



(12) **PATENT**

(11) **344829**

(13) **B1**

NORGE

(19) **NO**

(51) **Int Cl.**

C25C 3/34 (2006.01)

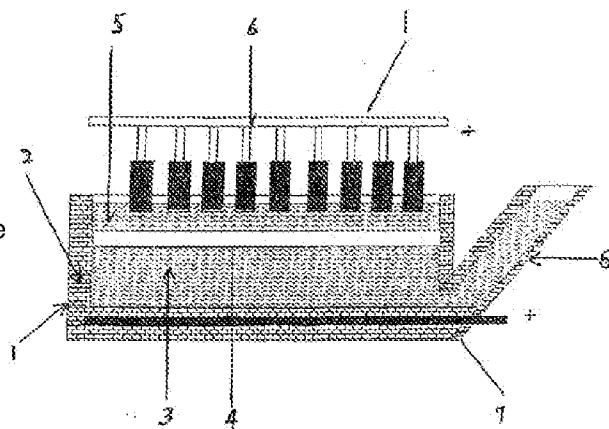
C25C 3/28 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20083970	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.03.08 PCT/US2007/063555
(22)	Inng.dag	2008.09.17	(85)	Videreføringsdag	2008.09.17
(24)	Løpedag	2007.03.08	(30)	Prioritet	2006.03.10, US, 11/372,875 2006.07.14, US, 60/807,400
(41)	Alm.tilgj	2008.09.17			
(45)	Meddelt	2020.05.18			
(73)	Innehaver	ELKEM ASA, Drammensveien 169, 0277 OSLO, Norge			
(72)	Oppfinner	Kai Johansen, Linerlebakken 20, 4626 KRISTIANSAND S, Norge Marianne Engvoll, Eikebakken 6 B, 4622 KRISTIANSAND S, Norge Bjørn Myhre, Høvågveien 304, 4639 KRISTIANSAND S, Norge Donald Sadoway, 64 Standish Road, MA02472 WATERTOWN, USA Krister Engvoll, Eikebakken 6B, 4622 KRISTIANSAND S, Norge			
(74)	Fullmektig	Magne Vindenes, c/o Elkem AS, Patentavdelingen, Postboks 8040 Vågsbygd, 4675 KRISTIANSAND S, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling og raffinering av silisium			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3219516 A, FR 2559473 A1			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrolytisk fremgangsmåte for fremstilling og raffinering av metaller med et smeltepunkt over ca. 1000°C, særlig silisium, hvor det fremskaffes til en første elektrolysecelle, et øvre elektrolyttsjikt omfattende en første elektrolytt, et nedre sjikt av en smeltet legering omfattende en legering av det metall som skal raffineres og minst et metall mer edelt enn metallet som skal raffineres. Det nedre legeringssjikt utgjør en katode i den første elektrolysecelle, og en anode er anordnet i det øvre smeltede elektrolyttsjikt. En andre elektrolysecelle er fremskaffet med et øvre smeltet metallsjikt av det samme metallet som metallet som skal raffineres, hvilket sjikt utgjør en katode, et nedre smeltet legeringssjikt som utgjør en anode hvilken legering har en høyere tetthet enn metallet som skal raffineres og et mellomsjikt av en smeltet elektrolytt med en tetthet mellom tettheten for det øvre og nedre smeltede sjikt. Begge elektrolyttene er oksidbaserte elektrolytter inneholdende oksid av det metallet som skal raffineres og elektrolyttene er i smeltet tilstand og har et smeltepunkt under driftstemperaturen for prosessen. Råmateriale omfattende et oksid av metallet som skal raffineres tilsettes til den første celle, og likestrøm tilføres gjennom anoden til katoden slik at metallet som skal raffineres beveges fra anoden og avsettes i smeltet tilstand ved katoden. De to cellene kan drives i to separate trinn. Et trinn kan fremstille legering og det andre trinn kan raffinere metallet fra legeringen.



Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling og raffinering av silisium.

Teknisk bakgrunn

5 Det er et økende marked for høyrene metaller, særlig høyrent silisium av solcellekvalitet og elektronisk kvalitet. Silisiumfeedstock av solcellekvalitet for solceller har vært basert på skrap/avkutt fra silisium av elektronisk kvalitet fra halvlederindustrien. Elektronisk kvalitet silisium fremstilles ved fremstilling av silan fra metallurgisk silisium og gassfase-
10 reduksjon av silan til silisium. Denne prosessen er imidlertid meget kostbar. I tillegg er tilgjengeligheten av skrap/avkutt fra halvlederindustrien nå for liten til å forsyne det raskt økende solcellemarkedet.

Fra US patent nr. 3,219,561 er det kjent en fremgangsmåte for
15 fremstilling av raffinert silisium og germanium ved å føre likestrøm mellom en anode i kontakt med et smeltet saltbad som inneholder et fluorid og et oksid av silisium eller germanium og en katode i kontakt med et annet smeltet saltbad inneholdende et fluorid hvor badene er adskilt av en smeltet legering av silisium eller germanium og et annet metall for å
20 redusere oksider av silisium eller germanium til silisium eller germanium og avsette dette på katoden. I denne elektrolytiske prosess avsettes silisium eller germanium som fast materiale på katoden. Det faste metallet må fjernes fra katoden og må knuses og syrebehandles for å fjerne forurensninger som er innesluttet i metallet som er avsatt på
25 katoden.

