

Fe/SiO₂ 比对渣结构及渣—钕分离特性的影响

王国华¹, 崔雅茹¹, 施瑞盟¹, 吕超飞^{2,3}, 李小明¹, 赵俊学¹, 杨树峰⁴

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055; 2. 国投金城冶金有限责任公司, 河南 灵宝 472500;

3. 河南省难处理金精矿冶炼工程技术研究中心, 河南 灵宝 472500; 4. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对硫化镍闪速熔炼过程存在的渣中镍金属损失高等难题, 从熔渣桥氧结构、FeO 活度及 Fe 的变价机制等角度分析了 Fe/SiO₂ 比(Fe 元素和 SiO₂ 的质量比, 后文简称 Fe/SiO₂ 比)对渣—钕分离效果的作用机理。结果表明: 随着渣中 Fe/SiO₂ 比由 1.1 增加到 1.5, FeO 活度增加, 增多的 Fe²⁺、Fe³⁺ 和 O²⁻ 促进了复杂硅酸盐离子基团离解, 硅酸盐结构中只有一个桥氧的 Q_1 和包含 2 个桥氧的 Q_2 的百分含量分别由 32.54% 和 50.25% 降低到 23.84% 和 38.81%, 而不含桥氧的 Q_0 的含量由 17.21% 增加到 37.33%, 镍渣的主体结构逐渐由复杂硅酸盐结构转化为由 Fe³⁺ 连接 SiO₄⁴⁻ 四面体的结构, Ni 在钕和渣中的质量分配比在 $m(\text{Fe})/m(\text{SiO}_2)=1.2$ 达到最大, 且远高于同等条件下 Ni 在钕与企业原渣中对比实验结果。

关键词: 渣型调控; 铁硅比; 桥氧结构; 聚合度; 渣—钕分离; 镍迁移

中图分类号: TF815 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2676-08

网络出版时间: 2022-08-25



Effect of Fe/SiO₂ Ratio on Slag Structure and Separation Characteristic of Slag and Low Nickel Matte

WANG Guohua¹, CUI Yaru¹, SHI Ruimeng¹, LV Chaofei^{2,3}, LI Xiaoming¹, ZHAO Junxue¹, Yang Shufeng⁴

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. SDIC Jincheng Metallurgy Co. Ltd., Lingbao 472500, Henan China; 3. Refractory Gold Concentrate Smelting Engineering Technology Research Center of Henan, Lingbao 472500, Henan China; 4. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To investigate the problems of high loss of nickel metal in slag for nickel flash smelting, the mechanism of Fe/SiO₂ ratio(mass ratio of Fe element to silica, hereinafter referred to as Fe/SiO₂ ratio) on the separation characteristics of matte and slag was analyzed based on the bridge oxygen structure, FeO activity and valence change law of Fe in molten slag. The results show that the activity of FeO and the contents of Fe²⁺ and Fe³⁺ in nickel slag increase with increasing the addition of Fe/SiO₂ ratio from 1.1 to 1.5. The increased Fe²⁺, Fe³⁺ and O²⁻ promote the dissociation of complex silicate ion groups. The contents of Q_1 and Q_2 in silicate are reduced from 32.54% and 50.25% to 23.84% and 38.81%, respectively, while the content of Q_0 is increased from 17.21% to 37.33%. The main structure of nickel slag is gradually transformed from a complex silicate structure to a Fe³⁺ connected SiO₄⁴⁻ tetrahedron structure. The mass distribution ratio of Ni in matte and slag reaches the maximum value when $m(\text{Fe})/m(\text{SiO}_2) = 1.2$, which is greater than that of the original smelting slag under the same condition.

Keywords: slag regulation; mass ratio of Fe element to SiO₂; bridge oxygen structure; polymerization degree; slag—matte separation; nickel migration

收稿日期: 2022-05-13。 修订日期: 2022-06-12。

基金项目: 陕西省重点研发计划—一般工业项目(2022GY-160); 国家自然科学基金面上基金项目(51674186); 河南省三门峡市第三批高层次创新创业人才(团队)项目(2020709); 西安建筑科技大学优秀博士学位论文培育基金(2021XYBPY012)。

第一作者: 王国华(1993—), 男, 冶金环保及资源综合利用, 博士研究生。

通信作者: 崔雅茹(1970—), 女, 博士, 教授;

施瑞盟(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-13. Revised date: 2022-06-12.

First author: WANG Guohua (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wgh@xauat.edu.cn

Correspondent author: CUI Yaru (1970—), female, Ph.D., Professor;

SHI Ruimeng (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yaroo@126.com; shiruimeng@163.com

