



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114293014 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 08

(21) 申请号 202111540379.1

(22) 申请日 2021.12.16

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 孙院军 张茜茜 丁向东 孙军

(74) 专利代理机构 西安众和至成知识产权代理

事务所(普通合伙) 61249

代理人 张震国

(51) Int. Cl.

C22B 5/04 (2006.01)

C22B 26/22 (2006.01)

C22B 9/05 (2006.01)

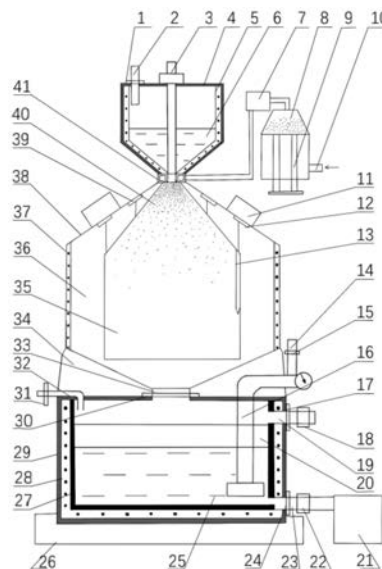
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种无碳化硅热还原镁冶金装置及方法

(57) 摘要

一种无碳化硅热还原镁冶金装置及方法。针对铁合金产业与镁冶金产业在“双碳”和“双控”目标的重压下,通过两个产业之间物质流和能量流协同衔接,利用硅系合金过热能源作为镁冶金还原能源,实现镁冶金的无碳化目标。即本发明采用熔融态硅系合金还原MgO,通过调整MgO反应量,在过量(硅/氧比≥1.5)硅系合金过热(温度高于75FeSi的1300℃熔点温度300℃以上)完成MgO还原过程;保持硅系合金的熔融状态,有助于镁冶金过程通过液相(硅系合金)与固相(MgO)反应替代皮江法固相(硅系合金)与固相(MgO)反应,特别是通过熔融态金属雾化,形成液相包裹固相反应结构,强化两相之间的传热、传质、传能,提高还原效率,大幅度降低镁冶金能耗,同时实现无碳化进程。



CN 114293014 A

1. 一种无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:包括依次连通的上部熔融硅系铁合金炉,中部还原炉和下部炉渣精炼炉;

所述的熔融硅系铁合金炉(4)上端设置有熔融态硅系铁合金加料管道(2),内部安装有加热丝(5),下端开设有与中部还原炉(35)相连通的熔融硅系铁合金出口,熔融态硅系铁合金炉(4)上贯穿安装有提拉杆(3),提拉杆(3)的下端穿过熔融态硅系铁合金出口,且在熔融态硅系铁合金出口周围安装有与还原炉(35)相连通的雾化喷嘴(41),所述的雾化喷嘴(41)经管道与放置有煅白粉末(8)的流态化床(9)相连通,流态化床(9)上还开设有高压氩气入口(10);

所述的中部还原炉包括外壳(38)以及套装在外壳(38)内的还原炉(35),还原炉(35)上端与熔融硅系铁合金出口、雾化喷嘴(41)相连通,下端与外壳(38)下端留有间隙,外壳(38)与还原炉(35)之间的空腔形成了镁蒸气区(36),外壳(38)外安装有冷凝固晶装置(11),外壳下端炉渣出口(33)与下部硅系铁合金炉渣精炼炉相连通;

所述下部硅系铁合金炉渣精炼炉安装在支撑材料(26)上,硅系铁合金炉渣精炼炉上端与外壳下端出口(33)相连通,底端侧壁上开设有与浇筑处理设置(21)相连通的出铁口管道(23),上端侧壁上开设有出渣口管道(19),顶端设置有排气管道(32)和旋转喷吹装置(16),所述的旋转喷吹装置(16)入口与氩气入口管道(14)相连,旋转喷吹装置(16)下端伸入炉渣精炼炉底部,且在旋转喷吹装置(16)下端安装有石墨转子。

2. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的熔融态硅系铁合金炉(4)由保温材料制成,熔融态硅系铁合金炉(4)下端为锥形结构,且在熔融态硅系铁合金加料管道(2)上设置有熔融态硅系铁合金加料管道阀门(1)。

3. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的雾化喷嘴(41)与流态化床(9)相连的管道上安装有加热器(7)。

4. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的外壳(38)内安装有加热丝装置(37),还原炉(35)内设置有高温热电偶(13),外壳(38)与还原炉(35)上端均为喇叭口状结构,外壳(38)下端安装有由耐火材料(34)形成的锥形结构。

5. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的外壳(38)内壁上设置有悬挂固定器件(12、39),还原炉(35)通过悬挂固定器件(12、39)悬挂在外壳(38)内。

6. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的炉渣出口(33)上安装有炉渣出口阀(30)。

7. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的炉渣精炼炉由外侧的保温材料(29)和内侧的耐火材料(27)构成,且在保温材料(29)和内侧的耐火材料(27)之间设置有加热丝装置(28)。

8. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的排气管道(32)和氩气入口管道(14)上分别安装有排气管道阀门(31)和氩气入口管道阀门(15)。

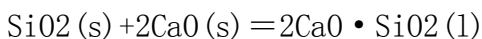
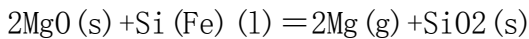
9. 权利要求1所述的无碳化硅热还原镁冶金装置,其特征在于:所述的出铁口管道(23)和出渣口管道(19)上分别安装有出铁口管道阀门(24)和出渣口管道阀门(17),且在出铁口管道阀门(24)和出渣口管道阀门(17)后端的管道上分别安装有出铁虹吸装置(22)和出渣虹吸装置(18)。

10. 一种如权利要求1所述装置的无碳化硅热还原镁冶金方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 高温熔融态硅系铁合金(6)经过熔融态硅系铁合金加料管道阀门(1)的控制,从熔融态硅系铁合金加料管道(2)进入到熔融态硅系铁合金炉(4)中,在加热丝装置(5)和包裹的保温材料共同作用下,保持1500-1800℃还原反应条件;

2) 经过提拉杆(3)的上下操纵,控制熔融态硅系铁合金(6)进入到中间还原炉区域,同时,已高温煅烧处理后的白云石,即煅白粉末(8)在流态化床(9)中与高压氩气入口(10)进入的高压氩气充分混合,混合后的气固粉末,经过加热器(7)达到需要的高温条件,在雾化喷嘴(41)的作用下与熔融态硅系铁合金(6)一同进入还原炉(35),与芯核煅白粉末(8)和雾化气体氩气高速两相流相互作用,熔融态硅系铁合金(6)在煅白粉末(8)表面形成一定厚度硅系铁合金液膜,实现液相(熔融态硅系铁合金)包覆固相(MgO)形态,即生成大量的喷射状的液相硅系合金包裹固相粉末液滴(40),进入到中间的高温还原区进行镁金属的还原冶金;

3) 液相硅系合金包裹固相粉末液滴在1450-1700℃温度下反应,其中,加热丝装置(37)调控还原反应温度,其中反应式为:



反应生成的高温镁蒸气在上端压力作用下,向下移动,由于密度小与高温作用下,从下部离开还原炉(35)后,向上折返从镁蒸气区(36)进入到冷凝结晶装置(11)中遇冷凝华成结晶镁;

4) 反应过程中生成的SiO₂及后续反应生成的CaO·SiO₂等包裹于硅系合金液中,在重力作用下,连同未参与反应的铁及其他固体杂质,经过炉渣出口阀门(30)从炉渣出口(33)落入炉渣精炼炉中;

5) 下部精炼炉在内部耐火材料(27)的保护下,外层设置有加热丝装置(28),保证精炼炉温度在1400-1500℃左右,铁合金位于精炼炉下部,氧化物渣位于精炼炉上部,利用旋转喷吹净化装置(16)端部的石墨转子在精炼炉熔池底部,经过氩气入口管道阀门(15)控制下,由氩气入口管道(14)吹入氩气,产生的细小氩气泡在上浮过程中对熔体起搅拌作用,带动质量轻的氧化物杂质上浮,促进杂质分离,即对熔渣熔体进行净化处理,并使得其中的各种成分混合均匀;

6) 待精炼炉内熔渣(20)累计到精炼炉设定的深度后,打开出渣口管道阀门,精炼炉内氧化物熔渣在虹吸器(18)作用下,经过出渣口管道(19)排出至炉外,待精炼炉内含硅系铁合金水(25)累计40~50%的精炼炉容量后,打开出铁口管道阀门(24),经过出铁口管道(23)在虹吸器(22)作用下排出至中浇筑处理设备(21)中进行后续的铁合金处理与利用,并保持精炼炉内存有炉容量10~20%的铁水熔池,在熔炼炉的顶端设计有过压保护阀门(31)控制的排气管道(32),用于控制炉内压力。

一种无碳化硅热还原镁冶金装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镁冶金制备方法,特别涉及一种无碳化硅热还原镁冶金装置及方法。

