

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.018

复杂硫化铜镍渣中温氧压浸铜镍—同步沉铁研究

秦树辰,周起帆,郑朝振,苏立峰,王海北,刘三平

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:针对复杂硫化铜镍渣进行了中温氧压浸铜镍—同步沉铁试验,查明了硫化铜镍渣中主要元素的存在形式,考察了氧压浸出工艺条件对铜、镍、铁、硫浸出率的影响。获得硫化铜镍渣高效浸铜镍—同步沉铁的最佳工艺参数为:硫酸(98%)20 g(即每吨铜镍渣硫酸 200 kg)、浸出温度 170 °C、氧分压 0.4 MPa、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h,在该条件下,铜、镍、铁、硫的浸出率分别为 98.73%、98.86%、26.69%、93.17%,浸出液残酸浓度 1.28 g/L,浸出液中铜、镍、铁质量浓度分别为 77.04、18.80、0.67 g/L。

关键词:硫化铜镍渣;中温氧压浸出;沉淀铁

中图分类号:TF811;TF815

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)10-0141-06

Study on Medium Temperature Oxygen Pressure Leaching of Complex Sulfide Copper Nickel Slag and Synchronous Iron Precipitation

QIN Shuchen, ZHOU Qifan, ZHENG Chaozhen, SU Lifeng, WANG Haibei, LIU Sanping

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: The experiments of medium temperature oxygen pressure leaching of Cu, Ni, Fe and S, and synchronous iron precipitation in complex sulfide copper nickel slag were carried out. The main elements in sulfide copper nickel slag were found out, and the effects of oxygen pressure leaching conditions on the leaching rate of Cu, Ni, Fe and S were investigated. The leaching rate of copper, nickel, iron and sulfur is 98.73%, 98.86%, 26.69%, 93.17%, respectively, the residual acid concentration in the leaching solution is 1.28 g/L, and the mass concentration of copper, nickel and iron in the leaching solution is 77.04, 18.80 and 0.67 g/L, respectively, under the optimum conditions including dosage of sulfuric acid (98%) of 20 g (i.e. 200 kg sulfuric acid per ton of copper-nickel slag), leaching temperature of 170 °C, oxygen partial pressure of 0.4 MPa, liquid-solid ratio of 5 mL/g, and leaching time of five hours.

Key words: copper nickel sulfide slag; medium temperature oxygen pressure leaching; iron precipitation

铜和镍是国家重要的战略资源,广泛应用于电气、化工、机械、建筑、新能源等领域^[1]。铜镍矿石主要有硫化矿和氧化矿,硫化矿一般采用火法冶炼工艺,氧化矿一般采用传统湿法冶炼工艺,火法冶炼效率高、处理能力大,但是会产生含二氧化硫的烟气,对环境污染大;传统湿法冶炼处理规模有限^[2-4]。加

压浸出作为一种环境友好工艺,反应温度高,反应效率高,反应过程全密封,不会外排污染物,是一种清洁高效的冶炼工艺^[5-6]。

加压湿法冶金除了应用于锌精矿冶炼外,还应用于复杂物料的处理。本文利用加压湿法冶金技术对复杂硫化铜镍渣进行处理,回收铜、镍,开展中温

收稿日期:2024-06-30

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2902501)

作者简介:秦树辰(1990-),男,硕士,高级工程师

氧压浸铜镍—同步沉铁研究,实现了铜镍高效回收和铁有效分离。

1 试验部分

1.1 原料

复杂硫化铜镍渣为某冶炼厂铜冶炼过程中产生

的铜镍渣,主要成分(%) : Cu 44.28、Ni 6.77、Fe 1.56、S 20.59、Ba 4.09。多元素分析结果见表 1。

由分析结果可以看出,该样品主要含有铜、镍、铁、硫等元素,其他成分含量较低。为了查明样品中可溶解的盐类含量,在温度 90 ℃、时间 4 h、不添加酸的条件下进行溶解试验,结果见表 2。

