

ISSN 1001-3628

中国
有色金属
学报

稀有金属

第13卷

2

1993

稀有金属 1989, 13 No. 2

包头铁水铌渣的氯化及脱锰机理*

谭赞麟 魏寿昆 朱元凯

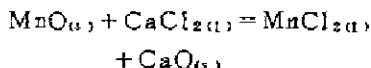
(北京科技大学)

在真空条件下,用熔融的 CaCl_2 对包头铁水吹炼得到的固态含铌炉渣进行氯化处理,成功地炼出含铌约60%的Fe-Nb合金。动力学研究表明氯化反应的级数是不规则的,因而采用朱反应核模型(运用活度系数)对整个氯化过程的机理提供了更为合理的解释。已经证明,当氯化脱锰率高时, CaCl_2 穿过疏松的固态产物层的内扩散是反应速率的控制环节;而当氯化脱锰率仅为20~40%(其值随温度而异),朱反应核表面的化学反应则是速率的控制环节。

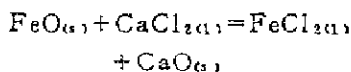
一、引言

包头高炉铁水含Mn0.8~1.6%、Nb0.06~0.1%^[1]。以空气或氧气吹炼该铁水获得的炉渣,经电炉还原可得含Nb7~15%、Mn40~60%的铁合金^[2、3]。由此可直接制造锰铌比高的合金钢,但却不能制造含锰极少或不含锰的合金钢^[4、5]。本文对铌渣氯化脱锰过程进行研究,以生产出高铌低锰的Nb-Fe合金。

曾有人研究过用氯气氯化包头铌渣^[6]但生产成本较高且腐蚀严重。本文采用苏打生产的副产品 CaCl_2 为氯化剂。由氯化反应的 ΔG° -T曲线,可看到 CaCl_2 与MnO的反应线远低于其与 Nb_2O_5 的反应线。这就从理论上提供了铌锰分离的可能性。



$$\Delta G^\circ = 115230 - 35.23T \quad \text{J} \quad (1)$$



$$\Delta G^\circ = 140960 - 40.33T \quad \text{J} \quad (2)$$

热力学数据取自文献[7]、[8]。在真空条件下氯化以及炉渣中存有降低CaO活度的 SiO_2 ,均有利于氯化反应的进行。

二、实验

(一) 实验装置与材料

图1为装置及设备示意图,主要根据文献[9]的设计并加以改进。使用铜管凝结器来收集挥发组分,坩埚材料为低碳钢。所用 MnO - Nb_2O_5 - SiO_2 和 FeO - Nb_2O_5 - SiO_2 的合成渣均以纯氧化物或草酸盐配成,其组成与工业生产上的相同。熔点为1230~1245℃的合成渣粉末放入钼罐或坩埚内,在1400℃氯气气氛下预熔,然后将渣粉碎成280目后

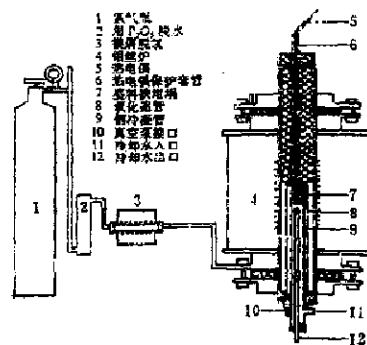


图1 实验装置示意图

* 本文系北京钢铁学院谭赞麟工学博士论文(1987)的部分内容

与适量的无水 CaCl_2 混合，制成实验用样品。初步实验表明， CaCl_2 的化学当量比为1.5倍时可使挥发物产量达最佳值。

(二) 实验方法

把装有炉渣试样的铁坩埚及凝结器插入氧化铝管中，抽真空至 $5 \times 13.3 \text{ Pa}$ 然后在 600°C 预热半小时，把氧化铝管推进高温区，随即记下反应开始的时刻。到预定的实验时间，抽出氧化铝管并在骤冷后取出坩埚。小心收集附着在凝结器上的粉红色 MnCl_2 凝结物。用水溶解坩埚内的残渣以除去未反应的 CaCl_2 ，过滤、灼烧，分析残渣。

