

(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
08. Oktober 2020 (08.10.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/200440 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/02 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/058387

Veröffentlicht:

(22) Internationales Anmeldedatum:
03. April 2019 (03.04.2019)

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: RIMBÖCK, Karl-Heinz; Moosfeldring 18,
84431 Heldenstein (DE). MAUTNER, Konrad; Beetho-
venstr. 11, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwalt: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG,
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SILICON METAL-CONTAINING AGGLOMERATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILICIUMMETALL-HALTIGEN AGGLOMERATEN

(57) Abstract: The present invention provides a process for producing silicon metal-containing agglomerates which comprises agglomerating a mixture of finely divided silicon metal-containing particles having a particle size parameter d_{50} of at most 250 pm and in the dry state a silicon metal content of at least 10% by mass, binder containing 90% to 98% by mass of silicon dioxide and having a specific surface area of 15 to 35 m²/g, and water, wherein the mass ratio between finely divided silicon metal-containing particles and binder in the mixture is from 80/20 to 99/1, wherein the thus obtained moist agglomerates have a water content of 5% to 15% by mass, and subsequently drying the agglomerates.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siliciummetall-enthaltenden Agglomeraten, bei dem eine Mischung aus feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln, die einen Partikelgrößenparameter d_{50} von höchstens 250 pm und im trockenen Zustand einen Siliciummetall-Gehalt von mindestens 10 Masse-% aufweisen, Bindemittel, das 90 bis 98 Masse-% Siliciumdioxid enthält, sowie eine spezifische Oberfläche von 15 bis 35 m²/g aufweist und Wasser, wobei das Massenverhältnis zwischen feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln und Bindemittel in der Mischung von 80/20 bis 99/1 beträgt, agglomeriert wird, wobei die hierbei erhaltenen feuchten Agglomerate einen Wasser-Gehalt von 5 bis 15 Masse-% aufweisen, und die Agglomerate anschließend getrocknet werden.



WO 2020/200440 A1

Verfahren zur Herstellung von Siliciummetall-haltigen Agglomeraten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 Siliciummetall-enthaltenden Agglomeraten aus feinteiligen
Siliciummetall-haltigen Partikeln und einem Siliciumdioxid
enthaltenden Bindemittel.

Die Silicium-herstellenden und/oder -verarbeitenden Industrien
10 erzeugen große Mengen an Silicium-haltigen Ab- und/oder
Nebenanfällen, die für den jeweiligen Produzenten mit teils
hohen Kosten für Verbringung oder Entsorgung verbunden sind.
Hierdurch gehen erhebliche Mengen metallischen Siliciums
verloren.

15

Um dieses Silicium im Sinne der Kreislaufwirtschaft zurück in
die Wertschöpfungskette zu bringen, sind bereits einige
Verfahren beschrieben. Für Anwendungen dieses recycelten
Siliciums in industriellen Prozessen muss das recycelte
20 Silicium-haltige Material bestimmte physikalische, chemische
und/oder metallurgische Kriterien erfüllen. Eines dieser
Kriterien ist die Stück- bzw. Partikelgröße des Silicium-
haltigen Materials. Ein Großteil des zu recycelnden oder
bereits recycelten metallischen Siliciums fällt als feinteilige
25 Partikelmischung ($d_{50} < 100 \mu\text{m}$) an, was mit erheblichen
Nachteilen einhergehen (bspw. Sicherheitsthematik
[Staubexplosion]) oder einen Einsatz in bestimmten Prozessen
unmöglich machen kann (bspw. Austrag aus Reaktionszone durch
Abgasstrom wegen zu kleinen Partikelgrößen). Es ist daher von
30 Vorteil, derartige feinteilige, Siliciummetall-enthaltende
Partikelmischungen einem Agglomerationsprozess zu unterziehen.

