



从低冰镍中高效浸提 Ni、Cu、Co

陈光炬, 王会刚, 张 梅, 郭 敏

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以低冰镍为研究对象, 采用 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 溶液体系高效浸提目标金属 Ni、Cu、Co, 系统地研究 FeCl_3 溶液的浓度、盐酸溶液的浓度、浸出温度和时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响, 并对 Ni 的浸出动力学进行探讨。结果表明: 在最优浸出条件下, 即 FeCl_3 溶液的浓度为 1.0 mol/L、盐酸溶液的浓度为 0.5 mol/L、浸出温度 90 °C、浸出时间 7 h 时, Ni、Cu、Co 浸出率分别达到 98.4%、98.9% 和 97.3%。当温度为 60~90 °C 时, Ni 的浸出反应符合未反应核收缩模型, 代入动力学方程分析后发现, Ni 浸出反应过程是界面化学反应控速, 表观活化能为 38.4 kJ/mol。

关键词: 低冰镍; $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 溶液体系; 浸出; Ni; Cu; Co; 动力学

文章编号: 1004-0609(2017)-09-1936-07

中图分类号: TF815

文献标志码: A

镍是国民经济、社会发展、国防工业建设以及科学技术发展必不可少的基础材料和重要的战略物资, 广泛应用于冶金、化工、建筑、机械制造、电池、电镀、航天等领域^[1]。世界上约 70% 金属镍从硫化镍矿冶炼得到, 中国镍资源 85% 为硫化镍矿^[2]。硫化镍矿中, 最常见的含 Ni 相是镍黄铁矿($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$)^[3], 而且常伴生有 Cu 和 Co, 部分伴生有铂族金属^[4], 因此, 在硫化镍冶炼时高效综合回收各有价金属长期引起关注。我国传统硫化镍冶炼工艺^[1, 5]: 1) 在闪速炉或电炉中对硫化镍精矿进行熔炼, 分离脉石后得到目标金属富集的低冰镍, 该过程 Ni、Cu、Co 等目标金属损失少; 2) 在转炉对低冰镍进行吹炼, 降低 Fe 和 S 含量, 得到目标金属更进一步富集的高冰镍, 该过程会产生污染气体 SO_2 , 且 70%Co 及部分 Ni 和 Cu 会进入转炉渣^[6]; 3) 对高冰镍进行精炼, 如采用阳极电解法、硫酸选择性浸出法、氯化浸出法等, 得到目标金属或其化合物。为了提高镍冶炼过程各有价金属的回收率, 探索新的冶炼工艺流程具有非常重要的意义。

低冰镍是硫化镍冶炼过程的中间产物, 即硫化物熔体。相对于硫化镍矿, 低冰镍充分富集了硫化镍矿中的有价金属元素 Ni、Cu、Co; 相对于高冰镍, 其有价金属元素损失较少。目前, 国内外以低冰镍为原料进行提镍的研究较少^[7-8], 并且均是在一定高压条件下氧化浸出, 常压氧化浸出未见报道。考虑到低冰镍

的主要组成物相为一些硫化物及其硫化物固溶体, 因此, 传统的针对含镍硫化物的处理方法和工艺如: 加压酸浸^[7, 9-10]、加压氨浸^[11]和常压酸浸^[12-13]、常压氨浸^[14]等方法可以应用于低冰镍的浸出研究。PARK 等^[9, 11]针对硫化物熔体(包含 CuFeS_2 , CuS_2 , $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, Ni_3S_2 等)进行了氧压酸浸和氧压氨浸的探讨, 发现氧压酸浸时 Cu、Ni、Co 回收率分别达到 99.2%、99.3% 和 99.5%; 氧压氨浸时 Cu、Ni、Co 回收率分别为 93.8%、85.3% 及 76.5%。虽然氧压浸出能够高效回收各有价金属, 但高温高压条件对设备要求高, 且操作复杂, 一定程度上限制了它的应用。MUZENDA 等^[14]对镍铜硫(包含 Ni_3S_2 、 Cu_2S 、Ni 合金等)进行了常压氧化氨浸的研究, 发现常压氨浸时 Ni 合金难溶, Ni 和 Cu 的回收率小于 50%, 即常压氨浸难以高效回收镍铜硫中有价金属。近年来, 常压酸浸方法因其操作简单、反应条件温和越来越引起人们的关注, 特别是 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 体系常被用于浸出硫化物^[12-13], 在常压条件下, 利用溶液中 Fe^{3+} 的氧化性, 实现金属硫化物熔体(包含 CuFeS_2 、 CuS_2 、 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 、 Ni_3S_2 等)中 Cu、Ni、Co 的高效浸出及目标金属的高效回收。然而, 迄今为止, 采用常压下 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 体系氧化浸出低冰镍的研究未见报导。

