



利用熔态二次镍渣制备微晶铸石

温震江^{1,2}, 高 谦^{1,2}, 杨志强^{2,3}, 杨晓炳^{1,2}, 倪 文^{1,2}

(1. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育国家重点实验室, 北京 100083;

2. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;

3. 金川集团股份有限公司, 金昌 737100)

摘 要: 为了寻求二次镍渣的资源化利用, 开展以二次镍渣为原料制备微晶铸石的研究。首先对试验原料进行物化分析, 并借助CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂四元相图, 进行配比优化试验; 然后对其热处理制度进行研究, 确定了最佳的核化、晶化温度及保温时间, 并测定其性能指标; 最后采用XRD、IR红外光谱、DSC、SEM及EDS等对其结构和微观进行分析, 并结合力学性能测试研究热处理制度对其性能的影响及其析晶机理。结果表明: 采用配比为二次镍渣89%、石英砂6%、氧化铝4%、氧化锆0.5%、氟化钙0.5%, 在均化温度1500℃、保温300 min条件下得到过冷却熔态镍渣, 然后在核化温度730℃和晶化温度980℃时, 分别保温60 min进行热处理, 冷却后得到微晶铸石, 最后测得其抗压和抗折强度分别为894.3 MPa和174.8 MPa, 冲击韧性为2.82 kJ/m², 耐磨性为0.025 g/cm²、耐酸碱度分别为99.5%和99.2%。

关键词: 二次镍渣; 微晶铸石; 热处理制度; 微观测试; 性能

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1458-11

中图分类号: TD853; X751

文献标志码: A

引文格式: 温震江, 高 谦, 杨志强, 等. 利用熔态二次镍渣制备微晶铸石[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1458-1468. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37844

WEN Zhen-jiang, GAO Qian, YANG Zhi-qiang, et al. Preparation of cast stone from molten secondary nickel slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1458-1468. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37844

随着国家的不断发展, 对矿产资源的需求量逐年递增, 矿产的开发和冶炼会产生大量的尾矿、冶金渣等固体废弃物。据2018年有关部门统计, 我国钢渣堆存量大约10亿t, 且年增长量超过1亿t, 而其综合利用率不足10%; 相比钢渣, 有色冶金渣(如铜、镍、铅、锌渣等)的利用率更低^[1]。由此可见, 冶金渣等固体废弃物的处理是当今世界面临的共同难题。金川铜镍矿是世界著名的多金属共生的硫化矿, 冶炼系统投产以来, 累计堆存镍铜冶金渣3000多万t, 并且每年产出熔融镍渣160万t, 对其

进行提铁处理后, 仍有约120~130万t熔融二次镍渣产生。如果处理不当, 不仅污染环境, 而且造成资源浪费。因此, 二次镍渣的处理和资源化利用是金川公司面临的重大课题。对于二次镍渣的利用, 目前主要是用于生产矿山充填胶凝材料和水泥掺合料^[2-4]。其中, 高术杰等^[5-6]、杨志强等^[7]利用二次镍渣开发胶凝材料, 用于矿山充填, 不仅降低了充填成本, 而且消耗镍渣堆存量, 减少环境污染; HUANG等^[8]、KIM等^[9]和QI等^[10]将镍渣粉磨作为水泥掺合料, 不仅能提高强度, 而且能改善料浆和

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFC0602903)

收稿日期: 2020-11-09; 修订日期: 2021-08-26

通信作者: 高 谦, 教授, 博士; 电话: 18600173341; E-mail: gaoqian@ces.ustb.edu.cn

易性。但这类应用对镍渣消耗量都非常有限,必须寻求进一步综合利用。与镍渣同属有色金属渣的铬渣、钼渣以及铜尾渣等在国内外被广泛用于制备微晶玻璃和铸石^[11-13]。其中,张升晓^[14]和林巧等^[15]分别利用铬渣及提铁后的铜渣制备出了主晶相为透辉石和钙长石的微晶玻璃;南雪丽^[16]和张文军等^[17]以镍渣和粉煤灰为主要原料制备了CMAS微晶玻璃,并探究了热处理制度和碱金属氧化物对微晶玻璃性能的影响。本文作者在前期研究的基础上,利用金川公司提铁后的熔态二次镍渣制备耐磨、耐腐蚀性的微晶铸石。熔态二次镍渣含有的大量的余热,可以省去加热至熔化的这一过程,直接进行晶化处理,可节省约80%的能量。因此,该技术的推广应用不仅能够减少二次镍渣堆存,使其变废为宝,而且具有显著的经济效益和社会效益。

1 实验

1.1 试验材料

试验主要原料为熔态二次镍渣,取自金川冶炼厂,其化学组成如表1所示。采用X射线衍射仪和扫描电镜对二次镍渣进行物相分析,结果如图1和2所示。由图1和2可以看出,二次镍渣主要成分为 SiO_2 、 MgO 和 CaO 等,其结构为玻璃态与结晶态相间分布^[5-7];试验以石英砂(SiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)作为调质剂,硝酸钠(NaNO_3)和氧化铋(Sb_2O_3)作为澄清剂,氧化锆(ZrO_2)作为成核剂,氟化钙(CaF_2)作为助熔剂,以上材料均为国药集团生产的化学纯试剂,纯度均大于99%^[7]。

表1 二次镍渣化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of secondary nickel slag (mass fraction, %)

SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
47.84	15.02	14.69	2.59	8.17
FeO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Other
6.01	1.28	0.35	1.45	2.6

