

# 金川镍沉降渣的工艺矿物学

刘晓民<sup>✉</sup>,高双龙,李杰,寇珏,孙春宝

北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083  
<sup>✉</sup>通信作者, E-mail: lxmkygc@163.com

**摘要** 采用化学分析、X射线衍射(XRD)、光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)等方法,研究了金川镍沉降渣的矿物组成、结构、嵌布特征、主要有价成分Fe、Ni、Cu、Co的分布等工艺矿物学性质。结果表明,金川镍沉降渣主要由铁镁橄榄石和玻璃质组成,并含少量的铜镍铁硫化物、辉铜矿、磁铁矿等;沉降渣的结构单一,微细粒的铜镍铁硫化物呈星散状无规律分散在硅酸盐基质中;铁主要存在于铁镁橄榄石内,镍和铜主要赋存在铜镍铁硫化物中,钴没有独立矿物存在,主要以类质同象形式赋存在其他矿物中。镍渣中有价成分的回收可考虑用深度还原法或湿法冶金工艺。

**关键词** 镍渣; 工艺矿物学; 嵌布特征; 元素分布  
**分类号** TD98.2

## Process mineralogy of Jinchuan nickel slag in a settlement furnace

LIU Xiao-min<sup>✉</sup>, GAO Shuang-long, LI Jie, KOU Jue, SUN Chun-bao

Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China  
<sup>✉</sup>Corresponding author, E-mail: lxmkygc@163.com

**ABSTRACT** By chemical composition analysis, X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) and other measurements, the process mineralogy of Jinchuan nickel slag in a settlement furnace was studied, including the mineral composition, structure, embedded features, distribution of Fe, Ni, Cu, and Co. The results show that the phase composition of the slag includes hortonolite and glass, a few Cu-Ni sulphide, chalcocite and magnetite. The structure of the slag is single, and the Cu-Ni sulphide is distributed in the silicate irregularly. The irons are mainly located in the hortonolite, nickel and copper are mainly located in the Cu-Ni sulphide, and there is no independent minerals about cobalt, which is in the form of isomorphism in other minerals. The recovery of valuable metals from the slag can use deep reduction process or hydrometallurgy.

**KEY WORDS** nickel slag; process mineralogy; dissemination characteristics; element distribution

金属镍因具有良好的物理和化学性能,被广泛应用于钢铁冶金、机械制造、电子信息、航空航天等领域中。地壳中的含镍矿物主要包括硫化镍矿和氧化镍矿两大类,通过火法或湿法提取金属镍,其中火法冶炼是镍的传统提炼方法,占目前世界镍产量约90%,但镍在火法冶金过程中会产生大量熔渣,据统计,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,从而化废为宝,消除其对环境的危害。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、扫描电镜等方法对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. 王巍等<sup>[4]</sup>通过矿物参数自动定量分析仪(MLA)、扫描电镜和 X 射线衍射等方法对某铜冶炼渣的矿物组成、嵌布特征、粒度分布、元素的赋存状态等性质进行了系统研究,在此研究基础上进行了湿法分步浸出,有效回收了铜和锌并简化了后续浸出液处理. 喻正军<sup>[5]</sup>利用化学物相分析、X 射线衍射分析方法,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. 由此可见,对冶炼渣的工艺矿物性质进行详细的分析是对其进行再利用的前提和关键.

目前对镍沉降渣工艺矿物性质还未进行过系统的研究,本文利用 X 射线衍射、研究级偏/反两用光学显微镜、扫描电镜及 X 射线能谱分析等方法,研究了金川镍沉降电炉渣的化学组成、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,为今后此类渣的资源化利用提供理论依据.

### 1 实验

实验渣样取自金川公司最新的沉降电炉水淬渣,渣的主要粒度为 1 ~ 5 mm,经对辊破碎机破碎至 - 2 mm. X 射线衍射分析采用日本理学 Ultima-IV 3KW X 射线衍射仪, Cu 靶,石墨单色器, 40 kV/40 mA. 光学显微镜:德国徕卡 DM4500P 研究级偏/反两用光学显微镜. 扫描电镜:德国蔡司 EVO® 18 扫描电子显微镜,最高分辨率 4.0 nm,最大放大倍数 100 万倍,测试时采用加速电压 20.00 kV.

