

(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
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113672 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/052448

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2012 (14.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011004750.6 25. Februar 2011 (25.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG, Jürgen Erwin**
[DE/DE]; Niddastr. 28b, 76229 Karlsruhe (DE).
RAULEDER, Hartwig [DE/DE]; Uhlandweg 51A, 79618
Rheinfelden (DE). **FRINGS, Bodo** [DE/DE];
Grauthoffweg 106 b, 33758 Schloß Holte (DE).

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

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, 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, SK, SM, 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
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: APPARATUS AND PROCESS FOR PROCESSING AN SIO₂-CONTAINING MATERIAL

(54) Bezeichnung : VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM VERARBEITEN EINES SIO₂-HALTIGEN MATERIALS

(57) Abstract: The invention relates to an apparatus for processing SiO₂-containing materials, wherein at least one apparatus part which comes into contact with the SiO₂-containing materials is coated at least in regions with one or more materials and/or consists of one or more materials, the material(s) being formed essentially from silicon and/or from oxygen, hydrogen and/or from the elements of the Periodic Table of the Elements (PTE) which form part of the substances to be added to the SiO₂-containing material in the course of processing of the SiO₂-containing material. The invention further relates to a process for treating starting materials for the production of silicon, preferably with such an apparatus, wherein SiO₂-containing materials which are conveyed, liquefied and/or compressed in the process are processed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Verarbeiten von SiO₂-haltigen Materialien, wobei zumindest ein Vorrichtungsteil, das mit den SiO₂-haltigen Materialien in Berührung kommt, zumindest bereichsweise mit einem oder mehreren Werkstoffen beschichtet ist und/oder aus einem oder mehreren Werkstoffen besteht, wobei der Werkstoff oder die Werkstoffe im Wesentlichen aus Silicium und/oder aus Sauerstoff, Wasserstoff und/oder aus den Elementen des Periodensystems der Elemente (PSE) aufgebaut ist oder sind, die im Rahmen der Verarbeitung des SiO₂-haltigen Materials Teil der dem SiO₂-haltigen Material beizumengenden Stoffe sind. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium, vorzugsweise mit einer solchen Vorrichtung, wobei SiO₂-haltige Materialien verarbeitet werden, die bei dem Verfahren gefördert, verflüssigt und/oder komprimiert werden.

WO 2012/113672 A2

Vorrichtung und Verfahren zum Verarbeiten eines SiO₂-haltigen Materials

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Verarbeiten von SiO₂-haltigen Materialien und ein Verfahren zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium.

Silicium, beispielsweise Solarsilicium, das zu Solarzellen weiterverarbeitet wird, wird meist aus Siliciumdioxid beziehungsweise Kieselsäure hergestellt. Dieser Ausgangsstoff wird in den Herstellungsprozess von Silicium eingebracht, und muss dazu aufbereitet werden. Eine Möglichkeit des Einbringens ist das Ausfällen von Siliciumdioxid aus einer Alkalisilikatlösung. In manchen Prozessen ist die Verflüssigung des so entstehenden SiO₂-Wasser-Gemisches ein erforderlicher Prozessschritt. Das verflüssigte SiO₂-Wasser-Gemisch kann zu Formkörpern weiterverarbeitet werden, die anschließend getrocknet und gegebenenfalls gesintert oder anderweitig thermisch oder mechanisch verdichtet werden. Zur Herstellung von Solarsilicium wird das SiO₂-Wasser-Gemisch meist weiterverarbeitet, indem es reduziert wird, um eine hochreine Siliciumschmelze zu erzeugen, aus der dann Solarsilicium kristallisiert wird.

Da an das erzeugte Silicium hohe bis höchste Reinheitsanforderungen gestellt werden, bestehen an die Ausgangsstoffe ebenfalls hohe Reinheitsanforderungen. In diesem Zusammenhang ist es bekannt, dass die Verunreinigung von Silicium mit Stoffen, die zur Dotierung verwendet werden können, wie etwa Phosphor oder Bor, oder mit Metallen besonders kritisch ist. Typischerweise beziehen sich die Reinheitsspezifikationen für Silicium auf alle Metalle des Periodensystems der Elemente (PSE) insbesondere auf die chemischen Elemente Aluminium, Bor, Calcium, Phosphor, Eisen, Nickel, Titan, Zink, Zinn, Natrium und Kalium.

In der DE 10 2008 004 396 A1 und der DE 10 2008 004 397 A1 sind Verfahren zur Verminderung des Gehalts von Elementen wie Bor und Metallen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) beschrieben, um hochreine Halogensilane zu erzeugen. Aus diesen Halogensilanen kann in einem weiteren Schritt Silicium gewonnen werden, dessen Qualität umso besser ist, je weniger Verunreinigungen in dem Ausgangsstoff enthalten sind. Ein Nachteil dieser

Verfahren ist, dass für die Reinigung umfangreiche Verfahrensschritte über den eigentlichen Herstellungsprozess von Silicium hinaus erforderlich sind. Diese Verfahrensschritte umfassen das Versetzen der Halogensilane mit Komplexbildnern sowie Ausfällen und Abscheiden der Komplexe.

In der WO 2010/037705 wird vorgeschlagen, bei der Herstellung von Siliciumdioxid durch eine Fällungsreaktion aus einer Alkalisilikatlösung den pH-Wert unter 2 zu halten, wodurch bewirkt wird, dass sich Metallionen nicht mit dem entstehenden Siliciumdioxid verbinden. Die Metallionen können daher mittels Waschen von dem Siliciumdioxid getrennt werden. Andere, beispielsweise kohlenstoffhaltige Verunreinigungen können durch geeignete Reaktionsmittel oxidiert werden.

