

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 113**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C25C 3/34 (2006.01)

C25C 3/28 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2007 PCT/US2007/063555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2007 WO07106709**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2007 E 07758136 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 1999286**

54 Título: **Método para la producción y refinado electrolítico de silicio**

30 Prioridad:

10.03.2006 US 372875
14.07.2006 US 807400 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2017

73 Titular/es:

ELKEM AS (100.0%)
Drammensveien 169
0277 Oslo, NO

72 Inventor/es:

DONALD, SADOWAY;
JOHANSEN, KAI;
MYHRE, BJORN;
ENGVOLL, MARIANNE y
ENGVOLL, KRISTER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 113 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción y refinado electrolítico de silicio

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la producción y refinado electrolítico de metales que tienen un punto de fusión alto, por encima de aproximadamente 1000°C, particularmente silicio.

Antecedentes de la técnica

10 Existe una creciente demanda de metales de alta pureza, particularmente silicio de alta pureza de grado solar y grado electrónico. La materia prima de silicio de grado solar para células solares se ha basado en desechos/devoluciones de silicio de grado electrónico de la industria de semiconductores. El silicio de grado electrónico se produce mediante la producción de silano a partir de silicio metalúrgico y la reducción en fase gaseosa de silano a silicio. Sin embargo, este proceso es muy costoso. Además, la disponibilidad de desechos/devoluciones de la industria de los semiconductores es ahora demasiado pequeña para abastecer el mercado de células solares en rápido crecimiento.

15 A partir de la patente de Estados Unidos número 3.219.561 se conoce un método para producir silicio y germanio refinados haciendo pasar una corriente continua entre un ánodo en contacto con un baño de sal fundida que contiene un fluoruro y un óxido de silicio o germanio y un cátodo en contacto con otro baño de sal fundida que contiene fluoruro, donde los baños están separados por una aleación fundida de silicio o germanio y otro metal para reducir el óxido de silicio o germanio a silicio o germanio y depositarlo sobre el cátodo. En este proceso electrolítico el silicio o el germanio se depositan como un sólido sobre el cátodo. El metal sólido tiene que ser retirado del cátodo y tiene que ser triturado y tratado con ácidos para eliminar las impurezas atrapadas en el metal depositado sobre el cátodo.

20 En la patente de EE.UU. N° 3.254.010 se describe otro método para refinar silicio o germanio impuro donde se hace pasar una corriente entre un cátodo y un ánodo a través de un electrolito de sal fundida que contiene un fluoruro, donde el ánodo está hecho a partir de silicio o germanio impuro o aleaciones de silicio o germanio impuro con metales más nobles que el silicio o el germanio para expulsar sobre el cátodo silicio o germanio refinado. En este proceso también se depositan en el cátodo silicio refinado sólido o germanio refinado sólido. El electrolito es preferiblemente criolita. El proceso de la patente de EE.UU. N° 3.254.010 tiene, por lo tanto, los mismos inconvenientes que el método de la patente de EE.UU. N° 3.219.561.

25 Por último, para metales que tienen puntos de fusión relativamente bajos, tales como aluminio, el refinado electrolítico es un proceso convencional y se describe en la Patente de EE.UU. N° 1.534.318. En esta patente se describe un proceso para el refinado electrolítico de aluminio donde se establece una capa inferior de metal fundido que contiene aluminio como ánodo, una capa superior o de aluminio fundido como cátodo y una capa intermedia de electrolito fundido de mayor densidad que el aluminio fundido, cuyo electrolito es esencialmente fluoruros y está sustancialmente libre de cloruro. Se pasa corriente desde el metal del ánodo a través del electrolito hasta el cátodo de aluminio, donde el aluminio se retira del ánodo metálico y se deposita en estado fundido en el cátodo. El electrolito fundido contiene fluoruros de aluminio y de sodio y entre 20 y 60% de fluoruro de un metal alcalinotérreo con un peso atómico mayor de 80, por ejemplo fluoruro de bario.

30 Sin embargo, el proceso anterior descrito en la Patente de EE.UU. N° 1534318 no se puede usar para el refinado electrolítico de metales que tienen un punto de fusión alto, por encima de 1000°C, ya que se formaría una gran cantidad de vapor de fluoruro en el electrolito fundido basado en fluoruro que a tan altas temperaturas destruiría las propiedades del electrolito.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso mediante el cual, los metales de alta pureza, de alto punto de fusión, tales como el silicio, puedan refinarse mediante un proceso de refinado electrolítico.

