碱度对白云鄂博铌精矿高温熔炼渣系黏性特征的影响研究①

李锦涛[1,2], 贾中帅[3,4], 张波[1,2], 刘承军[1,2], 姜茂发[1,2]
(1.东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2.东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 3.包钢集团矿山研究院(有限责任公司), 内蒙古 包头 014030; 4.内蒙古自治区矿山和冶金固废资源化绿色化综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 以白云鄂博铌精矿还原熔炼渣系为研究对象,通过高温熔渣的黏性特征测试,考察了碱度对熔渣黏度、转折点温度和黏流活化能的影响规律;分别在转折点温度以及黏度 8 Pa·s 时取样淬冷,观察了结晶物相。结果表明,渣系碱度显著影响其高温黏性特征。黏度随温度升高而降低,随着碱度增加先下降后上升,其中碱度 1.0 时,1 500 ℃下黏度为 0.2 Pa·s;碱度 2.0 时黏度显著增加。转折点温度和黏流活化能在碱度 1.0 时达到最低值,分别为 1 325 ℃和 243.61 kJ/mol。在不同碱度下,渣系的初始结晶相不同,碱度 0.5 时主要析出了硅酸钙,而碱度 1.0 时析出了钙钛矿和榍石,碱度 1.5 和 2.0 时主要析出了钙钛矿。

关键词: 白云鄂博矿; 铌; 碱度; 黏度; 结晶; 熔炼渣系; 转折点温度
中图分类号: TF841 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.020
文章编号: 0253-6099(2025)06-0114-05

Effect of Basicity on Viscosity Characteristics of High-Temperature Melting Slags of Bayan Obo Niobium Concentrate

LI Jintao[1,2], JIA Zhongshuai[3,4], ZHANG Bo[1,2], LIU Chengjun[1,2], JIANG Maofa[1,2]
(1.*Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores of Ministry of Education*, *Northeastern University*, *Shenyang* 110819, *Liaoning*, *China*; 2.*School of Metallurgy*, *Northeastern University*, *Shenyang* 110819, *Liaoning*, *China*; 3.*Baosteel Group Mine Research Institute* (*Co.*, *Ltd.*), *Baotou* 014030, *Inner Mongolia*, *China*; 4.*Inner Mongolia Key Laboratory of Green and Comprehensive Utilization of Mining and Metallurgical Solid Waste Resources*, *Baotou* 014030, *Inner Mongolia*, *China*)

Abstract: Slags produced after reduction smelting of Bayan Obo niobium concentrate were taken for research, and laws of influence for basicity on slag viscosity, turning point temperature and viscous-flow activation energy were explored by testing viscosity characteristics of high-temperature smelting slags. Samples taken at the turning point temperature and as the viscosity reaching 8 Pa·s were quenched respectively, and then taken for observing crystalline phases. It is found that the basicity of the slags exerts a significant effect on its high-temperature viscosity characteristics. An increase in temperature leads to a decrease in viscosity, while as basicity increases, the viscosity initially decreases and then increases. Specifically, at a basicity of 1.0, the viscosity attains the minimum value of 0.2 Pa·s at 1 500 ℃; while at 2.0, the viscosity increases remarkably. Both the turning point temperature and viscous flow activation energy at a basicity of 1.0 reach their minimum values, 1 325 ℃ and 243.61 kJ/mol. At different basicity, slags initially have different crystalline phases. At a basicity of 0.5, calcium silicate is the main precipitated phase; at 1.0, perovskite and titanite are precipitated; while at 1.5 and 2.0, perovskite is the dominant precipitated phase.