### 2 实验结果及分析

#### 2.1 化学成分

镍渣的主要化学成分如表 1 所示,从化学成分看,金川镍沉降渣主要由铁氧化物、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 主要以 FeO 形式存在(FeO 中铁占 TFe 94.89%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较少,说明渣中磁铁矿(FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含量也很少. 渣中 MgO 质量分数为 13.10%,根据有色冶金中二氧化硅饱和度  $Q = w(\text{SiO}_2) / [w(\text{FeO}) + w(\text{MgO})]$ ,式中  $w$  为质量分数,得出  $Q = 0.66$ ,  $0.5 < Q < 1.0$ ,结合渣中 FeO、MgO 含量,推测镍渣中 Fe 主要以 2FeO·SiO<sub>2</sub> (铁橄榄石)的形式存在<sup>[6]</sup>. 渣中 S 质量分数为 1.16%,根据渣的冶炼形成过程, S 很可能存在于金属硫化物中. 从化学成分分析不难看出,该镍渣中主要具有回收利用价值的成分为镍元素.

#### 2.2 矿物成分

图 1 为该镍沉降渣样品的 X 射线衍射图谱,从图上可以看出渣的主要成分是铁镁橄榄石,与前述化学

表 1 镍渣的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of nickel slag %							
Ni	Fe	FeO	Co	Cu	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.47	31.13	38.00	0.09	0.14	5.64	13.10	2.41
SiO <sub>2</sub>	S	P	Ba	Cr	Mn	Zn	其他
33.50	1.16	0.019	0.014	0.304	0.125	0.061	4.97

成分分析一致. 除铁镁橄榄石外,在 X 射线衍射图谱 52° ~ 60° 和 64° ~ 78° 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.

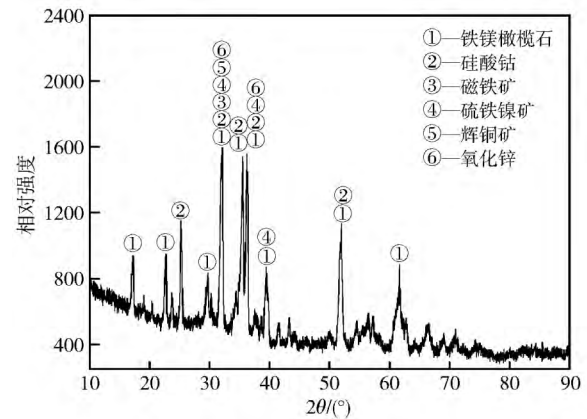


图 1 镍渣的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of the nickel slag

在偏光显微镜下,镍沉降渣呈灰色,反射率较低,由图 2 可以看出镍渣主要矿物成分是铁镁橄榄石和玻璃体,并可见辉铜矿颗粒(见图 3),这与化学分析和 X 射线衍射分析一致. 另外,微细粒金属矿物广泛分布于硅酸盐基质中(如图 4),因粒度过细,光学显微镜难以分辨其成分. 扫描电镜及 X 射线能谱分析进一步分析显示,这部分微细粒金属矿物是铜镍硫(见图 5(a)中颗粒 A 及其对应的能谱图),另外,在镍渣中还可看到大颗粒铜镍硫,其基本成分与微细粒铜镍硫相同(见图 5(b)中颗粒 B 及其对应的能谱图),所不同的是,微细粒铜镍铁硫化物(铜镍硫)是渣熔液与镍渣分



图 2 镍渣中橄榄石呈现典型的干涉色

Fig.2 Nickel slag with typical interference colors

离后急速水淬冷却从渣中析出的产物,大颗粒铜镍铁硫化物为冶炼时机械夹杂的镍钼,两者形成机理不同.结合镍渣化学成分,X射线衍射分析、光学显微镜及扫描电镜及X射线能谱分析综合分析,镍渣主要矿物成分及含量如表2所示.可见该镍渣中主要有用矿物为铜镍钼,脉石矿物主要为橄榄石和玻璃质.

