

[文章编号] 1004- 0609(2001) 03- 0503- 07

硅系合金氧化精炼过程的热力学分析^①

王新国, 丁伟中, 唐 恺, 蒋国昌, 徐匡迪

(上海大学 上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072)

[摘 要] 应用亚正规熔体模型对 $\text{Si-Fe-Ca}(-\text{Fe})$ 合金体系和 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系的热力学性质进行了理论研究, 计算出了上述体系组元的等活度曲线图。分析了 1550 °C 温度条件下, 金属硅和 75SiFe 在氧化精炼过程中杂质元素的渣金平衡成分, 给出了铝和钙的平衡等浓度线。根据模型计算的结果, 分析了在相同实验条件下金属硅和 75SiFe 中杂质 Al 和 Ca 之间的关系。

[关键词] 硅; 75SiFe; 氧化精炼; 热力学

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

冶金级金属硅(MG-Si)是在矿热炉内利用硅石和碳质还原剂通过还原反应制得的。由于原料硅石和还原剂本身并不纯净, 因此 MG-Si 中含有 2% 左右的铝、钙、磷和铁等杂质元素。75SiFe 用相同的方法制得, 但原料中包含了约 25% 的铁^[1~3]。

MG-Si 是制备有机硅($\text{Si} > 99\%$)、半导体用和太阳能电池用硅($\text{Si} > 99.9999\%$)的初级原料, 其中所含的铝、钙等杂质元素对 MG-Si 在上述领域的进一步应用十分有害。在正常情况下, 有机硅比 MG-Si 的售价要高 200 US\$ / t 左右^[4]。我国目前的金属硅生产厂家大都停留在初级 MG-Si 产品的水平上, 显然, 提高 MG-Si 产品的质量, 减少杂质含量对提高生产厂家的经济效益十分必要。75SiFe 是钢铁冶金过程中的脱氧剂、合金剂和发热剂的重要原料, 如果产品中铝、钙含量较高, 容易使浇注水口堵塞, 产品受潮后极易发生粉化, 不利于产品的运输和应用^[5~7]。因此, 有必要对 MG-Si 和 75SiFe 进行精炼处理, 尽量去除其中的铝、钙等杂质元素。

对金属硅和 75SiFe 进行脱铝、脱钙精炼处理的主要方法是氯化法和氧化法^[2, 8~11]。氯化法是用 Cl_2 吹炼液态合金, 使其中的铝、钙元素形成相应的气体氯化物并加以排除。这种方法尽管比较简便有效, 但是对环境的污染十分严重, 已经遭到淘汰。氧化精炼是根据合金中元素与氧的亲合力不同, 使亲合力大的元素优先得到氧化而被去除的原理进行的。目前, 这种方法已经成为归西合金精炼

的主要手段。

本文作者将对氧化精炼过程进行热力学分析和计算, 通过理论分析达到预测精炼过程的目的。

1 氧化精炼的热力学原理

氧化精炼过程可以通过氧气或者硅酸盐炉渣等氧化剂进行。热力学分析以 Si-Fe-Ca-O 体系为研究对象。平衡过程将在 Si-Fe-Ca 三元合金和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元炉渣之间进行。需要指出的是, 金属硅和 75SiFe 中都有不同程度的铁含量, 尽管 Fe 在氧化精炼过程中不参与反应, 为惰性元素, 但是它的存在将影响其它组元的热力学性质。由相律可知, 在温度和压力固定的情况下, 体系的自由度为 2, 也就是说, 在一定温度和体系压力条件下, 如果三元炉渣体系的任意两组元确定下来后, 合金体系组元的成分也就确定下来了, 因此, 可以用如下的反应来描述氧化精炼过程^[1, 12], 反应式中的“() ”表示炉渣体系, “[] ”表示合金体系:

$$\begin{aligned} \frac{3}{4}(\text{SiO}_2) + [\text{Al}] &= \frac{1}{2}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \frac{3}{4}[\text{Si}] \\ \Delta G_{\text{Al}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) &= -79.4003 - 0.0078T \\ x_{[\text{Al}]} &= \frac{1}{K_{\text{Al}}} \cdot \frac{a_{[\text{Si}]}^{3/4}}{y_{[\text{Al}]}} \cdot \frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/2}}{a_{(\text{SiO}_2)}^{3/4}} \\ \frac{1}{2}(\text{SiO}_2) + [\text{Ca}] &= [\text{CaO}] + \frac{1}{2}[\text{Si}] \\ \Delta G_{\text{Ca}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) &= -135.122 - 0.0273T \end{aligned} \quad (1)$$

① [基金项目] 上海市自然科学基金资助项目(97XD14005)