Key words: Bayan Obo ore; niobium; basicity; viscosity; crystallization; smelting slags; turning point temperature

稀有金属铌具有耐高温、耐腐蚀、良好的超导性等特点,广泛应用于钢铁、航空航天、超导材料、尖端电子、医疗、核工业等重要领域,对国家安全和新兴产业发展具有重要意义[1-2]。长期以来,我国铌资源严重依

① **收稿日期**: 2025-05-11
基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFC2901200);国家自然科学基金(52174383,52474434)
作者简介: 李锦涛(1997—),男,山东夏津人,硕士研究生,主要研究方向为复杂共伴生资源综合利用。E-mail:19811712519@163.com
通信作者: 张波(1984—),男,山东高唐人,博士,教授,主要研究方向为复杂共伴生资源综合利用。E-mail:zhangbo@smm.neu.edu.cn

赖于进口,对外依存度超过 99%[3]。我国白云鄂博矿床是超大型多金属共伴生矿床,据统计,铌(Nb_2O_5)储量为 320.19 万 t,居世界第二位[4-5]。然而受限于“贫、细、杂”的矿相特征[6-7],白云鄂博矿的开发利用以铁和稀土为主,绝大部分的铌进入尾矿中,造成铌资源的浪费[8]。如何实现白云鄂博多金属共伴生矿中有价元素的高效提取和利用,成为亟待解决的资源战略问题。

为了更好利用白云鄂博铌资源,我国有关科研单位陆续开发出多套以含铌尾矿选铌所得铌精矿为原料的铌铁冶炼工艺技术,如含碳冷固结球团二步电炉冶炼工艺[9]、三相交流工频等离子体冶炼工艺[10]、磁化焙烧磁选等离子炉冶炼工艺[11]、氧化焙烧球团回转窑选择性还原-熔分-冶炼工艺[12-13]等。上述火法冶炼工艺均会产生高温冶炼熔渣,熔渣的黏性特征对炉况顺行、元素迁移、渣金分离、熔渣泡沫化及喷溅有着重要影响,且研究熔渣的转折点温度及黏流活化能是提高冶炼过程控制精度、降低成本、提高产品质量和环境保护的重要手段。但目前尚缺乏相关系统研究。本文以白云鄂博铌精矿高温熔炼渣系为研究对象,考察了碱度(CaO 与 SiO_2 质量比)对渣系黏度及其转折点温度和黏流活化能等黏性特征的影响,并分析转折点温度附近熔渣的析晶特征,研究成果可为设计开发白云鄂博矿中铌的高效富集提取工艺提供理论依据。

1　实验

1.1　实验试剂及设备

主要实验试剂包括 CaO(纯度 98.0%)、SiO_2(纯度 99.0%)、Nb_2O_5(纯度 99.9%)、TiO_2(纯度99.0%)、CeO_2(纯度 99.0%)、CaF_2(纯度 98.5%)、MgO(纯度 98.0%),均为分析纯。

表 1 列出了典型的白云鄂博铌精矿成分。当前,白云鄂博矿区铌资源的选矿和冶炼均处于实验研究阶段,尚无法获得工业冶炼炉渣。在渣系成分类似的情况下,高温下形成的均匀液态熔渣应具有同样的黏性特征,因此采用化学纯试剂配制熔渣成为研究渣系物性的常用方法[14]。本文依据典型白云鄂博铌精矿成分,并考虑高温熔分工艺对铌精矿中铁的深度还原脱除,设计了与实际冶炼渣系组成类似的实验渣系,化学成分见表 2,利用化学纯试剂配制和预熔后开展实验研究。在实际冶炼过程中,铌精矿较低的碱度造成其熔化困难,通常采用添加 CaO 改变渣系二元碱度的方法来调整渣系物性。本文设计了 4 组不同碱度的实验渣系,并考察碱度对渣系黏性特征的影响规律,以此指导实际冶炼工艺的造渣制度设计。

表 1　白云鄂博铌精矿成分(质量分数)

Table 1　Chemical composition of Bayan Obo niobium concentrate　%

TFe	REO_x	P	CaF_2	SiO_2	CaO	MgO	MnO	TiO_2	Al_2O_3	S	Nb_2O_5
19.13	6.12	0.37	11.01	18.89	6.65	1.47	1.01	14.66	0.59	3.13	5.72

