



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170476**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 01 B 33/025**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	861204	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	25.03.86	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	25.03.86	(30) Prioritet	21.05.85, DE, 3518151
(41) Alm. tilgj.	24.11.86		21.11.85, DE, 3541125
(44) Utlegningsdato	13.07.92		

(71) Patentsøker	Applied Industrial Materials Corporation, Parkway North Center, One Parkway North, Deerfield, IL 60015, US
(72) Oppfinner	Gert-Wilhelm Lask, Berus, DE Robert A. Nooden, Terre Haute, IN, US
(74) Fullmektig	Henrik Levkowitz, J.K. Thorsens Patentbureau AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av silisium, eventuelt for videreføring til ferrosilisium eller silisiummetall, samt råstoff-formstykker for sådan fremgangsmåte**

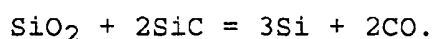
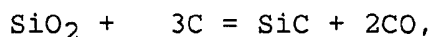
(56) **Anførte publikasjoner** Norsk (NO) utl. skrift nr. 156163, 163004.

(57) **Sammendrag** En fremgangsmåte for fremstilling av silisium i en elektrolavsjaktovn går ut på at det først dannes råstoff-formstykker som inneholder såvel finkornet silisiumdioksyd, for eksempel i form av sand, som overskudd av karbonmaterial med hensyn på oksydets reduksjon til silisiumkarbid. De dannede råstoff-formstykker innføres i blanding med silisiumdioksyd i stykkform som beskikningstilsats i lavsjaktovnen. I den øvre del av elektrolavsjaktovnen reduseres ved en temperatur under 1600°C silisiumdioksydet i råstoff-formstykkene til silisiumkarbid, og av det overskytende karbonmaterial i formstykkene dannes agglomerater med koksstruktur. I en nedre del av elektrolavsjaktovnen blir silisiumdioksydet i stykkform redusert med silisiumkarbid og karbonmaterial fra koksstrukturagglomeratene til dannelsen av silisium ved en temperatur over 1600°C, fortrinnsvis fra 1800 til 2000°C. Råstoff-formstykkene tildannes i ønsket form ved hjelp av et bitumenbindemiddel som inneholder et finfordelt silisiumdioksydpulver. I avhengighet av silisiumdioksydpulverets indre overflate og dets prosentuale andel i formstykkene dannes ved reduksjonen til silisiumkarbid agglomerater av koksstruktur og med en meget stor indre karbonoverflate. Ved hjelp av disse koksstrukturagglomerater med forstørret indre karbonoverflate reduseres silisiumdioksydet og utfallende silisiummonooksyd i gassform.

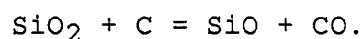
Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av silisium, eventuelt for videreføring til ferrosilisium eller silisiummetall i en elektrolavs-jaktovn, hvorunder

- det først dannes råstoff-formstykker som inneholder så vel finkornet silisiumdioksyd som overskudd av karbonmaterial med hensyn på oksydets reduksjon til silisiumkarbid, og
- de dannede råstoff-formstykker innføres i blanding med silisiumdioksyd i stykkeform som beskikningstilsats i lavsjaktovnen,
- idet silisiumdioksydet i råstoff-formstykkene reduseres til silisiumkarbid i en øvre del av elektrolavs-jaktovnen ved en temperatur under 1600°C , og det dannes agglomerater med koksstruktur av det karbonmaterial i råstoff-formstykkene som ikke forbrukes under denne reduksjon,
- mens videre det silisiumdioksyd som tilføres i stykkeform i beskikningstilsatsen i smeltet form reduseres til silisium med silisiumkarbidet og karbonmaterialet fra agglomeratene med koksstruktur i en nedre del av elektrolavs-jaktovnen ved en temperatur over 1600°C , fortrinnsvis fra 1800 til 2000°C .