[收稿日期] 2000- 08- 10; [修订日期] 2000- 11- 23

[作者简介] 王新国(1972-), 男, 博士研究生。

$$x_{[\text{Ca}]} = \frac{1}{K_{\text{Ca}}} \cdot \frac{a_{[\text{Si}]}^{1/2}}{Y_{[\text{Ca}]}} \cdot \frac{a_{(\text{CaO})}}{a_{(\text{SiO}_2)}^{1/2}} \quad (2)$$

从反应(1)和(2)可知,在一定温度下,合金中的平衡 Al 和 Ca 含量分别是炉渣组元活度比 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/2}/a_{(\text{SiO}_2)}^{3/4}$ 和 $a_{(\text{CaO})}/a_{(\text{SiO}_2)}^{1/2}$ 以及合金体系组元热力学性质的函数。反之,当合金成分一定时,与之平衡的炉渣成分也就固定下来了,炉渣中将存在一系列成分点满足其组元活度比 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/2}/a_{(\text{SiO}_2)}^{3/4}$ 和 $a_{(\text{CaO})}/a_{(\text{SiO}_2)}^{1/2}$ 为常数,而这些点也就表示了与之平衡的合金中 Al 和 Ca 含量为定值的情况。因此,合金中的杂质平衡情况可以用炉渣体系的组元等浓度比线表示。准确掌握炉渣和合金体系的组元活度对控制和预测氧化精炼反应进行的情况至关重要。作者将利用冶金熔体的高阶亚正规热力学模型对精炼过程中渣金组元的活度进行分析和计算。

2 氧化精炼过程熔体组元热力学性质及平衡情况的计算

利用多元、高阶亚正规熔体模型 SELF-SReM^[13~16] 对合金体系 $\text{Si-Al-Ca}(-\text{Fe})$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 炉渣体系的组元活度进行计算分析。根据模型,引进特定的浓度变量: Y, Z, T , 它们与组元浓度的关系为

$$Y = 1 - x_1, Z = (x_3 + x_4)/Y, T = x_4/Y \quad (3)$$

上述 x_1, x_2, x_3, x_4 分别代表合金体系中 Si, Al, Ca 和 Fe 的物质的量浓度。体系及其整个均相区中组元 i 的过剩热力学性质与体系的组成和温度的关系表达式:

$$\Delta G_1^E(t) = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l A_{jkl}(t) Y^j Z^k T^l \quad (4)$$

$$\Delta G_2^E(t) = \sum_{j=2}^j \frac{A_{j00}(t)}{j-1} + \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l A_{jkl}(t) \cdot Y^j Z^k T^l \left[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} \right] \quad (5)$$

$$\Delta G_3^E(t) = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \frac{A_{jk0}(t)}{j-1} + \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l A_{jkl}(t) Y^j Z^k T^l \cdot \left[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} + \frac{k}{YZ(1-j)} \right] \quad (6)$$

$$\Delta G_4^E(t) = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l \frac{A_{jkl}(t)}{j-1} +$$

$$\sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l A_{jkl}(t) Y^j Z^k T^l \cdot \left[1 + \frac{j-k}{Y(1-j)} + \frac{k-1}{YZ(1-j)} + \frac{l}{YZT(1-j)} \right] \quad (7)$$

$$\Delta G^E(t) = \sum_{j=2}^j \frac{A_{j00}(t)}{j-1} Y + \sum_{j=2}^j \sum_{k=1}^k \frac{A_{jk0}(t)}{j-1} YZ + \sum_{j=2}^j \sum_{k=1}^k \sum_{l=1}^l \frac{A_{jkl}(t)}{j-1} YZT + \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{l=0}^l \frac{A_{jkl}(t)}{1-j} Y^j Z^k T^l \quad (8)$$

式(4)~(8)是 SELF-SReM 模型的基本关系式,其中 $A_{jkl}(t)$ 是模型所含的待定参数,表示各组元之间的相互作用,与温度有关,可近似表达成:

$$A_{jkl}(t) = \eta_{kl} - \sigma_{jkl} t \quad (9)$$

η_{kl} 和 σ_{jkl} 是与温度无关的参数。对参数 η_{kl} 和 σ_{jkl} 的定值,SELF-SReM 模型在处理过程中,以合金或炉渣体系本体中离散的实验数据、子系的精选实验数据以及子系等化学位相边界等作为边界条件,经模型拟合计算系统地给出多元系均相区内热力学性质的数据^[13~15]。

3 模型计算结果和分析

根据 SELF-SReM 模型,对合金 $\text{Si-Al-Ca}(-\text{Fe})$ 和炉渣 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 组元的活度进行了计算,计算结果见图 1~7。

3.1 合金体系组元活度的计算结果

图 1~3 分别给出了 1550 °C 和 1600 °C 温度下, $\text{Si-Al-Ca}(-\text{Fe})$ 合金体系的组元热力学性质。从中可以看出在计算温度范围内,合金体系组元的热力学性质受温度的影响较小,这与文献[1,17]的研究结果相一致。但体系中 Fe 的存在对 Al 和 Ca 活度有一定的影响。