表 1 复杂硫化铜镍渣多元素分析结果

Table 1 Results of multielement analysis of complex copper nickel sulfide slag								/%
元素	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co
质量分数	0.10	0.07	4.95	<0.05	<0.05	0.13	<0.05	0.11
元素	Cr	Cu	Fe	Si	Li	Mg	Mn	Ni
质量分数	<0.05	44.20	1.78	0.70	<0.05	0.16	<0.05	7.77
元素	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	S
质量分数	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	20.07

表 2 复杂硫化铜镍渣溶解试验结果

Table 2 Results of dissolution test of complex copper-nickel sulfide slag										
编号	渣率/%	残酸/(g·L ⁻¹)	浸出渣/%				浸出率/%			
			Cu	Ni	Fe	S	Cu	Ni	Fe	S
TZ-19	81.8	0.43	49.82	4.01	1.66	21.3	7.97	51.55	12.96	15.38

由表 2 可以看出,各元素均有一定量溶解,其中镍溶出量最高,达到 51.55%,铜溶出量仅为 7.97%,通过计算可知,铜渣中有 9.21%的硫酸镍和 8.82%的硫酸铜。从水浸溶解来看,铜浸出率为 7.97%,镍浸出率为 51.55%,虽然浸出了 51.55%的镍,但是还有 92%的铜没有浸出来,仍需要加压浸出来进行处理;如果采用直接加压浸出,仅需一步加压,铜镍浸出率都能达到 98%,生产上湿渣直接进入加压系统,工艺简洁,一步到位,无需配置多个工序。如果先进行水浸再加压浸出,水浸段并没有分离铁,而且铜镍浸出率也不高,只是增加了一个工序,增多了设备配置,从生产的角度看优势不大,反而提高了投资,增大了操作复杂性。

图 1 为铜渣通过水溶除掉可溶性硫酸盐后的 XRD 谱,由图 1 可以看出,主要含有硫化铜和硫化镍。

1.2 试验方法

加压浸出试验在 GSA 型 2 L 立式衬钛加压釜中进行。将复杂硫化铜镍渣按一定比例浆化后放入釜中,密闭升温,并通入少量氧气,当温度升至设定值后,通入氧气并将总压调整至试验需要值,开始计时。过程中严格控制反应温度和压力,温度波动控制在±3 ℃,压力波动控制在±50 kPa。到达设定的反应时间后,通冷却水冷却釜体至 70 ℃以下,物料过滤分离,浸出渣放入烘箱烘干。加压浸出渣及加压浸出液分别送分析。

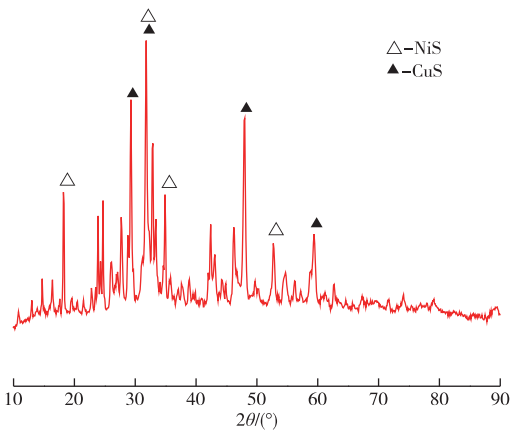


图 1 复杂硫化铜镍渣溶解后的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of complex copper-nickel sulfide slag after dissolution

