

熔融氧化镍渣连续冷却过程磁铁矿晶体析出长大行为

李彬, 杜雪岩, 申莹莹

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 镍渣中铁元素的高效提取一直是镍渣高效高值化再利用关注的热点。本实验利用 Factsage 软件对熔融氧化镍渣中磁铁矿晶体的形成及优先选择性析出行为进行预测, 然后采用高温激光共聚焦显微镜 (HT-CLSM) 对熔融氧化镍渣连续冷却过程中磁铁矿晶体的析出长大进行原位观察, 对比研究了 5~50 °C/min 冷却速率下磁铁矿晶体的生长过程, 通过 SEM-EDS、XRD、ICP 手段对样品的形貌、物相和成分进行分析表征。结果表明, 熔融氧化镍渣连续冷却过程磁铁矿晶体会从熔体中优先选择性析出, 初始析出温度在 1430~1450 °C 之间。较低的冷却速率 (5~15 °C/min) 下, 晶体初始形核析出较慢, 晶粒在 1200~1400 °C 稳定生长, 平均生长速率可达 0.141 μm/s, 最终晶粒尺寸超过 100 μm; 较高的冷却速率 (25~50 °C/min) 可以促使磁铁矿晶体在生长初期迅速形核并析出, 但稳定生长速率较小, 最终晶粒尺寸在 20~30 μm 范围。

关键词: 镍渣; 熔融氧化; 磁铁矿晶体; 激光共聚焦显微镜; 原位观察

中图分类号: TF125.2⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1821-07

中国甘肃有丰富的硫化镍矿资源和中国最大的镍生产企业金川集团, 镍冶炼伴随而来的是排放大量冶金废渣。仅金川公司每年排放镍渣超过 100 万吨, 全国现有镍渣堆存量已超过 4000 万吨^[1]。镍渣铁含量高达 35%~40%, 同时还赋含少量镍、钴、铜有价金属元素^[2]。从资源化角度考虑, 赋含丰富有价金属元素的镍渣可作为一种储量丰富的矿产资源。目前仅有少量镍渣被用于矿井填充、制备混凝土等无机胶凝材料^[3,4], 而绝大多数镍渣都处于闲置堆存状态, 不仅占用大量土地, 污染环境, 而且造成有价金属资源的闲置浪费。因此, 从镍渣中提取有价金属, 尤其是镍渣提铁成为其高效高值化再利用的研究热点。

镍渣中成分复杂, 含铁相主要为铁镁橄榄石相 ((Fe, Mg)₂SiO₄), 铁镁橄榄石与脉石相互交错镶嵌, 导致 Si-Fe 分离困难^[5]。近年来, 采用熔融氧化-磁选技术从镍渣中提铁越来越受到相关学者的关注。熔融氧化工艺将镍渣高温矿相重构, 使渣中的铁元素由橄榄石相 (Fe₂SiO₄) 富集转变为磁铁矿相 (Fe₃O₄) 富集, 在不破坏 Fe-O 键的情况下实现 Fe-Si 分离, 最后通过磁选回收达到高效提铁目的^[6]。相比于传统还原法^[7,8], 氧化法工艺

简单, 经济性高, 且不会产生大量温室气体造成环境二次污染。同时, 熔融氧化提铁工艺可以与现有镍冶炼工艺无缝衔接, 利用镍冶炼排出渣水自带的潜热, 通过控制降温条件和通入弱氧化性气体, 将熔融渣水直接进行氧化处理, 实现渣中铁、镍、钴等有价金属组分的高效提取和二次利用。在镍渣熔融氧化提铁过程, 熔渣中的 Fe²⁺弱氧化而形成磁铁矿 (Fe₃O₄), 再通过降温过程温度控制实现磁铁矿晶体的选择性析出。析出晶体的形貌、颗粒尺寸将直接影响镍渣提铁的收率及品位; 同时, 析出磁铁矿晶体形貌也会影响回收 Fe₃O₄ 的电磁性能^[9,10]。因此, 研究高温熔渣中磁铁矿晶体的析出、生长行为对于镍渣高效提铁及后继功能化再利用具有重要意义。

高温熔渣结构成分复杂且温度条件苛刻, 其在析晶过程中晶体的形核、生长过程原位表征数据难以采集。差示扫描量热法(DSC)和差热分析(DTA)等传统的热分析法受表征方式、冷却速率等因素制约, 无法对高温熔渣的析晶过程进行原位观察和大温差控制^[11]。而高温激光共聚焦显微镜 (HT-CLSM) 以其原位微观表征、超高的升降温速率和精确的温度控制等特点, 广泛应用于熔渣的析晶行为研究^[12]。关于铁氧化物的熔体析晶行为

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51904139); 沈阳材料科学国家研究中心-有色金属先进加工与再利用国家重点实验室材料可持续发展联合基金 (18LHZD001)

作者简介: 李彬, 男, 1980 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: Lb99019@163.com

