

工业硅技术文集

何允平 编

内 容 简 介

本书汇集了本世纪70年代以来，中外有关学术会议和期刊上发表和未发表的工业硅论文共55篇，介绍了工业硅的生产技术现状和发展前景、基础理论研究和实用技术开发等多方面的内容。其中包括主要工业硅生产国家的工艺，原料制备，还原剂选择，操作管理，电炉改造，参数计算，工业硅精炼，烟气净化和烟尘利用等。

本书适合于从事工业硅生产、科研和设计的有关人员阅读，也可供从事铝硅合金、有机硅和硅铁生产的有关人员及大专院校冶金系师生参考。

工业硅技术文集

何允平 编

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街福顺院北巷19号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/32 印张 12 1/8字数 268千字

1991年3月第一版 1991年3月第一次印刷

印数00,001~1,000册

ISBN 7-5024-0795-2

TF·182 定价11.00元

目 录

1. 硅生产的回顾和展望 1
2. 工业硅生产 9
3. 电炉熔炼工业硅 19
4. 日本10 000kVA工业硅炉生产概况 28
5. 非洲第一家工业硅厂 34
6. 工业硅的生产工艺 37
7. 硅冶炼工艺过程的热力学研究 82
8. 碳还原氧化硅的机理 105
9. 生产工业硅用9000kVA两段炉体电炉的操作
 经验 115
10. 工业硅炉采用矮烟罩的效果 123
11. 自焙电极系统 129
12. 工业硅和硅铁的生产操作特点 134
13. 矿热炉大修后启动方法的最佳化 143
14. 大容量电炉熔炼硅的能量平衡 148
15. 工业硅电炉熔池参数的选定 152
16. 浅谈工业硅炉熔池参数的选择 159
17. 1800kVA工业硅电炉的综合改造 166
18. 小容量矿热炉生产工业硅初探 169
19. 工业硅炉的综合技术改造 174
20. 6000kVA矮烟罩硅铁炉改产工业硅 179
21. 矮烟罩及液压压放装置在工业硅电炉上的
 应用 186
22. 合理选择电炉工艺参数降低冶炼电耗 192
23. 熔炼硅时团块炉料的应用 197

24. 对建立工业硅无渣工艺的某些观点	202
25. 熔炼工业硅时石油焦的最佳粒度	208
26. 工业硅生产中使用半石墨化电极	213
27. 碳质还原剂堆积层的电阻	222
28. 炼硅还原剂的反应能力	227
29. 用精烟煤作炼硅还原剂	232
30. 熔炼硅的还原剂	235
31. 熔炼硅的还原剂混合物	237
32. 熔炼硅的炉料	239
33. 降低工业硅生产成本的途径	241
34. 工业硅生产用碳质还原剂的选择	244
35. 关于炼硅还原剂的几个问题	248
36. 木屑取代木炭试炼工业硅	257
37. 工业硅生产炉料中掺用玉米芯的试验	263
38. 工业硅生产与碳质还原剂的选择	269
39. 硅石热稳定性的初步测定	276
40. 工业硅中杂质的分布特性	280
41. 用合成熔剂精炼硅	284
42. 低钙工业硅的制造方法	290
43. 低铁工业硅的生产方法	293
44. 低铝硅铁的制造方法	298
45. 工业硅的提纯	302
46. 工业硅和硅铁的提纯方法	305
47. 工业硅的精制方法	309
48. 高纯工业硅的生产	313
49. 工业硅精炼的试验研究	323
50. 埃尔肯姆公司除尘技术的改进	330

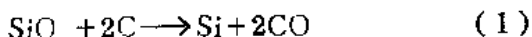
51. 硅生产中烟尘混合物的布袋过滤	340
52. 冰岛金属公司工业硅厂电炉烟气除尘设计概况	347
53. 铁合金和工业硅炉烟气净化的现代纤维过滤技术	350
54. 氧化硅粉在混凝土中的应用	359
55. 氧化硅粉及其应用	372

1. 硅生产的回顾和展望

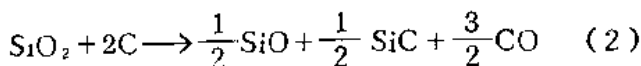
J. 波森

工业硅生产已有近一个世纪的历史，现在似乎是该回顾其生产工艺的时候了。下面的讨论，不是工业硅的工艺状况编年表，而是旨在为其发展和改进提供某些方向。

工业硅是用硅石和碳为原料在电炉中生产的。用这样简单的叙述使人难以理解实际操作中遇到的许多难题。硅在1410°C就熔化，而硅的氧化物（SiO₂）在1800°C以上熔化，还原过程则需要1775°C。这说明了为什么必须用电炉的原因，如果产品中没有一定数量的杂质，还原的温度还应超过这一温度。然而，按下列简单方程式是生产不出工业硅的：



