

稀土硅铁合金冶炼方法探讨

陈景友

(四川岷江硅业有限责任公司 汶川 中国 623002)

摘 要 介绍了稀土硅铁合金冶炼方法(硅热法和碳热法)工艺技术发展情况,通过采取提高回收率,控制炉底上涨等方法,取得较好效果,同时分析了目前两种方法的应用前景。

关键词 稀土硅铁 方法 发展 前景

中图分类号 TF650.3 **文献标识码** B **文章编号** 1001-1943(2007)01-0009-03

EXPLORATION OF METHODS IN SMELTING RARE-EARTH FERROSILICON

Chen Jingyou

(Sichuan Minjiang Si Industry Co., Ltd., Wenchuan, China 623002)

Abstract It introduces the technological development conditions of smelting rare-earth ferrosilicon (silicon-thermal method and carbon-thermal method). By means of improving the recovery rate and controlling furnace bottom against being risen, the plants have achieved better results. The applied prospect of the present two methods has also been analysed.

Keywords rare-earth ferrosilicon, method, development, prospect

1 前言

稀土硅铁合金是由稀土与硅铁组成的中间合金,作为钢铁生产中的脱氧剂、脱硫剂和合金添加剂,它能使钢的基体发生变化,改善钢的加工性能,提高钢铁的焊接性、可塑性、韧性等综合机械性能,并可增加钢铁的耐磨、耐压、抗蚀及抗弯性等。稀土硅铁广泛用于铸造工业,在铸钢中稀土金属有净化钢液,改善铸态组织,提高钢液流动性,防止热裂变和提高铸钢冲击韧性等。稀土硅铁还大量用作球墨铸铁的球化剂,防止了干扰元素破坏球化的作用,从而生产出各种牌号的球墨铸铁,例如柴油机和汽车曲轴等。因此稀土硅铁合金被广泛用于钢铁、汽车、机械等工业。

2 稀土硅铁合金冶炼工艺技术及发展

稀土硅铁合金生产方法有碳热法和硅热法两种。碳热法是以稀土精矿(制成球团)、硅石、碳质还原剂、钢屑在矿热炉内直接连续生产;硅热法是利用

硅铁作还原剂,在电弧炉内间断生产。

2.1 硅热法冶炼工艺技术的发展

我国是世界上最早用硅热法生产稀土硅铁的国家。20世纪50年代末,中科院上海冶金研究所采用硅热法,在有铁参加的情况下,还原包钢的高炉渣,制备稀土硅铁合金获得成功,在此基础上于20世纪60年代初进行了工业试验,进而70年代建立了包钢有色一厂,由此开始了稀土硅铁合金冶炼产业技术发展。为了提高冶炼回收率和合金中稀土品位,防止合金粉化以及降低能耗,提高合金冶炼效率,关键是提高稀土原料品位,减少磷含量,控制稀土硅铁中的硅含量以及合理调整冶炼工艺参数如:渣铁比、自由碱度、保持炉内的还原气氛和适宜的出炉温度。在近30多年中,发展了三相电炉硅铁还原冶炼由包头中贫铁矿经高炉脱磷、铁的稀土富渣($RE_2O_3 > 10\%$, $Fe < 2\%$, 不含磷)工艺技术,解决了合金粉化问题,但这种富渣中稀土含量低,致使稀土回收率低(约60%),单耗高,产量低。在20世纪80年代进一步发展了三相电炉冶炼中高品位稀土精矿(含 $RE_2O_3 > 30\%$),经脱铁、磷的高品位稀土富渣(含 $RE_2O_3 >$

30%, $P < 0.1\%$) 显著提高了技术经济指标, 稀土回收率达到 70% 以上, 设备利用率提高了 1 倍, 但综合能耗仍较高。近年来, 由于四川冕宁稀土矿的开发, 稀土品位较高 ($RE_2O_3 > 40\%$) 的氟碳铈矿的使用, 并且改进还原和搅拌工艺, 稀土回收率达到 80% 左右^[1]。

