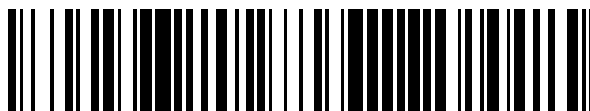


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 377**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2003 PCT/NO2003/00091**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2003 WO03097528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2003 E 03730916 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1517857**

54 Título: **Método de tratamiento de silicio fundido**

30 Prioridad:

**22.05.2002 NO 20022409**

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

**26.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ENEBAKK, ERIK;  
TRANELL, GABRIELLA, MARIA y  
TRONSTAD, RAGNAR**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 639 377 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 de tratamiento de silicio fundido

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al uso de una escoria basada en silicato de calcio que tiene un muy bajo contenido en fósforo para la retirada de boro y fósforo de silicio fundido.

**Antecedentes de la técnica**

10 En el método de refinado de silicio de grado metalúrgico para producir silicio puro para la producción de celdas solares (silicio de grado solar) se sabe retirar boro por tratamiento del silicio fundido con una escoria basada en silicato de calcio. Tal método se describe en la patente de EE.UU. No. 5.788.945. Para retirar boro de silicio hasta un bajo nivel aceptable es necesario usar una escoria que tiene un bajo contenido de boro.

Para el silicio de grado solar también hay requerimientos estrictos para el contenido de fósforo. De este modo el contenido de fósforo de silicio de grado solar debe ser menor de 3 ppm en peso.

15 El tratamiento con escoria de silicio para retirar boro también influye en el contenido de fósforo del silicio. De este modo el coeficiente de distribución entre fósforo en la escoria y fósforo en el silicio es muy bajo y está en el intervalo entre 0,1 y 0,3. Si la escoria basada en silicato de calcio usada para retirar boro de silicio contiene demasiado fósforo, el contenido de fósforo del silicio se puede incrementar por lo tanto durante el tratamiento con escoria. De este modo es importante usar una escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo para la retirada de boro del silicio.

20 Cuando se prepara escoria basada en silicato de calcio que contiene fósforo de CaO y SiO<sub>2</sub> es difícil encontrar una fuente de CaO que tenga un contenido de fósforo suficientemente bajo. Para no incrementar el contenido de fósforo del silicio durante el tratamiento con escoria, escoria basada en silicato de calcio, el contenido de fósforo de la escoria basada en silicato de calcio debe ser tan bajo como sea posible y preferentemente bastante por debajo de 3 ppm en peso.

**Descripción de la invención**

25 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una escoria basada en silicato de calcio que tiene un muy bajo contenido de fósforo para uso en el tratamiento de silicio fundido para retirar boro y fósforo.

De este modo, según la presente invención se proporciona un método para el tratamiento de silicio fundido como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

30 La escoria basada en silicato de calcio para el tratamiento de silicio fundido tiene un contenido en fósforo de menos de 3 ppm en peso.

La escoria basada en silicato de calcio contiene CaF<sub>2</sub> y/o MgO en una cantidad de hasta 30% en peso para disminuir la viscosidad de la escoria e incrementar la retirada de fósforo y boro del silicio.

35 La escoria basada en silicato de calcio puede contener uno o más de BaF<sub>2</sub>, BaO, LiF y Li<sub>2</sub>O en una cantidad de hasta 10% en peso para ajustar la densidad de la escoria para facilitar la retirada de la escoria del silicio después del tratamiento con escoria.

La escoria basada en silicato de calcio contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para poder ajustar el contenido de aluminio del silicio a tratar con la escoria.

40 El método para producir la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo está caracterizado por el hecho de que la escoria fundida basada en silicato de calcio se trata con una aleación de ferrosilicio fundida en un recipiente por lo que el fósforo en la escoria basada en silicato de calcio se transfiere a la aleación de ferrosilicio, y se separa la escoria fundida basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo de la aleación de ferrosilicio fundido.

45 Según una realización preferida, se proporciona una capa fundida de una aleación de ferrosilicio en el recipiente, después de lo cual se suministra una fuente de SiO<sub>2</sub>, una fuente de CaO a la parte superior de la capa de aleación de ferrosilicio para proporcionar una capa de escoria fundida basada en silicato de calcio, por lo que el fósforo en la escoria basada en silicato de calcio se transfiere a la aleación de ferrosilicio, y se retira la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo del recipiente.

