

铌资源

开发应用技术

李尚诣 周渝生 杜华云 钱桂华 主编



冶金工业出版社

铌资源开发应用技术

李尚谔 周渝生 主编
杜华云 钱桂华

冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 提 要

《铌资源开发应用技术》是结合国家“八五”科技攻关计划编写的一本专题论文集。文集共收入国内外有关专题论文112篇，内容主要包括国内外已经完成的关于铌资源提取及应用方面的研究成果。此外，还收入了有关的专利说明书及国内外标准，可供从事铌资源开发及应用的科技人员阅读和参考。

铌资源开发应用技术

李尚诣 周渝生 主编
杜华云 钱桂华

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街高碑店北巷30号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张52 1/4 字数1261 千字

1992年8月第一版 1992年8月第一次印刷

印数00,001~600册

ISBN 7-5024-0952-1

TF·221 定价42.00元

开发白云鄂博
钨资源，为国民经济
和国防建设服务。

徐大铨

1991.7.15.

EAC53/14

编 者 的 话

《铌资源开发应用技术》是结合国家“八五”科技攻关工作，由北京科技大学、冶金部情报标准研究总所负责组织编写和选译的专题论文集。书中内容包括铌资源采选、冶炼、加工、产品开发与应用研究。全书分国内专家论文、科技成果和国外专业会议论文选译两大部分。李尚谔、周渝生、杜华云、钱桂华担任本书主编，董一诚、袁伟刚、刘东赢等同志也参加了编辑工作。

在本书编辑过程中，冶金部科技司司长余宗森教授，副司长陶晋高级工程师，总工程师徐矩良高级工程师，北京科技大学副校长杨天钧教授和冶金部情报标准研究总所所长汪桢武高级工程师给予了指导和支持，对此，编者表示衷心感谢。

由于我们水平有限，书中欠妥和错误之处欢迎读者批评指正。

1991年5月

序 言

白云鄂博矿是我国著名的特大型多金属共生矿，资源丰富，世界罕见。该矿所含工业有价元素达二十多种，五氧化二铌储量占我国铌总储量的90%以上，仅次于巴西。白云鄂博矿中的铌属于基本不含钽的单一铌矿种，放射性元素含量低，并含有钛、钨、钒等有价元素，综合利用价值很高。但铌与铁、锰、磷、萤石等矿物共生关系密切，组成复杂，有害杂质含量高，铌品位低（含 Nb_2O_5 0.08~0.14%），嵌布粒度细，难以分离。如何合理开发利用，是一项难度大、涉及诸学科的科研课题。多年来，我国有关科研院所、大专院校和包头钢铁稀土公司合作，进行了探索、试验和研究，逐步形成目前包钢的“高炉—转炉—电炉—电炉”火法提铌生产工艺，但该工艺流程长、成本高、回收率低、产量小。因此，白云鄂博矿铌资源综合利用潜力巨大，前景广阔。

铌是发展国民经济和国防建设的重要战略物资。铌合金具有耐高温、抗蠕变、抗腐蚀等优良性能，在航天、石油化工、核工业、信息工程和海洋工程以及其它领域应用广泛。但我国目前金属铌及含铌合金钢的产量都不多，远不能满足国民经济发展的需要。因此，进一步研究我国铌资源的开发应用是广大科技工作者的一项重要任务。

三十多年来，我国有上百个单位数以千计的科研人

员对包头铌资源的综合利用进行了大量研究工作，取得了一批研究成果；国外铌的开发应用技术也发展很快。为了推动我国铌资源的开发应用研究，配合国家“八五”科技攻关工作，在全国有关专家的大力支持下，冶金部组织北京科技大学和冶金部情报标准研究总所编写了《铌资源开发应用技术》一书。本书全面系统地介绍了白云鄂博铌资源开发以及国外铌和铌钢研究的最新成果，共汇集了112篇论文、译文。还附有铌开发常用数据图表以及国内、外铌产品及铌铁标准等，内容新、专业全、数据可靠、实用性强，是从事铌研究的专家、科技人员必备的一本参考书。