对 Si-Al 二元系组元活度(系数),作者的计算结果与藤原宏康等^[18], Miki 等^[17] 和 Emlin^[19] 提供的实验数据进行了比较,见图 4。从比较结果来看,在 [Al] 含量较低的情况下,本文计算结果与文献提供的数据吻合得很好。对 Si-Ca 体系中 [Ca] 元素组元活度系数的计算结果与 Miki 等^[17] 的实验结果进行比较(见图 5),可知计算所得 $\lg[\gamma_{\text{Ca(l)}}] - x(\text{Ca})$ 关系在变化趋势上与文献提供的结果一致,数值上

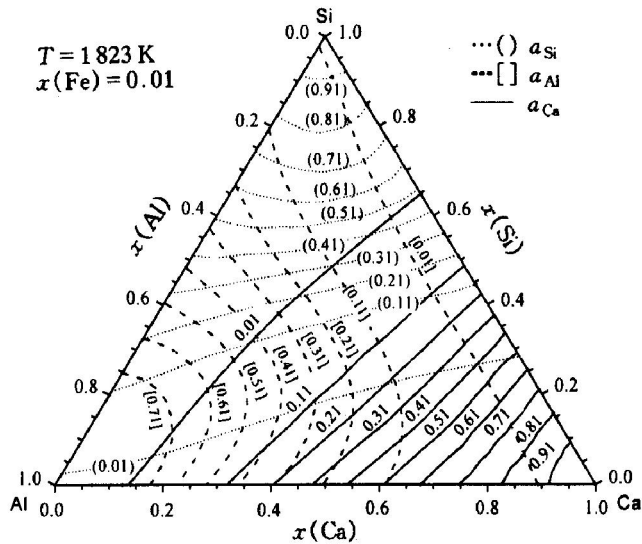


图 1 1550 °C $x(\text{Fe}) = 0.01$ 时 Si-Al-Ca 体系的等活度计算图

Fig. 1 Calculated isoactivity curves of Si-Al-Ca system at 1550 °C ($x(\text{Fe}) = 0.01$)

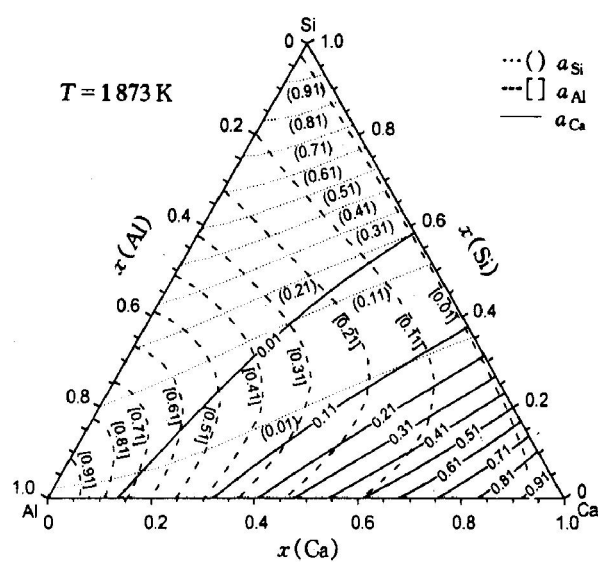


图 3 1600 °C Si-Al-Ca 体系的等活度计算图

Fig. 3 Calculated isoactivity curves of Si-Al-Ca system at 1600 °C (Fe free)

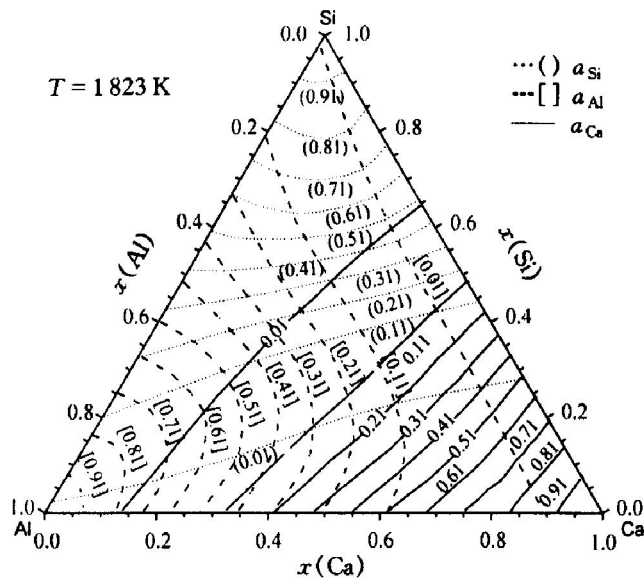


图 2 1550 °C Si-Al-Ca 体系的等活度计算图

Fig. 2 Calculated isoactivity curves of Si-Al-Ca system at 1550 °C (Fe free)

