

379715

PATENTE DE INTRODUCCION

B. 1299

379715

REG. N.º	_____
CLASIFICACION	_____
CLASE	C-01
SUBCLASE	B



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la fabricación de silicio y sus aleaciones.

-----

*Solicitante* COMPAGNIE PECHINEY,  
entidad francesa, residente en  
23 rue Balzac, Paris 8<sup>e</sup>, Francia.

-----

La presente invención, que resulta de las investigaciones de Monsieur DUBROUS Francis, tiene por objeto principal un procedimiento para la fabricación de silicio y de sus aleaciones por reducción carbotérmica de sílice en horno eléctrico de arco.

5.



La fabricación del silicio y de sus aleaciones se efectúa industrialmente en los hornos eléctricos de reducción denominados: hornos de arco sumergido. Según el procedimiento clásico, que corresponde a la práctica industrial corriente, la carga está constituida por una mezcla a granel de trozos de minerales siliciosos, cuarzo en particular, y de un reductor carbonado, frecuentemente carbón de madera. La reducción exige temperaturas elevadas y se produce en la zona más caliente del horno, que rodea la extremidad inferior de los electrodos.

5.

10.

En el transcurso de la reducción de la sílice por el carbono en el horno de arco, los dos productos intermedios siguientes pueden identificarse:

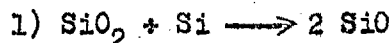
15.

- El monóxido de silicio,  $\text{SiO}$ , gaseoso a las temperaturas a las que se trabaja, inestable a la temperatura ordinaria;

- El carburo de silicio,  $\text{SiC}$ , esencialmente en estado sólido.

20.

La reacción que produce  $\text{SiO}$  es principalmente:



La reacción que produce  $\text{SiC}$  es generalmente:



25.

La reacción que produce el silicio es esencialmente:



El producto final obtenido procedente de la reducción de la sílice es el silicio, que forma un

30.

baño metálico en la cuba del horno y resulta del con-



379715<sup>-3-</sup>

junto de las reacciones 1) a 3); esta reacción se expresa por la fórmula:



5. De la reducción de la sílice resulta un volumen considerable de gas, sobre todo de monóxido de carbono, que debe desprenderse, lo que necesita una buena porosidad de la carga.

10. Esta condición impide prácticamente el uso de materias primas en estado pulverulento tales como arena u otros minerales siliciosos pulverulentos o carbono en finos, aunque estos productos sean de un aprovisionamiento más abundante y menos oneroso que los productos en roca o en trozos.

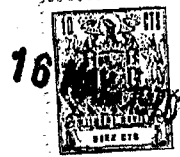
15. Cuando se quiere fabricar ferro-silicio, se añade frecuentemente el hierro en forma de hierro metálico en estado dividido, por ejemplo, virutas.

20. El reductor carbonado generalmente utilizado en la fabricación del silicio es el carbón de madera, en razón de su excelente porosidad y reactividad, a pesar de que tenga un precio elevado y que sea de un aprovisionamiento difícil, y que presente una humedad importante y variable, así como una proporción elevada de finos perjudiciales para la marcha del horno.

25. Un reproche subsidiario atribuible al carbón de madera es el de introducir en el silicio y sus aleaciones ciertas impurezas, calcio principalmente, lo que es perjudicial cuando se requieren estrictas exigencias de pureza.

30. Se ha ensayado, hace más de cincuenta años,

379715



-4-

mejorar la fabricación del silicio introduciendo las materias primas en el horno en forma de aglomerados. Estos últimos pueden prepararse a partir de productos en estado pulverulento, lo que es económicamente ventajoso, tal como se ha visto más arriba.

5.

Sin embargo, hasta ahora la fabricación del silicio a partir de aglomerados ha conducido a numerosos disgustos. En la parte superior del horno se produce una fusión pastosa de la carga que perjudica el desprendimiento de los gases y da lugar a "sopladuras", especie de erupciones muy molestas de gases combustibles cargados de monóxido de silicio, mientras que en la parte inferior la formación de una capa de carburo de silicio se hace mucho más abundante que con el procedimiento clásico. La marcha del horno se vuelve irregular, el consumo específico en energía eléctrica aumenta, y el rendimiento en silicio disminuye.

