

FeCl₃-HCl-H₂O体系浸出低冰镍界面氧化反应

和第一性原理计算

朱剑 陶文 陈皆通 许茜* 程红伟 邹星礼 鲁雄刚

省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室,材料科学与工程学院,上海大学 上海 200444

摘 要:本论文在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系中研究了低冰镍的界面氧化反应和反应产物的组成与形貌,考查了氧化 剂浓度和反应温度对于低冰镍中不同矿相氧化反应的影响。利用拉曼光谱、金相显微镜、XRD、SEM 和 EDS 等手段对界面产物进行表征。采用第一性原理对低冰镍中主体硫化物矿相的晶体和电子结构进行计算,分析不 同硫化物矿相被氧化能力和氧化顺序。研究发现低冰镍中合金相最容易氧化浸出,Cu₅FeS₄比 Fe₅Ni₄S₈优先氧化 生成 S 单质;固体产物多孔单质硫覆盖了未反应的低冰镍表面。第一性原理计算结果显示 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈ 矿相氧化活性位点都是 Fe 原子,并且金属与硫的化学键有明显的共价键特征;揭示了硫化物矿相中过渡金属的 氧化容易顺序为: Cu₅FeS₄矿相中(Fe) > Fe₅Ni₄S₈ 矿相中(Fe) > Fe₅Ni₄S₈ 矿相中(Ni) >Cu₅FeS₄ 矿相中(Cu)。 **关键词:**低冰镍;界面反应;氧化分解;第一性原理计算;镍黄铁矿

文章编号: 中图分类号: TF801 文献标志码: A

金属镍以其优良的性能,在高温合金、不锈钢、 电镀、电池、催化材料和磁性材料等领域都有重要的 应用,是重要的战略性基础材料。目前,工业化规模 的镍生产主要是以硫化矿为原料、采用火法冶金和湿 法冶金相结合的工艺路线。低冰镍作为火法镍冶金流 程的中间产物,是硫化镍精矿通过闪速炉或电炉熔炼 去除大部分脉石后得到的含镍、铜、钴和铁的混合硫 化物体系。通常低冰镍需要经过转炉进一步的富氧吹 炼, 脱除低冰镍中铁元素得到高冰镍; 然后经过磨浮 分离和电解精炼的流程,最终得到金属镍^[1,2]。但是转 炉富氧吹炼脱除铁的同时,由于钴和铁的化学性质相 近也会造成钴元素近 50%进入转炉渣中, 使钴难以回 收利用,由此造成资源的巨大浪费和镍冶金过程经济 效益的降低。目前已有研究尝试以低冰镍作为镍火法 冶金的终端产物,其直接进入湿法冶金流程,可以有 效地降低由于富氧吹炼造成的钴、铜和镍等有价元素 的损失,同时也减少了由于 SO2 气体排放对环境造成 污染^[3,4]。

低冰镍的湿法冶金工艺主要分为加压氧化浸出和 常压氧化浸出。PARK 等^[5-7]对于人工合成的复杂硫化 物进行了氧压酸浸和氧压氨浸的实验探讨,发现无论 是氨浸还是酸浸都是能够高效地回收相关有价金属, 但酸浸的浸出率更高。虽然氧压酸浸出能够有效地回 收有价金属,但对设备要求高、投资成本较大,因此 在一定程度上限制了它的应用。MUZENDA 等^[8]在常 压条件下对镍铜锍进行了氧化氨浸的实验研究, Ni、 Cu的浸出率只有不到 50%。陈光炬等^[9]对低冰镍进行 了 FeCl₃-HCl 浸出实验,金属元素浸出率分别达到 Ni 98.4%、Cu 98.9%和 Co 97.3%;但是浸出的时间较长。 相对于常压氨浸^[10]、常压酸浸^[11]方法, FeCl₃-HCl-H₂O 浸出工艺因操作简单、反应条件温和,越来越引起人 们的关注,常被用于硫化物浸出。利用溶液中 Fe³⁺的 氧化性可以实现金属硫化物(包含 CuFeS2、CuS2、 (Fe,Ni)₉S₈, Ni₃S₂等)中Cu、Ni、Co等目标金属的高效 氧化浸出^[12]。常压氧化浸出可以将硫化矿中的 S 元素 转变为硫单质进入到浸出渣中,经过后续的分离过程

通信作者:许茜,教授,博士;电话:+86-21-66136568; E-mail: <u>qianxu@shu.edu.cn</u> **基金项目:**国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643405) 云南共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室开放基金(No.yy2016009) 可以实现 S 元素的同步回收。但 S 单质在常压酸性溶 液中是以固态形式存在,有可能形成对未反应的低冰 镍包覆现象,造成浸出效率降低以及有价金属元素浸

的实验研究,对于深入了解低冰镍溶出规律和影响因 素、进而开发强化浸出效率的工艺等具有重要的意义。

低冰镍的主要成分包括了镍黄铁矿(Fe₅Ni₄S₈)、 斑铜矿(Cu₅FeS₄)、磁铁矿(Fe₃O₄)以及铁镍合金 (FeNi₃)。其中 Fe₃O₄和 FeNi₃在酸性介质中是非常 容易溶解浸出,影响低冰镍浸出率的主要是镍黄铁矿 和斑铜矿溶解行为。硫化物的氧化溶解行为主要取决 于其晶体结构和电子结构性质[13,14]。研究硫化物的晶 体结构和电子结构对于理解其中化学元素的氧化还原 反应特性及其溶解机理是非常重要的。人们通过密度 泛函理论(DFT)的第一性原理计算,广泛研究了硫 化镍的晶体结构和电子结构^[15]。Wang J-H 等^[16]通过第 一性原理计算报道了 Ni₃S₂, Ni₃S₄, NiS₂和 NiS 的电 子结构和振动谱特性,发现随着硫化镍中硫含量的增 加 Ni-3d 轨道向能量低的方向移动, 而 S-3p 轨道向能 量高的方向移动。Chen J-H 等^[13]用前沿轨道理论解释 了几种铜硫化矿的氧化机理,从易到难的氧化顺序为: Cu2S>Cu5FeS4>CuFeS2>CuS。Rene H.Lara 等人^[17]通过 第一性原理计算比较了 FeS 和 CuFeS, 之间的态密度 (DOS)差异,表明黄铁矿比黄铜矿更容易氧化,其 计算结果与实验结果一致。但是,截至目前还未有发 现有利用第一性原理计算 FesNiaSs和 CusFeSa 晶体结 构和电子结构性质,以及比较它们被氧化的难易,以