In der WO 2007/106860 ist ein Verfahren zur Herstellung von Silicium beschrieben, bei dem Natriumsilikat in einer wässrigen Phase über einen Ionenaustauscher geleitet wird, um Bor abzutrennen. Um auch metallische Verunreinigungen abzutrennen, wird vorgeschlagen, weitere Ionenaustauscher im Prozess zu verwenden. Diese Prozessschritte machen den Prozess jedoch aufwendig und teuer.

Vor diesem Hintergrund ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere soll eine Verarbeitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium bereitgestellt werden, bei der das erzeugte Silicium eine verbesserte Reinheit aufweist. Gleichzeitig soll eine Vorrichtung und ein Verfahren bereitgestellt werden, die eine kostengünstige, stabile und effiziente Verarbeitung von SiO_2 -haltigen Materialien ermöglichen.

Diese Aufgaben werden bezüglich der Vorrichtung dadurch gelöst, dass zumindest ein Vorrichtungsteil, das mit den SiO_2 -haltigen Materialien in Berührung kommt, zumindest bereichsweise mit einem oder mehreren Werkstoffen beschichtet ist und/oder aus einem oder mehreren Werkstoffen besteht, wobei der Werkstoff oder die Werkstoffe im Wesentlichen aus Silicium und/oder aus Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und/oder aus weiteren Elementen des Periodensystems der Elemente (PSE) aufgebaut ist oder sind, die im Rahmen der

Verarbeitung des SiO₂-haltigen Materials Teil der dem SiO₂-haltigen Material beizumengenden Stoffe sind.

In einer Ausführungsform ist dabei wenigstens ein Teil einer Oberfläche, mit der die Ausgangsstoffe bei deren Herstellung oder Aufbereitung in Berührung kommen, aus einem Material beschaffen, dessen Abrieb auf die Reinheit des erzeugten Siliciums keinen oder nur geringen negativen Einfluss hat.

Die Unschädlichkeit des Abriebs kann sich daraus ergeben, dass sich das Material, aus dem der Abrieb besteht, im weiteren Verlauf des Prozesses wie ein Ausgangsstoff oder ein ohnehin zugegebener Stoff verhält, oder ein Ausgangsstoff oder ein ohnehin zugegebener Stoff ist. Weiter kann sich die Unschädlichkeit des Abriebs auch daraus ergeben, dass das Material, aus dem der Abrieb besteht, mit einem ohnehin vorgesehenen Abscheidungsprozess abgeschieden wird. Je nach dem weiteren Verfahrensverlauf kann ein ohnehin zugegebener Stoff beispielsweise ein Aktivator für Reaktionen, ein Fällungsmittel oder ein Komplexbildner sein.

Erfindungsgemäße Vorrichtungsteile, die Bauteile der Vorrichtung sind, die mit dem Ausgangsstoffen in Berührung kommen, können beispielsweise Kanäle und Verzweigungen, Düsen, Mischer, Ventile, Dichtungen jeglicher Art, Förderschnecken oder Pumpenbauteile sein. Ein mit einem der vorgenannten Oberflächenmaterialien zu beschichtender Grundkörper kann aus Metall, beispielsweise Stahl oder Aluminium, mit bekannten Verfahren hergestellt werden. Die Beschichtung kann beispielsweise durch Flamspritzen, Aufsintern, Aufpolymerisieren von polymerisierbarem Ausgangsmaterial wie etwa Harzen, Kaschieren mit Folie oder anderen bekannten geeigneten Beschichtungsverfahren erfolgen. Die Beschichtung kann auch durch Aufkleben oder Plattieren mit einer Keramikfolie aus einem der vorgenannten keramischen Materialien erfolgen. Flamspritzen kann beispielsweise beim Einsatz von Polyetheretherketon als Beschichtung angewendet werden.

Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung können vorsehen, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe zu zumindest 90%, vorzugsweise zu zumindest 99%, besonders bevorzugt zu 99,9% aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff und/oder aus

den Elementen des PSE aufgebaut sind, die im Rahmen der Verarbeitung des SiO_2 -haltigen Materials Teil der dem SiO_2 -haltigen Material beizumengenden Stoffe sind. Stoffe, die im Rahmen der Verarbeitung des SiO_2 -haltigen Materials Teil der dem SiO_2 -haltigen Material beizumengenden Stoffe sind, sind beispielsweise Kohlenstoff, der zum Reduzieren des SiO_2 zu Silicium beigemengt wird, und/oder Chlor, das als Salzsäure (HCl (aq)) zum Aufreinigen des wässrigen Kieselsäure-Wasser-Gemischs (SiO_2 -Wasser-Gemischs) beigemengt wird.

Auch kann vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Chlor besteht oder bestehen. Dies sind typischerweise genau die Stoffe, die während eines Herstellungsverfahrens von Solarsilicium beigemengt werden oder schon enthalten sind. Da diese Stoffe zu einem späteren Zeitpunkt wieder entfernt werden müssen, ist es unschädlich, sie zu einem früheren Zeitpunkt einzubringen.

