



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

(上海大学 材料科学与工程学院, 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, 上海 200444)

摘 要: 在 FeCl₃-HCl-H₂O 体系中研究低冰镍的界面氧化反应和反应产物的组成及形貌, 考查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。结果表明: 低冰镍中合金相最容易氧化浸出, Cu₅FeS₄ 比 Fe₅Ni₄S₈ 优先氧化生成硫单质; 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铁原子, 并且金属与硫的化学键有明显的共价键特征; 硫化物矿相中过渡金属原子的氧化优先顺序依次为: 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: 1004-0609(2020)-11-2658-14

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。通常低冰镍需要进一步经过转炉的富氧吹炼, 脱除低冰镍中的铁元素从而得到高冰镍; 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, 使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、铜和镍等有价值元素的损失, 同时也减少了由于排放 SO₂ 气体对环境造成的污染^[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硫进行了氧化氨浸的实验研究, 镍、铜的浸出率低于 50%。陈光炬等^[9]对低冰镍进行了 FeCl₃-HCl 浸出实验, 其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)中铜、镍、钴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硫元素转变为硫单质进入到浸出渣中, 经过后续的分选过程可以实现硫元素的同步回收。但硫单质在常压酸性溶液中以固态形式存在, 有可能在未反应的低冰镍表面形成包覆, 造成金属浸出效率降低以及有价金属元素浸出不完全^[4]。开展低冰镍常压氧化浸出过程中矿物界

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643405); 云南共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资助项目(yy2016009)

收稿日期: 2019-12-07; 修订日期: 2020-04-27

通信作者: 许 茜, 教授, 博士; 电话: 021-66136568; E-mail: qianxu@shu.edu.cn

面反应、界面产物的组成和微观形貌的实验研究, 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)和铁镍合金(FeNi₃)。其中 Fe₃O₄ 和 FeNi₃ 在酸性介质中非常容易被溶解浸出, 影响低冰镍浸出率的主要是镍黄铁矿和斑铜矿的溶解行为。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 等^[16]通过第一性原理计算报道了 Ni₃S₂、Ni₃S₄、NiS₂ 和 NiS 的电子结构及振动谱特性, 发现随着硫化镍中硫含量的增加, Ni3d 轨道向能量低的方向移动, 而 S3p 轨道向能量高的方向移动。CHEN 等^[13]用前沿轨道理论解释了几种铜硫化物的氧化机理, 从易到难的氧化顺序依次为: Cu₂S > Cu₅FeS₄ > CuFeS₂ > CuS。LARA 等^[17]通过第一性原理计算比较了 FeS 和 CuFeS₂ 之间的态密度(DOS)差异, 表明黄铁矿比斑铜矿更容易氧化, 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 Fe₅Ni₄S₈ 和 Cu₅FeS₄ 晶体结构和电子结构性质, 比较它们被氧化的难易以及其与氧化浸出行为的相关性。

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 和拉曼等方法探究了浸出温度及 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的晶体结构及电子结构性质, 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。

1 实验部分和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。将低冰镍研磨至粒径在 75 μm 以下, 然后取样分析。通过 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)确定其元素组成成分, 并通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS, 德国)对低冰镍样品进行物相分析。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(质量分数)盐酸配制不同 Fe(III) 浓度(0.5、1.0、2.0 mol/L) FeCl₃-0.5 mol/L HCl-H₂O 体系。将盛有 FeCl₃-HCl-H₂O 浸出体系的烧杯放在水浴锅中, 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 型), 以及拉曼光谱仪(Jobin-Yvon LabRAM HR-800 型, He-Ne 激光 532 nm, 数据采集区间为 100~600 cm⁻¹, 测试分辨率为 2 cm⁻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)的晶体结构及电子结构计算之前, 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 的结构优化及电子结构的计算在 CASTEP(Cambridge serial total energy package)模块^[15]中进行, 选择广义梯度近似(GGA)^[19]下的 PBE 泛函来描述交换能 V_{xc} ^[20], 其优化精度选项设置为超精细(Ultra-fine)。选用超软赝势(Ultra-soft)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 Ni3d⁸4s²、Fe3d⁶4s²、Cu3d¹⁰4s¹、S3s²3p⁴。计算在倒格子空间进行, 平面波截止能量为 520 eV, 使用 Monkhorst-pack^[21]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 和 2×2×2。选择 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[22]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 时, 施加在原子上的应力小于 0.02 GPa, 原子位移小于 5×10⁻⁴ Å, 并且每个原子的能量变化小于 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, 得到的低冰镍主要由铁、镍、铜、钴和硫等元素组成, 具体成分如表 1 所示。

表1 低冰镍主要化学成分

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

Fe	Ni	Cu	Co	S	other
29.40	25.50	15.10	0.42	27.30	2.28

对低冰镍进行 XRD 物相分析, 确定其主要由 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 、 Cu_5FeS_4 、 Fe_3O_4 和 FeNi_3 组成(见图 1), 镍和铜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), 铜存在于条带状的 Cu_5FeS_4 斑铜矿相中, 镍存在于呈现连续分布的 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 镍黄铁矿相中。