表 2　实验渣系化学成分

Table 2　Chemical composition of slag in test

编号	含量(质量分数)/%							碱度
	CaO	SiO_2	Nb_2O_5	TiO_2	CeO_2	CaF_2	MgO	
1	22	44	5	10	7	5	7	0.5
2	33	33	5	10	7	5	7	1.0
3	40	26	5	10	7	5	7	1.5
4	44	22	5	10	7	5	7	2.0

主要实验设备包括 RTW-16 型熔体物性综合测定仪(东北大学)和扫描电子显微镜-能谱仪(Phenom Pro,飞纳公司)。

1.2　实验方法及原理

采用旋转柱体法测试熔渣的黏度。称取 130 g 预熔渣,盛入石墨坩埚(内衬钼片)中,将坩埚置于 RTW-10 型熔体物性综合仪恒温区。将炉体以10 ℃/min 速率升温,待温度达到 300 ℃时,按0.4 L/min通入氩气(纯度 99.999%)保护气氛。待温度升至 1 500 ℃、渣样完全熔化时,补加预熔渣调整渣高为 40 mm,安装钼锤,使其处于炉管中央位置。调整炉体高度,使钼锤最低端距坩埚底部 10 mm,保温5 min后,调整钼锤以 200 r/min速度旋转,同时炉温以 3 ℃/min 速率降温,每下降 20 ℃,在对应温度处保温 5 min 以达到热平衡,并记录黏度数据。当黏度升高至 8 Pa·s 时,停止测定。得到不同碱度下实验渣在不同温度的黏度数据。

为观察熔渣在降温过程的析晶情况,将预熔渣置于石墨坩埚(内衬钼片)中,放入 RTW-16 型熔体物性综合仪中,升温至 1 500 ℃,保温 1 h 后以 3 ℃/min 速率降温,分别在其转折点温度、黏度 8 Pa·s 时保温 10 min,蘸取渣样淬冷,利用扫描电子显微镜-能谱仪观察渣样析晶情况。

2　实验结果及讨论

2.1　碱度对黏度的影响

图 1 为不同碱度下实验渣黏度随温度的变化曲线。由图 1 可知,在 1 280 ~1 380 ℃范围内,碱度 0.5、1.0、1.5 时实验渣的黏度均随温度升高而急剧降低,随后趋于平缓。1 460 ~1 500 ℃范围内,碱度 2.0 的实验

渣黏度显著高于其他碱度下的实验渣黏度。

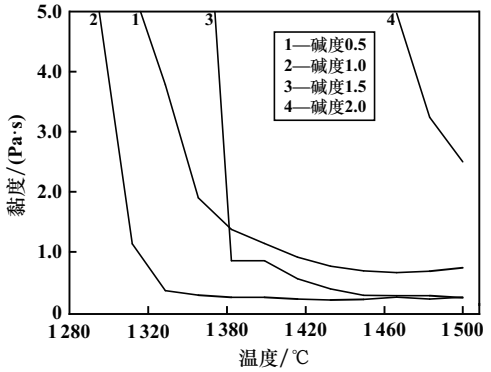


图1 不同碱度下实验渣黏度随温度的变化曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curves of tested slag at different basicity

图2为不同温度条件下实验渣黏度随碱度的变化曲线。由图2可知,相同温度下,随着碱度增大,实验渣黏度呈现先下降后上升的趋势。碱度1.0时,实验渣黏度最低,为0.2 Pa·s;碱度达到2.0时,实验渣黏度突增。

