

GONG YE GUI
ronglian

工业硅熔炼

何允平 编译



东北工学院出版社

TE533.2

1

2

工业硅熔炼

何允平 编译

田国川 审校
杨瑞祥



内 容 简 介

本书全面介绍了国外工业硅的有关情况。第一篇是全译苏联《工业硅》一书的内容，具体介绍了苏联中小型电炉冶炼工业硅的原料制备、参数计算、机械设备、操作管理、事故处理、硅的洗涤和提纯等；第二篇是根据多年积累的经验和资料撰写的，概述了近年来国外工业硅的应用、贸易状况、技术现状和发展特点等。本书对了解国外工业硅生产和管理经验等都很有益，适合工业企业、科研设计单位和领导机关的技术、管理和生产人员及干部阅读，也可作为大专院校冶金系师生的教学参考书。

工 业 硅 烧 炼

何允平 编译

东北工学院出版社出版 东北工学院出版社发行

(沈阳 南湖)

东北工学院印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：7.25 字数：158 千字

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数 1~3550 楚

责任编辑：朱玉璇 责任校对：刘淑芳

ISBN 7-81000-063-5/TB·3

定价：2.32 元

序

硅是一种重要的结构和功能材料，随着近代工业和科学技术的进步，它的应用日趋广泛，消费量迅速增长。含硅铝合金具有良好的耐热、耐磨和铸造性能，热膨胀系数小，大量用于汽车、船舶及航空工业；有机硅聚合物如硅油、硅橡胶、硅树脂等具有耐高温、电绝缘、防水等特性，广泛用于电气、化工、医药及国防工业各部门；高纯半导体硅主要用于集成电路，已成为当代信息技术的支柱，也是太阳能利用中光电转换的关键材料。

地球上含硅矿物资源分布很广，蕴藏丰富，为大量发展工业硅提供了良好条件。

中华人民共和国成立以来，我国工业硅生产从无到有，发展很快，全国已有几十家工业硅生产厂。但是，这些厂家一般采用较小容量的电炉，技术经济指标与国外先进水平比还有一定差距。进一步改善和提高的潜力很大，研究和借鉴国际上有关技术和生产管理经验，对提高我国硅冶炼工业技术水平，非常必要而迫切。

为此，编译者翻译了苏联《工业硅》一书，作为本书的第一篇。

为适应长远发展需要，编译者综合了大量资料，介绍了国外提高硅冶炼技术和装备水平的趋势，和国外关于硅冶炼的基础理论研究动向，作为本书的第二篇，这对未来技术发展，亦有参考价值。

相信本书的出版，能对硅冶炼的同行们有所帮助，对推动我国炼硅工业发展起一定作用。

杨瑞椿

1987年7月

编译者前言

随着国民经济和近代科学技术的发展，工业硅的生产能力和应用领域在迅速扩大。我国工业硅生产，自 70 年代末产品进入国际市场后，发展更为迅速。1986 年末我国工业硅生产厂家、产能和产量都比 70 年代末增加了 5~6 倍。工业硅通常不称为常用有色金属，但 1985 年我国的工业硅产量与 10 种常用有色金属相比已仅次于铝、铜、铅、锌，而比镍、锡、锑、汞、镁、钛的产量高。1985 年我国的工业硅产量约为镁产量的 15 倍。

1980 年我国工业硅出口量只有几百吨，1986 年已增加到 30000 吨以上。工业硅已成为我国有色金属主要出口产品之一。

我国工业硅生产单位，除少数骨干企业外，多数工厂的装备和技术管理水平都比较差，电炉装置的容量普遍较小。特别是 80 年代以来，新投产的某些中小企业，其经济效益与先进企业比，相差十分悬殊。用同样容量的电炉生产工业硅，有的电能单耗约为 12000kW·h，而有的则在 18000kW·h 以上；有的生产每吨工业硅成本不到 2000 元，有的则接近 4000 元。这表明我国工业硅生产节约的潜力很大。正因如此，很多单位急需各种技术资料，迫切需要提高技术管理水平。在这种情况下，除尽快总结国内近 30 年工业硅生产、科研和设计工作经验外，针对国内需要搜集和系统整理国外有关资料很有必要。《工业硅冶炼》一书的编译，目的就在于介绍国外工业硅生产情况和经验。