本研究开展了对低冰镍在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系中 氧化浸出的界面反应研究。利用金相显微镜、XRD、 SEM 以及拉曼等方法探究了浸出温度与 FeCl₃浓度等 因素对于低冰镍在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系中界面反应产 物组成和微观形貌的影响,以及镍黄铁矿、斑铜矿两 种矿相氧化浸出行为差异。同时,通过第一性原理计 算镍黄铁矿和斑铜矿晶体结构与电子结构性质,分析 了元素之间化学键的特征和氧化顺序。本研究将深化 对低冰镍中硫化物矿相氧化浸出过程化学本质的认 知,为强化低冰镍常压氧化浸出提供重要的理论依据。

及其与氧化浸出行为的相关性。

1 实验部分与第一性原理计算方法

研究采用的低冰镍原料来自中国金川镍业有限公司,实验用的化学试剂均为分析纯。将低冰镍研磨至

出不完全^[4]。开展低冰镍常压氧化浸出过程中矿物界 面反应、界面产物的组成和微观形貌

75µm 以下,然后取样分析。通过 X 射线荧光光谱分 析仪(XRF)确定其元素组成分,并通过 X-射线衍射仪 (XRD, Bruker AXS, 德国)对低冰镍样品做物相分 析。对低冰镍在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系中界面反应研究 采用块状低冰镍。取块状低冰镍样品镶嵌于树脂中, 并对暴露的低冰镍表面进行抛磨处理。采用 FeCl3[·]6H₂O 和 36%~38%HCl 盐酸配制不同 Fe (III) 浓度(0.5、1.0、2.0M) FeCl₃-0.5MHCl-H₂O 体系。将 盛有 FeCl3-HCl-H2O 浸出体系烧杯放在水浴锅中,达 到设定温度后将镶嵌于树脂中低冰镍样品放入烧杯 中,并开始计时;依据不同的反应设定时间取出样品。 反应后样品经过去离子水冲洗后室温晾干,备测。对 于低冰镍界面产物组成和形貌的分析采用了金相显微 镜(OM, Leica DM4000M半自动型),扫描电镜结 合 EDS (SEM, FEI Nova NanoSEM 450, 以及拉曼光 谱仪 (Jobin-Y'von LabRAM HR-800, He-Ne 激光 532nm,数据采集区间为100-600cm⁻¹,测试分辨率为 2cm^{-1}) 。

相关的第一性原理计算采用软件 Material Studio 8.0 中的 CASTEP 模块。在对低冰镍中的主体矿相镍 黄铁矿(Fe5Ni4S8)和斑铜矿(Cu5FeS4)的晶体结构 和电子结构计算之前需要对晶胞进行结构优化; 主要 是通过调整晶格常数使得系统能量降低,从而获得稳 定的晶体结构^[18]。Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈的结构优化和 电子结构的计算是在 CASTEP(Cambridge serial total energy package)模块^[19]中进行的,选择广义梯度近似 (GGA)^[20]下的 PBE 泛函来描述交换能 Vxc^[21],其优化 精度选项设置为超精细(Ultra-fine)。选用超软赝势 (Ultrasoft)描述电子和离子间的相互作用,各原子的电 子轨道分别取为 Ni 3d⁸4s²、Fe 3d⁶4s²、Cu 3d¹⁰4s¹、S 3s²3p⁴。计算在倒格子空间进行,平面波截止能量为 520eV, 使用 Monkhorst-pack^[22]网格划分倒空间中积 分点,对于 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈的布里渊区 K 点分别 选取 2×1×2 与 2×2×2。选择 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[23]方案作为 最小化算法。它的收敛标准设定如下:施加在原子上 的力小于 0.01 eV/Å, 施加在原子上的应力小于 0.02 GPa, 原子位移小于 5×10⁴Å, 并且能量变化每个原

通信作者:许茜,教授,博士;电话:+86-21-66136568; E-mail: <u>qianxu@shu.edu.cn</u> **基金项目:**国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643405) 云南共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室开放基金(No.yy2016009)

子小于 5×10⁻⁶ eV。基于优化的晶体结构,计算电子 结构。所有原始晶体模型均来自无机晶体结构数据库 (ICSD)。

2 结果与讨论

2.1 低冰镍元素与物相分析

通过 XRF 对样品进行元素分析得到低冰镍主要

| Chemical element (wt.%) | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|------|-------|-------|--|--|
| Fe | Ni | Cu | Co | S | other | | |
| 29.40 | 25.50 | 15.10 | 0.42 | 27.30 | 2.28 | | |

对低冰镍 XRD 物相分析确定其主要由 Fe5Ni4S8、

由 Fe、Ni、Cu、Co 和 S 等元素组成,各具体成分组 成如表 1 所示。

表1 低冰镍主要元素组成

Table 1 Chemical composition of the low nickel matte

Cu₅FeS₄、Fe₃O₄和 FeNi₃组成(如图1),Ni和Cu分 别与铁结合形成镍铁硫化物相和铜铁硫化物相。取块 状低冰镍样品进行金相显微镜、SEM结合 EDS分析 (见图2)。Cu存在于条带状的Cu₅FeS₄斑铜矿相中, Ni存在于在低冰镍中呈现连续分布的Fe₅Ni₄S₈镍黄铁 矿相中。低冰镍金相分析显示少量的Fe₃O₄以深灰色 大颗粒状孤立分,FeNi₃合金相呈现亮白色颗粒状。



图 1. 低冰镍的 XRD 图 Fig. 1 XRD pattern of the low nickel matte



图 2. 低冰镍金相图(a)和 EDS 面扫描(b) Fig.2 OM image(a) and EDS-mapping(b) of the low-nickel matte