2.2 碳热法冶炼工艺技术的发展

1975 年南京铁合金厂等单位在 1.8 MVA 矿热炉上分别以稀土富渣 ($RE_2O_3 13.94\%$)、稀土精矿渣 ($RE_2O_3 20.66\%$)、硅石、石灰、钢屑、焦炭为原料制取稀土硅铁。但试验中存在炉底上涨问题, 虽然在配料、电气操作以及功率配置上进行了调整, 但只能延缓炉底上涨, 不能从根本上解决问题。1992 年江西永新铁合金厂在 1.8 MVA 矿热炉上以 $REO \geq 80\%$ 的富镧稀土氧化物球团、硅石、钢屑为原料, 以焦炭为还原剂制取富镧稀土硅铁。合金品位 $RE > 24\%$ 、 $Si 34\% \sim 46\%$, 电耗 10 000 kWh/t、稀土回收率 76% ~ 80%, 该试验获得了较好技术指标, 但因原料供给及价格影响没能进入产业化。20 世纪 90 年代末, 营口某铁合金厂采用碳热还原氟碳铈矿制取稀土硅铁, 曾在 4.15 MVA 矿热炉上进行了工业生产。能生产 $RE 24\%$ 以上、 $Si > 50\%$ 的稀土硅铁。此工艺能实现无渣操作, 但氟碳铈矿在制球前需进行高温焙烧, 这无疑是增加了一道工序和生产成本, 同时电耗 10 000 kWh/t 左右, 炉底上涨没有彻底解决, 影响炉子生产周期^[1]。

近年来, 四川岷江硅业有限责任公司稀土矿不需焙烧直接制球, 采用碳热法还原冕宁稀土精矿 ($REO > 65\%$) 生产稀土硅铁合金, 从原料、设备参数、冶炼操作等方面着手, 通过技术攻关, 解决了炉底上涨、电耗高、稀土回收率低、粉尘和废渣污染等难题, 电耗 $< 9 000$ kWh/t、稀土回收率 $> 95\%$ 。

3 我国稀土现状及应用情况

目前世界上已探明稀土工业储量为 1 亿 t (以 REO 计, 下同) 左右, 我国储量为 5 200 万 t, 位居首位, 占世界储量的 50% 以上, 是稀土资源最丰富的国家。世界稀土矿总需求年增长 5% ~ 12%, 平均年增长率为 9%, 2005 年我国稀土矿产量为 11.9 万 t, 比上年增长 21%。

在过去的几十年中, 我国稀土开发应用取得了显著成绩, 应用范围遍及国民经济的众多领域和数十个行业; 2005 年国内稀土应用增长较快, 稀土用量达到 5.19 万 t, 比上年增长 55.39%, 与“九·五”

期间相比, 增长了 170.31%; 稀土在传统领域的应用保持了平稳的增长势头, 其中稀土钢 90 多万 t, 稀土铸铁为 110 多万 t; 在新材料领域中的用量增长显著, 特别是稀土永磁体应用量增长较快, 由上年的 21 800 t 增加到 29 700 t, 增幅达 36.24%^[2,3]。

4 稀土硅铁合金冶炼方法前景分析

我国稀土资源属于战略资源, 矿产资源是不可再生的, 近三、四十年来科研工作者从事稀土硅铁工艺探索的目的就在于提高稀土回收率, 降低电能消耗、减少污染。

目前硅热法和碳热法生产稀土硅铁合金需要解决的关键技术: 在硅热法中提高稀土的回收率; 在碳热法中解决炉底上涨。

4.1 提高硅热法稀土的回收率

硅热法影响稀土回收率的因素为: 炉渣碱度、渣(矿)剂比、还原温度、搅拌^[4]。

4.1.1 炉渣碱度

保证炉渣适宜的碱度, 有利于提高稀土氧化物活度, 降低二氧化硅活度促进稀土的还原; 碱度过高冲淡了渣中稀土活度, 同时又使熔渣变粘, 影响反应物的扩散, 不利于还原反应进行; 碱度过低则 $RExOy$ 活度低, 不利于稀土氧化物的还原。上海冶金研究所曾采用不同组分的配料在其相同条件下进行试验, 结果表明对于每种配料都有一最佳配料碱度, 因此只有选择合适的配料碱度才能得到最高的稀土回收率。

4.1.2 渣(矿)剂比

入炉的稀土富渣(或稀土精矿)和所用硅铁数量之比为渣(矿)剂比。渣(矿)剂比与合金中稀土品位和稀土回收率的关系为: 冶炼低品位的合金稀土回收率高, 而冶炼高品位的合金稀土回收率低。

4.1.3 还原温度

硅热法还原生产稀土硅铁, 还原温度较高时炉渣粘度较低, 有利于反应离子的扩散, 因而合金中稀土含量较快达到峰值。但温度过高合金中氧化速度加快, 给冶炼稀土硅铁中控制合金成分造成难度, 合金中被氧化的稀土返回到渣中造成合金品位降低, 稀土回收率降低。一般认为, 最适宜的还原温度为 1 300 ~ 1 350 °C。

