



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 144845
[C] (45) PATENT WEDDELT
25.NOV. 1981

(51) Int. Cl.³ C 01 B 33/02, C 22 B 9/10

(21) Patentsøknad nr. 780496

(22) Inngitt 13.02.78

(23) Løpedag 13.02.78

(41) Alment tilgjengelig fra 15.08.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.08.81

(30) Prioritet begjært 14.02.77, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 27 06 175

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved smelting og rensing
av silicium.

(71)(73) Søker/Patenthaver WACKER-CHEMIE GMBH,
Prinzregentenstrasse 22,
D-8000 München 2,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner ANTON MORE, Burghausen,
RUDOLF RIEDLE, Burghausen,
JOHANN MUSCHI, München,
HERBERT STRAUSSBERGER, Burghausen,
WILLI STRECKEL, Burghausen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig søknad nr. 113049
BRD (DE) utl. skrift nr. 1022806
USA (US) patent nr. 3871872

Som utgangsmateriale for fremstilling av siliciumorganiske forbindelser og for fremstilling av superrent silicium fra siliciumkloroform anvendes vanligvis malt silicium inneholdende minst 98% silicium. Omsetningen av det malte silicium utføres som regel i hvirvelskiktovner. Disse ovner er imidlertid særpregede ved at de alltid bare kan bearbeide støv med et visst kornstørrelsesområde. Et for grovt støv blir ikke opphvirvlet, mens derimot et for fint støv blåses ut av hvirvelskiktet. Det findelte støv som avgis fra hvirvelskiktet, må vrakes. Dessuten overføres en del av støvet til produktet og virker forstyrrende ved den påfølgende destillasjon. Det har derfor vist seg gunstig å sikte bort det meget findelte støv som dannes ved nedmalingen. Dette kan dreie seg om betydelige prosentuelle mengder. Som et eksempel kan det nevnes at innen kornstørrelsesområdet opp til 350 μm kan det forekomme ca. 30% av et meget findelt støv med en kornstørrelse under 50 μm . Dette meget findelte støv som således dannes i store mengder, er et vrakmateriale og gir et økonomisk tap på grunn av den høye pris for silicium.

Forsøk på igjen å smelte siliciumstøvet ved fremstilling av silicium i metallurgiske ovner og derved igjen anvende siliciumstøvet har ikke gitt et positivt resultat. Dessuten er det ved anvendelse av disse ovner ikke mulig å befri siliciumet for slike forurensninger som aluminium og kalsium.

Det tas således ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved smelting og rensing av silicium.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved smelting og rensing av silicium, spesielt ved opparbeidelse av siliciumstøv, og fremgangsmåten er særpreget ved at silicium smeltes i minst halvparten og inntil den dobbelte mengde av en silikatsmelte som er

blitt oppvarmet til minst 1420°C ved hjelp av motstandsoppvarming og som består av 2-30 vekt% kalsiumoxyd og 5-35 vekt% magnesiumoxyd, idet summen av kalsiumoxyd og magnesiumoxyd skal utgjøre 15-38 vekt%, 0,5-28 vekt% aluminiumoxyd og 45-70 vekt% siliciumdioxyd, eventuelt også 0,1-15 vekt% kalsiumfluorid og/eller magnesiumfluorid, idet det tilsettes minst 0,29 vekt%, fortrinnsvis 0,50-3 vekt%, elementært og/eller kjemisk bundet kobber, basert på siliciummengden, hvorefter silicium tas ut fra smelten.

Ved den foreliggende fremgangsmåte har det lyktes å kunne gjenanvende det hittil uanvendbare findelte siliciumstøv. Siliciumstøvet flyter under de betingelser som foreliggende fremgangsmåte utføres ved, sammen til en sammenhengende smelte som er dekket av silikatsmelten og kan fjernes fra smelteovnen adskilt fra silikatsmelten.

Den samme effekt kan iakttas ved smelting av grovstykket silicium.

Rensevirkningen ved den foreliggende fremgangsmåte beror på at aluminium- og kalsiuminnholdet i det tilførte silicium senkes. Som et eksempel kan nevnes at på denne måte kan silicium med et aluminiuminnhold av under 0,07 vekt% og et kalsiuminnhold av under 0,05 vekt% oppnåes.

Silikatsmelten inneholder 2-30 vekt% kalsiumoxyd og 5-35 vekt% magnesiumoxyd, idet summen av kalsiumoxyd og magnesiumoxyd skal utgjøre 15-38 vekt% av den samlede smelte. Dessuten skal smelten inneholde 0,5-28 vekt% aluminiumoxyd og 45-70 vekt% siliciumdioxyd. I en rekke tilfeller synes det gunstig å senke viskositeten for silikatsmelten ved å tilsette 0,1-15 vekt% kalsiumfluorid og/eller magnesiumfluorid. For å forene siliciumsmelten i silikatsmelten må dessuten minst 0,29 vekt% kjemisk bundet og/eller elementært kobber foreligge i silikatsmelten. Disse smelter har fortrinnsvis sur karakter.

Som kjemisk bundet kobber kan uorganiske eller organiske kobberforbindelser, kobberlegeringer eller opparbeidede kobbermineraller med minst 20 vekt% kobber anvendes. Fortrinnsvis tilføres kobberet i elementær form, f.eks. som trådgranulat.