本文作者以低冰镍为研究对象, 首先对其组成物相及有价元素的赋存状态进行了详细表征; 然后利用

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643401, 2013AA032003); 国家自然科学基金资助项目(51372019)

收稿日期: 2016-07-21; 修订日期: 2016-12-26

通信作者: 郭 敏, 教授, 博士; 电话: 010-62334926; Email: guomin@ustb.edu.cn

FeCl₃-HCl 溶液体系浸提目标金属 Ni、Cu、Co, 系统研究 FeCl₃ 溶液的浓度、盐酸溶液的浓度、浸出温度和时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响, 并对 Ni 的浸出动力学进行了探讨。

1 实验

1.1 实验原料及表征

本研究中所用低冰镍由吉林某镍冶炼厂提供, 经 90 °C 干燥 24 h 后, 研磨至 75 μm 以下。实验所用试剂 FeCl₃·6H₂O 和盐酸溶液(36%~38%)均为分析纯。

经分析可知, 低冰镍的化学成分如表 1 所列, 主要元素成分为 Fe、Ni、Cu、Co 和 S。其中 Ni、Cu、Co、Mg、Mn 和 Al 的含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析得到, Fe_t 和 Fe_m 含量通过滴定法分析得到, S 含量通过 BaSO₄ 重量法分析得到。低冰镍的 X 射线衍射(XRD)分析见图 1, 其主要物相为镍黄铁矿((Fe,Ni)₉S₈)、磁铁矿(Fe₃O₄)、FeNi 合金(FeNi₃)及斑铜矿(Cu₅FeS₄)。其中以 FeNi 合金形式存在的金属 Fe 含量为 2.97%。根据 FeNi₃ 中 Ni 与 Fe 的质量比, 可以估算出以 FeNi 合金形式存在的金属 Ni 含量约为 9.35%, 即约 30%的 Ni 以 FeNi 合金形式存在, 约 70%的 Ni 以镍黄铁矿形式存在。

为了进一步了解各元素和物相分布状况, 采用矿相分离分析仪(MLA)分析低冰镍, 电子显微镜照片及相应元素的面扫描图片如图 2 所示, 表 2 所列为图 2(a) 中不同区域的能谱分析结果。通过对低冰镍表征的综合分析可知, 低冰镍中(Fe,Ni)₉S₈ 是最主要物相, Fe₃O₄ 晶粒较大且分布集中, FeNi₃ 合金主要以条状嵌布在(Fe,Ni)₉S₈ 中, Cu₅FeS₄ 较少, 呈不规则形状均匀分布

其中。低冰镍中 Ni、Cu、Co 元素赋存状态为: Ni 以 (Fe,Ni)₉S₈ 和 FeNi₃ 形式存在, Cu 以 Cu₅FeS₄ 形式存在, Co 与 Fe、Ni 性质相似, 主要以类质同象形式分布在 (Fe,Ni)₉S₈ 与 Fe₃O₄ 中。

表 1 低冰镍主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of low nickel matte (mass fraction, %)

Fe _t	Fe _m	Ni	Cu	Co
32.11	2.97	31.08	5.2	1.04
S	Mg	Mn	Al	Others
27.36	0.37	0.012	0.021	2.81

Fe_t: Total Fe; Fe_m: Metallic Fe.

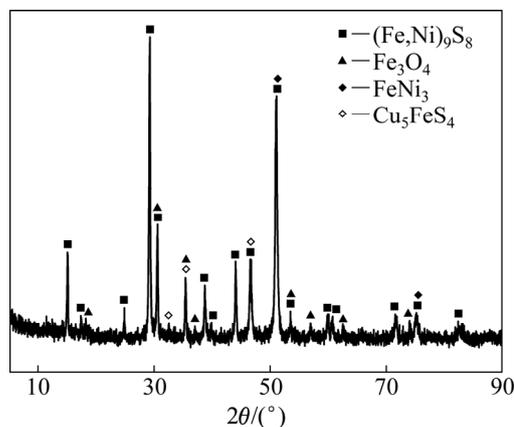


图 1 低冰镍的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of low nickel matte

1.2 实验仪器及分析

实验仪器: TTR3 型 X 射线衍射仪用于分析低冰镍物相组成, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 200 mA,