Descripción de la invención

40 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método electrolítico para la producción y refinado de metales de puntos de fusión elevados por encima de los aproximadamente 1000°C, particularmente silicio, donde el metal refinado está en estado fundido.

45 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método electrolítico para la producción y refinado de metales que tienen un punto de fusión por encima de aproximadamente 1000°C, particularmente silicio, estando dicho método caracterizado por que:

50 (a) proporciona a una primera célula electrolítica, una capa de electrolito fundido superior que comprende un primer electrolito basado en óxido que contiene un óxido de silicio, en el que el primer electrolito está en estado fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, un ánodo situado en la capa electrolítica superior fundida y una capa de aleación fundida inferior que comprende una aleación de silicio y al

menos un metal más noble que el silicio, constituyendo dicha aleación un cátodo en la primera célula electrolítica, teniendo dicho primer electrolito una densidad menor que la densidad de la aleación;

(b) añade una materia prima a dicha capa de electrolito fundido superior, comprendiendo la materia prima un óxido metálico de silicio;

5 (c) hace pasar una corriente continua a través del ánodo al cátodo para reducir el óxido metálico para producir una aleación con una concentración más alta de silicio;

(d) transfiere la aleación de la capa de aleación fundida inferior de la primera célula electrolítica a una segunda célula electrolítica de manera que proporcione una capa de aleación fundida inferior que comprende la aleación a una segunda célula electrolítica, constituyendo dicha aleación un ánodo en la segunda célula electrolítica ;

10 (e) proporciona a la segunda célula electrolítica una capa superior de silicio fundido que constituye un cátodo y una capa intermedia de electrolito fundido que comprende un segundo electrolito a base de óxido que contiene un óxido de silicio, donde el segundo electrolito está en estado fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, teniendo dicho segundo electrolito una densidad entre la densidad de la capa superior de silicio fundido y la capa inferior de aleación fundida; y

15 (f) hace pasar una corriente eléctrica continua a través del ánodo al cátodo de la segunda célula electrolítica, por lo que el silicio se mueve de la aleación del ánodo a la capa superior de silicio fundido.

Usando las dos células electrolíticas de la presente invención, la primera célula produce una aleación a partir de la materia prima y la segunda célula refina la aleación para producir un metal.

20 En la primera célula, la corriente continua pasa a través del ánodo, el primer electrolito y la aleación del cátodo para producir una aleación que tiene una concentración más alta de silicio en la capa de aleación de la materia prima.

En la segunda célula, la corriente continua pasa a través de la aleación del ánodo, el segundo electrolito y el metal para refinar la aleación al metal.

25 Las dos células también pueden funcionar independientemente la una de la otra. De este modo, el método de la presente invención se puede definir como un proceso de dos etapas. La primera etapa es producir una aleación a partir de materia prima en una célula electrolítica; y la segunda etapa es refinar una aleación para obtener un metal.

Preferiblemente, la aleación se transfiere de la primera célula electrolítica a la segunda célula electrolítica en estado fluido, pero la aleación también puede ser extraída de la primera célula electrolítica, solidificada y suministrada a la segunda célula electrolítica en estado sólido.

30 En términos generales, el método para producir electrolíticamente una aleación que comprende un primer y segundo metal, de acuerdo con la presente invención, caracterizado por que:

35 (A) proporciona a una primera célula electrolítica una capa superior de electrolito fundido que comprende un primer electrolito basado en óxido que contiene un óxido del primer metal, en donde el primer electrolito se encuentra fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, un ánodo posicionado en la capa electrolítica fundida superior y una capa de aleación fundida inferior que comprende una aleación del primer metal y el segundo metal, en donde el segundo metal es más noble que el primer metal, constituyendo dicha aleación un cátodo en la primera célula electrolítica, teniendo dicho primer electrolito una densidad menor que la densidad de la aleación;

(B) añade una materia prima a dicha capa de electrolito fundido superior, comprendiendo la materia prima un óxido metálico del primer metal; y

40 (C) hace pasar una corriente continua desde el ánodo a la aleación del cátodo hasta la primera célula electrolítica para producir una aleación que tiene una concentración más alta del primer metal.

La materia prima es cualquier fuente convencional de óxido metálico que contiene silicio, o el primer metal, por ejemplo, cuarzo para silicio.

45 El método de refinado de la presente invención puede usar aleación obtenida a partir de un proceso diferente al de la primera etapa de la presente invención.

