

稀土硅铁合金冶炼工艺及反应机理

张世荣¹, 涂赣峰², 马秀芳¹, 任存治², 张成祥², 李春材²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘 要: 综述了硅热法还原高炉渣、稀土富渣、稀土精矿及碳热法还原稀土氧化物、稀土富渣、氟碳铈精矿等生产稀土硅铁合金的工艺特点和技术进展。指出碳热还原法较硅热法具有能耗低、稀土收率高、无工业废渣等优点。分析了碳热还原法冶炼过程中的有关物理化学反应, 碳热还原法工艺的关键是要强化稀土碳化物的生成。

关键词: 稀土硅铁合金; 硅热还原; 碳热还原

中图分类号: TF645

文献标识码: A

稀土硅铁合金广泛应用于钢铁工业, 一般约占我国稀土总消耗量的 30% 左右^[1]。制取稀土硅铁合金的方法从原理上可分为硅热法、碳热法、熔盐电解法、熔兑法等, 但只有前两种方法实现了大规模的工业化生产。本文就国内外采用硅热法、碳热法生产稀土硅铁合金的冶炼工艺及碳热法的反应机理进行了述评。

1 硅热法冶炼工艺

在电弧炉中用硅铁(通常为 75 号硅铁)作还原剂, 用石灰调整碱度, 还原稀土原料制得稀土硅铁合金, 此法也称为两步法。到目前为止, 硅热法大致有如下几种工艺。

1.1 硅铁还原高炉渣

50 年代中期, 包头钢铁公司稀土一厂利用邹元熾的研究成果, 采用硅铁还原含稀土的高炉渣, 生产稀土硅铁合金^[2], 开创了我国稀土硅铁合金生产的历史, 比前苏联、美国采用这种方法生产稀土合金早约 3~9a。但由于高炉渣的稀土品位低于 6%, 稀土回收率仅 40% 左右, 每生产 1 t 合金产出 5~7 t 渣, 且能耗高、成本高、产品质量差, 因而限制了稀土硅铁合金的应用。

1.2 硅铁还原中贫铁矿脱铁稀土富渣

60 年代初, 包头冶金研究所采用中贫铁矿高炉脱铁后获得的稀土富渣冶炼稀土硅铁合金, 获得了成功^[3]。由于稀土富渣中的稀土氧化物为 10%~15% (质量分数, 下同), 品位比高炉渣有所提高, 故各项技术指标得到大幅度的提高, 其中稀土回收率达 60%。但采用此富渣为

收稿日期: 1999-08-19

作者简介: 张世荣 (1971-), 男, 安徽人, 工程师, 硕士。

原料生产高牌号的合金(30% RE)仍有困难,且合金中钽含量高于2.5%,限制了其应用与出口。此工艺经过数年的完善,曾在工业化生产中取得了良好的经济效益和社会效益。

1.3 硅铁还原稀土精矿脱铁富渣

对硅热法而言,提高稀土原料中稀土氧化物含量,有助于提高工艺指标。70年代以后,包头钢铁公司每年可选出数万吨稀土精矿,其品位(REO)为30%~60%,钽含量低于0.3%,其中高品位的矿用于湿法分离,低品位的用于生产稀土合金,显然具有原料优势。为此,包头冶金研究所完成了“包头稀土精矿碳酸化冷固结球团,经矿热炉脱铁、电硅热法冶炼低钽稀土硅铁合金工艺”^[4],成功地冶炼出RE含量高于30%,Ti含量小于0.5%的低钽稀土硅铁合金,产品不粉化。但是,此工艺还存在一些不足:每生产1t富渣耗电1200 kWh,每吨合金耗渣1.96 t,增加二次能耗约2400 kWh,综合能耗达5400 kWh;生产线过长,工艺环节复杂,设备投资大;矿热炉冶炼稀土入渣率90%,电弧炉冶炼过程稀土收率70%,因此稀土综合收率不足65%。