2.2 浸出液的温度与浓度对于低冰镍反应界面产物组 成和微观形貌的影响

图 3 为 50 ℃、(0.5, 1.0, 2.0M) 在 FeCl₃-0.5MHCl-H₂O 体系中,低冰镍浸出前和浸出 lh 后的金相照片。从图中可以看出,除了亮白色 FeNi₃ 合金相(图中红线框出的部分)在反应过后变为黑色, Cu₅FeS₄ 与 Fe₅Ni₄S₈ 两个硫化物相反应前后界面处的 微观形貌变化并不明显,相界限依然保持清晰。实验 结果显示低冰镍中只有 FeNi₃ 与 Fe³⁺和 HCl 发生反应, 可能的化学反应见等式(1)和(2),进而进入溶液 相。增大浸出中 Fe³⁺浓度对界面反应产物的改变不明 显。

$$FeNi_{3} + 8FeCl_{3} = 9Fe^{2+} + 3Ni^{2+} + 24Cl^{-}$$

$$\vec{x}_{4}^{+} (1)$$

$$FeNi_{3} + 8HCl = Fe^{2+} + 3Ni^{2+} + 8Cl^{-} + 4H_{2}$$

$$\vec{x}_{4}^{+} (2)$$



图 3. 50℃低冰镍在 FeCl₃-0.5MHCl 中浸出前和浸出 1h 的金相图: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃ Fig.3 OM images of low nickel matte in FeCl₃-0.5MHCl solution at leaching time 0h and 1h at 50°C: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃

图 4 是浸出液温度提高至 70℃低冰镍表面浸出反应前后的金相照片。由于浸出温度升高,低冰镍表面由于化学反应造成了明显的表面粗糙;其中 Cu₅FeS₄相的表面改变更为明显。为了进一步确定低冰镍在FeCl₃-0.5MHCl-H₂O 溶液中的界面产物,对存在于2.0MFe³⁺浸出液的 Cu₅FeS₄与 Fe₅Ni₄S₈两个相区做了

浸出前和浸出 lh 后拉曼光谱分析(即图 4 中标注的 1、 2、3、4 处),结果见图 5。图 5 (a)、(c)分别为 $Fe_5Ni_4S_8$ (特征峰 417cm⁻¹、533cm⁻¹)^[24]与 Cu_5FeS_4 (特 征峰 170cm⁻¹、458cm⁻¹、531cm⁻¹)^[25]在浸出反应之前 的拉曼特征图谱。浸出 lh 后, Cu_5FeS_4 相区的拉曼特 征谱(图 5(d))表明在界面处存在 S 单质(特征峰 220cm⁻¹)^[26]、CuS(特征峰 474cm⁻¹)^[26]、以及 FeS (特征峰 584cm⁻¹)^[27]。在 Cu₅FeS₄ 矿相表面存在不完 全的氧化溶解反应产物,相应的化学反应可以用等式 (3)和(4)表示,

Cu₅FeS₄ + 6Fe³⁺ = 3CuS + 7Fe²⁺ + 2Cu²⁺ + S
$$(3)$$

或:
$$Cu_5FeS_4 + 10Fe^{3+} = FeS + 10Fe^{2+} + 5Cu^{2+} + 3S$$
 式
(4)



图 4. 70℃低冰镍在 FeCl₃-0.5MHCl 浸出前和浸出 1h 的金相图: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃ Fig.4 OM images of low nickel matte in FeCl₃-0.5MHCl solution at leaching time 0h and 1h at 70°C: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃

在 Fe₅Ni₄S₈相区的 Raman 特征峰见图 5(b)。在180cm⁻¹ 可见镍黄铁矿的特征峰^[24],而 246cm⁻¹、294cm⁻¹为 Fe₂O₃的特征峰^[28]。由于含铁的硫化物表面在空气中 极易生成铁的氧化物薄层,而 Fe₅Ni₄S₈矿相表面除了 铁的氧化物外基本保持镍黄铁矿的 Raman 谱特征,可 以推断在 70℃ (0.5-2.0M)FeCl₃-0.5MHCl-H₂O 基本未 发生氧化溶解反应。在金相照片中其表面呈现的浅紫 红色应是 Fe₂O₃氧化物薄层的颜色。以上结果分析表 明,在相同的氧化浸出条件下 Cu₅FeS₄相比 Fe₅Ni₄S₈ 相优先反应,金属离子进入溶液相,界面处保留固体 产物单质硫相。



Fig.5 Raman spectra of area 1(a), 2(c), 3(b) and 4(d) in Optical Microscopy images of fig.4

将浸出液的温度提高至 90℃,观察浸出反应 1h 后的样品表面变化,见图 6 金相照片。发现 Cu₅FeS₄ 与 Fe₅Ni₄S₈两个硫化物相反应后矿相之间的界限已经 完全模糊,反应时间增加到 2 小时后通过金相图可以 看出低冰镍表面被蓝灰色的物质覆盖如图 7(a)。为了 更 好 地 观 测 表 面 产 物 , 将 低 冰 镍 放 入 2.0MFeCl₃-0.5MHCl-H₂O反应 3h 后的样品进行 Raman 光谱分析(图 7(c)),发现除了特征峰强度较低的 Fe₂O₃ 氧化物之外,在 220cm⁻¹,438cm⁻¹和 470cm⁻¹出现的 特征峰都属于单质硫相。对产物层的 XRD 分析(图 7(b)、(d))也表明,去除嵌样树脂的影响,产物层的主 体物相也只有单质硫,与产物的 Raman 光谱的分析结 果一致。



图 6.90℃低冰镍在 FeCl₃-0.5MHCl 浸出前和浸出 1h 的金相图: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃ Fig.6 OM images of low nickel matte in FeCl₃-0.5MHCl solution at leaching time 0h and 1h at 90℃: (a)2.0MFeCl₃;(b)1.0MFeCl₃;(c)0.5MFeCl₃



图 7. 低冰镍反应后界面(a)金相图; (b)XRD 图谱; (c)Raman 光谱. (d)树脂 XRD 图谱 Fig.7 OM image(a), XRD pattern(b) and Raman spectra(c) of low nickel matte surface after leaching. XRD pattern of resin(d)