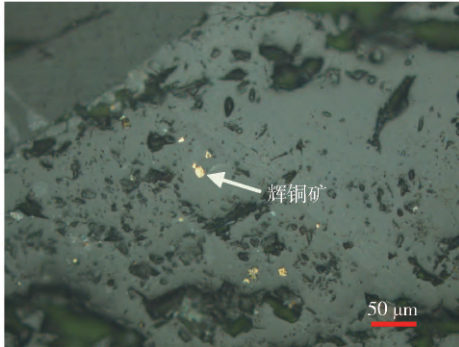


图3 镍渣中辉铜矿颗粒  
Fig.3 Chalcocite in the slag

表2 镍渣的主要矿物成分(质量分数)  
Table 2 Mineral composition of the nickel slag %

橄榄石	玻璃质	铜镍钼	磁铁矿	辉铜矿	其他
75.74	19.21	1.51	3.30	0.019	0.22

### 2.3 结构和嵌布特征

该镍渣结构单一,柱状橄榄石沿一定方向定向排列,玻璃态物质夹杂在柱状橄榄石中间,如图6所示.由图2可以看出,部分纯净的铁镁橄榄石分布在镍渣

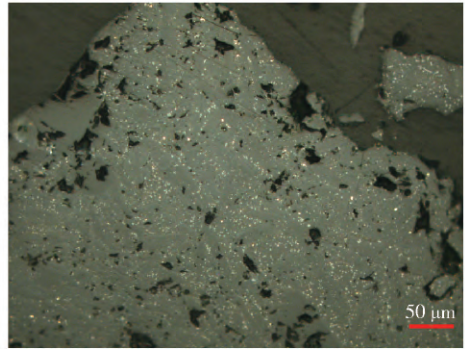


图4 镍微细粒金属矿物呈散状无规律地分布在硅酸盐基质中  
Fig.4 Fine metal mineral particles distributing in silicates irregularly

颗粒边缘,与周围矿物有明显的界限.微细粒的铜镍铁硫化物呈星散状无规律地分布在玻璃质和柱状橄榄石中,如图4、图6所示,但在纯净的铁镁橄榄石中很少见铜镍铁硫化物夹杂和分布.金属矿物的粒度极细,一般在5 μm以下,与周围非金属矿物紧密嵌布在一起,机械夹杂大颗粒铜镍钼(图5颗粒B),粒度一般在20~50 μm之间,但含量较少,大颗粒铜镍钼突起较高,与周围矿物有明显的区别,分布没有规律性;另外,镍渣中的辉铜矿,粒度多小于5 μm,无规律地嵌布于橄榄石或玻璃态物质中间(见图3).

### 2.4 主要元素的分布特征

从图6可以看出,镍渣中有三种基本形态的物质出现:深灰色的柱状晶体,填充在柱状晶体间的浅灰色物质,星散状无规律分布在整个区域内的白色颗粒.图7为镍渣的电镜图及相对应的Si、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、

