



碱度对熔融改质镍渣中磁铁矿相析出长大的影响

李国洲¹, 申莹莹^{1,2}, 马泳波¹, 张燕云¹, 陈敏², 杜雪岩^{1*}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 为实现铁资源高效回收, 以 CaO 为改质剂、空气为氧化剂, 改质熔融氧化处理镍渣, 分析了反应前后渣样的物相组成及组织形貌, 考察了反应后氧化渣样中元素的分布情况, 测定了不同碱度下磁铁矿相的结晶量和颗粒尺寸, 分析了碱度对磁铁矿相析出长大过程的影响. 结果表明, 原渣中的铁主要赋存于铁橄榄石相及铁镁橄榄石相中, 改质可将渣中 Fe, Ni, Co, Cu 元素在磁铁矿相中富集, 适宜的碱度有利于磁铁矿相析出与长大, 碱度为 0.6 时渣中铁以磁铁矿相形式析出, 呈颗粒状, 结晶量最大, 为 36.4%, 颗粒平均粒径大于 50 μm , 分布较均匀.

关键词: 镍渣; 碱度; 磁铁矿相; 析出和长大

中图分类号: TF11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2017)04-0791-06

Effect of Basicity on Precipitation and Growth of Magnetite Phase from Modified Molten Nickel Slag

Guozhou LI¹, Yingying SHEN^{1,2}, Yongbo MA¹, Yanyun ZHANG¹, Min CHEN², Xueyan DU^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China;

2. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China)

Abstract: In order to recycle iron resources in nickel slag via modified molten oxidation used CaO as modifier under air atmosphere, the phase composition and microstructure of original and modified nickel slag, the distribution of elements was investigated, and the precipitation quantity and grain size of magnetite at various basicities were characterized, and the effect of basicity on the precipitation and growth in nickel slag were studied. The results showed that the iron element exists as fayalite and hortonolite. Fe, Ni, Co, Cu are simultaneously concentrated in magnetite phase during molten oxidation process. In addition, the precipitation and growth of magnetite phase are affected significantly by slag basicity. When the basicity is about 0.6, iron is precipitated as magnetite with uniform distribution, and its precipitation quantity reaches a maximum value of 36.4%, the average size of larger than 50 μm and distribution uniform.

Key words: nickel slag; basicity; magnetite; precipitation and growth

1 前言

镍渣是镍冶炼过程中排放的废渣, 其中铁含量可高达约 40%, 还含少量镍、钴、铜等有害金属. 镍渣排放量大, 每生产 1 t 镍排放约 16 t 渣, 仅我国金川公司每年就排放约 160 万 t 镍渣, 累计堆存超 3000 万 t^[1]. 结合目前我国矿产资源现状, 若能对镍渣中的铁资源充分回收, 则既可避免资源浪费, 又可增加企业经济效益^[2].

镍渣中的铁主要以铁硅酸盐形式存在, 结构稳定, 无法直接利用, 经济性开发较差^[3-5]. 经济有效地利用镍渣中的铁资源成为当前研究热点. 目前回收渣中铁的方

法主要有还原法、湿法浸出法、选冶结合法等^[6-8]. 倪文等^[9]针对金川镍弃渣的特点, 通过深度还原-磁选工艺, 用碳质还原剂还原镍渣, 获得了铁品位 89.84%、铁回收率达 93.21% 的铁精矿. 鲁逢霖等^[10]对金川集团镍渣进行直接还原-磁选提铁, 采用选冶结合方法, 使铁品位和回收率达 74.1% 和 89.8%. 肖景波等^[11]对炼镍废渣中有价金属综合回收, 以硫酸分解镍渣, 氧化沉淀分离铁, 最终得到纯度约 99.7% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 但还原法提铁易产生泡沫渣, 产物中的铅、锌等元素与铁难以分离, 影响产品质量, 同时, 能耗较高, 在还原过程中会产生大量 CO 和 CO₂ 等对环境不友好的气体; 湿法处理过程中

收稿日期: 2016-12-15, 修回日期: 2017-01-19

基金项目: 甘肃省科技重大专项计划资助项目(编号: 145RTSA004); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51363015)

作者简介: 李国洲(1991-), 男, 甘肃省会宁市人, 硕士研究生, 冶金物理化学专业, Tel: 15293189120, E-mail: 15293189120@163.com; 杜雪岩, 通讯联系人, Tel: 13893663090, E-mail: duxy@lut.cn.

