

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **249 141 A1**

4(51) C 01 B 33/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 221 177 7	(22)	22.05.80	(44)	26.08.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, 7202 Böhlen, DD
(72)	Teichmann, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Groß, Manfred, Dip.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Silizium und Siliziumlegierungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silizium und Siliziumlegierungen durch Reduktion mit Kohlenstoff und/oder als Koksrohstoffe geeignete Kohlenwasserstoffgemische. Dabei werden die zu reduzierenden Oxide mit den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen im feingepulverten Zustand innig vermischt, im Temperaturbereich bis zu 1650 K vorreduziert und danach bei Temperaturen oberhalb 1650 K bis zum Metall durchreduziert. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Erhöhung der Leistungsfähigkeit vorhandener Elektroöfen, in einer Einsparung von Energie und Reduktionsmitteln und in einer möglichen stoffwirtschaftlichen Nutzung von Anfallprodukten.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Silizium und Siliziumlegierungen durch Reduktion von Siliziumoxiden und Oxiden der Legierungselemente mit hochsiedenden als Koksrohstoffe geeigneten Kohlenwasserstoffgemischen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zu reduzierenden Oxide mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen im feingepulverten Zustand innig vermischt, danach im Temperaturbereich bis 1 650 K vorreduziert und anschließend bei Temperaturen oberhalb 1 650 K bis zum Metall durchreduziert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Vorreduktion der Oxide mit Kohlenwasserstoffgemischen bei Temperaturen bis 1 650 K, vorzugsweise bei 625 bis 1 100 K und bis zu Gehalten von flüchtigen Anteilen von 10–15 % in bekannten Blasen- oder Kammerverkokungsanlagen vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oxide und Kohlenwasserstoffgemische bei 425 bis 600 K gemischt und nach Abkühlung mittels Brikettpressen zu etwa 5 cm großen Pellets gepreßt und diese im Hochtemperaturelektroofen bei Temperaturen bis 1 650 K durchreduziert werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Vorreduktion der Oxid-Kohlenwasserstoff-Pellets getrennt in bekannten Blasen- und Kammerverkokungsanlagen durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Siliziumoxid Quarzsand, Quarzit, Siliziummonoxid oder andere Oxide des 4-wertigen Siliziums verwendet werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hochsiedende Koksrohstoffe geeignete Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Erdölrückstände, Stein- und Braunkohlenteere und -peche bzw. deren Rückstände und Anfallprodukte, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung von Siliziumlegierungen die Elemente und/oder deren Oxide gemeinsam mit dem Siliziumoxid zugemischt werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oxide den Koksrohstoffen in der Körnung 2 mm, vorzugsweise 0,1 mm, zugemischt werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Herstellung von Silizium das Gewichtsverhältnis der Ausgangsstoffe so gewählt wird, daß ein Molverhältnis Kohlenstoff:Siliziumdioxid = 2 bis 2,5:1, bzw. ein Molverhältnis Kohlenstoff: Siliziummonoxid = 1 bis 1,3:1 entsteht.

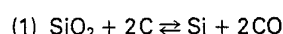
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silizium oder Siliziumlegierungen durch Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoffen. Sie kann bevorzugt in der Ferrolegierungsindustrie zur Herstellung von technischem Silizium oder Siliziumlegierungen eingesetzt werden.

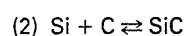
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Metallurgie sind zahlreiche Verfahren bekannt, bei denen die reagierenden Stoffe in stöchiometrischen und homogenen Mischungen Elektroöfen verschiedenster Leistung und unterschiedlichen Fassungsvermögens zugeführt und darin zur Reaktion gebracht werden.

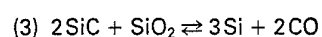
Die Reduktion, insbesondere der Siliziumoxide, kann nur mit einem komplizierten chemischen System exakt beschrieben werden. Sie verläuft in mehreren Stufen und für den in der Praxis angewandten Temperaturbereich von oberhalb 1 900 K läßt sie sich näherungsweise durch folgende Gleichung (1) beschreiben.



Ein Teil des Siliziums bildet mit Kohlenstoff Siliziumkarbid.



Neben Gleichung (1) spielt die Reduktion des gebildeten Siliziumkarbids nach Gleichung (3) eine von den Reaktionsbedingungen abhängige Rolle.



Die bei Herstellung von Siliziumlegierungen zur Legierungsbildung zugesetzten Komponenten lassen sich in der Regel leichter nach einem analogen Chemismus reduzieren. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen zur Legierungsbildung mit metallischen Zusätzen gearbeitet wird.

