

低镍硫氯化浸出试验研究

郭金权^{1,2}, 陈彩霞^{1,2}, 张 晗^{1,2}, 李 全¹, 席海龙^{1,2}, 马天飞^{1,2}, 苏俊敏^{1,2}

(1. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100; 2. 金川镍钴研究设计院, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 本文针对低镍硫进行了氯化浸出试验研究, 考察了浸出初始酸度、电位、初始铜离子浓度对低镍硫中镍、铜、钴及贵金属元素浸出率的影响。试验结果显示, 低镍硫氯化浸出过程中, 浸出初始酸度 0.5 mol/L、初始 Cu^{2+} 浓度 5 g/L、浸出电位 450 ~ 460 mv、浸出时间 2 h 时, 镍、铜、铁、钴金属元素的浸出率均可达 98% 以上, 银浸出率大于 95%, 金浸出率约为 5%, 铂、钯不浸出。

[关键词] 低镍硫; 氯气; 浸出

[中图分类号] TF814

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)04-0033-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.007

0 前言

低镍硫为硫化镍矿火法冶炼的中间产物。目前, 低镍硫均采用转炉吹炼除铁, 产出高镍低铁的高镍硫^[1]。传统工艺的优势是镍铁分离成本低, 但在低镍硫吹炼除铁过程中, 部分钴进入铁渣损失^[2], 为了提高钴回收率, 将转炉渣经电炉贫化后再次返回转炉, 造成物料循环处理, 整个工艺过程中钴回收率仅 50% 左右。

鉴于传统冶炼流程钴回收率低的特点, 大量镍冶金工作者认为, 低镍硫直接湿法开路处理可从根本上改善钴回收率低的问题。目前, 低镍硫直接采用湿法工艺的研究仅有少量资料报道, 且其均为硫酸处理工艺^[3-4]。

湿法氯化冶金过程, 由于氯化剂化学反应活性强、供应充足、价廉, 多数金属氯化物在水中溶解度大及适应的原料范围宽等优点, 是近几十年发展很快, 应用不断扩大的一项冶金新技术。在水溶液中氯气的氧化电位很高, $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ 可将包括最正电性的铂族金属在内的几乎所有金属氧化溶解。但在氯化浸出体系中, 氯气的氧化强度是可以控制的, 即只

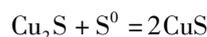
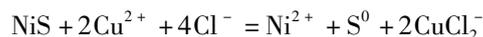
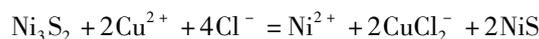
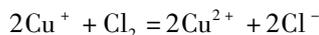
氯化溶解贱金属, 不氯化贵金属并使其富集在氯化渣中^[5]。

本文对低镍硫进行了直接湿法开路处理工艺—氯化浸出试验研究, 考察了浸出条件对低镍硫中各金属浸出率的影响情况。

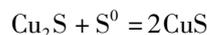
1 试验原理

氯气浸出硫化物的本质可以看作是氯气对低价硫的氧化, 从而使硫化物中的金属以离子形式进入溶液。

开始氯化时, 若溶液中 Cu^{2+} 浓度很低, 通入氯气后溶液氧化电位可能升的很高(有时可达 500 ~ 600 mv), 但氯化反应启动缓慢。因此氯化初期允许以较高电位启动, 提高 Cu^{2+} 浓度或直接加入 CuCl_2 , 先建立 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 平衡。氯化反应启动后, 控制氯气供给量, 即控制溶液体系电位在 350 ~ 400 mv, 主要靠 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的平衡选择性浸出镍, 主要反应是^[5]:



铜矿物氯化浸出过程, 主要反应是:



两反应同时存在, 进行的比较完全, 平衡体系不会有 Cu_2S 存在。

[收稿日期] 2020-12-02

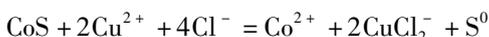
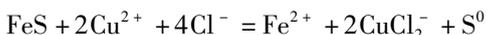
[作者简介] 郭金权(1978-), 男, 甘肃甘谷人, 工程师, 硕士, 主要从事有色金属镍、钴冶金及资源综合利用工作。

[引用格式] 郭金权, 陈彩霞, 张晗. 低镍硫氯化浸出试验研究[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 33-38.