引用格式: 李国洲, 申莹莹, 马泳波, 等. 碱度对熔融改质镍渣中磁铁矿相析出长大的影响. 过程工程学报, 2017, 17(4): 791-796.
Li G Z, Shen Y Y, Ma Y B, et al. Effect of Basicity on Precipitation and Growth of Magnetite Phase from Modified Molten Nickel Slag (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2017, 17(4): 791-796, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.216377.

产生大量废液且效率较低,因此镍渣中铁资源的回收尚处于研究阶段,未实现工业化生产。

本研究以 CaO 为改质剂,采用熔融氧化法使金川公司闪速炉水淬镍渣中的铁富集于磁铁矿相,分析了产物的物相组成及微观形貌,考察了熔融改质氧化过程中碱度对磁铁矿相析出长大的影响规律,确定适宜的碱度,为后续磁选分离工作提供有利条件。

2 实验

2.1 实验原料

金川公司镍闪速炉水淬渣(原渣)为黑色颗粒状,其成分如表 1 所示,TFE 含量近 40%,同时含少量 Ni, Co, Cu 等有价金属。改质剂为分析纯 CaO。

表 1 镍渣的渣化学成分

Table 1 Chemical composition of nickel slag

Component	TFE	CaO	MgO	SiO ₂	Ni	Co	Cu	S	Others
Content (% , ω)	39.91	3.58	8.41	31.61	0.16	0.08	0.22	1.2	14.83

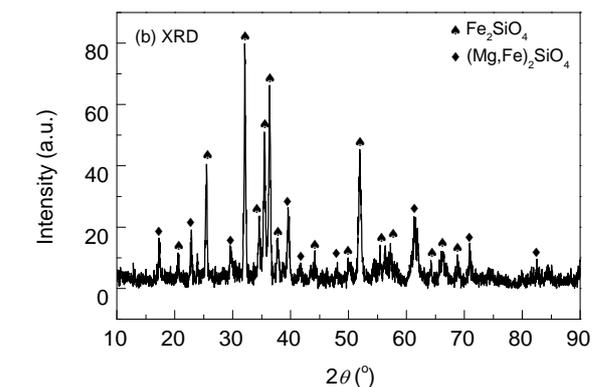
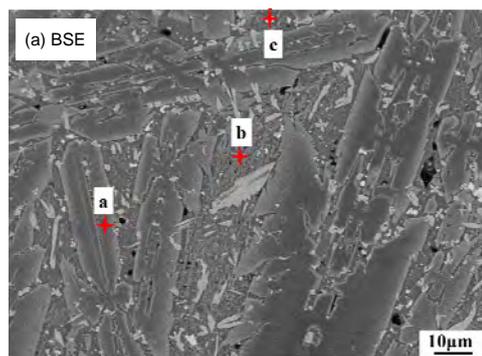


图 1 原渣的 BSE 图像和 XRD 谱
Fig.1 BSE image and XRD pattern of original slag

3 结果与讨论

3.1 原渣物相分析

图 1(a)为原渣的 BSE 图像,可以看出原渣中主要有 3 种不同物相,结合原渣的 XRD 谱[图 1(b)]分析可知,a 点主要物相为板条状铁橄榄石相($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)固溶部分 MgO 形成的铁镁橄榄石相($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$),夹杂在橄榄石相间的为不定型的硅酸盐玻璃相(b 点),呈白色星点分布在渣中的为铜镍铁等硫化物相(c 点)。

3.2 氧化渣样中元素的分布

图 2(a)为碱度 $R=0.6$ 、冷却速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时所得氧化渣样的 BSE 图像,渣中主要为深灰色基体物质,从中析出白灰色物质。表 2 为氧化渣样的能谱分析数据,可以得出,a 点白灰色物相主要含 Fe 元素,b 点深灰色基体中主要含 Si, Ca, Fe, Mg 等元素。结合图 2(b)氧化渣

