

解为 CO 和 H₂,同时使煤气的温度降低。但排出的煤气温度非得高于 1 050 ℃,否则除尘系统将蒙受低温煤气夹带焦油的粘堵危害。煤粉用除尘器回收后,可用于制作含碳球团,以解决预还原可能因为煤焦油析出所造成的问题。

4.2 调温

用高温煤气采用合适的炉型对从竖炉中出来的含碳球团矿进一步进行加热和直接还原。一方面,充分利用了气体的物理热,把这部分热量带回终还原铁浴炉中;另一方面使预还原金属化率进一步提高,使煤气中的 CO 浓度也得到提高。

采用返回脱 CO₂ 的冷煤气与 1 050 ℃ 的热煤气混合的方法来调节进竖炉煤气的温度。提高还原温度也是提高还原速率和金属化率的有效途径,尽可能提高入竖炉煤气的温度,以减少这种不可逆过程的能量损失;但以含碳球团矿不发生粘结为上限。

4.3 除尘

掺冷至 850 ℃ 的煤气含尘较高,为了确保进竖炉时含尘 ≤ 25 g/N m³,以确保竖炉顺行,需开发高温煤气旋风除尘器或先进的高温陶瓷除尘器进行煤气除尘。

5 结论

本文对熔融还原的预还原过程进行了热力学分析,对含碳球团用竖炉预还原-煤气调质-铁浴终还原流程提出采用较高的二次燃烧率(PCR < 20%)和较高的预还原度(PRD = 80% ~ 85%)、煤气部分三次燃烧补充预还原时所需的热量、在铁浴炉内采用可调节固定炭层高度的方法控制二次燃烧率和保护炉衬、旋转气流促进传热等方法,对铁浴煤气进行调质、调温和除尘处理。

参 考 文 献

- 1 杜 挺,邓开文.钢铁冶炼新工艺.北京:北京大学出版社,1994.20~146
- 2 中国科学院化工冶金研究所.铁精矿流态化预还原研究.中国科学院重大科研项目课题总结报告,1991.1
- 3 刘日新,许志宏.矿冶,1997,6(2):68~74,84
- 4 Inorganic Thermochemistry Database(ITDB). Beijing: Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, 1989
- 5 Steinmetz E, Trielmann R. Stahl und Eisen, 1986, 9:37
- 6 Oters F, Steffen R. Stahl und Eisen, 1986, 109(16):728

直接还原法在铌提取上的应用

陈 宏

(宝山钢铁(集团)公司)

摘 要 本文提出直接还原法从含铌铁矿中提铌的新途径:用 CO/CO₂ 混合气体选择性还原含铌铁矿,90% 以上的铁氧化物被还原为金属铁,而铌氧化物不被还原。磁选分离还原产物,去除金属铁,得到含铌矿物,其铌品位较原矿富集了 4 倍。

关键词 直接还原 含铌铁矿 选择性还原 含铌矿物

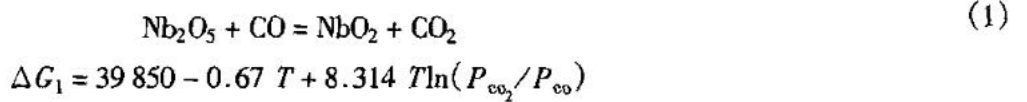
1 前言

一提起直接还原,人们就会想到海绵铁,其实直接还原法也可成为铁矿中有价金属提取的途径。本文介绍用直接还原法从含铌铁矿中提铌。铌是材料工业和高技术领域中的重要战略物资,也是提高钢质量最有效的元素之一,在钢中加入 0.02% ~ 0.05% 的铌,可以使钢的强度提高 25% ~ 30%,改善钢的韧性和焊接性能,降低脆性转变温度。我国有丰富的铌资源,贮量仅次于巴西,列世界第二位^[1]。我国 90% 以上的铌贮藏在包头白云鄂博,由于铌矿、铁矿及脉石等矿物共生,紧密镶嵌,使铌品位很低,提取难度很大^[1]。现有提