镍闪速熔炼渣富含 SiO₂、FeO_x、MgO 和 CaO 等多种氧化物,成分非常复杂^[1-2]。其组成对熔渣的微观结构、渣的熔化特性^[1,3]、聚合度^[4]等物理化学性能和钨-渣界面分离特性^[5-6]影响显著。而良好的渣-钨分离特性是确保镍造钨熔炼过程中 Ni、Cu 和 Co 等金属收得率高的关键。因此,改善熔渣性能及渣-钨分离效果,一直是铜镍造钨熔炼稳定工艺控制努力的方向^[7-10]。近年来,随着高品位镍精矿不断减少,越来越多含高镁脉石的低品位精矿成为镍闪速熔炼的主流原料,导致镍造钨熔炼过程产渣率不断提高^[11-12],钨-渣分离难度不断加大。因而,寻求适合现有主流高镁原料的闪速熔炼合理渣型^[13-16]、并对其钨-渣分离机理^[17-19]及熔渣组成-结构-性能^[20-21]对有价金属迁移影响规律^[18,22]进行研究就显得日益紧迫。Wang 等^[13-14]研究选定了适合现有主流原料条件的渣型,通过渣型调控能够很好地满足造钨熔炼工艺控制需求,同时有利于炉渣的后续提铁。也获得了熔渣中 CaO 含量,氧分压等对熔炼过程熔渣结构及性能的影响的有益结果^[13,23]。然而,改型后渣与钨分离的影响机理还尚待进一步深化。研究发现,渣组分中过渡元素 Fe 价态不同对熔渣作用会有显著差异性^[21,24-26];在大多数情况下,FeO 作为网络修饰体而提供自由 O²⁻^[21],当 Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺后,Fe³⁺也可以形成具有一定聚合效应的 FeO₄⁵⁻四面体^[25-26],铁氧化物对炉渣的影响机理并非一成不变。对于镍造钨熔炼渣系而言,铁的二价和三价同时共存,其影响机理也必然是错综复杂的。因此,本文希望研究渣中 Fe/SiO₂ 比增加,特别是 Fe²⁺/Fe³⁺分配比对体系熔渣结构、物化性能及渣-钨分离特性的影响规律,并从炉渣桥氧结构理论,Fe 氧化物变价机制、渣中 FeO 活度等角度出发,明晰 Fe/SiO₂ 比对熔渣流动性及金属镍在钨中的富集及渣中迁移规律的影响机理,为生产实践提供理论参考。

1 实验

1.1 原料

根据现有精矿脉石组分条件和 Wang 等^[13-14]研究初步确定的炉渣范围,选定 Fe/SiO₂ 比(Fe 元素和 SiO₂ 的质量比,下文简称 Fe/SiO₂ 比)为 1.1~1.5,含 15% CaO(质量分数)、9% MgO、0.26% NiO 的炉渣作为研究对象,配料表如表 1 所示。实验中使用的 NiO(国药集团化学试剂有限公司),SiO₂(天津市福

晨化学试剂厂),Fe₂C₂O₄·2H₂O(上海麦克林生化科技有限公司),CaO 和 MgO(天津市天力化学试剂有限公司)等均为分析纯试剂^[27],作为调查时的添加剂,实验所用低镍钨出自国内某公司镍闪速熔炼系统,其成分为 33.35% Fe(质量分数)、20.89% Ni、16.77% Cu、25.82% S 和 0.38% Co,实验中镍钨和镍渣的质量比为 1:3。

表 1 不同 Fe/SiO₂ 比的镍渣组分

Table 1 Nickel slag components of different Fe/SiO₂ w/%

Sample No.	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	NiO	Fe/SiO ₂ ratio
1	44.38	31.36	15.00	9.00	0.26	1.10
2	45.97	29.77	15.00	9.00	0.26	1.20
3	47.40	28.34	15.00	9.00	0.26	1.30
4	48.70	27.04	15.00	9.00	0.26	1.40
5	49.89	25.85	15.00	9.00	0.26	1.50

w is mass fraction.

1.2 表征

取样前首先将分析纯试剂在烘箱以 120 °C 温度干燥 2 h。再将烘干后的炉渣和镍钨配料后用玛瑙球磨机混合均匀,盛放在刚玉坩埚中后置于 ZPT90/16A 型立式电阻炉中,持续通入 CO₂ 和 CO 混合气体以确保炉内的氧分压为 0.01 Pa,以 5 °C/min 升温至 1 400 °C 后保温 10 h,黏取部分炉渣水淬,坩埚随炉缓冷至室温。利用 TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定缓冷炉渣中的 Ni 含量。采用 K-Alpha⁺型 X-射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)对水淬渣进行光电扫描,以单色化的 Al K_α 源(Mono Al K_α)为 X 光源,通能为 30 eV,步长 0.1 eV,以表面污染 C1s (284.8 eV)为标准进行校正。利用 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克,Cu K_α 辐射 λ=1.540 50 Å,42 kV,100 mA,扫描范围 10°~80°,步长 0.026°)以 2(°)/min 扫描检测水淬渣物相;利用显微 Raman 光谱仪(Renishaw Invia,英国雷尼绍公司产,分辨率为 1 cm⁻¹,光谱范围 400~1 200 cm⁻¹,测试波长为 532 nm)分析水淬渣结构。

2 结果和讨论

2.1 Fe/SiO₂ 比对镍渣中 Fe 元素价态的影响机制

由于过渡元素 Fe 的变价作用对炉渣的影响机理较为复杂,首先利用 X 射线光电子能谱分析了不同 Fe/SiO₂ 比的镍渣中 Fe 元素的价态,分峰后的结果如图 1 所示。一般来说,Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 位于 712.0 eV 和 725.6 eV 附近,自旋轨道双峰分

裂为 13.6 eV。而 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 峰可以分别分解为 2 个独立的 Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$, $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$) 和 Fe^{3+} 峰 ($\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$, $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$)。此外, 在高出主峰约 5.0~6.0 eV 处存在每个峰相应的卫星峰。通过将 $\text{C } 1s$ 的结合能设置为 284.6 eV 校准 Fe 的结合能, 光谱利用 Gauss-Lorents 曲线拟合^[28–33], 根据计算谱峰的相对面积及炉渣中 Fe 元素的总量得到 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量变化趋势如图 2 所示。当 Fe/SiO_2 比由 1.1 增加到 1.5 时, 大量 Fe 元素进入炉渣, 同时 SiO_2 质量分数减小, 镍渣中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 质量分数分别从 22.43% 和 12.09% 增加到 24.69% 和 14.11%, 而 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 随之从 1.85 减小到 1.75。此外, 还根据国标滴定法检测了炉渣中的 Fe^{2+} 含量以验证 XPS 结果, 其结果如图 2 所示, 由图 2 可见。XPS 与滴定的结果在数值上有较小的偏差值, 但其随 Fe/SiO_2 比的变化趋势一致, 进一步表明了 XPS 结果分析的准确性。