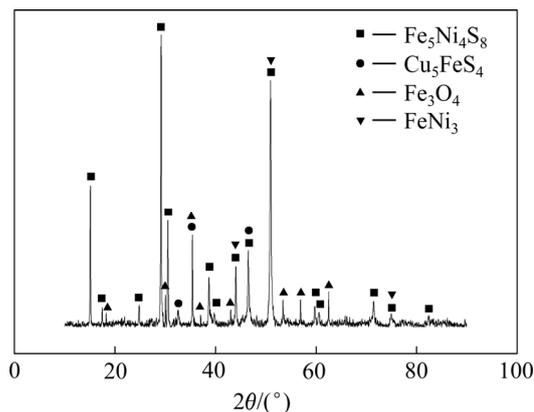


图1 低冰镍的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of low nickel matte

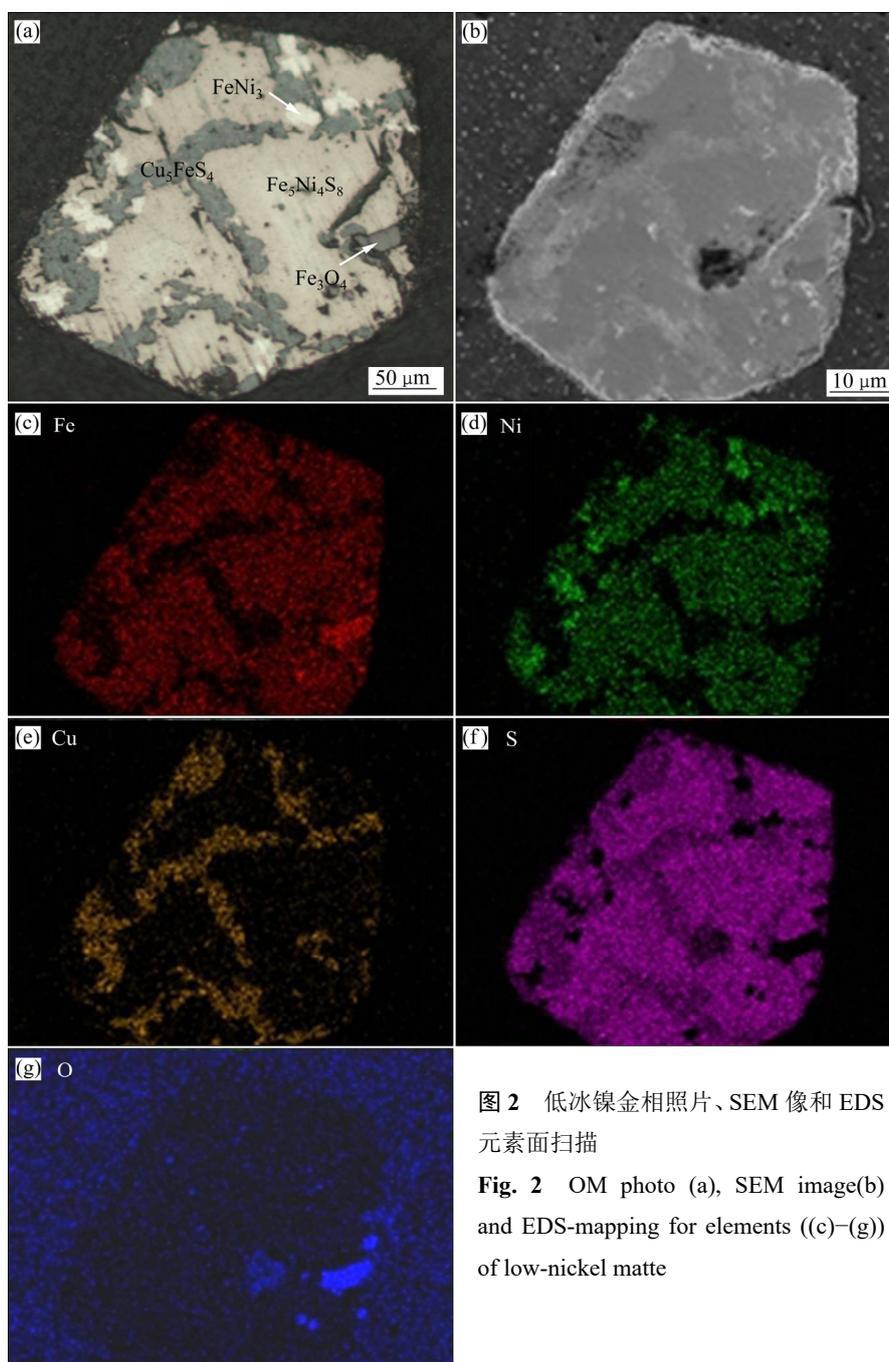


图2 低冰镍金相照片、SEM 像和 EDS 元素面扫描

Fig. 2 OM photo (a), SEM image(b) and EDS-mapping for elements ((c)-(g)) of low-nickel matte

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布, FeNi₃ 合金相呈现亮白色颗粒状。

2.2 浸出液的温度和浓度对于低冰镍反应界面产物组成及微观形貌的影响

图3所示为在 50 °C 的 FeCl₃-0.5 mol/L HCl-H₂O 体系中低冰镍浸出前后的金相照片。从图3可以看出, 除了亮白色 FeNi₃ 合金相(图中红线框出的部分)在浸出 1 h 后变为黑色, Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 在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, 可能的化学反应见式(1)和(2), 进而进入溶液相。增大浸出溶液中 Fe³⁺ 浓度对界面反应产物的改变不明显。

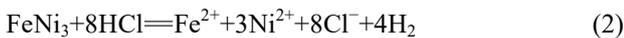
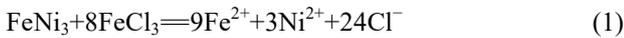
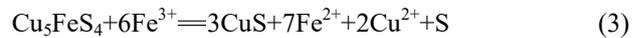


图4所示为浸出液温度提高至 70 °C 时低冰镍表

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 FeCl₃-0.5 mol/L HCl-H₂O 溶液中的界面产物, 对存在于 2.0 mol/L Fe³⁺ 浸出液的 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 两个相区做了浸出前及浸出 1 h 后的拉曼光谱分析(即图4中标注的 1、2、3、4 处), 结果见图5。图5(a)、(c)所示分别为 Fe₅Ni₄S₈(特征峰 417 cm⁻¹、533 cm⁻¹)^[23] 和 Cu₅FeS₄(特征峰 170 cm⁻¹、458 cm⁻¹、531 cm⁻¹)^[24] 在浸出反应之前的拉曼特征谱。浸出 1 h 后, Cu₅FeS₄ 相区的拉曼特征谱(见图 5(d))表明, 在界面处存在硫单质(特征峰 220 cm⁻¹)^[25]、CuS(特征峰 474 cm⁻¹)^[25]、以及 FeS(特征峰 584 cm⁻¹)^[26]。在 Cu₅FeS₄ 矿相表面存在不完全的氧化溶解反应产物, 相应的化学反应如式(3)和(4)表示:



或

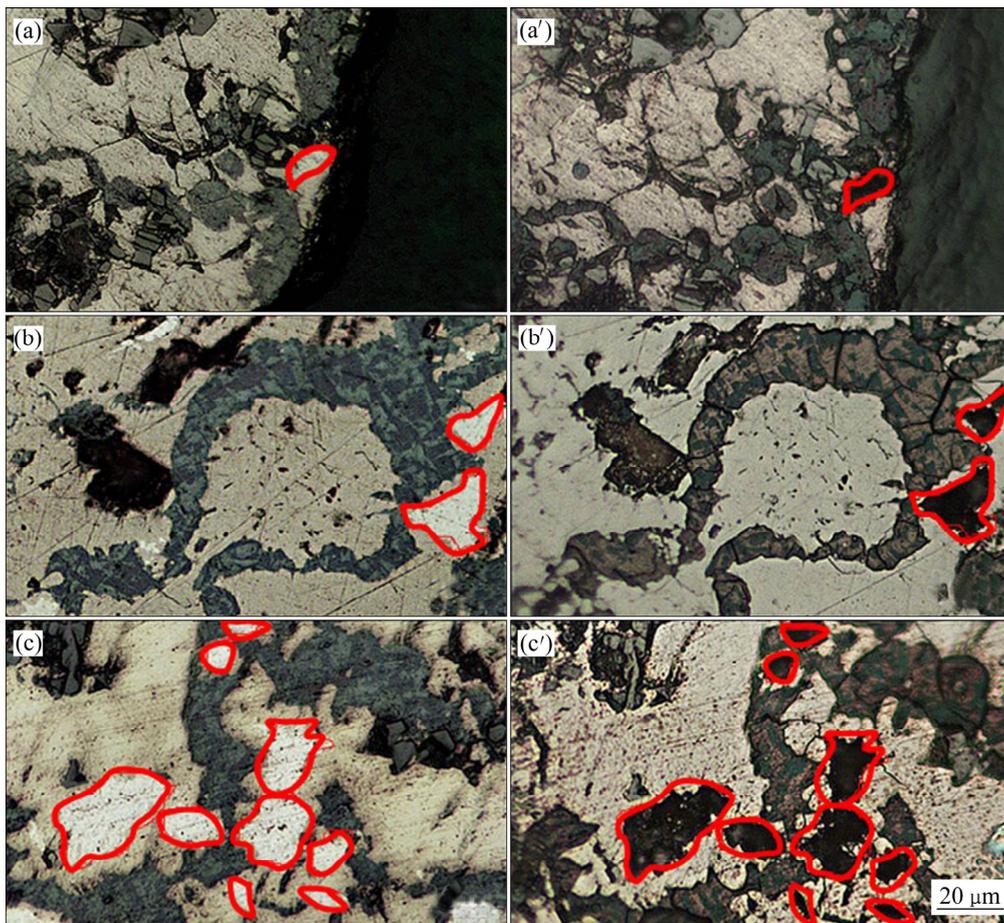
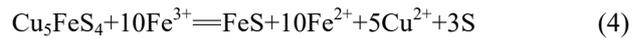