1.3 试验原理

复杂硫化铜镍渣反应示意图如图 2 所示。

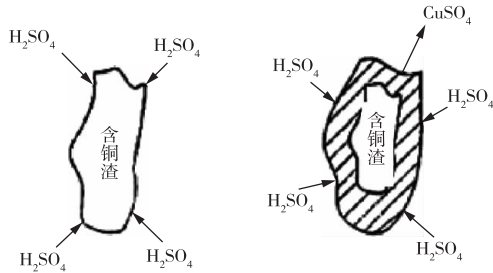
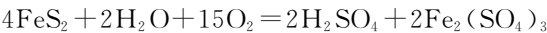
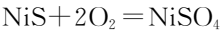
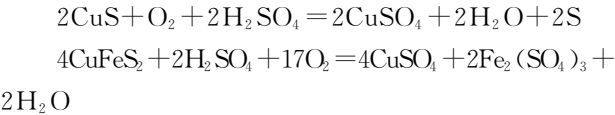
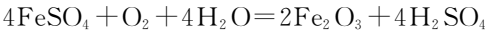
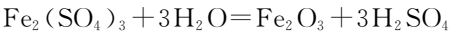
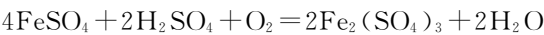


图 2 复杂硫化铜镍渣反应示意图
Fig. 2 Schematic diagram of complex copper-nickel sulfide slag reaction

复杂硫化铜镍渣中主要为铜、镍、铁的硫化物，主要成分为 CuS、CuFeS₂、Cu₂S、NiS、FeS₂ 等矿物和一些未溶解的硫酸盐，在氧化气氛下，硫酸体系中，加压浸出过程主要发生如下反应：



在较高的温度下，铁离子会发生水解，形成赤铁矿^[7-13]，反应如下：



加压浸出过程中，由于铜渣中所含硫元素不足以提供形成硫酸盐所需的硫，需要补充一定的硫酸。与此同时，硫酸的加入能够为硫化物浸出反应提供 H⁺，提高各元素浸出率。

2 结果与讨论

2.1 氧压浸出探索试验

试验条件：复杂硫化铜镍渣 100 g、硫酸(98%) 40 g、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h，探索研究了反应温度、氧分压和反应时间对金属浸出率的影响，结果见表 3。

表 3 加压浸出探索试验结果
Table 3 Results of pressure leaching exploration test

编号	温度/℃	氧分压/MPa	时间/h	浸出渣/%				浸出率/%			
				Cu	Ni	Fe	S	Cu	Ni	Fe	S
TZ-1	150	0.5	2	47.58	5.30	0.26	28.34	45.84	60.54	91.60	30.63
TZ-11	190	0.5	2	42.70	1.72	0.091	27.12	70.97	92.35	98.24	60.35
TZ-4	170	0.8	3	41.32	0.65	1.78	24.87	76.76	97.61	71.59	69.92
TZ-2	190	0.8	2	43.69	2.13	0.19	25.09	72.37	91.19	96.59	65.88
TZ-3	190	0.8	3	9.38	0.77	0.75	14.90	97.52	98.67	94.38	91.53

由表 3 可知，反应温度、氧分压和反应时间对元素的浸出率具有重要影响。升高温度能够大幅度提高铜、镍和铁的浸出率。在反应温度为 190 ℃时，提高氧分压能够小幅提高铜浸出率，但是对于镍浸出率影响不大，相反地能够降低铁的浸出率；延长反应时间能够大幅提高铜、镍和硫的浸出率，降低铁的浸出率。

2.2 氧压浸出温度条件试验

试验条件：复杂硫化铜镍渣 100 g、硫酸(98%) 40 g、氧分压 0.8 MPa、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h，研究了不同反应温度对金属浸出率的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可知，随着浸出温度的升高，主要元素浸出率基本上呈增大趋势；铜和硫保持相同的趋势，均先呈快速增大后稍有回落，铜浸出率保持在 98% 以上，硫浸出率保持在 93% 以上；铁浸出率一直保持增大趋势，由 130 ℃时的 90.41% 增大至 190 ℃的 97.25%；镍浸出率基本不变，稳定保持在 99% 以上。浸出温度 130 ℃时，铜浸出率仅为 74.59%，升高至 150 ℃以上时，铜浸出率大幅度提高。

2.3 中温氧压浸出试验

试验条件：复杂硫化铜镍渣 100 g、硫酸(98%)