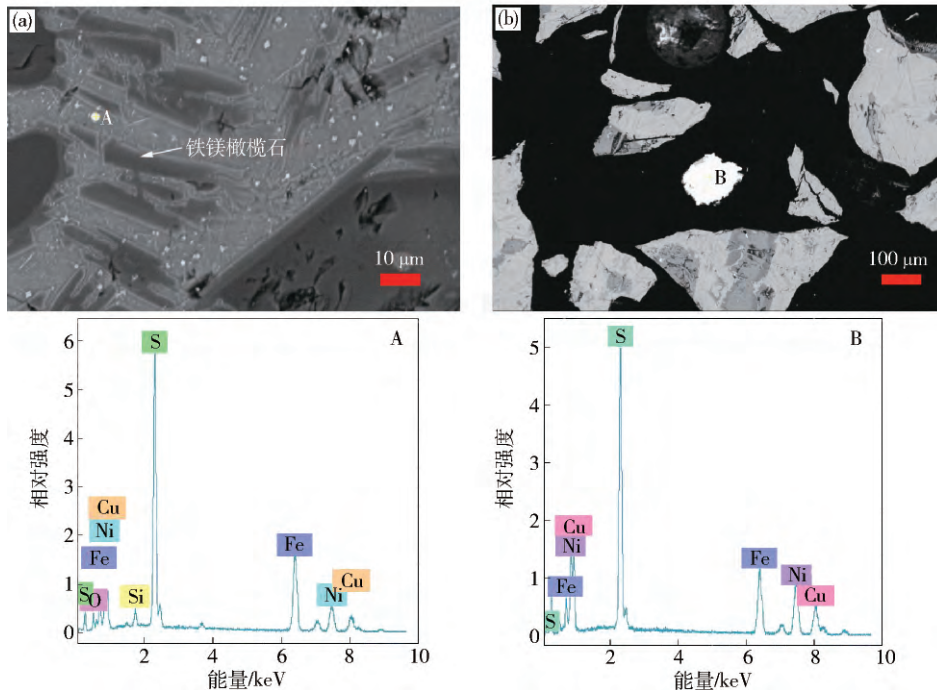


图5 铜镍钼扫描电镜图与能谱分析

Fig.5 SEM images of copper nickel matte and EDS results

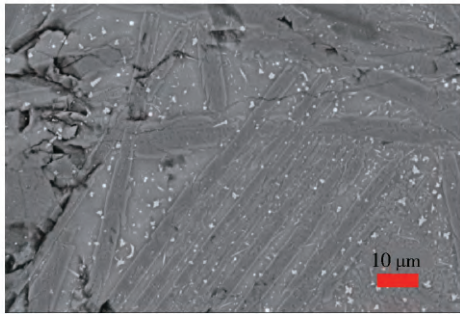


图 6 镍渣的扫描电镜图

Fig. 6 SEM image of the nickel slag

Co、S、Cu 的元素面分布图。从图中可以看出非金属元素 Si 分布比较均匀,在整个区域内都有分布,这也说

明镍渣的基质成分为硅酸盐;同 Si 一样,Fe 在整个区域内分布相对较均匀,但与 Ca 和 Al 分布有一定重叠,与 Mg 的分布具有一定的互补性;Ca 与 Al 在区域中分布几乎重叠,相关性很强,而 Mg 与 Ca 和 Al 的分布呈现明显的互补性,即 Ca 和 Al 含量高的区域 Mg 的含量很低,反之,Mg 含量高的区域,Ca 和 Al 的含量很低。结合前述镍渣矿物成分分析可知,背散射图中深灰色柱状或厚板状物质主要成分为铁镁橄榄石,充填在橄榄石间的浅灰色物质主要为含铁玻璃质;元素 Co 无论在橄榄石、玻璃质还是铜镍铁硫化物中都有分布,规律性不强,另外,钴很少有独立矿物存在,应是以类质同象形式赋存在这些硅酸盐矿物的晶格当中;Ni、S、Cu、三种元素在区域中分布重叠性很强,相关性也很高,这

