



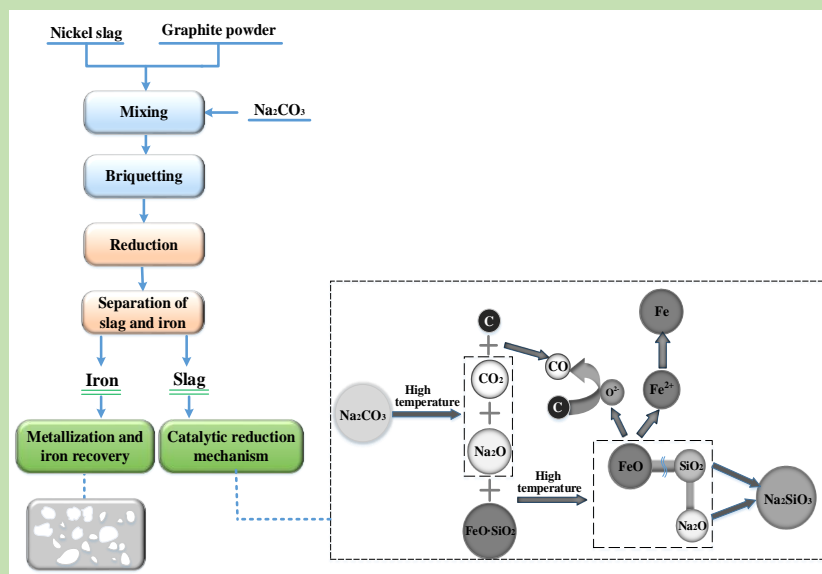
DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219187

## Catalytic effect of sodium carbonate on the carbothermic reduction of nickel slag

Xiaoming LI, Zhenyu WEN, Yi LI, Weian WANG, Xiangdong XING\*

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

**Abstract:** Nickel slag, a byproduct come from the nickel flash smelting process, contains a high content of iron and different quantities of valuable metals, such as nickel, copper, cobalt, etc. It is a potential metal resource for the iron and steel industry. The reasonable development and utilization of nickel slag meets the requirements of comprehensive utilization of secondary resources, with environmental, economic, and social benefits. However, nickel slag is difficult to reduce because of its complex mineral composition and containing a lot of fayalite, so catalyzing the reduction of



nickel slag to extract valuable metal has become an urgent issue. This work took the nickel slag with total iron content of 39.40wt% and  $\text{SiO}_2$  content of 32.50wt% as raw materials, the thermodynamic calculation and experimental were carried out with different proportions of sodium carbonate added. The results showed that with the increase of the proportion of sodium carbonate from 0 to 6wt%, the degree of metallization and iron recovery rate of the reduced products increased. The content of sodium carbonate increased to 8wt%, the degree of metallization and recovery rate of iron in the reduced products remained the same or even slightly decreased. The results of SEM showed that the particle size of iron in the reduction product without sodium carbonate added was only 6  $\mu\text{m}$ , and EDS analysis showed that fayalite was abundant. However, the particle size of iron in the reduction product for nickel slag added with 6wt% sodium carbonate was 17  $\mu\text{m}$ , and the content of fayalite was significantly decreased. The diffraction intensity of metallic iron was significantly increased in the XRD pattern. These results indicated that sodium carbonate can promote the reduction of nickel slag and the obtained large size of iron was helpful for subsequent magnetic separation.

**Key words:** nickel slag; fayalite; sodium carbonate; carbothermic reduction

收稿: 2019-04-25, 修回: 2019-06-18, 网络发表: 2019-07-02, Received: 2019-04-25, Revised: 2019-06-18, Published online: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774224; 51574189)

作者简介: 李小明(1974-), 男, 陕西省洛川县人, 博士, 教授, 从事冶金资源综合利用研究, E-mail: xml188@126.com; 邢相栋, 通讯联系人, E-mail: xaxingxiangdong@163.com.

**引用格式:** 李小明, 闻震宇, 李怡, 等. 碳酸钠对镍渣碳热还原的催化作用. 过程工程学报, 2020, 20(2): 182-188.

Li X M, Wen Z Y, Li Y, et al. Catalytic effect of sodium carbonate on the carbothermic reduction of nickel slag (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(2): 182-188, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219187.

