

· 综述 ·

一种处理炼锡炉渣的新方法

曹永仙 徐永香

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

[摘要] 采用三相交流工频等离子体冶炼含钽铌的炼锡炉渣,获得钽铌铁合金;再将钽铌铁合金经焙烧、酸煮、除钨、脱硅、水洗、烘干等工序,得到 $(Ta+Nb)_2O_5$ 品位达43.4%的中间产品。此工艺能简化从炼锡炉渣中提取钽铌的工序,提高钽铌品位和直收率,减少“三废”,利于环境治理,为更好地利用含钽铌的炼锡炉渣提供了新的途径。

[关键词] 炼锡炉渣 等离子冶炼 钽铌铁合金 湿法处理

1 前言

钽铌均属高熔点稀有金属。钽主要用于航空航天、化工、原子能及电子工业等,世界钽的年产量约为1300吨,年耗量则约为1200吨(以氧化物计),其中电容器用钽量约占总耗量的42%^[1]。世界铌制品中90%以上为用于钢铁工业的铌铁,其余则用于光学玻璃、电容器和超导材料等。1980年至1992年世界铌原料总产量约为20万吨(以铌计),总耗量约为17.2万吨,且铌的年需求增长率为5%^[2]。90%的铌来源于烧绿石矿;而50%以上的钽则来源于炼锡和炼铝炉渣(简称锡渣和铝渣),其中以锡渣为主要来源。如1989年世界钽总产量中有443吨(以氧化物计)来源于锡渣,213吨来源于铝渣,另外300吨则来源于钽铁矿或钽铌铁矿^[1]。从经济收益和资源利用考虑,目前国际上利用含钽铌的锡渣

提取钽铌的势头较高。

我国钽铌资源虽然丰富,但矿的品位很低。为了发展我国的钽铌工业,满足国内及出口钽铌的需要,除进一步提高我国采选冶能力、降低生产成本外,适量进口含较高品位钽铌的锡渣也很有必要。

2 原有处理锡渣工艺所存在的缺陷

锡渣的成分较为复杂,除钽、铌外还含有多种元素,如高熔点的钨、钼、钛,另外还含有硅、钙等。常规方法为先对锡渣进行湿法处理,即经过焙烧、脱硅、酸煮、水洗和烘干等工序,以提高钽铌的品位、去除杂质,但此法效果不佳。如进口的某批高硅高钙锡渣,其钽铌品位不高,具体成分如表1所示。经湿法处理后所得渣的成分列于表2。

对比表1、表2,不难看出,将锡渣直接进

表1 某进口锡渣的主要成分 (%)

Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	WO ₃	Sn	SiO ₂	Ca	Fe	Mg	Sb	As	Ti	Mn
2.756	3.504	2.2	0.7	28.30	15.70	8.59	0.878	0.001	<0.001	5.30	5.20
Al	F	Zr	Cu	V							
7.636	0.041	3.53	<0.1	0.034							

表 2 某进口锡渣经湿法处理后的成分及直收率 (%)

$(Ta+Nb)_2O_5$	WO_3	Sn	Ca	Fe	Si	Ti	W 直收率	$(Ta+Nb)$ 直收率
17~20	3.0~3.5	0.9~1.5	11~13	0.50~0.55	3~4	2.5~3.0	32.5	85.0

行湿法处理,虽然钽铌品位提高,大部分杂质得以去除或含量大幅度减少,但钽铌损失较多(达 15%),且钙含量变化不大。由于钙含量高,给后面工序带来困难,若再进行化学处理以减少钙含量,不仅增加工序,加大原材料消耗,而且进一步造成钽铌损失。为此,必须寻求新的处理方法。

3 三相交流工频等离子体与锡渣冶炼

3.1 锡渣的冶炼特性

为了使锡渣中的钽铌与杂质分离,并减少钽铌损失,可先采用火法冶炼,使部分杂质得以挥发去除或降低含量。而锡渣由多种元素组成,其特性差异很大。依熔点来分,渣中低于 660 °C 的元素有 Al、Mg、Sn、Sb、F、As,高于 2 000 °C 的有 Ta、Nb、W、Zr、Ti,其余在二者之间,故要求冶炼温度范围宽。具体来看,锡渣中的 Ca 以 CaO 与 Ca 的化合物形式存在,冶炼时要有较高的温度才能使其分解出 CaO, CaO 再与 SiO_2 生成 $CaO \cdot SiO_2$ 新渣,浮于表面,改善锡渣熔液的流动性,利于冶炼还原;此外,锡渣中 SiO_2 含量大,当冶炼温度较低时, SiO_2 熔化,粘度增加,流动性变差,形成“粘胶层”,隔绝热量的传递,阻碍还原反应的进行,影响杂质的挥发和钽铌与杂质的分离,只有采用高温冶炼,才能破坏“粘胶层”,更好地进行还原反应。

