

镍 冶 金 学

METALLURGY OF NICKEL

黄其兴

Huang Qixing

王立川

Wang Lichuan 编著

朱鼎元

Zhu Dingyuan

镍 冶 金 学

黄其兴 王立川 朱鼎元 编著

责任编辑: 高宝成

封面设计: 王 福

技术设计: 王震宇

范小芳

*

中国科学技术出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京燕山印刷厂印刷

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张, 15.5 插页, 4 字数: 412千字

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数: 1—800册 定价: 31.30元

ISBN 7-5046-0164-0/TF·2

目 录

第一章 总论	1
第一节 概 况.....	1
第二节 镍及其化合物特性.....	3
第三节 镍的消费与用途.....	6
第四节 提镍资源.....	10
第五节 炼镍方法.....	15
第二章 火法炼镍的物理 化学	20
第一节 含镍合金及镍的热力学性质.....	20
第二节 硫化镍及其精矿的氧化焙烧过程.....	50
第三节 炼 镍的炉渣.....	63
第四节 镍在 炉渣中的损失.....	84
第五节 高镍镍的吹炼 过程.....	94
第三章 硫化镍精矿的火法冶炼	98
第一节 概 述.....	98
第二节 硫化镍 精矿的焙烧.....	99
第三节 硫化镍精矿电炉熔炼前的其他备料方法.....	111
第四节 电炉 熔炼.....	115
第五节 闪 速熔炼.....	147
第六节 转炉 吹炼.....	193
第四章 高镍镍的磨浮分 离和火 法处理	206
第一节 高 镍 镍中铜镍分离.....	206
第二节 高镍 镍浮选产品的处理.....	214
第三节 氧 化亚镍的还原熔炼.....	220
第四节 用氧气顶吹旋转转炉处理含镍高的铜精矿.....	223
第五章 高镍 镍的湿 法处理	227
第一节 概 述.....	227

第二节	硫酸选择性浸出法	229
第三节	氯化浸出法	240
第四节	加压氨浸法	250
第六章	镍的电解精炼和电解提取	259
第一节	概述	259
第二节	镍电解的阴极过程	260
第三节	镍电解的阳极过程	279
第四节	镍阳极液净化	300
第五节	镍电解工厂的生产实际	307
第七章	镍的气化冶金	327
第一节	羰基法	327
第二节	镍的氧化挥发离析法	337
第八章	氧化镍矿的火法冶炼	346
第一节	概述	346
第二节	鼓风炉熔炼镍铈和镍铁	346
第三节	电炉熔炼镍铁	354
第四节	用红土矿生产镍和钢	363
第五节	电炉熔炼镍铈	376
第九章	硫化镍矿和氧化镍矿的湿法冶金	377
第一节	概述	377
第二节	硫化镍矿的湿法冶金	380
第三节	氧化镍矿的湿法冶金	407
第十章	镍冶炼厂伴生元素的综合回收	427
第一节	概述	427
第二节	钴的回收	429
第三节	贵金属的回收	463
参考文献		475
附录		489
	厂名中外译名对照表	489
	人名和地名中外译名对照表	487

第一章 总 论

第一节 概 况

镍在人类物质文明中起着重要作用。镍作为合金虽早已为人们所利用，但是镍的发现距今仅200多年。1751年，瑞典矿物学家A. F. 克朗斯塔特首先制得了不纯的金属镍，1804年才真正从矿石中生产出金属镍。镍的工业生产开始发展很慢。1840~1845年间，全世界每年仅生产镍约100t。1865年新喀里多尼亚发现含镍7~8%的氧化镍矿，并发现了镍能改善钢的性能以后，镍冶金工业才迅速发展起来。1900年世界年产镍量达 1.38×10^4 t。

我国古代已大量生产并使用铜-镍合金（白铜）、锌-镍合金（锌白铜）。但旧中国不仅没有镍的冶炼工业，而且中国被认为是一个镍矿资源缺乏的国家。1953年上海冶炼厂成功地用直火蒸发法从铜电解废液中制得粗硫酸镍，接着又进行了从粗硫酸镍中提取金属镍的试验，1954年生产出电解镍75kg，试验取得了成功，从此揭开了中国电解镍生产的序幕。为满足国家对镍产品的需要，我国当时一方面积极开展镍资源的勘察工作，同时进口镍原料生产镍产品。1959年，上海冶炼厂开始用从古巴进口的氧化镍生产电解镍，初期规模为年产电解镍400t，1973年达到年产电解镍2500t的生产能力。我国镍工业的蓬勃发展是在本世纪50年代末开发四川省会理镍矿后开始的，其后金川镍矿、磐石镍矿相继投产，产量大幅度增加。现我国镍产量已达20000t以上。

