



Ausschlusspatent

ISSN 0433-6461

(11)

2001 501

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 33/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 01 B / 232 755 4	(22)	24.08.81	(44)	23.03.83
(31)	P 3032720,9-41	(32)	30.08.80	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) LASK, GERD-WILHELM, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DE;
(73) INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL LUXEMBOURG SA; LUXEMBOURG, LU
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILICIUM AUS QUARZ UND KOHLENSTOFF IM ELEKTROOFEN

(57) Ziel der Erfindung ist die Senkung von Material- und Energiekosten und die Verringerung der Umweltbelastung durch Schadstoffe. Die Aufgabe besteht darin, daß in den Agglomeraten und mit dem Quarz aus der Schüttung eine differenzierte Verfahrensweise mit gezieltem Reaktionsablauf möglich ist. Die Mischung von Agglomeraten aus Quarz und Kohlenstoff sowie körnigem Quarz bildet bei Reaktion Siliciumcarbid. Die Agglomerate werden in Form von standfesten Briketts eingebracht. Diese sind aus feinkörnigem Quarz und Kohle bei 350 bis 650°C heißbrikettiert worden. Im Elektroofen wird zunächst Quarz und Kohlenstoff der Briketts unter Bildung von Kohlenmonoxid zu Siliciumcarbid umgesetzt. Der körnige Quarz wird geschmolzen. Das Siliciumcarbid reagiert mit dem geschmolzenen Quarz unter Bildung von Kohlenmonoxid zu Silicium.

232755 4 -1-

Berlin, den 22.7.1981

59 359/28

Verfahren zur Herstellung von Silicium im Elektroofen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silicium aus Quarz und Kohlenstoff im Elektroofen, wobei in den Elektroofen eine Mischung von Agglomeraten aus Quarz und Kohlenstoff sowie körnigem Quarz eingebracht und die Mischung zu einer Reaktion gebracht wird, bei der sich auch Siliciumcarbid bildet. Unter Elektroofen ist im Rahmen der Erfindung hauptsächlich ein Ofen vom Typ der in der Metallurgie üblichen Elektro-Niederschachtöfen zu verstehen. Quarz bezeichnet im Rahmen der Erfindung alle üblichen Siliciumdioxidträger, insbesondere Sand, Quarzite und dergleichen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das gattungsgemäße Verfahren (DE-PS 20 55 565, Spalte 3, Zeilen 4 bis 19) ist die Weiterentwicklung einer Verfahrensweise, bei der mit einer losen Mischung und Schüttung aus Quarz und Kohlenstoff gearbeitet wird, d. h. ohne vorherige Bildung von Agglomeraten. Die Verfahrensweise mit loser Schüttung führt über eine Disproportionierung von gasförmigem Siliciummonoxid zu einer sogenannten zyklischen Reduktion und damit zu einer Rückbildung von Siliciumdioxid, was den Energieverbrauch erhöht und die Ausbeute mindert. Bei den gattungsgemäßen Verfahren wird demgegenüber zwar eine Erhöhung der Ausbeute erreicht, die getrennte Zugabe von körnigem Quarz führt aber zur Abtrennung des Siliciumdioxids von dem kohlenstoffhaltigen

232755 4-2-

22.7.1981

59 359/28

Reduktionsmittel innerhalb des Elektroofens, was zu einem unregelmäßigen und unwirksamen Arbeiten des Ofens führt. Die Agglomerate bestehen aus den genannten Komponenten mit Kohlenstoff in Form von Kohle und sind durch Extrusion oder dergleichen hergestellt. Solche Agglomerate sind jedoch wenig standfest. Es ist eine pastenförmige Verschmelzung der Beschickung in gewissen Bereichen des Elektroofens zu beobachten. Eine differenzierte Verfahrensführung mit einerseits gezieltem Reaktionsablauf in den Agglomeraten, andererseits mit dem Quarz aus der körnigen Schüttung läßt sich nicht einstellen und ist nicht beabsichtigt. Das gilt auch dann, wenn auf eine stöchiometrische Umsetzung gemäß der Gleichung $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ abgestellt wird und auch dann, wenn bei Verzicht auf die Beigabe von körnigem Quarz eine agglomerierte Beschickung verwendet wird, in welcher das Siliciumdioxid bezüglich seiner Körnung und in welcher fernerhin das Gewichtsverhältnis der Körnungsanteile sowie das Schüttgewicht der agglomerierten Beschickung besonders eingestellt sind. Auch bei dieser Verfahrensweise entsteht Siliciummonoxid, welches die Neigung hat, sich mit dem Kohlenmonoxid umzusetzen, wobei klebrige Produkte entstehen. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn die Beschickung aus Pellets oder Briketts aufgebaut wird, die aus geformten Körpern von feinverteiltem Siliciumdioxid in homogener Mischung mit den erforderlichen Mengen des kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels bestehen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein solches Verfahren zur Herstellung von Silicium aus Quarz und Kohlenstoff im Elektroofen zu entwickeln, bei dem durch den Einsatz