I US patent nr. 3,254,010 er det beskrevet en annen metode for raffinering av urent silisium eller germanium hvor elektrisk strøm føres mellom en katode og en anode gjennom en smeltet elektrolytt inneholdende et fluorid, hvor anoden er fremstilt fra urent silisium eller
30 germanium eller legeringer av urent silisium eller germanium med mer edle metaller enn silisium eller germanium for å avsette raffinert silisium

eller germanium på katoden. Også ved denne metoden avsettes fast raffinert silisium eller fast raffinert germanium på katoden. Elektrolytten er fortrinnsvis kryolitt. Metoden ifølge US patent nr. 3,254,010 har således de samme ulemper som metoden ifølge US patent nr. 3,219,561.

5 FR2559473 vedrører en fremgangsmåte for raffinering av silisium i en elektrolytisk prosess hvor katoden består av en legering inneholdende silisium så som ferrosilisium, en mellomliggende elektrolytt inneholdende silisiumdioksid og et øvre sjikt av raffinert smeltet silisium. Denne publikasjonen oppviser imidlertid ikke en metode hvor raffinert silisium
10 fremstilles fra silisiumdioksid.

Endelig, for metaller som har relativt lave smeltepunkter så som aluminium, er elektrolytisk raffinering en konvensjonell metode og er beskrevet i US patent nr. 1,534,318. I dette patentet er det beskrevet en prosess for elektrolytisk raffinering av aluminium hvor det er etablert et
15 nedre sjikt av smeltet metall inneholdende aluminium som en anode, et øvre sjikt av smeltet aluminium som katode og et mellomliggende sjikt av smeltet elektrolytt med høyere densitet enn det smeltede aluminium, hvilken elektrolytt i det vesentlige er fluorider og er i det vesentligste kloridfri. Strøm passerer fra anodemetallet gjennom elektrolytten til
20 aluminiumkatoden hvor aluminium fjernes fra anodemetallet og avsettes i smeltet form ved katoden. Den smeltede elektrolytt inneholder aluminium og natriumfluorider og mellom 20 og 60% av et fluorid av et jordalkalimetall med en atomvekt større enn 80, for eksempel bariumfluorid.

25 Prosessen ovenfor beskrevet i US patent nr. 1534318 kan imidlertid ikke anvendes for elektrolytisk raffinering av metaller med et høyt smeltepunkt over 1000°C da en stor andel fluordamper vil dannes i den fluoridbaserte smeltede elektrolytt ved slike høye temperaturer og ødelegge elektrolyttens egenskaper.

30 Det er derfor behov for en prosess hvorved høyrene metaller med høyt smeltepunkt, slik som silisium, kan raffineres ved en elektrolytisk raffineringsprosess.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Det er et formål ved den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en elektrolytisk fremgangsmåte for fremstilling og raffinering silisium, hvor det raffinerte silisiumet er i smeltet tilstand.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling og raffinering av metall ved en elektrolytisk metode, hvor det fremskaffes til en første elektrolysecelle et øvre elektrolyttsjikt omfattende en første oksidbasert elektrolytt inneholdende silisiumoksid hvor den første elektrolytten er i smeltet tilstand og har et smeltepunkt under driftstemperaturen for prosessen, en anode anbrakt i det øvre smeltede elektrolyttsjiktet og et nedre sjikt av en smeltet legering omfattende en legering av silisium og minst ett metall som er mer nobelt enn silisium, hvilken legering utgjør en katode i den første elektrolysecellen, hvor den første elektrolytten har en densitet som er lavere enn densiteten av legeringen;

tilsetning et råmateriale til det øvre smeltede elektrolyttsjiktet hvor råmaterialet omfatter et metalloksid av silisium;

tilførsel av likestrøm gjennom anoden til katoden for å redusere metalloksidet for å fremstille en legering med et høyere innhold av silisium;

overføring av legeringen fra det nedre sjikt av det smeltede legeringssjiktet i den første elektrolysecellen til en andre elektrolysecelle for å fremskaffe et nedre sjikt av smeltet legering omfattende legeringen til den andre elektrolysecellen, hvilken legering utgjør en anode i den andre elektrolysecellen;

fremskaffelse til den andre elektrolysecellen et øvre smeltet sjikt av silisium, hvilket øvre smeltet metallsjikt utgjør en katode, og et mellomsjikt av en smeltet elektrolytt inneholdende en andre oksidbasert elektrolytt inneholdende et oksid av silisium hvor den andre elektrolytten er i smeltet tilstand og har et smeltepunkt under driftstemperaturen for

prosessen, hvilken andre elektrolytt har en tetthet mellom tettheten for det øvre smeltede silisiumsjiakt og det nedre smeltede legeringssjiakt; og

5 føre likestrøm gjennom anoden til katoden i den andre elektrolysecellen hvorved silisium beveges fra anodelegeringen til det øvre smeltede silisiumsjiaktet.

Ved bruk av de to elektrolysecellene i henhold til oppfinnelsen, fremstiller den første elektrolysecellen en legering fra råmaterialet og den andre elektrolysecellen raffinerer legeringen for å fremstille silisium.

