

[苏联] B.Φ.包尔巴特 N.Ю.列什 著

镍钴冶金新方法

(高压浸出、离子交换、溶剂萃取)

冶金工业出版社

镍钴冶金新方法

(高压浸出, 离子交换, 溶剂萃取)

[苏联]В.Ф.包尔巴特 И.Ю.列什 著

东北工学院有色重金属冶炼教研室 译

冶金工业出版社

本书系根据苏联冶金出版社1976年出版的 В. Ф. Борбат 和 И. Ю. Лещ 所著《Новые процессы в металлургии никеля и кобальта》译出。

本书叙述了在有色金属和贵金属冶炼中的高压过程、离子交换过程与萃取过程，阐明了高压裂解各种物料的理论基础与萃取、吸附浓缩和金属分离的物理化学，列出了这些过程的动力学方面以及为工业实践选择设备方面的有关数据，给出了包括高压过程、离子交换过程和萃取过程的工艺流程。

本书可供从事有色金属冶炼的工程技术人员、科研人员以及高等学校冶金类和化工类专业高年级学生作参考书。

本书由东北工学院有色重金属冶炼教研室译出，参加翻译工作的有姜澜、王彭年、陈国发、肖碧君、贺家齐、李风廉、宋庆双、兰为君等同志，由姜澜、叶国瑞负责审校。

镍 钴 冶 金 新 方 法

(高压浸出，离子交换，溶剂萃取)

(苏联) В. Ф. 包尔巴特 И. Ю. 列什 著

东北工学院有色重金属冶炼教研室 译

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 11 3/4 字数 309 千字

1981年10月第一版 1981年10月第一次印刷

印数 00,001~1,600 册

统一书号：15062·3700 定价1.45元

序 言

最近几年，在湿法冶炼中，高压工艺、吸附和萃取作为裂解矿石、富集和分开溶液中的金属的新工艺具有很大的意义。只要说一下在最近十五年来超过一半的镍钴工业企业采用了高压法来浸出和沉淀金属这一点就够了。实际上铀工业的所有工厂都利用了吸附-萃取过程。人们采用吸附法和萃取法作为主要方法来净化溶液，以制取高纯金属。在工业上采用上述方法生产钼、钨、钒、钴、稀散金属及贵金属也是众所周知的。在铜、锌和锡冶炼中，在高压工艺、吸附和萃取的应用方面进行了研究。

新方法在广阔领域上的迅速发展是由于以下技术经济特点上的原因所引起的：

1. 由于需要增加金属的产量，需要处理新的资源，而这种新资源的处理用过去的已知方法是无效的。

2. 机械制造和化学工艺的发展降低了复杂设备和一系列有机化合物的成本，因此它们在湿法冶炼中的应用就成为适当的了。与此同时看到了利用所研究的方法能获得更便宜金属的趋势。

3. 现代技术对金属纯度要求的增长促使人们去探索可以达到需要标准的新方法。

4. 生产规模的扩大导致对生物界的大量污染。这就需要创建最少量地排放出有害物质的工艺流程。

5. 企业工作经济效果的提高需要缩减生产周期的时间，减少在制品。这就要求人们去建立可以强化工艺过程的新方法。

6. 现代的工艺发展是与劳动生产率的增长和自动化的广泛运用分不开的。工艺的连续化和不需要手工操作，保证了新工艺过程广阔的未来，可以认为它们是现代冶金发展的前景。

新方法在工业上实现的迅速步伐，使得阐明高压过程、吸附过程的理论和实践问题的文献落后于生产的需要，而这又反过来阻碍了进一步应用新工艺工作的进展。

在本书中，作者怀有填补空白的目的。特别注意理论问题，首先是因为这些理论问题进展得最慢。对于实际上与实现工艺直接有关的问题(描述和计算用以进行过程的设备，确定采用高压、吸附及萃取的经济效果的条件)给予更多的篇幅。最后叙述现行的生产、它们的技术经济指标以及设备的形式。在所有研究各种应用问题的情况下，都特别评述了新方法的工艺特点和经济特点，以便按照我们的观点去确定它们在湿法冶炼工艺中的地位。