2.2 实验方法

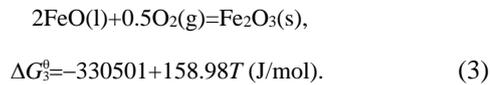
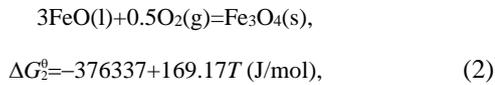
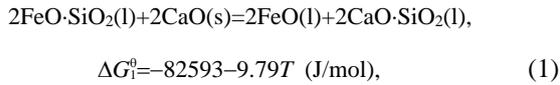
镍渣破碎筛分至粒径小于 $200\text{ }\mu\text{m}$,称取 80 g 与 CaO 混合均匀后压片,盛于刚玉坩埚中,置于高温加热炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $1450\text{ }^\circ\text{C}$,渣呈熔融态,通入空气($200\text{ mL}/\text{min}$) 30 min 进行弱氧化。保温 20 min ,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,自然冷却至室温,取样分析。

用 X 射线衍射仪(XRD,德国 BRUKER-AXS 有限公司)及背散射仪(BSE,日本岛津国际贸易有限公司)、能谱分析仪(EDS,日本岛津国际贸易有限公司)分析原渣及氧化渣样的物相组成、元素分布及微观形貌,用图像分析软件(Image-Pro-Plus)统计氧化渣样中磁铁矿相的结晶量及晶粒尺寸,研究碱度(R)对熔融改质镍渣中磁铁矿相析出长大的影响。

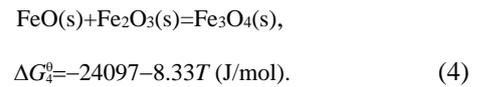
样的 XRD 谱可以看出,白灰色物相为磁铁矿相(Fe_3O_4),而基体则是由 Si, Ca, Fe, Mg 等元素组成的玻璃相。综上所述,熔融改质氧化后渣中的铁橄榄石相消失,析出磁铁矿相,铁主要富集其中。

熔融状态下渣中各氧化物都有两种不同存在状态:以简单氧化物分子存在的自由氧化物及以复杂化合物分子存在的结合化合物^[12]。金川公司镍闪速炉水淬渣主要含铁物相为铁橄榄石。铁橄榄石结构稳定,只有离解或置换出自由氧化物 FeO 后才能进行氧化反应。加入碱性氧化物能破坏铁橄榄石的网状结构^[13]。本实验向镍渣中配入适量 CaO 对其进行改质处理,减弱了 FeO 与 SiO₂ 之间的结合力。原渣熔点约为 $1250\text{ }^\circ\text{C}$,温度高于镍渣熔点时,发生反应(1)使铁橄榄石释放出 FeO,提高熔渣中 FeO 的活度,促进氧化反应(2),(3)进行。为有

利于后期磁选分离，通过控制氧分压使镍渣中铁元素以磁铁矿形式富集，而避免赤铁矿(Fe₂O₃)形成。



降温过程中，FeO 也可与 Fe₂O₃ 发生如下反应：



随反应不断推进，赋存在原渣铁橄榄石相中的 FeO 经氧化后转变为强磁性的 Fe₃O₄，磁铁矿相达到饱和浓度(*a*_{Fe₃O₄}=1)时，开始结晶并长大^[13]。反应后渣中剩余 FeO 和 CaO, SiO₂, MgO 等主要形成玻璃相，少量以辉石相析出。