10 I den andre elektrolysecellen passerer likestrøm gjennom anodelegeringen, den andre elektrolytten og silisium for å raffinere silisium til metall.

De to cellene kan også opereres uavhengig av hverandre. Således kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen defineres som en to-trinns prosess. I det første trinnet fremstilles en legering fra råmaterialet i en elektrolysecelle og i det andre trinnet raffineres legeringen for å fremstille rent silisium.

20 Legeringen blir fortrinnsvis overført fra den første elektrolysecellen i flytende form, men legeringen kan også tappes fra den første elektrolysecellen, størknes og tilføres til den andre elektrolysecellen i fast form.

I raffineringsprosessen kan både legeringen så vel som mindre rent silisium som skal raffineres tilsettes til legeringssjiaktet. For eksempel kan metallurgisk kvalitet silisium tilsettes til legeringssjiaktet og derved bli raffinert.

25 Et av de unike aspektene ved den foreliggende oppfinnelse er at et stort antall forskjellige råmaterialer kan benyttes i den første elektrolysecellen. Konvensjonell karbotermisk fremstilling av metaller har restriksjoner på typen av råmaterialer som kan benyttes og introduserer urenheter i metallet spesielt gjennom karbonkilden. En hvilken som helst form av råmateriale kan tilsettes til den første elektrolysecellen og urenheter fra

30

karbonkilde elimineres etter som karbonkilde er unødvendig. Dette betyr at legeringen kan bli renere enn konvensjonelle legeringer og hjelper ved raffineringprosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse.

5 Som angitt behøver legeringen som benyttes ved raffineringen ikke være legeringen som fremstilles i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

Når prosessen først er startet kan legeringssjiktet omfatte en legering av metallet som skal raffineres og et metall eller metaller som er mer edle enn metallet som skal raffineres, kalt det andre metall eller det andre metall alene. Under gjennomføring av prosessen vil legeringen dannes
10 etter som metallet som skal raffineres, eller det første metallet, beveger seg inn i legeringssjiktet.

Det nedre smeltede metallsjiktet omfattende legeringen av silisium, og i det minste ett metall mer edelt enn silisium, må ha en sammensetning som tilfredsstiller de følgende betingelsene:

- 15
- en tetthet høyere enn tettheten av de første og andre smeltede elektrolyttene og;
 - et smeltepunkt nært eller under smeltepunktet for silisium slik at metallet er i smeltet tilstand og er flytende ved driftstemperaturen for prosessen.

20 For raffinering av silisium kan det nedre smeltede legeringssjikt for eksempel bestå av Si-Cu legering, FeSi legering eller Cu-Fe-Si legering. Disse legeringene har smeltepunkter godt under smeltepunktet for silisium og derved også under smeltetemperaturen for den første og den andre elektrolytten.

25 Den første oksidbaserte elektrolytten må ha en sammensetning som tilfredsstiller de følgende betingelser:

- den må ha en tetthet ved driftstemperaturen som er lavere enn tettheten for det nedre legeringssjiktet av legeringen inneholdende silisium

- den må ha et smeltepunkt under driftstemperaturen
- den må ha oppløselighet for silisiumioner hovedbestanddelene av den oksidbaserte elektrolytt må være mindre edle enn silisium, og
- må inneholde et oksid av silisium, for eksempel SiO_2 .

5 Den andre oksidbaserte elektrolytten må ha en sammensetning som tilfredsstiller betingelsene for den første oksidbaserte elektrolytten og den må ha en densitet ved driftstemperaturen som er høyere enn densiteten av silisium.

10 Oksidbaserte elektrolytter har videre de fordeler at oksider er ikke-giftige og har lavt damptrykk. En annen fordel er at brukte oksidbaserte elektrolytter er ikke-giftige og derfor ikke må deponeres som spesialavfall. Den ikke-giftige natur av elektrolyttene er sann unntatt for de som inneholder bariumoksid ettersom bariumoksid anses som giftig.

15 For den foreliggende oppfinnelse er de følgende oksidbaserte elektrolytter passende:

- Ca-O-SiO_2 , fortrinnsvis inneholdende 40-75 vekt % SiO_2
- CaO-MgO-SiO_2 med et MgO innhold av opp til 40 vekt %
- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ med et Al_2O_3 innhold opp til 50 vekt %
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$
- 20 - BaO-SiO_2 , fortrinnsvis inneholdende 25-60 vekt % SiO_2
- $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, fortrinnsvis ca 10-50 vekt % BaO , ca 10-50 vekt % TiO_2 og ca. 10-50 vekt % SiO_2
- $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, fortrinnsvis ca. 10-50 vekt % CaO , ca. 10-50 vekt % TiO_2 og ca. 10-50 vekt % SiO_2
- 25 - $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, fortrinnsvis ca. 10-50 vekt % MgO , ca. 10-50 vekt % TiO_2 og ca. 10-50 vekt % SiO_2

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, og
- $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

I tillegg kan halider, særlig alkali og jordalkalifluorider tilsettes til de oksidbaserte elektrolyttene for å modifisere viskositet, tetthet, smeltepunkt og elektrisk ledningsevne for elektrolyttene. Mengden av halider som kan tilsettes til de oksidbaserte elektrolyttene er fortrinnsvis under 20 vekt % og mere foretrukket mindre enn 7 vekt %.