# 碳酸钠对镍渣碳热还原的催化作用

李小明, 闻震宇, 李 怡, 王伟安, 邢相栋\*

西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055

**摘 要:** 以全铁含量 39.40wt% 和  $\text{SiO}_2$  含量 32.50wt% 的镍渣为原料, 针对其中的铁以铁橄榄石形式存在难以直接还原磁选提铁的问题, 在镍渣中添加不同质量比的碳酸钠促进镍渣碳热还原, 进行了热力学计算和实验验证。结果表明, 碳酸钠添加量由 0 增加至 6wt% 时, 还原产物中铁的金属化率和回收率不断增大, 继续增大碳酸钠添加量至 8wt% 时, 铁的金属化率和回收率略有减小。不添加碳酸钠的还原产物中铁粒径很小, 平均粒径为 6  $\mu\text{m}$ , 难还原的铁橄榄石大量存在, 而加入 6wt% 碳酸钠的还原产物中铁粒径粗大, 平均粒径增大至 17  $\mu\text{m}$ , 铁橄榄石含量明显降低, 金属铁的 XRD 衍射峰强度明显增加。

**关键词:** 镍渣; 铁橄榄石; 碳酸钠; 碳热还原

中图分类号: TF09

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)02-0182-07

## 1 前言

金属镍生产过程中排放的镍渣全铁含量一般约为 40%<sup>[1]</sup>, 与高炉炼铁用原矿石的工业品位相当<sup>[2]</sup>, 且含不同量的镍、铜、钴等有价金属<sup>[3]</sup>, 是潜力极大的可再利用二次资源。平均每生产 1 t 镍排出镍渣 6~16 t, 国内堆存的镍渣约达 4000 万吨, 且每年新增约 200 万吨<sup>[4]</sup>。镍渣的合理开发利用既符合二次资源综合利用的要求, 也具有环保、经济及社会效益。

国内外对有效利用镍渣中的有价金属元素开展了大量研究, 开发的工艺主要有湿法浸出有价金属<sup>[5]</sup>、熔融还原制备铁合金/耐蚀钢/镍铈<sup>[6]</sup>、直接还原-磁选制备精矿粉/直接还原铁<sup>[7]</sup>等。其中, 镍渣直接还原磁选提铁因冶炼温度较低、工艺借鉴性高、技术稳定等特点, 受到研究者广泛关注<sup>[8-11]</sup>。但由于镍渣中的铁元素主要分布于铁橄榄石相中, 可选的磁性铁矿物较少, 采用常规直接还原提铁工艺获得的有价金属回收率低, 因而研究镍渣的强化还原已成为行业关注的课题之一。

添加剂能在不改变反应总标准吉布斯自由能的条件下加快反应速率, 具有高效性和专一性, 因此用于催化含铁材料的还原过程。如添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可增强赤铁矿的碳热还原<sup>[12]</sup>, 添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对高磷褐铁矿和高磷菱铁矿矿物的碳热还原具有促进作用<sup>[13,14]</sup>, 在低碱度 ( $R=0\sim0.7$ ) 范围内增加  $\text{CaCO}_3$  有利于钒钛磁铁矿精矿直接还原和熔分<sup>[15]</sup>, 少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为添加剂有利于氧化铁还原并能增加其还原程度<sup>[16]</sup>。

尽管国内外对利用添加剂促进还原过程已经开展了一系列研究, 但重点集中在复杂难选铁矿石的强化还原, 对含铁废渣提铁的强化还原研究相对薄弱, 针对镍渣提铁的研究较少, 因此对镍渣的强化还原进行深入研究具有现实意义。

本工作以全铁含量 39.40wt% 的镍渣为原料, 研究了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量对镍渣碳热还原过程的影响, 并对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  催化镍渣中铁的还原过程进行机理分析, 旨在为镍渣等冶炼废渣强化还原提供理论依据。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

所用镍渣为某镍冶炼厂的闪速炉水淬渣, 全铁含量为 39.40wt%, 其它成分有 49.68wt%  $\text{FeO}$ , 32.50wt%  $\text{SiO}_2$ , 9.70wt%  $\text{MgO}$ , 少量  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  和  $\text{S}$  等。镍渣经干燥、粉碎至小于 200 目 (0.074 mm) 作为实验原料。镍渣的矿物组成如图 1 所示。可以看出, 镍渣的主要结晶相为  $\text{FeSiO}_3$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 。

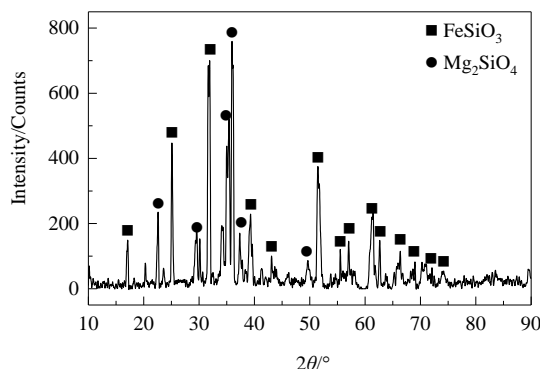


图1 镍渣的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of nickel slag

实验中以高纯石墨粉 (天津市风船化学试剂有限公司) 为还原剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (天津市北联精细化学品开发有限公司) 为碱性添加剂, 羧甲基纤维素 (天津市北联精细化学品开发有限公司) 为粘结剂, 在高纯氩气 (腾龙化工有