在硅生产的开始阶段，硅的碳化物（SiC）和硅的一氧化物（SiO）在炉膛内按下列反应形成：

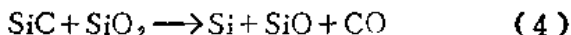


SiC在炉底上形成海绵层，SiO则呈气态穿过下沉的料层上升。85%左右的SiO为木炭或木屑和煤组成的还原剂所捕集。由于还原剂有较大的比表面积，因而按下列反应SiC增多：



当反应达到平衡状态时，在电极端部下面形成空腔，下

落的SiC与伴随的部分SiO₂按下列反应式进行反应：



如果生产出来的硅不能转移出去，那么它会因发生副反应而被消耗掉：



如前所述，这样的SiO通过上层炉料时一部分按反应式(3)转变为SiC；另一部分SiO（相当于SiO₂组分的25%左右）逸入大气。

应该指出，研究工业硅生产机理的热力学只是在最近才有了准确的计量表示。SiO₂的生成热需要进行准确的测定。

实际上，工业硅只在电极下面反应区形成的空腔壁的表面生成，被吸附在主要由SiC组成的海绵状炉底物中。

在出炉时，为了造成放出熔融产物的通道，必须刺透堆积物，常常用木棒穿通炉眼以助熔融物的排放。

工业硅生产的能耗约为12kW·h/kg。如果硅不损失于SiO烟气中，其能耗可降低到约10kW·h/kg。

通常通过预焙炭电极向工业硅炉内供电。生产工业硅时的电极消耗率是电炉作业中最高，约为7kg/(MW·h)。用适当的自焙电极取代预焙炭电极，即使在生产每吨硅消耗相同数量的电极时，也会大大降低成本。

下面就几个重要问题予以详述。

空腔形成

二十世纪初，在有关工业硅冶炼的一些试验中发现每根电极下面形成一个空腔（见图1-1）。这种现象是由于硅的挥发造成的。1965年，苏联专家们研究了空腔的体积和形状，结果表明空腔的大小随着合金中硅含量的增加而增加。另

外，对各种情况都可以得出这样的结论：炉体旋转会减小空腔的体积。空腔体积的减小一般发生在电极超前部位。

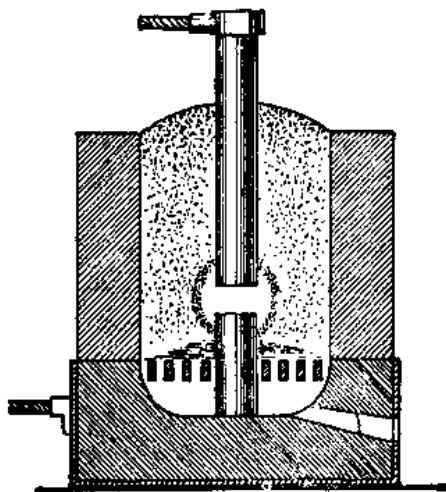


图 1-1 有副炉底的单相工业硅炉

电 弧 方 式

以前，研究人员通过观察口可进行观察，并能拍摄空腔内部情况的照片。经观察得出与以前示波器研究结果相同的结论，即在传统硅熔炼中，电弧是产生能量的主要来源。

那时没注意到一个明显的征兆，即电弧是出现在电极功率密度为 $6.35\text{MW}/\text{m}^2$ 的范围内。此数字意味着电炉熔炼采用的电流或电压应受到限制，特别是在电弧电压接近 50V 时更应受到限制。这个电弧电压仅指电极端部以下空腔内的电压。经常需维持的电压是指比电弧发生所需最小电压稍高一些的电压值。