Die Agglomeration ist ein Prozess der mechanischen Kornvergrößerung. Die entsprechenden Produkte dieses Prozesses werden als Agglomerate bezeichnet, unter denen Mehrkörpersysteme verfestigter Partikel zu verstehen sind. Für
5 ein zu agglomerierendes Gut kommen dabei prinzipiell drei Verfahren in Frage:

- Sintern
- Pressagglomeration (Brikettieren, Tablettieren)
- Aufbauagglomeration (Pelletieren)

10

Vorteile von Agglomeraten gegenüber feinteiligem Partikelmischungen sind im Allgemeinen: höhere Schüttdichte, definierte Partikelgrößenverteilungen herstellbar, besseres Fließ- und Dosierverhalten, Vermeidung/Reduktion von
15 Staubbelastungen und damit einhergehendem Materialverlust, etc. Hierdurch können verfahrenstechnische Probleme vermieden werden, wie bspw. Zeitverfestigung und Entmischung von Schüttgütern.

20 DE102009020143 A1 offenbart ein Verfahren zur Aufarbeitung von Sägeabfällen aus der Wafer-Herstellung. In diesem Fall werden Silicium und organische Verbindungen enthaltende Sägeabfälle auf einem Granulierteller granuliert und sollen so für den weiteren Einsatz in der Chlorsilan-Herstellung vorbereitet
25 werden. Bei diesem Verfahren ist nachteilig, dass die aus dem kristallinen Material hergestellten Granulate mechanisch nur wenig stabil sind und schnell wieder zerfallen. Es wird nur allgemein beschrieben, dass ein anorganisches Bindemittel zugesetzt wird, um ein stabileres Granulat zu erhalten.

30

In der US9228246B ist ein Verfahren offenbart, das Abfälle, enthaltend Silicium und Siliciumcarbid, teilweise entwässert und nach Zugabe eines Bindemittels agglomeriert und pelletiert.

Als Bindemittel werden neben Polyvinylalkoholen, Polyethylenglykolen, Molassen und Natriumsilikaten bevorzugt Ligninsulfonate eingesetzt. Am Verfahren nachteilig sind die hohen Anteile an organischen Verbindungen und funktionellen Gruppen sowie der Tatsache, dass das Verfahren nicht zu
5 gewünschten Eigenschaften der Partikelmischungen für metallurgische Prozesse führt.

EP3100979 A1 beansprucht ein Verfahren zur Aufbereitung feinteiliger Feststoffe bei der Herstellung von Chlorsilanen,
10 das dadurch gekennzeichnet ist, dass die feinteiligen Feststoffe während einer Zeitdauer von 1 min bis 24 h auf einer Temperatur von 25 bis 2500 °C gehalten werden, wobei eine Agglomeration durch Sintern und/oder Schmelzen der feinen
15 Partikel im Volumen der feinteiligen Feststoffe eintritt. Hierbei wird ein optionaler Zusatz von anorganischen Bindemitteln beschrieben, um die nachteilige Eigenschaft der erfindungsgemäß erhaltenen Körper, Chlorwasserstoff freizusetzen, wenigstens teilweise aufzuheben. Nachteilig an
20 dem Verfahren ist der hohe Energieaufwand, der zum Sintern und/oder Schmelzen der beschriebenen Feststoffe betrieben werden muss.

Ein Verfahren zur Aufbereitung feinteiliger Feststoffe bei der
25 Herstellung von Chlorsilanen, wobei die feinteiligen Feststoffe zu Körpern erhöhter Dichte hydraulisch gepresst werden, die feinteiligen Feststoffe durch Entzug von Wärmeenergie vereist oder durch Zufuhr von Wärmeenergie agglomeriert werden, ist in der EP3100978 A1 beschrieben. Nach Aufwenden eines Pressdrucks
30 von maximal 14 kN/cm² kann durch Vereisung bei bis zu -150 °C oder durch Sintern/Schmelzen bei bis zu 1400 °C die Stabilität des Agglomerats erhöht werden. Es wird nicht quantifiziert, wie stabil die nach hydraulischem Pressen erhaltenen Presslinge sind. Der Energieaufwand, um mittels Vereisung oder

Sintern/Schmelzen eine erhöhte Stabilität der Feststoffe zu erreichen, ist ebenfalls nachteilig.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein
5 Verfahren bereitzustellen, das eine Agglomeration von feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikelmischungen ermöglicht, ohne die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zu zeigen.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siliciummetall-enthaltenden Agglomeraten, bei dem eine Mischung aus feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln, die einen Partikelgrößenparameter d_{50} von höchstens 250 μm und im
15 trockenen Zustand einen Siliciummetall-Gehalt von mindestens 10 Masse-% aufweisen,

Bindemittel, das 90 bis 98 Masse-% Siliciumdioxid enthält, sowie eine spezifische Oberfläche von 15 bis 35 m^2/g aufweist und

20

Wasser,

wobei das Massenverhältnis zwischen feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln und Bindemittel in der Mischung von 80/20 bis 99/1 beträgt, agglomeriert wird,

25

wobei die hierbei erhaltenen feuchten Agglomerate einen Wassergehalt von 5 bis 15 Masse-% aufweisen, und die Agglomerate anschließend getrocknet werden.