限公司)气氛下还原。

## 2.2 实验设备与方法

还原炉的主要部件是立式管式炉(南京博蕴通仪器科技有限公司),配有重量自动平衡装置,检测精度为1 mg。炉温由温度控制器(深圳市顺新光电科技有限公司)控制,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。天平(瑞士 METTLER TOLEDO)和温度控制器连接到计算机上,用于收集实验数据。高纯氩气经质量流量计(北京首科实华有限公司)调节流量后,由炉管底部进气管通入炉内,穿过炉管后由上部出气管流出。

实验开始前按 C/O 摩尔比为 1.2:1 将适量石墨粉配入镍渣中,根据摩尔比换算成质量比准确称量,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量分别为镍渣质量的 0, 2wt%, 4wt%, 6wt% 和 8wt%,再加入适量粘结剂羧甲基纤维素和水,粘结剂与镍渣的质量比为 1:100,水与镍渣的质量比为 8:100,置于混料机中混合均匀。将混合物在压块机中压成直径约 10 mm、质量约 5 g 的柱状样品,放入干燥箱中于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 h,装入刚玉坩埚,在炉内流动氩气气氛(流量 0.8 L/min)下将坩埚放入还原炉中,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率分别升温至 1100, 1150, 1200 和  $1250^\circ\text{C}$ ,保温 45 min,保温结束后快速取出坩埚,在氩气气氛中冷却至室温,分离渣铁。

## 2.3 还原产物表征

还原产物冷却后,粉碎至粒度 1 mm 以下,在球磨机中研磨至粒度<200 目(0.074 mm),将样品分成两份,一份加等量水继续研磨至糊状,粒度<500 目(0.025 mm),用 XCGS-73 Davies 磁管(南昌市恒顺化验设备制造有限公司)在 1800 Gs 磁场强度下磁选分离提铁;另一份进行化学元素分析、XRD 物相分析及 SEM 微观形貌分析。

用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克 AXS 公司)分析原料和还原产物的矿物组成,测试电压为 40 kV,电流 40 mA,扫描角度  $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ ,速度  $2^\circ/\text{min}$ 。用 Phenom-World 型扫描电子显微镜-能量色散谱仪(SEM-EDS, ZEISS)表征样品的形态,加速电压为 15 kV。

还原产物中铁的金属化率  $R(\%)$  定义为

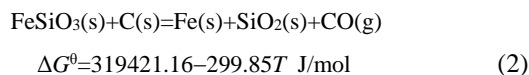
$$R = \frac{\text{MFe}}{\text{TFe}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, MFe 和 TFe 分别为还原样品中金属铁和总铁含量(wt%),通过化学分析检测得出。

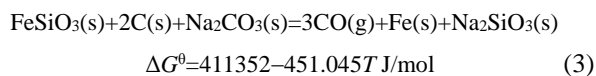
## 3 热力学分析

铁氧化物还原遵循逐级还原原则( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ )。镍渣中铁以铁橄榄石形态存在,解离难度较大,其还原热力学条件及还原行为相应变化。

镍渣还原主要反应的方程式及标准吉布斯自由能变<sup>[17]</sup>如下:



方程(2)反应初始温度为  $792.12^\circ\text{C}$ 。加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后铁橄榄石发生的反应及对应的标准吉布斯自由能变如下:



方程(3)反应初始温度为  $638.85^\circ\text{C}$ ,可见,加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后,  $\text{FeSiO}_3$  还原反应初始温度明显降低,表明加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使铁橄榄石的解离反应更易进行,从而促进镍渣还原。