10.

15.

20.

25.

El procedimiento de la invención tiene por objeto paliar estos inconvenientes. Tiene más particularmente por objeto obtener una marcha del horno más regular y sobre todo reemplazar la totalidad del carbón de madera por una materia carbonada tal como, de preferencia, el coke de petróleo, más económico, más puro que el carbón de madera y de un aprovisionamiento más regular y más abundante, y reemplazar los dos tercios, aproximadamente, del cuarzo por arena mas económica.

30.

Los otros objetos de la invención serán definidos en el transcurso de las explicaciones que

379715 -5-



siguen.

- El procedimiento que constituye el objeto de la invención se refiere a la fabricación de silicio y sus aleaciones, ricas en silicio en horno eléctrico con arco por reducción carbotérmica de sílice, según la reacción global 4). Se caracteriza por que la totalidad del carbón y sensiblemente los dos tercios de la sílice están íntimamente mezclados en forma de aglomerados, en los que como consecuencia la relación ponderal de la sílice al carbono es sensiblemente de 1 molécula-gramo de sílice por 3 átomos-gramo de carbono, y que el resto de la sílice se carga en trozos, en forma de cuarzo de preferencia, estos trozos son distintos de los aglomerados pero contenidos en el horno al mismo tiempo que estos.
- Era imprevisible para el técnico en la materia emplear para la fabricación del silicio aglomerados cuya composición corresponda precisamente a la formación de carburo de silicio. En efecto, los fabricantes de silicio temen particularmente la formación, en la parte inferior del horno, de depósitos de carburo de silicio. Estos depósitos son en efecto muy duros, compactos, muy poco reactivos y, tal como ya se ha señalado más arriba, son responsables de la formación de falsos-suelos que reducen la capacidad del horno, perjudicando eventualmente la extracción del silicio, y de una manera general, perturban la marcha del horno.
- Por el contrario, la solicitante ha establecido que los aglomerados preparados según la in-
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.

379715 -6-



5. invención permiten obtener, en tanto que productos intermedios, un carburo de silicio en forma a la vez porosa y reactiva, que se presta particularmente bien a la realización de la reacción 3) anterior, sin que aparezca prácticamente la forma indeseable del carburo de silicio cristalina y compacta.

10. La solicitante sugiere, a título no limitativo, la explicación siguiente del esquema reaccional en un horno de arco para la fabricación del silicio según el estado anterior de la técnica.

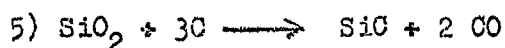
Las materias primas se forman de una mezcla de cuarzo y de carbón de madera a razón de una molécula gramo de sílice por dos átomos-gramo de carbón.

15. En la parte superior de la carga, hay formación de carburo de silicio por la reacción 2) (ver más arriba).

20. En el núcleo de reacción, es decir en la parte más caliente del horno sensiblemente comprendida entre el electrodo y el baño, hay formación de silicio por la reacción 3).

En la parte inferior del núcleo de reacción y en la proximidad del baño de silicio, hay formación de monóxido de silicio por la reacción 1).

25. Según una interpretación no limitativa del proceso de la invención, el carburo de silicio intermedio no está formado por la reacción 2), sino por la reacción.



que tiene lugar en la parte superior de la carga.

30. En el núcleo de la reacción, hay co-

379715 -7-



no precedentemente formación del silicio por la reacción 3) y formación de monóxido de silicio por la reacción 1).

