

## 金川镍渣的工艺矿物性质分析

刘晓民, 杨书航, 张晓亮, 寇珏, 孙春宝

(北京科技大学土木与环境工程学院 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,  
北京 100083)

**摘要:** 采用化学分析、X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电镜和能谱仪等方法, 研究了金川镍渣的粒度组成、可磨性、化学组成、矿物组成、结构、主要价成分 Ni、Cu、Fe 的元素分布等工艺矿物学性质。结果表明, 该镍渣粒度主要集中在 1~5 mm, 渣的相对可磨度系数  $K_{\text{镍渣}}=0.31$ , 相对标样黄铁矿比较难磨。镍渣主要由铁氧化物、硅氧化物、镁和钙的氧化物组成, 其它成分含量较少, 属于碱性渣。与一般镍渣相比, 渣中 Fe 含量较低, Mg 含量较高, 有价金属 Ni 的损失偏高。镍渣中主要矿相成分是铁镁橄榄石和非晶质玻璃质, 并含少量的铜镍铁硫化物、辉铜矿、磁铁矿等。铁镁橄榄石主要呈柱状晶体沿一定方向排列, 部分橄榄石形状不规则, 非晶质玻璃质则充填在橄榄石间。该渣主要为固溶体分离结构, 微细粒的金属硫化物无规律地分布于硅酸盐基质中, 有用矿物的单体解离比较困难。Fe 主要存在于铁镁橄榄石中, Ni 和 Cu 主要分布于铜镍铁硫化物中。

**关键词:** 镍渣; 可磨性; 工艺矿物性质; 元素分布

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.018

中图分类号: TD98.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0082-04

目前世界镍产量约 90% 用火法冶金工艺生产, 但火法冶金过程中会产生大量熔炼渣, 我国镍渣累计堆存量已超过 1000 万 t<sup>[1]</sup>, 大量镍冶炼渣长期堆存不仅占用土地, 也会污染周边环境, 危害人体健康。因此需要对镍冶炼渣相关性质进行研究, 为其综合利用提供科学依据。另外, 对熔渣性质和结构进行研究, 对镍火法冶炼工艺的改进和提高也具有重要意义。

曹占民等<sup>[2]</sup>利用 X 射线衍射仪、光学显微镜、电子探针等方法研究了金川镍闪速炉渣的物相组成与铜镍分布。Rozendaal 等<sup>[3]</sup>利用化学分析、SEM 等方法对 Okiep Copper 地区铜冶炼渣中矿物组成、有价元素的赋存状态、矿物的嵌布特征进行了分析, 为渣中铜的回收提供了理论基础。喻正军<sup>[4]</sup>利用化学物相分析、X 射线能谱分析等方法, 对某镍转炉渣的矿物组成, 嵌布特征, 粒度和金属分布, 钴、镍、铜的赋存状态等工艺矿物性质进行了分析, 为后续镍、钴、铜的综合回收提供了矿物学基础。

本文利用 X 射线衍射仪、高级偏光显微镜、扫描电镜和能谱仪等方法, 研究了金川镍沉降电炉渣的粒度组成、可磨性、化学组成、主要矿物组成、渣的矿相结构特征、铜、镍、铁分布等工艺矿物学性质。

### 1 试验仪器和设备

XMQ- $\Phi$ 240 mm $\times$ 90 mm 锥形球磨机; ZSXPrimus II 型; X 射线荧光光谱仪 (XRF) Ultima-IV 3KW X 射线衍射仪。Cu 固定靶, 波长 1.5406 Å, 石墨单色器 + 闪烁计数器, 40kV/40mA, 扫描范围, 10~100°, 扫描速度, 20°/min; 光学显微镜; 扫描电镜: EHT 20.00 kV。