背景技术

[0002] 金属镁及其合金具有比强度高、导热和电导性能好、阻尼减震、电磁外屏蔽、易机械加工和易回收等优点,应用十分广泛,已成为仅次于钢铁和铝的第三大金属工程材料。2017年世界金属镁产量已超过120万吨。我国是世界产镁大国,产量占世界总产量的85%以上。而中国的金属原镁全部采用皮江法生产。皮江法是以白云石为原料、以含75%硅的硅铁合金(75#硅铁)为还原剂的真空热还原炼镁技术。皮江法自诞生以来已有70多年历史,在我国的工业应用已超过40年。经过几十年的发展,特别是近十几年来蓄热式还原炉的应用,能耗已从生产1t镁消耗标煤10t降至4~5t。如果加上还原剂硅铁合金的能耗,皮江法炼镁技术的综合能耗仍高达8-9t标煤以上,单位能耗甚至超过金属铝,是单位能耗最高的有色冶金行业之一。以石化能源为主的镁冶金行业,更是二氧化碳排放量的主力之一。据中国有色金属工业协会统计,2019年全国镁产量为84万吨以上,二氧化碳排放量约为1375-1498万吨,约占全国当年二氧化碳排放量的13-15%。随着国家“双碳”目标的强制性推进和对能耗双控目标的总要求,镁冶金与以硅铁合金合金为代表的“两高”产业和CO₂排放大户,正在面临着严重的生存危机。如何大幅度节能与降碳是决定皮江法镁冶金能否生存与发展的关键。

[0003] 皮江法镁冶金是将焙烧白玉石、75硅铁合金、萤石与氧化钙等制成的球团在真空度10pa和1200℃左右进行还原。由于球团导热性能差,加之固固反应本身效率低,且随着镁蒸气溢出效率不断下降,因此还原时间长达8-12h,能耗大,且MgO还原率不足80%。同样地,作为镁冶金的还原剂,硅系合金的冶炼是在矿热炉内将碳源与石英石和铁源混合物,经过电弧加热形成的熔融态下还原的,温度大约1800℃以上,铁水出口高达1700℃以上。包括硅系合金在内的所有铁合金,由于成型过程基本以地坑浇筑为主。溶解热和凝固热无法回收,造成铁合金产业能耗居高不下。

[0004] 在皮江法镁冶金中,硅系合金仅作为镁冶金的还原剂的功能使用。镁冶金温度在900℃以上,硅的熔点在1410℃,硅铁合金的熔点1200-1400℃之间,其中主要采用的75FeSi熔点为1300℃。如果将硅系合金作为镁冶金的热源,必将显著降低镁冶炼能源成本。准确地说,利用熔融态硅系合金出口1750℃降低至1300℃之间的热量,作为镁冶金还原的热源,将极大地实现硅系合金热量的回收与再利用,实现硅系合金产业和镁冶金产业“双控”和“双碳”目标。

[0005] 硅系合金属于铁合金产业,长期以来备受“高能耗、高污染”的产业定性而困扰。业界也持续在设备大型化、工业流程自动化以及生产精益化方面做了大量工作,单台设备产能及连续与自动化控制水平显著提高。在节能方面,从烟气余热、烟气中可燃气体回收以及废渣余热利用等方面也取得了突破,能源消耗显著降低。但是由于铁合金成型为静态成形

为主,现有的成型技术不能满足规划化生产要求,几乎所有铁合金的凝固热都被消耗掉了。这是铁合金热能流失最大的部分。但是自铁合金诞生以来,始终没有取得关键性的改变。

[0006] 皮江法炼镁工艺是在现有镁冶金技术中具有投资小,操作方便且可以规模化生产等显著优势,因此深受国人欢迎,并使中国快速发展成为世界皮江法炼镁的最大国家。其显著的成本优势,也成为中国镁占据世界85%市场的利器。更为世界镁合金的大范围使用奠定了坚实的经济基础。围绕皮江法炼镁工艺存在的问题,国内相关院所开展了多方面的研究,比如东北大学张延安团队开展的镁冶金一体化技术,将白云石煅烧与还原实现一体化;西安工业大学王晓刚发明了一种多热源内热法炼镁装置,建立了大型竖式炉炼镁新工艺;陕西府谷按照“集中布局、绿色生产,项目组团,产业循环,园区承载”的发展思路,但是并没有改变皮江法还原的实质。其他人员在镁还原竖式炉上开展了一定的工作,取得了一定进展,也没有突破皮江法炼镁的技术范畴。正因为如此,随着“双碳”目标强制性实施,以“高能耗、高污染、高排放”为特征的皮江法镁冶金产业,必将成为首要的控制目标,中国镁产业的生存和世界镁金属供应都将面临严重挑战。

[0007] 皮江法炼镁还存在以下几个问题。一是能耗高,冶炼1吨金属镁需要消耗4-5吨标煤,加之硅铁合金冶炼能耗,每吨初镁能耗达到8-9吨标煤;二是还原率低,目前MgO的还原率不足80%;三是效率低,还原时间长至8-12h;三是有污染,还原产生的废渣和反应添加的萤石,都是污染源;还有还原罐寿命短对生产的影响等问题。