En términos generales, el método para refinar electrolíticamente la aleación al metal de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque:

50 (A) proporciona a una segunda célula electrolítica una capa superior de metal fundido que comprende un metal del mismo metal que el silicio, constituyendo dicha capa superior de metal fundido un cátodo, una capa inferior de aleación fundida que comprende una aleación de silicio y al menos un metal más noble que el silicio, constituyendo dicha capa inferior un ánodo y una capa intermedia de electrolito fundido que comprende un segundo electrolito

basado en óxido que contiene un óxido de silicio donde el segundo electrolito está en estado fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, teniendo dicho segundo electrolito una densidad entre la densidad de la capa de metal fundido superior y la capa de aleación fundida inferior; y

5 (B) hace pasar una corriente eléctrica continua desde la aleación del ánodo a través del segundo electrolito hasta el cátodo por lo que el silicio se mueve de la aleación y se deposita en estado fundido en el cátodo.

En el proceso de refinado, tanto la aleación como un metal menos puro de silicio se puede añadir a la capa de aleación. Por ejemplo, puede añadirse a la capa de aleación silicio de grado metalúrgico, volviéndose así refinado.

10 Uno de los aspectos únicos de la presente invención es que se pueden usar diferentes materias primas en la primera célula. La producción carbotérmica normal de metal impone limitaciones al tipo de materia prima utilizada y se introduce en las impurezas metálicas, especialmente a través de la fuente de carbono. Cualquier forma en partículas de materia prima se puede añadir a la primera célula y las impurezas de la fuente de carbono son eliminadas ya que no es necesaria una fuente de carbono. Esto significa que la aleación puede ser más pura que las aleaciones convencionales y ayuda en el proceso de refinado de la presente invención.

15 Cuando se inicia el proceso por vez primera, la capa de aleación puede comprender una aleación de silicio y un metal o metales más nobles que el silicio, llamado el segundo metal, o el segundo metal, solo. Durante el funcionamiento del proceso, la propia aleación se formará como silicio o el primer metal se moverá dentro de la capa de aleación.

La capa de aleación fundida inferior que comprende la aleación de silicio o el primer metal y al menos un metal más noble que el silicio o el segundo metal debe tener una composición que cumpla los siguientes requisitos:

- 20
- una densidad mayor que la densidad del primer y segundo electrolitos fundidos; y
 - un punto de fusión próximo o por debajo del punto de fusión del silicio, de modo que está fundido y puede fluir a las temperaturas de funcionamiento del método de la invención.

25 Para el refinado de silicio, la capa de aleación fundida inferior puede consistir, por ejemplo, en aleación Si-Cu, aleación FeSi o aleación Cu-Fe-Si. Estas aleaciones tienen puntos de fusión muy por debajo del punto de fusión del silicio y por consiguiente también por debajo de la temperatura de fusión del primer y segundo electrolito.

El primer electrolito a base de óxido debe tener una composición que cumpla los siguientes requisitos:

- 30
- debe tener una densidad a la temperatura de funcionamiento, que es menor que la densidad de la capa de aleación inferior de la aleación que contiene silicio;
 - debe tener un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento;
 - debe tener solubilidad para iones de silicio;
 - los constituyentes principales del electrolito a base de óxido deben ser menos nobles que el silicio; y
 - debe contener un óxido de silicio, por ejemplo, SiO₂

35 El segundo electrolito a base de óxido debe tener una composición que cumpla con los requisitos del primer electrolito basado en óxido, y debe tener una densidad a la temperatura de funcionamiento que es mayor que la densidad de silicio.

Los electrolitos basados en óxido tienen además las ventajas de que los óxidos no son tóxicos y tienen bajas presiones de vapor. Otra ventaja es que los electrolitos basados en óxidos usados no son tóxicos y no tienen que ser depositados como residuos especiales. La naturaleza no tóxica de los electrolitos es verdadera excepto para aquellos que contienen óxido de bario, porque el óxido de bario se considera tóxico.

40 Para la presente invención, son adecuados los siguientes electrolitos basados en óxidos:

- CaO-SiO₂, que contiene preferiblemente 40-75% en peso de SiO₂
- CaO-MgO-SiO₂ con un contenido de MgO de hasta el 40%
- CaO-Al₂O₃-SiO₂ con un contenido de Al₂O₃ de hasta el 50%
- Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂
- 45 - BaO-SiO₂, que contiene preferiblemente 25-60% en peso de SiO₂
- BaO-TiO₂-SiO₂, preferiblemente aproximadamente 10-50% en peso de BaO, aproximadamente 10-50% en peso de TiO₂ y aproximadamente 10-50% en peso de SiO₂

