

Q127.2

394607

H37

# 工业硅生产

何允平 王思慧 编著



北 京

冶金工业出版社

1996

## 前 言

随着近代工业、现代科学和新技术的蓬勃发展，硅和含硅材料的应用已普及到各个领域。铝硅合金等因其具有良好的耐热、耐磨和铸造性能和热膨胀系数小而大量用于汽车、船舶和航空工业；有机硅单体和聚合物，如硅油、硅树脂、硅橡胶等具有耐高温、电绝缘、耐辐射、防水等独特性能，广泛用于电气、化工、医药和国防等方面，高纯半导体硅是集成电路等的重要功能材料，已经应用于现代工业的各个方面；硅太阳能电池等一些新领域正在积极开发。现在，一些工业发达国家都出现了硅材料研究和生产高度发达的集中地区，形成了所谓“硅谷”。由于工业硅是高纯硅和各种含硅材料的基础材料，硅和各种含硅材料的应用领域不断扩大，从而促进了工业硅生产的迅速发展。

我国的工业硅生产始于1957年。本世纪70年代以前，国产工业硅基本达到自给自足。70年代末，我国的工业硅开始出口。随着出口量的迅速增加，1987年末，我国工业硅生产厂家已增加到100多家，与70年代末相比增加了约10倍。工业硅生产的大发展，不仅满足了国民经济迅速发展的需要，也使我国的硅资源优势得以发挥，分散的电力资源和季节性水电得以利用。同时，工业硅生产也存在不少问题。只就技术方面看，目前不少企业在还原剂的选择和应用、电极类型的选择以及操作制度、产品质量、品种等方面都有不少问题需要改进。各工业硅企业由于电能和原材料的供应条件、投产时间、原有的物资基础和技术管理水平等的不同，其生产

效益相差很大。有的生产1t工业硅耗电12000kW·h,有的则达到18000kW·h。这表明我国工业硅生产节约的潜力很大。因此,诸多单位急需硅的各种技术资料,迫切需要提高技术管理水平。《工业硅生产》一书正是为了适应这种需要而编写的。

本书的重点是系统地介绍和总结我国工业硅生产的现状和经验,同时适当介绍了国外的有关资料。书中有些资料和数据是我们在试验研究和生产中亲自调查和实测的,有些是我们与其他同志一起完成的,有些是引自工业硅情报交流会的有关资料和其他文献。本书编写过程中,也引用了各厂家提供的部分数据。这里谨向这些同志、厂家致谢。

虽然我们在工业硅生产第一线参加过较长时间的试验研究和生产,参加过工业硅工程的援外设计和投产工作,近几年在组织工业硅行业有关活动中,与同行业的同志有过广泛接触,为编写此书提供了有利条件,但系统地总结国内工业硅生产的经验,完成《工业硅生产》一书的编著,在国内尚属首次尝试,我们深感能力不足,水平有限。错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

一九八八年元月

# 目 录

1 概论 .....	1
1.1 硅生产发展概况 .....	1
1.2 硅的性质和用途 .....	3
1.2.1 硅的物理性质 .....	3
1.2.2 硅的化学性质 .....	4
1.2.3 工业硅的物理化学性质 .....	6
1.2.4 工业硅的用途 .....	9
1.3 国外工业硅生产简介 .....	17
1.3.1 概况 .....	17
1.3.2 几个有代表性的国家的生产情况 .....	18
1.3.3 发展特点和趋势 .....	25
1.4 我国的工业硅生产 .....	29
1.4.1 概况 .....	29
1.4.2 技术特点和成就 .....	30
1.4.3 差距和问题 .....	32
1.5 工业硅的技术标准 .....	34
1.5.1 国外工业硅的技术标准 .....	34
1.5.2 我国工业硅的技术标准 .....	37
2 生产原理和工艺流程 .....	39
2.1 硅的电热熔炼法 .....	39
2.2 熔炼过程的物理化学反应 .....	40
2.3 生产工艺流程 .....	48
3 原料准备 .....	49
3.1 含硅的矿物原料 .....	49
3.1.1 氧化硅的形态和变体 .....	49

