

# 碳硅热法冶炼硅钙合金新工艺

张明远<sup>1</sup> 肖清安<sup>2</sup> 吕俊杰<sup>1</sup>

(1 重庆科技学院 重庆 中国 400050)

(2 北京科技大学 北京 中国 100083)

**摘要** 介绍了硅钙合金生产新工艺。实践表明,采用碳硅热法冶炼硅钙合金可降低电耗,延长冶炼周期,有显著的经济效益。

**关键词** 碳硅热法 矿热炉 硅钙合金 冶炼

**中图分类号** TF645.3.6 **文献标识码** B **文章编号** 1001-1943(2006)02-0016-04

## NEW TECHNOLOGY OF CARBON-SILICOTHERMIC PROCESS FOR SMELTING SILICON-CALCIUM ALLOYS

Zhang Mingyuan<sup>1</sup> Xiao qing'an<sup>2</sup> Lu Junjie<sup>1</sup>

(1 Chongqing University of science and Technology, chongqing, China 400050)

(2 Beijing University of science and Technology, Beijing, China 100083)

**Abstract** It introduces a new technology of producing Ca-Si alloy. The experiment showed that this process can gain better results, long smelts campaign, low power consumption and high productivity.

**Keywords** carbon-silicothermic process, submerged arc furnace, silicon-calcium alloy, smelting

### 1 前言

自 2005 年以来,受国家宏观调控和取消铁合金出口退税的影响,铁合金市场急转直下,硅铁产品严重供过于求,许多硅铁厂家纷纷停产或转产。调整铁合金的产品结构,探索一种硅钙合金生产新工艺一直是冶金工作者研究的课题。传统生产硅钙合金的方法,从热量来源分碳热法和硅热法两种,前一种按冶炼设备和操

作工艺的不同又分为一步法(包括了混合加料法,分层加料法)和两步法。我国目前生产硅钙合金,主要是一步法(即混合加料法和分层加料法),而国外如日本用两步法,苏联则用硅热法<sup>[1,2]</sup>。为控制杂质 A1、S 的含量,提高硅钙合金的纯度,而应采用碳硅热法生产硅钙合金。

生产硅钙合金的不同工艺方法,其特点如表 1 所示。

表 1 硅钙合金生产方法的特点  
Tab. 1 The characteristic of producing Ca-Si alloy's method

从热量来源分类	按冶炼步骤分类	按炉料的加入方式分类	生产方法优缺点	
			优点	缺点
	一步法	混合法	①操作简便,炉况易于掌握;②只有一台矿热炉。	①冶炼周期短;②电耗较高;③ $\eta_{电}$ 、 $\eta_{热}$ 较低。
		分层法	综合了混合法与两步法的优点:①炉底上涨慢,冶炼周期较长;②电耗较低;③只用一台矿热炉。	目前只在 $\leq 1\text{MVA}$ 的矿热炉生产 Ca-Si 合金,尚未在大容量电炉上应用。
碳热法	两步法		①基本上避免了炉底上涨,可以连续生产没有周期性停炉;②冶炼中不需加入过量的碳质还原剂。	①需用两台矿热炉;②综合电耗高,热能利用不合理;③原材料必须干燥,冶炼中须注意防爆。
硅热法	各种炉料混合入炉		①生产工艺简单,操作简便;②冶炼电耗较低;③产量较高;④基本上解决了碳化物沉积造成的炉底上涨	合金含 Ca 较低,通常小于 20%。

基于碳热法与硅热法的各自特点,肖清安先生提出了一种硅钙合金生产的新工艺,该工艺综合了碳热法与硅热法的优点,称之为碳硅热法。其主要的优点是:既能象碳热法(分层法)一样,在一台电炉内生产含Ca较高(Ca≥24%)的硅钙合金,又兼有硅热法电耗低,产量较高、合金纯度高的特点,这样既能降低产品的生产成本,又提高了合金的纯度,可取得较好的经济效益。

