

# 进出口金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣 归类化验关键点分析

王海仙<sup>1</sup> 闫婧<sup>1</sup> 杨丽飞<sup>1</sup> 邱越<sup>2</sup> 郝红叶<sup>1</sup>

**摘要** 本文根据《中华人民共和国进出口税则(2022)》规定和行业通则,分析金属硅、碳化硅、硅铁和硅渣的商品知识和归类化验方法。金属硅、碳化硅、硅铁的元素含量和成分不同,可通过X射线荧光光谱和X射线衍射加以区分。硅渣的元素组成较复杂,铝、钙等杂质含量高,物相一般由硅、碳化硅、二氧化硅、硅铁和硅铝酸盐等物质的两种或多种成分构成,微区元素的分布与赋存状态不同。扫描电镜X射线能谱显示,硅渣样品中包括硅、硅铁、碳化硅、二氧化硅、硅渣等多种形式。

**关键词** 金属硅;碳化硅;硅铁;硅渣;归类化验

## Analysis of Key Points in Classification Tests of Imported and Exported Metal Silicon, Silicon Carbide, Ferrosilicon and Silicon Slag

WANG Hai-Xian<sup>1</sup> YAN Jing<sup>1</sup> YANG Li-Fei<sup>1</sup> QIU Yue<sup>2</sup> HAO Hong-Ye<sup>1</sup>

**Abstract** According to the Import and Export Tariff Schedule 2022 and the general rules of the industry, this study focuses on the analysis of commodity knowledge and the methods of classification tests for metal silicon, silicon carbide, ferrosilicon and silicon slag. The element content and composition of silicon metal, silicon carbide and ferrosilicon are different, which can be distinguished by X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction (XRD). The element composition of silicon slag is complex, which contains high content of impurities such as aluminum and calcium. XRD shows that it is generally composed of two or more components such as silicon, silicon carbide, silicon dioxide, ferrosilicon and aluminosilicate. In addition, the distribution and occurrence state of micro elements are different. The silicon slag samples includes various forms such as silicon, ferrosilicon, silicon carbide, silicon dioxide and silicon slag by the energy spectrum-scanning electron microscope.

**Keywords** silicon metal; silicon carbide; ferrosilicon; silicon slag; classification test

基金项目:天津海关科研计划(2021THK001)

第一作者:王海仙(1988—),女,汉族,河北张家口人,硕士,工程师,主要从事进出口商品归类化验, E-mail: 568981346@qq.com

1. 天津海关化矿金属材料检测中心 天津 300456

2. 天津海关 天津 300452

1. Chemicals, Minerals and Metallic Materials Inspection Center of Tianjin Customs, Tianjin 300456

2. Tianjin Customs, Tianjin 300452

《中华人民共和国进出口税则(2022)》(以下简称《税则》)包含的含硅类商品品目繁多,范围广泛<sup>[1]</sup>,其中,金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣外观相似,成分相近,很难通过感官判别,给现场查验带来一定困难。熟练掌握《税则》、国家标准、行业标准等对各项检测指标的规定,是此类商品归类化验的关键,有利于现场和实验室更加精准快速地区别此类商品。本文依据税则和行业通则,重点对金属硅、碳化硅、硅铁和硅渣的商品知识进行归纳整理,利用X射线荧光光谱法、X射线衍射法和扫描电镜能谱等检测技术,建立上述商品的归类化验方法。

## 1 典型商品定义与行业差异

硅是自然界中一种极为常见的元素,极少作为单质存在,而是以复杂的氧化物或硅酸盐的形式存在于尘土、岩石和砂砾等物质中。品名、用途、加工方法、外观、成分含量是含硅类商品归类的常用要素。如图1所示,金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣等商品外观相似,但此四类商品的定义、《税则》规定、行业通则确有很大差异。

### 1.1 硅(2804.6000)

商品硅在现代工业中应用广泛,是高科技产业必不可少的材料<sup>[2]</sup>。GB/T 2881-2014《工业硅》规定,金属硅的硅含量应在98.7%以上<sup>[3]</sup>。《税则》涉及的硅(2804.6000)有单晶硅(2804.6117/19/20)、多晶硅(2804.6190)、其他(2804.6900),其中,按重量计,硅(2804.6100)的含硅量 $\geq 99.99\%$ ,