研究, 以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 三元渣系为基础的钢渣^[13,14]、铜渣^[15]已有相关报道, 但镍渣及其所属 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 四元渣系的熔体析晶鲜有研究报道。

本实验以镍渣为研究对象, 首先利用 Factsage 热力学软件, 对镍渣所属的 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-MgO}$ 四元渣系进行热力学计算, 提供磁铁矿相在熔渣连续冷却过程优先选择性析出的理论依据。然后通过高温激光共聚焦显微镜原位观察不同降温速率下磁铁矿晶体在高温熔体中的析出及生长行为, 并对其析晶、生长规律及机理进行探索分析。相关结论可为镍渣熔融氧化高效提铁和高值化再利用研究提供可靠的理论依据和技术参考。

1 实验

实验原料为金川镍冶炼厂闪速炉排放的水淬镍渣, 呈黑色不规则颗粒, 粒径 2~5 mm。实验前将其破碎至小于 200 目(约 74 μm), 加入适量调质剂调整三元碱度(R)为 0.6, $R=(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2\%$ 。调质剂使用分析纯级氧化钙(CaO), 使用前将其在 1000 $^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烘干。镍渣化学成分如表 1 所示, 原渣中全铁(TFe)含量 36.7%, 同时还赋含微量镍、钴、铜等有价金属元素。XRD 图谱(图 1)表明, 渣中主要物相为铁镁橄榄石相($(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$), 次结晶相为铁橄榄石(Fe_2SiO_4)。

采用高温激光共聚焦显微镜(HT-CLSM, VL2000DX-SVF17SP, Yonekura, Japan)对熔渣连续冷却过程进行原位观察, 获取磁铁矿晶体析出和生长的直观图像表征。图 2 为 HT-CLSM 的原理示意图。激光共聚焦显微镜利用激光束经照明针孔形成点光源, 由双向色

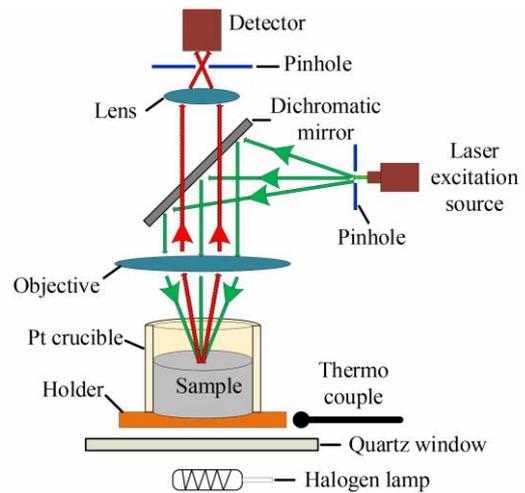


图 2 高温激光共聚焦显微镜(HT-CLSM)工作原理示意图

Fig.2 Schematic illustration for the HT-CLSM

镜分光器反射至焦平面(观察面), 在焦平面形成光点, 该光点发出的荧光沿原照射光路回到双向色镜分光器, 再由分光器送到探测针孔被探测器捕捉成像。焦平面上的光可以汇聚在探测针孔范围内成像, 而焦平面上方或下方的散射光都被挡在探测针孔之外而不能成像。这样以激光逐点扫描样品, 探测器也逐点获取对应光点的共聚焦图像并转化为数字信号传输至计算机, 最终在屏幕上形成整个焦平面清晰的共聚焦图像。

试验过程包括以下几个阶段: (1) 将装有调质镍渣的铂金坩埚置于 CLSM 的观察仓平台上, 观察仓抽真空后用 200 mL/min 的高纯氩气吹扫 20 min, 然后在 300 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下迅速升温至 1550 $^\circ\text{C}$, 保证镍渣处于完全熔融状态。(2) 关闭系统氩气通道, 同时解除 CLSM 观察仓的密封状态, 使样品暴露在空气气氛中, 保温 30 min, 熔融镍渣接触空气后充分氧化。(3) 以设定冷却速率 (5, 10, 15, 20, 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$) 匀速降温至 1100 $^\circ\text{C}$, 原位观察磁铁矿晶体在熔体中析出和生长的过程。(4) 以 500 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 迅速降至室温。图 3 给出了试验的时间-温度设计曲线。实验结束后, 将冷却样品回收用于 SEM 和 XRD 表征。记录降温过程中晶体生长的完整过程图像, 利用 Image J 图像分析软件测量并计算不同时间(温度)点单个晶体颗粒的面积, 并将其等效为圆面积, 得到等效晶体颗粒半径, 即单个晶体颗粒的平均生长半径。将首次观察到该晶体颗粒的时间标记为时间零点, 得到时间-生长半径曲线和温度-生长半径曲线, 对时间-生长半径曲线微分后还可获取不同温度点晶体瞬时生长速率。

采用化学法测定原渣中的全铁(TFe)含量, 采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES, ICAP-7400, Thermofisher, USA)分析原渣中其他元素含量。X射线