- CaO-TiO₂-SiO₂, preferiblemente aproximadamente 10-50% en peso de CaO, aproximadamente 10-50% en peso de TiO₂ y aproximadamente 10-50% en peso de SiO₂

- MgO-TiO₂-SiO₂, preferiblemente aproximadamente 10-50% en peso de MgO, aproximadamente 10-50% en peso de TiO₂ y aproximadamente 10-50% en peso de SiO₂

5 - Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂, y

- CaO-MgO-SiO₂-TiO₂

Además, se pueden añadir haluros, particularmente fluoruros alcalinos y alcalinotérreos, a los electrolitos basados en óxido para modificar la viscosidad, la densidad, el punto de fusión y la conductividad eléctrica de los electrolitos. La cantidad de haluros añadidos a los electrolitos basados en óxido está preferiblemente por debajo del 20% en peso y más preferiblemente por debajo del 7% en peso.

10 Los electrolitos a base de óxido deberían tener una densidad superior a aproximadamente 2,57 g/cm³, que es la densidad del silicio fundido en el punto de fusión del silicio, y por debajo de aproximadamente 3,37 g/cm³ si se usa FeSi al 75% se usa como aleación y por debajo de aproximadamente 5,5 g/cm³ si se usa FeSi al 50% como aleación. Para el silicio, los electrolitos a base de óxido deben tener un punto de fusión cercano o inferior al punto de fusión del silicio, que es 1414°C.

Un electrolito a base de óxido adecuado particular para el silicio es un electrolito de CaO-SiO₂ que contiene 40-75% de SiO₂. Este electrolito tiene una densidad entre aproximadamente 2,5 g/cm³ y aproximadamente 2,7 g/cm³ y tiene una alta solubilidad de iones Si, baja solubilidad de Si y baja volatilidad a una temperatura operativa por encima del punto de fusión del silicio.

20 El primer y el segundo electrolito pueden tener la misma composición o pueden ser diferentes. El segundo electrolito debe tener una densidad en estado fundido tal que forme la capa intermedia de electrolito fundido y se posicione entre la capa de metal fundido superior y la capa de aleación fundida inferior. El primer electrolito no está tan limitado. El primer electrolito debe tener una densidad en estado fundido tal que flote sobre la parte superior de la capa de aleación fundida inferior, es decir, tiene una densidad menor que la aleación fundida. Sin embargo, el primer electrolito no necesita tener una densidad en estado fundido que sea mayor que el metal en estado fundido.

25 La producción de la aleación o el método de refinado de la presente invención se pueden realizar en vasijas convencionales convenientes con un revestimiento refractario resistente al calor tal como alúmina, magnesia, nitruro de silicio, carburo de silicio o grafito. Las paredes laterales de la vasija pueden proporcionarse favorablemente con sistemas de refrigeración convencionales, tales como elementos enfriados por evaporación con el fin de crear un revestimiento de congelación en el interior de las paredes laterales de las vasijas.

30 En la presente invención, cuando el método implica producir y refinar simultáneamente donde se emplean vasijas separadas, pueden estar en comunicación fluida entre sí, como a través de una tubería en la pared lateral de ambas vasijas. El puerto de la tubería en ambas paredes laterales debe estar situado por debajo del nivel de la capa de aleación fundida inferior, es decir, la parte superior de la capa de aleación fundida debería estar por encima del nivel de los puertos de la tubería, lo que proporciona comunicación fluida entre las vasijas. En tal disposición, una vasija actúa como la primera célula electrolítica para producir la aleación y la otra vasija actúa como la segunda célula electrolítica para refinar.

35 Preferiblemente, se utiliza una sola vasija para obtener simultáneamente la aleación y refinar el metal, en donde la vasija se ha dividido en la primera célula electrolítica y la segunda célula electrolítica y las dos células están en comunicación fluida entre sí a través de la capa de aleación. Dicha disposición 5 se muestra en la patente de EE.UU. N° 3.219.561.

En las disposiciones para la obtención simultánea de la aleación y el refinado del metal, los dos electrolitos están separados el uno del otro y no se contaminan entre sí.

45 En cualquier disposición, los ánodos y los cátodos están conectados a una fuente de corriente continua de una manera convencional con el fin de suministrar corriente continua para el método.

40 Cuando la corriente continua se hace pasar a través de la célula o células electrolítica(s), el silicio en la aleación entra en el segundo electrolito basado en óxido junto con iones de cualquier impureza en la aleación que es electroquímicamente menos noble que el silicio. Puesto que el silicio es el elemento más noble del segundo electrolito, los iones de silicio se reducirán en el cátodo y formarán silicio puro fundido, que se recoge en el cátodo de silicio fundido. Así, las impurezas más nobles que el silicio quedan atrapadas en la capa de aleación, mientras que las impurezas menos nobles que el silicio quedan atrapadas en el segundo electrolito.

