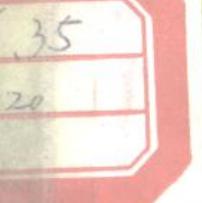


国外氨浸法提取镍钴技术

冶金部北京有色冶金设计院 编
上海市冶金工业局革命委员会生产组

上海科学技术情报研究所



国外氯浸法提取镍钴技术

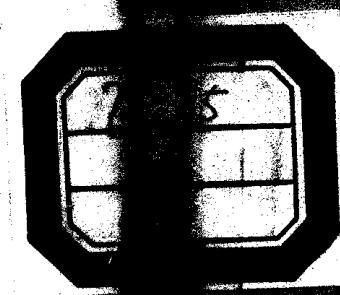
冶金部北京有色冶金设计院编
上海市冶金工业局革命委员会生产组

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海市印三厂印刷

*

1971年12月出版
代号：1634050 定价：1.40元
(凭证发行)



毛主席語录

中 国 人 民 有 志 气, 有 能
力, 一 定 要 在 不 远 的 将 来, 赶
上 和 超 过 世 界 先 进 水 平。

外 国 一 切 好 的 经 验、好
的 技 术, 都 要 吸 收 过 来, 为 我
所 用。

洋 为 中 用。

开 发 矿 业。

前　　言

在偉大領袖毛主席制定的“鼓足干勁，力爭上游，多快好省地建設社會主義”總路線和“鞍鋼宪法”指引下，我國有色冶金戰線的廣大工人、干部和技術人員，高舉毛澤東思想偉大紅旗，政治挂帥，以兩個階級，兩條道路，兩條路線鬥爭為綱，“抓革命，促生產，促工作，促戰備”，取得了很大成績，為我國社會主義革命和社會主義建設作出了貢獻。

毛主席教導我們：“外國一切好的經驗、好的技術，都要吸收過來，為我所用”。最近几年來，國外比較重視用氨浸法提取鎳鈷的技術。此法的優點是鎳回收率較高，而且直接可獲得較純淨的鎳粉。缺點是鈷的回收率較低，浸出渣磁選後鐵精礦中的鉻、鋁含量還較高，不利于高爐冶煉。氨浸法的工藝流程比較成熟，這對發展我國有色冶金工業，生產更多更好的重要戰備物資——鎳和鈷是有參考作用的。為此，我們收集了十九篇有關氨浸法提取鎳、鈷的技術資料，匯編成《外國氨浸法提取鎳鈷技術》一書，供有關人員參考。

“學習外國必須同獨創精神相結合”。我們學習外國的東西，不是為了模仿，而是為了獨創，“必須經過自己的口腔咀嚼和胃腸運動，送進唾液胃液腸液，把它分解為精華和糟粕兩部分”，“應當以中國人民的實際需要為基礎，批判地吸收外國文化”，“決不能生吞活剥地毫無批判地吸收”。

由於編者水平有限，有錯誤之處，希望讀者批評指正。

編　　者

1971年12月

目 录

1. 镍钴矿氨浸的理论和实践 (1)

古 巴 部 分

2. 尼加罗镍厂氨浸法的理论 (29)
3. 尼加罗镍厂的镍钴分离 (49)
4. 尼加罗镍厂以硫化物沉淀法从工厂溶液中分离钴和镍 (63)
5. 尼加罗镍厂用盐析法自氨溶液中分离镍和钴 (67)
6. 尼加罗镍厂氧化镍矿还原焙烧过程中使用添加剂提高金属浸出率 (72)
7. 尼加罗镍厂镍钴的氨浸法生产 (75)
8. 尼加罗镍厂还原炉车间的设备系统 (113)
9. 尼加罗镍厂浸出洗涤车间的设备系统 (125)
10. 尼加罗镍厂氨镍回收车间的设备系统 (132)

加 拿 大 部 分

11. 舍利特高尓顿厂用高压氨浸法处理硫化铜镍钴矿 (142)
12. 舍利特高尓顿厂高压氨浸硫化铜镍钴精矿的化学历程 (151)
13. 舍利特高尓顿厂高压氨浸设备的防腐经验 (159)
14. 铜崖工厂从含镍磁黄铁矿生产致密氧化镍和高品位铁球团矿 (166)

捷 克 斯 洛 伐 克 部 分

15. 苏联布鲁克旦氧化镍矿在捷进行氨浸试验的报告 (177)
16. 镍铁红土矿浸出渣的选择性还原 (193)
17. 含镍赤铁矿的选择性还原 (201)
18. 铁镍铬钴氧化物的选择性还原以及在处理氨浸渣时的应用 (210)
19. 用摇包处理含铬铁水 (219)

附 录

1. 国外红土矿资源及其利用动向 (225)
2. 单位换算表 (229)

1. 镍钴矿氨浸的理论和实践

本法试验采用的矿石，成因于橄榄石或类似基性岩的风化镍钴矿石，适于在先经还原后再氨浸法处理。

这些矿床的形成过程大致如下：基性岩在相当长的时间内受到气候作用的侵蚀， MgO 和 SiO_2 逐渐浸出，生成次生镍矿物，如硅镁镍矿 [$H_2(Ni, Mg)SiO_4 + H_2O$]，即镍镁水合硅酸盐。这些次生矿物是不稳定的，经过进一步风化后分解，最终只剩极少量的不溶性氧化物残渣，如含少量镍和微量钴的红土矿。在红土矿表层下面，可发现含镍较富的硅镁镍矿。矿石分化越多，则含铁越高，镍的提取率也越高。

表 1 列出了各种矿石的镍提取率，其时矿石处理粒度为-200目。

各种镍矿物和化合物的分布情况，在一个矿床内可能变化很大。通常能完全分裂的镍矿石，经过适当处理后，镍提取率预料可达90%以上(表 1)。

表 1

矿石类型	镍回收率 (%)
块状暗绿色纯蛇纹石 (含镍6%和6%以上)	80 或 85~90
绿玉髓	85~90
玻璃状黑褐色矿	90~98
硅镁镍矿	90以上
土状黑褐色矿	98
多变型粘土(红土矿)	98~99
钴土矿(镁钴镍矿)	镍99，钴95~97

1. 矿石的物理性质和化学成分

硅镁镍矿的品位和化学成分波动很大。

硅镁镍矿本身可分为高硅型、标准型和高镁型三种。其分析如下：

	高硅型(%)	标准型	高镁型(%)
Ni	4.56	5.03	4.62
Fe	2.44	4.90	9.76
SiO ₂	83.6	8.82	44.6
MgO	3.41	7.0	24.54