表 1 镍渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of nickel slag ($\omega/\%$)

Fe	Mg	Ni	Co	Cu	Si	Ca
36.74	5.96	0.38	0.1	0.28	16.23	0.84

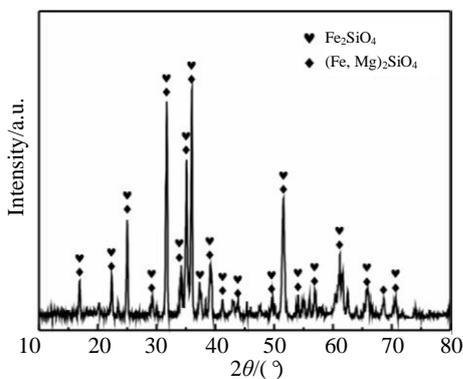


图 1 镍渣的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of nickel slag

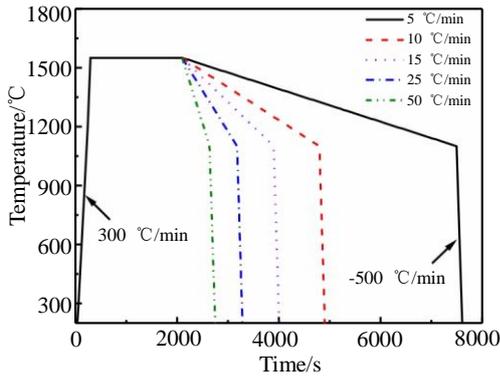


图 3 试验的时间-温度曲线

Fig.3 Time-temperature curves of the experiment

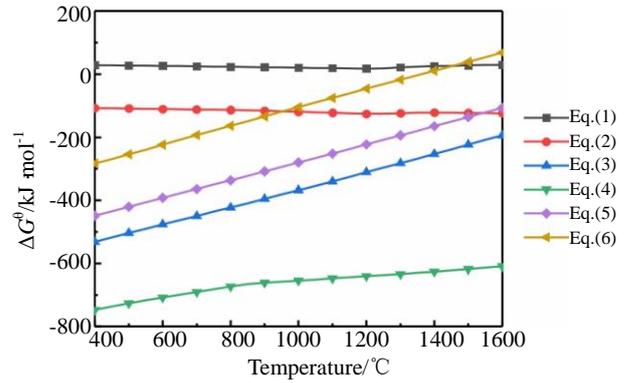


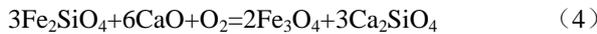
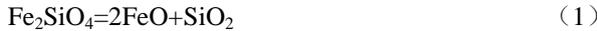
图 4 镍渣熔融氧化过程可能发生反应的 ΔG^0 随温度的变化曲线
Fig.4 Relationship between ΔG^0 and T of the possible reaction during the molten oxidation of nickel slag

衍射仪 (XRD, D/Max 2400, RIGAKU, Japan) 和场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6700F, JEOL, Japan) 用于表征样品物相、形貌和微区成分。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

镍渣中主要含铁相为 Fe_2SiO_4 , 在镍渣熔融氧化过程中可能发生的化学反应如下:



利用 Factsage 7.3 热力学软件计算了(1)~(6)化学反应方程 ΔG^0 值随温度的变化情况, 如图 4 所示。从各反应吉布斯自由能 (ΔG^0) 随温度的变化曲线可以看出, 加入适量 CaO 可以破坏硅酸盐网状结构, 促使 Fe_2SiO_4 释放出 FeO (反应 2), 熔渣中的 Fe^{2+} 发生氧化反应会优先生成磁铁矿 (Fe_3O_4) (反应 3), 且其优先反应趋势在加入适量 CaO 后显著增加 (反应 4)。在温度超过 1360 °C 以后, Fe_3O_4 向 Fe_2O_3 转变 (反应 6) 的 ΔG^0 值大于零, 说明此时生成的磁铁矿已经很难自发转变为赤铁矿。

研究表明, 镍渣属 CaO-FeO-SiO₂-MgO 四元渣系, 当三元碱度 ($R=(CaO\%+MgO\%)/SiO_2\%$) 为 0.6~0.9 时有利于镍渣中的铁橄榄石相转变为磁铁矿相^[16]。本研究采用碱度 0.6 的调质镍渣进行实验, 以调质渣中 CaO、FeO、SiO₂、MgO 组分含量为计算依据, 采用 Factsage 7.3 热力学软件绘制 CaO-FeO-SiO₂-MgO 四元渣系在空气气氛下的三元相图, 如图 5 所示。由相图可以看出, 镍渣成分点位于尖晶石相区中心, 说明在合适的温度条件下, 调质镍渣在