Kohlenstoff wird in vielen Herstellungsprozessen von Silicium zur Reduzierung von Siliciumdioxid verwendet und wird den Ausgangsstoffen der Reduktion zu diesem Zweck auch zugegeben. Vorteilhaft kann reiner Kohlenstoff, alternativ oder zusätzlich können aber auch Kohlenstoffverbindungen wie etwa Siliciumcarbid oder organische Verbindungen zugegeben werden. Wasserstoff verbindet sich mit bei der Reduktion freiwerdendem Sauerstoff zu Wasser und kann einfach aus dem Prozess entfernt werden, zum Beispiel durch Abziehen von Wasserdampf aus einem Reaktor, in dem die Reduktion stattfindet. Stickstoff ist ebenfalls aus dem SiO_2 -haltigen Material entfernbar, indem sich der Stickstoff mit freiwerdendem Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu Stickoxiden verbindet, die aus dem Reaktor abgezogen werden können. Wird die Reduktion in einem nasschemischen Niedertemperaturprozess durchgeführt, können sich Stickstoffverbindungen bilden, die von dem entstehenden Silicium zu trennen sind.

Siliciumcarbid (SiC) ist als gesintertes Blockmaterial erhältlich und kann als Grünling vor dem Sintern in die erforderliche Form gebracht werden. Gleiches gilt auch für gesintertes Siliciumdioxid und gesintertes Siliciumnitrid, die ebenfalls erfindungsgemäß als Werkstoff einsetzbar sind. Da die Abriebmengen im Vergleich

zu den durchgesetzten Ausgangsstoffen für die Siliciumssynthese gering sind, ist ein hoher Stickstoffgehalt von Siliciumnitrid nicht schädlich. Quarzglas kann durch bekannte Glasverarbeitungstechniken in eine geeignete Form gebracht werden. Polysiloxane weisen keine hohe Festigkeit auf, haben jedoch eine gute Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit. Eine ausreichende Festigkeit kann beispielsweise erreicht werden, indem Bauteile aus Polysiloxan, die mit den Ausgangsstoffen in Berührung stehen, beispielsweise mit Metall hinterlegt werden.

Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, dass der Werkstoff ein Verbundwerkstoff ist, dessen Bestandteile aus den erfindungsgemäß genannten Werkstoffen ausgewählt sind, beispielsweise ein Verbundwerkstoff aus SiC und Polysiloxan.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe ausgewählt sind aus SiO₂, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Polymeren und/oder Graphit, vorzugsweise isostatisch verpresstem Graphit.

Ferner kann vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe zumindest überwiegend aus Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff besteht oder bestehen, vorzugsweise aus zumindest einer organischen Verbindung, besonders bevorzugt aus Polyaryletherketon (PAEK), Polyetherketon (PEK), Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherketonketon (PEKK), Polyvinylchlorid (PVC) und/oder Polyimid (PI).

Die genannten Kunststoffe bestehen zu einem großen Teil aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und teilweise aus geringen Stickstoffanteilen. PVC enthält zusätzlich zu Kohlenstoff und Wasserstoff auch Chlor. Polyetheretherketon hat durch seine Chemikalienbeständigkeit, insbesondere durch seine Säurebeständigkeit gegenüber Kieselsäure, und chemische Zusammensetzung sehr gut geeignete chemische Eigenschaften, und zudem auch gute mechanische Eigenschaften, die den Eigenschaften von Aluminium nahekommen. Es verfügt außerdem über eine hohe Temperaturbeständigkeit und ist somit für die Erfüllung der vorliegenden Aufgabe sehr gut geeignet. PI hat eine hohe mechanische Festigkeit und eine sehr hohe

Temperaturbeständigkeit sowie gute chemische Beständigkeit. Es besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff sowie einem kleinen Stickstoffanteil. Es ist daher für die vorliegende Aufgabe gut geeignet. Die genannten Kunststoffe sind als Block- und Stangenmaterial verfügbar, wodurch Bauteile für eine Vorrichtung nach der Erfindung durch spanende Bearbeitung einfach hergestellt werden können.

Graphit kann durch heißisostatisches Pressen als Blockmaterial hergestellt werden und ist spanend bearbeitbar. Es ist als hochreines Material zum Beispiel von der Firma SGL Carbon verfügbar und hat mechanische und chemische Eigenschaften, die zur Lösung der vorliegenden Aufgabe besonders gut geeignet sind, das heißt, eine gute Abriebfestigkeit und vor allem keinen schädlichen Einfluss auf die Reinheit des am Ende erzeugten Siliciums.

Auch kann vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe aus einem Polymer oder aus Polymeren, vorzugsweise aus PAEK, PEK, PEKK und/oder PEEK aufgebaut ist oder sind.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn erfindungsgemäß vorgesehen ist, dass alle Vorrichtungsteile, die mit den SiO_2 -haltigen Materialien in Berührung kommen, mit zumindest einem solchen Werkstoff beschichtet sind und/oder aus zumindest einem solchen Werkstoff bestehen.

Dabei kann vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe eine Shore-Härte im Bereich von 90 bis 100, bevorzugt im Bereich von 95 bis 100, besonders bevorzugt von 99, aufweisen. Die Shore-Härte wird dabei nach ISO 868 bestimmt. Es kann also vorgesehen sein, dass der Werkstoff oder die Werkstoffe eine Shore-Härte von 99 hat.

Auch kann vorgesehen sein, dass die Polymere eine Glasübergangstemperatur von mindestens 140 °C aufweisen.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, dass zumindest ein Vorrichtungsteil, das mit dem SiO_2 -haltigen Materialien in Berührung

kommt, zumindest bereichsweise mit einem oder mehreren Werkstoffen beschichtet ist, wobei die Beschichtung eine Dicke von mindestens 10 µm aufweist, vorzugsweise von mindestens 100 µm, besonders bevorzugt von mindestens 1 mm.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das zu verarbeitende SiO₂-haltige Material eine Reinheit von mindestens 99% aufweist.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass zumindest ein Werkstoff ein hochreines Material ist. Dadurch wird verhindert, dass im Abrieb unerwünschte Stoffe vorhanden sind, die sich nur schwer aus dem Prozess entfernen lassen oder die zusätzliche Aufreinigungsschritte erfordern würden. Insbesondere Graphit und PEEK sind als hochreine Materialien verfügbar. Da die Menge des Abriebs im Vergleich zu der Menge des verarbeiteten Rohstoffs gering ist, müssen die Oberflächenmaterialien nicht zwingend als gereinigte oder hochreine Materialien ausgeführt sein. Die Verunreinigung mit Schadstoffen kann trotzdem klein genug sein, um eine hohe Qualität, also Reinheit des Siliciums zu erreichen.