For silisium bør de oksidbaserte elektrolyttene ha en tetthet over ca. 2,57 g/cm³ hvilket er tettheten av smeltet silisium ved smeltepunktet for silisium, og under ca. 3,37 g/cm³ dersom 75% FeSi benyttes som legering og under ca. 5,5 g/cm³ dersom 50% FeSi benyttes som legering. For raffinering av silisium må de oksidbaserte elektrolyttene ha et smeltepunkt nært eller under smeltepunktet for silisium som er 1414°C.

En særlig passende oksidbasert elektrolytt for raffinering av silisium er en CaO-SiO₂-elektrolytt inneholdende 40-75% SiO₂. Denne elektrolytten har en tetthet mellom ca. 2,5 g/cm³ og ca. 2,7 g/cm³ og har en høy oppløselighet av Si-ioner, lav løselighet av Si og en lav volatilitet ved en driftstemperatur over smeltepunktet for silisium.

Den første og andre elektrolytten kan ha samme sammensetning eller de kan være forskjellige. Den andre elektrolytten må ha en densitet i smeltet tilstand slik at den danner et mellomstøpt av smeltet elektrolytt mellom det øvre smeltede metallstøptet og det nedre smeltede legeringstøptet. Den første elektrolytten har ikke så store begrensninger. Den første elektrolytten må ha en densitet i smeltet tilstand slik at den flyter på toppen av det nedre smeltede legeringstøptet, d.v.s. den må ha en densitet lavere enn den smeltede legering. Den første elektrolytten behøver ikke ha en densitet i smeltet tilstand som er høyere enn metallet i smeltet tilstand.

Fremstilling av legeringen og raffineringsmetoden ifølge den foreliggende oppfinnelse kan utføres i passende konvensjonelle kar som har

varmemotstandsdyktig ildfast foring så som alumina, magnesiumoksid, silisiumnitrid, silisiumkarbid eller grafitt. Sideveggene av karet kan fortrinnsvis være utstyrt med konvensjonelle kjølesystemer, slik som fordampingskjølte elementer for å skape en fryseforing på innsiden av karenes sidevegger.

Ved den foreliggende oppfinnelse når fremgangsmåten omfatter samtidig fremstilling og raffinering hvor det anvendes adskilte kar, kan karene være i fluidkontakt med hverandre, for eksempel gjennom et rør i sideveggene av begge karene. Utløpet fra røret i begge sideveggene må posisjoneres under nivået for det nedre legeringssjikt, med andre ord må toppen av det smeltede legeringssjiktet være over nivået for utløpet for røret som skaper kommunikasjon mellom karene. I et slikt arrangement virker det ene karet som den første elektrolysecelle for fremstilling av legering og det andre karet virker som den andre elektrolysecelle for raffinering.

Fortrinnsvis benyttes det et enkelt kar for samtidig fremstilling av legering og raffinering av metallet, hvor karet er delt i en første elektrolysecelle og en andre elektrolysecelle og hvor de to cellene er i fluid kommunikasjon med hverandre. Et slikt arrangement er vist i US patent 3,219,561 av 23. november 1965.

I arrangementet for samtidig fremstilling av legeringen og raffinering av metall er de to elektrolyttene adskilt fra hverandre og forurenses ikke hverandre.

I begge utførelsesformene er anodene og katodene tilknyttet en likestrømskilde på konvensjonell måte for å tilføre likestrøm.

Når likestrøm ledes gjennom elektrolysecellen eller elektrolysecellene, vil silisium i legeringen passere inn i den andre oksidbaserte elektrolytten sammen med ioner av forurensninger i legeringen som er elektrokjemisk mindre edle enn silisium. Ettersom silisium er det mest edle elementet i den andre elektrolytten vil silisiumioner bli redusert ved katoden og vil danne rent, smeltet silisium som oppsamles i den smeltede

silisiumkatoden. Forurensninger mer edle enn silisium fanges i anodesjiktet mens forurensninger mer uedle enn silisium fanges i den andre elektrolytten.

5 Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan utføres både som en batchprosess og som en kontinuerlig prosess.

Når fremgangsmåten utføres som en batchprosess, tilsettes legering til legeringssjiktet kontinuerlig eller intermittert. Etter hvert vil elektrolytten og legeringen få et høyt innhold av forurensninger. Prosessen stoppes da og elektrolyttene og den gjenværende del av legeringen fjernes fra
10 cellen. Ny legering og nye oksidbaserte elektrolytter tilsettes sammen med en startkatode av metallet som skal raffineres, hvorefter elektrisk strøm igjen tilføres til elektrolysecellen.

Når to separate celler benyttes, en første for fremstilling av legering og en andre for raffinering, blir legeringen fra den andre cellen som er
15 utmagret på silisium intermittert tappet og tilsatt til den første elektrolysecellen.

