术

### 1.1 气相合成法

气相合成法即火焰水解法, 与气相白炭黑工艺类似, 其原理是采用硅或有机硅的氯化物(如  $\text{SiCl}_4$  或  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  等)原料, 将其气化后与氢气、氧气混合, 在高温下发生水解形成雾状的  $\text{SiO}_2$ , 最后通过冷却、分离、脱酸等气固分离得到产品<sup>[12]</sup>。该法得到的产品为气相  $\text{SiO}_2$ , 粒径小于  $100 \text{ nm}$ , 外观蓬松多孔, 比表面积大, 化学纯度高, 分散性较好。反应原理可用下列反应式表示:



技术路线图, 如图 1 所示。

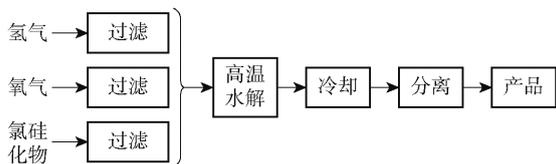
工艺优点: 生产流程简单, 合成条件易控制, 反应速度快, 适合大规模生产; 由于过程中需要高温环

**[收稿日期]** 2021-09-12

**[作者简介]** 李爱民(1963-), 男, 甘肃武威人, 大学本科, 高级工程师, 主要从事硅基材料的工艺设计及研发工作。

**[通讯作者]** 袁振军(1989-), 男, 河南商丘人, 硕士, 工程师, 主要从事硅基材料的工艺设计及研发工作。

**[引用格式]** 李爱民, 万焯, 常欣, 等. 高纯合成石英的制备技术和应用[J]. 有色设备, 2021, 35(6): 62-65.

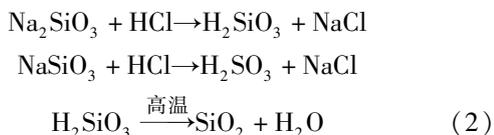
图1 气相合成法制备 SiO<sub>2</sub>流程图

境,反应生成的 HCl 会严重腐蚀设备,因此对生产设备的材质、加热形式等要求比较严格。由于气相法耗能大,加工成本较高,还需在反应条件与设备选型等方面进一步地探讨和研究。

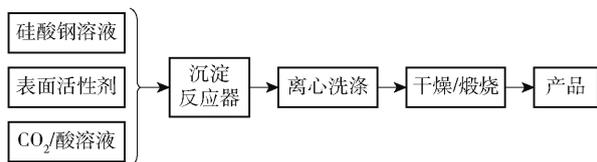
胡卿等<sup>[13]</sup>以四甲基硅烷为原料,利用气相法制备了 SiO<sub>2</sub>,讨论了原料、氢气和空气流量等对产物物理性能的影响。实验采用纯度为 99% 的四甲基硅烷,以及高纯甲烷(99.99%)、高纯氮气和氧气(99.99%),结果表明:通过调节反应物气体流速,可以控制产品 SiO<sub>2</sub> 的粒度,实验成功合成出粒径小于 10 nm 的 SiO<sub>2</sub> 产品。

## 1.2 化学沉淀法

化学沉淀法是合成石英粉体较为广泛的方法之一,目前技术已经成熟,已用于工业化生产。沉淀法生产 SiO<sub>2</sub> 的原理:采用硅酸钠与二氧化碳或酸溶液(加盐酸、硫酸或硝酸)作为原料,在一定的合成温度和表面活性剂的作用下混合反应,得到偏硅酸沉淀,再经过滤、洗涤、干燥、煅烧工序制备出 SiO<sub>2</sub>。反应方程式如下:



工艺流程图,如图 2 所示。

图2 沉淀法制备 SiO<sub>2</sub> 生产流程图

该生产工艺具有操作方便,生产流程简单,原料易得,能耗和投资低等优点;但是 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等杂质的存在会促成凝块的形成,严重影响产品的质量,导致产品性能差、纯度低、粒径大,易发生团聚;也存在着反应体系的浓度较低、沉淀速度快、沉淀过程不易控制的缺点;另外,废酸、废水的处理给

环境带来一定的破坏。

利用沉淀法制备高纯石英方面,许多研究人员进行了大量的实验和探索。和晓才等<sup>[14]</sup>将偏硅酸钠溶液中通入工业 CO<sub>2</sub> 废气与空气混合气体,控制反应条件生成偏硅酸沉淀,然后经过滤、洗涤,850 °C 下煅烧 2 h,得到高纯 SiO<sub>2</sub>,纯度大于 99.99%。严颖等<sup>[15]</sup>采用氢氟酸将石英砂溶解生成含硅溶液,然后在含硅溶液中加入氨水至一定 pH,过滤后酸洗沉淀物,最后经烘干,马弗炉煅烧后得到常规金属杂质质量分数仅为 1.8 × 10<sup>-6</sup> 的超高纯纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体。

