

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 148 125

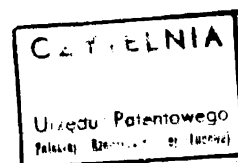
Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 84 11 26 (P. 250592)

Pierwszeństwo 83 11 26 dla zastrz. 1, 3, 4  
84 03 30 dla zastrz. 2  
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 30

Opis patentowy opublikowano: 1989 12 31



Int. Cl.<sup>4</sup> C01B 33/02

Twórca wynalazku: Gert Wilhelm Lask

Uprawniony z patentu: International Minerals and Chemical Corporation,  
Northbrook (Stany Zjednoczone Ameryki)

## SPOSÓB WYTWARZANIA KRZEMU W NISKOSZYBOWYM PIECU ELEKTRYCZNYM

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemu w niskoszybowym piecu elektrycznym. Znany jest sposób wytwarzania krzemu z surowca krzemowego w elektrycznym piecu niskoszybowym. Do elektrycznego pieca niskoszybowego wprowadza się surowiec krzemowy w postaci ziarnistej oraz brykiety środka redukującego z krzemu i węgla. W górnej części elektrycznego pieca niskoszybowego najpierw w temperaturze 1600°C działa się kwarcem na brykiety środka redukującego otrzymując SiC. Następnie w dolnej części elektrycznego pieca niskoszybowego w temperaturze 1800 do 2000°C redukowany jest ciekły surowiec kwarcowy. Surowiec kwarcowy oznacza wszystkie materiały zawierające dwutlenek krzemu, stosowane do wytwarzania krzemu, zwłaszcza kwarcyty i piasek kwarcowy. Do wytwarzania brykietów środka redukującego stosuje się na ogół piasek kwarcowy. Brykietowanie na gorąco oznacza brykietowanie bez użycia środka wiążącego polegające na tym, że substancje wyjściowe ogrzewa się do temperatury 430 - 540°C i przy zastosowaniu ciśnienia formuje z nich brykiety - opis patentowy RFN nr 19 15 905.

Przy dwustopniowej redukcji dwutlenku krzemu, powstaje w drugim stopniu, w wyniku reakcji pośredniej, SiO. W temperaturze, w jakiej przebiega drugi stopień redukcji, jest on w stanie gazowym. W ramach wszystkich znanych metod gazowy SiO unosi się w piecu do góry. Gdy pracuje się przy zwykle stosowanej wysokości napełnienia pieca, prawie cała ilość SiO zostaje stracona, gdyż opuszcza on piec. Wskutek tej straty wydajność krzemu jest mniejsza.

Dotyczy to także znanego sposobu tego samego rodzaju przedstawionego w opisie patentowym RFN nr 30 32 720. W sposobie tym pracuje się przy niewielkim nadmiarze środków redukujących zawierających węgiel. Nadmiar węgla może wynosić np. 15%, lecz w odniesieniu do

reakcji  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ . Ten nadmiar węgla nie daje żadnych specjalnych efektów. W rzeczywistości nadmiar ten stanowi w znanych metodach tylko mały dodatek, gdyż podczas redukcji dwutlenku krzemu w brykietach, środka redukującego węgiel reaguje także z tlenem i w tej ilości jest on stracony dla procesu redukcji dwutlenku krzemu. W ramach znanych metod brykiety środka redukującego przekształcają się następnie w niskoszybowym piecu elektrycznym w węgiel krzemu i praktycznie węgiel w środowisku reakcji już wówczas nie występuje. Znane metody okazały się dobre, lecz wymagają one jednak ulepszeń w celu powiększenia wydajności krzemu i zmniejszenia zużycia energii.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego prowadzenia procesu wytwarzania krzemu, aby przy zmniejszonym zużyciu energii osiągnąć wysoką wydajność krzemu. Sposób wytwarzania krzemu w niskoszybowym piecu elektrycznym polegający na wprowadzeniu brykietów z kwarcu i węgla oraz surowca kwarcowego w postaci ziarnistej do pieca elektrycznego i dwustopniowym ogrzewaniu wsadu, przy czym w pierwszym stopniu, w górnej części pieca, w temperaturze  $1500 - 1600^\circ\text{C}$  przeprowadza się reakcję dwutlenku krzemu z nadmiarem węgla, w stosunku do tej reakcji tworzenia węglika krzemu, a w drugim stopniu, w dolnej części pieca przeprowadza się reakcję węglika krzemu, otrzymanego w pierwszym stopniu, z surowcem kwarcowym w temperaturze wyższej od  $1600^\circ\text{C}$ , według wynalazku, polega na tym, że pierwszy stopień procesu prowadzi się z nadmiarem węgla w brykietach, wynoszącym więcej niż 50% wagowych w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Korzystnie stosuje się brykiety redukujące, które zawierają nadmiar węgla mniejszy niż 90% wagowych, korzystnie około 80% wagowych.