其他(2804.6900)则为含硅量 $< 99.99\%$ 的商品。

### 1.2 碳化硅(2849.2000)

碳化硅是一种将石油焦(或煤焦)、木屑、石英砂等在电阻炉内通过高温冶炼制得的非金属矿。碳化硅具有硬度高、导热性好、膨胀系数小的特点,广泛应用于磨具磨料、耐火材料、汽车航空配件、钢铁冶炼脱氧剂等加工制造领域<sup>[4-6]</sup>。碳化硅在《税则》中主要属于第28章“无机化学品”,《税则》内容与行业定义<sup>[7]</sup>无明显差异。

### 1.3 硅铁(7202.2000)

硅铁是将石英、焦炭、钢屑等原料在电炉中经高温冶炼制成的一种由硅和铁组成的硅铁合金。因硅铁同时具备硅和铁的性质,应用于炼钢时可作为脱氧剂,应用于制备镁、锂等化学工业和冶金行业时可作为还原剂<sup>[8-9]</sup>。另外,硅铁合金在锂电池电极材料、制氢产业等新领域也有广泛应用<sup>[10-11]</sup>。硅铁合金在《税则》中主要属于第72章“钢铁”项下的铁合金(72.02)部分。品目注释除了对硅铁合金定义进行注释外,还对元素含量作出规定。其中,铁元素含量一般要求大于4%,并含有硅、铬、锰、磷等一种或多种元素,其中,硅含量应大于8%<sup>[12]</sup>。根据《税则》规定,硅铁中硅含量不同,其税号不同,对美加征税率也不同,见表1。值得注意的是,《税则》中规定,按重量计铁元素含量须在4%及以上,且硅含量超过8%的才能称为硅铁合金,而产品标准GB/T 2272-2020《硅铁》<sup>[13]</sup>规定的铁含量最低为1.5%,硅含量不得少于40%,二者存在较大差异。硅铁产品作为国家限制出口货物,是海关重点监管的商品,在进行硅铁出口贸易时,需向海关提供出口许可证。

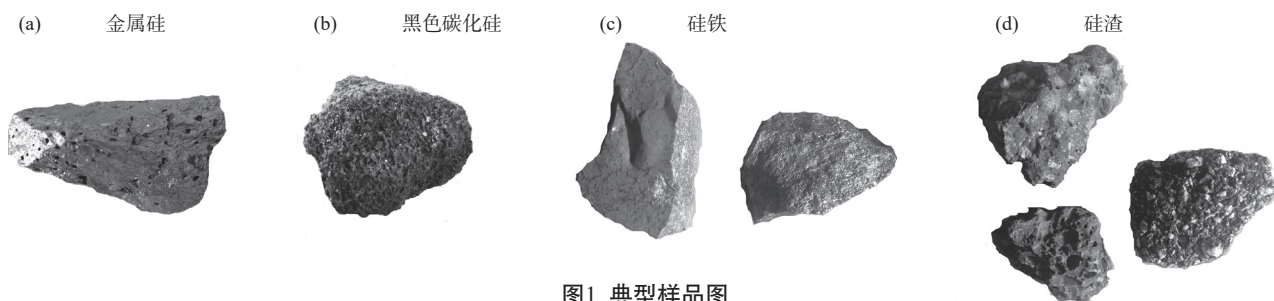


图1 典型样品图

Fig.1 The typical samples diagram

表1 硅铁中硅含量与税号、税率对照

Table 1 Comparison of silicon content, tax number and tax rate of ferrosilicon

税号	硅含量 ( $\omega$ ,%)	对美加征税率 (%)
7202.2100.10	$55 < \omega < 90$	25
7202.2100.90	$\omega > 90$	25
7202.2900.10	$30 \leq \omega \leq 55$	20
7202.2900.90	$8 < \omega < 30$	20

#### 1.4 硅渣 (2621.9000)

一般将硅矿石提炼后的剩余炉渣称为硅渣。大多数人认为硅渣就是没有用处的铁合金废渣,但实际上硅渣具有极大的应用价值和不可替代的优势。其价格较低且含有一定量的硅元素,可应用于回炉重结晶、商品提纯、炼钢等<sup>[14-16]</sup>。硅渣在《税则》中主要属于第五类矿产品,被归为第26章“矿砂、矿渣及矿灰”项下其他矿渣及矿灰部分(2621.9000)。生产金属硅、碳化硅、硅铁合金的过程中都会产生硅渣,这些产品外观相似,元素含量相近,经常存在伪报、瞒报的情况,因此准确判定硅渣是含硅类商品归类化验的关键。