最终, $\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}_2^- + \text{S}^0$

同时,氯化浸出过程中, Fe^{3+} 在酸性介质中有氧化性,也可将硫化物中的硫氧化为硫单质。

铁钴矿物的浸出没有中间过程,主要反应是:



理论上铁钴浸出容易进行,但实际上钴可能以类质同相分布在镍矿物的晶格内,钴浸出率受镍浸出率影响较大。

氯化镍溶解度很高,浸出液中 Ni^{2+} 浓度可达

200 ~ 230 g/L,氯化反应放热可使溶维持在沸腾状态,因此反应速度很快^[5]。不溶渣主要是硫化铜和元素硫,富集了低镍硫中的全部铂族金属。

2 试验内容

2.1 试验原料

试验所用低镍硫为块状,硬度大。破碎、磨样至-200目90%以上进行试验。试验原料成分如表1所示。

表1 低镍硫主要化学成分

元素	Ni	Cu	Fe	Co	S	Au	Pd	Pt	Ag
含量	24.95	17.52	27.2	0.42	24.96	3.48	2.09	7.66	90

此类型低镍硫中铁主要以镍黄铁矿($\text{Ni}_3\text{Fe}_4\text{S}_8$)、黄铁矿(FeS)、镍铁合金、 Fe_3O_4 和少量斑铜矿(Cu_5FeS_4)的形式存在^[1]。

2.2 试验设备与试剂

试验设备:玻璃烧杯(5 000 mL)、干燥箱(ZK-40BS)、天平(AB204-N)、循环水式真空泵(SHZ-DIII)。

试验试剂:工业氯气。

2.3 试验工艺流程

低镍硫氯化浸出工艺流程如图1所示。

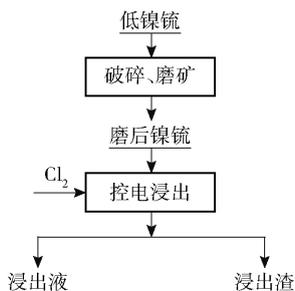


图1 低镍硫氯化浸出工艺流程图

2.4 试验方法

试验过程中,氯气通量保持不变,采用连续加料方式,确保了浸出体系电位稳定。具体试验方法如下:

称取一定量低镍硫,按试验条件补入一定量盐酸和原有浸出液做为底液,以保持浸出前液中存在适量 Cu^{2+} 和 H^+ , 补充水控制液固比为5:1。升温至85℃,搅拌,通入氯气,同时开始连续加入

低镍硫原料,过程中控制电位并稳定在一定范围内。加料完毕后电位通过氯气通量控制,直至完全关闭氯气后,电位不再变化为试验终点,记录反应时间。固液分离后浸出液和浸出渣分别取样检测分析。

3 试验结果与讨论

3.1 低镍硫氯化浸出电位与浸出率的关系

试验考察了低镍硫氯化浸出过程中,不同电位对各金属的浸出率影响。试验结果如图2、3所示。

从图2、3可以看出,浸出电位达到440 mV以上时,镍钴浸出率达到99%以上,铜铁浸出率达到97%以上。电位继续升高,镍铜钴金属浸出率变化不大,但贵金属的浸出率明显增大。为了保证镍铜钴浸出率,电位升至420 mV时,银的浸出率升高明显,银的浸出率达到95%,后续试验需考虑银的回收,金浸出率约为5%,铂、钯几乎不被浸出。

浸出过程电位的稳定主要由氯气通量的大小与加料速度共同调节。加原料完毕,为了维持电位稳定,必须逐步减小氯气通量直至完全关闭氯气后,电位不再变化即为浸出终点,总时间为浸出时间。氯气通量大小直接影响着浸出时间,整个试验过程中,氯气通量的大小主要以液面无明显的氯气溢出做为参考。试验考察了不同电位对浸出时间、硫氧化为 SO_4^{2-} 比率、 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 比率的影响,结果如图4所示。

