

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2006 (16.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/120240 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062262

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2006 (12.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
05104028.5 13. Mai 2005 (13.05.2005) EP

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: NÄGEL, Wulf [DE/DE]; Zum Hedelsberg 111,
50999 Köln (DE).

(74) Anwälte: SCHREIBER, Christoph usw.; Postfach 10 22
41, 50462 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*



WO 2006/120240 A2

(54) Title: LOW-TEMPERATURE FUSED-SALT ELECTROLYSIS OF QUARTZ

(54) Bezeichnung: NIEDRIG-TEMPERATUR-SCHMELZFLUSS-ELEKTROLYSE VON QUARTZ

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing silicon, comprising the following steps: a) fused-salt electrolysis of an SiO₂-containing starting material along with antimony, mercury, and sulfur so as to obtain a soluble material; b) washing to remove the elementary sulfur; c) acid treatment to eliminate foreign ions; d) reduction treatment to reduce mercury salts and/or antimony salts; e) density separation to separate the silicon from the remaining components.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Silizium mit folgenden Schritten a) Schmelzflusselektrolyse von SiO₂-haltigem Ausgangsmaterial zusammen mit Antimon, Quecksilber und Schwefel, um ein aufgeschlossenes Material zu erhalten; b) Waschen zum Entfernen des elementaren Schwefels; c) Säurebehandlung zur Entfernung von Fremdionen; d) Reduktionsbehandlung zur Reduktion von Quecksilber- und/oder Antimonsalzen; e) Dichtentrennung zur Abtrennung des Siliziums von restlichen Komponenten.

Niedrig-Temperatur-Schmelzfluss-Elektrolyse von Quarz

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silizium.

- 5 Silizium wird auf dem Weltmarkt in drei Angebotsformen angeboten: Neben Silizium als Legierungsbestandteil und technischem Silizium ("metallurgical grade") ist Reinsilizium ("electronic grade") als dritte Angebotsform von größer, steigender Bedeutung. Letztere findet in der Halbleitertechnologie Anwendung, es bestehen in diesem Produktsektor hohe Anforderungen im Hinblick auf Reinheitsgrad und Qualität.
- 10

Die Produktion von Reinsilizium ist in den letzten 25 Jahren stark gestiegen, 1980 lag die Jahresproduktion bei 3000 t, 1997 bei 20.000 t. Reinheitsgrad, Kristallstruktur (amorph, polykristallin, monokristallin) und Produktionskosten sind die drei entscheidenden Kriterien in der technisch-industriellen Anwendung.

15

Der Preis für Reinsilizium hängt vom Reinheitsgrad und der Kristallstruktur ab. 1997 kostete 1 kg polykristallines Silizium ca. 40,00 €, monokristallines Silizium ca. 300,00 €, hochreines Silizium, das als sogenannte "Si-wafer" in der Halbleitertechnik verwendet wird, ca. 8.500,00 €.

20

Silizium zeigt nur bei höchster Reinheit Halbleitereigenschaften. Der spezifische Widerstand von elementarem Silizium wird mit $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, teilweise auch mit $1 \cdot 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ angegeben. Bei technisch hergestelltem Reinsilizium beträgt der Wert bis zu $150.000 \Omega \cdot \text{cm}$.

25

Für Reinsilizium müssen insbesondere die Gehalte an Bor und Phosphor gering sein. Typischerweise geforderte Reinheitsgrade sind 0,1 bis 1 ppb. Der Widerstand sollte nicht kleiner $100 \Omega \cdot \text{cm}$ sein. Je höher der Widerstand, desto höher die Reinheit.

30

Reinsilizium wird aus technischem Silizium gewonnen. Die Gewinnung von technischem Silizium erfolgt durch Reduktion von Quarziten mit Koks im Lichtbogenofen (carbothermische Reduktion), wobei ein Ausbeutegrad von 80% Silizium bezogen auf SiO_2 des Ausgangsmaterials erreicht wird. Die hohe Betriebstemperatur von ca. 2000°C führt auch zu einem hohen Energiebedarf von ca. 11 bis 14 MWh/t Silizium.

Das so erhaltene technische Silizium wird gemahlen und über Säurebad und Wäsche gereinigt. Danach kann es in zwei verschiedenen Herstellungsverfahren zu Reinsilizium aufgereinigt werden. Etwa $\frac{3}{4}$ der Weltproduktion werden durch das sogenannte "Siemens-C-Verfahren" erhalten. Entweder erfolgt die Reindarstellung über Trichlorsilan (HSiCl_3) oder Silan (SiH_4). Über Roh- und Feindestillation des Trichlorsilans oder des Silans lassen sich so hohe Reinheitsgrade erreichen.

