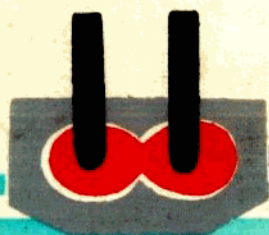


Р. И. РАГУЛИНА

Б. И. ЕМЛИН

ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ КРЕМНИЯ И СИЛУМИНА



电热法生产硅 及硅铝盟

贵阳铝镁设计研究院

1988年5月

电热法生产硅 及硅铝盟

著 者 Р. И. 拉古林娜 [苏]
Б. И. 埃 姆 林

翻 译 李国武 殷力行 尉东歧

总校对 梅荣淳

Р. И. РАГУЛИНА
Б. И. ЕМЛИН
**ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ
КРЕМНИЯ
И СИЛУМИНА**

МОСКВА

《МЕТАЛЛУРГИЯ》 1972

本书提要

本书阐述了电热法生产工业硅、硅铝盟，以及合成法生产硅铝盟的工艺。介绍了碳热法生产的基本原理，对矿石还原电炉的结构，供电设备和操作规程也作了简要说明，对解决工业硅和硅铝盟生产中的实际问题将会有所帮助。

本书可作为冶炼厂电热车间培训技术工人的教材或参考书，对中等专业学校冶金专业的学生和从事电热冶金技术工作的技术人员也有一定参考价值。

※ 工业硅亦称结晶硅

——译者

序 言

为了在工业上掌握新的电热法生产硅铝盟和完善熔炼工业硅的技术，就必须有技术非常熟练的技术人员和工人。

将本书推荐给读者的主要目的，是希望对电热法生产工业硅和硅铝盟的部门有所帮助，为他们在组织培训技术非常熟练的工人和技术人员，以及组织生产熔合工业硅和铝的合成硅铝盟等提供一些参考资料。

因此，本书的主要注意力着重在生产硅和硅铝盟的实践问题上。

为了满足说明生产工艺和操作实践的需要，本书在内容上只叙述基本原理。读者可以根据自己的需要研究书后目录中的有关文献，扩充自己的知识范围。

作者对苏联有色冶金部、第聂泊铝厂、全苏铝镁设计研究院及其它单位的工作人员在编写本书中给予的援助，表示感谢。

前 言

在有色冶炼厂总的产品产量中，硅铝合金、硅铝盟及工业硅的产品产量占有显著地位。在航空技术、运输机械和其它工业部门广泛采用的铸造有色合金，占半数以上是用硅铝盟为基础配制而成。

虽然，电热法炼铝的愿望，在上世纪末就已着手实施，但所有试验均以失败而告终。冶炼出的产品，是氧化铝、炭化物和少量金属构成的难熔物。试验说明，由于产品熔炼初期、中期和后期的互熔性而生成了炭化铝。

曾经尝试过，用电热法从熔炼含硅及含其它金属的合金中制取铝，因为在合金中加入第二种金属时降低了炭化铝的溶解性。这些合金可用来改制加工成标准铸造合金（硅铝盟）或用以提取纯铝。

在苏联，从1928年~1929年，波·夫·安吉宾和尤·依·阿列克谢也夫斯基就开始在列宁格勒实验室中，对电热法制取合金做过大量试验，而到1931年，沃·恩·维尔金研究了硅铝合金的制取过程。1934年，在第聂泊铝厂用木炭还原高岭土制得了硅铝，继而用铝稀释硅铝制成商品硅铝盟，1939年，仍在第聂泊铝厂以工业生产规模（在功率10兆瓦的单相电炉中）制得了富铝合金（达到70%）（沃·恩·维尔金，姆·波·拉波波特和沃·阿·喀秦克）。最后，从1961年起在伊尔库茨克铝厂进行工业规模的两段法制取电热硅铝盟的

