

(3) 18-26

硅铁和工业硅的氧化精炼

唐 恺 俞荣祥 潘剑明

(浙江省冶金研究院, 杭州 310007)

丁伟中 蒋国昌 徐匡迪

(上海大学上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室)

TF 645

摘要 由 Si-Al-Ca-Fe 四元合金熔体的热力学性质和相应熔渣的活度数据, 对采用氧化精炼工艺脱除硅铁和金属硅中的 Al、Ca 等杂质进行了理论探讨, 并给出了氧化精炼过程中元素的平衡分配定量预测结果。

关键词 硅铁 金属硅 氧化精炼 热力学性质 平衡

活度

1 引言

工业性大规模制造硅铁合金和工业硅, 通常是以硅石、碳质还原剂等为原料混合加入埋弧电炉中, 利用高温下碳质还原剂中的碳还原硅石中的 SiO₂ 而制得。在高温和强还原势条件下, 上述原料中的杂质元素也同时被还原。如硅石和焦炭灰份中的一部分 Al₂O₃、CaO 和 MgO 被还原而进入合金中, 而原料中的 Fe、Ti 等杂质元素几乎百分之百地被还原。

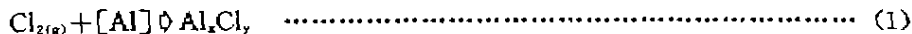
作为一般用途的硅铁合金, 上述杂质元素并不构成其使用上是困难。但若将硅铁合金用于高纯净钢和硅钢的脱氧、合金化以及某些特殊铸铁的孕育时, 对其中的 Al、Ca 等杂质元素含量就有较严格的要求。而金属硅用作进一步制造高纯硅和化工产品的原料时, Al、Ca、Mg、Ti 和 Fe 等元素含量的控制标准是极其苛刻的。为了减少硅铁和金属硅中的杂质含量, 除了需严格控制原材料中的杂质含量之外, 还需引入产品的精炼工序, 因为即使选择比较纯净的原料来生产这类硅基合金, 受设备条件、工艺操作等因素的影响, 产品中的杂质元素含量有时仍不能满足用户的需求。

诚然, 引入后续精炼处理工序会增加生产成本, 但纯度较高产品的市场价格也相应地提高。图 1 是国际市场上金属硅的价格与其中杂质元素含量的关系^[1], 金属硅中的杂质含量愈低, 则其价格愈高。而硅铁合金在国际市场上的价格与杂质含量之间也有类似的关系。因此, 硅铁合金和金属硅经过精炼所得到的产品市场回报显然要高于付出的成本。

2 精炼方法

工业性大规模精炼硅铁和金属硅的主要方法是氯化精炼法和氧化精炼法。

氯化精炼方法是向液态合金中吹入氯气, 使杂质生成沸点很低的氯化物, 在冶炼温度下以气态形式逸出炉外, 即:



■ 浙江省自然科学基金资助



此方法的优点是方法简单，可以有效地脱除 Al、Ca、Fe 等杂质元素，但对环境污染严重，因此在工业化国家已被淘汰。

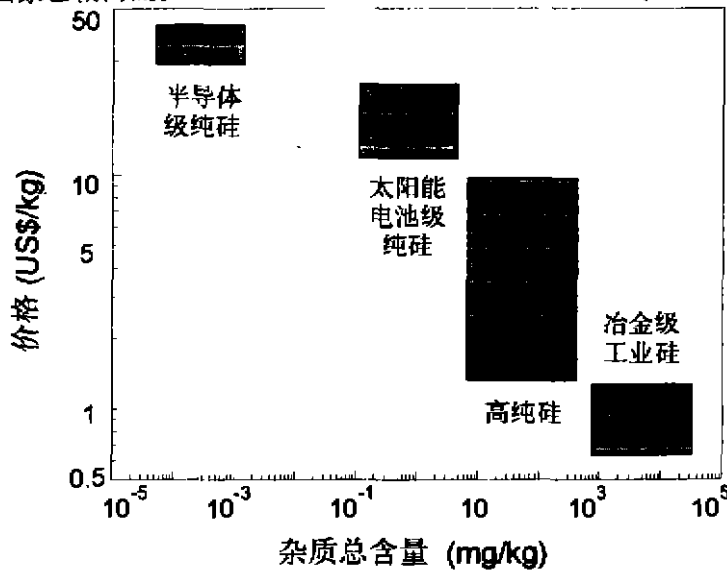
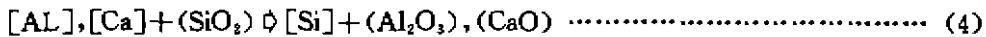


图 1 金属硅中杂质含量与价格之间的关系

氧化精炼方法是选用合适的氧化剂，将液态合金中的 Al、Ca 氧化生成氧化物进入渣相而脱除。可选用的氧化剂有：氧气、空气、SiO₂ 和 Fe₂O₃ 等。采用氧气或空气等气态氧化剂进行精炼时，整个反应过程可用下式来描述：



该反应发热量较大，因此可在不外加热量的条件下进行，但同时也会发生 Si 的氧化反应，造成金属硅的损失。而采用 SiO₂ 作为氧化剂时：



整个反应过程的放热量要比反应(3)少得多，需补充热量，但可使硅铁中的硅含量略有上升。一般采用前两种方法相结合的氧化精炼工艺，使整个过程既无须补充热量，又可最大限度地降低合金中硅的氧化。

3 用合金热力学性质预测精炼过程的平衡关系的原理

硅铁和金属硅的氧化精炼过程，可视作在 Si-Fe-Al-Ca-O 封闭体系中进行，体系内只有合金和炉渣两相，与外界环境之间没有物质交换；而体系内的 Fe 只能存在于金属相中，不参与反应过程，Fe 的存在仅仅改变了合金的物理性质(如合金的熔点、表面张力等)和合金熔体中其它组元的热力学性质(如 Si、Al、Ca 等的活度)。

