

国家自然科学基金资助项目

电热法制取铝硅合金

PREPARATION OF Al-Si ALLOY
BY ELECTROTHERMAL PROCESS

姚广春 等著

东北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

电热法制取铝硅合金/姚广春等著. —沈阳:东北大学出版社,
1998.4

ISBN 7-81054-309-1

I. 电… II. 姚… III. 硅—铝基合金—电热法—制备
IV. TF821.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 08842 号

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

东北大学印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本:850×1168 1/32 字数:263 千字 印张:10.125

印数:1—2000 册

1998 年 4 月第 1 版

1998 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑:刘淑芳 冯淑琴

责任校对:米 戎

封面设计:唐敏智

责任出版:华 宁

定价:20.00 元

序

冰晶石-氧化铝融盐电解法已在铝工业上应用了一百多年,其主要缺点是电解反应只是在电极的表面上进行,因此生产能力小,而要达到一定的规模产能,需要很大的投资额。历年已有多种炼铝新方法问世,未曾奏效。电热还原法,以低品位的铝矿资源(包括粘土)为原料,以烟煤和石油焦等为还原剂,在电弧炉的高温反应区域内,实现生产铝硅母合金的三维还原反应,达到产能大而成本低的目的。预期电热还原法是一条炼铝的新途径。

近些年姚广春和孙挺等在实验室和工厂对电热法制取铝硅合金进行了很多试验,利用直流电弧炉研究了电热法制取铝硅合金生产工艺、电炉结构、电参数、炉底上涨机理及对策等。他们总结了自己的试验研究成果,并收集了国内外的有关电热法制取铝硅合金的资料,撰写此书。此书的出版,能够促进与推动我国炼铝事业的发展,谨此祝愿。

邱竹贤

1998年4月

前 言

电热法制取铝硅合金与冰晶石—氧化铝熔盐电解法炼铝相比,具有流程短、设备投资少、产能高、能量利用率大、可以使用低铝硅比的矿物等一些优点,发展前途很大。

自从第二次世界大战以来,人们对电热法制取铝硅合金的研究一直在进行。近30年来前苏联进行了大量的研究,他们已利用16500kVA大型交流电弧炉生产含铝55%~60%的铝硅合金。国内从60年代起也进行了很多的研究工作,积累了许多宝贵的经验。近几年,电热法制取铝硅合金受到很高的重视,一些单位已进行工业化试验和生产,冶炼设备也由交流矿热电弧炉发展到直流矿热电弧炉。

我们收集了国内外的研究和生产资料,并结合近些年来自己的试验研究结果和体会撰写此书。

参加本书撰写的人员有:姚广春(1,6,7,8章)、于先进(2章)、孙挺(3,5章)、张晓明(4章)、国树林。全部书稿由姚广春统纂。本书由姚广春任主编,孙挺任副主编。

本书中有关理论的研究得到了国家自然科学基金的资助。

中国工程院院士邱竹贤教授在百忙中审阅了书稿,并为本书作序,在此表示感谢。

限于作者水平有限,书中的缺点和错误在所难免,敬请读者给予批评指正。

作者

1998年2月

目 录

序 前 言

1 绪 论	(1)
1.1 电热法制取铝硅合金发展概况	(1)
1.2 电热法制取铝硅合金的特点	(3)
1.2.1 原料	(4)
1.2.2 电能消耗	(5)
1.2.3 设备生产能力	(5)
1.2.4 工艺流程	(6)
2 电热法制取铝硅合金的物理化学基础	(7)
2.1 氧化铝直接还原的热力学分析	(7)
2.1.1 氧化铝的直接热还原	(7)
2.1.2 电弧炉炼铝的热力学分析	(8)
2.2 氧化硅碳热还原的热力学分析	(16)
2.3 氧化铝和氧化硅共同碳热还原的热力学	(20)
2.4 氧化铝和氧化硅共同碳热还原的条件	(24)
2.4.1 炉料及其物化性质	(24)
2.4.2 还原反应温度	(25)
2.4.3 物料的加热升温速度	(27)
3 电热法制取铝硅合金的原料及制团工艺	(28)
3.1 含铝和硅矿物	(28)