一个硅镁镍矿试样的筛分析列于下面：

目	总重 (%)	Ni	Fe	MgO
-2 毫米+5 目	42.1	6.18	7.12	6.73
-5 目+20 目	27.6	6.77	7.58	5.84
-20 目+100 目	15.8	6.79	10.92	2.28
-100 目(细砂)	5.5	6.10	18.08	9.47
-100 目(矿泥)	9.0	5.95	22.08	8.08

由上表明，粒度最细的产物表示含铁量最高，含镁量最低，且呈最好的风化状态。

除了可选别绿色矿石外，还有大量低品位的不能选别的褐色矿石，这种矿石颇为分化，是一种软矿块和土状物质的混合物。矿块多孔质轻，含镍量中等。可稍稍分解的硬卵石，如果含镍品位约3%，则可以大量开采(表 2)。

-60目的产物呈粒状。在20°C时比例为1:2.5的沉淀试验，表明系游离沉淀物质，沉淀率每小时达10厘米。

在球磨机中磨碎的比例为1:2.5的相同产物，其含水量较多，并呈胶体状性质。1:2.5的细磨矿浆靠近压缩点。真空过滤机得出的滤饼，其水分不低于46%。应当指出，此类矿石湿磨时，过滤机的过滤面积需要很大。多孔性矿块可以吸附10%的水分，磨矿后也可变成胶体状。-2 毫米+20 目粒级的

矿石，可以接受44%水分，-20目+60目粒级的矿石则可接受47%水分。假定矿石平均含水约25%，则必需考虑到雨季时的红土矿含水更多。红土矿的顶盖虽然通常不作为镍矿石考虑，但有时可能同下面有价值的矿石一起开采出来。红土矿的含钴量，有时可达0.2%。因为可以同时回收钴，所以粘土量可大大增加。红土矿的成分分析如下： MgO 1.09%， SiO_2 17.28%，Fe 38.92%，Ni 1.15%，Co 0.2%（表2）。

表2 筛 分 析

目	试样总重 (%)	Ni (%)	Fe (%)	不溶物 (%)
+20毫米(矿块)	31.4	2.38	7.66	55.8
-20毫米+10毫米	16.6	2.89	8.74	55.4
-10毫米+2毫米(产品)	23.8	2.99	10.47	52.6
-2毫米(产品)	28.9	3.34	17.58	44.7
-2毫米 产品分成以下粒级：				
-2毫米+20目	4.65			
-20目+60目	10.86			
-60目	12.69	3.41	22.68	39.2

红土矿下面的过渡带颜色较浅，是风化成的，多少呈土状性质，通常为小片硅镁镍矿。其化学组成的特点是，镁和硅的含量大增，而氧化铁的含量大为降低。从过渡带采出的矿石分析如下：

MgO 11.67%， SiO_2 35.12%，Fe 21.8%，Ni 1.91%，Co 0.02%。

如果条件对于顶层与下面有价值矿石分别开采的话，则应考虑顶层的软土矿石不需要在还原以前作相同处理。前者可以立即还原，而较有价值的硅镁镍矿应在磨矿后进行还原。红土矿可含有无价值的块状玉髓(SiO_2)，此类矿块往往在筛分时丢弃。

2. 中等品位的镍矿石

此类矿石通常为褐色，不含纯的硅镁镍矿，含钴较低，为0.05~0.1%，绝大部分由轻质多孔矿块组成。这种矿块易于破碎，处在分化的过渡阶段，含硅颇高，含铁中等，

表明含镍亦为中等水平。分析结果如下：

试 样 粒 级	试样 总重	Ni (%)	Fe (%)	不溶物 (%)
+20毫米	31.4	2.38	7.66	55.8
-20毫米+10毫米	16.6	2.89	8.74	55.4
-10毫米+2毫米(产品)	23.8	2.99	10.57	52.6
-2毫米(产品)	28.2	3.34	17.58	44.7

风化和分化加剧的产品，含铁和含镍较高。

上述试样的粒级为干磨粒级，首先在900°C进行还原，在室温下搅拌三小时，然后温度提高到60°C，按1:8比例继续搅拌一小时。所用浸出液浓度为7% NH_3 和5.1% CO_2 。矿石中不添加其他物料。

干 磨 粒 级	%	Ni 提 取 率
I +100 目	45.75	79.6
II +100 目	43.75	80.6
III +100 目	42.0	81.1
IV +100 目	37.0	89.5

矿石中大约加入1% 黄铁矿后，湿磨到-200目，所有粒级的提取率均在91%和94%之间。工业生产时，此种矿石应进行适当磨矿后再进行还原，并应加入少量黄铁矿。对纯硅镁镍矿来说（也就是对水合硅酸镍来说），添加黄铁矿肯定是有益的。矿石的风化或分化越严重，则含铁量越高。有相当一部分镍不一定变成含铁高的镍化物，从总的效果来看，矿石还原后的提取率有所提高。因此很明显，添加黄铁矿的效果随着含铁量的提高而降低。

3. 含二氧化锰的矿石

此类矿石，虽然在工业上意义不大，但可以设想对氨浸是可行的。

此种矿石的特点是：二氧化锰含量高；镍含量一般较低，但也有高达4~5%的；钴含量虽低，但波动大，在0.2%和0.5%之间。试样成分如下： MnO_2 26%，不溶物约3%，Ni 2.95%，Co 0.24%，其余为褐铁矿。

这种纯氧化矿的还原温度，对最高提取率来说需要 800°C。二氧化锰可转变成一氧化锰，并生成可能含少量锰的 Ni-Co-Fe 合金。往矿石中加入 4% 的高挥发份煤，矿石磨到 -100 目，其中 34% 为 200 目。还原后的矿石，加入含 NH₃ 7% 和 CO₂ 5.1% 的新液，在室温下以 1:5 比例进行浸出。

一氧化锰稍溶解于浸出液。大量一氧化锰则迅速变成不溶性碱式碳酸锰，且从浸出液中放出一定量的 CO₂。

然而，锰从浸出液中迅速氧化呈含水的

MnO₂ 黑色沉淀，搅拌结束时溶液几乎不含这种杂质。实际上，溶液中的含铁量要比含锰量高些。

尾矿的沉降速率，在 20°C 下 1:5 比例时为 15 毫米/小时，而在 65°C 时为 35 毫米/小时。经过对各类矿石的观察认为，提高尾矿的温度对沉降率是有利的。