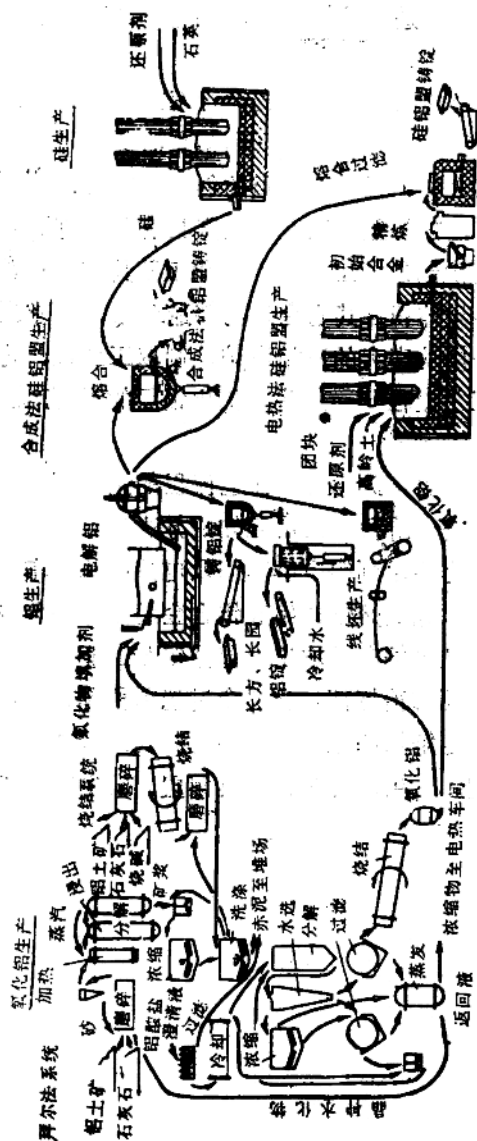


图 1 现代化铝厂制取合成或电热硅铝盟和工业硅的各工艺过程的相互联系

试验，试验结束后，进行了第聂泊铝厂电热硅铝盟车间的设计，施工和起动投产。

全苏铝镁和电极工业科学研究设计院的研究工作，以及第聂泊、乌拉尔和伊尔库茨克铝厂和第聂泊罗彼得罗夫斯克冶金设计院的工人和工程技术人员的创造性劳动，对研制、掌握和完善电热法硅铝盟和工业硅生产具有重大意义。

矿石还原电炉制取的工业硅，在化工及其它工业部门可用作制造纯硅半导体和含其它金属的铸造合金。欲求提高硅的产量，应当采用功率大的三相电炉。制取工业硅、电热和合成硅铝盟的工艺流程——某些现代化铝厂的工艺流程如图1。

从1图可以看出，此类工厂工艺流程的主要部分，包括以下一些相互关连的阶段：1.用已知的方法用铝土矿制取氧化铝（然后将氧化铝运到铝电解车间及电热硅铝盟车间的原料准备部，以便添加到熔炼初始硅铝合金的制团炉料中）。2.生产电解铝（从电解车间取出一部分铝与工业硅熔合，送入电热硅铝盟车间的冶炼部，在合金过滤前稀释精炼初始合金）。3.用熔合电解铝和电热硅车间生产的工业硅的方法，生产合成硅铝盟。4.生产电热法的硅铝盟。5.生产工业硅。

目 录

序言.....	(I)
---------	-------

前言.....	(I)
---------	-------

第一章 电热法制取工业硅及合金

方法的实质.....	(5)
------------	-------

用炭还原氧化物.....	(7)
--------------	-------

低价氧化物的生成及其作用.....	(8)
-------------------	-------

金属炭化物.....	(10)
------------	--------

固相过程.....	(13)
-----------	--------

熔化和造渣.....	(15)
------------	--------

原料中主要元素的回收率.....	(16)
------------------	--------

第二章 矿石还原电炉及其操作

炉装置和机械设备.....	(19)
---------------	--------

炉型.....	(19)
---------	--------

炉壳和熔池.....	(21)
------------	--------

耐火材料.....	(23)
-----------	--------

炉衬.....	(29)
---------	--------

电极把持器.....	(32)
------------	--------

通风与防止热辐射.....	(50)
---------------	--------

加料机构.....	(51)
-----------	--------

炉口处理机构	(53)
炉子的烘干、加热和起动	(55)
单相双电极电炉的结构	(57)
三相电炉的结构	(61)

第三章 电极及其制造工艺

对电极的要求及电极的用途	(66)
炭素电极及电极糊的制备	(67)
自焙电极的制备	(71)
电极的焙烧	(74)
电极接长	(76)
电极结构的新动向	(76)

