

提 镍 技 术

(内部参考使用)

一九七二年四月

76.163
606
C.2

編譯者的話

本书是摘编，译自加拿大1967年出版的J. R. 小博尔德(Boldt, Jr.)著的“提镍”(The Winning of Nickel)一书。该书共分四章：第一章是镍的地质；第二章是镍的采矿；第三章是硫化镍矿的提取冶金；第四章是氧化镍矿的提取冶金，包括镍的地质、采矿、选矿、火法冶金和湿法冶金等，从历史的发展过程，到现今的矿山和冶炼厂的生产实践，作了比较详细的系统叙述，收集资料较多，内容比较丰富。

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，考虑到当前工作的需要，我们先从该书的第三和第四章中重点译出镍的湿法冶金部分，也选译了一部分应用流态化技术方面、火法冶金以及汽化冶金等方面的有关章节，摘译汇编成这本“提镍技术”一书，供内部参考使用。

本书由对外经济联络部翻译组翻译，中国科学院化工冶金研究所的几位同志参加校译和整理的工作。原书中的计量单位均已由英制换算成公制，选译的一些工艺流程图表也经过整编。但由于我们学习毛主席著作很不够，外文和业务水平均低，时间也很仓促，本书的选题和翻译等方面一定会有不少缺点和错误，请同志们批评和指出，以便在全书翻译出版时改正。

1972年4月于北京

10580/1



目 录

第一章 硫化镍矿的提取冶金	(1)
一、湿法冶金	(1)
1. 高压氨浸法——舍利特高尔顿厂	(6)
2. 从磁黄铁矿中回收铁和镍	(15)
2-1. 国际镍公司铁矿回收工艺过程	(15)
2-2. 鹰桥磁黄铁矿工艺过程	(27)
二、火法冶金	(30)
1. 国际镍公司的焙烧和冶炼——汤普森冶炼厂	(30)
2. 硫化镍与硫化铜的分离——国际镍公司的含铜高冰镍分离的生产实践	(31)
3. 铜崖厂的硫化镍焙烧	(33)
4. 电解精炼——国际镍公司精炼厂的生产实践	(35)
三、汽化冶金	(40)
1. 国际镍公司的常压羰基镍法	(40)
2. 加压羰基镍法	(43)
第二章 氧化镍矿的提取冶金	(46)
一、氧化矿的湿法冶金	(47)
1. 常压氨浸取——尼加罗厂	(47)
2. 高压硫酸浸取——自由港硫公司	(54)
参考文献	(63)

第一章 硫化镍矿的提取冶金

人类迄今开采的大部分镍矿床，大都是由含硫的矿物组成的。这些硫化物的特性，对于研究如何从中获取有价值金属成分的科学技术的发展，具有重要的意义。十九世纪后期，在加拿大安大略省（Ontario）的苏必利尔（Sudbury）地区发现和开采了硫化物的矿床，使该地区成为世界上镍的主要产地，并在长期经验积累的基础上，产生了各种提镍的工艺。后来，在芬兰和在加拿大曼尼托巴省（Manitoba）的利恩（Lynn）湖和汤普森（Thompson）地区也发现了硫化矿，这导致新企业和新工艺的建立。苏联也正在开采类似的矿床。虽然氧化镍矿日渐成为镍的重要来源，但目前世界上产镍量的四分之三左右仍是从硫化物的镍矿物中取得的。

硫化镍矿提取冶金的发展，受多种因素的影响。因为硫化物矿物与脉石矿物是呈明显分离的颗粒状态出现，这种矿石易于在操作过程的一开始就用机械方法将其大部分的脉石成分除去。其他金属（特别是铜和铁）的硫化物的存在特征也很重要，这些金属与硫结合，构成矿石中矿物的组成部分。从一开始，镍-铜分离和除铁就是镍冶金的中心问题。尤其是最近，铁的回收变成很重要的问题。此外，这种矿石通常还含有少量的但很重要的钴和贵金属，因此，一种提取方法可能会有助于这些金属的回收，而另一种提取方法就可能把这些金属损失掉。

硫本身也是一个基本因素。在形成矿石时，硫起着富集有价值元素的重要作用；但在提取冶金时，这些有价值元素就必须与硫解离。提取冶金学家是利用各种金属对硫和氧的亲力的差异，在脱硫时将这些金属彼此分开。当经济上有利时，硫也以适于市场需要的形式予以回收。

从这种矿石中提取镍，包括一系列富集和精炼的步骤。过程的设计，是要使提取后产品的品位逐步提高，而处理的物料量则逐步减少。与此指导原则相关，并且同等重要的是，应使在每一步骤中有价值物料的损失保持在最小值。在最前面的实际处理阶段中，将不需要的物料大量地排除，而使有用产品的回收率提高到经济上有利的程度，这是提取冶金的一条极好的法则。

一、湿法冶金

直到四十年代，从矿石中提取粗镍所用的方法还只有火法冶金一种。一部分原因是由于一种自然形成的倾向，即早期的镍冶金是随着当时已有的硫化铜矿处理方法而发展出来的。加拿大的矿石多为镍-铜矿床，因此就更是这种情况了。

