

熔分过程中铌、磷在渣铁两相间的分配比

张波¹, 李春龙², 姜茂发¹

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 包钢(集团)有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 以白云鄂博铌精矿经预还原后在电炉内熔分所形成的渣铁体系为研究对象, 通过实验考察了熔分过程中铌、磷在渣铁两相间分配比的变化规律. 结果表明, 在本实验条件下, 铌、磷的分配比随铁液中碳质量分数的增加而减小, 当碳达到饱和时, 铌氧化物会在渣铁界面处被还原为碳化铌, 熔分终点 $w[C]$ 应控制在3.42%以下; 铌、磷的分配比随温度升高而减小, 熔分温度可控制在1450℃左右; 铌、磷的分配比随渣中FeO质量分数的增加而增大, 熔分终点 $w(FeO)$ 应控制在5.85%左右; 铌、磷的分配比随熔渣光学碱度的升高而增大, 添加MgO可明显降低磷的分配比.

关 键 词: 熔分; 铌; 磷; 渣; 铁; 分配比

中图分类号: TF 649

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)07-0983-04

Distribution Ratio of Niobium and Phosphorus Between Slag and Iron in the Melting-Separation Process

ZHANG Bo¹, LI Chun-long², JIANG Mao-fa¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Baogang Group Co. Ltd., Baotou 014010, China. Corresponding author: ZHANG Bo, E-mail: zhangbo@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The slag-iron system which was formed in melting-separation process of the pre-reduction niobium concentrate of Bayan Obo with electric furnace was taken as a research object. The variation rule of the distribution ratio of niobium and phosphorus between the slag and iron during the melting-separation process was investigated by experiment. The results showed that the distribution ratios of niobium and phosphorus decreased with the increase of $w[C]$, and $w[C]$ should be controlled below 3.42% at end point of the melting-separation process. The niobium oxides was reduced to NbC at the slag-iron interface when carbon dissolved in iron saturated. The distribution ratios of niobium and phosphorus decreased with the increase of temperature, the temperature should be controlled at 1450℃ in the melting-separation process. The distribution ratios of niobium and phosphorus increased with the increase of $w(FeO)$, and $w(FeO)$ should be 5.85% at end point of the melting-separation process. The distribution ratios of niobium and phosphorus increased with the increase of the optical basicity of the slag, the addition of MgO in slag greatly decreased the distribution ratio of phosphorus.

Key words: melting-separation; niobium; phosphorus; slag; iron; distribution ratio

我国的白云鄂博复合矿中蕴含着丰富的铌资源,总储量达660万t,居世界第二位.然而,由于品位低、矿相复杂、矿物种类多、嵌布粒度细等诸多原因,铌资源在铁和稀土的选矿过程中随尾矿

被大量堆弃^[1].目前,包钢尾矿库区已存放尾矿粉达1.9亿t, Nb_2O_5 平均质量分数约0.14%,形成了巨大的二次资源宝库.“十二五”期间,包钢在原有的尾矿选铌工艺流程基础上进一步优化,

收稿日期: 2013-08-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB626812); 国家自然科学基金资助项目(51304042); 教育部新世纪人才支持计划项目(NCET-11-0077); 中国博士后科研基金资助项目(20100481208).

作者简介: 张波(1984-),男,山东高唐人,东北大学博士后研究人员; 姜茂发(1955-),男,山东栖霞人,东北大学教授,博士生导师.

开发出优先选稀土—混合浮选—泡沫选萤石—沉砂选硫—选铁—重选—选硫—选铁—选铌的最新尾矿资源综合回收流程,可从尾矿中选出 Nb_2O_5 质量分数达 5.1% 的铌精矿.