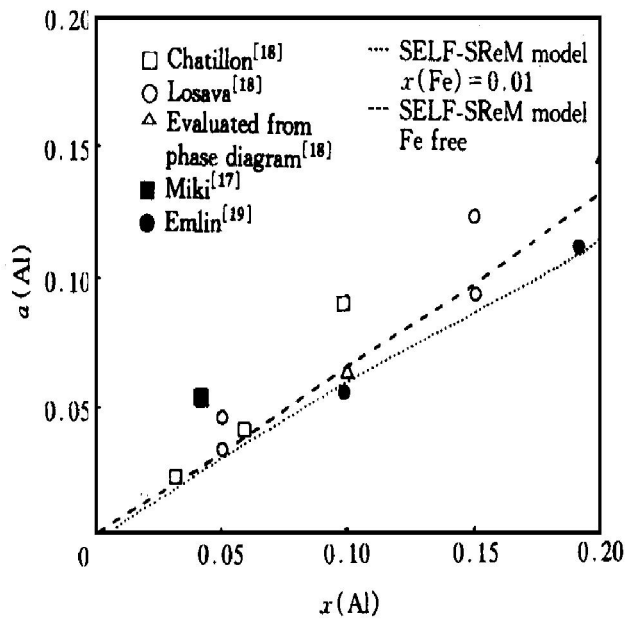


图 4 1600 °C Si-Al 合金中计算值 a_{Al} 与实验值^[17~19] 的比较

Fig. 4 Comparison of calculated a_{Al} with experimental^[17~19] values of Si-Al system at 1600 °C

也比较吻合。

从图 1, 2 和 4 可以看出, 相同条件下合金体系含铁与否, a_{Al} 和 a_{Ca} 的结果会有所不同。因此, 尽管 Fe 元素不参与渣金平衡反应, 但是它的存在会影响其它元素的活度, 最终将会导致金属硅与 75SiFe 在相同精炼条件下得到不同的平衡结果, 对合金体系组元活度或活度系数的计算证实了这一点。此外, 吴贤熙^[22] 在计算 Al-Si-Fe 三元合金的热力学性质时也得到了类似的结论。

3.2 模型对炉渣体系组元活度的计算

模型对 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 炉渣体系热力学性质的计算结果见图 6 和 7。

从 1550 °C 时 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元炉渣体系组元活度的计算结果看, 由于参数拟合过程中应用了大量的实验数据和可靠的热力学参数, 得出的 a_{SiO_2} 与 Chipman^[23], Taylor^[24], Suito^[25] 和 Ozturk^[26] 等人的结果比较一致, 说明本模型的计算结果是可靠的。 a_{CaO} 和 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的值, 则与 Taylor^[24] 和 Suito^[25] 等人的结果相当一致。这样, 结合前面对合金体系热力学性质的分析和公式 (1) 和 (2), 则可以对硅系合金氧化精炼平衡情况进行预测。

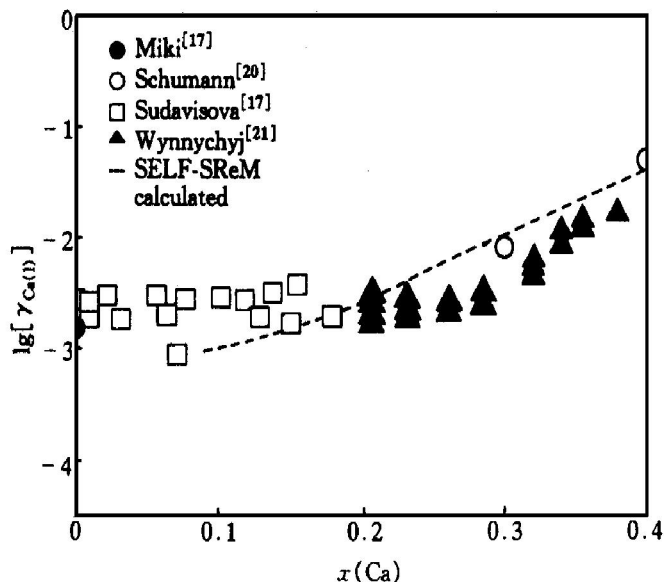


图 5 1500 °C Sr-Ca 合金中 γ_{Ca} 计算值与实验值^[17, 20, 21] 的比较

Fig. 5 Comparison of calculated γ_{Ca} with experimental^[17, 20, 21] values of Sr-Ca system at 1500 °C