由图4可见,随着浸出电位升高,浸出时间减

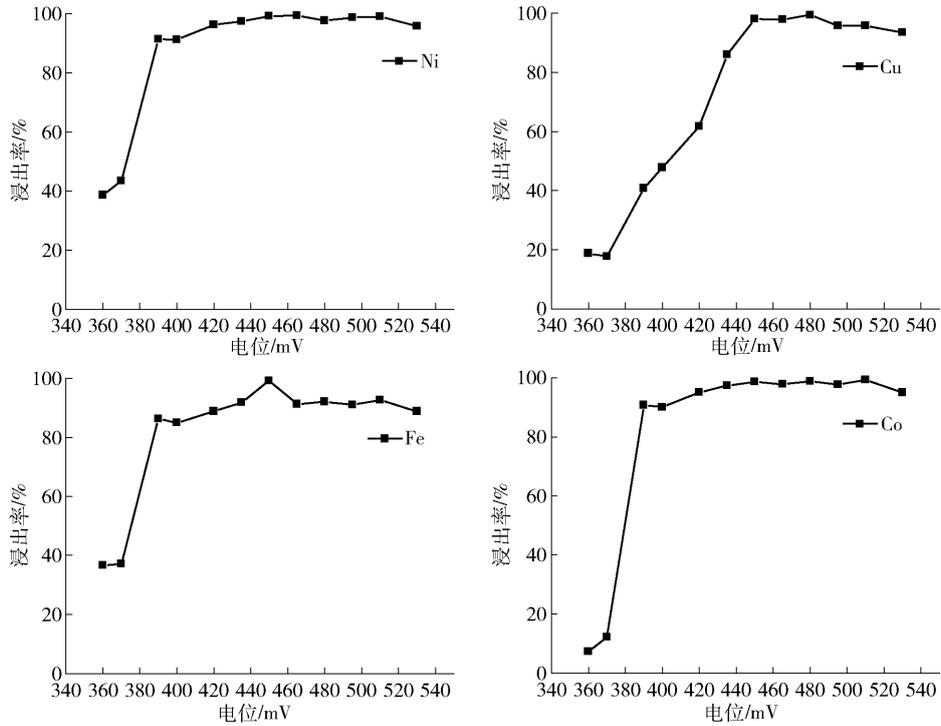


图2 贱金属浸出率与电位的关系

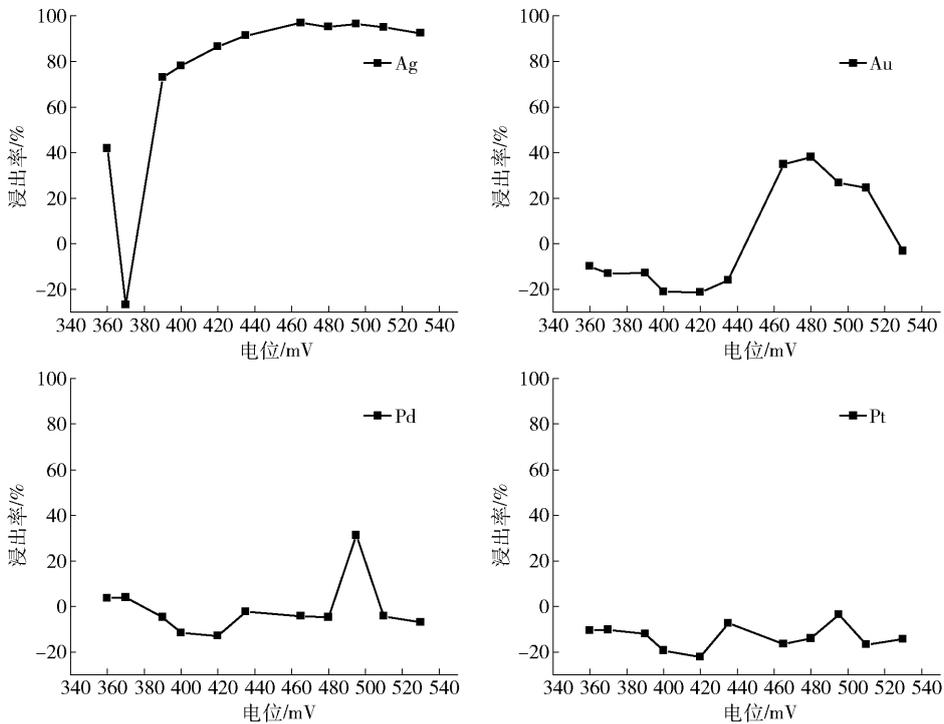


图3 贵金属浸出率与电位的关系

少,电位 460 mv 时,浸出 2 h 即可达到浸出最佳效果;当浸出电位 510 mv 时,浸出液中的 Fe^{3+} 浓度达到总 Fe 浓度的 21.5%;硫氧化成硫酸根的比率小