5. Así pues se puede utilizar, para la confección del aglomerado, productos pulverulentos y estos no tienen ninguna necesidad de ser reactivos. Se puede pues partir de productos carbonados muy diversos, que se podrán elegir por ejemplo según su precio y su pureza.
10. Según la invención, los aglomerados presentan una composición uniforme del núcleo a la periferia. Las aleaciones ricas en silicio son aleaciones que contienen al menos 70% de silicio.
15. En el procedimiento de la invención, el baño de silicio o aleación rica en silicio no está prácticamente recubierto de ninguna capa de escoria.
20. Según la invención, se puede elegir como aglutinante para los aglomerados un aglutinante cualquiera con la condición de que no aporte impurezas indeseables, por ejemplo un aglutinante silicatado, pero de preferencia se utiliza un aglutinante carbonado según cualquier técnica conocida.
25. El carbono de los aglomerados, distinto del eventualmente aportado por el aglutinante, se utiliza en estado dividido, más particularmente en estado de partículas de dimensiones inferiores a iguales a 3 mm aproximadamente.
30. Según la invención, se puede introducir la sílice en los aglomerados en forma de cuarzo pulverizado o de minerales siliciosos, pero de pre-



ferencia se le introduce en forma de arena siliciosa que ofrece la ventaja de reunir una buena pureza, un título muy elevado en sílice y una obtención económica.

5. Según una modalidad de la invención, se puede añadir a la carga un elemento destinado a alearse con el silicio, y/o el óxido correspondiente a este elemento y la cantidad de carbono necesaria para reducirle al estado elemental, y se obtiene un silicio-aleación del citado elemento, por ejemplo un silicio-aleación de hierro o de aluminio.

10. La invención tiene igualmente por objeto los aglomerados de sílice y de carbono destinados a la fabricación del silicio o de sus aleaciones según una o varias modalidades del nuevo procedimiento descrito más arriba.

15. El contenido en carbono de los aglomerados no debe desviarse en más de 10% de la cantidad ya indicada. En general, en el interior de este límite de 10%, la cantidad de carbono se elige ligeramente superior a 3 moléculas-gramo de carbono por una molécula-gramo de sílice, para tener en cuenta las pérdidas en carbono de los aglomerados por combustión superficial en la parte superior del horno.

20. Según la invención, la cantidad de cuarzo en trozos, distintos de los aglomerados, no debe desviarse en más del 15% del tercio de la cantidad global de sílice introducida en el horno.

25. La pureza del coque de los aglomerados se elige en función de las exigencias de pureza

30.

379715 -9-



- para el producto final. De este modo se puede fabricar el silicio o sus aleaciones en un estado de pureza mejor que por el procedimiento clásico, utilizando reductores carbonados mas puros que el carbón de madera, y principalmente, más pobres en calcio.
5. Según una modalidad preferente de la invención, se confiere a los nuevos aglomerados una densidad inferior a 1,3.
- Un modo de realización de la modalidad precedente consiste en añadir a los aglomerados, como materia carbonada, productos de baja densidad tales como más particularmente finos de carbón de madera que forman la citada materia carbonada en todo o en parte.
10. Según otra forma de realización de la invención, la materia carbonada de los aglomerados se forma, en todo o en parte, de productos con fuerte contenido en materias volátiles tales como serrín de madera o hullas grasas o flamíferas.
15. Según la invención, es favorable realizar la aglomeración descrita anteriormente por un procedimiento que comprende un pequeño grado de compresión tal como un procedimiento que utiliza vibraciones.
20. El procedimiento de la invención comprende el empleo de un aglutinante tal como, por ejemplo, la brea o el alquitrán, en proporción relativamente elevada comprendida entre 6 y 12% del peso de la materia de cuerpo.
25. La solicitante ha establecido que es reco-
- 30.



