

援阿研究工作报告专辑



中国科学院北京冶金研究所
1976 北京

援阿研究报告专辑目录

前 言	1
-----	---

焙 烧

加压氨浸法处理阿尔巴尼亚镍铁合金试验	5
阿尔巴尼亚红土矿沸腾焙烧加压氨浸提取镍钴小型实验	17
阿尔巴尼亚红土矿沸腾焙烧常压氨浸提取镍钴小型实验	41
阿尔巴尼亚红土矿选择性还原焙烧试验 (一)	53
阿尔巴尼亚红土矿选择性还原焙烧试验 (二)	85
阿尔巴尼亚红土矿选择性还原焙烧试验 (三) ——流态化还原焙烧的粒度影响	93
阿尔巴尼亚红土矿选择性还原焙烧试验 (四) ——等还原度状态的研究	99
阿尔巴尼亚红土矿选择性还原焙烧试验 (五) ——铁酸镍的生成、还原和浸出	129

浸 取

阿尔巴尼亚红土矿氨浸过程的研究 (一) ——氨浸过程中钴再沉淀损失问题的考察	143
阿尔巴尼亚红土矿氨浸过程的研究 (二) ——钴氨液中氢氧化铁吸附钴的研究	151
阿尔巴尼亚红土矿氨浸过程的研究 (三) ——氨性碳酸铵溶液中铁氧化物的生成条件及其与钴共沉淀的研究	159
阿尔巴尼亚红土矿氨浸溶液中不饱和硫化物的氧化	171

氢 还 原

碱式碳酸镍浆化氢还原制取镍粉的新工艺	183
碱式碳酸镍的溶解试验	195
含硫镍粉的流态化焙烧脱硫试验	201

工 程

还原焙烧中的返气过程分析及工厂实践	215
还原焙砂沸腾冷却试验	223
两段流态化炉的倾斜溢流管	229
浓相返尘器试验报告	251
湿法冶金中多级过程的计算	273
阿尔巴尼亚红土矿氨浸过程中矿浆粘度的测定	297

钢 铁

阿尔巴尼亚含铬生铁脱铬实验阶段报告.....	309
援阿脱铬摇包模型试验研究报告（一）	315

分 析、物 检

二价钴的间接测定法.....	329
三异辛胺萃取—方波极谱测定大量镍中微量锌.....	335
碘酸钾容量法联合测定镍氨溶液中低含量三种不饱和硫化物.....	343
阿尔巴尼亚红土矿单矿物在选择性还原焙烧和氨浸过程中的物相变化.....	353
蒸馏镍（钴）氨液的沉淀——“碱式碳酸镍”的组成.....	367
阿尔巴尼亚红土矿镍、钴提纯湿法流程中的物相组成及硫行为的考查.....	373

前 言

阿尔巴尼亚蕴藏着丰富的含镍红土铁矿资源，并伴生钴、铬等多种金属。苏联东欧经互会曾一度承担开发利用该资源的任务，准备用火法冶炼生产镍铁与普通钢。1961年春，苏修撕毁阿苏协议，撤走专家，并中断为阿方建设钢铁厂所进行的研究工作。

我国政府坚决支持阿尔巴尼亚的反帝反修斗争，决定援助兄弟的阿尔巴尼亚建设爱尔巴桑钢铁联合企业，自1961年秋国内即开始了试验研究。

为了合理地综合利用资源，提高镍钴产品的经济价值，1970年4月在上海召开的援阿会议上，提出了还原焙烧—氨浸—氢还原湿法提取镍钴的新流程。其特点有：（1）湿法流程技术上较易自动化连续生产，综合利用资源较好，经济上也较合理；（2）还原焙烧采用两段流态化炉，国外是用多膛炉或回转窑；（3）采用加压氢还原新技术生产镍粉和钴粉，代替传统的电解法或仅产出烧结氧化镍的旧流程，产品经济价值较高；（4）湿法提镍钴后的铁渣，经磁选供炼铁与炼钢使用，达到资源综合利用。

我所同志参加了该湿法流程的试验研究工作。与国内各兄弟单位一道共同努力，在较短时间内完成了小型试验与扩大试验，并在上海进行了较长时间的中间工厂连续试验。对该工艺流程及设备等问题组织了一系列攻关试验研究，为援阿大厂的设计与建设，提供了必要的数据与经验，锻炼与培训了大批工人与科技人员。这标志我国湿法冶金技术获得了较大的进展。

以上成绩的取得，是毛主席的革命路线的伟大胜利，是在无产阶级国际主义精神的鼓舞下，在各级党组织的正确领导下，特别是外经部、冶金部、一机部和上海市革委会等领导单位的关怀与指导，上海冶炼厂、上海跃龙化工厂等试验厂的工人师傅与技术人员共同努力奋战，以及马鞍山矿山研究院、北京矿冶研究院、北京有色冶金设计院等科研与设计部门共同努力大力协作的结晶。

现将我所从1970年开始接受该项任务，特别是1973年全面恢复化工冶金任务以来，积极配合上海现厂所进行的试验研究工作，选编29篇报告印成此专辑，供领导上参考和与各兄弟单位交流。主要包括以下几个方面：