70 年代，国外工业硅生产已普遍采用大容量电炉。从日本 1985 年调查的资料看，在已知的 15 个国家的 43 台电炉中，10000kVA 以下容量的电炉只有 6 台，其中最小电炉容量是 8000kVA。在 37 台 10000kVA 以上容量的电炉中，最大容量是 48000kVA。而我国工业硅生产电炉容量都在 10000kVA

以下，其中最大实际容量只有 6300kVA。鉴于这种情况，为适合国内工业硅生产发展需要，选译了苏联冶金出版社 70 年代出版的《工业硅》（С. И. 文金，А. С. 齐斯佳科夫著）一书，作为本书第一篇，介绍了苏联 3000~5500kVA 工业硅电炉的实际生产情况，虽然与我国目前工业硅炉炉型并不完全相同，但容量基本一致，因而书中介绍的原料准备、正常生产的操作管理、主要参数的计算与确定、事故处理、产品精炼等对我国目前的工业硅生产会有实际参考意义。

本书第二篇是根据本人在工业硅设计、科研和情报工作中多年积累的经验和资料撰写的，其中详细介绍了国外工业硅的应用和贸易状况，国外工业硅生产现状、技术特点和科研动向等。希望通过本篇使读者对我国工业硅生产的技术改造、确定科研方向和研究课题以及制订发展规划等有所裨益。

本书的编译得到沈阳铝镁设计研究院领导和情报室的支持和帮助。院副总工程师杨瑞祥高级工程师亲自审稿，并撰写序言。副译审田国川同志对第一篇工业硅的译稿做了详细校对。此外，《工业硅冶炼》一书的出版得到焦作市金属冶炼厂厂长丁洪喜同志、营城冶炼厂厂长张耀廷同志、农民企业家武吉龙同志以及工业硅行业其他很多单位同志的大力支持。中国有色金属工业总公司轻金属情报网的有关方面也给予积极支持和帮助。在此谨向上述部门和同志表示衷心感谢。

由于本人水平有限，对全书的编译难免有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

1987 年 7 月

目 录

序

编译者前言

第一篇 工业硅

第一章 熔炼工业硅的原料

第一节 含硅矿物原料.....	(1)
第二节 碳质还原剂.....	(5)
第三节 熔炼前原材料的制备.....	(18)
第四节 配料和向熔炼炉中加料.....	(25)
第五节 工业硅生产炉料的计算.....	(29)
第六节 化学组成和原料制备质量对商品硅等级 的影响.....	(38)

第二章 熔炼硅的电炉装置

第一节 炼硅炉的结构特性.....	(42)
第二节 炉壳.....	(45)
第三节 耐火材料.....	(48)
第四节 炉衬.....	(52)
第五节 炉内衬的烘干和加热.....	(54)
第六节 炉子大修.....	(57)

第三章 炼硅炉的机械设备

第一节 电极夹.....	(60)
第二节 电极移动机构.....	(69)

第三节 现代铁合金电炉电极的悬挂移动系统	(71)
第四节 炉子构件的冷却系统	(78)

第四章 炼硅炉的电气设备

第一节 炼硅炉的供电系统	(79)
第二节 电炉工作的电制度	(81)
第三节 短网	(85)
第四节 电极	(93)
第五节 炉子的动力平衡	(98)
第六节 炉子电制度的最佳化	(104)

第五章 大容量炼硅炉的结构和主要参数的计算方法

第一节 炉结构	(107)
第二节 炉子主要参数的计算方法	(108)

第六章 炼硅炉的辅助设备

第一节 电制度的自动调节	(111)
第二节 浇铸工业硅的装置	(116)
第三节 硅加工处理机械化	(119)
第四节 在液体状态下分离硅与熔渣	(122)