1.2 试验方法

熔态二次镍渣含有大量余热,按照铸石化学成分的需求,加入一定量的外加剂(调节剂、澄清剂、

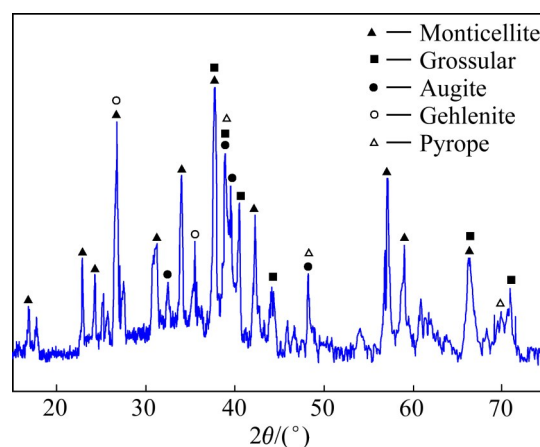


图1 二次镍渣的XRD谱

Fig. 1 XRD spectrum of secondary nickel slag

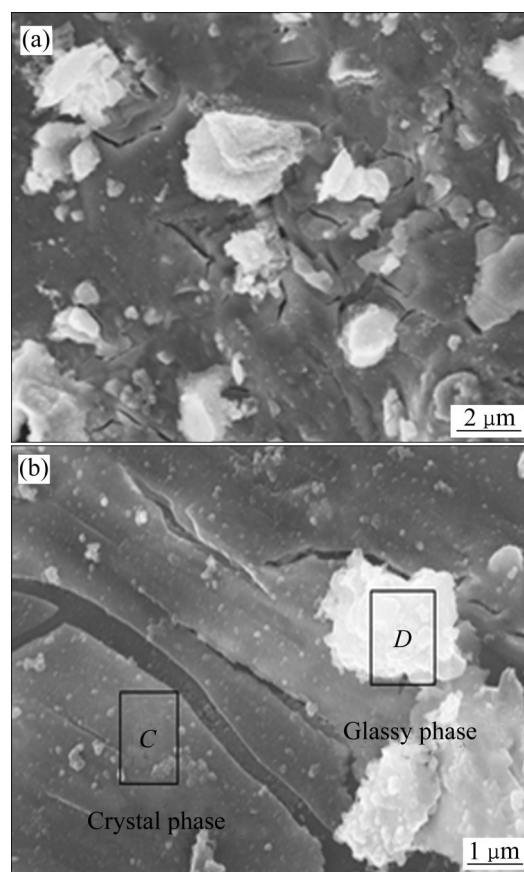


图2 二次镍渣的SEM像

Fig. 2 SEM images of secondary nickel slag

晶核剂和助熔剂),使之充分熔融,然后将其放入均化池进一步澄清均化,得到较均匀的熔态调制渣;将过冷却熔态镍渣倒入模具中,置于晶化炉内进行热处理,使成型的热渣核化、晶化,最后冷却得到微晶铸石^[7,18]。具体试验流程如图3所示。

2 微晶铸石的配比优化

2.1 优化原则及方案

研究表明：铸石一般是由辉石组成^[13, 18]，图4所示为CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂四元相图。理论上熔态二次镍渣制备的微晶铸石属于CMAS系辉石。由图4可以看出，根据辉石生成的区域相图^[18-19]和辉石的氧化物表达式，可以看出辉石晶体化学式为：XYZ₂O₆ (X=Ca, Na, Mg, Fe²⁺; Y=Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Ti⁴⁺, Mn²⁺; Z=Si, Al, Fe³⁺, Ti⁴⁺)，并

且其分子个数 N_M 必须符合式(1)：

$$N_M (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) = N_M (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 4N_M (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (1)$$

由式(1)可以看出，辉石化学成分可以分为两部分：酸性氧化物(SiO₂和TiO₂)和碱性氧化物(CaO、MgO、FeO、Fe₂O₃、Na₂O和K₂O)，且要求酸性氧化物与碱性氧化物取得平衡。辉石中各化学成分质量分数如表2所示。且辉石应该满足：

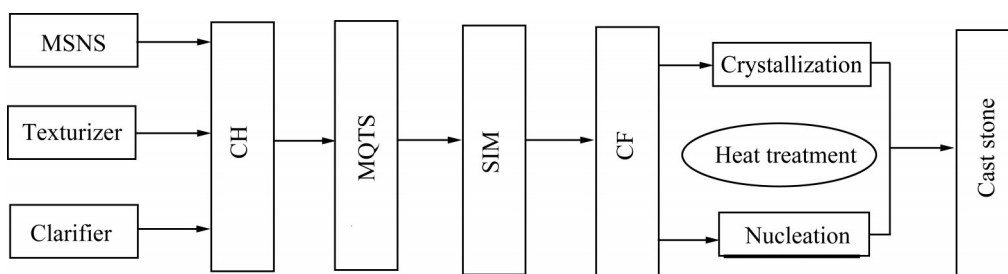
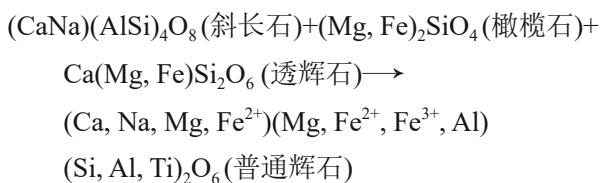


图3 熔态二次镍渣制备微晶铸石试验流程

Fig. 3 Experimental process for preparation of cast stone with molten secondary nickel slag (Note: MSNS—Molten secondary nickel slag; CH—Clarification and homogenization; MQTS—Molten quenched and tempered slag; SIM—Supercooling injection mold; CF—Crystallization furnace)