图3 在 50 °C 的 FeCl₃-0.5 mol/L HCl 中低冰镍浸出前后的金相照片

Fig. 3 OM photos of low nickel matte in FeCl₃-0.5 mol/L HCl solution at 50 °C before and after leaching: (a), (b), (c) Before leaching ; (a'), (b'), (c') After leaching of 1 h; (a), (a') 2.0 mol/L FeCl₃; (b), (b') 1.0 mol/L FeCl₃; (c), (c') 0.5 mol/L FeCl₃

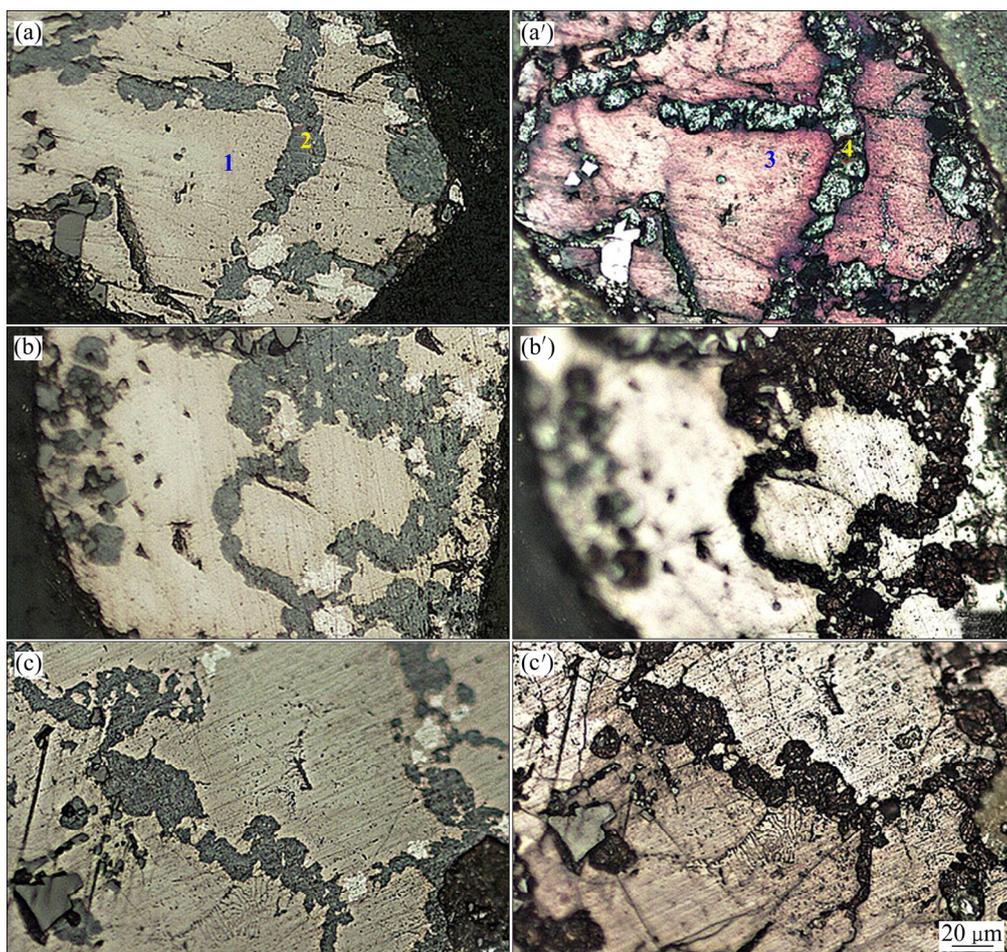


图4 70 °C低冰镍在 FeCl_3 -0.5 mol/L HCl 浸出前后的金相照片

Fig. 4 OM photos of low nickel matte in FeCl_3 -0.5 mol/L HCl solution at 70 °C before and after leaching: (a), (b), (c) Before leaching; (a'), (b'), (c') After leaching of 1 h; (a), (a') 2.0 mol/L FeCl_3 ; (b), (b') 1.0 mol/L FeCl_3 ; (c), (c') 0.5 mol/L FeCl_3

在 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 相区的拉曼特征峰见图 5(b)。180 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的特征峰^[23]，而 246 cm^{-1} 、294 cm^{-1} 处为 Fe_2O_3 的特征峰^[27]。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 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 矿相表面除了铁的氧化物外基本保持 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的拉曼谱特征，可以推断在 70 °C(0.5~2.0 mol/L) FeCl_3 -0.5 mol/L HCl- H_2O 溶液中， $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 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 Fe_2O_3 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 Cu_5FeS_4 相比 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 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。

将浸出液温度提高至 90 °C 时，浸出反应 1 h 后的样品表面变化如图 6 所示，发现 Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 两矿相之间的界限已经完全模糊；反应时间增加到 2 h 后，可见低冰镍表面被蓝灰色的物质覆盖(见图 7(a))。为了更好地观测表面产物，将低冰镍放入 2.0 mol/L FeCl_3 -0.5 mol/L HCl- H_2O 体系中反应 3 h，然后对样品

进行拉曼光谱分析(见图 7(c))，发现除了特征峰强度较低的 Fe_2O_3 氧化物之外，在 220、438 和 470 cm^{-1} 处出现的特征峰都属于单质硫相。对产物层的 XRD 分析(见图 7(b))也表明，去除嵌样树脂的影响(见图 7(d))，产物层的主体物相也只有单质硫，与产物层的拉曼光谱分析结果一致。

低冰镍在 90 °C 和 2.0 mol/L FeCl_3 -0.5 mol/L HCl- H_2O 体系中反应产物的截面 SEM 像和 EDS 谱见图 8。产物层的主要成分为多孔的单质硫，其孔分布呈现迷宫状，在固体硫产物层与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，其表面有未溶解的镍和铁元素，而铜元素基本溶解完全，说明 Cu_5FeS_4 比 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 更易氧化溶解，为了充分溶解 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 还需要进一步强化浸出体系的氧化强度。