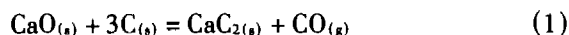
## 2 冶炼原料与冶炼原理

### 2.1 原料

原料有石灰、低铝FeSi75(A1≤1%),碳质还原剂(主要是冶金焦和少量木炭)的硅石,对石灰、碳质还原剂及硅石的化学成分与物理性能的要求与分层法生产硅钙合金的要求相同,FeSi75需加工成粉末,也可以用精整的FeSi75粉末。各种原材料严格限制泥土入炉。

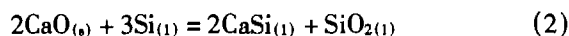
### 2.2 原理

该工艺冶炼过程中发生的主要物理化学反应如下:



$$\Delta G^{\circ} = 111\,315 - 56.87T \quad t_{\text{开}} = 1\,684 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

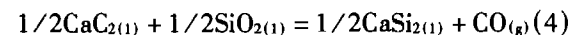
硅热法生产硅钙合金是液态硅还原石灰,主要反应是:



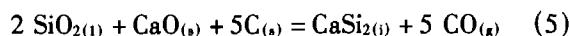
$$\Delta G^{\circ} = 111\,830 - 57.5T \quad t_{\text{开}} = 1\,672 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



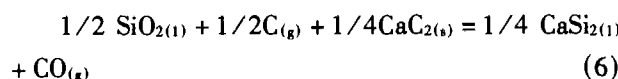
硅铁中原有的ξ相FeSi<sub>n</sub>(n=2.0~2.5)进入合金中:



$$\Delta G^{\circ} = 74\,505 - 43.29T \quad t_{\text{开}} = 1\,448 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

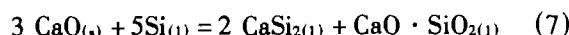


$$\Delta G^{\circ} = 451\,740 - 249.88T \quad t_{\text{开}} = 1\,534 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



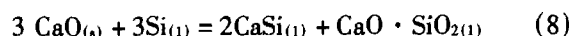
$$\Delta G^{\circ} = 95\,985 - 50.2T \quad t_{\text{开}} = 1\,668.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

此外,在冶炼过程中还可能发生下述反应:



$$\Delta G^{\circ} = 5\,550 - 26.73T - 0.18 \times 10^{-3} T^2 +$$

$$0.64T \lg T$$



$$\Delta G^{\circ} = 8\,950 - 16.25T - 0.18 \times 10^{-3} T^2 +$$

$$0.64T \lg T$$

## 3 冶炼操作

碳硅热法冶炼硅钙合金的操作要点如下:

3.1 在分层法冶炼硅钙合金的基础上,采用减碳加硅的操作,以降低CaC<sub>2</sub>的生成,使游离的CaO被Si还原成Ca而生成的SiO<sub>2</sub>去破坏CaC<sub>2</sub>。

3.2 正确掌握FeSi/CaO和FeSi/C的配比,对稳定炉况,保证合金的Ca含量有着较大的作用(C指灰炭量,下同)。

3.3 保持满负荷供电,根据炉况调整冶炼电流。

3.4 保持电极有足够的插入深度,该工艺能使电极比同容量的硅钙合金电炉多下插约200mm。由于电极插入深,电极在炉底作功好,炉底温度高,促进各种反应的进行,可有效地防止炉底迅速上涨,而从延长冶炼周期。

在具体操作上,与硅钙合金分层法冶炼基本相同,前期焖烧提温,修整坩锅,中期化灰,分期加入Fe-Si、CaO和C,进行CaO的还原及生成CaC<sub>2</sub>反应,后期焖烧,保持适量SiO<sub>2</sub>和焦C去破坏CaC<sub>2</sub>等高熔点的碳化物。冶炼中应加强炉口维护,精心操作,防止料面刺火、塌料,促进硅钙合金的生成。

笔者在山西忻州铁合金公司1MVA矿热炉用冶炼Ca-Si合金获得了成功,取得了满意的冶金效果和经济效益,该厂1MVA电炉的主要参数如表2所示。

表2 1MVA的电炉参数

Tab.2 Technical parameters of 1MVA submerged arc furnace

一次电压/kV	10	电极直径/mm	390
二次电压/V	65.5	极心圆直径/mm	1 050
一次电流/kV	57.7	炉膛直径/mm	2 800
二次电流/A	8 815	炉膛深度/mm	1 050