### 2 结果及分析

#### 2.1 粒度和相对可磨度

试验所用镍渣为金川集团最新工艺改进后的沉降电炉二次水淬渣, 粒状, 深灰色, 镍渣的累

收稿日期: 2016-07-29

作者简介: 刘晓民 (1981-) 男, 博士研究生, 主要研究方向为工艺矿物学和矿产资源综合利用。

积粒度分布曲线见图 1。从图 1 可以看出，金川镍沉降电炉渣粒度分布比较集中，主要在 1 ~ 5 mm 范围内，粗粒级和细粒级含量都比较少。

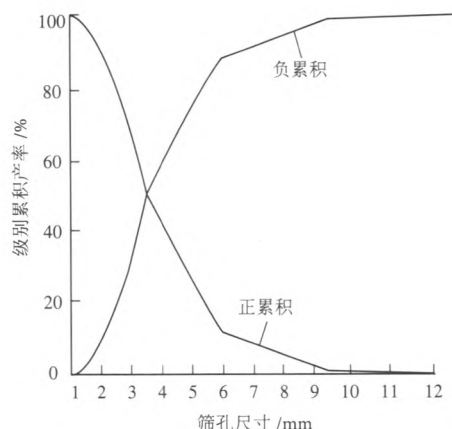


图 1 镍渣累积粒度分布曲线  
Fig.1 Cumulative grain-size distribution curve of nickel slag

用对辊破碎机将镍渣破碎至粒度 -2 mm，在给矿量 500 g、磨矿浓度 66%、充填率 42% 条件下，用 XMQ-Φ240 mm×90 mm 锥形球磨机进行磨矿细度试验，标准矿样为内蒙某地黄铁矿，镍渣的相对可磨度曲线见图 2。根据可磨度曲线拟合方程可计算出当磨矿细度 -0.075 mm 80% 时，标样和镍渣所需时间  $T_{\text{标}}=4.57 \text{ min}$ ， $T_{\text{渣}}=14.55 \text{ min}$ ，镍渣的相对可磨度系数  $K_{\text{镍渣}}=T_{\text{标}}/T_{\text{渣}}=4.57 \text{ min}/14.55 \text{ min}=0.31$ ，可见镍渣相对标样黄铁矿来说比较难磨。

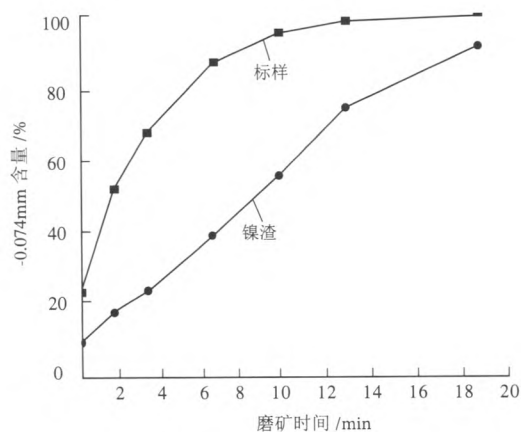


图 2 镍渣可磨度曲线  
Fig.2 The grindability of nickel slag

## 2.2 化学成分分析

镍渣的主要化学成分分析结果见表 1。从化学成分看，金川镍渣主要由铁氧化物、硅氧化物、镁和钙的氧化物组成，其他成分含量较少，属于 FeO-SiO<sub>2</sub> 系渣。渣中 Fe 几乎全部以 FeO 形式存在（FeO 中铁占 TFe94.89%），Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量极少，说明渣中磁铁矿（FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）含量也很少。渣中含 MgO13.10%，根据有色冶金中二氧化硅饱和度  $Q=\text{SiO}_2/(\text{FeO}+\text{MgO})$ ， $Q=0.66$ ， $0.5 < Q < 1.0$ ，结合渣中铁、镁含量，推测镍渣中铁主要以 2FeO·SiO<sub>2</sub>（铁橄榄石）的形式存在<sup>[5]</sup>；另外该渣中还含有一定数量的有色金属元素 Ni、Cu、Co，此外还含有 S 等非金属元素。与其他镍渣相比，该渣中铁含量偏低（一般镍渣铁含量 30%~50%），镁含量高，镍的含量较高（一般镍渣中镍含量低于 0.2%），有价金属的损失偏高。另外，由镍渣的碱性系数  $M=(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1.58$ ， $M > 1$  可知，该渣属于典型的碱性渣<sup>[6]</sup>。

表 1 镍渣的主要化学成分 /%  
Table1 Main chemical composition of nickel slag

| Ni   | Fe    | FeO   | Co    | Cu   | CaO  | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | S    |
|------|-------|-------|-------|------|------|-------|--------------------------------|------------------|------|
| 0.47 | 31.13 | 38.00 | 0.090 | 0.14 | 5.64 | 13.10 | 2.41                           | 33.50            | 1.16 |