铌选矿技术的进步为冶炼铌铁合金提供了合格原料,各科研单位相应地开发出多套以铌精矿为原料的铌铁冶炼工艺,但均未实现工业化生产^[2]. 目前,包钢开发的“隧道窑—电炉熔分—电炉冶炼”生产铌铁合金工艺已进入中试阶段,该工艺将经隧道窑预还原后的铌精矿熔分,在高温下实现金属铁与熔渣的熔化分离,从而实现铌在熔渣中的富集,进而冶炼铌铁合金. 然而,该工艺在熔分过程中如何限制熔渣中铌氧化物被铁水中的碳还原而进入铁相,是实现最大程度回收铌资源的关键,同时,为降低富铌渣磷含量以生产优质铌铁,如何实现渣中磷的脱除也是该工艺的技术难点之一. 因此,铌、磷在渣铁间的分配比($w(\text{Nb})/w[\text{Nb}]$, $w(\text{P})/w[\text{P}]$)成为亟待研究的重要参数.

以往对铌在渣铁间的分配比的研究多限于以高炉冶炼含铌铁水时所形成渣铁体系为研究对象,其渣系成分及工艺条件与电炉熔分存在很大不同^[3-5]. 为此,本文以铌精矿预还原后熔分所形成的渣—铁体系作为研究对象,考察了温度、铁液中碳的质量分数、渣中 FeO 的质量分数及光学碱度对铌、磷在渣铁间的分配比的影响作用规律,以期对电炉熔分工艺条件的优化提供

依据.

1 实验方法

实验所用原料为用工业纯铁与碳质量分数为 4.13% 的生铁高温熔化后配制而成的不同碳含量的铁料,以及用化学试剂按照表 1 所示成分通过预熔配制成的渣料.

实验在以 MoSi_2 棒为发热体的管式高温炉中进行. 炉膛内保持氩气气氛,纯度为 99% 的氩气经变色硅胶干燥和 500℃ 镁屑脱氧后通入炉内,流速为 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 用 B 型热电偶置于坩埚底部控制恒温,熔炼期间温度波动在 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$.

实验过程中采用内径为 50 mm 的刚玉坩埚盛放物料. 每次实验将 120 g 铁料装入坩埚后升温至预定温度,当铁料熔化后,将 80 g 渣料投入坩埚,恒温 1 h 后取出坩埚,空冷. 根据预实验结果,反应 1 h 后铌、磷的分配比随时间的变化趋势已趋于平缓,故反应时间设计为 1 h.

为考察铁液中的溶解碳达到饱和时铌在渣铁体系中的分布,另外采用光谱纯级石墨坩埚进行了熔分实验,并采用 SEM 和 EDS 对实验终点样品进行显微观察和成分分析.

本实验采用等离子光谱法分析渣样和铁样的铌含量,采用化学滴定法分析渣样的铁含量和铁样的磷含量,采用 X 荧光光谱法分析渣样的磷含量,采用红外光度法分析铁样的碳含量.

表 1 实验渣系成分
Table 1 Compositions of the synthetic slag

渣型	w/%							
	TFe	Nb_2O_5	CaO	SiO_2	P_2O_5	CaF_2	MgO	Al_2O_3
A	4.26	3.44	16.35	32.65	2.05	18.89	—	1.86
B	5.86	3.33	15.82	31.59	1.99	18.27	—	1.86
C	7.46	3.22	15.29	30.53	1.92	17.65	—	1.86
D	9.06	3.10	14.73	29.46	1.86	17.04	—	1.86
E	5.57	3.16	15.62	30.82	1.89	17.36	5.00	1.86
F	5.86	3.37	20.92	26.49	1.99	18.27	—	1.86
G	5.86	3.40	24.54	22.87	1.99	18.27	—	1.86
H	5.27	3.00	14.80	29.20	1.79	16.44	10.00	1.86

2 实验结果分析与讨论

2.1 铁液中碳含量对铌、磷在渣铁间分配比的影响

图 1 为在 1 350℃ 下熔分反应 1 h 后铌、磷在渣铁间的分配比与终点铁液中碳的质量分数的关

系. 由图 1 可见,随着碳质量分数的增加,铌、磷在渣铁间的分配比显著降低. 按照熔分所得富铌渣中铌的收得率不低于 95% 进行计算,铌在渣铁间的分配比应不低于 28.5. 图 1 中,当终点铁液的碳质量分数低于 3.42% 时,铌的分配比高于 60.1,绝大部分的铌可保留在渣中.