徐矩良

1991年7月

目 录

第 一 部 分

白云鄂博西矿9号、10号矿体中铈赋存特征及其可选性评述.....	3
白云鄂博铈资源选矿研究进展.....	8
白云鄂博中贫氧化矿磁浮工艺回收铈的研究.....	15
白云鄂博矿东部接触带2号矿体含铈白云岩选矿试验研究.....	23
白云鄂博矿回收铈选矿工艺的试验.....	31
白云鄂博矿床铈选矿工艺研究.....	41
白云鄂博西矿综合利用的前景.....	48
处理低品位钽铌矿的方法.....	54
低品位钽铌矿的富集.....	61
腈酸类捕收剂用于浮选离心机重选获得的铈钽精矿的研究.....	72
宜春钽铌精矿精选分离及锡回收研究.....	76
碱式熔合物铈的浸出和离子浮选.....	81
含铈炉渣的酸式浸出和离子浮选.....	85
含磷铈矿除磷方法的探讨(一).....	90
含磷铈矿除磷方法的探讨(二).....	96
包钢铁水提铈工艺研究.....	99
白云鄂博贫铈共生矿中铈的选择性选冶问题.....	107
高炉冶炼中铈的行为及提高铈回收率的实验室研究.....	114
高炉提铈生产含铈铁水及稀土富渣双产品研究.....	121
高炉冶炼含铈铁水提高铈回收率的研究.....	126
NbC滞留带的发现与研究.....	136
碳饱和铁液中铈的溶解度.....	140
含氟高炉渣中氧化钽和氧化铈的还原动力学研究.....	143
铈、钽在含氟高炉渣、铁中的分配.....	150
金属熔体中元素的选择性氧化和多反应平衡.....	157
铈及其他有关元素在铁液中的选择性氧化.....	171
包钢稀土二厂铈铁生产及资源综合利用技术的进步.....	177
氧气底吹转炉吹炼含铈磷铁水提铈.....	185
转炉提铈工艺和富铈渣与铈磷半钢双产品开发.....	191

铌磷半钢产品的开发应用.....	196
高磷铁水提铌的实验室研究.....	200
包头低铌铁水提铌及保铌脱硅试验.....	204
用碳酸钠对铁水进行提铌和同时脱磷脱硫处理.....	213
含铌铁水预脱硅的熔池反应及渣—铁平衡.....	221
发明专利.....	226
包头铁水连续处理.....	227
电炉用含铌转炉渣冶炼铌锰合金技术的开发.....	231
三相交流工频氢等离子体冶炼铌精矿制取铌铁的试验.....	234
三相交流工频等离子体冶炼含铌转炉渣制取铌铁的试验研究.....	237
以低级铌铁或转炉渣为原料生产氧化铌和中级铌铁.....	239
用草酸体系萃取法从包钢炉渣中制取氧化铌.....	248
包头铁水铌渣的氯化及脱锰机理.....	258
用氯化法从铁水连续提铌的包头炉渣中提取铌的研究.....	264
低铌渣的预处理与物相分析.....	268
铌渣直接合金化的渣—钢平衡研究.....	275
喷射铌精矿在转炉钢包中直接合金化.....	282
铌氧化物在 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系中化合价变化的电化学研究.....	286
铁液中铌传质系数的测定.....	290
含氧化铁渣与铁液中铌的氧化反应动力学研究.....	297
用化学平衡法研究 Fe-Nb-C 熔体的热力学.....	305
$\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$ 二元相图的测定.....	310
含铌铁水—铌渣的平衡和渣中 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 的测定.....	314
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO-SiO}_2$ 渣中 Nb_2O_5 和 MnO 活度的研究.....	320
铌、硅在铁液中活度相互作用的研究.....	324
含铌及锰的铁液中锰对铌活度系数影响的研究.....	331
电化学法测定 Fe-Nb 熔体中 Nb 的活度.....	338
铌、锰和硅在铁液和 $\text{MgO-SiO}_2\text{-MnO}$ 系熔渣间的平衡分配比.....	345
Fe-Nb-O 系平衡及其热力学参数的研究.....	350
铌在铁液和 $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ 系熔渣间的平衡分配比.....	356
Fe-Si-Nb-O 合金的平衡研究.....	361
我国含铌钢的生产和研制.....	363
鞍山钢铁公司含铌铌高强度低、微合金钢的开发.....	368
控制轧制含铌 X60 管线钢的研制.....	372
液压支架管用钢 30MnNbRE 的研制.....	377
40MnNbRE 石油套管及高压气瓶用钢材的研制.....	384
含铌高强度鱼尾板的研究.....	392
低碳 Si-Nb 复相钢丝的研究.....	400