30

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch das erfindungsgemäße Verfahren Agglomerate herstellen lassen, die sich insbesondere für den Einsatz in metallurgischen Prozessen eignen und die neben den voran beschriebenen, allgemeinen Vorteilen von Partikelmischungen von Agglomeraten gegenüber den

entsprechenden feinteiligen Partikelmischungen weitere Vorzüge aufzeigen. Durch die speziellen Herstellungsbedingungen und Bindemittelleigenschaften werden bestimmte Materialeigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Agglomerate wie eine
5 regelmäßige Form, eine definierte Porosität und eine einstellbare innere Oberfläche ermöglicht. Zudem zeigen die Agglomerate höhere Festigkeiten im Vergleich zu jenen aus bekannten Verfahren. In metallurgischen Prozessen sind die eingesetzten Materialien mehrmalig verschiedenen Belastungen
10 unterworfen. Daher ist die Festigkeit dieser Materialien von besonderer Bedeutung.

Vorzugsweise weisen die eingesetzten feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikel eine mittlere Partikelgröße d_{50}
15 von 0,1 bis 150 mm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 100 mm, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 50 mm, insbesondere von 5 bis 30 mm auf.

Vorzugsweise weisen die feinteiligen Siliciummetall-haltigen
20 Partikel eine spezifische Oberfläche von 20 bis 30 m²/g auf.

Die Siliciummetall-haltigen Partikel enthalten im trockenen Zustand bevorzugt mindestens 20 Masse-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Masse-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40
25 Masse-%, insbesondere mindestens 45 Masse-% metallisches Silicium.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Siliciummetall-haltigen Partikeln um Siliciumreste, die vorzugsweise ausgewählt werden
30 aus Nebenprodukten oder Abfällen, der Silicium-herstellenden oder -verarbeitenden Industrien, z.B.

- die bei der Herstellung oder bei der mechanischen Bearbeitung von Silicium, wie poly-, multi- oder einkristallinem Silicium anfallen;
- die bei der Herstellung von granuliertem Siliciummetall
5 beispielsweise in Wirbelschicht-, Zentrifugal-,
Gaszerstäubungs-, Wassergranulat-Verfahren anfallen;
- die bei der Herstellung von Silicium technischer Qualität mittels carbothermischer Reduktion von SiO_2 anfallen;
- die bei der mechanischen Bearbeitung und gegebenenfalls einem
10 oder mehreren Klassierungsverfahren von Silicium technischer Qualität anfallen. Bei der mechanischen Bearbeitung kann es sich insbesondere um Brechen und/oder Mahlen handeln. Typische Klassierungsverfahren sind beispielsweise Sieben und/oder Sichten;
- 15 -die bei der Herstellung von Silanen anfallen. Beispielsweise kann es sich hierbei um neutralisierte Kontaktmasse aus Chlorsilanreaktoren handeln, vor und/oder nach einer Rückgewinnung von Cu; insbesondere der Prozesse Müller-Rochow Direktsynthese, Hydrochlorierung oder
20 Niedertemperaturkonvertierung von Silanen.
Eine Aufreinigung dieser Siliciummetall-haltigen Partikel vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ist üblicherweise nicht erforderlich, d.h. die Siliciummetall-haltigen Partikel können ohne weitere Reinigungsschritte verwendet werden.
25
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Bindemittel mit einem Gewichtsanteil von 2 bis 10 Masse-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, zumindest eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Cl ,
30 C, P_2O_5 , SO_3 , H_2O oder Kombinationen daraus.

Das Bindemittel enthält vorzugsweise mindestens 92 Masse-%, besonders bevorzugt mindestens 93 Masse-%, insbesondere mindestens 95 Masse-% Siliciumdioxid.