Als hochreines Material wird ein Material angesehen, dessen metallische Gesamtverunreinigungen unter 10.000 ppm, bevorzugt unter 1000 ppm liegen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betragen die Verunreinigungen mit Aluminium und Bor weniger als 20 ppm, mit Kalzium weniger gleich 5 ppm, mit Eisen weniger gleich 150 ppm, mit Magnesium, Mangan, Chrom und Nickel weniger gleich 25 ppm, mit Phosphor weniger gleich 10 ppm, mit Titan weniger gleich 5 ppm, mit Zink weniger gleich 3 ppm und die Summe von Verunreinigungen mit Natriumsilikat weniger gleich 5 ppm.

Es kann auch vorgesehen sein, dass das SiO₂-haltige Material ein SiO₂-Wasser-Gemisch ist, vorzugsweise mit 30 bis 70 Gewichtsprozent H₂O, besonders bevorzugt mit 40 bis 60 Gewichtsprozent H₂O, ganz besonders bevorzugt mit ca. 53 Gewichtsprozent H₂O.

Erfindungsgemäße Vorrichtungen können sich auch dadurch auszeichnen, dass die Vorrichtung zumindest einen Extruder umfasst.

Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, dass die Vorrichtung zumindest eine Verflüssigungsvorrichtung zum Verflüssigen von SiO_2 -Wasser-Gemisch umfasst, wobei mit der Verflüssigungsvorrichtung vorzugsweise Scherkräfte in das SiO_2 -Wasser-Gemisch übertragbar sind.

Dabei kann vorgesehen sein, dass die Verflüssigungsvorrichtung einen Mischer umfasst.

Der Mischer kann beispielsweise als Mischer mit rotierender Trommel oder als Ringschichtmischer ausgeführt sein. Die in dem Mischer herrschenden Scherkräfte verflüssigen das Siliciumdioxid-Wasser-Gemisch (SiO_2 -Wasser-Gemisch). Eine Mischung mit weiteren Stoffen kann, muss jedoch nicht stattfinden.

Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Verflüssigungsvorrichtung eine Düse umfasst, durch die ein SiO_2 -Wasser-Gemisch strömen kann. Dies gilt zumindest für verflüssigtes SiO_2 -Wasser-Gemisch.

Dabei kann vorgesehen sein, dass in einer rotationssymmetrischen Aussparung im Inneren der Düse eine rotationssymmetrische Walze drehbar gelagert ist, so dass zwischen der Walze und der inneren Oberfläche der Aussparung ein Ringspalt entsteht, vorzugsweise eine konische Aussparung in der eine konische Walze drehbar gelagert ist, so dass sich ein konisch zusammenlaufender Ringspalt ergibt. Unter einer Walze ist hierbei erfindungsgemäß ein beliebiger rotationsförmiger Körper zu verstehen, der Begriff ist hier also keinesfalls auf zylindrische Walzen beschränkt.

Dabei kann vorgesehen sein, dass die Walze an einen Antrieb angeschlossen ist, mit dem die Walze in der Düse drehbar ist.

In der Düse werden auf das Siliciumdioxid-Wasser-Gemisch durch den Anhaftungseffekt an der Oberfläche der Düse und die Beschleunigung des

Volumenstroms Scherkräfte ausgeübt, so dass sich das Siliciumdioxid-Wasser-Gemisch wenigstens teilweise verflüssigt. Die Düse ist vorteilhaft mit einem konischen Profil ausgeführt. Durch das Vorsehen einer Düse mit im Vergleich zu einem Mischer kleiner Oberfläche wird der Abrieb minimiert.

Bei erfindungsgemäßen Vorrichtungen mit Walze kann vorgesehen sein, dass auf der Walze und/oder der inneren Oberfläche der Aussparung eine Vielzahl von Noppen angeordnet sind.

Durch die Drehbewegung der Walze wird eine Relativgeschwindigkeit der Oberfläche der Walze zu der inneren Oberfläche der Düse erzeugt. Die Scherkräfte und die Verflüssigungswirkung werden dadurch erhöht. Durch die aufgebrachten Noppen werden die Scherkräfte in der Schicht aus Siliciumdioxid-Wasser-Gemisch abermals erhöht, so dass eine weitere Verbesserung des Verflüssigungseffekts eintritt, ohne dass dafür die Oberfläche der Bauteile wesentlich vergrößert werden muss. Durch die Ausgestaltung der hervorstehenden Elemente als Noppen wird im Vergleich zu den Mischflügeln in einem Ringschichtmischer oder in einem Mischer mit rotierender Mischtrommel durch deren kleineres Oberflächen-Volumen-Verhältnis und auch durch deren geringe Höhe weniger Abrieb erzeugt.

In einer weiteren Ausführungsform besteht wenigstens ein Teil der Oberfläche, mit der die Ausgangsstoffe bei der Aufbereitung in Berührung kommen, überwiegend aus Silicium oder aus einer oder mehreren Siliciumverbindungen.

