

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0827- 05

金属硅的氧化精炼^①

王新国^{1, 2}, 丁伟中¹, 沈虹², 张静江²

(1. 上海大学 上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072; 2. 上海汽车工业技术中心, 上海 200040)

[摘要] 冶金硅是生产有机硅和电子用硅的重要原材料, 需精炼处理以降低其中的杂质。氧化法是比较有效的精炼除杂法, 利用该法时选择具有合适密度、粘度、液相线温度和界面张力的炉渣是保证精炼反应顺利进行的关键。以钠钙硅酸盐玻璃为氧化剂对冶金硅的脱铝和脱钙进行了试验。结果表明冶金硅中的杂质铝钙去除率最高可达 93.1% 和 96.4%, 铝和钙的含量最低降至 0.07% 和 0.025%, 达到了很好的精炼效果。

[关键词] 金属硅; 氧化精炼; 热力学

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

冶金硅是生产有机硅、电子用硅的初级原料, 不同的用途要求不同的纯度, 图 1 说明了工业用各种金属硅的杂质含量^[1]。由于冶金硅中含有 Al, Ca 等杂质, 影响它在许多领域内的应用, 需要进行精炼处理。

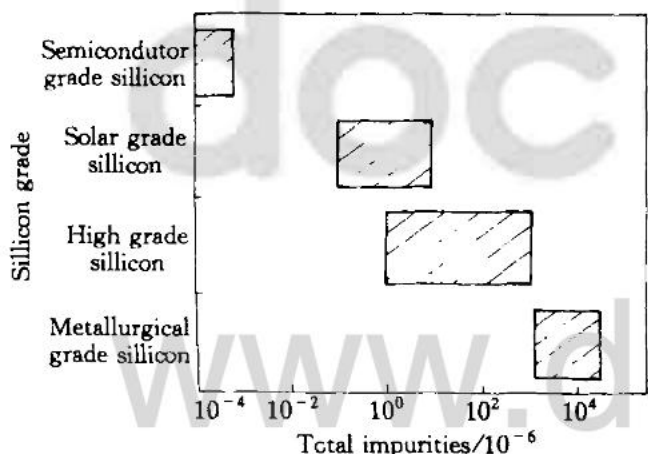


图 1 金属硅的等级^[1]

Fig 1 Grade of silicon^[1]

对硅的精炼, 目前比较成熟的方法主要有氯化法和氧化法 2 种。氯化法是在液态金属硅中通入 Cl₂, 使其中的 Al, Ca 等杂质变为相应的气体氯化物 (AlCl₃, CaCl₂ 等) 排出而达到精炼目的, 该法危害环境、人员健康和厂房设备, 而氧化法对环境污染较轻, 一些企业开始转向这种精炼工艺。

1 氧化精炼法的热力学原理

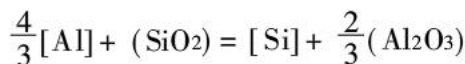
氧化精炼法的实质, 是将液态硅中的杂质元素

氧化, 使其产物进入渣相, 金属与炉渣达到热力学平衡, 从而完成脱除杂质的目的。所用氧化剂主要有气体如 O₂、固体氧化剂如 SiO₂ 及合成炉渣如 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 等。

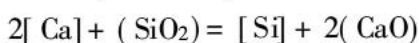
从金属硅中各组元的氧化物生成自由能数据可知, 在相同的氧压和温度下, 组元与氧的亲合力各不相同, 与氧亲和力最大的是 Ca, 其次是 Al, Ti 和 B, Al-O, Ti-O 及 B-O 之间的亲和力与 Si-O 之间的亲和力相近, Fe 与 O 之间的亲和力最小。氧化法精炼就是通过上述选择性氧化原理进行的, 尽管氧化剂可采取不同的形式, 但杂质得到氧化去除的实质是一样的。

在硅的精炼过程中, 主要发生 Al, Ca 及 Si 的氧化还原反应, 因此将精炼过程热力学研究的对象确定为 Si-Al-Ca-O 系, 即平衡过程是在三元合金 Si-Al-Ca 和三元炉渣 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 之间进行的。