Trichlorsilan wird erhalten, wenn technisches Silizium in einem Wirbelschichtreaktor mit Chlorwasserstoff umgesetzt wird.

Polykristallines Reinsilizium gewinnt man durch pyrolytische Zersetzung des Trichlorsilan bei einer Temperatur von 1000°C entlang dünner Stäbe aus Reinsilizium. Unter Wasserstoffatmosphäre lässt sich die Ausbeute - unter Inkaufnahme der aufwendigen Sicherheitsbedingungen - erhöhen. Allerdings ist auch in dem so erhaltenen Destillat noch häufig ein gewisser Anteil an Bortrichlorid enthalten, so dass der spezifische Widerstand des daraus hergestellten Siliziums $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ nicht überschreitet.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung ist der Weg über das Siliziumtetrafluorid. Hierzu wird Siliziumtetrafluorid mit Natriumaluminiumhydrid zum Silan umgesetzt, das anschließend bei einer Temperatur von ca. 800°C einer Pyrolyse unterworfen wird. Wegen der chemischen Instabilität des Silans und der damit verbundenen Explosionsgefahr sind ebenfalls aufwendige Sicherheitsbe-

dingungen erforderlich. Als Produkt dieses Fertigungsprozesses entstehen hochreine Siliziumkugeln mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm.

5 Aufgrund des hohen Energieaufwandes besteht weiterhin ein Bedarf nach Verfahren zur Herstellung von Silizium, insbesondere Reinsilizium, die mit geringerem Energieaufwand auskommen und möglichst geringe Umweltbelastungen hervorrufen.

10 Insbesondere ist es Aufgabe dieser Erfindung, Verfahren bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik überwinden.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Silizium mit folgenden Schritten

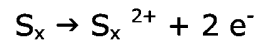
- 15 a) Schmelzflusselektrolyse von SiO_2 -haltigem Ausgangsmaterial zusammen mit Antimon, Quecksilber und Schwefel, um ein aufgeschlossenes Material zu erhalten
- b) Waschen zum Entfernen des elementaren Schwefels
- c) Säurebehandlung zur Entfernung von Fremdionen
- d) Reduktionsbehandlung zur Reduktion von Quecksilber- und/oder Antimon-
- 20 salzen
- e) Dichtentrennung zur Abtrennung des Siliziums von restlichen Komponenten.

Der wesentliche Bestandteil des Verfahrens ist eine Schmelzflusselektrolyse, die bei relativ geringen Temperaturen abläuft.

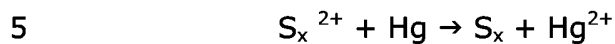
25 Erfindungsgemäß wird SiO_2 (Quarz, Sand) zusammen mit Antimon, Quecksilber und Schwefel der Schmelzflusselektrolyse unterzogen. Es wird vermutet, dass während der Schmelzflusselektrolyse im wesentlichen folgende Schritte ablaufen:

30

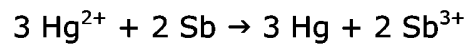
- 1) Schwefel (in Form von S_6^- und S_8^- -Molekülen) wird am Pluspol oxidiert, so dass zweiwertige Polysulfidkationen gebildet werden:



- 2) Diese Schwefelkationen oxidieren das elementare Quecksilber:

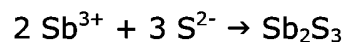


- 3) Die Hg-Kationen reagieren mit dem elementaren Antimon



Durch diesen Schritt wird noch während der Schmelzflusselektrolyse das elementare Quecksilber prozessintern zurückgewonnen.

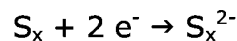
- 10 4) In der flüssigen Schmelze bilden die Antimonkationen und die Schwefelanionen den schwarzen, schwerlöslichen Feststoff Antimon-(III)-Sulfid gemäß



Hohe Feldstärken können zur Bildung von Antimon-(V)-Sulfid und Quecksilber-(II)-Sulfid führen, was unerwünscht ist.