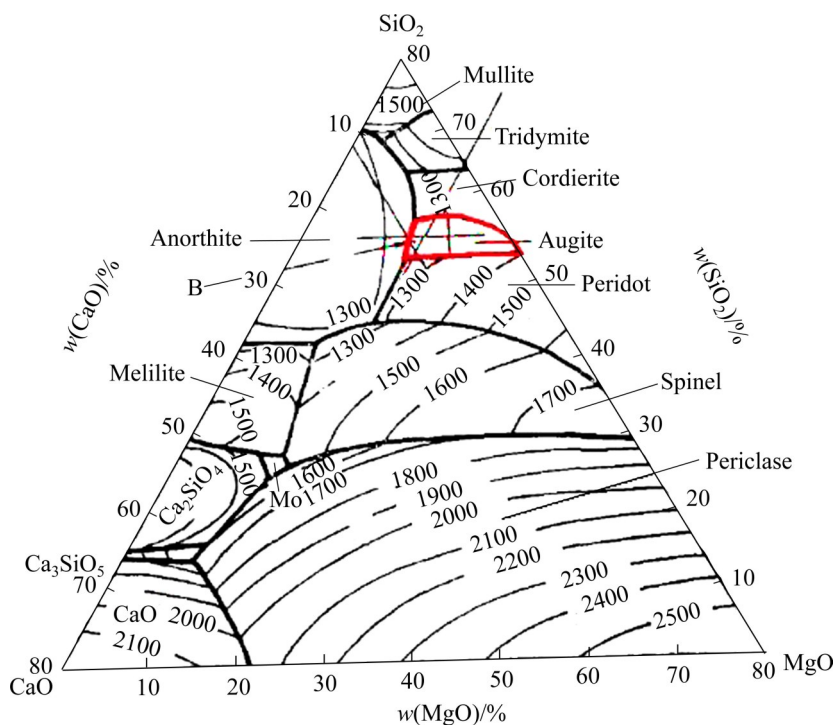


图4 Al₂O₃含量10%的CaO-MgO-SiO₂三元系相图

Fig. 4 Phase diagram of CaO-MgO-SiO₂ ternary system with Al₂O₃ content of 10%

表2 辉石化学组成

Table 2 Chemical composition of augite (mass fraction, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃ +FeO	Na ₂ O+K ₂ O
46~52	13~19	3~14	7~13	2~19	2~4

根据相图, 通过计算发现, 要保证辉石首先结晶, 铸石化学成分存在如下关系:

$$K = N_M(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) - N_M(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) - 4N_M(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (2)$$

式中: K 为余硅指数。其中, 对于板材标准值取 90, 对于管材标准值取 $-25^{[18-19]}$ 。

尽管通过余硅指数法可以得到符合辉石系铸石的化学组成, 但是用其指导二次镍渣微晶铸石的配料存在一定的局限性, 如对铸石性能影响很大的 Al 元素在余硅指数公式中并未体现, 再者满足余硅指数的配比组合有很多种, 但是并非每种都能得到晶相为辉石的微晶铸石。因此, 在试验中需要通过综合“余硅指数”和元素的大致质量分数, 并结合试验值不断进行成分调节以确定配比^[18-19]。

在前期试验的基础上, 进行熔态二次镍渣制备微晶铸石配比试验, 并按照 JC514.1—1993 中华人民共和国建材行业标准—《铸石制品铸石板》进行抗折强度测试^[21]。试验配比方案如下: 熔态二次镍渣含量从 82% 增加到 90%, SiO₂ 含量从 8% 降低到 0; 而 Al₂O₃ 含量固定为 4%, NaNO₃ 和 Sb₂O₃ 含量固

定为 2% 和 0.5%, ZrO₂ 含量固定为 0.5%, CaF₂ 含量固定为 3%。按照上述比例将各种材料混合均匀放入黏土坩埚中, 在 1450 °C 下熔化 100 min, 然后倒入模具中, 置于晶化炉内热处理, 随炉冷却后测定铸石的抗折强度。

为了进一步提高二次镍渣的利用率, 采用减少澄清剂和助熔剂含量、同时提高均化温度的措施进行补充试验。补充试验不加澄清剂 NaNO₃ 和 Sb₂O₃, 助熔剂 CaF₂ 含量降为 0.5%, 成核剂 ZrO₂ 含量仍为 0.5%, 调质剂 SiO₂ 含量逐渐从 8% 降到 2%, 而 Al₂O₃ 含量仍为 4%, 而镍渣含量由 87% 逐步增加到 95%。同样将各种材料按照比例混合均匀放入大黏土坩埚在 1500 °C 下熔化 300 min, 然后经筑模、热处理、冷却后测定其抗折强度^[18-20, 22]。具体配比试验方案和结果如表 3 所示。

2.2 优化结果分析

根据表 3 试验结果, 分析熔态二次镍渣含量对微晶铸石余硅系数和抗折强度的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 含有澄清剂时, 熔态二次镍渣含量在 82%~90% 范围内, 抗折强度先增大后减小, 并在镍渣含量为 84% 时达到极值 154 MPa, 符合国标要求的 63.7 MPa^[21], 而镍渣含量为 90% 时, 抗折强度仅有 50 MPa, 未能满足国标要求。

不添加澄清剂, 提高均化温度, 熔态二次镍渣

表3 熔态二次镍渣制备微晶铸石试验配比方案

Table 3 Experimental proportioning scheme for preparation of cast stone with molten secondary nickel slag

w(MSNS)/ %	w(SiO ₂)/ %	w(Al ₂ O ₃)/ %	w(NaNO ₃)/ %	w(Sb ₂ O ₃)/ %	w(ZrO ₂)/ %	w(CaF ₂)/ %	Residual silicon coefficient	Flexural strength/ MPa
82	8	4	2	0.5	0.5	3	128	136
84	6	4	2	0.5	0.5	3	97	154
86	4	4	2	0.5	0.5	3	56	102
88	2	4	2	0.5	0.5	3	26	70
90	0	4	2	0.5	0.5	3	-7	50
87	8	4	0	0	0.5	0.5	125	123
89	6	4	0	0	0.5	0.5	92	176
91	4	4	0	0	0.5	0.5	59	108
93	2	4	0	0	0.5	0.5	25	69
95	0	4	0	0	0.5	0.5	-9	43

MSNS—Molten secondary nickel slag

含量在87%~95%范围内时,随着镍渣含量的增大,余硅系数和抗折强度的变化趋势与含有澄清剂时相似,即余硅系数逐渐减小,由125减小到-9,而抗折强度则先增大后减小,并在镍渣含量89%达到极值176 MPa。这是因为此时余硅系数趋于标准值90,并且提高均化温度也使得微晶铸石的性能得到提升。

基于提高二次镍渣使用率、简化工艺、降低成本的原则,综合试验结果,确定微晶铸石配比为:镍渣、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 CaF_2 含量分别为89%、6%、4%、0.5%和0.5%。

3 微晶铸石的热处理制度

由于热处理制度会直接影响微晶铸石内部晶体的大小和数量,因此通过合适的热处理可以得到大量紧密排列的微小晶体,从而提高铸石力学性能。

微晶铸石的热处理分为核化和晶化热处理。为了确定最佳的核化和晶化热处理制度,分别以680~780℃进行核化热处理,以880~980℃进行晶化热处理,升温速率为5℃/min,核化处理和晶化处理时保温时间均为30 min、60 min和90 min。据此设计 2^3 的正交试验,其因素水平如表4所示,试验结果和极差分析分别如图6和7所示。