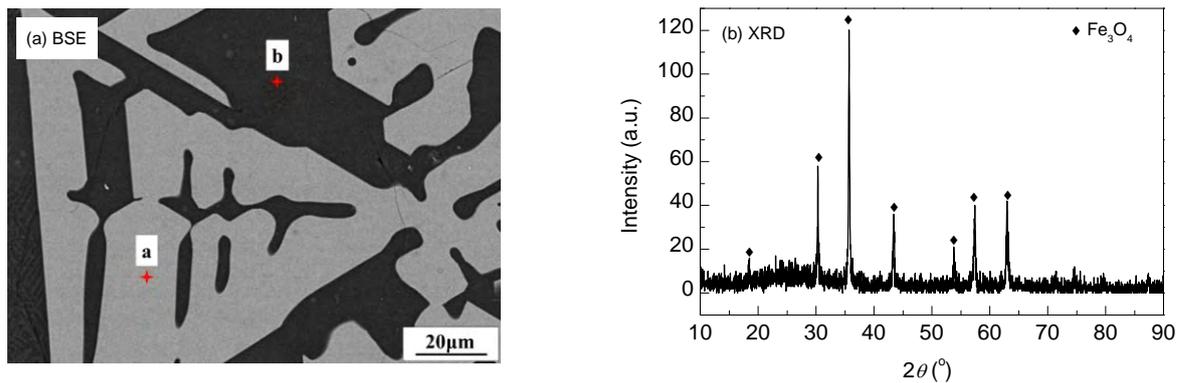


图 2 氧化渣样的 BSE 图像和 XRD 谱
Fig.2 BSE image and XRD pattern of oxidized slag

表 2 氧化渣样不同区域元素含量

Table 2 The content of elements in different regions of oxidation slag sample

Area	Content (% , ω)							
	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ni	Co	Cu
a	63.199	0	0	2.509	1.093	0.69	0.576	0.860
b	5.763	14.152	8.588	2.666	4.528	0.303	0.395	0.387

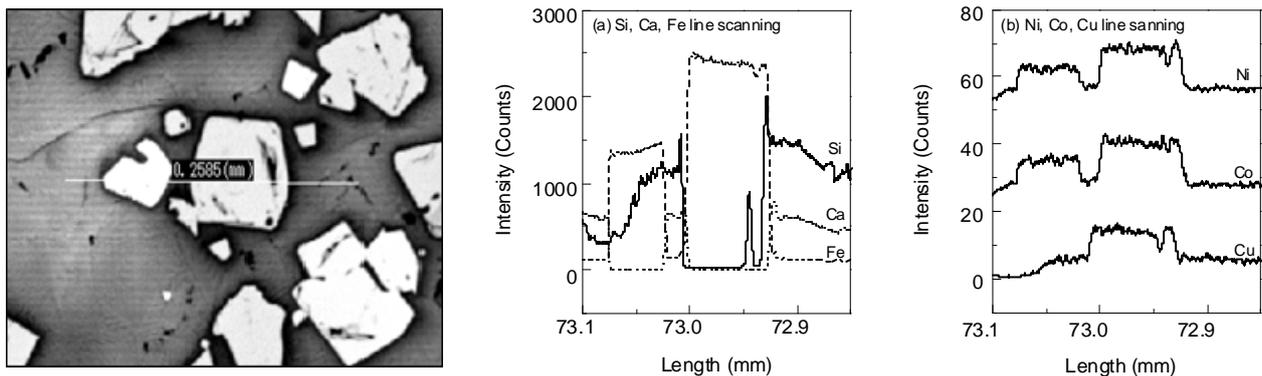


图 3 氧化渣样的线扫描谱
Fig.3 Line scanning patterns of oxidized slag

图 3 为氧化渣样的线扫描谱，从图可以看出，Fe 在基体中含量较低，而在颗粒中含量明显升高，Ca 和 Si 含量相反。渣样中 Ni, Co, Cu 在磁铁矿相中的含量明显高于基体，与铁的行为相同，与表 2 能谱分析结果一

致。原因可能是 Fe, Co, Ni, Cu 属Ⅷ族和ⅠB 族的 d 型元素，具有类质同象特征^[14]。因此，通过改质熔融氧化处理，可实现 Fe, Co, Ni, Cu 在磁铁矿相中富集，这为后续提取镍渣中有价金属提供了一定的理论基础。

3.3 碱度对磁铁矿相析出长大的影响

渣中 MgO 含量较高, 本研究采用三元碱度计算, 公式如下(m 为各氧化物的质量含量):

$$R=(m_{\text{CaO}}+m_{\text{MgO}})/m_{\text{SiO}_2} \quad (5)$$

经计算, 金川公司镍闪速炉水淬渣的碱度为 0.38, 将 5.58, 13.10, 20.76 和 29.07 g CaO 分别与 80 g 镍渣混合均匀

后, 镍渣碱度分别为 0.6, 0.9, 1.2 和 1.5.