作者希望，他们的工作能在某种程度上促进在国内企业的工业流程中更广泛地利用新方法。

目 录

序 言	V
-----------	---

第一篇 高压过程

第一章 硫化物的高压氧化	2
第一节 硫化物氧化的规律性	2
第二节 高压氧化热力学	21
第三节 高压氧化的机理	26
第四节 高压浸出动力学	39
第二章 硫化铜镍物料的酸性高压氧化浸出	51
第一节 磁黄铁矿和陨硫铁在高压氧化中的行为	51
第二节 在酸性介质中造岩矿物在硫化物氧化过程中的行为	56
第三节 元素硫在硫化物酸性高压氧化过程中的行为	59
第四节 矿石和精矿成分对浸出过程的影响	69
第三章 镍钴硫化物料的氨性氧化	78
第一节 氨性溶液中钴行为的特点	79
第二节 氨液中钴络合物与三价氢氧化铁的相互作用	87
第四章 高压工艺体系中盐类的平衡和金属的平衡含量	98
第一节 $Me_mO_n-SO_3-H_2O$ 类型的盐类系及 $MeO-Me_2O_3-SO_3-H_2O$ 四元系	98
第二节 $MeSO_4-NH_3-H_2SO_4-H_2O$ 系	104
第三节 在钴的六氨合物系中盐的平衡	111
第四节 在钴的五氨合物系中盐的平衡	119
第五节 某些金属砷酸盐的溶解度	120
第五章 金属的高压沉淀	121
第一节 用氢还原镍和钴	121
第二节 用硫化氢沉淀镍和钴	130

第三节	用一氧化碳从溶液中提取镍和钴	135
第四节	利用高压过程以净化含镍溶液	136
第六章	高压浸出在镍钴工艺中的应用	139
第一节	硫化物物料的酸性氧化浸出	139
第二节	硫化物物料的氨性氧化浸出	151
第三节	硫化物原料不用气体氧化剂的浸出	156
第四节	砷化物料的高压浸出	158
第五节	氧化镍矿的高压酸性浸出	161
第七章	从溶液中高压分离金属	166
第一节	用氢沉淀金属镍	166
第二节	镍钴分离和钴的高压氢还原	172
第三节	在压力下用硫化氢沉淀镍和钴	180
第四节	高压釜析出镍和钴的其它方法	183
第八章	高压过程的经济	183
第一节	高压湿法冶炼处理铜-镍硫化矿的主要冶炼特性	184
第二节	处理铜-镍物料的经济效果	187
第三节	适合于氧化镍矿石及其处理产物的高压工艺的效果	188
第九章	工业用高压釜设备的选择	191

第二篇 交换吸附过程

第十章	离子交换的平衡	204
第一节	离子交换剂的溶胀	204
第二节	离子交换平衡	205
第十一章	离子交换的动力学	208
第一节	膜扩散	209
第二节	凝胶扩散	211
第三节	综合扩散	212
第四节	鉴定过程动力学的实际方法	214
第十二章	有色金属吸附的专题	216
第一节	阳离子交换吸附	217
第二节	阴离子交换吸附	223
第十三章	离子交换在镍、钴以及伴生元素冶炼中的应用	228

第一节	阳离子交换吸附	229
第二节	阴离子交换吸附	238
第十四章	交换吸附设备的计算及其构造	247
第一节	离子交换装置的计算方法	247
第二节	离子交换设备的构造	252
第三篇 元素的分离和提取的萃取方法		
第十五章	萃取过程热力学	264
第一节	一般方程	264
第二节	平衡常数	265
第三节	在水相中的过程	270
第四节	在有机相中的过程	270
第十六章	有色金属和贵金属的萃取	272
第一节	阳离子交换萃取	273
第二节	阴离子交换萃取	282
第三节	按配位机理的萃取	297
第十七章	在提取有色、稀有和贵金属中，萃取法的实 际应用	299
第一节	冶炼中阳离子交换萃取的应用	299
第二节	阴离子交换萃取	309
第三节	有色、稀有和贵金属按配位机理的萃取	324
第十八章	实现萃取过程的设备	326
第一节	重力萃取器	327
第二节	混合-澄清设备	334
第三节	离心萃取器	340
第十九章	交换吸附与萃取过程的经济	346
第一节	离子交换和萃取过程的特点比较	347
第二节	采用吸附和萃取过程富集溶液的效果	349
第三节	采用吸附和萃取过程转换溶液的效果	352
第四节	镍-钴工业中采用吸附和萃取过程来净化溶液及分离金 属的经济效果	355
参考文献		362