3.1.2 炼硅用的含氧化硅矿物 .....	52
3.1.3 熔炼对含氧化硅矿物的要求 .....	55
3.2 碳质还原剂 .....	62
3.2.1 炼硅用的各种碳质原料 .....	62
3.2.2 炼硅对还原剂的要求 .....	70
3.2.3 碳质原料的混合应用和还原剂来源的扩大 .....	78
3.3 电极 .....	82
3.3.1 自焙电极 .....	83
3.3.2 炭素电极 .....	86
3.3.3 石墨电极 .....	88
3.3.4 炼硅过程对电极材料的要求 .....	91
3.4 原料准备过程与设备 .....	98
3.4.1 原料储备 .....	93
3.4.2 原料准备过程 .....	98
3.4.3 原料准备的主要设备 .....	101
<b>4 配料 .....</b>	<b>103</b>
4.1 配料比例 .....	103
4.2 配料过程的主要设备 .....	106
4.2.1 配料过程 .....	106
4.2.2 主要设备 .....	108
<b>5 电炉及供电系统 .....</b>	<b>112</b>
5.1 炼硅电炉 .....	112
5.2 炉体及内型尺寸 .....	115
5.2.1 炉体 .....	115
5.2.2 内型尺寸 .....	120
5.3 变压器 .....	124
5.4 供电系统的测量控制与保护 .....	131
5.4.1 供电系统与测量 .....	131
5.4.2 变压器的控制与保护 .....	131

5.4.3 辅助设施的供电保护 .....	134
5.5 电炉短网 .....	134
<b>6 电炉的其他有关系统和设备</b> .....	<b>139</b>
6.1 电极装置 .....	139
6.1.1 电极把持器 .....	139
6.1.2 铜瓦 .....	143
6.1.3 电极的升降和下放装置 .....	148
6.2 水冷系统和下料系统 .....	152
6.2.1 水冷系统 .....	152
6.2.2 下料系统 .....	157
6.3 烟罩和烟囱 .....	159
6.4 绝缘系统 .....	161
6.5 烧穿出炉装置 .....	162
6.6 捣炉机 .....	164
<b>7 电炉熔炼</b> .....	<b>167</b>
7.1 熔炼时的炉膛结构和电流分布 .....	167
7.2 加料和捣炉 .....	172
7.3 接放电极 .....	176
7.4 电炉配电 .....	178
7.5 出炉和浇铸 .....	181
7.5.1 出炉 .....	181
7.5.2 浇铸 .....	184
7.6 电炉小修 .....	186
7.7 异常炉况和事故的处理 .....	187
7.7.1 炉底上涨 .....	187
7.7.2 炉面透气性变坏 .....	188
7.7.3 形成火眼 .....	188
7.7.4 电极埋得过深 .....	189
7.7.5 炉缸上部中心区下料过快 .....	190

7.7.6 其他异常炉况和事故的处理 .....	190
<b>8 工业硅炉的砌筑、启动和大修</b> .....	194
8.1 工业硅炉的砌筑 .....	194
8.2 工业硅炉的启动 .....	196
8.2.1 烤炉 .....	196
8.2.2 初期加料 .....	199
8.3 工业硅炉的大修 .....	199
8.3.1 机械部分 .....	200
8.3.2 电气部分 .....	202
<b>9 工业硅的精制</b> .....	204
9.1 工业硅的杂质来源和性质 .....	204
9.2 通气法精制 .....	206
9.2.1 通氯气精制 .....	206
9.2.2 通惰性或其他气体精制 .....	209
9.3 熔剂精制 .....	211
<b>10 工业硅炉的烟气治理</b> .....	215
10.1 烟气及危害 .....	215
10.2 烟气治理 .....	217
10.2.1 国外烟气治理概况 .....	217
10.2.2 国内烟气治理的现状 .....	219
10.3 粉尘利用 .....	225
<b>11 原材料和成品的检验分析</b> .....	229
11.1 工业硅的分析 .....	229
11.1.1 铁、铝含量的测定 .....	229
11.1.2 钙量的测定 .....	233
11.1.3 几点说明 .....	235
11.2 硅石的分析 .....	236
11.3 木炭的分析 .....	236
11.3.1 水分量的测定 .....	237