笔者在四川某铁合金厂1.8MVA矿热炉上进行了碳硅热法冶炼硅钙合金试验,生产情况良好,该公司1.8MVA电炉的主要参数如表3所示。

表3 1.8MVA电炉参数

Tab.3 Technical parameters of 1.8MVA submerged arc furnace

一次电压/kV	6	极心圆直径/mm	1 200
二次电压/V	81.6	炉膛直径/mm	3 700
二次电流/A	12 700	炉膛直径/mm	2 800
电极直径/mm	470	炉膛深度/mm	1 500

## 4 冶金效果

笔者对试验中碳硅热法冶炼硅钙合金的结果进行了统计,下面就冶炼的结果进行分析:

### 4.1 FeSi/CaO 对合金中 Si%, Ca%, Fe% 成分的影响。(见图 1)

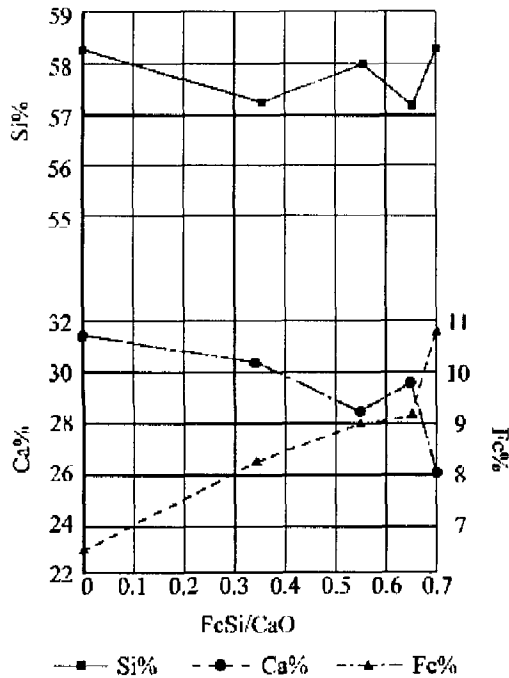


图 1 FeSi/CaO 对 Si%, Ca%, Fe% 成分的影响  
Fig. 1 The effect of Fe-Si/CaO to Si%, Ca%, Fe% compositions

由图 1 可见, (1) FeSi/CaO 在升高时, 合金中 Ca% 逐步降低, FeSi/CaO 在 0.55 ~ 0.65 时, 合金中 Ca% 相对稳定, 而  $\geq 0.65$  时, Ca% 降低幅度较大且难于控制。Fe% 是随着 FeSi/CaO 的增大而增高, Si% 变化不大, 基本上波动在 57% ~ 58%, 这是由于用 75% 硅铁作还原剂时, 其  $\xi$  相 FeSi<sub>1.5</sub> = 56.4% 进入合金, 自由 Si = 43.6% 作还原剂, 保证了合金中 Si% 波动不大。

合金中的硫主要来源于还原剂, 由于焦炭含 S 低, 同时生成的 CaS 主要分布于渣中, 加之 FeSi75 含铝低 ( $Al \leq 1\%$ ), 使其控铝去硫得以实现, 提高了硅钙合金的纯度。

(2) 当 FeSi/CaO = 0.55 ~ 0.65 时, Ca% = 28.0% ~ 30.0%, Si% = 57% ~ 58%, Fe  $\geq 9\%$ 。在其它条件不变时, 它是冶炼 Ca<sub>28</sub>Si<sub>60</sub> 的最佳方案。

(3) 当 FeSi/CaO > 0.65 时, 出现 Si% 偏高, Ca% 降低幅度大, Fe% 偏高, 三者难于控制; 当 FeSi/CaO = 0.7 时, 主要是合金中 Fe% 增加幅度大, 这是

由于铁和硅两种元素生成的各种硅化物较稳定, 必然减弱了硅与钙的作用力, 从而提高了钙的活度, 使 P<sub>Ca</sub> 增大, 溶解度减低, 合金中 Ca% 下降; 还有 Fe 增加到 10.75%, 相对地缩小了 (Ca% + Si%) 波动范围; 从而使 Ca%, Si% 处于难控制的地步。