- 5 Das Bindemittel weist vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 20 bis 30 m²/g auf. Das Bindemittel weist vorzugsweise einen LOI (loss on ignition, messbar nach NS-EN 196-2:2013) von 1 bis 5 Masse-%, insbesondere 2 bis 4 Masse-% auf.
- In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem
10 Bindemittel um sogenanntes Microsilica, welches als Nebenprodukt bei der Herstellung von Silicium technischer Qualität mittels carbothermischer Reduktion von Siliciumdioxid bei hohen Temperaturen (ca. 2000 °C) in elektrischen Öfen (z.B. Lichtbogenreduktionsofen) anfällt.
- 15 Silicium technischer Qualität enthält <99,9 Masse-% Si. Zur Bestimmung werden 100 Masse-% angenommen, abzüglich der Gewichtsanteile von möglichen Begleitelementen ausgewählt aus der Gruppe Fe, Ca, Al, Ti, Cu, Mn, Cr, V, Ni, Mg, Co, W, Mo, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Zr, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, Sr, Ba, Y, B, C,
20 P und O.

Vorzugsweise beträgt das Massenverhältnis zwischen feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln und Bindemittel in der Mischung von 85/15 bis 95/5, insbesondere von 88/12 bis 93/7.
25

Beim erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um eine Aufbauagglomeration. Die Agglomeration kann mittels Pelletierer, wie Pelletiertrommel oder Pelletierteller durchgeführt werden. Zusätzlich kann vor den Pelletierer ein
30 Mischer oder Agglomerator vorgeschaltet werden.

Die Zugabe der Einsatzstoffe feinteilige Silicium-haltige Partikel und Bindemittel kann dabei zusammen oder getrennt voneinander erfolgen, die Zugabe wird hierbei manuell oder

automatisiert durchgeführt. Anstatt dem Mischer oder Agglomerator kann das Bindemittel in Teilen oder komplett wahlweise auch dem Pelletierer zugesetzt werden.

5 Die erhaltenen feuchten Agglomerate weisen vorzugsweise einen Wasser-Gehalt von 8 bis 12 Masse-% auf. Der Wasser-Gehalt kann durch Versetzen der feinteiligen Silicium-haltigen Partikel oder des Bindemittels oder der Mischung mit Wasser vor dem Agglomerieren oder beim Agglomerieren oder sowohl vor dem
10 Agglomerieren als auch beim Agglomerieren eingestellt werden.

Die feuchten Agglomerate werden dem Pelletierer entnommen und anschließend getrocknet, beispielsweise in einem Rotationstrockner, um die getrockneten Agglomerate zu erhalten.
15 Dabei kann es bevorzugt sein, die getrockneten Agglomerate einem Klassierungsschritt beispielsweise mittels Sieb oder Sichter zu unterziehen um beispielsweise genauere Partikelgrößenverteilungen einzustellen, wobei klassierte Agglomerate hergestellt werden. Gegebenenfalls, um die
20 Eigenschaften der getrockneten Agglomerate zu verbessern, ist es angezeigt, bereits die feuchten Agglomerate einem Klassierungsschritt zu unterziehen, bevor sie getrocknet werden. In den Klassierern abgetrennte Anteile werden gegebenenfalls zerkleinert, beispielsweise durch Mahlen oder
25 Brechen, und dem Mischer oder Agglomerator erneut zugesetzt.

Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der Agglomerate bei einer Temperatur von 500 bis 1000 °C, insbesondere 700 bis 950 °C für eine Zeitdauer von 5 min bis 24 h, insbesondere 30 min bis 2 h.