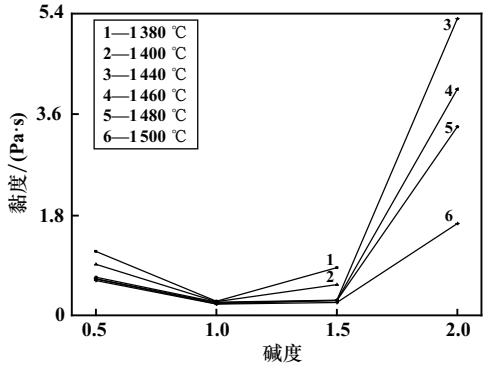


图2 不同温度下实验渣黏度随碱度的变化曲线

Fig. 2 Viscosity-basicity curves of tested slag at different temperature

2.2 碱度对转折点温度及黏流活化能的影响

完全熔化状态下,熔渣的黏度 η 与温度变化遵循Arrhenius公式:

$$\eta = A\exp\frac{E_\eta}{RT} \tag{1}$$

对式(1)两边取对数可得:

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E_\eta}{RT} \tag{2}$$

式中:A 为指前因子;R 为气体常数,8.314 J/(mol·K);E_η 为黏流活化能,J/mol;T 为热力学温度,K。

由式(2)可知,$\ln\eta$ 与 T^{-1} 呈线性关系。当熔渣的结构发生变化时(如结晶物相析出),黏度与温度的变化则不遵循Arrhenius公式。因此,把黏度与温度的函数关系开始呈非线性变化时的温度定义为实验渣的转折点温度,不同碱度下实验渣黏度与温度的函数关系如图3所示。

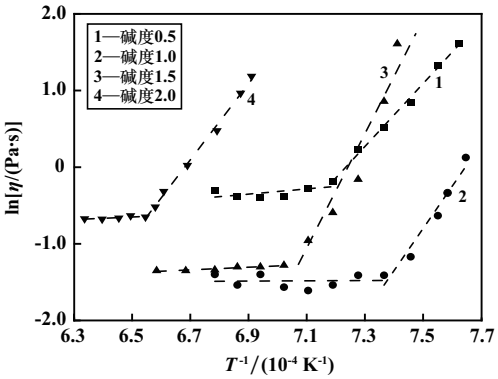


图3 不同碱度下实验渣黏度与温度的函数关系

Fig. 3 Relationship between viscosity of tested slag and temperature at different basicity

由黏度与温度的函数关系可进一步得到实验渣的黏流活化能。表3为不同碱度下实验渣转折点温度和黏流活化能。由表3可知,随着实验渣碱度升高,其转折点温度和黏流活化能均先降低后升高,在碱度1.0时达到谷值。在实际冶炼过程中,炉渣碱度控制在1.0为宜,不宜超过1.5,以达到降低熔点、促进化渣的目的。该条件下适宜的黏性特征可为渣铁分离和渣金反应提供良好的动力学条件,同时防止炉渣过于黏稠导致的溢渣或喷溅。

表3 不同碱度下实验渣的转折点温度和黏流活化能

Table 3 Turning point temperature and viscous flow activation energy of tested slag at different basicity

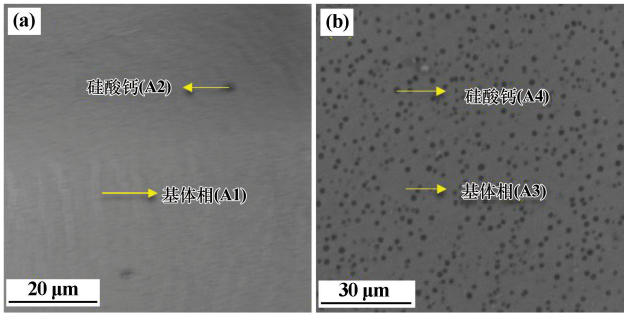
碱度	黏流活化能/(kJ·mol^{-1})	转折点温度/℃
0.5	301.61	1 439
1.0	243.61	1 325
1.5	246.97	1 430
2.0	408.28	1 573

2.3 碱度对实验渣冷却析晶物相的影响

图4为碱度0.5时实验渣在各特征点的SEM图,表4为碱度0.5时实验渣在各特征点时EDS分析结果。结合表4,从图4(a)可以看出,图中有少量物相析出,表明在1 439 ℃后开始析出物相,主要析出相为硅酸钙盐,同时铌、钛元素进入硅酸钙盐;从图4(b)可见硅酸钙盐相析出增多、长大,镁、铈元素进入硅酸钙。