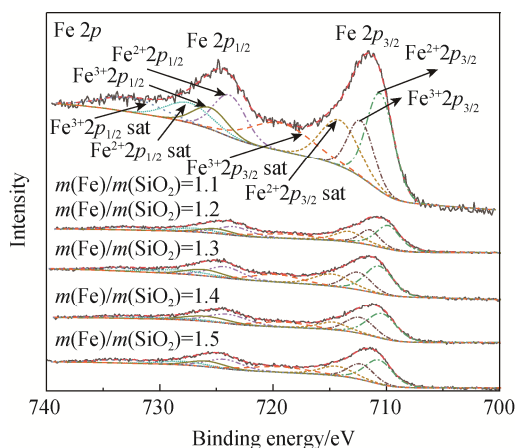


图 1 不同 Fe/SiO_2 比的镍熔渣中 Fe 的 2p 轨道光电子能谱
Fig. 1 Fe 2p orbital photoelectron spectroscopy of nickel smelting slag with different Fe/SiO_2 ratio

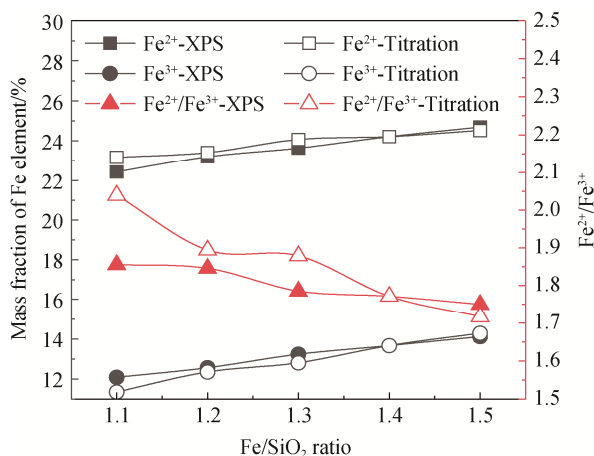


图 2 不同 Fe/SiO_2 比镍熔渣中 Fe 元素价态的影响
Fig. 2 Effect of different Fe/SiO_2 ratio on valence state of Fe in nickel smelting slag

为了进一步揭示 Fe/SiO_2 比镍渣中 Fe 元素价态的影响机制, 利用 FactSage 7.1 软件的 Equilib 模块(采用 "FactPS" 和 "FToxid" 数据库)计算了不同 Fe/SiO_2 比镍渣在 1 350 ~ 1 400 °C 时 FeO 的活度 α_{FeO} , 结果如图 3 所示。随着温度升高, FeO 的活度也随之增大。当 Fe/SiO_2 比由 1.1 增大到 1.5 时, 在 1 400 °C 时 FeO 的活度由 0.46 增加到 0.52。因而在外界氧势作用下, 更多的 Fe^{2+} 倾向于向 Fe^{3+} 转变, 所以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 随 Fe/SiO_2 比增加而减小。

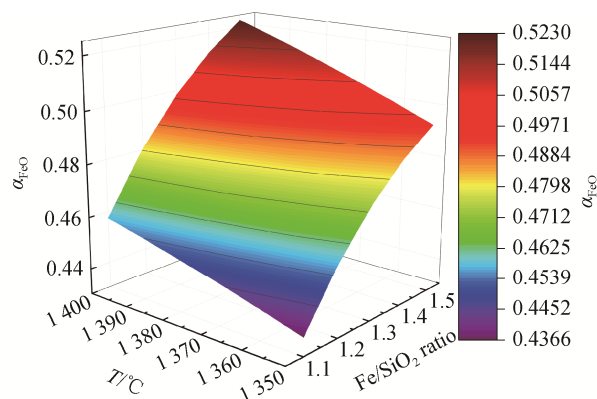


图 3 不同温度下 Fe/SiO_2 比变化对渣中 FeO 活度的影响
Fig. 3 Effect of Fe/SiO_2 ratio on FeO activity in slag with different temperature

2.2 Fe/SiO_2 比变化对镍渣熔化温度及物相的影响

炉渣成分变化导致的物相及 Fe 元素的变价作用对渣分离过程有很大的影响。利用 FactSage 7.1 软件的 Phase Diagram 模块(采用 "FactPS" 和 "FToxid" 数据库)计算了 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{NiO}$ 系镍渣在 $P(\text{O}_2) = 0.01$ Pa 的平衡物相, 结果如图 4 所示。主要存在的物相有黄长石 Melilite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$), 斜辉石 Clinopyroxene ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), 橄榄石 Olivine (Mg_2SiO_4 、 Fe_2SiO_4 、 FeMgSiO_4 、 CaFeSiO_4 、 CaMgSiO_4), 尖晶石 Spinel (Fe_3O_4 、 MgFe_2O_4) 和 Monoxide (Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 等氧化物)。随着温度升高, Melilite 和 Clinopyroxene 逐渐被离解为 Olivine, 并熔化成液相。随着 Fe/SiO_2 比增加, 复杂硅酸盐离子逐渐被离解, 镍渣的液相线温度由 $m(\text{Fe})/m(\text{SiO}_2)=1.1$ 时的 1 328.49 °C 降低到 $m(\text{Fe})/m(\text{SiO}_2)=1.46$ 时的 1 323.55 °C。当 Fe/SiO_2 比继续增加到 1.5 时, 由于形成了 Monoxide 导致液相线温度升高到 1 327.67 °C, 这之前研究中的物相分析和液相线温度的变化趋势基本一致^[13]。

