

To study the recycling processes of silicon dioxide crucible

周嵩皓、廖芳俊

E-mail: 321438@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The goal of this research is to study the recycling processes for the amorphous type wasted silicon dioxide crucible, which exist high purity. If we can retrieve this high purity wasted crucible with simple processing, it should have many other uses in industries. First, smash the silicon dioxide crucible and pickling it. Followed with the hydrothermal treated to grow the α -quartz crystal. We found that larger amount of sodium element will containment the quartz crystal during the treatment. Therefore, adequate purification processes will be needed to remove the sodium. During the processing, the morphology, crystalline pattern and impurity content of treated powder will be examd by using SEM, XRD and ICP-OES analyzer. From the experimental result showed that with different hydrothermal temperature and solution concentration will reveal quite different results. If the concentration of solution is too dilute which will not precipitate any crystalline particle. In general, with increasing the concentration of solution or temperature, not only the average particle size and their distribution range will increase, but the loss of products will also raise. Therefore, under the consideration of cost, diameter and crystalline intensity, three sets of hydrothermal parameter were suggested to obtain the best results, which are 200 °C -1.7M、220 °C -0.5M and 220 °C -1.0M. According to exist the problem of sodium containment, using the equipment of lifting furnace, tubular furnace and vacuum melting furnace will show different purification result. Using the lifting furnace, the α -quartz will transform to the cristobalite structure, and the effect of reduce the sodium content is unobvious. On the process by vacuum melting furnace, α -quartz also have the same transformation phenomena, and the crystalline intensity drops apparently at high temperature. However, the sodium content reduces obviously by this vacuum process. On the process by tubular furnace, the powder can maintain the crystalline pattern and intensity of α -quartz, and the sodium content can reduce substantially. Based on the experimental result, we suggested that using 0.5 M NaOH solution and hydrothermal treated at 220 °C should obtain the best recrystallization result. Following treated with the purification process of tubular furnace at 1010 °C which can maintain the α -quartz and obvious reduce the sodium content; or use vacuum melting furnace with lower reaction temperature and shorter treating time, should receive the similar results.

Keywords : Hydrothermal Method、Recrystallize、 α -quartz、Purification Processes

Table of Contents

目錄	封面內頁	簽名頁	授權書iii	中文摘要iv	英文摘要vi	誌謝viii	目錄ix	圖目xiii																																																																																																					
錄xiii	表目錄xvi	第一章 前言1	第二章 文獻回顧3	2.1 二氧化矽簡介3	2.1.1 二氧化矽的晶體與轉變3	2.2 玻璃簡介5	2.3 石英簡介6	2.3.1 石英的用途7	2.4 石英中包裹體的形成功機理及分類9	2.4.1 石英包裹體的形成功機理9	2.5 水熱法11	2.5.1 水熱備製技術的原由11	2.5.2 水熱備製技術的特點12	2.5.3 水熱備製技術簡介13	2.6 水熱合成法製造石英粉末16	2.6.1 水熱合成法製造石英奈米粉末16	2.6.2 水熱合成石英結晶17	2.6.3 水熱合成石英22	2.7 水熱長晶爐24	2.7.1 水熱合成法之單晶石英成長研究與數值分析24	2.7.2 利用水熱法長晶爐之單晶石英生長及其數值分析26	2.7.3 利用 α -方石英來備製 α -石英27	2.8 石英中雜質的移除29	第三章 實驗方法30	3.1 實驗材料30	3.2 實驗規劃31	3.3 實驗步驟31	3.4 水熱結晶實驗32	3.5 高溫?燒處理34	3.6 高溫熱酸處理35	3.7 高溫高真空處理37	3.8 掃描式電子顯微鏡(SEM)38	3.9 X光繞射儀(XRD)39	3.10 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)39	3.11 實驗製程代號41	第四章 實驗結果分析與討論42	4.1 水熱結晶製程之成果分析42	4.1.1 水熱反應前後質量與pH值量測42	4.1.2 水熱反應結晶粉末之SEM結晶形貌觀察44	4.1.3 水熱反應後結晶粉末之XRD結晶型態觀察48	4.1.4 水熱反應後晶質粉末之ICP成份分析51	4.2 大反應釜(大量)與小反應釜(少量)備製晶質粉末品質的差異53	4.2.1 超純水水洗對晶質粉末鈉含量的影響53	4.2.2 大、小反應釜備製晶質粉末之SEM結晶形貌觀察54	4.2.3 大、小反應釜備製晶質粉末之XRD結晶型態觀察56	4.2.4 大、小反應釜備製得之晶質粉末之ICP成份分析58	4.3 高溫?燒純化處理59	4.3.1 經高溫?燒處理(升降氣氛爐)粉末之SEM結晶形貌觀察59	4.3.2 經高溫?燒處理粉末之XRD結晶型態觀察62	4.3.3 經高溫?燒處理粉末之ICP成份分析66	4.4 高溫高真空純化處理67	4.4.1 經高溫高真空處理粉末之SEM結晶形貌觀察68	4.4.2 經高溫高真空處理粉末之XRD結晶型態觀察68	4.4.3 經高溫高真空處理粉末之ICP成份分析71	4.5 高溫熱酸處理72	4.5.1 高溫熱酸處理粉末之SEM結晶形貌觀察72	4.5.2 高溫熱酸處理粉末之XRD結晶型態觀察72

