

北 京 科 技 大 学
日本金属材料技术研究所

生铁中 有价元素的 分离与回收

冶金工业出版社

生铁中有价元素的 分离与回收

北 京 科 技 大 学
日本金属材料技术研究所

冶 金 工 业 出 版 社

(京) 新登字036号

生铁中有价元素的分离与回收

北 京 科 技 大 学

日本金属材料技术研究所

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39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

*

850×1168 1/32 印张 $9\frac{3}{4}$ 字数 257 千字

1991年11月第一版 1991年11月第一次印刷

印数00,001~1,500册

ISBN 7-5024-0871-1

TF·203 定价6.90元

前言

从1981年6月开始,北京科技大学(原北京钢铁学院,简称BUIST)和日本金属材料技术研究所(简称NRIM)在各自研究工作的基础上,开展了为期六年的以“铁水连续提铌”为主要内容的共同研究,取得了引人注目的重大成果。此项合作实践是利用选择氧化原理,在多级反应器中分别造成最适合于某元素优先氧化的条件,使铁水中的硅、锰、铌、钒、磷等分步分离。多级反应器成串联布置,各级在整体连续化运行的流水线上,分别作为一个特定的工序。这种多级连续处理工艺是实现含有共生元素的铁水综合处理的卓有成效的新途径。同时,这一铁水连续预处理技术的出现,也是在连续冶炼法逐步走向实用化的历史进程中所迈出的重要一步。

为了将此项研究成果提供给我国同行参考,在日本金属材料技术研究所同意并支持的前提下,受北京科技大学的委托,我们将BUIST和NRIM数十位研究人员和技术人员在该领域(包括有关基础研究)内的将近十年的研究成果汇编成本书。在编辑过程中,我们对《中日合作铁水连续提铌研究报告》所附技术报告做了如下处理:1)请部分文章的主要作者,对原文进行了必要的订正;2)有些文章原先发表了摘要,以后又发表了全文,为免去重复,只采纳了以后发表的全文;3)将原用日文或英文发表的论文或技术报告,全部译成了中文。此外,为尽可能反映研究工作的全貌,书中补充收入了上

Alc 72/03

述技术报告以外的有关连续底吹动力学、铌渣的处理和利用,以及铁水提钒方面的内容, BUIST 和NRIM共同发明的专利公告内容、专利证书及日本国科学技术厅于1988年4月18日授予的重大发明证书。

黄 晔

周荣章

1990年9月

目 录

中日合作铁水连续提铌研究报告	1
日本科学技术厅授予的重大发明证书	6
日本特许厅授予的专利证书	7
中华人民共和国专利局授予的专利证书	9
生铁中有价元素的分离回收法 (专利公告内容)	10
中日联合论文与技术报告	28
包头铁水连续处理	28
用桶式连续精炼法的铁水精炼	35
含铌铁水的多段式连续选择氧化法精炼	43
中方论文与技术报告	61
包头低铌铁水提铌和保铌脱硅处理实验	61
用CaO系熔剂对脱硅提铌后包头铁水进行脱磷 脱硫处理的实验室研究	78
用碳酸钠对铁水进行提铌和同时脱磷脱硫处理	93
包头铁水脱硅提铌后 用CaO- Na_2CO_3 - Fe_2O_3 - CaF_2 系熔剂脱磷脱硫的实验室研究	106
含铌铁水-铌渣的平衡和渣中 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 的测定	119
含铌铁水预脱硅的熔池反应及渣-铁平衡	130
铌渣直接合金化的渣-钢平衡研究	140
铌渣直接用做合金化添加剂的实验室研究	154
用铌渣在电炉中冶炼含铌低合金钢	164
含铌铁水连续处理过程硅-铌分离氧化的数学模拟	172
含铌铁水连续处理过程炉渣与铁水之间硅、锰、 铌氧化反应的平衡程度	184

平衡条件下铁水中硅与钒的氧化分离·····	193
含钒铁水预脱硅时硅与钒的分离·····	206
连续底吹炉与间歇底吹炉熔池流场速度分布的比较·····	218
日方论文与技术报告·····	228
含铌铁水中硅、铌、锰的优先去除·····	228
用碱金属碳酸盐基熔剂进行的铁水中铌的选择氧化·····	245
铁水中硼的去除与 B_2O_3 渣向水中的溶解·····	248
连续选择氧化过程铁水中的氧分压·····	262
含铌氧化物熔渣的气体还原行为·····	265
连续底吹冶炼炉的开发·····	282

中日合作铁水连续提铌研究报告

根据中日科学技术合作协定, 1981年6月中日科学技术合作委员会第一次会议确定两国政府间合作进行一项含铌、锰、磷及其他元素生铁冶炼技术的共同研究, 由北京钢铁学院(以下称BUIST)和日本金属材料技术研究所(以下称NRIM)负责实施。