铌方法^[2]是:首先通过选矿得到含铌铁精矿,此铁精矿以球团或烧结矿的形式,送进高炉冶炼,生产出含铌铁水。然后含铌铁水送入转炉吹炼,使铌氧化进入渣中,从而得到铌富集的渣。但高炉过程由于不能实现铁、铌的选择性还原,使现有提铌过程流程长、成本高、铌回收率低。近期的研究表明,在高炉还原过程中,铌氧化物被还原为碳化铌(NbC),在渣铁界面形成 NbC 滞留带,阻止了铌进入铁水,使高炉中铌的回收率仅为 40%~70%^[3]。直接还原能实现含铌铁矿的选择性还原,可使提铌工艺大大简化。本文提出的提铌途径为:通过 CO/CO₂ 混合气体还原含铌铁矿,实现铁、铌的选择性还原,即仅使铁氧化物还原为金属铁而铌氧化物不还原,再经磁选或熔分除铁,得到铌富集的含铌矿物。

2 铁、铌选择性还原的机理

实现铁、铌分离并达到提铌目标的关键是铁、铌的选择性还原。铌氧化物是逐级被还原的,即 Nb₂O₅→NbO₂→NbO→Nb,其中 Nb₂O₅→NbO₂ 最容易。当被 CO 还原时,其反应为



铁氧化物也是逐级被还原的,即 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe,最难还原的是最后一步,即 FeO→Fe。当被 CO 还原时,其反应为

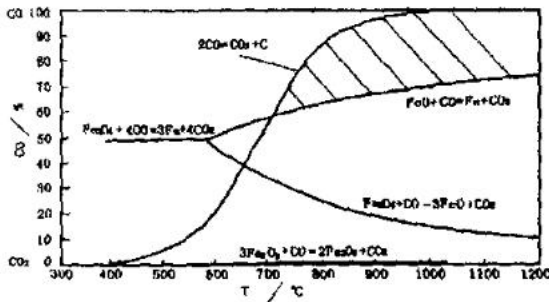
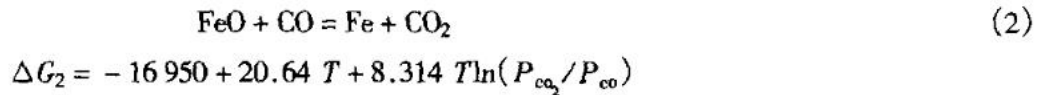


图2 一氧化碳还原铁氧化物平衡图

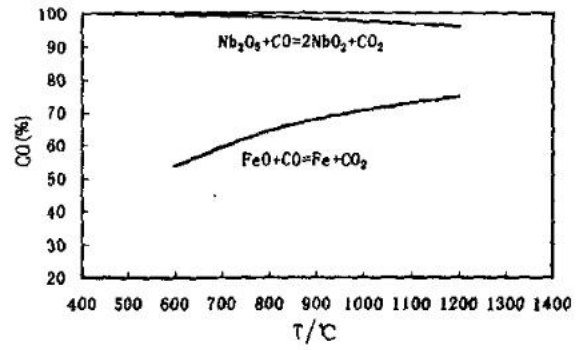


图1 一氧化碳还原铁氧化物和铌氧化物平衡图

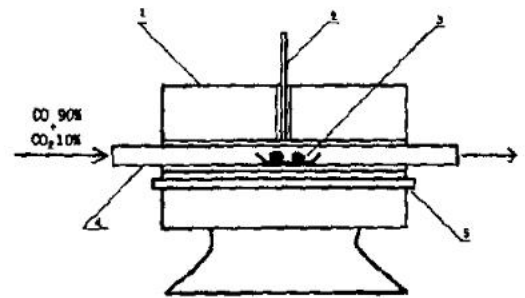


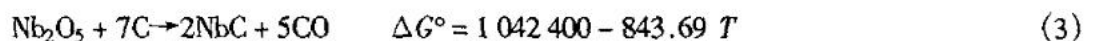
图3 CO/CO₂ 混合气体还原含铌铁矿实验示意图

1—还原炉;2—热电偶;3—含铌铁矿石;
4—反应管;5—硅钼棒

根据两个反应吉布斯能和温度的关系,我们可以得到:当反应(1)和反应(2)达到平衡时,气相成份和温度的关系如图1所示。

若 CO/CO₂ 混合气体中,CO 含量低于平衡线,则反应不能进行。从图中可以看出,两条平衡线相对位置较远。反应(2)的平衡线在较低的位置,表明铁氧化物较易被 CO 还原。而反应(1)平衡线在较高的位置,表明铌氧化物较难被 CO 还原。因此在一定的实验温度下,若控制 CO/CO₂ 混合气体中 CO 含量在反应(2)平衡线的上方,而在反应(1)平衡线的下方,可以保证铁氧化物被还原而铌氧化物不还原,实现铁氧化物和铌氧化物的选择性还原。