El procedimiento de refinado de la presente invención puede llevarse a cabo tanto como un proceso discontinuo como un proceso continuo.

5 Cuando el método de refinado se lleva a cabo como un proceso discontinuo, se añade aleación a la capa de aleación continuamente o intermitentemente. Opcionalmente, los electrolitos y la aleación tendrán un contenido demasiado alto de impurezas. El proceso se detiene entonces y los electrolitos y la parte restante de la aleación se retiran de la célula. La nueva aleación y los nuevos electrolitos basados en óxido se añaden junto con un cátodo de inicio de silicio, después de lo cual la corriente eléctrica se hace pasar de nuevo a través de la célula electrolítica.

Cuando se utilizan las dos células separadas, una primera para la producción de la aleación y una segunda para refinar, la aleación de la segunda célula en la que se ha agotado el silicio, se saca de forma intermitente y se añade a la primera célula electrolítica.

10 Cuando el procedimiento de refinado de la presente invención se lleva a cabo como un proceso continuo, hay medios dispuestos para suministro continuo o intermitente de aleación, medios para la eliminación continua o intermitente de electrolitos basados en óxido y medios para suministro continuo o intermitente de electrolitos basados en óxido. Finalmente, hay medios dispuestos para rotación continua o intermitente de metal refinado desde la capa superior de metal fundido. La razón para la eliminación de la aleación es que la aleación, durante la electrolisis, captará un contenido aumentado de elementos de impureza más nobles que el silicio. Además, durante
15 la electrolisis los electrolitos obtendrán un contenido aumentado de elementos menos nobles que el silicio, y para reducir este contenido de elementos de impureza, se extrae parte de los electrolitos y pueden ser devueltos a las capas de electrolito en la célula o ser depositada después de la purificación.

De una manera similar, el procedimiento tanto para obtener la aleación como para refinar el metal puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o continuo.

20 Mediante la presente invención se proporciona, por lo tanto, un método sencillo y rentable para obtener una forma pura de metales, especialmente silicio. Se pueden utilizar aleaciones de silicio de bajo coste y un metal más noble que el silicio como la aleación. Para el silicio, pueden usarse aleaciones de silicio tales como aleaciones de FeSi y aleaciones de Cu-Si. Tales aleaciones se pueden producir de acuerdo con la presente invención o de cualquier manera convencional usando cualquier medio convencional.

25 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 muestra una vista esquemática del método de refinado según la invención;

La figura 2 muestra una vista esquemática del método para obtener la aleación y refinar el metal de acuerdo con la invención; y

La figura 3 muestra un esquema de un método para producir la aleación.

30 **Descripción detallada de la invención**

En la figura 1 se muestra una vista esquemática de una célula electrolítica para llevar a cabo el método de la presente invención para refinar silicio. La célula electrolítica 5 comprende una vasija 1 que tiene una capa refractaria 2. En la célula electrolítica hay una capa inferior 3 de una aleación de silicio y un metal más noble que el silicio como una aleación Cu-Si que actúa como un ánodo en la célula electrolítica. Por encima de la capa de ánodo inferior 3 hay un electrolito 4 basado en óxido que tiene una densidad inferior a la densidad de la aleación de ánodo 3 y una densidad más alta que el silicio fundido. Un electrolito 4 adecuado es una mezcla de 50% en peso de CaO y 50 % en peso de SiO₂. En la parte superior de la capa de electrolito 4 hay una capa 5 de metal de silicio puro que actúa como cátodo. El ánodo 4 y el cátodo 5 están conectados, a través de contactos 6 y 7, respectivamente, a una fuente de corriente continua (no se muestra) para conducir corriente a la célula electrolítica. Cuando la corriente continua
15 se hace pasar a través de la célula electrolítica, el silicio en el ánodo 3 entra en el electrolito basado en óxido 4 junto con iones de cualquier impureza en la aleación del ánodo 3 que es electroquímicamente menos noble que el silicio. Puesto que el silicio es el elemento más noble del electrolito 4, los iones de silicio se reducirán en el cátodo 5 y formarán silicio puro fundido, que se recoge en el cátodo 5 de silicio fundido 20. Así, las impurezas más nobles que el silicio quedan atrapadas en la capa de ánodo 3, mientras que las impurezas menos nobles que el silicio quedan atrapadas en el electrolito 4. El silicio refinado puro es de vez en cuando sacado de la capa de cátodo fundido 5. Se suministra continua o intermitentemente 25 aleación de ánodo sólido o fundido o un grado no refinado fundido o sólido de silicio adicional a la capa de ánodo fundido 3 a través de un canal 8 de suministro de aleación de ánodo.