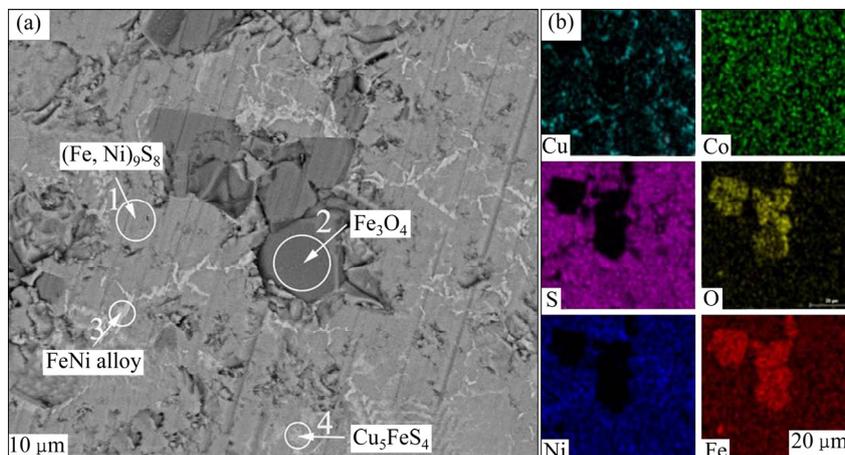


图 2 低冰镍的 SEM 像和面扫描

Fig. 2 SEM image (a) and surface scanning images (b) of low nickel matte

表2 图2(a)中低冰镍不同区域的能谱分析结果

Table 2 EDS analysis results of low nickel matte at different areas in Fig. 2(a)

Area No.	Mass fraction/%					
	Ni	Fe	S	O	Cu	Co
1	32.76	31.08	30.98	1.67	2.11	1.40
2	0.76	81.76	0.26	15.39	0.14	1.70
3	67.34	23.56	1.52	0.91	4.90	1.76
4	5.42	11.11	22.08	0.51	60.50	0.38

扫速为 10 (°)/min; MLA250 型矿相解离分析仪用于分析低冰镍中各物相分布状态; ARL ADVANT XP+型 X 射线荧光光谱仪(XRF)用于分析浸出渣的化学成分, 工作电压为 50 kV, 工作电流为 50 mA, 分析范围 0.001%~100%; OPTIMA 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪用于分析浸出液中金属元素的浓度。

1.3 实验步骤

研究 FeCl₃ 溶液的浓度、盐酸溶液的浓度、温度对 Ni、Cu、Co 浸出率影响时: 浸出实验在 500 mL 三口烧瓶中进行, 三口烧瓶连接冷凝管、机械电动搅拌器和橡皮塞, 采用水浴控温。按照液固比 20 mL:1 g, 取 12.5 g 低冰镍及 250 mL 一定浓度的 FeCl₃ 和 HCl 溶液, 待水浴温度达到设定值, 同时加入低冰镍和 FeCl₃-HCl 溶液, 并调节搅拌速度至 900 r/min 充分搅拌, 反应开始计时。达到预定浸出时间后, 用真空泵抽滤实现固液分离, 用去离子水清洗浸出渣 3 次。浸出渣在 95 °C 干燥 12 h, 然后称取质量并检测分析, 按式(1)计算 Ni、Cu、Co 浸出率(η):

$$\eta_x = \frac{MW_x - mw_x}{MW_x} \times 100\% \quad (1)$$

式中: x 为金属元素, 如 Ni、Cu 或 Co; M 和 m 分别为加入低冰镍的质量和浸出渣干燥后的质量, g; W_x 和 w_x 分别为 x 在低冰镍和浸出渣中的质量分数, %。

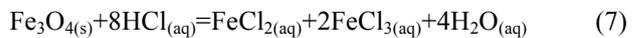
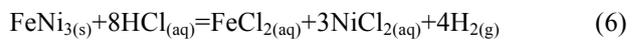
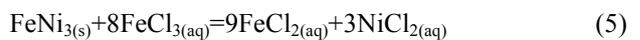
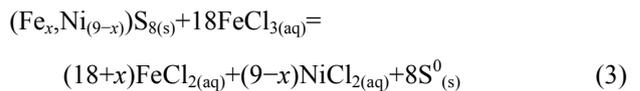
研究浸出时间对 Ni、Cu、Co 浸出率影响时: 浸出实验在 500 mL 三口烧瓶中进行, 水浴加热并机械搅拌, 温度达到设定值后加入 12.5 g 低冰镍和 250 mL 一定浓度的 FeCl₃-HCl 溶液, 开始搅拌并计时。在浸出时间分别为 1、2、3、5 和 7 h 时分别用移液管取 5 mL 浸出液, 并加入 5 mL 初始浓度 FeCl₃-HCl 溶液, 保持浸出液体积不变。然后将不同浸出时间的浸出液定容稀释, 检测溶液中 Ni、Cu、Co 的浓度, 按式(2)计算 Ni、Cu、Co 浸出率(ζ):

$$\zeta_x = \frac{\rho_x V}{MW_x} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_x 为 x 的浓度, g/L; V 为浸出液体积, L; M 为低冰镍的质量, g; W_x 为低冰镍中 x 的质量分数, %。

