



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106467936 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201610810739.8

G22B 4/06(2006.01)

(22)申请日 2016.09.08

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106467936 A

JP 特開2003-253325 A,2003.09.10,

CN 104099487 A,2014.10.15,

CN 105177295 A,2015.12.23,

CN 105861845 A,2016.08.17,

CN 105886765 A,2016.08.24,

徐鹿鸣.“硅钙合金生产的理论和工艺”.《铁合金》.2008,(第6期),第1-9页.

(43)申请公布日 2017.03.01

(73)专利权人 江苏省冶金设计院有限公司

地址 210007 江苏省南京市大光路大阳沟
44号

审查员 董殊

(72)发明人 闫方兴 任中山 徐刚 曹志成
吴道洪

(74)专利代理机构 北京思元知识产权代理事务
所(普通合伙) 11598

代理人 余光军 杨惠

(51)Int.Cl.

G22B 1/243(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种硅钙铁合金的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种硅钙铁合金的制备方法,包括以下步骤:(1)电石渣和碳质还原剂混合成型得到第一混合料块,烘干,备用;(2)铜渣、碳质还原剂、硅石和粘结剂混合成型得到第二混合料块,烘干,备用;(3)烘干后的第一混合料块与烘干后的第二混合料块在电炉中熔炼,即得硅钙铁合金。本发明充分利用电石渣中的氧化钙和铜渣中的二氧化硅等有价值组分,生产出高附加值的铁合金,不仅实现了固体废弃物有价值成分的综合利用,而且降低了生产成本,变废为宝,避免了环境污染。

1. 一种硅钙铁合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 电石渣和碳质还原剂混合成型得到第一混合料块,烘干,备用;

(2) 铜渣、碳质还原剂、硅石和粘结剂混合成型得到第二混合料块,烘干,备用;

(3) 烘干后的第一混合料块与烘干后的第二混合料块采用环形布料方式送入电炉中熔炼,即得硅钙铁合金。

2. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)将电石渣以及碳质还原剂分别破碎处理后再混合成型得到第一混合料块;步骤(2)中将铜渣、碳质还原剂以及硅石破碎处理后再和粘结剂混合成型得到第二混合料块;其中,破碎处理后的铜渣、电石渣或碳质还原剂的颗粒粒度控制在0.1mm以下。

3. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述电石渣为电石法制乙炔尾渣;所述铜渣为铜冶炼的尾渣;所述碳质还原剂为冶金焦、兰炭、石油焦、煤或半焦中的任意一种或一种以上按照任意质量比例组成的混合物。

4. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中将电石渣和碳质还原剂按照100:80-100的质量比例进行混合。

5. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述第一混合料块的料块粒度为15~40mm;步骤(2)中所述第二混合料块的料块粒度为10~24mm。

6. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中铜渣、碳质还原剂、硅石和粘结剂按照100:(100~120):(100~120):(3~10)的质量比例进行混合。

7. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的粘结剂为电石渣浆液。

8. 按照权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述的电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为10-30wt%。

9. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)或步骤(2)所述的烘干是将混合料块的水分含量控制在1%以下;步骤(3)中烘干后的第一混合料块与第二混合料块质量比为1:1.8~2.4。

10. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述环形布料方式为以电极为中心,将第一混合料块布料置于内环电极附近;将第二混合料块布置于外环。

11. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述电炉熔炼温度 $\geq 1800^{\circ}\text{C}$ 。

一种硅钙铁合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅钙铁合金,尤其涉及了一种硅钙铁合金的制备方法,属于铁合金制备领域。

背景技术

[0002] 硅钙铁合金在钢铁冶炼和使用中具有重要作用,是一种冶炼优质钢较理想的复合脱氧剂和脱硫剂。另外,硅钙合金也可以作转炉炼钢的增温剂和钢包精炼的主要喷粉剂,铸铁生产中的孕育剂和球墨铸铁生产中的添加剂。

[0003] 现有冶炼工艺中,硅钙铁合金的制备方法有一步法和二步法,原料均为硅石、石灰、碳质还原剂等。一步法是在同一台电炉内用碳同时还原硅石和石灰而得到硅钙合金,分为混合加料法和分层加料法。二步法生产有两种,一种是先用石灰和焦炭在一台电炉中生产电石,然后用电石和硅石、焦炭在另一台电炉中生产出硅钙合金;另一种是在一台电炉中生产出高硅硅铁,然后用高硅硅铁加石灰在另一台电炉中生产出硅钙合金,即硅热还原法。

[0004] 公开号为CN104099487A的专利提供了一种硅钙合金的制备方法,具体为:a、于反应炉中加入熔融状态的金属添加剂;b、将炉料加入反应炉中,于1400~1550℃下重熔、混合,得到炉料熔融液;所述炉料由石灰、硅铁和熔剂组成,按重量比,石灰:熔剂=1:0.2~0.5,所述熔剂为氧化铝;c、将炉料熔融液进行浇铸,冷却,即得硅钙合金。在该发明中,一方面,采用混合加料法,CaO和SiO₂易生成低熔点的硅酸盐,而使硅和钙的还原变得困难;另一方面,采用常规原料石灰、硅铁和大量金属添加剂作原料,原料成本较高。

