

# 高铜镍钨常压浸出过程中铜铁迁移行为的耦合性研究

姚康兵, 杨贵严, 闫刚刚, 马 磊, 张煜元, 张莉娟

(金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

**摘要:**针对高铜镍钨常压浸出过程中浓密系统“跑浑”、溶液  $\text{Cu}^{2+}$  超标及  $\text{Fe}^{3+}$  开路不畅等复合型技术难题,通过矿物学、化学与反应动力学研究,系统揭示了 Cu、Fe 的迁移行为与抑制机制。采用矿物分析系统(MLA)明确了原料及中间渣硫镍矿( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )、铜镍硫化物及铁氧化物( $\text{FeOOH}$  等)的赋存状态与演化路径。通过设计系统的单因素与  $L_9(3^4)$  正交试验,考察了 pH、温度、液固体积质量比、反应时间及初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度对 Ni、Cu、Fe 浸出动力学与水解沉淀行为的耦合影响。研究表明: $\text{Fe}^{3+}$  在  $\text{pH} > 3.0$  时发生显著水解,生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体通过电中和与架桥作用包裹微颗粒,是导致体系稳定性破坏与“跑浑”的直接诱因; $\text{Cu}^{2+}$  除直接浸出外,更存在“吸附-共沉淀”的隐性循环路径,是其难以彻底开路的核心原因。基于此,提出了“Fe/Cu 协同调控”策略,其核心在于将初始 pH 精准控制在 2.5~3.0 的狭窄窗口;在此区间内,既能利用  $\text{Cu}^{2+}$  的催化作用促进镍浸出,又可最大限度地抑制  $\text{Fe}^{3+}$  在反应初期水解成胶。结合正交试验优化,确定了最佳工艺条件窗口为:初始  $\text{pH} = 2.5 \sim 3.0$ , 温度  $80 \sim 85^\circ\text{C}$ , 液固体积质量比  $8/1 \sim 9/1$ , 反应时间  $4 \sim 5\text{ h}$ 。相较于传统工艺,应用此协同调控策略后,系统镍总浸出率由 90% 左右稳定提升至 93% 以上,外付硫酸镍溶液中 Ni 质量浓度达 105 g/L 以上, Cu 质量浓度从 15 g/L 以上降至 3 g/L 以下, Fe 质量浓度从 5 g/L 以上降至 1 g/L 以下。该法有效解决了工业化生产中的“跑浑”与杂质控制难题,为高镍钨湿法冶金过程的精准调控提供了坚实的理论依据与工程实践方案。

**关键词:**高铜镍钨;胶体;常压浸出;铜铁迁移;pH 调控;多因素耦合;正交试验

**中图分类号:**TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2026)04-0574-11

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.014

镍是重要的战略金属,广泛应用于不锈钢、高温合金和新能源汽车电池等关键领域<sup>[1-2]</sup>。高镍钨作为镍钨吹炼的主要产物,其湿法冶金工艺,特别是常压酸浸,因投资和生产成本较低,已成为制备电池级高纯硫酸镍的主流路线之一<sup>[3]</sup>。该工艺的核心是在可控的酸性氧化条件下,选择性浸出镍和钴,同时将铜、铁等杂质尽可能保留在渣相中,实现镍的高效分离与净化<sup>[4]</sup>。但工业实践表明,高镍钨原料成分波动大、物相组成复杂(Cu、Fe 质量分数波动范围为 0.6%~15% 和 2%~9%),浸出过程涉及气-液-固多相反应传质等多种因素,导致关键工艺参数(尤其是终点 pH)的控制较为困难<sup>[5]</sup>。 $\text{Fe}^{3+}$  在特定 pH 区间水解会形成稳定的胶体体系,严重干扰固液分离; $\text{Cu}^{2+}$  则易形成“溶解-吸附”循环,在液相中持续富集<sup>[6]</sup>。

因此,常压浸出系统常面临浓密沉降性能差(即“跑浑”)、溶液  $\text{Cu}^{2+}$  超标及  $\text{Fe}^{3+}$  开路不畅等复合型技术难题。目前相关研究多集中于单一因素的影响,如氨性体系中金属浸出行为的热力学分析<sup>[7]</sup>及加压浸出技术<sup>[8]</sup>,对常压条件下多因素耦合作用的系统研究仍较缺乏,尤其缺少从矿物学源头到溶液胶体化学的跨尺度机制认识。为此,提出了“矿物机制-工艺调控-工程解决方案”一体化的研究思路。首先采用矿物解离分析系统(MLA)、SEM-EDS 等矿物分析手段,系统研究高铜镍钨原料及关键中间渣的矿物组成与元素赋存状态;之后设计多因子耦合的常压浸出模拟试验与正交优化试验,分析各工艺参数对 Ni、Cu、Fe 浸出行为及沉降性能的影响程度与交互作用;最后从反应机制层面揭示  $\text{Fe}^{3+}$  水解胶体的形成条

**收稿日期:**2026-01-21; **修订日期:**2026-04-24

**第一作者简介:**姚康兵(1997—),男,本科,工程师,主要研究方向为有色金属湿法冶金。

**通信作者简介:**张煜元(1996—),男,本科,工程师,主要研究方向为电气工程。E-mail:1144641542@qq.com。

件与  $\text{Cu}^{2+}$  的循环路径,并提出一套兼具科学性与工程可行性的综合调控策略,以期为解决工业化生产中的“跑浑”与杂质控制难题提供理论支撑和技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

高铜镍钼取自国内某大型冶炼厂,其化学成分见表 1。

试剂:工业级浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%)、分析纯五水合硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )及去离子水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

表 1 高铜镍钼主要化学成分  
Table 1 Main chemical composition of high copper nickel matte %

| Ni    | Cu     | Fe  | Co       | S         | Pb         | Zn          | As         |
|-------|--------|-----|----------|-----------|------------|-------------|------------|
| 51~66 | 0.6~15 | 2~9 | $\leq 1$ | $\leq 30$ | $\leq 0.1$ | $\leq 0.01$ | $\leq 0.1$ |

1.2 原料特性与矿物学分析

采用 MLA 对原料进行物相解析,其主要矿物组成见表 2。可知,该原料中金属硫化物占比为 80%,是镍和铜的主要赋存相,其中,硫镍矿( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )相对质量分数为 41%~45%,是镍的核心载体,铜镍硫化物相对质量分数为 22%~27%,是镍与铜共同的重要来源;此外,硫化铜相对质量分数为 6%~11%,金属氧化物占比为 16%,主要以铁氧化物(含镍铜)及其与铁氧化物+硫化镍集合体形式存在,这部分铁在浸出过程中的行为对溶液纯度和沉降性能至关重要。