11.3.2	挥发分量的测定 .....	237
11.3.3	灰分量的测定 .....	238
11.3.4	木炭灰成分的分析 .....	238
12	劳动卫生 and 安全生产 .....	247
12.1	工业硅生产环境中的五大危害及其防治 .....	247
12.1.1	高温 .....	247
12.1.2	紫外线辐射 .....	249
12.1.3	噪声 .....	250
12.1.4	粉尘 .....	252
12.1.5	有毒气体 .....	253
12.2	工业硅生产的安全注意事项 .....	254
12.2.1	安全知识 .....	254
12.2.2	各岗位的安全规程 .....	255
13	工业硅车间的设计程序与特点 .....	257
13.1	设计程序与内容 .....	257
13.2	工业硅车间的设计特点 .....	259
14	提高工业硅生产效益的途径 .....	262
14.1	工业硅生产的技术经济指标 .....	262
14.1.1	产量 .....	262
14.1.2	品级率 .....	263
14.1.3	原材料和电能单耗 .....	263
14.1.4	硅的回收率 .....	264
14.1.5	平均负荷 .....	264
14.1.6	电炉作业率 .....	265
14.1.7	成本 .....	265
14.1.8	利润 .....	265
14.1.9	资金利润率 .....	266
14.1.10	资金利税率 .....	267
14.2	工业硅产品的成本构成 .....	267



14.3	降低成本提高效益的途径 .....	269
14.3.1	增加产量 .....	269
14.3.2	提高产品质量 .....	270
14.3.3	降低还原剂和电极的费用消耗 .....	271
14.3.4	降低电费 .....	272
14.3.5	提高装备水平和搞好综合利用 .....	273
15	工业硅的多品种生产 .....	274
15.1	发展多品种生产的必要性 .....	274
15.2	化学用硅的用途和标准 .....	275
15.3	化学用硅的生产 .....	277
15.4	特级硅的生产 .....	279
15.5	太阳能级硅生产 .....	280
15.6	硅中杂质铝的去除 .....	283
15.7	杂质铁的去除 .....	285
16	能源的选择利用和回收 .....	291
16.1	合理地选用电源 .....	291
16.2	有效地利用电能 .....	292
16.3	能量的回收和利用 .....	309
17	近年来生产发展和消费贸易状况 .....	311
17.1	国外的生产发展 .....	311
17.2	国内的生产发展 .....	320
17.3	消费和贸易状况 .....	328
	主要参考文献 .....	335

# 1 概 论

## 1.1 硅生产发展概况

硅是自然界中分布最广的元素之一，它在地壳中的丰度仅次于氧（见图1-1）。在自然界中，硅主要是以氧化硅和硅酸盐的形态存在。

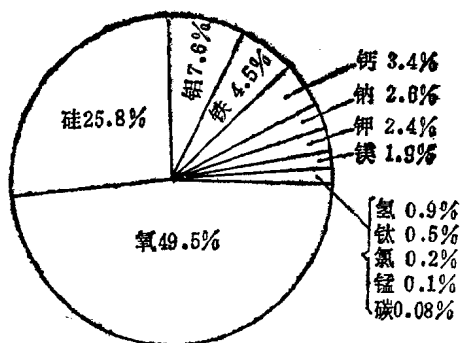


图 1-1 主要元素在地壳中的百分含量

人类最早利用的较纯硅化物是石英和石英砂。石英中的透明者即水晶，最初主要做装饰品；石英砂则用于烧制玻璃。据说古埃及人公元前3500年就已掌握了烧制玻璃的技术。公元前4000多年我国黄河流域的人们就用粘土等硅质材料制造陶瓷用品。现在人们已经知道自然界中有200多种氧化硅的不同变体和数千种硅与其他元素氧化物化合成的硅酸盐矿物。

由于硅和氧结合得很稳定，所以长期以来人们一直认为

二氧化硅就是元素。1811年，哥鲁萨克 (Gaylussac) 和斯拿德 (Thenard) 用四氯化硅通过炽热的钾才获得不很纯净的非晶形单质硅。1823年，瑞典化学家柏济利乌斯 (Berzelius) 重复上述试验也制得了非晶形单质硅，并经反复洗涤，得到纯净的硅粉。还通过混合加热金属钾与硅氟酸钾得到硅化钾，硅化钾放入水中分解，也得到非晶形单质硅。柏济利乌斯对硅的性质作了描述，并命名为元素硅，给予化学符号“Si”，因此，1823年被公认为硅的发现年代。1855年，法国化学家德维勒 (Deville) 从混合氯化物熔盐电解中制得晶体硅。贝凯托夫 (Beketov) 则用 $\text{SiCl}_4$ 与金属锌混合加热的方法也制得非晶形硅。上述这些用金属热还原法制得的硅价格都很昂贵，所以单质硅在很长时期中没能得到广泛应用。