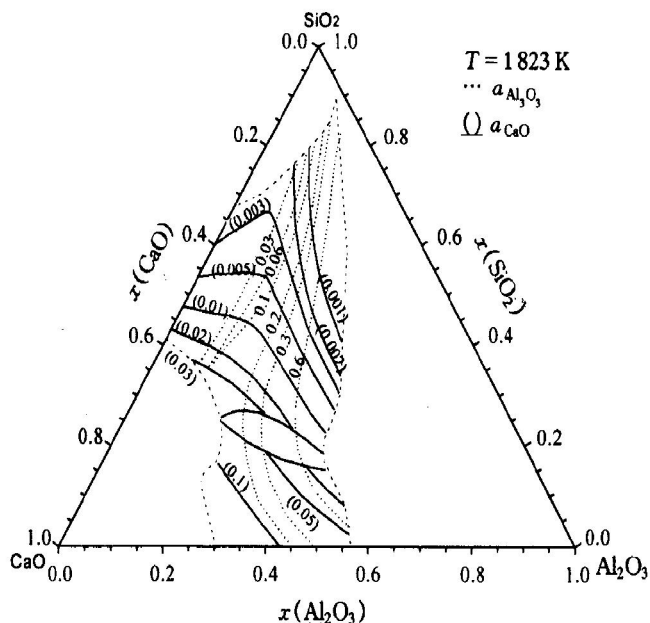


图 7 1550 °C 时三元炉渣体系 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 中 $a_{Al_2O_3}$ 和 a_{CaO} 计算结果

Fig. 7 Calculated $a_{Al_2O_3}$ and a_{CaO} in SiO₂-CaO-Al₂O₃ system at 1550 °C

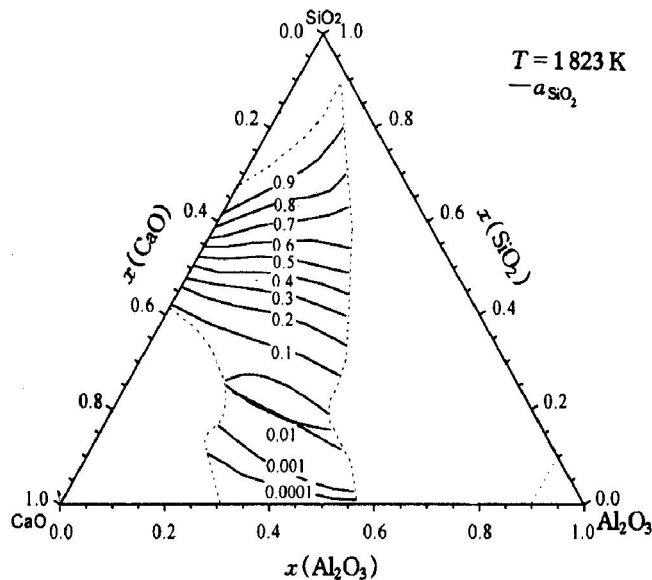


图 6 1550 °C 时三元炉渣体系 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 中 a_{SiO_2} 计算结果

Fig. 6 Calculated a_{SiO_2} in SiO₂-CaO-Al₂O₃ system at 1550 °C

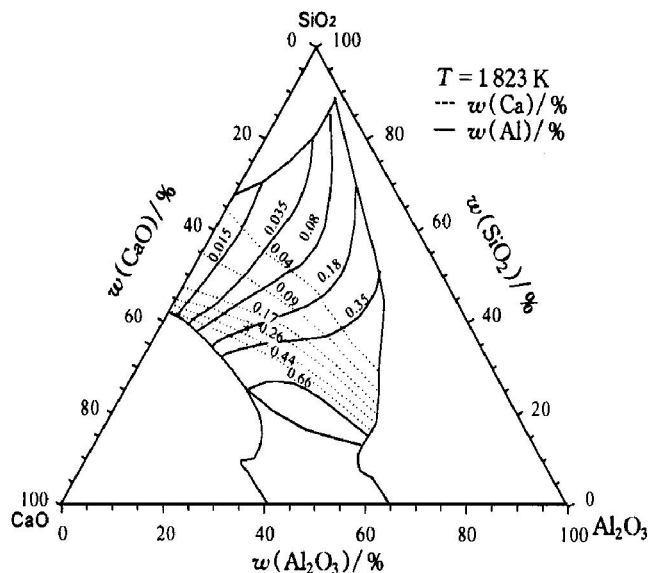


图 8 1550 °C 时金属硅氧化精炼过程的等[Al]和等[Ca]浓度线计算结果

Fig. 8 Calculated isoconcentration curves of Al and Ca at 1550 °C during oxidation of silicon