40 g、浸出温度 170 ℃、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h，研究了不同氧分压对金属浸出率的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知，当氧分压为 0.2 MPa 时，铜、镍、铁和硫浸出率分别为 62.55%、89.13%、97.74%、52.39%，浸出效果不够理想；升高氧分压至 0.4 MPa 时，铜、镍、铁和硫浸出率分别已经达到 99.33%、99.72%、94.56% 和 93.44%，继续提高氧分压对浸出率提高不大。

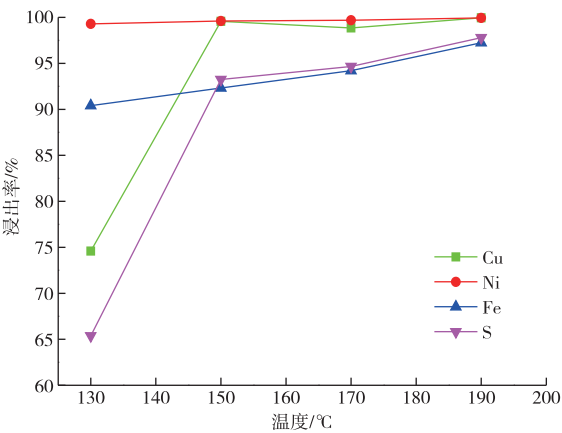


图 3 氧压浸出温度条件试验结果
Fig. 3 Oxygen pressure leaching temperature test result

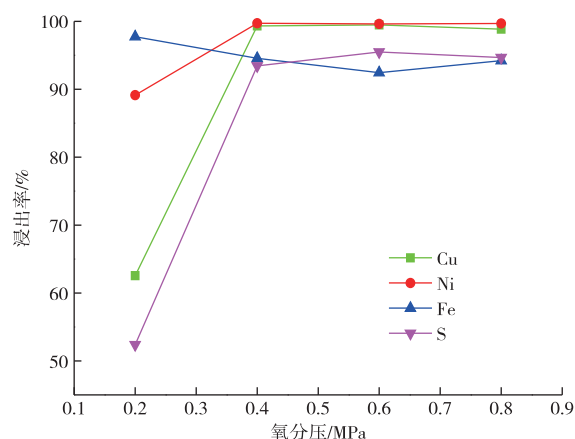


图4 中温氧压浸出试验结果

Fig. 4 Medium temperature oxygen pressure leaching test result

2.4 低温氧压浸出试验

试验条件:复杂硫化铜镍渣 100 g、硫酸(98%) 40 g、浸出温度 150 ℃、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h,研究了不同氧分压对金属浸出率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着氧分压的升高,铜、镍、铁和硫浸出率均呈增大趋势。氧分压由 0.4 MPa 增大至 0.8 MPa 时,铜浸出率由 62.10% 增大至 99.57%;镍浸出率由 81.68% 增大至 99.61%;铁浸出率基本不变,保持在 92% 左右;硫浸出率 51.95% 增大至 93.25%。