必须指出,铌氧化物被碳还原时可生成 NbC,其反应为



在气相 CO 分压 P_{CO} 0.101 MPa 时,反应(3)的开始反应温度仅为 963℃。如果 P_{CO} 小于 0.101 MPa,反应

(3)的开始反应温度还会下降。因此 CO/CO₂ 混合气体中 CO 含量不能太高,要防止碳析出。图 2 是 CO 还原铁氧化物平衡图^[4],从图中可以得知,混合气体成份应在反应 2CO = C + CO₂ 平衡线反应 FeO + CO = Fe + CO₂ 平衡线所围成的区域内。

3 实验方法

CO/CO₂ 混合气体还原含铌铁矿实验示意图,如图 3 所示。

试样由粒径为 0.124 mm 的含铌铁矿粉加入少量水玻璃粘结后,压制成直径 9 mm × 7 mm 的圆柱体,然后在马弗炉中 200℃ 下烘干制成。含铌铁矿粉(由包头白云鄂博东部接触带 II 号矿经重选制得)成份见表 1 所示。

试样放入还原炉后,通入氮气,还原炉开始升温到实验温度,实验温度分别定为 900,950,1 100℃。当还原炉达到预定温度后,停送氮气,通入还原气还原试样。还原气成份按 90% CO + 10% CO₂ 配制并混合均匀,CO/CO₂ 混合气体流量定为 200 mL/min(预实验表明,继续增大流量对反应速度无影响)。

将 1 100℃ 还原 1 h 的试样破碎成 0.077 mm 的粒度,在无水乙醇介质中磁选,分离磁性物和非磁性物。

表 1 含铌铁矿化学成分

成分	Nb ₂ O ₅	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	MnO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	F	REO	K ₂ O	N ₂ O	ThO ₂
重量(%)	1.77	53.7	16.7	2.42	4.95	2.37	0.40	1.13	1.70	1.17	0.01	0.80	1.50	0.27	0.40	0.08

4 实验结果及分析讨论

图 4 为 CO/CO₂ 混合气体还原含铌铁矿时,铁氧化物金属化率与还原时间、还原温度间的关系。从图 4 中看出,在同一温度下,随反应时间的延长铁氧化物金属化率逐渐升高,最终趋于平衡。当反应接近平衡时,温度越高铁氧化物的金属化率也越高。950℃ 下还原时,铁氧化物的金属化率很快达到 90%,此温度下反应速度快,其他两个温度下还原速度相对较慢。还原过程中,试样主要有下面两个变化:一方面 Fe₂O₃(六方晶格)还原成 Fe₃O₄(立方晶格)时,晶格变化大,试样发生膨胀。另一方面由于烧结,生成的铁原子向试样中心扩散,试样收缩^[5]。在较低温度时,由于烧结影响小,试样的膨胀起主导作用,试样较疏松。而在较高温度时,烧结作用显著,试样收缩起了主导作用,试样比较致密。因此低温时化学反应是反应速度的限制环节,而高温时气体在产物层中的扩散是反应速度的限制环节。

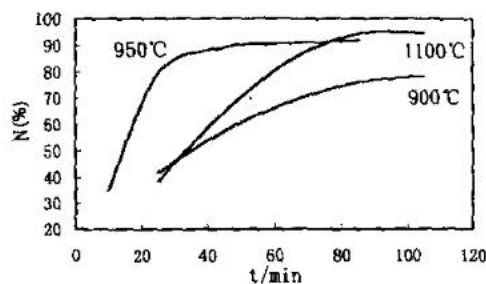


图 4 CO/CO₂ 混合气体还原含铌铁矿时,铁氧化物金属化率(N)与还原时间、还原温度间的关系

根据图 4,在 900℃ 时,由于还原温度低、参加反应的活化分子少,因此造成反应速度较慢。而在 1 100℃ 时,由于温度太高,试样烧结严重,形成致密的产物层,造成试样透气性很差,还原气体在固体产物层中的扩散阻力很大,因此整个还原反应速度也慢。而 950℃ 时,没有形成致密的固体产物层,且化学反应速度也较快,因此整个还原反应速度较快。

对 1 100℃、还原 1 h 的试样进行 X 光扫描电镜能谱分析,图 5 为试样的 SEM 图像,图中 A、B、C、D、E、F、G 各点的分析结果如表 2 所示。

