



## 预氧化镍渣直接还原铁颗粒生长动力学

张馨艺, 李小明, 臧旭媛, 李 怡, 邢相栋

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055)

**摘 要:**煤基直接还原-磁选技术是实现镍渣中铁资源回收的重要方法。通过预氧化改善镍渣还原特性, 控制还原过程中铁颗粒的生长是该工艺的关键环节。本文以氧化率和金属化率为评价指标, 研究镍渣氧化行为及氧化条件对还原效果的影响。结合 XRD、SEM-EDS 及 Image-ProPlus 图像分析, 探究预氧化镍渣还原过程铁颗粒生长特性并建立铁颗粒的生长动力学模型。结果表明: 预氧化技术能改变镍渣含铁物相类型, 有利于提高还原产物金属化率。延长还原时间及升高还原温度能够加快还原产物中金属铁颗粒的聚集和生长速度。还原温度 1373 K 还原时间从 30 min 延长至 60 min 时, 铁颗粒的平均尺寸由 8.32  $\mu\text{m}$  增加到 29.44  $\mu\text{m}$ 。预氧化镍渣还原过程中铁颗粒生长活化能和指前因子分别为 14.591 kJ/mol 和 3.341, 控制因素为表面扩散及铁颗粒迁移。

**关键词:** 预氧化; 镍渣; 直接还原; 金属铁颗粒; 生长动力学

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2218-09

中图分类号: TF111

文献标志码: A

**引文格式:** 张馨艺, 李小明, 臧旭媛, 等. 预氧化镍渣直接还原铁颗粒生长动力学[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2218–2226. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40003

ZHANG Xin-yi, LI Xiao-ming, ZANG Xu-yuan, et al. Growth kinetics of metallic iron particles in coal-based direct reduction of pre-oxidized nickel slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2218–2226. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40003

硫化镍矿闪速炉或富氧顶吹炉冶炼过程中排出的镍渣, 含有较高含量的铁以及一定量的铬、镍等有价金属, 是一种重要的含铁二次资源<sup>[1-2]</sup>。由于缺乏高效低成本处理技术, 镍渣大量堆存, 占用土地且造成金属资源浪费, 开展镍渣资源化利用技术研究具有重要的经济价值和环保效益<sup>[3]</sup>。

镍渣中铁含量高, 提铁利用最受关注。提铁工艺中, 直接还原-磁选技术<sup>[4-6]</sup>工艺简单、成本相对较低, 该工艺应用的关键是如何实现高效还原和促进金属铁颗粒快速长大。前人在强化矿石或冶金渣固态还原方面开展了大量研究, 先后提出了配加添加剂<sup>[7-9]</sup>、机械活化以及预氧化<sup>[10]</sup>等强化还原方法。其中预氧化技术因能够改变矿石或冶炼渣的晶格结构, 增加比表面积<sup>[11-13]</sup>, 降低后续还原温度, 促

进还原顺利进行<sup>[14-15]</sup>, 且不增加额外的熔剂或能耗, 受到广泛关注。镍渣中铁以铁橄榄石形式存在, 直接采用煤基还原难以获得较高的还原度, 通过预氧化的方式对还原过程进行强化是重要举措。同时, 还原过程中金属铁颗粒的大小对后续磁选分离工序具有重要影响。因此, 深入研究镍渣预氧化效果及预氧化镍渣直接还原过程中铁晶粒的形成、铁颗粒的聚集及长大机理、工艺过程控制是实现镍渣有效还原、并提高磁选回收率的关键。

本文作者借助 XRD、SEM 等分析表征手段, 系统研究经不同预氧化条件处理后的镍渣物相转变特征以及预氧化镍渣煤基还原行为。分析还原过程中产物内部金属铁颗粒的生长特性, 应用 Image-pro Plus (IPP) 软件测定铁颗粒粒径大小, 明

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774224)

收稿日期: 2020-08-10; 修订日期: 2020-12-29

通信作者: 李小明, 教授, 博士; 电话: 18702982898; E-mail: xmli88@126.com;

邢相栋, 副教授, 博士; 电话: 15802963200; E-mail: xaxingxiangdong@163.com

确镍渣煤基直接还原过程中金属铁颗粒的生长规律, 计算金属铁颗粒的生长动力学。为预氧化处理后的镍渣进行直接还原-磁选回收高品位铁合金产品提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验所用镍渣取自国内某镍冶炼厂闪速炉口排出的原渣, 为块状, 化学成分和物相组成分别如表 1 和图 1 所示。

表 1 镍渣化学成分

Table 1 Chemical components of nickel slag (mass fraction, %).

TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
39.40	49.68	32.50	9.70	2.30
CaO	Ni	Cu	Co	S
1.20	0.455	0.338	0.144	0.868

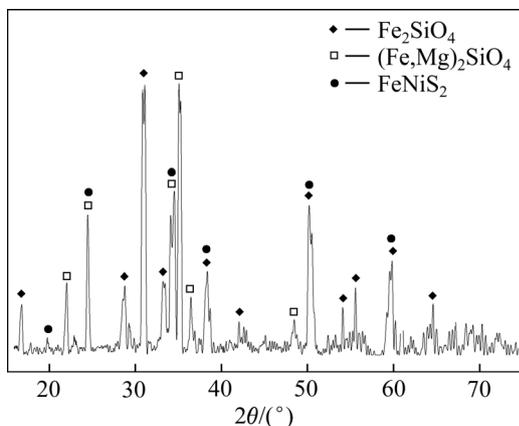


图 1 镍渣试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of nickel slag sample

由表 1 可知, 镍渣中铁含量较高, 接近 40%; SiO<sub>2</sub> 和 MgO 含量分别为 32.50% 和 9.70%; CaO 和

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低。除此之外, 渣中还含有少量 Ni、Cu、Co 等有价元素。图 1 表明, 镍渣中的主要结晶相为铁橄榄石(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、镁橄榄石((Fe,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 和 FeNiS<sub>2</sub>。

还原剂煤粉的工业分析和元素分析如表 2 所示, 煤粉中固定碳含量高, 硫含量低, 是优质含碳还原剂。

### 1.2 实验程序

镍渣样品破碎制样后于鼓风干燥箱 105 °C 干燥 8 h。称取一定量干燥后的镍渣, 配加 1% 粘结剂(羧甲基酸钠)和 8% 水混合均匀。送压样机压制成圆柱状样品( $d$  10 mm × 10 mm), 每块质量约 5 g。压制完成后, 120 °C 干燥 4 h, 备用。

高温预氧化实验采用卧式管式炉进行, 温度测量精度为 ±1 °C, 开始升温时以 1 L/min 在炉管一侧通空气, 另一侧排尾气。炉温到达设置温度(300~1000 °C)后, 将装有镍渣样品的瓷舟恒速推入炉内进行预氧化处理。氧化产物采用 SEM、XRD 和化学法分析, 并以此为原料开展还原实验。

还原实验设备为真空气氛数显井式炉。还原剂煤粉粒度小于 0.074 mm 为 100%。采用刚玉坩埚盛放预氧化样品, 还原剂煤粉按  $w(C)/w(Fe)=0.32$  称取放入坩埚, 并将样品完全埋入还原煤粉。实验过程中用 N<sub>2</sub> 作为保护气体, 流量为 20 mL/min。当井式炉以 20 K/min 的速率升温至所需温度时, 将装有预氧化样品的坩埚迅速放入炉内, 待还原至预设时间后, 将样品快速取出。冷却至室温后, 从煤粉中取出。还原产物研磨至粒度小于 0.074 mm, 分成两部分, 一部分采用化学法进行成分分析, 另一部分采用 SSX-550 扫描电镜进行形貌和微观结构分析。

镍渣氧化过程和还原过程分别选用氧化率和金属化率作为评价指标, 计算公式分别为式(1)和式(2)。

表 2 煤的工业分析及元素分析

Table 2 Proximate and elemental analyses of coal

Proximate analysis, w/%				Elemental analysis, w/%				
Moisture	Ash	Volatile	Fixed carbon	S	C	H	O	N
0.14	11.86	6.70	81.27	0.29	81.76	2.84	4.13	0.93

$$\alpha = \frac{w(\text{Fe}^{3+})}{w(\text{Fe}_T)} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $\alpha$ 为铁的氧化率，%； $w(\text{Fe}^{3+})$ 和 $w(\text{Fe}_T)$ 分别是氧化后镍渣中三价铁和全铁的相对含量，%。

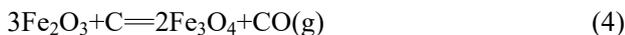
$$\eta = \frac{w(\text{Fe}_M)}{w(\text{Fe}_T)} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $\eta$ 为金属化率； $w(\text{Fe}_M)$ 表示还原样品中金属铁含量； $w(\text{Fe}_T)$ 表示原样中的全铁含量。

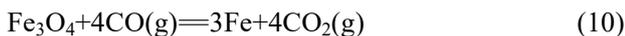
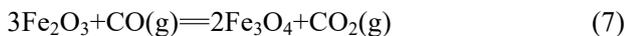
## 2 结果与讨论

### 2.1 反应热力学分析

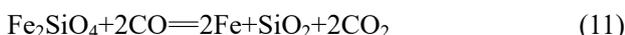
还原反应初期，预氧化镍渣样品表面与接触的煤粉发生直接还原反应。样品中涉及的含铁化合物包括 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 预氧化转化的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 以及残留的少量 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 等，可能发生的反应如式(3)~(6)所示：



同时，初始反应产生的还原性气体 $\text{CO}$ 向样品内部扩散， $\text{CO}$ 与样品内部未与煤粉直接接触的含铁化合物逐级发生间接还原反应，可能发生的反应如式(8)~(12)所示：



样品内部残留的少量 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 在实际反应温度和 $\text{CO}$ 分压条件下可能发生的还原反应如式(11)所示：



在高温下，间接还原生成的 $\text{CO}_2$ 内扩散至样品表面与煤粉中固定碳发生气化反应，保证了体系的还原性气氛，使得铁氧化物不断还原生成金属铁。

气化反应如式(12)所示：



利用Factsage热力学软件基于标准状态下对还原过程进行计算，并将预氧化镍渣中可能发生反应的 $\Delta G^\circ$ 与温度变化关系式作图，如图2所示。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 被 $\text{CO}$ 还原成 $\text{FeO}$ 的反应在较高的还原温度下可以进行，而 $\text{CO}$ 直接还原铁橄榄石的还原反应(反应(11))在热力学上不能自发进行。因此，进一步减少预氧化镍渣样品中残存的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 是获得良好还原效果的重要保证。