三、实验结果

(一) 动力学研究和反应活化能

图2、3分别示出 $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣中 MnO 和 $\text{FeO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣中 FeO ，在各种温度下摩尔浓度随时间的变化规律。可明显看出， MnO 和 FeO 含量都可降至1%以下，而 SiO_2 和 Nb_2O_5 的含量基本上不变。由方程(1)，因 CaCl_2 的活度实际上不变故氯化速率即脱锰速率可写成：

$$V_{\text{MnO}} = -\frac{dN_{\text{MnO}}}{dt} = kN_{\text{MnO}}^n \quad (3)$$

式中 k 比速率常数， $1/\text{min}$ ； N_{MnO} 炉渣中 MnO 的摩尔浓度； t 氯化时间， min ； n 反应级数。

V_{MnO} 的值可根据图中曲线确定。作 $\ln V_{\text{MnO}} - \ln N_{\text{MnO}}$ 曲线，回归分析可求出反应级数和比速率常数。由 $\ln k$ 对 $1/T$ 的变化曲线进行回归分析，得到Arrhenius方程，

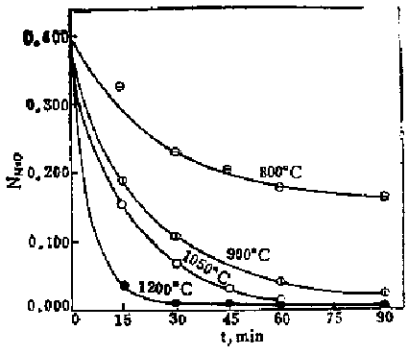


图2 氯化时 N_{MnO} 随时间的变化

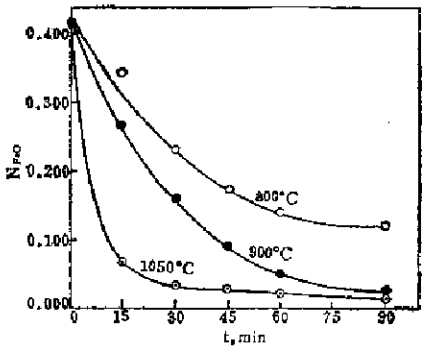


图3 氯化时 N_{FeO} 随时间的变化

表 1 动力学研究结果

温度, $^\circ\text{C}$	$\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$				$\text{FeO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$			
	n	k $1/\text{min}$	E kJ/mol	Arrhenius方程	n	k $1/\text{min}$	E kJ/mol	Arrhenius方程
800	2.58	0.088	30.0	$\ln k = -\frac{3610}{T} + 0.864$ ($r=0.968$)	2.38	0.104	21.8	$\ln k = -\frac{2860}{T} + 2.15$ ($r \approx 1$)
900	1.54	0.104			1.70	0.125		
1050	1.46	0.138			1.56	0.165		
1200	1.59	0.225			—	—		

$\ln k = -E/T + \text{常数}$, 其中表观活化能 E 可由计算求出 (表1)。可见氯化反应的级数是不规则的。

比较图2、3, 发现 FeO 的氯化速率高于相应温度下 MnO 的氯化速率。

工业上由铁水底吹产生的2^号炉渣, 在氯化过程中其 MnO 和 FeO 含量随时间变化示于图4。在1150℃时只需氯化15分钟, MnO 和 FeO 的含量就分别下降至0.5%和0.1%。由于 FeO 初始含量高于 MnO 含量, 所以在900℃时 FeO 的变化曲线在 MnO 的上面, 但到1000℃时只需几分钟, FeO 的含量就比 MnO 低了。