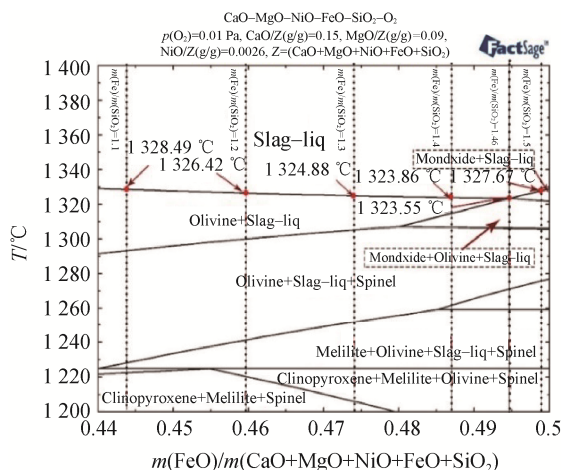


图 4 FeO-SiO₂-CaO-MgO-NiO 系镍渣在 $P(\text{O}_2) = 0.01 \text{ Pa}$ 的平衡物相

Fig. 4 Equilibrium phase of FeO-SiO₂-CaO-MgO-NiO nickel slag at $P(\text{O}_2) = 0.01 \text{ Pa}$

2.3 Fe/SiO₂ 比对镍渣高温结构的影响机制

图 5 的 XRD 谱显示熔渣在 1400 °C 水淬后基本呈现玻璃态, 仅有少量晶体峰出现, 确保了镍渣的高温结构被保留下来。

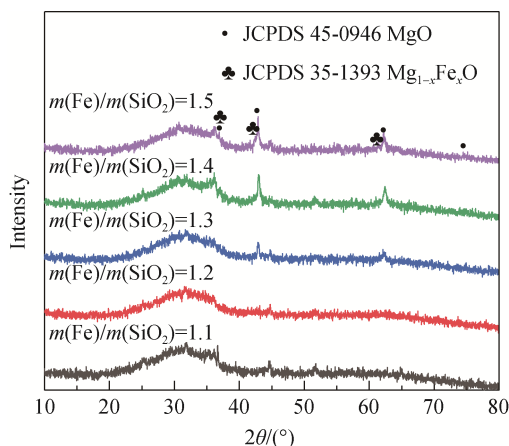


图 5 不同 Fe/SiO₂ 比镍渣的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of different Fe/SiO₂ ratio nickel slags

为了进一步分析炉渣结构, 利用 Raman 光谱分析了镍渣的结构, 如图 6a 所示。500~780 cm⁻¹ 的峰值为 Fe³⁺ 的 FeO₄⁵⁻ 和 FeO₆⁹⁻ 单元的对称 Fe—O 拉伸振动特征峰^[21, 25, 34], 在 800~1200 cm⁻¹ 波数范围内的谱对应于分别含有 0、1、2、3 个桥氧的 Q₀、Q₁、Q₂、Q₃ 的硅酸盐结构的对称拉伸特征峰, 其具体峰位结构列于表 2 中^[20, 35-37]。由图 6a 可见, 随着 Fe/SiO₂ 比由 1.1 增加到 1.5, Fe³⁺ 的谱峰面积占比从 30.03% 增加到 66.46%, 相应的硅酸盐的谱峰面积从 69.97% 降低到 33.54%, 契合 Fe 元素质量分数增加

以及 XPS 中 Fe³⁺ 增长的规律。并且 Fe³⁺ 的结构光谱的波峰位置有所移动, 表明 Fe³⁺ 的结构单元发生了变化, 硅酸盐结构光谱的波峰位置逐渐向低峰偏移, 表明硅酸盐结构逐渐被离解。因而对光谱进行分峰, 进一步研究其结构演化过程, 通过对 Raman 谱线去卷积 Gauss 曲线分峰, 获得了不同结构单元的百分比, 结果如图 6b~图 6d 所示。

表 2 不同结构的特征峰位波数范围

Table 2 Characteristic peak position wavenumber range of different silicate structures

Structure	Number of bridge oxygen/ <i>i</i>	Structure symbol	Wavenumber range /cm ⁻¹
FeO ₆ ⁹⁻			550-610
FeO ₄ ⁵⁻			670-700
SiO ₄ ⁴⁻	0	Q ₀	850-880
Si ₂ O ₇ ⁶⁻	1	Q ₁	900-920
Si ₂ O ₆ ⁴⁻	2	Q ₂	950-980

Q_n is the tetrahedron with the number *n* of bridging bonds

硅酸盐熔体常用硅氧四面体的平均桥氧数 $[n(\text{BO}/\text{T})]$ 表征其聚合度(DOP), 其表达式如式(1)所示^[4, 38]。

$$n(\text{BO}/\text{T}) = \sum i \cdot X_i \quad (1)$$

其中: *i* 为硅酸盐结构单元中的桥氧数; *X_i* 为硅酸盐结构桥氧单元的百分比。

同理, 平均非桥氧数 $[n(\text{NBO}/\text{T})]$ 用于表征炉渣硅氧四面体的离解度, 其表达式如式(2)所示。

$$n(\text{NBO}/\text{T}) = \sum (4-i) \cdot X_i \quad (2)$$

对于硅酸盐炉渣, Si⁴⁺ 作为网络结构离子, 它可以结合 O²⁻ 构成三维网络结构四面体单元^[39-41]。而作为典型的网络修饰体 CaO 和 MgO, 进入炉渣后离解成 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 O²⁻, 离解的 O²⁻ 能打断网络结构的桥氧键, 形成 2 个非桥氧键。游离的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 作为电荷补偿阳离子来补偿电负性复杂阴离子基团, 以维持炉渣的电中性。随着 Fe/SiO₂ 比的增加, 增多的 FeO 带入大量的 Fe²⁺ 和 O²⁻, 复杂硅酸盐离子 Si₂O₆⁴⁻ 和 Si₂O₇⁶⁻ 中的 Si⁴⁺ 周边吸附了更多的 O²⁻, 更多的 Si⁴⁺ 之间不需要争夺 O²⁻ 而形成稳定的四配位, 复杂硅酸盐离子逐渐被离解。同时 O²⁻ 又吸引了 Fe²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等阳离子形成较稳定的硅氧四面体结构 SiO₄⁴⁻。在冶炼气氛下, 部分 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺。Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的离子半径分别为 0.078 nm 和 0.064 nm^[28], 较高的价态和较小的离子半径, 导致 Fe³⁺ 相对于 Fe²⁺ 与 O²⁻ 之间的键能更