Da Silicium aus den Ausgangsstoffen hergestellt werden soll, ist siliciumhaltiger Abrieb für den Prozess unschädlich, soweit er sich mit den nachfolgenden Prozessschritten zu Silicium reduzieren lässt.

In einer weiteren Ausführungsform bestehen Bauteile der Vorrichtung, die mit den Ausgangsstoffen bei der Aufbereitung in Berührung kommen, aus Vollmaterial aus einem oder mehreren der vorgenannten Materialien oder aus einem Grundmaterial mit einer Beschichtung aus einem oder mehreren der vorgenannten Materialien.

Es kann auch erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Oberfläche einer Vorrichtung zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium in ihren Formen und Abmessungen so gestaltet, dass bei der Aufbereitung der Ausgangsstoffe eine möglichst geringe Menge Abrieb entsteht.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis eines Kanals, in dem die Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium durchgeführt wird, so gewählt, dass sich aus der Größe der Oberfläche, die mit den Ausgangsstoffen in Kontakt steht, und der Fließgeschwindigkeit und dem Druck, die sich für einen vorgegebenen Volumenstrom aus der Größe der Oberfläche in dem Kanal ergeben, ein minimaler Abrieb ergibt.

Eine Geometrie im Bereich des Optimums kann dazu mit Hilfe eines Strömungssimulationsprogramms und entsprechenden Verschleißparametern, die von den geförderten Ausgangsstoffen und dem Oberflächenmaterial der Vorrichtung abhängen, ermittelt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch gelöst durch ein Verfahren zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium, vorzugsweise mit einer solchen Vorrichtung, wobei SiO_2 -haltige Materialien verarbeitet werden, die bei dem Verfahren gefördert, verflüssigt und/oder komprimiert werden.

Dabei kann vorgesehen sein, dass zum Fördern, Verflüssigen und/oder Verdichten zumindest ein Vorrichtungsteil verwendet wird, dessen Oberfläche, die mit dem SiO_2 -haltigen Material in Berührung kommt, zumindest bereichsweise wenigstens einen Werkstoffen umfasst der im Wesentlichen aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff und/oder aus den Elementen des PSE besteht, die bei der Aufbereitung des SiO_2 -haltigen Materials dem SiO_2 -haltigen Material beigemischt werden.

Auch kann vorgesehen sein, dass ein SiO_2 -Wasser-Gemisch verflüssigt wird, vorzugsweise in einer Düse, besonders bevorzugt mit einer rotierenden Walze umfassend eine Vielzahl von Noppen an deren Oberfläche.

Ferner kann vorgesehen sein, dass Scherkräfte in das SiO₂-haltige Material eingebracht werden, wobei sich das SiO₂-haltige Material dadurch verflüssigt und dazu vorzugsweise ein Teil der Vorrichtung gedreht wird, insbesondere die Walze. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, sind die Erfinder der Ansicht, dass dabei die Scherkräfte schwache Verbindungen zwischen Siliciumdioxidpartikeln in dem SiO₂-Wasser-Gemisch zerstören, wobei die Partikel mobilisiert werden und in eine gelartige Flüssigkeit übergeht.

Durch eine geringere Schichtdicke des Siliciumdioxid-Wasser-Gemischs werden die Fließgeschwindigkeit und in Folge die Scherkräfte erhöht, und somit auch der Verflüssigungseffekt verbessert.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass durch die Verwendung von Materialien, deren chemische Elemente bei der Verarbeitung des SiO₂-haltigen Materials ohnehin in das Material eingebracht werden, wie beispielsweise Kohlenstoff zur Reduktion des SiO₂, zwar eine Verunreinigung eingebracht wird, diese aber entweder schon in dem Material enthalten ist oder zu einem späteren Zeitpunkt sowieso beigemischt wird und in einem späteren Verfahrensschritt ohnehin aus dem Material entfernt wird oder die sogar der Rohstoff selbst sind. Diese eingebrachten Verunreinigungen führen dann nicht zu einer merklichen Verschlechterung der Reinheit des Endprodukts. Es werden auch keine zusätzlichen Verfahrensschritte notwendig, um die in das Material eingebrachten Fremdstoffe zu entfernen. Solche Verfahrensschritte sind nämlich ohnehin schon bei der Herstellung enthalten, um die ohnehin eingebrachten Verunreinigungen zu entfernen.

Es wird also eine Vorrichtung zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium bereitgestellt, bei deren Verwendung Verunreinigungen der Ausgangsstoffe durch Abrieb von der Vorrichtung beim Aufbereitungsprozess zu einer möglichst geringen Verunreinigung des erzeugten Siliciums, insbesondere des Solarsiliciums führen.

Anders als im Stand der Technik steht in dieser Erfindung nicht die Beseitigung von Verunreinigungen in Ausgangsstoffen oder dem Endprodukt Silicium im Vordergrund, sondern die Vermeidung der Erzeugung von Verunreinigungen durch den Aufbereitungsprozess schon in den Ausgangsstoffen. Gefällte Kieselsäure, insbesondere hochreine Kieselsäure, verursacht bei der industriellen Verarbeitung zu Rohmaterial für den Siliciumherstellungsprozess starke Abrasion an Anlagenteilen, mit denen es in Berührung kommt. Der Abrieb, der durch Abrasion insbesondere bei der Förderung, Verdichtung und der Verflüssigung von Kieselsäure-Wasser-Gemisch entsteht, verunreinigt das Siliciumdioxid, was den Reinheitsgrad des erzeugten Siliciums verschlechtern kann. Gleiches gilt auch für andere Ausgangsstoffe, die in den Herstellungsprozess von Silicium eingebracht werden. Diese Wirkung verringerter Verunreinigungen im erzeugten Silicium kann durch Verringerung der Menge des Abriebs und die Erzeugung einer Art von Abrieb erzielt werden, die für den weiteren Prozess möglichst unschädlich ist. Dies bezieht sich auf alle Prozessstufen bei der Herstellung von Ausgangsstoffen.