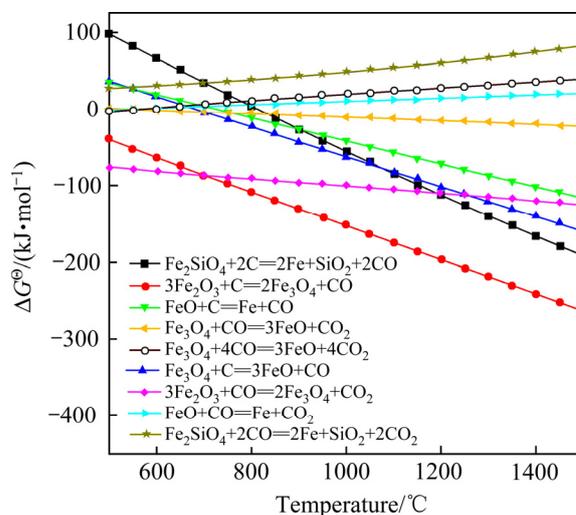


图2 镍渣还原过程中标准 Gibbs 自由能变化曲线

Fig. 2 Standard Gibbs free energy variation curves of nickel slag during reduction process

### 2.2 预氧化条件对镍渣氧化率的影响

镍渣在不同温度下预氧化 5~30 min，其氧化率如图3所示。镍渣氧化率随氧化时间和氧化温度增加而增大，特别是在较高的温度下，前 5 min 内样品的氧化率显著增大。当氧化温度为 300 °C、400 °C 和 500 °C 时，随着预氧化时间的增加，氧化率小幅度增大，当反应进行至 30 min 时仍呈缓慢上升的趋势，镍渣样品氧化率整体较低，小于 50%。提高预氧化温度，样品的氧化率随之增大。温度为 700 °C 时，镍渣氧化率随时间变化的幅度加大，在反应 30 min 后氧化率接近 70%。进一步提高氧化温度至 900 °C 和 1000 °C，反应前 5 min，氧化率迅速增大；并在 15 min 后，氧化率趋于平稳，此时氧化率达到 95% 以上。

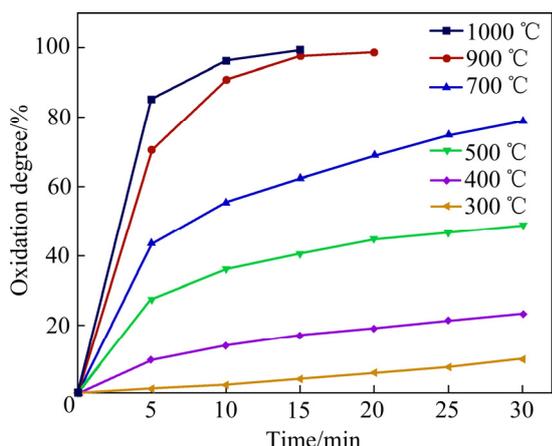


图 3 预氧化时间对镍渣氧化率的影响

Fig. 3 Effect of pre-oxidation time on oxidation degree of nickel slag

### 2.3 预氧化温度对镍渣金属化率的影响

镍渣在不同温度下预氧化 30 min 后, 在 1200 °C 分别还原 30 min、40 min、50 min 和 60 min 后的金属化率如图 4 所示。由图 4 可看出, 随着预氧化温度的升高, 或还原时间的延长, 预氧化镍渣还原产物的金属化率整体表现出升高的趋势。其中, 在预氧化温度由 400 °C 升高到 500 °C 时, 还原产物金属化率有明显的提升; 当还原时间延长到 50 min 后, 进一步提高预氧化温度, 对金属化率的影响逐渐减弱。金属化率随着预氧化温度的提高而增加的原因是: 在镍渣预氧化过程中, 主要含铁物相由铁橄榄石转变为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 降低了镍渣的还原难度。

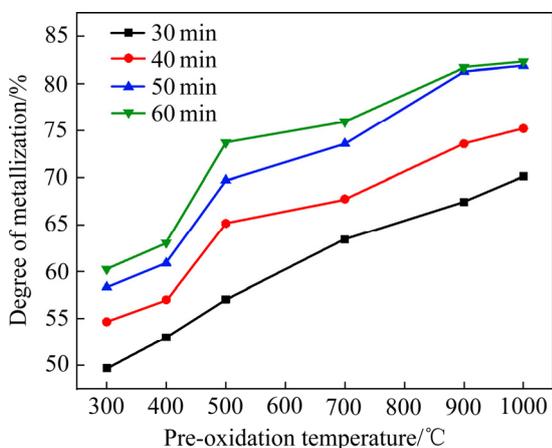


图 4 预氧化温度对镍渣金属化率的影响

Fig. 4 Effect of pre-oxidation temperature on degree of metallization of nickel slag

当预氧化温度较低时(300~400 °C), 镍渣中由铁橄榄石转变而成的简单铁氧化物含量较低, 镍渣中大部分铁相仍然以铁橄榄石存在, 还原难度较大; 随着预氧化温度提高, 镍渣中铁氧化物含量明显提高, 还原产物金属化率呈显著上升的趋势。同时, 预氧化过程中形成的孔隙有利于还原气体的扩散, 进一步加速了镍渣后续还原。