[0008] 事实上,造成皮江法炼镁上述问题的根本原因有两点。一是还原球团是固相反应,反应物接触不充分,特别是反应速度随着镁蒸气溢出而传质效率进一步衰减,导致无法完全反应;二是传热效率低。无论是内热式还是外热式,反应球团所包含的成分主要为煅烧白云石、硅铁合金、萤石与氧化钙等。这些成分都是不良导体,导热效率低,造成球团内外及相互之间传热困难,进而导致还原时间长、反应效率低以及还原罐体积及产能的问题。在此背景下,添加矿化剂萤石有助于加快还原效率,但是有造成氟化氢气体污染。由此可见,实现镁冶金节能的关键是提高反应物传热和反应效率。众所周知,从反应效率的角度讲,气-固>液-固>固-固。因此,如能将镁还原过程中的固-固反应转换为液-固反应,传热与反应效率将得到极大增强。依据这一思路,将镁还原过程中的还原剂-硅系合金以液态相参与MgO还原就能实现这一目标。

[0009] 硅系合金在熔炼出铁时处于液相状态,一般要求出铁温度在1600℃以上,远高于皮江法炼镁球团的还原反应温度900-1200℃。如此高温度的液相硅系铁合金和固态MgO反应,将显著增强传热效率,显著提高MgO的还原效率,更无需采用真空的方法提高反应效率和降低还原温度,进而为常压或者负压镁冶金创造工艺条件。经过硅热还原还原出来的镁蒸气溢出后,硅系合金溶液会及时补充气体溢出留下的空隙,始终保持与剩余MgO颗粒之间紧密接触状态,保持持续的传热和还原效率。因此,也无需添加萤石作为矿化剂。消除了HF气体污染。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种能够实现镁冶金过程高效、低碳、节能和绿色化的一种无碳化硅热还原镁冶金装置及方法。

[0011] 为达到上述目的,本发明一种无碳化硅热还原镁冶金装置,包括依次连通的上部

熔融态硅系铁合金炉,中部还原炉和下部炉渣精炼炉;

[0012] 所述的熔融硅系铁合金炉上端设置有熔融硅系铁合金加料管道,内部安装有加热丝,下端开设有与中部还原炉相连通的熔融硅系铁合金出口,熔融硅系铁合金炉上贯穿安装有提拉杆,提拉杆的下端穿过熔融硅系铁合金出口,且在熔融硅系铁合金出口周围安装有与还原炉相连通的雾化喷嘴,所述的雾化喷嘴经管道与放置有煅白粉末的流态化床相连通,流态化床上还开设有高压氩气入口;

[0013] 所述的中部还原炉包括外壳以及套装在外壳内的还原炉,还原炉上端与熔融硅系铁合金出口、雾化喷嘴相连通,下端与外壳下端留有间隙,外壳与还原炉之间的空腔形成了镁蒸气区,外壳外安装有冷凝结晶装置,外壳下端炉渣出口与下部炉渣精炼炉相连通;

[0014] 所述下部炉渣精炼炉安装在支撑材料上,炉渣精炼炉上端与外壳下端炉渣出口相连通,底端侧壁上开设有与浇筑处理设置相连通的出铁口管道,上端侧壁上开设有出渣口管道,顶端设置有排气管道和旋转喷吹装置,所述的旋转喷吹装置入口与氩气入口管道相连,旋转喷吹装置下端伸入炉渣精炼炉底部,且在旋转喷吹装置下端安装有石墨转子。

[0015] 所述的熔融硅系铁合金炉由保温材料制成,熔融硅系铁合金炉下端为锥形结构,且在熔融硅系铁合金加料管道上设置有熔融硅系铁合金加料管道阀门。

[0016] 所述的雾化喷嘴与流态化床相连的管道上安装有加热器。

[0017] 所述的外壳内安装有加热丝装置,还原炉内设置有高温热电偶,外壳与还原炉上端均为喇叭口状结构,外壳下端安装有由耐火材料形成的锥形结构。

[0018] 所述的外壳内壁上设置有悬挂固定器件,还原炉通过悬挂固定器件悬挂在外壳内。

[0019] 所述的炉渣出口上安装有炉渣出口阀。

[0020] 所述的炉渣精炼炉由外侧的保温材料和内侧的耐火材料构成,且在保温材料和内侧的耐火材料之间设置有加热丝装置。

[0021] 所述的排气管道和氩气入口管道上分别安装有排气管道阀门和氩气入口管道阀门。

[0022] 所述的出铁口管道和出渣口管道上分别安装有出铁口管道阀门和出渣口管道阀门,且在出铁口管道阀门和出渣口管道阀门后端的管道上分别安装有出铁虹吸装置和出渣虹吸装置。

[0023] 本发明无碳化硅热还原镁冶金的方法,包括以下步骤:

[0024] 1) 高温熔融态硅系铁合金经过加料管道进入到熔融硅系铁合金炉中,在加热丝装置和包裹的保温材料共同作用下,保持1700-1800℃;