结合图 4 不同碱度下氧化渣样的 XRD 谱分析可知, 熔融氧化处理后的渣样中主要物相为磁铁矿相, 对其局部放大, 可以看出, 当碱度为 0.9, 1.2, 1.5 时, 样品中有辉石相出现, 且随碱度增大辉石相的峰增强. 表明过量的 CaO 可使渣中生成辉石相, 导致部分铁以辉石相析出.

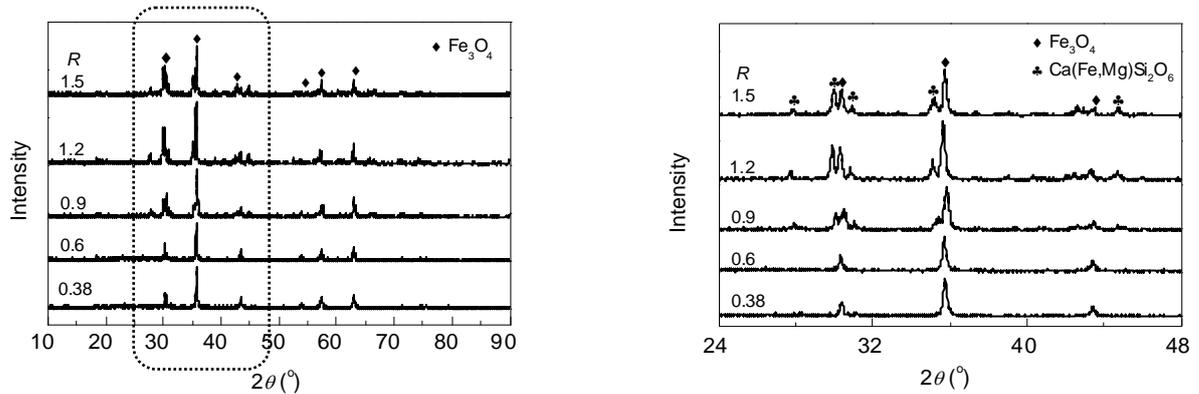


图 4 不同碱度下氧化渣样的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of oxidized slags at different basicities