Når fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres som en kontinuerlig prosess, er det anordnet midler for kontinuerlig eller intermittert tilførsel av legering, midler for kontinuerlig eller intermittert
20 fjerning av oksidbaserte elektrolytter og midler for kontinuerlig eller intermittert tilførsel av friske oksidbaserte elektrolytter. Endelig er det anordnet midler for kontinuerlig eller intermittert tapping av raffinert silisium fra det øvre silisiumsjiktet. Grunnen til fjerning av legeringen er at legeringen under elektrolysen vil få et øket innhold av
25 forurensningselementer som er mer edle enn silisium. Også elektrolyttene vil under elektrolysen få et øket innhold av elementer som er mindre edle enn silisium, og for å redusere innholdet av forurensningselementer blir deler av elektrolyttene fjernet og kan etter rensing returneres til elektrolyttsjiktene i cellene eller de kan deponeres.

På lignende måte kan fremgangsmåtene både for å fremstille legeringen og raffinering av silisium utføres enten som en batch-prosess eller som en kontinuerlig prosess.

5 Ved den foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en enkel og kosteffektiv fremgangsmåte for å fremstille silisium. Lavprislegeringer av silisium og et metall mer edelt enn silisium kan benyttes som legering. Silisiumlegeringer så som FeSi legeringer og Cu-Si legeringer kan benyttes som anodelegering. Slike legeringer kan enten fremstilles i henhold til oppfinnelsen eller på en hvilken som helt konvensjonell måte
10 ved bruk av konvensjonelle metoder.

Kort beskrivelse av tegningene

Figur 1 viser et skjematisk bilde av fremgangsmåten for raffinering ifølge oppfinnelsen;

15 Figur 2 viser et skjematisk bilde av fremgangsmåten for fremstilling av legering og raffinering av silisium i henhold til oppfinnelsen; og

Figur 3 viser skjematisk fremgangsmåte for fremstilling av legering.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

På figur 1 er det vist et skjematisk bilde av en elektrolysecelle for utførelse av fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse
20 for raffinering av silisium. Elektrolysecellen omfatter et kar 1 med et ildfast sjikt 2. I elektrolysecellen er det et nedre sjikt 3 av en legering av silisium og et metall mer edelt enn silisium så som Cu-Si legering som virker som en anode i elektrolysecellen. Over det nedre anodesjiktet 3 er det en oksidbasert elektrolytt 4 som har en densitet som er lavere enn
25 densiteten av anodelegeringen 3 og en høyere densitet enn smeltet silisium. En passende elektrolytt 4 er en blanding av 50 vekt % CaO og 50 vekt % SiO₂. På toppen av elektrolyttsjiktet 4 er det et sjikt 5 av rent silisium som virker som katode. Anoden 3 og katoden 5 er via kontakter henholdsvis 6 og 7 tilknyttet til en likestrømkilde (ikke vist) for å lede
30 strøm til elektrolysecellen. Når likestrøm tilføres til elektrolysecellen vil silisium fra anodelegeringen 3 passere inn i den oksidbaserte

elektrolytten 4 sammen med ioner av forurensninger i anodelegeringen 3 som er elektrokjemisk mindre edle enn silisium. Ettersom silisium er det mest edle element i elektrolytten 4 vil silisiumioner bli redusert ved katoden 5 og vil danne ren, smeltet silisium som oppsamles i den smeltede silisiumkatoden 5. Forurensningene som er mer edle enn silisium fanges i anodesjiktet 3, mens forurensninger mer uedle enn silisium fanges i elektrolytten 4. Ren raffinert silisium blir med mellomrom tappet fra det smeltede katodesjiktet 5. Ytterligere fast eller smeltet uraffinert kvalitet metall som skal raffineres blir kontinuerlig eller intermitterent tilført til det smeltede anodesjiktet 3 gjennom en tilførselskanal 8 for anodelegering.

Etter en tids drift av elektrolysecellen vil anodesjiktet få et øket innhold av forurensning av mer edle metaller enn silisium og elektrolytten vil få et øket innhold av mindre edle elementer enn silisium. Elektrolysecellen må derfor stoppes og restartes med ren anodelegering og med ny uforurenset elektrolytt.

På figur 2 har karet 10 en ildfast foring 11. Anodesjikt 12 omfatter legeringen og elektrolyttsjikt 13 inneholdende den andre elektrolytten og elektrolyttlaget 14 inneholder den første elektrolytten. Sjiktet 15 er rent metall og virker som katode. Anoden 16 og katoden 17 er via konvensjonelle kontakter tilknyttet en likestrømskilde, ikke vist. En vegg 18 atskiller de to cellene, den første elektrolysecellen 19 og den andre elektrolysecellen 20. Legeringssjiktet 12 strømmer mellom de to cellene under veggen 18. I den første elektrolysecellen 19 reduseres råmateriale, for eksempel kvarts, elektrolytisk til metallisk tilstand, så som silisium, for å øke konsentrasjonen av metallet som skal raffineres. I legeringssjiktet i den andre elektrolysecellen 20 blir metallet som skal raffineres, så som silisium, beveget fra anodesjiktet gjennom det andre elektrolyttsjiktet 13 til det rene metallsjiktet 15. Legeringssjiktet 12 fyller cellen til et nivå over den nedre ende av veggen 18 og separerer derved de to elektrolyttene i de to cellene. Anoden 16 er neddykket i elektrolyttsjiktet 14 og katoden 17 er neddykket i metallsjiktet 15, men

ingen er i direkte kontakt med legeringssjiktet 12. Legeringssjiktet 12 virker som en felles katode.