1984年统计的世界各国的产镍量列于表1-1。

由表1-1可见，1984年世界年产镍 $62 \sim 75 \times 10^4$ t，主要产镍国

表 1-1

世界各国的产镍量:

国家及地区	1978年	1979年	1980年	1981年	1982年	1983年
奥地利	—	—	500	1 000	2 000	2 000
芬 兰	7 500	11 500	12 800	13 300	12 600	14 800
法 国	8 100	2 600	9 800	10 100	7 400	7 500
希 腊	14 900	14 600	14 000	10 900	5 000	5 000
挪 威	23 700	30 700	36 900	37 100	25 800	28 300
英 国	21 400	18 900	19 300	25 400	6 900	23 200
南斯拉夫	—	—	—	—	1 500	1 500
南 非	15 000	20 400	18 100	17 200	17 300	17 000
津巴布韦	15 700	14 500	15 100	12 400	14 600	7 400
印度尼西亚	4 400	4 000	4 400	4 700	5 000	5 000
日 本	79 200	105 900	109 300	93 600	87 300	72 900
菲律宾	18 700	17 900	22 700	19 400	10 200	8 300
加拿大	104 100	91 600	145 300	110 500	65 300	98 800
美 国	33 800	40 100	40 100	43 400	40 800	41 000
巴 西	2 200	2 500	2 500	2 300	4 800	10 700
哥伦比亚	—	—	—	—	1 500	17 500
多米尼加	14 300	25 100	18 400	19 000	5 600	13 600
澳大利亚	37 300	39 300	35 300	42 500	45 900	45 200
新喀里多尼亚	19 900	30 400	32 600	28 000	28 000	21 700
阿尔巴尼亚	4 000	4 500	4 500	4 500	4 500	
捷克斯洛伐克	4 000	3 000	1 800	1 600	1 300	
民主德国	3 000	3 000	3 000	2 800	3 000	
波 兰	2 100	2 000	1 800	1 500	500	
苏 联	160 000	160 000	165 000	170 000	190 000	
古 巴	18 300	19 100	20 000	20 900	21 000	
其 他	10 000	11 000	11 600	12 000	12 500	
合 计	621 600	672 700	742 800	704 100	620 300	

注: 产量包括冶炼厂所产出的镍铁、氧化镍及精炼镍。

是苏联、加拿大、日本、澳大利亚等。资本主义国家镍产量分配的比例示于图1-1

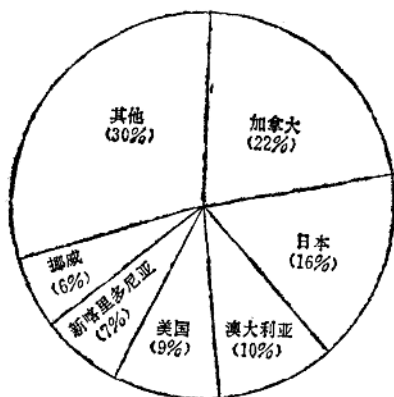


图 1-: 1984年资本主义国家镍产量分配比例

第二节 镍及其化合物特性

镍是元素周期表中第四周期内第Ⅷ族的元素,原子序数为28,原子量58.71。镍在周期表中的位置决定了镍及其化合物的一系列物理化学特性,镍的许多物理化学性质与钴、铁近似;由于与铜比邻。因此在亲氧和亲硫性方面又较接近铜。

铁、钴、镍、铜的最外层电子结构依次分别为: $3d^64s^2$ 、 $3d^74s^2$ 、 $3d^84s^2$ 、 $3d^{10}4s^1$,由于 d 电子未成对数分别为4、3、2及0,故其磁性也依次减弱,铜则完全无磁性。由于铁族元素 d 轨道未充满电子,某些方向对原子核的屏蔽作用较弱,对最外层的价电子吸引力较大,故易形成较强的金属键,加之高温时它们均为面心立方晶体,分布对称,故熔点较高,依次分别为:1535℃、1480℃、1452℃,而铜的熔点只有1083℃,铂、钯熔点分别为1775℃、1555℃。