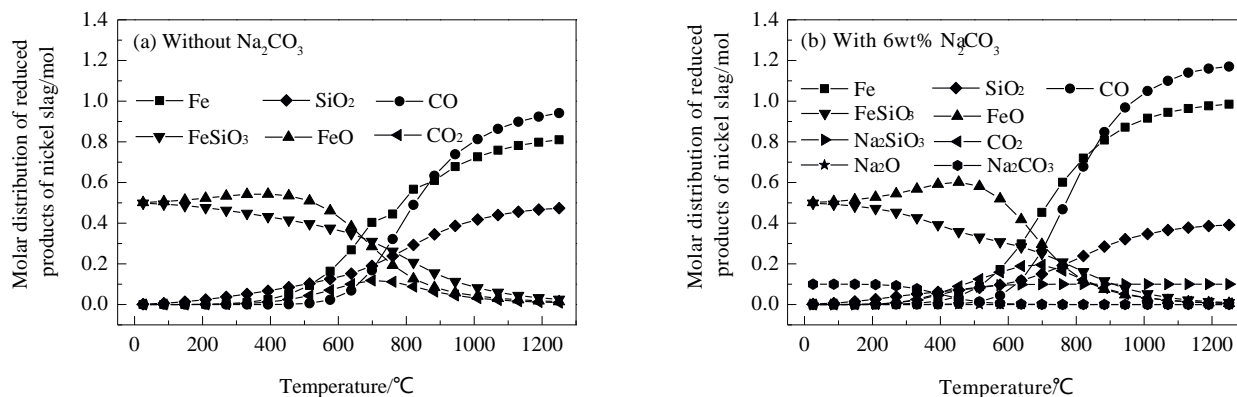


图2 不同温度下镍渣还原产物的摩尔量分布

Fig.2 Molar distribution of reduced products of nickel slag at different temperatures

为更明确  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对镍渣还原反应的促进作用, 用 FactSage 软件分别对不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和还原实验中铁的金属化率最高( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量 6wt%) 的样品进行了热力学计算, 计算选用 Equilibrium Compositions 模块, 基本原理是在满足物料平衡的前提下恒温恒压系统的吉布斯自由能最小, 得到系统的平衡相组成。计算温度设置为 25~1250  $^{\circ}\text{C}$ , 体系压强为 101.325 kPa, 计算结果如图 2 所示。对比两图可以看出, 随温度升高, 主要物相组成的走势相似, 平衡相中 Fe 和 CO 均在高于 600  $^{\circ}\text{C}$  时开始迅速上升并成为主要物相。由图 2(b) 可以看出, 添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的产物中 Fe 和 CO 的摩尔含量明显较高。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解导致  $\text{CO}_2$  含量增大, 而后不断被 C 还原为 CO 导致其含量降低。 $\text{SiO}_2$  含量较低, 主要是因为部分  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  反应生成了  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。

## 4 结果与讨论

### 4.1 铁的金属化率及回收率

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量对镍渣还原产物中铁的金属化率和回收率的影响如图 3 所示。可以看出,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量由 0 增加到 6wt% 时, 铁的金属化率和回收率显著增加, 表明  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可促进镍渣中铁橄榄石还原, 且促进效果随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量增加而增强, 原因是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解产生的  $\text{Na}_2\text{O}$  可在还原过程中加速电子从  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^0$  的转变, 且能改变铁氧化物的晶格结构, 降低反应活化能, 改善镍渣的还原<sup>[18]</sup>。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量进一步增至 8wt% 时, 铁的金属化率和回收率均基本不变甚至略下降, 表明加入 8wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对还原的促进作用减弱, 因此还原时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的添加量不宜过高。

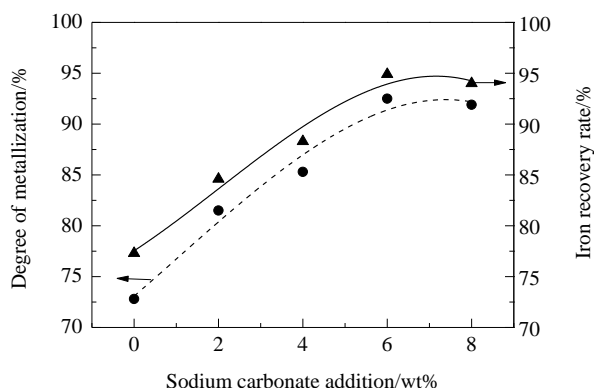


图3 不同碳酸钠添加量下镍渣还原产物中铁的金属化率和回收率

Fig.3 The degree of metallization and iron recovery rate in reduced products of nickel slag added with different sodium carbonate additions

对还原效果最好的样品(添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 进行不

同温度下的还原实验, 产物中铁的金属化率和回收率如图 4 所示。可以看出, 添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣在 1100~1250  $^{\circ}\text{C}$  下还原时, 铁的金属化率和磁选后铁的回收率随温度升高而增加, 且增加效果显著。从室温升温至 1100  $^{\circ}\text{C}$  并保温 45 min 后铁的金属化率为 65.77%, 铁回收率为 63.49%, 升温至 1150  $^{\circ}\text{C}$  保温 45 min 后铁的金属化率提高至 85.40%, 铁回收率提高至 80.30%。升温至 1200  $^{\circ}\text{C}$  并保温 45 min 后, 镍渣还原产物中铁的金属化率和铁回收率最大, 分别为 94.93% 和 92.37%。继续升温至 1250  $^{\circ}\text{C}$  并保温 45 min 后, 产物中铁的金属化率和回收率减小, 原因可能是样品熔化形成的液相阻碍了其中碳与氧化铁接触, 且堵塞了气孔, 阻碍了生成气体的扩散<sup>[19,20]</sup>。