1.4 实验原理

根据对低冰镍的表征分析, 为了综合浸提低冰镍中的 Ni、Cu、Co, 金属硫化物与 FeNi 合金需被氧化溶解。酸性溶液中 Fe³⁺ 具有较强的氧化性, 常被用于氧化浸出金属硫化物。另外, 考虑到氯化物体系浸出金属硫化物时生成的金属氯化物溶解度大, 并且反应生成的单质 S⁰ 为多孔疏松状^[3], 对反应剂扩散传质的阻碍较小, 有利于金属元素的浸出。综上所述分析, 本文文选取 FeCl₃ 作为氧化剂, 添加盐酸溶液抑制 Fe³⁺ 的水解, 在 FeCl₃-HCl 溶液综合浸提低冰镍中的有价金属元素, 主要反应如式(3)~(7)所示:



由上述反应式可知, 目标金属 Ni、Cu 随着 (Fe_xNi_(9-x))S₈、Cu₅FeS₄ 和 FeNi₃ 的溶解以氯化物形式进入溶液, 伴生在 (Fe_xNi_(9-x))S₈ 和 Fe₃O₄ 的 Co 随其溶解以 CoCl₂ 形式进入溶液, 实现 Ni、Cu 和 Co 的高效浸出。

2 结果与讨论

2.1 浸出条件对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

2.1.1 FeCl₃ 溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

图3所示为 FeCl₃ 溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响。浸出条件: 盐酸溶液的浓度 0.3 mol/L, 温度 90 °C, 浸出时间 7 h。由图3可知, 在 FeCl₃ 溶液的浓度为 0.86 mol/L 时, Ni、Cu、Co 浸出率分别为 90.0%、87.2%和 84.5%。当 FeCl₃ 溶液的浓度增加为 1 mol/L 时, Ni、Cu、Co 浸出率明显提高, 分别达到 96.6%、98.8%和 95.3%。继续增加 FeCl₃ 溶液的浓度至 1.5、2 mol/L, Ni、Cu、Co 浸出率无明显提高。由物相分析可知, 低冰镍中 Ni 赋存在 (Fe,Ni)₉S₈ 和 FeNi₃

中, Cu 赋存在 Cu_5FeS_4 中, Co 主要赋存在 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 和 Fe_3O_4 中。在浸出反应体系中, FeCl_3 是氧化剂, 其浓度为 0.86 mol/L 是低冰镍中全部 S 从 -2 价被氧化为 0 价单质 S^0 所需理论 FeCl_3 浓度值。低冰镍中除硫化物需要被氧化溶解, FeNi 合金溶解也会消耗氧化剂, 所以 FeCl_3 溶液的浓度为 0.86 mol/L 时, 氧化剂不足, 使得金属浸出率不高。 FeCl_3 溶液的浓度由 0.86 mol/L 增大至 1 mol/L 能够促进反应式(3)~(5)的进行, 促进 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 、 Cu_5FeS_4 和 FeNi_3 的充分溶解, 进一步提高 Ni、Cu、Co 的浸出率。当 FeCl_3 溶液的浓度为 1.0 mol/L 时, 低冰镍中目标金属赋存相已基本反应完全, 近乎达到平衡, 继续增大 FeCl_3 溶液的浓度, Ni、Cu、Co 浸出基本保持不变。考虑到反应成本和后续浸出液处理, 选取 FeCl_3 溶液的浓度 1 mol/L 为最佳。

2.1.2 盐酸溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

图 4 所示为盐酸溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出

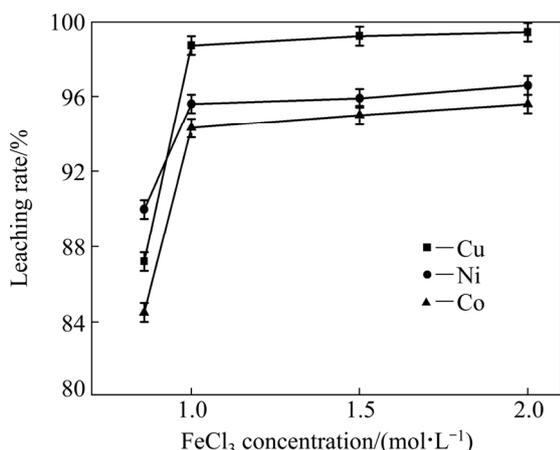


图 3 FeCl_3 溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响
Fig. 3 Effect of FeCl_3 concentration on leaching rates of Ni, Cu and Co