表 3 高铜镍钼中主要成分的能谱元素分析结果

Table 3 Energy spectrum elemental analysis results of main components in high copper nickel matte %

| 主要成分      | Ni    | Cu    | Fe      | Co      | S     | O     |
|-----------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|
| 铜镍硫化物(铁钴) | 55~57 | 14~16 | 1.5~2.5 | 0.5~0.7 | 25~27 | —     |
| 硫化铜(含镍铁钴) | 1~3   | 64~66 | 5~7     | 0.2~0.4 | 26~28 | —     |
| 镍黄铁矿      | 27~29 | —     | 36~38   | —       | 34~36 | —     |
| 辉铜矿       | —     | 78~80 | —       | —       | 20~22 | —     |
| 铁氧化物(含镍)  | 4~6   | —     | 68~70   | —       | —     | 25~27 |

1.3 试验原理

常压浸出是一个涉及多相反应、传质与化学的复杂过程:

1)通过控制工艺条件,可使 Ni、Co 的合金相和活性硫化物优先溶解,从而抑制铜和铁过度浸

表 2 高铜镍钼矿物组成及相对质量分数  
Table 2 Composition and relative mass fraction of high copper nickel matte

| 矿物组分  | 矿物名称        | 相对质量分数/% | 总计/% |
|-------|-------------|----------|------|
| 金属硫化物 | 硫镍矿(含铁钴)    | 41~45    | 80   |
|       | 铜镍硫化物(含铁钴)  | 22~27    |      |
|       | 硫化铜(含镍铁钴)   | 6~11     |      |
|       | 镍黄铁矿        | 0.3~1    |      |
|       | 辉铜矿         | 1~1.5    |      |
| 金属氧化物 | 铁氧化物(含镍铜)   | 2~7      | 16   |
|       | 铁氧化物+硫化镍集合体 | 15~23    |      |
| 合金    | 镍铜铁钴        | 3~9      | 3    |
| 脉石矿物  | 硅酸铁(含镍)     | 0.7~1.6  | 1    |
| 合计    | —           | —        | 100  |

高铜镍钼 SEM-EDS 分析结果及高铜镍钼中主要成分的能谱元素分析结果如图 1、表 3 所示。可以看出,高铜镍钼粒度细小,部分铁氧化物中夹杂少量细小的硫镍矿形成集合体(图 1)。

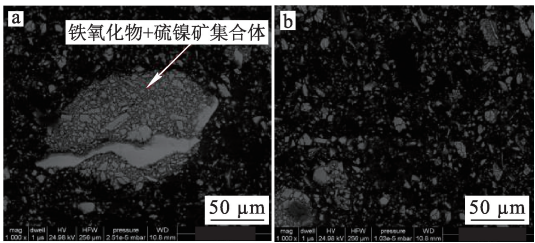
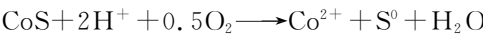
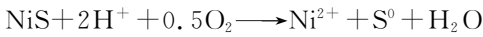


图 1 高铜镍钼的 SEM-EDS 分析结果  
Fig. 1 SEM-EDS analysis of high copper nickel matte

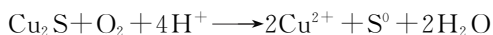
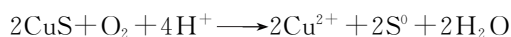
出。相关反应如下:



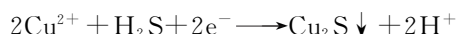
2)在体系中,Cu 表现出多价态与物相转化的复杂行为。部分  $\text{Cu}^{2+}$  可被金属 Fe 或  $\text{H}_2\text{S}$  还原

为  $\text{Cu}^+$ , 或与溶液中的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$  生成更难溶的  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 发生“二次沉淀”, 该过程往往不完全, 且受热力学条件制约, 反而可能导致系统中  $\text{Cu}$  的循环并局部富集。主要反应包括:

(1) 铜硫化物的氧化浸出:



(2) 铜离子的还原与“二次沉淀”(在局部存在  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{HS}^-$  的还原性微环境下, 部分  $\text{Cu}^{2+}$  可能被还原并生成次生硫化亚铜<sup>[9-11]</sup>):



3)  $\text{Fe}^{3+}$  在  $\text{pH} > 3.0$  时开始发生明显水解, 生成一系列羟基配合物直至形成无定形  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体 ( $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ )<sup>[12]</sup>。这些胶体颗粒带有正电荷, 能通过电中和、架桥等作用吸附包裹其他细颗粒, 形成稳定的胶体体系<sup>[13]</sup>, 极大增加矿浆黏度, 阻碍颗粒聚并和沉降。

通过单因素试验和正交试验, 确定了最佳工艺参数。

#### 1.4 试验方法

为模拟工业常压浸出过程并优化工艺参数, 实验室采用高铜镍硫精矿(经球磨至  $-280$  目占比  $\geq 75\%$ )与模拟工业一段常压浸出上清液(以下简称“前液”)进行浸出试验。根据企业生产统计数据, 一段常压前液  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度通常为  $20 \text{ g/L}$  左右。为模拟工业实际工况并减少变量干扰, 单因素试验固定前液  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度为  $25 \text{ g/L}$ 。

核心试验: 系统考察 4 个关键变量: 前液  $\text{pH}$  ( $1.5$ 、 $2.0$ 、 $2.5$ 、 $3.0$ 、 $3.5$ )、反应温度 ( $70$ 、 $75$ 、 $80$ 、 $85$ 、 $90$   $^\circ\text{C}$ )、液固体积质量比 ( $7/1$ 、 $7.5/1$ 、 $8/1$ 、 $8.5/1$ 、 $9/1$ ) 和反应时间 ( $3$ 、 $3.5$ 、 $4$ 、 $4.5$ 、 $5$  h)。以温度  $80$   $^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 3.0$ 、液固体积质量比为  $8/1$ 、反应时间  $4$  h 作为基准条件进行单变量对比。

试验步骤: 浸出试验在  $2 \text{ L}$  反应容器中进行, 配备磁力搅拌器、温度控制仪、 $\text{pH}$  在线监测仪。每次称取  $100 \text{ g}$  原料, 按设定液固体积质量比加入相应体积、特定  $\text{pH}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度的前液, 置于数显恒温磁力搅拌器中, 启动搅拌(转速恒定  $210 \text{ r/min}$ ), 通入净化空气(流量  $1.0 \text{ L/min}$ , 通过流量计精确控制), 在设定温度下以恒定转速搅拌反应指定时间。反应结束后立即采用真空抽滤装置(配备  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜)进行固液分离真空抽滤, 分离浸出液与浸出渣, 并记录矿浆固液分离

完全的时间(与矿浆自然沉降时间成正相关), 所得清液用于成分分析, 浸出渣经洗涤、干燥后用于矿物学表征。

#### 1.5 分析与表征

溶液分析: 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定滤液中的  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  等金属离子浓度。镍浸出率  $\eta$  计算公式如下:

$$\eta = \frac{\rho V \times 10^{-3}}{mw} \times 100\%$$

式中:  $\rho$ —浸出液中镍质量浓度,  $\text{g/L}$ ;  $V$ —浸出液体积,  $\text{mL}$ ;  $m$ —投入原料质量,  $\text{g}$ ;  $w$ —原料中镍质量分数,  $\%$ 。