4.1.4 搅拌

稀土熔渣与液态硅铁的反应属于液-液反应, 反应物的扩散是反应速度的限制性环节。液-液反

应只能在界面上进行,搅拌可使还原剂硅铁与被还原物质稀土熔渣充分接触,扩大接触面,增加反应物质的碰撞和生成物离开的机会,并强化了反应的进行,减少了冶炼时间。搅拌强度视炉温的高低而灵活掌握。炉温偏低时搅拌应强烈;炉温偏高时搅拌减弱。搅拌过度,将增加合金暴露在空气中的机会,从而使硅、稀土等氧化,造成稀土回收率降低。

根据上述影响因素,近年开发的冶炼新技术由原来的压缩空气改用压缩氮气搅拌;提高选矿技术,从而提高稀土矿的入炉品位;合金冶炼时采用二段还原等。通过新技术的使用,使稀土回收率达到 80%,电耗降到 3000 kWh/t 以下,有资料报道稀土回收率可接近 90%,电耗 2 000 kWh/t 左右。

4.2 采用碳热法控制炉底上涨

碳热法的最大难题是反应中间产物—碳化硅和稀土金属的碳化物在冶炼时易于聚集形成炉瘤,使炉底迅速上涨,炉况恶化,影响生产技术指标。针对这一难题,岷江硅业公司采取了以下措施。

4.2.1 适当加入钢屑。炉料中加入铁对熔池中熔渣和炉瘤的生成影响很大,因为还原硅和稀土等金属的物理化学条件随着钢屑的加入有明显变化。铁在 1 000 ~ 1 100 °C 下就能有效地破坏碳化物,改善还原条件。但铁量加入过多又会影响稀土的回收率。铁的加入是根据产品的含硅量和稀土回收率来确定的。

4.2.2 采用电阻率高,化学活性好的碳质还原剂。该公司使用电阻率高、化学活性好的蓝炭作还原剂,同时配入适量的木块,保证电极深插,确保炉底温度,有利于还原反应进行。

4.2.3 改进入炉原料。选用品位较高的稀土精矿,减少渣量,同时,经过特殊的制球干燥处理,有利于稀土还原;另外,炉料的粒度要搭配适当,以免形成偏加料。

4.2.4 选取合理的设备参数和供电制度。当炉子电极极心园功率过小,易造成三角区温度较低,电极间死料区大,炉底温度低;二次电压过高,不利电极深插。因此,极心圆和二次电压都比冶炼硅铁选得小和低。

4.2.5 适当减少碳加入量,有利于电极下插,促进碳化物分解。同时下部温度提高,有利于生成主要元素的碳化物,促进氧化物的进一步反应,最后完成还原反应。一般炉料中碳的实际加入量为理论量的 0.9 左右较为合理。

4.2.6 操作上要勤加薄盖、勤扎眼,改善炉料透气性;高温焖烧、深插电极;从炉口和出铁口采取人工

强制的方法控制炉瘤形成而造成的炉底上涨。

上述措施的有效实施,在 1.8 MVA 矿热炉上成功地解决了炉底上涨、电耗高、稀土回收率低、粉尘和废渣污染难题;该技术直接用在 4.2 MVA 矿热炉上也获得了成功,从而实现了产业化生产。稀土硅铁化学成分及技术指标见表 1、表 2。

表 1 稀土硅铁成分 %
Tab. 1 Composition of rare-earth ferrosilicon %

RE	Si	Ca	Ti	Al	Mn
30.89	51.30	1.12	0.18	1.16	0.37

注:此结果为四川省冶金检测中心抽样分析结果。

表 2 稀土硅铁技术指标
Tab. 2 Technical indexes of rare-earth ferrosilicon %

冶炼电耗 /kWh/t	稀土回收率 /%	硅回收率 /%	连续生产 时间/年
8 760	95.6	77.8	2.66

目前,我国年需要稀土硅铁约 4 万 t,其中硅热法生产量约占 80%。笔者粗略计算认为,如果我国稀土硅铁生产全部采用碳热法生产,全年可节约稀土矿 2 100 t 左右(以 REO 计),可节电(综合能耗)2 亿 kWh,减少废渣 3 万 t 左右,粉尘治理达标排放,回收的微硅粉外销税后利润还可降低稀土硅铁生产成本近 50 元/t。

5 结语

5.1 硅热法生产稀土合金的关键技术是提高稀土回收率。

5.2 碳热法生产稀土合金的关键技术是解决炉底上涨。

5.3 生产稀土硅铁碳热法优于硅热法,应大力推广碳热法。

参考文献

- 1 刘余九,颜世宏.我国稀土火法冶金技术的发展.稀土信息,2003(4):2~8
- 2 苏文清.中国稀土产业竞争力评价和分析.稀土,2004(5):71~77,2004(6):91~99.
- 3 国家发改委稀土办.中国稀土 2005.稀土信息,2006(3):4~7
- 4 徐光宪.稀土(中册).北京:冶金工业出版社,1995:280~282,284~285.