30

Die erfindungsgemäß hergestellten Agglomerate können beispielsweise in folgenden metallurgischen Prozessen eingesetzt werden:

- in der Herstellung von Silicium technischer Qualität (Reinheit 95 bis 99 Masse-% Si; beispielsweise sogenanntes metallurgisches Silicium mit einer Reinheit von 97-99 Masse-% Si)
- 5 • in der Herstellung von Silicium mit einer Reinheit von >99 Masse-% Si (beispielsweise UMG-Si [upgraded metallurgical grade], SG-Si [solar grade], EG-Si [electronic grade])
- in der Herstellung von Silicium für Akkumulator-Anwendungen, bspw. als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-
10 Akkumulatoren bzw. Lithium-Silicium Batterien
- in der Herstellung von sog. Ferrosilicium (Legierungen aus ca. 45-90 Masse-% Si und ca. 10-55 Masse-% Fe)
- in der Herstellung von sog. „Calciumsilicium“ (Calciumdisilicid CaSi_2 , ca. 60 Masse-% Si und ca. 40
15 Masse-% Ca)
- in der Herstellung von Stahl (Verwendung als Desoxidationsmittel)
- in der Herstellung von Legierungen (bspw. Verwendung als Legierungsbestandteil von Gusslegierungen des Aluminiums,
20 Kupfers, Titans und Eisens)

Die erfindungsgemäß hergestellten Agglomerate werden vorzugsweise in Industrieöfen ausgewählt aus der Gruppe Lichtbogenofen, Basic Oxygen Furnace (Linz-Donawitz-Verfahren),
25 Schachtofen (beispielsweise Kupolofen), Induktionsofen und Warmhalte-/Schmelz-/Gießofen eingesetzt. Zudem werden die Agglomerate insbesondere in Behältnissen eingesetzt, die Metallschmelzen enthalten. Die Agglomerate werden dabei als Reduktionsmittel, Schlackebildner oder Legierungsmittel bzw.
30 Siliciummetall-Quelle eingesetzt.

Der Partikelgrößenparameter d_{50} der getrockneten Agglomerate beträgt vorzugsweise 1 bis 100 mm, besonders bevorzugt 2 bis 50

- mm, insbesondere 5 bis 30 mm. Die Porosität der getrockneten Agglomerate beträgt vorzugsweise 0,1 bis 40, besonders bevorzugt 0,15 bis 30, insbesondere 0,2 bis 25. Der Wassergehalt der getrockneten Agglomerate beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1 Masse-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,50 Masse-%.
- Die Druckfestigkeit der getrockneten Agglomerate, d.h. maximale Beladung beträgt vorzugsweise 1500 bis 4000 N, besonders bevorzugt 2000 bis 3500 N.
- 10 Die Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bindemittels sowie der Zusammensetzung und der entsprechenden Gewichtsanteile der Bestandteile erfolgt gemäß den Normen NS-EN 13263-1, NS-EN 13263-2 und NS-EN 196-6.
- 15 Die Bestimmung von Silicium-Gehalten kann beispielsweise über Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), ICP-basierte Analysemethoden (ICP-MS, ICP-OES) oder Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) erfolgen.
- 20 Für Mischungen partikulärer Stoffe, die Korndurchmesser von überwiegend > 0,1 mm aufweisen, werden üblicherweise Siebanalysen durchgeführt, um die Partikelmischung zu charakterisieren. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels Siebanalyse erfolgt nach DIN 66165. Eine Berechnung von
- 25 mittleren Partikelgrößen/-durchmessern aus Partikelgrößenverteilungen kann nach DIN ISO 9276-2 erfolgen.
- Für Mischungen partikulärer Stoffe, die Korndurchmesser von überwiegend < 0,1 mm aufweisen, erfolgt die Bestimmung von
- 30 Partikelgrößenverteilungen nach ISO 13320 (Laserbeugung) und/oder ISO 13322 (Bildanalyse). Eine Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern aus Partikelgrößenverteilungen kann nach DIN ISO 9276-2 erfolgen.

Die Gesamtporosität eines Stoffes setzt sich zusammen aus der Summe der Hohlräume, die untereinander und mit der Umgebung in Verbindung stehen (offene Porosität; hier, in der vorliegenden
5 Erfindung: effektive Porosität) und den nicht miteinander verbundenen Hohlräumen (geschlossene Porosität). Die Porositätsmessungen werden nach dem Archimedischen Prinzip und wird gemäß ASTM C373-88 durchgeführt. Ferner kann die Porosität eines Materials durch Berechnung aus der absoluten und der
10 apparenten Dichte erfolgen. Die absolute und die apparente Dichte können mittels Gewichtsmessung und Volumenmessung mittels Gaspyknometern bestimmt werden. Die Bestimmung der Dichte fester Stoffe wird in DIN 66137-2:2019-03 beschrieben.