## 1.3 溶胶-凝胶法

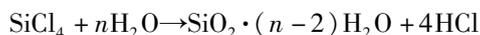
溶胶-凝胶法是以无机盐或者金属醇盐(一般为硅酸乙酯)为原料,以醇作为共溶剂,加入酸或碱溶液作为催化剂,进行水解,缩聚反应形成 SiO<sub>2</sub> 凝胶,过滤并对凝胶中的有机溶剂进行洗涤,干燥、煅烧得到 SiO<sub>2</sub> 粉体<sup>[16]</sup>。

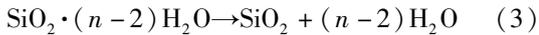
采用该方法制备 SiO<sub>2</sub>,生产流程简单,合成条件易控制,对设备材料的要求不严格,且过程中无其他添加剂,所以制备出的 SiO<sub>2</sub> 纯度较高、均匀度好、比表面积大。但是,成本较高,生产周期长,工业化价值不大;另外,因为实验过程中可变因素较多,不能达到准确控制(如水解体系、干燥方式及烧结途径等),目前只停留在实验室小试阶段。

Bongjun Gu 等<sup>[17]</sup>采用溶胶-凝胶法和索氏提取法从低成本水玻璃合成了高纯度二氧化硅,将含有 26.5wt.% SiO<sub>2</sub> 的水玻璃与一定浓度的稀释硝酸混合,使其凝胶化,80 °C 干燥后得到二氧化硅粉末,然后将合成的二氧化硅粉末用索氏提取器通过两步提取法纯化,制备出组分为 99.85% 的高纯二氧化硅。王心怡等<sup>[18]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅粉末,实验以正硅酸乙酯、乙醇和异丙醇为反应原料,研究了不同实验参数对产物二氧化硅粒径和形貌的影响,结论是:最佳反应温度为 40 °C,溶液应为碱性,pH = 11.0,用量比为 1:1。

## 1.4 四氯化硅液相水解法

四氯化硅液相水解法的原理是 SiCl<sub>4</sub> 与纯水接触发生水解或缩聚反应,之后将反应产物经洗涤、过滤、干燥、煅烧、筛选等流程,制备 SiO<sub>2</sub> 粉体。化学反应方程式如下:





采用  $\text{SiCl}_4$  液相水解法制备高纯石英粉, 由于原料中不含碳, 故制备得到  $\text{SiO}_2$  粉体纯度较高、羟基含量较低。但是, 在规模化生产过程中, 四氯化硅与水发生的水解和缩聚反应剧烈, 中间过程难以管控, 粉体易团聚, 形成的石英粉致密度较低。因此, 为了满足产业化生产, 该法仍需更深入地探究其工艺控制(如水解控制、干燥及烧结过程等), 有效减少颗粒团聚现象的发生。

张保川等<sup>[19]</sup>采用水热法, 以多晶硅副产物四氯化硅为原料, 碳酸钠为矿化剂, 研究了不同温度下石英晶体的合成。结果表明: 随着温度的升高, 晶粒逐渐长大, 在 220 °C 温度下晶粒尺寸达到最大, 粒径平均值为 8  $\mu\text{m}$  左右, 由 EDS 分析结果可知, 合成的石英晶体的纯度可达 99.99%。

聂兰舰等<sup>[20]</sup>采用多晶硅副产物  $\text{SiCl}_4$  液相水解法制备高纯合成石英粉, 结果表明: 采用添加适当的分散剂的方法可有效地防止水解过程颗粒团聚, 得到的颗粒粒度分布均匀, 粒度分布窄, 为制备无气泡、无包裹体的粉体提供了保障。文章也指出若利用超临界流体或冷冻干燥等烘干技术, 与沸腾炉或回转炉煅烧技术一定会获得纯度高、分散性良好的石英粉。

刘连利、宋曦婷等<sup>[21]</sup>以高纯四氯化硅为原料采用低温水解法制备高纯纳米二氧化硅方法, 在低温下将高纯四氯化硅溶于乙醇溶剂中, 再按反应计量比加入超纯水, 生成无色透明溶液胶; 陈化或减压浓缩, 得到无色透明凝胶; 经过脱酸冷冻干燥后得高纯纳米二氧化硅粉体由于以高纯的四氯化硅和超纯水作为原料, 生产中不引入金属杂质, 制得的纳米二氧化硅的纯度为 99.999% 以上, 金属杂质总量小于 10ppm、粒径可达 20~80 nm, 生产工艺简单、设备投资少, 生产成本较低, 易于工业化生产。