3.3 氧化精炼过程热力学平衡的模型预测

由公式(1)和(2)可知,在一定温度下,如果已知合金和炉渣体系的热力学性质,则可以求得与一定成分的炉渣相平衡的合金组元的平衡浓度。根据上面 3.1 和 3.2 节的分析和计算,对精炼过程中杂质元素平衡浓度进行了计算分析,计算结果以杂质元素的等平衡浓度线的形式给出(见图 8 和图 9)。

3.4 金属硅和 75SiFe 氧化精炼过程平衡情况的比较

从 3.3 节的计算结果可知,由于 75SiFe 含有 Fe 元素,导致在相同实验条件下,与金属硅平衡的情况相比有所不同。以纯物质为标志,将前面的公式(1)和(2)以质量分数的形式表示,对金属硅则有:

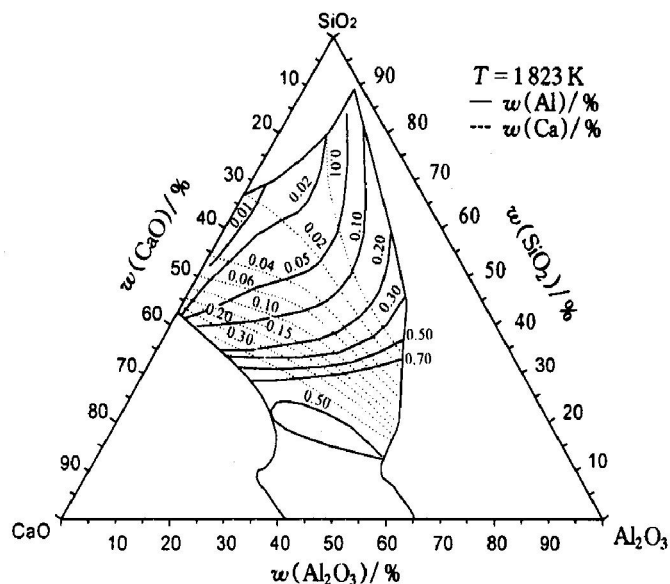


图 9 1550 °C 时 75SiFe 氧化精炼过程的等[Al]和等[Ca]浓度线计算结果

Fig. 9 Calculated isoconcentration curves of Al and Ca at 1550 °C during oxidation of 75SiFe alloy

$$[w(\text{Ca})/\%]_{\text{Si}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{M_{\text{Ca}}} + \frac{B}{M_{\text{Si}}} - \frac{B}{M_{\text{Ca}}}\right)} \cdot \left[\frac{100}{M_{\text{Si}}}\right] \quad (10)$$

$$[w(\text{Al})/\%]_{\text{Si}} = \frac{\frac{100A}{M_{\text{Si}}} + \frac{A \cdot B}{\frac{1}{M_{\text{Ca}}} + B \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Ca}}}\right]} \cdot \frac{100}{M_{\text{Si}}} \cdot \left[\frac{1}{M_{\text{Ca}}} - \frac{1}{M_{\text{Si}}}\right]}{\frac{1}{M_{\text{Al}}} + A \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Al}}}\right]} \quad (11)$$

其中

$$A = \frac{1}{K_{\text{Al}}^{\text{Si}}} \cdot \left[\frac{a_{\text{Si}}^{\text{Si}}}{\gamma_{\text{Al}}^{\text{Si}}}\right]^{3/4} \cdot \left[\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{SiO}_2}}\right]^{1/2}$$

$$B = \frac{1}{K_{\text{Ca}}^{\text{Si}}} \cdot \left[\frac{a_{\text{Si}}^{\text{Si}}}{\gamma_{\text{Ca}}^{\text{Si}}}\right]^{1/2} \cdot \left[\frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{SiO}_2}}\right]^{1/2}$$

对 75SiFe, 则有

$$[w(\text{Ca})/\%]_{75\text{SiFe}} = \frac{B_1}{\left[\frac{1}{M_{\text{Ca}}} + B_1 \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Ca}}}\right]\right]} \cdot \left[\frac{100 - [w(\text{Fe})/\%]}{M_{\text{Si}}} + \frac{[w(\text{Fe})/\%]}{M_{\text{Fe}}}\right] \quad (12)$$

$$[w(\text{Al})/\%]_{75\text{SiFe}} = \frac{\left[\frac{100 - [w(\text{Fe})/\%]}{M_{\text{Si}}} + \frac{[w(\text{Fe})/\%]}{M_{\text{Fe}}}\right] A_1}{\frac{1}{M_{\text{Al}}} + A_1 \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Al}}}\right]} + \frac{\frac{A_1 \cdot B_1}{\frac{1}{M_{\text{Ca}}} + B_1 \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Ca}}}\right]} \cdot \frac{100 - [w(\text{Fe})/\%]}{M_{\text{Si}}} \cdot \left[\frac{1}{M_{\text{Ca}}} - \frac{1}{M_{\text{Si}}}\right]}{\frac{1}{M_{\text{Al}}} + A_1 \left[\frac{1}{M_{\text{Si}}} - \frac{1}{M_{\text{Al}}}\right]} \quad (13)$$