强, 由于 $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$ (799.6 kJ/mol) 的键强度比 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (390 kJ/mol) 的键强度强, 因此 $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 键形成的 $[\text{SiO}_4]$ 结构相对致密^[21], 然而增多的 Fe^{3+} 也

会与 Si^{4+} 竞争吸附 O^{2-} , 逐步形成了具有桥接效应的 FeO_4^{5-} , 同时并伴随生成 FeO_6^{9-} 存在于硅酸盐结构间隙中, 两者都促进了复杂的硅酸盐离子被离解^[42]。

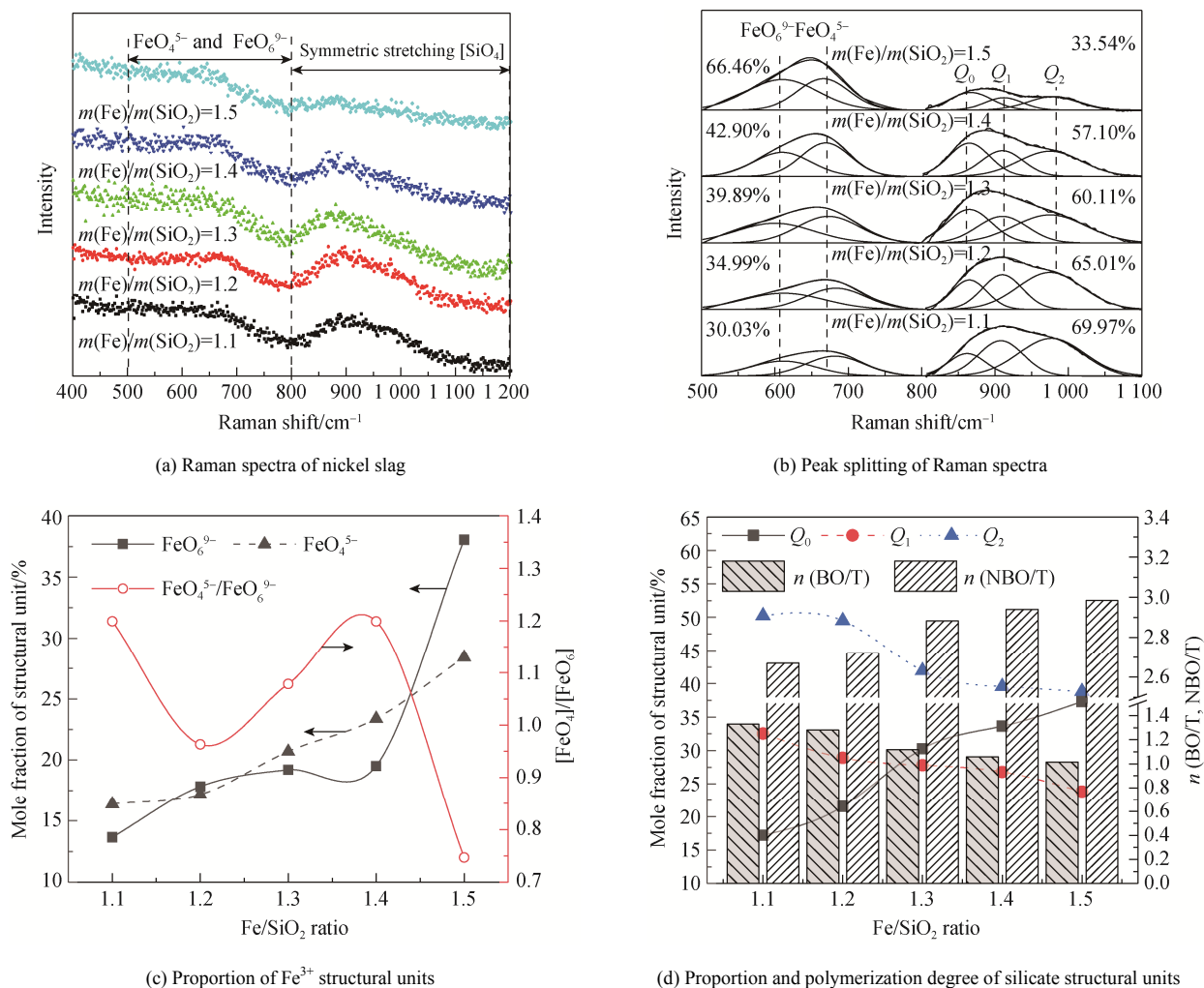


图6 镍渣的 Raman 光谱及各结构单元分峰情况
Fig. 6 Raman spectra of nickel slag and peak splitting of each structural unit