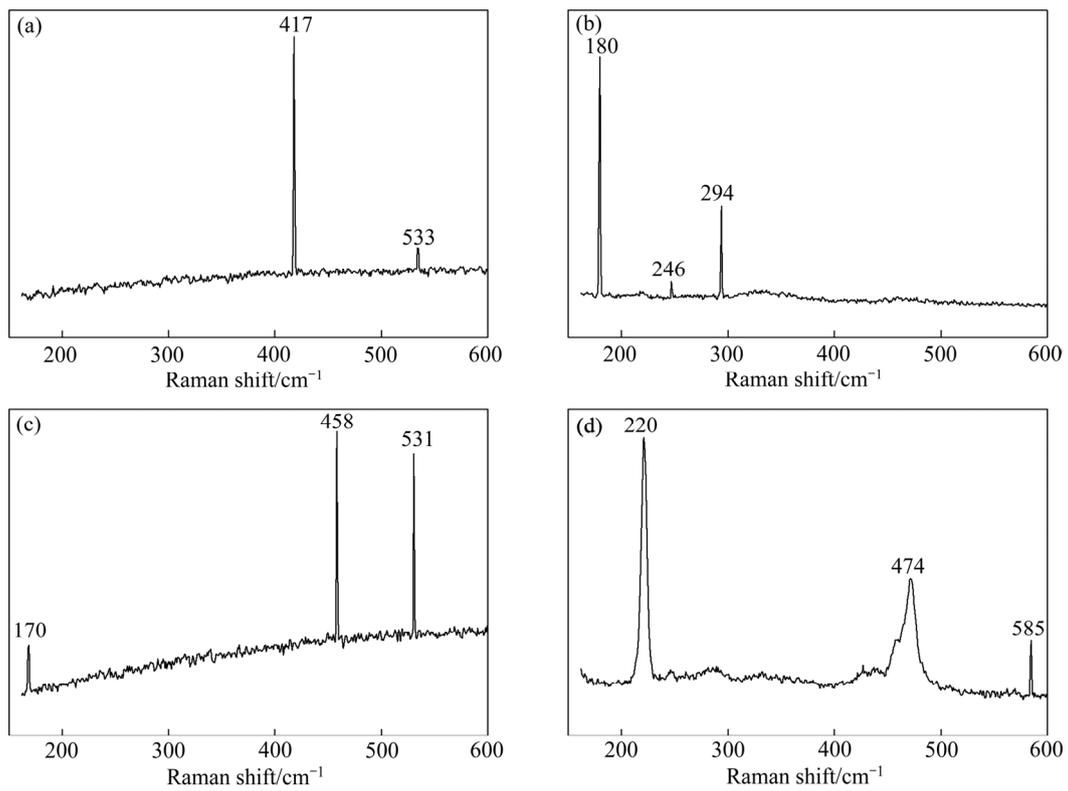


图 5 图 4 中区域 1、2、3 和 4 处的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of areas 1(a), 2(c), 3(b) and 4(d) in Fig.4

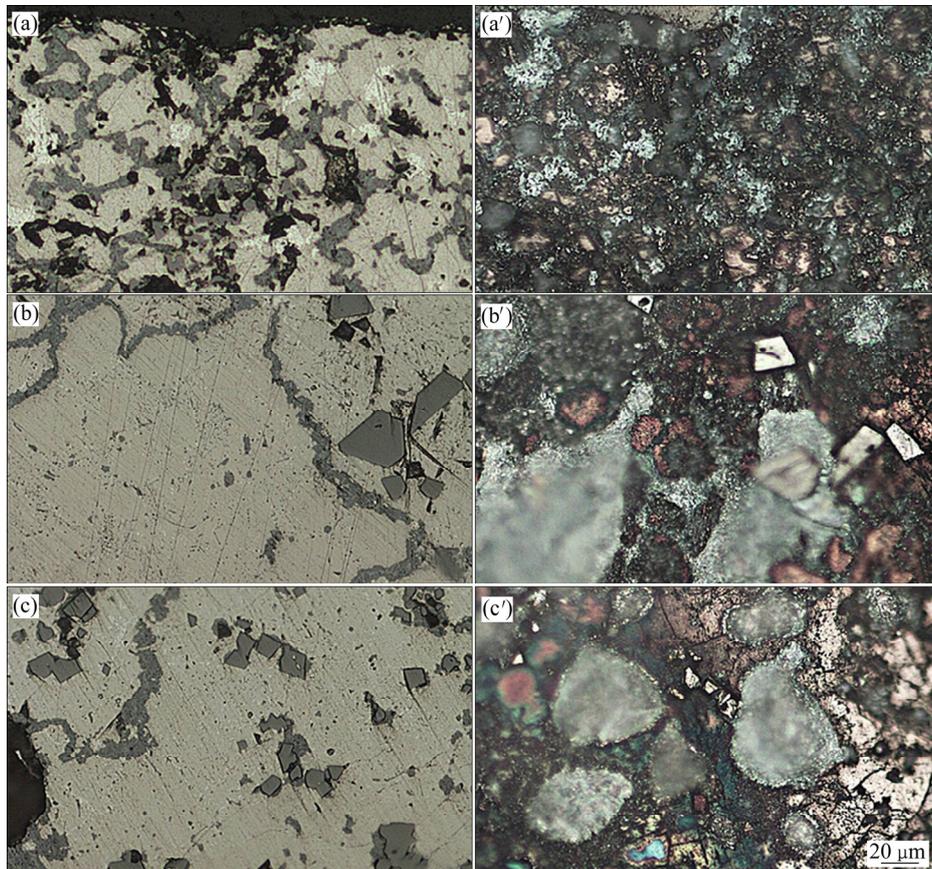


图 6 90 °C 低冰镍在 $\text{FeCl}_3\text{-0.5 mol/L HCl}$ 浸出前和浸出 1 h 的金相照片
Fig. 6 OM photos of low nickel matte in $\text{FeCl}_3\text{-0.5 mol/L HCl}$ solution at 90 °C for leaching time of 0 h(a), (b), (c) and 1 h(a'), (b'), (c'): (a), (a') 2.0 mol/L FeCl_3 ; (b), (b') 1.0 mol/L FeCl_3 ; (c), (c') 0.5 mol/L FeCl_3

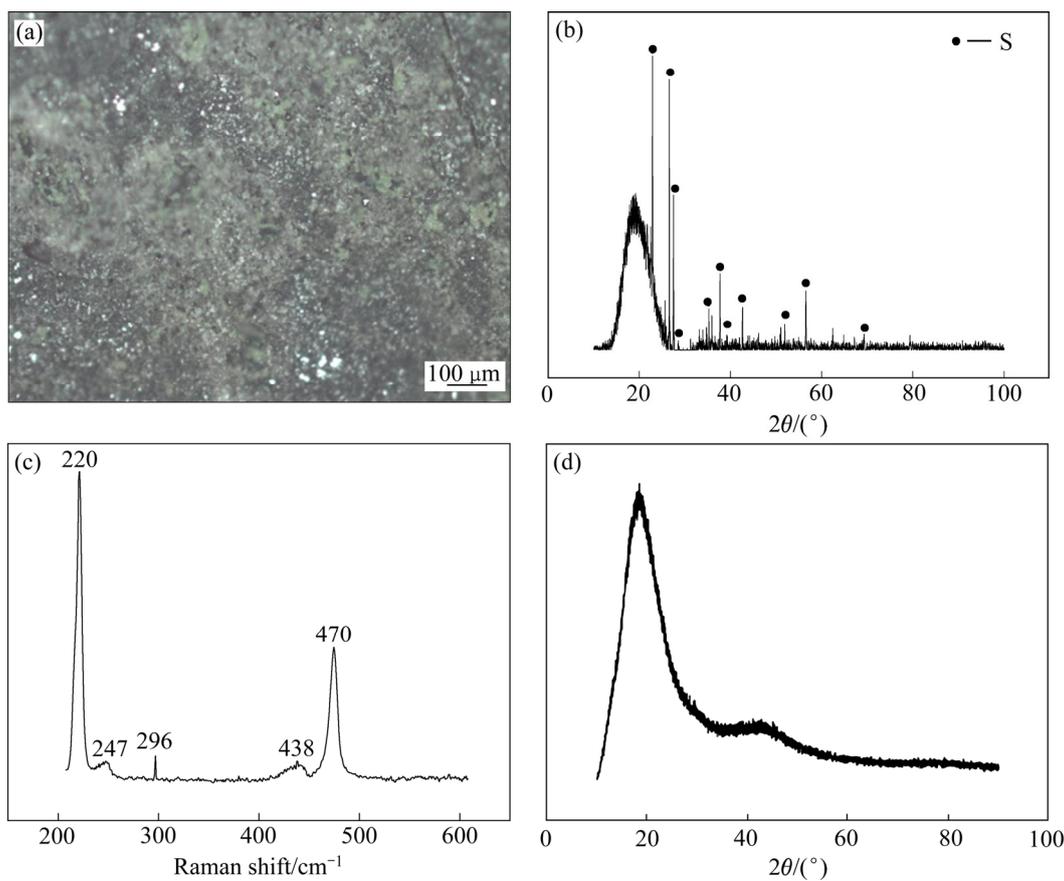


图7 低冰镍反应后界面的金相照片、XRD谱和拉曼光谱

Fig. 7 OM photo (a), XRD pattern (b) and Raman spectrum (c) of low nickel matte surface after leaching and XRD pattern of resin (d)