直到1907年，保特尔 (Potter) 研究了硅石与碳的还原反应，才找到大规模生产工业硅的途径。本世纪初以来，工业硅的制取从实验室研究逐渐扩大到工业规模生产。1936年，苏联进行了制取工业硅的实验室研究，1938年建立了生产工业硅的单相单电极容量为2000kVA的电炉。1940年，法国用单相、铝壳自焙电极电炉生产工业硅，电炉容量2000kVA。此外，美国、瑞典、意大利、日本等都是较早生产工业硅的国家。

随着成本的降低和应用领域的扩大，工业硅的生产规模也以较快速度发展。60年代末已有十多个国家生产工业硅，年产量达到约 $20 \times 10^4 \text{t}$ 。本世纪70年代初，世界工业硅需要量的年增长率约为8~10%，特别是用于有机硅方面的消耗量增长得更快，在欧洲市场上年增长率曾达到40~45%。1973年后，石油输出国组织大幅度调整油价，一些国家受石油危机的影响，为了节能，汽车等交通工具不断向轻型化发

展，铝硅合金等一些含硅合金的用量增加，世界工业硅市场曾因此一度供不应求，售价猛涨。这些情况刺激着一些国家和地区增加或扩大工业硅生产的设施。南非、澳大利亚、罗马尼亚等新建了工业硅厂，加拿大、美国、挪威、委内瑞拉等扩大了硅的生产规模。1972~1977年，世界工业硅的消耗量几乎翻了一番，产量则增长得更快。1977年世界工业硅消耗量约达到 $40 \times 10^4 \text{t}$ ，产量约达到 $44 \times 10^4 \text{t}$ 。之后印度、巴西、阿根廷等国家工业硅的生产能力仍在增加。

70年代以前，用电弧炉生产工业硅的历史只有50多年，而生产发展最快的还是后20年。

## 1.2 硅的性质和用途

元素硅(Si)原来称为矽，因与硒(Se)读音相近，为避免混淆，后来规定把元素Si称为硅。工业硅是指以含氧化硅的矿物和碳质还原剂等为原料经电炉熔炼制得的含Si97%以上的产物。“工业硅”之称，在我国始于本世纪70年代初，1981年GB2881-81国家标准公布时正式定名，其含意主要是指这种硅之纯度是接近于99%的工业纯度。现在人工制得硅的纯度，实际上已达到99.99999999%。本节论及硅的性质和用途，并非专指工业硅而言。

### 1.2.1 硅的物理性质

硅有无定形和结晶形两种同素异形体。无定形硅可用细砂(很纯的 $\text{SiO}_2$ )与镁煅烧而制得。所得硅呈棕色，密度 $2.35 \text{g/cm}^3$ 。无定形硅呈粉末状，化学性质活泼，不导电，用途较少。

结晶形硅可用硅氟酸钾与铝熔合，再将合金溶解在酸中而制得。结晶形硅为固体时呈暗灰色，并具有金属光泽，质

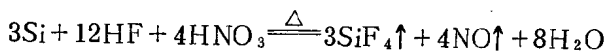
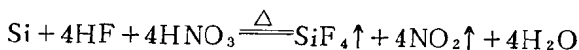
坚而脆（莫氏硬度7级，冲击韧性为 $0.2\sim 0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ ），其貌似金属，但化学反应中又更多地显示出非金属性质，导电率介于金属和非金属之间，所以通常被称为半金属。

硅的主要物理性质为：密度（ $25^\circ\text{C}$ ） $2.329\text{g}/\text{cm}^3$ （纯度99.9%），熔点 $1413^\circ\text{C}$ ，沸点 $3145^\circ\text{C}$ ，平均比热（ $0\sim 100^\circ\text{C}$ ）为 $729\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，熔化热为 $50.66\text{kJ}/\text{mol}$ ，禁带宽度（ $300\text{K}$ ）为 $1.107\text{eV}$ ，本征电阻率（ $300\text{K}$ ）为 $2.3\times 10^5\Omega\cdot\text{cm}$ ，电子迁移率为 $1350\text{cm}/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，空穴迁移率为 $480\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，电子扩散常数（ $300\text{K}$ ）为 $34.6\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，空穴扩散常数（ $300\text{K}$ ）为 $12.3\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，纯度为99.41%的硅抗压强度极限为 $0.943\text{MPa}$ （ $9.43\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）。