[0005] 铜渣是铜冶炼过程中产生的工业固体废弃物,中国每年产生约1000万t铜冶炼渣。铜渣主要成分是氧化亚铁和二氧化硅,是冶炼硅铁的原料。目前,世界电石渣开采量约为2000万t/a,其中粉矿(粒径小于8mm)约占80%,而且电石渣的粉矿价格低于块矿,如将这类资源应用于冶炼硅钙铁合金,不仅能够实现固体废弃物有价成分的综合利用,而且可以降低生产成本,变废为宝,避免了环境污染。

[0006] 因此,将铜渣、电石渣矿等资源用于冶炼硅钙铁合金具有重大的经济效益和社会效益。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种硅钙铁合金的制备方法,该方法不仅充分利用电石渣中的氧化钙和铜渣中的二氧化硅等有价值组分,生产出高附加值的铁合金,降低了生产成本,还变废为宝,避免环境污染。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采取的技术方案为:

[0009] 本发明首先提供了一种硅钙铁合金的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 电石渣和碳质还原剂混合成型得到第一混合料块,烘干,备用;

[0011] (2) 铜渣、碳质还原剂、硅石和粘结剂混合成型得到第二混合料块,烘干,备用;

[0012] (3) 烘干后的第一混合料块与烘干后的第二混合料块在电炉中熔炼,即得硅钙铁

合金。

[0013] 其中,步骤(1)中将电石渣和碳质还原剂按照100:80-100的质量比例进行混合;所述第一混合料块的料块粒度为15~40mm;所述的烘干是将混合料块的水分含量控制在1%以下。

[0014] 步骤(2)中铜渣、碳质还原剂、硅石和粘结剂按照100:(100~120):(100~120):(3~10)的质量比例进行混合;所述第二混合料块的料块粒度为10~24mm;所述的烘干是将混合料块的水分含量控制在1%以下。

[0015] 优选的,步骤(1)将电石渣以及碳质还原剂分别破碎处理后再混合成型得到第一混合料块;步骤(2)中将铜渣、碳质还原剂以及硅石破碎处理后再和粘结剂混合成型得到第二混合料块;其中,破碎处理后的铜渣、电石渣或碳质还原剂的颗粒粒度控制在0.1mm以下。

[0016] 所述电石渣为电石法制乙炔尾渣,优选的,电石渣中氢氧化钙的含量80wt%以上;所述铜渣为铜冶炼的尾渣,优选的,铜渣中铁含量30-45wt%,硅含量30-50wt%;所述碳质还原剂为冶金焦、兰炭、石油焦、煤或半焦中的任意一种或一种以上按照任意质量比例组成的混合物;所述的粘结剂为电石渣浆液,优选电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为10-30wt%。

[0017] 步骤(3)中烘干后的第一混合料块与第二混合料块质量比为1:1.8~2.4;所述电炉熔炼温度 $\geq 1800^{\circ}\text{C}$;烘干后的第一混合料块与第二混合料块采用环形布料方式送入电炉中熔炼;所述环形布料方式为以电极为中心,将第一混合料块布料置于内环电极附近;将第二混合料块布置于外环。

[0018] 上述环形布料方式可减少CaO与SiO₂的接触,以减少硅酸盐的生成反应。同时利用电极附近的高温,尽可能多的进行 $\text{CaO}+3\text{C}=\text{CaC}_2+\text{CO}$ 反应,生成电石,以便于提高热利用效率,加速硅钙合金生成。

[0019] 本发明采用铜冶炼尾渣和电石渣为原料,配以碳质还原剂冶炼硅钙铁合金。铜渣是铜冶炼的副产品,主要成分是FeO和SiO₂,电石渣主要成分是CaO,正是冶炼硅钙合金的主要原料。将两种物料分别造块,采用以电极为中心的环形布料方式将两种物料布于电炉中,既避免了CaO与SiO₂过早接触生成难还原的硅酸盐,同时可以合理利用电极附近的高温进行反应生成电石,生成的电石与外环的SiO₂反应生成硅钙合金。本发明充分利用铜渣中的SiO₂以及电石渣中的CaO,不仅实现了固体废弃物有价成分的综合回收利用,而且降低了生产成本,变废为宝,避免了环境污染。

[0020] 本发明还公开了利用上述方法制备得到的硅钙铁合金。

[0021] 本发明技术方案与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0022] 1、本发明充分利用电石渣中的氧化钙和铜渣中的二氧化硅等有价值组分,不仅实现了固体废弃物有价成分的综合利用,而且降低了生产成本,变废为宝,避免了环境污染。