2.3 第一性原理计算结果

镍黄铁矿($\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$)和斑铜矿(Cu_5FeS_4)的晶体结构如图9所示, Cu_5FeS_4 在空间群为 $Pbca$ 对称的斜方晶系(Pseudotetragonal)中的有序排列, 其晶格参数为 $a=10.950 \text{ \AA}$ 、 $b=21.862 \text{ \AA}$ 和 $c=10.950 \text{ \AA}$ ^[28-29], 其晶胞具有16个 Cu_5FeS_4 分子式。晶胞内有两种类型晶域: 闪锌矿和抗萤石^[30-32]。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 Cu_5FeS_4 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^[30-34]。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 Cu_5FeS_4 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^[35]结合COLLINS等^[29]的中子衍射结果提出了一个新的模型, 如图9(a)所示, 在 Cu_5FeS_4 的不对称单元包含12个不同的金属原子位置(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

10个金属原子位置将由铜原子所填充。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, $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的空间群是 $Fm-3m$, 它们的晶格参数为 $a=b=c=10.930 \text{ \AA}$ ^[36]。 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 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原子位置被镍原子占据, 而32个四面体金属位置均匀地被铁和镍占据。晶体结构中存在两种结合位置的硫原子, 分别将其命名为 S^{I} 和 S^{II} , 其中 S^{I} 原子是4配位的, 而 S^{II} 原子是5配位的^[37]。

Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 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^[28-29, 36]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 Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的晶体结构是可靠的。

2.3.1 态密度分布

图10所示为 Cu_5FeS_4 的总态密度分布(TDOS)和铁、铜及硫原子的分波态密度(PDOS)分布, 图中将费米能级 E_f 处取为零点, 作为能量参考点。从 Cu_5FeS_4

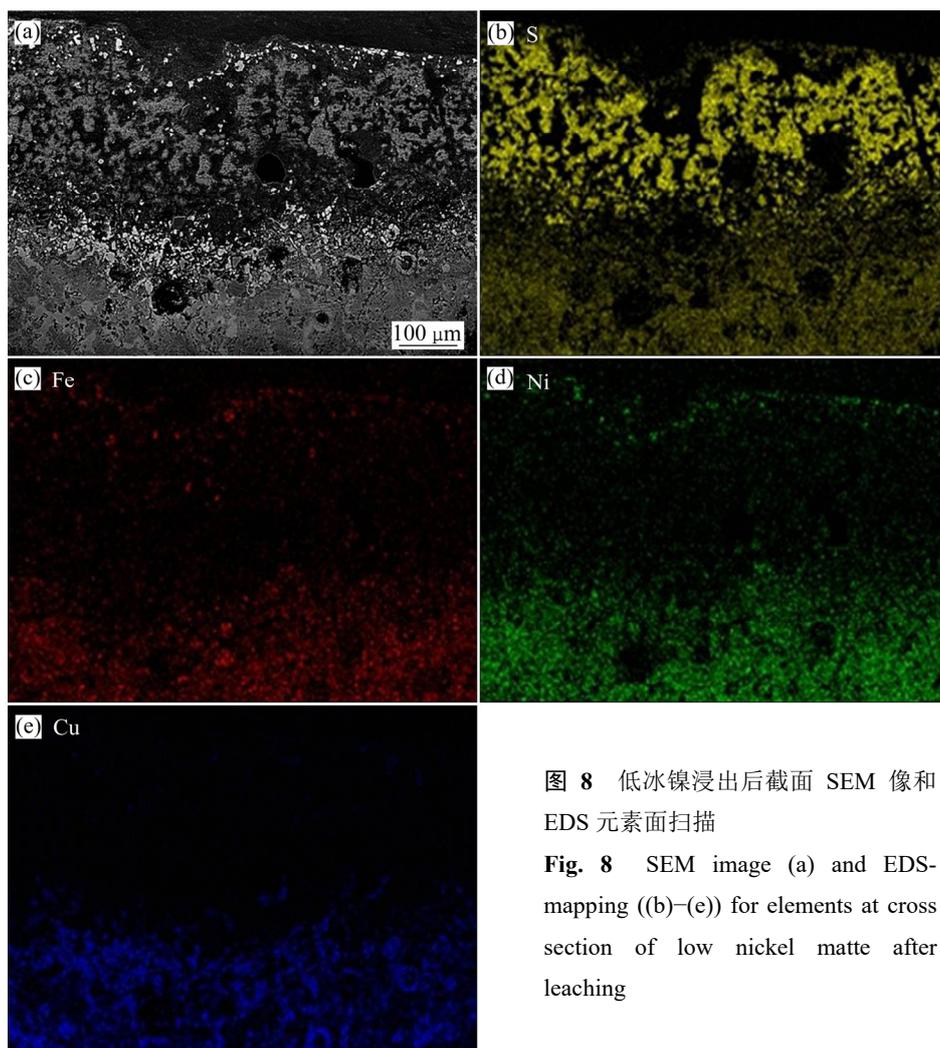


图 8 低冰镍浸出后截面 SEM 像和 EDS 元素面扫描

Fig. 8 SEM image (a) and EDS-mapping ((b)–(e)) for elements at cross section of low nickel matte after leaching

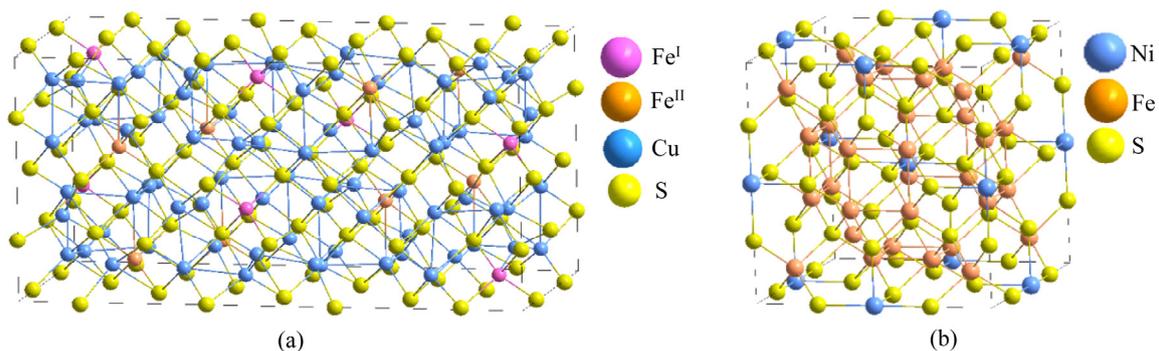


图 9 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈(b)晶体结构计算所用的模型

Fig. 9 Models used for calculation as crystal structures of Cu₅FeS₄(a) and Fe₅Ni₄S₈(b)

表 2 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 优化结果与实验值的对比

Table 2 Comparison of optimization results of Cu₅FeS₄ and Fe₅Ni₄S₈ with experimental values