### 4.2 FeSi/CaO 的比值对 $\eta_{Si\%}$ 、 $\eta_{Ca\%}$ 的影响 (见图 2)。

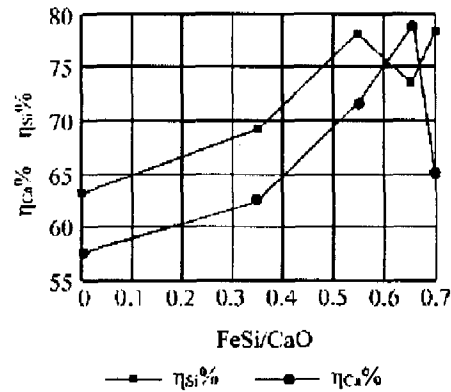


图 2 FeSi/CaO 对  $\eta_{Si\%}$ 、 $\eta_{Ca\%}$  的影响  
Fig. 2 The effect of FeSi/CaO to  $\eta_{Si\%}$ 、 $\eta_{Ca\%}$

从图 2 可见, (1)  $\eta_{Si\%}$ 、 $\eta_{Ca\%}$  随着 FeSi/CaO 的升高而升高; 当 FeSi/CaO > 0.65 时,  $\eta_{Ca\%}$  降低较大, 这是 Si% 和 Fe% 增大的缘故。

(2) 当 FeSi/CaO = 0.55 ~ 0.65 时,  $\eta_{Si\%}$ 、 $\eta_{Ca\%}$  约为 75%。说明在增加产量的前提下, 加入 FeSi, 既保持了  $\eta_{Si\%} \geq 75\%$ , 又加强了 Ca 的还原,  $\eta_{Ca\%}$  提高了 15% 以上。

(3) 当 FeSi/CaO > 0.65 时, FeSi/CaO 加入量大, 促进  $\eta_{Si\%}$  提高, 而使  $\eta_{Ca\%}$  降低。

### 4.3 FeSi/C 的比值对 Ca%、Si%、 $\eta_{Ca\%}$ 的影响 (见图 3)

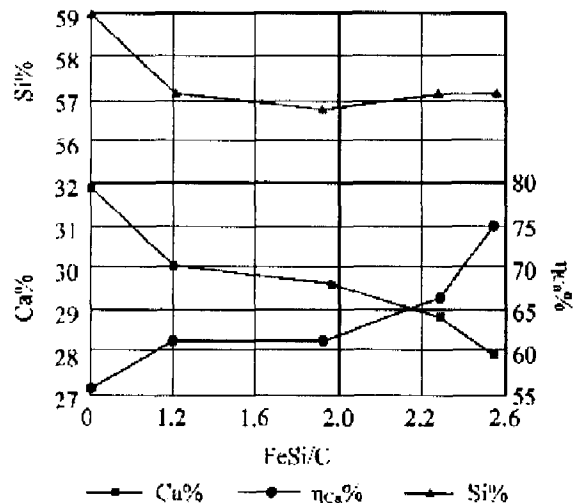


图 3 FeSi/C 对 Si%、Ca%、 $\eta_{Ca\%}$  的影响  
Fig. 3 The effect of FeSi/C to Si%、Ca%、 $\eta_{Ca\%}$

从图 3 可见: (1) 随着 FeSi/C 的增加, FeSi 增炭减, 合金中 Si% 基本不变; Ca% 从 32% 降到 28%,  $\eta_{Ca}$ % 从 60% 上升到 75% 以上, 充分地证实了 Si 还原 Ca 的作用。(2) 当 FeSi/C 在 1.9 ~ 2.22 时, Si = 57% ~ 58%, Ca = 28% ~ 29%,  $\eta_{Ca}$ %  $\geq$  65%, 这是冶炼  $Ca_{28}Si_{60}$  的最佳条件。