由相律分析知, 在温度一定时, 只要指定渣系 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 中任意两个组元的浓度 (或活度), 则可确定整个体系。渣金间的独立反应为^[2-6]:



$$\Delta G_{Al}^{\ominus} / (kJ \cdot mol^{-1}) = -105.867 - 0.01047T$$



$$\Delta G_{Ca}^{\ominus} / (kJ \cdot mol^{-1}) = -180.162 - 0.03647T$$

2 精炼体系的物理化学性质

为了更好地了解精炼过程中渣金间的相互作用, 必须对体系的熔点、粘度、密度等基本物性进

① [基金项目] 上海市自然科学基金资助项目(97XD14005)

[收稿日期] 2001- 09- 22; [修订日期] 2001- 12- 17

[作者简介] 王新国(1972-), 男, 工程师, 博士。

行分析。

2.1 体系液相线温度

不同研究者^[7~11]对金属硅的熔点研究结果比较接近,为1414℃,含有杂质后熔点会下降。精炼过程中炉渣应为熔融态,因此要求炉渣的熔点不能太高。从SiO₂-CaO-Al₂O₃渣系的相图^[12~14]来看,1550℃时较大成分范围内有一个均匀的液相区。在实际生产中随着精炼过程的进行,体系不断向环境散热,温度连续降低,较低的温度使炉渣液相区收缩,将影响精炼效果。所以,一般在精炼时向基渣中加入熔剂物质,使炉渣在不同温度下保持液相状态,从而使合金中的杂质元素有充分的时间去除。

2.2 体系密度

精炼过程中,渣系密度应该尽量与合金密度有一定的差别,使精炼产生的炉渣能够上浮。这样,可以使精炼后的渣金容易分离。

金属硅在1550℃时的密度为2470 kg·m⁻³^[12,15]。

1550℃时渣系的等密度线测定值^[13,14]见图2。在选择精炼渣系时,对密度的考虑可结合图2进行。从图2可知,炉渣的密度随SiO₂含量的增加而变小,但CaO的含量增加时,炉渣的密度会变大。在精炼过程中如果选用该炉渣,随着反应的进行,SiO₂含量会降低,CaO含量将增加,这将使炉渣的密度随着反应的进行而变大,不利于精炼结束后的

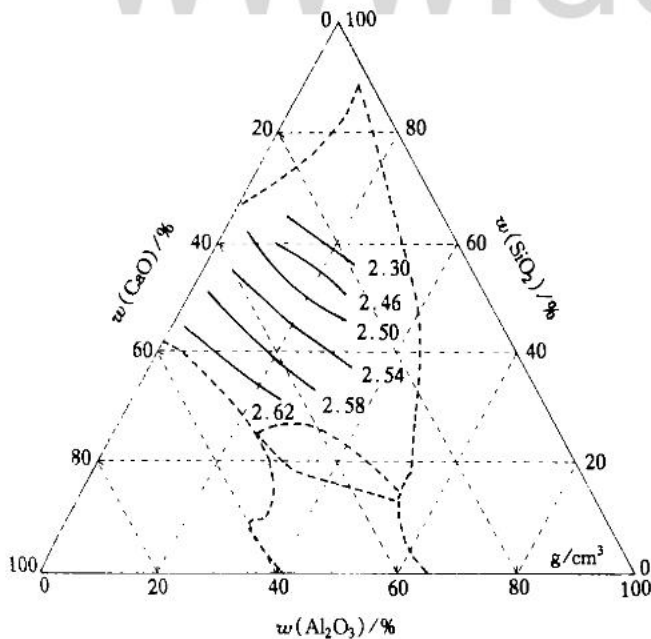


图2 1550℃时SiO₂-CaO-Al₂O₃渣系的等密度线^[14]

Fig. 2 Isodensity lines of SiO₂-CaO-Al₂O₃ slags at 1550℃^[14]

渣金分离,易在金属中形成夹杂,故精炼初渣要选择密度小的类型,比如可以向基炉渣中加入碱金属氧化物等,或者以富含上述氧化物的炉渣代替普通硅酸盐炉渣。

2.3 体系粘度

为改善反应的动力学条件,精炼渣系要有好的流动性。1500℃时渣系的等粘度图^[16]如图3,可知渣系的粘度几乎与CaO的等浓度线平行,并且当CaO<17%时渣系粘度出现剧增,说明低浓度范围内CaO含量对渣系粘度的影响很大,从粘度角度考虑,CaO含量不宜过低。以CaF₂形式引入F⁻会使上述炉渣的粘度降低,流动性改善,加入5%左右的CaF₂可使上述渣系粘度降低60%,但随着温度的升高这种作用减弱。含Na₂O13%左右的渣系的粘度在1300℃时为10Pa·s左右,并且随温度的升高而急剧降低^[17]。可见在SiO₂-CaO-Al₂O₃渣系中引入CaF₂或Na₂O都可不同程度地降低炉渣粘度。