3.2 三相交流工频等离子体的特点

三相交流工频等离子体具有高温、高熔、能量集中、温度可控和气氛可变的特点,其氢等离子体弧心温度为 6 000~7 000 °C^[3],可使任何金属、非金属及其化合物都能熔化和挥发。三相交流工频等离子还有一个独特之处是能自激起弧,产生连续电弧等离子体,而

不依赖于物料的导电性,这就为锡渣的直接冶炼提供了有利条件(锡渣基本不导电)。

所以,采用三相交流工频等离子技术,能在高温情况下,用氢等离子高温气体和焦炭粉作还原剂,使锡渣中的钽铌得到有效还原。

3.3 三相交流工频等离子技术的应用

锡渣冶炼在功率为 150 kW 三相交流工频等离子装置中进行。先将粒度 < 5 mm 的锡渣粉料、焦炭粉、石灰按配比要求进行配料,并用水玻璃制成料球。由于氢等离子体替代一部分焦炭粉起还原作用,所以实际配炭量应比理论值低 10%~20%。根据炉料的特点,冶炼温度曲线设置 1 000 °C、1 700 °C 和 2 700 °C 三个台阶。

在等离子装置中,氢气通过由三根石墨电极组成的电弧区,产生氢等离子高温气体。料球用投料器投入电弧区进行加热,并与氢等离子体一起进入装置的反应器继续加热。焦炭粉及氢等离子体对渣料进行冶炼还原,生成熔融态的钽铌铁合金及新炉渣,两者均通过放料口流到炉外。新炉渣浮在合金表面,待冷却后去掉。

3.4 实际效果

等离子冶炼锡渣所得钽铌铁合金,其主要成分(部分元素折合成氧化物)列于表 3,表中未列的杂质大部分已挥发去除或仅存微量。

由表 3 并对比表 1 可知,锡渣通过等离子冶炼,钽铌及钨均得到富集,杂质得以有效去除;如 Ta、Nb 含量提高了 3.9 倍,W 含量提高了 4.7 倍,有害杂质 SiO_2 含量降低了近 50%,Ca 含量则减少了 93%。从而使后续的湿法冶炼工序得以顺利进行,并使钨得到综合利用。

同时,通过等离子体冶炼,所得钽铌铁合

表3 等离子冶炼所得钽铌铁合金的主要成分及直收率 (%)

Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	WO ₃	Fe	Al	Ca	SiO ₂	Mn	Zr	Ti	Ta直收率	Nb直收率	W直收率
10.94	13.60	10.40	13.58	1.51	1.09	14.30	0.50	3.20	1.68	92.27	94.45	96.23

金的质量为原锡渣的1/4,不仅减少了湿法处理量,而且大幅度地降低了酸、碱等材料消耗,并相应地降低了“三废”治理费用。

将等离子冶炼所得钽铌铁合金再进行焙烧、酸煮、去钨、脱硅、水洗及烘干等处理,使(Ta₂O₅ + Nb₂O₅)的品位进一步提高到43.4%,而钽铌的损失很小。此中间产品的主要成分及直收率情况列于表4。对比表1可知,与原有工艺相比,钽铌品位约提高25%,直收率(等离子冶炼及制取中间产品的综合值)提高5%左右。对此中间产品再通过湿法处理(氢氟酸分解、萃取)和钠还原等,可制得钽粉和铌粉。

表4 中间产品的主要成分及直收率 (%)

(Ta+Nb) ₂ O ₅	WO ₃	Ti	Al	Ca	Si	(Ta+Nb)直收率
43.38	1.63	0.95	0.01	1.62	1~2	96.09

由于等离子冶炼合金中钽铌的品位高,杂质种类少、含量低,简化了杂质处理工序并降低了原辅材料消耗,故用此铁合金制取钽粉和铌粉,可使生产成本降低38%,具有明显的经济效益。

4 结 语

对高硅高钙的含钽铌炼锡炉渣,采用三相交流工频等离子技术进行冶炼,再对所得

钽铌铁合金进行湿法处理的提高钽铌品位新工艺,具有以下几个特点:

(1)工艺流程简便可行,且使炉渣(Ta+Nb)₂O₅品位由6.3%提高到43.4%,该中间产品可直接作为下一步钽铌湿法冶炼,制取钽粉和铌粉的原料,为更好地利用含钽铌炼锡炉渣提供了新的途径。

(2)与原有湿法处理锡渣工艺相比,不仅钽铌品位提高25%、直收率提高5%左右,而且使原湿法工艺无法解决的瓷钙问题得以解决(钙含量减少约93%)。因新工艺所得中间产品的杂质少、品位高,大大减少和简化了后处理工序,生产成本可降低38%,钽粉铌粉质量得到提高,具有明显的经济效益。

(3)湿法处理量减少了3/4,这不仅减少了劳动量,而且大量减少了酸碱等原材料的消耗和对环境的污染。

(鸣谢:本试验研究工作得到了郝义田、邓元荣及苏政明、高连让、赵素琴等同志的大力支持和帮助,在此谨表示谢意。)

参 考 文 献

- 1 刘世友. 湖南有色金属, 1994; 10(5): 305
- 2 冯景芬. 世界有色金属, 1994; (4): 23
- 3 曹永仙. 稀有金属, 1989; (3): 79

(收修改稿日期 1997-05-23)

A New Technology for Treatment of Sn Smelter Slag

Cao Yongxian Xu Yongxiang

(Mechanics Research Institute of The Academy of Sciences of China)

Abstract: Ta/Nb-bearing Sn smelter slag is smelted in a 3-phase, A. C, industrial frequency plasma furnace to obtain Ta-Nb-Fe alloy, After roasting, acid digestion, tungsten removal, desilication, water scrubbing and drying of the alloy, an intermediate with 43.4%

· 综述 ·

莫来石耐火材料及稀土的应用

魏 坤

(南昌大学稀土工程中心 南昌 330047)

〔摘 要〕 介绍了莫来石的性能、研究现状和用途,对莫来石的两种生产方法及稀土对莫来石的改性作用进行了评述,展望了稀土莫来石高级耐火材料的应用前景。

〔关键词〕 莫来石 稀土 耐火材料

1 前 言

钢铁冶炼新技术的发展有赖于优质高效耐火材料的开发。现阶段我国耐火材料虽然总产量超过需求,但其质量和品种远不能适应高温新技术的发展需要。我国于80年代虽然开发了一些新品种,但与世界水平的差距还很大(相当于世界70年代初的水平),有相当一部分耐火材料产品需从国外进口。就宝钢而言,一期工程从国外进口的耐火材料约支出700万美元,投产后至1988年此项花费又耗资4300万美元^[1]。因此,实现进口耐火材料产品的国产化,以满足钢铁冶炼及其他高温新技术的多层次需要已迫在眉睫。

另一方面,我国稀土资源丰富,江西的离子吸附型稀土矿更是得天独厚。近年来稀土产品急剧上升,品种多、规格齐全,有些产品已是供过于求、价格下跌,这为稀土的应用研究提供了有利条件。因此,稀土在莫来石耐火材料生产中的应用这一新领域的开拓,对于

促进稀土工业的进一步发展,调整稀土产品结构、缓和供需矛盾也具有十分重要的意义。

2 莫来石的性能及其生产、应用

2.1 莫来石的性能和用途

莫来石(mullite)是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元相图系统中唯一稳定的结晶硅酸铝,具有极好的化学稳定性^[2]。其化学组成为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \sim 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。莫来石是工业陶瓷制品中重要的化合物之一。但在自然界中莫来石非常稀少,只在苏格兰西海岸的玛尔璁瑟(Mull of isle)有天然莫来石矿。

早在1847年,Wachter等人曾在高温烧结的陶瓷器中发现了细针状晶体,他们推测这些针状晶体主要是化合状态的氧化铝和二氧化硅。当时假定这些针状体是硅线石。直到1924年,Bowen等人通过典型研究,才得出在高温时,莫来石是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中唯一稳定相。

(Ta+Nb)₂O₅ is produced. The new technology can simplify the Ta/Nb extraction operation from Sn smelter slag, improve Ta/Nb grade and recovery, and decrease "three Wastes". It is a new way for better utilization of Ta/Nb-bearing Sn smelter slag

Keywords: Sn smelter slag, plasma smelting, Ta-Nb-Fe alloy