固相表征: 采用 MLA、扫描电镜-能谱分析仪(SEM-EDS)及 X 射线衍射仪(XRD)对原料及浸出渣的矿物组成、微观形貌及物相结构进行分析。

沉降性能评价: 用量筒量取  $100 \text{ mL}$  反应结束时的均匀矿浆, 静置记录清液层高度达  $50 \text{ mm}$  所需时间, 定义为自然沉降时间, 用以量化矿浆的固液分离性能。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 矿物学分析

为探究浸出过程中元素的迁移路径与物相转化规律, 采用 MLA 对生产系统中关键中间产物——浓密机上清液渣矿物组成进行分析, 结果见表 4。

表 4 浓密机上清液渣矿物组成  
Table 4 Mineral composition of thickener overflow residue

| 矿物组分  | 矿物名称          | 相对质量<br>分数/% | 总计/<br>% |
|-------|---------------|--------------|----------|
| 金属硫化物 | 硫镍矿           | 5~8          | 12       |
|       | 铜镍硫化物         | 9~14         |          |
|       | 铁氧化物(含镍)      | 10~15        |          |
| 金属氧化物 | 铁镍氧化物         | 1~4          | 80       |
|       | 铁氧化物+镍铜硫酸盐集合体 | 67~72        |          |
| 硫酸盐   | 镍铜硫酸盐         | 6~9          | 6        |
| 脉石矿物  | 硅酸镍等          | 2~7          | 2        |
| 合计    |               |              | 100      |

上清液滤渣的 SEM-EDS 分析结果及渣中主要成分的能谱元素分析结果如图 2、表 5 所示。由图 2 看出: 部分铁氧化物中夹杂有少量细小的

镍铜硫酸盐形成集合体,该集合体由粒度细小、结构疏松的无定形或微晶颗粒构成,具有典型的胶体特征。这从物质基础上证实,Fe<sup>3+</sup> 水解产物不仅是固相的重要组成部分,还会通过吸附、包裹共沉淀的 Ni、Cu 硫酸盐,形成稳定且难以沉降的复合胶体结构,此为“跑浑”现象的根本原因。

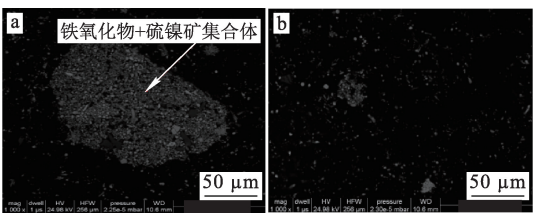


图 2 上清液滤渣的 SEM-EDS 分析结果  
Fig. 2 SEM-EDS analysis of supernatant filter residue

表 5 上清液滤渣中主要成分的能谱元素分析结果

Table 5 Energy spectrum elemental analysis results of main components in supernatant filter residue

| 主要成分     | Ni    | Cu    | Fe    | Co      | S     | O     | Si    | Mg      | % |
|----------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|---|
| 硫镍矿      | 54~56 | —     | 5~7   | 1.5~2.5 | 37~39 | —     | —     | —       | — |
| 铜镍硫化物    | 32~34 | 23~25 | 1~3   | 0.5~1.5 | 38~40 | —     | —     | —       | — |
| 铁氧化物(含镍) | 1~3   | —     | 70~72 | 26~28   | —     | —     | —     | —       | — |
| 铁镍氧化物    | 66~68 | —     | 10~12 | 0.5~1.5 | —     | 20~22 | —     | —       | — |
| 镍铜硫酸盐    | 8~10  | 44~46 | 5~7   | —       | 10~12 | 29~31 | —     | —       | — |
| 硅酸镍      | 51~53 | —     | 3~5   | 0.5~1.5 | —     | 25~27 | 16~18 | 0.5~1.5 | — |

分别对比图 1、2 和表 2、4 可知:上清液滤渣中硫化物相比原料中的大幅减少,表明浸出反应主体完成;上清液滤渣中形成了高含量的“铁氧化物+镍铜硫酸盐集合体”(占比高达 67%以上)。

2.2 单因素试验

2.2.1 pH 对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

pH 作为体系酸碱度的直接度量,控制了 H<sup>+</sup> 的活度、金属离子的水解平衡及矿物表面的反应路径。在反应温度 80 ℃、液固体积质量比 8/1、反应时间 4 h 条件下,考察 pH 对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响,结果如图 3 所示。

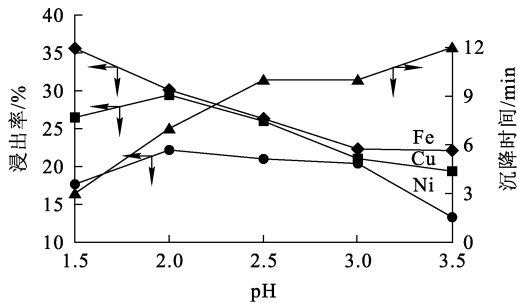


图 3 pH 对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响  
Fig. 3 Effect of pH on leaching rates of Ni, Cu, Fe and settling time

由图 3 可知: Ni 浸出率随 pH 升高呈先升高

后降低趋势,这是因为在强酸性(pH=1.5)条件下,过高浓度的 H<sup>+</sup> 可能导致矿物表面快速钝化(如生成元素 S 膜)<sup>[14]</sup>,反而抑制了 Ni 的持续浸出,当 pH 升至 2.0 时, Ni 浸出率达到峰值 22.17%,而当 pH>3.0 后, Ni<sup>2+</sup> 的水解趋势增强,其浸出驱动力下降,并可能被新生成的水合铁氧化物吸附共沉淀导致损失; Cu 浸出率随 pH 升高呈先升高后下降趋势,当 pH=2.0 时达到峰值(29.44%), pH 继续升高, Cu 浸出率下降, pH 升至 3.5 时降至 19.38%,这表明升高 pH 有利于 Cu<sup>2+</sup> 的水解沉淀及其在 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体表面的吸附特性; Fe 浸出率随 pH 升高呈下降趋势, pH 从 1.5 升至 2.5 时, Fe 浸出率从 35.6% 急剧降至 26.3%, pH 继续升高, Fe 浸出率降幅较小,这是因为 pH 接近 3.0 后, Fe<sup>3+</sup> 进入水解区,逐步由单体羟基配合物转化为无定形 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体。

由图 3 还可知: pH 从 1.5 升至 3.5 时,矿浆自然沉降时间由 3 min 延长至 12 min,这与 Fe 浸出率的下降趋势高度吻合,进一步说明 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体对体系固液分离性能具有决定性负面影响。

为最大化浸出 Ni、有效抑制 Cu 溶出并避免 Fe 胶体引起的“跑浑”,试验确定 pH=3.0 为最佳控制条件,在此条件下 Cu 浸出率较低(21.03%),有效避免了铜的过度富集,同时, Ni