矿石中添加 1% 氯化钠溶液后，还原温度则可从 800°C 降到 725°C，而镍和钴的提取率却较高。磨矿更细一些，无疑可以缩短提取时间。

	还原温度 800°C 矿石无添加物		还原温度 725°C 矿石中加入 1% NaCl		还原温度 725°C 矿石无添加物	
	Ni 提取率	Co 提取率	Ni 提取率	Co 提取率	Ni 提取率	Co 提取率
浸出 6 小时	88.1		88.8		81.3	
浸出 12 小时	97.5	95.4	98.3	98.3	83.4	94.1

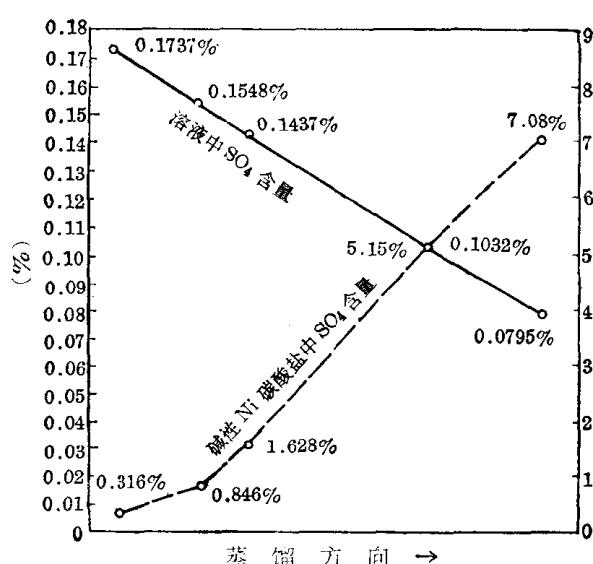


图 1 蒸馏期间溶液和沉淀物中 SO₄²⁻ 含量的变化

4. 钴土矿

此类矿物存在于含铁红土矿中，呈規格不等的结核矿和土状产物形式。矿物中二氧化锰含量高，还含镍钴氧化物。钴含量通常要超过镍含量。

矿石充分磨细后，大约在 800°C 进行还原即能达到最高的提取率。还原后的矿石冷

却到室温后，放置在空气中，变成再氧化的倾向不大。钴土矿试样在还原前磨到 -140 目，并在还原状态下用新的浸出液在室温下浸出 8 小时，其固液比为 1:20。

矿石分析如下：Ni 3.85%，Co 8.80%。
浸出液浓度：NH₃ 7%，CO₂ 5.1%。

另一种价值较低的钴土矿试样，在还原状态下用含 7% NH₃ 和 5.1% CO₂ 的新浸出液进行浸出，其固液比为 1:5。

浸出后溶液中金属含量为：Ni 0.80%，Co 1.25%。

逆流浸出高品位矿石，即能获得含上述金属的富液。应当认识到，上述金属含量很高，因此浸出液可作为蒸馏富液来考虑。在这种情况下，处理 1 吨高品位钴土矿，往往要蒸馏 5 吨富液。

5. 其他类型氧化矿

其他类型氧化矿，如含钴磁铁矿或含镍、钴、铜、锌、钼和钒的二氧化锰复合矿，用氨浸方法处理后，前三种金属大致可同时回收。

与还原有关的基本因素

1. 镍和镁的水合硅酸盐还原性能

金属氧化物如果同硅结合呈无水硅酸盐存在，则该氧化物不作为游离氧化物，这是可以根据在固态下不易还原的事实进行推测的。

试验表明，这种水合硅酸盐如果在一种还原气流中加热，则是容易还原的，尽管游离的氧化镍不是那样十分容易还原的。大约在450°C首先还原成金属，随着温度的升高，而进一步还原。

此外还发现，在很弱的还原气氛中，还原过程可以有效地完成。在这些化合物中，氧化镍毫无疑问容易同硅和镁结合。水合硅酸盐加热时，大部分结合水在650°C以下跑出，而在850°C时可获得一种无水硅酸盐。

试验表明，在先加热然后通入还原气体条件下，大部分镍即使在950°C下的氢气气氛中也不能进一步还原。

两个-140目的硅镁镍矿试样进行如下处理：条件(1)试样一开始就在氢气流中逐渐加热到950°C。条件(2)这两种试样首先在CO₂气流中逐渐加热到950°C，然后进行还原。在950°C时，氢气流通过矿石有相当时间。

这两种试样在氢气流中冷却至室温(20°C)的试验结果：

还原温度800°C 矿石无添加物		还原温度800°C 矿石中添加2%FeS ₂		还原温度700°C 矿石中加入1%NaCl		还原温度700°C 矿石无添加物	
Ni 提取率	Co 提取率	Ni 提取率	Co 提取率	Ni 提取率	Co 提取率	Ni 提取率	Co 提取率
99.2	95.9*	99.9	97.0	98.7	96.1	94.7	94.7

* 浸出8小时后，浸出液中含锰0.027%，由于矿浆温度升高并在还原前加入黄铁矿，该含锰量进一步降低。

采用强浸出液时的回收率：

试样	矿物	Ni 提取率		化 学 成 分	
		条件(1)	条件(2)	MgO (%)	Ni (%)
I	纯硅镁镍矿	83.9	20.9	20.4	10.52
II	纯硅镁镍矿	80.1	28.5	12.81	7.52

根据上述数据，在不同时还原的条件下预热试样，其效果显然是不好的。在水合镍硅酸盐中，发现有一种几乎不含镁的矿物。将一种-140目的这种矿物试样在(1)和(2)条件下进行还原，其结果如下：

镍 回 收 率 (%)		化 学 成 分	
条件(1)	条件(2)	MgO (%)	Ni (%)
87.1	85	1.45	19.16

该结果与上述一般含镁的硅镁镍矿试样所得结果完全不同。在几乎无镁的矿物试样中，氧化镍显然只同硅相结合。

因为，氧化镍是一种很弱的碱性化合物，毫无疑问同硅的结合是松驰的，即使在上述条件(2)下经初步热处理后，它将仍然是可以还原的。然而，一般硅镁镍矿试样，不论什么时候均含强碱性镁，在上述条件(2)下热处理后，不论是强碱性还是弱碱性均同硅剧烈结合，绝大部分NiO将不能还原，其结果必然是镍提取率很低。