Korzystnie stosuje się brykiety redukujące, wytwarzane w procesie gorącego brykietowania w postaci węgla jajowatego lub węgla poduszkowego. Korzystnie stosuje się brykiety redukujące zawierające węgiel składający się w ilości niezbędnej do brykietowania na gorąco z węgla koksującego i poza tym z obojętnych nośników węgla takich jak koks naftowy, antracyt, grafit, koks lignitowe i koks z węgla kopalnego.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania uzyskuje się zwiększenie wydajności krzemu przy równoczesnym obniżeniu zużycia energii i elektrod. Dotychczas przy wytwarzaniu krzemu w niskoszybowym piecu elektrycznym nie stosowano do ładowania pieca brykietów z kwarcu i węgla o tak dużej zawartości węgla, gdyż nie przypuszczano, że wytworzy się koksowata struktura o dużej powierzchni wewnętrznej, która byłaby w stanie wychwytywać gazowy SiO.

Za pomocą zaktywowanego węgla co najmniej 50% wagowych wprowadzonego surowca kwarcowego ulega redukcji w dolnej części niskoszybowego pieca elektrycznego, przy czym wsad ustala się w taki sposób, żeby równowaga materiałów była prawidłowa. W związku z tym nie jest konieczne stosowanie wyłącznie brykietów redukujących, posiadających opisany skład. Wprost przeciwnie, można dodać w pewnych granicach klasyczny wsad zawierający, na przykład: 3 t kwarcu, 0,4 t węgla drzewnego, 0,4 t torfu, 0,3 t koksu naftowego, 0,5 t węgla o niskiej zawartości popiołu w takiej ilości, jaka jest potrzebna dla uzyskania wystarczającej ilości węgla z brykietów redukujących.

Jak już wyżej wspomniano, sposób i środki do wytwarzania brykietów redukujących są zasadniczo pozostawione do wyboru zależnie od sposobu według wynalazku. Jednakże brykiety redukujące muszą być odpowiednio trwałe i odpowiednie do wprowadzenia w opisany sposób we wsadzie razem z surowcem kwarcowym do niskoszybowego pieca elektrycznego i muszą reagować w nim w opisany sposób. Zgodnie z korzystnym przykładem wykonania wynalazku stosuje się brykiety redukujące, które wytworzono sposobem gorącego brykietowania w postaci węgla jajowatego lub węgla poduszkowego o wielkości  $15 - 60 \text{ cm}^3$ . W związku z tym wynalazek zaleca stosowanie brykietów redukujących zawierających węgiel, który składa się tak dalece jak to jest potrzebne dla gorącego brykietowania z węgla koksującego i poza tym z obojętnych nośników węgla takich jak koks naftowy, antracyt, grafit, koks lignitowe i koks z węgla kopalnego. Oczywiście wydaje się możliwość kontynuowania sposobu, według wynalazku, dla żela-

zokrzemu i krzemometalu przez wprowadzenie do niskoszybowego pieca elektrycznego oprócz surowca kwarcowego odpowiednich substancji takich jak wiórki żelazne lub żelazo granulowane.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że w redukcji dwutlenku krzemu za pomocą węgla zawartego w brykietach redukujących powstaje oprócz węgla krzemu również formacja zaktywowanego węgla, który występuje oprócz węgla krzemu w dolnej części niskoszybowego pieca elektrycznego w postaci węgla pierwotnego i jest do dyspozycji dla redukcji dwutlenku krzemu. To powoduje zwiększoną wydajność i zmniejszony nakład energii. Szczegółowo wyjaśniają to zamieszczone poniżej przykłady wykonania.

**P r z y k ł a d I.** Do wytworzenia około 600 ton krzemu wyprodukowano 1200 ton brykietów składających się z: 30% z węgla koksującego, 32% z koksu naftowego, 38% z piasku kwarcowego ( $99,8\% \text{SiO}_2$ ), które wprowadzono do niskoszybowego pieca elektrycznego razem z prawie identyczną ilością kwarcu w bryłkach.

W pierwszym stopniu w niskoszybowym piecu elektrycznym została przeprowadzona reakcja w temperaturze od  $1500^\circ\text{C}$  do  $1600^\circ\text{C}$ , a w drugim stopniu w temperaturze od  $1800^\circ\text{C}$  do  $1900^\circ\text{C}$ . W pierwszym stopniu zastosowano więcej niż podwójną ilość węgla, w stosunku do ilości stechiometrycznej, zgodnie z równaniem:  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ . Wynika to z zastosowania prostego rachunku stechiometrycznego. Dla osiągnięcia przebiegu reakcji według podanego równania zastosowano następujące ilości surowców w g/mol:  $30(\text{SiO}_2) + 18(3\text{C}) = 20(\text{SiC}) + 28(2\text{CO})$ .