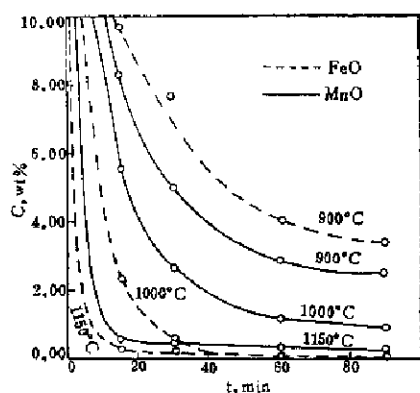


图4 氯化工业渣时 FeO 和 MnO 含量随时间的变化曲线
渣的重量百分比成分: Nb_2O_5 7.05、 MnO 21.24、 FeO 26.97、 SiO_2 33.70, 其余6.04

(二) 未反应核模型

氯化反应是一种液-固间的反应, 发生在熔融的 CaCl_2 和固态颗粒渣 (可认为是 $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 固溶体) 之间的界面上。这实际上是置换反应, 生成的 MnCl_2 溶解于 CaCl_2 中, 同时 CaO 取代了 MnO 形成 $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 固溶体。若后者能快速地随着生成而扩散到未反应的颗粒中去, 那就会生成一种4组分的固溶体: CaO 、 MnO 、 Nb_2O_5 和 SiO_2 。在这种情况下, 只有两种溶体, 一种为液态, 一种为固态。这样双膜理论是描述该氯化反应最合适的模型。但实际上固态物质不可能快速扩散, 因此在液体 CaCl_2 与未反应核 $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 之间将会形成一个 $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 固态层。基于这种原因, 作者提出未反应核模型以更加详细地解释氯化反应的机理: 熔融的 CaCl_2 起了穿过薄层产物往内扩散到未反应核的表面完成置换反应的作用。由疏松的薄层产物和未反应核构成的颗粒, 其体积在整个氯化过程中假定为恒定不变。

既然参加氯化反应的三个层次均呈溶体形式, 采用有效浓度或活度来处理传质和动力学问题是更需要和恰当的。

为简化计算, 假定在界面上发生的氯化反应为一级反应。 MnCl_2 在稀溶体中的活度服从亨利定律, 其活度系数以纯物质为标准态等于1。 CaCl_2 的活度系数在符合未反应核模型的浓度范围内等于1。未反应核模型以方程(4)表达, 其推导过程见文献[10] (参见图5):

$$\dot{n} = \frac{\frac{\sum n}{V} 4\pi r_0^2 (N - N_{eq})}{\frac{1}{k_d} + \frac{r_0}{D_{eff}} [(1-R)^{-1/2} - 1] + \frac{(1-R)^{-1/2}}{k \left(1 + \frac{\gamma^0 \gamma_{CaO}}{K \cdot \gamma_{MnO}} \right)}} \quad (4)$$

式中: $\dot{n}$ 化学反应中消耗 CaCl_2 或 MnO 的摩尔速率 (mol/s), R 氯化或脱锰率, r_0 原始

渣颗粒半径 (cm), $\sum n$ 液态溶体中 CaCl_2 和 MnCl_2 的摩尔数总和 (mol), V 溶体的体

积 (cm^3), 在整个氯化过程中为常数, k_d 穿过液态溶体边界层的质量传输系数 (cm/s), D_{eff} 穿过固态产物层的有效扩散系数 (cm^2/s), $k'_d = k_d a_{\text{MnO}}$, k_d 是正反应的速率常数 (cm/s), K 反应的平衡常数, N 溶体中 CaCl_2 的摩尔分数, N_{eq} 在未反应核表面上 CaCl_2 的平衡摩尔分数, γ^0 稀溶体中 MnCl_2 的活度系数 (以纯物质为标准态), γ_{MnO} 、 γ_{CaO} 渣中 MnO 和 CaO 相应的活度系数。