Silisiumdioksyd betegner her alle vanlige silisiumbærere, særlig kvartsitt og kvartssand. Begrepet finkornet innebærer her sandfin korning, for eksempel med kornstørrelse $0,5$ til 5 mm, fortrinnsvis omkring 1 mm. Uttrykket overskudd betyr her at det karbonmaterial som ikke forbrukes til reduksjon av silisiumdioksydet til silisiumkarbid i råstoff-formstykkene, mengdemessig er tilstrekkelig for å danne de tilsiktede agglomerater med koksstruktur. Reduksjonen forløper stort sett i to trinn med følgende reaksjoner:



I det annet reaksjonstrinn dannes silisiummonooksyd i samsvar med ligningen:



Silisiummonooksyd som foreligger i gassform ved den herskende temperatur, stiger til den øvre del av elektrolavsreaktoren. Innenfor rammen av de kjente, innledningsvis angitte tiltak (DE-OS 3.411.371) fremstilles råstoff-formstykkene ved brikettering. For dette formål blir det arbeidet med briketterbart kull i tilstrekkelig mengde for briketteringen, som fortrinnsvis finner sted ved varmbrikettering, men også kan utføres ved koldbrikettering under tilsats av bitumenbindemiddel. Forøvrig inneholder råstoff-formstykkene karbonmaterial i form av inerte karbonbærere med hensyn på briketteringen, slik som petroleumkoks, antrasitt, grafitt, brun-kullkoks, stenkullkoks o.l. Det vil forstås at fremstillingen av silisium kan videreføres til dannelselse av ferrosilisium og eventuelt silisiummetall, idet man bringer inn passende substanser, for eksempel jern i form av jernspon eller jerngranulat, eventuelt også jernoksyd, i elektrolavsreaktoren. Disse kjente tiltak har vist seg fortsatt å være hensiktsmessige. Ved lavt strømforbruk i sjaktovnen og nedsatt elektrodeforbruk i denne fører de til betraktelig øket silisiumutbytte. I henhold til ikke offentliggjorte undersøkelser beror alt dette på at det i det første reduksjonstrinn til silisiumkarbid av råstoff-formstykkene dannes agglomerater med koksstruktur, som sammenlignet med karbonmaterialet i en beskikningstilsats av silisiumdioksyd og karbon oppviser en betraktelig forstørret virksom overflate, nemlig en koksstrukuroverflate. Den spesifikke indre overflate ligger imidlertid for det meste under $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Ved denne forstørrede overflate er da agglomeratene med koksstruktur særlig reaksjonsvennlige samt aktivert til omtrent samme nivå som karbonmaterialets reaksjonsvennlighet. Imidlertid frigjøres likevel silisiummonooksyd i gassform, hvilket påvirker silisiumutbyttet. Også strømforbruket påvirkes av dette.

Det er derfor et formål for foreliggende oppfinnelse å forbedre den innledningsvis angitte fremgangsmåte ytterligere med hensyn på strømforbruk og silisiumutbytte, og slik at det kan fremstilles et rent metallisk silisium.

Dette oppnås i henhold til oppfinnelsen ved at råstoff-formstykkene dannes med 4 til 20 vekt% bitumenbindemiddel regnet som andel av formstykkenes samlede vekt, og bindemiddelet tilsettes silisiumdioksydpulver som har en spesifikk indre pulveroverflate på minst 5 m²/g, i en andel på 2 til 20 vekt% av bindemiddelets vekt, således at de dannede agglomerater med koksstruktur ved nevnte reduksjon av silisiumdioksydet til silisiumkarbid i råstoff-formstykkene gis en spesifikk samlet indre karbonoverflate på over 5 m²/g og fortrinnsvis over 10 m²/g ved at bitumenbindemidlet som følge av forkoksningen bringes til å danne karbonovertrekk på silisiumdioksydpulveret, før agglomerater reduseres videre i elektrolavs-jaktovns nedre del.