焙烧部分，主要是围绕探索提高焙烧镍钴浸出率的途径，查明红土矿选择性还原焙烧的机理，包括焙烧时铁还原度与镍钴浸出率的关系，流态化还原焙烧的粒度影响，等还原度状态的研究，以及模拟的铁酸镍的生成、还原与浸出的研究。

浸取部分，主要是针对目前钴浸取率较低的问题，考察氨浸过程中钴再沉淀损失的原因，查明氨浸时铁钴镍的相互关系，包括氨性溶液中氢氧化物的生成条件及其与钴吸附共沉淀机理的研究等。同时对氨浸溶液中不饱和硫化物的氧化进行了研究。

氢还原部分，主要是对碱式碳酸镍浆化氢还原制取镍粉的新工艺进行较系统的研究，为

解决现流程中存在的一些问题提供了新的可能途径。此外对碱式碳酸镍的溶解和含硫镍粉的流态化焙烧脱硫进行了试验。

工程部分，主要配合上海中间工厂试验设备中的问题进行研究，包括还原焙砂沸腾冷却试验，两段流态化炉的倾斜溢流管研究，浓相返尘器试验，以及氨浸过程矿浆的粘度测定和湿法冶金多级过程计算，焙烧返气过程分析计算等。

钢铁部分，主要配合上钢一厂进行含铬生铁脱铬试验，对脱铬摇包进行模型研究，初步摸清摇包内液体的运动规律。

分析部分，主要配合工艺试验进行过程中元素分析和全分析的方法试验，包括对全过程中硫的行为考察及氨浸过程钴价态分析作了较系统的条件试验。

物检部分，主要对镍钴提纯湿法流程中的物相组成及硫的行为进行了较系统考察，进行了阿矿单矿物焙烧物相变化与浸出关系的研究，并对蒸馏镍氨液的沉淀物碱式碳酸镍的组成进行了研究。

以上各部分的试验方法与研究结果等，可详见各研究报告。本辑仅是将我所前一阶段援阿试验研究的主要工作进行了选编，有一部分工作尚未列入，有些试验研究则还在继续进行中，今后将再继续整理编写。

我们一定要谦虚谨慎，戒骄戒躁，努力工作，与各兄弟单位一道，继续研究与解决现有流程中一些薄弱环节，为使阿尔巴尼亚的爱尔巴桑钢铁联合企业早日顺利投产，贡献我们最大的力量！

焙 烧

加压氨浸法处理阿尔巴尼亚镍铁合金试验

化冶所援阿组

一九七〇年四月

摘 要

本试验依照镍铁合金氧化焙烧——氨浸——氢还原流程,进行了选择性氧化焙烧、加压氨浸、加压氢还原条件试验,实验得到最佳操作条件,并提出镍铁合金的加压氨浸的工艺流程。

实践中发现处理阿尔巴尼亚红土矿若采用从矿石——选择性还原焙烧——加压氨浸——加压氢还原制备镍粉、钴粉,比从镍铁合金开始有更大的优越性,因此建议采用后一湿法流程处理阿红土矿。

一、前 言

1970年1月,我所接受了探索加压氨浸湿法冶金法从镍铁合金提取金属镍铁的试验研究任务。

试验将镍铁合金进行氧化焙烧,选择性地氧化金属铁变为铁氧化物,然后加压氨浸,将镍和钴浸出,与铁分离。实验得到镍浸取率超过96%,钴浸取率超过85%,并证明:镍铁合金→选择性氧化焙烧→加压氨浸分离镍钴与铁→氢还原制备金属镍粉、钴粉,这样一个流程是行得通的。但它的原料镍铁合金,是经过火法电冶一连串冶炼过程获得的产品,将金属铁氧化成氧化物后,再需还原成金属。如此,流程冗长,金属铁总收率低,湿法冶炼应有的优越性实际上被掩盖了。

经过无产阶级文化大革命锻炼的我所援阿组全体同志,在毛主席革命路线指引下,发扬了敢想、敢说、敢干的革命精神。向有关领导提出了从阿尔巴尼亚红土矿通过沸腾炉选择性还原焙烧→加压氨浸→氢还原制取金属镍粉钴粉的设想,得到了外经部等领导单位的重视。