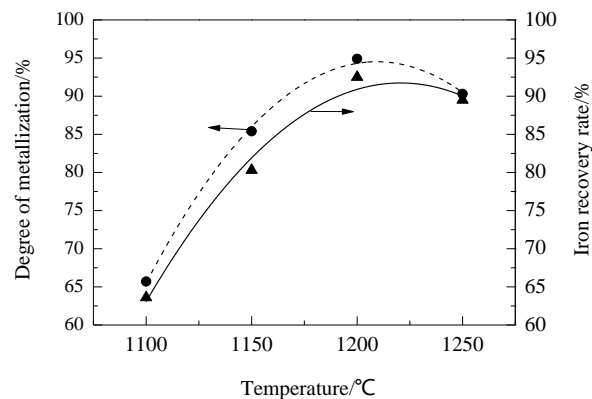


图4 不同温度下添加 6wt% 碳酸钠的镍渣还原产物中铁的金属化率和回收率

Fig.4 The degree of metallization and iron recovery rate in reduced products of nickel slag added with 6wt% sodium carbonate at different temperatures

### 4.2 还原产物物相对比分析

镍渣中添加不同含量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后还原产物的 XRD 谱如图 5 所示。可以看出, 不同  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量下, 还

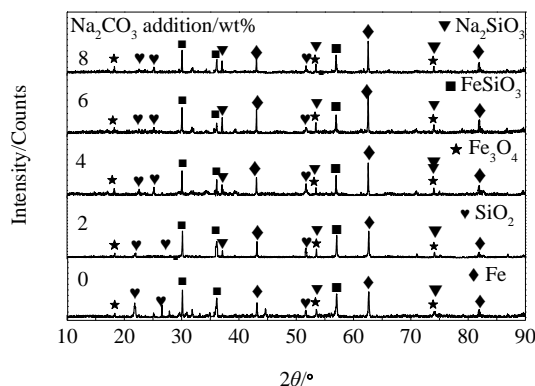


图5 不同碳酸钠添加量下镍渣还原产物的 XRD 谱  
Fig.5 XRD patterns of reduced products of nickel slag with different sodium carbonate additions



原产物的相组成基本相似, 主要是铁橄榄石及  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}$  等。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量由 0 增加至 6wt% 时,  $\text{Fe}$  的衍射峰显著增强, 铁橄榄石的衍射峰显著降低。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量进一步增加至 8wt%,  $\text{Fe}$  的衍射峰趋于降低, 这主要是因为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解形成的  $\text{Na}_2\text{O}$  处于液相, 阻碍还原气体的内部扩散。此外, 多余的  $\text{Na}_2\text{O}$  会与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应生成高铁酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 影响镍渣的还原效果。可见,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量对镍渣还原影响显著, 不添加或过量添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  均不利于镍渣还原, 适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  能促进镍渣还原, 本实验原料适宜的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量为 6wt%。

#### 4.3 适量碳酸钠添加量时还原产物的形貌

图 6 为不添加及添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原后产物的 SEM 照片和 EDS 分析结果。可以看出, 不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原产物中铁粒分布较分散, 粒径非常小, 呈零星分布[图 6(a)]。添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原产物中铁颗粒粒径更大、颗粒更聚集[图 6(b)]。通过 Image-Pro Plus 软件检测铁颗粒的尺寸, 可知不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原后铁颗粒平均粒径为 6  $\mu\text{m}$ , 加入 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原后铁颗粒的平均粒径增大至 17  $\mu\text{m}$ , 同时产物中的孔隙明显增大。