低冰镍在 90℃, 2.0MFeCl₃-0.5MHCl-H₂O 体系中 反应产物的截面 SEM 和 EDS 分析见图 8。产物层的 主要成分为多孔的单质硫。单质硫中的孔分布呈现迷 宫状,在固体硫产物层和未反应低冰镍界面之间很少 形成贯通孔;且通常固体单质硫具有疏水性,产物硫 层将会阻碍浸出液向低冰镍界面处的扩散;使浸出反 应难以持续进行,造成反应界面的"钝化"。对产物 层的 EDS 分析还发现,在产物层的最表面有未溶解的 镍和铁元素,而铜元素基本溶解完全。说明 Cu₅FeS₄ 与 Fe₅Ni₄S₈比更易氧化溶解,为了充分溶解 Fe₅Ni₄S₈ 还需要进一步强化浸出体系的氧化强度。



图 8. 低冰镍浸出后截面 SEM 和 EDS 面扫描

Fig.8 SEM and EDS-mapping for elements at the cross section of low nickel matte after leaching

2.3 第一性原理计算结果

镍黄铁矿(Fe₅Ni₄S₈)和斑铜矿(Cu₅FeS₄)的晶体结构如图 9 所示,Cu₅FeS₄在空间群为 Pbca 对称的斜方晶系(pseudotetragonal)中有序排列,其晶格参数为: a=10.950Å,b=21.862=Å和c=10.950Å^[29,30],及其晶胞 具有 16 个 Cu₅FeS₄分子式。晶胞内有两种类型的晶域: 闪锌矿和抗萤石^[31-33]。所有的金属位点都在抗萤石域 中占据,而在闪锌矿晶胞区域中,有四个金属原子空 位。硫原子的排列近似于立方堆积,并且金属中心占 据该排列的间隙,形成四面体或三角形扭曲的几何形 状。尽管 Cu₅FeS₄是最典型的斑铜矿分子式,但是有 很多报道是发现其原子化学计量是变化的^[31-35]。这是 由于金属结晶域的不同,导致其原子排列发生紊乱, 通常用分数占据模型来表示 Cu₅FeS₄的晶体结构。但 是在进行电子结构计算模拟时,不能使用分数占用模 型,因此有必要创建一个完全占据晶胞中的金属原子 位置的理论模型。Soares 等人^[36]结合 Collins M 等人中 子衍射结果^[30]提出了一个新的模型。如图 9(a)所示, 在 Cu₅FeS₄ 的不对称单元包含 12 个不同的金属位置 (Fe/Cu 比为 1:5),编号为 M(1)到 M(12)。具有规则 四面体配位的铁原子指定为 M(4)和 M(5)位置,其余 十个金属位置将由 Cu 原子所填充。该结构的原子排 列没有发生紊乱,本研究后续的计算采用此晶体结构 模型进行下去。

如图 9(b)所示, Fe₅Ni₄S₈的空间群是 Fm-3m, 它 们的晶格参数为 $a = b = c = 10.930 Å^{[37]}$ 。镍黄铁矿结构 的一个重要方面是存在从每个四面体阳离子延伸的三 个金属键,形成四面体阳离子的基本孤立立方体簇。 其中四个八面体金属位置被 Ni 原子占据,而 32 个四 面体金属位置均匀地被 Fe 和 Ni 占据。晶体结构中存 在两种结合位置的 S 原子,分别将其命名为 S¹和 S^{II}, 其中 S¹原子是 4 配位的,而 S^{II}原子是 5 配位的^[38]。



图 9. 计算所用的模型: (a)Cu₅FeS₄和(b)Fe₅Ni₄S₈的晶体结构 Fig.9 The models used for calculation are : crystal structure of Cu₅FeS₄ (a) and Fe₅Ni₄S₈(b)

Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈ 晶胞模型结构优化后的晶体 结构参数如表 2 所示,并与实验获得的 XRD 所测得 的晶体数据^[29,30,37]进行了比较,优化的晶格参数与实 验数据之间的差值在 1%以内,这是 GGA-PBE 模式 的常见偏差。因此,可以认为所使用的计算方法对于 描述 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈的晶体结构是可靠的。

| 表 2 Cu ₅ FeS ₄ 和 Fe ₅ N1 ₄ S ₈ 优化结果与头验值的对比 | |
|---|--|
|---|--|

| Table 2 | The optimization | results of Cu ₅ Fe | S_4 and $Fe_5Ni_4S_8$ | were compared | with the experimental |
|---------|------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|
|---------|------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|

| Ore | Even on instal accoult | Colorlation result | Error | |
|----------------------------------|--|----------------------------|-------|-------|
| Ore | Experimental result | Calculation result | a & c | b |
| Cu ₅ FeS ₄ | a=c=10.950 Å b=21.862Å ^[29,30] | a=b= 10.771 Å c=20.815Å | 0.86% | 0.23% |

图 10 给出了 Cu₅FeS₄的总态密度分布(TDOS)及 Fe、Cu和S原子的分波态密度(PDOS)分布,图中将 费米能级 Er处取为零点,作为能量参考点。从 CusFeS4 晶体结构中可知:斑铜矿晶胞中铁存在2种空间位置, 分别命名为 Fe^I和 Fe^{II}。从图 10(a) 可以看出 Cu₅FeS₄ 的能带可以分为4个部分。其中: -7.8~-5.9 eV 能带 主要由 S 的 3p 轨道贡献; -5.9~-3.9 eV 能带由 Cu 的 3d, Fe¹和 Fe^{II}的 3d 和 S 的 3p 轨道杂化组成, 其中 S 的 3p 轨道的成分最多; -3.9~-1.0 eV 能带由 Fe¹和 Fe¹ 的 3d 和 Cu 的 3d 轨道所贡献,其中 Cu 的 3p 轨道的 成分最多: $-1.0\sim0.0$ eV 能带由 Fe 和 Fe^{II}的 3d 和 S 的 3p轨道所贡献,其中 Fe^I和 Fe^{II}的 3d 轨道的成分最多。 有研究表明^[39]金属硫化物费米能级附近电子活跃,重 要的物理化学反应总是发生在金属的费米能级附近。 此外由于固体材料的初始氧化阶段应与电子占据费米 能级(E_t)以下及附近的电子有关,而远离 E_t的电子几 乎不参与氧化反应^[40]。从 Cu₅FeS₄态密度图可以看出, 在费米能级(E_t)附近, Cu 原子和 S 原子的态密度都非 常小,而Fe原子在费米能级附近的态密度较大,费米 能级附近的态密度与原子可能失去电子有关。因此, Cu₅FeS₄中 Fe 原子最有可能参与氧化反应,失去电子。 此外,通过分析 Cu_sFeS₄ 中各个元素的分布态密度 (PDOS),可以发现尽管 Cu₅FeS₄中的 Fe 原子位于 两个不同的环境中,但是 Fe¹-3d 和 Fe^{II}-3d 在其 PDOS 中的最高峰位置是最靠近费米能级的。而 Cu、S 与 Fe^I/Fe^{II}相比,其最外层电子轨道的最高峰位置存在很