4.5.3 高溫熱酸處理粉末之ICP成份分析.....	75	4.6 混合製程處理-高溫熱酸處理後進行高溫高真空處理.....	76
4.6.1 混合製程粉末之SEM結晶形貌觀察.....	76	4.6.2 混合製程粉末之XRD結晶型態觀察.....	78
4.6.3 混合製程粉末之ICP成份分析.....	80	第五章 結論.....	81
參考文獻.....	83	圖目錄	
圖2.1 分隔式高壓釜結構示意圖.....	15	圖2.2 使用3.5 g的二氧化矽粉放入0.1 M的氫氧化鈉溶液中，經300 °C，2 hr水熱合成處理TEM圖.....	17
圖2.3 水熱石英XRD繞射圖.....	17	圖2.4 SiO ₂ 以不同溫度進行水熱處理處理XRD圖.....	19
圖2.5 SiO ₂ 以不同溫度進行水熱處理處理SEM圖.....	20	圖2.6 SiO ₂ 以不同的反應時間進行水熱處理XRD圖.....	20
圖2.7 SiO ₂ 用不同NaOH濃度進行水熱處理XRD圖.....	20	圖2.8 SiO ₂ 用不同NaOH濃度進行水熱處理SEM圖.....	21
圖2.9 以不同的SiO ₂ (g)/NaOH比例進行水熱處理SEM圖.....	21	圖2.10 實驗反應釜設計示意圖.....	22
圖2.11 石英結晶在1N NaOH，300 °C水熱反應後的SEM圖.....	23	圖2.12 石英結晶在甲酸鈉鹼液，300 °C水熱反應後的SEM圖.....	24
圖2.13 量產型長晶爐爐體組合圖及其原料配置.....	26	圖2.14 1-方石英原料.....	27
圖2.15 實驗後-方石英再結晶成為-石英的SEM圖.....	28	圖3.1 合晶科技坩堝廢料粉末XRD圖.....	30
圖3.2 粉碎機.....	32	圖3.3 大、小反應釜及內襯鐵氟龍罐.....	33
圖3.4 高溫烘箱.....	33	圖3.5 直立式高溫氣氛爐.....	34
圖3.6 石英管狀爐.....	35	圖3.7 雜質含量與熱酸反應溫度關係圖.....	36
圖3.8 石英管狀爐實驗流程圖.....	37	圖3.9 真空熔煉爐構造示意圖.....	38
圖3.10 1HITACHI S-3000N掃描式電子顯微鏡(SEM).....	38	圖3.11 1X光繞射儀(XRD).....	39
圖3.12 感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP).....	40	圖4.1 回收率與礦化劑濃度關係圖.....	44
圖4.2 粉末經水熱反應200 °C，不同濃度礦化劑SEM圖.....	45	圖4.3 粉末經水熱反應220 °C，不同濃度礦化劑SEM圖.....	45
圖4.4 經200 °C水熱反應之晶質粉末粒徑與礦化劑濃度關係圖.....	47	圖4.5 經220 °C水熱反應之晶質粉末粒徑與礦化劑濃度關係圖.....	47
圖4.6 經200 °C水熱反應粉末XRD圖.....	49	圖4.7 經220 °C水熱反應粉末XRD圖.....	50
圖4.8 礦化劑濃度和晶質粉末鈉含量關係圖.....	52	圖4.9 水洗次數與粉末鈉含量的關係圖.....	54