近年来，湿法冶金（用化学溶解法提取金属）已成为从矿石中回收镍的一种重要方法。现已有好几个工厂采用湿法冶金方法从氧化矿及富含镍黄铁矿的硫化物精矿中提取镍。其他工厂是处理含镍磁黄铁矿的精矿来回收高品位铁矿及镍。无论是本章中所介绍的那些用于处理硫化矿的方法，还是将在下一章中介绍的那些用于处理氧化矿的方法，在分析这些

湿法过程之前，结合镍的提取，简要地介绍一下湿法冶金的一些基本知识将是有益的。

湿法化学提取过程的主要目的，是把所需要的元素选择性地浸出至水相，使这些元素与其他不需要的主体物质相分离。已有许多种试剂能使金属从矿石或精矿中溶解出来形成水相，但目前可用作浸取普通金属而成本足够便宜的试剂也还不过只是几种。除了成本因素以外，其他的重要因素是：溶剂选择性浸取有用金属的能力、试剂回收的难易和试剂对过程设备的腐蚀性。常用的溶剂有各种酸和碱的水溶液及某些盐类。在镍冶金方面，广泛使用氨，因为氨对镍、铜和钴是一种高选择性的溶剂，容易回收，并适用于碳钢设备。氨对这些元素的选择性，是由于能形成稳定的氨复合物，称为氨络合物 $[M(NH_3)_n]^{+}$ ，其中 n 值可为1—6。也常使用硫酸，因其价廉和作用强烈，而弥补了选择性差的缺点。盐酸和硝酸均为高效溶剂，但由于其选择性差和对设备的腐蚀性强，在工业上的使用受到了限制。

湿法冶金中也常使用将气态试剂溶于浸取液中。如氨一样，氧就是一例。水相中所能溶解的气体量，是取决于与溶液接触时的压力、溶液的成分和操作系统的温度。气体试剂的溶解度，是随其压力的增加而增大，而随溶液含盐浓度的增大而减小。提高温度在开始时会降低气体的溶解度，通常在75—100℃之间溶解度最低，随后溶解度再大幅度上升，当然加热系统应保持在一定的压力条件下，以防止水相的汽化。

为达到选择性浸取的目的，基本上可有两种不同的方法。第一种方法是基于有利的动力学因素——即各种化学反应进行速度的差别。有时一些不需要的元素在浸取液中具有一定的溶解度，但其溶出的速度却比所需要的金属的溶出速度慢得多，因此在允许的浸取时间内，不需要的元素进入溶液中的量是极为有限的。第二种方法是基于热力学的或平衡的因素。这时，所需要的金属在溶剂中的溶出能力很强，而不需要的元素的溶出能力则很差，因此不管浸取时间多长，不需要的元素的浓度始终是很低的。有时，可用热预处理（例如选择性焙烧或选择性还原），或用调节试剂浓度或溶液温度的方法，来实现上述条件。

热预处理（在流态化床反应器、回转窑或多膛炉内进行）的目的，是为了可以改善下一步浸取过程的选择性，或为了可以使用较价廉的溶剂，或是两种作用都有。硫化物精矿在一定的氧化条件下进行焙烧，可以得出氧化物和水溶性硫酸盐的混合物，或是完全氧化了的焙砂。这样，焙烧含镍磁黄铁矿就能得出氧化铁和水溶性的硫酸镍、硫酸钴和硫酸铜的混合物。于是，所需要的有用金属就能用简单的水浸方法来达到分离的目的。如进料为氧化物，则可进行还原焙烧，控制气相成分，以获得预定比例的氧化物和金属。因此，上述这种磁黄铁矿可先焙烧成氧化物，然后进行控制还原焙烧，得出一种产品，其中铁主要呈各种铁的氧化物状态存在，而镍则主要呈便于进行选择性溶出的金属状态存在。

用氯化焙烧的方法，也能达到适于选择性水浸的条件。例如，硫化矿或精矿与氯化钠紧密混合接触进行焙烧，可生成硫酸钠（ Na_2SO_4 ）和所需要金属的可溶性氯化物。再如，硅酸盐矿物与钠盐混合进行烧结或熔融时，可以破坏硅酸盐的结构，并生成所需要金属的可溶性钠盐。

提高浸取液选择性的其他方法是，控制溶液的成分和温度，以改变正常的溶解度。浸取液的选择性，通常可通过控制溶剂浓度的方法来达到。提高溶液的温度，也可改变物质的溶解度。大约在150℃以下，大多数金属化合物的溶解度是随温度上升而提高，但若继续升温，溶解度就会随温度上升而下降。根据有用金属和杂质在某一特定溶剂中溶解度之间的内在差别，可充分利用温度对溶解度的关系，以提高浸取的选择性。这为某种处理氧化