Después de algún tiempo de funcionamiento de la célula electrolítica, la capa de ánodo tendrá un mayor contenido de impurezas de metales más nobles que el silicio y el electrolito obtendrá un mayor contenido de elementos menos nobles que el silicio. Por lo tanto, la célula electrolítica debe ser detenida y reiniciada con aleación de ánodo puro y nuevo electrolito no contaminado.

En la Figura 2, la vasija 10 tiene una capa refractaria 11. La capa de aleación 12 comprende la aleación y las capas de electrolito 13 contienen el segundo electrolito, y la capa de electrolito 14 contiene el primer electrolito. La capa 15 es un metal puro y actúa como cátodo. El ánodo 16 y el cátodo 17 a través de contactos convencionales están conectados 5 a una fuente de corriente continua, no mostrada. La pared 18 separa las dos células, la primera célula electrolítica 19 y la segunda célula electrolítica 20. La capa 12 de aleación fluye entre las dos células bajo la pared

18. En la primera célula electrolítica 19, la materia prima, p. ej. cuarzo, SiO_2 , se reduce electrolíticamente a estado metálico tal como silicio para aumentar la concentración de silicio en la capa de aleación 12 y luego en la segunda célula electrolítica 20, la aleación de silicio se mueve de la capa de ánodo a través de la segunda capa de electrolito 13 a la capa de metal puro 15. La capa de aleación 12 llena las células a un nivel por encima del borde inferior de la pared 18 y, de este modo, separa los dos electrolitos de las dos células. El ánodo 16 está sumergido en la capa de electrolito 14 y el cátodo 17 está sumergido en la capa de metal 15, pero tampoco está en contacto directo con la capa de aleación 12. La capa de aleación 12 actúa como un electrodo común.
- 5
- El silicio y los elementos más nobles que el silicio que están en el primer electrolito de la capa de electrolito 14 se precipitan y se alean con la aleación fundida.
- 10 El ánodo 16 puede ser inerte o consumible, tal como carbón o grafito secado al horno.
- En la figura 3, en la vasija 30, que era un crisol de grafito, la capa de electrolito 31 tenía una composición de 55% en peso de CaO y de 45% en peso de SiO_2 . La materia prima de SiO_2 , cuarzo, se añadió frecuentemente a la capa 31 para mantener la composición electrolítica y proporcionar una fuente de materia prima al proceso. Se aplicó una tensión de 4,5 V entre el ánodo de grafito 32 y el cátodo 33, para proporcionar una densidad de corriente de cátodo de aproximadamente 1 A/cm². La temperatura de la célula se mantuvo constante a 1650 °C. La célula comenzó con un cátodo líquido 34 de cobre. El primer metal es el silicio y el segundo metal es el cobre en esta célula.
- 15
- A medida que la corriente fluye a través de la célula, los iones de óxido de silicio son transportados al cátodo donde se reducen a silicio. Después de 12 horas de electrólisis, el cátodo de cobre contenía aproximadamente 20% en peso de Si, dando una eficiencia de corriente de aproximadamente 40%. Así, la aleación se produjo de SiCu .
- 20 Como puede verse, esta célula comenzó con un segundo metal puro en la capa de aleación y a través del funcionamiento de la célula la aleación se forma en la capa de aleación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir y refinar un metal con un método electrolítico, caracterizado por que:
- 5 se proporciona a una primera célula electrolítica una capa superior de electrolito fundido que comprende un primer electrolito basado en óxido que contiene óxido de silicio, en donde el primer electrolito se encuentra fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, un ánodo posicionado en la capa electrolítica fundida superior y una capa de aleación fundida inferior que comprende una aleación de silicio y al menos un metal más noble que el silicio, constituyendo dicha aleación un cátodo en la primera célula electrolítica, teniendo dicho primer electrolito una densidad menor que la densidad de la aleación;