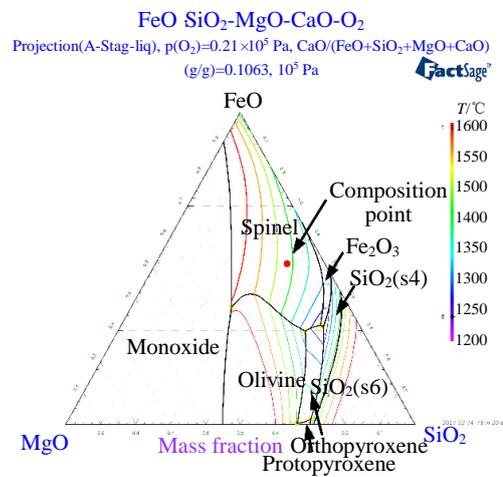


图 5 CaO-FeO-SiO₂-MgO 渣系的三元相图 ($R=0.6, P_{O_2}=0.21 \text{ kPa}$)
Fig.5 Phase diagram of CaO-FeO-SiO₂-MgO slag system in an air atmosphere

氧化性气氛中可以形成稳定的磁铁矿 (Fe_3O_4) 相。

采用 Factsage 7.3 热力学软件对 CaO-FeO-SiO₂-MgO 四元渣系冷却过程的物相组成进行模拟计算, 得到四元渣系冷却过程物相演变曲线, 如图 6 所示。通过模拟计算可知, 熔渣中尖晶石相的理论初始析晶温度为 1466 °C, 析晶温度区间为 1252~1466 °C。辉石为第二析出相, 其理论初始析晶温度为 1259 °C。由此可知, 在 1259~1466 °C 温度区间只有液相与尖晶石相存在, 而并无其他相析出, 这为熔渣中磁铁矿晶体的优先选择性析出提供了理论依据。

2.2 晶体生长 HT-CLSM 原位观察

采用高温激光共聚焦显微镜 (HT-CLSM) 对熔融氧化镍渣连续冷却过程中, 熔渣表面磁铁矿晶体析出长大的全过程进行原位观察, 图像信息如图 7 所示。图 7a~7d 为 5 °C/min 冷却速率下, 随机选取的一个晶体颗粒析出长大的完整过程, 用红圈标出。图 7a 观察到晶体刚从熔

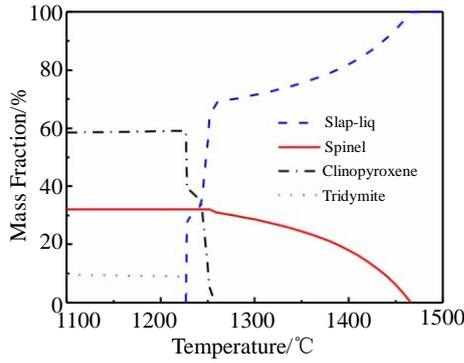


图 6 CaO-FeO-SiO₂-MgO 渣系冷却过程的物相组成及转变 (R=0.6, P_{O₂}=0.21 kPa)

Fig.6 Variation of phase composition in molten CaO-FeO-MgO-SiO₂ system during solidification process

液中析出, 颗粒较小, 呈截角三角形状, 温度为 1370 °C, 标记该时刻为此晶粒的生长时间零点。图 7b~7d 分别为该晶粒生长 550, 1100 和 1700 s 后的形貌图片, 温度分别为 1325, 1278 和 1228 °C。可以看出随着温度降低, 晶粒逐渐长大, 晶体由初始的截角三角形转变为正六边形, 颗粒大小由 5 μm 增长至约 110 μm。图 7e~7h 为 10 °C/min 冷却速率下晶粒析出生长的过程图像。图 7e 中晶粒刚从熔体中析出, 温度为 1370 °C。图 7f~7h 分别为该晶粒生长 100, 300 和 500 s 后的形貌, 温度分别为 1353, 1320 和 1287 °C。10 和 15 °C/min 冷却速率下晶粒生长过程中形貌特征变化与 5 °C/min 冷却速率条件下相似, 初始析出晶体颗粒较少, 单个晶粒迅速生长, 粒径大小由 5~10 μm 增长至 100 μm 以上。当冷却速率增至 25 °C/min 时, 晶体生长过程发生了明显变化, 如