第一篇 高压过程

在特殊的密闭设备（高压釜）中，在高温高压下进行的操作叫做高压过程。利用高温高压可以更快并且更完全地实现化学反应。因此很多在通常的条件下进行得很慢和产量低的反应过程，在利用高压釜时就成为完全有效的了。

在镍钴工业中，无论在裂解矿石和中间产物方面，还是在从溶液中析出金属方面，高压过程都得到广泛的应用。

应用高压法于裂解镍钴物料，是由于这种方法具有一系列的优点：

第一，高温和溶液的高氧化-还原电位值（由气体氧化剂的压力而达到的）保证了原料中的铁实际上完全氧化到三价并且水解。此时可以取得将有色金属保留在溶液中的条件。因此，高压裂解镍钴原料可以使得有色金属选择性地提取入溶液中，解决了镍冶炼中主要问题之一——有色金属与铁分离。

第二，在高压裂解硫化物料过程中，有色金属的硫化物氧化成硫酸盐。因此，可以不消耗药剂而能够将金属转移到溶液中。

第三，高压设备的密闭性保证了气体和挥发性药剂的损失减到最小，这样就可以广泛地利用氨溶液于浸出中。这个情况是很重要的，因为有色金属氨络合物的性质可以有成效地利用于工艺流程中。

最后，天然的含镍原料，特别是氧化矿，它们的特点是成分复杂和含有多种有色金属矿物。应用高温高压方法甚至可以裂解最顽固的矿物。因此保证了有价组成分的高的提取率。

在镍钴工业中利用高压方法沉淀金属主要与以下情况有关。

在高压氢下处理镍钴氨溶液可以选择性地将镍呈粉状商品金

属镍沉淀出来。用相似的方法可以从钴的氨溶液中得到金属钴。作业的强化和花费劳动力较少使得高压还原金属法得到广泛的运用。

应用高压沉淀法的另一个重要方面是用硫化氢析出金属硫化物。用硫化氢从酸性溶液中将镍和钴沉淀出来，具有特殊意义，因为可以将有色金属从存在于溶液中的铁、锰和碱土金属中选择性地分出来。

所有这些，导致最近15年来高压过程在国内外的许多镍钴企业的工艺流程中得以实现，并且对新建和新设计的企业显然也将能够得到应用。

第一章 硫化物的高压氧化

第一节 硫化物氧化的规律性

在高压氧化浸出中，有色重金属硫化物的行为问题已为大量的研究所阐明。定量地说明在氧压下硫化物高压浸出过程的简短报导列于表1。

研究这些资料，并用其它文献上定性描述高压氧化的资料进行补充，可以得出以下的规律性：

1. 在酸性和中性介质中，高压氧化硫化物的硫的产物是硫磺及硫酸；在某些情况下也生成少量的硫化氢。这时，当磁黄铁矿、镍黄铁矿和辉钴矿氧化时最容易形成元素硫。

从铜和锌的硫化物中，仅仅是在酸性介质中处理才能生成元素硫。从黄铁矿中获得元素硫则需要低温、低氧压和高酸度；在其它情况下，黄铁矿的硫的氧化则生成硫酸根离子。在酸性介质中，金属以离子状态进入溶液中。铁是例外，它被氧化成三价状态，水解，完全地或部分地以氢氧化物或硷性硫酸盐状态沉淀下来。