Mineral	Experimental result	Calculation result	Error	
			<i>a</i> and <i>c</i>	<i>b</i>
Cu ₅ FeS ₄	<i>a</i> = <i>c</i> =10.950 Å <i>b</i> =21.862 Å ^[29–30]	<i>a</i> = <i>b</i> =10.771 Å <i>c</i> =20.815 Å	0.86%	0.23%
Fe ₅ Ni ₄ S ₈	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> =10.093 Å ^[37]	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> =10.128 Å	0.17%	0.17%

晶体结构中可知:斑铜矿晶胞中铁存在两种空间位置,分别命名为 Fe^{I} 和 Fe^{II} 。从图 10(a)~(a3)可以看出 Cu_5FeS_4 的能带可以分为 4 个部分。其中: $-7.8\sim-5.9\text{ eV}$ 能带主要由硫的 3p 轨道贡献; $-5.9\sim-3.9\text{ eV}$ 能带由铜的 3d, Fe^{I} 和 Fe^{II} 的 3d 与硫的 3p 轨道杂化组成,其中硫的 3p 轨道的成分最多; $-3.9\sim-1.0\text{ eV}$ 能带由 Fe^{I} 和 Fe^{II} 的 3d 及铜的 3d 轨道所贡献,其中铜的 3p 轨道的成分最多; $-1.0\sim 0.0\text{ eV}$ 能带由 Fe^{I} 和 Fe^{II} 的 3d 及硫的 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^[38], 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与电子占据费米能级(E_f)以下及附近的电子有关,而远离 E_f 的电子几乎不参与氧化反应^[39]。在费米能级(E_f)附近,铜原子和硫原子的态密度都非常小,而铁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, Cu_5FeS_4 中铁原子最有可能参与氧化反应,失去电子。此外,通过分析 Cu_5FeS_4 中各个元素的分布态密度(PDOS),发现尽管 Cu_5FeS_4 中的铁原子位于两个不同的环境中,但是 Fe^{I} 3d 和 Fe^{II} 3d 在其 PDOS 中的最高峰位置是最靠近费米能级的。而铜、硫与 Fe^{I} 和 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 -0.45 eV , S 3p 轨道的最高峰位置为 -5.16 eV , 而 Fe^{I} 和 Fe^{II} 的最高峰位置均为 -2.52 eV 。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,其次是铜原子的 3d 轨道;当发生氧化反应时,铁原子的外层电子最容易失去,而硫原子的外层电子最难失去。因此,推断铁和铜原子失去外层电子的反应为:

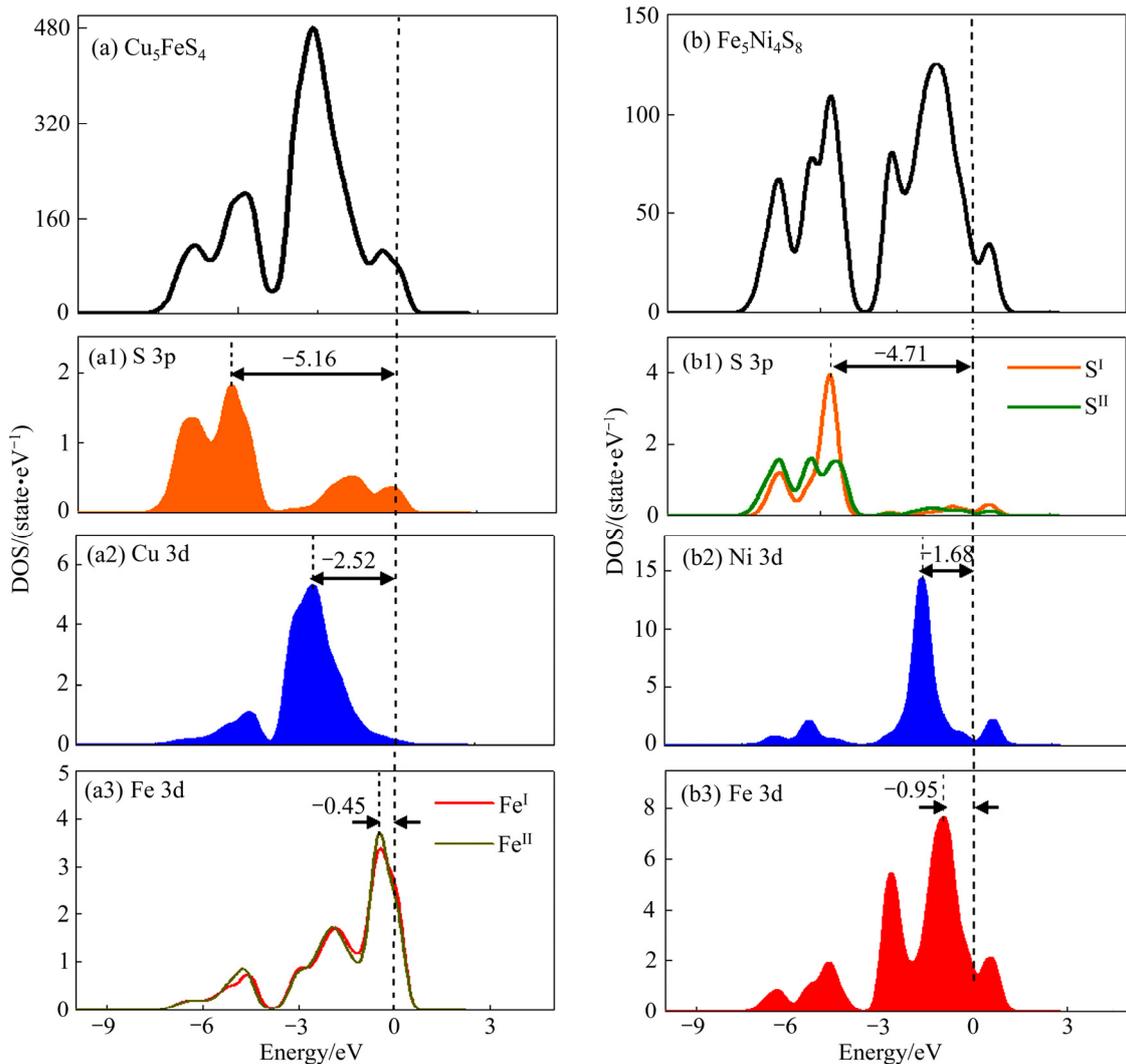
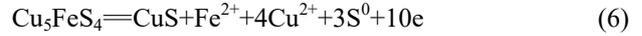
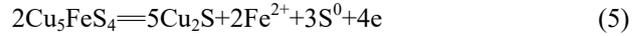
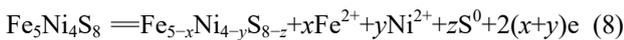
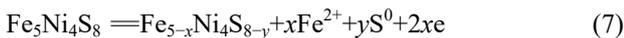


图 10 Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的态密度图

Fig. 10 Density of states with Cu_5FeS_4 ((a), (a1), (a2), (a3), (a4)) and $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ ((b), (b1), (b2), (b3), (b4))