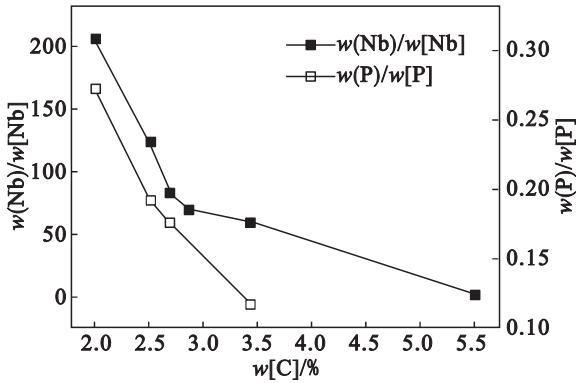


图 1 铁液中碳含量对铌、磷在渣铁间分配比的影响
Fig. 1 Effect of $w[C]$ on the distribution ratio of niobium and phosphorus between molten iron and slag

当铁液中的碳始终处于饱和状态时,终点渣中和铁中铌的质量之和仅为原料渣中铌质量的 87.39%。如图 2 所示,在扫描电镜下对渣铁界面进行显微观察,在铁样表面发现深灰色区域。图 3 所示为深灰色区域的 EDS 分析谱图,可见该区域为铌的富集区域。类似的铌的富集区域在含铌铁矿高炉还原过程中同样被发现,并被称为碳化铌滞留带^[6]。

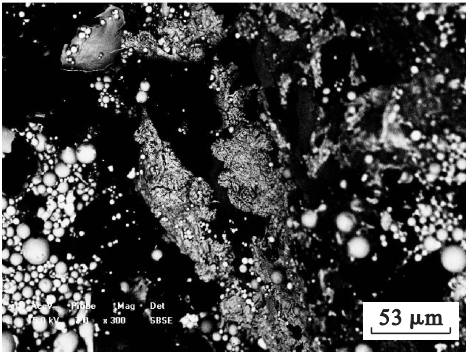


图 2 渣铁界面碳化铌富集区域的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photograph of NbC enriched area at the slag-iron interface

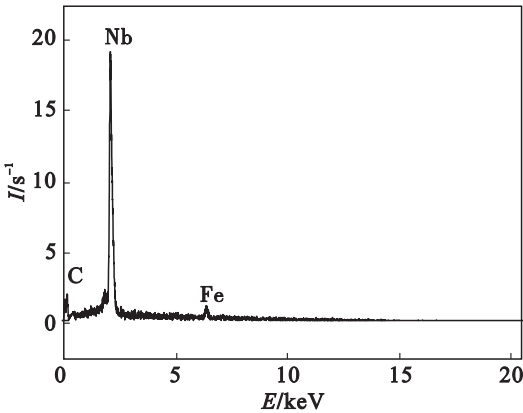


图 3 渣铁界面处碳化铌富集区域 EDS 谱图
Fig. 3 EDS pattern of NbC enriched area of at the slag-iron interface

由式(1)所示铌在碳饱和铁液中的溶解度公式^[7]计算得出,1 350 ℃下碳饱和铁液中 Nb 的溶解度为 1.20%,而实验终点铁样中铌质量分数仅为 0.58%,可见铁液中的铌尚未达到饱和,由此可推断渣铁界面处的碳化铌并非过饱和析出物,而是由铌氧化物与碳反应直接生成。

$$\lg[\text{Nb}]_{\text{C,NbC,sat}} = -3980/T + 2.53. \quad (1)$$

可见,当铁液中碳饱和时,铌氧化物会在渣铁界面处被还原为碳化铌,再由碳化铌向铁液中溶解扩散。此时仅 43.47% 的铌进入铁液中,有 12.61% 的铌以碳化铌形式在渣-铁界面处富集。因此,熔分终点铁液中碳的质量分数应控制在 3.42% 以下。