为了防止造成不能还原的镍化合物，十分重要的是了解矿石加热到什么程度会影响效果。如果硅镁镍矿在还原之前预热到650°C，则发现提取率稍有降低；到750°C时开始明显降低；再进一步升高温度，则大为降低。同时，在试验中还发现，当超过750°C时，浸出液中镁的可溶性迅速降低。随着温度的升高，MgO和NiO迅速地同硅更紧

密结合。其结果如下所示：

直接在还原气氛下升温到950°C还原	还原前在CO ₂ 气流中预热				
	至650°C	至750°C	至850°C	至950°C	
	Ni提取率	82.8	80.4	76.1	44

将-140目硅镁镍矿试样(含Ni 9.03%)在上述条件下用氢气还原，然后用温热的浓氨液进行提取，为提高镍的提取率，一般硅镁镍矿中的镍水合硅酸盐，显然应在低温时开始还原。

2. 硅镁镍矿块中还原气体的渗透作用

试验表明，在较短时间内，大部分硅镁镍矿可以还原到矿石中心，断口上完全呈黑色。如果此试样还原后再磨到-200目产品，则发现提取率突然下降(与同类矿石在细碎状态下进行还原相比较)。

提取率相差如此之大，可以解释为矿石内部的还原过程不能迅速进行到足以防止生成某些不可还原镍的缘故。还原期间温度提高得极缓慢，可改善镍提取率，但从经济观点出发，应在细碎状态还原才对达到较高镍提取率更为有效。

3. 还原后矿石粒度同其浸出性能的关系

如果矿石颗粒不太细的话，用显微镜观察浸出后的矿石颗粒，则可看到矿石的中心是暗色的。在此情况下，浸出液已不能溶解矿石中心的镍。

如蛇纹石、绿玉髓和硅镁镍矿等硅酸盐，有粗晶、微晶和隐晶三种。如果在还原前磨到-200目，则提取率令人满意。随着硅酸盐矿石细度的下降，镍提取率将迅速下降，这是因为浸出液的渗透力小，颗粒中心的镍不受溶解。颗粒度对镍提取率的影响见下列结果：

粒 级	镍 提 取 率 (%)
2—1 毫米	15
1—0.5 毫米	30
0.5—0.25 毫米	50

将一种硅镁镍矿-绿玉髓混合物(含15% Ni)进行筛分，还原后用浓的浸出液处理每个粒级。结果发现最终风化的纯氧化物产品是多孔性的。各种粘土在还原前不需研磨，然后从还原的矿石中得到较高的提取率，还原后，不再进行任何研磨。

4. 还原镍矿的气体吸附

某些镍矿物，如蛇纹石、硅镁镍矿和绿玉髓的结晶性质很明显，而NiO是同MgO、SiO₂和H₂O相结合的晶体结构部分。

所有这些化合物在次生矿物中的变化范围很广，而NiO在晶格内的位置是不变的。由于方位不同，也可能对还原性能有影响。

试验表明，对所有水合镍硅酸盐来说，金属还原是在温度接近450°C时开始的。在早期还原阶段，金属颗粒可能很小，因为它们被包在晶格内，进一步生长受到妨碍。随着温度的升高，产生某些迁移和析离，金属颗粒也逐渐增大。

无论如何，即使在950°C时，表明有一部分颗粒还保持高度细粒状态。

还有一种不寻常的现象，即在气流中还原的硅镁镍矿，在该温度下可保持相当量的吸附气体。这是镍和镁的水合硅酸盐在还原后的特殊行为，可能影响到镍的提取率。

5. 被还原镍矿石吸附的气体量与镍提取率的关系

曾选择了三种纯的水合硅酸盐试样用于试验研究，两种为一般硅镁镍矿型，一种为几乎不含镁的矿型。

7.5克矿样，在一个石英管内还原，然后在此管内抽真空。此石英管用磨口接头接

到真空设备上。试样首先加热到 950°C，同时将氢气流通过矿石，然后在氢气中冷却到 20°C。在室温下将石英管抽成真空。随后温度升到 650°C，将石英管再抽真空。放出的气体收集在一个校标滴定管内，进行分析。吸附的气体量，都是以这种方法进行估算的。其结果当然不能代表绝对数据，因为当石英管内温度升高到 800°C，并在此温度下抽真空时所收集的气体量，要比 650°C 时抽真空量更多些。

为了根据这三种不同的试样求得气体吸附对镍提取率影响的正确结论，曾对还原后的气体吸附量用已知方法进行了估算。将同样的试样用同样方法进行还原，只是在还原后不抽真空，而是用弱性浸出液进行浸出，因为用弱性溶液对改变金属还原后的物理性能要比强性溶液更为灵敏。提取率效果的提

高，是由于采用弱性浸出液的缘故，低温浸出液的温差便更为提高了。由于这个事实，在室温下就能浸出绝大部分。

所用的弱浸出液含 NH₃ 1.29%，CO₂ 1.738%，在空气接触下剧烈搅拌 20 小时，即可达到浸出的目的。

当浸出期间，为了使浸出液的溶解能力几乎保持不变。所有试样，均采用了很高的固液比。浸出后，要注意有少量蒸发损失；加入新浸出液，使玻璃球管及其含量恢复到原有重量。浸出率是按净浸出液中的溶解值进行计算的。

6. 还原后的气体吸附和采用弱液的浸出率(浸出温度)

用 -140 目的 7.5 克试样，以 950°C 进行还原，其结果如下：

试 样	化 学 分 析 (%)				在 650°C 时在 20°C 和 760 毫米汞柱下 H ₂ 真空度(毫升)	H ₂ 抽真空 (毫升/克镍)	不抽真空时的 Ni 提取率(%)
	Ni	Fe	SiO ₂	MgO			
硅镁镍矿 No.1	9.03	0.41	74.96	6.46	3.85	5.7	19.8
低镁矿物	20.71	0.39	53.7	1.45	1.70	1.1	82.6
硅镁镍矿 No.2	20.73	3.54	47.97	9.9	8.4	5.4	6.5

低镁矿物试样的气体吸附率低，镍提取率高；而含大量镁的硅镁镍矿试样，其气体吸附率高，可是镍提取率低。这就表明，在低的气体吸附率和高的镍提取率之间，存在着一定的关系，镁的存在似乎对高的气体吸附率是有利的。

据推测，当大量镍颗粒生成后，晶格中有镁存在时要比无镁存在时更为有效地使镍颗粒保持分开。在一般硅晶格中，镍颗粒随着温度的升高将更能自由地迁移，因此颗粒尺寸增长较快，化学吸附的气体则更快地除去。