1970年四月底由外经部、冶金部、上海市共同主持在上海召开了援阿钢铁联合企业方案审定会议,会上最后决定采用了上述湿法冶金流程:阿尔巴尼亚红土矿→沸腾炉还原焙烧

→加压氨浸^{浸液}→氢还原制备金属钴镍
 _{浸渣}→炼铁炼钢

现将1970年4月我所提交会议的实验报告摘编于后。

二、镍铁合金的来源及成份

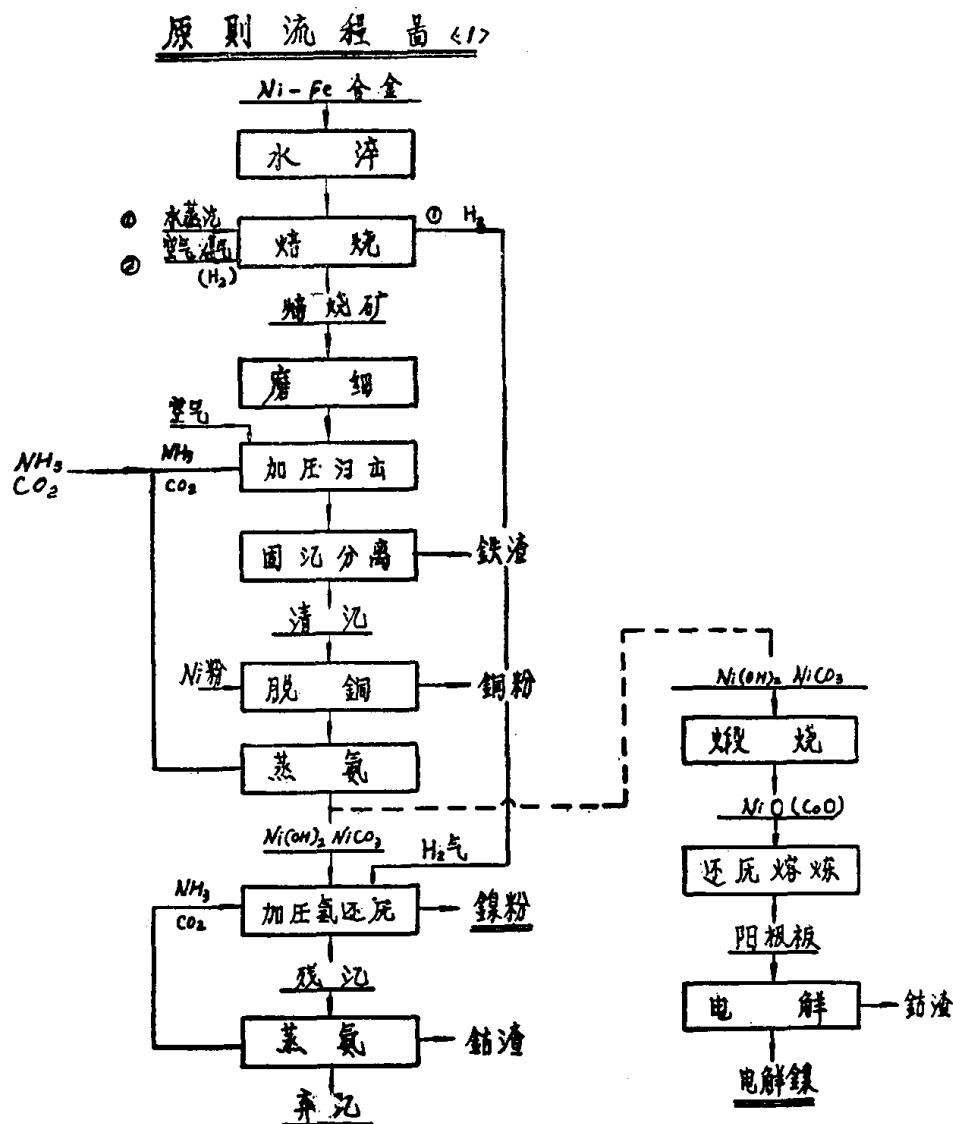
阿尔巴尼亚镍铁矿火法冶炼的总体方案是回转窑——镍铁电炉——半钢电炉——炼钢电

炉的电冶流程得到镍铁合金和钢产品。本实验所用的镍铁合金系浙江横山钢铁厂的产品。合金由上海冶炼厂重新熔化用高压水粉碎，水淬后的粒度为0—3毫米。

镍铁合金的化学成份是：Ni 13.4%，Co 0.78%，Fe 82.6%。

三、加压氨浸湿法冶金原则流程的考虑

镍铁合金加压氨浸原则流程图示于图1。



主流程共分五个部分：焙烧、浸取、固液分离、蒸氨、氢还原、蒸氨后的流程考虑了二种方案：一是高压氢还原，一是电解。前者技术先进，经济合理，但在我国尚缺乏经验，镍的质量还不够高。后者技术成熟，金属质量能够保证，但较为落后，耗电量大。作为氨浸湿法治金总流程，采用氢还原是合理的，它的不足之处，正在试验研究加以克服。因此，在主流程中推荐氢还原工艺。

加压氨浸湿法治金是处理镍铁合金的新工艺。图1建议的主流程具有如下特点：

1. 流程中采用的沸腾炉焙烧，加压浸取，和加压氢还原工艺先进。
2. 氢还原代替传统的电解过程大大简化了流程，强化了冶炼过程，降低了金属的单耗

指标（如电能消耗）。

3. 流程中的氨反复循环使用试剂消耗极小。

4. 氨浸流程中的设备腐蚀问题比较容易解决。

5. 浸取过程中杂质的溶解降到最低程度。金属铁在浸取时就一步与镍钴彻底分离，有利于金属提纯。

由而，氨浸流程比较简单，经济比较合理，符合多快好省的原则，比较适合阿尔巴尼亚国情。

在考虑氨浸流程时也充分估计到钴的浸出率和氢还原镍粉的质量是全流程中的主要矛盾，也是最终估价该流程优越性的主要指标。因此，流程实验就是环绕解决这两个问题而进行的。

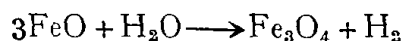
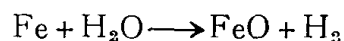
四、流 程 实 验