- 10 se añade una materia prima a dicha capa de electrolito fundido superior, comprendiendo la materia prima un óxido metálico de silicio;
- se hace pasar una corriente continua a través del ánodo al cátodo para reducir el óxido metálico para producir una aleación con una concentración más alta de silicio;
- 15 se transfiere la aleación de la capa de aleación fundida inferior de la primera célula electrolítica a una segunda célula electrolítica de manera que proporcione una capa de aleación fundida inferior que comprende la aleación a una segunda célula electrolítica, constituyendo dicha aleación un ánodo en la segunda célula electrolítica;
- 20 se proporciona a la segunda célula electrolítica una capa superior de metal fundido de silicio, constituyendo dicha capa superior de metal fundido un cátodo y una capa intermedia de electrolito fundido que comprende un segundo electrolito basado en óxido que contiene un óxido de silicio, donde el segundo electrolito está en un fundido y tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura de funcionamiento del proceso, teniendo dicho segundo electrolito una densidad entre la densidad de la capa superior de silicio fundido y la capa inferior de aleación fundida; y
- 25 se hace pasar una corriente eléctrica continua a través del ánodo al cátodo de la segunda célula electrolítica, por lo que el silicio se mueve de la aleación del ánodo a la capa superior de silicio fundido.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la primera célula y la segunda célula son vasijas separadas que están en comunicación de fluidos por una tubería.
3. El método según la reivindicación 1, en donde la primera célula y la segunda célula están en la misma vasija y están separadas por una pared y están en comunicación de fluidos a través de un espacio bajo la pared.
4. El método según la reivindicación 1, en donde el primer y segundo electrolitos son iguales.
5. El método según la reivindicación 1, en donde el metal más noble que el metal a refinar es cobre, hierro o plata.
6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de aleación fundida inferior comprende una aleación de silicio y al menos un metal más noble que el silicio, tiene un punto de fusión por debajo del punto de fusión del silicio.
7. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el electrolito basado en óxido contiene hasta 20% en peso de un haluro.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el electrolito basado en óxido contiene hasta 7% en peso de un haluro.
9. Método según la reivindicación 4 para refinar silicio, caracterizado porque el electrolito a base de óxido es CaO-SiO₂.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque el electrolito basado en óxido contiene 40-75% en peso de SiO₂.
11. Método según la reivindicación 1, Caracterizado porque el electrolito basado en óxido se selecciona entre CaO-Al₂O₃-SiO₂ que contiene hasta el 50 % en peso de Al₂O₃, BaO-SiO₂, BaO-TiO₂-SiO₂, CaO-TiO₂-SiO₂, MgO-TiO₂-SiO₂, Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂, Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂ y CaO-MgO-SiO₂ que contiene hasta 40% en peso de MgO.
12. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación del ánodo es una aleación Cu-Si.
13. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación del ánodo es una aleación de ferrosilicio.
14. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación del ánodo es una aleación Cu-Fe-Si.