大差异。Cu-3d 轨道的最高峰位置为-0.45eV; S-3p 轨 道的最高峰位置为-5.16eV; 而 Fe^I和 Fe^{II}的最高峰位 置为-2.52eV,这表明在价带的顶部附近,主要是由 Fe^I和 Fe^{II}的 3d 轨道组成,其次是 Cu 原子的 3d 轨道。 当发生氧化反应时, Fe 原子的外层电子最容易失去, 而 S 原子是最难失去的。因此推断其反应方程(5-6)为:

 $2Cu_{5}FeS_{4} = 5Cu_{2}S + 2Fe^{2+} + 3S^{0} + 4e \qquad \vec{\pi} (5)$

 $Cu_5FeS_4 = CuS + Fe^{2+} + 4Cu^{2+} + 3S^0 + 10e$ 式(6) 该反应机理与本文实验部分提出的反应等式(3)相类 似,实验结果亦表明在 Cu_5FeS_4 矿相中Fe优先以 Fe^{2+} 进入到溶液中。同时该反应方程式与 $Rand^{[41]}$ 用循环伏 安法进行的斑铜矿溶解研究中所推导的反应机理相吻 合。

Fe5Ni4S8态密度如图 10(b)所示。从 Fe5Ni4S8 晶体 结构中可知: 镍黄铁矿晶胞中硫原子存在 2 种晶体结 构位置,分别命名为 S¹和 S^{II}。从图 10(b)可以看出 Fe₅Ni₄S₈态密度可分为3个部分,其中:-7.7~-3.5 eV 能带主要由 S 的 3p 轨道贡献; -3.5~-2.0eV 能带由 Fe 的 3d 轨道贡献; -2.0~0 eV 能带由 Ni 的 3d 轨道和 Fe 的 3d 轨道组成, 其中 Fe 的 3d 轨道的成分最多。占据 费米能级(Ef)附近及以下的电子是关注的重点。从 Fe5Ni4S8态密度图中可以看出,在费米能级(Ef)附近 Ni 原子和 S 原子的态密度都非常小甚至接近于零, 而 Fe 原子在费米能级附近的态密度较大,费米能级附近 的态密度代表了电子的活性大小。因此, Fe₅Ni₄S₈ 中 Fe 原子的反应活性最强, 化学反应优先发生在 Fe 原 子上。此外,通过分析各元素的 PDOS 的最高峰的相 对位置,可以发现Cu-3d轨道的最高峰位置为-1.68eV; S-3p 轨道的最高峰位置为-4.71eV; 而 Fe-3d 的最高峰 位置为-0.95eV,这表明在费米能级(E_f)以下及附近 的电子,主要是由Fe和Ni的3d轨道所贡献,而Fe-3d 轨道的最高峰更加靠近 Efo 因此发生氧化反应时, Fe 原子的外层电子最容易失去,其次是 Ni,而 S 原子最 难失去电子,推断其氧化反应方程(7-8)为:

 $Fe_5Ni_4S_8 = Fe_{5-x}Ni_4S_{8-y} + xFe^{2+} + yS^0 + 2xe$ \vec{x}_{4}^{*} (7)

 $\begin{array}{ll} Fe_5Ni_4S_8 &= Fe_{5\text{-}x}Ni_{4\text{-}y}S_{8\text{-}z} + xFe^{2\text{+}} + yNi^{2\text{+}} + zS^0 + 2(x\text{+}y)e \\ \\ \hline \overrightarrow{\mathbf{T}}_{4} & (8) \end{array}$

该反应方程与朱慧慧等人^[42]所推断的镍黄铁矿氧化 过程的反应方程式相一致。

将 Cu₅FeS₄与 Fe₅Ni₄S₈中各组元的 PDOS 的最高 峰进行比较,Cu₅FeS₄中的 Fe^(1/I)-3d 轨道的最高峰是 最靠近费米能级的,其次依次是 Fe₅Ni₄S₈中 Fe-3d、 Fe₅Ni₄S₈中 Ni-3d、Cu₅FeS₄中 Cu-3d、Fe₅Ni₄S₈中 S^(1/I)-^{II)}-3p 以及 Cu₅FeS₄中 S-3p 轨道。因此可以推论,当发 生失电子的氧化反应时,硫化物矿相中过渡金属的氧 化先后顺序为:Cu₅FeS₄矿相中(Fe) > Fe₅Ni₄S₈矿相中 (Fe) > Fe₅Ni₄S₈矿相中(Ni) >Cu₅FeS₄矿相中(Cu)。



图 10. (a) Cu₅FeS₄和(b)Fe₅Ni₄S₈的态密度图 Fig.10 Density of states with Cu₅FeS₄ (a)and Fe₅Ni₄S₈(b)