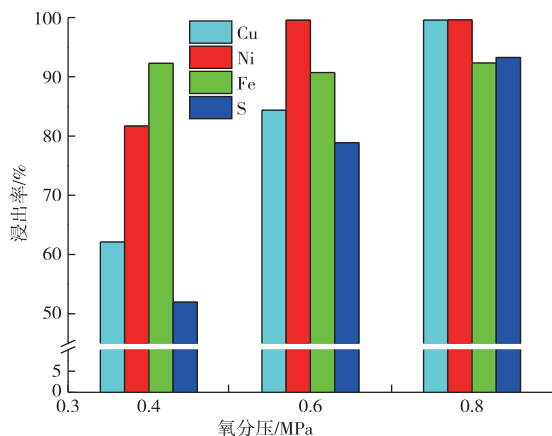


图5 低温氧压浸出试验结果

Fig. 5 Low temperature oxygen pressure leaching test result

综合而言,当浸出温度 150 ℃ 时,氧分压选择 0.8 MPa 方可取得良好的浸出效果,但考虑到氧压太高,加压釜内氧浓度太高,存在一定的风险,故不

考虑浸出温度 150 ℃、氧分压 0.8 MPa 低温氧压浸出工艺,后续选择浸出温度 170 ℃、氧分压 0.4 MPa 进行中温氧压浸出工艺。

2.5 中温氧压浸出酸度条件试验

试验条件:复杂硫化铜镍渣 100 g、浸出温度 170 ℃、氧分压 0.4 MPa、液固比 5 mL/g、浸出时间 5 h,研究了不同酸度对金属浸出率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着酸添加量的增大,铜、镍、铁和硫浸出率均呈增大趋势。当不添加酸时,铜浸出率仅为 58.89%,增大酸添加量至 20 g 时(即每吨铜渣硫酸 200 kg),铜、镍、硫的浸出率分别达到 98.73%、98.86%、93.17%,铁的浸出率仅为 26.69%;继续增大酸添加量至 30 g,铜、镍和硫的浸出率基本上保持平稳,铁浸出率急剧增大至 78.97%,此时铜渣中大量的铁溶出进入溶液,导致杂质含量升高。由此可见,选择酸量为 20 g(即每吨铜渣硫酸 200 kg)为最佳酸添加量,既保证了铜、镍具有较高的浸出率,同时又使得铁稳定存在于渣中,降低了浸出液中杂质含量。

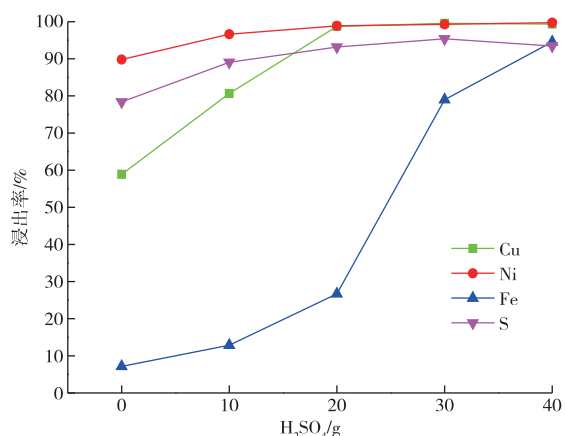


图6 中温氧压浸出酸度条件试验结果

Fig. 6 Medium temperature oxygen pressure leaching acidity condition test result

2.6 中温氧压浸出时间条件试验

试验条件:复杂硫化铜镍渣 100 g、硫酸(98%) 20 g、浸出温度 170 ℃、氧分压 0.4 MPa、液固比 5 mL/g,研究了不同反应时间对金属浸出率的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着浸出时间的延长,铜、镍和硫浸出率均呈增大趋势;铁呈平稳趋势。当浸出时间为 2 h 时,铜浸出率仅为 51.47%;延长浸出时间至 5 h 时,铜、镍和硫浸出率分别达到

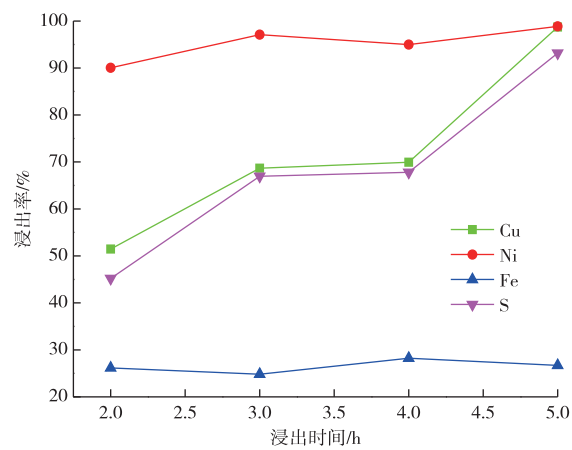


图 7 中温氧压浸出时间条件试验结果
Fig. 7 Medium temperature oxygen pressure leaching time condition test result

98.73%、98.86%和 93.17%，铁浸出率仅为 26.69%。由此可见，选择浸出时间 5 h 为最佳浸出时间，此时既保证了铜、镍具有较高的浸出率，同时又使得铁最大程度稳定存在于渣中。