[0023] 2、本发明采用两种物料分别造块,以电极为中心的环形布料方式,降低了硅钙合金的冶炼难度。

[0024] 3、本发明采用电石渣浆液作粘结剂,降低了造块成本。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但这些实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人

员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0026] 实施例1

[0027] (1) 将铜渣、电石渣、煤破碎至0.1mm以下;

[0028] (2) 按照电石渣:煤=100:100的质量比混合均匀成型,得到料块粒度30mm为第一混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;

[0029] (3) 铜渣:硅石:煤:电石浆液=100:100:100:3的质量比混合均匀成型,得到料块粒度20mm为第二混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;其中,电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为20wt%;

[0030] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼,温度在1800℃,每隔时间90分钟放出,静置除渣后得到硅钙铁合金;其中,第一混合料块与第二混合料块质量比为100:180。

[0031] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为:钙含量28%、硅含量39%、铁含量30%,其余为杂质。

[0032] 实施例2

[0033] (1) 将铜渣、电石渣、半焦破碎至0.1mm以下;

[0034] (2) 按照电石渣:半焦=100:90的质量比混合均匀成型,得到料块粒度35mm为第一混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;

[0035] (3) 按照铜渣:硅石:半焦:电石渣浆液=100:110:120:4的质量比混合均匀成型,得到料块粒度24mm为第二混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;其中,电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为30wt%;

[0036] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼,温度在1850℃,每隔时间80分钟放出,静置除渣后得到硅钙铁合金;其中,第一混合料块与第二混合料块质量比为100:200。

[0037] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为:钙含量26%、硅含量40%、铁含量30%,其余为杂质。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 将铜渣、电石渣、焦粉破碎至0.1mm以下;其中,铜渣为铜冶炼的尾渣,铁含量38wt%,硅含量45wt%;焦粉为冶金焦、兰炭、石油焦、煤、半焦的混合物。

[0040] (2) 按照电石渣:焦粉=100:80的质量比混合均匀成型,得到料块粒度25mm为第一混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;

[0041] (3) 按照铜渣:硅石:焦粉:电石渣浆液=100:120:120:8的质量比混合均匀成型,得到料块粒度15mm为第二混合料块,烘干,使得混合料块的水分含量控制在1%以下;其中,电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为15wt%;

[0042] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼,温度在1800℃,每隔时间60分钟放出,静置除渣后得到硅钙铁合金;其中,第一混合料块与第二混合料块质量比为100:240。

[0043] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为:钙含量23%、硅含量44%、铁含量29%、其余为杂质。

[0044] 实施例4

[0045] (1) 将铜渣、电石渣、冶金焦破碎至0.1mm以下；

[0046] (2) 按照电石渣：冶金焦=100：85的质量比混合均匀成型，得到料块粒度15mm为第一混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；

[0047] (3) 按照铜渣：硅石：焦粉：电石渣浆液=100：110：100：4的质量比混合均匀成型，得到料块粒度10mm为第二混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；其中，电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为10wt%；

[0048] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼，温度在1800℃，每隔时间65分钟放出，静置除渣后得到硅钙铁合金；其中，第一混合料块与第二混合料块质量比为100：190。

[0049] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为：钙含量27%、硅含量41%、铁含量29%、其余为杂质。

[0050] 实施例5

[0051] (1) 将铜渣、电石渣、兰炭破碎至0.1mm以下；

[0052] (2) 按照电石渣：兰炭=100：100的质量比混合均匀成型，得到料块粒度40mm为第一混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；

[0053] (3) 按照铜渣：硅石：兰炭：电石渣浆液=100：120：120：10的质量比混合均匀成型，得到料块粒度24mm为第二混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；其中，电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为30wt%；

[0054] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼，温度在1900℃，每隔时间70分钟放出，静置除渣后得到硅钙铁合金；其中，第一混合料块与第二混合料块质量比为100：220。

[0055] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为：钙含量25%、硅含量42%、铁含量30%、其余为杂质。

[0056] 实施例6

[0057] (1) 将铜渣、电石渣、石油焦破碎至0.1mm以下；

[0058] (2) 按照电石渣：石油焦=100：90的质量比混合均匀成型，得到料块粒度30mm为第一混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；

[0059] (3) 按照铜渣：硅石：石油焦：电石渣浆液=100：110：110：10的质量比混合均匀成型，得到料块粒度16mm为第二混合料块，烘干，使得混合料块的水分含量控制在1%以下；其中，电石渣浆液中Ca(OH)₂的浓度为20wt%；

[0060] (4) 将上述烘干后的第一混合料块和第二混合料块采用环形布料方式送入电炉熔炼，温度在2000℃，每隔时间60分钟放出，静置除渣后得到硅钙铁合金；其中，第一混合料块与第二混合料块质量比为100：210。

[0061] 本发明生产的硅钙铁合金的主要成分重量百分比为：钙含量25%、硅含量42%、铁含量37%、其余为杂质。