圖4.10 大、小反應釜(大、小量)備製晶質粉末SEM圖.....	55	圖4.11 大量與小量備製晶質粉末XRD圖.....	57
圖4.12 水熱(220 °C -1.0M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	60	圖4.13 水熱(200 °C -1.7M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	61
圖4.14 水熱(220 °C -0.5M)晶質粉末經不同?燒溫度SEM圖.....	61	圖4.15 水熱(220 °C -1.0M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	63
圖4.16 水熱(220 °C -1.0M)粉末經不同?燒溫度之結晶型態轉變圖.....	64	圖4.17 水熱(200 °C -1.7M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	65
圖4.18 水熱(220 °C -0.5M)晶質粉末經不同?燒溫度XRD圖.....	65	圖4.19 水熱晶質粉末經1500 °C高溫高真空處理之SEM圖.....	69
圖4.20 水熱晶質粉末經1500 °C高溫高真空處理之XRD圖.....	70	圖4.21 水熱晶質粉末經高溫熱酸處理之SEM圖.....	73
圖4.22 水熱晶質粉末經高溫熱酸處理之XRD圖.....	74	圖4.23 水熱晶質粉末經混合製程處理之SEM圖.....	77
圖4.24 水熱晶質粉末經混合製程處理之XRD圖.....	79	表目錄	
表2.1 氣-液包裹體可能存在的雜質成份.....	11	表2.2 實驗參數與結果.....	23
表2.3 石英原礦化學成份分析檢驗報告.....	25	表2.4 實驗製程之參數條件.....	27
表2.5 以高低不同填充率的生長結果.....	28	表2.6 實驗後產物的X-ray衍射分析.....	28
表3.1 合晶科技坩堝廢料粉末ICP成份分析.....	30	表3.2 礦化劑濃度的配製.....	33
表3.3 高溫氣氛爐?燒實驗參數.....	34	表3.4 石英管狀爐實驗參數.....	36
表3.5 熱酸反應溫度與殘留雜質含量(ppm.)對應表.....	36	表3.6 二氧化矽之消化液配方.....	40
表4.1 200 °C水熱反應前後，礦化劑濃度與質量和pH值關係表.....	43	表4.2 220 °C水熱反應前後，礦化劑濃度與質量和pH值關係表.....	43
表4.3 水熱反應後晶質粉末之平均粒徑及其分佈範圍.....	46	表4.4 水熱反應後晶質粉末之ICP成份分析表.....	52
表4.5 晶質粉末經不同次數超純水清洗之ICP成份檢驗.....	53	表4.6 大、小反應釜生產晶質粉末平均粒徑與其分佈範圍.....	56
表4.7 大量與小量備製晶質粉末之ICP成份檢測.....	58	表4.8 高溫?燒處理粉末之ICP成份分析表.....	67
表4.9 經1500 °C高溫高真空處理後晶質粉末成份分析.....	71	表4.10 高溫熱酸處理粉末之ICP成份檢測數據.....	75
表4.11 經混合製程處理後之晶質粉末的成份分析數據.....	80		