2.7 浸出渣分析

对最佳条件下得到的浸出液和浸出渣成分进行了全分析，结果如表 4~5 所示。

从表 4~5 可以看出，溶液中铜离子质量浓度较高，已经达到了 77.04 g/L，而铁离子降低至 0.67 g/L，铁含量较低，后续通过常压一步除铁铝共沉淀脱砷就可以达到下游的要求。

浸出渣中铁的存在形式进行了能谱分析，结果如图 8 所示，从图 8 可以看出，铁主要是以赤铁矿形式存在。

表 4 最佳条件浸出液成分

Table 4 Composition of leaching solution under optimal condition											/(g · L ⁻¹)
元素	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
质量浓度	0.075	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	0.41	<0.05	0.26	<0.05	77.04	0.67
元素	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
质量浓度	<0.05	0.55	<0.05	18.80	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

表 5 最佳条件浸出渣成分

Table 5 Composition of leaching slag under optimal condition											/%
元素	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
质量分数	0.58	0.21	34.5	<0.05	<0.05	0.48	<0.05	<0.05	<0.05	4.29	8.73
元素	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
质量分数	<0.05	0.07	<0.05	0.59	0.08	<0.05	<0.05	0.13	<0.05	<0.05	<0.05

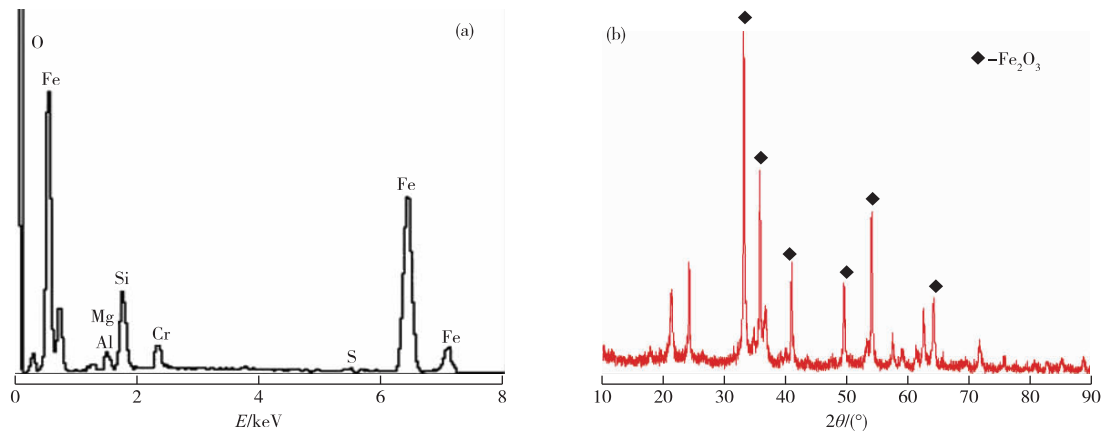


图 8 浸出渣铁物相分析 (PDF 89-0597)
Fig. 8 Phase analysis of iron phase in leaching residue

3 结论

1) 复杂硫化铜镍渣中主要为硫化铜和硫化镍，还有不足 10% 的硫酸铜和硫酸镍。氧压浸出工艺

条件对铜、镍、铁、硫的浸出率具有重要影响，升高温度能够大幅度提高铜、镍和铁的浸出率；提高氧分压和延长时间均能够提高铜、镍、硫的浸出率，降低铁浸出率。

2)复杂硫化铜镍渣中温氧压高效浸铜镍—同步沉铁的最佳工艺参数为:硫酸(98%)20 g(即每吨铜渣硫酸200 kg)、浸出温度170℃、氧分压0.4 MPa、液固比5 mL/g、浸出时间5 h,在该条件下,铜、镍、铁、硫的浸出率分别为98.73%、98.86%、26.69%、93.17%,浸出液残酸浓度1.28 g/L,浸出液中铜、镍、铁质量浓度分别为77.04、18.80、0.67 g/L。