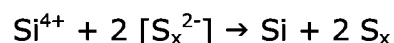
- 15 Im Bereich des Minuspols finden vermutlich folgende Schritte statt:

- 5) Schwefel wird reduziert



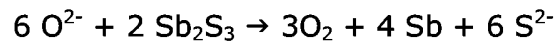
Diese Polysulfidanionen greifen die Siliziumatome im SiO_2 -Gitter an. Hierbei kommt es zu einer heterolytischen Spaltung der Si-O-Bindung.

- 20 6) Die Si-Kationen reagieren mit dem Polysulfidanionen in einer Redox-Reaktion. Es entstehen elementares Silizium und elementarer Schwefel.



Dies wird vermutlich durch Antimon-(III)-Sulfid katalytisch unterstützt.

7) Das Sb_2S_3 reagiert auch mit den Oxidationen nach folgender Reaktion:



5

Im Prozess dieser Schmelzflusselektrolyse werden die Stoffmengenanteile von Silizium, Schwefel, Antimon und Quecksilber bevorzugt wie folgt ausgewählt:

- $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1:4$ bis $1:6$
- $\text{SiO}_2 : \text{Sb} = 1:0,4$ bis $1:0,6$ und/oder
- 10 - $\text{SiO}_2 : \text{Hg} = 1:1$ bis $1:1,3$.

Für die Schmelzflusselektrolyse ist eine Feldstärke im Bereich vom 0,1 bis 0,5 V/m besonders gut geeignet, mehr bevorzugt sind Werte zwischen 0,1 und 0,3 V/m. Das Stoffgemisch wird möglichst gleichmäßig erwärmt und geht in
15 einem Temperaturbereich von 110 bis 120°C in eine Schmelze über. Vorzugsweise wird diese dann auf 125°C erhöht. Diese Bedingungen sollten für einige Minuten eingehalten werden. Steigt die Spannung deutlich an, sind die elektrochemischen Reaktionen beendet. Eine weitere Verweilzeit von mindestens ca. 30 min hat sich als vorteilhaft für die Ausbeuteerhöhung erwiesen.

20

Als nächstes erfolgt ein Waschschrift, um den elementaren Schwefel zu entfernen. Besonders geeignet sind alle Lösungsmittel, die eine gute Löslichkeit für Schwefel (S_x) aufweisen. Eine gute Löslichkeit bedeutet, dass bei 20°C eine Löslichkeit von mindestens 10 g S_x in 100 g Lösungsmittel (gesamt 110 g)
25 erreicht wird. Beispiele hierfür sind Kohlenstoffdisulfid (CS_2), Guanidin (CH_5N_3), Thiazol ($\text{CH}_3\text{H}_3\text{NS}$), Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), Dioxan ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$) sowie Mischungen davon.

Vor der Wäsche kann das Material mechanisch zerkleinert werden. Geeignete
30 Korngrößen liegen im Bereich von 0,2 bis 15 mm. In einer Ausführungsform

liegt der bevorzugte Bereich zwischen 2 bis 15 mm, in einer anderen zwischen 0,4 und 4 mm. Beobachtungen zeigen, dass das Waschen verbessert wird, wenn die Korngröße klein ist. Bevorzugt werden mehrere Waschschritte durchgeführt und vor der Abtrennung wird das erhaltene Material mit dem Lösungsmittel eine Zeitlang gerührt. Für 1 mol SiO_2 sind je nach Lösungsmittelart 0,8 bis 9 kg (ca. 1 bis 12 l) Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenstoffdisulfid, geeignet. Die eingesetzten Lösungsmittel sollten eine hohe Reinheit aufweisen.

10 Das Lösungsmittel und der durch das Lösungsmittel entfernte Schwefel können anschließend wiederverwendet werden.

Nach dem Waschen und Abtrennen des Materials lässt man das restliche Lösungsmittel vorteilhaft verdunsten. Dies kann durch Anlegen eines Vakuums begünstigt werden.

Als nächster Schritt erfolgt eine Säurebehandlung. Geeignet sind starke Säuren, die einen pH-Wert von etwa -1,0 bis -1,6 aufweisen. Geeignet sind z.B. Mischungen von Salpetersäure mit weiteren Säuren, beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Chlorsäure, chlorige Säure, Bromwasserstoffsäure, Bromsäure, Methansäure oder Mischungen dieser Säuren.

Der chemische Reinheitsgrad der Säuren sollte hoch sein. Geeignete Mengen für 1 mol SiO_2 sind im Bereich von 2 bis 7, bevorzugt 3 bis 4 l Säuren. Die Mischung sollte vorzugsweise einige Zeit, beispielsweise 10 bis 20 min gerührt werden.

Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass durch die Säure unerwünschte Kationen, z.B. Bor, Magnesium, Calcium, Aluminium und Eisen sowie Anionen wie Phosphat, Bromid, Iodid, herausgelöst werden können.

Gegebenenfalls ist hierzu eine vorherige Oxidation der vorhandenen Verunreinigungen notwendig.

5 Sediment und Überstand werden getrennt. Aus dem Überstand können gegebenenfalls Schwefel und Säuren wiedergewonnen werden und damit wiederverwendet (regeneriert) werden. Soweit die Abtrennung der Säure nicht vollständig ist, kann es sinnvoll sein, ein oder mehrere Waschschr

10

Als nächster Schritt folgt ein Reduktionsschritt, mit dem die unerwünschten Feststoffe HgS und Sb_2S_5 in Hg bzw. Sb überführt werden sollen. Geeignete Reduktionsmittel sind solche mit einem Redox-Potential in der Größenordnung von etwa 1,6 V bis 1,8 V, bevorzugt etwa 1,74 V, insbesondere in wässrigen

15

Das Sediment aus dem letzten Verfahrensschritt wird - gegebenenfalls nach den Waschschr

20 den Reduktionsmittel für eine Zeitlang behandelt, beispielsweise für 10 min gerührt. Geeignete Konzentrationen für die Molarität des Reduktionsmittels, beispielsweise Natriumdithionit, liegen im Bereich von 0,3 bis 1,2 mol/l, bevorzugt 0,5 mol/l. Ein geeignetes Flüssigkeitsvolumen beträgt etwa 1 bis 5 l, bevorzugte etwa 2,5 l pro mol SiO_2 . Dabei kann die Lösung leicht erwärmt werden, bevorzugt liegt die Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 60°C, mehr bevorzugt zwischen 50 und 60°C.

25

Nach der Behandlung mit dem Reduktionsmittel können sich wiederum Waschschr

30 itte anschließen. Geeignete Wassermengen liegen im Bereich von 2 bis 5 l pro mol SiO_2 . Das verbleibende Sediment enthält neben Silizium unter anderem Hg , Sb , Sb_2S_3 und Restmengen des SiO_2 .

30

Es folgt ein Trocknungsschritt sowie in Abhängigkeit vom Sedimentzustand gegebenenfalls eine Zerkleinerung. Typischerweise geeignete Korngrößen

liegen zwischen 0,2 und 3 mm, wobei Bereiche zwischen 0,5 und 3 mm sowie zwischen 0,8 und 2 mm bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind jedoch Korngrößen im Bereich von 0,4 bis 0,8 mm.

- 5 Als nächster Schritt schließt sich eine Dichtentrennung an. Von den enthaltenen Feststoffen hat das Silizium das geringste spezifische Gewicht (Dichte von Reinsilizium $2,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Dichtentrennung als Dichtezentrifugation durchgeführt, insbesondere in Trichlorsilan. Bei 15°C hat diese Flüssigkeit eine Dichte von $2,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, d.h. die restlichen metallischen, oxidischen und sulfidischen Komponenten sinken zu Boden. Dies kann durch eine Zentrifugation beschleunigt werden. Das hierbei aufschwimmende Silizium (poly- und monokristallenes Silizium) kann abgetrennt werden und bei-
15 spielsweise im Vakuum vom Trichlorsilan befreit werden. Auch der Niederschlag kann nach Entfernung des Trichlorsilans wieder als Feststoffgemisch der nächsten Schmelzflusselektrolyse zugeschlagen werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren weist zahlreiche Vorteile auf, insbesondere, dass als Ausgangsstufe gereinigter Sand/Quarz eingesetzt werden kann. Dieser sollte nur auf eine gewisse Korngröße gesiebt und gewaschen werden. Es ist nicht notwendig, technisches Silizium einzusetzen.

25 Weiterhin werden zur Aufreinigung Substanzen eingesetzt, die zum einen gut verfügbar sind und zum anderen verfahrensintern wiedergewonnen werden, so dass praktisch - bis auf Kleinstmengen - keine Abfallstoffe entstehen.