第七章 工业硅的生产工艺

第一节 炉膛内不同温度区的变化	(131)
第二节 熔炼过程的实际进行	(136)
第三节 炉子运行紊乱的原因	(145)
第四节 炼硅炉的计划预检修	(148)

第八章 工业硅生产车间的卫生条件

第一节 现行车间卫生条件的评价	(150)
-----------------	-------

第二节 改善卫生条件的措施.....	(154)
第三节 烟气的除尘净化.....	(159)

第九章 工业硅生产技术经济指标

第一节 劳动生产率和产品成本.....	(164)
第二节 工业硅生产车间的设计特点.....	(169)

第二篇 国外工业硅现状和发展动向

第一章 应用和贸易状况

第一节 工业硅的应用.....	(172)
第二节 工业硅的消费和贸易状况.....	(174)

第二章 国外工业硅生产

第一节 产能和产量的增长.....	(179)
第二节 技术装备水平的提高.....	(181)
第三节 烟气的净化处理.....	(188)

第三章 研究工作动向

第一节 对反应机理的研究.....	(192)
第二节 对还原剂性质的研究.....	(196)
第三节 扩大还原剂来源的研究.....	(199)
第四节 精制工业硅的研究.....	(204)
第五节 与硅有关的其他新方法研究.....	(215)

参考文献

第一篇 工业 硅

第一章 熔炼工业硅的原料

第一节 含硅矿物原料

二氧化硅含量很高的矿物是生产工业硅炉料的矿石组分。这些矿物有硅酸盐和铝硅酸盐等，它们总计约占地壳的 95%。

含硅岩石属于全部或基本上由游离氧化硅即含水氧化硅组成的沉积岩石类。按成因含硅岩石分为有机岩（硅藻土，氯铜矾等）溶液沉积岩（硅华）和起源不稳定的岩石（蛋白土、板状硅藻土、碧石）。这些化合物的构造是多种多样的。

按地质化学研究资料，地壳中分布最广的矿物是石英。在很多地方发现了大量聚积的纯度高的游离氧化硅，这对电冶金是非常有利的。脉石英是共生的结晶集合体形成的，其硬度较高，外来杂质少，断面平坦。

硅石通常是由紧密结合的石英颗粒组成。各种矿物质的杂质（云母，金红石，锆石等）位于石英颗粒之中。硅石通常是淡灰色的或灰色的，其断口不平坦。石英形态的砂岩是由氧化硅胶结起来的石英颗粒（石英砂）形成的。

石英砂和砂岩的机械强度差，因为在生产工艺上有许多困难，所以在电热法生产工业硅中几乎不采用。小的砂岩颗粒会在炉膛上部烧结成致密的壳体，因而阻止炉料向炉膛下降并妨碍形成的气体排出。

熔炼工业硅通常是采用大晶体石英(密度 $2.59\sim 2.65\text{g/cm}^3$, 莫氏硬度7, 熔点 $1750\sim 1760^\circ\text{C}$)或密实的硅石, 硅石中的石英颗粒由氧化硅杂质胶结在一起。石英和硅石中的二氧化硅含量应不低于98%。氧化铁, 氧化铝和氧化钙是有害杂质, 硅石中的这些杂质越少, 熔渣就越少, 得到的产物也越纯。

适于制取工业硅的石英和硅石的化学组成和主要物理化学性质见表1。

表 1 石英和硅石的化学组成和物理化学性质

矿床*	含 量, %					密度, g/cm^3		熔点 $^\circ\text{C}$	灼减 %
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	自然形态	焙烧后	
巴尼契	98.9	0.40	痕量	0.18	0.11	痕量	2.656	2.46	1760 0.16
博勃罗夫	98.68	0.02		0.78	0.16				
卡劳尔山	98.2	0.86	0.10	0.24	0.20	0.07	2.654	2.55	1750~1760 0.12
尤留登山脊	99.24	0.22		0.1	0.04	0.01			
赫鲁斯塔利山	99.40	0.07	0.01	0.21	0.30		2.65		0.14
阿斯塔菲斯克	98.30	0.10	0.10	0.18	0.10	痕量			0.15
极圈测站	99.55	0.27		0.04	0.07		2.653		1760~1770 0.07
托科夫斯克	98.62	0.68	痕量	0.18	0.20	0.10	2.645	2.6	1760
小斯克列耶夫	99.5	0.44	—	0.12	0.08				