Polyvinylchlorid (PVC) kann beispielsweise dann eingesetzt werden, wenn in einem späteren Verfahrensschritt das SiO_2 mit Kohlenstoff reduziert wird und bei einem zweiten späteren Verfahrensschritt zur Aufreinigung Salzsäure (HCl) verwendet wird. Wasser (H_2O), beziehungsweise die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sind insbesondere bei der Verwendung eines Kieselsäure-Wasser-Gemischs (SiO_2 -Wasser-Gemischs) immer unkritisch, da es immer in den Ausgangsprodukten oder den Zwischenprodukten enthalten ist und zudem die Halbleitereigenschaften des Siliciums nicht negativ beeinflusst.

Der Erfindung liegt also auch die besonders überraschende Erkenntnis zugrunde, dass zur Vermeidung von Verunreinigungen nicht, wie es herrschende Lehrmeinung ist, immer härtere Materialien Anwendung finden, um die Menge des Abriebs zu reduzieren, sondern auch Materialien mit starkem Abrieb verwendet werden können, die nur zu einer ohnehin vorhandenen Verunreinigung beitragen.

Die nachfolgenden Figuren und Ausführungsbeispiele dienen lediglich der Veranschaulichung der Erfindung und sind in keiner Weise beschränkend auszulegen. Es zeigt:

Figur 1: eine schematische Darstellung eines Teils einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

In der Figur 1 ist eine erfindungsgemäße Verflüssigungsvorrichtung oder Verflüssiger in einer schematischen Seitenansicht gezeigt. Der Verflüssiger umfasst einen Einlauf 1 für einströmendes geliertes SiO_2 -Wasser-Gemisch 7, eine rotationssymmetrische, sich verjüngende Düse 2 und einen Auslauf 3 für ausströmendes verflüssigtes SiO_2 -Wasser-Gemisch 8. In der Düse 2 ist eine Walze 5 vorgesehen, die eine Außenkontur aufweist, die im Wesentlichen parallel zu der inneren Oberfläche der Düse 2 ausgeführt ist. Wenn die Walze 5 in die Düse 2 eingesetzt ist, ergibt sich zwischen der Außenkontur der Walze 5 und der Innenkontur der Düse 2 ein kegelförmig zulaufender Ringspalt mit gleichmäßiger Spaltdicke. In dem in Figur 1 gezeigten Ausführungsbeispiel sind die Innenkontur der Düse 2 und die Außenkontur der Walze 5 kegelförmig ausgeführt.

In einer alternativen, nicht dargestellten Ausführungsform können die Oberflächenwinkel von Walze und Düse voneinander so abweichen, dass die Spaltdicke in Strömungsrichtung des SiO_2 -Wasser-Gemischs abnimmt. Dadurch wird die Scherwirkung des Spalts auf das durchströmende SiO_2 -Wasser-Gemisch erhöht.

Der Umfang der Walze 5 ist mit Noppen 6 versehen, die in Figur 1 schematisch dargestellt sind. Die Noppen 6 können auf der Oberfläche der Walze 5 in etwa gleichmäßig verteilt sein. Die Walze 5 wird von einem Schaft 4 getragen. Die inneren Oberflächen an und in dem Verflüssiger 1, 2 und 3 sowie die äußeren Oberflächen des Schaftes 4 und der Walze 5 können vorteilhaft aus SiO_2 , Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Polymeren oder Graphit, vorzugsweise isostatisch verpresstem Graphit bestehen. Die Noppen 6 sind an der Oberfläche mit einem Werkstoff 9 beschichtet, der ausschließlich (bis auf einige Verunreinigungen) chemische Elemente beinhaltet, die bei folgenden Verfahrensschritten dem Silicium-haltigen Material oder der

Silicium-Verbindung zugeführt werden und/oder die bereits in dem SiO_2 -Wasser-Gemisch enthalten sind, aber zu einem späteren Zeitpunkt entfernt werden, zudem kann Silicium oder Siliciumdioxid eine Komponente des Werkstoffs 9 sein. Der Werkstoff 9 kann beispielsweise isostatisch gepresster Kohlenstoff oder Polyetheretherketon (PEEK) sein.

Im Betrieb wird geliertes SiO_2 -Wasser-Gemisch 7 mit einem Förderer, beispielsweise einer Förderschnecke (nicht dargestellt), in den Verflüssiger gefördert. Die Förderschnecke besteht vorteilhaft zumindest an der Oberfläche aus einem zweiten Material wie dem Werkstoff 9 der Beschichtung 9 der Noppen 6. Der Schaft 4 kann im Betrieb mit der Walze 5 um eine Achse A-A rotieren, wobei die Rotationsachse A-A der Walze 5 so gewählt ist, dass sie mit der Achse der Rotationssymmetrie der Walze 5 zusammenfällt. In einer alternativen, nicht gezeigten Ausführungsform kann eine Walze auch exzentrisch in einer Düse rotieren. Der dann entstehende Keilspalt bewirkt in Umfangsrichtung erhöhte Scherkräfte auf das SiO_2 -Wasser-Gemisch, das durch die Rotation in einen sich in Umfangsrichtung verjüngenden Teil des Spalts hineingezogen wird.