5 Metallet som skal raffineres og elementer mer edle enn metallet som skal raffineres som er i den første elektrolytten i elektrolyttsjiktet 14 avsettes i og legeres med den smeltede legeringen.

Anoden 16 kan enten være inert eller forbrukbar, slik som bakt karbon eller grafitt.

10 I karet 30 vist på figur 3, som var fremstilt av grafitt, var det et elektrolyttsjikt 31 med en sammensetning av 55 vekt % CaO og 45 vekt % SiO₂. Råmateriale av SiO₂, kvarts, ble tilsatt ofte til sjiktet 31 for å opprettholde sammensetningen av elektrolytten og for å fremskaffe råmateriale for prosessen. En spenning på 4,5 V ble pålagt mellom grafittanode 32 og katode 33 for å gi en strømtetthet på katoden på ca. 1 A/cm². Celletemperaturen ble holdt konstant på 1650°C. Cellen ble
15 startet med en smeltet katode fremstilt av kobber. Det første metallet er silisium og det andre metallet er kobber i denne cellen. Strøm gikk gjennom cellen og silisiumoksidioner ble transportert til katoden hvor de ble redusert til silisium. Etter 12 timers elektrolyse inneholdt kobber katoden ca. 20 vekt % Si, som gir et strømutbytte på ca. 40%. Det ble
20 således fremstilt SiCu legering.

Som det vil ses, startet cellen med det rene anodemetallet i legeringssjiktet og gjennom drift av cellen ble legering dannet i legeringssjiktet.

Krav:

1. Fremgangsmåte for fremstilling og raffinering av metall ved en elektrolytisk metode, karakterisert ved at:

5 det fremskaffes til en første elektrolysecelle et øvre elektrolyttsjikt omfattende en første oksidbasert elektrolytt inneholdende silisiumoksid hvor den første elektrolytten er i smeltet tilstand og har et smeltepunkt under driftstemperaturen for prosessen, en anode anbrakt i det øvre smeltede elektrolyttsjiktet og et nedre sjikt av en smeltet legering omfattende en legering av silisium og minst ett metall som er mer nobelt
10 enn silisium, hvilken legering utgjør en katode i den første elektrolysecellen, hvor den første elektrolytten har en densitet som er lavere enn densiteten av legeringen;

tilsetning et råmateriale til det øvre smeltede elektrolyttsjiktet hvor råmaterialet omfatter et metalloksid av silisium;

15 tilførsel av likestrøm gjennom anoden til katoden for å redusere metalloksidet for å fremstille en legering med et høyere innhold av silisium;

overføring av legeringen fra det nedre sjikt av det smeltede legeringssjiktet i den første elektrolysecellen til en andre elektrolysecelle
20 for å fremskaffe et nedre sjikt av smeltet legering omfattende legeringen til den andre elektrolysecellen, hvilken legering utgjør en anode i den andre elektrolysecellen;

fremskaffelse til den andre elektrolysecellen et øvre smeltet sjikt av silisium, hvilket øvre smeltet metallsjikt utgjør en katode, og et
25 mellomsjikt av en smeltet elektrolytt inneholdende et en andre oksidbasert elektrolytt inneholdende et oksid av silisium hvor den andre elektrolytten er i smeltet tilstand og har et smeltepunkt under driftstemperaturen for prosessen, hvilken andre elektrolytt har en tetthet mellom tettheten for det øvre smeltede silisiumsjikt og det nedre
30 smeltede legeringssjikt; og

føre likestrøm gjennom anoden til katoden i den andre elektrolysecellen hvorved silisium beveges fra anodelegeringen til det øvre smeltede silisiumsjiktet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første elektrolysecellen og den andre elektrolysecellen står i fluid kontakt med hverandre via et rør.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første cellen og den andre cellen er i samme kar og er adskilt av en vegg og er i fluid kontakt med hverandre gjennom en åpning under vegg.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen av den første og den andre elektrolytten er den samme.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet mer edelt enn metallet som skal raffineres er kobber, jern eller sølv.
- 6 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det nedre smeltede legeringssjikt er en legering av silisium og minst ett metall mer edelt enn silisium og har et smeltepunkt under smeltepunktet for silisium.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oksidbaserte elektrolytten inneholder opp til 20 vekt % av et halid.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oksidbaserte elektrolytten inneholder opp til 7 vekt % halid.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 4 for raffinering av silisium, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oksidbaserte elektrolytten er CaO-SiO_2 .
10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oksidbaserte elektrolytten inneholder 40-75 vekt % SiO_2 .

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oksidbaserte elektrolytten er valgt blant $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ med et Al_2O_3 innhold opp til 50 vekt %, BaO-SiO_2 , $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, og $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ inneholdende opptil 40 vekt %
5 MgO og $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodelegeringen er en Cu-Si legering.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodelegeringen er en ferrosilisium legering.
- 10 14. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodelegeringen er en Cu-Fe-Si legering.