## 2.3 XRD 分析

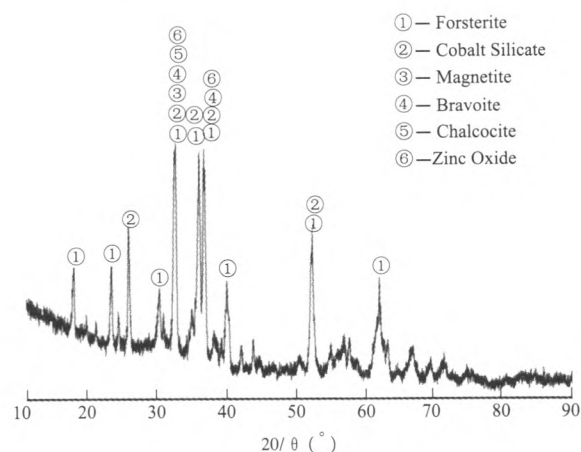


图 3 镍渣的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of nickel slag

为该镍沉降渣样品的 X 射线衍射图谱可以看出渣的主要成分是铁镁橄榄石,与前述化学成分分析一致。除铁镁橄榄石外,在 XRD 图谱  $52\sim 60^\circ$  和  $64\sim 78^\circ$  处有馒头峰出现,说明渣中还有相当数量的非晶态玻璃质存在。其他成分,如硅酸钴、磁铁矿、硫铁镍矿、辉铜矿、氧化锌等含量较少。

## 2.4 光学显微镜分析

镍渣在反射光下呈深灰色,结合表 1 镍渣的化学成分和镍渣偏光照片可知,铁镁橄榄石为镍渣主要矿物成分之一,与化学成分分析和 XRD 分析一致;另外,橄榄石之间还充填有大量不规则非晶态物质,可能为非晶质的玻璃质硅氧化物。

除橄榄石和非晶质物质外,镍渣中偶见单独存在的较大颗粒硫化物,多为机械夹杂物,同时在镍渣中还有较大颗粒金属硫化物存在;从图 4 还可以看出,该渣结构单一,主要为固溶体分离结构,金属硫化物呈星散状无规律地分布在橄榄石和非晶质硅氧化物之中,金属矿物的粒度极细,一般在  $5\ \mu\text{m}$  以下,与周围非金属矿物紧密嵌布在一起,单体解离非常困难,很难用常规的方法使其充分单体解离,进而进行选别。

## 2.5 扫描电子显微镜分析

为了进一步分析镍渣结构和渣中微细颗粒矿相成分,对镍渣进行了扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 分析。

从分 sr 析中可以看出,在镍沉降渣的背散射衍射图中有四种形态物质出现:(1)较规则地沿一定方向排列在一起的深灰色柱状橄榄石。由于急冷,橄榄石发育不完全,结晶粒度细小,柱宽一般小于  $5\ \mu\text{m}$ 。部分橄榄石在结晶时,由于受周围空间影响和限制,形貌多样,这部分橄榄石多为铁橄榄石。点 A 对应的能谱图为谱图 A,可以看出深灰色部分成分为铁镁橄榄石,与 XRD、光学显微镜分析一致;(2)铁镁橄榄石间大量不规则的浅灰色填充物,B 点能谱分析表明,这部分物质为非晶质的玻璃体,因为呈非晶态,故在 XRD

物相检索时未能给出其信息;(3)广泛分布于柱状橄榄石和玻璃质硅氧化物间的浅白色小颗粒,EDS 分析显示,这部分小颗粒主要为铜镍铁的硫化物,如点 C 和对应的能谱 C;(4)散落在镍渣间大颗粒金属硫化物,D 点能谱分析表明浅白色大颗粒与广泛分布于橄榄石和玻璃体间的小颗粒铜镍铁硫化物成分一致,所不同的是,大颗粒铜镍铁硫化物为冶炼时机械夹杂的镍硫,小颗粒铜镍铁硫化物是渣熔液与镍硫分离后从渣中析出的产物,两者的来源和形成机理不同。

## 3 结 论

(1)金川镍沉降渣粒度分布比较集中,主要在  $1\sim 5\ \text{mm}$  内;镍渣的相对可磨度系数  $K_{\text{镍渣}} = T_{\text{标}}/T_{\text{渣}} = 0.31$ ,相对标样黄铁矿来说镍渣比较难磨。