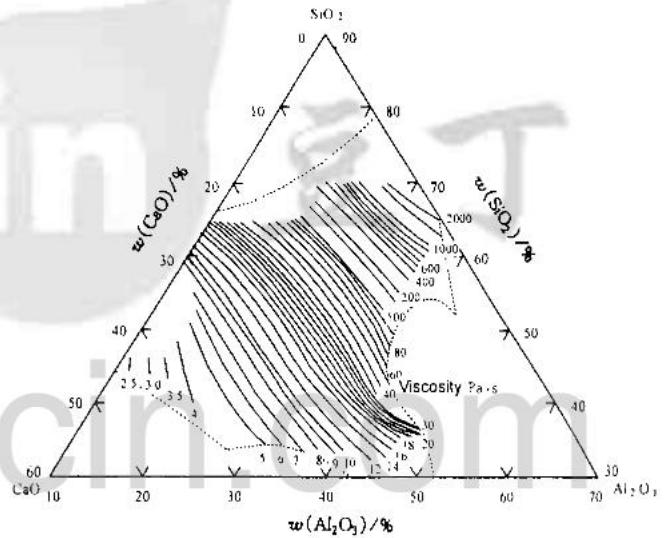


图3 1500℃时SiO₂-CaO-Al₂O₃渣系的等粘度线^[16]

Fig. 3 Isoviscosity lines of SiO₂-CaO-Al₂O₃ slags at 1500℃^[16]

2.4 精炼渣系的选择

根据以上分析可知,由于一定温度范围内合金的物化性质基本不变,所以应着重考虑炉渣物化性质对精炼反应的影响。在选择精炼渣系时要充分考虑其密度、熔点、粘度等,以保证精炼反应的顺利进行。用普通的钙铝硅酸盐炉渣可能会使渣金分离困难,因此在渣系选择时要注意。

普通钠钙硅酸盐玻璃的密度为约2.50 g/cm³,略低于金属硅的密度^[9,10]。其液相线温度最高为1100℃,在精炼温度(至少在金属硅的熔点1414℃以上)下,其粘度较低(粘度20~30 Pa·s)。此外,由于这种硅酸盐制品中富含SiO₂,因此反应性好,其主要成分范围^[9,10]见表1。

表 1 普通钠钙硅酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃的主要成分^[9, 10]

Table 1 Composition of ordinary glass^[9, 10] (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
69~ 75	0~ 2.5	5~ 10	1~ 4.5	13~ 15	0~ 2

Weiss 等^[17] 用 Na₂O(20%)-CaO(20%)-SiO₂(60%) 的炉渣与金属硅进行平衡实验时, 金属硅中平衡 Na 含量仅为 0.012%, 说明该类型的炉渣可以作为金属硅的精炼剂。

本研究采用普通钠钙硅酸盐玻璃作为精炼渣系, 对金属硅进行氧化精炼的试验研究。同时观察底吹 Ar 气和压缩空气的不同试验条件对精炼结果的影响。

3 实验

3.1 实验原料

试验用原料粗硅由某厂提供, 为了调整其中所含的 [Al], [Ca] 含量, 采用分析纯级铝块 (99.99%) 和 SiCa 合金作为合金剂。其成分见表 2。试验用 Ar 气纯度为 99.994%。所用钠钙硅酸盐玻璃的成分范围见表 1, 精确的成分在试验结果的化学分析过程给出。

表 2 实验用金属原料的成分

Table 2 Composition of metallic materials (%)

Element	Fe	Si	Al	Ca	P	C
Silicon	0.134 7	0.195 1				
SiCa	60.42	2.5	25.9	0.04	0.8	10.3