低碳Si-Nb双相钢丝的研制及其应用	405
14MnNb普通低合金钢的研制	411
低碳锰钢中铌钛复合加入作用的研究	420
铌对共析轨钢动态再结晶的影响	428
微量Nb、Ti对低碳热轧钢板性能的影响	433
铌微合金化钢连铸坯表面裂纹的研究	437
多用途节能的10MnNb控轧钢板(带)	442
低碳锰铌钢板控制轧制变形制度的研究	451
直接轧制生产含铌高强韧性钢板新工艺的研究	455
控轧10MnNb钢板的应用及其实用性能	461
热加工条件对低碳锰铌钢奥氏体形变和再结晶行为及其相变组织的影响	468
微合金碳氮化物在铁素体中的沉淀强化机制的理论分析	475
碳化铌在微合金钢中的溶解	479
M(CN)相沉淀析出量的测定方法	483
微合金碳氮化物与铁素体之间的半共格界面比界面能的理论计算	487
微合金碳氮化物与奥氏体之间的半共格界面比界面能的理论计算	491
二元微合金碳氮化物的化学组成随温度变化的规律	494
二元微合金碳氮化物的化学组成及固溶度的理论计算	499
微合金化钢中NbC在铁素体中的沉淀和沉淀强化	505
含铌微合金钢中有序NbC的初步研究	511
铌工业进展和展望	513

第 二 部 分

巴西矿业冶金公司铌矿采矿、矿石准备及铌铁合金的生产	523
巴西、加拿大等国的铌资源及其开发应用	535
巴西卡塔罗矿业股份公司的采矿、选矿和铌铁生产	539
关于铌铁矿物类矿石胺浮选的基础研究	544
铌的提纯	552
含铌钢的炼钢实践	568
用桶式连续精炼法的铁水精炼	583
含铌铁水的多段式连续选择氧化法精炼	587
一种高韧性耐H ₂ S腐蚀含0.03%C~0.10%Nb钢的冶金原理和工业试验	598
微合金化结构钢板冶金评述	635
含铌高强度低合金钢板和钢带	651
在油田管件用高强度钢中合金化元素铌的作用	663
加铌、钒、钛、锆和硼的微合金化及其对汽车用钢性能的影响	668

含铌高强螺纹钢筋	676
非多角形铁素体管线钢的生产及性能	685
铌在结构钢生产中的应用	697
铌微合金铁素体珠光体钢在管线和厚板上的应用	705
车辆制造用含铌低合金钢	727
钢轨中的铌	729
Si-Mn 钢轨钢中的铌	739
不锈钢中的铌	750
结构型钢中铌的行为	765
工程用型钢中的铌	778
铌与铌合金的加工	786
80年代铌市场的成功管理	794
附录1 铌开发应用常用数据图表	801
附录2 部分国内外铌产品标准	811

第 一 部 分

白云鄂博西矿9号、10号矿体中铈赋存特征 及其可选性评述

秦 国 翰

内蒙古白云鄂博矿为一规模巨大的铁、稀土、铈综合共生矿床。其中西矿体全长10km, 矿石储量可观。为使西矿丰富的铈资源能早日开发利用, 必须对矿石中铈的赋存状态进行研究, 以确定其综合利用的可能性。