随着 Fe/SiO_2 比由 1.1 逐渐增加到 1.5, 增多的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 O^{2-} 促进了复杂硅酸盐离子基团离解, Q_1 和 Q_2 占硅酸盐的质量分数分别由 32.54% 和 50.25% 降低到 23.84% 和 38.81%, 而 Q_0 的含量由 17.21% 增加到 37.33%, 聚合度从 1.33 减小到 1.01。对于 FeO_4^{5-} 和 FeO_6^{9-} , 随着 Fe/SiO_2 比由 1.1 逐渐增加到 1.2, Fe^{3+} 形成的 FeO_4^{5-} 和 FeO_6^{9-} 占总光谱的含量分别从 13.66% 和 16.37% 增加到 17.82% 和 17.16%。然而增加的 O^{2-} 促进了 FeO_6^{9-} 的形成, 导致 $\text{FeO}_4^{5-}/\text{FeO}_6^{9-}$ 从 1.20 减小到 0.96。当 Fe/SiO_2 比继续增加到 1.4 时, 此时大量的 Q_0 与 Fe^{3+} 争夺 O^{2-} , 因而更多的 FeO_6^{9-} 转化为与 O^{2-} 配位较少的 FeO_4^{5-} , $\text{FeO}_4^{5-}/\text{FeO}_6^{9-}$ 增加到 1.20。当 Fe/SiO_2 比继续增加到

1.5 时, 结合图 4 分析可知, 当 Fe/SiO_2 比超过 1.46 时生成了部分包含 Fe_2O_3 的 Monoxide, 而 Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} 与 O^{2-} 呈现六配位的 FeO_6^{9-} , 导致 $\text{FeO}_4^{5-}/\text{FeO}_6^{9-}$ 降低到 0.75。

2.4 Fe/SiO_2 比对镍造钼熔炼渣中 Ni 含量的影响

$P(\text{O}_2) = 0.01$ Pa 时, 对质量分数为 15% 的 CaO 、9% 的 MgO , 0.26% NiO 的镍渣与低镍钼进行平衡分离实验, 得到了不同 Fe/SiO_2 比条件下渣中 Ni 含量以及 Ni 元素在熔钼和镍渣中的分配比, 结果如图 7 所示。

随着 Fe/SiO_2 比由 1.1 增加到 1.2, 复杂硅酸盐离子被离解, 炉渣的液相线温度降低, 同时根据之前的研究^[13], 此时镍渣的黏度由 0.066 Pa·s 减小到

0.064 Pa·s, 有利于 Ni 元素从渣中脱离出来进入熔锍, 因而炉渣中镍的质量分数由 4.17% 降低到最小 4.02%。当 Fe/SiO₂ 比增加到 1.4 时, 虽然炉渣的液相线温度降低, 硅酸盐结构离解度更高, 然而 Fe²⁺/Fe³⁺ 比迅速减小, 大量的 Fe³⁺ 连接起 SiO₄⁴⁻ 中的 O²⁻, 结构主体逐渐由复杂硅酸盐结构转化为由 Fe³⁺ 连接 SiO₄⁴⁻ 四面体的结构, 导致体系离子的扩散能力减弱, 镍渣的黏度随之增加到峰值 0.098 Pa·s^[13], 过快增加的黏度导致渣锍分离效果快速变差, 炉渣中镍的质量分数由 4.33% 快速增加到 4.41%。当 Fe/SiO₂ 比进一步增加到 1.5 时, 熔渣中硅酸盐结构离解度更高, 出现部分未与硅酸盐结构产生低温共熔效应的氧化物, 如 Fe₂O₃ 等导致液相线温度上升, 镍渣结构的进一步离解以及降低的 FeO₄⁵⁻/FeO₆⁹⁻ 导致黏度减小至 0.069 Pa·s^[13]。由于 Fe³⁺ 的对熔锍中 S 元素的强相互作用, 锍液滴容易附着在尖晶石颗粒上, 其结合体的密度低于锍的密度, 因而阻碍了锍液向底层锍相的完全沉降^[43-44]。由于升高 Fe/SiO₂ 比导致炉渣密度高, 减小了其与熔锍之间的密度差, 进而不利于炉渣和熔锍沉降分离^[45] 导致炉渣中 Ni 的质量分数逐渐增加到 4.43%。从图 7 中同样发现, Ni 在锍和渣中的质量比从 4.00 增加到 Fe/SiO₂ 比为 1.2 的极大值 4.20 后逐渐降低到 3.71, 考虑到实验过程坩埚中镍渣的流动性能远不如实际冶炼条件^[46], 对工厂实际冶炼过程原渣和低镍锍在同样的条件下对比渣锍平衡实验表明, Ni 在锍和渣中的质量比为 3.29^[23], 远低于熔锍与新型炉渣的质量分配比, 因此改型的炉渣有利于炉渣中有价金属进一步分离, 并在 Fe/SiO₂ 比为 1.2 时分离效果最优。

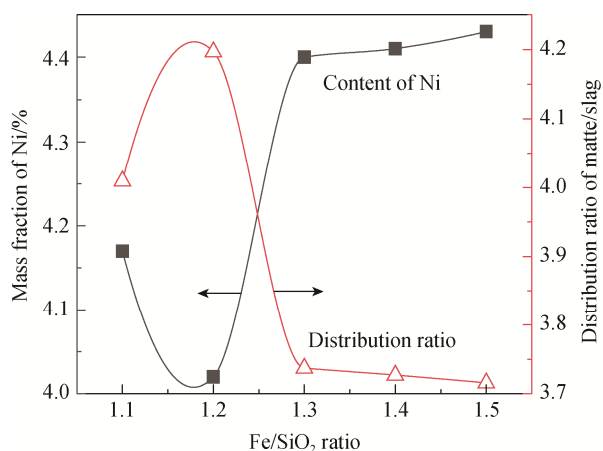


图 7 不同 Fe/SiO₂ 比渣中 Ni 的含量以及 Ni 在锍和渣中分配比
Fig. 7 Mass fraction of Ni in different Fe/SiO₂ ratio slag and its distribution ratio in matte and slag

