



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68389
UTLÄGGNINGSSKRIFT

(45)

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 01 B 33/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 822417
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 07.07.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 07.07.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 21.04.83
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.05.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 20.10.81
Ruotsi-Sverige(SE) 8106179-8 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) SKF Steel Engineering AB, P.O. Box 202, S-813 00 Hofors, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Sven Santén, Hofors, John Olof Edström, Stocksund, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä piin valmistamiseksi jauhemaisesta piidioksidipitoisesta aineksesta - Sätt att framställa kisel ur pulver formigt kisel-dioxidhaltigt material

(57) Tiivistelmä

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää piin valmistamiseksi piidioksidipitoisesta aineksesta.

Tämä aines ja mahdollisesti pelkistin ruiskutetaan kantokaasun avulla kaasuplasmaan. Tämän jälkeen näin kuumennettu piidioksidiaines ja mahdollinen pelkistin sekä energiarikas plasmakaasu syötetään reaktiotilaan, joka on kiinteän, kappalemuotoisen pelkistimen ympäröimä, jolloin mainittu piidioksidi sulaa ja pelkistyy nestemäiseksi piiksi. Kaasuplasma synnytetään mieluiten sähkövalokaaren avulla plasma-generaattorissa.

Tällä prosessilla voidaan yhdessä ainoassa vaiheessa valmistaa erittäin puhdasta piitä, jossa epäpuhtausi-
en määrä on enintään 100 ppm.

(57) Sammandrag

Föreliggande uppfinning avser sätt för framställning av kisel ur pulverformigt kiseldioxidhaltigt material. Detta material injiceras eventuellt tillsammans med ett reduktionsmedel med hjälp av en bärgas i ett gasplasma. Härfter införes det sålunda upphettade kiseldioxidmaterialet tillsammans med det eventuella reduktionsmedlet och den energirika plasmagasen i ett reaktionsrum, som är omgivet av fast styckeformigt reduktionsmedel, varigenom nämnda kiseldioxid bringas till smältning och reduktion till flytande kisel. Gasplasma genereras företrädesvis med hjälp av en elektrisk ljusbåge i en plasmagenerator.

Med denna process kan i ett enda steg framställas högren kisel, med en föroreningshalt som uppgår till högst 100 ppm.

Menetelmä piin valmistamiseksi jauhemaisesta piidioksidipitoisesta aineksesta

5 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää piin valmistamiseksi jauhemaisesta piidioksidipitoisesta aineksesta.

10 Käsiteltävänä olevan patenttihakemuksen aikoihin piin vuotuinen maailmantuotanto on suuruusluokkaa 2 miljoonaa tonnia, josta n. 5% kuluu puhtaan piin valmistukseen ja loput käytetään rauta- ja alumiiniteollisuudessa. Puolijohdeteollisuudessa käytetään puhtaasta piistä 10%, so. noin 10 000 tonnia.

15 Piin kulutuksen uskotaan lähivuosisikumeninä kasvavan erittäin voimakkaasti lähinnä siksi, että kiinnostus sähköenergian kehittämiseen auringon energiasta on hyvin suuri. Aurinkokennoissa käytetään pääasiassa puhdasta piitä, jonka laatumerkintä on "solar grade" ja puhtaus vähintään 99,99 %. Epäpuhtauksien tyyppilläkin on kuitenkin suuri merkitys, joten raaka-aineet on valittava kriittisesti.

20 Suurin osa puhtaasta piistä valmistetaan pelkistämällä suoraan valokaariuuneissa ja saadaan laatu, josta käytetään merkintää "metallurgical grade". Tämän puhtaus on n. 98 %. Jotta sitä voitaisiin käyttää aurinkokennoissa se on puhdistettava poistamalla epäpuhtaudet liuottamalla ja seegraamalla. Tämä tekee erittäin puhtaan piinaineksen niin kalliiksi, että sähköenergian tuottaminen tästä piistä valmistetuilla aurinkokennoilla tulee kannattamattomaksi.

30 Käynnissä on intensiivinen tutkimustyö menetelmien kehittämiseksi, jotka mahdollistavat erittäin puhtaan piin valmistamisen halvemalla. Eräänä mahdollisuutena on käyttää puhtaampia raaka-aineita. Mutta pelkästään tämä ei riitä parantamaan prosessien kannattavuutta, koska valokaariuuneissa on pakko käyttää kappalemuotoista lähtöaineesta, mikä rajoittaa raaka-ainevalikoimaa ja vaikeuttaa erittäin puh-

taiden raaka-aineiden käyttömahdollisuuksina. Jotta piidioksidihukkasia voitaisiin käyttää ne on lisäksi agglomeroitava jonkinmuotoisen sideaineen avulla ja tämäkin lisää prosessikustannuksia.