### 2.4 还原温度和时间对预氧化镍渣金属化率的影响

选取 900 °C 预氧化 30 min 的镍渣进行不同温度和时间的还原, 结果如图 5 所示。由图 5 可看出, 随着还原温度的升高, 预氧化镍渣还原产物的金属化率呈逐渐升高的趋势。当还原温度小于 1200 °C 时, 还原产物金属化率的增加幅度较大; 而当温度达到 1200 °C 后, 增加趋势逐渐减弱。相同的还原温度下, 随着还原时间的延长, 还原产物的金属化率也呈增大的趋势。1250 °C 还原 60 min, 样品最大金属化率为 83.89%。

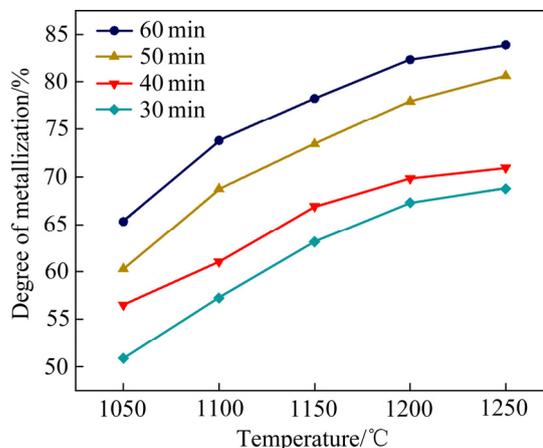


图 5 还原条件对预氧化镍渣金属化率的影响

Fig. 5 Effect of reduction conditions on degree of metallization of pre-oxidized nickel slag

### 2.5 铁颗粒形貌分析

将 900 °C 预氧化 30 min 的镍渣, 在不同的温度还原 60 min 后, 还原产物的 SEM 像如图 6 所示。由图 6 可看出, 在还原温度 900 °C 时, 还原产物中出现球形金属铁颗粒(见图 6 中亮白色部分)。还原温度增加到 1000 °C 时, 铁颗粒开始聚集, 尺寸逐渐变大。随着温度进一步升高, 大量的球形铁颗粒

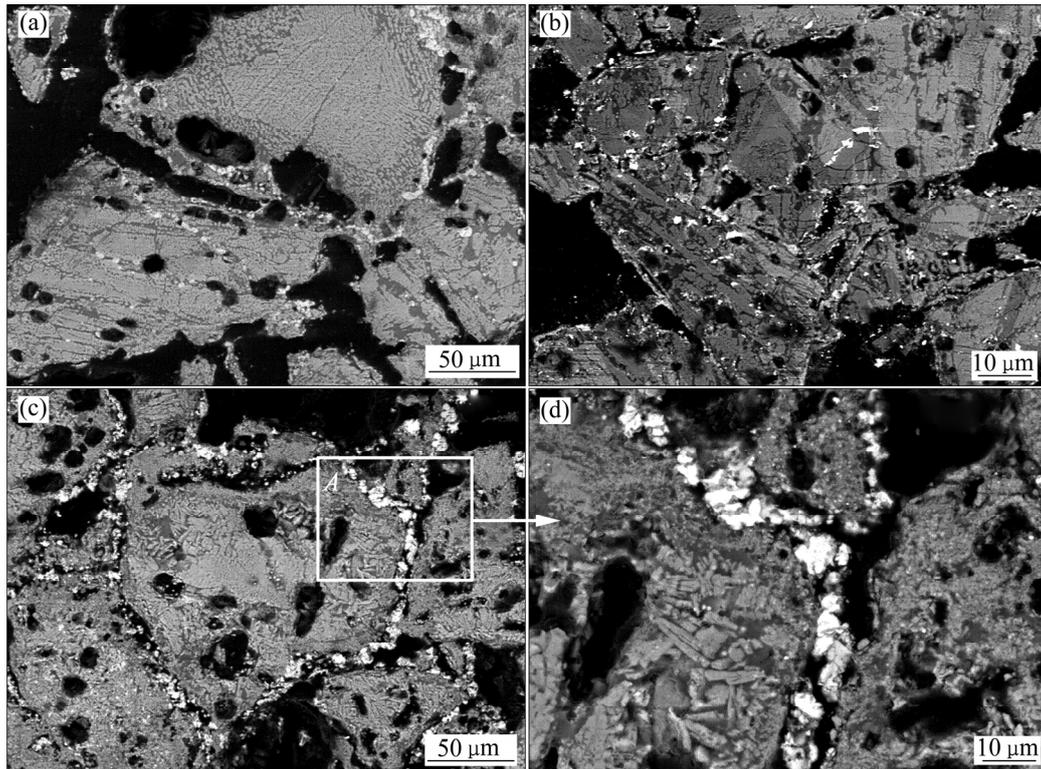


图6 预氧化镍渣在不同还原温度下还原 60 min 后还原产物的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of reduction products of pre-oxidized nickel slag at different reduction temperatures after reduction for 60 min: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c), (d) 1100 °C

逐渐从渣相中分离。温度是预氧化镍渣还原过程中影响金属铁颗粒聚集的重要因素，随着温度的升高，铁颗粒成核的吉布斯自由能越来越负，有利于金属铁颗粒形成。同时，提高还原温度还能够改善金属铁颗粒的扩散和迁移能力，从而对金属铁颗粒尺寸产生重要影响。