第四章 矿石还原电炉的电气设备

电弧的一般概念	(78)
供电系统	(79)
电极位置的调整	(88)
冶炼电气制度对电炉电气特性的影响	(88)

第五章 工业硅的生产工艺

硅的性质及其应用范围	(93)
生产硅的原料	(94)
原料的贮存和运输	(104)
冶炼前的炉料制备	(106)
配料	(110)
工作电炉的炉膛构造	(111)

冶炼过程	(115)
炉子运行紊乱及其处理方法	(121)
接长电极和下放电极	(127)
出硅和出硅口的维护	(129)
硅的精炼	(132)
冶炼硅的物料平衡和能量平衡	(137)
生产检查	(140)
主要经济问题	(142)

第六章 硅铝盟生产工艺

铝及其性质	(144)
铝合金	(145)
合成法硅铝盟(熔合法)生产	(148)
电热法硅铝盟生产	(161)
生产方法	(161)
原料及对原料的要求	(164)
炉料备制	(168)
物料理化性能及制团制度对团块的影响	(173)
制团用炉料的备制	(179)
熔炼硅铝合金用炉料的简明算法	(192)
初始合金的熔炼	(196)
炉子间断生产时的自焙电极操作	(199)
精炼合金	(201)
加铝熔合	(203)
过滤	(207)
滤渣熔炼与锰中间合金	(210)

第七章 电热车间的劳动组织

电热车间规划及车间设计要点	(215)
电炉检修组织	(217)
电热车间的安全技术	(225)
结论	(229)
文献	(230)

第一章 电热法制取工业硅和合金

方法的实质

采用电热法生产工业硅和硅铝合金越来越普及。电热法的熔炼设备采用矿石还原电炉，这种电炉具有大容量的高温电源——交流电弧。

电弧是1802年苏联物理学家沃·沃·彼得洛夫发现的，他当时即已指出，这种电弧可用于矿石还原过程和熔炼金属。初期的工业电炉是出现在19世纪的后十年中，用于还原金属氧化物熔炼。从那时起，在满足现代工业的高水平要求之前，矿石还原电炉曾经历了一系列的结构改造和改善。

电炉与其它种类加热炉相比有很多优点：

1. 炉料的加热与外部因素无关（如燃料质量和种类）。
2. 电弧产生的高温能保证还原最稳定的氧化物和熔化难熔金属的熔渣。
3. 由供电的电流功率决定的加热条件，易于操作和自动调整。
4. 由于炉膛单位容积内热量高度集中，因而炉热容量大和温度高，这就使碳还原氧化物的强烈吸热反应能够实现（用氧化物熔炼工业硅和铝硅合金，实际上只有在矿石还原电炉中才能顺利实现）。

5. 加热过程与炉内气体组成无关。

6. 在缺乏固体和气体燃料时，矿石还原电炉可有效地设在有廉价电能地区。

7. 用炭还原氧化物时，从炉中分离出的高热值气体，可用作热源或用于其它目的。

不少金属采用电热法生产，在一定条件下要比电解法更有利，这是因为单位投资少，电炉设备生产率高，减少了电极、氟盐的消耗，不需要附设变交流为直流的整流所并且没有这方面的功率损失。此外，电热法可扩大产品生产的原料来源，可以应用其它方法不能或难于制取金属的多种形式的矿物和精矿。

运转中的矿石还原炉简图示于图 2。

经电极导入炉内的电流，通过炉料 ($I_{\text{料}}$) 和电极端部的气腔 (“坩埚”) ($I_{\text{气}}$)。炉料中放出的热量取决于炉料电阻的大小：炉料电阻愈大，通过炉料的电流就愈小，而通过气腔的电

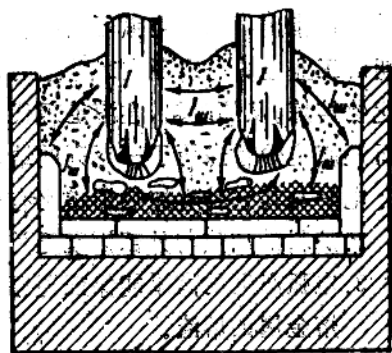


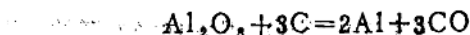
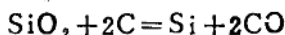
图 2 运转中的矿石还原炉简图