5 Lisäksi valokaaritekniikka on herkkä raaka-aineiden sähköisille ominaisuuksille, mikä vaikeuttaa pelkistimien käyttöä, jotka sisältävät vähän epäpuhtauksia, Koska lähtöraaka-aineiden on oltava kappalemuodossa, saattaa piidioksidin ja pelkistimen välinen kosketus paikallisesti olla huono ja tämä aiheuttaa SiO₂:n hukkaa. Lisäksi tässä prosessissa paikallisesti esiintyvät korkeat lämpötilat lisäävät tätä hukkaa. Edelleen on hankalaa ylläpitää valokaariuunin kaasutilassa ehdottoman pelkistäviä olosuhteita, joten muodostunut SiO saattaa hapettua takaisin SiO₂:ksi.

15 Yllä kuvatut olosuhteet ovat suurin syy tässä menetelmässä tapahtuviin häviöihin, mikä tässä tunnetussa menetelmässä on todettavissa mitautusta sähkökulutuksestaakin, joka on 25-45 MWh/tn lasketun teoreettisen sähkönkulutuksen ollessa 9 MWh/tn. Todettakoon lopuksi, että SiO₂:n hukka ja yllä mainittu SiO₂:n uudelleenhapettuminen SiO₂:ksi aiheuttavat vaikeita toimintahäiriöitä kaasukanavien tukkeutumisen vuoksi.

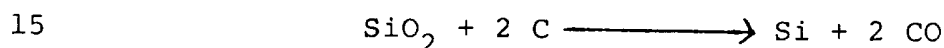
25 Käsiteltävänä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa yllä mainitut haitat sekä tarjota menetelmä, joka mahdollistaa erittäin puhtaan piin valmistuksen yhdessä ainoassa vaiheessa ja mahdollistaa jauhemaisten raaka-aineiden käytön.

30 Tämä tehtävä on ratkaistavissa alussa kuvatulla tavalla keksinnönmukaisen ehdotuksen avulla, jolloin oleellisesti uutta on, että jauhemainen piidioksidipitoinen aines ja valinnaisesti pelkistin ruiskutetaan kantokaasun avulla plasmageneraattorin synnyttämään kaasuplasmaan, jonka jälkeen näin kuumennettu piidioksidi, valinnainen pelkistin ja energiarikas plasmakaasu syötetään reaktiotilaan, joka on lähes täysin kiinteän, kappalemuotoisen pel-

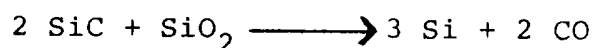
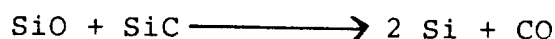
kistimen ympäröimä.

Prosessin tällainen toteuttamismuoto mahdollistaa koko reaktiotapahtuman konsentroimisen hyvin rajoitettuun reaktiovyöhykkeeseen hormin välittömässä läheisyydessä, jolloin korkealämpötilatilavuus saadaan prosessissa hyvin
5 pieneksi. Tämä on suuri etu tähän saakka tunnettuihin prosesseihin verrattuna, joissa pelkistysreaktiot tapahtuvat peräkkäin jakaantuneina suureen uunitilavuuteen.

Koska prosessi on muotoiltu siten, että kaikki reaktiot tapahtuvat reaktiovyöhykkeessä koksipylväässä välittömästi ennen plasmageneraattoria, voidaan reaktiovyöhykkeen lämpötila pitää hyvin korkealla ja kontrolloitavalla tasolla, jolloin edistetään reaktioita



Koska reaktantit (SiO_2 , SiO , SiC , Si , C , CO) ovat samanaikaisesti reaktiovyöhykkeessä ja tästä syystä vähäisemmässä määrin muodostuvat tuotteet SiO ja SiC reagoivat välittömästi seuraavalla tavalla



25 Siten reaktiovyöhykkeestä poistuvat kaikissa tapauksissa lopputuotteina nestemäinen Si ja kaasumainen CO .

Jauhemaisten raaka-aineiden keksinnönukaisesti ehdotetulla käytöllä erittäin puhtaiden piidioksidiraa-
ka-aineiden valinta helpottuu ja halpenee. Lisäksi keksinnönukaisesti ehdotettu menetelmä ei ole herkkä raaka-
30 aineksen sähköisille ominaisuuksille, mikä helpottaa pelkistimien valintaa.