### 1.5 其它合成方法

刘晓红等<sup>[22]</sup>采用氟硅酸与碳酸氢铵反应制备得到二氧化硅, 反应前采用重结晶方法对碳酸氢铵进行提纯, 反应过程中添加沉淀剂得到高纯氟硅酸铵溶液, 最后得到高纯二氧化硅。刘焯等<sup>[23]</sup>采用氨水与氟硅酸反应得到高纯二氧化硅, 讨论了不同因素对二氧化硅纯度的影响, 得出合适的工艺参数: 用量比 1:3, 反应温度 40 °C, 陈化时间 0.5 h。R. Yu-

vakkumar 等<sup>[24]</sup>采用稻草灰作为原材料, 使用碱提取法制备高纯度, 小粒度和高表面积纳米二氧化硅粉末, 然后进行酸沉淀法。其过程为: 首先将稻草灰与氢氧化钠溶液反应, 之后再添加硫酸中和得到二氧化硅, 最后对反应产物洗涤、烘干、煅烧得到高纯二氧化硅, 平均粒径 25 nm, 纯度 99.9%, 比表面积 274  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

## 2 高纯石英的重要应用

高纯石英具有耐温性能好、绝缘度高、抗辐射等优点, 其非常广泛且重要地应用在高精尖工业, 例如可用于电子工业和光伏电池的光纤、单晶硅、多晶硅等。在高纯石英的终端应用中, 半导体、光纤、光学、光伏和电光源行业的占比分别为 65%、14%、10%、7% 和 4%, 其中光纤、光伏和半导体是增长较快的领域。

### 2.1 半导体行业

半导体行业是电子信息行业的基础, 电子信息产业的快速发展, 引领着半导体行业蓬勃发展。高纯石英是半导体行业的关键基础材料, 主要用于电子基板; 另外, 它也是石英玻璃坩埚的原料, 可以用来制备单晶硅和多晶硅, 是电子工业和太阳能电池产业不可或缺的材料, 暂无其它材料可以代替。在以上应用领域, 高纯石英的纯度指标需达到 4 N 以上, 对碱金属、过渡金属等杂质含量有较高要求, 需均小于 1ppm 级别。

### 2.2 光伏行业

随着我国经济的持续快速发展, 同时在“宽带中国”“三网融合”等国家政策驱动下, 我国 5G、物联网、电子、军事等各通信领域对光纤光缆的市场需求持续增长。石英玻璃可用来制造光纤, 由光纤构成的光缆在当今信息通讯领域具有不可或缺的重要作用。另外, 高纯石英也是石英棒、石英管和石英坩埚的主要原料, 用于生产单/多晶硅精馏塔、挥发器和进料管等仪器, 也用来拉制单晶硅设备。根据纯度的不同, 大部分用于半导体行业的芯片材料, 另外纯度达到 7 N 的多晶硅直接应用于 PV 领域, 生产太阳能电池板。

## 3 总结与展望

高纯石英在化工产业链中有着十分重要的作

用,由于国内石英合成和提纯技术远不及国外水平,国内高纯度石英大部分来自进口,阻碍了国内较多相关行业的发展。而现有高纯合成石英技术中,液相法(沉淀法、溶胶-凝胶法、四氯化硅水解法等)制备石英的方法成本低、反应温度低、能耗少,具备工业化规模生产的先决优势条件。

多晶硅副产物  $\text{SiCl}_4$  原料丰富且价格低廉,经简单提纯后即可达到较高纯度。因此,从粉体制备方法、成本、纯度、工业化等方面考虑,采用  $\text{SiCl}_4$  液相水解法制备高纯合成石英粉体发展潜力巨大,满足高效循环经济的发展。但是该方法存在粉体团聚问题,这就使得在实际生产过程中综合其他化学合成方法的优点,不断改进其工艺研究,突破其关键技术问题,比如水解反应的过程有效控制、粉体团聚、脱水等。一方面可采用气、液反应法的高效耦合来实现  $\text{SiCl}_4$  液相水解反应的稳定控制;另一方面采用液相合成法常用的冷冻干燥、添加剂分散等技术,控制反应、干燥和煅烧等过程,有效解决颗粒团聚问题,使产品性能得到改善。

#### [参考文献]

[1] 汪灵,党陈萍,李彩侠,等. 中国高纯石英技术现状与发展前景[J]. 地学前缘,2014,21(5):267-273.

[2] 贾德龙,张万益,陈丛林,等. 高纯石英全球资源现状与我国发展建议[J]. 矿产保护与利用,2019,39(5):111-117.

[3] 郭文达,韩跃新,朱一民,等. 高纯石英砂资源及加工技术分析[J]. 金属矿山,2019(2):22-28.

[4] 林敏,裴振宇,熊康,等. 我国高纯石英制备技术现状[J]. 矿产综合利用,2017(5):18-21.

[5] 聂兰舰,王玉芬,向在奎,等. 高纯合成石英粉的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料,2014,33(10):12-17.