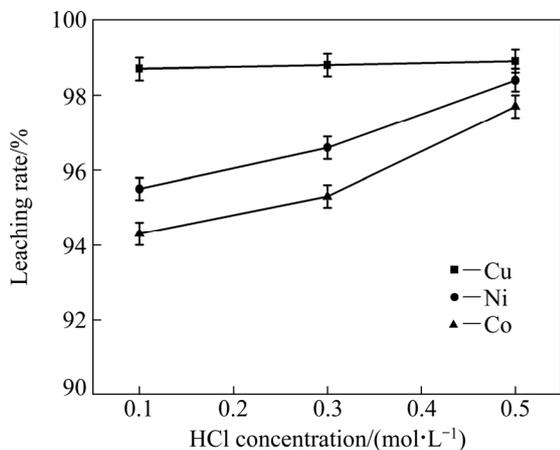


图 4 盐酸溶液的浓度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响
Fig. 4 Effect of HCl solution concentration on leaching rates of Ni, Cu and Co

率的影响, 其他浸出条件: FeCl_3 溶液的浓度 1 mol/L , 温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 浸出时间 7 h 。由图 4 可知, 盐酸溶液的浓度从 0.1 mol/L 增大到 0.5 mol/L 时, Cu 浸出率基本稳定在 98.8% 左右, Ni、Co 浸出率分别从 95.5% 、 94.3% 增大到 98.4% 、 97.3% 。在浸出反应体系中, 盐酸溶液的主要作用是利用其酸性, 抑制 Fe^{3+} 水解, 使 Fe^{3+} 作为氧化剂被充分利用。盐酸溶液的浓度较低时 Cu_5FeS_4 已能完全溶解, 所以增大盐酸溶液的浓度对 Cu 浸出率无明显提高。盐酸溶液的浓度增大能够促进反应式(6)~(7)的发生, 在一定程度上促进 FeNi_3 和 Fe_3O_4 的溶解, 提高目标金属 Ni、Co 的浸出率。考虑到低冰镍中有价金属的充分回收, 选取盐酸溶液的浓度为 0.5 mol/L 为最优。

2.1.3 浸出温度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

图 5 所示为温度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响。其浸出条件: FeCl_3 溶液的浓度 1 mol/L , 盐酸溶液的浓度 0.5 mol/L , 浸出时间 7 h 。由图 5 可知, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Cu 浸出率已达到 93.6% ; 升高温度至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Cu 浸出率达到 98.9% , 提高温度对 Cu 浸出率提高影响较小。当温度从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 提升时明显, Ni、Co 的浸出率分别从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 64.4% 、 50.7% 升高到 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 98.4% 、 97.3% 。温度升高能降低反应发生所需的活化能, 促进反应式(3)~(7)的进行, 即 Ni、Cu、Co 赋存相的溶解, 使得 Ni、Cu、Co 浸出率提高, 所以浸出温度选取 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 为最优。

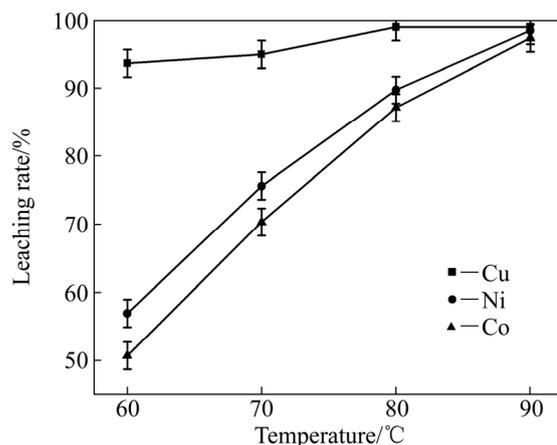


图 5 浸出温度对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响
Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rates of Ni, Cu and Co

2.1.4 浸出时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

图 6 所示为浸出时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响, 其他浸出条件: FeCl_3 溶液的浓度 1 mol/L , 盐酸溶液的浓度 0.5 mol/L , 浸出温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 6 可知, 随着浸出时间延长, Ni、Cu、Co 浸出率都随之增大,