#### 4.4 单位电耗与 FeSi/CaO 的关系

根据各炉次统计的单位电耗, 单位电耗与 FeSi/CaO 关系见图 4。

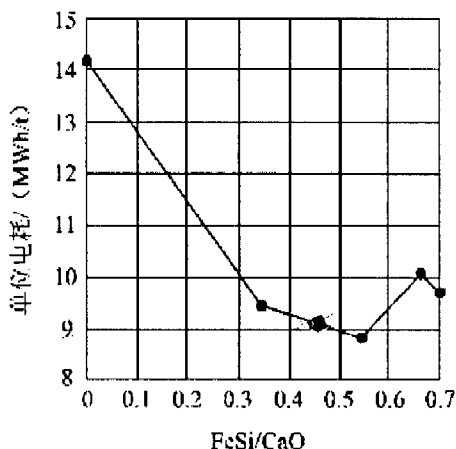


图 4 单位电耗与 FeSi/CaO 的关系

Fig. 4 The relation between electricity consumption and FeSi/CaO

由图 4 可见, 当 FeSi/CaO = 0.55 左右时, 单位电耗最低, 与不加 FeSi 相比电耗约降低了 4 000 kWh/t, 说明减 C 用硅还原钙, 既保证  $Ca \geq 27.0\%$ , 又改善了热力学和动力学条件, 加速了反应的进行, 提高了产量, 降低了电耗, 节约了能源。综合电耗(硅钙合金单耗加上 FeSi 的电耗)也是降低的。

#### 4.5 用 FeSi 做还原剂对冶炼操作的影响

用减 C 加 FeSi 还原 CaO 的方法, 从操作工艺来看, 易操作, 炉况顺行。

4.5.1 高温反应区熔池(坩埚区)明显增大, 突出表现为坩埚底部平整, 形状规则, 出铁量大, 铁水温度高, 排渣顺利。

4.5.2 电极插入深度明显增加, 由于减 C 加硅铁, 改变了操作电阻, 加强了主电路工作, 使电极端插入料中的深度明显增加, 经实测统计, 与不加 FeSi 相

比多深插 250 ~ 300 mm, 可见电极末端在炉底做功好, 电流稳, 炉底温度高。

4.5.3 由实践证明, 减碳加 FeSi 的操作工艺可抑制或消除炉底的上涨, 使之可降到出铁口位置的最低限度。

#### 4.6 硅钙合金冶炼中的炉渣

渣量的多少影响冶炼的顺利进行, 由于还原不充分, 冶炼过程中产生了较多的炉渣, 通常渣铁比为 0.7 ~ 0.8。炉渣成分基本上由  $mCaO \cdot nSiO_2$  及碳化物组成, 实践表明: FeSi/CaO 和 FeSi/C 配比不当将直接影响炉渣的流动性, 在实际冶炼操作中, 可根据炉况、渣况, 添加少量萤石来调整炉渣的流动性。

#### 4.7 经济效益

生产统计表明: 采用碳硅热法冶炼硅钙合金在原碳热法基础上, 每月可提高产量 20% ~ 28%, 单位电耗平均降低 18% ~ 25%, 单位成本平均降低 15%, 有显著的经济效益。

## 5 结论

5.1 在分层冶炼硅钙合金工艺的基础上, 采用减 C 加硅铁的方法, 实现碳硅热法冶炼硅钙合金, 在理论上是可靠的、工艺是可行的。

5.2 冶炼实践表明, FeSi/CaO 在 0.55 ~ 0.65 时, 硅钙合金的单位电耗可在 9 000 kWh/t 以下, 基本上达到了硅热法冶炼硅钙合金的水平, 比碳热法生产硅钙合金降低 4 000 ~ 5 000 kWh/t。而 FeSi/CaO 为 0.55 ~ 0.65, FeSi/C 在 1.9 ~ 2.1, 可使合金成分达到  $Ca > 28\%$ ,  $Si > 57\%$ ,  $Al \leq 0.5\%$ ,  $S \leq 0.03\%$  而 Si、Ca 的回收率都分别为 75% 和 65% 以上。

5.3 采取减加硅操作, 坩埚区扩大, 操作容易, 炉况顺行, 电极插入炉料深, 电流稳定, 炉底温度高, 可以有效地减缓炉底上涨, 延长冶炼周期。

5.4 采用碳硅热法可生产低 C、低 Al、低 S 的高纯度硅钙合金, 作为一种硅钙合金生产的新工艺, 若推广应用, 可以节约大量电能, 取得显著的经济效益和社会效益。