Insbesondere wenn die Walze 5 mit Noppen (Erhebungen, Bolzen) 6 besetzt ist, wird der Verflüssigungseffekt des Verflüssigers durch die zusätzlich durch die Noppen 6 eingebrachten Scherkräfte auf das SiO_2 -Wasser-Gemisch 7 weiter verbessert. Wenn die Noppen 6 schneckenförmig auf der Oberfläche der Walze 5 angeordnet sind, bewirken diese eine zusätzliche Förderwirkung auf das SiO_2 -Wasser-Gemisch 7, 8. Die Noppen 6 werden unter Berücksichtigung der Drehrichtung der Walze 5 vorteilhaft so angeordnet, dass die Förderwirkung in Richtung des Auslaufs 3 des Verflüssigers wirkt. Durch eine besonders geeignete Kontur der Noppen 6 kann sowohl das Einbringen von Scherkräften, als auch die Förderwirkung unterstützt werden, beispielsweise mit einer elliptischen Kontur der Noppen 6, deren Längsachse in Schneckenrichtung liegt. Eine vorteilhafte Ausführung der Noppen 6 ist eine runde Form, da diese einfach und kostengünstig herzustellen ist. Das Verhältnis des Durchmessers zur Höhe solcher Noppen 6 liegt bevorzugt im Bereich von 1:3 bis 3:1, besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis etwa 1:1.

Alternativ zu der Darstellung in der Figur 1 kann das gelierte SiO₂-Wasser-Gemisch 7 dem Verflüssiger tangential zugeführt werden, beispielsweise durch eine tangentiale Öffnung in der Düse 2 (nicht dargestellt).

Die in der voranstehenden Beschreibung, sowie den Ansprüchen, Figuren und Ausführungsbeispielen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln, als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Bezugszeichenliste

1	Einlauf
2	Düse
3	Auslauf
4	Schaft
5	Walze
6	Noppen
7	Einströmendes SiO ₂ -Wasser-Gemisch
8	Ausströmendes SiO ₂ -Wasser-Gemisch
9	Werkstoff / Beschichtung
A	Drehachse

Patentansprüche

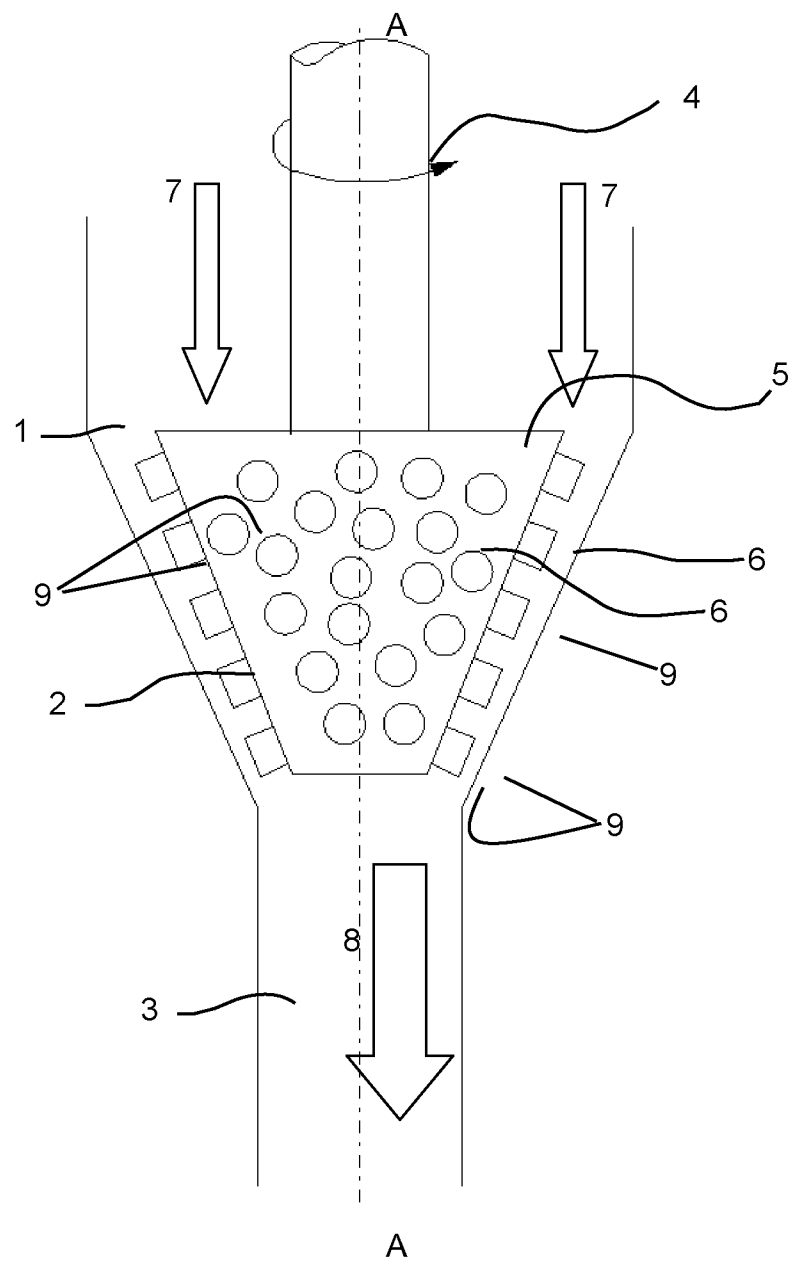
1. Vorrichtung zum Verarbeiten von SiO_2 -haltigen Materialien (7, 8), dadurch gekennzeichnet, dass
zumindest ein Vorrichtungsteil, das mit den SiO_2 -haltigen Materialien (7, 8) in Berührung kommt, zumindest bereichsweise mit einem oder mehreren Werkstoffen (9) beschichtet ist und/oder aus einem oder mehreren Werkstoffen (9) besteht, wobei der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) im Wesentlichen aus Silicium und/oder aus Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und/oder den Elementen des Periodensystems der Elemente (PSE) aufgebaut ist oder sind, die im Rahmen der Verarbeitung des SiO_2 -haltigen Materials Teil der dem SiO_2 -haltigen Material (7, 8) beizumengenden Stoffe sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) zu zumindest 90%, vorzugsweise zu zumindest 99%, besonders bevorzugt zu 99,9% aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff und/oder aus den Elementen des PSE aufgebaut sind, die im Rahmen der Verarbeitung des SiO_2 -haltigen Materials (7, 8) Teil der dem SiO_2 -haltigen Material (7, 8) beizumengenden Stoffe sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Chlor besteht oder bestehen.
4. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) ausgewählt sind aus SiO_2 , Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Polymeren und/oder Graphit, vorzugsweise isostatisch verpresstem Graphit.

5. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) zumindest überwiegend aus Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff besteht oder bestehen, vorzugsweise aus zumindest einer organischen Verbindung, besonders bevorzugt aus Polyaryletherketon (PAEK), Polyetherketon (PEK), Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherketonketon (PEKK), Polyvinylchlorid (PVC), Polyimid (PI) und/oder Polyoxymethylen (POM).
6. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) aus einem Polymer oder aus Polymeren, vorzugsweise aus PAEK, PEK, PEKK und/oder PEEK aufgebaut ist oder sind.
7. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
alle Vorrichtungsteile, die mit den SiO₂-haltigen Materialien (7, 8) in Berührung kommen, mit zumindest einem solchen Werkstoff (9) beschichtet sind und/oder aus zumindest einem solchen Werkstoff (9) bestehen.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
der Werkstoff (9) oder die Werkstoffe (9) eine Shore-Härte im Bereich von 90 bis 100, bevorzugt im Bereich von 95 bis 100, besonders bevorzugt von 99, aufweisen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass
die Polymere eine Glasübergangstemperatur von mindestens 140 °C aufweisen.

10. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
zumindest ein Vorrichtungsteil, das mit den SiO₂-haltigen Materialien (7, 8) in Berührung kommt, zumindest bereichsweise mit einem oder mehreren Werkstoffen (9) beschichtet ist, wobei die Beschichtung eine Dicke von mindestens 10 µm aufweist, vorzugsweise von mindestens 100 µm, besonders bevorzugt von mindestens 1 mm.
11. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
das zu verarbeitende SiO₂-haltige Material (7, 8) eine Reinheit von mindestens 99% aufweist.
12. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
zumindest ein Werkstoff (9) ein hochreines Material ist.
13. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
das SiO₂-haltige Material (7, 8) SiO₂-Wasser-Gemisch (7, 8) ist, vorzugsweise mit 30 bis 70 Gewichtsprozent H₂O, besonders bevorzugt mit 40 bis 60 Gewichtsprozent H₂O, ganz besonders bevorzugt mit 50 Gewichtsprozent H₂O.
14. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Vorrichtung zumindest einen Extruder umfasst.
15. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Vorrichtung zumindest eine Verflüssigungsvorrichtung zum Verflüssigen von SiO₂-Wasser-Gemisch (7, 8) umfasst, wobei mit der Verflüssigungsvorrichtung vorzugsweise Scherkräfte in das SiO₂-Wasser-Gemisch (7, 8) übertragbar sind.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verflüssigungsvorrichtung einen Mischer umfasst.
17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verflüssigungsvorrichtung eine Düse (2) umfasst, durch die ein SiO₂-Wasser-Gemisch (7, 8) strömen kann.
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass in einer rotationssymmetrischen Aussparung im Inneren der Düse (2) eine rotationssymmetrische Walze (5) drehbar gelagert ist, so dass zwischen der Walze (5) und der inneren Oberfläche der Aussparung ein Ringspalt entsteht, vorzugsweise eine konische Aussparung in der eine konische Walze (5) drehbar gelagert ist, so dass sich ein konisch zusammenlaufender Ringspalt ergibt.
19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Walze (5) an einen Antrieb angeschlossen ist, mit dem die Walze (5) in der Düse (2) drehbar ist.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17, 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Walze (5) und/oder der inneren Oberfläche der Aussparung eine Vielzahl von Noppen (6) angeordnet sind.
21. Verfahren zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen für die Herstellung von Silicium, vorzugsweise mit einer Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass SiO₂-haltige Materialien verarbeitet werden, die bei dem Verfahren gefördert, verflüssigt und/oder komprimiert werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass zum Fördern, Verflüssigen und/oder Verdichten zumindest ein Vorrichtungsteil verwendet wird, dessen Oberfläche, die mit dem SiO_2 -haltigen Material in Berührung kommt, zumindest bereichsweise wenigstens einen Werkstoffen umfasst der im Wesentlichen aus Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff und/oder aus den Elementen des PSE besteht, die bei der Aufbereitung des SiO_2 -haltigen Materials dem SiO_2 -haltigen Material beigemischt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass ein SiO_2 -Wasser-Gemisch verflüssigt wird, vorzugsweise in einer Düse, besonders bevorzugt mit einer rotierenden Walze umfassend eine Vielzahl von Noppen an deren Oberfläche.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass Scherkräfte in das SiO_2 -haltige Material eingebracht werden, wobei sich das SiO_2 -haltige Material dadurch verflüssigt und dazu vorzugsweise ein Teil der Vorrichtung gedreht wird, insbesondere die Walze.



Figur 1