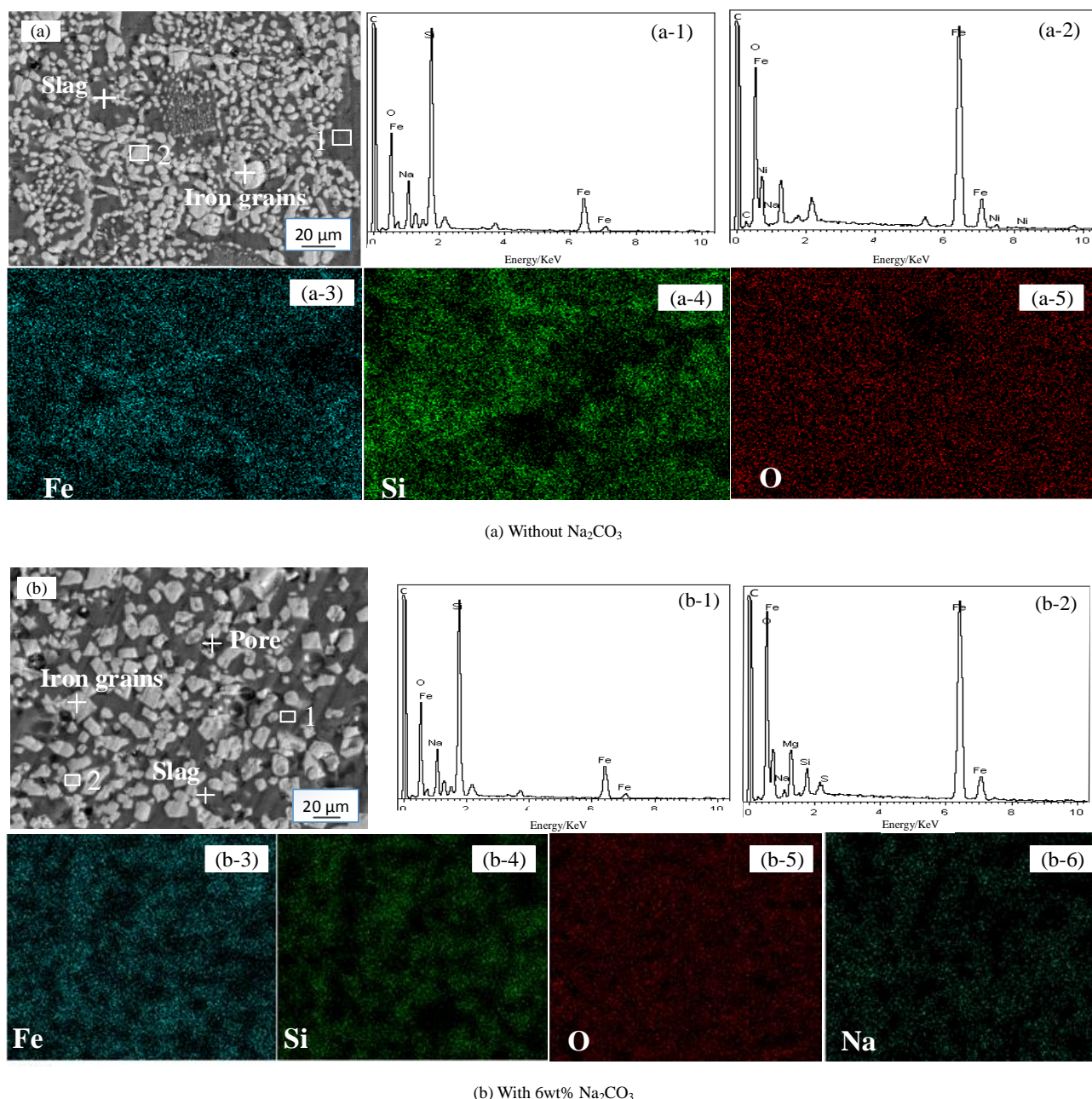


图 6 不添加及添加 6wt% 碳酸钠的镍渣还原产物的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig.6 SEM images and EDS spectra of reduced products of nickel slag without and with 6wt% sodium carbonate

为确定镍渣还原产物的元素分布, 对图 6(a)和图 6(b)所示的 SEM 图像中标记的区域进行 EDS 分析, 结果分别如图 6(a-1), 6(a-2)和 6(b-1), 6(b-2)所示。从图中可以看出, Si 衍射峰较高的图 6(a-1)和 6(b-1)中 Fe 的衍射峰较低, 而 Fe 的衍射峰较高的图 6(a-2)和 6(b-2)中 Si 衍射峰较低, 表明产物中富含铁的相缺乏硅, 而富含硅的相缺乏铁。镍渣还原产物的面扫结果如图 6(a-3)~6(a-5)和 6(b-3)~6(b-6)所示, 表明氧相均匀分布在产物的整个区域, 不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的还原产物中铁相和硅相分布更分散且较均匀, 添加 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的还原产物中铁相分布更聚集, 且硅相和钠相分布相同, 由此可推断  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  通过与铁橄榄石反应生成硅酸钠促进金属铁生

成。由于原料中  $\text{SiO}_2$  含量高, 导致铁粒难以生长和聚集, 阻碍了铁与渣分离。原料中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后, 铁与炉渣的分离情况得到改善, 这主要归因于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的催化作用, 使炉渣中释放铁相变得更容易, 有利于磁选分离, 提高铁的金属化率和回收率。