Ved hjelp av det finfordelte silisiumoksydpulver, som i elektrolavs-jaktovnen først reduseres til silisiumkarbid, oppnås tilstrekkelig indre overflate i agglomeratene med koksstruktur til at silisiummonooksyd i gassform suges opp og reduseres under den videre produksjonsprosess. Det vil forstås at også det finkornede silisiumdioksyd bidrar til dannelse av den store indre overflate. Uttrykket bitumenbindemiddel betegner alle egnede bitumenmaterialer, særlig sådanne materialer som anvendes som bindemiddel, for eksempel ved veibygning og ved briketteringsprosesser. Smeltepunktet bør helst ligge over 60°C. Det vil være åpenbart at de enkelte korn i det finfordelte silisiumoksydpulver i størst mulig grad bør fuktet intimt med bitumenbindemiddelet og blandet homogent med dette. Dette kan oppnås uten vanskeligheter idet bitumenbindemiddelet gjøres tilstrekkelig lettflytende ved oppvarming og deretter blandes med silisiumoksydpulveret, idet det herunder for eksempel arbeides etter stråleblandingsprinsippet. Nevnte silisiumoksydpulver omfatter her meget finfordelt sådant pulver (sterkt dispergert, amorft silisiumdioksyd, slik som angitt i firmatrykksaker fra Degussa over Aerosil), men også andre meget fine silisiumdioksydpulvere. Ved tilsats av silisiumpulveret til råstoff-formstykkene, hvilket er mulig ved innblanding av silisiumoksydpulveret i et bitumenbindemiddel, induseres således i

henhold til oppfinnelsen i tillegg en reaksjonsvennlig karbonoverflate i agglomeratene med koksstruktur. Reaksjonen av silisiumoksydpulveret til silisiumkarbid i det første reduksjonstrinn frembringer også i det ikke forbrukte karbonmaterial en sådan indusert indre overflate. Ved hjelp av den foreliggende mengde silisiumoksydpulver og dets spesifiserte indre overflate kan da den tilsiktede indre karbonoverflate frembringes. Etter forkoksningen av bitumenbindemiddelet er silisiumoksydpulveret overtrukket med et kokssjikt som fra 1500°C er gjenstand for en betraktelig dannelse av silisiumkarbid. Pulveroverflaten overføres likeledes til koksmaterialet. Silisiumkarbidet forbrukes under videre dannelse av indre overflate, nemlig på de ytre begrensingsflater av små silisiumkarbidkrystaller. En meget nøyaktig styring av den indre overflateøkning er mulig ved hensiktsmessig valg av silisiumoksydpulver samt ved pulverets prosentandel i bindemiddelet. Vanligvis fremstilles råstoffformstykkene med 4 til 20 vekt% bitumenbindemiddel som andel av formstykkenes samlede vekt, idet bindemiddelet iblandes 2 til 20 vekt% silisiumoksydpulver regnet som andel av bindemiddelets vekt. I henhold til en foretrukket utførelseform av oppfinnelsens fremgangsmåte benyttes i bitumenbindemiddelet et silisiumoksydpulver som har en spesifikk indre overflate på 200 til 800 m²/g. Med hensyn til dette gjelder en avpasningsregel. Produktet av vektprosent og indre overflate bør nemlig ved alle blandingsforhold hensiktsmessig holdes konstant. Dette betyr at for eksempel 30 vekt% med en indre overflate på 10 m²/g vil ha samme virkning som 0,7 vekt% silisiumpulver med en indre overflate på omtrent 450 m²/g.

Råstoff-formstykkene underkastes hensiktsmessig en innledende varmebehandling ved en temperatur som ligger under reduksjonstemperaturen for silisiumdioksyd til silisiumkarbid, hvor da bitumenbindemiddelet krakker. Denne innledende varmebehandling kan gjennomføres i den øvre del av elektrolavsjaktovnen, hvor det for eksempel opprettholdes en temperatur på ca. 500°C. Denne innledende varmebehandling kan imidlertid også utføres som en forforkoksning i betydningen

en vanlig forkokningsprosess utenfor elektrolavsjaktovnen. Prinsippielt er imidlertid fremstillingen av råstoff-formstykkene vilkårlig innenfor oppfinnelsens ramme. Ved utvalg av hensiktsmessig bitumenbindemiddel må det imidlertid sikres at de fremstilte råstoff-formstykkene oppviser tilstrekkelig fasthet, således at de ikke brytes ned under transport og beholder sin form i lavsjaktovnen.