其中

$$A_1 = \frac{1}{K_{\text{Al}}^{75\text{SiFe}}} \cdot \left[\frac{a_{\text{Si}}^{75\text{SiFe}}}{\gamma_{\text{Al}}^{75\text{SiFe}}}\right]^{3/4} \cdot \left[\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{SiO}_2}}\right]^{1/2}$$

$$B_1 = \frac{1}{K_{\text{Ca}}^{75\text{SiFe}}} \cdot \left[\frac{a_{\text{Si}}^{75\text{SiFe}}}{\gamma_{\text{Ca}}^{75\text{SiFe}}}\right]^{1/2} \cdot \left[\frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{SiO}_2}}\right]^{1/2}$$

从(10)~(13)式可以看出, 在相同温度下与相同的渣系达到平衡时, 金属硅和 75SiFe 中的平衡

铝、钙含量将受到合金本身组元活度的影响, 两种合金中的平衡铝、钙含量之间存在着一定的关系。从 Tuset 等^[1,3]在 1550 °C 温度条件下利用 Chipman 等^[23]对 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 渣系组元活度的研究结果和 Weiss^[27], Ottem^[28]以及 Margaria^[29]对合金体系组元活度的结果, $a_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 1$, $a_{\text{Si}}^{75\text{SiFe}} = 0.82$, $\gamma_{\text{Al}}^{75\text{SiFe}} = 0.42$, $\gamma_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0.38$, $\gamma_{\text{Ca}}^{75\text{SiFe}} = 1.7 \times 10^{-3}$, $\gamma_{\text{Ca}}^{\text{Si}} = 5.2 \times 10^{-4}$, 得出如下结论:

$$[\text{Al}]_{\text{Si}} = 1.5[\text{Al}]_{75\text{SiFe}} \quad (14)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{Si}} = 4.4[\text{Ca}]_{75\text{SiFe}} \quad (15)$$

作者根据 SELF-SReM 模型计算结果得出

$$[\text{Al}]_{\text{Si}} = 0.0049 + 1.72[\text{Al}]_{75\text{SiFe}} \quad (16)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{Si}} = 0.0098 + 2.12[\text{Ca}]_{75\text{SiFe}} \quad (17)$$

显然, 就 Al 含量的关系而言, 本文模型计算的结果与 Tuset 等^[1,3]的计算结果比较一致; 而 Ca 含量的关系则有所不同, 但二者的变化趋势显然相同。这与计算过程中所用渣系及合金体系组元活度值不尽相同有关。Tuset 等^[1,3]在计算过程中仅运用了少数研究者对炉渣及合金体系组元活度的实验结果, 而作者计算结果是在大量的实验数据基础之上获得的。当然, 相应的计算结果还需要实验数据的验证。

4 结论

1) 应用多元亚正规熔体模型对 Si-Al-Ca(-Fe) 合金体系和 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 渣系组元的活度或活度系数进行了计算研究, 给出了体系组元的等活度曲线图。

2) 利用多元亚正规熔体模型的计算结果, 分析了金属硅和 75SiFe 在氧化精炼过程中的杂质元素 Al 和 Ca 与炉渣 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 间的平衡情况, 给出了铝和钙的平衡等浓度线。

根据模型计算的结果, 分析了在相同实验条件下与相同成分的炉渣平衡时金属硅和 75SiFe 中杂质 Al 和 Ca 之间的关系, 得出了如下结果:

$$[\text{Al}]_{\text{Si}} = 0.0049 + 1.72[\text{Al}]_{75\text{SiFe}}$$

$$[\text{Ca}]_{\text{Si}} = 0.0098 + 2.12[\text{Ca}]_{75\text{SiFe}}$$

[REFERENCES]