综合分析图6和7,可以看出:抗折强度均随

表4 微晶铸石热处理制度正交试验因素水平表

Table 4 Factor level table of orthogonal test for heat treatment system of cast stone

Factor	Level		
	1	2	3
NT	680℃	730℃	780℃
CT	880℃	930℃	980℃
Holding time	30 min	60 min	90 min

NT—Nucleation temperature; CT—Crystallization temperature

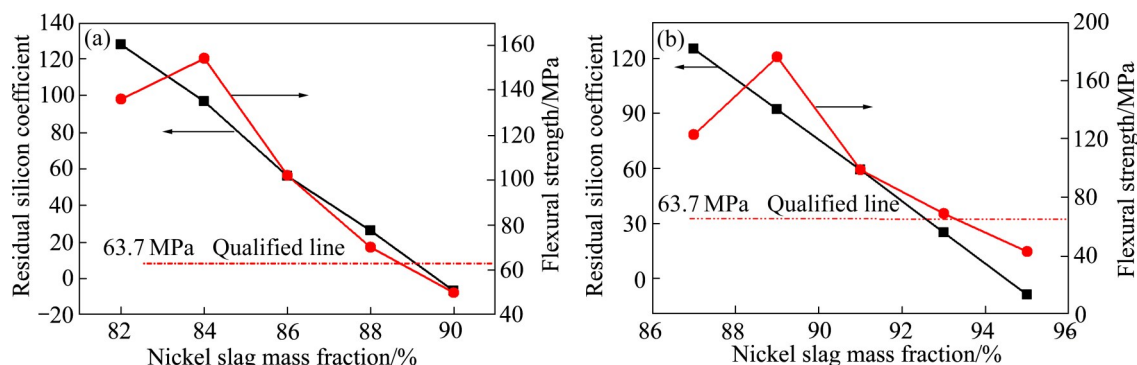


图5 熔态二次镍渣含量对微晶铸石余硅系数和抗折强度的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of molten secondary nickel slag on residual silicon coefficient and flexural strength of cast stone: (a) Proportion test; (b) Supplementary test

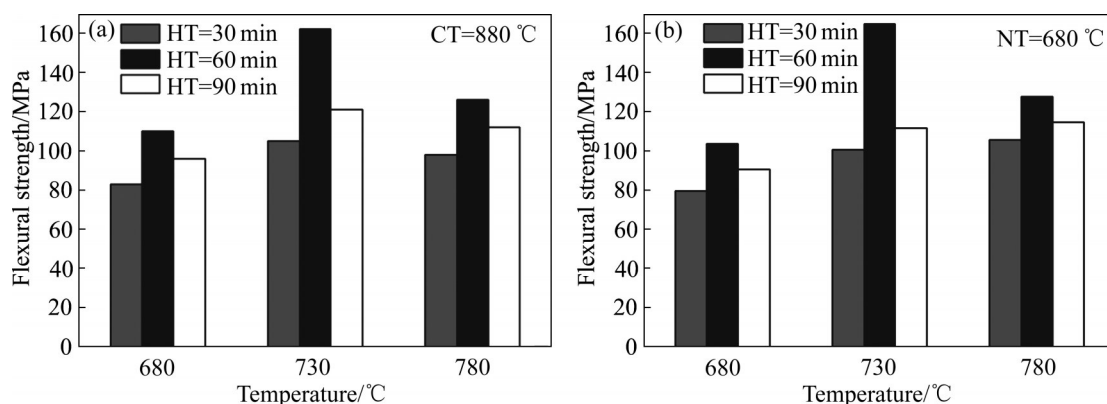


图6 不同热处理制度对微晶铸石抗折强度的影响

Fig. 6 Effect of different heat treatment systems on flexural strength of cast stone: (a) Nucleation heat treatment; (b) Crystallization heat treatment

着核化温度和晶化温度的提高, 先增大后减小; 最佳核化温度为 730 ℃, 最佳晶化温度为 980 ℃, 保温时间均为 60 min; 并且对确定的热处理制度进行验证, 测得微晶铸石抗折强度为 172 MPa, 满足国标要求。

4 微晶铸石的结构与性能分析

4.1 微晶铸石的性能分析

微晶铸石不仅具有普通铸石的优点, 并且晶体尺寸较普通铸石的更小, 一般在纳米范围内, 属于纳米材料, 比普通铸石性能更优。根据前期试验确定的材料配比及热处理参数制备微晶铸石, 经国家建筑材料测试中心检测, 微晶铸石各项性能指标如表 5 所示。由表 5 可以看出: 抗压强度为 894.3 MPa, 抗折强度为 174.8 MPa, 冲击韧性为 2.82 kJ/m², 耐磨性为 0.025 g/cm², 耐酸碱度分别为 99.5% 和 99.2%, 各项性能均优于标准 JC/T 263—1993 的规定^[21]。

4.2 微晶铸石结构与微观形貌分析

4.2.1 超细晶粒结构

试验制备的微晶铸石内部结构排列非常紧密, 由平均直径为 50~60 nm 的球状超细晶体相互聚团而成, 如图 8 所示。由图 8 可以看出: 当 680 ℃ 核化保温 30 min 时, 微晶铸石中生成大量尺寸为 50~100 nm 的晶核(见图 8(a)), 并且部分晶核接触聚团形成一个整体; 图 8(b)所示为微晶铸石处于核化至晶化过程中升温至 730 ℃ 时的粒状晶体, 其尺寸明显增大, 且分布状态由孤立转向相互接触连通, 属于孤岛结构^[18-20]。当温度上升至 980 ℃ 并保温 60 min 后, 晶体逐渐增多而玻璃相的基体数量迅速减少, 如图 8(c)~(f)所示, 数目众多的微球晶已经占据整个空间, 形成致密的整体^[18-20]; 并且在微晶铸石显微结构中, 有两种不同形貌的晶体, 如图 8(c)所示, 左部分为非常规则的球状晶体, 而右部分则是尺寸和单晶数量均少于前者的粒状晶体^[18-23]; 图 8(d)和(e)所示分别为两种不同形貌晶体的 SEM 像。较之图 8(c)、(d)和(e), 图 8(f)中微晶含量更多, 球状晶体之间填充着大量尺寸较小的不规则粒状晶