浸出率保持较高水平(20.38%),Fe 浸出率显著降低(22.3%),且能维持合理的沉降时间(10 min)。

### 2.2.2 反应温度对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

温度通过改变反应速率常数和传质系数,能显著影响浸出动力学和金属离子的选择性。在 pH=3、液固体积质量比 8/1、反应时间 4 h 条件下,考察温度对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响,结果如图 4 所示。

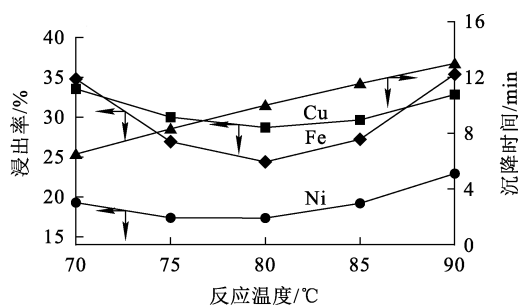


图 4 反应温度对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on leaching rates of Ni, Cu, Fe and settling time

由图 4 可知: Ni 浸出率与温度之间呈非线性增长关系,在 90 °C 时达峰值 22.93%,表明高温条件有助于克服 NiS 等物相溶解的能垒,这符合阿伦尼乌斯公式; Cu 浸出率随温度升高先下降后上升趋势,温度由 70 °C 升至 80 °C 时, Cu 浸出率从 33.55% 降至 28.71%,之后随温度升至 90 °C,又升至 32.85%,这归因于在中等温度下, Ni 的活性相优先反应,而部分铜矿物(如辉铜矿  $\text{Cu}_2\text{S}$ )的反应速率相对较慢,在较高温度下存在  $\text{Cu}^{2+}$  的还原和循环溶解; Fe 在常压酸性条件下更易浸出, Fe 浸出率随温度升高先下降后上升,在 80 °C 时降至最低(22.3%),表明此温度下 Fe 沉淀最完全,有利于后续的固液分离和溶液净化。综合考虑能耗、浸出选择性与固液分离性能,试验确定 80 °C 为最优控制条件,此时 Ni 浸出率可保持较高水平(17.35%),且 Cu、Fe 抑制效果最好,沉降时间适中(10 min)。

### 2.2.3 液固体积质量比对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

液固体积质量比通过改变反应介质的离子强度和传质推动力影响浸出化学环境。在 pH=3、

反应温度 80 °C、反应时间 4 h 条件下,考察液固体积质量比对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响,结果如图 5 所示。

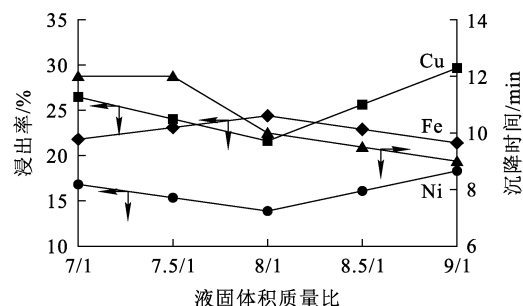


图 5 液固体积质量比对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

Fig. 5 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rates of Ni, Cu, Fe and settling time

由图 5 可知: Ni 浸出率随液固体积质量比增大呈先下降后上升趋势,这体现出“浓缩效应”,即单位液体体积内产物浓度会升高,相较于 7/1,液固体积质量比为 9/1 时,更有利于传质,因此有利于浸出反应进行; Cu 浸出率随液固体积质量比的变化趋势与 Ni 的相同,这归因于局部  $\text{H}^+$  浓度升高和溶液总体电位的变化,能为铜硫化物的持续浸出创造更有利的热力学与动力学环境; Fe 浸出率随液固体积质量比增大呈先上升后下降趋势,这是因为较大的液固体积质量比有利于 Fe 的沉淀分离,减少 Fe 的共溶。

由图 5 还可知: 沉降时间随液固体积质量比增大而缩短,从 12 min(7/1)减少至 9 min(9/1),这是因为液体体积较大时可起到抑制固体颗粒的相互干扰的作用,更有利于固液分离。

综合考虑系统体积平衡和矿浆沉降性能,试验确定液固体积质量比 8/1 为最优的控制条件,此时 Ni 浸出率较高(13.88%), Cu 浸出率较低(21.61%),沉降时间也相对较短。

### 2.2.4 反应时间对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响

反应时间是影响浸出彻底性与副反应发生程度的关键变量。在 pH=3、反应温度 80 °C、液固体积质量比 8/1 条件下,考察反应时间对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响,结果如图 6 所示。

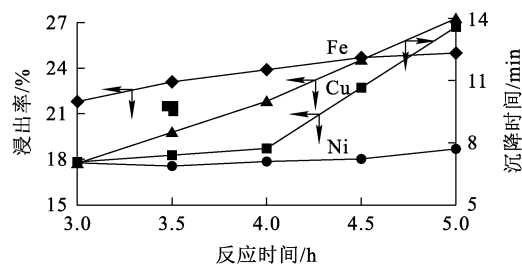


图 6 反应时间对 Ni、Cu、Fe 浸出率及沉降时间的影响  
Fig. 6 Effect of time on leaching rates of Ni, Cu, Fe and settling time

由图 6 可知: Ni 浸出率随反应时间延长先下降后上升, 但幅度不大, 反应 3 h 的 Ni 浸出率为 17.76%, 反应 5 h 时为 18.68%; 但 Cu 浸出率随反应时间延长变化较大, 反应时间从由 3 h 延长至 5 h 时, Cu 浸出率由 17.82% 升至 26.72%。反应时间在 3~4 h 之间, Ni 浸出率略有下降, 而 Cu 浸出率略有上升, 这归因于铜离子对镍浸出的抑制或表面竞争吸附。发生这一现象可能有两方面原因: 一是包裹或难溶的铜矿物在长时间反应下被破坏

而“返溶”; 二是在长时间反应中, 体系内可能发生  $\text{Cu}^{2+}$  被溶液中存在的还原性物质(如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 部分还原为  $\text{Cu}^+$ , 进而形成胶态  $\text{Cu}_2\text{S}$  或吸附于其他沉淀表面, 在后续过程中又重新氧化浸出, 表现为 Cu 浸出率的异常升高。可见过长的反应时间不利于 Cu 的控制。

由图 6 还可知: 反应时间由 3 h 延长至 5 h 时, 沉降时间由 7 min 延长至 14 min, 说明反应时间过长, 可能会导致浸出渣形成更多细颗粒或胶体物质, 严重影响固液分离效率, 进而增加后续固液分离难度。因此, 试验确定 4 h 为最佳控制条件。