镍矿的湿法冶金过程提供了基础，在这个过程中所用的溶剂为硫酸。这种矿石如果在常温下用硫酸进行浸出时，其含铁成分虽比镍和钴的溶解度低，但也随镍和钴一道溶出。当操作系统的温度升高时，铁在溶液中的溶解度降低。与此同时，镍和钴的溶解度也相应变得较低。但有可能确定出一个浸取温度，在此温度条件下，大部分的镍和钴能够溶出，而大部分的铁则不溶出。

除了为得到选择性而确定的浸取条件外，尽可能快地溶出所需要的元素，在经济上也是重要的。有时，为得到最佳的选择性而确定的条件并不能同时获得最佳的动力学条件，因此冶金学家就必须在选择性和浸取速度之间找出一个适宜的条件。对一定的液-固界面说来，试剂浓度和温度也就成为影响浸取速度的主要控制变数。

为把全部所需要的金属都从进料中溶出，浸取反应中所用的试剂量，至少应与进行反应的化学计量方程式所要求的量相等。另一方面，溶出速度通常取决于整个化学计量方程式中少数溶剂的浓度。化学计量方程式是一系列表示实际溶出机理的“单元”(“elementary”)方程式的总和，这些方程式是以原子状态描述一种金属从固体进料浸取进入水相所进行的各个单元化学反应——这些反应是以不同的速度进行的。由于每个这样的反应必须在金属溶出之前就发生，因此溶出的速度不能快于最慢的单元反应这一步。这一缓慢的反应通常称为决定速度的反应步骤。大部分单元化学反应的速度，是随着这一步中所含反应物的浓度和操作系统的温度的提高而增加。因此，加快浸取速度的方法之一是，维持决定反应速度这一步中的有关反应物以高的浓度。提高温度则更为有效，可使溶出速度大为加速。在接近室温时，温度每升高 10°C ，能使许多化学反应的速度大约增加一倍。如果决定反应速度这一步为化学反应，例如具有氧化还原过程的固体表面溶解，在浸取过程中则会观察到同样的反应速度与温度的关系。

传递过程(主要是扩散)，在化学反应机理中具有重要的作用。由于在反应物实际接触之前任何单元反应都不可能发生，所以应该充分搅拌水相，使反应物完全混合在一起。否则在主体液相中的扩散，就有可能成为决定反应速度的因素。搅拌还起着另一种关键作用。有些单元步骤是涉及到溶液中的试剂与含有待浸取金属的固体表面之间的反应。由于在此界面上总有一层“停滞”(“Stagnant”)液体组成的薄膜(界面层)，溶液中的试剂必须扩散通过这一界面层，吸附在固体上，并与固体发生反应，而反应产物又必须再扩散回到溶液主体中去。如果扩散步骤比任何一个单元反应都慢，那么反应速度就为扩散控制或传递控制。在这种情况下，提高搅拌速度可使浸取速度得到一定程度的提高。这样做通常可以使固体表面与溶液之间的相对运动增加，并可使试剂所必须扩散通过的界面层变薄。但由于非常细的颗粒在搅拌时是随着液体面运动的，所以相对说来，搅拌不会影响到围绕着这些颗粒的界面层的厚度。这部分物料在浸取时是属于动力学问题，这种物料对其后的液-固分离也会带来一定的困难。

在接近室温的条件下，通常要提高温度 30°C 左右，才能使扩散控制类型的反应速度增加一倍。提高温度对水相中的扩散所起的作用，通常要比对化学反应所起的作用为小，可利用这一区别来确定传递过程是否为决定反应速度的一步。在其他条件不变的情况下，提高温度可引起决定反应速度的步骤发生变换。在低温和强烈搅拌的情况下，表面上的反应可能是决定反应速度的步骤。当温度提高时，表面反应速度的增加要比扩散速度的增加快得多。因此，当达到一定温度后，表面反应要比扩散过程快。这样，扩散过程就变为决定速

度的因素。由于这个原因，在高温和低浓度的情况下，扩散就常常是决定速度的步骤。不管怎样，从理论上说，在一定的温度和浓度条件下，浸取的最大理论速度不可能超过试剂扩散通过反应界面的速度。例如，在室温条件下，1克分子浓度的反应物浸取的最大理论速度约为3.2克分子/小时·厘米²（反应表面积）。如前所述，温度每升高30℃，浸取速度大约可增加一倍。

当提取金属接近完毕时，浸取速度要下降。在经济效果上，必须同时兼顾到由于提取不完全所造成的有价值金属的损失和由于延长浸取时间所造成的工厂生产能力的下降这两个因素。浸取速度下降可能是由于几种原因。由于大部分所需要的元素已经溶出，这些元素的浓度已很低了。另外，金属成分浸出后，在固体中就留下许多微小孔隙。由于搅拌对这些微小孔隙内的液体所起的作用不大，处于浸取液主体和固体内表面之间的有散界面层就变得更厚了。这时，扩散通过该界面层就会变为决定速度的步骤。这些因素强调有必要在浸取之前尽可能将待溶解的矿物用物理方法进行解离。最佳粒度表示一种平衡，即一方面由于颗粒表面积增大加快了反应速度，另一方面则造成了上面已提到的浸取细泥矿浆所遇到的实际困难，这两者之间需要权衡利弊。