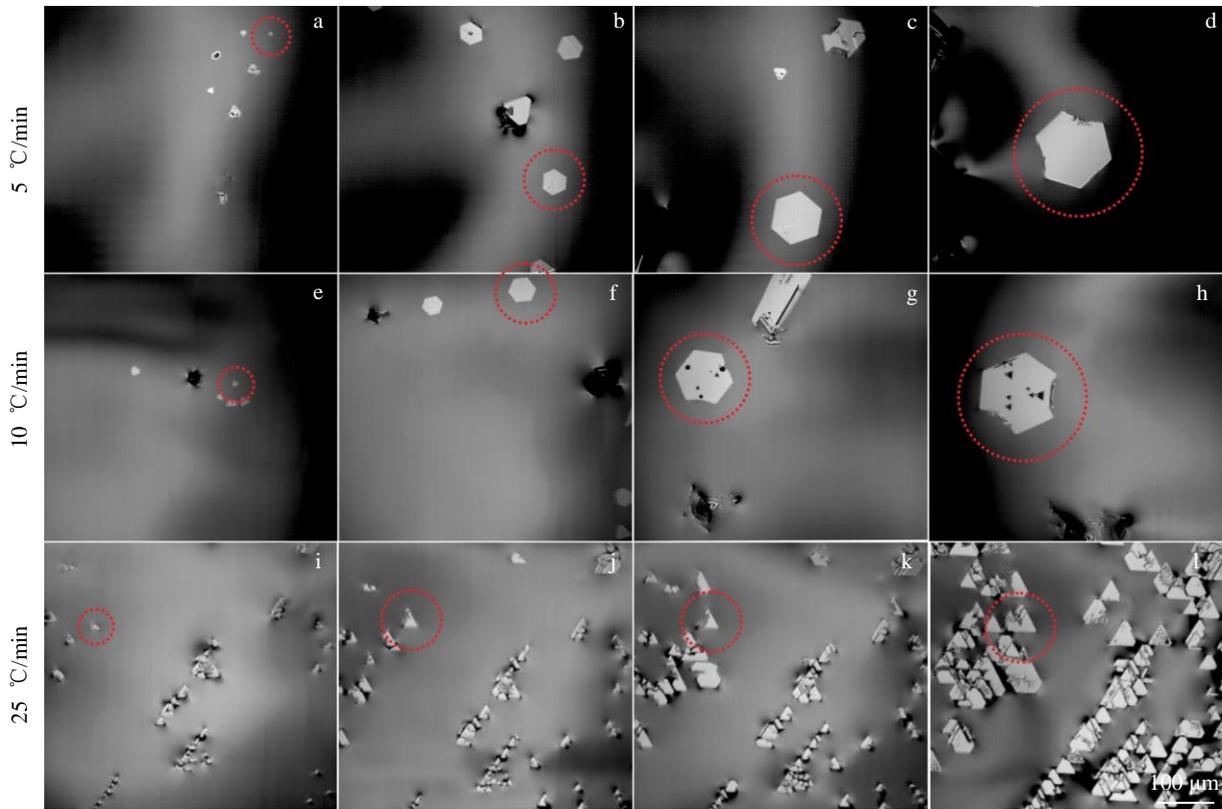


图 7 冷却速率 5 °C/min, 10 °C/min, 25 °C/min 条件下熔渣中磁铁矿晶体生长的 HT-CLSM 原位观察

Fig.7 HT-CLSM snapshots of magnetite crystal growth in molten slag at different cooling conditions: (a) 1370 °C, 0 s; (b) 1325 °C, 550 s; (c) 1278 °C, 1100 s; (d) 1228 °C, 1700 s; (e) 1370 °C, 0 s; (f) 1353 °C, 100 s; (g) 1320 °C, 300 s; (h) 1287 °C, 500 s; (i) 1430 °C, 0 s; (j) 1380 °C, 120 s; (k) 1330 °C, 240 s; (l) 1180 °C, 600 s

图 7i~7l 所示。图 7i 为 25 °C/min 冷却速率下晶粒初始析出时的图像, 温度为 1430 °C。可以看出, 此时已有大量小颗粒晶体析出, 其分布均匀, 形貌为三角形状。图 7j~7l 分别为晶粒生长 120, 240 和 600 s 后的形貌图片, 温度分别为 1380, 1330 和 1180 °C。可以明显观察到, 随着温

度降低不断有小晶粒析出, 但析出晶粒的形貌、尺寸变化并不明显, 最终生成晶粒尺寸也明显偏小。由原位观察及分析可以得出, 在 5~15 °C/min 较低的降温速率下, 熔体中析出晶体颗粒数量较少, 但最终长成颗粒的尺寸较大, 可达 100 μm 以上; 而降温速率增长至 25 °C/min 以

上时, 初始阶段细小晶粒大量析出, 但后继生长缓慢, 最终长成晶粒尺寸普遍较小, 在 20~30 μm 之间。

在 5~50 °C/min 不同冷却速率下, 共聚焦显微镜首次观察到熔体液面有晶体析出的温度在 1430~1450 °C 温度区间。冷却速率为 5~15 °C/min 时, 虽然在 1430 °C 以上观察到熔体表面有晶体析出, 但其并未稳定生长, 只是偶尔有细小晶粒析出, 随后又消失在熔体中, 当温度降至 1400 °C 以下时, 才能够观察到晶粒的稳定生长过程。而在 25~50 °C/min 冷却速率下, 1450 °C 可以观察到大量细小晶粒快速析出, 同时随着温度降低, 不断有细小晶粒析出, 但颗粒生长并不明显。这可能与晶体析出的过冷度和形核率有关^[17]。在临界冷却速率以下, 过冷度与形核速率成正比^[18], 即高的降温速率, 过冷度大而形核率高, 容易形核而发生相变析出; 低的降温速率, 过冷度小形核率也小, 晶体析出缓慢, 而高温熔体中又存在较大的黏度阻力, 阻碍了析出晶粒的集聚生长, 部分细小晶粒形核后还可能再次溶解。因此在析晶初始阶段 (1430~1450 °C 温度区间), 高的冷却速率下晶体迅速大量析出, 并打破析出-溶解平衡开始生长; 而低的冷却速率下, 晶体析出缓慢, 需要经过一定时间的析出溶解平衡, 当降温至 1400 °C 以下, 形核速率增大, 晶体析出满足其稳定生长条件, 晶粒开始迅速生长。