2.2 温度对铌、磷在渣铁间分配比的影响

图 4 给出了在不同温度下熔分反应 1 h 后铌、磷在渣铁间的分配比。由图 4 可以看出,磷在渣铁间的分配比随温度升高而降低。根据 Turkdogan 所提出的磷在渣铁间分配比的经验公式^[8],磷在渣铁间的分配比随温度的升高而降低,与本实验结果一致。

当温度由 1 300 ℃升至 1 350 ℃时,铌的分配比由 532 降至 125,温度继续升高,变化趋势不再明显。当温度达 1 450 ℃时,铌的分配比为 115,仍可满足冶炼富铌渣的需要。同时考虑脱磷保铌,熔分工艺的冶炼温度可设定为 1 450 ℃。

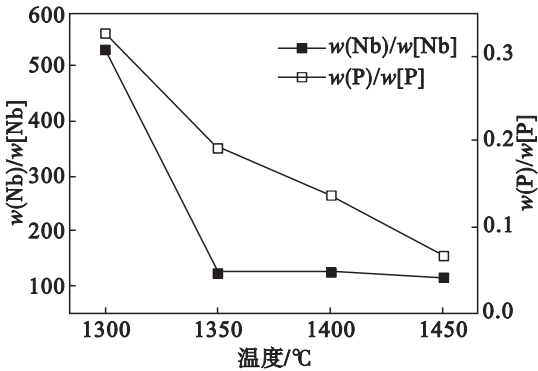


图 4 温度对铌、磷在渣铁间分配比的影响
Fig. 4 Effects of temperature on the distribution ratio of niobium and phosphorus between the molten iron and slag

2.3 渣中 FeO 含量对铌、磷在渣铁间分配比的影响

图 5 给出了 4 种不同 FeO 含量的渣系条件下 1 350 ℃时熔分反应 1 h 后铌、磷在渣铁间的分配比。由图 5 可见,随着渣中 $w(\text{FeO})$ 的增加,铌和磷在渣铁间的分配比显著增大。磷的分配比随 $w(\text{FeO})$ 的变化趋势同样在 Turkdogan 所提出的经验公式中得到体现。当渣中 $w(\text{FeO})$ 大于

5.85% 时,磷的分配比大幅增加,不利于磷的脱除. 鉴于渣中 $w(\text{FeO})$ 为 5.85% 时,铌的分配比为 125,已能满足冶炼富铌渣的需要,熔分过程终点渣中 $w(\text{FeO})$ 应控制在 5.85% 左右为宜.

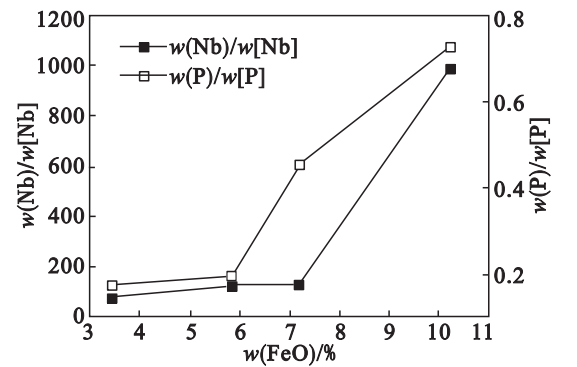


图 5 渣中 FeO 含量对铌、磷在渣铁间分配比的影响
Fig. 5 Effects of $w(\text{FeO})$ on the distribution ratio of niobium and phosphorus between the molten iron and slag

2.4 光学碱度对铌、磷在渣铁间分配比的影响
本文所研究渣系组成较为复杂,其中的 Nb_2O_5 , TiO_2 等的酸-碱性以及 CaF_2 对熔渣碱度的影响都难以确定. 因此,简单地采用碱性氧化物与酸性氧化物质量比的方法难以准确地表征本实验渣系的成分特征. 为此,本文采用从离子理论导出的光学碱度进行研究^[9],以期比较科学和全面地考察熔渣组成对于铌在渣铁间分配比的影响.