在实验室进行了流程中关键过程的实验，以确定流程的经济合理性和比较合理的详细流程。现将焙烧、浸取、氢还原的实验情况分叙如下：

1. 焙 烧

当镍铁合金直接氨浸时，其结果很不理想。镍和钴的浸取率都比较低。大量金属铁的存在使得镍钴的浸取变得非常困难。另外，镍铁合金未经焙烧，磨细也是十分困难的。因此，焙烧是加压氨浸前必不可少的预处理过程。焙烧的目的是使金属铁氧化而镍钴保持金属状态。空气氧化焙烧镍的浸取率可达95%，但钴的浸取率只有55%左右。经过一段探索，采用水蒸汽加氢焙烧或水蒸汽焙烧以及氧化还原二段焙烧，可以获得较好的效果。

水蒸汽焙烧过程发生如下反应：

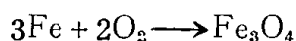
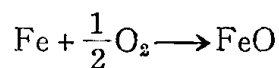


少量的氧化镍、钴可被水蒸汽氧化铁所产生的氢气还原成金属状态。水蒸汽加部分氢气进行焙烧由于氢浓度提高更有利于对镍钴氧化作用的抑制。这在实际上，仅是过程中所产生的氢气进行部分循环，很容易实现。

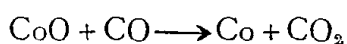
采用空气氧化和煤气还原焙烧其目的完全相同，只是分二段进行便于控制。从工业应用观点来看，利用高压空气雾化液态合金进行氧化，嗣后在某一设备中用煤气还原也是它全有可能实现的。因此，二段焙烧流程有可能大大简化。这方面尚待深入研究。

二段焙烧过程发生如下反应：

氧化焙烧阶段：主要是铁的氧化



还原焙烧：主要是少部分的氧化镍、钴被还原



在这二种焙烧过程中必须严格控制条件，防止铁酸盐的生成。

现将这二种焙烧的实验结果简述如下：

① 水蒸汽焙烧（或水蒸汽加氢）

实验方法：实验在直径32毫米的电加热流态化床内进行，镍铁合金的粒度为0—1毫米，实验系间歇操作，每次加料约200克左右。床温升至实验规定的温度后通水蒸汽或水蒸汽加氢气，这时床内物料流态化，水蒸汽与物料反应完毕将物料取出，冷却，磨细到100%—160网目后，送浸取以检验焙烧效果。

实验结果：

水蒸汽焙烧实验结果：

表1 浸取条件：100℃，NH₄OH6N，(NH₄)₂CO₃4N，液固比=10:1，PO₂=4公斤/厘米²

编 号	焙 烧 条 件		Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %		说 明
	温度℃	时间分	渣 计	液 计	渣 计	液 计	
H-87	897	75	97.3	98.2	69.6	74.3	浸取时间2.5小时
H-96	897	75	94.9	94.1	71.0	70.4	
H-90	910	75	97.6	98.6	69.7	75.2	浸取时间2小时
H-88	910	60	96.1	98.5	69.4	74.0	浸取时间3.5小时
H-86	897	90	95.1	97.3	66.5	70.9	浸取时间4.5小时
H-93	962	45	97.2	93.8	66.6	67.6	浸取时间4.0小时

水蒸汽加氢焙烧实验结果：

表2 浸取条件：80℃，NH₄OH 6N，(NH₄)₂CO₃ 6N，液固比=10:1，PO₃=1公斤/厘米²，
时间=4.5~6.0小时

编 号	焙 烧 条 件		Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
	温 度 °C	时 间 分	渣 计	液 计	渣 计	液 计
H ₂ O-H ₂ -76	974	90	98.9	98.2	85.5	87.1
-78	974	90	98.7	102.0	82.7	85.7
-79	974	90	98.7	99.1	87.5	91.0
H ₂ O-H ₂ -混 ₁	974	90	99.2	99.1	87.6	91.3
H ₂ O-H ₂ -混 ₁	974	90	97.2	96.6	87.3	90.2
H ₂ O-H ₂ -混 ₁	974	90	95.2	94.4	86.6	88.7
H ₂ O-H ₂ -混 ₂	974	90	98.8	96.2	87.8	88.8
H ₂ O-H ₂ -混 ₂	974	90	98.7	98.3	87.2	84.2
H ₂ O-H ₂ -混 ₂	974	90	97.0	98.8	85.6	83.4

② 氧化还原二段焙烧

实验方法：实验设备为管式电炉，氧化焙烧时将0—1毫米水淬粒置于炉内通入空气氧化。还原时通常将氧化后的物料磨细到-160网目粒度，置于炉内，在氮气氛下加热，恒温时即通入煤气。还原后在氮气氛下冷却，嗣后送浸取检验焙烧效果。