Als Siliziumoxide werden vor allem Quarzit oder Quarzkiesel mit einer Körnung ≥ 20 mm verwendet und als Reduktionsmittel dienen aschearme und reaktionsfreudige Gemische aus Holzkohle, Petrolkoks, Braunkohlen-Hochtemperaturkoks, Steinkohlenkoks und andere Kohlenstoff enthaltende Verbindungen in erprobten Verhältnissen.

Bei den genannten höheren Temperaturen, insbesondere bei Lichtbogentemperatur, entstehen die metallischen Komponenten in flüssiger Form, sammeln sich im unteren Teil des Ofens und werden dort diskontinuierlich als flüssiges Silizium oder flüssige Siliziumlegierung abgestochen. Das gebildete Kohlenoxid verläßt gasförmig den Ofen und brennt ab.

Um Störungen des Reduktionsprozesses zu vermeiden, muß ein einwandfreier Abzug der Reaktionsgase durch das Schüttgut gewährleistet werden. Zu dessen Auflockerung werden dem Reaktionsgemisch deshalb Rinde, Holzschnitzel, Stroh oder andere starke Gasbildner zugesetzt.

Zum gleichen Zweck ist es auch üblich, die Einsatzprodukte grobkörnig oder gepreßt in Brikettform aufzugeben. Damit die Briketts im Ofen nicht vorzeitig zerfallen, werden dem Preßgut gegebenenfalls Bindemittel zugesetzt.

Der Einsatz grobkörnigen Schüttgutes hat den Nachteil, daß die reagierende Oberfläche relativ klein ist und dadurch eine längere Verweilzeit im Ofen zur vollständigen Reduktion erforderlich ist.

Es ist ein weiteres Verfahren bekannt, nach dem die Einsatzprodukte mit auf 12 bis 18% entwässertem Torf gemischt und mit Hilfe üblicher Hochdruckpressen brikettiert werden. Der Torf dient hier zugleich als sehr reaktionsfähiges Reduktionsmittel. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Notwendigkeit, aus dem Torf große Mengen Wasser zu entfernen und die Restmenge im Elektroofen zu verdampfen.

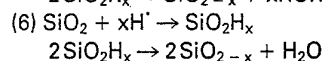
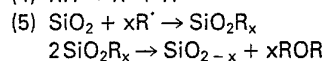
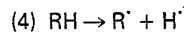
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Verfahren zur Herstellung von Silizium oder Siliziumlegierungen durch Reduktion der entsprechenden Oxide so zu verbessern, daß die oben genannten Nachteile verringert werden und solche Rohstoffe eingesetzt werden können, die in ausreichender Menge kostengünstig zur Verfügung stehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Siliziumoxid oder Gemische von Siliziumoxid mit den Oxiden der Legierungselemente unter Einsatz hochsiedender Kohlenwasserstoffgemische im Hochtemperatur-Elektroofen zum elementaren Silizium oder zu Siliziumlegierungen zu reduzieren.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die zu reduzierenden Oxide mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die als Koksvorprodukte geeignet sind, in bestimmten Verhältnissen vermischt, danach im Temperaturbereich bis 1650 K vorreduziert und anschließend bei Temperaturen oberhalb 1650 K bis zum Metall bzw. zur Legierung durchreduziert werden. Der Lösung kam die Beobachtung zugute, daß beim Erhitzen von Siliziumoxid mit Produkten der Teerverarbeitung oder deren Rückständen bei unerwartet niedrigen Temperaturen eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes eintritt, die offenbar durch radikalische Reduktion der Spaltprodukte der Kohlenwasserstoffgemische verursacht wird. Der Mechanismus dieser Reduktion ist kompliziert und noch weitgehend ungeklärt. Er läßt sich aber in stark vereinfachter Form durch die folgenden Gleichungen darstellen:



Der Grad der Teilreduktion der Oxide ist abhängig von der Temperatur und der Anzahl der Radikale, die ihrerseits eine Funktion der Temperatur und des Molverhältnisses der Ausgangsstoffe ist.

Infolge der Reaktion der im Krackprozeß entstandenen Radikale mit dem SiO_2 bilden sich neben Wasser und Kohlenoxiden verschiedene organische Sauerstoffverbindungen, die bei höherer Temperatur, im Gemisch mit Koks, Siliziumoxiden und Siliziumkarbid weiter reagieren.

Durch Wechselwirkung der Radikale miteinander werden Wasserstoff sowie gasförmige und leichtflüchtige flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, die energetisch und stoffwirtschaftlich genutzt werden können.