2.3.2 Cu5FeS4和Fe5Ni4S8电荷密度分析

如图 11 所示,为了探索 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈中元 素之间的化学键特征,计算了它们的等电荷密度和差 分电荷密度。等电荷密度图可以直观地看出原子间的 相互作用形式及强弱,差分电荷密度为分析原子间的 电荷转移提供了依据^[43]。图 11(a)和(b)分别是 Cu₅FeS₄(101)和(100)面的等电荷密度图和差分电荷密 度图。通过分析该图可知: Cu-S、Fe-S和 Cu-Fe 之间 的电子云相互重叠,且电荷密度都高于背景,这表明 这些元素之间的化学键存在共价键的特征。在Fe-S-Cu 键中,S原子沿着 Fe-S 成键方向出现了明显的极化现 象,而在 Cu-S 键中极化现象却可以忽略,这表明 Fe-S 键中离子键的成分多于 Cu-S 键中离子键的成分。通 过分析 Cu₅FeS₄的差分电荷密度图可知:与 Cu-S 键相 比,S原子沿着 Fe-S 键方向的电子转移量更多,因此 Fe-S 键中离子键的成分多于 Cu-S 键,这与电荷密度 分析结果一致。此外值得注意的是,沿着 Fe-Cu 键的 成键方向,Fe 原子转移的电荷量远高于 Cu 原子。这 可能是导致之前在 PDOS 分析中,Cu 原子 PDOS 的 最高峰位置相对于 Fe 原子位于较低能量,而造成 Cu 与 Fe 相比较难以氧化的原因。





Fig.11 The image of electron density and differential charge density of Cu_5FeS_4 and $Fe_5Ni_4S_8$:(a) $Cu_5FeS_4(101)$;(b) $Cu_5FeS_4(100)$;(c) $Fe_5Ni_4S_8(112)$;(d) $Fe_5Ni_4S_8(110)$

Fe₅Ni₄S₈(112)和(110)面的等电荷密度图和差分电 荷密度图如图 11(c)和(d)所示,由图中可知:Fe-S、 Ni-S和 Ni-Fe之间的电子云相互重叠,且电荷密度都 高于背景,表明元素之间的化学键存在共价键的特征。 同时发现 Ni-S 键之间电子云相对于 Fe-S 键重叠程度 较小,表现出相对较弱的共价键特征,S 原子的电子 云沿着成键方向表现出明显的极化现象,其电子云呈 现出三角形。但是,从差分电荷密度分布上来看,当 Ni 与 S 原子未成键时,Fe 原子沿 Fe-S 键方向对 S 原 子的电子转移量更多,该现象有可能是造成 Fe 比 Ni 更容易氧化的原因。

2.3.3 Cu/Fe/Ni-d 轨道中心与 S-p 轨道中心对比

*d*带中心理论(*d*-band centers theory)用于阐述元 素周期表中*d*区元素价电子的*d*轨道是催化活性中心, 所占据轨道中*d*带中心能级高的一般认为更具有催化 活性^[44]。该原理最早被用在通过分析催化剂中相应活 性位点的电子结构来解释其催化性能,之后 Rene H.Lara^[17]等人开始将*d*带中心理论应用于分析得失电 子的氧化还原反应。当金属硫化物中的过渡金属发生 失去电子的氧化反应时,其参与反应的电子大多都是 来自于外层的价电子,而价电子越靠近费米能级,越 容易发生化学反应。本研究将 *d* 带中心理论应用于失 去电子的氧化反应中,即*d* 带中心能级越高的元素越 容易失去电子发生化学反应。

根据 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈中元素的 PDOS 计算出 的各个金属元素的 d带中心平均能级以 S 的 p带中心 平均能级结果如图 12 所示,其相对于费米能级的位置 依次为 Cu₅FeS₄-(Fe^{II}) >Cu₅FeS₄-(Fe^I) >Fe₅Ni₄S₈-(Fe) >Fe₅Ni₄S₈ -(Ni) >Cu₅FeS₄-(Fe^I) >Cu₅FeS₄-(S) > Fe₅Ni₄S₈-(S) ¹) >Fe₅Ni₄S₈-(S^{II})。所以 Cu₅FeS₄ 矿相中的 Fe 原子最容 易失去电子发生化学反应。结合反应方程式(5)、(7), 推断 Cu₅FeS₄ 比 Fe₅Ni₄S₈ 优先氧化生成 S 单质,该结 论与实验分析结果相一致。将 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 中 不同元素 PDOS 的最高峰位置作比较如图 12 所示, 其所得到的金属元素失去电子的难易程度与 *d* 带中心 平均能级相比较的结果相一致。两种描述符对于金属 硫化物中金属元素的失去电子难易程度都有着很好的 体现。元素 PDOS 的最高峰位置的描述符所表现的金 属元素失去电子难易程度的趋势更为明显,而 *d* 带中 心理论的描述符考虑了带宽以及其他次强峰的影响。



图 12 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 的 Cu/Ni/Fe-3d 轨道和 S-3p 中心对比图(相对于费米能级)。

Fig.12 The *d*-band and *p*-band centers of Cu/Ni/Fe-3*d* and S-3*p* of Cu₅FeS₄ and Fe₅Ni₄S₈ relative to the Fermi level.

3 结论

低冰镍在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系下氧化浸出的过程 中,FeNi₃ 合金相最容易被氧化;斑铜矿 Cu₅FeS₄优于 镍黄铁矿 Fe₅Ni₄S₈发生氧化浸出过程,最终固体氧化 产物为单质 S;固体产物层呈现非贯通的多孔结构, 且覆盖于未反应的低冰镍表面,不利于未低冰镍的进 一步氧化浸出;提高浸出液温度可以明显促进低冰镍 中 Cu₅FeS₄和 Fe₅Ni₄S₈ 的氧化浸出反应强度。

利用第一性原理计算了 $Fe_5Ni_4S_8$ 和 Cu_5FeS_4 的晶 体结构与外层电子结构。通过比较 $Fe_5Ni_4S_8$ 和 Cu_5FeS_4 各组元 PDOS 最高峰位置、Fe/Ni/Cu-3d带中心以及 S-3p带中心能级得到硫化物矿相中各原子的氧化容易 顺 序 为 : $Cu_5FeS_4-(Fe^{II}) > Cu_5FeS_4-(Fe^{I}) >$ $Fe_5Ni_4S_8-(Fe) > Fe_5Ni_4S_8-(Ni) > Cu_5FeS_4-(Fe^{I}) > Fe_5Ni_4S_8-$ (S) > $Cu_5FeS_4-(S^{II}) > Cu_5FeS_4-(S^{II})$ 。发现 $Fe_5Ni_4S_8$ 和 Cu₅FeS₄ 中金属与硫之间的化学键有明显的共价键特征。第一性原理计算得到 Cu₅FeS₄ 比 Fe₅Ni₄S₈ 优先氧化的结论与实验结果完全一致。