3.1.1	铝土矿	(29)
3.1.2	高岭石	(32)
3.1.3	粘土	(34)
3.1.4	蓝晶石类矿物	(36)
3.1.5	煤矸石	(38)
3.2	碳质还原剂	(39)
3.2.1	煤	(43)
3.2.2	石油焦	(46)
3.2.3	木炭	(48)
3.2.4	几种碳质还原剂的比较	(49)
3.3	制团粘结剂	(51)
3.4	制团工艺	(53)
3.4.1	碳质还原剂的选择与配比	(54)
3.4.2	粘结剂含量	(58)
3.4.3	制团压力	(58)
3.4.4	团块干燥	(61)
3.5	制团工序所用设备	(63)
3.5.1	炉料混捏设备	(65)
3.5.2	制团设备	(67)
3.6	配料计算	(69)
3.6.1	原料成分	(69)
3.6.2	假设条件与有关反应方程式	(70)
3.6.3	计算步骤	(70)
3.7	电 极	(73)
3.7.1	石墨电极	(74)
3.7.2	炭素电极	(77)
3.7.3	自焙电极	(78)

4	电热法制取铝硅合金用矿热炉	(82)
4.1	冶炼铝硅合金时炉膛内各区带分布	(82)
4.1.1	炉料预热带 A	(82)
4.1.2	“死角”带 B	(83)
4.1.3	副反应带 C	(83)
4.1.4	有效反应带 D	(84)
4.1.5	炉底带 E	(85)
4.2	电参数及对各区带分布的影响	(86)
4.2.1	电炉功率	(86)
4.2.2	工作电压	(89)
4.2.3	电流密度	(91)
4.2.4	电炉感应电阻	(91)
4.2.5	功率密度	(93)
4.2.6	电流电压比	(94)
4.3	单相及三相交流炉	(94)
4.3.1	冶炼铝硅合金适用的交流电炉	(94)
4.3.2	三相交流电炉的供电系统	(96)
4.3.3	电炉的电气特性曲线	(104)
4.3.4	电炉结构	(111)
4.3.5	16500kVA 三相交流电弧炉结构	(120)
4.4	直流矿热炉	(123)
4.4.1	直流矿热炉的特点	(123)
4.4.2	直流矿热炉的供电系统	(126)
4.4.3	直流矿热炉的结构	(161)
5	铝硅合金的冶炼工艺	(167)
5.1	金属硅的冶炼	(167)
5.1.1	金属硅的冶炼工艺	(167)

5.1.2	冶炼金属硅的原料	(168)
5.1.3	工业硅炉的启动	(174)
5.1.4	冶炼操作	(176)
5.1.5	金属硅的技术标准	(179)
5.2	铝硅合金的冶炼	(183)
5.2.1	铝硅合金冶炼的初期操作	(183)
5.2.2	正常冶炼铝硅合金的操作	(185)
5.2.3	接放电极	(187)
5.2.4	出 炉	(188)
5.3	冶炼铝硅合金的配电制度	(190)
5.4	冶炼铝硅合金的一般故障	(193)
5.5	炉底上涨机理及对策	(197)
5.5.1	炉底上涨的几种类型	(197)
5.5.2	炉底上涨机理	(197)
5.5.3	炉底上涨的对策	(200)
6	铝硅合金的精炼	(206)
6.1	粗铝硅合金性质	(206)
6.2	粗铝硅合金的精炼	(211)
6.2.1	粗铝硅合金的炉外精炼	(212)
6.2.2	粗铝硅合金的电炉精炼	(214)
6.2.3	粗铝硅合金的过滤除渣	(215)
6.3	共晶铝硅合金的制取	(216)
6.3.1	加纯铝稀释法	(216)
6.3.2	析出共晶铝硅合金法	(217)
6.4	铝硅合金的过滤除铁	(220)
6.5	铝硅合金的电磁过滤	(223)
6.5.1	电磁过滤原理	(224)
6.5.2	电磁过滤方法	(227)

6.6	精炼副产物的利用	(229)
7	铝硅合金的应用	(231)
7.1	做炼钢脱氧剂	(231)
7.1.1	铝硅(铝硅铁)合金脱氧特点	(231)
7.1.2	国外使用铝硅(铝硅铁)脱氧情况	(232)
7.1.3	国内试验研究情况	(233)
7.1.4	铝硅铁合金脱氧剂标准	(237)
7.2	做热法炼镁还原剂	(239)
7.2.1	铝、硅还原金属镁的热力学分析	(239)
7.2.2	铝硅、硅铁还原金属镁的动力学分析	(241)
7.2.3	硅铁和铝硅合金的理论用量分析	(243)
7.2.4	铝硅合金还原镁的试验结果	(244)
7.3	配制铸造铝硅合金	(248)
7.3.1	铸造铝硅合金的性能	(248)
7.3.2	铸造铝硅合金的质量标准	(251)
7.3.3	配制铸造铝硅合金工艺	(254)
7.3.4	铸造铝硅合金的用途	(260)
7.4	配制压铸铝硅合金	(266)
7.4.1	压铸铝硅合金的特点	(266)
7.4.2	压铸铝硅合金的质量标准	(268)
7.4.3	压铸铝硅合金的用途	(270)
7.5	配制高硅铝硅合金	(272)
7.5.1	高硅铝硅合金的用途	(272)
7.5.2	高硅铝硅合金的组织与特性	(273)
7.5.3	配制高硅铝硅合金工艺	(275)
7.6	提取纯铝	(276)
7.6.1	选择溶解法提铝	(277)