## 5 机理分析

镍渣中 Fe 主要以铁橄榄石形式存在, 还原剂 C 与铁橄榄石直接还原温度较高, 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解产生的  $\text{Na}_2\text{O}$  可作为铁橄榄石中  $\text{SiO}_2$  的载体, 反应机理如图 7 所示。

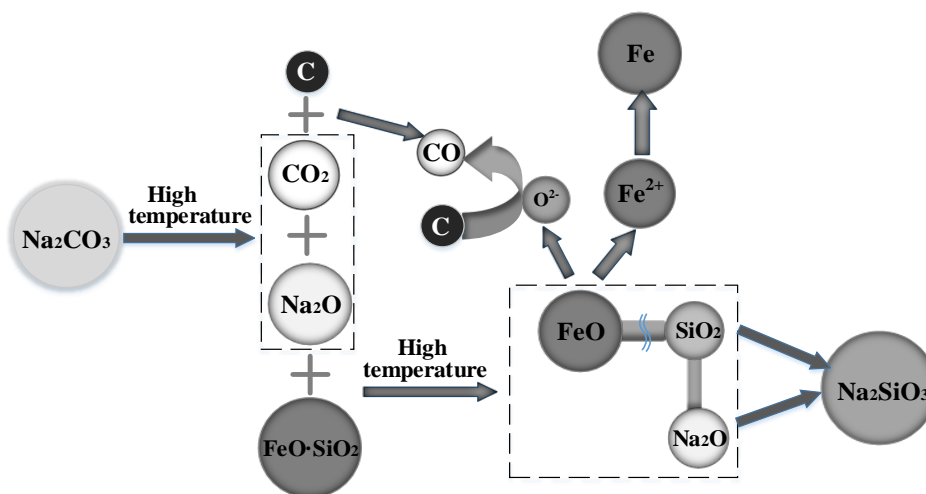
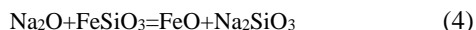


图7 碳酸钠催化镍渣碳热还原的机理

Fig.7 Mechanism of catalyzing carbothermic reduction of nickel slag by sodium carbonate

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  与铁橄榄石接触时,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解产生的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  中的  $\text{SiO}_2$  有一定的键能,  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{SiO}_2$  的结合能力强于  $\text{FeO}$  与  $\text{SiO}_2$  结合能力, 可结合形成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 使  $\text{FeSiO}_3$  中的  $\text{FeO}$  解离, 解离的  $\text{FeO}$  易与 C 发生反应生成铁, 因此改善了还原条件, 有利于金属生成铁。主要的化学反应如下:



此外, 随还原反应进行, 产生的渣相一定程度阻碍了碳与氧化铁接触, 而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解产生的  $\text{CO}_2$  会加速碳的气化反应<sup>[21]</sup>, 增加 CO 含量, 提高整体反应动力学。因此  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  能强化镍渣的碳热还原过程。但  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量应有限度, 随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量不断增大, 样品的熔点降低, 更多物料在还原过程中熔解, 使杂质增多, 且熔融的物料堵塞气孔, 使样品孔隙率下降, 阻碍还原, 同时导致铁的金属化率和回收率降低, 所以利用

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  促进镍渣还原时添加量不宜过高。

## 6 结论

以全铁含量 39.40wt% 和  $\text{SiO}_2$  含量 32.50wt% 的镍渣为原料, 针对其中的铁以铁橄榄石形式存在难以直接还原磁选提铁的问题, 在镍渣中添加不同质量比的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  促进镍渣的碳热还原, 得出以下结论:

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对镍渣还原有促进作用, 添加量在 0~6wt% 时, 镍渣中铁的金属化率和回收率随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量增加而增加, 添加量高于 6wt% 后铁回收率基本不变甚至略下降。

(2) 添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后镍渣的还原产物中金属铁的 XRD 衍射强度显著增加, 铁橄榄石的衍射峰明显减弱。添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原产物中铁相更聚集, 铁颗粒明显粗大, 加入 6wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的镍渣还原后铁颗粒的平均粒径由不添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  时的  $6\mu\text{m}$  增至  $17\mu\text{m}$ , 有助于金属铁磁选分离。适宜的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量为 6wt%, 过多的