- [1] Schei A, Tuset J K. Production of High Silicon Alloys

- [M]. Trondheim, Norway: Tapair Forlag Press, 1998.
- [2] DING Weizhong(丁伟中). 硅铁和工业硅的氧化脱铝与脱钙[J]. *Ferroalloys(铁合金)*, 1996, 3: 1–4.
- [3] Tuset J K. Principles of Refining Silicon [R]. SINTEF/NTH, Report, Norway: 1985. 1–3.
- [4] HE Yun-ping, YU Zhichun. 40 year history of metal silicon production in China [A]. 8th International Ferro-Alloys Congress Proceedings (INFCON 8) [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 99–103.
- [5] ZHOU Jinhua(周进华). *Ferroalloys(铁合金)* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 10–38.
- [6] Johannesson B, Sigfusson Th. Effect of thermal history and internal stresses on disintegration of ferrosilicon [A]. The Proceedings of INFCON 8 [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 104–109.
- [7] Magnusson Th, Sigfusson Th, Helgason O. Phase stability in silicon rich ferrosilicon [A]. The Proceedings of INFCON 8 [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 110–115.
- [8] Juneja J M, Mukherjee T K. A Study of the purification of metallurgical grade silicon [J]. *Hydrometallurgy*, 1986, 16: 69–75.
- [9] Tuset J K. Principles of Refining Silicon [R]. SINTEF/NTH Report, Norway: 1985, 4–6.
- [10] Tuset J K, Ottem L, Livik R. Principles of silicon refining [A]. *Silicon for Chemical Industry* [C]. Norway: Geiranger Press, 1992, 1–10.
- [11] Holta H. Tinject refining during 15 years [A]. INFA-CON 7 [C]. Norway: Trondheim Press, 1995. 463–472.
- [12] Roine A. HSC Chemistry, Ver Copyright 1.0 [Z]. Outokumpu Research oy, Pori, Finland, 1992.
- [13] TANG Kai(唐恺). 多元亚正规熔体模型 SELF-SReM4.1 研究及其在冶金过程分析中的应用[D]. Shanghai: Shanghai University Press, 1997.
- [14] ZHANG Xiaobing, JIANG Guochang, XU Kuangdi. Prediction of component activities of quaternary systems using the sub-regular solution model [J]. *Calphad*, 1997, 21(3): 311–320.
- [15] TANG Kai(唐恺), XU Jianlun(徐建伦), DING Weizhong(丁伟中), et al. $\text{Mn-Si-C}_{\text{sat}}$ 合金熔体活度的计算[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1997, 7(3): 43–46.
- [16] JIANG Guochang, ZHANG Xiaobing, XU Kuangdi. Prediction of component activities of quaternary systems using the sub-regular solution model [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1992, 5b(6): 476–482.
- [17] Miki T, Morita K, Sano N. Thermodynamics properties of aluminium, magnesium and calcium in molten silicon [J]. *Metall and Mat Trans B*, 1998, 29B(10): 1043–1049.
- [18] Fujiwara H. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ fluxes [J]. *J Jpan Inst Metals*, 1996, 60(1): 65–71.
- [19] Emilin B, Gasik M. Handbook of Electrothermo Process [M]. Moscow: Metallurgical Press, 1978. 47–49.
- [20] Schurmann E, Funders P, Litterscheidt D. Arch solid-liquid equilibria in the system iron-silicon-calcium [J]. *Eisenhüttenwes*, 1975, 46: 473–478.
- [21] Wynnchij J, Pidgeon L. Activities in the Ca-Si system [J]. *Trans Mat*, 1971, 2: 975.
- [22] WU Xianxi(吴贤熙). Al-Sr-Fe 三元合金各组元活度的计算[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1999, 9(3): 627–630.
- [23] Rein R H, Chipman J. Activities in the liquid solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1 600 °C [J]. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, 1965, 233(2): 415–425.
- [24] Kay D A, Taylor J. Activities of silica in the linear aluminumsilica system [J]. *Trans Faraday Soc*, 1960, 56: 1372–1381.
- [25] Ohta H, Suito H. Activities in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags and deoxidation equilibria of Si and Al [J]. *Metall and Mater Trans B*, 1996, 27B(12): 943–952.
- [26] Ozturk B, Fruehan R J. Activity of silica in calcium-aluminate based slags [J]. *Metall Trans B*, 1987, 18B: 746–751.
- [27] Weiss T, Schwerdfeger K. Chemical equilibria between silicon and slag melts [J]. *Metallurgical and Materials Transacitons B*, 1994, 25(8): 497–504.
- [28] Ottem L. Equilibria between molten silicon and $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags at 1 550 °C. SINTEF Report STF34 F93112 [R], Norway, 1993.
- [29] Margaria T. Silicon refining: Experimental studies and industrial means to control silicon quantity in silicon for the chemical industry III [M]. Norway: Norw University of Science and Technology, 1993, 21–32.

Thermodynamic analysis on silicon alloy oxidation refining process

WANG Xin-guo, DING Wei-zhong, TANG Kai, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di
(Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University,
Shanghai 200072, P. R. China)

[Abstract] The thermodynamic properties of Si-Al-Ca(-Fe) alloy and $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag system were calculated by a multicomponent sub-regular melt model, with given isoactivity curves of the components. With the model, the isoconcentration curves of Al and Ca in silicon and 75SiFe alloys during the oxidation refining process were calculated at 1550 °C. The relations of the Al and Ca contents equilibrated at the same conditions between the silicon and 75SiFe alloys were calculated.

[Key words] silicon; 75SiFe; oxidation refining; thermodynamics

(编辑 朱忠国)