7.6.2	低价化合物蒸馏法提铝	(277)
7.6.3	电解法提铝	(280)
8	烟气净化与综合利用	(285)
8.1	电热法制取铝硅合金产生的污染物	(285)
8.2	污染物的来源	(287)
8.3	大气质量与排放标准	(291)
8.4	烟气中粉尘的净化	(297)
8.4.1	烟气净化的意义	(297)
8.4.2	除尘方法	(297)
8.5	烟气净化设备的选择	(305)
8.5.1	1800kW 直流电弧炉烟气净化设备的选择	(305)
8.5.2	16500kVA 大型交流炉烟气净化设备的选择	(306)
主要参考文献		(309)

1 绪 论

1.1 电热法制取铝硅合金发展概况

金属铝的工业生产一百多年来，一直是采用冰晶石—氧化铝熔盐电解法，这说明这种方法本身具有很强的优越性。但是，它也存在一些缺点，如能量利用率低，电能效率只有 40%~50%；需要纯而贵的原材料；设备投资大，产能低等。这些缺点使金属铝生产的发展受到限制。因此人们一直在进行炼铝新方法的研究。在诸多的新方法中，最引人注目的是电热法制取铝硅合金，它的发展前途很大。

电热法制取铝硅合金起源于上世纪末期，1885~1892 年间英国、美国先后研究出用电热法制取含铝 15% 左右的铝硅合金。第一次世界大战以后，德国开始以铝土矿、石英为原料，煤为还原剂生产铝硅铁合金，并把这种合金用做炼钢脱氧剂。1929~1931 年间，法国和瑞士相继公布了电热法制取铝硅合金的专利。1928~1929 年前苏联开始研究以高岭土为原料，电热法制取铝硅合金，1939 年在 10000kVA 大型交流电弧炉上生产出含铝 50%~70% 的铝硅合金，使电热法制取铝硅合金向前推进了一大步。此后有的工厂用单相交流电弧炉生产铝硅合金。在此期间，德国的联合铝厂分别用 2000kVA 和 5400kVA 单相交流电弧炉生产含铝 60% 左右的铝硅合金，并用铝稀释，配制成广泛应用的铸造铝硅合金。1951 年美国田纳西工厂试验生产含铝 40% 的铝硅合金，美国的一篇专利介绍了用 6300kVA 单相电弧炉冶炼铝硅合金的情况，认为电压与电流比 (V^3/A) 等于 3~4 时，能保证电炉连续运行。加拿大阿尔肯公司在 1961 年进行生产铝硅铁

合金试验，规模达到年产 7000t。1965 年起研究生产含铝 60% 的铝硅合金。1970 年日本的一项专利提出了在 1500kVA 单相交流电炉中制取铝硅合金的方法。这种方法是以硅石、氧化铝为原料，以烟煤、木炭和石油焦为还原剂。先将氧化铝粉和石油焦粉混合均匀后制团，再与木炭块、烟煤块、硅石混匀后投入电炉内进行冶炼。他们生产出含铝 70% 的硅铝合金，铝的回收率为 85%，每吨合金电耗为 14000kWh。自 1977 年以来，美国能源部和美国铝业公司合资，对电热法生产铝硅合金进行可行性研究，研究出简单高炉法、鼓风电热法等几种方法。

近 30 年来，前苏联在电热法制取铝硅合金方面进行了大量的研究。他们在炉料制团、电炉的结构、电气参数和操作工艺等方面进行了深入的研究，掌握了一套生产技术。在电弧炉规格方面，他们先后在 7000kVA、8000kVA、9000kVA、10000kVA、16500kVA 和 22500kVA 大型三相交流矿热炉上进行过工业试验和生产。他们认为 16500kVA 和 22500kVA 电弧炉比较理想，炉底热场稳定，能够抑制炉底上涨，生产状态很好。位于乌克兰的第聂伯铝厂从 1964 年 10 月启动矿热炉生产铝硅合金，目前该厂有两座 16500kVA 三相交流矿热电弧炉，年产粗铝硅合金 8 万 t。他们使用的原料主要是高岭土和氧化铝，生产的粗铝硅合金中含铝量为 55%~60%。粗铝硅合金用纯铝稀释后，制得铸造铝硅合金，在各工业部门中应用。