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  不会促进镍渣还原,也不利于磁选提铁。

## 参考文献

- [1] 张振强, 崔雅茹, 赵俊学, 等. 镍火法熔炼高钙低硅渣提取铁的研究 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(7): 23–26.  
Zhang Z Q, Cui Y R, Zhao J X, et al. Iron extraction research on slag with higher calcium and lower silicate in nickel smelting process [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(7): 23–26.
- [2] 矿产资源工业要求手册编委会. 矿产资源工业要求手册 (2012年修订版) [M]. 北京: 地质出版社, 2012: 17.
- [3] 马泳波, 杜雪岩, Alibek Kakimov, 等. 富铁镍渣综合利用的研究与进展综述 [J]. 矿产综合利用, 2018, (6): 25–31.  
Ma Y B, Du X Y, Alibek K, et al. Research and progress of nickel slag's comprehensive utilization [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, (6): 25–31.
- [4] Piatak N M, Parsons M B, Seal II R R. Characteristics and environmental aspects of slag: a review [J]. Applied Geochemistry, 2014, 57: 236–266.
- [5] Oh C J, Lee S O, Yang H S, et al. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards [J]. Air Repair, 2003, 53(7): 897–902.
- [6] Zhu D Q, Zhou X L, Luo Y H, et al. Reduction smelting low ferronickel from pre-concentrated nickel-iron ore of nickel laterite [J]. High Temperature Materials & Processes, 2016, 35(10): 1031–1036.
- [7] You Z X, Li G H, Wen P D, et al. Reduction of Sn-bearing iron concentrate with mixed  $\text{H}_2/\text{CO}$  gas for preparation of Sn-enriched direct reduced iron [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(3): 1486–1493.
- [8] 陈伟鹏, 李光卫, 赵增武, 等. 高铁煤泥作还原剂直接还原褐铁矿研究 [J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 68–72.  
Chen W P, Li G W, Zhao Z W, et al. Direct reduction of limonite with Iron-rich coal slime as reducing agent [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(1): 68–72.
- [9] 庞建明, 郭培民, 赵沛. 铜渣低温还原与晶粒长大新技术 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2013, (3): 51–53, 57.  
Pang J M, Guo P M, Zhao P. New technology of low temperature reduction and grain growth of copper slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013, (3): 51–53, 57.
- [10] 赵志龙, 唐惠庆, 郭占成.  $\text{CO}$  气氛下  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  对金属铁析出微观形貌的影响 [J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 105–109, 112.  
Zhao Z L, Tang H Q, Guo Z C. Influences of  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  on precipitation micro-morphology of metallic iron under  $\text{CO}$  atmosphere [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(5): 105–109, 112.
- [11] Jiang T, Liu M D, Li G H, et al. Effects of sodium-salt on Al-Fe separation by reduction roasting for high-aluminum content limonite [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1226–1233.
- [12] 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.
- [13] Bai S J, Wen S M, Liu D W, et al. Beneficiation of high phosphorus limonite ore by sodium-carbonate-added carbothermic reduction [J]. ISIJ International, 2012, 52(10): 1757–1763.
- [14] Bai S J, Wen S M, Liu D W, et al. Catalyzing carbothermic reduction of siderite ore with high content of phosphorus by adding sodium carbonate [J]. ISIJ International, 2011, 51(10): 1601–1607.
- [15] 丁闪, 薛庆国, 余雪峰, 等. 碳酸钙对钒钛磁铁矿直接还原-熔分的影响 [J]. 钢铁, 2014, 49(8): 15–20.  
Ding S, Xue Q G, She X F, et al. Effect of  $\text{CaCO}_3$  on direct reduction-smelting separation of vanadium-bearing titanomagnetite concentrate [J]. Iron and Steel, 2014, 49(8): 15–20.
- [16] Basumallick A. Influence of  $\text{CaO}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as additive on the reduction of hematite-lignite mixed pellets [J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2007, 35(9): 1050–1053.
- [17] 曹羽鑫, 王恒辉, 马江华, 等. 添加剂对铁精矿制备还原铁粉的影响 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 133–139.  
Cao Y X, Wang H H, Ma J H, et al. Effect of additives on the preparation of reduced iron powder from iron concentrate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1): 133–139.
- [18] Wang X D, Qu R T, Wu S J, et al. Notch fatigue behavior: metallic glass versus ultra-high strength steel [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 355–357.
- [19] 杨双平, 魏起书, 王琛, 等.  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-B}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  脱磷渣熔化温度和粘度特性 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1013–1019.  
Yang S P, Wei Q S, Wang C, et al. Melting temperature and viscosity characteristic of dephosphorization slag contained  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-B}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(5): 1013–1019.
- [20] 王平, 刘响, 孟庆民, 等. 高铝渣的流动性和脱硫能力 [J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 788–794.  
Wang P, Liu X, Meng Q M, et al. Flowability and desulfurization of high alumina blast furnace slag [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(5): 788–794.
- [21] An X W, Wang J S, She X F, et al. New technologies of energy saving and low  $\text{CO}_2$  emission for iron making [J]. Advanced Materials Research, 2012, 463/464: 957–961.