7. 水蒸气对氢气吸附的作用及相应的 Ni 浸出率

如果硅镁镍矿在含水蒸气和氢气的混合

气体内还原，则增加混合气体中的水蒸气量将使还原的矿石吸附较少的氢气。

还原的气体混合物	20°C、760 毫米汞柱下抽氢气(毫升)	备 注
干态氢气	5.95	在 200°C 以下，试样以干态氢气冷却到室温
88% H ₂ 和 12% H ₂ O	5.7	
10% H ₂ O 和 90% H ₂ O	3.27	

将 7.5 克 -140 目的硅镁镍矿用混合气体还原，温度可升高到 950°C。试样含 Ni 9.5%、Fe 0.93%、SiO₂ 71.15% 和 MgO 8.84%。

利用 -140 目硅镁镍矿试样，估算在 950°C 下正常还原后的浸出率。在 200°C 以下被还原的试样，在干态氢气流中冷却到 -15°C，并立即转到浸出液中。此试样含：Ni 6.71%，Fe 2.61%，SiO₂ 49.50% 和 MgO 8.29%。

还原的气体混合物	弱浸出液中的 Ni 浸出率(%)	注
干态氢气	59	试样不抽真空
88%H ₂ 和 12%H ₂ O	79.3	
62%H ₂ 和 38%H ₂ O	82.0	
10%H ₂ 和 90%H ₂ O	90.2	

显然，Ni 浸出率的提高是和氢吸附率的降低相联的。

8. 从 CO 和 CO₂ 等混合气体中获得的气体吸附率

根据进一步研究结果发现，镍浸出率大大受还原后金属物理状态或表面状态所影响。如果金属不含吸附气体，是容易从还原的矿石中获得高浸出率，但是也观察到，在一定条件下，被还原的硅镁镍矿可以被气体吸附（吸附量的多少是未知的），造成镍浸出率降低。用一种特殊方法减少气体吸附后，浸出率即真正可得到提高。

在还原以前，矿石中加入少量硫化物，或采用含少量硫的还原气体，使气体的还原能力限制在一定范围内，这样浸出率即得到提高。

在一个短时间内往红热的被还原矿石通过水蒸气或 CO₂ 气体，可以使吸附的气体完全除去，同时防止了再次氧化。

在控制矿石还原时，这些方法还可以结合起来采用，如：往矿石中加入少量磨细的黄铁矿，在一种含大量水蒸气或 CO₂ 气体的无氧气氛中（或此两种气体结合起来）冷却被还原的热矿石。

研究结果可综合如下：

(1) 如果还原温度升高到 950°C，则氢气和 CO 可被还原的硅镁镍矿吸附相当数量。另一方面，金属镍或镍铁合金对吸附 CO₂ 的倾向较少。

(2) 在较低还原温度下，发现气体吸附特别高。硅镁镍矿试样在 750°C 下还原后，按每 100 个镍原子计算，吸附了 15.6 个氢原子。此结果同镍晶体的结果比较，前者表明

被还原的硅镁镍矿具有相当大的吸附能力，并且还有分成很细的金属。随着温度的升高，气体吸附减少。实际上，还原温度 900°C 将可获得满意的浸出率。硅镁镍矿可以建议采用这个温度。

(3) 硅镁镍矿在还原气体中以 950°C 还原并冷却到室温后，当暴露在空气中时将吸附少量的氧，这说明金属表面积很大。当温度升高到 100°C 时，氧气吸附大大增加。大约在 150°C 时，氧气被金属镍一点一点地十分缓慢地吸收。在此状态时，金属镍变成钝态，对浸出率造成不利的影响。

(4) 在还原前，往硅镁镍矿中加入少量细碎的黄铁矿，将使氢气吸附减少，金属浸出率提高，也可能对金属的电势发生有益作用。

(5) 当水蒸气或 CO₂ 气体通过红热的被还原矿石时，将能迅速地全部除去所有被吸附的还原气体。另外，如果在室温或温度在 100°C 以下，金属镍暴露在空气中时，这种金属或多或少地不会有吸附氧气的趋向。因此所得的金属在浸出之前，几乎呈一种无气体的状态。这种物理状态可使金属迅速溶解，对浸出率是十分有利的。

(6) 被还原硅镁镍矿的浸出率，随着气体而变化。采用强的温热浸出液可以大大提高此浸出率；采用弱浸出液时，可在室温下从无气体的金属中获得高浸出率。

(7) 纯氧化镍矿，如土状黑褐色矿在还原期间吸附气体的趋势极小，即使在室温下采用弱浸出液也能获得高浸出率。

(8) 在 900°C 下，氢气是一种比 CO 更强的还原剂。对一般矿石来说，用含 90% H₂O 和 10%H₂ 的混合气体还原，将可提高镍回收率。用大约含 75%/25% CO₂/CO 比例气体可以达到相同的结果。

(9) 在 200°C 以下时，矿石应在含 CO 很少的气体中冷却，防止影响浸出率的镍簇基的生成和低温 CO 的吸附。

9. 还原期间被吸附的气体量

硅镁镍矿试样 10 克 (-140 目) 在 950°C 还原, 其成份为: Ni 9.15%, Fe 0.93%, SiO₂ 71.15%, MgO 8.84%。

还原采用的气体混合物		在650°C抽气, 合20°C、760毫米汞柱压力下的毫升数
CO ₂ 55%	CO ₂	0.95毫升
CO 45%	CO	12.80毫升*
	H ₂	3.93毫升
* 化合水逐渐放出, 直到950°C可能有少量 H ₂ O 被金属化的镍所分解, 而生成的氢被镍保留下。		
CO ₂ 78.5%	CO ₂	2.6毫升
CO 6.1%	CO	1.2毫升*
H 15.4%	H ₂	6毫升

* 在这种情况下, 氢的吸附是在一氧化碳之前。

10. 气体吸附对回收率的影响

硅镁镍矿为-200 纲目, 含 Ni 5.03%、Fe 4.90%、SiO₂ 58.82%、MgO 17%, 用氢气流还原, 并冷却到室温。超过 750°C 时氢气吸附率下降。

还原温度 (°C)	750	800	850	900
在 20°C 弱液中的 Ni 浸出率*	33.4	54.3	63.4	65.2
在 60°C 中浓度溶液中的 Ni 浸出率**	54.3	80.3	88.4	90.1