3.2 实验设备及过程

试验在 100 kVA 的感应炉内进行。实验过程采用“钠钙硅酸盐玻璃+ 金属硅+ 底吹气体”方式进行。渣金比 0.24, 底吹气体为 Ar 气和压缩空气 2 种, 流量分别为 2.5 L/min 和 1.5 L/min。温度为 1550 ± 30 °C。在不同时刻取渣金样品以备化学分析, 并且在精炼反应进行一段时间后扒渣, 重新加入新玻璃渣进行操作。渣系和合金体系中的 (Na₂O) 和 [Na] 含量采用 Pye Unicomp Ltd.-SP9800 型原子吸收光谱仪进行分析。渣系组元和合金中的 [Al], [Ca] 含量用 Perkin Elmer Plasma 400 ICP Spectrometer 等离子发射光谱仪进行分析。

4 结果及讨论

底吹氩气和空气进行精炼时渣金成分随时间的

变化关系曲线见图 4 和图 5。

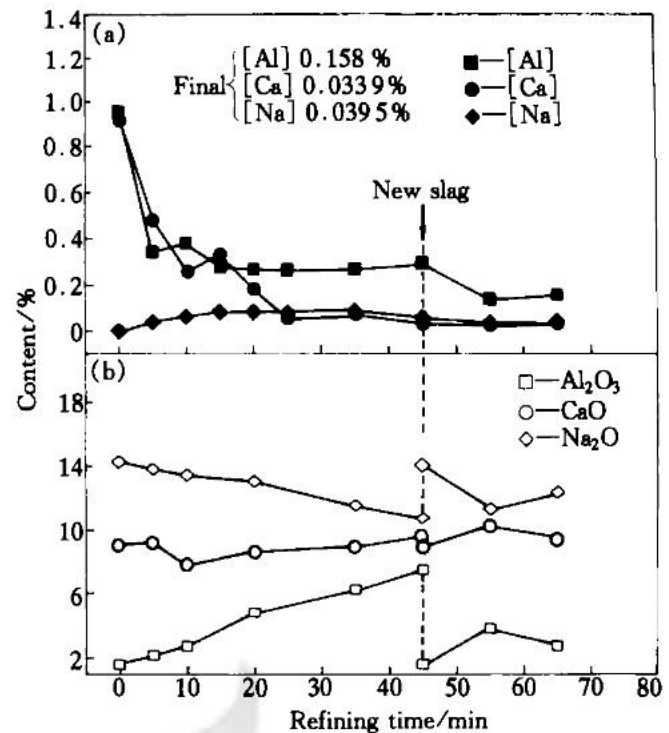


图 4 金属硅精炼过程体系成分随时间的变化情况 (玻璃+ 底吹氩气)

Fig. 4 Composition vs refining time of silicon (glass+ Ar gas blowing)
(a) —Metal phase; (b) —Slag phase

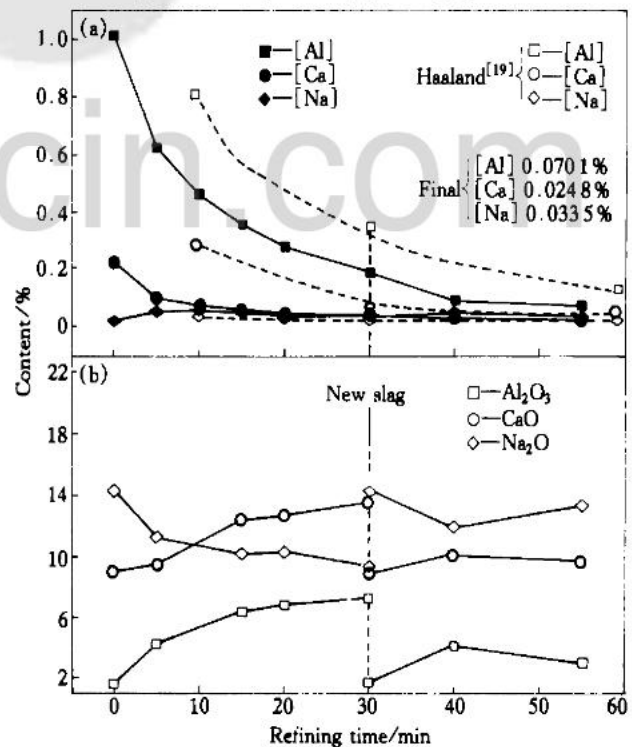
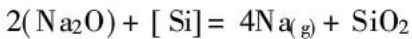


图 5 金属硅精炼过程体系成分随时间的变化情况 (玻璃+ 底吹压缩空气)