实验结果：

着重进行了还原焙烧的实验。还原焙烧主要受温度和时间的影响。

表3 温度对焙烧效果的影响 (还原焙烧时间15分钟)

氧化条件: 900°C, 2小时, 0~3毫米MFe-10%

浸取条件: 100°C, 2小时, NH₄OH 6N, (NH₄)₂CO₃ 4N, -200目

编 号	温 度 °C	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
		渣 计	液 计	渣 计	液 计
Co-2	750	94.2	93.0	65.6	67.8
Co-10	850	98.7	96.5	79.5	80.2
Co-8	900	95.5	94.5	78.0	83.5
Co-12	950	98.0	98.0	77.5	80.2
Co-13	1000	99.1	99.1	79.8	82.5

由上表可见当氧化焙烧和浸取条件固定时, 还原焙烧温度有一最佳区域存在。氧化焙烧900°C, 2小时, 还原焙烧15分钟, 在850°—1000°C之间, 结果较好, 镍的浸取率在97%左右, 钴为80%左右。

表4 还原时间对焙烧效果的影响 (还原温度850°C)

氧化条件: 900°C, 2小时, 0~3毫米, MFe~10%

浸取条件: 100°C, 2小时, NH₄OH 6N, (NH₄)₂CO₃ 4N, -200目

编 号	时 间 分	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
		渣 计	液 计	渣 计	液 计
Co-15	7	96.7	91.9	79.4	82.0
Co-10	15	98.7	96.5	79.5	80.2
Co-5	30	96.2	91.4	71.3	70.3
Co-9	45	79.5	76.3	67.0	77.0
Co-16*	7	99.6	101.0	80.3	83.4
Co-4	30	97.1	97.8	68.4	72.5

* 还原焙烧温度800°C

当氧化焙烧和浸取条件固定时, 在一定还原温度下, 有一最佳时间区域存在, 以7—15分为宜。

以上结果是在浸取试剂浓度为NH₄OH 6N, (NH₄)₂CO₃ 4N下获得的。若改善焙烧条件提高试剂浓度, 浸取率还可相应提高, 见表5。

表5 浸取条件: 80°C, NH₄OH 6N, (NH₄)₂CO₃ 6N, -160目

编 号	时 间	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %		焙 烧 条 件
		渣 计	液 计	渣 计	液 计	
O ₁ -Co-10		99.2	100.5	92.2	94.9	氧化条件: 1000°C 4小时 0~1毫米 还原条件: 800°C30分钟
O ₁ -Co-11		98.8	97.5	91.3	92.4	氧化条件: 1000°C 4小时 还原条件: 900°C15分钟
O ₃ -Co-2		98.8	100.7	91.6	93.1	氧化条件: 950°C 4小时 0~1毫米 还原条件: 800°C45分钟
O ₃ -Co-1		99.0	99.5	92.9	92.7	氧化条件: 850°C 3小时 还原条件: 900°C20分钟

当进行稳定重复试验时，由于煤气的质量下降，钴的浸取率有所下降，见表6。

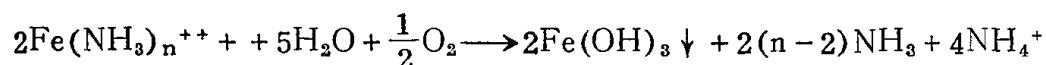
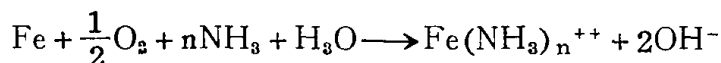
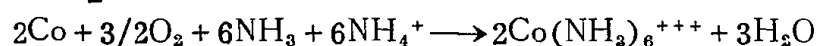
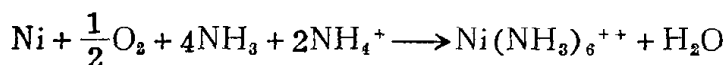
表6 焙烧条件：氧化焙烧：850℃，3小时，-0.2m/m
还原焙烧：900℃，30分钟，-160目
浸取条件：80℃，NH₄OH6N，(NH₄)₂CO₃6N，
PO₂=2公斤/厘米²，-160目

编 号	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %		说 明
	渣 计	液 计	渣 计	液 计	
O ₈ -CO-11	99.4	100	83.2	83.0	重复试验
O ₈ -CO-13	99.4	99.0	82.7	84.3	
O ₈ -CO-混	99.0	98.9	82.5	84.2	重复试验
O ₈ -CO-混	99.3	99.2	82.9	83.0	液固比10:1
O ₈ -CO-混	99.1	97.5	84.4	82.8	重复试验
O ₈ -CO-混	99.3	98.10	85.2	84.3	液固比5:1