Den tilsatte mengde kobber beror også på det tilsatte siliciums stykkstørrelse. Når siliciumstøv smeltes, fås en

vesentlig roligere ovnsgang enn ved smelting av grovstykket silicium med ca. en knyttneves størrelse. Jo mer turbulent smelteforløpet er, desto større må naturligvis den tilsatte kobbermengde være. Som en generell regel kan det angis at når findelt silicium smeltes, er det vanligvis nødvendig med en tilsetning fra 0,29 vekt% av siliciumet for å oppnå den ønskede effekt, mens det ved smelting av grovstykket silicium imidlertid er nødvendig med minst 0,50 vekt% kobber. Oppad er den anvendte kobbermengde prinsipielt bare begrenset av økonomiske avveininger når det tas i betraktning at det ved større anvendte kobbermengder fås siliciumlegeringer med et tilsvarende høyere kobberinnhold.

Som smelteovn kan f.eks. en elektrisk motstandsovn med stampet kullforing og med én eller flere grafittelektroder anvendes. Silikatsmeltenes bestanddeler antennes ved hjelp av en lysbue og oppvarmes derefter ved elektrisk motstandsoppvarming til en temperatur over smeltepunktet for silicium; og derefter tilføres siliciumstøvet porsjonsvis eller også støtvis. Når chargen er blitt fullstendig gjennomsmeltet, kan det metalliske silicium tappes.

Under smelteforløpet begynner smelten å bli urolig. På dette tidspunkt tilføres fortrinnsvis kobberet til smelten, hvorefter ovnsgangen blir roligere.

Utbyttet av siliciumsmelte målt i forhold til den tilførte mengde silicium er vanligvis ca. 90%.

Den samme silikatsmelte kan anvendes flere ganger, opp til 20 ganger, for igjen å smelte siliciumstøv. Anvendbarheten av silikatsmelten er da fullt utnyttet når siliciumet på grunn av f.eks. en øket viskositet i smelten ikke lenger oppsamles sammenhengende på bunnen av silikatsmelten. Det er da nødvendig å vrake f.eks. halvparten av silikatsmelten og å erstatte denne med nye bestanddeler. Derefter kan en videre bearbeidelse utføres på samme måte. Silikatsmeltenes sammensetning forandres på den ene side på grunn av tilførselen av siliciumdioxyd som dannes ved oxydasjon av det tilsatte siliciumstøv, og på den annen side på grunn av tilførselen av aluminium- og kalsiumoxyd som dannes som oxydasjonsprodukter av forurensningene i det tilførte siliciumstøv.

144845

4

Eksempel

Ca. 3 tonn av de i tabell 1 angitte slaggbestanddeler ble hver gang smeltet i en elektrisk motstandsovn med stampet kullforing og grafittelektroder. Derefter ble ca. 2,7 tonn silicium tilført, og da ovnsgangen ble urolig, ble de i tabell 1 angitte kobbermengder tilført til smelten. Etter at alle faste bestanddeler var blitt fullstendig smeltet, ble den sammenflytede siliciumsmelte tappet. Det kunne hver gang erholdes mellom 2,4 og 2,5 tonn silicium i smeltet tilstand. Utbyttet var således 88,8-92,5% i forhold til det tilførte silicium. Rensevirkningen fremgår av de analyseverdier som er gjengitt i tabell 1. Adskillelsen mellom slag og metallfase var god med unntagelse av ved forsøk 5.

Tabell 1: (alle tallangivelser er i vektprosent)

Forsøk nr.	Sammensetning av den anvendte slagg								Analyseverdier for siliciumet før smelting				Cu% i Si-smelten	Adskillelse slagg/metall
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	CaF ₂	MgF ₂	smelting						
								Al	Ca	Al	Ca			
1	3,8	22,5	6,9	65,8	0,5	-	-	0,94		0,05		1,20	god	
2	4,8	16,0	9,8	68,4	0,4	-	-	1,09	0,26	0,06	0,01	0,89	god	
3	29,6	6,0	5,8	57,8	-	-	-	0,84	0,31	0,07	0,02	0,63	god	
4	7,3	13,7	20,5	57,7	-	-	-	0,84		0,07		0,29	god	
5	7,6	16,5	15,4	59,8	-	-	-	0,84		0,05		0,06	ingen	
6	3,5	29,3	4,0	62,8	-	-	-	0,97		0,13		0,60	god	
7	7,6	19,7	24,5	45,7	-	-	-	0,30	0,12	0,06	0,01	3,0	god	
8	4,5	13,8	12,3	62,3	-	5,2	-	0,32	0,16	0,04	0,01	2,42	god	
9	3,6	12,3	10,1	60,8			12,3	1,15	0,3	0,06	0,01	1,73	god	

Ved forsøkene 1-5 og 7-9 var siliciumet findelt, ved forsøk 6 grovstykkig.

144845

6

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved smelting og rensing av silicium, spesielt ved opparbeidelse av siliciumstøv, k a r a k t e r i s e r t v e d at silicium smeltes i minst halvparten og inntil den dobbelte mengde av en silikatsmelte som er blitt oppvarmet til minst 1420°C ved hjelp av motstandsoppvarming og som består av 2-30 vekt% kalsiumoxyd og 5-35 vekt% magnesiumoxyd, idet summen av kalsiumoxyd og magnesiumoxyd skal utgjøre 15-38 vekt%, 0,5-28 vekt% aluminiumoxyd og 45-70 vekt% siliciumdioxyd, eventuelt også 0,1-15 vekt% kalsiumfluorid og/eller magnesiumfluorid, idet det tilsettes minst 0,29 vekt%, fortrinnsvis 0,50-3 vekt%, elementært og/eller kjemisk bundet kobber, basert på siliciummengden, hvorefter silicium tas ut fra smelten.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en silikat-smelte som dessuten inneholder 0,1-15 vekt% kalsiumfluorid og/eller magnesiumfluorid.