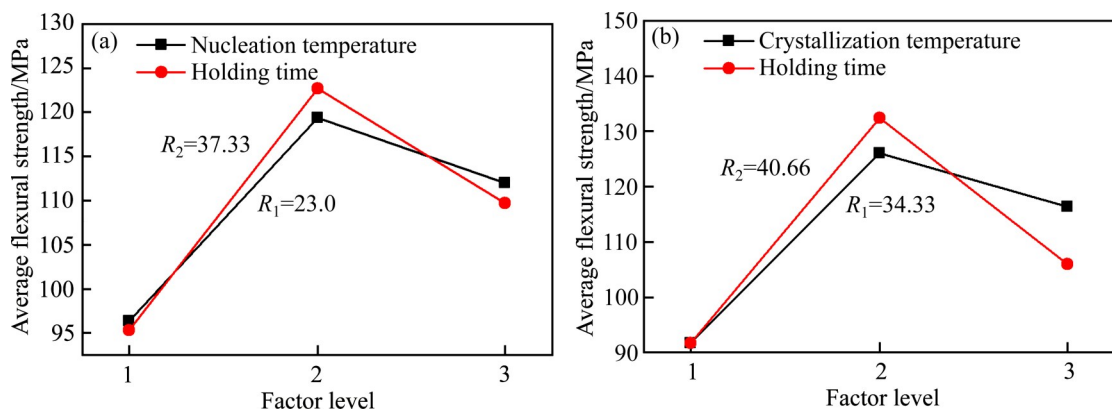


图 7 微晶铸石热处理制度正交试验结果极差分析

Fig. 7 Range analysis results of orthogonal test for heat treatment system of cast stone: (a) Nucleation heat treatment; (b) Crystallization heat treatment

表 5 熔态二次镍渣微晶铸石性能指标

Table 5 Performance index of molten secondary nickel slag cast stone

Index	Compressive strength / MPa	Flexural strength / MPa	Impact toughness / (kJ·m ⁻²)	Wear resistance / (g·cm ⁻²)	Acid and alkali resistance	
					H ₂ SO ₄ solution (1.84 g·cm ⁻³)	NaOH solution (w=0.20)
Cast stone	894.3	174.8	2.82	0.025	99.5%	99.2%
Standard	≥588	≥63.7	≥1.57	≤0.09	≥99%	≥98%

体。这种结构能够有效提高晶体的含量,有利于提高其力学性能^[18-20]。

微晶铸石既含有结晶体又含有玻璃体,分别采用XRD、IR红外光谱、DSC差热分析、扫描电镜分析以及EDS能谱等手段对其进行微观测试分析^[18-20]。

4.2.2 微晶铸石的XRD分析

图9所示为微晶铸石的XRD谱。图9(a)所示为

核化温度730℃、晶化温度980℃时微晶铸石的XRD谱。由图9(a)可以看出,其主晶相为铝含量高的普通辉石以及少量的透辉石。另外,含有呈现出毛刺小峰的玻璃相^[18-20, 23-24],并且根据多峰分离法,从积分峰强度定量测出晶相含量为71.7%,玻璃相含量为28.3%^[18-20]。图9(b)所示为当核化温度为730℃、晶化温度从800℃逐渐增加至1000℃时微晶铸石的XRD谱。由图9(b)可以看出,在800℃