Untersuchungen der Verkokung von Gemischen aus Pyrolyseöl mit einem Siedepunkt von über 600 K und Quarzsand der Korngröße 0,04 mm bis zu einer Temperatur von 1025 K ergaben die folgenden Werte für den Sauerstoffverlust infolge radikalischer Reduktion. Der Berechnung des Molverhältnisses $\text{C}_f:\text{SiO}_2$ lag die experimentell ermittelte Koksausbeute von 12% zugrunde.

Tabelle 1:

Sauerstoffverlust in Abhängigkeit vom Gewichtsverhältnis Pyrolyseöl:Sand bzw. vom Molverhältnis Koks (C_f): SiO_2 .

Verhältnis Pyrolyseöl:Sand	Molverhältnis C_f :Sand	% Sauerstoffverlust
2:1	1,12:1	5,0
3:1	1,77:1	13,5
6:1	3,54:1	33,2
10:1	5,90:1	61,2

Nach dem bekannten Reduktionsverfahren im Hochdrucktemperatur-Elektroofen wird das Siliziumdioxid mit etwa dreifachen molaren Überschuß an Kohlenstoff reduziert. Bei Vorreduktion kann der Kohlenstoffeinsatz entsprechend reduziert werden. Auf der Basis der Tabelle 1 ergeben sich dafür folgende Werte.

Tabelle 2

Abhängigkeit des notwendigen C-Überschusses im Elektroofen vom Gewichtsverhältnis Pyrolyseöl:Sand.

Gewichtsverhältnis Pyrolyseöl:Sand	Molverhältnis $C_1:SiO_2$	notwendiger C-Überschuß
3,4:1	2,0:1	2,45
4,0:1	2,35:1	2,3
4,28:1	3,0:1	2,1

Als günstigstes Ausgangsverhältnis ergibt sich aus den Tabellen ein Gewichtsverhältnis Pyrolyseöl:Sand = 4,0:1.

Aus dieser Kenntnis ergeben sich grundsätzlich zwei Varianten des Reproduktionsprozesses.

1. Die Oxide werden im ausgewählten Verhältnis mit den zur Verkokung geeigneten Kohlenwasserstoffen gemischt und unter den Bedingungen bekannter Verkokungsverfahren bis zu maximal 1650 K vorreduziert und verkokt.

Unter diesen Bedingungen kann x, gemäß Gleichung (4) bis (6), Werte größer 1 erreichen.

Als Verkokungsverfahren ist besonders das Blasen- oder Kammerverkokungsverfahren geeignet.

2. Ein aus Oxiden und Kohlenwasserstoff-Gemischen im ausgewählten Verhältnis hergestelltes briktiertes Gut wird bei Temperaturen bis 1650 K erhitzt, dabei die Oxide, vorreduziert und Koks gebildet und anschließend bei Temperaturen oberhalb 1650 K im Hochtemperatur-Elektroofen zum Metall bzw. zur Legierung durchreduziert. Die Vorreduktion kann dabei wahlweise in einer getrennten Stufe oder auch direkt im Hochtemperatur-Elektroofen durch spezielle Verfahrensanordnungen erfolgen.

Wegen der kurzen Lebensdauer der Radikale und den dadurch bedingten kurzen Reichweiten ist es zweckmäßig, die Ausgangsoxide feingepulvert mit Koksrohstoffen zu mischen, wobei sich als Koksrohstoffe vor allem Kohlenwasserstoffe wie Erdölrückstände, Krack- und Pyrolyserückstände, Stein- und Braunkohlenteere sowie Rückstände und auch verschiedene Anfallprodukte aus Verarbeitungssystemen dieser Gemische besonders bewähren.

Der Verkokungsprozeß nach Variante 1 wird beendet, wenn der entstandene Monomöller mit Koksstruktur noch etwa 10–15% flüchtige Anteile enthält.

Dieses wird unter Bedingungen einer normalen Verkokung bereits bei Temperaturen zwischen 725 bis 875 K erreicht.

Neben diesem vorreduzierten Gut entstehen noch Prozeßgas und flüssige Kohlenwasserstoffgemische, die einer stoffwirtschaftlichen, vorzugsweise energetischen Nutzung, zugeführt werden.

Der erhaltene Möller wird danach in bekannte Hochtemperatur-Elektroöfen in groben Stücken, bevorzugt in einer Größe von 5–10 cm, zugeführt und in einem jeweils von Größe und Leistungsfähigkeit des Ofens abhängigen modifizierten Verfahren zum Metall oder zur Legierung reduziert und diskontinuierlich in flüssiger Form abgestochen.

Bedingt durch die erfolgte Vorreduktion und die geringe Korngröße wird dabei eine wesentlich erhöhte Aktivität beobachtet.