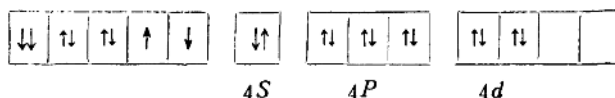
由于 $3d$ 和 $4s$ 轨道的能量比较接近,故一般 $3d$ 及 $4s$ 电子均可作为价电子参加成键,因此,铁族元素可生成多种价态的化合物,他们的成键特性示于表1-2。

表 1-2

铁族元素及铜的成键特性

特 性		Fe	Co	Ni	Cu
外层电子结构		$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
原子半径, Å		1.17	1.16	1.15	1.17
电离能 kJ/mol	第一个电子	761.6	759	736.7	745.4
	第二个电子	1561.4	1646	1751	1957.9
	第三个电子	2956	3231	3392	3554
氧化价数	最 高	+6	+5	+4	+2
	最 低	-2	-1	0	+1
	通 常	2, 3	2	2	2, 1

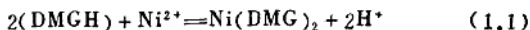
存在负氧化价数是因为 $3d$ 电子有空余位置。镍的0, +1氧化态只在镍与 π 酸型配位体(如羰基、联吡啶等)形成配位化合物时才出现,如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的镍为零价,形成 sp^3 键。在液氨中,用钾还原 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 时,可生成镍的氧化价数为+1的中间产物 $[\text{Ni}(\text{CN})_3]_2^{4-}$ 。由于当金属原子带电子后, $3d$ 轨道比 $4s$ 轨道更稳定,所以在离子化合物及 π 键配位体的配位化合物中,镍的主要氧化态是+2或更高价化合物。如在 $\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 中的镍氧化数为+2,已测定其磁矩为3.24BM,故属6配位八面体结构型;电子排列轨道为 $3d^6 3d^2$,而以低能轨道 $3d$ 用于键合,形成 $4s^1 4p^3 4d^2$ 键型,即



未成对电子数为2,故磁矩为3.24BM,晶体场稳定能为 $6/5\Delta$ 。故在第四周期中,镍的水合离子是最稳定的,但其稳定性还与畸变配位而增加的稳定能有关。

钴(II)在形成弱配位场的 OH_2 联吡啶中,亦具有八面体结构,其磁矩与单独的 Co^{2+} 相同,故也为高自旋结构型,电子排列轨道为 $d^5 d^2$,晶体场稳定能为 $4/5\Delta_0$,故比 $\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 稳定性要差一

些。 Ni^{2+} 在四面体配位中， d 电子构型均为 $3d^4, 4d^4$ ，高低自旋相同，未成对电子数均为2，故具有反磁性。晶体场稳定能(Δ_e)均为 $4/5\Delta_e$ ，如镍的丁二酮肟是最稳定的络合物：



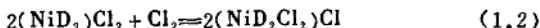
$\text{Ni}(\text{DMG})_2$ 是4配位四角平面的 dsp^2 型键，采用 dx^2-y^2 、 s 、 p_x 、 p_y 杂化型轨道。由于 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 没有类似 $\text{Ni}(\text{II})$ 的八电子构型，故难形成稳定的四角平面结构型的络合物，如在5%的二恶烷介质中，测定与二酮肟生成络合物的生成常数(K)的差异如下：

M^{2+}	$\lg K_1$	$\lg K_2$
Ni^{2+}	11.5	11.0
Co^{2+}	10.8	10.2
Fe^{2+}	10.8	8.2

以上是镍与其他铁族元素最明显的区别，从而常作为分析化学中的镍试剂而被利用。

铁族元素都可形成氧化价数为3的化合物，但由于第三电离能(见表1-2)的差别，镍较难生成简单的三价化合物。三价镍的化合物一般只在水合氧化物或氟络合物中出现。

镍的氧化价数为4的化合物有 $(\text{NiD}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}_2$ ，其中D为邻苯撑双甲肿，如反应：



由于一个 d 电子跃迁到 $5s$ 轨道，故易进一步氧化：



$3d$ 轨道上没有未成对电子，故具有反磁性。

目前人工合成的钴、铁高价氧化物有： BaCoO_3 、 K_2CoO_3 及 BaFeO_3 、 K_3FeO_4 、 BaFeO_4 、 K_2FeO_4 等。镍氧化价数为5及5以上的化合物从未发现过。