[0025] 2) 经过提拉杆的上下操纵,控制熔融态硅系铁合金进入到中间还原炉区域,同时,已高温煅烧处理后的白云石,即煅白粉末在流态化床中与高压氩气入口进入的高压氩气充分混合,混合后的气固粉末,经过加热器达到需要的高温条件,在氩气压力作用下与熔融态硅系铁合金两流交叉混流,并在高压氩气的冲击作用下,形成熔融态硅系铁合金包裹固体煅白粉末形成,即生成大量的喷射状的液相硅系合金包裹固相粉末液滴,进入到中间的高温还原区进行镁金属的还原冶金;

[0026] 3) 液相硅系合金包裹固相粉末液滴在1450-1800℃温度下反应,其中,加热丝装置调控反应温度,其中反应式为:

[0027] $2\text{MgO}(\text{s}) + \text{Si}(\text{Fe})(\text{l}) = 2\text{Mg}(\text{g}) + \text{SiO}_2(\text{s})$

[0028] $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{CaO}(\text{s}) = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{l})$

[0029] 生成的高温镁蒸气在重力和上端氩气和反应中生成的镁蒸气气体压力的共同作用下,向下移动。由于密度小会从还原仓下沿溢出并向上折返从镁蒸气区,最后进入到冷凝结晶装置中遇冷凝华成结晶镁;

[0030] 4) 反应过程中生成的 SiO_2 等包裹于硅系合金液中,在重力作用下,连同 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及未参与反应的铁,高温生成物的炉渣经过炉渣出口阀门从炉渣出口落入炉渣精炼炉中;

[0031] 5) 下部精炼炉在内部耐火材料的保护下,外层设置有加热丝装置,保证精炼炉温度在1350以上,铁合金位于精炼炉下部,氧化物渣位于精炼炉上部,利用旋转喷吹净化装置端部的石墨转子在精炼炉熔池底部,经过氩气入口管道阀门控制下,由氩气入口管道吹入氩气,产生的细小氩气泡在上浮过程中对熔体起搅拌作用,带动质量轻的氧化物杂质上浮,促进杂质分离,即对熔渣熔体进行净化处理,并使得其中的各种成分混合均匀;

[0032] 6) 待精炼炉内熔渣累计到精炼炉设定的深度后,打开出渣口管道阀门,精炼炉内氧化物熔渣在虹吸器作用下,经过出渣口管道排出至炉外,待精炼炉内含硅系铁合金溶液高度达到40~50%的精炼炉容量后,打开出铁口管道阀门,经过出铁口管道在虹吸器作用下排出至中浇筑处理设备中进行后续的铁合金处理与利用,并仍保持精炼炉内存有炉容量10~20%的铁水熔池,在熔炼炉的顶端设计有过压保护阀门,控制炉内压力。

[0033] 本发明针对铁合金产业与镁冶金产业在“双碳”和“双控”目标的重压下,通过两个产业之间物质和能量协同衔接,实现硅系合金能源回收与镁冶金的能源利用,实现两大高能耗产业的节能降碳目标。即本发明采用熔融态硅系合金还原 MgO ,通过调整 MgO 反应量,在过量(硅/氧比 ≥ 1.5)硅系合金过热(温度高于75FeSi的1300℃熔点温度300℃以上)完成 MgO 还原过程;

[0034] 保持硅系合金的熔融状态,有助于镁冶金过程通过液相(硅系合金)与固相(MgO)反应替代皮江法固相(硅系合金)与固相(MgO)反应。对硅系合金的生产影响较少。通过硅系合金与镁冶金两个工艺流程中的物流与能源流的紧密的衔接,保持硅系合金的熔融状态,特别是通过熔融态金属雾化,形成液相包裹固相反应结构,强化两相之间的传热、传质、传能,提高还原效率,大幅度降低镁冶金能耗,同时实现无碳化进程,实现镁冶金过程高效、低碳、节能和绿色化制备。

[0035] 采用以上方案所带来的技术效果如下:

[0036] 1、节能。基本消除镁冶金过程能耗,即每吨原镁4-5吨标准煤,实现节能90%以上;

[0037] 2、无碳。创新的无碳化还原冶金技术,可有效减少镁冶金工业的碳排放量,镁冶金作为中国二氧化碳最大的排放行业,占据中国碳排放量12%以上;

[0038] 3、高效。皮江法还原镁一般需要8-12h。本发明借助于高温、液固包裹形态,强化传热与传质,实现镁冶金反应过程由长时到瞬时的转变;

[0039] 4、高还原率。皮江法采用低导热物料之间的固固反应, MgO 的还原率不足80%。本发明以过量高温液相还原剂包裹固相 MgO 形态,还原率提高至95%以上;