电导方式

硅冶炼中未被注意的另一个项目是，工业硅也可以用电导发热的方式生产，在这种生产方式中没有电弧发生。

长期的系列试验是在小型实验室的感应炉中进行的。为了产生所需要的能量及盛装炉料和产品，应用了组合石墨感应器——坩埚。由感应器中感应电流产生焦耳热供给所需能量。

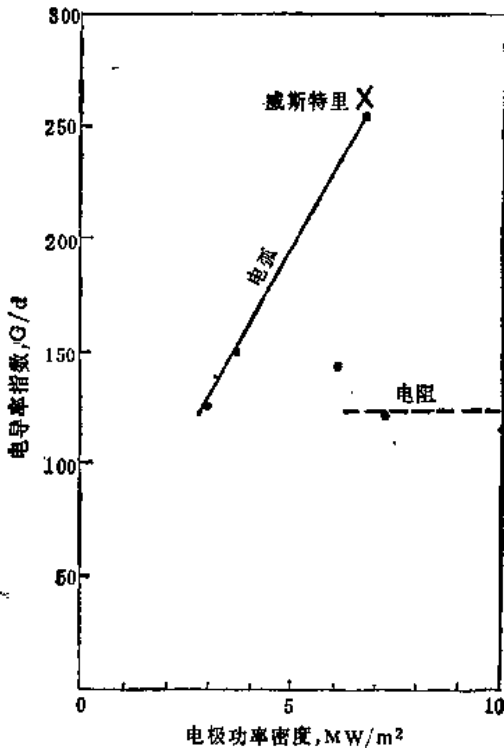


图 1-2 工业硅生产的电制度

坩埚通常是在冷却之后沿垂直方向切开。切开后坩埚内有明显的空腔存在。试验设备系统内有一个穿透石墨板把反应室和收集室分开。

在另一种硅的冶炼中，即在制造太阳能电池的工业硅生产中，电极横断面上的功率密度很高，($7\sim 9\text{MW}/\text{m}^2$)。应用石墨电极可以减少进入产品中的杂质。如果根据硅铁生产来推断，明显表现为电导方式发热(见图1-2)，电弧方式发热的功率密度为 $3\sim 6\text{MW}/\text{m}^2$ 。电导方式发热从超过上述范围开始起作用。电弧方式发热曲线与早期报告的统计数据是一致的。

自 焙 电 极

试图用某种形式的自焙电极代替预焙电极的一些设计已经获得了专利权。自焙电极大都有圆柱形外皮或外壳，并有一套沿电极轴布置的金属系统，支撑在连接电极把持器装置的结构上。为了尽可能地减少产品中的铁(也可能有镍、铬)的进入量，电极糊内的金属系统的量应限制在最小。通常情况下，进入产品硅中的金属杂质的量为1.5%左右。在采用脊柱式金属支撑物系统的情况下，增加的金属量可能减少到0.25%左右。但是，这种情况下，电极支撑系统的机械强度大大减小，在很大程度上降低了电极抗断裂的安全因素。

鉴于上述情况，人们设计了一种无铁自焙电极，在不同情况下进行了试验研究。这种自焙电极为圆柱形，直径88.9~127cm(见图1-3)。

这种电极尺寸没有限制，在提高电极柱的强度和降低电极成本等方面都是有利的。

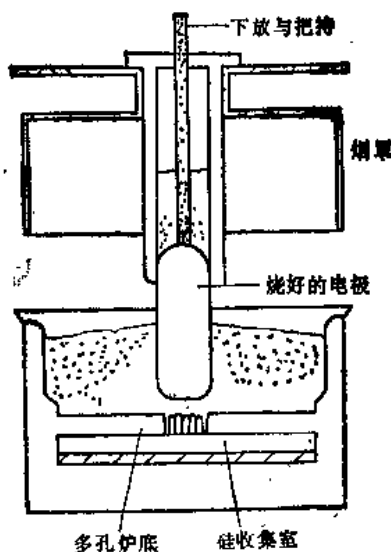


图 1-3 具有无铁自焙电极和副炉底的工业硅炉

熔炼硅方面的改进

前面已论述和探讨了工业硅生产的各个方面，下面再探讨可能的改进。

硅的回收率

显然，用碳热法生产工业硅是不可能不产生相应的 SiO 的。可是由于已生产出来的熔融工业硅和熔融 SiO_2 之间的副反应，使大量的硅以 SiO 形态损失掉。为了减少这种损失，可改进工业硅炉的出炉方法。一般情况下，是用覆盖物将硅吸收到碳化硅炉底层之中或其上。推荐的这种改进办法是在一个碳层下面加一个副炉底，它具有排空其上面空腔里产生的金属的作用（见图1-3）。副炉底的作用是在出炉前汇集与容纳金属，因而可以使上面反应空腔里产生的金属和熔融