我国从 60 年代初起也进行了电热法制取铝硅合金的试验研究。1963~1965 年，抚顺铝厂以铝矿粉、粘土为原料，烟煤为还原剂，制成团后，先后在 250kVA、900kVA、1500kVA 和 6000kVA 三相交流电弧炉上进行冶炼试验，冶炼出含铝 30% 和 50% 的铝硅合金。

1967~1970 年本溪合金厂在 2400kVA 三相交流电炉上进行冶炼铝硅合金试验，先后制得含铝 30% 和 50% 的铝硅合金。在制取含铝 30% 的合金时，电炉运行正常，可连续生产多天。在

制取含铝 50 % 的合金时，常出现塌料、炉底上涨等现象。在此期间，唐山钢厂先后在 400kVA 和 1800kVA 三相交流电炉上进行制取铝硅铁合金试验。他们制得含 Al 28 % ~ 32 %，Si 40 % ~ 49 %，Fe 14 % ~ 21 % 的合金。在冶炼这种合金时，电炉运行正常，生产可以连续进行。当按生产含铝 50 % 的合金配料时，则常发生炉底上涨现象。

1992 年抚顺铝厂报导了用 6000kVA 三相交流电弧炉冶炼铝硅合金的试验情况。冶炼含铝 30 % 的合金时，生产状态正常；当冶炼含铝 50 % 的合金时，常发生电极根部刺火、塌料和炉底上涨现象。

通过这些试验研究，积累了很多宝贵的经验和资料，为进一步在国内开展研究工作和进行电热法制取铝硅合金的生产打下了良好的基础。

近几年，河南、辽宁、湖北、广东和吉林等地先后用不同类型的矿热电弧炉进行了冶炼铝硅铁和硅铝合金的试验和生产，取得了良好的效果。有些工厂采用 1800kVA 三相交流电弧炉生产含铝 30 % 左右的铝硅铁合金，供炼钢做脱氧剂，电炉运行正常。近两年，应用直流矿热电弧炉以后，使电热法生产铝硅合金取得了很大进步。在原料不制团的情况下，可以生产含铝 30 % ~ 40 % 的铝硅铁合金，电炉的运行状态也更好一些。将原料制成球团以后，可以生产含铝 50 % ~ 60 % 的粗铝硅合金，并能抑制炉底上涨，电炉运行正常，效果很好。电热法生产的粗铝硅合金，再用铝稀释成铸造铝硅合金，供各个工业部门应用。

1.2 电热法制取铝硅合金的特点

电热法制取铝硅合金与电解法炼铝相比，在使用原料、电能消耗、设备投资、工艺流程等方面具有明显的优势。

1.2.1 原 料

铝在地壳中的平均含量为 8.7%，折合成氧化铝的含量为 16.4%，仅次于氧和硅，在全部元素中居第三位，在金属中居第一位。一些金属在地壳中的含量列在表 1-1 中。

表 1-1 一些金属在地壳中的含量 (%) (质量分数)

金属名称	铝	铁	钙	钠	镁	铬	钒	锂
含量	8.70	4.20	3.25	2.40	2.35	0.03	0.02	0.012
金属名称	镍	锌	铜	铅	铍	钴	锡	稀土
含量	0.006	0.005	0.003	0.0016	0.001	0.0009	0.0006	0.0153

地壳中的含铝矿物约有 250 余种，主要矿物按类划分列在表 1-2 中。

表 1-2 主要含铝矿物及所占比例 (%)

	矿物种数	所占比例
氧化物	15 种	6
硅酸盐	100 种	40
硫酸盐	35 种	14
卤化物	15 种	6
碳酸盐	5 种	2

熔盐电解法炼铝使用的主要原料是氧化铝，工艺要求氧化铝的纯度达到 99% 以上。生产这样高纯度的氧化铝，并且经济上要便宜，必须使用铝硅比很高的氧化物类矿物——铝土矿。铝土矿包括三水铝石型、一水硬铝石型和一水软铝石型矿物。这些矿物在地壳中所占比例较小，并且越来越少。