在硷性介质中，硫基本上氧化成硫酸根离子，但是部分可以呈不饱和化合物的形态 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_3\text{O}_4^{2-}$ 等而存在。在硷性介质中，金属进入溶液呈离子（简单的离子或络合离子）状态，或者水解而沉淀下来。两性金属能够呈阴离子状态进入溶液。

2. 固相表面对过程的影响是非常特殊的。当浸出均一粒度的物料时，就象通常的多相反应一样，过程的速度与最初固相表面积成正比。但是在浸出过程中，表面积的减少通常对过程的速度影响不大。结果，说明氧化程度与时间的关系为直线形。这种线性关系一直到物料的溶解大于50%（在一些特定的情况下可达90%）时还可以观察到。

当增大原料粒度而保持总面积时，则氧化速度上升。换句话说，硫化物氧化的比速度（单位表面积上的氧化速度）随着浸出物料的粒度的增大而增大。由于这个原因，研究过程对试样粒度关系的研究人员得到了很高的氧化比速度，这个比速度当以粉碎的产物操作时无论什么时候都不能实现。

3. 假使过程的速度不受向溶液供氧的速度以及扩散过程所限制，则矿浆的密度对过程的速度无影响。

4. 假使过程在扩散区进行，则搅拌的强烈程度对过程的速度有影响。对于在动力学区进行的过程来说，这个因素不起作用。

5. 介质的酸度对过程起着复杂的作用。在接近中性区，过程的速度是很小的。在pH为5到2区间，增加酸度使过程突然地强化。以后则过程的速度是酸度的线性函数，但是比例系数很小。不过应该指出，在楚加耶夫的研究工作^[4]中，当浸出 Ni_3S_2 时，提高酸度甚至阻碍氧化过程。

在硷性介质中氧化时，硷度对过程速度的影响不是单值性的。

6. 对大多数研究过程来说，浸出速度与氧压的平方根成正比。但是在某些情况下，观察到另外的关系。最常见的倾向是，当提高氧压而超过一定量时，它的影响开始下降。

7. 当提高过程温度时, 过程的速度增大。对于在动力学区进行的反应来说, 对不同的物料活化能值是不同的, 在一些不同的情况下, 甚至对于同样的矿物, 一些研究者也不一致。照例可以发现, 用粒度大的试样操作时的活化能比用粉碎产物操作时要低些。

8. 对于多原子硫化物来说, 可以观察到浸出的阶段性。例如, Cu_2S 的氧化在进行的开始时, 生成 CuS 及 Cu^{2+} , 只有在第二阶段才发生硫化物的完全溶解。

9. 假使在浸出产物中存在一些硫化矿物, 则它们的氧化是有顺序的^[5]。此时在硫化物混合物中, 其中之一种硫化物浸出较单独浸出时快些, 而另一种硫化物浸出则较单独浸出时慢些^[14, 15]。添加黄铁矿和黄铜矿则硫化物的氧化特别强烈。

10. 存在于溶液中的某些离子对过程能起催化作用。 Cu^{2+} ^[12]及 Fe^{2+} 就属于这种离子。

对于硫化物高压氧化所发生的现象的解释, 研究高压过程创始人之一、福尔瓦尔多曾提出所谓的吸附理论, 其实质如下。硫化物的氧化包括一系列的连续阶段:

- 1) 水中的氧溶解 (很快);
- 2) 溶解的氧离解成原子 (很快);
- 3) 氧向硫化物表面扩散 (很快);
- 4) 氧在硫化物表面上的化学吸附 (很快);
- 5) 在硫化物的表面上形成 $[\text{Me}_m, \text{S}_n \cdot k\text{O}]$ 形态的“活性络合物”, 而在溶液的参加下它离解并形成最终产物 (很慢);
- 6) 最终产物向溶液的整体扩散 (很快)。