弧电流就愈大，因为电弧为高温的主要热源，故 $I_{\text{气}}$ 愈大，在炉子高温区——反应坩埚放出的热量就愈多。可以观察到料面主要在此区域内下降，说明氧化物还原反应在此区域进行。在炉底积存着炉料还原所得的液态合金，炉料连续加入

炉内并被炭化物熔渣熔化成半熔状态。硅从出炉口定期或连续地放出。在炉料中，在炭化物熔渣区和气腔区均发生氧化物还原的复杂理化过程。

用炭还原氧化物

在矿石还原电炉中熔炼工业硅和硅铝合金，主要是在加热到高温（达到1800—2400℃）下，使氧化硅和氧化铝与碳质——还原剂相互作用。氧化硅与氧化铝还原的一般形式可用公式写成：



炭作为还原剂有一系列被广泛利用的性质：

1. 用炭还原时生成气态反应产物——一氧化碳CO，CO的不断逸出将还原反应移向取得金属一侧。
2. 炭还原金属氧化物的能力在提高温度过程中更能提高。用炭还原金属氧化物，在一定条件下可以制取所有金属。
3. 碳质材料（冶金焦、木炭、少灰煤、沥青焦和石油焦等）比较便宜。

炭虽有这些优点，但也有一些缺点：

- ①在用炭还原氧化物时，可能产生金属损失和由于生成炭化物、尤其是生成炭化硅SiC、炭化铝和炭氧铝（ Al_4C_3 、 Al_2OC 和 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ），从炉内放出合金很困难。
- ②这就是说，炭在高温还原过程中吸收大量热量，为了将一个分子 SiO_2 还原到纯金属，必须消耗167400卡

热量，而对于 Al_2O_3 ——316910卡或用于制取28克硅必需167400卡，而制取27克铝必需158460卡（按最新资料）。

但是，如不加炭用分解法从氧化物制取纯硅和铝，在此情况下用于相应数量的硅和铝得消耗223800和200700卡。加入还原剂，由于有放热反应而减少热耗，燃烧炭的反应：

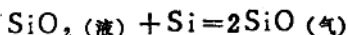
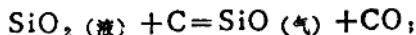


在反应过程中第二反应的作用不大，还原气体中的 CO_2 含量不超过百分之几。

计算与经验表明，用炭还原 SiO_2 是在1660℃开始，而 Al_2O_3 —2040℃。由此可见，还原 SiO_2 与 Al_2O_3 不仅需要消耗大量热使之开始反应，而且要在反应带形成很高温度，还原铝时尤其如此。

低价氧化物的生成及其作用

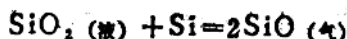
用炭还原 SiO_2 的同时生成低价氧化硅 SiO ，反应结果：



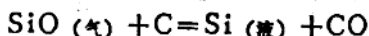
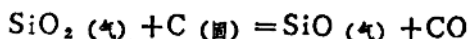
在熔炼工业硅和硅铝合金的温度下，氧化亚硅 SiO 可呈气态并溶解于熔渣中。

根据依·斯·库里柯夫的资料证明：在1728℃温度下液态硅上部平衡的气相，由 SiO 45.9%， O_2 42.4%， SiO_2 5.1%及 O 6.6%组成。

在下式反应过程中，因为与硅接触而增加了 SiO 含量：

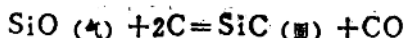
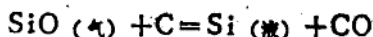


根据下式反应可从气相中还原 SiO_2 ,

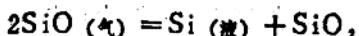


纯硅沸点为 2617°C 并在熔炼硅合金的温度下, 它在气体中含量不起特殊作用。生成气态氧化物会使炉料中的硅不能全部还原成金属, 废气中含氧化物颗粒导致密闭式炉运转的复杂化。

气态 SiO 与碳相互作用按下式进行反应:



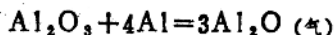
在冷料区, 在炉口的上部进行分解反应



在电极夹持器的冷件上和在烟道中, 可发现的 SiO 分解产物为褐色、黄色和其它玛瑙状沉淀物和粘结物。

在高温下, 氧化铝的还原也同样经过产生低价氧化铝: AlO 、 Al_2O 和可能产生 Al_2O_2 的过程。计算证明, 在 2030°C 温度下, 纯净氧化铝上部的平衡气相有下述组成: Al 35.3%, O 54.85%, O_2 2.84%, AlO 4.25%, Al_2O 2.70% 和 Al_2O_2 0.06%。在气相中未发现 Al_2O_3 分子。随温度的升高, 当 Al_2O_2 为 1% 时, 气态 AlO 和 Al_2O 的数量可增加到 10%。

当氧化铝与铝接触时可产生下述反应:

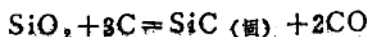


此时, 在 2030°C 温度下该系统上的平衡气相中含 Al 20.73%, Al_2O 79.1% 和 Al_2 0.17% (依·斯·库里

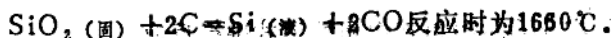
柯夫数据)。这也说明,熔炼铝硅合金时被烟气带走的铝损失很大。

金 属 炭 化 物

SiO_2 的还原过程同时产生炭化硅。 SiO_2 还原到 SiC 的反应:



在 1605°C 下就可能产生,而当开始

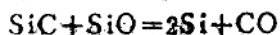
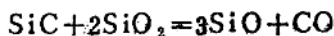


此外,还很容易产生如下反应



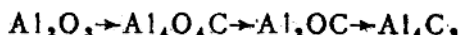
在电炉熔池内生成 SiC 会妨碍还原熔炼过程。在炉底生成炉瘤和结渣层,阻碍炉料下沉;减少电极端的反应带;增加炉料的导电性等等。但是,生成 SiC 是不可避免的,因为氧化物还原到炭化物的过程容易进行,甚至可以在比还原成硅更低的温度下进行。

炭化硅能存在于比 2217°C 更高的温度下,但在 1752°C 下就能被氧化硅破坏掉:

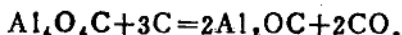
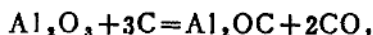
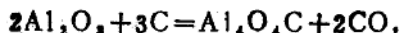


此外,在高于 2800°C 温度下分解成炭和硅。用炭还原 Al_2O_3 的过程相当复杂,在此过程中,可能产生复杂的、稳定的炭氧化合物和炭化铝 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC 和 Al_4C_3 。炭化铝和炭氧铝与炭化硅的差别,是在很高温度下才分解成氧化铝。这一点也是电热法炼铝过程实现不了的主要原因。

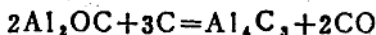
用炭还原 Al_2O_3 的过程按下式进行



同时生成低价氧化铝。在1980℃温度下，还原氧化铝的反应进行66~70%，熔炼产品含68%Al，11.5%C和19.5%O₂，这样则与一炭氧铝 Al₂OC 的组成大致相符。这种反应按下式进行：



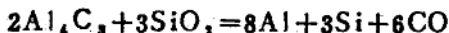
超过2000℃可能继续进行还原反应：



此时，熔炼产品中的纯铝含量一共只有0.9%，这就是 Al₂OC=2Al+CO反应的结果。

炭化铝 Al₄C₃ 为黄色粉末，比重2.95克/厘米³。在高于2200℃温度下，Al₄C₃ 不经熔化就可以升华和分解成铝和炭。

采用 Al₂O₃ 和 SiO₂ 共同还原的方法可以减少生成 Al₄C₃。此时，生成的 Al₄C₃ 可用 SiO₂ 在高于2000℃温度下破坏，其反应式：



恰如试验证明，在熔炼铝硅合金时起重大作用的是炭化硅。研究熔炼过35%Si、60%Al、2%Fe和0.8%Ti的Si—Al合金的还原炉在检修时清炉出的内容物的相组成，证明炉瘤的25~60%（取样地点不同）为炭化硅。炭化铝和炭氧铝在炉瘤中不超过5%，其余部分则是未还原的氧化硅和氧化铝以及少量的合金。

在制取Si—Al合金时，不免要生成炭化硅，其含量取决