[6] 庞庆乐,沈建兴,程传兵,等. 高纯石英的加工技术及应用[J]. 江苏陶瓷,2020,53(4):43-47.

[7] 莫腾腾. 利用偏硅酸钠制备高纯石英材料实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2015.

[8] 吴道,孙红娟,彭同江,等. 优质石英岩作为高纯石英原料的提纯试验研究[J]. 非金属矿,2017,40(1):68-70.

[9] 刘泽伟,邹玄,赵阳,等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺研究[J]. 矿产综合利用,2020(4):116-120.

[10] 马超,冯安生,刘长森,等. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进展[J]. 矿产保护与利用,2019(6):52-61.

[11] Yang C, Li S, Bai J, et al. Advanced purification of industrial quartz using calcination pretreatment combined with ultrasound-assisted leaching [J]. Acta Geodynamica et Geomaterialia, 2018:187-195.

[12] 孔祥宇. 气相法白炭黑的发展[J]. 科技资讯,2009(33):240-241.

[13] 胡卿,周俊虎,程军,等. 四甲基硅烷燃烧法制备气相白炭黑的研究[J]. 能源工程,2014(2):12-15.

[14] 和晓才,杨大锦,李怀仁,等. 二氧化碳沉淀法制备高纯二氧化硅的工艺研究[J]. 稀有金属,2012,36(4):604-609.

[15] 严颖,周永恒,丁家兴. 沉淀法制备高纯  $\text{SiO}_2$  粉体[J]. 中国粉体技术,2015,21(4):45-47.

[16] 张健泓,陈优生. 溶胶-凝胶法的应用研究[J]. 广东化工,2008,35(3):47-49.

[17] Gu B, Ko D, Ahn S, et al. Synthesis of high purity silica from low cost water glass via sol-gel process and soxhlet extraction[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017,82(3):675-681.

[18] 王心怡,吴楠,刘欣萍,等. 溶胶-凝胶法制备尺寸可控二氧化硅纳米颗粒[J]. 化学工程与装备,2015(6):9-14.

[19] 张保川,薛妃,张进,等. 以四氯化硅水热法合成高纯微米级石英晶体[J]. 无机盐工业,2013,45(2):33.

[20] 聂兰舰,王玉芬,向在奎,等. 液相水解法制备高纯石英粉体团聚状态的控制[J]. 武汉理工大学学报,2011(4):15-19.

[21] 刘连利,宋曦亭,王莉丽,等. 一种以高纯四氯化硅为原料制备高纯纳米二氧化硅的方法,CN101804985A[P]. 2010.

[22] 刘晓红,卢爱军,刘燕燕,等. 由氟硅酸制取高纯二氧化硅[J]. 化工时刊,2002,16(1):34-35.

[23] 刘焯,安涛,徐欢,等. 高纯二氧化硅副产氟化氢铵新工艺的研究[J]. 现代化工,2014,34(2):65-67.

[24] Yuvakkumar R, Elango V, Rajendran V, et al. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2014,9(3):272-281.

(下转第74页)

改造,设备实际使用过程中存在电控柜矩形支撑框架转轴支座机构损坏问题得到解决,可有效延长主电控柜的使用寿命。该项技术改造提高了设备主电

控柜的安全可靠性,降低了备件、材料的成本费用和设备维修费用,取得了良好的经济效益和社会效益,值得在同类型设备上推广应用。

## Performance Optimization and Transformation of Rotating Shaft Support Mechanism of Rectangular Support Frame for Electric Control Cabinet of Electric Drive Hydraulic Trolley

CUI Yong-feng

**Abstract:** This paper expounds and analyzes the issues in the use of the rotating shaft support mechanism of the rectangular support frame of the electric control cabinet of the electric drive hydraulic trolley. The existing issues are effectively solved through the technical transformation, and the actual use test has been successful, It is worth popularizing and applying in the same type of equipment.

**Key words:** support frame; rotating shaft support mechanism; performance optimization



(上接第 65 页)

## Preparation Technology and Application of High Purity Synthetic Quartz

LI Ai-min, WAN Ye, CHANG Xin, LIU Jian-hua, ZENG Xiao-guo, YUAN Zhen-jun

**Abstract:** High purity quartz is an important raw material for the production of quartz glass and integrated circuit board, which is of great value and irreplaceable in the high-tech industry. With the continuous decrease of natural crystal resources, the research on high purity synthetic quartz has gaining more and more attention. This paper introduces the characteristics, synthesis technology and research status of high purity quartz in a comprehensive manner, besides, the important applications of high purity synthetic quartz are given in this paper. It is considered that the preparation of high purity quartz by liquid hydrolysis of  $\text{SiCl}_4$ , a by-product of polycrystalline silicon production, is a technology that meets the requirements of sustainable development and has potential production value.

**Key words:** high purity quartz; preparation technology; application; liquid phase hydrolysis