吸附理论是多博罗霍托夫和其他研究者^[11]进一步发展起来的。在氧化性浸出中, 用这个理论能够解释一系列现象, 特别是过程的速度与氧压的平方根成正比的现象。

同时吸附理论具有一系列重大缺点。首先, 过程主要阶段的定义不清楚, 因为不清楚活性络合物离解时溶液的作用是什么。此外, 用这个理论不能解释很多现象, 如复杂硫化物浸出的阶段

表 1
关于高压浸出硫化物的文献资料报导

浸出试料的成分	实 验 条 件				
	液:固	粉碎粒度	酸 度	氧 压 百万牛顿/米 ² (大气压)	搅拌强度 温 度 ℃
1) 中性及酸性介质					
黄 铁 矿					
44.4%Fe, 50.7% S	32:1	从-70到+50 μ	pH=0.5~6.5	0.13~1(1.3~10)	亚硫酸盐数40 130~190
黄铁矿: 在研究表面影响的实验中,利用比表面积为275厘米 ² /克的从-102到+74 μ 和比表面积为540 厘米 ² /克的从-55到+45 μ 的筛出物。Cu ²⁺ 对过程无催化作用。					
46.22%Fe, 51.40% S, 0.01%Cu (原子比S: Fe=1.95)	(50~12.5): 1	0.1% +150 μ, 0.5% 从 -150 到 +102 μ; 2.8% 从 -102 到 +74 μ; 10.8% 从 -74 到 +55 μ; 64.3% 从 -55 到 +45 μ; 12.5% -45 μ	0~14.7克/升 H ₂ SO ₄	0~0.4(0~4)	600~1180转/分 100~130
黄铁矿FeS ₂ (1)					
不清楚	—	—	—	—	—
磁黄铁矿FeS [2], Cu ²⁺ 对过程起催化作用					
48.38% Fe, 27.77% S, 0.07% Cu, 14.35% H.O. (Fe: S=1: 1)	(22~4): 1	7.1% 从 60 到50 μ; 6.6% 从 50 到 42 μ; 11.7% 从 42 到 35 μ; 74.6% 35 μ	20~135克/升 H ₂ SO ₄	0.1~5(1~50)	400~1200转/分 30~80

续表 1

浸出试料的成分	实 验 条 件				
	液:固	粉碎粒度	酸 度	氧 压 百万牛顿/米 ² (大气压)	搅拌强度 温 度 ℃
磁黄铁矿 FeS ₍₃₎					
48.3% Fe, 45.64% S, 0.08% Cu, 1.19% MgO, 1.72% CaO, 4.56% SiO ₂	(40~3):1	-74 μ	0~30克/升 H ₂ SO ₄	0.5~2(5~20)	Re = 3.2 × 10 ⁴ 95~125
熔过的 FeS, 圆柱形试样					
63.78% Fe, 36.22% S	—	—	11克/升 H ₂ SO ₄	0.5~2(5~20)	未指出 100~175
黄铜矿 CuFeS ₂ , 圆柱形试样〔6〕					
25% Cu, 31% Fe, 31% S, 2~25% 黄铁矿, 5~20% 斑 铜矿, 5~10% 石英岩	—	—	0~30克/升 H ₂ SO ₄	0~2(0~20)	Re = (2.9~ 5.5) × 10 ³ 120~180
黄铜矿 CuFeS ₂					
25% Cu, 32.3% Fe, 32.2% S, (黄铜矿:黄铁 矿 = 2.5:1)	32:1	从-150 到 +74 μ	3~20克/升 H ₂ SO ₄	0.15~1.34 (1.5~13.4)	亚硫酸盐指数 40克/(小时·大 气压) 140~180