Med hensyn til en optimalisering er en foretrukket utførelseform av oppfinnelsens fremgangsmåte kjennetegnet ved at det ved passende iblandet mengde silisiumoksydpulver i råstoff-formstykkene frembringes et koksstrukturagglomerat med en spesifikk indre overflate på 50 til 100 m²/g, idet det fortrinnsvis benyttes et silisiumoksydpulver som oppviser en indre overflate på 200 til 800 m²/g. Det ligger også innenfor oppfinnelsens ramme at råstoff-formstykkene i blanding med silisiumdioksyd i stykkeform og tilsats av karbonmaterial bringes inn som beskikningstilsats i lavsjaktovnen.

Hvis silisiummetall eller ferrosilisium skal direkte fremstilles i elektrolavsjaktovnen så kan beskikningstilsatsen dessuten tilsettes finfordelt jern, for eksempel i form av jernspon eller jernpulver, eventuelt jernoksyd. I denne forbindelse er det imidlertid også mulig å benytte råstoff-formstykker som i tillegg oppviser finfordelt jern. I alle tilfeller inneholder imidlertid råstoff-formstykkene overskudd av karbonmaterial i forhold til den materialmengde som er nødvendig for reduksjon av silisiumdioksyd i formstykkene til silisiumkarbid. Det anbefales da å bygge opp råstoff-formstykkene på sådan måte at de med hensyn på denne reduksjon av silisiumdioksyd til silisiumkarbid oppviser et overskudd på karbon på mer enn 50 vekt% og mindre enn 90 vekt%. Ved arbeide i samsvar med oppfinnelsens prinsipper anvendes ytterst rene utgangsstoffer, særlig et ytterst rent bitumenbindemiddel i form av et dobbeltdestillert jordoljeprodukt således at et silisiummaterial av meget høy renhet kan fremstilles.

Oppfinnelsen gjelder også råstoff-formstykker for utførelse av den ovenfor omtalte fremgangsmåte, og som inneholder finkornet silisiumdioksyd samt overskudd av et inert karbonmaterial, slik som petroleumkoks, antrasitt, grafitt eller lignende, med hensyn på oksydets reduksjon til silisiumkarbid.

Formstykkenes særtrekk i henhold til oppfinnelsen ligger da i at råstoff-formstykkene er brikettert med et bitumenbindemiddel i en mengdeandel på 4 til 20 vekt% av formstykkenes samlede vekt, og som inneholder 2 til 20 vekt% finfordelt silisiumdioksydpulver med en spesifikk indre overflate på over 5 m²/g, fortrinnsvis fra 200 til 800 m²/g.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere beskrevet ved hjelp av utførelseeksempler som på den ene side beskriver fremstilling av råstoff-formstykkene og på den annen side fremstilling av silisium, samt klart angir de oppnådde fordeler ved fremgangsmåten.

Fremstillingen av råstoff-formstykker ved hjelp av et bitumenbindemiddel, som tilsettes finfordelt silisiumoksydpulver, kan utføres ved hjelp av alle de fremstillingsteknikker som kan tillempes på denne prosess. Innenfor rammen av dette utførelseeksempel anvendes koldbrikettering.