* 赫鲁斯塔利山和极圈测站为石英矿床, 其余为硅石矿床。

不同矿床的石英和硅石有不同的还原性。巴尼契, 卡劳尔山矿区的硅石还原容易, 而且快, 而赫鲁斯塔利山的石英还原就很困难, 而且慢, 在炉膛上部破裂, 并需要消耗大量电能。

生产工业硅所用的石英和硅石应该尽量少含杂质和粘着物(粘土、土、矸石等)。

外部混入和内部含有的杂质能促使二氧化硅熔点降低, 加速石英向方石英转变, 并降低石英的还原速度。

制取工业硅用的石英和硅石, 按化学组成应满足 ЦМТУ 1175 和 СТУ 49-96-60 中规定的要求, 见表2。

表 2 对硅石和石英的技术要求

技术条件	化学组成, %			
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
ЦМТУ1175 (有色冶金产品技术条件)	≥98.2	≤0.25	≤0.25	≤0.60
СТУ49-96-60 (专用技术条件)	≥98.0	≤0.40	≤0.25	≤0.90

熔炼工业硅用的硅石通常给料的粒度应为 10~60mm, 对大炉子可达到 80mm。利用硅石时, 它在炉料中的粒度组成波动在 10~50mm 之间。

在选矿厂石英或硅石要经过破碎筛分, 筛除小于 10mm 的部分, 洗去粘土质泥沙。

硅石和石英不仅按粒度组成, 而且按化学组成分类, 因为不同矿层和采矿层即使在同一个采石场, 其化学组成也是很不相同的。石块的断口应该密实, 均一和纯净, 对于硅石应为白色, 玫瑰色或烟色, 而对于石英则应为透明, 半透明或乳色。硅石或石英的颜色主要是由其中的外来杂质含量决定的。根据某现行工厂的实验资料, 卡劳尔山和赫鲁斯塔利山矿床硅石和石英的这种关系见表 3。

表 3 石英和硅石的颜色与化学组成的关系

硅石或石英的颜色	杂质含量, %		
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
透明* (石英)	0.18	0.06	0.25
淡灰色	0.23	0.55	0.16
白色	0.37	0.95	0.19
暗灰色	0.46	0.75	0.18
玫瑰色	0.69	0.48	0.22
褐色	3.08	0.97	0.20

* 赫鲁斯塔利山石英。

石英和硅石的熔点取决于材料的纯度和结构的完整性。下面

列出了某些二氧化硅变体的熔点(℃):

无定形状的纯氧化硅和方石英	1713
脉石英和纯变质硅石	1750~1770
含杂质 2% 以下的硅石	1730~1750
杂质含量 3% 以下的硅石	1710~1730
杂质含量 4~5% 的硅石	1690~1710

杂质数量对石英和硅石的机械强度也有很大影响, 表 4 所列数据即可证实^[1]。

表 4 石英和硅石的机械强度

原 料	密 度 g/cm ³	抗压强度 MPa	灼减 %	杂质含量, %				
				Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
卡劳尔山硅石	2.654	40~50	0.12	0.22	0.82	0.21	0.08	0.08 1.53
赫鲁斯塔利山石英	2.650	24~26	0.14	0.24	0.08	0.28	0.01	0.009 0.759

为了搞清上述各矿床石英和硅石在高温下的热稳定性, 特在实验室条件下进行了如下试验: 将粒度 10~40mm 的石英或硅石轮流一批批放入加热了的硅炭棒电炉, 之后测定每批试料的粒度组成, 试验数据见表 5。