15

Beispiel

Der nachfolgend beschriebene Versuch wurde an Umgebungsluft und Raumtemperatur (20°C) durchgeführt.

20

In einem Mischbehälter wird ein feinteiliges Silicium-haltiges Pelletiergut (d_{50} von 15 μm ; Siliciummetall-Gehalt von 50 Masse-%) mit einem Bindemittel (96,6 Masse-% SiO_2 , 0,08 Masse-% Fe_2O_3 , 0,18 Masse-% Al_2O_3 , 0,34 Masse-% CaO , 0,22 Masse-% MgO , 0,45
25 Masse-% K_2O , 0,48 Masse-% Na_2O , 0,01 Masse-% Cl , 1,2 Masse-% C , 0,04 Masse-% P_2O_5 , 0,25 Masse-% SO_3 , 0,21 Masse-% H_2O ; LOI von 1,3 Masse-%; spezifische Oberfläche von 27,6 m^2/g) in einem Massenverhältnis von 90/10 gemischt und anschließend in eine Pelletiertrommel mit einem Durchmesser von 0,7 m überführt,
30 wobei die Mischung bei Zugabe ein Gesamtgewicht von 1 kg aufweist. Während des Agglomerationsprozesses in der manuell betriebenen, rotierenden Pelletiertrommel wird die Mischung mit Wasser durch Verdüsen desselbigen benetzt und feucht gehalten.

Wenn die Agglomerate eine Größe von 20 bis 25 mm erreicht haben und einen Wasser-Gehalt von 10 Masse-% aufweisen, wird der Aufbauagglomerationsprozess beendet. Die so erhaltenen feuchten Agglomerate werden in einen Rotationstrockner überführt, wobei
5 der Trockner mit einer Temperaturrampe von 30 °C/min aufgeheizt wird, bis eine Temperatur von 900 °C erreicht ist. Letztere wird für 30 min gehalten. Hiernach werden die getrockneten, Agglomerate erhalten und weisen die folgenden Eigenschaften auf: Partikelgrößenparameter d_{50} von 22 mm, Porosität von 0,24,
10 Wasser-Gehalt von 0,15 Masse-%, Druckfestigkeit von 2350 N.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Siliciummetall-enthaltenden Agglomeraten, bei dem eine Mischung aus feinteiligen
5 Siliciummetall-haltigen Partikeln, die einen Partikelgrößenparameter d_{50} von höchstens 250 μm und im trockenen Zustand einen Siliciummetall-Gehalt von mindestens 10 Masse-% aufweisen, Bindemittel, das 90 bis 98 Masse-% Siliciumdioxid enthält,
10 sowie eine spezifische Oberfläche von 15 bis 35 m^2/g aufweist und Wasser,
wobei das Massenverhältnis zwischen feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikeln und Bindemittel in der
15 Mischung von 80/20 bis 99/1 beträgt, agglomeriert wird,
wobei die hierbei erhaltenen feuchten Agglomerate einen Wasser-Gehalt von 5 bis 15 Masse-% aufweisen,
und die Agglomerate anschließend getrocknet werden.
20
2. Verfahren nach Anspruch 1 bei dem die feinteiligen Siliciummetall-haltigen Partikel Siliciumreste sind, die ausgewählt werden aus Nebenprodukten oder Abfällen der Silicium-herstellenden oder -verarbeitenden Industrien.
25
3. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem das Bindemittel mit einem Gewichtsanteil von 2 bis 10 Masse-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, zumindest eine Verbindung ausgewählt aus der
30 Gruppe Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Cl , C , P_2O_5 , SO_3 , H_2O oder Kombinationen daraus umfasst.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem das Bindemittel Microsilica ist, welches als Nebenprodukt bei der Herstellung von Silicium technischer Qualität mittels carbothermischer Reduktion von Siliciumdioxid in elektrischen Öfen anfällt.
- 5
5. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem der Wasser-Gehalt der feuchten Agglomerate durch Versetzen der feinteiligen Siliciumhaltigen Partikel oder des Bindemittels oder der Mischung mit Wasser beim Agglomerieren eingestellt wird.
- 10
6. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem die Trocknung der Agglomerate bei einer Temperatur von 500 bis 1000 °C erfolgt.
- 15
7. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem der Partikelgrößenparameter d_{50} der getrockneten Agglomerate 1 bis 100 μm beträgt.
- 20
8. Verfahren nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, bei dem der Wasser-Gehalt der getrockneten Agglomerate 0,05 bis 1 Masse-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/058387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 33/02</i> (2006.01)j		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3100979 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 07 December 2016 (2016-12-07) the whole document	1-8
A	WO 2010003455 A1 (GEGUSSA NOVARA TECHNOLOGY SPA [IT]; FREGONESE DANIELE [IT] ET AL.) 14 January 2010 (2010-01-14) claims 1-19; example 2	1-8
A	DE 102009020143 A1 (PV SILICON FORSCHUNGS UND PROD [DE]) 11 November 2010 (2010-11-11) paragraphs [0012] - [0023]; claims 1-8	1-8
A	DE 1963127 A1 (COLD BOUND PELLETS AB) 02 July 1970 (1970-07-02) page 3, 3rd paragraph to page 5, 1. paragraph; claims 1-10	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 November 2019		Date of mailing of the international search report 26 November 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Siebel, Eric Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/058387