1/2

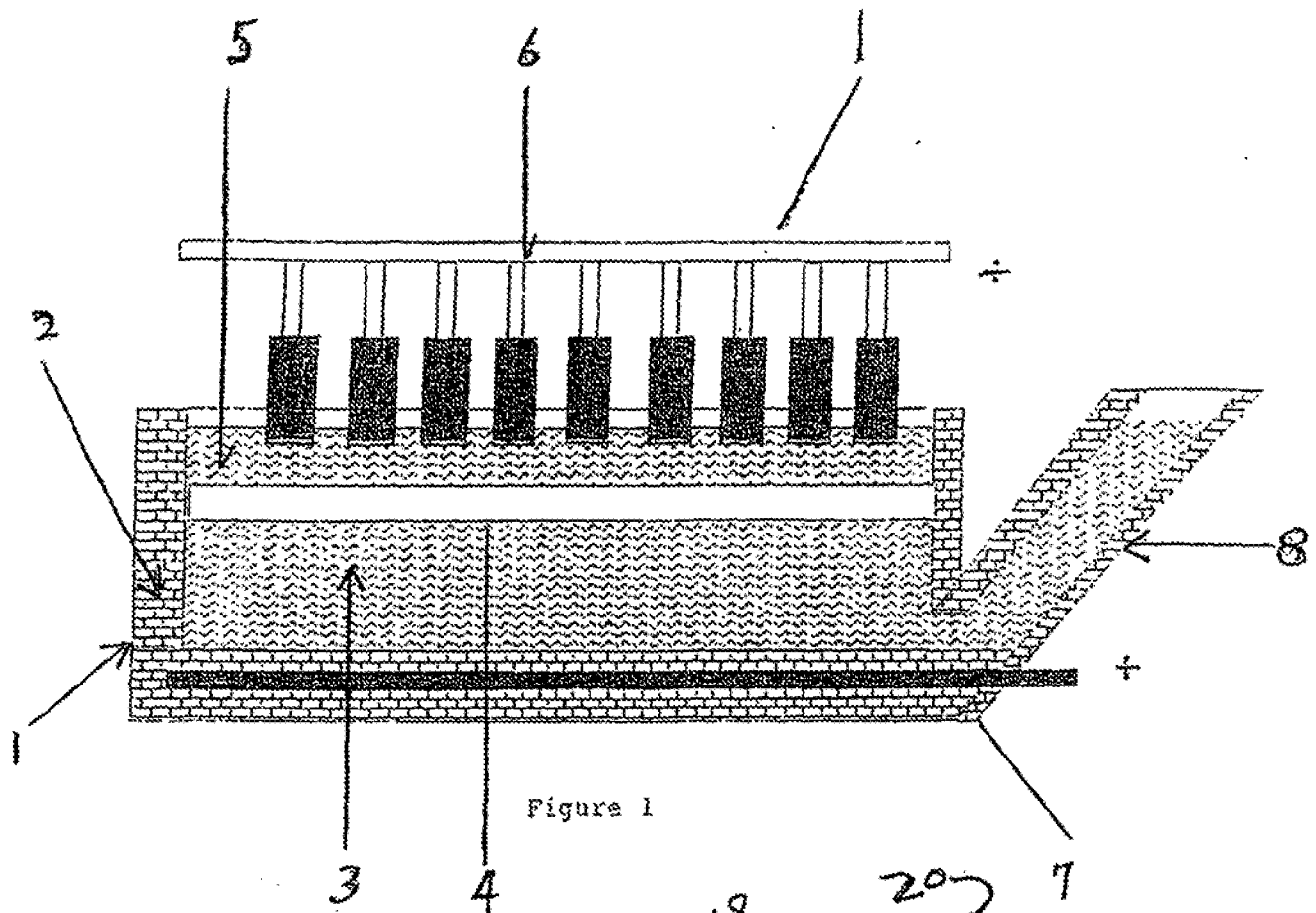


Figure 1

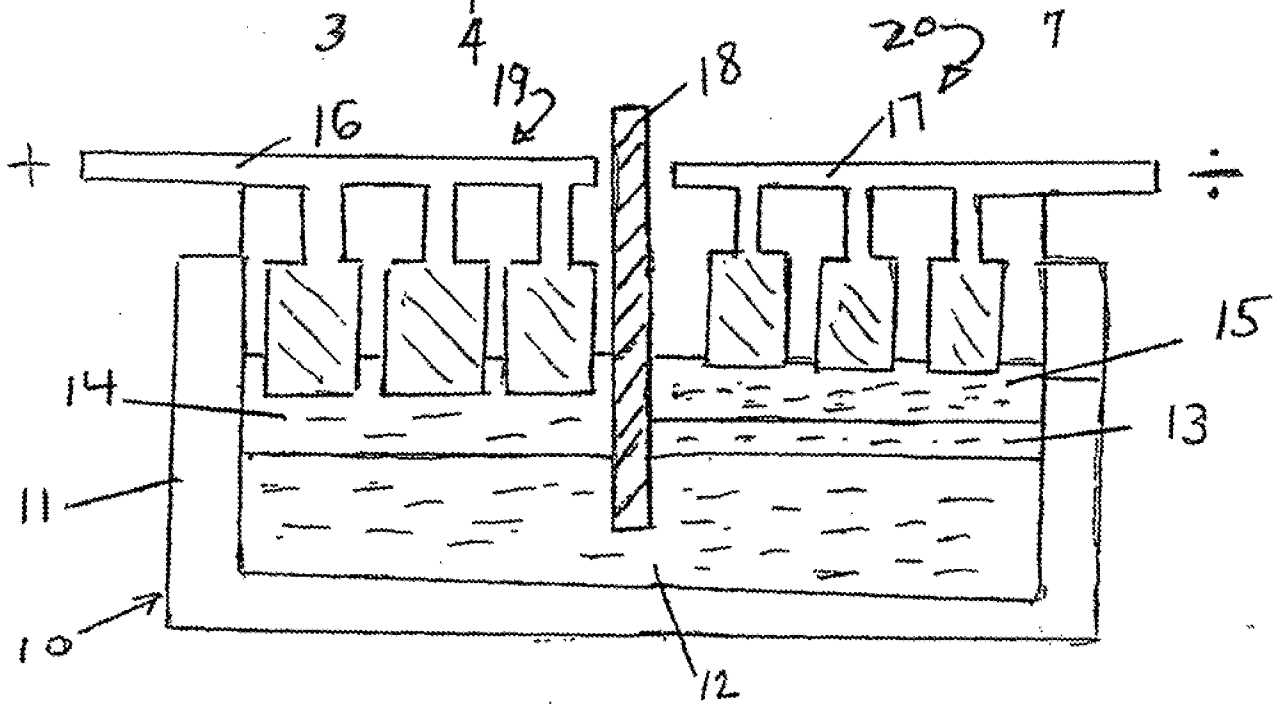