经改进后，钴的浸取率可能会上升。

2. 加压氨浸

镍铁合金经过焙烧以后，大部分铁变成 FeO 或 Fe₃O₄，镍钴主要以金属状态赋存。浸出时主要化学反应可写成：



根据热力学计算，金属铁的氧化最优进行，其次是钴，最后是镍。镍钴的氧化物在氨性溶液中溶解是不可能的。铁的氧化物的沉淀会吸附一部分钴，从而降低钴的浸取率。此外，金属铁过多，在浸取过程中矿物表面覆盖有一层 Fe(OH)₃，这对浸取是不利的。因此，浸取要求焙烧过程中尽量将铁氧化而使镍钴不氧化。这是保证高浸取率的重要条件。

根据上述化学反应可以认为：①溶液中应有足够的氧以使金属氧化溶解，加压浸取提高了氧的浓度大大加快了反应速度。②应有足够的氨以中和生成的 H⁺ 和供给镍钴生成稳定的金属氨络合物。③应有足够的阴离子如 CO₃⁻。浸取反应速度和金属浸取率主要受温度，氧分压，溶液组份，液固比等因素的影响。

实验方法：浸取实验在二立升磁力传动机械搅拌高压釜内进行，采用螺旋桨搅拌器，转速可由直流电机调节，釜内有蛇管冷却器。高压釜由电热丝加热，温度由接点温度计自动控制。实验系间歇操作，把所需试剂和矿样加入釜内后加盖密封，经试压保证不漏气后升温。恒温后充空气至所需压力，此时开始计时，反应过程中消耗的氧间断地由纯氧补充以保持规定的氧分压。浸取完毕后冷却，放空，然后开釜出料过滤，滤渣用稀氨水洗涤。滤液和滤渣分别进行元素分析。实验用 NH₄OH 系工业氨水，(NH₄)₂CO₃ 系三级化学试剂。

实验结果：

浸取主要配合焙烧检验焙烧的效果。浸取率是焙烧和浸取的综合效果。采用水蒸汽焙烧后的矿砂初步摸索了一下浸取条件。焙烧的条件不是最佳的，钴的浸取率不太理想，但也可

能看出一些规律。现将结果列于表7，8，9，10。

实验用原料为水蒸汽半氧化焙烧后的矿砂，编号为H_混3~4，焙烧条件：900°C，75分，成份：Ni 11.33%，Co 0.66%，MeFe 11.1%

表7 温度对浸取率的影响

浸取条件：P_{O2} = 4 公斤/厘米²，NH₄OH 6N，(NH₄)₂CO₃ 4N 液固比 = 5:1，-160目

编 号	温 度 °C	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
		渣 计	液 计	渣 计	液 计
A-155	60	97.0	96.1	60.0	63.6
A-146	80	97.3	95.1	67.8	68.9
A-153	100	94.4	96.6	54.1	58.0

表8 溶液组份对浸取率的影响

浸出条件：80°C，液固比：5:1，P_{O2} = 4公斤/厘米²，-160目

编 号	溶 液 组 份 N		Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃	渣 计	液 计	渣 计	液 计
A-162	3	3	88.4	88.9	47.2	46.7
A-161	4	4	99.7	96.7	67.5	70.1
A-146	6	4	97.3	95.1	67.8	68.9
A-163	6	6	96.2	96.3	78.5	80.2
A-176	6	6	97.4	95.2	76.8	78.7
A-165	6	8	97.3	96.4	79.1	81.1

表9 氧分压对浸取率的影响

浸取条件：80°C，NH₄OH, 6N, (NH₄)₂CO₃, 4N，液固比：5:1，-160目

编 号	氧 分 压 公斤/厘米 ²	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
		渣 计	液 计	渣 计	液 计
A-146	4	97.3	95.1	67.8	68.9
A-168	2	96.9	91.4	71.0	71.6
A-158	1	96.2	95.4	72.7	74.8

表10 液固比对浸取率的影响

浸取条件：80°C，P_{O2} = 4公斤/厘米²，NH₄OH 6N，(NH₄)₂CO₃ 4N -160目

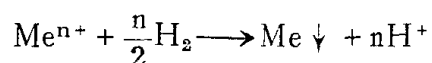
编 号	液 固 比 毫升/克	Ni 浸 取 率 %		Co 浸 取 率 %	
		渣 计	液 计	渣 计	液 计
A-145	10	97.0	95.5	66.7	66.7
A-146	5	97.3	95.1	67.8	68.9
A-147	3	95.3	92.1	61.8	64.5

从表中所列的结果可以看出：溶液组份对浸取率的影响很大，采用 NH_4OH 6N, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 6N 的溶液可获较好的结果。浸取温度不宜过高，在氨性溶液中温度越高，金属氨络离子越不稳定，从而降低浸取率。对镍铁合金焙烧矿宜取 80°C 。增加氧压可加快反应速度，但当增至一定值后，反应不受氧扩散控制，因而继续增加氧分压无明显效果，反而会引起金属的钝化而使浸取率下降。液固比直接影响流程的技术指标，一般宜取低的液固比，但过低会影响浸取效果，在试验的液固比的范围内 10:1 与 5:1 无明显差别，当液固比为 3:1 时浸取率略有下降。