Ruiskutettavana pelkistimenä voi olla esim. hiilivedyt kuten maakaasu, kivihiilijauhe, puuhiilijauhe, hiili-
35 musta, kiviöljykoksi, mahdollisesti puhdistettuna, ja

koksirouhe.

Prosessiin syötetyn sähköenergian määrällä plasmakaasuyksikköä kohti on helppo säätää prosessin vaatimaa lämpötilaa ja siten voidaan ylläpitää optimiolosuhteet SiO:n hukkan minimoimiseksi.

Koska kappalemuotoinen pelkistin lähes täysin ympäröi reaktiotilaa, myös SiO:n uudelleenhapettuminen SiO₂:ksi estyy tehokkaasti.

Keksinnön eräässä sopivassa toteuttamismuodossa kiinteätä kappalemuotoista pelkistintä lisätään jatkuvasti pelkistysvyöhykkeeseen sen kulumista vastaavassa tahdissa.

Kiinteänä kappalemuotoisena pelkistimenä käytetään sopivasti koksia, puuhiiltä, kiviöljykoksia ja/tai hiilimustaa ja plasmakaasuna voidaan prosessissa sopivasti käyttää reaktiovyöhykkeestä kierrätettyä prosessikaasua.

Kiinteänä kappalemuotoisena pelkistimenä voi olla jauhe, joka on saatettu kappalemuotoon hiilestä ja vedystä ja mahdollisesti hapestä muodostuvan sideaineen, esim. sakkaroosin avulla.

Keksinnön lisätoteuttamismuotona oleva plasmapolttin on ns. induktioplasmapolttin, jonka ansiosta mahdolliset elektrodeista tulevat epäpuhtaudet vähenevät absoluuttiseen minimiin.

Keksinnönmukaisesti ehdotettua menetelmää voidaan edullisesti käyttää erittäin puhtaan piin valmistamiseksi, joka on tarkoitettu aurinkokennojen ja/tai puolijohdeiden raaka-aineeksi ja valmistuksessa voidaan raaka-aineina käyttää erittäin puhdasta piidi-oksidia ja hyvin vähän epäpuhtauksia sisältäviä pelkistimiä.

Keksinnön lisätunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

Seuraavassa keksintöä kuvataan tarkemmin muutaman toteuttamisesimerkin avulla. Reaktiot suoritetaan mieluiten kuilu-uunityyppisessä reaktorissa, jonka yläpäästä syötetään jatkuvasti kiinteätä pelkistintä esim. panostusaukon

kautta, joka on tasaisesti varustettu suljetuilla syötökouruilla tai kuilun kehällä olevalla rengasmaisella syöttöraolla.

5 Mahdollisesti esipelkistetty piipitoinen, jauhemainen aines puhalletaan alhaalta reaktoriin hormien kautta inertin tai pelkistävän kaasun avulla. Samanaikaisesti sisään voidaan puhalttaa hiilivetyjä ja mahdollisesti happikaasua, mieluiten samojen hormien kautta.

10 Kappalemuotoisella pelkistimellä täytetyn kuilun alaosassa on reaktiotila, jota mainittu kappalemuotoinen pelkistin ympäröi joka puolelta. Tässä pelkistysvyöhykkeessä piidioksidin pelkistys ja sulatus tapahtuvat momentaanisti.

15 Poistuva reaktorikaasu, joka muodostuu seoksesta, jossa on runsaasti hiilioksidia ja vetyä, voidaan kierrättää ja käyttää plasmakaasun kantokaasuna.

Alla kuvataan kahta suoritettua koetta, jotka valaisevat lisää keksintöä.

20 Esimerkki 1

Suoritettiin koe puolisuudessa mittakaavassa. Pii-
raaka-aineena käytettiin vuorikidetyypistä kvartsimursket-
ta, jonka epäpuhtauksien määrä oli alle 100 ppm ja hiukkas-
koko n. 0,1 mm. "Reaktiotila" muodostui briketoidusta hiili-
25 massasta. Pelkistimenä käytettiin propaania (gasolia)
ja kantokaasuna ja plasmakaasuna CO:sta ja H₂:sta muodostu-
vaa pestyä pelkistyskaasua.

30 Prosessiin syötettiin tehoa 1000 kWh, raaka-aine-
syöttö oli 2,5 kg SiO₂/min ja pelkistimenä syötettiin 1,5
kg propaania/min.

Kokeen kokonaistuotto oli n. 300 kg erittäin puh-
dasta piitä. Keskimääräinen sähkönkulutus oli n. 15 kWh/kg
tuotettua piitä.