5. mendable añadir a los aglomerados una pequeña proporción del 1 al 4% en peso de un catalizador constituido de una sal o de un óxido metálico, más particularmente el cloruro sódico, el cloruro potásico, el cloruro de calcio, el óxido de hierro, el óxido de aluminio, el bióxido de manganeso, solos o en mezcla. El empleo de catalizador permite disminuir la temperatura a la cual se desarrolla la reacción 5, y aumentar su velocidad.
10. Los ejemplos comparativos y no limitativos 1 y 2 siguientes permiten ilustrar la invención. Se refieren a la fabricación de silicio del 98% y se han ejecutado en un horno eléctrico de arco de 300 KVA de potencia.
15. El ejemplo 1, según el estado anterior de la técnica, se ha efectuado con una carga compuesta de trozos de cuarzo y de carbón de madera, mientras que el ejemplo 2, según la invención, comprendía una carga formada de aglomerados de composición
20.  $\text{SiO}_2 + 3\text{C}$  y de cuarzo.
- Las condiciones de marcha fueron las mismas en los dos ejemplos:
- Tensión de marcha: 30 voltios;
  - Diámetro de cuba: 1 000 mm;
  - Profundidad de cuba: 800 mm;
  - Diámetro de los electrodos: 175 mm.
25. Los consumos específicos referidos a una tonelada de silicio producida, fueron los siguientes:
- 30.

16 MAY. 

379715 -11-

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Cuarzo	2 300 kg	800 kg
Arena	-	1 600 kg
Coke de petróleo	210 kg	800 kg
5. Carbón de madera	1 200 kg	-
Brea	-	240 kg
Electrodos	80 kg	70 kg
Energía	15 000 kWh	15 000 kWh

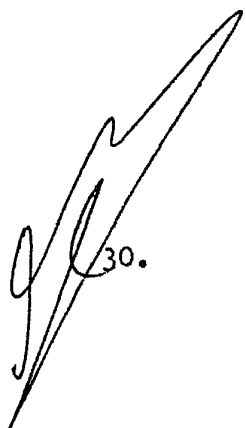
10. Estos ejemplos muestran en particular que el nuevo procedimiento es mucho más económico desde el punto de vista de las materias primas; de este modo el punto de carbón del coque de petróleo es tres veces mas barato que el de carbón de madera.

15. Quede bien entendido que el consumo específico de energía eléctrica está fuertemente disminuido cuando en lugar de operar en un horno de laboratorio de 300 KW se trabaja en un horno industrial a 10.000 KW por ejemplo..

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del

25. referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SILICIO Y SUS ALEACIONES; caracterizándose por lo siguiente:



30. 1ª - Procedimiento para la fabricación

**POOR QUALITY**

379715 -12-

16 MAY



de silicio y sus aleaciones, en horno eléctrico de arco, ricas en silicio, por reducción carbotérmica de la sílice, según la reacción global  $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ , caracterizado porque la totalidad del carbono, y esencialmente los dos tercios de la sílice, se mezclan íntimamente en forma de aglomerados, y el resto de la sílice, en forma de cuarzo de preferencia, se carga en trozos distintos de los aglomerados, pero contenidos en el horno al mismo tiempo que estos.

5.

10.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los citados aglomerados tienen una densidad inferior a 1,3.

15.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la materia carbonada de los aglomerados está formada, en todo o en parte, de productos de baja densidad tales como, de preferencia, finos de carbón de madera.

20.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la materia carbonada de los aglomerados está formada, en todo o en parte, por productos con fuerte contenido en materias volátiles, tales como el serrín de madera o lashullas grasas o flumíferas.

25.

5ª - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se efectúa la aglomeración por un procedimiento con bajo grado de compresión tal como un procedimiento por vibraciones.

30.

6ª - Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se emplea un aglutinante.

379715-13-



te tal como la brea o el alquitrán en proporción relativamente elevada comprendida entre 6 y 12% en peso de la materia de cuerpos.

5.

7<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se añade a los aglomerados una pequeña proporción, de preferencia de 1 a 4% en peso, de un catalizador constituido por una sal o un óxido metálico.

10.

8<sup>a</sup> - Procedimiento para la fabricación de silicio y sus aleaciones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAY. 1970

COMPAGNIE PECHINEY,

GOMEZ ACEBO Y MODER

n. n. Firmador: F. Hernández Ruiz