3. 加压氢还原

加压氢还原是采用氢气从水溶液中，直接提取金属粉末的湿法冶金新工艺。它不仅具有生产效率高，成本低，设备紧凑等优点，而且还可进行选择性的还原以便使镍钴分离。因而是一种有效的金属提纯和分离的方法。随着粉末冶金的发展，加压氢还原又显示了另外一些独特方面，为生产特殊粉末开辟了新的途径。近二十年来这项新技术有较大的发展，在铜镍钴冶金中获得了工业应用。

加压氢还原过程实质上是电化学置换反应，它的反应式可写成：



凡金属的还原电位比氢的还原电位负的均有可能被氢气还原成金属。镍氨溶液中应有一定的氨以中和还原过程中产生的 H^+ ，并使反应生成粉末状镍，而不生成镍片。铵盐的存在主要是调节溶液 pH 和防止金属盐的水解。在工业上目前采用的多系 $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液系统。这方面技术比较成熟，但由于硫的存在给金属的纯度带来不利影响。 $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液系统的氢还原还很少有报导。结合镍铁合金氨浸流程，采用 $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 系统有它有利的方面。例如：镍粉纯度高，试剂便于循环使用，氢还原残液的蒸馏比硫化氢沉淀过程简单，腐蚀问题较小等。但也有不利的因素如管道易堵塞，系统压力较高，缺乏经验等。为了与硫氨系统进行比较，我们对碳氨系统的氢还原进行了大胆的探索。

实验用的原料系浸出液，除铜后蒸氨沉淀析出的碱式碳酸镍(钴)。实验设备与方法基本上与加压浸取相同，只是气氛和物料不同而已。碱式碳酸镍按一定比例配入氨和碳酸铵，同时加入镍粉作还原晶种。反应终点由残液中的镍钴比来控制，通常在 Ni 和 Co 重量比在 2:1 左右。

浸出液蒸氨沉淀后，用 4N NH_4OH 和 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶解配成含 Ni 40g/l 左右的溶液。在高压釜内氮气气氛下，用镍粉作还原剂，进行除铜。镍粉用 5% HCl 处理，控制温度 75°C ，时间 2 小时。铜的还原率可达 99% 左右，溶液中残存的铜在 0.005g/l 以下。还原后的镍粉经酸洗后仍可循环使用，我们已循环使用 4 次以上，除 Cu 效果未降低。

实验结果如下：

$\text{NH}_3(\text{OH}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ni 粉 量	温度 $^\circ\text{C}$	时 间	Cu 还原率	溶液残存Cu g/l
4 N + 4 N	6 g/l (红旗岭)	75°	2 小时	99%	0.002
4 N + 4 N	10g/l (阿尔巴尼亚原料制得的镍粉)	75°	4 小时	98.2%	0.0054
4 N + 4 N	10g/l (阿尔巴尼亚原料制得的镍粉)	75°	4 小时	99.1%	0.0036

目前除铜工作仍继续进行，进一步降低还原剂镍粉数量和寻找新的除铜方法。

$\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液系统优先还原镍粉，进行镍钴分离的实验，用阿尔巴尼亚浸出液进行了十几次。还原溶液含 Ni 40~46 g/l，含 Co 1.3~1.4 g/l。还原温度 160°C P_{H_2} 20 大气压，总压 30~40 大气压，时间 20—30 分钟，晶种 8 g (用 NiSO_4 溶液制备)。初步数据如下：

编 号	$\text{NH}_3:\text{Ni}:(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 克分子比	Ni粉中Co含量 (%)	残液中Ni含量 (g/l)	备 注
AR-1	4:1:0.2	0.758	1.56	反应时间75分
AR-2	4:1:0.2	0.506	5.28	
AR-3	2:1:0.16	0.36	4.60	
AR-4	2:1:0.3	0.76	0.84	
AR-5	2:1:0.3	0.42	5.40	
AR-6	1:1:1	0.995	0.43	
AR-7	1:1:2	0.63	3.76	
AR-8	1.5:1:1	0.57	5.30	
AR-9	1.5:1:1	0.71	3.26	
AR-10	2.5:1:1	0.78	1.56	
AR-11	2.5:1:1	0.65	1.92	
AR-12	3:1:1	0.74	1.64	
AR-13	3:1:1	0.98	1.11	
AR-14	4:1:1	0.89	1.64	

$\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液系统在氢还原后，镍粉中含有一定量的碳，为了降低镍粉中的碳，在管式炉内加热到 $500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ ，氮气氛下，经一小时焙烧，可使镍粉中的碳降低到 0.001 左右。用阿料制得的镍粉焙烧条件和结果：

编 号	温 度 $^\circ\text{C}$	时 间 分	Ni 粉 中 C 含 量 (%)
ARc-1	600	60	0.001
ARc-2	500	60	0.0086
ARc-3	800	40	0
ARc-4	600	40	0.003

初步结果：

1. 浸出液蒸氨后用红旗岭镍粉还原除铜，除铜率在 99% 左右，溶液中 Cu 含量在 0.002 g/l 左右。用阿料原液制得的镍粉作还原剂，除铜率虽可达 99% 左右，但镍粉用量较大，同时还原后的镍粉下步如何处理，还必须进一步工作和考虑。