2.3 成分和物相

图 8 为共聚焦显微镜冷却样品的 SEM 照片, A 相为优先析出相, B 相为基体相。表 2 列出了图 8 中 A 相和 B 相的 EDS 能谱分析结果。由 SEM-EDS 结果可知, 析出晶体 (A 相) 主要为含铁相, 而基体 (B 相) 主要为含硅相。图 9 为冷却样品的 XRD 图谱, 可以看出样品主要由磁铁矿相 (Fe₃O₄) 和辉石相 (Ca(Fe,Mg)Si₂O₆) 2 种物相组成, 与热力学模拟计算的预测结果相一致。由以上分析可证实共聚焦显微镜观察到的优先析出相为磁铁矿晶体。

2.4 晶体生长动力学

利用 Image J 图像分析软件统计不同冷却速率下单

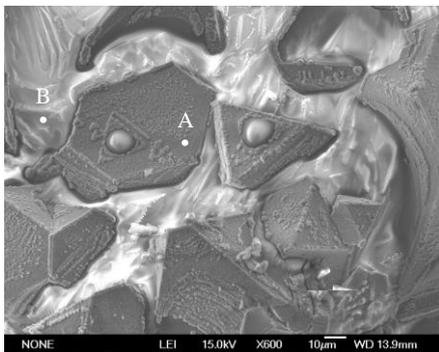


图 8 共聚焦显微镜观察后冷却样品的 SEM 照片

Fig.8 SEM image of cooling sample

表 2 图 8 中冷却样品 A 和 B 相的能谱分析

Table 2 EDS analysis of A and B phases of cooling sample in

Element	O	Fe	Mg	Si	Ca
A phase	27.43	62.59	9.66	0.07	0.25
B phase	45.49	6.51	9.22	31.50	7.28

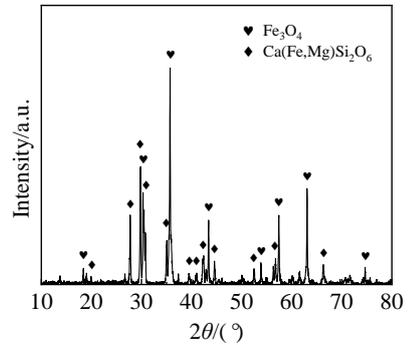


图 9 共聚焦显微镜观察后冷却样品的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of cooling sample

个晶粒在各生长时间点的等效半径, 得到时间-粒径的晶体生长动力学曲线, 如图 10 所示。可以看出, 在 5 个不同的降温速率下, 生长时间和晶粒粒径具有较好的线性关系, 对其进行线性拟合后, 得到不同冷却速率条件下磁铁矿晶体的平均生长速率。随着冷却速率的增加, 晶体生长速率先增加后降低。5 °C/min 时生长速率为 0.034 μm/s, 10 和 15 °C/min 时, 生长速率明显增大, 分别为 0.1 和 0.141 μm/s, 当冷却速率增加到 25 和 50 °C/min 时, 晶体生长速率大幅降低, 分别为 0.013 和 0.023 μm/s。

统计不同冷却速率下单个晶粒在各温度点的等效半径, 得到晶体生长的温度-粒径曲线, 如图 11 所示。由图可知, 在 5~15 °C/min 冷却速率下, 磁铁矿晶体在 1400 °C 以下开始迅速长大, 当晶粒半径达到 60~70 μm 以后生长明显变慢。当冷却速率为 5 °C/min 时, 晶粒随温度降

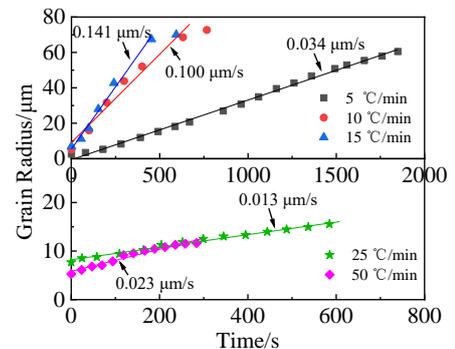


图 10 不同冷却速率下磁铁矿晶体时间-半径生长动力学曲线

Fig.10 Growth kinetics curves of magnetite crystals at different cooling rates

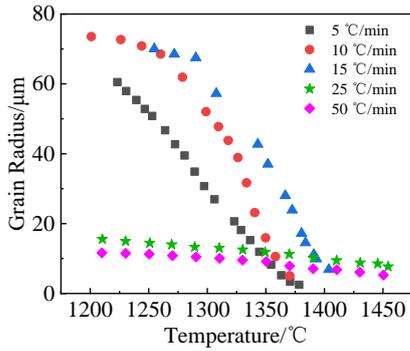


图 11 不同冷却速率下磁铁矿晶体颗粒温度-生长半径曲线

Fig.11 Temperature-radius curves of magnetite crystal particles at different cooling rates