浸出率从 1 h 时 Ni 54.7%、Cu 87.9%、Co 46.2% 增大到 7 h 时的 Ni 98.4%、Cu 98.9%、Co 97.3%。反应刚开始时, Ni、Cu、Co 溶解速率比较快, 随时间延长, 由于氧化剂 FeCl_3 浓度降低, 以及氧化产物 S^0 一定程度上阻碍传质, 溶解速率降低。浸出反应 7 h 后, Ni、Cu 和 Co 的浸出率都已超过 97%, 继续延长浸出时间不能有效提高 Ni、Cu、Co 浸出率, 所以认为 7 h 为最佳浸出时间。

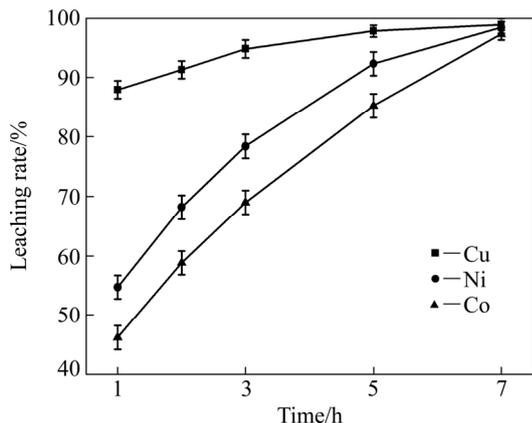


图 6 浸出时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rates of Ni, Cu and Co

综上所述可知, 通过系统研究 FeCl_3 溶液的浓度、盐酸溶液的浓度、浸出温度和时间对 Ni、Cu、Co 浸出率的影响发现, FeCl_3 溶液的浓度、浸出温度和时间对 Ni 和 Co 浸出率影响很大, Cu_3FeS_4 比 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 容易氧化溶解, 最优浸出条件为: FeCl_3 溶液的浓度 1.0 mol/L、盐酸溶液的浓度 0.5 mol/L、浸出温度 90 °C, 时间 7 h。在此条件下, Ni、Cu、Co 浸出率分别达到 98.4%、98.9%、97.3%, 实现了高效浸提低冰镍中有价金属。

2.2 Ni 的浸出反应动力学分析

2.2.1 不同控速步骤的浸出动力学方程

在 FeCl_3 溶液的浓度 1.0 mol/L, 盐酸溶液的浓度 0.5 mol/L, 液固比 20 mL:1 g, 搅拌速度 900 r/min 的条件下, 研究不同浸出温度、不同浸出时间对于 Ni 浸出率的影响, 如图 7 所示。低冰镍在 FeCl_3 -HCl 溶液中浸出反应是液-固反应, 可以采用未反应核收缩模型进行分析^[15-16], 其反应控制环节可能是扩散控速或界面化学反应控速, 相应的动力学表达式如式(8)和(9)所示^[17]。

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} \sim kt \quad (8)$$

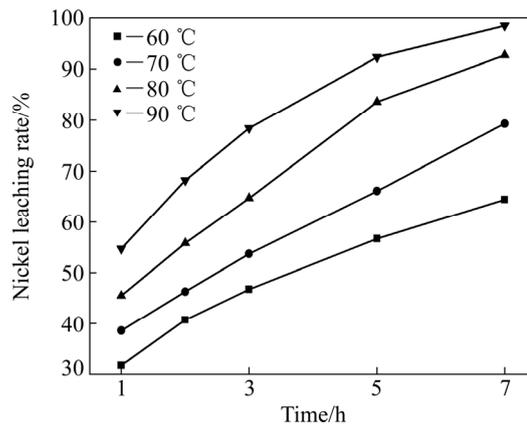


图 7 不同温度下 Ni 浸出率随时间变化

Fig. 7 Plots of leaching rate of Ni with time at different temperatures

$$1 - (1-x)^{1/3} \sim kt \quad (9)$$

式中: k 为表观速率常数, min^{-1} ; x 为 Ni 浸出率, %; t 为反应时间, min 。

为了确定浸出过程的控制步骤, 将图 7 所示的 Ni 浸出率分别代入式(8)和(9)并作图, 以时间 t 为横坐标,

$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}$ 和 $1 - (1-x)^{1/3}$ 分别为纵坐标, 结果如图

8 所示。由于低冰镍中 Ni 赋存在 FeNi 合金和 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 中, 酸性条件下, FeNi 合金比 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 易溶且反应速度很快, 所以图 8 中动力学曲线没有经过原点。由图 8 可知, $1 - (1-x)^{1/3} - t$ (见图 8(b)) 的线性相关性 ($R^2 >$

0.990) 比 $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} - t$ (见图 8(a)) 的线性相关性 ($R^2 > 0.969$) 更好, 所以, 认为 Ni 浸出反应过程可能是界面化学反应控速。