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP	3100979	A1	07 December 2016	NONE	
WO	2010003455	A1	14 January 2010	EP 2294004 A1	16 March 2011
				JP 5436553 B2	05 March 2014
				JP 2011527278 A	27 October 2011
				KR 20110052564 A	18 May 2011
				MY 160229 A	28 February 2017
				TW 201016605 A	01 May 2010
				US 2011095446 A1	28 April 2011
				WO 2010003455 A1	14 January 2010
DE	102009020143	A1	11 November 2010	DE 102009020143 A1	11 November 2010
				EP 2438009 A1	11 April 2012
				WO 2010127669 A1	11 November 2010
DE	1963127	A1	02 July 1970	BE 743439 A	28 May 1970
				DE 1963127 A1	02 July 1970
				FI 51493 B	30 September 1976
				FR 2027602 A1	02 October 1970
				GB 1282750 A	26 July 1972
				JP S5241202 B1	17 October 1977
				NL 6919140 A	23 June 1970
				NO 127404 B	18 June 1973
				SE 335623 B	01 June 1971
				US 3725032 A	03 April 1973

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B33/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 3 100 979 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 7. Dezember 2016 (2016-12-07) das ganze Dokument -----	1-8
A	WO 2010/003455 A1 (GEGUSSA NOVARA TECHNOLOGY SPA [IT]; FREGONESE DANIELE [IT] ET AL.) 14. Januar 2010 (2010-01-14) Ansprüche 1-19; Beispiel 2 -----	1-8
A	DE 10 2009 020143 A1 (PV SILICON FORSCHUNGS UND PROD [DE]) 11. November 2010 (2010-11-11) Absätze [0012] - [0023]; Ansprüche 1-8 -----	1-8
A	DE 19 63 127 A1 (COLD BOUND PELLETS AB) 2. Juli 1970 (1970-07-02) Seite 3, 3. Absatz bis Seite 5, 1. Absatz; Ansprüche 1-10 -----	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 2019		26/11/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/058387

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3100979	A1	07-12-2016	KEINE

WO 2010003455	A1	14-01-2010	EP 2294004 A1 16-03-2011
			JP 5436553 B2 05-03-2014
			JP 2011527278 A 27-10-2011
			KR 20110052564 A 18-05-2011
			MY 160229 A 28-02-2017
			TW 201016605 A 01-05-2010
			US 2011095446 A1 28-04-2011
			WO 2010003455 A1 14-01-2010

DE 102009020143	A1	11-11-2010	DE 102009020143 A1 11-11-2010
			EP 2438009 A1 11-04-2012
			WO 2010127669 A1 11-11-2010

DE 1963127	A1	02-07-1970	BE 743439 A 28-05-1970
			DE 1963127 A1 02-07-1970
			FI 51493 B 30-09-1976
			FR 2027602 A1 02-10-1970
			GB 1282750 A 26-07-1972
			JP S5241202 B1 17-10-1977
			NL 6919140 A 23-06-1970
			NO 127404 B 18-06-1973
			SE 335623 B 01-06-1971
			US 3725032 A 03-04-1973