图 6 给出了不同光学碱度条件下 1350℃ 时熔分反应 1 h 后铌、磷在渣铁间的分配比. 由图 6 可见,铌和磷在渣铁间的分配比随着光学碱度的增大而增大. 由此可以推断,在本实验渣系中, Nb_2O_5 表现出弱酸性. 当渣中加入 MgO 后,磷的分配比明显减小.

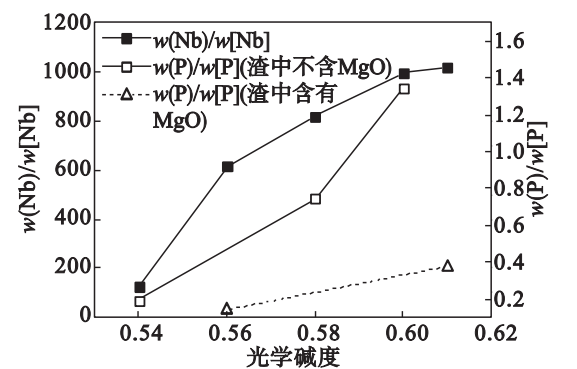


图 6 光学碱度对铌、磷在渣铁间分配比的影响
Fig. 6 Effects of the optical basicity on the distribution ratio of niobium and phosphorus between the molten iron and slag

3 结 论

- 1) 铌、磷的分配比随铁液中碳质量分数的增加而减小,当碳达到饱和时,铌氧化物会在渣铁界面处被还原为碳化铌,熔分终点 $w[\text{C}]$ 应控制在 3.42% 以下.
- 2) 铌、磷的分配比随温度升高而减小,熔分温度可控制在 1450℃.
- 3) 铌、磷的分配比随渣中 FeO 质量分数的增加而增大, $w(\text{FeO})$ 应控制在 5.85% 左右.
- 4) 铌、磷的分配比随熔渣光学碱度的升高而增大,添加 MgO 可明显降低磷的分配比.

参考文献:

[1] 任俊,徐广尧,王文梅. 铌: 铌矿冶工艺学及应用[M]. 南京: 南京大学出版社,2001.
(Ren Jun, Xu Guang-yao, Wang Wen-mei. Nb: niobium mining and metallurgy technology and its application[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2001.)

[2] 张波,姜茂发. 利用白云鄂博含铌尾矿制备铌铁工艺的研究[J]. 工业加热, 2011, 40(3): 56-59.
(Zhang Bo, Jiang Mao-fa. Study on preparation process of ferrocolumbium utilizing niobium-bearing tailings from Bayan Obo ore[J]. Industrial Heating, 2011, 40(3): 56-59.)

[3] Yamasaki T. Distribution of niobium between liquid iron and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag[J]. Tetsu-to-Hagané, 1984, 17(4): 133.

[4] Inoue R, Zhang X P, Li H, et al. Distribution of Nb, P, Mn, between liquid iron and $\text{MgO}_{\text{sat}}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NbO}_x\text{-MnO}$ slags[J]. Transactions ISIJ, 1987, 27: 946-950.

[5] Han Q Y, Deng J, Huang S L, et al. Distribution of niobium or tantalum between fluorine-containing slag and iron in blast furnace smelting[J]. Metallurgical Transactions B, 1990, 21(10): 873-877.

[6] 何旭初,范鹏,周渝生,等. 高炉中铌还原产生的碳化铌滞留带[J]. 北京科技大学学报, 1990, 12(6): 504-509.
(He Xu-chu, Fan Peng, Zhou Yu-sheng, et al. Formation of NbC detained layer in blast furnace for Nb-bearing iron ore[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1990, 12(6): 504-509.)

[7] 製鋼第 19 委員会. 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補)[M]. 東京: 日本学術振興会, 1984.
(Steelmaking Committee No. 19. Recommended equilibrium data of steelmaking reactions (revised and supplemented)[M]. Tokyo: Science Promotion Committee of Japan, 1984.)

[8] Turkdogan E T. Physical-chemical properties of molten slags and glasses[M]. London: Metal Society Press, 1983.

[9] Leboutellier A, Courtine P. Improvement of a bulk optical basicity table for oxidic systems[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 137: 94-103.