### 1.2.2 硅的化学性质

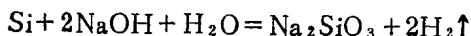
硅在元素周期表中属ⅣA族，原子序数为14，原子量为28.0855，核外电子的排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ，化合价表现为四价或二价（四价化合物为稳定型）。因晶体硅的每个硅原子与另外四个硅原子形成共价键，其Si-Si键长 $2.35\text{Å}$ ，成为正四面体型结构，与金刚石结构相近，所以硅的硬度大，熔点、沸点高。

硅不溶于任何浓度的酸中，但能溶于硝酸与氢氟酸的混合液中，与1:1浓度的混合稀酸发生如下反应：



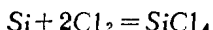
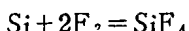
这个特性可用于硅的化学分析中，即先将试样硅中的硅以氟化物形式挥发，而分析硅中残留的铁、铝、钙元素。

硅能与碱反应，生成硅酸盐，同时放出氢气，如：



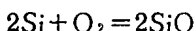
这是野外制氢的好办法。

硅与卤族元素反应，生成相应化合物，如



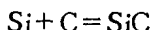
这是利用工业硅制取多晶硅的主要反应之一。

硅在高温下能与氧化合，生成 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{SiO}$ ：



这是工业硅生产中，发生在电弧区的副反应，可造成硅的挥发损失，降低冶炼中硅的实收率。固体 $\text{SiO}$ 的密度为 $2.13 \sim 2.15 \text{g/cm}^3$ 。

硅几乎能与所有非金属生成化合物，如：



$\text{SiC}$ 具有良好的耐磨、耐高温性能，已由独立的生产部门生产。现已测出 $\text{SiC}$ 有50多种结晶类型。在工业上， $\text{SiC}$ 是在电阻炉内用硅石、石油焦、木屑等制得的，主要用做磨料、耐火材料和电热元件。

硅可与大多数熔融金属互溶，并生成多种硅化物。图1-2、1-3、1-4分别示出3个单纯二元系相图。

从图1-2Si-Fe系相图可以看出，硅、铁可按比例互溶，并生成多种硅化物，其中有 $\text{Fe}_2\text{Si}$ ， $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ， $\text{FeSi}$ ， $\text{FeSi}_2$ ， $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ 。最稳定的是 $\text{FeSi}$ ，其熔点是 $1410^\circ\text{C}$ 。Si-Fe系相图中，有3个共晶体：第一个为 $\text{Fe}_2\text{Si}$ （含硅19.36%）熔点为 $1190^\circ\text{C}$ ；第二个为 $\text{FeSi}_2$ （含硅51%），熔点 $1212^\circ\text{C}$ ；第三个为 $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ （含硅59%），熔点 $1208^\circ\text{C}$ 。

从图1-3Si-Al系相图可以看出，Si-Al可以任何比例互溶，而不生成任何化合物。在含硅11.6%时为共晶体，熔点 $577^\circ\text{C}$ 。共晶成分被广泛用作硅铝明合金。