Aufgrund der deutlich niedrigeren Prozesstemperaturen ist das Herstellungsverfahren im Vergleich zu Verfahren des Standes der Technik energiesparend.
30 Nach Schätzung liegt der Energiebedarf im Vergleich zum Standes der Technik bei weniger als 20%, eher in der Größenordnung von 10%. Auch hierbei wird das Silizium mit einer guten Ausbeute von ca. 80% und höher gewonnen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird Reinsilizium mit hohem Reinheitsgrad gewonnen. Der spezifische elektrische Widerstand kann mehr als $6000 \Omega \cdot \text{cm}$, gegebenenfalls auch mehr als $8000 \Omega \cdot \text{cm}$ erreichen.

5

Der Anteil an monokristallinem Silizium ist hoch, beispielsweise über 50%, bevorzugt über 80%. Da nicht unter Wasserstoffatmosphäre oder ähnlichem gearbeitet wird, sind keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen in der Anlage erforderlich. Die Anlagen sind technisch wesentlich weniger aufwendig als
10 Anlagen des Standes der Technik.

Die vorliegende Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel weiter erläutert.

15 **Beispiel 1**

Ein zweimal mit Wasser gewaschener, gereinigter Sand wurde auf eine Korngröße von 0,3 bis 0,8 mm Durchmesser gesiebt. Zusammen mit pulverförmigem Schwefel und pulverförmigem Antimon mit einer Korngröße von maximal
20 0,3 mm wurde ein möglichst gleichmäßiges Feststoffgemisch hergestellt. Die molaren Anteile betragen

$\text{SiO}_2:\text{S}:\text{Sb}:\text{Hg} = 1:5,2:0,52:1,15$.

25 Das Gemisch wurde in einem Behälter aus Eisen (C-Anteil $< 1,5\%$) überführt und erwärmt. Bei ca. 110°C begann das Gemisch eutektisch zu schmelzen.

Die dickflüssige Schmelze wirkte mattgrau. Bei einer Temperatur von ca. 115°C wurde die Schmelzflusselektrolyse eingeleitet. Als Minuspol diente der
30 Eisenbehälter, als Pluspol ein elektrisch-leitendes Injektionsgerät (eine Röhre mit einem Durchmesser von 0,2 mm), das in die Schmelze eintauchte und durch das Quecksilber mit gleichmäßiger Geschwindigkeit während der Elekt-

rolyse in die Schmelzflüssigkeit einfluss. Hierbei wurde ein Temperaturanstieg auf ca. 119°C beobachtet.

Als Anfangsspannung wurde ein Wert von 5,1 V angelegt. Beim Einströmen
5 des Quecksilbers in die Schmelze begann die elektrochemische Reaktion und die Spannung sank auf einen Bereich zwischen 1,1 und 0,6 V. Die Stromstärke variierte dabei in einem Bereich von 0,3 bis 1,5 A. Es wurde eine Gasbildung beobachtet, die als Sauerstoff identifiziert wurde. Das Verfahren wurde über die Feldstärke gesteuert, wobei eine Feldstärke von ca. $0,22 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ vorgege-
10 ben wurde.

Nach der Einleitung des Quecksilbers wurde die Temperatur im Eisenbehälter auf ca. 125°C erhöht. Dabei wurden für 5 min die elektrischen Feldbedingungen konstant gehalten. Die Spannung stieg auf etwa 1,8 V. Sodann stieg sie
15 sprunghaft auf einen Wert von etwas über 5 V. Daraufhin wurde die Elektrolyse beendet. Es wurden dann die Temperaturbedingungen noch für etwa 30 min eingehalten. Die Schmelze hatte hierbei eine kristalline, silbriggraue Oberfläche. Darunter hatte sich ein grau-schwarzer, (anthrazitfarbener) Regulus abgesetzt. Der größte Teil des elementaren Quecksilbers hatte sich in Lachen
20 und Linsen gesammelt, er konnte direkt durch Absaugen entfernt werden. Der gesamte Regulus einschließlich verbliebener Quecksilbertropfen und -linsen wurde in ein inertes Reaktionsgefäß gegeben.

Beispiel 2 - Waschschrift

25 Das im Beispiel 1 erhaltene Material wurde auf eine Korngröße von etwa 2 bis 13 mm zerkleinert. Es wurde dann mit 1,5 l Kohlenstoffdisulfid für 10 min gerührt. Der Überstand wurde abgetrennt und erneut mit 1,5 l Kohlenstoffdisulfid gewaschen. Der Überstand wurde erneut abgetrennt und - nach Vereinigung mit dem ersten Überstand - der Schwefelwiedergewinnung zugeführt.
30

Aus dem Sediment ließ man die verbleibenden Lösungsmittelanteile verdunsten. Hierzu wurde das Sediment geringfügig erwärmt (Temperatur < 50°C).