[0040] 5、消除HF污染。萤石作为皮江法炼镁的矿化剂萤石,添加量一般为3%左右。萤石在高温下形成HF气体排除,造成环境污染。本发明无需添加萤石原料。

[0041] 6、实现了镁冶金大型化、连续化和规模化生产。皮江法作为中国镁冶金的主体工艺,一直是多层多排小型还原罐间歇式生产,效率低,能耗高,环境差。本发明通过常压下高温还原和高效反应,可以实现连续化、规模化和低碳化制造。

附图说明

[0042] 图1是本发明无碳化硅热还原镁冶金装置的结构示意图。

[0043] 其中,1、熔融硅系铁合金加料管道阀门;2、熔融硅系铁合金加料管道;3、提拉杆;4、熔融硅系铁合金炉;5、加热丝装置;6、熔融硅系铁合金;7、加热器;8、煅白粉末(其中包含MgO、CaO);9、流态化床;10、高压氩气入口;11、冷凝结晶装置;12、悬挂固定器件;13、高温热电偶;14、氩气入口管道;15、氩气入口管道阀门;16、旋转喷吹装置;17、出渣口管道阀门;18、虹吸器;19、出渣口管道;20、熔渣;21、浇筑处理设备;22、虹吸装置;23、出铁口管道;24、出铁口管道阀门;25、含硅系铁合金水;26、支撑材料;27、耐火材料;28、加热丝装置;29、保温材料;30、炉渣出口阀门;31、排气管道阀门;32、排气管道;33、炉渣出口;34、耐火材料;35、还原炉;36、镁蒸气区;37、加热丝装置;38、外壳;39、悬挂固定器件;40、液相硅系合金包裹固相粉末液滴;41、雾化喷嘴。

具体实施方式

[0044] 下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0045] 参见图1,本发明的制备装置包括依次连通的上部熔融硅系铁合金炉,中部还原炉和下部炉渣精炼炉;

[0046] 所述的熔融硅系铁合金炉4由保温材料制成,其上端设置有带有熔融硅系铁合金加料管道阀门1的熔融硅系铁合金加料管道2,内部安装有加热丝5,下端为锥形结构且在下端开设有与中部还原炉35相连通的熔融硅系铁合金出口,熔融硅系铁合金炉4上贯穿安装有提拉杆3,提拉杆3的下端穿过熔融硅系铁合金出口,且在熔融硅系铁合金出口周围安装有与还原炉35相连通的雾化喷嘴41,所述的雾化喷嘴41经管道及安装在管道上的加热器7与放置有煅白粉末8的流态化床9相连通,流态化床9上还开设有高压氩气入口10;

[0047] 所述的中部还原炉包括外壳38以及套装在外壳38内的还原炉35,外壳38内壁上设置有悬挂固定器件12、39,还原炉35通过悬挂固定器件12、39悬挂在外壳38内,外壳38内安装有加热丝装置37,还原炉35内设置有高温热电偶13,外壳38与还原炉35上端均为喇叭口状结构,还原炉35上端与熔融硅系铁合金出口、雾化喷嘴41相连通,下端与外壳38下端留有间隙,外壳38下端安装有由耐火材料34形成的锥形结构,外壳38与还原炉35之间的空腔形成了镁蒸气区36,外壳38外安装有冷凝结晶装置11,外壳下端炉渣出口33与下部炉渣精炼炉相连通;

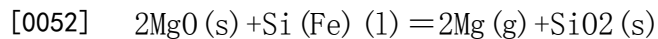
[0048] 所述下部炉渣精炼炉安装在支撑材料26上,炉渣精炼炉由外侧的保温材料29和内侧的耐火材料27构成,且在保温材料29和内侧的耐火材料27之间设置有加热丝装置28,炉渣精炼炉上端与外壳下端带有炉渣出口阀30炉渣出口33相连通,底端侧壁上开设有与浇筑处理设备21相连通的出铁口管道23,上端侧壁上开设有出渣口管道19,顶端设置有带排气管道阀门31的排气管道32和旋转喷吹装置16,出铁口管道23和出渣口管道19上分别安装有出铁口管道阀门24和出渣口管道阀门17,且在出铁口管道阀门24和出渣口管道阀门17后端

的管道上分别安装有出铁虹吸装置22和出渣虹吸装置18所述的旋转喷吹装置16入口与带有氩气入口管道阀门15的氩气入口管道14相连,旋转喷吹装置16下端伸入炉渣精炼炉底部,且在旋转喷吹装置16下端安装有石墨转子。

[0049] 本发明的无碳化硅热还原镁冶金方法包括以下步骤:

[0050] 上部分区域:高温熔融硅系铁合金6经过熔融硅系铁合金加料管道阀门1的控制,从熔融硅系铁合金加料管道2进入到上部分的熔融硅系铁合金炉4,在加热丝装置5和包裹的保温材料共同作用下,保持符合还原反应的高温条件,高温1800度。经过提拉杆3的上下操纵,可控制熔融态硅系铁合金进入到中间还原炉区域,同时,已高温煅烧处理后的白云石,即煅白粉末8在流态化床9中,与高压氩气入口10进入的高压氩气充分混合,混合后的气固粉末,经过加热器7达到需要的高温条件,在雾化喷嘴41的作用下,熔融硅系铁合金6金属经雾化喷嘴41中间的导流管进入雾化区域,与芯核煅白粉末8和雾化气体氩气高速两相流相互作用,熔融金属在粉末表面形成等厚度液膜并快速凝固得到金属包覆粉末的形态,即生成了大量的喷射状的液相硅系合金包裹固相粉末液滴40。进入到中间的高温还原区进行镁金属的还原冶金。

[0051] 中间还原部分区域:液固包裹液滴在高温环境下开始反应,温度范围为1450-1700度。其中,加热丝装置作用是保证温度在合适范围内。还原炉35在左右两边的悬挂固定器件12.39的共同作用下,悬挂在中间反应装置中。其中反应式为:



[0054] 生成的高温镁蒸气在上端压力下,向下移动,还原炉35四周密封,下部非密封。从下部离开还原炉35后,由于密度小与高温作用下,而向上折返从镁蒸气区36进入到装置两边冷凝固装置11中,因为遇冷凝华成结晶镁。

[0055] 中间区域和下部区域中间为耐火材料34,起到耐火的安全作用以及一定的支撑效果。

[0056] 下部分区域:反应过程中生成的 SiO_2 等包裹于硅系合金液中,并在重力作用下,连同 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及未参与反应的铁,高温生成物的炉渣经过炉渣出口阀门控制,从炉渣出口33落入炉渣精炼炉中。

[0057] 下部精炼炉在内部耐火材料27的保护下,外层设置有加热丝装置28,保证炉内温度为1500左右。下部的支撑材料26保证了整体装备的稳定性与安全性。因为铁合金和上述氧化物杂质的密度相差较大而产生分离。铁合金位于精炼炉下部,氧化物渣位于熔池上部。利用旋转喷吹净化装置16端部的石墨转子在熔池底部,经过氩气入口管道阀门15控制下,由氩气入口管道14吹入氩气,产生的细小氩气泡在上浮过程中对熔体起搅拌作用,带动质量轻的氧化物杂质上浮,促进杂质分离,即对熔渣熔体进行净化处理,并使得其中的各种成分混合均匀,方便下一步的静置与分层。当待炉内熔渣20累计到炉内一定深度后,打开出渣口管道阀门,炉内氧化物熔渣在虹吸器18作用下,经过出渣口管道19排出至炉外。根据计算,待炉内含硅系铁合金水25中Si含量降至20%以下并在炉内累计40~50%的炉容量后,打开出铁口管道阀门24,经过出铁口管道23在虹吸器22作用下排出至中浇筑处理设备21中进行后续的铁合金处理与利用,并仍保持炉内存有约占炉容量10~20%的铁水熔池,有利于加热丝装置28的导热性。其中,为了安全考虑,在熔炼炉的顶端设计有排气管道阀门31控

制的排气管道32,用于排出炉中多余气体。

[0058] 本发明是通过硅系合金与镁冶金两个工艺流程中的物流与能源流的紧密衔接,特别是对MgO还原方式与机理的技术创新,结合无碳的创新型冶炼方法,实现镁冶金过程高效、低碳、节能和绿色化制备。硅系合金和镁冶金两个冶金流程的衔接的关键是MgO还原过程需要在硅系合金从1410(硅的熔点)-1700℃以上(出铁温度点)完成,同时保证对硅系合金精炼过程影响最小。其核心是在保持反应过程中的能量平衡、物料平衡和反应速度平衡的基础上,实现镁冶金过程的高效运行。通过前述已经知道,硅系合金和MgO分别是以熔融态和固态形式参与反应的。此过程中存在两个反应物接触-反应-分离过程。需要短时间完成反应过程,就必须实现高速反应。也就是说需要反应两相高速接近-高速反应-高速溢出。这在静态溶液里添加固体反应物体系中是无法实现的。因此必须采取液相包裹固相的核壳结构。因为需要保证硅系合金的精炼对成分和温度的要求,硅系合金体量远大于固相体量,为此也保证了核壳结构的物质条件。核壳结构充分的反应界面,高温形成的足够反应动力和快速溢出的壳层条件,可以保证镁还原的高速率要求。初次之外,还需要解决生成物的后续处理问题。其中产生的镁蒸气会溢出核壳结构,并以气相排出反应体系;其中生产的固相产物SiO₂以及伴随MgO添加携带的SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO等杂质,一起随着未参与反应的液相硅系铁合金合金需要重新进入熔池,完成渣铁分离过程。