最后阶段速度下降的另一原因，是由于浸取反应中试剂的消耗，试剂的浓度降低了。这种情况在间歇浸取时是经常出现的，间歇浸取就是在容器内放进一定数量的进料和溶剂，让其在一定的时间内进行反应。避免这种情况的一种标准方法，是采用连续逆流浸取操作，使固体与液体以相反的方向流动通过一系列的浸取槽。在此方法中，新加入的固体与含

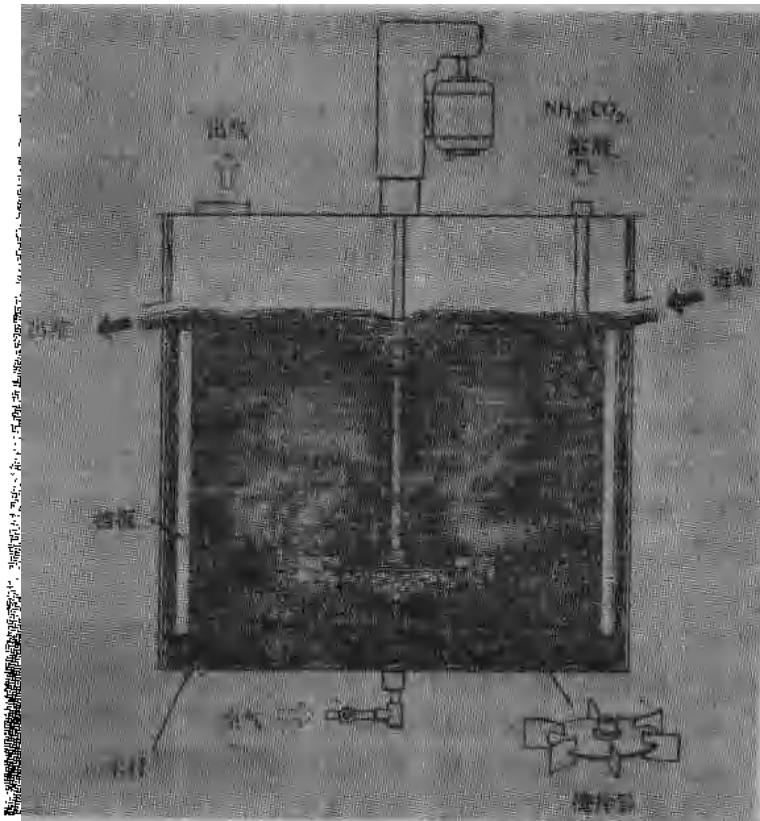


图1 机械搅拌浸取槽剖视图

高浓度金属成分的液体相接触，而接近残料的固体则由新加入的溶剂来浸取。在整个操作中，溶解速度更为均匀，最终浸取也更为完全。此法通常是采用逆流倾析。在此方法中，搅拌的浸取槽是与浓密机间隔连接。待浸取的固体进入这一系列浸取槽的第一个槽内，并与溶剂一起进行搅拌。然后矿浆在第一台浓密机内浓密，已经过一次浸取的物料再逐级泵到下一级浸取槽和浓密机内，新加入的浸取液则进到最后一个浸取槽内，并与接近残料的固体一起进行搅拌。所浸取后的矿浆在最后一台浓密机内浓密，金属含量提高了的溶液，逐级泵到前面的一个浸取槽中，与固体物料形成逆流流动。有时，如果不需要进行搅拌，就可以简单地在一系列浓密机内进行浸取。

选择性地快速浸取固体物料的物理要求，可采用不同的设备来解决。在镍冶金中，待浸取的物料一般是硫化矿浮选精矿或氧化矿细粉。对于这两种物料，都必须有不断搅拌的容器里进行浸取，使物料能悬浮于水相中。可采用叶轮进行机械搅拌，也可将气体（一般为空气）鼓泡注入矿浆形成气力搅拌。浸取槽按其操作时的压力，基本上可以划分为常压和高压两种。常压浸取槽可用金属、水泥或木料制成，必要时可以加上内衬，防止浸取液的腐蚀。常压浸取槽可设计成简单的带有搅拌的贮液容器。在高压操作时，要使用称为高压釜的特殊容器。这些高压釜要用金属制成，以增加强度。除装有搅拌器外，通常还装备有加热或冷却的装置。图 1，图 2 和图 3 是三种典型的浸取容器。