Fig. 5 Composition vs refining time of silicon (glass+ air blowing)
(a) —Metal phase; (b) —Slag phase

钠钙硅酸盐玻璃渣对金属硅中[Al], [Ca]杂质元素的去除非常有效(图4)。在精炼反应进行到35 min时, 71.8%的[Al]和92.4%的[Ca]已经得到去除。将初始炉渣扒掉, 加入相同量的新渣, 30 min后[Al], [Ca]含量分别达到0.16%和0.034%, 杂质最终去除率分别为83.5%和96.4%。可见Ar气搅拌改善了反应的动力学条件, 可以在短时间内达到比较好的精炼效果。

同时由于玻璃中含有氧化钠, 使金属硅中的[Na]含量也经历了一个先增加再降低的变化过程。[Na]非常活泼且易挥发, 当有[Si]存在时, 其氧化物(Na_2O)含量将变得不稳定, 发生如下反应:



反应前期, 金属硅中[Na]含量逐渐升高, 渣中(Na_2O)含量在逐渐降低。Haaland等^[18]指出, 与 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 形式的渣进行平衡时, 上述反应的 $p_{\text{Na}(\text{g})}$ 最大, 除此之外, 随着(SiO_2)含量的增加或降低, 上述蒸气压都将降低。因此随着反应的进行, 金属硅中的[Na]含量又会逐渐下降。Haaland等^[18]实验中的钠含量变化趋势与本研究相同。

以压缩空气代替Ar气进行底吹搅拌的实验结果见图5。从实验结果看, 底吹压缩空气对[Al], [Ca]的去除都非常有效。精炼的最终结果, [Al], [Ca]杂质含量分别达到0.0701%和0.0248%, 去除率为93.1%和88.7%。初始[Al]含量几乎相同的金属硅用压缩空气精炼的结果比Ar气搅拌的结果提高了一倍, 这是因为底吹压缩空气一方面可以加强精炼体系的搅拌, 另一方面为精炼过程引入了更多的氧化剂。

Haaland等^[19]在1500℃时, 利用钠钙废玻璃渣(渣/金比为0.3)与底吹空气(流量1.5 L/min)对初始铝、钙含量为0.6%和0.3%左右的金属硅进行了精炼处理, 其试验结果也在图5中列出, 尽管杂质铝、钙和钠的变化趋势相同, 但在处理时间相同时, 他们的铝、钙脱除率比本研究低。

Weiss等^[17]在1500℃时, 利用 Na_2O (15%)- SiO_2 (85%)的炉渣对初始杂质含量为Al 0.44%和Ca 0.09%的金属硅进行精炼处理(渣金比2.5:1), 处理时间60 min时铝钙含量分别为0.244%和0.002%, 其杂质去除率分别为45%和97%, 可见Weiss等^[18]的铝去除率比本研究的结果要低, 钙的去除率基本相同。

从本研究结果和相关文献结果的比较看出, 钠硅酸盐玻璃是一种有效的精炼渣系。尽管在精炼过程中, 可能使金属硅中的钠含量有所增加, 但其作

为普通高纯硅(杂质总量要求<0.5%), 在应用过程中不构成大的危害。

5 结论

氧化精炼法可以有效去除金属硅中的铝和钙等杂质, 但由于普通钙铝硅酸盐炉渣的密度与金属硅的密度相近或略大, 在精炼时可能发生渣金分离困难的现象, 利用同样具有精炼作用且密度较低、粘度较小的钠钙硅酸盐玻璃作为精炼渣系可克服渣金分离困难。

在温度为1550℃、渣金比为0.24的试验条件下, 底吹氩气对初始铝钙含量分别为0.953%和0.902%的金属硅精炼65 min后, 杂质的去除率分别为83.5%和96.4%, 达到了很好的精炼效果。在相同的条件下, 底吹压缩空气的操作结果表明杂质铝钙的去除率也达到了93.1%和88.7%。由于试验过程使用了含钠氧化物炉渣, 使精炼结束后的合金中钠含量有所增加, 但其作为普通高纯硅(杂质总量要求<0.5%), 应用过程中增加的钠不构成大的危害。说明普通钠钙硅酸盐玻璃是冶金级金属硅精炼的一种良好氧化剂。

[REFERENCES]