2.2.2 Ni 浸出反应的表现活化能

阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$k = A \exp[-E_a/(RT)] \quad (10)$$

对阿伦尼乌斯方程两边同时取对数可得方程:

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad (11)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为浸出反应的表现活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K。

基于前面分析可知, Ni 的浸出反应由界面化学反应控速, 根据图 8(b)中直线斜率得到温度为 333、343、353、363 K 时的表观速率常数 k 为 4.66×10^{-4} 、 7.09×10^{-4} 、 1.14×10^{-3} 和 $1.44 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。以 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图并分析, 如图 9 所示, 线性回归方程为 $y = 6.205 - 4614x$, $R^2 = 0.98$, 得出 Ni 浸出反应过程由界面化学反应控速时的表现活化能 $E_a = 4614 \times 8.314 = 38.4 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

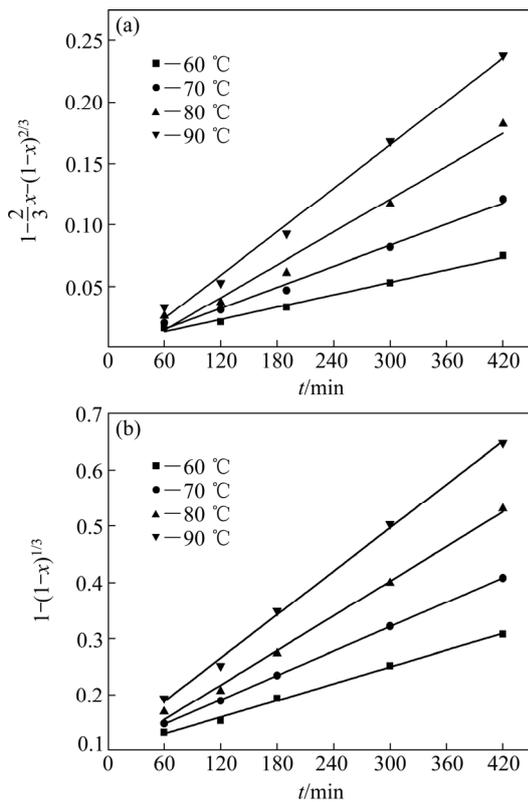


图 8 不同温度下 $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}$ 和 $1 - (1-x)^{1/3}$ 与浸出时间的关系曲线
Fig. 8 Relationships between $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}$ and $1 - (1-x)^{1/3}$ and time at different temperatures: (a) $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} - t$; (b) $1 - (1-x)^{1/3} - t$

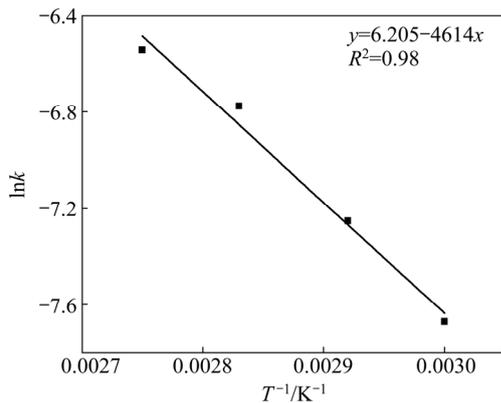


图 9 $\ln k - T^{-1}$ 的关系图
Fig. 9 Relationship between of $\ln k$ and T^{-1}

3 结论

1) 通过对低冰镍的 XRD、SEM 和 EDS 综合分析, 低冰镍中 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 是最主要物相, Fe_3O_4 晶粒较大且

分布集中, FeNi_3 主要以细条状嵌布在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 中, Cu_5FeS_4 较少, 呈不规则形状均匀分布其中。Ni 以 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 和 FeNi_3 形式赋存, Cu 以 Cu_5FeS_4 形式赋存, Co 以取代形式赋存在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 和 Fe_3O_4 中。

2) 采用 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 体系浸出低冰镍的最优条件为: FeCl_3 溶液的浓度 1.0 mol/L, 盐酸溶液的浓度 0.5 mol/L, 浸出温度 90 °C 和时间 7 h。在此条件下, Ni、Cu 和 Co 浸出率分别达到 98.4%、98.9% 和 97.3%, 实现了低冰镍中有价金属元素的高效浸出。

3) Ni 的浸出反应动力学符合未反应核收缩模型。根据 Ni 在不同温度和时间时的浸出率, 发现 Ni 在 60~90 °C 之间时, 浸出反应受界面化学反应控速, 根据阿伦尼乌斯经验方程计算得到反应的表观活化能 $E_a = 38.4 \text{ kJ/mol}$ 。