* 弱溶液含 1.29% NH₃ 及 1.738% CO₂(搅拌 20 小时)。

**中浓度溶液含 2.9% NH₃(搅拌 3 小时)。

11. 加入一种硫化物以降低氢气吸附

将 10 克-140 目的硅镁镍矿试样(含 Ni 9.15%) 在 950°下进行氢气还原, 在 650°C 时抽取氢气的毫升数为:

矿石中添加物	H ₂ 吸附量(毫升)
无添加物	5.95
0.5% FeS ₂	3.1

12. 添加少量黄铁矿对 Ni 浸出率的影响

将硅镁镍矿试样(含: Ni 17.28%, Fe 1.295%, SiO₂ 52.7%, MgO 10.61%) 在含 90% H₂S 和 10% H₂ 的气流中还原, 试样粒级为-140 目, 在 200°C 以下用干态氢气冷却到 20°C, 然后在弱浸出液中进行浸出。

试样中加入 FeS ₂ (%)	Ni 浸出率 (%)
无添加物	46.7
0.02	60.0
0.05	68.6
0.1	72.8
0.25	74.1

13. 气体排出和添加硫的联合作用

将-200 目含 Ni 5.03%、Fe₂O₃ 8.32%、SiO₂ 58.82% 和 MgO 17% 的硅镁镍矿在 800°C 下进行氢气还原, 冷却到 20°C 暴露在空气中。

还原采用的 气体混合物	100% H ₂	88% H ₂ 12% H ₂ O	62% H ₂ 38% H ₂ O	10% H ₂ 90% H ₂ O	3.4% H ₂ 6.6% N ₂ 90% H ₂ O
15°C以下时 暴露在空气中的 Ni 试样浸出率 (%)	59	79.3	82	90.2	74.1
100°C 时暴 露在空气中的 Ni 试样浸出 率 (%)	55.1	35.5	41.1	87.2	65.4

Ni 浸出率 (%)			
I	II	III	
氢气还原和 矿石通过 CO ₂ 气流 2 分钟, 氢气中冷却	800°C 时还原 矿石通过 CO ₂ 气流 2 分钟, 并由 CO ₂ 冷却	往矿石中加入 0.2% FeS ₂ , 然后的做法与 II 同	
弱浸出液(浸 出温度 20°C, 浸出时间 20 小 时)	54.3	70.2	84.7
中浓度浸出 液(浸出温度 60°C, 浸出时 间 3 小时)	80.3	87.1	90.1

第Ⅰ项的金属物理条件是载入大量吸附氢气。第Ⅱ项的金属物理条件是不含吸附的氢气。第Ⅲ项的金属物理条件与第Ⅱ项同，由于硫被金属镍接受，位势可能下降。第Ⅲ项物理条件时镍浸出率最高。在室温下用弱溶液(1.29% NH₃)浸出以及在60°下用中浓度溶液(2.9% NH₃)浸出，从结果上来看二者之间差别不大。用此法可使镍呈最容易溶解的状态。

14. 氧气吸附

将7.5克-140目含Ni 9.15%的硅镁镍矿试样在氢气流中还原。

土状黑褐色矿含Ni 16.12%、Fe 23.61%，取7.5克在一种含77.2% CO₂和22.8% CO的气流中以950°C进行还原，在650°C时抽气，冷却到20°C后吸附5.4毫升O₂。

	20°C时 吸附量 (毫升)	20°C不抽气时 弱液中的Ni 浸出率(%)	650°C抽气冷 却到20°C时弱 液中的Ni浸 出率(%)
还原温度 750°C	4.0毫升	16.5	4.6
还原温度 950°C	4.05毫升 (在100°C时 的吸附量)	30	4.4*
还原温度 950°C	6.2毫升		

* 氧气吸附量增加了，因为抽气结果造成浸出率下降。在950°C下还原的矿石上通过CO₂气流1分钟，然后试样在CO₂气氛中迅速冷却。

20°C时吸附量 1.3毫升O₂
100°C时吸附量 1.8毫升O₂

该试样对还原气体的吸附率很低，仅达0.85毫升CO，而氧气的吸附率却很高，这表明镍铁固溶体对氧气有很大的吸附趋势。

15. 气体还原能力对浸出率和矿石磁化率的敏感性及钝性的影响

将-140目硅镁镍矿试样(Ni 6.71%，Fe 2.61%，SiO₂ 49.5%，MgO 8.29%)在950°C下还原，并在20°C用弱液进行浸出。

气体比例为90% H₂O和10% H₂时，发现Ni浸出率为最小，并且钝性的趋向也为最小。

16. 浸出液温度对浸出率的影响

用一种干态氢气在950°C下进行还原。硅镁镍矿中装入被吸附的氢气，将-140目硅镁镍矿(含Ni 17.28%)用弱液浸出(含NH₃ 1.29%)。

浸出液温度 (°C)	21	40	60
Ni 浸出率 (%)	26.4	53.1	61.2

17. 提高氧气吸附量所造成的钝性

矿石以950°C在氢气流中进行还原，于150°C和低于15°C之间暴露在空气中，用弱液进行浸出，浸出温度为20°C。

-140目矿石试样的化学成份为：

	Ni%	Fe%	SiO ₂ %	MgO%
硅镁镍矿 No.12	20.71	0.39	53.7	1.45
玻璃状黑褐色矿 No.23	17.84	7.74	34.6	13.7
土状黑褐色矿 No.22	14.88	22.41	23.4	2.5
高硅矿混合矿 No.8	3.68	7.11	70	5.4

还原后在下列温 度下通过空气转 化的试样	Ni 浸 出 率				
	150°C	100°C	50°C	20°C	0°C
No.12 无铁试样	62	70	80		82.5
No.23 中铁试样	16.9	23.8	40.8	70	80.5
No.22 高铁试样	0.04	5.4	14.3	45.5	66.6
No.8 混合试样	6.8	9.2	14.9	60.6	65.2

18. 用CO₂消除被吸附的还 原气体对浸出率的影响

试样在960°C下在氢气流中进行还原，在此温度下将一股缓慢的CO₂气流通过矿石5分钟，矿石在CO₂中迅速冷却，同时发生一种氧气吸附很低的趋向。20°C下进行弱溶液浸出。

还原后暴露于空气	Ni 浸出率 (%)		
	150°C	100°C	低于 15°C
-140目试样 No.23	84.2	85.7	85.8
-140目试样 No.12	81.8	87.6	87.6
-140目试样 No.22	76.8	84.7	86.7
-140目试样 No.8	43.2	62.5	62.5