- [1] Johannesson B, Sigfusson Th. Effect of thermal history and internal stress on disintegration of ferrosilicon [A]. The Proceedings of INFCON 8 [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 104-109.
- [2] 魏寿昆. 冶金过程热力学 [M]. 上海: 上海科技大学出版社, 1980. 10-19.
WEI Shou kun. Thermodynamics of Metallurgical Process [M]. Shanghai: Shanghai Science Technology Press, 1980. 10-19.
- [3] 梁连科. 工业硅炉外精炼过程的物理化学分析 [J]. 铁合金, 1998, 2: 25-27.
LIANG Liang ke. Physical and chemical analysis of refining process for metallurgical silicon [J]. Ferroalloys, 1998, 2: 25-27.
- [4] 陈襄武. 钢铁冶金物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 103-112.
CHEN Xiang wu. Physicochemical Analysis of Iron and Steel Metallurgy Process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 103-112.
- [5] 王新国. 硅系合金氧化精炼过程的热力学研究 [D]. 上海: 上海大学, 2001.
WANG Xin guo. Thermodynamics Research of Oxidation

- Refining Process for Silicon Alloy [D]. Shanghai: Shanghai University, 2001.
- [6] 王新国, 丁伟中, 唐 恺, 等. 硅系合金氧化精炼过程的热力学研究 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 503– 509.
- WANG Xin guo, DING Wei zhong, TANG Kai, et al. Thermodynamics research of oxidation refining process for silicon alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 503– 509.
- [7] 张 烽, 于 忠. 铁合金生产的理论和工艺 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994. 84– 90.
- ZHANG Feng, YU Zhong. Production Theory and Technology of Ferroalloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. 84– 90.
- [8] Tuset J K, Ottem L, Livik R, et al. Principles of silicon refining [A]. Silicon for Chemical Industry [C]. Norway: Geiranger Press, 1992. 1– 10.
- [9] Kenneth C M. Thermophysical properties of silicon [J]. ISIJ International, 2000, 40: 130– 138.
- [10] Robert B, Andrew C. Measurements of the surface tension of the iron silicon system using electromagnetic levitation [J]. ISIJ International, 2000, 40: 157– 159.
- [11] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements [J]. CAL-PHAD, 1991, 15: 317– 320.
- [12] Schei A, Tuset J, Tveit H, et al. Production of High Silicon Alloys [M]. Trondheim, Norway: Tapair Forlag Press, 1998. 234– 260.
- [13] 王 俭, 毛裕文. 渣图集 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 44– 60.
- WANG Jian, MAO Yu wen. Slag Figures [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. 44– 60.
- [14] VDEH. Slag Atlas 2nd Ed [M]. Dusseldorf: Verlag Stahleisen Press, 1995. 47– 54.
- [15] Dumay C, Cramb A W. Density and interfacial tensions of liquid Fe Si alloys [J]. Metall and Mat Trans B, 1995, 26B: 173– 176.
- [16] Turkdogan E T. Physicochemical properties of slags and glasses [J]. The Metal Soc, 1983, 4(10): 113– 117.
- [17] Weiss T, Schwerdfeger K. Chemical equilibria between silicon and slag melts [J]. Metallurgical and Metals Transactions B, 1994, 25(8): 497– 504.
- [18] Haaland D, Linstad L H, Tuset J K, et al. Use of alkali oxides slags in silicon refining [A]. Silicon for the Chemical Industrial II [C]. Norway: Geiranger Press, 1994. 271– 282.

Oxidizing refining process of metallurgical grade silicon

WANG Xin guo^{1, 2}, DING Wei zhong¹, SHEN Hong², ZHANG Jing jiang²

(1. Shanghai Enhanced Lab of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Shanghai Automobile Industry Technology Center, Shanghai 200040, China)

[Abstract] Metallurgical grade silicon is raw materials for organic and electronic uses. The impurities should be reduced through refining treatment, the method of oxidizing is priority now. The physicochemical properties of the system should be emphasized when such method is used. The slag with appropriate density, viscosity, liquidus temperature and interface tension is key to the refining. The experimental of the removal of aluminum and calcium in silicon metal is done using recycled glass. The results indicate that 93.1% of aluminum and 96.4% of calcium can be removed. The contents of Al and Ca are lowered to 0.07% and 0.025%.

[Key words] silicon; oxidation refining; thermodynamics

(编辑 朱忠国)