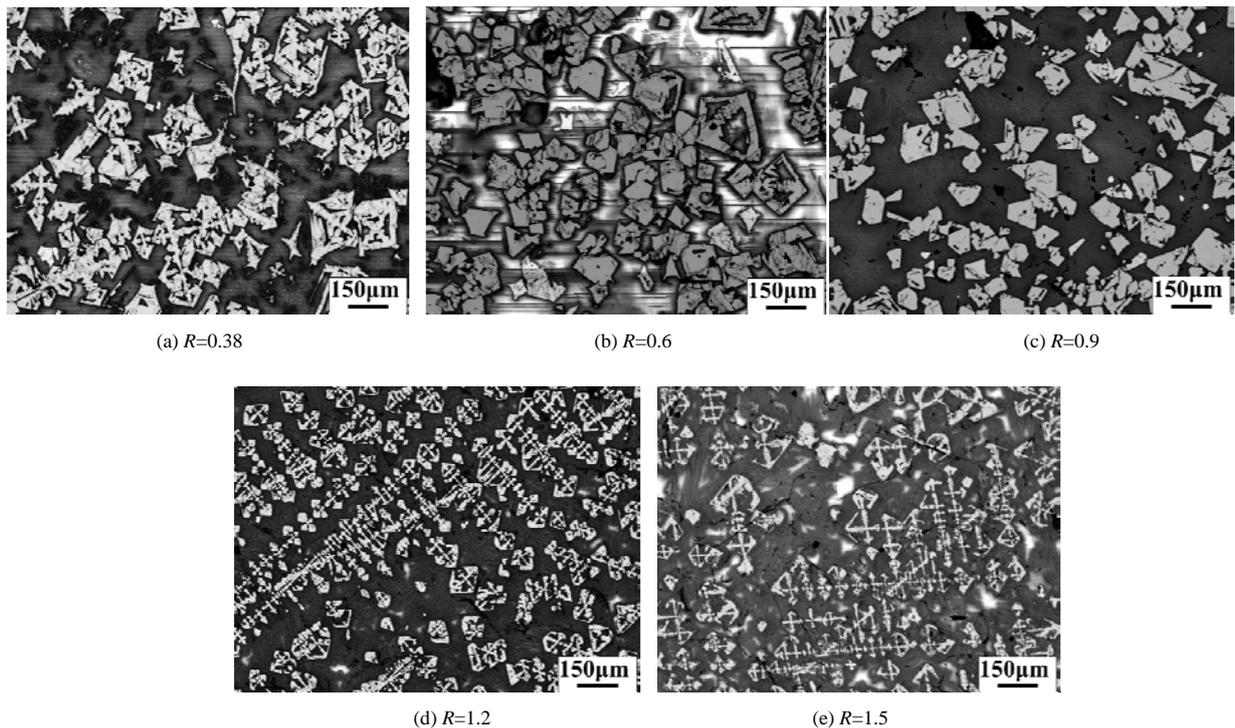


图 5 不同碱度下氧化渣样的 BSE 图像
Fig.5 BSE images of oxidized slag at different basicities

图 5 为不同碱度时熔融改质氧化处理后渣样的 BSE 图像, 主要物相为白灰色磁铁矿相和深灰色基体相(玻璃相及辉石相). 未加 CaO 时碱度为 0.38, 磁铁矿相的结晶效果较差, 晶体不充实, 大部分呈较细的树枝状及

骸晶状等维晶存在, 破碎过程中易断裂成细小的晶粒, 与杂质紧密镶嵌, 不利于后续的磁选分离. 原因是铁橄榄石结构稳定, 未加 CaO 时 FeO 游离出来难度较大, 渣相中 FeO 的活度较小, 渣粘度较大, 弱化了析晶动力

学条件, 导致磁铁矿相结晶困难; 同时 FeO 被氧化为磁铁矿, 导致熔渣中 SiO₂ 饱和, 呈黑色颗粒状物相析出^[9]. 当碱度增大至 0.6 和 0.9 时, 磁铁矿相明显增多, 且结晶效果较好, 磁铁矿相呈颗粒状, 结构较致密, 分布较均匀, 平均粒径大于 50 μm, 有利于后续磁选分离. 这是因为 CaO 更易与熔渣中的 SiO₂ 结合成硅酸盐, 破坏铁橄榄石结构, 释放出 FeO. 所以, 加入适量 CaO 可降低渣的粘度及熔化温度^[15]. 而晶体成核速率及生长速率均与粘度成反比^[16], 碱粘度增大至 1.2 和 1.5 时, 磁铁矿相晶粒细化现象明显, 呈细微的枝晶状, 且互相连成整体. 这可能是因为 CaO 加入量过多时, 部分 CaO 与铁橄榄石结合成辉石相, 熔渣过冷时, 具有较小动态过冷度的辉石相将先形核并任意生长, 迫使磁铁矿相发生枝化或停止生长, 得到不规则微观组织^[17]. 贺斌^[18]利用相图研究了 CaO 对 FeO-MgO-CaO-SiO₂ 四元渣系的影响, CaO 含量较少时主要为铁橄榄石相, 且温度范围较大, 温差大; 而当加入适量 CaO 时, CaO 会与 SiO₂ 等结合成辉石相, 且低温液相区面积增大; CaO 含量继续增大, 炉渣中 CaO 过剩会使炉渣的熔化温度升高.