SiO₂之间的副反应减至最小。这样就有可能使生产工业硅的单位电耗降低到约10kW·h/kg硅。

电导

在用电弧方式生产时，单位电耗由于功率密度的增加而减少。显然在功率密度为10MW/m²（相应于电极断面）时，单位电耗约等于或小于传统功率密度6MW/m²的电耗。

电导方式的特点是采用一个几乎固定的电导率，使每一相有一个近于恒定的相电导，而电流主要是在电极横断面间通过。

应用这种方法可以保证炉子在操作过程中电极在竖直方向上活动比较少或者不活动。可以通过调节各二次相的电压级调整相电流值，以便补偿炉子相应相的瞬时偏差。

这将需要一组三台单相变压器或一台具有5个铁芯的单一的三相变压器，以避免变压器芯中铁的磁饱和。

自焙电极的改进

现在有一种可以不使铁带入硅中的自焙电极。这种电极的单位成本仅为目前炭电极成本的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 。这种电极是以炭糊基物质取代炭质电极为基础的。

根据以前生产太阳能级硅的情况分析，如果采用电弧方式，电极消耗仅为通常情况的一半。这样，为减少电极消耗，即降低电极成本提供了又一种可能性。

结 论

工业硅生产已有近百年历史，其间开展了大量有成效的研究工作。对反应机理的研究和取得的成果，加深了对工艺

过程的了解，但取得的全部成果并未全部转化为工艺方面的改进，也就是在提高能量效率和硅的回收率以及降低各项消耗费用等方面并没取得应有的进展。如果在炉膛下部装设一个副炉缸，生产出来的熔体硅迅速离开反应区，便可以用增加电极功率密度的方法提高生产率。同时电炉操作中可以在垂直方向移动电极，以补偿每个单独相引起炉子本身导电性方面出现的临时变化。

另外，无铁自焙电极的使用可以减少炭素电极的消耗费用，并可以使用比目前生产工业硅所使用的更大的电极。

严 明 译自《Electric Furnace Proceedings》，
Vol.43, 1985, P251~254。

李 辉 校

2. 工业硅生产

[苏联] И.А.特洛依茨克 等

在自然界中，全部硅都以化合物的形态存在。它与氧生成稳定的氧化物 (SiO_2)。氧化硅的熔点为 1713°C ，密度为 2.65g/cm^3 。氧化硅及其化合物占地壳质量的 58.2% 。

氧化硅有九种变体： α -石英、 β -石英、 α -鳞石英、 β -鳞石英、 γ -鳞石英、 α -方石英、 β -方石英、石英玻璃和玉髓。自然界分布最广的矿物是石英、石英砂和硅石。

工业硅主要用于生产各种合金，也用于化学和电气工业以及其他技术部门。工业硅是在电弧炉中用碳还原 SiO_2 制得的。

生产工业硅的原料

目前，工业硅是以石英和硅石为原料，用电热法生产的。硅石主要由与氧化硅胶结在一起的石英颗粒组成。

一些矿床的石英和硅石的化学组成列于表2-1。

生产工业硅比生产铝硅合金对原料的化学组成要求更高。这是因为电热还原硅是无渣过程。

原料中其他元素的氧化物，在还原熔炼时部分地被还原转入硅中，污染了硅，另一部分是形成不同组成的熔渣。即使渣量相当小，也会使生产过程变得非常困难，技术经济指标明显变坏。赋存有石英和硅石的脉石是杂质进入原料的主要来源。大部分杂质以附着层和含钙壳的形态存在于大块石

石英和硅石的化学组成, %

表 2-1

产地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO
石 英						
赫鲁斯达利山	99.40	0.07	0.21	0.3	0.01	0.01
极阁站	99.50	0.27	0.04	0.07	无	微量
硅 石						
巴尼奇斯克	98.9	0.40	0.18	0.11	微量	微量
包博罗夫斯克	98.68	0.02	0.78	0.16	无	无
卡拉乌利山	98.2	0.86	0.24	0.20	0.10	0.07
尤留扎斯克山脊	99.24	0.22	0.10	0.04	无	无
阿斯达费耶夫斯克	98.30	0.10	0.18	0.10	0.10	0.05
托柯夫斯克	98.62	0.68	0.18	0.20	微量	0.10
小斯凯列夫斯克	99.5	0.44	0.12	0.08	—	无