该反应与本文实验部分提出的反应(见式(3))的机理相类似。实验结果亦表明,在 Cu₅FeS₄ 矿相中,铁优先以 Fe²⁺形式进入溶液中。同时该反应方程式与 RAND^[40]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)~(b3)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 S^I和 S^{II}。从图 10(b1)~(b3)可以看出,Fe₅Ni₄S₈ 态密度可分为 3 个部分,其中-7.7~-3.5 eV 能带主要由硫的 3p 轨道贡献,-3.5~2.0 eV 能带由铁的 3d 轨道贡献;-2.0~0 eV 能带由镍的 3d 轨道和铁的 3d 轨道组成,其中铁的 3d 轨道的成分最多。占据费米能级(E_F)附近及以下的电子是关注的重点。在费米能级(E_F)附近镍原子和硫原子的态密度都非常小甚至接近于零,而铁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 中铁原子的反应活性最强,化学反应优先发生在铁原子上。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-1.68 eV, S 3p 轨道的最高峰位置为-4.71 eV,而 Fe 3d 的最高峰位置为-0.95 eV。这表明在费米能级(E_F)以下及附近的电子主要是由铁和镍的 3d 轨道所贡献,而 Fe 3d 轨道的最高峰更加靠近 E_F。因此,发生氧化反应时,铁原子的外层电子最容易失去,其次是镍原子,而硫原子最难失去电子。因此,推断铁和镍原子失去外层电子的反应为:



该反应式与朱慧慧等^[41]所推断的镍黄铁矿氧化过程的反应式相一致。

将 Cu₅FeS₄ 与 Fe₅Ni₄S₈ 中各组元的 PDOS 的最高峰进行比较, Cu₅FeS₄ 中的 Fe^(III) 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^(III) 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原子的氧化优先顺序为: Cu₅FeS₄ 矿相中(Fe) > Fe₅Ni₄S₈ 矿相中(Fe) > Fe₅Ni₄S₈ 矿相中(Ni) > Cu₅FeS₄ 矿相中(Cu)。

2.3.2 Cu₅FeS₄ 和 Fe₅Ni₄S₈ 电荷密度分析

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,结果如图 11 所示。等电荷密度图可以直观地显示原子间的相互作用形式和强弱,差分电荷密度为分析原子间的电荷转移提供了依据^[42]。图 11(a1)、(a2)和(b1)、

(b2)所示分别为 Cu₅FeS₄(101)和(100)面的等电荷密度图及差分电荷密度图。由图 11(a1)和(a2)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,硫原子沿着 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。由图 11(b1)和(b2)可知,与 Cu—S 键相比,硫原子沿着 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 键中离子键的成分,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,铁原子转移的电荷量远高于铜原子。这可能是之前在 PDOS 分析中,铜原子 PDOS 的最高峰位置相对于铁原子位于较低能量,从而造成铜比铁难以氧化的原因。

Fe₅Ni₄S₈(112)和(110)面的等电荷密度图及差分电荷密度图如图 11(c1)、(c2)和(d1)、(d2)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;硫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,当镍与硫原子未成键时,铁原子沿 Fe—S 键方向对硫原子的电子转移量更多,该现象有可能是造成铁原子比镍原子更容易氧化的原因。

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^[43]。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, LARA 等^[17]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 带中心平均能级以硫原子的 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^I) > Fe₅Ni₄S₈-(S^{II})。因此,

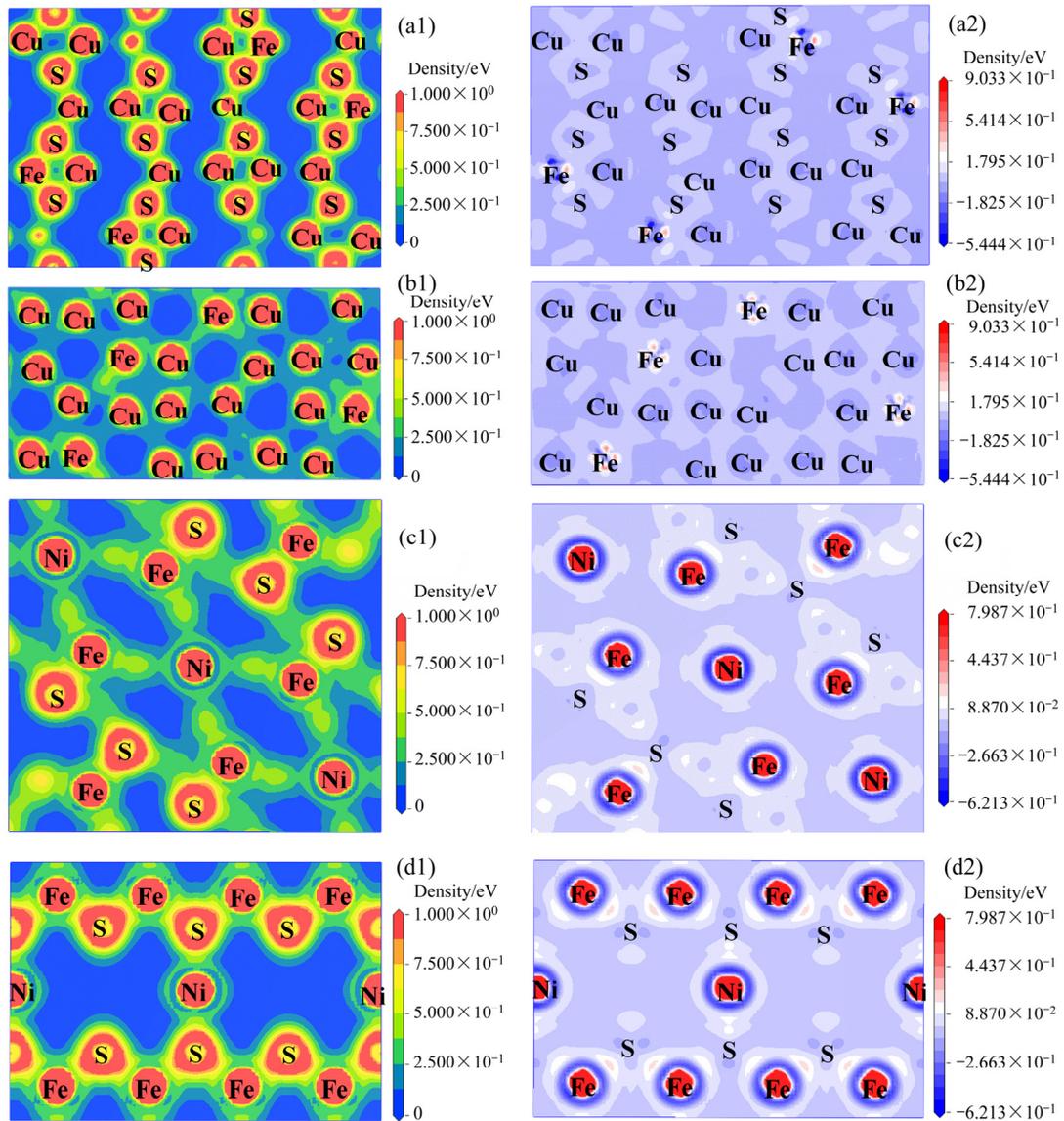


图 11 Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的电荷等密度图与差分电荷电荷密度图

Fig. 11 Electron density and differential charge density images of Cu_5FeS_4 and $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$: (a1), (a2) $\text{Cu}_5\text{FeS}_4(101)$; (b1), (b2) $\text{Cu}_5\text{FeS}_4(100)$; (c1), (c2) $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8(112)$; (d1), (d2) $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8(110)$