(2)化学成分分析显示,该渣为典型的碱性渣,与一般镍渣相比,该渣 Fe 含量偏低、Ni 和 MgO 含量偏高;根据有色冶金中二氧化硅饱和度推测,镍渣中 Fe 主要以  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (铁橄榄石)的形式存在。

(3)XRD 和光学显微镜分析显示,镍渣中主要矿相成分是铁镁橄榄石和非晶质玻璃质,并含少量的硫铁镍矿、磁铁矿、硅酸钴、辉铜矿等。金属矿物嵌布粒度细小,一般  $5\ \mu\text{m}$  以下,无规律地分布在橄榄石和玻璃质中。

(4)SEM-EDS 分析表明,金川镍沉降渣中主要由四种形态物质:较规则排列的铁镁橄榄石、橄榄石间充填的非晶态玻璃质、机械夹杂的大颗粒镍硫、广泛分布在铁镁橄榄石和玻璃质中间微细颗粒铜镍铁硫化物。

(5)金川镍沉降渣主要矿相成分由铁镁橄榄石和非晶态玻璃质组成,并含少量的铜镍铁硫化物、磁铁矿等,但机械夹杂的大颗粒镍硫含量少,大部分细小铜镍铁硫化物无规律地分散在橄榄石和玻璃质中,粒度一般小于  $5\ \mu\text{m}$ ,常规方法使其单体解离非常困难,难以分选其中有价金属。通过深度还原使有价金属再结晶,进而选别,或者通过化学溶液浸出镍渣中有价组分,都可作为金川镍沉降渣中有价元素回收方法的有益探讨<sup>[7-8]</sup>。

## 参考文献:

- [1] 何绪文, 石靖靖, 李静, 等. 镍渣的重金属浸出特性 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3385-3389.
- [2] 曹战民, 孙根生, K.Richter, 等. 金川镍闪速熔炼渣的物相与铜镍分布 [J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(4): 316-320.
- [3] Abraham Rozendaal, Richard Horn. Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa[J]. Minerals Engineering, 2013, (52): 184-190.
- [4] 喻正军. 从镍转炉渣中回收钴镍铜的理论与技术研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [5] 倪文, 贾岩, 郑斐, 等. 金川镍弃渣铁资源回收综合利用 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(8): 975-980.
- [6] 何焕华. 中国镍钴冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [7] 马松勃, 韩跃新. 煤基还原法从镍冶炼渣中提取有价金属的研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 305-308.
- [8] 邓彤, 刘东. 铜渣浸出中镍的浸出行为研究 [J]. 稀有金属, 2000, 24(2): 81-84.

## Process Mineralogy Analysis of Jinchuan Nickel Slag

Liu Xiaomin, Yang Shuhang, Zhang Xiaoliang, Kou Jue, Sun Chunbao

(State Key Laboratory of High-efficient Mining and Safety of Metal Mines of Ministry of Education of China,

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

**Abstract:** By means of chemical composition analysis, XRD, optical microscope, SEM-EDS and other measurements, the process mineralogy of Jinchuan nickel slag are studied, include grain-size composition, grindability, chemical composition, mineral composition, structure, the metals distribution of Fe Ni Cu. The result shows that the particle size of the slag have focused on 1 to 5 mm, the relative grindability coefficient of the slag  $K = 0.31$ , that make it less grindable than the pyrite. Iron oxide, silica oxide, magnesium and calcium oxides are the main components of the slag, the other substances are little, the slag belong to alkali. Compared with other nickel slag, it has relatively low iron, higher magnesium, and there is much more nickel lost. The phase composition of the slag include forsterite and glass, a few Cu-Ni sulphide, chalcocite and magnetite...etc. Most forsterite present as styloid and arranged along a certain direction, the other forsterite present irregular shapes, the glass filled in it. The main structure of the slag is solid rong body separation. The fine metal sulfide particles distribute in silicate irregularly, the liberation degree of the valuable mineral is difficult. The irons are mainly located in the forsterite, nickel and copper are mainly located in the cu-ni sulphide.

**Keywords:** Nickel slag; Grindability; Process mineralogy; Element distributio