232755 4 - 3 -

22.7.1981

59 359/28

kostengünstiger Rohstoffe die Rohmaterialkosten erheblich gesenkt und gleichzeitig der Energieverbrauch um ca. 25 bis 30 % verringert wird, wobei außerdem die Umwelt durch Schadstoffe weniger belastet wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Silicium aus Quarz und Kohlenstoff im Elektroofen, wobei in den Elektroofen eine Mischung von Agglomeraten aus Quarz und Kohlenstoff sowie körnigem Quarz eingebracht und die Mischung zu einer Reaktion gebracht wird, bei der sich auch Siliciumcarbid bildet, zu schaffen, das einerseits in den Agglomeraten und andererseits mit dem Quarz aus der Schüttung eine differenzierte Verfahrensweise mit gezieltem Reaktionsablauf ermöglicht, und zwar ohne störende Bildung von Siliciummonoxid.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Agglomerate in Form von standfesten Briketts mit einem Kohlenstoffanteil von 30 bis 60 Gewichtsprozent eingebracht werden, die aus feinkörnigem Quarz und feinkörniger Kohle bei einer Temperatur von 350 bis 650 °C, vorzugsweise 500 bis 600 °C, durch Heißbrikettierung hergestellt worden sind, daß ferner im Elektroofen zunächst der Quarz der Briketts mit dem Kohlenstoff der Briketts unter Bildung von Kohlenmonoxid zu dem Siliciumcarbid umgesetzt sowie der körnige Quarz geschmolzen wird und daß das gebildete Siliciumcarbid mit dem geschmolzenen Quarz unter Bildung von Kohlenmonoxid zu Silicium umgesetzt wird, Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei der Umsetzung des Quarzes der Briketts mit dem Kohlen-

232755 4-4-

22.7.1981

59 359/28

stoff der Briketts bei einer Temperatur von 1600 °C und mehr, bei der Umsetzung des Siliciumcarbids mit dem geschmolzenen Quarz bei einer Temperatur von 1800 bis 2000 °C gearbeitet. Im allgemeinen können Briketts eingesetzt werden, die ein Gewicht von 10 bis 100 g, vorzugsweise 20 bis 60 g, aufweisen. Der körnige Quarz soll eine Körnung von 3 bis 12 mm besitzen. Besonders definierte Verhältnisse werden bei der Verfahrensführung erreicht, wenn eine Schüttung erzeugt wird, welche die Briketts im wesentlichen in dichtester Packung, z. B. dichtester Kugelpackung, aufweist, und daß in den Zwickeln zwischen den Briketts der körnige Quarz angeordnet wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Bei der Reduktion von Siliciumdioxid könnte davon ausgegangen werden, um die Bildung von Siliciummonoxid nahezu vollständig auszuschalten, dem Quarz Kohlenstoff in hohem Überschuß anzubieten, damit eine schnelle durchgreifende Reduzierung zum Silicium ablaufen kann. Dieses ist praktisch jedoch nicht durchführbar, da der überschüssige Kohlenstoff mit dem Silicium eine Legierung eingeht, die unter dem Namen Siliciumcarbid bekannt ist:



Die Kenntnis dieser Zusammenhänge hat die Lösung der eingangs beschriebenen Probleme bisher nicht beeinflußt. Die Erfindung geht aus von der ^{aus der} vorstehend angegebenen Gleichung

resultierenden Tatsache, daß überschüssiger Kohlenstoff mit Silicium zu Siliciumcarbid legiert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dieser Vorgang nutzbar gemacht, indem eine Zerteilung der Einsatzstoffe vorgenommen wird. Der eine Teil besteht aus Briketts, die einen hohen Kohlenstoffüberschuß, bezogen auf die Reduktion von Siliciumdioxid, enthalten; der zweite Teil wird allein von körnigem Quarz gestellt, dessen Körner in ihrer Größe dem freien Volumen zwischen den Briketts angepaßt sind. Der Elektroofen läßt sich ohne weiteres so führen, daß im ersten Schritt das Brikett während des Niedergangs der Schüttung in Siliciumcarbid umgewandelt wird, während das Siliciumcarbid im zweiten Schritt mit dem geschmolzenen Quarz reagiert:



Ein erster Vorteil besteht darin, daß im Brikett bei sehr engem Kontakt der Reaktionspartner der hohe Kohlenstoffüberschuß die Siliciumoxid-Bildung unterdrückt, da entstehendes Siliciumoxid sofort mit dem anwesenden Kohlenstoff weiterreagieren kann. Ein zweiter Vorteil ist im hohen spezifischen Gewicht des Siliciumcarbids zu sehen, das es in die leichtere Quarz-Schmelze tief einwandern läßt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung stark erhöht wird. In der betrieblichen Durchführung bedeuten diese Zusammenhänge folgendes:

Nach der Gleichung



sind zur Reduktion von 1000 kg Quarz rund 400 kg Kohlenstoff notwendig, wenn von Verlusten abgesehen wird. Dieser