Et bindemiddel som stammer fra jordolje og med et mykningspunkt på 87°C ble oppvarmet til 170°C og holdt i bevegelse under sterk omrøring. Omrøreren var utført slik at et overflaterikt silisiumoksydpulver (spesifikk indre overflate 800 m²/g), ble suget inn i omrørers hule akse gjennom en rørledning. Under overflaten på det flytende bindemiddel ble da silisiumoksydpulveret hensiktsmessig radially fordelt og umiddelbart innleiret ved den sterke bevegelse. Et stadig kretsløp i omrøringsbeholderen sørger for at den tilsiktede konsentrasjon i et nivå på 10 % silisiumoksydpulver ble ensartet fordelt. Ved hjelp av en stor overflate av omrøringsbeholderen kan skumdannelse av bindemiddelet holdes innenfor

tålbare grenser. Ved tilsatsen av silisiumoksydpulver steg blandingens viskositet, mens dens flytbarhet ble opprettholdt. Blandingen kunne da fremdeles pumpes, hvilket var vesentlig for den videre bearbeiding. I denne flytende blanding ble det innført forvarmet sand og petroleumkoks. Blandingen antok temperaturen 110°C og ble knadd i en dampatmosfære. Den ferdige blanding inneholdt da 10 % bitumenbindemiddel tilsatt silisiumoksydpulver, 40 % sand og 50 % petroleumkoks. Silisiumoksydpulveret var da representert med 1 % i den samlede blanding.

Briketteringen av denne blanding fant sted ved 104°C i en valsepresse. På denne måte ble det fremstilt råstoffformstykker i form av briketter med et volum på 18 cm³. Etter avkjøling til omgivelsetemperatur oppviste disse formstykker gjennomsnittlig en punkttrykkfasthet på 185 kg, hvilket var tilstrekkelig til å oppfylle alle mekaniske fordringer i forbindelse med lagring og transport. Siktprøver viste at lengre transporter på jernbane og skip aldri ga avsiktet mengde over 2 %.

Vesentlig for oppfinnelsens fremgangsmåte er også at råstoffformstykkene oppviser den nødvendige ildfasthet. Herunder forstår man den måte brenn- og reaksjonsstoffer forholder seg på når de oppvarmes eller sjokkoppvarmes. Sådanne oppvarming er vanlig og opptrer i elektrolavsjaktovner ved hver beskikning, idet det friske kalde material da alltid bringes i kontakt med en varm overflate av beskikningstilsatt, hvor de faste stoffer oppviser temperaturer over 500°C, og gassene avbrennes på oversiden av disse med høy varmeutvikling. Råstoffformstykkene oppfylte i denne forbindelse alle forventninger.

I en trådkurv, som var nedsenkbart opphengt i lavsjaktovnen, ble råstoffformstykkene etter beskikningen drevet under overflaten av beskikningstilsatt. Der ble de holdt en time. Derpå ble de i trådkurven trukket opp av elektrolavsjaktovnen og raskt anbragt i en lufttett beholder. Det var da blitt dannet agglomerater av koksstruktur. Etter avkjøling ble

punkttrykkfastheten av disse koksstrukturagglomerater målt. Det ble fastslått at punkttrykkfastheten hadde øket til 210 kg. De flyktige bestanddeler var samtidig sunket til under 2 %. Endel av råstoff-formstykkene ble oppvarmet på nytt i laboratoriet. Her ble vekttapene opp til 1600°C målt og en bestemmelse av fastheten gjennomført, samt den indre overflate utledet. Alle verdier var tilfredsstillende. Den spesifikke indre overflate beløp seg til 14,3 m²/g. Ved parallelle forsøk uten tilsats av silisiumoksydpulver ble det bare oppnådd en spesifikk indre overflate på 4,2 m²/g.

Fra de således fremstilte råstoff-formstykker ble det fremstilt silisium i en elektrolavsreaktor i samsvar med den tidligere beskrevne fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen. Den oppnådde forbedring var meget påtagelig. Silisiumutbyttet beløp seg til 96,6 % ved et strømforbruk på 10.600 kWh/tonn silisium. Parallelt utførte forsøk med råstoff-formstykker uten iblanding av silisiumoksydpulver førte til et silisiumutbytte på bare ca. 80 % ved et energiforbruk på 12.800 kWh/tonn silisium.