图5为碱度1.0时实验渣在各特征点的SEM图,表5为碱度1.0时实验渣在各特征点的EDS结果。从图5(a)可见有少量物相析出,表明在1 325 ℃后开始析出物相,主要析出相为硅酸钙;从图5(b)可见有新

的榍石析出,硅酸钙长大。



(a) 转折点温度 (1 439 ℃);(b) 1 274 ℃,黏度 8 Pa·s

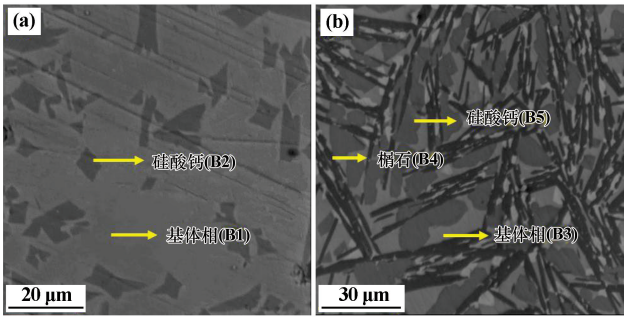
图 4　碱度 0.5 时实验渣的 SEM 图

Fig. 4　SEM images of tested slag at a basicity of 0.5

表 4　碱度 0.5 时实验渣特征点的 EDS 分析结果

Table 4　EDS analysis of feature points of tested slag at a basicity of 0.5

物相	质量分数/%						
	O	Si	Ca	Mg	Ti	Nb	Ce
A1	51.60	18.88	15.52	1.42	3.31	3.70	3.88
A2	50.53	19.50	21.19	—	4.93	3.85	—
A3	46.88	20.64	17.18	1.23	3.70	3.86	4.84
A4	48.32	22.87	15.30	1.01	3.39	3.37	4.17



(a) 转折点温度(1 325 ℃);(b) 1 270 ℃,黏度 8 Pa·s

图 5　碱度 1.0 时实验渣的 SEM 图

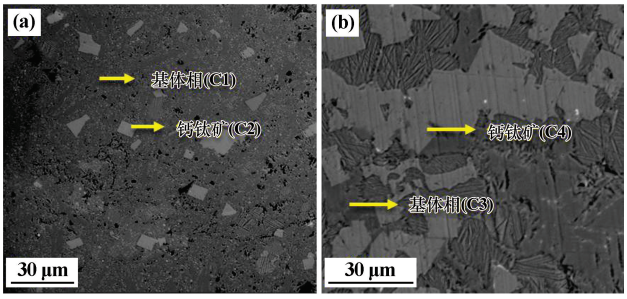
Fig. 5　SEM images of tested slag at a basicity of 1.0

表 5　碱度 1.0 时实验渣特征点的 EDS 分析结果

Table 5　EDS analysis of feature points of tested slag at a basicity of 1.0

物相	质量分数/%						
	O	Si	Ca	Mg	Ti	Nb	Ce
B1	48.45	15.10	21.99	1.67	3.21	3.95	3.67
B2	61.17	11.81	23.02	—	4.00	—	—
B3	49.94	13.17	17.43	2.34	4.73	3.88	4.97
B4	47.61	13.64	25.62	1.11	1.91	6.10	—
B5	51.88	20.14	26.70	—	1.28	—	—

图 6 为碱度 1.5 时实验渣在各特征点的 SEM 图,表 6 为碱度 1.5 时实验渣在各特征点的 EDS 结果。从图 6(a)可以看出,有少量物相析出,表明在 1 430 ℃后开始析出物相,主要析出相为钙钛矿;从图 6(b)可见钙钛矿析出增多并长大。