2.3 正交试验

单因素试验揭示了各因素对浸出过程的独立影响规律, 但难以量化因素间的交互作用及多目标协同优化。因此, 在固定液固体积质量比为 8/1 (基于 2.2.3 节优选的基准条件) 的基础上, 选取温度(A)、加酸量(B)、反应时间(C)、初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度(D) 4 个关键因素, 每个因素设置 3 个水平, 设计  $L_9(3^4)$  正交试验, 因素与水平见表 6。

表 6 正交试验的因素与水平  
Table 6 Factors and levels of orthogonal experimental

| 试验<br>序号 | A<br>温度/℃ | B<br>加酸量/倍 | C<br>反应时间/h | D<br>初始 $\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 终点<br>pH | 镍浸出<br>率/% | 浸出液中<br>$\rho(\text{Cu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 浸出液中<br>$\rho(\text{Fe})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 沉降时间/<br>min |
|----------|-----------|------------|-------------|---------------------------------------------------------------|----------|------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------|
| 1        | 80 (1)    | 2.5 (1)    | 3 (1)       | 8 (1)                                                         | 5.8      | 88.5       | 3.5                                                      | 1.2                                                      | 14           |
| 2        | 80 (1)    | 2.8 (2)    | 4 (2)       | 10 (2)                                                        | 6.1      | 92.3       | 2.4                                                      | 0.8                                                      | 10           |
| 3        | 80 (1)    | 3.0 (3)    | 5 (3)       | 12 (3)                                                        | 6.0      | 91.8       | 2.9                                                      | 1.0                                                      | 11           |
| 4        | 85 (2)    | 2.5 (1)    | 4 (2)       | 12 (3)                                                        | 6.2      | 90.1       | 2.7                                                      | 0.9                                                      | 10           |
| 5        | 85 (2)    | 2.8 (2)    | 5 (3)       | 10 (2)                                                        | 5.9      | 93.7       | 2.2                                                      | 0.7                                                      | 9            |
| 6        | 85 (2)    | 3.0 (3)    | 3 (1)       | 8 (1)                                                         | 5.8      | 92.5       | 3.2                                                      | 1.1                                                      | 13           |
| 7        | 90 (3)    | 2.5 (1)    | 5 (3)       | 10 (2)                                                        | 5.7      | 89.2       | 3.0                                                      | 1.3                                                      | 16           |
| 8        | 90 (3)    | 2.8 (2)    | 3 (1)       | 12 (3)                                                        | 5.6      | 90.5       | 3.4                                                      | 1.4                                                      | 17           |
| 9        | 90 (3)    | 3.0 (3)    | 4 (2)       | 8 (1)                                                         | 5.5      | 89.8       | 3.6                                                      | 1.5                                                      | 15           |

为深入理解多因素对杂质行为和矿浆性质的耦合影响, 进一步对不同指标进行极差分析, 结果见表 7、8 和图 7。

| 表 7 镍浸出率的极差分析结果<br>Table 7 Range analysis of nickel leaching rate |          |          |          |      |                 |
|-------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|------|-----------------|
| 因素                                                                | 水平 $k_1$ | 水平 $k_2$ | 水平 $k_3$ | 极差 R | 主次顺序            |
| A                                                                 | 90.87    | 92.10    | 89.83    | 2.27 | $B > A > D > C$ |
| B                                                                 | 89.27    | 92.17    | 91.37    | 2.90 |                 |
| C                                                                 | 90.50    | 90.73    | 91.57    | 1.07 |                 |
| D                                                                 | 90.27    | 91.73    | 90.80    | 1.47 |                 |

| 表 8 各因素对不同指标的极差<br>Table 8 Range of each factor for different indicators |            |                                                          |                                                          |                  |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------|
| 因素                                                                       | 镍浸出<br>率/% | 浸出液中<br>$\rho(\text{Cu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 浸出液中<br>$\rho(\text{Fe})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 沉降<br>时间/<br>min |
| A                                                                        | 2.27       | 0.633                                                    | 0.500                                                    | 5.333            |
| B                                                                        | 2.90       | 0.566                                                    | 0.233                                                    | 1.333            |
| C                                                                        | 1.07       | 0.667                                                    | 0.233                                                    | 3.000            |
| D                                                                        | 1.47       | 0.900                                                    | 0.334                                                    | 2.333            |
| 指标内最大<br>极差 R                                                            | 2.90 (B)   | 0.900 (D)                                                | 0.500 (A)                                                | 5.333 (A)        |

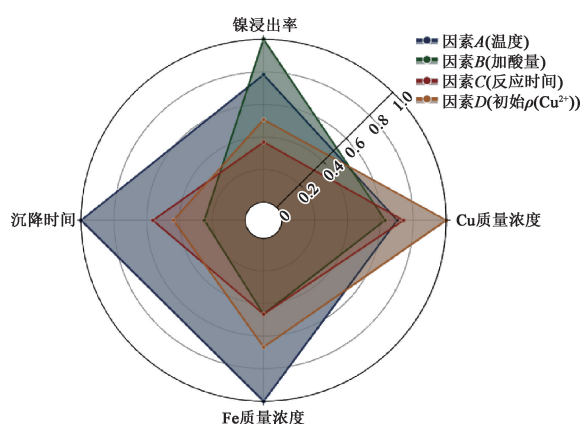


图 7 各影响因素强度对比雷达图

Fig. 7 Radar chart for comparison of each influencing factor intensity

由表 7 的极差分析结果可知,对镍浸出率影响最显著的因素是加酸量( $B, R=2.90$ ),其次为温度( $A, R=2.27$ )和初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度( $D, R=1.47$ ),浸出时间( $C, R=1.07$ )影响相对较弱。这是因为加酸量主导了浸出体系的初始酸度,直接影响硫化镍矿物的氧化溶解动力学;酸量不足时,部分镍以难溶硫化物形式残留;酸量过高(3.0 倍)则可能引起局部过酸导致铁杂质大量溶出并二次吸附,反而抑制镍浸出,故最佳加酸量为 2.8。温度在 85 °C 时浸出率达峰值(92.1%),过高温度(90 °C)可能加速铁水解形成沉淀包裹镍颗粒,同时增加能耗,这与文献<sup>[15-16]</sup>报道的“中温区有利于选择性浸出”一致。浸出液中 Cu 质量浓度主要受初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度( $D$ )的影响( $R=0.90$ ),表明初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度高在满足置换反应沉积(如与镍铁矿物反应)后仍较多保留于溶液中。温度( $A$ )对 Fe 浸出影响最大( $R=0.50$ ),当温度由 80 °C 升至 90 °C 时,平均 Fe 质量浓度从 1.0 g/L 增至 1.4 g/L,这时因为在高温下,黄钾铁矾或针铁矿的形成会受到抑制,更多的铁以离子态存在,但终点 pH 随温度升高而降低,由 5.8(80 °C)降至 5.5(90 °C),酸性增强也会促进铁溶解。值得注意的是,第 5 组试验的铁、铜质量浓度较低,分别为 0.7 g/L 和 2.2 g/L,说明该条件(温度 85 °C,加酸量 2.8 倍,反应时间 5 h,  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度 10 g/L)对杂质具有良好的抑制效果。