1.4 硅铁直接还原包头稀土精矿

针对上一工艺的缺点,南京冶金研究所于1986年研究了直接使用包头稀土精矿冶炼稀土硅铁合金的工艺^[5]。该工艺重点对冶炼过程中磷的行为和走向进行了控制,优选出合适的渣系,在有效控制炉内冶金气氛的条件下,配以合理的冶炼制度,使70%的磷进入气相,约30%磷稳定在渣中,合金中磷含量小于0.03%,成功地解决了合金因含磷高而导致粉化的问题,同时,稀土收率提高到75%,每吨合金能耗约2950 kWh,取得了良好的指标。但是,工艺对造渣剂石灰的成分要求相当苛刻,且炉况不易控制,现在工业生产中基本不采用此法。

1.5 包头稀土精矿配稀土富渣的硅铁还原

最近几年,包钢稀土一厂采用品位50%的稀土精矿配稀土富渣的工艺^[6],提高原料中的稀土含量,并有效地控制了磷的走向,合金中磷含量小于0.1%,效果良好。

1.6 硅铁还原氟碳铈精矿

80年代以来,我国开始规模开采氟碳铈矿。南京特种合金厂随之采用氟碳铈矿冶炼稀土硅铁合金^[7],开辟了新的原料体系。这种原料的优点是稀土矿物为单一的氟碳铈矿,基本不含独居石,放射性低,钽含量低。通常使用含30%~50%REO的精矿为原料。从工艺方面考虑,使用这种原料比包头混合稀土矿难度小,产品质量得到了提高,可以生产低钽、低铝、低钙的稀土硅铁合金。此工艺是将稀土精矿粉用普通硅酸盐水泥粘结压制成块,与石灰、硅铁、工业硅、氟石混合加入炉内冶炼,取得了良好的技术经济指标:一次稀土收率可达65%~75%,电耗3200~3400 kWh/t,冶炼1t合金废渣排放量降至1~3 t。

2 碳热还原法工艺

目前,从全球产业规模看,硅热法仍然是主要的生产方法。但是,由于碳热法是利用便宜的矿石原料和在大容量的矿热炉中直接制取合金,大大地降低了产品成本,且碳热法在炉内可以把还原进行到底,理论上能实现无工业废渣的工业化生产^[8],其发展前景要优于硅热法。碳热法生产稀土硅铁合金的研究和产业化工作,主要集中在美国、前苏联和我国,其代表性的工艺如下述。

2.1 碳热还原稀土氢氧化物生产CSF-10稀土合金^[9]

1969年,美国福特矿业公司在格雷汉姆工厂将氢氧化铈制成球团,与硅石、碎钢片、木片

和煤等组成原料,在矿热炉内进行稀土硅铁合金的冶炼,制得含 RE 15%(其中 9%~11% Ce),Si 36%~40%,余量为铁的稀土硅铁合金,Ce 的收率达 90%~94%。合金对钙、铝的含量限制很低,他们将这种合金称作 CSF-10。这一工艺开创了碳热法的历史先河,但在冶炼过程中有渣生成,合金粉化严重。

2.2 碳热还原氟碳铈矿生产炼钢添加剂

1977 年,美国公布了一项专利^[10],以硅石、高品位氟碳铈矿和碳酸铈、碳酸钡、石灰为原料,使用低灰粉煤、木炭为还原剂,冶炼稀土硅铈、钡、钙铁合金,用于处理低合金高强度钢。此工艺是在过理论碳量 50%的条件下进行冶炼,不可避免地导致炉底结瘤和碳化物从炉眼流出,带来连续冶炼周期短,不能进行连续工业化生产等问题,而且合金在空气中发生粉化。

2.3 碳热还原稀土氧化物生产稀土硅铁合金

70 年代,前苏联在功率为 1 600 kW 的矿热炉内进行了中试研究^[8],将稀土氧化物造块与硅石、焦炭等入炉冶炼,并对冶炼工艺制度、还原过程的基本反应进行了研究。但由于炉底结瘤,造成工艺持续时间不长,加之采用稀土氧化物为原料,成本高,故未在工业生产上应用。

2.4 碳热还原稀土富渣冶炼稀土硅铁合金

1975 年,南京铁合金三厂、包头冶金研究所等单位采用中贫矿富渣和稀土精矿富渣在 1 800 kW 矿热炉内进行了稀土硅铁合金工业性试验^[11]。此方法可以节省硅铁、石灰,省去两步法的一套设备和人力,对包头矿的综合利用具有重大意义。但是,在试验过程中,电极根部底下的 SiC 硬块未排除,使冶炼周期缩短,而且合金粉化严重、电耗高、稀土收率低,因此被迫中断试验。