3 结论

随着 Fe/SiO₂ 比由 1.1 逐渐增加到 1.5, 在 1 400 °C 时 FeO 的活度由 0.46 增加到 0.52。在外界氧势作用下, 更多的 Fe²⁺ 倾向于向 Fe³⁺ 转变, 增多的 Fe²⁺、Fe³⁺ 和 O²⁻ 促进了复杂硅酸盐离子基团离解, Q₁ 和 Q₂ 占硅酸盐的摩尔分数分别由 32.54% 和 50.25% 降低到 23.84% 和 38.81%, 而 Q₀ 的摩尔分数由 17.21% 增加到 37.33%, 聚合度由 1.33 减小至 1.01。镍渣结构主体逐渐由复杂硅酸盐结构为主转化为由 Fe³⁺ 连接 SiO₄⁴⁻ 四面体的结构为主。

高镍镍精矿造锍熔炼的低镍锍—渣分离过程及分离特性受炉渣硅酸盐结构聚合度和 Fe 元素存在形式等多种因素综合作用。Ni 在锍和渣中的质量分配比先减小后增大, 并在 Fe/SiO₂ 比为 1.2 时达到最大值 4.20, 同等实验条件下工业冶炼原渣和锍的平衡分离对比实验质量分配比为 3.29, 远低于新型炉渣的分配比, 因而改型后的造锍熔炼渣在 Fe/SiO₂ 比为 1.2 时最有利于改善体系的低镍锍—渣分离特性, 降低渣含金属量。

参考文献:

- [1] MA Y B, DU X Y. Influence of CaO addition, FeO/SiO₂, and MgO/SiO₂ on the melting characteristic temperatures of FeO-SiO₂-MgO-CaO system[J]. Mater Res-Lbero-am J, 2019, 22(3): e20180645.
- [2] MA Y B, DU X Y. Effects of CaO addition on the iron recycling from nickel slags by oxidation-magnetic separation[J]. Metals, 2018, 8(11): 956.
- [3] PANG Z D, LV X W, JIANG Y Y, et al. Blast furnace ironmaking process with super-high TiO₂ in the slag: Viscosity and melting properties of the slag[J]. Metall Mater Trans B, 2020, 51(2): 722-731.
- [4] ZHANG G Z, WANG N, CHEN M, et al. Viscosity and structure of CaO-SiO₂-FeO-Al₂O₃-MgO system during iron-extracting process from nickel slag by aluminum dross. Part 1: Coupling effect of "FeO" and Al₂O₃[J]. Steel Res Int, 2018, 89(10): 1800272.
- [5] SINEVA S, SHEVCHENKO M, SHISHIN D, et al. Phase equilibria and minor element distributions in complex copper/slag/matte systems[J]. Jom, 2020, 72(10): 3401-3409.
- [6] PISKUNEN P, AVARMAA K, O'BRIEN H, et al. Precious metal distributions in direct nickel matte smelting with Low-Cu mattes[J]. Metall Mater Trans B, 2018, 49(1): 98-112.
- [7] WAN X B, SHEN L T, JOKILAAKSO A, et al. Experimental approach to matte-slag reactions in the flash smelting process[J]. Miner Process Extr Metall Rev, 2021, 42(4): 231-241.
- [8] CHEN M, AVARMAA K, KLEMETTINEN L, et al. Experimental study on the phase equilibrium of copper matte and silica-saturated