英和硅石的表面上。为除掉这些杂质,在矿石还原熔炼之前,原料应进行预处理,包括破碎和用水冲掉泥质附着物。

用于熔炼工业硅的石英块或硅石块(粒径为20~80mm)应具有一定的机械强度。机械强度的大小取决于原料中杂质的含量。

因此,生产工业硅的原料应该具有一定的粒度组成,杂质含量应最低,原料中SiO₂含量应不低于98%,Fe₂O₃不高于0.4%,Al₂O₃不高于0.6%,CaO不高于0.25%。

碳质还原剂

作为炼硅还原剂使用的碳质材料,应该满足反应能力强,机械强度高,电阻大,灰分尽量少,价格便宜等要求。工业硅生产的经验表明,木炭、石油焦和某些低灰分烟煤以及木屑等都具有这些性质。但是,需要指出,上述材料中没

有一种能完全满足对还原剂所提出的全部要求。只有把这些材料按不同的比例配合使用，才能创造出硅还原过程所需的最佳条件。

木炭是木材在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、隔绝空气条件下热分解的产物。木炭的质量取决于所用木材的种类。用阔叶硬杂木，如桦木、柞木、山毛榉、千斤榆等烧制的木炭是生产工业硅的最好还原剂。

木炭的反应能力强，其细孔可增大氧化硅与还原剂的接触表面，因而可加速还原过程，木炭的堆密度为 $0.22\sim 0.24\text{t}/\text{m}^3$ ，孔隙率为 $79\sim 83\%$ ，灰分含量是 $0.5\sim 3.5\%$ 。含灰量既取决于所用木材的种类，也在很大程度上取决于热分解前对木材的预处理。众所周知，灰分主要是含在树皮中，因此，用除掉树皮的木材烧制的木炭含灰量最少，机械强度也较大。

木炭作为还原剂使用的优点之一，是它的导电系数低（电阻高），几乎为任何一种焦炭的 $1/10$ 。然而在所有还原剂材料中，木炭价格最高。为降低还原剂的费用和提高工业硅的质量，在工业生产中用石油焦代替一部分木炭。但是不能完全用石油焦作还原剂，因其导电系数太高，而且反应能力较差。

炉料中用以代替木炭的石油焦数量波动范围很大，可达 50% 。其数量取决于所用电炉的类型和生产过程的动力参数。在所有焦炭中石油焦的灰分含量最低（ $0.2\sim 0.6\%$ ），孔隙率颇高（达 46% ），反应能力也比沥青焦强。

目前，由于大容量电炉在工业硅生产中的应用，同时也为降低还原材料的生产费用，越来越广泛地将碎木块与石油焦混合使用。这种还原剂中的碎木块，一方面起了木炭的作

用，另一方面又能大大降低工业硅的生产费用。

生产硅用的碎木块是用高效率专用截材机将木材截成 $100 \times 30 \text{ mm}$ 木块的方法制备的。炉料中木块和石油焦的数量取决于所用电炉的类型和工艺过程的条件。目前在工业硅生产中，以木块和石油焦的混合物作还原剂的工艺已在工业生产中试用。

工业硅的熔炼工艺

工业硅生产的工艺作业包括炉料制备，电炉熔炼，硅的浇铸和为了除掉熔渣夹杂而进行的破碎。

在配制炉料之前，全部原料都要进行一定的处理。石英或硅石在颚式破碎机中破碎到块度不大于 80 mm ，筛出小于 20 mm 的碎块。因为熔炼中这种碎块在炉膛上部熔融，从而降低了炉料的透气性，而使生产过程难以进行。石油焦有较高的导电系数，要破碎到块度不大于 15 mm 。筛出 2 mm 以下的碎焦。因其在炉膛上口直接燃烧，会造成还原剂不足。木炭破碎到 80 mm ，碎木炭和碎焦的行为类似，因此小于 5 mm 的碎末应筛出。

准备好的炉料各组分，运到配料工段料仓，这里设有各种原料的贮仓。

炉料组成的计算如下：每 100 kg 硅石或石英多配入超过理论必需量 $10 \sim 15\%$ 的还原剂。

炉料各组分经称量后，分层加到带式集矿输送机上，最轻的料放在最下层，以使炉料混合均匀。制备好的炉料用专门的下料管或自行加料机加到炉内。所有制备炉料的作业都是自动操作，配料工段的工作由调度室操纵台控制。

电热法生产硅采用的电炉与电热法生产铝硅合金所用的