2. 镍粉经管式炉焙烧，碳含量可降低到 0.001 左右。镍粉中铜和碳含量均能达到一号镍指标。

3. 镍钴分离从实验结果来看，并不十分理想，初步可以认为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度在克分子比 1 以上时， NH_3 浓度的变化对抑止钴的效果基本上变化不大。低碳氨和高氨对钴的抑止效果尚看不出明显效果。从还原率和减少水解角度来看， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度过低并不有利，实验中也可看出。因工作做得很少，目前尚不能有明确结论，尚待下一步继续摸索。

4. 化学分析方法

配合焙烧、浸取实验，分析的主要元素是铁、镍、钴。

分析金属相铁采用氯化汞法，溶液中的铁是在盐酸介质中用乙酸异戊萃取，用磺基水杨酸比色。镍是用二甲基乙二肟直接比色法。对于含镍10%的物料误差为 $\pm 0.15\%$ 。钴是用硝基红盐比色法。对含Co 0.5%的物料误差为 $\pm 0.02\%$ 。金属相镍钴的测定是将试料用 KC_4Cl_9 溶液处理，溶液中的铜用铝箔还原除去，用比色法测定，镍和钴这种变价元素的测定方法还存在一定的问题尚需进一步解决。

五、镍铁合金氧化焙烧氨浸流程示意图

镍铁合金加压氨浸详细工艺流程图示于图2。

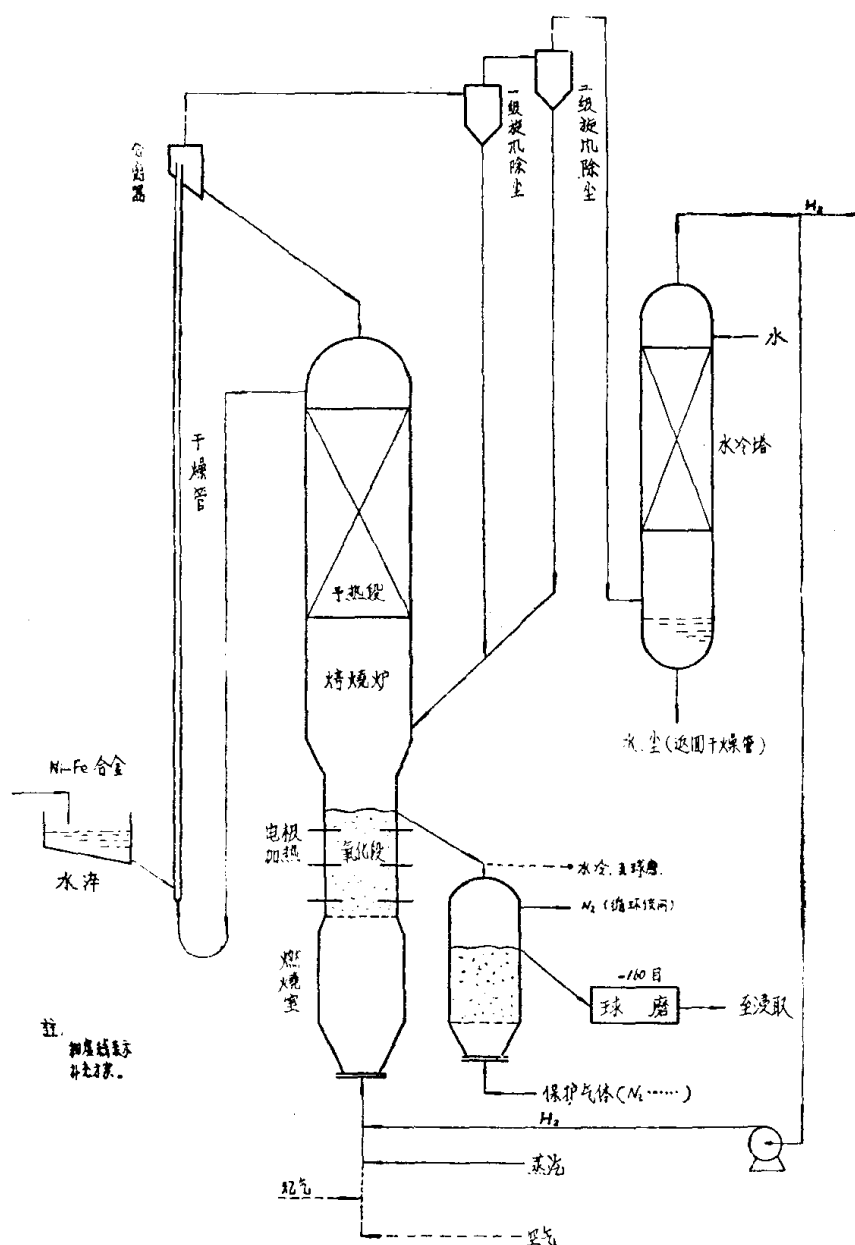


图2-1 水蒸汽加氢焙烧流程示意