## 2.6 预氧化镍渣还原过程金属铁颗粒的生长动力学

将还原产物用树脂镶样固定并打磨抛光后采用 SEM 检测分析，采用 Image-Pro Plus(IPP)图像分析软件处理原始图片得到二值图像。为了保持分析结果与实验精度的一致性，分析过程中选用 3000 倍的 SEM 像对约 1000 至 2000 个金属铁颗粒的尺寸进行采集、统计、分析，获得铁颗粒的生长特性。不同还原条件下铁颗粒的平均粒径按截面积加权计算的等效圆直径得到，该计算方法可削弱频数较大的小颗粒粒径对平均粒径的影响，如式(13)所示：

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N D_i S_i}{\sum_{i=1}^N S_i} \quad (13)$$

式中： $D$  为样本平均等效圆直径， $\mu\text{m}$ ； $D_i$  为第  $i$  个铁颗粒的等效圆直径， $\mu\text{m}$ ； $S_i$  为第  $i$  个铁颗粒的截面积， $\mu\text{m}^2$ ； $N$  为样本中的颗粒总数。

预氧化镍渣还原过程中金属铁颗粒的平均尺寸如图 7 所示。由图 7 可看出，随着还原时间和温度的增加，尺寸较小的金属铁颗粒逐渐聚集长大为大尺寸颗粒。在还原温度为 900 °C 时，还原时间从 30 min 增加到 60 min 时，金属铁颗粒的平均尺寸从 2.80  $\mu\text{m}$  增加到 13.88  $\mu\text{m}$ ；在还原温度为 1100 °C 时，还原时间从 30 min 增加到 60 min，金属铁颗粒的平均尺寸从 8.32  $\mu\text{m}$  增加到 29.44  $\mu\text{m}$ 。

预氧化镍渣还原产物中颗粒生长过程可采用经典动力学方程<sup>[16-17]</sup>描述，如式(14)所示。

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = At \quad (14)$$

式中： $D$  为时间  $t$  时颗粒的尺寸( $\mu\text{m}$ )； $D_0$  为  $t=0$  时

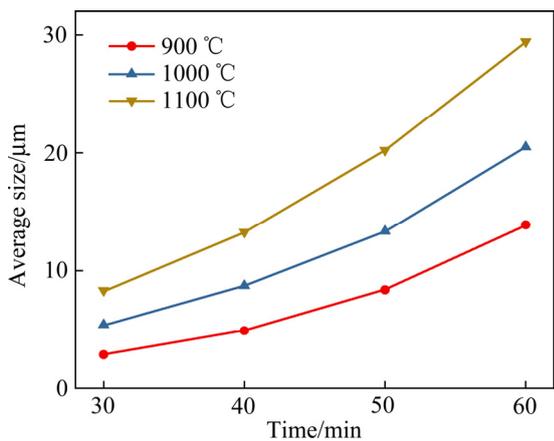


图 7 还原时间对金属铁颗粒平均尺寸的影响  
**Fig. 7** Effect of reduction time on average size of metallic iron particles

的颗粒粒径(μm);  $n$  为颗粒的动能增长指数(无量纲);  $A$  为与温度有关的常数(无量纲);  $t$  为生长时间(min)。

参数  $A$  符合式(15)所示的 Arrhenius 方程:

$$A = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (15)$$

式中:  $A_0$  为指前因子(无量纲);  $Q$  为颗粒生长活化能(kJ/mol);  $R$  为摩尔气体常数(J/(mol·K));  $T$  为绝对温度(K)。

将式(14)代入式(15)得

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = tA_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (16)$$

由于  $t=0$  时金属铁颗粒刚刚生成, 此时  $D_0$  远小于  $D$  可忽略不计, 则式(16)表示为

$$D^{1/n} = tA_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (17)$$

式(17)两边同时取对数, 得到如下方程:

$$\ln D = n \ln t + n \ln A_0 - n \cdot \frac{Q}{RT} \quad (18)$$

由式(18)可知,  $n$  和  $A$  的值可以分别从  $\ln D$  和  $\ln t$  以及  $D^{1/n}$  和  $t$  的图像斜率得到。在已知  $n$  和  $A$  的基础上,  $Q$  和  $A_0$  的值可分别由  $\ln A$  和  $1/T$  图像的斜率和截距得出。获得  $n$ 、 $A_0$ 、 $Q$  的值后, 可以建立预氧化镍渣还原过程中金属铁颗粒的生长模型, 由实验数据绘制的镍渣产物中铁颗粒  $\ln D$  与  $\ln t$  的关

系如图 8 所示。由图 8 可看出,  $\ln D$  与  $\ln t$  呈现较好的线性相关性, 在 900 °C、1000 °C 和 1100 °C 下求得  $n$  的平均值为 1.9986。