表 5 烧烧后的石英和硅石的粒度组成

原 料	炉温, °C	从加料起到开始		各粒级含量, %		
		破裂的时间, min	- 5mm	+ 5~10mm	+ 10~25mm	
石 英	1500	2	1.98	5.49	92.6	
	1200	2	1.30	2.70	96.0	
	1000	3				
	800	30				
硅 石	1500		0.78	5.8	93.42	
	1200		0.9	5.6	93.5	

石英能很快地破裂成更小的部份; 而硅石在 800°C 以上不发

生任何明显变化。

卡劳尔山和巴尼契山矿区的硅石在用电炉生产工业硅中得到了最广泛的应用。

生产硅用的所有硅石矿床都埋于地壳表层，上面有一不厚的剥离层，矿层有时达到5~8m。这种硅石利用露天开采法开采，也就是在剥去剥离层以后，用爆破岩石大崩落的方法进行开采。在硅石矿层厚度大和剥离层小的条件下，露天开采的费用比地下开采少33.34~50%。开采出的硅石要经过加工和选矿，通过这些过程把泥沙、粘土和其他附着物分离出去。1960年以前，在露天矿不对硅石进行破碎、洗涤和筛分的专门选矿作业，只是把硅石堆放起来。此时堆放的硅石块上的杂质（泥沙、粘土等）被雨水冲掉或用烘干办法去掉。

近几年对硅石质量提高了要求，特别是用以生产高质量硅砖和工业硅时要求更高，因此不仅需要在开采地点对硅石进行筛分，而且要进行选矿。在现代化大型露天矿设有破碎筛分场，开采出的硅石在这里预先破碎成横断面小于110mm的块，然后洗涤和筛分。在硅石洗涤时， 1m^3 产物水的消耗通常是 2m^3 。利用破碎到20~100mm，并在开采地点经过洗涤的硅石来生产工业硅是有许多好处的，即：

- (1) 减少运输费用；
- (2) 降低工业硅生产时的硅石消耗；
- (3) 由于通过洗涤除掉了有害杂质（铝和钙）因此提高了商品硅的质量等级。

正确解决硅石的选矿和筛分问题，对合理地利用现有原料资源来说具有头等意义。

第二节 碳质还原剂

在工业硅生产中应用碳质还原剂进行硅石还原。还原剂必须

灰分少、挥发分含量不高、有较高的还原能力、足够的机械强度和较高的电阻。在还原炼硅过程中不用含有大量灰分的烟煤和烟煤焦（达 10% 以上），但是工业试验表明，灰分 2~3% 的近期烟煤与木炭混合（达到 50%）就能顺利地用以炼硅。

现有工厂的经验表明，木炭是能够满足全部要求的最好的碳质还原剂之一。由于木炭的孔隙率大，所以与相同重量的无烟煤相比，体积大 5 倍。木炭的气孔能促进气化的氧化硅通过，因而加速还原过程。

木材是制取木炭的原料。由于木材种类、土壤和砍伐时间等的不同，所砍伐木材的水分含量波动在 40~50% 之间。木材干燥是放在露天里进行，其中的水分逐渐排出。木材露天干燥时，放置一年半以后，水分即可达到最低含量。这时木材中的水分含量不超过 15~20%。不同种木材同时炭化，所得的木炭的灰分不均匀，其强度、固定碳含量、尺寸大小裂缝数量等也都不同。

因此，在木材炭化之前，应该对它按种类进行分选。实际上，下列种类的木材可以混合在一起同时进行碳化：云杉和银松、松和杉松，白杨、赤杨和枫杨等。在分选过程中，全部腐烂的木材应该除掉。

木材在加热时逐渐分解。在木材加热到 100~105°C 时，水分开始分离出来，从大约 130°C 起化学组成发生变化。这时松脂油的蒸气和其他挥发物质由针叶树种木材中分离出来，木材的颜色变为黄褐色。在 200°C 下木材半炭化成暗褐色，此时木材仍保持原来的性质，而且沿纤维开裂。