根据 Delesse 定律, 可用截面上磁铁矿相所占面积分数表示磁铁矿相在该组元中的体积分数, 即结晶量^[19]. 碱度不仅对磁铁矿相形貌有很大影响, 而且对磁铁矿相结晶量也有明显影响. 图 6 为碱度对熔融改质镍渣中磁铁矿相结晶量的影响, 可见不加 CaO 时磁铁矿相的结晶量低于 30%, 随碱度增大, 磁铁矿相的结晶量先增大后减小, 碱度为 0.6 时磁铁矿相的结晶量最大, 为 36.3%. 该结果表明, 适宜的碱度有利于磁铁矿相析出, 且与图 5 不同碱度氧化渣样的微观形貌对应.

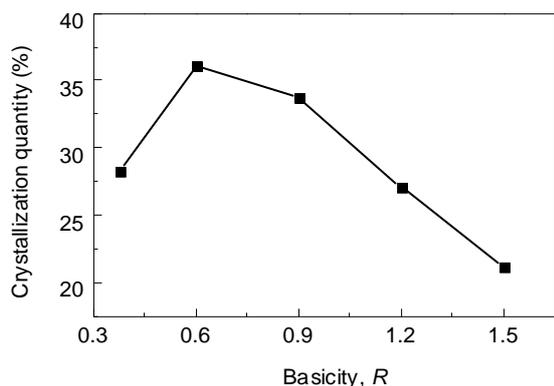


图6 碱度对磁铁矿相结晶量的影响

Fig.6 Effect of basicity on the crystallization amount of magnetite

综上所述, 通过熔融改质氧化处理可使镍渣中的铁以磁铁矿相富集, 且碱度对磁铁矿相生成影响显著, 适宜的碱度有利于熔渣中磁铁矿相的析出与长大. 当碱度

为 0.6 时, 渣中的物相主要为磁铁矿相, 其形貌呈颗粒状, 且结晶量大, 分布较均匀, 有利于提高磁铁矿相颗粒的单体解离度, 这为后续磁选分离提供了有利条件.

4 结论

通过熔融改质氧化方法, 以 CaO 为改质剂将镍渣中的铁组分以磁铁矿相形式富集, 研究了熔渣中元素的分布情况及碱度对熔融改质镍渣中磁铁矿相析出长大过程的影响, 得到以下结论:

(1) 原渣中铁主要赋存于铁橄榄石相及铁镁橄榄石相中, CaO 可将铁氧体置换出来.

(2) 改质熔融氧化处理可将渣中 Fe, Ni, Co, Cu 元素在磁铁矿相中富集.

(3) 适宜的碱度有利于磁铁矿相析出与长大, 碱度过低, 磁铁矿相的结晶效果较差, 晶体不充实, 大部分呈较细的树枝状及骸晶状等维晶存在; 碱度过高, 渣中生成辉石相, 导致部分铁以辉石相析出; 碱度为 0.6 时, 渣中铁以磁铁矿相形式析出, 呈颗粒状, 结晶量最大, 为 36.4%, 颗粒平均粒径大于 50 μm, 分布较均匀.

参考文献:

- [1] 葛利杰, 杨鼎宜, 李浩, 等. 镍渣综合利用技术综述 [J]. 江苏建材, 2015, (4): 6-9.
Ge L J, Yang D Y, Li H, et al. The Comprehensive Utilization Techniques of Nickel Slag [J]. Jiangsu Building Materials, 2015, (4): 6-9.
- [2] 苗雨, 张望, 杨晓松, 等. 镍渣的综合利用技术 [C]//中国环境科学学会学术年会论文集. 2013: 5192-5198.
Miao Y, Zhang W, Yang X S, et al. The Comprehensive Utilization Technology of Nickel Slag [C]//China Environmental Science Society Academic Essays. 2013: 5192-5198.
- [3] 董海刚, 郭宇峰, 姜涛. 从含铁镍冶金渣中回收磁铁矿的研究 [J]. 矿业工程, 2008, 28(1): 37-39.
Dong H G, Guo Y F, Jiang T, et al. Study on Recovering Magnetite from Nickel Metallurgical Residue with Iron [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(1): 37-39.
- [4] 王爽, 倪文, 李克庆, 等. 碱度对镍渣球团深度还原回收铁、镍和铜的影响 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35(9): 23-28.
Wang S, Ni W, Li K Q, et al. Effect of Basicity on Recovering Iron, Nickel and Copper by Deep Reduction Process of Nickel Slag Pellets [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(9): 23-28.
- [5] 黄自力, 罗凡, 李密, 等. 从炼铜水淬渣中回收铁的实验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2009, (3): 51-54.
Huang Z L, Luo F, Li M, et al. Experimental Study on Iron Recovery from Water Quenched Slag of Copper Smelting [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2009, (3): 51-54.
- [6] 张振强, 赵俊学, 崔雅茹, 等. 镍冶炼新渣型成分范围选择 [J]. 中国有色冶金(B卷: 研究开发篇), 2013, (1): 70-74.
Zhang Z Q, Zhao J X, Cui Y R, et al. Selection of Composition Range of New Slags Type in Nickel Smelting [J]. China Nonferrous