Beispiel 3

5

Das so erhaltene getrocknete Sediment wurde in einem inerten Gefäß einem Säurebad unterworfen. Als Säure wurde eine Mischung wässriger Salpetersäure mit Endkonzentration von 41 Gew.-% und wässriger Schwefelsäure mit Endkonzentration von 23 Gew.-% eingesetzt. Das Sediment wurde mit 3,7 l des Säuregemisches gewaschen, indem für 10 bis 20 min gerührt wurde. Es wurde dabei ein Entweichen nitroser Gase beobachtet, was beispielsweise mit einer Oxidation von Bromid zu Bromat in Verbindung gebracht wird. Die Säureüberstand, der leicht milchig-trüb ist, wurde abgetrennt. In der flüssigen Phase befand sich kolloidal aufgeschwemmter Schwefel, der - ebenso wie die

10

15 Säure - einem Recycling zugeführt wurde.

Das schwarze Sediment, teilweise mit einem grauweißen Belag überzogen, wurde anschließend zweimal mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gewaschen. Hierzu wurde das Sediment mit 2,8 l Wasser ca. 10 min gerührt

20

und der Überstand abgetrennt.

Beispiel 4

Der aus dem Säurebad hervorgegangene Niederschlag wurde mit 2,5 l einer 0,5 mol/l Natriumdithionitlösung 10 min gerührt. Die Lösung wurde auf eine Temperatur (Erwärmung) von etwa 53°C eingestellt. Hieran schloss sich ein zweimaliger Waschschrift mit 2,8 l Wasser und Abtrennung des Überstandes an.

25

Der Niederschlag wurde bei etwa 40°C getrocknet und mechanisch auf einer Korngröße im Bereich von < 2 mm zerkleinert.

30

Beispiel 5

Das Feststoffgemisch aus Beispiel 4 wurde mit Trichlorsilan vermischt und bei 15°C einer fünfminütigen Zentrifugation bei 500 • g unterworfen. Das oben aufschwimmende Material wurde abgeschöpft und bei Temperaturen von 40°C und einem verminderten Druck von 30 Hektopascal (hPa) getrocknet. Der Niederschlag der Zentrifugation wurde dem Gesamtprozess als Ausgangsmaterial erneut zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silizium mit folgenden Schritten

- 5 a) Schmelzflusselektrolyse von SiO_2 -haltigem Ausgangsmaterial zusammen mit Antimon, Quecksilber und Schwefel, um ein aufgeschlossenes Material zu erhalten
- b) Waschen zum Entfernen des elementaren Schwefels
- c) Säurebehandlung zur Entfernung von Fremdionen
- 10 d) Reduktionsbehandlung zur Reduktion von Quecksilber- und/oder Antimonsalzen
- e) Dichtentrennung zur Abtrennung des Siliziums von restlichen Komponenten.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt a) die Stoffmengenanteile wie folgt ausgewählt werden

$\text{SiO}_2 : \text{S} = 1:4$ bis $1:6$

$\text{SiO}_2 : \text{Sb} = 1:0,4$ bis $1:0,6$ und/oder

$\text{SiO}_2 : \text{Hg} = 1:1$ bis $1:1,3$.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzflusselektrolyse im Schritt a) mit einer Feldstärke im Bereich von $0,1$ bis $0,5$ V/m durchgeführt wird.

25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschschrift b) durch Waschen mit Kohlenstoffdisulfid, Guanidin, Thiazol, Thiophen, Dioxan oder Mischungen davon erfolgt.

30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurebehandlung mit einer Mischung aus Salpetersäure und einer Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Chlorsäure, Chlorige Säure, Bromwasserstoffsäure, Bromsäure, Methansäure erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion mit einer wässrigen Natriumdithionit-Lösung durchgeführt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtentrennung durch eine Dichtezentrifugation in Trichlorsilan erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzflusselektrolyte in einem Behälter aus Eisen durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt a) und/oder nach Schritt d) eine Zerkleinerung des aufgeschlossenen Materials erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt c) und/oder Schritt d) mit Wasser gewaschen wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass abgetrennte Mengen an Säuren, Lösungsmitteln, Schwefel, Quecksilber, Quecksilberverbindungen, Antimon und/oder Antimonverbindungen aufbereitet und wiederverwendet werden.