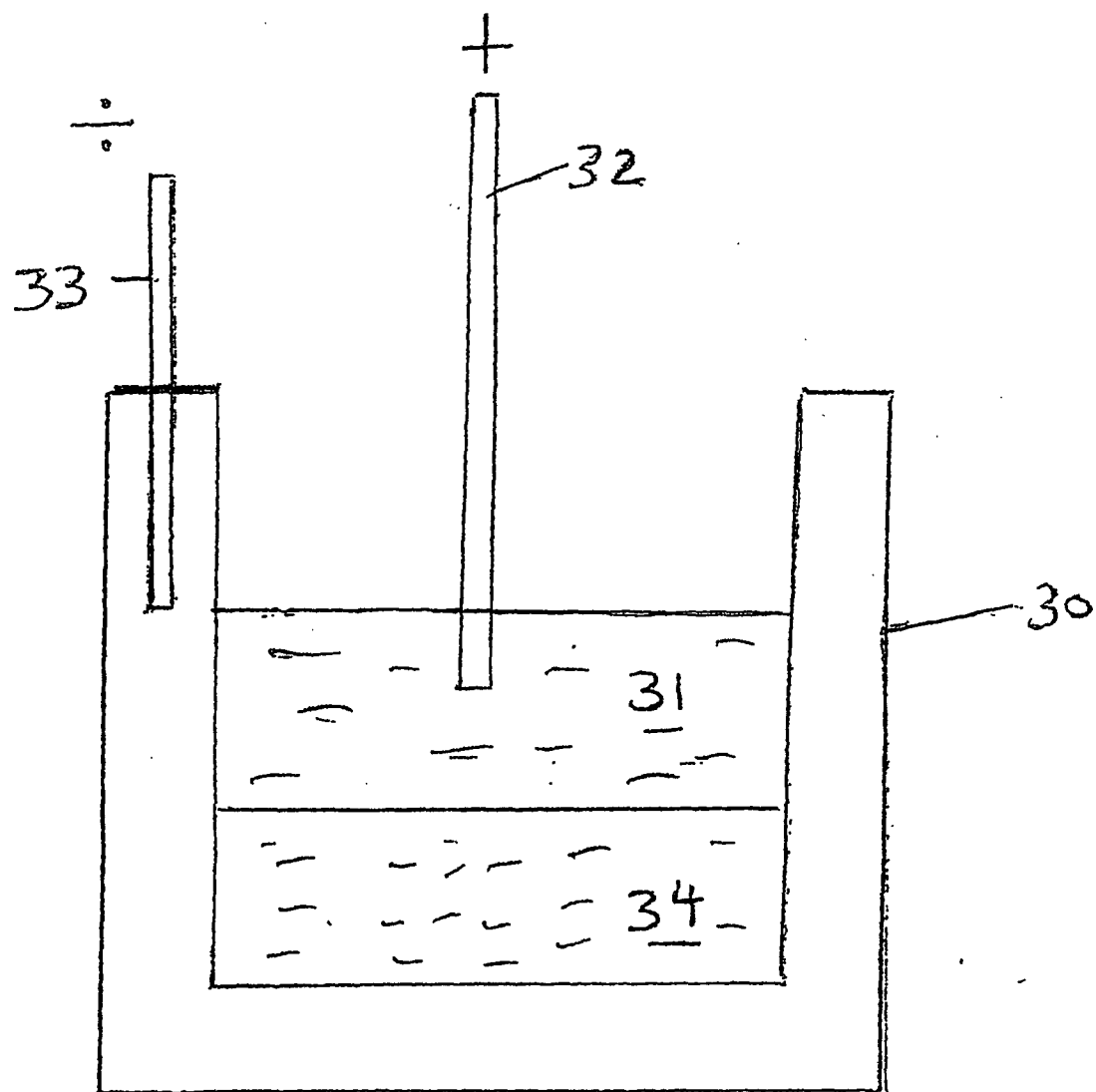


Figure 2

2/2



Figur 3