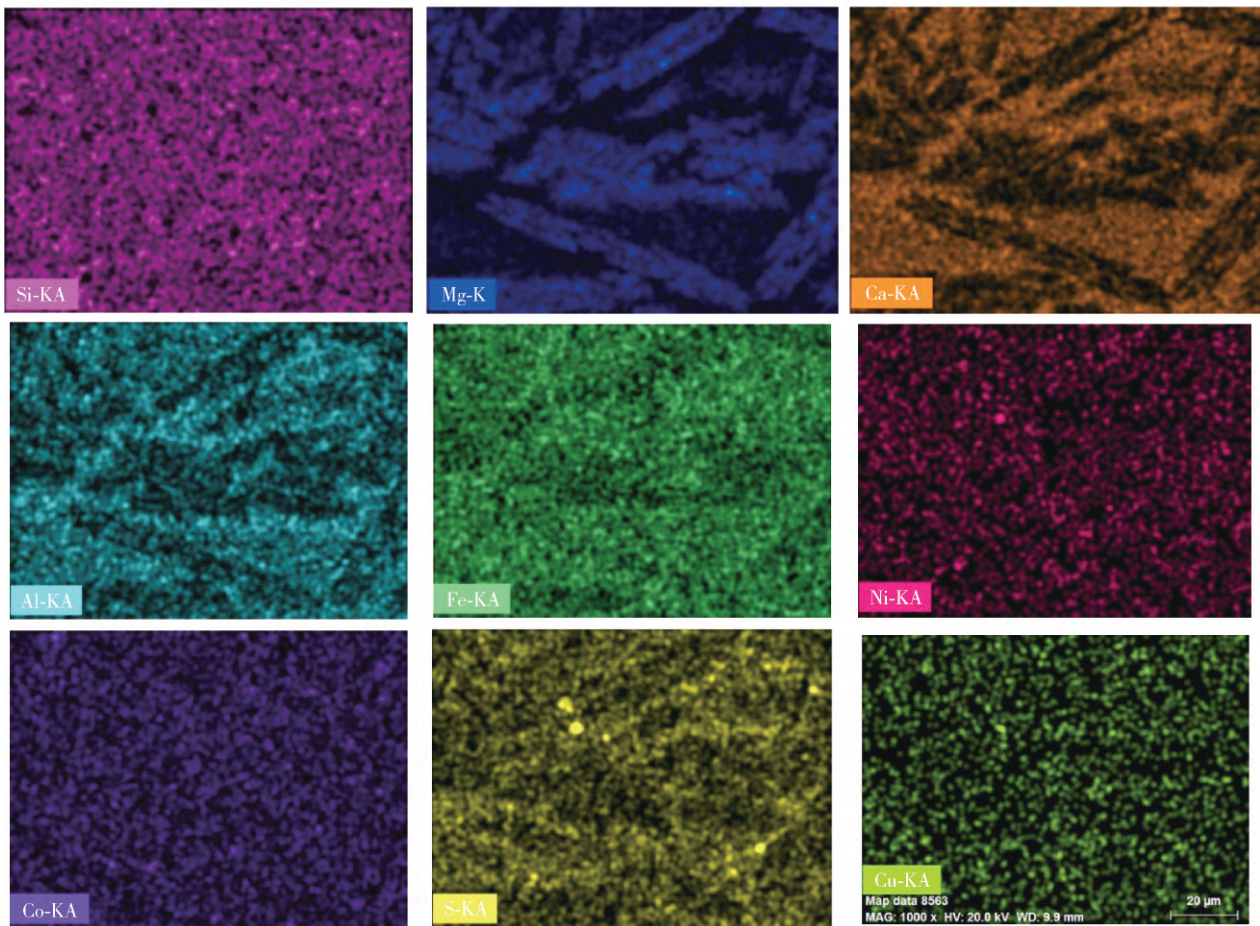
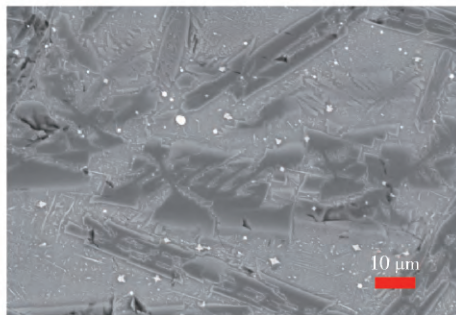


图 7 镍渣中主要元素的面分布

Fig. 7 Distribution of main elements in the nickel slag

三种元素主要赋存在背散射图中白色颗粒中(铜镍铁硫化物),另结合前述分析,有价成分 Ni 只分布在铜镍铁硫化物中,其他矿相成分中未检测到,因此铜镍铁硫化物是该镍渣中唯一的有用矿物,是有价成分回收的对象。

### 2.5 渣中有价元素的回收性探讨

由前面分析可知,金川镍沉降渣中有价成分包括 Fe、Ni 和 Cu,其他成分含量较少。Fe 主要赋存在以橄榄石为主的硅酸盐矿物中,与其他学者的研究一致<sup>[7-8]</sup>。镍渣中磁铁矿含量较少,因此很难通过磁选等方法将含铁矿物进行有效富集分离<sup>[9]</sup>。Ni、Cu 主要赋存在铜镍铁硫化物中,铜镍铁硫化物颗粒呈星散状无规律分布在整个硅酸盐基质矿物中,与周围矿物紧密结合在一起,嵌布粒度微细,多小于 5 μm,实现单体解离非常困难,常规的物理方法难以选别,这也是此种类型渣长期以来难以回收利用其中含有价成分的主要原因之一。刘伟波<sup>[10]</sup>通过在镍渣中加入复合还原剂,高温下镍渣中 95% 铁可被直接还原,铜、钴、镍的还原率也高于 90%,实现了渣中有价成分的综合回收利用;倪文等<sup>[6]</sup>对镍渣采用深度还原-磁选工艺,获得了铁品位 89.84%,回收率 93.21% 的铁精矿。采用深度还原技术,使渣中有价成分发生相转变,再结晶,通过磁选等常规方法使渣中有价成分得到分离利用,这是该类型渣中有价成分再利用重要途径。除还原焙烧处理外,利用硫酸等试剂选择性浸出渣中有价组分的湿法冶金技术也是处理这类有色冶金渣的有效途径<sup>[11]</sup>。