(a) 转折点温度(1 430 ℃);(b) 1 346 ℃,黏度 8 Pa·s

图 6　碱度 1.5 时实验渣的 SEM 图

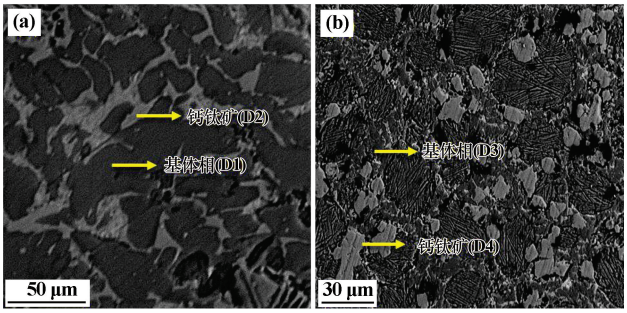
Fig. 6　SEM images of tested slag at a basicity of 1.5

表 6　碱度 1.5 时实验渣特征点的 EDS 分析结果

Table 6　EDS analysis of feature points of tested slag at a basicity of 1.5

物相	质量分数/%						
	O	Si	Ca	Mg	Ti	Nb	Ce
C1	48.00	12.87	26.13	1.02	1.25	5.96	3.02
C2	38.38	1.81	22.54	0.96	21.16	5.48	5.53
C3	45.83	13.82	28.23	1.38	1.53	4.42	2.98
C4	39.43	2.04	22.38	1.06	20.49	5.63	5.33

图 7 为碱度 2.0 时实验渣在各特征点时的 SEM 图,表 7 为碱度 2.0 时实验渣在各特征点时的 EDS 结果。可以看出,图 7(a)中有少量物相析出,表明在 1 573 ℃后开始析出物相,主要析出相为钙钛矿;由图 7(b)可见,随着温度降低,钙钛矿相连长大。



(a) 转折点温度(1 573 ℃);(b) 1 465 ℃,黏度 5 Pa·s

图 7　碱度 2.0 时实验渣的 SEM 图

Fig. 7　SEM images of tested slag at a basicity of 2.0

通过以上分析可知,实验渣黏度在温度降至转折点温度后发生急剧升高的原因在于晶体的析出。碱度 0.5 时析出的晶体为硅酸钙;碱度 1.0 时析出的晶体为硅酸钙、榍石;碱度 1.5 及 2.0 时析出的晶体为钙钛矿。上述研究结果可为铌精矿高温熔炼尾渣的矿相结构调控提供借鉴,服务于后续选矿或湿法

冶金处理工艺的设计开发。

表7 碱度2.0时实验渣特征点的EDS分析结果

Table 7 EDS analysis of feature points of tested slag at a basicity of 2.0

物相	质量分数/%						
	O	Si	Ca	Mg	Ti	Nb	Ce
D1	35.71	7.52	31.29	1.00	0.91	3.16	4.27
D2	37.71	6.65	22.01	1.95	18.04	6.49	5.05
D3	37.25	12.31	32.69	0.96	0.56	4.62	4.53
D4	39.18	1.65	20.86	2.30	16.83	7.53	7.65

3 结论

1）白云鄂博铌精矿高温熔炼渣系的黏度随着温度升高而降低，随着碱度增加先下降后上升，其中碱度1.0时，1 500 ℃下实验渣黏度为0.2 Pa·s；碱度2.0时实验渣黏度显著增加。

2）随着碱度升高，实验渣转折点温度和黏流活化能均先降低后升高。碱度1.0时，转折点温度和黏流活化能最低，分别为1 325 ℃和243.61 kJ/mol；当碱度2.0时，转折点温度达到1 573 ℃，黏流活化能激增为408.28 kJ/mol。

3）在不同碱度下，熔渣降温至转折点温度以下后的初始结晶相不同，碱度0.5时主要析出了硅酸钙，而碱度1.0时析出了钙钛矿和榍石，碱度1.5和2.0时主要析出了钙钛矿，且随着温度降低，钙钛矿尺寸增大。

参考文献(References)：

[1] GULLEY A L, NASSAR N T, XUN S. China, the United States, and competition for resources that enable emerging technologies[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018,115(16):4111-4115.