致谢

感谢国家重点基础研究发展计划资助项目 (2014CB643405)和云南共伴生有色金属资源加压湿 法冶金技术国家重点实验室开放基金 (No.yy2016009)。

REFERENCES:

 路长远,鲁雄刚,邹星礼,程红伟,许茜.中国镍矿资源 现状及技术进展[J].自然杂志,2015,37(4):269-277.
 LU Chang-yuan, LU Xiong-gang, ZOU Xing-li, CHENG Hong-wei, XU Qian. Current situation and utilization technology of nickel ore in China[J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(4): 269-277.

- [2] 吴东升. 镍火法熔炼技术发展综述[J]. 湖南有色金属, 2011, 27(1): 17-19.
 WU Dongsheng. Summary of the development of nickel pyrometallurgical smelting technology [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(1): 17-19.
- [3] 孙建之,陈勃伟,温建康,王淀佐. 镍矿湿法冶金技术应用进展及研究展望[J].中国有色金属学报,2018,28(2): 357-363.

SUN Jian-zhi, CHEN Bo-wei, WEN Jian-kang, WANG Dian-zuo. Application and research progresses of hydrometallurgy technolory for nickel ore[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2018, 28(2): 357-363.

- [4] Guang-ju Chen, Jian-ming Gao, Mei Zhang, and Min Guo. Efficient and selective recovery of Ni, Cu, and Co from low-nickel matte via a hydrometallurgical process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2017, 24(3): 249.
- [5] PARK K H, MOHAPATRA D, NAM C W, KIM H I. A comparative study of different leaching processes for the extraction of Cu, Ni and Co from a complex matte[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(5): 835-842.
- [6] PARK K H, MOHAPATRA D, REDDY B R, NAM C W. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(3/4): 164-171.
- [7] PARK K H, MOHAPATRA D, REDDY B R. A study on the acidified ferric chloride leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(3): 332-337.
- [8] MUZENDA E, RAMATSA I M, NTULI F, ABDULKAREEM A S, AFOLABI A S. Parametric effects on leaching behavior of nickel-copper matte in ammonia[J]. Particulate Science and Technology, 2013, 31(4): 319-325.
- [9] 陈光炬, 王会刚, 张梅, 郭敏. 从低冰镍中高效浸提 Ni、 Cu、Co[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1936-1942. Guang-ju CHEN, Hui-gang WANG, Mei ZHANG, and Min GUO. Efficient extraction of Ni, Cu and Co from Low Nickel Matte[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(9): 1936-1942.
- [10] Liu Z X, Yin Z L, Hu H P. Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate[J].

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2822-2830.

- [11] 李金丽,张明杰,王洪宽. 三氯化铁浸出高冰镍[J]. 东北 大学学报(自然科学版), 1998, 19(2): 152-154.
 LI Jin-li, ZHANG Ming-jie, WANG Hong-kuan. NiS matte leached by ferric chloride[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 1998, 19(2): 152-154.
- [12] 谭世雄. 我国镍冶炼工艺技术发展[J]. 科学中国人, 1999(2): 29-31.
 TAN Shi-xiong. Development of the nickel smelting technology [J]. Scientific Chinese, 1999 (2): 29-31.
- [13] Chen J-H, Wang J-M, Long X-H. First-Principle Theory on Electronic Structure of Copper Sulfides[J]. Journal of Central South University, 2011, 42(12): 16-21.
- [14] Martin R M, Martin R M. Electronic structure: basic theory and practical methods[M]. City: Cambridge university press, 2004.
- [15] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689.
- [16] Wang J-H, Cheng Z, Brédas J-L. Electronic and vibrational properties of nickel sulfides from first principles[J]. The Journal of chemical physics, 2007, 127(21): 214705.
- [17] Rene H. Lara, Jorge Vazquez-Arenas, Guadalupe Ramos-Sanchez, Marcelo Galvan, Luis Lartundo-Rojas. Experimental and Theoretical Analysis Accounting for Differences of Pyrite and Chalcopyrite Oxidative Behaviors for Prospective Environmental and Bioleaching Applications[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 18364-18379.
- [18] 何寒,刘嵩,曹建春.取向硅钢中铜硫化物析出形式的第一性原理研究[J]. 铸造技术, 2017, (9): 10.
 HE han, LIU song, CAO jianchuan. Study on the first principles of copper sulfide precipitation form in oriented silicon steel [J]. Casting technology, 2017, (9): 10.
- [19] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689.
- [20] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction[J]. The Journal of chemical physics, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.