## 2 含硅类商品常见归类化验环节

### 2.1 实验部分

#### 2.1.1 仪器设备

E3-XL型X射线荧光能谱仪(荷兰PANalytical); X'Pert Powder型X射线粉末衍射仪(荷兰PANalytical),配全谱拟合定量分析软件; Phenomenon Prox型电镜能谱一体机(荷兰Phenom)。

#### 2.1.2 试样制备

取适量试样,用玛瑙研钵研磨,直至全部通过0.075 mm标准筛;将研磨好的样品放入烘干箱,在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘干2 h,然后贮存在干燥器中备用。

#### 2.1.3 实验方法

(1) X射线荧光光谱分析。取适量样品放入样品杯中,再将样品杯放入X射线荧光光谱仪中

进行样品元素组成分析。

(2) X射线衍射分析。取适量样品放入样品架中,用玻璃片将粉末压紧,使样品和样品架表面形成一个平面,再放入X射线衍射仪中进行样品物相组成分析。

(3) 扫描电镜能谱分析。取适量样品放在粘有导电胶的样品台上,将粉末压紧,用压缩空气吹扫样品台表面直至样品粉末不掉落,随后放入扫描电镜进行样品形貌和能谱分析。

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 X射线荧光光谱分析

金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣可以通过X射线荧光光谱法确定各元素含量,见表2。GB/T 2881-2014《工业硅》规定,金属硅的硅含量应在98.7%以上。GB/T 2480-2008《普通磨料 碳化硅》规定,不同牌号碳化硅的化学成分含量不同,但碳化硅含量不得低于95%,三氧化二铁含量不高于0.8%。GB/T 2272-2020《硅铁》根据硅含量和主要杂质元素含量,将现有硅铁分为高硅、普通、低铝、高纯等4类,其硅含量在40%~97%之间。硅渣因来源不同导致其元素含量和成分差异,主要含有硅元素,铁、铝、钙等杂质含量较高,对于难以鉴别的硅渣,必要时可通过化学法测定其杂质含量来加以区分。其中,硅铁残渣的铁含量偏高,部分样品含量甚至达20%以上。因此,样品中硅含量大于98%,可初步判断样品为金属硅;样品中铁含量较高时,为硅铁和硅渣的可能性较高;样品中铝、钙等杂质含量高时,可以考虑为硅渣。

表2 金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣成分含量

Table 2 Composition content of metal silicon, silicon carbide, ferrosilicon and silicon slag

品名	硅含量 (%)	铁含量 (%)	铝含量 (%)	钙含量 (%)	其他杂质 (%)
金属硅	>98	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	$\leq 0.3$	$\leq 0.1$
碳化硅	66~70	<0.5	—	—	30~44
硅铁	40~97	4~60	$\leq 3$	$\leq 1.5$	<2
硅渣	30~70	1.5~30	3~6	$\geq 1.5$	$\leq 10$

### 2.2.2 X射线衍射分析

金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣不能单凭元素含量加以区分，其成分可通过物相分析，结合 X 射线元素分析进行准确判定。如图 2a、2b 所示，金属硅和碳化硅的主要物相是硅和碳化硅。硅铁的主要物相是硅和硅铁，图 2c 显示硅铁产品中存在 2 种物相，在  $2\theta$  角  $28.47^\circ$ 、 $47.24^\circ$ 、 $56.17^\circ$  等位置有强硅相特征衍射峰出现；硅铁的衍射峰强度则相对弱一些，在  $2\theta$  角  $17.28^\circ$ 、 $37.78^\circ$ 、 $49.08^\circ$  等位置有特征衍射峰出现。硅渣的物相一般由硅、碳化硅、二氧化硅、硅铁和硅铝酸盐等中的 2 种或多种构成，如图 2d 所示，此硅渣产品中存在硅、碳化硅和二氧化硅 3 种物相。

### 2.2.3 扫描电镜X射线能谱分析

X 射线荧光光谱法虽然可以解决元素的微量分

析问题，但是样品要经过粉碎加工、粉末压片分析，其结果反映的是样品的整体状况，而不是样品的个体信息<sup>[17]</sup>。含硅类样品尤其是硅渣往往含有多种元素且以不同形式存在，所含元素的成分未知，赋存状态及含量特征各异。扫描电镜微区 X 射线能谱是一种分析样品不同微区元素分布的有效方法，可以有效分析样品中各元素的赋存状态和含量特征。金属硅、碳化硅和硅铁的元素赋存形式单一，但硅渣的元素赋存形式复杂，如图 3 所示，从样品的背散射电子图像看，样品除颗粒大小不一外，形貌上并无太大差别。扫描电镜 X 射线能谱分析结果（表 3）表明：点 1 硅含量 100%，为金属硅；点 2 能谱分析含有硅、铁、碳元素，为硅铁和碳化硅；点 3 能谱分析含有硅、铁、铝、钙等元素，为硅渣。综合来看，扫描电镜 X 射线能谱分析该样