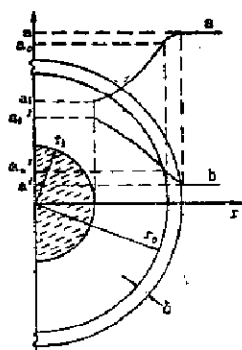


图 5 未反应核模型
a— CaCl_2 的活度曲线, b— MnCl_2 的活度曲线

用 d_0 表示渣中 MnO 的摩尔密度, mol/cm^3 , 通过积分下列关系式

$$dR/dt = 3n/4\pi r_0^2 d_0$$

$$\begin{aligned} & \frac{R}{3k_d} + \frac{r_0}{6D_{\text{eff}}} [1 - 3(1-R)^{2/3} \\ & + 2(1-R)] + \frac{[1 - (1-R)^{1/3}]}{k'_d(1 + \gamma^0 \gamma_{\text{CaO}}/K \gamma_{\text{MnO}})} \\ & = \frac{\sum n}{r_0 d_0} (N - N_{\text{eq}}) t \end{aligned} \quad (5)$$

整理 (5) 式得 $\frac{t-t_1}{F} = A(3F-2F^2) + B$ (6)

式中 $t_1 = Vr_0 d_0 R/3k_d \sum n(N - N_{\text{eq}})$, $F = 1 - (1-R)^{1/3}$, $A = Vr_0^2 d_0 \cdot 1/6D_{\text{eff}} \sum n(N - N_{\text{eq}})$, $B = Vr_0 d_0/k'_d \sum n(1 + \gamma^0 \gamma_{\text{CaO}} \cdot$

$/K \gamma_{\text{MnO}}) \cdot (N - N_{\text{eq}})$ 。画出 $(t-t_1)/F$ 对 $(3F-2F^2)$ 的曲线并作回归分析, 可得 A、B 值, 由此分别计算出 D_{eff} 和 k'_d 。下面给出一个 1050°C 的计算实例。

当 $r_0 = 0.003 \text{ cm}$, 渣密度为 $4 \text{ g}/\text{cm}^3$, 渣中 MnO 的重量百分数为 35.2% 则 $d_0 = (4 \times 0.352)/70.94 = 0.020 \text{ mol}/\text{cm}^3$, $R = (0.406 - n_{\text{MnO}})/0.496$, 其中 0.496 是原始渣中 MnO 的摩尔数, n_{MnO} 可由图 2 换算而得。

在 1050°C , $K = 1.95 \times 10^{-3}$, 取 $k_d = 0.023 \text{ cm/s}$, $\gamma_{\text{CaO}} = 5 \times 10^{-3}$, $\gamma_{\text{MnO}} = 0.5$, $\gamma^0 = 0.8$ 。

假定液态溶体是纯的 CaCl_2 其在 1050°C 时密度为 $2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 则 $\sum n/V = 1/111/2 = 0.018 \text{ mol}/\text{cm}^3$, $N_{\text{eq}} = 0.804$ 。

图 6 为 $(t-t_1)/F - (3F-2F^2)$ 曲线。 1050°C 下的回归方程为 $(t-t_1)/F = 2567(3F-2F^2) + 2123$ ($r = 0.952$)。由 A 和 B 计算得到 $k'_d = 1.57 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, $D_{\text{eff}} = 3.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

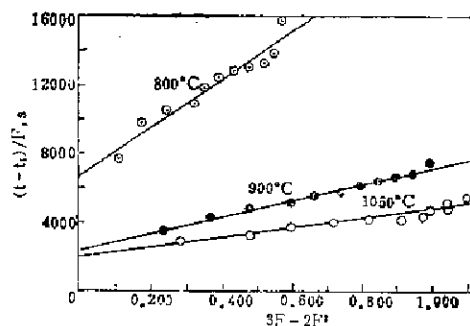


图 6 未反应核模型的 $\frac{t-t_1}{F} - (3F-2F^2)$ 曲线

表 2 1050°C 下未反应核模型传质和化学反应的阻力

阻力	脱 锰 率 R					
	0.20	0.40	0.60	0.70	0.80	0.90
外扩散 η_1	0.01	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
内扩散 η_2	69	167	321	411	635	1037
化学反应 η_3	144	174	229	277	363	576