作为镍的同一副族的铂、钯，与镍的物理化学性质的主要差异在于：

1) 钯、铂的原子序数和电子屏蔽效应比镍大，故有更大可能采用 dx^2-y^2 、 s 、 p 、 p_y 杂化轨道，更易形成 dsp^2 键的四角平面

体的络合物。

2) 就电负性而言, 镍、铂、钯分别为 1.8、2.2、2.2, 故与电负性小的施主原子如硫(2.5)及磷(2.1)等化合时, 铂、钯较镍更易键合; 而与电负性较大的施主原子如氧(3.5)及氯(3.0)化合时, 情况则相反。故造钨熔炼时, 铂族贵金属均能较好地富集回收; 又如作为催化剂时, 钯、铂较镍易为硫化物(如 H_2S 、 SO_2 及有机硫化物等)毒化, 同时因 Ni-S 键比 Pd-S 和 Pt-S 键弱一些, 故用氢气很容易脱除 Ni-S 键中的硫, 催化剂得到再生。

3) 镍、铂及钯的价层轨道均可扩张, 有利于金属之间的价层轨道充分重叠, 而又不致引起金属实体间的排斥作用过大, 故有利于形成金属-金属间键。但由于铂、钯的原子半径和二价氧化物中的离子半径大于镍的相应半径, 屏蔽效应较强, 故铂、钯形成的金属键较强, 因而抗腐蚀性能比镍强, 且在自然界中主要以元素状态存在。

4) 由于电离能的差异, 特别是第二电离能 (Ni 为 1751 kJ/mol、Pd 为 1870 kJ/mol、Pt 为 1870 kJ/mol) 与第四电离能 (Ni 为 5400 kJ/mol、Pd 为 4730 kJ/mol、Pt 为 3970 kJ/mol) 的相互差异, 镍的低价化合物比铂、钯稳定。而高价化合物则相反, 如铂、钯易形成 PtCl_6^{2-} 、 PdCl_6^{2-} , 而镍则能直接生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

第三节 镍的消费与用途

世界镍的消费统计资料列于表1-3。在本世纪70年代中期以前, 镍的消费量虽随战争或经济衰退的出现而波动, 但基本上按每年 6.5% 的速度增长; 而 1975 年后, 镍消费量基本上稳定在 $50 \times 10^4 \text{t}$ 左右。

镍虽然是一种贱金属, 但由于其表面能形成致密的氧化镍膜, 故在稀酸中溶解极缓, 在强氧化介质(如浓硝酸等)中表面极易钝化, 对碱溶液、盐水和有机物也有较好的耐腐蚀性。加之

表 1-3

世界各国的煤消费量, t

国家及地区	1978年	1979年	1980年	1981年	1982年	1983年 1~9月
奥地利	5 500	5 000	5 400	4 400	4 500	2 200
比利时	3 400	5 000	3 600	3 800	3 900	3 500
丹麦	200	200	200	100	200	300
芬兰	5 300	7 000	9 300	7 300	9 500	5 500
法国	35 500	38 000	38 400	33 600	31 800	15 700
联邦德国	66 400	76 500	67 600	62 000	57 700	49 500
希腊	100	200	200	100	200	100
爱尔兰	—	400	100	100	200	100
意大利	21 500	26 700	27 100	20 000	24 000	15 400
荷兰	1 400	1 200	1 200	700	1 200	900
挪威	300	400	300	300	1 200	900
葡萄牙	300	400	100	200	200	100
西班牙	8 800	9 200	8 600	6 800	7 900	5 900
瑞典	29 000	22 200	20 000	16 300	15 000	9 600
瑞士	1 600	1 200	1 200	1 200	1 000	500
美国	32 000	35 000	22 600	23 800	22 500	16 900
南斯拉夫	2 300	2 100	1 700	2 100	2 000	1 500
保加利亚	1 300	1 500	1 500	1 500	1 600	—
捷克斯洛伐克	8 600	9 600	9 700	10 000	10 000	—
民主德国	11 000	11 000	10 500	10 000	10 000	—
匈牙利	2 300	2 500	2 500	2 500	2 800	—
波兰	8 500	9 000	8 000	7 000	6 500	—
罗马尼亚	7 000	6 500	6 000	6 000	5 500	—
苏联	127 000	130 000	132 000	130 000	138 000	—
非洲各国合计	5 000	5 400	6 100	6 500	6 500	5 000
印度	5 100	4 000	11 600	9 500	11 000	8 200
日本	99 000	132 000	122 000	105 000	106 700	65 600
亚洲其他国家	23 400	24 300	23 400	24 400	25 600	—
加拿大	11 800	12 000	12 000	10 000	10 000	7 500
美国	163 900	178 100	141 800	131 300	44 300	86 300
阿根廷	400	800	600	400	400	300
巴西	6 500	7 000	11 200	7 500	5 700	7 600
墨西哥	2 700	3 900	2 600	3 900	3 000	2 200
美洲其他国家	1 000	1 600	2 500	2 500	2 500	1 900
澳大利亚	4 200	4 000	4 300	4 500	4 000	3 000
新西兰	1 100	800	800	800	800	600
总计	697 400	775 600	716 900	655 500	627 900	—