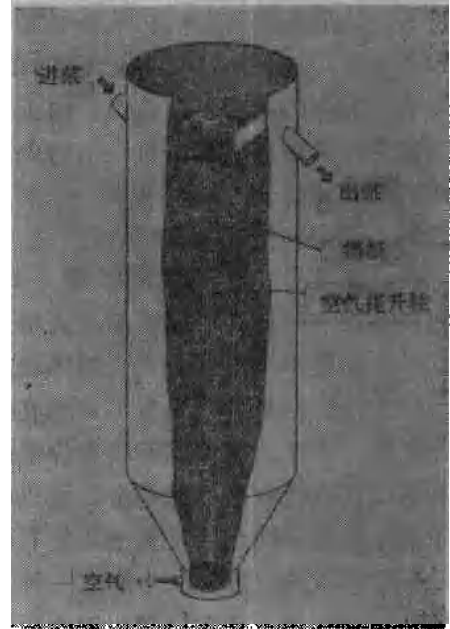


图 2 巴秋克浸取槽剖视图

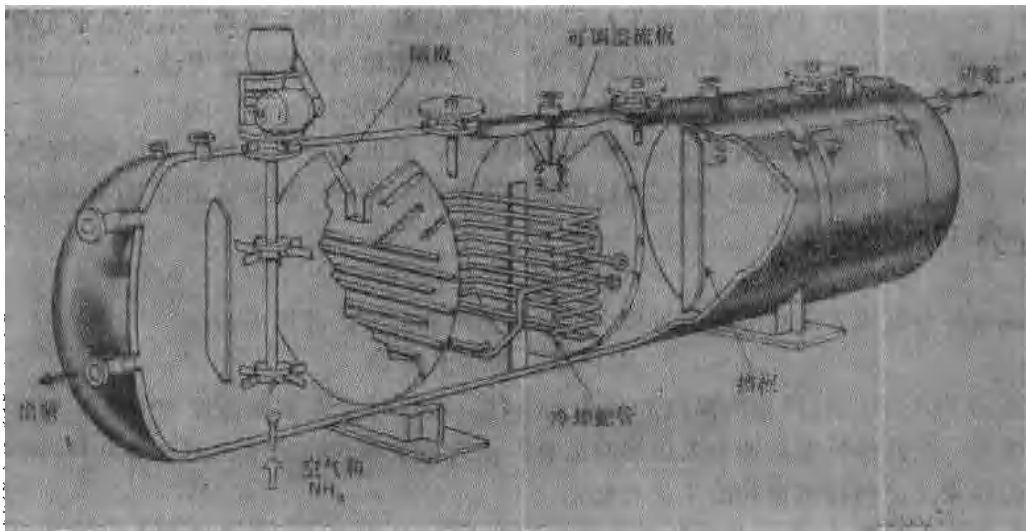


图 3 舍利特高尔顿高压釜剖视图

浸取完毕后，必须与残余的固体分离而回收出溶液。最常用的方法有浓密、过滤或磁选法。在镍冶金中，用于分离溶液与脉石的主要方法，是在一系列浓密机内进行逆流倾析。

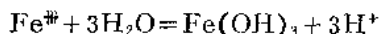
其操作过程基本上与上述逆流浸取相似。洗涤水引入到最末一级最终排料的浓密机里，其溢流则流到前一级浓密机中，再逐级流到第一级进入浸取残料的浓密机内。这样，洗涤液中的金属成分逐级增加。洗涤和浓密的级数，一般是取决于固体沉降的性能和清除最终残余金属成分在经济上是否合理。

处理大量物料时，最普通的固-液分离方法是采用简单的重力浓密法。旋流器和离心机方法也能使固-液分离。这种装置是通过高速度旋转矿浆，给固体物料施以离心力。所得到的超重力，把固体物料旋送到容器周壁。从容器一端压出浓密后的矿浆底流，而固体浓度低的溶液则从另一端流出。由于这样加到固体物料上的机械力而产生的底流，其所含的溶液要比简单重力浓密机产出的少，故所需的倾析级数也可少些。但由于需要进行维修，并消耗机械动力，特别是离心机更是这样，因此上面的一些优点就被抵消了。离心机一般是用于量少和价高的物料。

过滤是另一种常用的固-液分离方法，通常是使用于重力浓密之后。如果浸取后的残余物料是带有磁性的，就可用湿式磁选机将其从浸取液中分离出来。

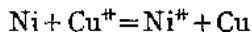
从富液中回收金属成为固体状态，可有许多种方法。通常是将浸取系统来的溶液直接进行选择回收。但也有不可能直接进行选择回收的情况，这时就需要对液体先进行净化处理，不使其他金属污染有价值的产品。如果其他金属也是有价值的话，就必须找出一种方法再次提取，使这些金属能以较纯的形式从液体中分离出来。在镍的湿法冶金中，用于清除杂质和回收镍及其他共生有用金属的方法有：化学沉淀、置换、氢还原和电解。

化学沉淀（在溶液中形成一种不溶解的化合物）可通过加进一种物质来实现。例如，通常用硫化氢来使铜以硫化铜的形式从溶液中沉淀出来。有时也可通过使溶液中金属的氧化状态改变，引起水解而产生沉淀。金属离子与水解离时产生的氢氧根相反应。例如，三价铁离子与水反应而沉淀出氢氧化铁：

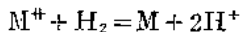


通过除去一种络合剂（例如氨的挥发），也可产生沉淀，即把金属离子游离出来而与溶液中的其他离子反应生成一种难溶性的化合物。另一种常用的化学沉淀方法，是通过仔细控制温度和 pH 值，使一种物质选择性的从富液中结晶出来。