表2为1050℃下传质和化学反应的阻力值。表中 $\eta_1 = 10^{-3} \times l/k_d$, $\eta_2 = 10^{-3} \times r_0 \cdot [(1-R)^{-1/3} - 1]/D_{eff}$, $\eta_3 = 10^{-3} \times (1-R)^{-2/3}/k_1(1+\gamma^0 P_{CaO}/K P_{MnO})$ 。

由表可知,脱锰率在40%以下时,化学反应是速率的控制环节;高于40%时,在疏松的固态产物中的内扩散是速率的控制环节。

(三) Fe-Nb合金的制取

将坩埚中剩余的残渣溶于水中,去除未反应的CaCl₂,干燥研磨。在1600℃下,在

Al₂O₃坩埚内于氩气氛下进行Fe-Nb合金的炼制,以硅铁为还原剂,硼砂为助熔剂。当渣的组成(重量百分数)为Nb₂O₅ 5.70、FeO 0.78、MnO 1.01、SiO₂ 43.10、CaO 43.30,称取40g,获得的Fe-Nb合金其铌含量约为60% (见表3)。工业上大规模生产时,常使用电炉炼制,用CaO-CaF₂作助熔剂,一般不用氩气。炼制的Fe-Nb合金含磷硫都非常低,因为在含铌铁水的吹炼过程中,特别是在转炉底吹时,几乎没有磷或硫能被氧化进入含铌炉渣之中^[11]。

表3 炼制Fe-Nb合金的实验数据

序 号	温 度 ℃	加热时间 min	Fe-Si(70%) g	硼 砂 g	Fe—Nb合金					铌的回收率 %
					组成, wt%				重量 g	
					Nb	Fe	Mn	Si		
1—849	1600	60	1.8	5.0	58.6	29.5	12.0	0.19	2.51	92.3
2—849	1630	60	1.8	5.0	60.2	27.5	12.4	0.16	2.50	94.4
3—849	1630	60	2.0	7.0	58.1	30.2	12.0	0.21	2.48	90.4

四、讨 论

从动力学研究求出的氯化反应级数呈不规则性(表1),其原因很可能是不适当地使用方程(3)进行动力学计算。它是基于对炉渣颗粒的MnO作平均分析得出的,但真实的化学反应却是发生在未反应核的界面上,核内MnO的含量一直保持不变。由于氯化反应只是一种简单的置换反应,对它作出一级反应的假定在未反应核模型中还是比较可信的。

在氯化反应发生的界面上,只要存在一个不溶解的产物层,就可以用未反应核模型来解释反应的机理,而不管颗粒的具体尺寸到底是多少。在我们的实验中,炉渣颗粒要粉碎研磨,这样作纯粹是为了加速反应速度,对未反应核模型的正确性没有任何影响。

参 考 文 献

- [1] Shao Xianghua, In Sino-Japanese Sy-

mposium on Iron and Steel—First Symposium on Steelmaking, Beijing, China, 1981, p 183

[2] 魏寿昆, 冶金过程热力学, 上海科技出版社, 中国上海, 1980, p 91

[3] 林宇彤、周荣章等, 北京钢铁学院学报, 提铌专刊, 1985, p 47

[4] 机械工程手册(第3卷第12部), 机械工业出版社, 中国北京, 1982, p 176ff

[5] S. R. Keown, In Proceedings on the Production and Applications of Less Common Metals, Hangzhou, China, 1982, p 13-1

[6] 有色金属研究总院, 内部资料

[7] E. T. Turkdogan, Phy. Chem. of High-Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980, p5ff

[8] E. Steinmetz and H. Roth, J. Less Common Metals, 1968, 16, 295

[9] N. F. Neuman and A. W. Schlechten, Trans. AIME-TMS, 1958, 212, 448

[10] 谭赞麟, 工学博士论文, 北京钢铁学院, 1987

[11] Wei Shoukun and Wang Kuochen, Acta Metallurgica Sinica, 1965, 8, 10

(1987年12月15日收到修改稿)