35 Kokeen mittakaava oli pieni, joten lämpöhukka kasvoi
suureksi. Ottamalla kaasut talteen voidaan sähkönkulutusta
entisestäänkin vähentää ja käytettäessä suurempaa laitosta

lämpöhukkakin vähenee huomattavasti.

Esimerkki 2

Toimimalla muuten samoissa olosuhteissa kuin
esimerkissä 1 valmistettiin erittäin puhdasta piitä
5 pelkistimenä toimivan jauhemaisen hiilimustan avulla.

Lisättiin 1,2 kg hiilimustaa/min.

Tässä kokeessa valmistettiin 200 kg erittäin
puhdasta piitä. Keskimääräinen sähkönkulutus oli n. 13,5
kWh/kg tuotettua piitä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä piin valmistamiseksi jauhemaisesta piidioksidipitoisesta aineksesta, t u n n e t t u siitä, 5
että jauhemainen piidioksidipitoinen aines ja valinnaisesti pelkistin ruiskutetaan kantokaasun avulla kaasuplasmaan, jonka jälkeen näin kuumennettu pelkistin ja energiarikas plasmakaasu syötetään reaktiotilaan, joka on kiinteän, kappalemuotoisen pelkistimen ympäröimä.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuplasma synnytetään syöttämällä plasmakaasu sähkövalokaaren läpi ns. plasmageneraattorissa.
3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että plasmageneraattorin valokaari 15
synnytetään induktiivisesti.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteätä, kappalemuotoista pelkistintä syötetään reaktiovyöhykkeeseen jatkuvasti.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, 20
t u n n e t t u siitä, että kiinteänä, kappalemuotoisena pelkistimenä on puuhiili tai koksi.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että plasmakaasuna on reaktiovyöhykkeestä kierrätetty prosessikaasu.
- 25 7. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erittäin puhtaan, aurinkokennojen ja/tai puolijohteiden raaka-aineeksi tarkoitetun piin valmistamiseksi valitaan piidioksidipitoiseksi ainekseksi aines, jossa epäpuhtauksien määrä on alle 0,1 paino-%.
- 30 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä, kappalemuotoinen pelkistin valitaan ryhmästä, jonka muodostavat briketoitu hiilimusta, briketoitu kiviöljykoksi, briketoitu puuhiilijauhe ja kappalemuotoinen puuhiili.
- 35 9. Patenttivaatimusten 7 ja 8 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että ruiskutettava pelkistin
valitaan ryhmästä, jonka muodostavat jauhemainen hiili-
musta, puuhiilijauhe, kiviöljykoksi, hiilivedyt kaasu-
ja nestemuodossa, esim. maakaasu, propaani ja kevytben-
siini.

Patentkrav:

1. Sätt att framställa kisel ur pulverformigt kiseldioxidhaltigt material, k ä n n e t e c k n a t där-
5 av, att det pulverformiga kiseldioxidhaltiga materialet eventuellt tillsammans med ett reduktionsmedel med hjälp av en bärgas injiceras i ett gasplasma, varefter det sålunda upphettade reduktionsmedlet och den energirika plasmagasen införs i ett reaktionsrum omgivet av fast stycke-
10 formigt reduktionsmedel.
2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att gasplasmaget genereras genom att plasmagasen får passera en elektrisk ljusbåge i en s.k. plasma-generator.
- 15 3. Sätt enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ljusbågen i plasmageneratorn genereras induktivt.
4. Sätt enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fasta styckeformiga reduktionsmedlet tillförs reaktionszonen kontinuerligt.
- 20 5. Sätt enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fasta styckeformiga reduktionsmedlet utgörs av träkol eller koks.
6. Sätt enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att plasmagasen utgöres av från reaktionszonen recirkulerad processgas.
- 25 7. Sätt enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att för framställning av högren kisel, avsedd som råvara till solceller och/eller halvledare, väljs som det kiseldioxidhaltiga materialet ett
30 material med en föroreningshalt understigande 0,1 viktprocent.
8. Sätt enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fasta styckeformiga reduktions-
35 medlet valts ur en grupp bestående av briketterad kimrök,

68389

briketterad petroleumkoks, briketterat träkolspulver och styckeformigt träkol.

5 9. Sätt enligt patentkraven 7 och 8, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att det injicerade reduktions-
medlet valts ur en grupp bestående av pulverformig kinrök,
träkolspulver, petroleumkoks, kolväten i gas- och vätske-
form, såsom naturgas, propan och lättbensin.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-