2.5 碳热还原富钕稀土氧化物冶炼钕基稀土硅铁合金^[12]

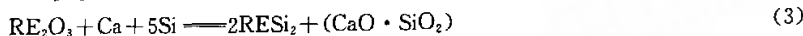
1992 年,江西乌山铁矿永兴铁合金厂提出了“一步法冶炼(钕基)稀土硅铁合金”的工艺,采用富钕稀土氧化物为原料在 1 800 kW 矿热炉内炼出了稀土含量在 24%以上的钕基稀土硅铁合金。此工艺稀土收率偏低,最好指标为 80%,而且采用昂贵的稀土氧化物为原料,成本高。用此工艺生产稀土硅铁合金至今没有实现工业化。

2.6 碳热还原氟碳铈矿冶炼稀土硅铁合金

张成祥等人提出了氟碳铈精矿经焙烧、制团后,与硅石、碳质还原剂一同入炉冶炼的工艺^[13]。经 3 600 kW 和 4 150 kW 的矿热炉中试后,在 7 000 kW 的矿热炉内实现了连续工业化生产。采用此工艺稀土收率高于 95%,硅的收率为 80%左右;炉底不上涨,没有熔渣生成,实现了真正的无渣冶炼;每吨合金(30%RE)的平均电耗低于 9 500 kWh;合金性能稳定,长期放置不粉化。此工艺比用电弧炉冶炼 1 t 稀土硅铁合金节能 4 000 kWh,稀土收率提高近 30%,且稀土在合金中的含量可以达到比较高,成功地解决了碳热还原法生产稀土硅铁合金炉底结瘤上涨、工艺不能长期连续生产、合金粉化等世界公认的三大难题,从根本上改变了我国稀土中间合金采用单一硅热法生产的局面。该技术于 2000 年获得国家发明二等奖。

3 冶炼机理

自碳热法工艺出现以来,国内外对其理论的研究较硅热法活跃得多,并出现了一些不同的观点。我国在进行 1 800 kW 矿热炉中试时提出了一套碳热法的反应机理^[14],首先是碳还原 SiO_2 和 CaO 生成硅和硅钙,然后是所生成的硅和硅钙还原稀土氧化物,得到稀土硅化物,反应如下:



冶炼过程中,由于还原剂相对过剩,造成碳化硅、碳化钙及碳化稀土的生成,可通过加入大量钢屑,分解碳化物,避免炉底上涨和电极上抬,加入量越多,效果越明显。

对上述反应机理的认识,实质上是将硅热还原法两步过程机械地捏合在一起来说明碳热还原的反应过程,而没有考虑到新体系中反应的变化。按照此理论制定工艺制度,在生产过程中遇到了一些困难,以失败告终。

70年代,前苏联的科学家以稀土氧化物为还原对象的碳热还原,综合考虑了 SiO_2 在还原体系中的作用,以 Ce_2O_3 为例,通过对Ce-Si-O-C系的热力学计算,提出了一套反应机理^[8]:

首先是 Ce_2O_3 被C还原成CeO,然后再被碳化成 CeC_2 ,即 $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CeO} + \text{CO}$ 和 $\text{CeO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CeC}_2 + \text{CO}$,这两式可综合表达为:



碳化铈的分解最有可能进行的是以下两个反应:



涂贻峰^[15]提出了强化稀土碳化物的生成、亏碳操作优先生成一氧化硅是使还原过程进行彻底的两个核心。此外,氟碳铈矿的焙烧分解过程^[16]、稀土氧化物的碳热还原行为^[17,18]、碳热还原化学反应模型^[19]等系列研究,将有助于碳热法理论的深入发展,为工业生产提供可靠的理论依据。