图 9 所示为 30 min 到 60 min 时不同温度下  $D^{1/n}$  与  $t$  的线性关系。相关系数  $A$  由图中直线的斜率得到。

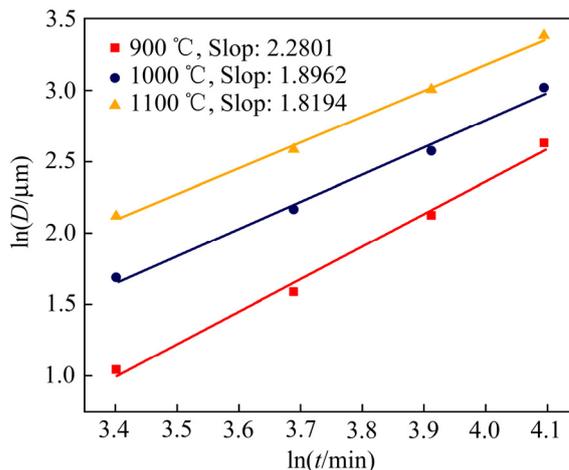


图 8 不同温度下铁颗粒  $\ln D$  与  $\ln t$  的关系  
**Fig. 8** Relationship between  $\ln D$  and  $\ln t$  of iron particles at different temperatures

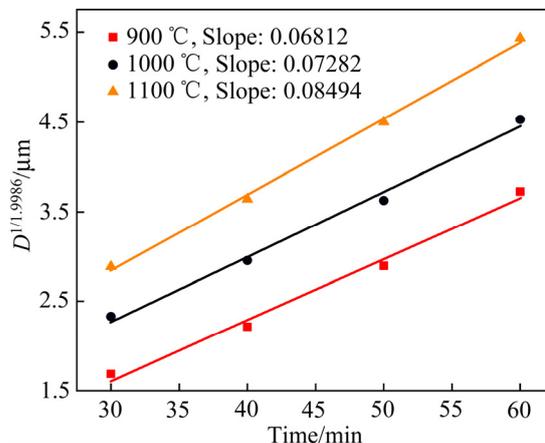


图 9 不同温度下铁颗粒  $D^{1/n}$  与  $t$  的关系  
**Fig. 9** Relationship between  $D^{1/n}$  and  $t$  of iron particles at different temperatures

图 10 所示为不同温度下  $\ln A$  与  $T^{-1}$  的关系。由图 10 中直线的斜率和截距可以得到金属铁颗粒生长过程中  $Q$  值为 14.591 kJ/mol,  $A_0$  为 3.341。

因此, 镍渣煤基还原过程中金属铁颗粒的生长模型可以表示为

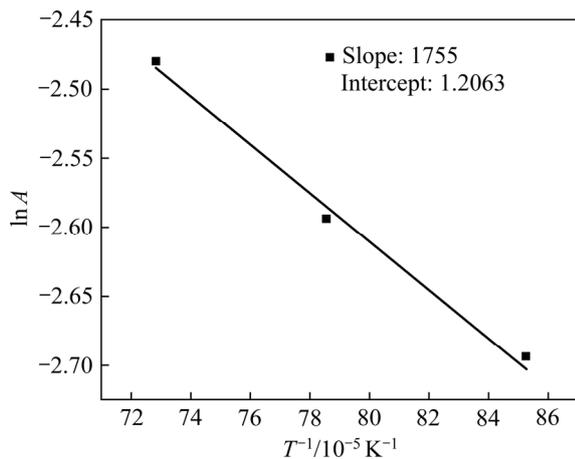


图 10 金属铁颗粒  $\ln A$  与  $T^{-1}$  的关系  
**Fig. 10** Relationship between  $\ln A$  and  $T^{-1}$  of metallic iron particles

$$D^{1/1.9986} = 3.341 t \cdot \exp\left(-\frac{14.591 \times 10^3}{RT}\right) \quad (19)$$

图 11 所示为预氧化镍渣煤基还原过程中金属铁颗粒的实测尺寸与计算尺寸的对比。直线为  $y=x$ ，两组数据在直线附近分布均匀，说明所建立的生长模型具有良好的相关性。因此，该模型可用于描述预氧化镍渣煤基还原过程中铁颗粒的生长尺寸。

### 2.7 预氧化镍渣还原过程中金属铁颗粒的生长行为和特点

图 12 所示为预氧化镍渣煤基还原机理图，镍渣在预氧化过程中二价铁被氧化成三价铁，经历了  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  的相变过程最终形成含有三价铁氧化物的预氧化镍渣。由图 12 可看出，在预氧化镍还原初始阶段温度较低，还原速率较小，

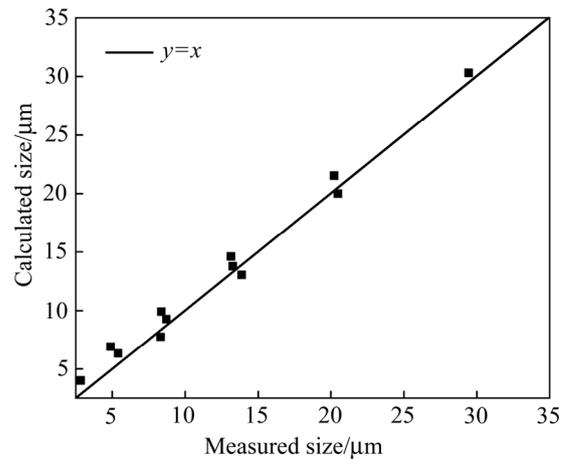


图 11 生长模型的线性相关性  
**Fig. 11** Linear correlation of growth model

预氧化镍渣和还原剂煤的物理结构和尺寸变化不大。随着还原反应进行，预氧化镍渣中的铁氧化物逐渐被还原，越来越多的铁颗粒从反应物的边缘向内逐渐生成，颗粒之间的空间增大。