50 Preferentemente, la aleación de ferrosilicio comprende hasta 30% en peso de silicio, siendo el resto hierro excepto las cantidades normales de impurezas. Más preferentemente, la aleación de ferrosilicio comprende 10-20% en peso de silicio. La cantidad de silicio en la aleación de ferrosilicio debe equilibrar la cantidad de SiO<sub>2</sub> en la escoria líquida basada en silicato de calcio para evitar que el silicio en la escoria entre en la aleación de ferrosilicio y, de este modo,

cambie la composición de la escoria.

5 Según otra realización, la aleación de ferrosilicio fundida se puede producir in situ añadiendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y Si junto con los compuestos de formación de escoria  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ . Al calentar, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reducirá a Fe por parte del Si añadido y formará la aleación de ferrosilicio. En esta realización, la cantidad de  $\text{SiO}_2$  suministrada puede tener que ser ajustada para compensar la cantidad de  $\text{SiO}_2$  producida cuando el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es reducido por el Si, para obtener una composición final apropiada de la escoria basada en silicato de calcio.

10 Para incrementar la velocidad de reacción entre la escoria fundida basada en silicato de calcio y la aleación de ferrosilicio fundida, se suministra un gas reductor y/o un gas inerte o una mezcla de tales gases al recipiente para agitar las capas de ferrosilicio fundido y escoria líquida basada en silicato de calcio. Típicamente, se suministra monóxido de carbono e hidrógeno como gases reductores y se suministra argón y nitrógeno como gases inertes.

Por el método de formación de la escoria de silicato de calcio usado en la presente invención se ha encontrado sorprendentemente que prácticamente el 100% del fósforo en la escoria basada en silicato de calcio se transfiere a la aleación de ferrosilicio. Adicionalmente, sólo se transfiere una pequeña cantidad de hierro de la aleación de ferrosilicio a la escoria basada en silicato de calcio.

15 De este modo es posible producir una escoria basada en silicato de calcio que tiene un contenido de fósforo por debajo de 1 ppm en peso a partir de una escoria de silicato de calcio que inicialmente es de por lo menos 30 ppm en peso de fósforo

De este modo se pueden usar fuentes baratas de cal y cuarzo para proporcionar una escoria basada en silicato de calcio de alta calidad que es excelente para la retirada de boro y fósforo de silicio fundido.

20 En una realización, la escoria basada en silicato de calcio tratada para la retirada de fósforo es escoria que se ha usado para el tratamiento con escoria de silicio fundido y de este modo tiene un contenido incrementado de fósforo. De este modo se puede regenerar y reciclar la escoria basada en silicato de calcio del tratamiento del silicio fundido, reduciendo de este modo fuertemente los costes del tratamiento con escoria del silicio fundido y evitando el desecho de grandes volúmenes de escoria basada en silicato de calcio usada.

25 El método de preparación de la escoria de silicato de calcio se puede llevar a cabo en hornos de alta temperatura convencionales tales como hornos de inducción y hornos de arco.

30 En una realización preferida se usa un horno de arco que tiene electrodos verticales y está equipado con un orificio de sangrado inferior cerca de su fondo y un orificio de sangrado superior a un nivel más alto. El procedimiento se inicia estableciendo una capa de aleación de ferrosilicio fundida en el fondo del horno, en el que la parte superior de la capa de ferrosilicio está muy por debajo del orificio de sangrado superior. A continuación, se añaden compuestos de formación de escoria o escoria usada para la regeneración hasta que se forma una capa de escoria fundida que se extiende una distancia por encima del orificio de sangrado superior. Cuando se acaba el suministro de compuestos de formación de escoria, se deja que la capa fundida de escoria permanezca en el horno durante un periodo predeterminado para asegurar la retirada de fósforo desde la escoria y dentro de la aleación de ferrosilicio. A continuación, se abre el orificio superior de sangrado y se sangra del horno la escoria por encima del orificio de sangrado. Después del sangrado, se cierra el orificio superior de sangrado y se suministran al horno compuestos de formación de escoria adicionales. Cuando el contenido de fósforo en la aleación de ferrosilicio se ha incrementado hasta un valor preestablecido, la aleación de ferrosilicio se sangra desde el orificio de sangrado inferior y se repite el procedimiento descrito anteriormente. De este modo se obtiene una producción semicontinua y de bajo coste de escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo.

### Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1 – preparación de la escoria de silicato de calcio para uso en la invención

45 Se proporcionó una capa de aleación de ferrosilicio fundida que consistía en 85% en peso de Fe y 15% en peso de Si en el fondo de un horno de inducción. Se añadieron al horno de inducción 120 gramos de cuarzo que tiene un contenido de fósforo de 4 ppm en peso y 130 gramos de cal que tiene un contenido de fósforo de 35 ppm y se fundieron en la parte superior de la capa de ferrosilicio fundido. El contenido inicial de fósforo de la escoria líquida se calculó que era 20 ppm en peso basado en el contenido de fósforo de cuarzo y cal.