机械强度大，延展性好，故主要应用于生产不锈钢合金钢、各种特殊合金和电镀件等。

美国1980年各种形式的镍的应用范围列于表1-4。表中的数量包括直接返回利用的含镍废料。

表1-4 各种形态的镍的应用范围,t(含镍量)

用 途	精炼镍	镍 铁	镍 盐	氧化镍	其 他	合 计
不锈钢及耐热钢	27 165	22 256	44	1 950	201	51 616
合金钢	8 171	3 029	—	4 134	30	15 364
特种合金	15 903	866	43	252	311	17 375
Ni-Cu及Cu-Ni合金	7 556	—	17	83	304	7 960
永磁合金	478	—	—	10	—	488
其他合金	23 454	838	22	545	139	24 998
铸 铁	1 648	208	41	325	1 451	3 673
电 镀	14 286	18	2 658	44	5	17 011
化合物及化工产品	991	—	87	179	82	1 339
其 他	3 554	26	113	183	152	4 028
总 计	103 206	27 241	3 025	7 705	2 675	143 852

镍在工业上的具体用途可分为六类：

1) 作金属材料，包括制造不锈钢、耐热合金钢及各种合金等3000多种，占镍总消费量70%以上，其中典型的金属材料有：

镍-铬基合金，如因康镍合金，含镍80%，铬14%。能耐高温，断裂强度大，专用于制作燃气涡轮机、喷气发动机等。

镍-铬-钴合金，如IN-939，含Ni50%、Cr22.5%、Co19%。其机械强度大，耐海水腐蚀性特强，故专用于制作海洋船舶的涡轮发动机。

镍-铬-钼合金，如IN-586，含Ni65%、Cr25%、Mo10%。为耐高温合金，如在1050℃时仍不氧化发脆，焊接性能尤佳。

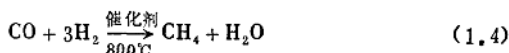
铜-镍合金，如IN-838，含Ni16%、Cu80%。耐蚀、导热和压延等性能尤佳，广泛用于船舶和化学工业。

钛-镍形状记忆合金，特点是在加温下恢复原有形状，已开始应用于医疗器械等领域。

储氢合金，实为金属间化合物，特点是能在室温下吸收氢气生成氢化物，加热到不高的温度时，又可将吸收的氢气释放出来，此特性为热核反应及太阳能的能量储存及输送提供了很大的灵活性。含镍的这类合金为数较多，如 LaNi_5 、 $\text{Ca}_x\text{Ni}_5\text{Ce}_{1-x}$ 、 Ti-Ni 、 Ni-Nb 、 Ni-V 及 $\text{LaNi}_5\text{-Mg}$ 等。

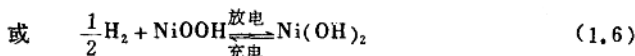
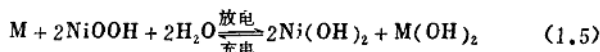
2) 用作电镀，其量约占镍的总消费量15%。主要是在钢材及其他金属材料的基体上覆盖一层耐用、耐腐蚀的表面层，其耐腐蚀性要比镀锌层高20~25%。由于其电化次序较正，还可在含有介安的磷酸盐或氢硼化物的含镍溶液中，在塑料、氧化铝等一些不导电的基体上进行无电源电镀。在电镀前，基体常用极稀的 PdCl_2 溶液作活化处理。