- FeO_x-SiO₂-based slags in pyrometallurgical WEEE processing[J]. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51(4): 1552–1563.
- [9] SHISHIN D, JAK E, DECTEROV S A. Thermodynamic assessment of slag-matte-metal equilibria in the Cu-Fe-O-S-Si system[J]. *J Phase Equilib Diffus*, 2018, 39(5): 456–475.
- [10] SHISHIN D, HIDAYAT T, CHEN J, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the distributions of ag and au between slag, matte, and metal in the Cu-Fe-O-S-Si system[J]. *J Sustain Metall*, 2019, 5(2): 240–249.
- [11] GAO X, CHEN Z, SHI J J, et al. Effect of cooling rate and slag modification on the copper matte in smelting slag[J]. *Mining Metall Explor*, 2020, 37(5): 1593–1601.
- [12] SHIN S H, KIM S J. Development of kinetic model for reactions between Cu-containing multicomponent slag and liquid sulfide using coupled reaction model[J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(6): 3074–3085.
- [13] WANG G H, CUI Y R, YANG J A, et al. Fe/SiO₂ ratio on the properties, microstructure and Fe-containing phases of nickel matte smelting slag[J]. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(3): 1463–1471.
- [14] WANG G H, CUI Y R, LI X M, et al. Molecular Dynamics Simulation on Microstructure and Physicochemical Properties of Fe_xO-SiO₂-CaO-MgO-“NiO” Slag in Nickel Matte Smelting under Modulating CaO Content[J]. *Minerals*, 2020, 10(2): 149.
- [15] ZHAO J X, ZHAO Z Y, CUI Y R, et al. New Slag for Nickel Matte Smelting Process and Subsequent Fe Extraction[J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(1): 304–310.
- [16] SHEN Y Y, CHONG J K, HUANG Z N, et al. Viscosity and structure of a CaO-SiO₂-FeO-MgO system during a modified process from nickel slag by CaO[J]. *Materials*, 2019, 12(16): 2562.
- [17] CHEN C L, WRIGHT S. Distribution of Bi between slags and liquid copper[J]. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(3): 1681–1689.
- [18] CHEN M, AVARMAA K, KLEMETTINEN L, et al. Precious metal distributions between copper matte and slag at high P-SO₂ in WEEE reprocessing[J]. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52B(4): 871–882.
- [19] LAN X, GAO J T, HUANG Z, et al. Rapid separation of copper phase and iron-rich phase from copper slag at low temperature in a super-gravity field[J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(3): 1165–1173.
- [20] LI T L, ZHAO C G, SUN C Y, et al. Roles of MgO and Al₂O₃ in viscous and structural behavior of blast furnace primary slag with C/S = 1.4[J]. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51(6): 2724–2734.
- [21] ZHANG R, WANG Y, ZHAO X, et al. Structure and viscosity of molten CaO-SiO₂-Fe_xO Slag during the early period of basic oxygen steelmaking[J]. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51(5): 2021–2029.
- [22] YANG T Z, XIE B Y, LIU W F, et al. Enrichment of gold in antimony matte by direct smelting of refractory gold concentrate[J]. *Jom*, 2018, 70(6): 1017–1023.
- [23] 陈雷, 崔雅茹, 王国华, 等. 氧分压对有色金属在镍造钨熔炼渣-铋间分配的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(2): 453–460.
- CHEN Lei, CUI Yaru, WANG Guohua, et al. T Nonferr Metal Soc (in Chinese), 2021, 31(2): 453–460.
- [24] KIM T S, PARK J H. Thermodynamics of iron redox equilibria and viscosity-structure relationship of CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ melts[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 542(8): 120089.
- [25] ZHAO M Z, CAO J W, GENG X H, et al. Structural origin of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ glass crystallization: Iron-containing clusters[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 547(21): 120295.
- [26] ZHANG Z, XIE B, ZHOU W, et al. Structural characterization of FeO-SiO₂-V₂O₅ slags using molecular dynamics simulations and ft-ir spectroscopy[J]. *ISIJ Int*, 2016, 56(5): 828–834.
- [27] WANG G H, CUI Y R, YANG Z, et al. Volatilization characteristics of high-lead slag and its influence on measurement of physicochemical properties at high temperature[J]. *J Min Metall Sect B: Metall*, 2020, 56(1): 59–68.
- [28] LIU R D, ZHANG Y Y, DUAN L B, et al. Effect of Fe²⁺/Fe³⁺ ratio on photocatalytic activities of Zn_{1-x}Fe_xO nanoparticles fabricated by the auto combustion method[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(1): 1–7.
- [29] CHEN C Q, REN H J, ZHOU J K, et al. Cu/Fe₃O₄ catalyst for water gas shift reaction: Insight into the effect of Fe²⁺ and Fe³⁺ distribution in Fe₃O₄[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8456–8465.
- [30] POPA A, PANA O, STEFAN M, et al. Interplay between ferromagnetism and photocatalytic activity generated by Fe³⁺ ions in iron doped ZnO nanoparticles grown on MWCNTs[J]. *PhyE*, 2021, 129(5): 114581.
- [31] TAN P. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane[J]. *J Catal*, 2016, 338(6): 21–29.
- [32] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. *ApSS*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [33] YUAN G E, QIN Y Z, FENG M Y, et al. Synergistic activation of persulfate by natural chalcocite and ferrous ions by promoting the cycling of Fe³⁺/Fe²⁺ couple for degradation of organic pollutants[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 212(4): 111975.
- [34] WANG Z J, SHU Q F, SRIDHAR S, et al. Effect of P₂O₅ and FeO on the viscosity and slag structure in steelmaking slags[J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(2): 758–765.
- [35] DENG L B, ZHANG X F, ZHANG M M, et al. Effect of CaF₂ on viscosity, structure and properties of CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag glass ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 500(21): 310–316.
- [36] WU T, WANG Q, YU C F, et al. Structural and viscosity properties of CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO slags based on molecular dynamic simulation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 450(19): 23–31.
- [37] DENG L BO, JIA R D, YUN F, et al. Influence of Cr₂O₃ on the viscosity and crystallization behavior of glass ceramics based on blast furnace slag[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 240(1): 122212.
- [38] 张笑天, 崔雅茹, 王国华, 等. Na₂O/SiO₂ 比对脱铜阳极泥卡尔多炉还原熔炼渣结构和性能的影响[J]. *过程工程学报*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220215.0858.002.html>
- ZHANG Xiaotian, CUI Yaru, WANG Guohua, et al. *Chin J Process*

- Eng (in Chinese), <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220215.0858.002.html>
- [39] 陈春雨, 胡浩, 钟聪, 等. Na₂O–Li₂O–Al₂O₃–SiO₂–P₂O₅ 玻璃的结构与性能的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 378–387.
CHEN Chunyu, HU Hao, ZHONG Cong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 378–387.
- [40] 赵庆朝, 杨航, 曹建尉, 等. R₂O–CaO–SiO₂–Al₂O₃–F 系微晶玻璃析晶动力学[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1114–1121.
ZHAO Qingchao, YANG Hang, CAO Jianwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1114–1121.
- [41] 赵彦钊, 杨崔月, 贺云鹏, 等. 组成对堇青石微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2710–2716.
ZHAO Yanzhao, YANG Cuiyue, HE Yunpeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2710–2716.
- [42] LV X M, LV X W, WANG L W, et al. Viscosity and structure evolution of the SiO₂–MgO–FeO–CaO–Al₂O₃ slag in ferronickel smelting process from laterite[J]. J Min Metall Sect B-Metall, 2017, 53(2): 147–154.
- [43] DE W E, BELLEMANS I, ZHENG L, et al. Origin and sedimentation of Cu-droplets sticking to spinel solids in pyrometallurgical slags[J]. Mater Sci Technol, 2016, 32(18): 1911–1924.
- [44] ZHANG H W, FU L, QI J B, et al. Physicochemical properties of the molten iron-rich slags related to the copper recovery[J]. Metall Mater Trans B, 2019, 50(4): 1852–1861.
- [45] WANG Y, ZHU R, CHEN Q Z, et al. Recovery of Fe, Ni, Co, and Cu from nickel converter slag through oxidation and reduction[J]. ISIJ Int, 2018, 58(12): 2191–2199.
- [46] GUO X Y, TIAN M, WANG S S, et al. Element distribution in oxygen-enriched bottom-blown smelting of high-arsenic copper dross[J]. Jom, 2019, 71(11): 3941–3948.