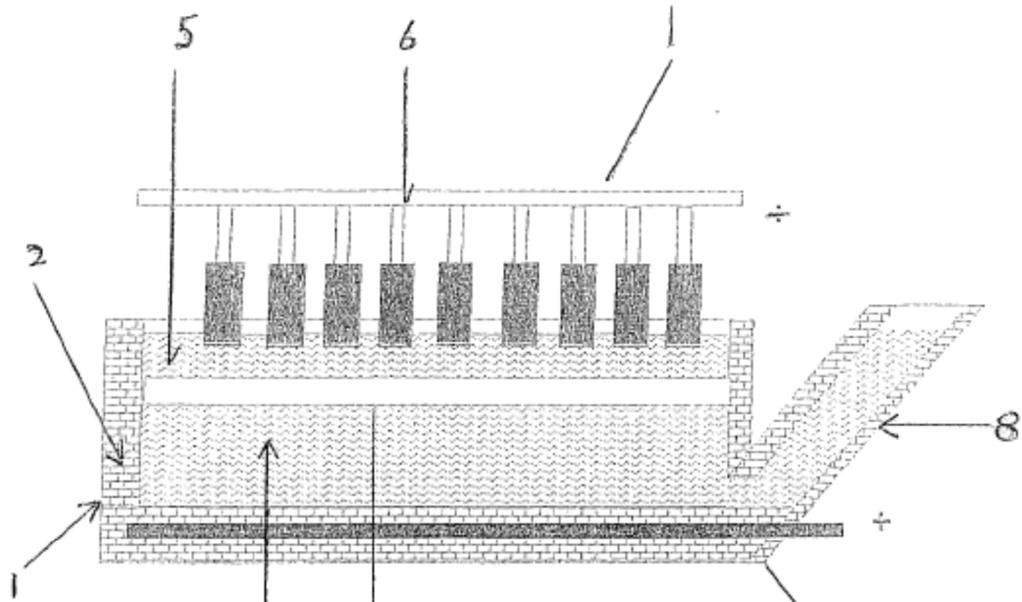


Figura 1

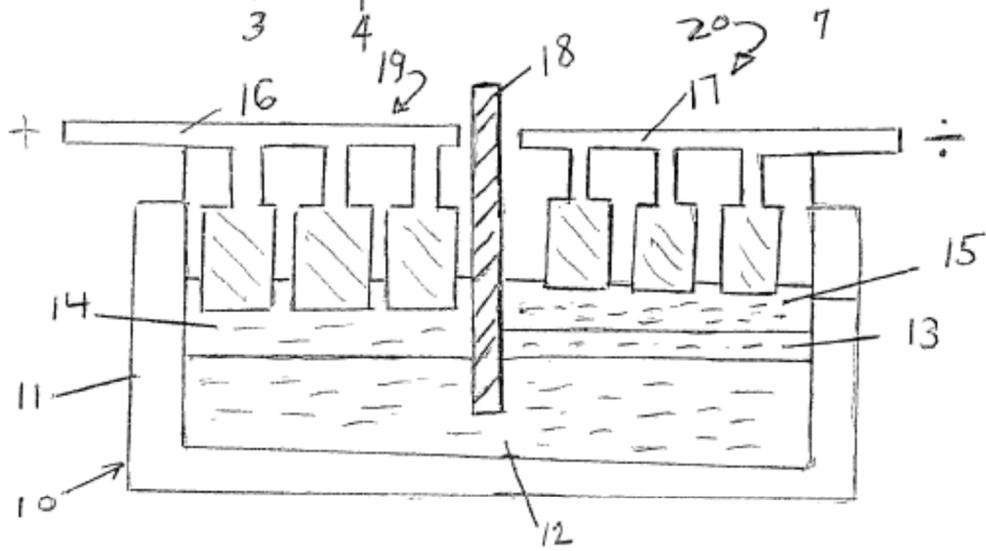


Figura 2

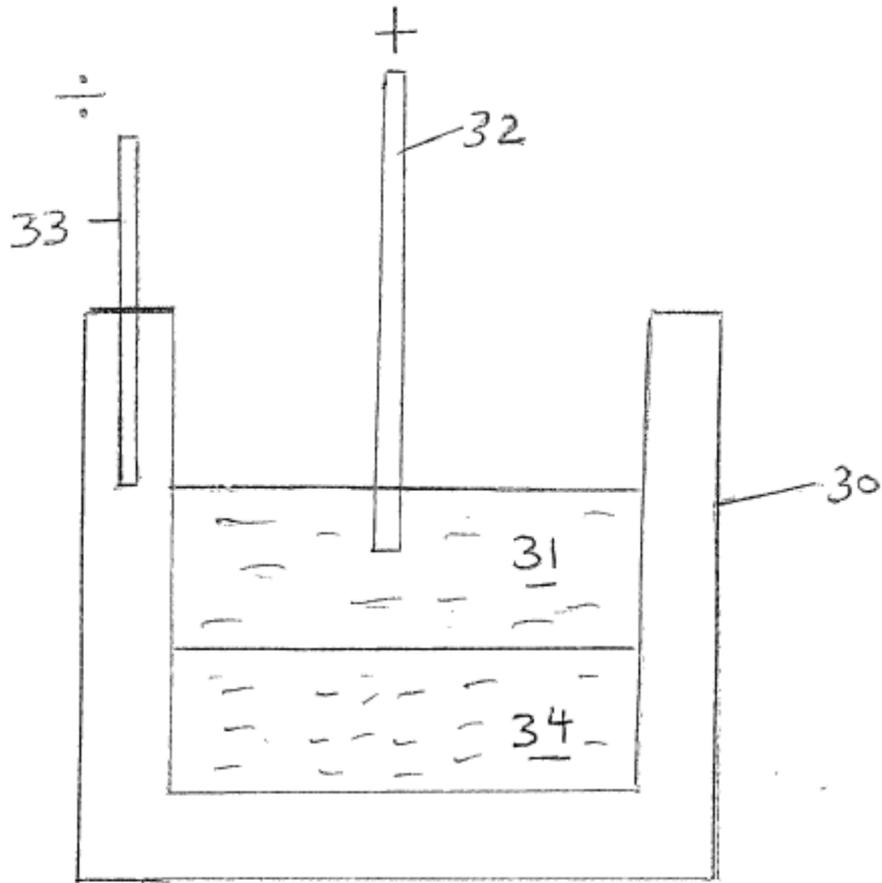


Figura 3