3) 作催化剂，主要应用于石油化工的氢化等过程。在煤的气化过程中，当用 CO 和 H_2 合成甲烷时，发生下列反应：



常用的催化剂为高度分散在氧化铝基体上的镍复合材料（含Ni 25~27%）。这种催化剂不易被 H_2S 、 SO_2 所毒化。

4) 主要用作化学电源，如工业上已生产的 Cd-Ni 、 Fe-Ni 、 Zn-Ni 等电池和 $\text{H}_2\text{-Ni}$ 密封电池，均利用下述反应：



这类电池充电性能好，理论比能较高，价格较便宜，特别是 $\text{H}_2\text{-Ni}$ 密封电池，其理论比能量可达381Wh/kg。

5) 制作颜料和染料，其最重要的是制作一种由钛酸镍为主要组成的黄橙色颜料，该颜料由 TiO_2 、 NiO 和 Sb_2O_3 的混合料在 800°C 下煅烧而成。该颜料覆盖能力强，不易为其他颜料污染；又由于具有金红石或尖晶石的结构，故其化学性能稳定。

镍钴铝酸盐固熔体组成的蓝色颜料，也为尖晶石结构，其中含 NiAl_2O_4 15~20%，余为 CoAl_2O_4 。由磷酸镍组成的颜料具有鲜

黄色，其分子式为 $\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3$ 及 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，如果将 NiCO_3 的配比增加，则可使色彩逐渐变为暗黄绿色。

镍的联胺甲基络合物则呈鲜艳的黄绿色，特别适合于作呢毛织品的染料。

6) 制作陶瓷及铁素体，如陶瓷上常用 NiO 作着色剂，添加 NiO 还能增加料坯与铁素体间的粘结性，并使料坯表面光洁致密。铁素体是一种较新的陶瓷材料，主要用于高频电器设备。镍铁素体属于软型铁素体类，由于其在磁场中具有致磁作用而被广泛重视，镍锌铁素体则常用于制作变压器的铁芯及无线电的天线等。

第四节 提 镍 资 源

在整个地球中镍含量约3%，仅次于铁、氧、硅、镁，占第五位。但在地壳中镍平均含量约为0.008%，居第24位。

一、镍的矿床及矿物

镍在地壳中的平均含量虽然很低，但由于镍的地球化学特征，镍首先存在于铁镁硅铝酸岩浆所形成的铁镁橄榄岩中，在不同的岩石中含镍的一般规律是：氧化镁及氧化铁等碱性脉石中含镍高，二氧化硅及三氧化二铝等酸性脉石中含镍低。镍在各种岩石中的平均含量如表1-5。

在前面的两种火成岩中，原生的矿石主要是橄榄石，其组成为

表 1-5 镍在各种岩石中的平均含量，%

岩石名称	Ni	$\text{MgO} + \text{FeO}$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
橄榄石	0.2	43.3	45.9
辉长石	0.016	16.6	66.6
闪长岩	0.004	11.7	73.4
花岗岩	0.0002	4.4	78.7

$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, 由于镍、钴在八面体结构中的配位场稳定能增加较多, 故可取代铁、镁。

在自然界中, 由两种富集过程生成两种类型的镍矿: 硫化矿和氧化矿。

由于元素亲氧及亲硫性的差异, 在熔融岩浆中, 当有硫元素存在时, 铜、镍、铁、钴等能优先形成硫化矿物, 并富集成硫化物矿床。镍、钴、铜等在不同基性程度的硅酸盐岩浆与硫化物熔体间的分配系数 $K_D = \left[\frac{\text{M}}{\text{Fe}} \right]_{\text{硫化物}} / \left[\frac{\text{M}}{\text{Fe}} \right]_{\text{硅酸盐}}$ 的测定结果如表1-6。

表 1-6
铜镍钴在不同基性程度的硅酸盐岩浆
与硫化物熔体间的分配系数

类 别	安山岩浆	玄武岩浆	橄榄玄武岩浆	橄榄岩浆
温度, °C	1255	1255	1325	1255
Ni	59	42	34	18
Cu	34	35	48	75
Co	—	15	—	—