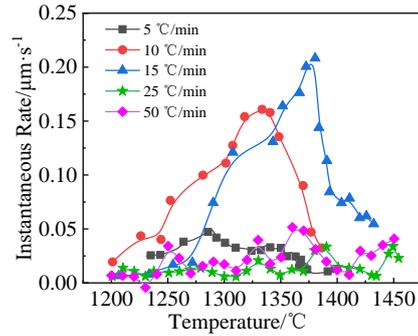


图 12 磁铁矿晶体颗粒在各温度点的瞬时生长速率变化

Fig.12 Variation of instantaneous growth rate of magnetite crystal particles at various temperature points

低而匀速生长，直到温度降至 1200 °C，晶粒半径长到 60 μm。而在 10 和 15 °C/min 条件下，温度分别降至 1250 和 1300 °C 时，晶粒半径可达到 70 μm，然后晶粒生长变缓。在 25~50 °C/min 的冷却速率下，晶体从 1450 °C 析出后就开始缓慢、匀速生长，直至熔渣凝固。

绘制整个降温过程中多个晶粒的时间-半径生长曲线，积分可得不同时间点的瞬时速率，而每一个时间点又对应于一个温度，以此绘制不同冷却速率下晶体在不同温度点的瞬时生长速率，如图 12 所示。图 12 清晰地展示出不同冷却速率下，磁铁矿晶体在不同温度点的生长状态。冷却速率为 5 °C/min 时，晶体在 1350~1280 °C 生长最快，冷却速率为 10 °C/min 时，晶体在 1370~1300 °C 生长最快，冷却速率为 15 °C/min 时，晶体在 1390~1310 °C 生长最快。当冷却速率大于 25 °C/min 时，各温度点晶体生长瞬时速率在一个稳定的数值附近波动。

通常，熔体中晶体生长过程分为以下步骤^[19]：

- (1) 产生相变驱动力，突破形核能量势垒，形成晶核；
- (2) 溶质扩散迁移至晶体-熔液界面；
- (3) 溶质吸附在晶体表面；
- (4) 溶质组元渗入晶体晶格，形成生长。

熔体中的晶体形核热力学驱动力可用式(7)表示^[20]：

$$f = (l_m \cdot \Delta T) / (T_m \cdot V) \quad (7)$$

式中， f 为形核驱动力， T_m 为熔化温度， ΔT 为过冷度， l_m 为原子熔化潜热， V 是单个原子体积。可以看出，对于同一熔体体系，晶体形核驱动力主要受过冷度 (ΔT) 影响。根据 Mullins-Sekerka 提出的界面稳定性函数理论可知，熔体中晶体生长形成固-液界面的稳定性与界面张力、温度梯度、界面前沿溶质浓度有关，而最终影响固-液界面晶体生长的因素主要为熔体黏度、溶质扩散和组分过冷度^[21]。在初始析晶阶段 (1450~1400 °C)，25~50 °C/min 高的冷却速率可以得到较大的过冷度，熔体中溶质大量形核并析出，形成众多分布均匀的细小晶粒；而

5~15 °C/min 较低冷却速率下，过冷度小，晶体析出缓慢，晶核析出-溶解的平衡需要低于一定过冷度条件才会破坏，因此，此阶段晶体较难形成稳定生长。在晶体生长阶段 (小于 1400 °C)，25~50 °C/min 高的冷却速率条件下，由于初期大量析晶，熔体液相中的溶质浓度大幅降低，同时固相晶体迅速析出会迅速提高熔体黏度，导致晶体界面生长缓慢；而 5~15 °C/min 较低冷却速率下，晶体初始析出缓慢，液相中溶质浓度可以保证晶体生长的要求，熔体黏度相对也较低，在低于 1400 °C 的温度下，组分过冷度的增加进一步促进了晶体的析出，并能迅速扩散至固-液界面，形成晶体界面的迅速生长。

3 结 论

1) 熔融氧化镍渣连续冷却过程中磁铁矿 (Fe_3O_4) 相会优先选择性析出。

2) 通过 HT-CLSM 观察到磁铁矿晶体初始析晶温度在 1430~1450 °C 范围。5~15 °C/min 冷却速率下，磁铁矿晶粒在初始析出后经过形核-溶解的平衡过程，在 1200~1400 °C 温度区间稳定生长，晶体粒径达到 120~150 μm 后不再增大；25~50 °C/min 冷却速率下，磁铁矿晶体在初始析出后就开始缓慢稳定生长，直至硅酸盐基体凝固，最终晶体晶粒在 20~30 μm。