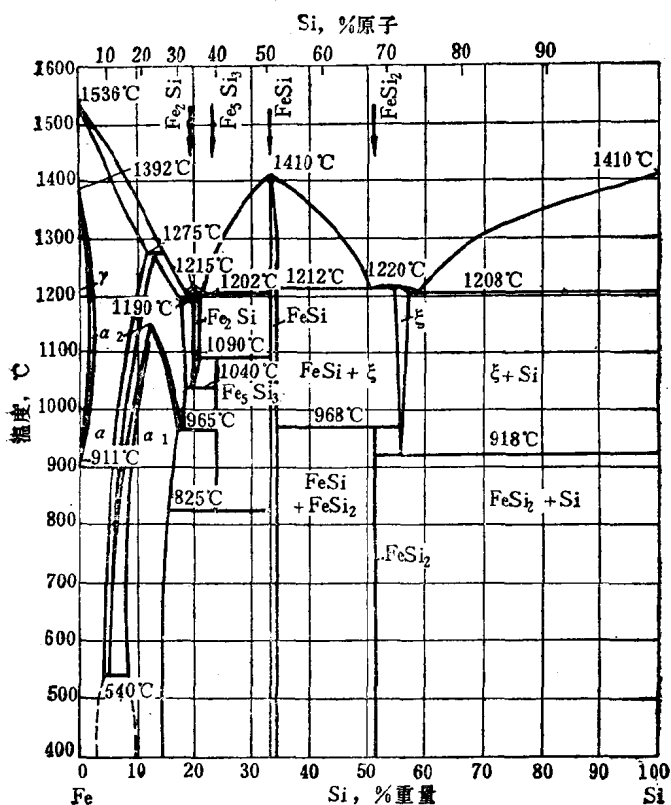


图 1-2 硅铁状态图

图1-4Si-Ca系相图表明, 硅与钙生成三种化合物,  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (含硅29.5%) 立方晶格,  $Q=4.74\text{\AA}$ ;  $\text{CaSi}$  (含Si41.2%) 斜方晶格,  $a=3.91\text{\AA}$ ,  $b=4.59\text{\AA}$ ,  $c=10.80\text{\AA}$ ;  $\text{CaSi}_2$  (含硅58.36%) 六方菱面晶格,  $a=10.4\text{\AA}$ ,  $\alpha=21^\circ 30'$ 。

### 1.2.3 工业硅的物理化学性质

工业硅除含有97%以上的硅外，还含有不同数量的其他元素，含有铁、铝、钙等金属元素的氧化物、碳化物等，致使工业硅的物理化学性质与元素硅略有不同，其特性值不是一个定数，而是一个范围。如密度为 $2.3\sim 2.4\text{g/cm}^3$  (20℃时)，熔点 $1410^\circ\text{C}$ 左右，电阻率约为 $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$  (1700℃时，抚顺铝厂测定值)。多种杂质元素及其化合物的存在和参与反应，致使工业硅生产的化学反应机构和生成物及相图

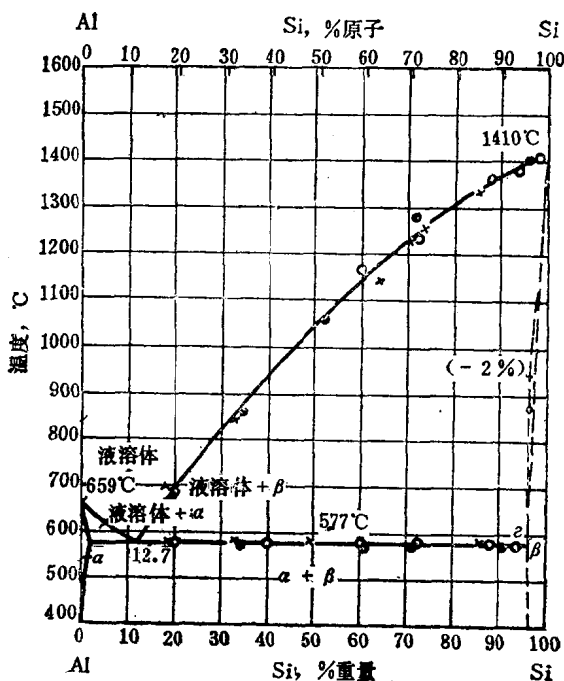


图 1-3 硅铝状态图

等更为复杂。



通常生产工艺条件下工业硅中杂质含量, ppm

表 1-1

生产单位	方法	Fe	Al	Cu	Ti	Mn	Ca	Ni	Zn	Mg	Cr	V	P	B	C	S
电子工业部十八所	光谱法	2800	1500	1100	200	90	10	78		180	13	10				
	化学法				550	26	41	35	11		11	23	93	110	220	170
抚顺铝厂	光谱法	1550~6500	1000~4300	250~500	140~300	10~105	15~45	10~105	20	10~50	50~200	50~250	20~50	40~60		

铸造铝合金 (YB142-75)

表 1-2

牌号	化学成份, %													
	主要成分				杂质成分, %									
	Si	Al	Fe	Ca	Ti	Mn	Cu+Zn	小计	大	于	不	成	分	%
ZAlSiD-0	11.0~13.0	余量	0.35	0.1	0.1	0.1	0.15	0.7						
ZAlSiD-1	11.0~13.0	余量	0.5	0.1	0.15	0.3	0.15	1.0						
ZAlSiD-2	11.0~13.0	余量	0.7	0.2	0.2	0.5	0.2	1.4						