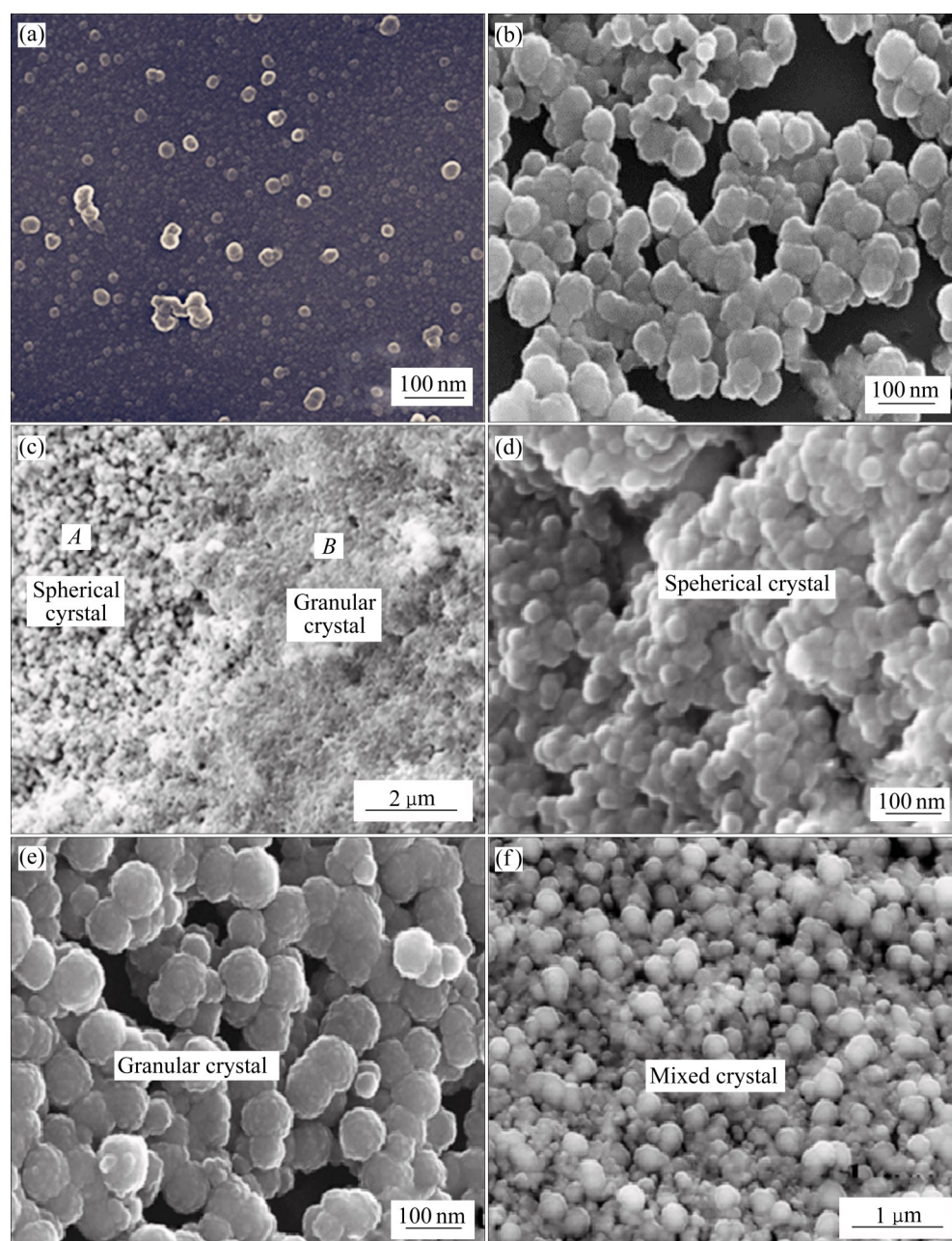


图8 不同热处理制度下熔态二次镍渣微晶铸石的SEM像

Fig. 8 SEM images of molten secondary nickel slag cast stone heat treatment system: (a) Nucleation temperature of 680℃; (b) Temperature before crystallization of 730℃; (c) Microcrystalline cast stone; (d) Spherical crystal; (e) Granular crystal; (f) Mixed crystal; (c)–(f) Crystallization temperature of 980℃

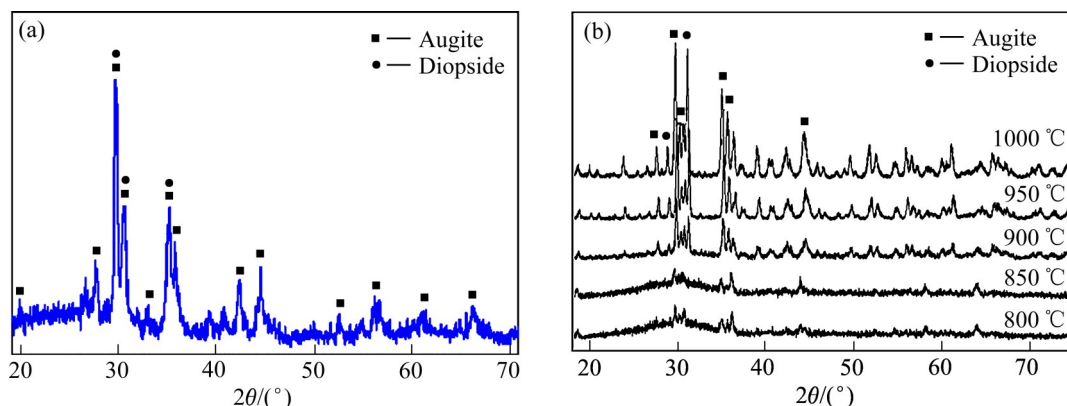


图9 熔态二次镍渣微晶铸石的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of molten secondary nickel slag cast stone:(a) NT=730°C and CT=980°C;(b) NT=730°C and CT=800~1000°C

时,微晶铸石主要以玻璃态为主,其内部已经产生少量的晶核;随着晶化温度的上升,微晶铸石内部晶核逐渐生长,结晶态逐渐增加^[18-24]。

4.2.3 微晶铸石的IR分析

微晶铸石的IR谱如图10所示。由图10可以看出:微晶铸石的主要吸收谱带是 3405.87 cm^{-1} 、 2924.63 cm^{-1} 、 1591.13 cm^{-1} 、 1048.97 cm^{-1} 和 465.58 cm^{-1} 。其中, 1048.97 cm^{-1} 吸收带是Si—O—Si键的不对称伸缩振动、O—Si—O的伸缩振动以及Si—O的伸缩振动引起的, 465.58 cm^{-1} 吸收带是Si—O键的弯曲振动引起的^[17-19, 21-24]。

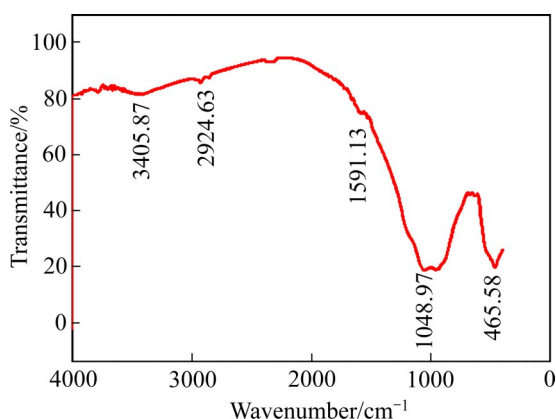


图10 微晶铸石IR谱

Fig. 10 IR spectrum of cast stone

4.2.4 微晶铸石的DSC分析

将经过热处理之后的调质渣经过急冷水淬处理,可以得到铸石水淬渣。将水淬渣进行DSC热分析,结果如图11所示。由图11可知:DSC曲线

上有2处明显的热反应,即 $701.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变吸热反应及 $908.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的晶化成核放热反应,计算可得该微晶铸石的成核放热为 141.7 J/g ^[18-24]。与试验确定的核化温度 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、晶化温度 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比,DSC谱中玻璃转化温度和结晶成核温度降低了 $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $71.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

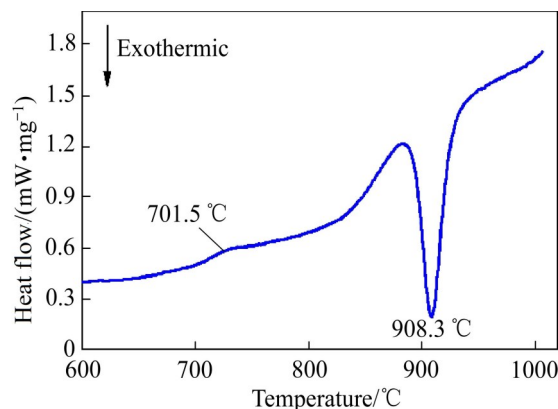


图11 微晶铸石水淬渣的DSC谱

Fig. 11 DSC spectrum of water-quenched slag of cast stone

4.2.5 微晶铸石的SEM-EDS分析

图12所示为不同温度下微晶铸石的SEM像和EDS谱。由图12可以看出: $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时微晶铸石内产生数量众多的微小晶核; $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时晶粒已经形成较多的微小晶体结构,此时性能最好;而 $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时晶粒生长过大,各项性能有所降低。图12(d)所示为 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时晶粒上的EDS半定量分析,可以看出,该晶粒是含钙镁的硅铝酸盐体系;结合XRD谱可知,其主要的晶相是普通辉石和透辉石^[18-20]。