BUIST在选择氧化方面, NRIM在连续冶炼方面分别进行过长期研究。双方将这两方面的经验结合起来, 从1981年起, 在实验室工作基础上, 合作进行了包头铁水连续提铌法的研究。

中国内蒙古包头钢铁公司, 由于使用包头附近白云鄂博含铌、锰、磷和稀土元素的铁矿, 所产生铁比普通生铁含有较多的铌、锰和磷。

对于铌的回收, 人们做过许多努力, 但所得铌渣含 Nb_2O_5 还不够高, 不能直接用来生产普通铌铁。这是由于在间歇式操作中, 渣-铁反应生成的氧化物, 特别是 SiO_2 没有分离出来, 因此 Nb_2O_5 不能富集。为解决此困难, 必须将炼钢分为几段并使整个过程连续起来, 这样的炼钢反应不再是时间的函数而成为位置的函数, 并使反应产物分离。

基于上述想法, BUIST和NRIM开发了一种从上述生铁中回收铌并可生产杂质含量少的钢的冶炼方法。此法的基本点在于首先脱硅, 然后脱锰和铌, 最后脱磷。

试验装置包括1座3t低频感应炉, 用于熔化生铁, 以及2座布置成台阶式的氧气底吹连续预处理炉。铁水流速控制在 $50\text{kg}/\text{min}$ 左右。

按照研究目的的不同, 每次试验或者只用1座连续预处理炉, 或者把2座炉子串联起来, 一共试验了27次, 没有遇到被迫

断流的麻烦。

在两段试验操作中,所用包头生铁成分如下: C4~4.3%, Si0.35~0.45%, Mn1.2~1.5%, P0.5~0.6%, S0.02%, Nb 0.07~0.09%。在第一座炉子中,出来的铁水,硅被氧化到0.1%左右,约10%的铌被氧化,碳氧化掉0.1~0.2%。第二段出来的铁水,硅降至0.01%以下,铌降至0.01%左右。因为磷也易于氧化,故需注意T.Fe量,使渣中Nb/P控制在30~50。

由于方法和操作条件的改进,所产铌渣含Nb₂O₅已可经常达到7~10%。此Nb₂O₅含量超过巴西烧绿石矿的两倍。

这可能是最先应用铁水连续预处理法取得的成果。

除上述在NRIM进行的共同研究工作外,在BUIST和NRIM还进行了大量实验室研究,诸如热力学和动力学的研究,炉渣结构,脱硅、脱铌、脱磷硫技术,苏打处理,渣铁间平衡和活度的测定,熔池反应,炉渣处理和还原等。

如何使铌更好地分离和富集,已经得知并经证明。这些成果将有助于改进炼钢技术特别是从特殊生铁中回收有用元素的方法。因此已作为BUIST和NRIM的共同发明,于1985年4月1日在日本联合申请了专利,并在其后应用优先权原则在中国联合申请了专利。

双方对此项经友好合作和共同努力得到的良好成功结果深为满意。

1986年3月24日总结于东京。

BUIST

NRIM

林宗彩 周荣章

中川龙一 吉松史朗

附件

铁水提铌合作研究项目技术报告目录

- 1) Continuous treatment of Baotou hot metal.
A. Fukuzawa, R. Nakagawa, S. Yoshimatsu, (NRIM)
Lin Z., Zhou R., (BUIST)
Proceedings 2nd Japan-China Sympo. (1983)
- 2) Refining of hot metal in tank-type continuous refining furnace.
A. Fukuzawa, R. Nakagawa, S. Yoshimatsu (NRIM)
Lin Z., Zhou R., (BUIST)
5th International Congr. on Iron and Steel (1986)
April.
- 3) Refining of pig iron containing Nb by continuous selective oxidation process.
R. Nakagawa, S. Yoshimatsu, A. Fukuzawa,
A. Sato, T. Ozaki (NRIM)
Lin Z., Zhou R., Huang Y., Jiang J. (BUIST)
Teisu-to-Hagane, 72 (1986) s126

BUIST report

- 1) Multiple stage De-Si and De-Nb treatment.
Li H., Zhou R., Lin Z., (1984) July
- 2) Soda treatment of hot metal for De-P and De-S.
Wang X., Zhou R., Lin Z., (1984) Oct.
- 3) Laboratory investigation of De-P and De-S by CaO based flux after De-Nb

of hot metal;

Xu Z., Huang Y., Wang X., Zhou R., Lin Z.
(1984) Nov.

- 4) The measurement of slag-metal equilibrium and $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ in De-Si and De-Nb of Baotou hot metal.
Chen W., Zhou R., Lin Z. (1985) Dec.
- 5) The bath reactions and equilibrium state in De-Si and De-Nb of Baotou hot metal.
Chen W., Zhou R., Lin Z. (1985) Dec.