参考文献

- [1] 申莹莹,郭文博,马玉天,等.低品位硫化镍矿资源化利用与及硫化焙烧技术研究现状[J/OL].矿产综合利用;1-18[2024-06-01].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231123.1112.014.html>.
SHEN Y Y, GUO W B, MA Y T, et al. Current status of resource utilization and sulfurization roasting technology for low-grade nickel sulfide ore[J/OL]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources; 1-18[2024-06-30].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231123.1112.014.html>.
- [2] 周宽达,刘杰,王洪杰,等.国外某低品位渣选硫化铜精矿加温加压酸浸试验研究[J].现代矿业,2023,39(5):113-117.
ZHOU K D, LIU J, WANG H J, et al. Research on the heating and pressure acid leaching test of a low grade copper sulfide concentrate selected from a foreign residue[J]. Modern Mining, 2023, 39(5): 113-117.
- [3] 牛泽锟,田磊,刘燕.铜镍硫化矿浸出技术研究进展[J].湿法冶金,2023,42(4):323-329.
NIU Z K, TIAN L, LIU Y. Research progress on leaching technology of copper nickel sulfide ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(4): 323-329.
- [4] 郭文博.低品位硫化铜镍矿硫化焙烧反应机理及矿相定向重构研究[D].兰州:兰州理工大学,2023.
GUO W B. Research on the mechanism of sulfidation roasting reaction and mineral phase directional reconstruction of low grade copper nickel sulfide ore[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [5] 陈龙义,玉日泉.高冰镍加压浸出技术[J].世界有色金属,2022(21):1-3.
CHEN L Y, YU R Q. High nickel ice pressure leaching technology[J]. World Nonferrous Metals, 2022(21): 1-3.
- [6] 王恒辉.硫化铜精矿加压浸出降酸工艺及试验分析[J].中国有色冶金,2021,50(5):24-27,39.
WANG H H. Pressure leaching and acid reduction process and experimental analysis of copper sulfide concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(5): 24-27, 39.
- [7] 王海北,蒋开喜,王玉芳,等.重金属加压浸出技术现状及展望[J].有色金属(冶炼部分),2021(9):1-11.
WANG H B, JIANG K X, WANG Y F, et al. Status and prospect on pressure leaching technologies for heavy metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(9): 1-11.
- [8] 陶文.铜镍硫化物氧化机理的第一性原理研究[D].上海:上海大学,2021.
TAO W. First principles study on the oxidation mechanism of copper nickel sulfides [D]. Shanghai: Shanghai University, 2021.
- [9] 李贺,刘三平,王海北,等.刚果(金)某硫化铜钴精矿加压浸出研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(5):17-19.
LI H, LIU S P, WANG H B, et al. Study on pressure leaching of Cu-Co sulfide concentrate from Congo (Kinshasa)[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(5): 17-19.
- [10] 全一喆,刘自亮,何醒民,等.硫化铜精矿加压酸浸工艺大规模工业应用的可行性分析[J].中国有色冶金,2018,47(4):23-25,43.
TONG Y Z, LIU Z L, HE X M, et al. Feasibility analysis of large-scale industrial application of pressurized acid leaching process for copper sulfide concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(4): 23-25, 43.
- [11] 牟兴兵,杨大锦,刘俊场,等.硫化铜镍精矿的氧压浸出试验研究[J].云南冶金,2018,47(2):56-60.
MOU X B, YANG D J, LIU J C, et al. Experimental study on oxygen pressure leaching of copper nickel sulfide concentrate [J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47(2): 56-60.
- [12] 黄志鹏.铜镍硫化矿硫酸铵焙烧过程金属组元转化研究[D].沈阳:东北大学,2017.
HUANG Z P. Study on transformation of metal components during ammonium sulfate roasting of copper-nickel sulfide ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [13] 顾兴利.铜镍硫氧混合矿硫酸化焙烧—浸出提取有价值组元的研究[D].沈阳:东北大学,2015.
GU X L. A study on the sulfation roasting leaching extraction of valuable components from copper nickel sulfur oxygen mixed ores[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.