4 结 语

(1)经过多年的研究和改进,硅热法生产工艺已日趋完善,但是其生态、废渣以及稀土资源利用低等方面的问题,与新时期能源、环保的要求很不相称,遇到了严峻的挑战。

(2)碳热还原法较硅热法具有资源利用率高、能耗低、无工业废渣等优势,应该加大力度研究和推广。

(3)碳热还原氟碳铈矿生产稀土硅铁合金工艺已比较成熟,根据我国资源分布情况,下阶段要重点解决包头稀土精矿的碳热还原工艺,其工业价值更大。

(4)重视基础研究工作,特别要认清对环境有影响的氟、磷、钍等在冶炼过程中的行为,以便制定合理的工艺制度和环保措施。

参考文献:

- [1] 徐广尧. 稀土在传统产业中的应用[J]. 稀土, 1999, 20(3): 66—70.
- [2] 余宗森. 稀土在钢铁中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 51—55.
- [3] 刘兴山. 浅议我国稀土合金生产工艺[J]. 铁合金, 1986, (3): 15—19.
- [4] 吕恩保. 包头稀土精矿冶炼低钪稀土合金新工艺研究[J]. 稀土, 1985, (2): 54—56.
- [5] 崔季刚, 方星伯. 包头稀土精矿直接冶炼稀土硅铁合金工艺[J]. 稀土, 1988, (2): 42—45.
- [6] 郭海海. 50%稀土精矿配稀土富渣冶炼稀土硅铁合金工艺[J]. 铁合金, 1995, (3): 32—34.
- [7] 任启才. 山东微山矿冶炼稀土硅铁合金[J]. 铁合金, 1987, (6): 28—30.

- [8] 清华大学稀土铸铁课题组译. 稀土铁合金和碱土铁合金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991. 287, 196-197, 201-204.
- [9] 孙金治. 稀土金属冶金学[M]. 沈阳:东北工学院出版社, 1988. 10-20.
- [10] Staggars J O. Rare Earth Metals Silicide Alloy Prepared by Carbon Thermal Reduction—Used to Treat HSLA Steel[P]. US patent: 4018597, 1977-04-19.
- [11] 南京铁合金三厂, 包钢冶金研究所, 包钢有色一厂. 矿热炉冶炼稀土硅铁合金的试验概述[J]. 稀土与铈, 1975, (8): 5-13.
- [12] 汪永光, 杨峰. “一步法”冶炼(钢基)稀土硅铁合金的试验研究与应用效果分析[J]. 铁合金, 1993, (1): 21-24.
- [13] 张成祥, 任存治, 李春材, *et al.* 碳热还原氟碳铈矿制取稀土硅铁合金工艺[P]. 中国专利: 92109998.3, 1993-09-16.
- [14] 徐光宪. 稀土(中册)[M]. 第2版, 北京:冶金工业出版社, 1995. 297-310.
- [15] 涂贻峰. 碳热还原氟碳铈矿生产稀土硅化物合金-基础理论、工业化生产及应用[D]. 沈阳:东北大学材料与冶金学院, 1998.
- [16] 张世荣, 涂贻峰, 任存治, *et al.* 氟碳铈矿热分解行为的研究[J]. 稀有金属, 1998, 22(3): 185-187.
- [17] 张世荣, 涂贻峰, 张成祥, *et al.* 氧化镧碳化行为的研究[J]. 稀土, 1997, 18(5): 24-26.
- [18] 任存治, 涂贻峰, 李春材, *et al.* 碳热还原条件下二氧化铈与碳的反应过程[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 511-513.
- [19] 涂贻峰, 任存治, 张世荣, *et al.* 碳热还原稀土氧化物制取稀土硅化物合金基本化学反应模型[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(增刊): 513-516.

Metallurgical technologies and reaction mechanism of rare earth ferro-silicon alloys

ZHANG Shi-rong¹, TU Gan-feng², MA Xiu-fang¹,

REN Cun zhi², ZHANG Cheng-xiang², LI Chun-cai²

(1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: The technological characteristics and advancement for producing rare earth ferro-silicon alloys by silicothermic method and carbonthermic method with several different materials respectively are reviewed. It is indicated that carbonthermic method has a better prospect than silicothermic method, with lower energy consumption, higher rare earth recovery and without industrial waste slag. The physical and chemical reactions in the metallurgical process of carbonthermic method are summarized and analyzed. It is showed that the key problem of carbonthermic technology is the formation of rare earth carbides.

Key words: rare earth ferro-silicon alloys; silicothermic reduction; carbon thermoreduction