当硫化物熔体自高温冷却时, 镍、钴、铜及贵金属等富集在首先析出的磁黄铁矿中, 当含 $\text{Ni} \leq 1\%$, Fe/S 比愈接近 1, 其磁性愈强。在继续冷却中, 在固体磁黄铁矿的基体中, 又可析出镍黄铁矿 $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 或镍磁黄铁矿 $(\text{Fe}, \text{Ni})_7\text{S}_8$ 、黄铜矿 CuFeS_2 、硫镍钴矿 $(\text{Ni}, \text{Co})_9\text{S}_8$ 和硫钴铁矿 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 等。其中镍黄铁矿含镍可达 34.23%, 并富集了几乎全部的铂族金属及大部分钴。相反, 金及银却富集于黄铜矿相中, 且基本上不含有镍、钴及铂族元素。

砷化矿有红砷镍矿 (NiAs) 、砷镍矿 (NiAs_2) 、紫砷镍矿 (NiAsS) 等, 常与砷钴矿伴生, 未发现有单独矿床。

氧化镍矿是由含镍的岩石风化淋蚀变富集而成。如以含镍橄榄石为主的橄榄岩, 在含二氧化碳的酸性地面水的长期作用下, 橄榄石被分解, 镁、铁及镍进入溶液; 硅则趋向于形成微粒

的胶状硅酸；铁逐渐氧化并很快呈氢氧化铁沉淀，最终失去水而形成针铁矿和赤铁矿，少量镍、钴也一起沉淀。铁的氧化物沉淀在地表，而镁、镍及硅则留在溶液中进入地表层下，与岩石或土壤作用被中和之后呈含水硅酸盐沉淀下来。由于镍比镁优先沉淀，故在沉淀的矿石中，镍镁比高于溶液中的镍镁比，因此镍得以富集。由于溶入及沉淀多次发生，故一般红土矿中含镍可由原矿的0.5%富集到1.5~4%。其富集比虽然不大，但富集过程可能经历了几千年到几百万年。硅酸镍矿的矿物组成如表1-7。

表 1-7 硅酸镍矿的矿物组成，%

矿物名称	Ni+Co	Fe	Mg	SiO ₂
硅酸镍矿 (Mg, Fe, Ni, Co) ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	一般约3, 最高达47	12~15	22~24	约40
镍蛇纹石 (Mg, Fe, Ni, Co) ₃ Si ₂ O ₇	约1.5	12	约35	约30

北美洲		
红土矿 (60.6%)	美洲 (11.3%)	中美洲 南美洲
	大洋洲及 亚洲 (43.6%)	新喀里多尼亚 菲律宾及印尼
	欧洲(5.7%)	苏联及其他
	美洲 (18.5%)	加拿大
硫化矿 (39.4%)	大洋洲及亚洲 (7.3%)	澳大利亚
	美洲(4.1%)	南非
	欧洲 (9.5%)	苏联及其他
矿床	地区	国家

图 1-2 已证实的镍矿储量分布 (未包括我国在内)

从镍矿种类来说，根据1980年美国矿务局不完全统计资料（见图1-2），全世界的镍矿60%左右为氧化矿，而硫化矿只约为40%。氧化矿主要分布在大洋洲和亚洲，硫化矿集中于北美洲和北欧。据1982年统计资料，世界（我国除外）主要产镍国家的资源列于表1-8。

表 1-8 世界主要产镍国的镍矿资源

国家及地区	可靠储量, 10^4t	估计储量, 10^4t
美 国	多为伴生	270
加 拿 大	820	860
巴 西	70	80
哥伦比亚	60	70
古 巴	320	340
多米尼加	100	120
危地马拉	—	60
委内瑞拉	—	65
希 腊	210	240
芬 兰	4	5
苏 联	800	810
欧洲其他国家	180	200
博茨瓦纳	40	50
南 非	90	100
津巴布韦	20	30
印度尼西亚	230	250
菲 律 宾	550	570
澳大利亚	520	560
新喀里多尼亚	1400	1500
合 计	5400	6200

表1-6中未计入海底锰核资料。据估计全世界有锰核约 $800 \times 10^4\text{t}$ 。表1-6中也未计入我国的镍资源储量。从已查明和正在查明的资源看，我国的镍矿资源是比较丰富的，著名的矿区有金川镍矿和磐石镍矿。

二、硫化镍矿及精矿

硫化矿不同于氧化矿，通常可通过现代选矿工艺富集为精