为此, 包头稀土研究院对西矿中规模最大并具代表性的9号、10号矿体混合型原生铁矿石进行了铈赋存特征的系统研究, 并据此对该矿体进行可选性评述。

1. 矿 样 概 述

研究工作所用试样系用钻孔法采取。在9号矿体的36、43行勘探线施工钻孔6个, 采取云母、钠闪石型磁铁矿石5.5t; 在10号矿体的36、40、45行勘探线施工钻孔7个, 采取白云石型磁铁矿石15.2t。上述2个矿样合并组成研究所用试样, 该矿样在类型、储量比例及铈、稀土、铁品位方面均具有充分的代表性。

2. 矿样的物质组成

2.1 化学组成

原矿经化学分析得出如表1所示的结果。

表 1 矿样多元素分析结果

元 素	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	SrO	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	REO
含量, %	0.58	0.38	12.13	8.92	0.22	0.16	2.82	15.17	0.65	27.71	0.80
元 素	ThO ₂	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SFe	TFe	F	S	CO ₂	烧 减
含量, %	0.025	5.52	0.28	0.84	0.072	29.70	31.20	0.80	1.76	17.79	14.50

根据光谱分析, 矿样中尚含微量的铅、铜、钼、锆等有用元素。由表1结果计算:

$$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) = 3.41 \quad \text{TFe} / \text{FeO} = 2.6$$

因此, 该矿样是含铈和稀土的高碱性原生磁铁矿石。与主、东矿中贫氧化矿石相比其含铈量略低(主、东矿含Nb₂O₅0.10~0.13%)。

2.2 矿物组成

该矿样矿物组成极为复杂,现已确定的矿物种类主要为:

(1) 铁矿物:磁铁矿、赤铁矿、磁赤铁矿、半假象赤铁矿及褐铁矿。

(2) 稀土矿物:独居石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿及黄河矿。

(3) 铌矿物:铌铁矿(锰铌铁矿)、黄绿石、铌铁金红石、易解石(铌易解石)及钽铁钛石。

(4) 硫化物:黄铁矿(白铁矿)、磁黄铁矿、方铅矿、黄铜矿、辉钼矿及闪锌矿。

(5) 其它矿物:钛铁矿、软锰矿、硬锰矿、含铁白云石、菱铁矿、白云石、方解石、钠闪石、钠辉石、透闪石、黑云母、金云母、绿泥石、石英、长石、玉髓、重晶石、磷灰石、萤石、锆英石等。

矿石中矿物的主要组成列于表2。

通过对上述物质组成的测定,我们认为该矿样主要有用元素为铁($\text{TFe}31.20\%$),可供综合利用的元素为铌($\text{Nb}_2\text{O}_5 0.072\%$)和稀土($\text{REO}0.8\%$)。

由矿物含量可知,铌铁矿和黄绿石是回收铌的主要对象。

表 2 原矿矿物的百分含量

矿物名称	磁铁矿	赤铁矿	褐铁矿	氟碳铈矿等	独居石	铌铁矿	黄绿石
含量, %	34.19	0.63	2.53	0.49	0.67	0.06	0.01
矿物名称	铌铁金红石	易解石类	钠闪石等	云母类	重晶石	磷灰石	萤石
含量, %	0.01	0.01	6.43	5.13	0.58	1.72	1.32
矿物名称	黄铁矿	磁黄铁矿	含铁白云石	菱铁矿	方解石	锰矿物	其它
含量, %	2.81	0.51	32.17	6.33	1.62	2.31	0.47

3. 铌矿物在矿石中的嵌布特征及粒度测定

3.1 铌矿物嵌布特征

3.1.1 铌铁矿

铌铁矿是矿石中含量最高的重要铌矿物。常呈板状及粒状集合体,颗粒较细小,大多在 $0.104\sim 0.020\text{mm}$ 之间。它们在矿石中的存在形式是:

①在白云石型矿石中,呈浸染状、星散状分布于磁铁矿、含铁白云石及萤石颗粒集合体中;有时与铌铁金红石连生。

②在云母、钠闪石型矿石中,常为板、粒状集合体浸染于钠闪石、黑云母集合体间;有时嵌布于钠闪石与铁白云石交界处,偶见浸染于黄铁矿边缘,和磁铁矿、黄铁矿、铌铁金红石连生。

3.1.2 黄绿石

其含量是仅次于铌铁矿的重要铌矿物。一般均为圆粒状,偶见八面体自形晶。其粒度大部分在 $0.104\sim 0.010\text{mm}$ 之间。其存在形式为:

①在白云石型矿石中呈不规则粒状集合体嵌布于含铁白云石、萤石、钠闪石颗粒间；有时浸染于磷灰石集合体中。常与磁铁矿、稀土矿物及铌铁矿连生。

②在云母、钠闪石型矿石中呈粒状集合体或团块状嵌布于黑云母、钠闪石及含铁白云石颗粒中；有时浸染于稀土矿物颗粒间。常与磁铁矿、铌铁金红石、铌铁矿连生。

3.1.3 易解石（铌易解石）

易解石是含量低、分布局限的次要铌矿物。该类矿物主要呈板状、柱状及叶片状，有时为不规则粒状。颗粒均较粗大，其宽度在0.20~0.043mm之间。在矿石中常与磁铁矿、黑云母等连生。

3.1.4 铌铁金红石

该矿物为矿样中的次要铌矿物。常为柱状及粒状集合体；偶见板状晶体。颗粒均较细小，一般为0.043~0.010mm。在矿石中常和磁铁矿、铌铁矿、萤石、黄绿石等连生。

3.2 铌矿物粒度测定

各种铌矿物粒度是在光、薄片经系统测量和统计得到的，其结果详见表3。

从上述铌矿物嵌布特征可知，铌和其它矿物、铌矿物之间紧密连生，相互镶嵌关系较为复杂；但各铌矿物的粒度均较粗，东矿石中同类矿物为粗，这对铌矿物的解离和分选是极为有利的。

4. 铌元素赋存状态及其可选性评述

4.1 矿石中铌元素的赋存形式

如上所述，矿样中已发现的铌矿物有铌铁矿（锰铌铁矿）、黄绿石、易解石、铌铁金红石及钽铁钛石。其中，钽铁钛石因含铌量低而无利用价值。在铁矿物、钠闪石、云母类等矿物中经分析均含微量呈分散状态的铌。

由于矿样含铌量较低（ Nb_2O_5 0.072%），为了查明其赋存形式，对矿石进行了铌物相分析，所得结果如表4所示。

由表4结果可知，西矿混合型原生铁矿石中，铌元素主要形成独立的铌矿物，在铁和其它矿物中的分散量仅为11.42%（主、东矿为15~20%）。在各类铌矿物中又以铌铁矿和黄绿石为最重要，它们的铌占有率分别为70.00%和12.86%；而易解石类、铌铁金红石在矿石中含量甚微，它们的铌占有率仅为4.29%和1.43%。此外，由于铌铁矿、黄绿石本身含 Nb_2O_5 量较高（分别为70%及60%），所以该矿样中回收铌的主要对象应是铌铁矿、其次为黄绿石。

4.2 铌元素可选性评述

如前所述，本矿样中主要有用元素为铁，而铁元素主要以磷铁矿形式存在（铁占有率为75.39%），赤铁矿、褐铁矿含量甚微。因此，采用弱磁选流程回收铁是适宜和合理的。由于矿样中大部分矿物的比磁化系数均小于磁铁矿，在弱磁选回收铁的过程中，铌、稀土矿物、黄铁矿、赤铁矿及大量的碳酸盐、硅酸盐等脉石矿物必然进入磁尾中。因此，综合回收铌的关键是磁尾中铌与上述矿物组合的相互分离。