## 3 结论

(1) 化学成分分析表明,金川镍沉降渣主要由铁氧化物、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。沉降渣的矿物成分主要由铁镁橄榄石和玻璃质组成,其他成分如硫铁镍矿、辉铜矿、磁铁矿的含量较少,镍是其中主要的有价成分。

(2) 镍渣结构单一,主要为固溶体分离结构,橄榄石主要以柱状晶体形式存在,玻璃体充填在柱状橄榄石晶体间,无固定形态,微细粒的金属硫化物呈星散状无规律地分布在硅酸盐基质中,金属矿物的粒度极细,一般在 5 μm 以下,与周围非金属矿物紧密嵌布在一起,单体解离困难。

(3) 镍渣中的 Fe 主要赋存在铁镁橄榄石中,Ni 和 Cu 主要赋存在铜镍铁硫化物中,Co 在橄榄石和玻璃质及铜镍铁硫化物中都有赋存,铜镍铁硫化物是回收有价成分镍的对象。

(4) 金川镍沉降渣的工艺性质研究表明,渣中有价金属的回收可考虑用深度还原法或湿法浸出工艺。

## 参 考 文 献

- [1] He X W, Shi J J, Li J, et al. Leaching characteristics of heavy metals from nickel. *Chin J Environ Eng*, 2014, 8(8): 3385 (何绪文,石靖靖,李静,等. 镍渣的重金属浸出特性. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3385)
- [2] Cao Z M, Sun G S, Richter K, et al. Microstructure and metal distribution in Jinchuan nickel smelting slag. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2001, 23(4): 316 (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. 北京科技大学学报, 2001, 23(4): 316)
- [3] Rozendaal A, Hom R. Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverberatory furnace smelter slag of the Okiep copper district, south africa. *Miner Eng*, 2013, 52: 184
- [4] Wang W, Huang S T, Yang L M, et al. Analysis on properties of scrap copper smelting slag and leaching results. *Chin J Rare Met*, 2013, 37(6): 968 (王巍,黄松涛,杨丽梅,等. 废杂铜冶炼渣性质与浸出实验结果分析研究. 稀有金属, 2013, 37(6): 968)
- [5] Yu Z J. *The Study of Theory and Technology of Recovery of Co, Ni, and Cu from Nickel Converter Slag* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2006 (喻正军. 从镍转炉渣中回收钴镍铜的理论和技术研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2006)
- [6] Ni W, Jia Y, Zheng F, et al. Comprehensive utilization of iron recovery from Jinchuan nickel residue. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(8): 975 (倪文,贾岩,郑斐,等. 金川镍渣资源回收综合利用. 北京科技大学学报, 2010, 32(8): 975)
- [7] Han Y X, Ma S B, Gao Y, et al. Study on growth characteristics of metallic phase in deep reduction of a nickel smelting slag. *Min Metall*, 2015, 24(1): 26 (韩跃新,马松勃,高盈,等. 某镍冶炼渣深度还原过程中铁的成长特性研究. 矿冶, 2015, 24(1): 26)
- [8] Li K Q, Feng L, Gao S J. Preparation of cementitious materials for backfilling by using nickel slag. *Chin J Eng*, 2015, 37(1): 1 (李克庆,冯琳,高木杰. 镍渣基井充填用胶凝材料的制备. 工程科学学报, 2015, 37(1): 1)
- [9] Guo Y F, Dong H G, Jiang T, et al. Recovering magnetite from nickel metallurgical residue by selective flocculation-magnetic separation. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2006, 37(4): 680 (郭宇峰,董海刚,姜涛,等. 选择性絮凝-磁选回收镍冶金渣中的磁铁矿. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(4): 680)
- [10] Liu W B. *Tentative Study of Extracting Iron from Nickel Slag at Jinchuan Corporation* [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2001 (刘伟波. 金川炼镍渣提铁的实验研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2001)
- [11] Xiao J B, Xia J B, Chen J L. Recovery of value metals from waste residue from nickel metallurgy. *Hydrometall China*, 2014, 33(2): 124 (肖景波,夏娇彬,陈居玲. 从炼镍废渣中综合回收有价金属. 湿法冶金, 2014, 33(2): 124)