镍渣煤基还原过程中金属铁颗粒的生长机理如图 13 所示。预氧化镍渣煤基还原过程中金属铁颗粒的生长分为金属铁成核阶段、深度还原阶段及铁颗粒生长阶段：在还原过程中，还原温度较低时，预氧化镍渣颗粒表面的铁氧化物在还原剂煤的作用下形成细小的金属铁颗粒，成为铁晶粒长大的晶核，此时为还原的第一阶段；随着还原时间的延长或还原温度升高，预氧化镍渣中的铁氧化物进一步被还原，新生成的金属铁未按自身晶格排列而具有极强的活性，以初始形成的晶核为中心逐渐集聚和收缩，完成第二阶段；随着金属铁生成量的不断增大，依照最小表面自由能的原理，铁颗粒不断聚合长大，最终生长成具有一定尺寸的金属铁连晶。

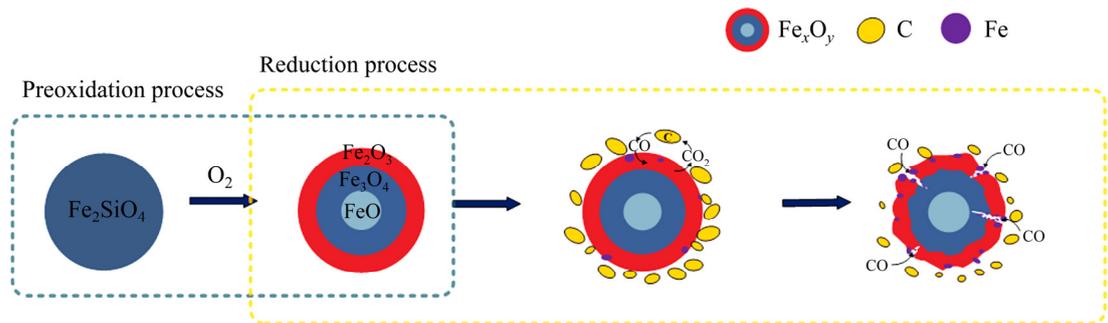


图 12 预氧化镍渣煤基还原机理示意图  
**Fig. 12** Schematic diagram of coal-based reduction mechanism of pre-oxidized nickel slag

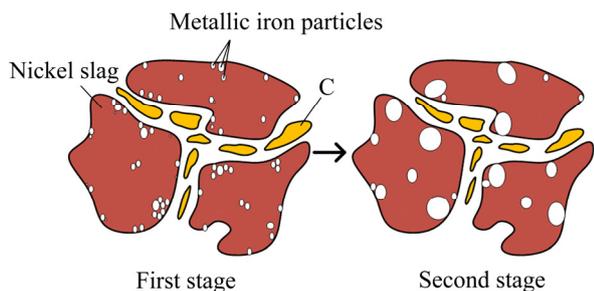


图 13 镍渣煤基还原过程中金属铁颗粒的生长机理

Fig. 13 Growth mechanism of metallic iron particles during coal-based reduction of pre-oxidized nickel slag

### 3 结论

1) 预氧化能够有效促进镍渣中二价铁向三价铁转化, 含铁物相经历  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  的变化。预氧化温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时, 镍渣的氧化程度显著增大, 氧化率达到 95% 以上。预氧化镍渣煤基  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  还原  $60\text{ min}$  时, 产物的金属化率可达到 83.89%。

2) 还原温度和时间是影响金属铁颗粒生长的主要因素, 还原时间的延长有利于金属铁颗粒的聚集生长, 升高温度有利于还原反应的进行及铁相的扩散聚集。预氧化镍渣在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时还原  $30\text{ min}$  和  $60\text{ min}$  时, 金属铁颗粒的平均尺寸从  $2.80\text{ }\mu\text{m}$  增加到  $13.88\text{ }\mu\text{m}$ ; 还原温度升高到  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 相应的金属铁颗粒平均尺寸从  $8.32\text{ }\mu\text{m}$  增加到  $29.44\text{ }\mu\text{m}$ 。

3) 预氧化镍渣直接还原过程中, 金属铁颗粒通过最小自由能原理逐渐聚集长大, 并成为嵌在渣相中的球形颗粒。预氧化镍渣还原过程中铁颗粒生长活化能和指前因子分别为  $14.591\text{ kJ/mol}$  和  $3.341$ , 生

长动力学模型为  $D^{1/1.9986} = 3.341t \cdot \exp\left(-\frac{14.591 \times 10^3}{RT}\right)$

( $30\text{ min} \leq t \leq 60\text{ min}$ ;  $1173\text{ K} \leq T \leq 1373\text{ K}$ )。

### REFERENCES

[1] 李小明, 沈苗, 王翀, 等. 镍渣资源化利用现状及发展趋势分析[J]. 材料导报, 2017, 31(3): 100–105.  
LI Xiao-ming, SHEN Miao, WANG Chong, et al. Analysis of the status quo and development trend of nickel slag resource utilization[J]. Material Guide, 2017, 31(3): 100–105.