[2] MACKAY D A R, SIMANDL G J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum: A review[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(8):1025-1047.

[3] 马壮，赵增武，郭文涛. 铌精矿配碳球团熔分过程与元素迁移试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):99-104.
MA Zhuang, ZHAO Zengwu, GUO Wentao. Experimental study on melting separation and element migration of carbon-containing pellets of niobium concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(1):99-104.

[4] 翟明国，吴福元，胡瑞忠，等. 战略性关键金属矿产资源：现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019(2):106-111.
ZHAI Mingguo, WU Fuyuan, HU Ruizhong, et al. Strategic critical metal mineral resources: Current status and problems[J]. Science Foundation in China, 2019(2):106-111.

[5] 孙传尧，朱阳戈，宋振国，等. 我国锂铍钽铌矿产资源选冶加工现状与展望[J]. 中国工程科学, 2024,26(5):248-258.
SUN Chuanyao, ZHU Yangge, SONG Zhenguo, et al. Beneficiation, smelting and material processing of lithium, beryllium, tantalum, and niobium mineral resources in China: Current status and prospect[J]. Strategic Study of CAE, 2024,26(5):248-258.

[6] RODRIGUEZ M H, ROSALES G D, PINNA E G, et al. Extraction of niobium and tantalum from ferrocolumbite by hydrofluoric acid pressure leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015,156:17-20.

[7] KASIKOVA N I, KASIKOV A G, KOROTKOVA G V. Extraction of niobium from hydrochloric solutions with tertiary amines in aprotic diluents[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2010,83(3):424-429.

[8] 张锦瑞，王伟之，李富平，等. 金属矿山尾矿资源化[M]. 北京：冶金工业出版社, 2014.
ZHANG Jingrui, WANG Weizhi, LI Fuping, et aL. Resource utilization of metal mine tailings[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.

[9] 崔雷. 富铌渣中有价金属元素分离与富集的实验研究[D]. 沈阳：东北大学, 2020.
CUI Lei. Experimental study on separation and enrichment of valuable metal elements in niobium-rich[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.

[10] 马伟，钟祥，贺泽全，等. “两步”还原法制备中级铌铁新工艺中铌收率的研究[J]. 稀有金属, 1996,20(4):254-258.
MA Wei, ZHONG Xiang, HE Zequan, et al. Study on niobium yield in the new process of preparing intermediate ferroniobium by “two-step” reduction method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(4):254-258.

[11] 曹永仙，徐永香. 一种处理炼锡炉渣的新方法[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997,25(3):42-45.
CAO Yongxian, XU Yongxiang. A novel method for treating tin smelting slag[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997,25(3): 42-45.

[12] 赵燕鲁，张波，刘承军，等. 白云鄂博铌精矿氢还原研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):112-116.
ZHAO Yanlu, ZHANG Bo, LIU Chengjun, et al. Hydrogen reduction process for Bayan Obo niobium concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(6):112-116.

[13] 杨双平，杨尚琦，何少红，等. 钒钛磁铁矿熔分碱度对炉渣冶金性能的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):122-126.
YANG Shuangping, YANG Shangqi, HE Shaohong, et al. Effect of basicity on metallurgical properties of vanadium-titanium slag in melting[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(5): 122-126.

[14] CHEN W, YANG G Y, ZHU L G, et al. Reducing surface cracks and improving cleanliness of H-beam blanks in continuous casting: Improving continuous casting of H-beam blanks[J]. High Temperature Materials and Processes, 2019,38(2019):612-620.

引用本文：李锦涛，贾中帅，张波，等. 碱度对白云鄂博铌精矿高温熔炼渣系黏性特征的影响研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):114-118.
LI Jintao, JIA Zhongshuai, ZHANG Bo, et al. Effect of basicity on viscosity characteristics of high-temperature melting slags of Bayan Obo niobium concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):114-118.