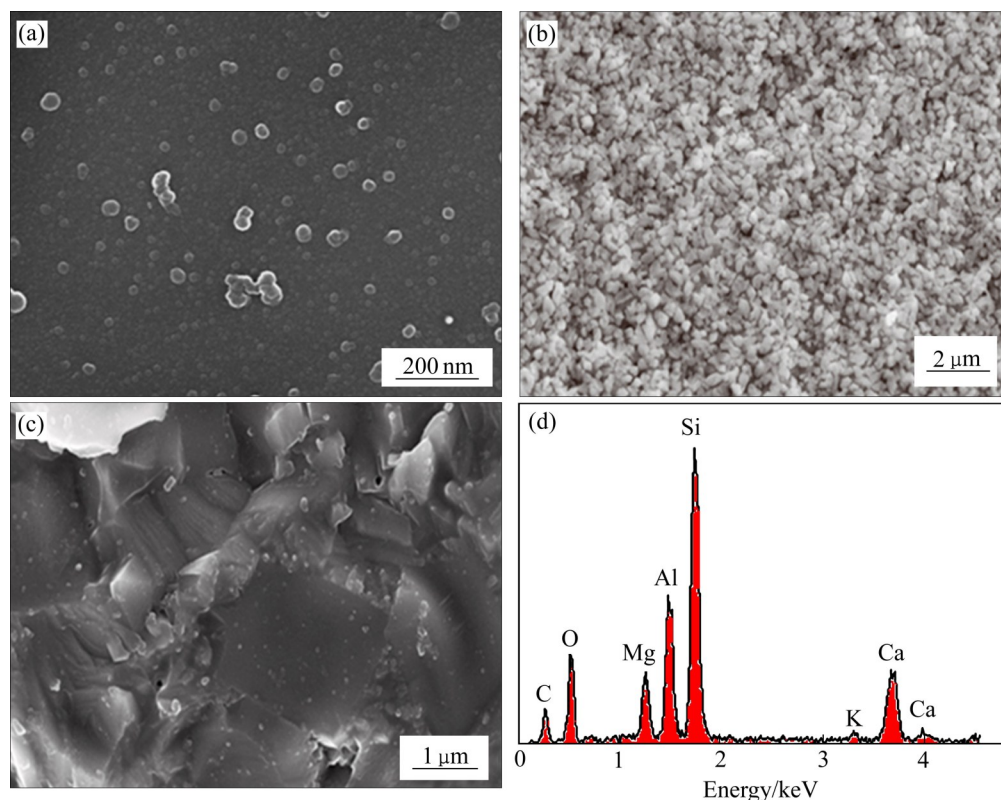


图12 不同温度下微晶铸石的SEM像及EDS谱

Fig. 12 SEM images((a) 880 °C, (b) 980 °C, (c) 1030 °C) and EDS diagram (d) of cast stone at different temperatures

5 结论

1) 二次镍渣呈现玻璃态与结晶态相间分布的微观结构, 主要成分为 SiO_2 、 MgO 和 CaO 等。根据 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元相图, 结合“余硅指数法”进行微晶铸石配比和优化试验, 并对其热处理制度进行研究, 确定微晶铸石配比如下: 镍渣、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 CaF_2 含量分别为89%、6%、4%、0.5%和0.5%。

2) 在最佳核化温度为730 °C、最佳晶化温度为980 °C、保温时间均为60 min条件下, 二次镍渣微晶铸石抗压强度为894.3 MPa, 抗折强度为174.8 MPa, 冲击韧性为2.82 kJ/m², 耐磨性为0.025 g/cm²、耐酸碱度分别为99.5%和99.2%, 均优于JC/T 263—1993标准。

3) 随着晶化温度的上升, 微晶铸石内部晶核逐渐生长, 结晶态逐渐增加; 熔态二次镍渣微晶铸石其主要晶相是普通辉石与透辉石。

REFERENCES

- [1] World steel association. Steel Statistical Yearbook 2018 [EB/OL]. [2018-04-25]. <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook>.
- [2] 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(5): 100-105.
LI Xiao-ming, SHEN Miao, WANG Chong, et al. Current situation and development of comprehensive utilization of nickel slag[J]. Materials Reports, 2017, 31(5): 100-105.
- [3] WANG D W, WANG Q, ZHUANG S Y, et al. Evaluation of alkali activated blast furnace ferronickel slag as a cementitious material: Reaction mechanism, engineering properties and leaching behaviors[J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 860-873.
- [4] SUN J W, FENG J J, CHEN Z H. Effect of ferronickel slag as fine aggregate on properties of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2019, 206: 201-209.
- [5] 高术杰, 倪文, 李克庆, 等. 用水淬二次镍渣制备矿山充填材料及其水化机理[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 612-619.
GAO Shu-jie, NI Wen, LI Ke-qing, et al. Preparation and