Durch die erhöhte Kontaktfläche zwischen Oxid und Reduktionsmittel wird die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert und somit die Durchlaufzeit im Ofen verringert, was sich günstig auf den Energiebedarf und die Leistungsfähigkeit des Ofens auswirkt. Gleichzeitig kann die Schütthöhe des Möllers verringert werden.

Das in Variante 1 beschriebene erfindungsgemäße Verfahren kann ohne wesentliche Veränderungen in bekannten und vorhandenen Anlagen durchgeführt werden.

In Variante 2 gelten die gleichen Bedingungen für die Ausgangsstoffe. Die homogene Mischung wird mittels bekannten Brikettpressen zu Pellets gepreßt, die nach bekannten Technologien dem Hochtemperatur-Elektroofen direkt zugeführt werden können. Die Füllung wird dabei so gewählt, daß zunächst die Pellets den Temperaturbereich bis 1650 K durchlaufen, dabei die Oxide vorreduzieren und den für die weitere Reduktion erforderlichen Koks bilden. Anschließend erfolgt bei Temperaturen von über 1650 K die Durchreduktion bis zum Metall bzw. der Legierungen.

Die gebildeten gas- bzw. dampfförmigen Spaltprodukte sorgen für ausreichende Auflockerung der Füllung und brennen bei offenen Öfen an der Oberfläche ab und können bei geschlossenem Ofen einer energetischen oder stoffwirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden. Es wird deshalb auf einen modifizierten geschlossenen und ohne Luftzutritt arbeitenden Hochtemperatur-Elektroofen orientiert.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der Erhöhung der Leistungsfähigkeit vorhandener Öfen, in einer Einsparung von Energie und Reduktionsmitteln, in einer Steigerung der Qualität der Endprodukte und in einer stoffwirtschaftlichen Nutzung von Anfallprodukten.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einer gasbeheizten Koksblase wurden 3 t Pyrolyseöl mit einem Siedepunkt ≥ 600 K mit 750 kg feingepulvertem Quarzsand (Korngröße $\leq 0,04$ mm) gemischt und nach der bekannten Technologie bis zur Endtemperatur von 825 K verkokt. Es wurden 1028 kg Möller mit einer Teilreduktion von 20,5% erhalten.

Dieser Möller ergab nach Einsatz in einem Einphasen-Hochtemperatur-Elektroofen ohne weitere Zumischung 268,9 kg Silizium, was einer Ausbeute von 76,7% entspricht.

Im Verkokungsprozeß konnten neben dem Möller 2436 kg Kondensat, das der destillativen Aufbereitung zugeführt wurde, sowie 112 Nm³ energetisch nutzbares Gas, mit einem Heizwert von 3600 kcal/m³, gewonnen werden.

Eine Einsparung an Reduktionsmittel, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, betrug 0,6 t pro Tonne Silizium. Das entspricht etwa 20%.

Beispiel 2

Analog zum Beispiel 1 wurden 3,0t Braunkohlenteer und 590 kg feingepulverter Quarzsand gemischt und verkocht. Das gebildete stückige, koksähnliche Produkt enthält den zu 22% vorreduzierten Sand neben Koks. Das Molverhältnis $C_7:SiO_2$ beträgt 2,42:1, die Menge 805,9 kg. Zur Herstellung von Ferrosilizium wird dieser Möller zusammen mit 118 kg Eisenschrott in einem Einphasen-Hochtemperatur-Elektroofen nach der bekannten Technologie reduziert. Es wurden 331,4 kg Ferrosilizium mit 35% Fe und 65% Si abgestochen.

Die Ausbeute an Silizium beträgt 78,1%, die Kokseinsparung 0,55t pro Tonne FeSi.

Die flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte der Verkokung wurden der stoffwirtschaftlichen Nutzung zugeführt.

Beispiel 3

Braunkohlenteerpech wird sorgfältig mit feingepulvertem Sand im Gewichtsverhältnis Pech:Sand = 4:3 bei 425 bis 500 K gemischt und nach Abkühlung mittels einer Brikettpresse zu etwa 5 cm großen, vorzugsweise eiförmigen Pellets, gepreßt. Dieser Möller wird ohne weitere Zusätze einem Hochtemperatur-Elektroofen zugeführt, der mit verringerter Schütthöhe gefahren wird.

Die Reaktion verläuft sehr lebhaft und schnell. Das Silizium wird diskontinuierlich mit einer Ausbeute von 81 % abgestochen.

Es tritt eine Kohlenstoffeinsparung von 0,63t pro Tonne Si ein. Der Durchsatz im Ofen wird ohne wesentliche Energieerhöhung vergrößert.