- Metallurgy (B: Research and Development), 2013, (1): 70–74.
- [7] 廖增丽, 唐谱, 张波, 等. 铜渣在中低温下氧化改性的实验研究 [J]. 中国有色冶金, 2012, (2): 74–78.
Liao Z L, Tang P, Zhang B, et al. Experimental Study on Oxidation Modification of Copper Slag at Middle–Low Temperature [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, (2): 74–78
- [8] Fan Y, Shibata E, Iizuka A, et al. Crystallization Behavior of Copper Smelter Slag during Molten Oxidation [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2015, 46B: 2158–2164.
- [9] 倪文, 贾岩, 郑斐, 等. 金川镍弃渣铁资源回收综合利用 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(8): 975–980.
Ni W, Jia Y, Zheng F, et al. Comprehensive Utilization of Iron Recovery from Jinchuan Nickel Residue [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(8): 975–980.
- [10] 鲁逢霖, 郭玉华, 张颖异, 等. 镍渣直接还原磁选提铁试验 [J]. 钢铁, 2014, 49(2): 19–23.
Lu F L, Guo Y H, Zhang Y Y, et al. Direct Reduction and Magnetic Separating Experiment of Nickel Slag for Iron Recovery [J]. Iron and Steel, 2014, 49(2): 19–23.
- [11] 肖景波, 夏娇彬, 陈居邻. 从炼镍废渣中综合回收有价金属 [J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 124–128.
Xiao J B, Xia J B, Chen J L. Recovery of Value Metals from Waste Residue from Nickel Metallurgy [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(2): 124–128.
- [12] Gudenau H W, Fang J, Hirata T. Fluidized Bed Reduction as the Prestep of Smelting Reduction [J]. Steel Res., 1989, 60(3): 138–142.
- [13] 张林楠. 铜渣中有价组分的选择析出性研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2005: 20–65.
Zhang L N. Study on Selective Precipitation Valuable Constituent in Copper Smelting Slags [D]. Shenyang: Northeastern University, 2005: 20–65.
- [14] 陈敬中. 现代晶体化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 56–90.
Chen J Z. Modern Crystal Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2010: 56–90.
- [15] 杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 152.
Du H G. The Blast Furnace Smelting Principle of Vanadium Titanium Magnetite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 152.
- [16] 隋智通, 张培新. 硼渣中硼组分选择性析出行为 [J]. 金属学报, 1997, 33(9): 943–951.
Sui Z T, Zhang P X. Selective Precipitating Behavior of the Boron Components from the Boron Slags [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(9): 943–951.
- [17] 胡庚祥, 蔡洵, 戎咏华. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2012: 256–337.
Hu G X, Cai X, Rong Y H, et al. Fundamentals of Material Science [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2012: 256–337.
- [18] 贺斌. 富氧顶吹镍熔渣型优化及 $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-FeO}$ 相图研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 110–116.
He B. The Majorization of the Oxygen-enriched Top-blown Bath Smelting Slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 110–116.
- [19] 余永宁, 刘国全. 体视学组织定量分析的原理和应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 36–40.
Yu Y N, Liu G Q. Stereology Organization Principles and Applications of Quantitative Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 36–40