从浸取液中置换出金属成分，是基于置换反应。在此反应中，较活泼的金属能将有用金属的离子还原成金属状态，而它自己则进入溶液中。例如，镍金属是按下反应从精炼镍的电解液中把铜除去的：



用氢将金属成分从水溶液中置换出来，也是可能的^[1]，其反应为：



氢还原是取决于比较严格的温度和压力的条件，以及对金属离子浓度和 pH 值的控制。同时需要一个晶核过程，即加入极细的晶种，作为粉末颗粒的晶核。为取得具有良好物理性能的粉末，必须控制颗粒的生长和聚结。

也可采用电解法，在电极上给予金属离子以电子，从而使富液中的有用金属沉积出来。

1. 高压氨浸法——舍利特高尔顿厂 (Sherritt Gordon)

虽在本世纪开始不久，就已建议采用氨浸法处理硫化镍矿^[2]，但第一次在工业上用氨

浸法提取镍的还是古巴尼加罗 (Nicaro) 的氧化矿。该工艺过程是先将氧化镍还原, 然后在有氧存在的条件下, 使氨和碳酸铵与金属镍反应, 生成可溶性的镍氨络合物——氨络镍。这样产出的富液, 用蒸汽进行加热, 把氨蒸掉, 使镍呈碱式碳酸盐沉淀出来,

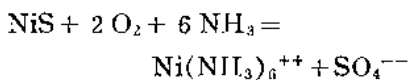
氨浸硫化矿则提出了一个不同的问题。因为对于硫化矿, 其浸取产物包括金属的氨络合物和各种可溶性的硫的氧化物, 就不能采用煮沸溶液除去其中的氨的这一比较简单的方法, 来把有价值金属完全沉淀出来。解决此问题的一种方法是, 用碱粉 (Na_2CO_3) 使氨变成游离氨, 则易于被蒸汽除去, 同时确保镍的完全沉淀, 这与国际镍公司的铁矿回收工艺过程一样。另一种方法是, 用氢还原法, 使溶液中的镍离子直接还原成金属镍, 下面将叙述这一工艺过程。

舍利特高尔顿厂是在工业上使用湿法冶金方法从硫化矿中提取镍的第一个工厂。在此工艺过程中, 镍黄铁矿精矿是在一定的高温和高压下, 在高浓度的氨水溶液中进行浸取。在温度 $70-90^\circ\text{C}$, 压力 $7-10$ 公斤/厘米² 表压的范围内, 使用空气中的氧, 进行氨浸取, 获得了良好的提取效果。然后煮沸浸取液, 回收一部分氨, 并沉淀出硫化铜。在用高压氢还原回收纯镍和纯钴的金属粉末之前, 部分氧化了的 (不饱和的) 各种形态的硫先转化为硫酸根离子。除金属粉末和硫化铜两种产品外, 还产出硫酸铵作为肥料出售。图 5 为这一工艺过程的流程图。

镍黄铁矿浮选精矿由加拿大曼尼托巴省利恩湖畔的舍利特高尔顿选矿厂运到该公司在加拿大阿尔伯达省萨斯喀彻温堡 (Fort Saskatchewan) 的冶炼厂。一般精矿的成分的分析结果是: 10% 镍, 0.5% 钴, 2% 铜, 38% 铁, 31% 硫, 14% 脉石。先把精矿送到与筛子组成闭路循环的锤磨机中, 消除在运输和贮存过程中形成的块团, 为进行浸取作好准备。

浸取的机理^[2], 包括精矿中的硫化物矿物与溶解于溶液中的氧、氨和水之间的反应, 将镍、铜和钴转化为可溶性的氨络合物, 使硫氧化成各种可溶性的硫-氧离子, 使铁转变为不溶性的含水三氧化二铁。矿石中镍黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿的颗粒, 反应后生成可溶性盐, 而与原来矿物呈假像同晶的铁的氧化物则变成铁留下。但存在于矿石中的黄铁矿 (FeS_2), 却不发生反应, 全部进入到浸取渣中。

浸取镍黄铁矿过程中发生的主要化学反应, 可用两个简化式表示。第一个反应是硫化镍与氧和氨化合, 形成镍的六氨络合离子和硫酸根离子:



同样地, 钴和铜分别从镍黄铁矿和黄铜矿中进入溶液成为氨络合物。第二个反应是

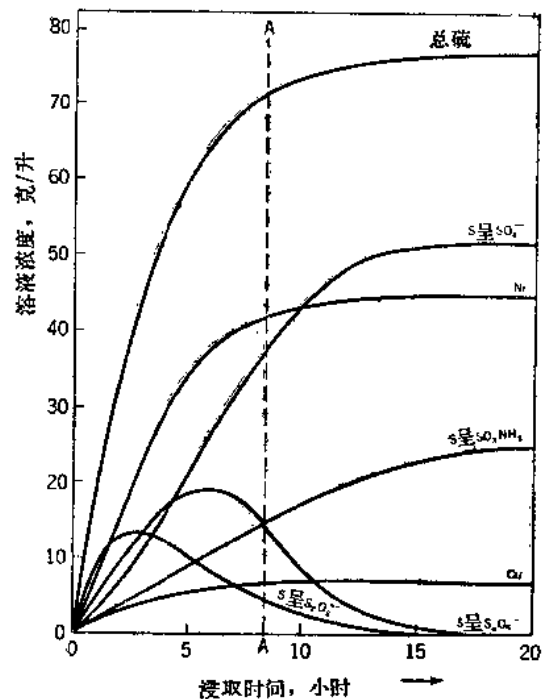


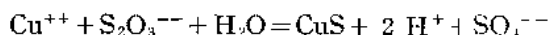
图 4 在调节段浸取时近似的离子浓度

第二段浸取系统出来的矿浆，同样也经过冷却器流到浓密机里，该浓密机的溢流再流进第一段浸取。底流则经过滤和洗涤系统进行洗涤，然后再浆化和再洗涤共三次，最后排至尾矿池。洗涤液则返回到第二段的浓密机里（图6）。

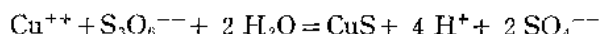
该厂有两个浸取系统。每一台四个隔室的高压釜直径为3.4米，长13米。第一段高压釜控制在约8.4公斤/厘米²表压和85℃进行操作；第二段高压釜则在约9.0公斤/厘米²表压和80℃进行操作。排除的热量约为 2×10^7 千卡/小时。第一段高压釜出来的尾气，流经一个管壳式气冷器，然后在一个加压的具有24层塔盘的泡帽吸收塔内，用水进行洗涤，回收氨，并供再循环使用。

由于搅拌在浸取高压釜内会造成矿石颗粒粒度的减小，不利于其后的沉降，所以在浓密机里常使用絮凝剂来提高沉降速率。这就提高了浓密机的生产能力，并可省去为富液再进行澄清处理。浓密机常用来作为贮存溶液的容器，溶液可以取自溢流面，或取自溢流面以下。液-固分离系统的各个部分，都使用排风机，使系统保持在稍低的负压下操作，以防止氨的损失。

有代表性的富液的分析结果为：镍40—50克/升，钴0.7—1克/升，铜5—10克/升，硫酸铵120—180克/升，呈硫代硫酸根和多硫酸根的硫5—10克/升，游离氨85—100克/升。由于溶液中的铜会与镍一道在下一步氢还原段中被还原成金属，因此必须除铜。溶液中还含有过量的游离氨，需将其再循环到浸取系统中。因此，需把溶液加热到120℃，蒸掉氨，使铜沉淀为不溶性的硫化铜^[9]。当溶液的温度升高时，铜和镍的氨络合物离解为较低的氨络合物，析出游离氨。当氨被蒸除时，不饱和的硫离子就与铜化合。在一种反应中，二价铜离子是与硫代硫酸根反应，生成硫化铜沉淀和硫酸：



铜与连三硫酸根之间也发生相似的反应：



一价铜离子（Cu⁺）也会发生相似的反应，生成硫化亚铜（Cu₂S）。

当游离氨浓度降至低于70克/升时，铜的沉淀更为迅速。蒸氨操作是控制在使排出的残液中的游离氨与镍的克分子比降至2.2以下进行的，这是为下一步镍的还原作好准备。这样，大部分的铜几乎同时从溶液中被除掉，游离氨的含量也减少，就为下一步镍的沉淀作好了准备。

该厂是用直接注入蒸汽的方法加热溶液和除氨（图5）。没有采用惯用的蒸馏塔，因为铜的沉淀会造成严重的结垢。采用一组五个密闭容器（一个锥底形的再煮锅和四个蒸馏罐）进行蒸馏，这相当于一个具有五层塔板的蒸馏塔。来自调节浸取段的浸取液，经预热后，泵入一号罐。靠重力流到这一组的其他罐里，然后再进到再煮锅中。将2.5公斤/厘米²表压的蒸汽注入到再煮锅的溶液中，蒸汽和氨从一个罐进到另一个罐，与溶液逆向流动。三号罐和四号罐装有搅拌器，使硫化铜沉淀物悬浮。氨从一号罐出来，经过雾沫分离器到冷凝器，再从这里以15%的氨水溶液再循环到浸取系统中。

在再煮锅中直接加入硫酸，固定游离氨，可以控制硫酸铵的生产量，而所产生的热，则可减少对蒸汽的需要量。从再煮锅出来的部分浆料再循环回去，使再煮锅内循环良好。其余的部分则流到一组三个带有搅拌的贮槽内，为更多的铜沉淀提供足够的停留时间。硫化铜沉淀物在叶片式压滤机中进行过滤和洗涤，然后出售运至冶炼厂。