W pierwszym stopniu reakcji brykiety nie rozpadają się. Tworzy się koksowy, tzn. porowaty konglomerat z SiC z pozostałego węgla. W dolnej części pieca elektrycznego w temperaturze powyżej  $1600^\circ\text{C}$  pozostawiony węgiel reaguje dalej, a mianowicie zgodnie z reakcją:  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$ . SiO jest w tej temperaturze w dolnej części pieca elektrycznego w stanie gazowym, jak zresztą również i CO. Ponadto w dolnej części pieca elektrycznego przebiega reakcja:  $2\text{SiC} + \text{SiO}_2 = 3\text{Si} + 2\text{CO}$ . Gazowy SiO unosi się w piecu elektrycznym. Działają tam najpierw fizycznie konglomeraty w postaci koksu, które wchłaniają SiO ponieważ posiadają dużą powierzchnię. Oddziałują również chemicznie, zgodnie z reakcją:  $2\text{SiO} + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ . W dolnej części pieca elektrycznego dalej reaguje węgiel pozostawiony w konglomeracie, jak podano powyżej. Termodynamika związków wynika ze znanych efektów cieplnych reakcji. W powyższym przykładzie okazało się, że zapotrzebowanie energii spada o około 14%, a wydajność krzemu wzrasta o ponad 20%. Ponadto zużycie elektrod zmniejsza się o połowę, tj. spada z 128 kg/t Si na 59 kg/t Si. Ogranicza się do minimum przemieszczenia elektrod. Zmniejszenie zużycia prądu jest powiązane z podwyższeniem uzysku krzemu. Ponieważ nie traci się SiO, to również nie potrzeba więcej energii, którą dotychczas należało zużyć na tworzenie tego traconego SiO według reakcji:  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$ .

Z gorącego materiału o temperaturze  $1500 + 1600^\circ\text{C}$  pobrano próbki i w większości brykietów stwierdzono białą powierzchnię, co oznacza że zaszła reakcja między węglem a krzemem. Zmierzone wewnętrzną powierzchnię schłodzonych brykietów. Pomiar wykazał znacznie rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną w granicach  $200 + 320 \text{ m}^2 \text{ g}$ . To powoduje znaczne obniżenie ilości osadu  $\text{SiO}_2$  podczas oczyszczania gazem.

**P r z y k ł a d II.** W procesie wytwarzania żelazokrzemu sytuacja jest bardziej korzystna. W tym przypadku straty przez tworzenie SiO są mniejsze. Jeśli postępuje się zgodnie z procesem opisanym w powyższym przykładzie, w taki sposób, aby wsad grubego kwarcu do brykietów pozostał we wzajemnym stosunku wynoszącym 50:50 oraz aby żelazo odpadowe było dodane w ilości odpowiedniej do otrzymania 75% stopu, zalety brykietów są jeszcze wyraźniej rozpoznawalne, to znaczy zużycie energii elektrycznej zmniejsza się o 8%, a wydajność krzemu wzrasta o 12%.

## Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania krzemu w niskoszybowym piecu elektrycznym polegający na wprowadzeniu brykietów z kwarcu i węgla oraz surowca kwarcowego w postaci ziarnistej do pieca elektrycznego i dwustopniowym ogrzewaniu wsadu, przy czym w pierwszym stopniu, w górnej części pieca, w temperaturze 1500 - 1600°C przeprowadza się reakcję dwutlenku krzemu z nadmiarem węgla, w stosunku do tej reakcji tworzenia węglika krzemu, a w drugim stopniu, w dolnej części pieca przeprowadza się reakcję węglika krzemu, otrzymanego w pierwszym stopniu z surowcem kwarcowym w temperaturze wyższej od 1600°C,   z n a m i e n n y   t y m, że pierwszy stopień procesu prowadzi się z nadmiarem węgla w brykietach, wynoszącym więcej niż 50% wagowych w stosunku do ilości stechiometrycznej.

2. Sposób według zastrz. 1,   z n a m i e n n y   t y m, że stosuje się brykiety redukujące, które zawierają nadmiar węgla mniejszy niż 90% wagowych, korzystnie około 80% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1,   z n a m i e n n y   t y m, że stosuje się brykiety redukujące, wytwarzane w procesie gorącego brykietowania w postaci węgla jajowatego lub węgla poduszkowego.

4. Sposób według zastrz. 3,   z n a m i e n n y   t y m, że stosuje się brykiety redukujące zawierające węgiel składający się z węgla koksującego w ilości niezbędnej do brykietowania na gorąco, i poza tym, z obojętnych nośników węgla takich jak koks naftowy, antracyt, grafit, koksy lignitowe i koksy z węgla kopalnego.