在地壳中占比例较大的硅酸盐类含铝矿物，如高岭土、粘土、蓝晶石、红柱石、硅线石等，在电解法炼铝上不能使用，不能用它们生产纯度较高的氧化铝。

电热法制取铝硅合金，使氧化铝和氧化硅同时还原，直接使用这些铝硅比低的、广泛分布于各产区的、蕴藏量极大的硅酸盐类天然原料。

1.2.2 电能消耗

电解法炼铝是在电解槽中进行的，电解槽的电压很低，只有5V以下，而电流强度很大，达到几万至二十几万安培。大电流引起在母线装置上、许多接触点上、电极上产生很多额外的电能损失。此外，由于铝电解槽中发生的是平面反应，引起的散热损失也较多。铝电解槽单位容积的功率较低，只有 $35\sim 40\text{kW}/\text{m}^3$ ，每平方米日产铝量不过40kg。这些都导致电解法炼铝的能量利用率低，只有40%~48%。

电热法治炼铝硅合金是在矿热电弧炉中进行的立体反应，单位容积的功率可达到 $350\text{kW}/\text{m}^3$ ，比铝电解槽大十倍，散热损失小，其他方面损失的电能也少，能量利用率可达到80%以上。

1.2.3 设备生产能力

铝电解时还原反应只是在电极表面上进行，而电热法治炼铝硅合金时还原反应是在整个炉料中进行的。铝电解槽中每平方米底面积上日产铝为25~40kg，而电弧炉中每平方米日产铝硅合金1000kg左右，是铝电解槽单位面积有效产量的25~40倍。

一台1800kW直流电弧炉的产量与8台6万安培铝电解槽的产量相当。一台6300kW直流电弧炉相当于28台6万安培铝电解槽的产量。一台16500kVA交流电弧炉相当于72台6万安培铝电解槽的产量。

除了铝电解槽设备比电弧炉设备多之外，铝电解还需要有配

套的阳极糊或预焙阳极和阳极组装设备。

建筑相同产量的铝电解槽及其附属设备占地面积是生产铝硅合金矿热电弧炉及附属设备占地面积的几倍。

1.2.4 工艺流程

电解法炼铝，矿石经过很长的工艺过程才制得氧化铝，然后再在铝电解槽中经电解还原成金属铝，工艺流程很长。

电热法冶炼铝硅合金，将矿石和还原剂直接送入矿热电弧炉中，氧化硅、氧化铝同时还原成金属，工艺流程很短。工艺流程的缩短，有利于降低生产成本。

另外，铝电解时消耗大量的电极。阳极碳参加铝电解的反应，决定了阳极消耗量多。一般自焙槽吨铝消耗阳极糊 550~600kg，预焙槽吨铝消耗阳极 450~500kg。矿热电弧炉中的电极主要起导电作用，消耗量较少，一般生产每吨铝硅合金消耗石墨电极 100kg 左右。

电热法用电弧炉冶炼铝硅合金与电解法炼铝相比，劳动生产率较高。电解法需要使用很多设备，操作相当麻烦，需要大量技术熟练的操作人员。

上述这些都表明电热法与电解法相比，具有很多优点和较大的经济意义。

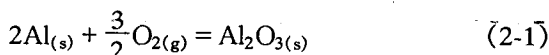
2 电热法制取铝硅合金的物理化学基础

2.1 氧化铝直接还原的热力学分析

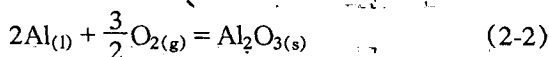
2.1.1 氧化铝的直接热还原

铝的原子序数为 13, 其原子核外的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。铝原子极易失去最外壳层的 $3s^2 3p^1$ 三个电子, 故其化学性质活泼。

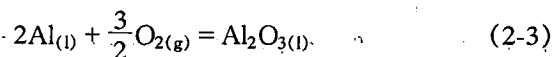
铝与氧的亲合力很大, 生成化学性质稳定的氧化物。金属铝的冶炼过程, 最终要归结到氧化铝的还原问题上。



$$\Delta G_T^0 = -1675100 + 313.20 T \text{ (J)} (25 \sim 660^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_T^0 = -1682900 + 323.24 T \text{ (J)} (660 \sim 2042^\circ\text{C})$$



$$\Delta G_T^0 = -1574100 + 275.01 T \text{ (J)} (2042 \sim 2494^\circ\text{C})$$

在氧化物的标准生成自由能图中, 反应式(2-1)、(2-2)和(2-3)组成的 $\Delta G_T^0 - T$ 曲线位于图 2-1 的下方。这说明了由氧化铝还原生产金属铝的困难。19 世纪初、中叶, 最早期的铝生产曾采用钾、钠或钾(钠)汞齐做为还原剂来生产金属铝。这种方法生产成本高, 生产条件要求也高。在熔盐电解法出现后, 这种热还原法即被取代。

对于某些金属的还原, 可以采用真空热还原法。这一方法的