REFERENCES

- [1] 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] 周京英, 纵 凯, 付水兴. 中国镍资源全球配置研究[J]. 矿产勘查, 2015, 6(1): 86-91.
 ZHOU Jing-ying, ZONG Kai, FU Shui-xing. Study on global market allocation of Chinese nickel metal resources[J]. Mineral Exploration, 2015, 6(1): 86-91.
- [3] LU Z Y, JEFFREY M I, ZHU Y, LAWSON F. Studies of pentlandite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(1): 63-74.
- [4] 曾认宇, 赖健清, 毛先成, 赵 莹, 刘 斌, 朱佳玮, 岳 斌, 艾启兴. 金川铜镍硫化物矿床铂族元素地球化学差异及其演化意义[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 149-163.
 ZENG Ren-yu, LAI Jian-qing, MAO Xian-cheng, ZHAO Yin, LIU Pin, ZHU Jia-wei, YUE Bin, AI Qi-xing. Distinction of platinum group elements geochemistry in Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit and its implication for magmatic evolution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 149-163.
- [5] WARNER A E M, DÍAZ C M, DALVI A D, MACKEY P J, TARASOV A V, JONES R T. JOM world nonferrous smelter survey part IV: Nickel sulfide[J]. JOM, 2007, 59(4): 58-72.
- [6] 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, 2006: 19-20.
 YU Zheng-jun. The study of theory and technology of recovery of Co, Ni and Cu from nickel converter slag[D]. Changsha: Central South University, 2006: 19-20.
- [7] 尹 飞, 王振文, 王成彦, 江培海. 低冰镍加压酸浸工艺研究

- [J]. 矿冶, 2009, 18(4): 35–37.
YIN Fei, WANG Zhen-wen, WANG Cheng-yan, JIANG Pei-hai. Research on pressure leaching process for low nickel matte[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(4): 35–37.
- [8] 沈明伟, 冀成庆, 朱昌洛, 蔡旺. 低冰镍氧压水浸试验研[J]. 云南冶金, 2012, 41(3): 32–34.
SHENG Ming-wei, JI Cheng-qing, ZHU Chang-luo, CAI Wang. Experimental study on oxygen pressure and water leaching of low nickel matte[J]. Yunnan Metallurgy, 2012, 41(3): 32–34.
- [9] 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.
- [10] WANG Si-fu, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Cun-xiong, LI Xin-bing, WU Jun, WANG Ming-shuang, ZHANG Fan. Extraction of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore by pressure acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3083–3088.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 陈家铺, 杨守志, 柯家骏. 湿法冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 322.
CHEN Jia-yong, YANG Shou-zhi, KE Jia-jun. Handbook of hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 322.
- [16] DRY M J, BRYSON A W. Kinetics of leaching of a low-grade Fe-Ni-Cu-Co matte in ferric sulphate solution[J]. Hydrometallurgy, 1987, 18(2): 155–181.
- [17] 赵艳, 彭犇, 郭敏, 张梅. 红土镍矿微波水热法浸提镍钴[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(6): 632–638.
ZHAO Yan, PENG Ben, GUO Min, ZHANG Mei. Extraction of nickel and cobalt from laterite using a microwave assisted hydro-thermal leaching method[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(6): 632–638.

High efficient leaching of Ni, Cu and Co from low nickel matte

CHEN Guang-ju, WANG Hui-gang, ZHANG Mei, GUO Min

(School of Metallurgical and Ecological Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The extraction of Ni, Cu and Co with high leaching efficiencies from the low nickel matte in FeCl₃-HCl solution was investigated. The effects of FeCl₃ concentration, hydrochloric acid concentration, leaching temperature and time on the leaching rates of Ni, Cu and Co were systematically investigated. The results show that leaching rates of Ni, Cu and Co are 98.4%, 98.9% and 97.3%, respectively, under the optimal conditions (FeCl₃ concentration: 1.0 mol/L, hydrochloric acid concentration: 0.5 mol/L, leaching temperature: 90 °C, leaching time: 7 h). The leaching process follows the shrink-core model at the temperature of 60–90 °C and through kinetic analysis, the leaching efficiency of Ni is controlled by the interface chemical reaction, and the apparent activation energy is 38.4 kJ/mol.

Key words: low nickel matte; FeCl₃-HCl solution; leaching; Ni; Cu; Co; kinetics

Foundation item: Project (2014CB643401, 2013AA032003) supported by National Basic Research Priorities Program of China; Project (51372019) supported by National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-07-21; **Accepted date:** 2016-12-26

Corresponding author: GUO Min; Tel: +86-10-62334926; E-mail: guomin@ustb.edu.cn

(编辑 李艳红)