[0059] 本发明的硅系合金包括:金属硅、硅系铁合金、硅钙、硅铝、硅铝铁、硅钙铁等各种以硅为组元的合金;本发明还可用于铝热、硅热、钙热等金属热还原固体粉末过程。

[0060] 将硅系合金既作为镁冶金还原剂硅的来源,也作为镁冶金的热源;

[0061] 过量高热的液相硅系合金紧密包裹MgO颗粒形成的核壳液滴结构,消除了固固反应物之间的空隙,结合度高,接触面积大,反应温度1700℃以上(远高于皮江法镁冶金温度),更为重要的是镁蒸气外扩散路径短,实现了两相之间快速接近,快速反应和快速分离,还原效率显著提高;

[0062] 4、常压/负压镁冶金:皮江法炼镁采用的是真空炼镁工艺,真空度10pa左右。目的是为了降低温度和提高效率。本发明所给予的高温还原条件,无需真空条件。可以在常压、微正压和负压条件下还原:

[0063] 5、实现硅系合金凝固热量回收与利用。由于国内铁合金成型工艺整体落后,铁合金凝固热一直无法回收。本发明通过两个冶金工艺融合,实现了硅系合金冶炼凝固热的回收,显著降低硅系合金产业的能耗。

[0064] 本发明不仅可用于镁金属的还原制备,对于可使用的还原物料为熔融状态,若是能得到挥发性的产物,如低沸点的金属及化合物,均可适用。不仅是镁热反应,该专利适用范围可延伸至铝热、硅热、钙热等还原反应以及以硅作还原剂,生产钒铁、金属锰、钨铁、镍铁、以及稀土硅铁、硅钙铁、钛硅合金、硅钡、硅锶等硅系复合合金的反应等等,可充分利用反应热能,增加生成效率,是可改变传统金属冶炼方式的具有划时代意义的设计。

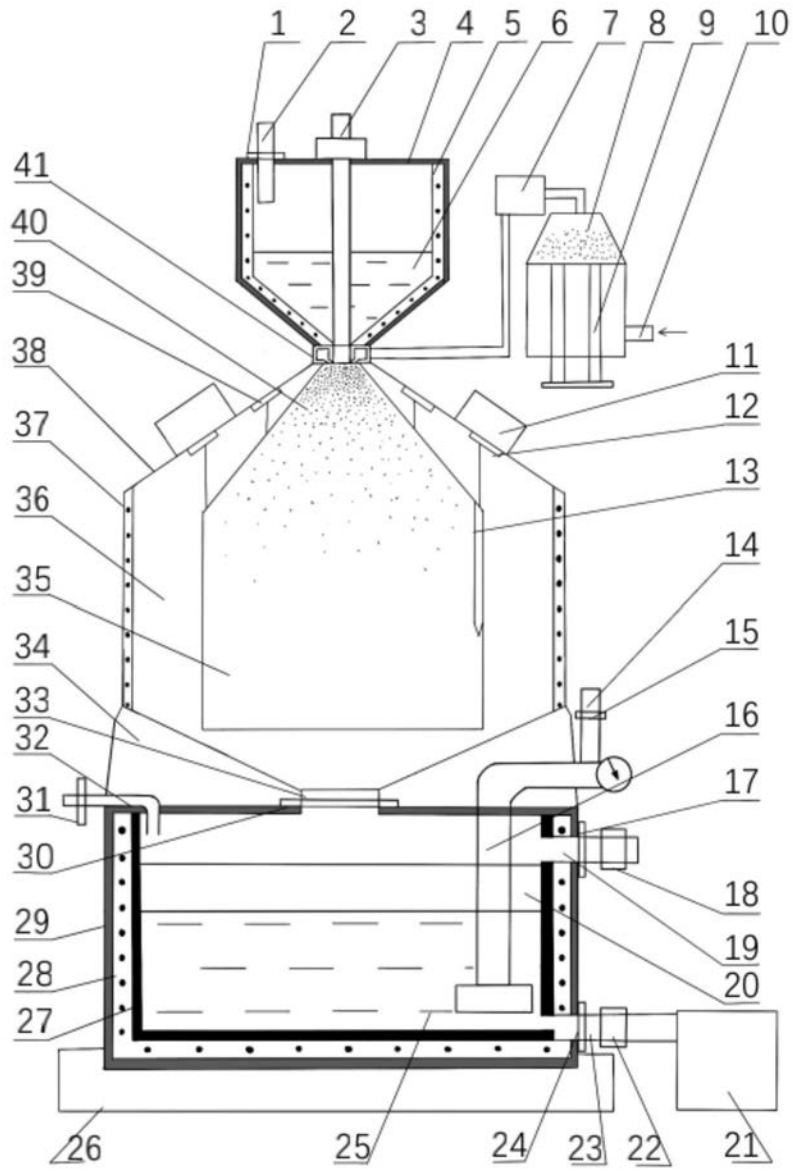


图1