在 100° 和低于 15°C 之间, 浸出率没有什么区别, 这表明无钝性现象。在这些温度下, 试样迅速转到浸出液中。

19. 土状黑褐色矿的气体吸附

将 7.5 克-140 目试样 22 在含 CO₂ 77.2% 和 CO 22.8% 的气体混合物中以 950°C 温度进行还原, 200°C 以下时在干态 CO₂ 气体中冷却。

在 650°C 下抽气, 得到 0.85 毫升 CO、0.65 毫升 H₂ 和 1.9 毫升 CO₂。

气体吸附很低, 同在 20°C 下用弱液浸出时镍浸出率高是一致的。

20. 富铁镍矿的钝性

业已证明, 在被还原的镍矿中存在镍铁

表 3 经过在 H₂O-H₂ 和 CO₂-CO 气体混合物中还原后 (950°C)*, 还原矿石在干态氢气或 CO₂ 气流中冷却到 200°C 以下时的浸出结果

还原用的气体混合物	在 20°C 时弱液浸出的 Ni 浸出率 (%)	用 Cu SO ₄ 溶液时的 Ni 浸出率 (%)	用 Cu SO ₄ 溶液时的 Fe 浸出率 (%)	还原用的气体混合物	在 20°C 时弱液浸出的 Ni 浸出率 (%)
干态氢气	66.6			干态 CO	17.2
88%H ₂ , 12%H ₂ O	18.5			CO 43% CO ₂ 57%	48.2
62%H ₂ , 38%H ₂ O	22.8				
45%H ₂ , 55%H ₂ O	97.2	98.6	98.5 0.672		
30%H ₂ , 70%H ₂ O	95	98.1	90.4 0.730		
20%H ₂ , 80%H ₂ O	95.4	97	69.3 0.937	CO 15% CO ₂ 85%	82
10%H ₂ , 90%H ₂ O	95.7	97.9	70.7 0.928		
6.3%H ₂ , 2.7%N ₂ , 90%H ₂ O	95.9	97.5	70.4 0.928	CO 8.7% CO ₂ 91.3%	66.1
2.3%H ₂ , 7.7%N ₂ , 90%H ₂ O	75.3	82.4	28.3 1.37		

* 由 CO 或 CO-CO₂ 混合物还原的试样在 200°C 以下由干态 CO₂ 气流冷却到 20°C。

注: 应当指出, 在高镍还原的情况下, 铁的共还原在气体组分 (H₂+H₂O) 的一定极限间几乎是固定的。低于下限时, 镍的还原迅速变弱, 而铁的还原仍然较快进行。高于上限时, 镍还原的收益是十分小的。另一方面, 增加铁的还原是可以考虑的。这些平衡反应是由氧化物固溶体的规律所控制的。这个规律表明, 还原困难的氧化物, 通过同还原容易的氧化物直接接触后, 其还原能力可大大改善。对含大量氧化铁的镍铁氧化物固溶体来说, 在高镍还原时, 至少有等量的铁同时还原。还原的真正平衡性能可以通过下例进一步证明: 将土状黑褐色矿试样在 H₂ 和过量 CO₂ 的混合气体中以 900°C 温度进行还原。混合气体量很大, 足以使铁过还原。同时进行了两个平行试验。矿石在 900°C 下还原后, 首先冷却到 600°C 后, 将一股 CO₂ 气流分别通过矿石 5 分钟和 30 分钟。矿石被 CO₂ 冷却到室温。矿石在还原前含 Ni 18.44%、含 Fe 25.48%。浸出采用 10% Cu SO₄ 的 5 水溶液, 除了通入氧气以外, 还采用一种同空气接触的强氨溶液, 浸出温度为室温。

固溶体。此类合金如果在冷却到室温后放置于空气中, 将有利于氧气的吸附。而氧气吸附将使矿石的温度有若干升高。温度升高, 又反过来促使更多的氧气吸附。

在某些情况下, 如湿空气和还原温度低 (大约 800°C) 的联合作用, 以及被还原矿石的成堆堆积, 可能使矿石变成再氧化的矿石。

如含铁高、含镍低的红土矿, 经过还原以后, 仅含一种十分适度的 NiFe 合金。此类矿石成堆放置于空气中时仍然是微热状态的。这表明了或多或少有钝化, 可举例如下:

将红土矿在一台内部加热的实验室规模的回转窑内还原, 该回转窑能力为每 24 小时 0.5 吨还原矿石。被还原的矿石适当地冷却到室温, 然后卸在地上, 由于同空气接触立即成为微热状态。在还原状态下, 矿石含镍 1.6%。被还原的矿石用大约含 3.5% NH₃ 的浸出液, 在室温下以 1:4 固液比进行浸出。经 6 小时浸出后, 结果很不好, 仅浸出 10% 的镍, 经过 24 小时浸出后, 此结果仍然不能得以改善(表 3)。

CuSO ₄ 浸出结果									
矿石在 600°C、通 CO ₂ 气流 5 分钟的处理					矿石在 600°C、通 CO ₂ 气流 30 分钟处理				
被溶解的 Fe(%)	Fe浸出率(%)	被溶解的 Ni (%)	Ni浸出率(%)	固溶体中 Fe:Ni比	被溶解的 Fe(%)	Fe浸出率(%)	被溶解的 Ni (%)	Ni浸出率(%)	固溶体中 Fe:Ni比
21.755	25.4	18.40	99.8	1.18:1	18.709	73.4	18.35	99.5	1.02:1
氨浸结果									
被溶解的 Ni (%)		Ni浸出率(%)		被溶解的 Ni (%)		Ni浸出率(%)			
17.91		97.12		17.56		95.23			

氨浸所得的 Ni 浸出率大约为 95%，同铁镍比约为 1 时的共还原是一致的。此结果同以前在混合气体控制下直接还原所得的结果也相接近。由此从相反方面也可以得到相同的结果。

用适量新制的同一还原矿石以 1:4 固液比搅拌浸出约 16 小时，6 小时后镍的浸出率即超过 90%。其原因认为是，在浸没矿石的表面覆盖着一薄层 Fe(OH)₃，仍处于钝态合金中的一部分铁进入溶液成为亚铁，进一步氧化引起氢氧化铁沉淀，溶液中溶解的氧和 Ni-Fe 合金中的氧则被除去进入沉渣，这样金属变成去极化，就重新获得良好的浸出率。

前述的低浸出率矿石的情况，是浸液曾经强烈搅拌，在这期间溶解氧有点呈饱和状态，这就妨碍了合金钝性状态的转变，以致造成效果不好。氨液中强烈溶解铁，在预期的情况下可使钝性合金有效地去极化。