于 1.8%,浸出液中的 SO_4^{2-} 含量随浸出电位的变化很小,可见,此体系中硫很难被氧化为 SO_4^{2-} 。

综上所述,确定浸出电位为 420 ~ 480 mv。

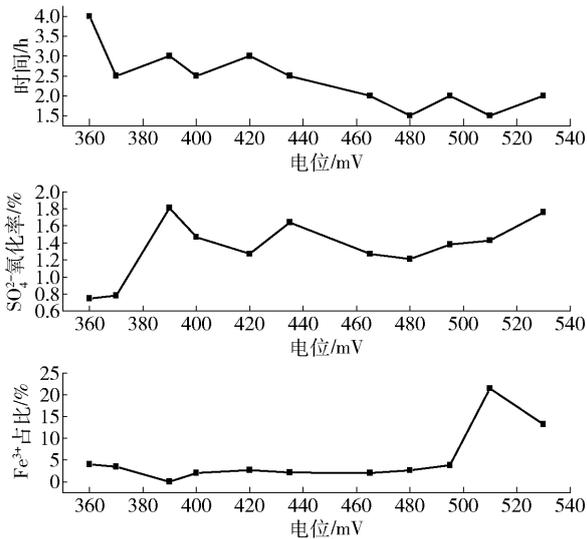


图4 电位对浸出时间,硫、铁氧化率的影响

3.2 低镍钨氯化浸出初始酸度与浸出率的关系

试验考察了初始酸度对主要金属浸出率的影响,结果如图5所示。

由图5可以看出,氯气浸出低镍钨过程中,浸出初始酸度对镍浸出率影响不大,可达到99%以上,但当初始酸度在0.4 mol/L以上时,铜、铁和钴浸出率可达95%以上。同时试验现象表明,初始酸度太高,加料时会有硫化氢气体产生,酸度太低,浸出液