续表 1

浸出试料的成分	实 验 条 件				
	液:固	粉 碎 粒 度	酸 度	氧 压 百万牛顿/米 ² (大气压)	搅 拌 强 度 温 度 ℃
辉铜矿Cu ₂ S, 浸出分2阶段进行, 第一次形成CuS, 第二次形成Cu ²⁺ 及SO ₄ ²⁻					
65.6%Cu, 18.8%S (化 学计算式为Cu ₂ S _{1.1})	(64~32):1	29% 从-150 到 +74	30克/升以下	0.08~0.54	100~200 亚硫酸盐指数 40克/ (小时·大 气压)
		μ; 14.4% 从-74 到		(0.8~5.4)	
		+55 μ; 26% 从-55到 +45 μ; 47% -45 μ			
熔过的Cu ₂ S _{0.4} , 经过中间阶段 Cu ₂ S, 形成 CuS					
未指出	72:1	从-100到+200 μ	9.2~36.6克/升	0~2 (0~20)	Re = 3.8 × 10 ⁴ 95~160
熔过的Cu ₂ S, 圆柱形试样					
79.3%Cu, 20.68%S	—	—	0.5~1.5克/升	0.5~2(5~20)	未指出 100~175
沉淀的 Cu ₂ S, Cu ₂ S 的氧化显示出两个阶段, 表明 Fe ³⁺ 对过程起催化作用					
未指出	(620~20):1	未指出	未指出	0.1(1')	未指出 35~80
Cu ₂ S, Cu ₂ S的氧化显示出两个阶段, 表明 Fe ³⁺ 对过程起催化作用					
未指出	(25~10):1	-60 μ	20~80克/升	0.1~2(1~20)	460~1250转/分 40~140

浸出试料的成分	实 验 条 件				
	液:固	粉碎粒度	酸 度	氧 压 百万牛顿/米 ² (大气压)	搅 拌 强 度
Cu ₂ S ⁽⁶⁾ , 铜的浸出超过硫的浸出					
28.8%Cu ₂ S, 60.4%FeS	3.5:1	-43 μ	160克/升	0.35(3.5)	未指出
蓝 铜 矿					
64%Cu, 20.9% S, CuS _{0.95} 形式占蓝铜矿87%, 余为黄铜矿及硅酸盐	64:1	46% 从-150 到 +74 μ; 20.4% 从-74到55 μ; 5.45% 从-55到45 μ; 28% -45 μ	pH = 0.75~1.7	0.34~1.7(3.4~17)	亚硫酸盐指数 40
熔过的 Ni ₃ S ₂ , 圆柱状试样 ⁽⁶⁾					
74.7%Ni, 0.40%Co, 1.42%Cu, 0.26%Fe, 22.6%S	—	—	0~30克/升 H ₂ SO ₄	0.1~3(1~30)	Re = 2.2 × 10 ³ 70~150
熔过的 Ni ₃ S ₂ ⁽⁷⁾					
70%Ni, 27% S	72:1	从-250到+160 μ	8.2~36.9克/升 H ₂ SO ₄	0.1~3(1~30)	Re = 3.8 × 10 ⁴ 100~155

续表 1

浸出试料的成分	实 验 条 件				
	液:固	粉碎粒度	酸 度	氧 压 百万牛顿/米 ² (大气压)	搅拌强度 温 度 ℃
闪 锌 矿 ZnS					
47~48%Zn, 26.5~28% S, 0.6%Cu, 1.8%Pb, 4.3% Fe	80:1	1) 65~75μ 2) 75~85μ	pH = 2~4	0~2(0~20)	Re = 13.5 × 10 ³ 100~200
方铅矿 PbS, 结晶					
杂质: 0.03% Zn, 0.2% Sn, 0.3% Ag, 0.06% Sb	—	—	300克/升醋酸铵	0.34~1.36(3.4~ 13.6)	未指出 91~157
熔过的Ni ₃ S ₂ , 圆柱形试样					
73.91%Ni, 26.03%S	—	—	0.5~1.5克/升 H ₂ SO ₄	0.5~2(5~20)	未研究 100~200
Co ₃ S ₃ , 圆柱形试样					
67.03%Co, 32.97%S	—	—	0.5~1.5克/升 H ₂ SO ₄	0.5~2(5~20)	未研究 100~175
2) 硷 性 介 质 黄铁矿FeS ₂					
44.6%Fe, 47.0%S	37.5:1	未指出	60克/升 NaOH	0.1~1(0~10)	未指出 80~140