- hydrated mechanism of mine filling material of water-granulated secondary nickel slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 612-619.
- [6] 高术杰,倪文,林海,等. Rietveld全谱拟合方法在二次镍渣微晶玻璃中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2365-2369.
- GAO Shu-jie, NI Wen, LIN Hai, et al. Rietveld full spectrum fitting technology in secondary nickel slag glass-ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(9): 2365-2369.
- [7] 杨志强,高谦,王永前,等. 利用金川水淬镍渣尾砂开发新型充填胶凝剂试验研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(8): 1498-1506.
- YANG Zhi-qiang, GAO Qian, WANG Yong-qian, et al. Experimental study on new filling cementing material using water-hardening nickel slag tailings of Jinchuan Mine[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(8): 1498-1506.
- [8] HUANG Y D, WANG Q, SHI M X. Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder[J]. Construction and Building Materials, 2017(156): 773-789.
- [9] KIM H, LEE C H, ANN K Y. Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix[J]. Construction and Building Materials, 2019(207): 693-705.
- [10] QI W, YANG C J, YANG J M, et al. Influence of nickel slag powders on properties of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2019 (205): 668-678.
- [11] 肖汉宁,时海霞,陈钢军. 利用铬渣制备微晶玻璃的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005(4): 82-87.
- XIAO Han-ning, SHI Hai-xia, CHEN Gang-jun. Study on preparation of glass-ceramics from recycling chromium slag[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences), 2005(4): 82-87.
- [12] 戚昊,何峰,严芳玲,等. 利用钼尾矿制备微晶泡沫玻璃[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(1): 76-81.
- QI Hao, HE Feng, YAN Fang-ling, et al. Preparation of foam glass-ceramic from molybdenic tailings[J]. Journal of Ceramics, 2017, 38(1): 76-81.
- [13] 何峰,郑敏栋,张文涛. 金铜尾矿制备微晶铸石的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(1): 44-47.
- HE Feng, ZHENG Min-dong, ZHANG Wen-tao. Research on cast stone preparing by Au-Cu tailing[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(1): 44-47.
- [14] 张升晓. 工业矿渣制备微晶玻璃[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- ZHANG Sheng-xiao. Preparation of glass-ceramics produced from industrial slag[D]. Jinan: Shandong University, 2007.
- [15] 林巧,杨志红,谢红佳,等. 利用铜渣制备微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1204-1207, 1211.
- LI Qiao, YANG Zhi-hong, XIE Hong-jia, et al. Research preparation of glass ceramics with copper slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(5): 1204-1207, 1211.
- [16] 南雪丽. 微晶玻璃的研制[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2006.
- NAN Xue-li. Preparation of glass ceramics[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [17] 张文军,李宇,李宏,等. 利用镍铁渣及粉煤灰制备CMSA系微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3359-3365.
- ZHANG Wen-jun, LI Yu, LI HONG, et al. Preparation of CMSA glass ceramics with nickel iron slag and fly ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(12): 3359-3365.
- [18] 高术杰. 熔态提铁二次镍渣制备微晶玻璃及热处理制度研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- GAO Shu-jie. Preparation and heat-treatment schedules of glass-ceramics with nickel smelting de-iron slag[D]. Beijing: University of Science Technology Beijing, 2015.
- [19] 高一智. 镍渣微晶玻璃的制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- GAO Yi-zhi. Preparation and investigation of performance of nickel slag glass-ceramics[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.
- [20] 王长龙,郑永超,刘世昌,等. 煤矸石铁尾矿制备微晶玻璃的微观结构和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 234-238.
- WANG Chang-long, ZHENG Yong-chao, LIU Shi-chang, et al. Microstructure and mechanical properties of glass-ceramics prepared with coal gangue and iron ore tailings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(S1): 234-238.
- [21] JC/T 514.1—1993. 铸石制品铸石板[S].
- JC/T 514.1—1993. Cast stone products. Cast stone plates[S].
- [22] 王长龙,梁宝瑞,郑永超,等. 热处理对煤矸石铁尾矿微晶玻璃微观结构和力学性能影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(11): 13-18.
- WANG Chang-long, LIANG Bao-rui, ZHENG Yong-chao, et al. Effects of heat-treatment on microstructure and mechanical properties of coal gangue and iron ore tailings glass-ceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(11): 13-18.

- [23] 马明生, 倪文, 王亚利. 镍渣制备微晶玻璃的结晶动力学及结晶化过程[J]. 北京科技大学学报, 2007(2): 168-172.
- MA Ming-sheng, NI Wen, WANG Ya-li. Crystallization kinetics and process of the glass-ceramic produced by nickel slag[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007(2): 168-172.

- [24] 王亚利, 倪文, 张锦瑞, 等. 镍渣提铁及熔渣制备微晶玻璃的研究[J]. 金属矿山, 2008(1): 138-141.
- WANG Ya-li, NI Wen, ZHANG Jin-rui, et al. Effect of CaO/SiO₂ on crystallization of glass ceramic made from nickel slag[J]. Metal Mine, 2008(1): 138-141.

Preparation of cast stone from molten secondary nickel slag

WEN Zhen-jiang^{1,2}, GAO Qian^{1,2}, YANG Zhi-qiang^{2,3}, YANG Xiao-bing^{1,2}, NI Wen^{1,2}

- (1. Key Laboratory of High Efficient Mining and Safety of Metal Mine of Ministry of Education,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Civil and Resource Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: In order to seek the resource utilization of secondary nickel slag, the preparation of cast stone with molten secondary nickel slag(MSNS) as the main raw material was carried out. Firstly, the material was analyzed by physicochemical method, and the optimum ratio test was carried out by using CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ phase diagram. Then, the heat treatment system was studied to determine the optimal nucleation and crystallization temperature and holding time, and the performance indexes were determined. Finally, XRD, IR, DSC, SEM and EDS were used to test and analyze the structure and microstructure. Combined with the mechanical properties test, the effect of heat treatment on the properties of microcrystalline cast stone and its crystallization mechanism were explored. The results show that, cast stone is prepared by mixing 89% molten secondary nickel slag, 6% quartz sand(QS), 4% alumina, 0.5% zirconia and 0.5% calcium fluoride. The supercooled molten nickel slag is obtained at the homogenization temperature of 1500 °C and holding for 300 min. Then, when the nucleation temperature is 730 °C and the crystallization temperature is 980 °C, both holding time of them are 60 min. After cooling, the microcrystalline cast stone is obtained. Finally, its compressive and flexural strength are measured to be 894.3 MPa and 174.8 MPa, respectively, impact toughness(IT) is 2.82 kJ/m², wear resistance(WR) is 0.025 g/cm², acid and alkali resistance(AAR) are 99.5% and 99.2%, respectively.

Key words: secondary nickel slag; cast stone; heat treatment system; microscopic test; performance

Foundation item: Project(2017YFC0602903) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2020-11-09; **Accepted date:** 2021-08-26

Corresponding author: GAO Qian; Tel: +86-18600173341; E-mail: gaoqian@ces.ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)