图 5 和表 2 给出了铁、铌分离的定性结果。可以看出,金属相中含铌很低(C 点含铌较高是因为 C 点在金属相与矿物相的界面处),铌主要存在于矿物相中,但分布不均。矿物相主要由钙、铁、镁、磷等矿物组成,这也预示着进一步提铌的目标是铌矿物和



图 5 被 CO/CO₂ 混合气体在 1 100℃ 还原 1 h 试样的 SEM 图像及能谱分析位置中亮的区域为铁相,暗的区域为矿物相

这些矿物的分离。

表 2 1100 °C 还原 1 h 的试样能谱分析结果

元素	含量/%						
	A	B	C	D	E	F	G
Fe	98.18	98.483	98.664	40.155	22.259	64.44	98.988
Nb	0.028	0.174	0.275	6.322	7.977	3.167	0.035
P	0	0.085	0.159	3.674	4.907	1.967	0.19
Ca	0.385	0.48	0.241	16.957	23.810	8.671	0.049
Mg	0.542	0.283	0.038	7.745	8.653	7.943	0.275
Si	0.17	0.258	0.335	15.091	19.406	8.373	0.049
Ti	0	0	0.004	1.025	1.501	0.047	0.106
Mn	0.291	0.084	0.108	1.886	2.565	1.227	0.110
Ce	0.222	0	0	1.610	1.961	0.661	0
Al	0.183	0.166	0.168	4.188	5.308	2.283	0
K	0	0	0.019	1.397	1.634	0.805	0

将 1110 °C 还原 1 h 的试样破碎后磁选除铁(除铁率为 96.5%),得到非磁性物。从非磁性物中主要成分化学分析结果(如表 3 所示)看出,非磁性物是铌得到富集的矿物,矿物中 Nb_2O_5 由原来的 1.77% 提高到 6.91%,铌品位较除铁前的原矿富集了近 4 倍。

因此,通过 CO/CO_2 混合气体还原含铌铁矿可以实现铁、铌的选择性还原,即绝大多数铁氧化物被还原为金属铁而铌氧化物仍留在矿物中,达到了铁、铌分离的目的。

表 3 富铌矿物主要成分

成分	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	P	MgO	REO	TiO ₂	MnO ₂	Al ₂ O ₃
含量(%)	8.07	10.2	5.67	39.6	6.91	4.52	4.85	1.03	<0.05	0.29	1.37

直接还原法从含铌铁矿中提铌较易在工业上实施,工业设备可采用现有的直接还原设备,流化床和竖炉都是可以采用的直接还原设备。含铌铁精矿可以直接流化还原,也可制成球团后进入竖炉还原。尤其是竖炉,工业实践证明,是完全成熟的直接还原设备,在世界范围内已广泛用于生产海绵铁(DRI)。还原气的选择也是很广泛的,甲烷、焦炉气、煤造气、石油气、Corex 尾气等都可作为还原气的来源。含铌铁矿被还原后,通过熔分或磁选将铁和含铌矿物分离,铁可以用于炼钢,而含铌矿物则用于冶炼铌铁合金或用作进一步提纯铌的原料。

直接还原由于具有能实现选择性还原的特点,不仅成为含铌铁矿提铌的途径,在对其他如镓、钒等稀有金属提取上,以及钢铁厂中含铁粉尘中铁和其他有价元素的回收和利用上都可发挥它的作用。

5 结论

上述实验结果表明,在一定的温度和还原气成份下,利用直接还原方法可使含铌铁矿实现铁、铌的选择性还原,铁氧化物的金属化率达到 90% 以上,而铌氧化物不还原,留在矿物中。磁选除铁后得到铌富集的含铌矿物,其铌品位较除铁前的原矿富集了近 4 倍。因此直接还原方法成为从含铌铁矿中提铌的途径是可行的。

参 考 文 献

- 1 包头钢铁公司,北京科技大学,冶金部长沙矿冶研究院,包钢现流程铌资源综合利用工艺及产品开发与应用(内部资料).1989;85
- 2 邵象华.钢铁,1982(2):23~30
- 3 何旭初,杨永宜,董一诚.湖南冶金,1990(4):1~3
- 4 von Bogdandy L, von Ende H, Frohberg M G. Die physikalische chemieder eisen- und stahlerzeugung,1964:117
- 5 塞克利 J,埃文斯 J W,索恩 H Y.气-固反应.北京:中国建筑工业出版社,1986.53~59