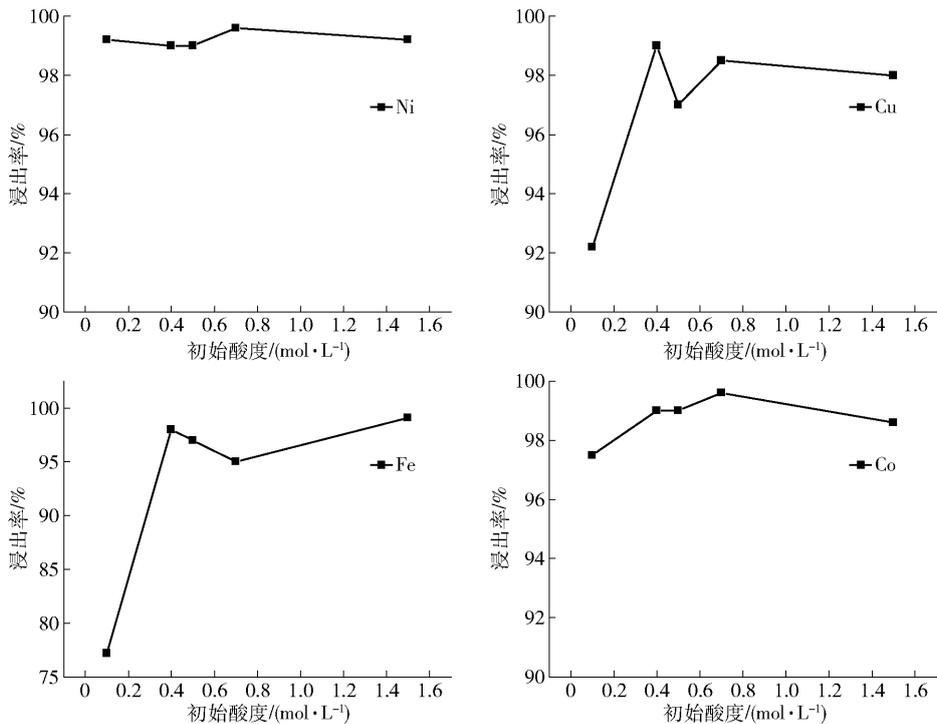


图5 浸出初始酸度对金属浸出率的影响

中的铁、铜水解。

经分析可知,氯气浸出低镍钨,浸出过程不消耗H⁺,只需维持浸出体系的酸度,避免Fe³⁺等金属水解。

综上所述,确定浸出初始酸度为0.5 mol/L左右。

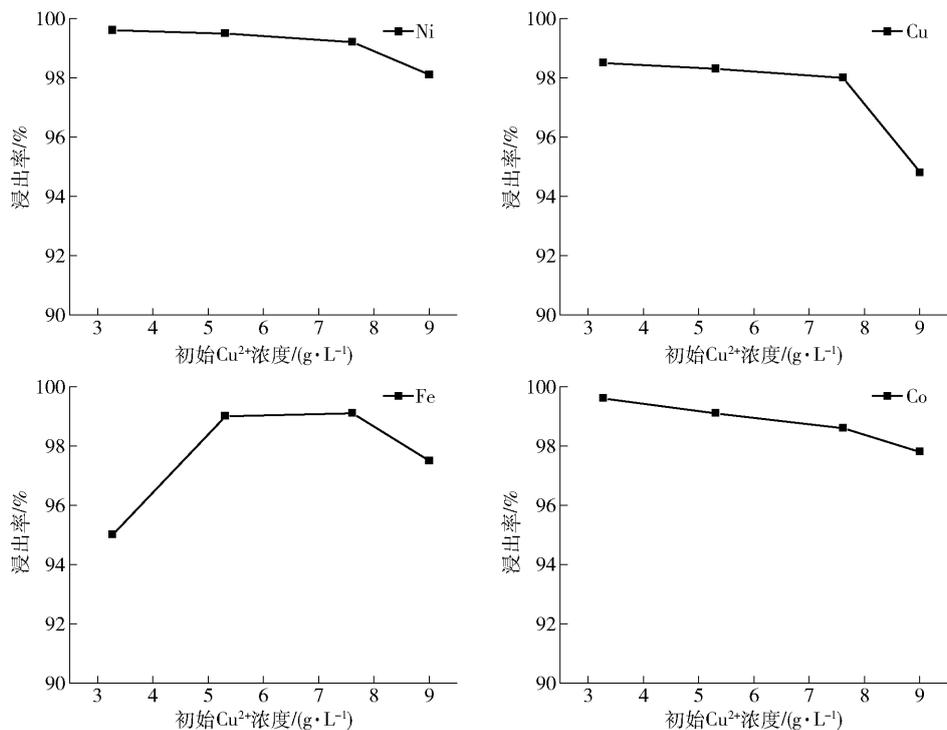
3.3 低镍钨氯化浸出初始铜离子浓度与浸出率的关系

低镍钨氯化浸出过程中,Cu²⁺/Cu⁺对浸出体系电位有一定地影响,且作为电子传导介质,也影响着浸出反应速度^[5]。所以,试验考察了初始Cu²⁺浓度对浸出效果的影响,试验通过补加氯化浸出液来控制初始Cu²⁺浓度。试验结果如图6所示。

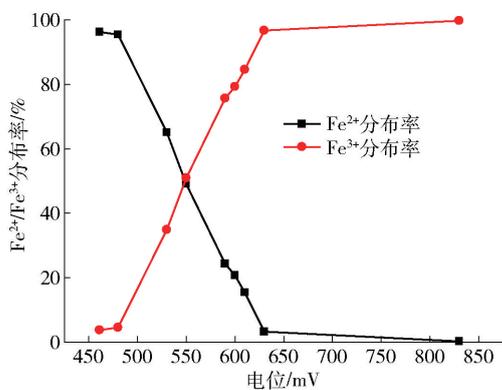
由图6可知,初始Cu²⁺浓度越高,贱金属浸出率越低,但影响较小。但试验过程中发现,浸出前液中Cu²⁺浓度太低时,加料之初会有H₂S气体产生,且电位不易稳定,即相同的氯气通量条件下,加入相同量的原料后,电位下降幅度较大。通过试验结果和现象分析,确定浸出初始铜离子浓度为5 g/L。