3) 在 5, 10, 15, 25, 50 °C/min 冷却速率下，熔融氧化镍渣中析出的磁铁矿晶体平均生长速率分别为 0.034, 0.100, 0.141, 0.013, 0.023 μm/s。在 15 °C/min 冷却速率下，晶体生长速率最大。

4) 磁铁矿晶体在熔体中的析出长大主要受过冷度、溶质扩散和熔体黏度 3 个因素的影响。低的冷却速率下初始析晶较少，但晶粒生长迅速，可得到较大晶粒；高的冷却速率初始析晶较多，但晶粒生长缓慢，最终得到晶粒尺寸较小。

参考文献 References

- [1] Li Xiaoming(李小明), Shen Miao(沈苗), Wang Chong(王翀) *et al. Materials Reports A(材料导报 A)*[J], 2017, 31(3): 100
- [2] Ma Yongbo(马永波), Du Xueyan(杜雪岩), Alibek Kakimov *et al. Multipurpose Utilization of Mineral Resources(矿产综合利用)*[J], 2018, 214(6): 30
- [3] Li Keqing(李克庆), Feng Lin(冯琳), Gao Shujie(高术杰). *Chinese Journal of Engineering(工程科学学报)*[J], 2015, 37(1): 1
- [4] Shan Changfeng(单昌锋), Wang Jian(王键), Zheng Jinfu(郑金福) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2018, 49(1): 304
- [5] Zhao Junxue, Zhao Zhongyu, Cui Yaru *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2012, 31(5): 1263
- [6] Ma Yongbo, Du Xueyan, Shen Yingying *et al. Metals*[J], 2017, 7(8): 321
- [7] Pan Jian, Zheng Guolin, Zhu Deqing *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(11): 3421
- [8] Li Xiaoming, Yang Haibo, Ruan Jinbang *et al. Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2020, 27(11): 1311
- [9] Gao Jing(高静), Ma Zhijun(马志军), Zhang Qi(张琪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(7): 2524
- [10] Li Bin, Rong Taolin, Du Xueyan *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(13): 18848
- [11] Zhao Guangdi(赵广迪), Zang Ximin(臧喜民), Zhao Zhuo(赵卓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2020, 49(11): 3809
- [12] Wang Zhanjun, Sohn II. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2018, 70: 1210
- [13] Semykina Anna, Nakano Jinichiro, Sridhar Seetharaman *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2011, 42(3): 471
- [14] Jung Sung Suk, Sohn II. *Environmental Science & Technology*[J], 2014, 48(3): 1886
- [15] Cao Hongyang(曹洪杨), Wang Jimin(王继民), Zhang Li(张力) *et al. Nonferrous Metals, Extractive Metallurgy(有色金属, 冶炼部分)*[J], 2013(6): 11
- [16] Ma Yongbo, Du Xueyan. *Metals*[J], 2018, 8(11): 956
- [17] Shaghayegh Esfahani, Mansoor Barati. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018, 49(2): 590
- [18] Hu Hanqi(胡汉起). *Principle of Metal Solidification(金属凝固原理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2000
- [19] Yao Lianzeng(姚连增). *Fundamentals of Crystal Growth(晶体生长基础)*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1995
- [20] Wei Saolou(魏绍楼), Huang Lujun(黄陆军), Chang Jian(常健) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2016, 65(9): 096 101
- [21] Vidal J, Romero R. *Crystal Research and Technology*[J], 2015, 16(7): 853

Precipitation and Growth Behavior of Magnetite Crystal During Continuous Cooling of Molten Nickel Oxide Slag

Li Bin, Du Xueyan, Shen Yingying

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The efficient extraction of iron from nickel slag has attracted more recent attention in the recycling of nickel slag. In this research, Factsage software was used to predict the formation and preferential precipitation behavior of magnetite crystal in molten nickel oxide slag. The precipitation and growth of magnetite crystal in molten nickel oxide slag during continuous cooling were in-situ observed by high temperature laser confocal microscope (HT-CLSM), and the growth characteristics of magnetite crystal under 5~50 °C/min cooling rate was studied. The morphology, phase and composition of the samples were characterized by SEM-EDS, XRD and ICP. The results show that magnetite crystals are preferentially precipitated from the melt during continuous cooling, and the initial precipitation temperature is between 1430~1450 °C. At low cooling rate (5~15 °C/min), the initial nucleation and precipitation of the crystals are slow, and the grains grow stably at 1200~1400 °C, with an average growth rate of 0.141 μm/s, and the final grain size is more than 100 μm. High cooling rate (25~50 °C/min) can promote the rapid nucleation and precipitation of magnetite crystal at the initial stage of growth, but the stable growth rate is small, and the final grain size is 20~30 μm.

Key words: nickel slag; molten oxidation; magnetite crystal; HT-CLSM; in-situ observation

Corresponding author: Du Xueyan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: duxy@lut.cn