[2] 李小明, 谢庚, 赵俊学, 等. 镍渣直接还原提铁及同时制备胶凝材料的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12): 51–55.  
LI Xiao-ming, XIE Geng, ZHAO Jun-xue, et al. Study on direct reduction of iron from nickel slag and preparation of cementitious materials at the same time[J]. Nonferrous Metals (Smelting), 2015(12): 51–55.

[3] SUN Y S, HAN Y X, GAO P, et al. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 2013, 20(5): 411–419.

[4] GAO P, SUN Y S, REN D Z, et al. Growth of metallic iron particles during coal-based reduction of a rare earths-bearing iron ore[J]. Miner Metall Process, 2013, 30(1): 74–78.

[5] PAN J, ZHANG G L, ZHU D Q, et al. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3421–3427.

[6] 李东升, 春铁军, 王臻, 等. 高磷铁矿含碳团块直接还原-磁选提铁[J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 375–381.  
LI Dong-sheng, CHUN Tie-jun, WANG Zhen, et al. Direct reduction-magnetic separation of iron-bearing agglomerates in high-phosphorus iron ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(2): 375–381.

[7] LI X M, WEN Z Y, LI Y, et al. Improvement of carbothermic reduction of nickel slag by addition of  $\text{CaCO}_3$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(12): 2658–2666.

[8] 耿超, 孙体昌, 杨慧芬, 等. 添加剂对海滨钛磁铁矿直接还原磁选钛铁分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1720–1728.  
GENG Chao, SUN Ti-chang, YANG Hui-fen, et al. Effects of additives on the separation of ferrotitanium by direct reduction magnetic separation of titan magnetite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1720–1728.

[9] 李小明, 张馨艺, 李怡, 等. 添加剂氧化钙对镍渣强化还原的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 887–895.  
LI Xiao-ming, ZHANG Xin-yi, LI Yi, et al. Effect of calcium oxide on carbothermal reduction of nickel slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 887–895.

[10] LI X M, ZHANG X Y, ZANG X Y, et al. Structure and phase changes of nickel slag in oxidation treatment[J]. Minerals, 2020(10): 313–325. DOI: 10.3390/min10040313.

- [11] WANG Z Y, ZHANG J L, XING X D, et al. Phase transitions and atomic-scale migration during the oxidation of a titania/ferrous oxide solution[J]. *JOM*, 2015, 68(2): 656–667.
- [12] PARK E, OSTROVSKI O. Effects of oxidation of titania ferrous ore on the ore structure and reduction behavior[J]. *ISIJ Int*, 2004, 44(1): 74–81.
- [13] GUO Y F, LÜ Y N, JIANG T, et al. Effect of pre-oxidation on Panzhihua ilmenite in solid state reduction process[J]. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(4): 413–419.
- [14] LIU S S, GUO Y F, QIU G Z, et al. Solid-state reduction kinetics and mechanism of pre-oxidized vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(10): 3372–3377.
- [15] GOU H P, ZHANG G H, CHOU K C. Influence of pre-oxidation on carbothermic reduction process of ilmenite concentrate[J]. *ISIJ International*, 2015, 55: 928–933.
- [16] NICHOLS F A. Theory of grain growth in porous compacts[J]. *J Appl Phys*, 1966, 37: 4599–4602.
- [17] LI G S, LI L P, JULIANA B G, et al. High purity anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry[J]. *Am Chem Soc*, 2005, 127(24): 8659–8666.

## Growth kinetics of metallic iron particles in coal-based direct reduction of pre-oxidized nickel slag

ZHANG Xin-yi, LI Xiao-ming, ZANG Xu-yuan, LI Yi, XING Xiang-dong

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The coal-based direct reduction-magnetic separation is an important process to recover iron from nickel slag. Improving the reduction characteristics of nickel slag by pre-oxidation and controlling the growth characteristics of iron particles during the reduction process are the key points of the process. In this paper, the pre-oxidation behavior of nickel slag and the influence of pre-oxidation conditions on the reduction process were investigated using the oxidation degree and the degree of metallization as the evaluation index. The growth characteristics of metallic iron particles during the reduction of pre-oxidized nickel slag were investigated by XRD, SEM-EDS and Image-Pro Plus image analysis, and the growth kinetic model of metallic iron particles was also developed. The results show that the phase containing iron in nickel slag can be changed by the pre-oxidation technique which is benefit for improving the metallization ratio of the reduced products. The aggregation and growth of metallic iron particles in the reduction products of pre-oxidized nickel slag can be accelerated as the reduction time prolonging and the reduction temperature increasing. The average sizes of the metallic iron particles increase from 8.32  $\mu\text{m}$  to 29.44  $\mu\text{m}$  when the reduction time is extended from 30 to 60 min at the reduction temperature of 1100  $^{\circ}\text{C}$ . The activation energy and prefactor of iron particle growth in the reduction process of pre-oxidized nickel slag are controlled by surface diffusion and iron particle migration are 14.591 kJ/mol and 3.341, respectively.

**Key words:** pre-oxidation; nickel slag; direct reduction; metallic iron particles; growth kinetics

**Foundation item:** Project(51774224) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2020-08-10; **Accepted date:** 2020-12-29

**Corresponding authors:** LI Xiao-ming; Tel: +86-18702982898; E-mail: xmli88@126.com;

XING Xiang-dong; Tel: +86-15802963200; E-mail: xaxingxiangdong@163.com

(编辑 李艳红)