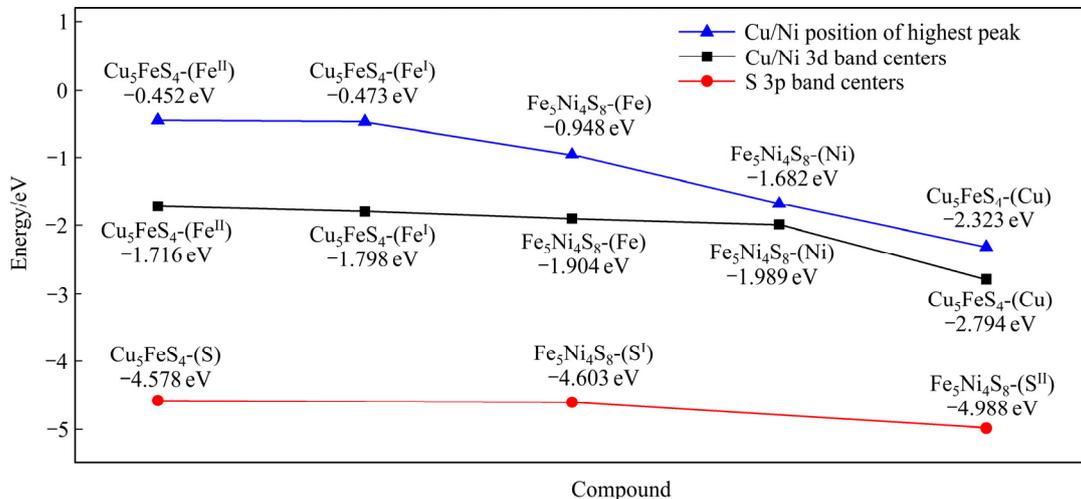


图 12 Cu_5FeS_4 和 $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ 的 Cu/Ni/Fe 3d 轨道和 S 3p 中心对比(相对于费米能级)

Fig. 12 Comparison of d-band and p-band centers of Cu/Ni/Fe 3d and S 3p of Cu_5FeS_4 and $\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$ relative to Fermi level

Cu₅FeS₄ 矿相中的铁原子最容易失去电子发生化学反应。结合反应式(5)和(7), 可推断 Cu₅FeS₄ 比 Fe₅Ni₄S₈ 优先氧化生成硫单质, 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失去电子的难易程度都有着很好的表现。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。

3 结论

1) 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硫(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。

2) 利用第一性原理计算了 Fe₅Ni₄S₈ 和 Cu₅FeS₄ 的晶体结构及外层电子结构。通过比较 Fe₅Ni₄S₈ 和 Cu₅FeS₄ 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金属原子的氧化优先顺序为: Cu₅FeS₄-(Fe^{II}) > Cu₅FeS₄-(Fe^I) > Fe₅Ni₄S₈-(Fe) > Fe₅Ni₄S₈-(Ni) > Cu₅FeS₄-(Fe^I) > Fe₅Ni₄S₈-(S) > Cu₅FeS₄-(S^I) > Cu₅FeS₄-(S^{II})。Fe₅Ni₄S₈ 和 Cu₅FeS₄ 中金属原子与硫原子之间的化学键有明显的共价键特征。第一性原理计算得到的 Cu₅FeS₄ 比 Fe₅Ni₄S₈ 优先氧化的结论与实验结果完全一致。

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] 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 Dong-sheng. 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 technology for nickel ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 357-363.

[4] CHEN Guang-ju, GAO Jian-ming, ZHANG Mei, GUO Min. 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): 249-256.

[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.
CHEN Guang-ju, WANG Hui-gang, ZHANG Mei, GUO Min. 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]. Cambridge: 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): 689–746.
- [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] LARA R H, VAZQUEZ-ARENAS J, RAMOS-SANCHEZ G, GALVAN M, LARTUNDO-ROJAS L. 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): 10–12.
HE Han, LIU Song, CAO Jian-chuan. Study on the first principles of copper sulfide precipitation form in oriented silicon steel[J]. Casting Technology, 2017(9): 10–12.
- [19] 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.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.
- [21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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 Yong-fei, HUA Xiao-ming, XU Qian, LU Xiong-gang, CHENG Hong-wei, ZOU Xing-li. Leaching and electrochemical oxidation mechanism of chalcopyrite in sulfuric acid solution[J]. Shanghai Metals, 2019, 41(3): 81–88.
- [26] 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.
- [27] PARKER G K, HOPE G A, WOOD S R. Gold-enhanced Raman observation of chalcopyrite leaching[J]. Colloids and Surfaces, 2008, 325(3): 132–140.
- [28] KOTO K, MORIMOTO N. Superstructure investigation of bornite, Cu_5FeS_4 , by the modified partial Patterson function[J]. Acta Crystallographica Section B, 1975, 31(9): 2268–2273.
- [29] COLLINS M, LONGWORTH G, TOWNSEND M. Magnetic structure of bornite, Cu_5FeS_4 [J]. Canadian Journal of Physics, 1981, 59(4): 535–539.
- [30] 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.
- [31] HARMER S L, PRATT A R, NESBITT H W. Reconstruction of fracture surfaces on bornite[J]. The Canadian Mineralogist, 2005, 43(5): 1619–1630.
- [32] TOWNSEND M, GOSSELIN J, TREMBLAY R. A magnetic and Mössbauer study of magnetic ordering and vacancy clustering in Cu_5FeS_4 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1977, 38(10): 1153–1159.
- [33] JAGADEESH M, NAGARATHNA H, MONTANO P. Magnetic and Mössbauer studies of phase transitions and mixed valences in bornite ($\text{Cu}_{4.5}\text{Fe}_{1.2}\text{S}_{4.7}$)[J]. Physical Review B, 1981, 23(5): 2350.
- [34] VAN DER LAAN G, PATTRICK R, CHARNOCK J. Cu L 2, 3 X-ray absorption and the electronic structure of nonstoichiometric Cu_5FeS_4 [J]. Physical Review B, 2002, 66(4): 045104.
- [35] SOARES A L, GUIMARÃES W G, DUARTE H A. Determination of an adequate bornite model for computational simulations- Cu_5FeS_4 or $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ [J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1184: 72–78.
- [36] CHAUKE H R, NGUYEN-MANH D, NGOEPE P E. Electronic structure and stability of the pentlandites Co_9S_8

- and (Fe,Ni)₉S₈[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(15): 155105.
- [37] 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.
- [38] 任尚元. 有限晶体中的电子态[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003: 682-686.
- REN Shang-yuan. Electron state of finite crystal[M]. Beijing: Peking University Press, 2003: 682-686
- [39] 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.
- [40] RAND D A J. Oxygen reduction on sulphide minerals: Part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, 83(1): 19–32.
- [41] ZHU Hui-hui, DENG Jin-xia, CHEN Jun, YU Ran-bo, XING Xian-ran. Growth of hematite nanowire arrays during dense pentlandite oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 3008–3014.
- [42] 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 Shu-yuan, HUANG Dan, ZHENG Ding-shan. First principle calculation of the electronic structure and bonding characteristics of Mg₂Ni alloy and its hydride[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 118–123.
- [43] DUTHIE J C, PETTIFOR D G. Correlation between d-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

(Shanghai Key Laboratory of Advances Ferrometallurgy, State Key Laboratory of Advanced Special Steel, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, 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 calculation. The experimental results show that FeNi₃ is the most favorable to be oxidized and leached out in the low nickel 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 calculation; pentlandite

Foundation item: Project (2014CB643405) supported by the National Basic Research Program of China; Project (yy2016009) supported by the Opening Fund of State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, China

Received date: 2019-12-07; **Accepted date:** 2020-04-27

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

(编辑 何学锋)