表 3 原矿中铌矿物粒度测定结果

粒级	粒度范围 mm	平均粒径 mm	铌 铁 矿				黄 绿 石			
			颗粒数, %		线段长, %		颗粒数, %		线段长, %	
			个别值	累积值	个别值	累积值	个别值	累积值	个别值	累积值
1	0.295~0.208	0.252	0.39	0.39	2.20	2.20				
2	0.208~0.147	0.178	3.88	4.27	15.70	17.90	0.99	0.99	6.09	6.09
3	0.147~0.104	0.126	3.10	7.37	8.91	26.81	0.99	1.98	4.23	10.32
4	0.104~0.074	0.089	8.91	16.28	18.08	44.89	9.36	11.34	28.60	38.92
5	0.074~0.043	0.058	17.44	33.72	23.02	67.91	9.36	20.70	18.61	57.53
6	0.043~0.020	0.031	31.78	65.50	22.40	90.31	17.73	38.43	18.95	76.48
7	0.020~0.010	0.015	19.38	84.88	6.61	96.92	21.67	60.10	11.17	87.65
8	<0.010	0.009	15.12	100.00	3.08	100.00	39.90	100.00	12.35	100.00

粒级	粒度范围 mm	平均粒径 mm	易 解 石 类				铌 铁 金 红 石			
			颗粒数, %		线段长, %		颗粒数, %		线段长, %	
			个别值	累积值	个别值	累积值	个别值	累积值	个别值	累积值
1	0.295~0.208	0.252								
2	0.208~0.147	0.178	9.26	9.26	22.28	22.28	0.32	0.32	1.69	1.69
3	0.147~0.104	0.126	12.96	22.22	22.03	44.31	1.58	1.90	5.93	7.62
4	0.104~0.074	0.089	15.74	37.96	18.90	63.21	6.01	7.91	15.91	23.53
5	0.074~0.043	0.058	35.19	73.15	27.53	90.74	14.87	22.78	25.71	49.24
6	0.043~0.020	0.031	17.59	90.74	7.38	98.12	36.21	59.49	33.90	83.14
7	0.020~0.010	0.015	9.26	100.00	1.88	100.00	33.54	93.03	14.97	98.11
8	<0.010	0.009					6.97	100.00	1.89	100.00

表 4 矿样铌物相分析结果

矿物相	铌 铁 矿	黄 绿 石	易解石类	铌铁金红石	铁及其它矿物	合 计
Nb ₂ O ₅ 含量, %	0.049	0.009	0.003	0.001	0.008	0.070
Nb ₂ O ₅ 占有率, %	70.00	12.86	4.29	1.43	11.42	100.00

从矿物比重分析, 铌、稀土及硫、铁矿物比重均大于4.5, 而大量的脉石矿物比重均小于3.5。因此, 利用其比重差采用重选能达到铌与脉石分离的目的, 但仍存在铌与稀土、硫、铁等重矿物分离的问题。

从矿物浮游性分析, 铌与硅酸盐脉石、赤铁矿的可浮性相近; 但和其它重矿物有一定的差异, 按自然可浮性顺序排列, 依次为黄铁矿、稀土矿物和铌矿物。因此, 采用浮选可使铌与其它重矿物分离。从磁性分析, 由于铌铁矿、易解石类及铌铁金红石与含铁白云石、钠闪石、云母类的比磁化系数相近; 且铌矿物之间磁性差异也较大, 采用磁选是难以分离的。

综上所述, 由于铌矿物与磁尾中其它矿物在比重和可浮性等性质方面存在一定的差异, 所以采用重选—浮选组合的联合流程能达到铌与上述其它矿物分离的目的。值得提出的是, 磁尾中的主要铌矿物与赤铁矿无论在比重或可浮性等方面均较接近。因此, 欲提高铌精矿的品位, 除采用重—浮选外, 还必须考虑铌、铁之间的分离。采用还原焙烧—弱磁选去铁是可供选择的方法之一。

为了考查铌综合回收的可能性, 我们开展了相应的选铌小型试验研究。以弱磁尾矿为