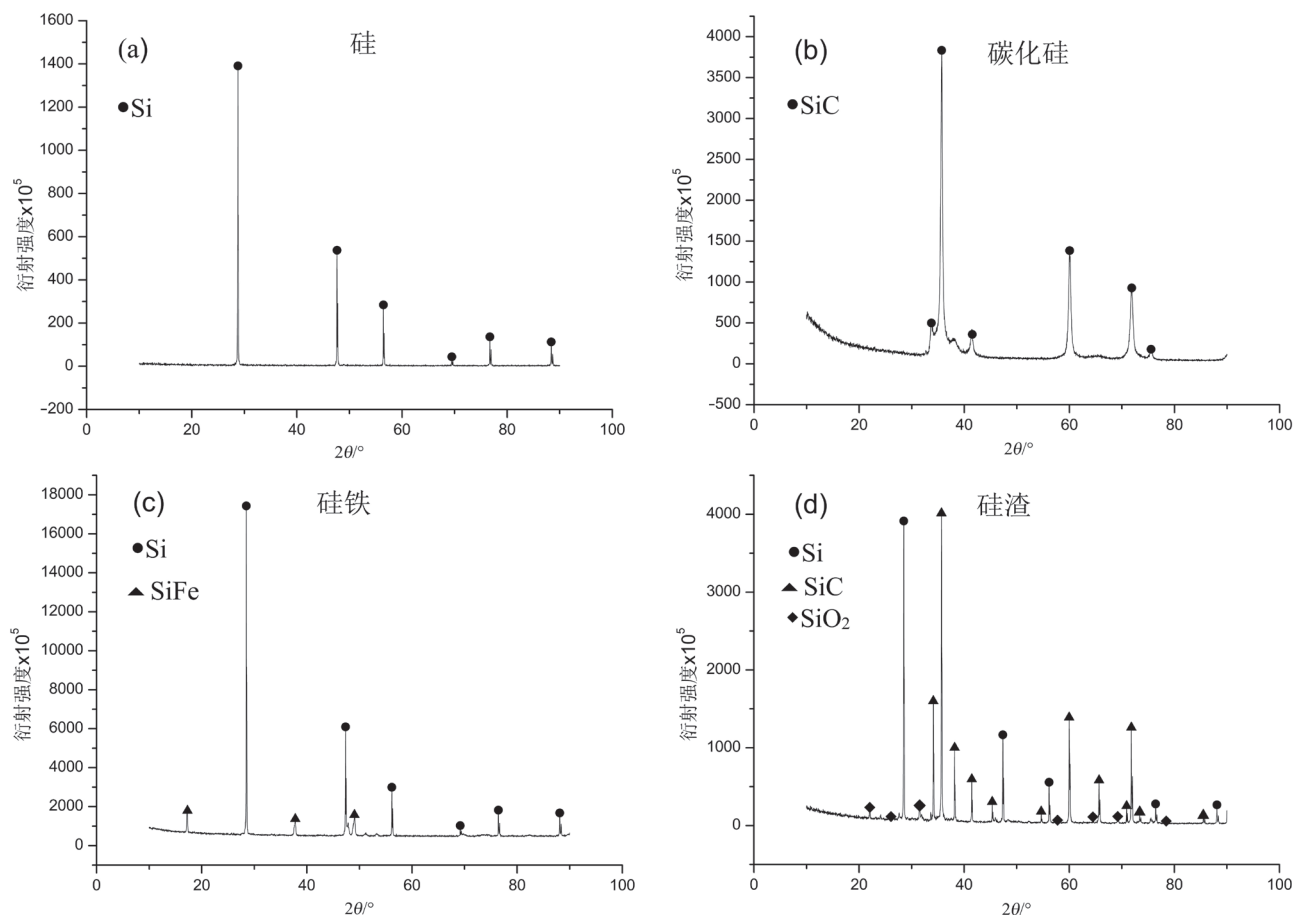


图2 典型样品X射线衍射光谱

Fig.2 The X-ray diffraction spectra of the typical samples

品中含有硅、硅铁、碳化硅、硅渣等多种形式，为典型的硅渣样品。

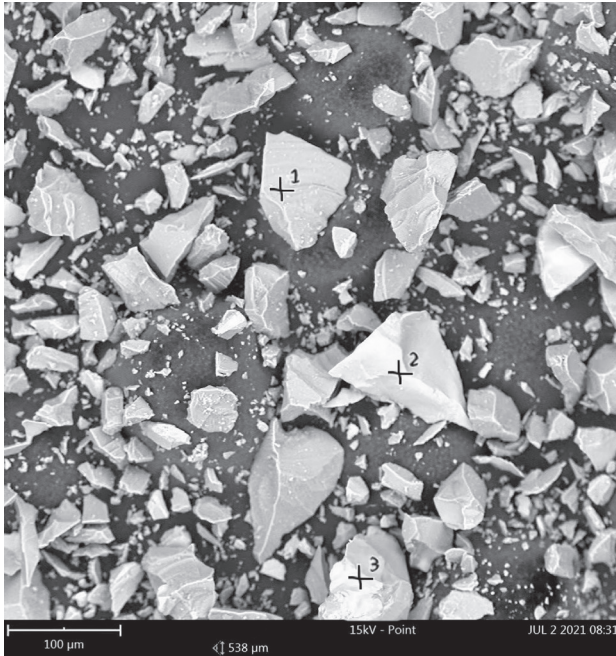


图3 背散射电子图像及标记微区

Fig.3 Backscattered electron image and labeled micro area

表3 标记微区X射线能谱分析结果

Table 3 X-ray energy spectra of labeled micro area

标记微区	硅含量 (%)	铁含量 (%)	碳含量 (%)	铝含量 (%)	钙含量 (%)
1	100.00	—	—	—	—
2	27.17	65.68	7.15	—	—
3	36.41	34.41	—	21.97	5.44

### 3 结语

归类化验考查的是商品知识和分析检测知识的储备，归类化验的检测方法和判定依据与行业通则有所不同，因此，需要掌握《税则》、标准等对各项检测指标的规定，并准确应用相关检测方法以实现金属硅、碳化硅、硅铁、硅渣等商品的快速化验和准确归类。X射线荧光光谱法、X射线衍射法和扫描电镜X射线能谱法等检测手段可对样品的元

素含量、成分和赋存状态等物理性质进行准确分析，是此类商品归类化验快速有效的检测方法。

### 参考文献

- [1] 海关总署关税征管局. 中华人民共和国海关进出口税则[M]. 北京: 中国海关出版社, 2022: 1-5.
- [2] 实用工业硅技术编写组. 实用工业硅技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-6.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 工业硅: GB/T 2881-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [4] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003, 43(1): 24-32.