- [22] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [23] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method[J]. Journal of Computational Physics, 1997, 131(1): 233-240.
- [24] Barkov A Y, Shvedov G I, Nikiforov A A, Martin R F Platinum-group minerals from Seyba, Eastern Sayans, Russia, and substitutions in the PGE-rich pentlandite and ferhodsite series[J], Mineralogical Magazine,2019, 83: 531-538.
- [25] Giebel R J, Gauert C D K, Marks M A W, Costin G, Markl G. Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa[J], American Mineralogist, 2017, 102: 1218-1233.
- [26] 郑永飞,华晓鸣,许茜,鲁雄刚,程红伟,邹星礼.黄铜矿 在硫酸溶液中的浸出及电化学氧化机制[J].上海金属, 2019,41(3)81-88.
 ZHENG Yongfei, HUA Xiaoming, XU Qian, LU Xionggang, CHENG Hongwei, ZOU Xingli. Leaching and Electrochemical Oxidation Mechanism of Chalcopyrite in Sulfuric Acid Solution[J]. SHANGHAI METALS, 2019, 41(3)81-88.
- [27] Karwowski L, Kryza R, Przylibski T A. New chemical and physical data on keilite from the Zaklodzie enstatite achondrite[J], American Mineralogist, 2007, 92: 204-209.
- [28] PARKER G K, HOPE G A, WOODSR. Gold-enhanced Raman observation of chalcopyrite leaching[J]. Colloids and Surfaces, 2008, 325(3): 132-140.
- [29] Koto K, Morimoto N. Superstructure investigation of bornite, Cu₅FeS₄, by the modified partial Patterson function[J]. Acta crystallographica section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1975, 31(9): 2268-2273.
- [30] Collins M, Longworth G, Townsend M. Magnetic structure of bornite, Cu₅FeS₄[J]. Canadian Journal of Physics, 1981, 59(4): 535-539.
- [31] Grguric B, Harrison R, Putnis A. A revised phase diagram for the bornite-digenite join from in situ neutron diffraction and DSC experiments[J]. Mineralogical Magazine, 2000, 64(2): 213-231.
- [32] Harmer S L, Pratt A R, Nesbitt H W. Reconstruction of fracture surfaces on bornite[J]. The Canadian Mineralogist, 2005, 43(5): 1619-1630.
- [33] Townsend M, Gosselin J, Tremblay R. A magnetic and

Mössbauer study of magnetic ordering and vacancy clustering in Cu₅FeS₄[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1977, 38(10): 1153-1159.

- [34] Jagadeesh M, Nagarathna H, Montano P. Magnetic and Mössbauer studies of phase transitions and mixed valences in bornite (Cu_{4.5}Fe_{1.2}S_{4.7})[J]. Physical Review B, 1981, 23(5): 2350.
- [35] Van Der Laan G, Pattrick R, Charnock J. Cu L 2, 3 x-ray absorption and the electronic structure of nonstoichiometric Cu₅FeS₄[J]. Physical Review B, 2002, 66(4): 045104.
- [36] Soares A L, Guimarães W G, Duarte H A. Determination of an adequate bornite model for computational simulations – Cu₅FeS₄ or Cu₈Fe₄S₈[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1184: 72-78.
- [37] Chauke H R, Nguyen-Manh D, Ngoepe P E. Electronic structure and stability of the pentlanditesCo₉S₈and(Fe,Ni)₉S₈[J]. Physical Review B, 2002, 66(15).
- [38] Mkhonto P, Chauke H, Ngoepe P. Ab initio Studies of O2 Adsorption on (110) Nickel-Rich Pentlandite (Fe₄Ni₅S₈) Mineral Surface[J]. Minerals, 2015, 5(4): 665-678.
- [39] Shang-Yuan R. Electron state of finite crystal[J]. Peking University Press, 2003, (10): 682-686.
- [40] Lara R H, Vazquez-Arenas J, Ramos-Sanchez G.
 Experimental and Theoretical Analysis Accounting for Differences of Pyrite and Chalcopyrite Oxidative Behaviors for Prospective Environmental and Bioleaching Applications[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(32): 18364-18379.
- [41] D.A.J. Rand, J. Electroanal. Chem. 83 (1977) 19.
- [42] Huihui Zhu,Jinxia Deng,Jun Chen,Ranbo Yu and Xianran Xing. Growth of hematite nanowire arrays during dense pentlandite oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A.2014,2,3008–3014.
- [43] 马树元,黄丹,郑定山. Mg2Ni 合金及其氢化物的电子结构及成键特性的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报,2007,17(1):118-123.
 MA s y, HUANG d, ZHENG d s. First principle calculation of the electronic structure and bonding characteristics of Mg2Ni alloy and its hydride [J]. Chinese journal of nonferrous metals, 2007, 17(1): 118-123.
- [44] Duthie J C, Pettifor D G. Correlation betweend-Band
 Occupancy and Crystal Structure in the Rare Earths[J].
 Physical Review Letters, 1977, 38(10): 564-567.

Experimental and First Principle Analysis Accounting for Oxidative Reactions of Low Nickel Matte in FeCl₃-HCl-H₂O Solution

ZHU Jian, TAO Wen, CHEN Jie-tong, XU Qian*, CHENG Hong-wei, ZOU Xing-li, LU Xiong-gang

(State Key Laboratory of Advanced Special Steel & Shanghai Key Laboratory of Advances Ferrometallurgy & School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, 99 Shangda Road, Shanghai 200444, China.)

Abstract: The interfacial reactions on low nickel matte in the FeCl₃-HCl-H₂O solution were investigated, and the composition and morphology of the solid products over the nickel matte were characterized by Raman spectroscopy, optical microscopy, XRD, and SEM with EDS. The structural and electronic properties of bornite (Cu₅FeS₄) and pentlandite (Fe₅Ni₄S₈) existing in low nickel matte were studied using First-principle calculations. The experimental results show that FeNi₃ is the most favorable to be oxidized and leached out in the low matte, and the oxidative dissolution of Cu₅FeS₄ is more preferable to that of Fe₅Ni₄S₈. The solid sulfur with a lot of non-through holes, as one product of the oxidation reactions, covers the surface of the bulk matte and likely retards the matte leaching process. The feasibility of the oxidation process can be enhanced by the high operation temperature. Furthermore, the oxidation of the Fe sites for both Cu₅FeS₄ and Fe₅Ni₄S₈ is the most favorable according to the calculated total and partial density of state, and the oxidation activity for the elements in Cu₅FeS₄ and Fe₅Ni₄S₈ decreases in the order of Fe in Cu₅FeS₄ > Fe in Fe₅Ni₄S₈ > Ni in Fe₅Ni₄S₈>Cu in Cu₅FeS₄, which are in good agreement with the experimental results.

Key words: low nickel matte; Interface reaction; oxidative dissolution; First-principle calculations; pentlandite

Corresponding author: Qian XU; Tel: +86-21-66136568; E-mail: qianxu@shu.edu.cn

Foundation item: Project (2014CB643405) supported by the National Basic Research Program of China Opening Fund of State Key Laboratory of Pressure Leaching, Kunming, China (No. yy2016009)