PATENTKRAV:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av silisium, eventuelt for videreføring til ferrosilisium eller silisiummetall i en elektrolavsreaktor, hvorunder
 - det først dannes råstoff-formstykker som inneholder så vel finkornet silisiumdioksyd som overskudd av karbonmaterial med hensyn på oksydets reduksjon til silisiumkarbid, og
 - de dannede råstoff-formstykker innføres i blanding med silisiumdioksyd i stykkeform som beskikningstilsats i lavsreaktoren,
 - idet silisiumdioksydet i råstoff-formstykkene reduseres til silisiumkarbid i en øvre del av elektrolavsreaktoren ved en temperatur under 1600°C, og det dannes agglomerater med koksstruktur av det karbonmaterial i råstoff-formstykkene som ikke forbrukes under denne reduksjon,

- mens videre det silisiumdioksyd som tilføres i stykkeform i beskikningstilsatsen i smeltet form reduseres til silisium med silisiumkarbidet og karbonmaterialet fra agglomeratene med koksstruktur i en nedre del av elektrolavs-jaktovnen ved en temperatur over 1600°C, fortrinnsvis fra 1800 til 2000°C,

k a r a k t e r i s e r t v e d at råstoff-formstykkene dannes med 4 til 20 vekt% bitumenbindemiddel regnet som andel av formstykkenes samlede vekt, og bindemiddelet tilsettes silisiumdioksydpulver som har en spesifikk indre pulveroverflate på minst 5 m²/g, i en andel på 2 til 20 vekt% av bindemiddelets vekt, således at de dannede agglomerater med koksstruktur ved nevnte reduksjon av silisiumdioksydet til silisiumkarbid i råstoff-formstykkene gis en spesifikk samlet indre karbonoverflate på over 5 m²/g og fortrinnsvis over 10 m²/g ved at bitumenbindemidlet som følge av forkoksningen bringes til å danne karbonvertrekk på silisiumdioksydpulveret, før agglomerater reduseres videre i elektrolavs-jaktovnens nedre del.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes et finfordelt silisiumdioksydpulver som oppviser en spesifikk indre overflate fra 200 til 800 m²/g.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at råstoff-formstykkene underkastes en innledende varmebehandling ved en temperatur som ligger under reduksjonstemperaturen for silisiumdioksyd til silisiumkarbid, og hvorved bitumenbindemiddelet krakker.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den innledende varmebehandling gjennomføres i den øvre del av elektrolavs-jaktovnen.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den innledende varme-

behandling utføres som en forforkoksning utenfor elektrolavsjaktovnen.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 5, karakterisert ved at det frembringes koksstrukturagglomerater med spesifikk indre overflate 50 til 100 m²/g ved hensiktsmessig innstilling av mengdeandelen av silisiumdioksydpulver i råstoff-formstykkene.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 6, karakterisert ved at råstoff-formstykkene i blanding med ytterligere karbonmaterial og nevnte silisiumdioksyd i stykkeform innføres som beskikningstilsats i elektrolavsjaktovnen.

8. Råstoff-formstykker for utførelse av den angitte fremgangsmåte i krav 1 - 7, og som inneholder finkornet silisiumdioksyd samt overskudd av et inert karbonmaterial, slik som petroleumkoks, antrasitt, grafitt eller lignende, med hensyn på oksydets reduksjon til silisiumkarbid, karakterisert ved at råstoff-formstykkene er brikettert med et bitumenbindemiddel i en mengdeandel på 4 til 20 vekt% av formstykkenes samlede vekt, og som inneholder 2 til 20 vekt% finfordelt silisiumdioksydpulver med en spesifikk indre overflate på over 5 m²/g, fortrinnsvis fra 200 til 800 m²/g.

9. Råstoff-formstykker som angitt i krav 8, karakterisert ved at bitumenbindemiddelet er krakket ved en forforkoksning av råstoff-formstykkene.