- [5] 盛况, 郭清, 张军明, 等. 碳化硅电力电子器件在电力系统的应用展望[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(30): 1-7+3.
- [6] 董翰林, 于成浩, 郭浩民, 等. 新型双面交叉T型沟槽碳化硅中子传感器[J]. 传感器与微系统, 2022, 41(2): 17-20.
- [7] 中国机械工业联合会. 普通磨料 碳化硅: GB/T 2480-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 王新蕊, 王乐, 李慧, 等. 硅铁应用进展[J]. 铸造技术, 2020, 141(11): 1102-1104.
- [9] 张子佳, 夏令, 宋少先. 硅铁的冶炼技术与应用进展[J]. 现代矿业, 2020, 36(4): 102-105.
- [10] 李小瑞, 李晓叶, 杨晓武, 等. 酸化的硅铁合金基锂离子电池负极材料的研究[J]. 电源技术, 2019, 43(6): 924-927.
- [11] 冯钊, 吴朝玲, 钟爽, 等. 廉价75#硅铁合金水解制氢剂的制备及性能[J]. 功能材料, 2020, 51(9): 9072-9077.
- [12] 海关总署关税征管局. 进出口税则商品及品目注释[M]. 北京: 中国海关出版社, 2022: 964-973.
- [13] 中国钢铁工业协会. 硅铁: GB/T 2272-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [14] 王先武, 马天荣. 硅铁炉渣在硅锰合金中的应用简析[J]. 酒钢科技, 2017(3): 33-35.
- [15] 张兴华, 王彬, 赵凯, 等. 高硅铁废渣直接还原晶粒形成与长大[J]. 钢铁, 2021, 56(6): 21-27.
- [16] 路晓涛, 赵俊学, 王鹏飞, 等. 有色冶金高铁高硅渣炼制生铁的应用探讨[J]. 钢铁研究, 2012, 40(3): 57-59.
- [17] 高尚, 黄梦诗, 杨振英, 等. 扫描电镜中X射线能谱仪的技术进展[J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 115-121.