232755 4 - 6 -

22.7.1981

59 359/28

Ansatz entspricht der stöchiometrischen Reaktion. Mit diesen 400 kg Kohlenstoff können aber auch 666 kg Quarz zu Siliciumcarbid umgesetzt werden. Es verbleiben 334 kg Quarz, die mit dem zwischenzeitlich im Ofen erzeugten Siliciumcarbid weiterreagieren. Dieser Quarz gelangt am besten kleinstückig mit einer Körnung von über 3 bis 12 mm in den Elektroofen. Wenn die stets auftretenden Verluste berücksichtigt werden, so ist das Kohlenstoffangebot um rund 5 bis 10 % zu erhöhen. Als reales Beispiel seien hier 8 % angenommen. Danach müssen also 432 kg Kohlenstoff mit 666 kg Sand brikettiert werden. Prozentual ausgedrückt bedeutet das 39,3 % Kohlenstoff im Brikett. Es hat sich aber herausgestellt, daß eine weitere Verbesserung des Prozesses erreichbar ist, wenn in die Briketts aus Quarz/Kohlenstoff über die zur Siliciumcarbid-Bildung benötigte Menge hinaus Kohlenstoff eingelagert wird. Das drückt abermals, wie oben beschrieben, die Bildung von Siliciumoxid. Hieraus resultiert eine Verschiebung der Siliciumdioxidanteile im Brikett, das kohlenstoffreicher wird. Der Einsatz von körnigem Quarz muß angehoben werden. Es hat sich herausgestellt, daß gute betriebliche Ergebnisse erreicht werden, wenn die Quarzmengen ungefähr zu einer Hälfte als Körner in Form von gebrochenen abgeseibten Quarziten und zur anderen Hälfte als Sand oder Feinquarzit im Gemisch mit Kohlenstoffträgern eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Verluste bedeutet das beispielsweise eine Brikettierung von 500 kg Sand oder Feinquarziten mit 432 kg Kohlenstoff, der damit zu 46 % im Brikett enthalten ist.

Die technischen und wirtschaftlichen Vorteile sind mehrfacher Art. Einmal können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu rund 50 % billige Flußsande oder kaum ver-

232755 4-7-

22.7.1981

59 359/28

wendungsfähiges Quarzitfein eingesetzt werden, wodurch die Rohmaterialkosten erheblich gesenkt werden. Zum zweiten sinkt beim Einsatz eines Gemisches aus körnigem Quarz und Sand/Kohlenstoffbriketts der Stromverbrauch um 25 bis 30 %. Die Vorteile der Umweltreinhaltung seien ebenfalls angeführt.

Entsprechend standfeste Briketts der angegebenen Zusammensetzung lassen sich am besten mittels backender Kohle in einer Heißbrikettierung herstellen. Dazu werden 25 ± 3 % Kohle benötigt, die im Brikett 20 ± 3 % Kohlenstoff liefern. Das macht knapp die Hälfte des erforderlichen Kohlenstoffs aus, der zwischen 40 und 50 % liegen soll. Hier können andere Kohlenstoffträger einspringen. Bevorzugt wird Petrolkoks, da dieser Stoff wenig Verunreinigungen aufweist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Silicium aus Quarz und Kohlenstoff im Elektroofen, wobei in den Elektroofen eine Mischung von Agglomeraten aus Quarz und Kohlenstoff sowie körnigem Quarz eingebracht und die Mischung zu einer Reaktion gebracht wird, bei der sich auch Siliciumcarbid bildet, gekennzeichnet dadurch, daß die Agglomerate in Form von standfesten Briketts mit einem Kohlenstoffanteil von 30 bis 60 Gewichtsprozent eingebracht werden, welche Briketts aus feinkörnigem Quarz und Kohle bei einer Temperatur von 350 bis 650 °C, vorzugsweise 500 bis 600 °C, heißbrikettiert worden sind, daß im Elektroofen zunächst der Quarz der Briketts mit dem Kohlenstoff der Briketts unter Bildung von Kohlenmonoxid zu dem Siliciumcarbid umgesetzt sowie der körnige Quarz geschmolzen wird und daß das gebildete Siliciumcarbid mit dem geschmolzenen Quarz unter Bildung von Kohlenmonoxid zu Silicium umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Umsetzung des Quarzes der Briketts mit dem Kohlenstoff der Briketts bei einer Temperatur von 1600 °C und mehr, bei der Umsetzung des Siliciumcarbids mit dem geschmolzenen Quarz bei einer Temperatur von 1800 bis 2000 °C gearbeitet wird.
3. Verfahren nach einem der Punkte 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß mit Briketts eines Gewichtes von 10 bis 100 g, vorzugsweise 20 bis 60 g, gearbeitet wird.

22,7.1981

59 359/28

232755 4 - 9 -

4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß mit körnigem Quarz der Körnung von 3 bis 12 mm gearbeitet wird.

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß eine Schüttung erzeugt wird, welche die Briketts im wesentlichen in dichtester Packung, beispielsweise dichtester Kugelpackung, aufweist, und daß in den Zwickeln zwischen den Briketts der körnige Quarz angeordnet wird.