NRIM report

- 1) Preferred removal of Si to Nb from molten pig iron.
A. Sato, G. Aragane, M. Kori, T. Ozaki, S.
Yoshimatsu *ibid*, 69, (1983) s136
- 2) Selective removal of Nb and Mn from molten pig iron.
A. Sato, G. Aragane, A. Kasahara, S.
Yoshimatsu *ibid*, 71, (1985) s116
- 3) Selective oxidation of Nb in molten pig iron by alkali metal carbonate flux.
T. Ozaki, T. Watanabe, H. Hanaoka, S Ogata, S.
Yoshimatsu *ibid*, 71 (1985) s117
- 4) Removal of Boron from molten pig iron and dissolution of B_2O_3 slag into water.
A. Sato, G. Aragane S. Ogata, K. Yamada, S.
Yoshimatsu *ibid*, 71, (1985) s914
- 5) Development pure oxygen bottom blowing continuous selective oxidation process.
T. Watanabe, K. Honda, S. Ogata, T.
Mitsui, M. Komaki, Y. Fukuzawa, F.
Matsumoto, A. Kasahara. A. Fukuzawa
ibid, 72, (1986) s125
- 6) Development of continuous bottom blowing furnace.
T. Watanabe, K. Honda, T. Mitsui, M. Komaki,
Y. Fukuzawa, F. Matsumoto, A. Kasahara,
S. Ogata Annual report of NRIM, 5.(1984) 170

- 7) Preferred removal of Si, Nb and Mn from pig iron containing Nb.
A. Sato, G. Aragane, A. Kasahara, M. Kori,
S. Yoshimatsu Trans. ISIJ., to be published
- 8) Removal of Boron from molten pig iron and dissolution of B_2O_3 slag into water.
A. Sato, G. Aragane, A. Kasahara, M. Kori,
S. Yoshimatsu Trans. ISIJ., to be published

注目发明選定証

发明の名称 銑鉄中の有害元素の分離回収法

出願公開番号特開昭 61-232221号

発明者 中川龍一、吉松史朗、福沢章
佐藤彰、林宗彩、周榮章
黄曄、美鈞音

出願人 北京鋼鉄学院、
科学技術庁金属材料技術研究所長

本発明は第47回注目发明に選定
されたことを証する

昭和63年4月18日

国務大臣 伊藤 宗一
科学技術庁長官



日本特許庁授予の専利证书



特許第 1 5 5 1 9 4 5 号

昭和 5 0 年 特 許 願 願 0 6 6 6 3 1 号
平成 0 1 年 特 許 出 願 公 告 第 0 3 4 9 3 4 号

発 明 の 名 称

紙 織 中 の 有 価 元 素 の 分 離 取 出 法

特 許 権 者

科学技術庁金属材料技術研究所長
中華人民共和国 北京市海淀区学院路 3 0 号
国 籍 中 華 人 民 共 和 国
北 京 か ん て い え 学 院
中 川 龍 一

発 明 者

この発明は、特許するものと確定し、特許権者に登録されたことを証する。

平成 2 年 3 月 2 3 日

特 許 庁 長 官

吉 田 文

中華人民共和国専利局授予の専利证书



その指図紙記載

特 許 証

(第 1 頁)

特 許 第 1551945 号

(昭和 60 年 特 許 願 第 046631 号)

発 明 者

吉松 文朗

堀沢 孝

佐藤 彰

林 清彦

関 さん 孝

家 い

奥 じ ゅ ん 孝

(以下 余 白)

中华人民共和国专利局授予的专利证书



发 明



第 4354 号

共 2 页

发明名称：生铁中有价元素的分离回收法

发明人：林宗彩 周荣章 黄晔 姜均普 中川龙一 吉松史朗 福沢章

佐藤彰

专利号（申请号）：86 1 01957.1

专利申请日：1986年 3月27日

专利权人：北京钢铁学院 日本科学技术厅金属材料技术研究所

该发明已由本局依照中华人民共和国专利法进行审查，

决定授予专利权。

中华人民共和国专利局局长

高占麟

1990年 1月10日

生铁中有价元素的分离回收法

(专利公告内容)

(黄 晔 译 周荣章 校)

日本专利

特願昭 60—66631

特公平 1—34934

发明者 中川龙一 吉松史朗 福泽 章 佐藤 彰
林 宗 彩 周 荣 章 黄 晔 姜 钧 普

说 明 书

1. 发 明 的 名 称

生铁中有价元素的分离回收法

2. 权 利 要 求

(1) 一种通过回收炉渣从生铁中回收Mn、Nb或V等一种以上元素的方法,其特征在于,在把含Mn、Nb或V等一种以上元素的生铁氧化精炼成钢时,作为第一工序,在铁水温度为1350~1450℃下,供给适量的氧化剂,使铁水中Si的浓度降低到0.1~0.2%重量,除去产生的炉渣;作为第二工序,在铁水温度为1250~1400℃下,供给适量的氧化剂,使铁水中Si的浓度到达0.02%重量以下,把产生的富有Mn、Nb或V等一种以上元素的