REFERENCES

- [1] 二氧化矽，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [2] SiO₂的晶體及轉化，生意社資訊(2009)。
- [3] 洪璐，石英原料中雜質的高溫去除方法研究，蘇州大學材料與化學化工學部碩士論文(2006)。
- [4] 玻璃，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [5] 石英，維基百科(2010)，<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
- [6] 矽產業原料-矽石簡介，山東辛化硅膠有限公司。
- [7] 施畏爾等人，水熱結晶學，pp.44-46 & pp.54-56，2004。
- [8] G.W. Morey and P. Niggli, "The Hydrothermal Formation of Silicon", A Review, J. Am. Chem. Soc., Vol.35, pp.1086-1130, 1913.
- [9] R.A. Laudise, "The Growth of Single Crystals", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp.278-281, 1970.
- [10] A. Rabenau, "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", Angew. Chem., Vol.24, pp.1026-1040, 1985.
- [11] R. Roy, "Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", J. of solid State Chem., Vol.111, pp.11-17, 1994.
- [12] 施爾畏，夏長泰，王步國，仲維卓，"水熱法的應用與發展"，無機材料學報，Vol.11(2)，pp.193-206，1996。
- [13] A.A. Shternberg and V.A. Kuznetsov, Sov. Phys. Cryst., Vol.13, p.647, 1969.
- [14] V.I. Popolitov, A.V. Lobachev, M.N. Tseitlin, "Crystal Growth from High-Temperature", Aqueous Solutions. A.N. Lohachev, Nauka

Press, Moscow, p.190, 1977.

[15] Carr R.M. and Fyfe W.S., Am. Mineral vol.43, p.909, 1958.

[16] Davis M.E., " Strategies for Zeolite Synthesis by Design ", Elsevier Science B.V., 1995.

[17] Laudise R.A., J. Am. Chem. Soc., Vol.81, p.562, 1958.

[18] Jane F. Bertone, Joel Cizeron, Rajeev K. Wahi, Joan K. Bosworth and Vicki L. Colvin, " Hydrothermal Synthesis of Quartz Nanocrystals ", Nano Letters Vol.3(5), pp.655-659, 2003.

[19] Balitsky V.S., Bublikova T.M., Marina E.A., Balitskaya L.V., Chichagova Z.S., Iwasaki H., Iwasaki F., High Press Vol.20, p.273, 2001 .

[20] Korytkova E.N., Chepik L.F., Mashchenko T.S., Drozdova I.A., Gusarov V.V., Inorg. Mater., Vol.38, p.227, 2002.

[21] Lee K.J., Seo K.W., Y H.S., Mok Y.I., Korean J. of Chem. Eng., Vol.13, p.489, 1996.

[22] K. Yanagisawa, Y. Zhu, A. Onda, K. Kajiyoshi, " Hydrothermal synthesis of mono-dispersed quartz powders ", Journal of Materials Science, Vol.39, pp.2931-2934, 2004.

[23] Masahiro Hosaka, " Synthesis of Micro -quartz Crystals by Hydrothermal Hot-Press Method ", Journal of Crystal Growth, Vol.112, pp.291-293, 1991.

[24] 王昭富, " 水熱合成法之單晶石英成長研究與數值分析 ", 國立成功大學工程科學研究所碩士論文, 2005。

[25] 吳玉祥, 蔡鐸, 王旭昇, " 利用水熱法長晶爐之單晶石英生長及其數值分析 ", 2007年中華民國陶業研究學會學術論文研討會, 新竹, 台灣, pp.36, 2007。

[26] Masahiro Hosaka, Sadao Taki, " Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in NaCl Solution ", Journal of Crystal Growth, Vol.52, pp.837-842, 1981.

[27] 簡奕丞, 陳彥傑, " 以水熱方式成長石英晶粒 ", 大葉大學材料科學與工程學系專題報告, 2009。