由表 8 沉降时间极差分析结果可知:温度( $A$ )是最显著因素( $R=5.333$  min),温度由 80 °C 升高至 90 °C 时,沉降时间由 11.7 min 延长至

16 min,这可能是由于高温下生成的细微颗粒(如无定形硅胶或氢氧化铁胶体)增多,颗粒表面电荷改变,导致团聚困难;反应时间( $C$ )的极差为 3.0 min,说明延长反应时间可能使颗粒进一步磨蚀或生成更多细微颗粒;加酸量( $B$ )影响微弱,说明酸度对絮凝特性影响较小。从固液分离效率考虑,在保证浸出率前提下,应优先选择较低温度(85 °C)及适宜时间(4~5 h),第 5 组试验的沉降时间 9 min 即为最佳验证。

综合多指标平衡,确定最佳工艺条件为  $A_2B_2C_3D_2$ ,即温度 85 °C,加酸量 2.8 倍,反应时间 5 h,  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度 10 g/L。该条件下系统镍总浸出率达 93.7%,浸出液杂质质量浓度较低(Cu 2.2 g/L, Fe 0.7 g/L),沉降时间仅 9 min,符合工艺要求。从热力学角度,85 °C 时水的蒸气压适中,酸耗可控,同时引入适量  $\text{Cu}^{2+}$  可能通过微电池效应促进镍黄铁矿的氧化,这已被电化学研究证实<sup>[17]</sup>。工业实施时严格控制加酸量,避免局部过酸,并考虑在浸出末期调节 pH 以进一步沉淀铁。

需要说明的是,正交试验得出的最优条件( $A_2B_2C_3D_2$ )与单因素试验确定的最佳点(pH=3.0,温度 80 °C,液固体积质量比 8/1,反应时间 4 h)存在一定差异,这主要源于两种试验方法的内在逻辑不同:

1) 单因素试验在考察某一变量时,其他变量固定在基准水平,无法揭示因素间的交互作用。如未能反映在“温度 85 °C”与“pH=2.8”协同下,对抑制  $\text{Fe}^{3+}$  胶体和  $\text{Cu}^{2+}$  循环的增强效应。

2) 正交试验通过多因素、多水平的组合设计,能够捕捉并量化因素间的协同效应。研究发现,温度升至 85 °C 虽可能略微增加能耗,但与 pH 精准控制在 2.8 相结合,能更有效地促使铁以易沉降的晶型( $\alpha\text{-FeOOH}$ )析出。同时,适当延长反应时间至 5 h,在最优的温度和 pH 协同下,能确保镍的浸出更彻底。

3) 单因素试验的“pH=3.0”是指反应体系的初始与过程控制值。正交试验的“加酸量 2.8 倍”是在多因素耦合下的更精确优化结果,其对应的终点 pH 约为 5.9,与单因素试验在 pH=3.0 初始条件下的终点 pH 趋势一致。二者均指向将过程 pH 控制在弱酸性区间以抑制  $\text{Fe}^{3+}$  过早水解这一核心原则。

因此,正交试验得到的最优条件是综合考虑

了镍浸出、杂质抑制和固液分离性能的多目标协同解,其科学性和全面性优于单因素试验结论,这也是采用正交试验进行工艺优化的根本目的。

#### 2.4 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度的催化效应

$\text{Cu}^{2+}$  在镍浸出过程中表现出催化效应,其催化机制在于  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  的循环:



通过电子传递间接加速了镍硫化物的氧化溶解动力学。正交试验将  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度设为独立因素(8、10、12 g/L)。结果表明(表 7、8):  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度对镍浸出率影响显著,10 g/L 水平下镍平均浸出率最高(91.73%),8 g/L 次之(90.27%),12 g/L 略有下降(90.80%),证实 8~12 g/L 为适宜的催化浓度区间,最优值为 10 g/L。但过高的  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度(>15 g/L)会导致两个不利后果:其一,反应平衡与终点溶液中残留的总铜浓度显著升高,直接增加了后续铜分离工序的负荷与成本;其二,高浓度  $\text{Cu}^{2+}$  会加剧其在隐性循环中的参与度(2.5 节),反而可能干扰铁渣的沉降并不利于最终溶液的深度净化。

#### 2.5 Cu、Fe 的迁移转化机制分析

基于上述系统性试验,探讨 Cu、Fe 在浸出一沉降过程中的迁移转化机制,结论如下:

1) Fe 的水解-成核-聚集过程是引发“跑浑”的直接诱因。MLA 对中间渣的分析结果(表 4)表明,其中存在大量“铁氧化物+镍铜硫酸盐集合体”,其粒度细微、结构疏松,具有典型胶体特征。在浓密沉降环境中,新生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体不仅因其高比表面积与正表面电荷而自身难以聚并沉降,更可通过电中和、架桥及吸附作用,包裹溶液中的其他细微颗粒(如硅酸盐脉石、未溶硫化物、Cu 沉淀相等),形成稳定的“复合胶体结构”。该结构显著增大矿浆黏度,阻碍颗粒间的有效碰撞与重力沉降,最终导致底流固体沉淀物含量降低、溢流持续浑浊的“跑浑”现象。

2) Cu 的迁移路径则更为复杂且具有隐蔽性。试验数据显示,提高 pH 有助于降低溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,但这不能使其被有效开路。部分 Cu 可能以 3 种形式进入固相:

(1) 吸附于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体表面,本研究在中间渣中观察到的“铁氧化物+镍铜硫酸盐集合体”直接支持该主要路径;

(2) 以共沉淀或夹带形式进入含铁沉淀相,如在类似酸性浸出体系中,铜、锌等离子可通过类质同象置换或表面吸附等方式,赋存于无定形铁氧化物或羟基硫酸盐(如铁矾)等次生矿物中<sup>[18-19]</sup>;

(3) 在局部存在  $\text{H}_2\text{S}$  等还原剂的微环境下,理论上可能生成次生  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,相关热力学分析及文献<sup>[9-10]</sup>在氧压体系中的报道均支持这一可能路径。

但在浸出渣的 XRD 图谱及 MLA 分析结果中,并未出现区别于原料的次生  $\text{Cu}_2\text{S}$  独立相。这可能是由于其生成量少、结晶度差,或难以与原生的且未完全反应的  $\text{Cu}_2\text{S}$  相区分。因此,“次生  $\text{Cu}_2\text{S}$  生成”在本研究中应视为一种可能存在的、加剧 Cu 循环的潜在路径,而非已证实的唯一机制。