3.4 低镍钨氯化浸出电位与Fe²⁺/Fe³⁺的关系

铁离子存在价态与除铁工艺密切相关。试验考察了低镍钨氯化浸出过程中不同浸出电位下Fe²⁺氧化的情况,确定了不同电位下,浸出液中Fe²⁺、

图6 初始 Cu^{2+} 浓度对金属浸出率的影响

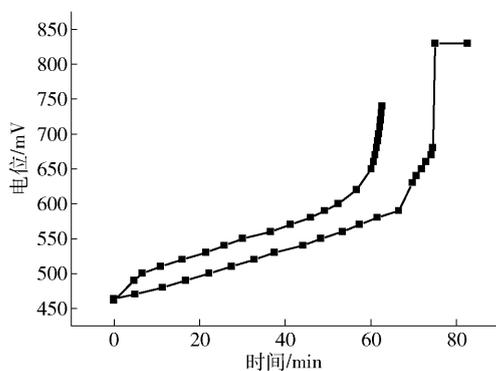
Fe^{3+} 含量关系。试验结果如图7所示。

图7 电位与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 分布率关系曲线图

从图7可以看出,在氯气浸出过程中,铁大部分以 Fe^{2+} 形式存在。电位 480 mV 时, Fe^{3+} 仅为 5% 左右;电位 530 mV 时, Fe^{3+} 为 35% 左右;电位升至 630 mV 时,浸出液中 Fe^{3+} 可达到 96% 以上。

同时,考察了低镍硫浸出液继续通氯气氧化时,体系电位与氯气通入时间之间的关系,结果如图8所示。

由图8可以看出,从浸出液初始电位氧化至 630 mV 所需的时间约需 60 min,即当溶液中的 Fe^{3+} 几乎全被氧化后,溶液中的电位迅速上升。



注:上线为滤后浸出液,下线为滤前矿浆

图8 溶液电位与氧化时间的关系曲线

4 结论

通过低镍硫氯化浸出试验研究,可以得到如下结论:

(1)低镍硫氯化浸出电位可通过控制氯气通量与加料速度稳定在一定范围内,当浸出电位 420 ~ 480 mV,浸出时间 2 h,镍、铜、铁、钴金属浸出率均可达 98% 以上,银浸出率大于 95%,金浸出率约为 5%,铂、钯几乎不被浸出;硫主要以硫单质进入浸出渣,仅 1.4% 硫氧化为 SO_4^{2-} 进入浸出液;

(2)低镍硫氯化浸出过程中,需保持浸出初始

酸度为 0.5 mol/L, 初始 Cu^{2+} 浓度 5 g/L 左右;

(3) 浸出液中铁主要以 Fe^{2+} 存在, 浸出液继续通氯气氧化电位升至 630 mv 时, Fe^{3+} 含量可达 96% 以上, 此时溶液电位迅速上升。

[参考文献]

[1] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

[2] 彭荣秋. 镍冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.

[3] 沈明伟, 冀成庆, 朱昌洛, 等. 低冰镍氧压水浸试验研究[J]. 云南冶金, 2012, 41(3): 32-34.

[4] 尹飞, 王振文, 王成彦, 等. 低冰镍加压酸浸工艺研究[J]. 矿冶, 2009, 18(4): 35-37.

[5] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

Experimental Study on Chlorination Leaching of Low-nickel Matte

GUO Jin-quan, CHEN Cai-xia, ZHANG Han, LI Quan, XI Hai-long, MA Tian-fei, SU Jun-min

Abstract: An experimental study is carried out for the chlorination leaching of low-nickel matte. The effect of initial acidity, potential and initial copper ion concentration on the leaching rate of Ni, Cu, Co and precious metal elements in the low-nickel matte is studied. The results show that under such leaching conditions as initial H^+ concentration 0.5 mol/L, initial Cu^{2+} concentration 5 g/L, leaching potential 450 ~ 460 mV and leaching duration 2 h, the leaching rate of Ni, Cu, Fe and Co can reach above 98%, Ag leaching rate is more than 95% and Au leaching rate is appr. 5%; no Pt and Pd are leached out.

Key words: low-nickel matte; chlorine; leaching



(上接第 20 页)

Application of Unmanned Intelligent Equipment in Dayin'gezhuang Gold Deposit

LU Yu-chao, ZHANG Jun-peng, YU Tao

Abstract: The constant exploitation of mineral resources has aggravated mining conditions and brought various unsafe factors in underground mining to the focus of attention. With the development of information technology, mining automation technology is changing constantly. The automation and intelligent development of equipment is expected to tackle this problem. In this paper, the application of unmanned intelligent equipment in Dayin'gezhuang gold deposit is introduced based on the actual condition of the deposit, including the functions and application effects of unmanned electric locomotive haulage system and beyond visual range remote control load-haul-dump. Unmanned equipment can improve production efficiency and reduce labor costs and safety hazards, thus boasting a broad market prospect.

Key words: unmanned intelligent equipment; unmanned electric locomotive haulage system; beyond visual range remote control load-haul-dump