去极化的新方法，曾有效地应用在大多数较大规模（10 公斤或稍多些）的实验室浸出试验中。

21. 硫对富铁还原矿石的影响

前面曾证明，少量硫在浸液中溶解成硫化物，对纯的还原硅镁镍矿石的镍浸出率起良好作用。而下列结果表明对富铁镍矿起了坏影响。玻璃状和土状黑褐色矿，以及富铁和硅镁镍矿的混合试样，在 950°C、10% H₂ 和 90% H₂O 的气流中还原。试样低于 200°C 时在干氢中冷却到 15°C 以下后，很快地转入浸液，并立即在 20°C 的弱浸液中搅拌：1) 含

有一些溶解的硫化物，2) 没有硫化物。再在含 10% 五水硫酸铜的中性硫酸铜溶液中浸出（表 4）。

-140 网目	Ni (%)	Fe (%)	弱液在 20°C (%)	弱液含 0.51% S 在 20°C (%)	中性 CuSO ₄ 溶液在 20°C (%)
玻璃状黑褐色矿	17.84	7.74	83.7	43.1	90
土状黑褐色矿	15.63	22.41	95.7	23.5	97.5
混合矿	3.68	7.11	65.2	40.7	65.8

在中性硫酸铜溶液内，合金中的镍和铁分别溶解成硫酸镍和硫酸铁，并没有影响到氢氧化铁的沉淀。

此外，在弱氨液中与在硫酸铜溶液中的浸出率几乎是一致的。

在全部氨液浸出的小型试验中，液固比是很大的。试样强烈搅拌时，即发生溶解作用。浸液中含氧量必须接近饱和，铁才能顺利地成絮凝状 Fe(OH)₃ 沉淀。

当使用含有硫化物的溶液时，由于存在硫化物，搅拌初期氧的含量一定很低，这就显著地抑制了铁的溶解。

这样含铁和含氧就很低，更没有絮状氢氧化铁，但形成一薄膜牢牢粘附在合金表面。这些薄膜具有疏水性，使合金难于进一步溶解，以致浸出率变低。搅拌过程中溶液内的硫化物逐渐氧化成硫和硫酸盐，结果氧增加而硫化物减少。虽然在搅拌过程中不很缺氧，

但浸出率仍低是合乎道理的。

浸液中没有硫化物时，形成的絮状 Fe(OH)_3 是不影响浸出率的。

在搅拌器的玻璃表面上，形成有坚韧的 Fe(OH)_3 薄膜，妨碍了透光性。从另一角度来看，这时就形成了要用少量试样在硫化氢中还原以便得到金属硫化物代替合金的梦想。采用大量氨液和强烈搅拌这些硫化物时，溶解很慢，溶液中就可能有足够的氧沉淀出絮状铁。如设想可行，从镍和铁的硫化物浸出镍比一般还原后在含硫化物的溶液中浸出合金的结果会好。这方面进行了试验（表 5）。

表 5 矿石在950°C、 H_2S 中还原

-140 目	Ni (%)	Fe (%)	还原后试样中含硫量 (%)	弱液中镍的浸出率在 20°C (%)
玻璃状黑褐色矿	17.84	7.74	15.18	64
土状黑褐色矿	15.03	22.41	2.58	68.8
纯硅镁镍矿	11.7	痕迹	6.01	74.9
纯硅镁镍矿	9.03	0.41	5.08	82.1

复合镍-铁硫化物在预定的条件下比单一硫化镍的可溶性稍小。部分硫化物被氧化成硫和部分硫酸盐。浸出率比一般还原后用含少量硫化物的浸液溶解合金的为好。

考虑到这些因素，复杂的含铁硅镁镍矿石在还原前加硫（如黄铁矿），以便改善浸出率，或作为还原气氛的组分，这是有道理的。

22. 180°C 以下羰基化物的形成或 CO 吸附及其对浸出的影响

硅镁镍矿石在还原时形成细粒分布的镍或镍-铁合金，无疑将有利于羰基的形成。

前面曾指出，还原气体的吸附对浸出还原的硅镁镍矿产生不良影响，所以研究低温下 CO 吸附的结果是有价值的。

这次试验选择了两个纯的硅镁镍矿，一个一般含铁的硅镁镍矿和两个黑褐色矿试样

（一个玻璃状，一个土状），在 950°C、CO 气流中还原，并冷却到低于 200°C；在静态 CO 气中冷却到 15°C 以下；在氮气流中冷却到 15°C 以下（表 6）。

随即很快地转入浸液中。除在 CO 中还原外，一个土状黑褐色矿试样还在 950°C、20% H_2 和 80% H_2O 的气流中还原，并冷却到低于 200°C：在干氢气中；在静态 CO 气中；在缓慢流动的 CO 气流中，此处由于挥发而损失的镍可忽略不计。

表 6 CO 还原后在 20°C 弱液中镍浸出的结果

试 样	Ni (%)	Fe (%)	Ni-浸出率(%)		备注
			在静态 CO 中冷却到低于 200°C	在氮气流中冷却到低于 200°C	
纯硅镁镍矿 No.1	5.58	0.95	17.5	57.7	{无铁试样 浸出 很有效
纯硅镁镍矿 No.2	9.03	0.41	23.1	55.7	
一般硅镁镍矿	4.42	8.48	26.2	26.2	{富铁试样 浸出 无效
玻璃状黑褐色矿	17.84	7.74	66.3	66.8	
土状黑褐色矿	15.03	22.41	15.8	17.1	

土状黑褐色矿石在 950°C、20% H_2 和 80% H_2O 气流中还原

	在干 H_2 中冷却到低于 200°C	在静态 CO 中冷却到低于 200°C	在缓慢 CO 气流中冷却到低于 200°C
镍浸出率(%)	96.5	90.7	82.4

据此可以说明：1. 矿石在 CO 气流内，高于 900°C 时还原，吸取少量碳进入固溶体，因在还原过程中分布很细的金属对 Boudouard 反应 $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ 起了催化剂的作用，并由分析证实很多无定形的碳沉淀在矿石上。2. 还原后的试样在由 420°C 冷却到 200°C 时一定会有形成一碳化三镍的过程，但冷却速度很快碳化物的形成就没有什么重要意义。由于镍具有抑制，碳在奥氏体金属铁中的溶解度的趋势，所以超过 900°C 时，镍铁合金仅溶解少量的碳。

虽然这可能对浸出率有点影响，但是试