综上所述,铜在固相中的赋存状态虽存在多种可能形式,但本质上,这部分“非溶解态”的 Cu 始终处于动态的吸附-解吸平衡之中<sup>[20]</sup>,其平衡浓度受宏观 pH 和氧化还原电位的整体调控。当宏观条件(尤其是 pH)被精准控制在特定窗口(如 2.5~3.0)时,解吸平衡被有效抑制,铜稳定于固相;反之,若宏观控制发生偏移,或微观局部环境累积变化超出阈值,则解吸速率大于吸附速率。这正是导致溶液中 Cu 浓度难以持续降低、形成恶性循环的本质原因。该机制的揭示,也解释了在正交试验中,初始 pH 和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的精准协同控制对铜的抑制至关重要。

#### 2.6 优化工艺验证

在确定的最优条件( $A_2 B_2 C_3 D_2$ )下进行 3 次平行验证试验,结果表明:终点 pH 稳定在 5.5~5.9,系统镍总浸出率  $\geq 93\%$ ,硫酸镍溶液中  $\rho(\text{Fe}) < 1 \text{ g/L}$ ,  $\rho(\text{Cu}) < 3 \text{ g/L}$ 。各项指标均显著优于常规工艺,且重复性良好(相对标准偏差  $< 1.5\%$ )。

对最优条件下的常压浸出渣进行 XRD 分析,结果如图 8 所示。可知,渣中主要物相为元素硫( $\text{S}^0$ )、未完全反应的  $\text{NiS}$  及大量的针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ ),而金属 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的衍射峰几乎消失。这从物相层面证实了在优化条件下,镍的选择性浸出效果显著,铁则被有效地水解沉淀并固定于渣中,实现了 Ni 与 Fe、Cu 的高效分离。

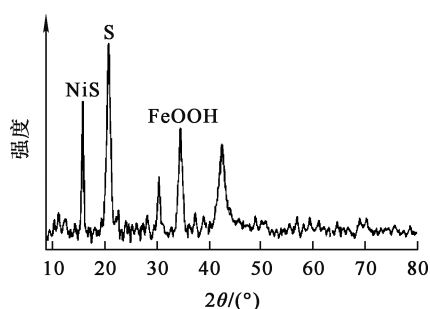


图 8 优化条件下浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of leaching residue under optimized conditions

## 2.7 Fe/Cu 协同调控关键技术措施

基于上述机制分析与工艺优化结果,将“Fe/Cu协同调控”策略具体化为以下 3 项可工程化实施的关键技术措施:

1) 初始 pH 严格控制在 2.5~3.0 的窄窗范围内。该措施的核心在于:在  $\text{Fe}^{3+}$  大量生成前将其水解反应推至临界点之后,避免无定形  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体的大量爆发式生成;维持  $\text{Cu}^{2+}$  在适宜质量浓度范围(8~12 g/L),充分发挥其电子传递媒介作用,加速镍硫化物氧化溶解。工业实施中采用在线 pH 计与硫酸计量泵联锁控制,将 pH 波动范围控制在  $\pm 0.1$  以内。

2) 通过温度(80~85 °C)与反应时间(4~5 h)的协同匹配,将  $\text{Fe}^{3+}$  水解产物由难以沉降的无定形胶体( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )定向诱导转化为晶型完整、易于压滤的针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ )。图 8 中显著的  $\alpha\text{-FeOOH}$  衍射峰为此措施的有效性提供了物相证据。

3) 针对  $\text{Cu}^{2+}$  循环,采取双路径阻断策略:通过初始 pH 窄窗控制,削弱  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附载体作用;通过优化液固体积质量比(8/1~9/1)与反应终点判断,避免因局部过浸出导致已沉淀铜的二次返溶。工业实施中辅以浸出渣压滤洗涤,将富铜渣及时开路出系统。

上述措施已在企业进行了中试应用,该技术体系在不增加设备投资和保障压滤系统稳定运行的条件下,实现了渣的有效开路,系统“跑浑”问题得到显著缓解,外付硫酸镍溶液 Cu、Fe 合格率由原工艺的约 89% 显著提升至 95% 以上。

## 3 结论

通过矿物学与溶液化学分析,结合单因素与

正交试验,揭示了高铜镍钨常压浸出过程中的关键机制与优化工艺,主要结论如下:

1) 在理论层面,明确了  $\text{Cu}^{2+}$  的催化是促进镍高效浸出的关键动力学因素;并阐明了  $\text{Fe}^{3+}$  在  $\text{pH} > 3.0$  时强烈水解形成的“铁氧化物-硫酸盐”复合胶体,是导致矿浆稳定性破坏与“跑浑”的根本原因。同时也揭示了 Cu 通过“吸附-共沉淀”的隐性循环路径难以彻底开路的问题,深化了对杂质行为机制的认识。

2) 在工艺层面,通过试验量化了温度、pH、液固体积质量比、反应时间及  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度对浸出的影响,极差分析结果表明,酸度与初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度为最显著影响因素。确定最佳工艺条件范围:初始 pH 2.5~3.0、温度 80~85 °C、液固体积质量比 8/1~9/1、反应时间 4~5 h、初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度 8~12 g/L。在此条件下,系统镍总浸出率  $\geq 93\%$ ,外付硫酸镍溶液 Cu、Fe 质量浓度分别稳定控制在 3 g/L 和 1 g/L 以下,实现了镍的高效浸出与杂质的深度抑制。

3) 在工业化应用层面,本研究形成了“Fe/Cu 协同调控”技术方案,具体包括:初始 pH 窄窗精准控制技术、铁沉淀形态定向调控技术、铜循环阻断与开路技术。该方案已成功应用于企业生产,解决了浓密系统“跑浑”、溶液  $\text{Cu}^{2+}$  超标及  $\text{Fe}^{3+}$  开路不畅等工业难题,系统稳定性与产品品质显著提升。研究结果可为同类湿法冶金工艺的技术改造与升级提供理论与实践支撑。

该研究揭示了高铜镍钨浸出过程的内在规律,并为复杂原料下有价值金属的高效分离提供了工艺依据。但针对 Cu 的隐性循环机制及其长效抑制途径,仍须在后续研究中结合原位表征手段开展更深入的探讨。

## 参考文献:

- [1] 王海北,刘三平,郑朝振,等. 镍钴资源及冶炼技术现状[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(11):258-264.  
Wang Haibei, Liu Sanping, Zheng Chaozhen, et al. Resources and technologies status of nickel and cobalt[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(11):258-264.
- [2] 李勇,丁剑,林洁媛,等. 含镍硫化物湿法冶金技术应用及研究进展[J]. 中国有色冶金,2020,49(5):9-15.  
Li Yong, Ding Jian, Lin Jieyuan, et al. Research progress of nickel-containing sulfide hydrometallurgical technologies [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(5):9-15.
- [3] Kinnunen P, Riihimäki T, Kinnunen K, et al. Process design