在温度 250~300°C 时，在木纤维的横断面上已完全呈现黑色，在热到 350°C 时，得到黑色的木炭，但它还是软的，用手摸时能将手弄脏，敲打时发出沉闷的声响。加热到 400°C 时，木炭上的褐色痕迹完全消失，变成深黑色，有了硬度，敲打时发出响声。

木材分解时，通常有下列气体放出：二氧化碳、一氧化碳、

醋酸蒸气、木精和树脂蒸气。

温度 270~400℃ 时，碳氢化物气体析出，而且放出的木精和树脂蒸气量大大增加。

木炭的最终煅烧温度超过 400℃ 时，会导致其化学组成进一步变化，其中碳含量增大，见表 6。

表 6 木炭组成的变化与煅烧温度的关系

木质煅烧温度℃	元素含量，%		
	C	H	O + N
400	77.7	4.5	18.1
500	89.2	3.1	6.7
600	92.2	2.6	5.2
800	95.7	1.0	3.3
1000	96.6	0.5	2.9

直到本世纪 30 年代，最广泛的烧炭法仍然是成堆烧炭法：将木材堆好后，外面复盖上泥土，然后将木材点燃，依靠部分燃烧木材的热量使木材炭化。因此，成堆烧炭法常被称作氧气烧制法。这种制取木炭的方法生产率较低，而且燃烧时会造成木材损失（达 15%）。

第二种制取木炭的方法是在隔绝空气的高温作用下，对木材进行热分解（高温热分解）。在这种情况下，会同时发生或相继发生一系列复杂的化学反应，其中包括分解反应，也就是由复杂的木材物质形成更简单的物质。

在木材热分解时得到固态、液态和气态产物。液态和气态产物以蒸气和气体混合物的形态放出，而固态产物（木炭）留在木材热分解的装置中。

在苏联广泛利用连续生产的科兹洛夫炉(печь Козлово)对木材进行热分解，这种炉子的燃料为木柴或重油。在高温下煅烧出的炉气进入木材烤干炭化室，在最后的区域木炭冷却到 50~60℃。

按工艺过程整个炉子的长度分为三个区域：木材干燥区、炭化区和木炭冷却区。

最近认为连续生产的竖式罐式炉是对木材进行热分解的最先进和最经济的炉子。苏联的一个木材化工厂已安装了这种炉子。科兹洛夫炉和竖式罐式炉对木材进行热分解所得的指标见表 7。可见，竖式罐式炉的全部指标都优于科兹洛夫炉。竖式罐式炉烧制木炭的成本低。由于木材加工的全部过程，从铁路平板车卸下木材开始，到木炭装车为止，均已实现机械化和成套自动化，所以卫生条件良好，能保证文明生产。

表 7 科兹洛夫炉和竖式罐式炉中木材热分解的工作指标

指 标	科 兹 洛 夫 炉	竖 式 罐 式 炉
木材炭化的单位生产率, kg/(m ³ ·h)	10	30~50
煅烧温度, °C	380~390	450~650
木炭实收率, wt%	37	30
木炭中的含量, %		
碳	68~70	84~90
氢	5	3.4
固定碳的百分率, %	78以下	95以下

木炭热分解现代竖式罐式炉车间的工艺流程见图 1。

木材从平板车 1 进入流管 2，然后进入给料机 3 和多盘圆锯截木机 4，锯成尺寸为 200mm 的木段，之后用斗式提升机 5 把木段运到干燥机的上部，再用皮带运输机 6 加入干燥机 7 中。

干燥后的木段由翻斗提升机 8 提升到料斗中，料斗底部安有闸门 9。定期地把木材从料斗加入竖式炉 10 中。木材热解时形成的蒸气——气体混合物由罐进入预冷凝器 11，然后经冷却器 12 进入冷凝器 13，冷却的但未冷凝的气体由冷凝器进入鼓气机 14，而沉淀物则进入收集器 15。未冷凝的气体穿过泡沫洗涤器 16 和旋风除尘器 17 后进入罐的下部去冷却木炭。这些气体中的一部分由料钟 18 吸出，送到燃烧室燃烧和稀释气体载热体。