50 Se realizaron tres ensayos usando diferentes composiciones de gas para agitar la masa fundida. El gas de agitación se suministró a través de un tubo de grafito. Después del tratamiento, la escoria se sangró del horno de inducción y se analizó con respecto al fósforo, boro,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo No.	Gas de agitación	Análisis químico				
		P* (ppm en peso)	B (ppm en peso)	CaO (% en peso)	SiO <sub>2</sub> (% en peso)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)
A	Ar – 5% de H <sub>2</sub>	<2,5	8,1	53,44	46,48	0,12
B	Ar – 25% de CO	<2,5	8,4	53,36	46,55	<0,12
C	Ar	<2,5	8,1	53,01	47,60	0,12

\* límite de detección para el P en la escoria: 2,5 ppm en peso (ICP)

5 Los resultados en la Tabla 1 muestran que el contenido de fósforo en las escorias producidas estaba por debajo del límite de detección de 2,5 ppm para las tres escorias. Basado en cálculos de balances de masa del uso de las escorias producidas en el tratamiento con escoria de silicio fundido, se encontró que el contenido de fósforo de las tres escorias producidas de hecho era de alrededor de 0,1 ppm en peso. Además, la Tabla 1 muestra que el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las tres escorias era muy bajo, lo que indicaba que sólo una pequeña cantidad de hierro se transfirió de la aleación de ferrosilicio a la fase de escoria.

10 Ejemplo 2 – que muestra la presente invención

15 Las tres escorias A, B y C producidas en el Ejemplo 1 se usaron para retirar boro y fósforo de silicio fundido. Se trató silicio de grado metalúrgico fundido que contiene 47 ppm en peso de boro, 9 ppm en peso de fósforo y 0,25% en peso de hierro con las escorias A, B y C producidas en el Ejemplo 1. La relación de peso de escoria a silicio era de 2,6 para todos los experimentos. Se analizó el contenido de fósforo, boro y hierro en las escorias usadas y en el silicio tratado.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Escoria	ppm en peso de P		ppm en peso de B		% en peso de Fe
	En la escoria	En el Si	En la escoria	En el Si	En el Si
A	2,5*	3	25,5	8,6	0,4
B	2,5*	4	25,1	8,5	0,4
C	2,5*	4	25,7	8,5	0,4

\* límite de detección para el P en la escoria: 2,5 ppm en peso (ICP)

De los resultados en la Tabla 2 se puede ver que se obtuvo una muy buena retirada de boro para las tres escorias y que el contenido de fósforo en el silicio tratado se redujo de 9 a alrededor de 4 ppm en peso.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar silicio fundido para retirar boro y fósforo usando una escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, caracterizado por el hecho de que la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo se forma tratando escoria fundida basada en silicato de calcio con una aleación de ferrosilicio fundida en un recipiente, por lo que el fósforo en la escoria basada en silicato de calcio se transfiere a la aleación de ferrosilicio, y la escoria basada en silicato de calcio que contiene menos de 3 ppm en peso de fósforo se retira del recipiente y se usa para tratar el silicio fundido.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo se proporciona una capa fundida de la aleación de ferrosilicio en el recipiente, después de lo cual se suministra una fuente de SiO<sub>2</sub> y una fuente de CaO a la parte superior de la capa de aleación de ferrosilicio para proporcionar una capa de escoria fundida basada en silicato de calcio, por lo que el fósforo en la escoria basada en silicato de calcio se transfiere a la aleación de ferrosilicio, y retirar la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo del recipiente.
3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, la aleación de ferrosilicio fundida se produce in situ en el recipiente añadiendo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si junto con la escoria basada en silicato de calcio.
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, la aleación de ferrosilicio contiene hasta 30% en peso de silicio, siendo el resto hierro, excepto las impurezas normales.
5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, la aleación de ferrosilicio contiene de 10 a 20% en peso de silicio.
6. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, la escoria basada en silicato de calcio suministrada al recipiente es la escoria basada en silicato de calcio que se ha usado para el tratamiento con escoria de silicio fundido.
7. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, se suministra un gas de reducción y/o un gas inerte al recipiente para agitar las capas de ferrosilicio fundido y escoria líquida basada en silicato de calcio.
8. Un método según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, se suministra monóxido de carbono e hidrógeno como gases de reducción.
9. Un método según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que en el método de formación de la escoria basada en silicato de calcio de bajo contenido en fósforo, se suministra argón y nitrógeno como gases inertes.