- for direct production of battery grade nickel sulfate[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, 10(3): 1369-1379.
- [4] Wang Yongwei, Chang Xuejie, Cheng Yuhe, et al. Selective leaching of nickel and cobalt from sintered nickel alloy by oxygen pressure acid leaching process[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 30(12): 4004-4020.
- [5] 金川集团股份有限公司. 一种生产高品质硫酸镍液的方法: 202210490269. 7[P]. 2022-08-16.
- [6] Xiao Wanhai, Liu Xuheng, Zhao Zhongwei. Kinetics of nickel leaching from low-nickel matte in sulfuric acid solution under atmospheric pressure [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194: 105353.
- [7] 何睿, 牛臻, 周季龙, 等. 高冰镍氨法浸出及制备电池级硫酸镍的技术研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(11): 4260-4273.
- He Rui, Niu Zhen, Zhou Jilong, et al. Technology study of ammonia leaching high-grade nickel matte and preparation of battery-grade nickel sulfate[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2024, 55(11): 4260-4273.
- [8] 谢铿, 王海北, 邓彤, 等. 多金属硫基镍资源加压浸出[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(10): 91-97.
- Xie Keng, Wang Haibei, Deng Tong, et al. Pressure leaching of multimetallic sulfur-based nickel resources[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(10): 91-97.
- [9] 谢铿, 王海北, 马育新, 等. 高冰镍浸出渣冶金过程多金属走向行为探究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(12): 20-27.
- Xie Keng, Wang Haibei, Ma Yuxin, et al. Exploration on multi-metal distribution behavior in metallurgical process of leaching residue of high nickel matte[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021 (12): 20-27.
- [10] Hiroyoshi N, Miki H, Hirajima T, et al. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(1): 31-38.
- [11] Narangarav T, Nyamdelger S, Ariunaa G, et al. Dissolution behavior of copper concentrate in acidic media using nitrate ions[J]. *Mongolian Journal of Chemistry*, 2014, 15: 79-84.
- [12] 张应婷, 陈胜利, 吕致振. 镍电解精炼过程中除铁工艺的研究及应用[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(3): 36-42.
- Zhang Yingting, Chen Shengli, Lü Zhizhen. Study and application of iron removal technology in electrolytic refining of nickel[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(3): 36-42.
- [13] 司承运, 刘子凡, 潘胜强, 等. 改良胶溶法制备氢氧化铁胶体的条件优化与性质表征[J]. *曲阜师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(1): 120-128.
- Si Chengyun, Liu Zifan, Pan Shengqiang, et al. Optimization of preparation and characterization of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  colloid prepared by improved colloidal method[J]. *Journal of Qufu Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 49(1): 120-128.
- [14] 邱廷省, 裴光华, 张强, 等. 含铜金矿的压力氧化浸出及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2005(12): 2028-2033.
- Qiu Tingsheng, Nie Guanghua, Zhang Qiang, et al. Mechanism of oxidation and leaching for copper-bearing gold ores [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005(12): 2028-2033.
- [15] 李良玉, 韩俊伟, 焦芬, 等. 废旧合金刀头中有价组分高效湿法分离技术[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(4): 1098-1110.
- Li Liangyu, Han Junwei, Jiao Fen, et al. High-efficiency wet separation technology of valuable components in waste alloy cutter heads[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(4): 1098-1110.
- [16] Dosmukhamedov N, Zholdasbay E, Argyn A. Extraction of Pb, Cu, Zn and As from fine dust of copper smelting industry via leaching with sulfuric acid[J]. *Sustainability*, 2023, 15(22): 15881.
- [17] Dosmukhamedov N, Zholdasbay E, Argyn A. Electrochemistry of sulfides: process and environmental aspects[J]. *Sustainability*, 2022, 14(18): 11285.
- [18] 罗超. 热酸浸出—铅黄铁矾法除铁工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [19] Abramov M S, Tejada J, Grimm L, et al. Role of biogenic  $\text{Fe}(\text{III})$  minerals as a sink and carrier of heavy metals in the Rio Tinto, Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2020: 137294.
- [20] Chen Kuohao, Fathi F, Maxson T, et al. Probe the dynamic adsorption and phase transition of underpotential deposition processes at electrode-electrolyte interfaces[J]. *Langmuir*, 2024: 3C03899.

## Coupling of Copper and Iron Migration Behavior During Atmospheric Pressure Leaching of High Copper-Nickel Matte

YAO Kangbing, YANG Guiyan, YAN Ganggang, MA Lei, ZHANG Yuyuan, ZHANG Lijuan

(Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

**Abstract:** In view of the complex technical problems such as "running muddy" in the thickening system, excessive  $\text{Cu}^{2+}$  in the solution and poor open circuit of  $\text{Fe}^{3+}$  in the atmospheric leaching process of high copper nickel matte, the migration behavior and inhibition mechanism of Cu and Fe were systematically revealed by mineralogy, chemistry and reaction kinetics. The mineral analysis system (MLA) was used to clarify the occurrence state and evolution path of raw materials and intermediate slag nickel sulfide ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), copper nickel sulfide and iron oxide ( $\text{FeOOH}$ , etc.). The coupling effects of pH, temperature, liquid volume to solid mass ratio, reaction time and initial  $\text{Cu}^{2+}$  mass concentration on the leaching kinetics and hydrolysis precipitation behavior of Ni, Cu and Fe were investigated by designing systematic single factor and  $L_9(3^4)$  orthogonal experiments. The results show that  $\text{Fe}^{3+}$  is significantly hydrolyzed at  $\text{pH} > 3.0$ , and the generated  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  colloid encapsulates the microparticles through electrical neutralization and bridging, which is the direct cause of system stability damage and "running muddy". In addition to direct leaching,  $\text{Cu}^{2+}$  has a hidden cycle path of "adsorption-coprecipitation", which is the core reason why it is difficult to completely open the circuit. Based on this, a "Fe/Cu synergistic regulation" strategy is proposed. The core of this strategy is to accurately control the initial pH in a narrow window of 2.5–3.0; in this interval, the catalytic effect of  $\text{Cu}^{2+}$  can be used to promote nickel leaching, and the hydrolysis of  $\text{Fe}^{3+}$  into gel at the initial stage of the reaction can be inhibited to the greatest extent. Combined with orthogonal test optimization, the optimum process conditions are determined as follows: initial  $\text{pH} = 2.5\text{--}3.0$ , temperature is 80–85 °C, liquid mass solid mass ratio is 8/1–9/1, reaction time is 4–5 h. Compared to the traditional process, after applying this collaborative regulation strategy, the total nickel leaching rate of the system increases steadily from approximately 90% to over 93%. The Ni mass concentration in the externally supplied nickel sulfate solution reaches over 105 g/L, while the Cu mass concentration decreases from over 15 g/L to below 3 g/L, and the Fe mass concentration drops from over 5 g/L to below 1 g/L. This method solves the problems of "slurry leakage" and impurity control in industrial production effectively, and provides a solid theoretical basis and engineering practice solution for the precise regulation of the high-nickel concentrate hydrometallurgical process.

**Key words:** high copper nickel matte; colloid; normal pressure leaching; copper and iron migration; pH control; multi-factor coupling; orthogonal experiment