澄清的滤液中仍含有少量的铜,一般为0.1—0.5克/升,大约等于原来精矿进料中铜含量的20%。用硫化氢作为清洗剂,沉淀这些铜成为硫化铜。是将此滤液泵到一对并联的有五个隔室的高压釜内,加入超过化学计量约5%的硫化氢。高压釜是在120℃和1公斤/厘米²表压的条件下进行操作。温度愈高,沉淀速率愈快;为把铜浓度降低到0.005克/升所需的停留时间,可改变温度和搅拌来进行调节。沉淀物则进行过滤。由于这种沉淀物中镍的含量相当高,比蒸煮铜工段中所带走的要高得多,因此需要用水进行再浆化,再送到第一段浸取高压釜的进料槽里去。

虽然在蒸煮铜工段中设有各种控制手段,然而主要的控制却在前面的调节浸取段中,在那里不饱和的硫与铜的比例是已经确定了的。其中硫(呈硫代硫酸根和多硫酸根)与铜的比例大约在1:1(克/升),沉淀进行得最好。含硫量若再少时,反应就不能进行完全;含硫量若再多一些时,则给下一步系统中留下的未氧化的硫太多。

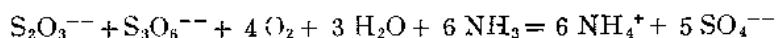
除铜后滤液的主要成分的分析结果如下:

成 分	克/升	成 分	克/升
镍	46	氨基磺酸铵(以NH ₂ 计)	10
钴	0.9	硫酸铵	350
铜	0.002	游离氨	28
硫代硫酸根和多硫酸根	40	总氨	115

这种溶液再泵到金属回收车间,进行处理以回收得出纯的镍粉,并产出一种硫化钴和硫化镍的混合物,以及含有硫酸铵但不含金属的溶液(图7)。

正如上面的分析所表明,来自浸取车间实际上已不含铜的溶液,还含有大量不饱和的S₂O₃²⁻, S₂O₆²⁻和氨基磺酸铵(NH₄SO₃NH₂)的残留物,这些都是浸取过程中连三硫酸铵氧化的最终产物。如果不破坏这些不饱和物,就会使镍粉产品受到硫的污染。氨基磺酸铵也可能引起这种污染,可是进入的溶液若以硫酸铵结晶作为肥料出售时,含有氨基磺酸铵的这种肥料具有除莠的性能。因此,下一步是通过先氧化硫代硫酸根和多硫酸根,再水解氨基磺酸铵,分别把不饱和物和氨基磺酸铵破坏掉,以形成较稳定的硫酸根离子。这一联合过程称为“氧化水解”,是通过加热溶液,并把溶液在氧化条件下放进高温高压的高压釜内进行的。不饱和物应比氨基磺酸盐先破坏掉,因为氨基磺酸盐水解为硫酸盐需要较高的温度,而在此较高温度下,不饱和物则可能会导致硫化镍沉淀^[6]。

溶液连续泵经一个套管预热器,使温度升高到120℃,热量是由流经夹套层的水解后溶液提供的。将空气引入该装置内,流量为4.25米³/分钟,维持氧分压为7公斤/厘米²表压和总压力为50公斤/厘米²表压。从预热器出来的溶液,经过一个蒸汽热交换器,使温度再升高到220℃,然后进入氧化水解高压釜里。实际上,所要求的硫代硫酸根和多硫酸根的氧化,大部分已在蒸汽热交换器内进行,而在氧化水解高压釜中最后完成。硫代硫酸根和多硫酸根离子与氧、水和氨相反应,生成硫酸根,其反应式如下:



与浸取高压釜的设计相似,氧化水解高压釜是容积为13.6米³的四个隔室的容器,装有加热蛇管,每个隔室均装有搅拌器。高压釜内要保持不断流入少量的空气,以保证氧化

高压釜中镍的粒度增大，堆密度也增加。这样每一次间歇还原过程，称为“致密化过程”（“densification”）。当整个还原过程完成以后，再把全部镍粉卸出。

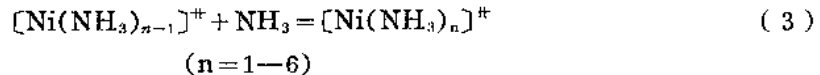
在氨性溶液中用氢还原镍，包括三个反应^[7]。镍离子与氢化合，形成金属镍和氢离子：



氢离子与氨化合，形成铵离子：



镍离子形成氨络合物，其中氨与镍的比例取决于游离氨的浓度，可由1:1变到6:1。反应式(3)表示镍氨络合物中氨的克分子数与溶液中游离氨浓度的关系：



根据反应式(2)，提高游离氨的浓度，氢离子的浓度就会降低，这就促进了反应式(1)中的还原作用。反应式(3)指出，提高游离氨的浓度，镍离子的浓度就会降低，这就对还原起不利的作用。在实践中发现，若每1克分子Ni⁺⁺有2克分子NH₃，镍可以全部被还原，而且所生成的氢离子可使所有的NH₃转变为铵离子。当原始溶液中的NH₃量比上述数量少时，镍的还原便不完全，因为缺少足够的NH₃来中和还原时所产生的氢离子。当存在的NH₃量超过上述数量时，氨与镍的浓度比随还原的进行而增高，结果是更多的Ni⁺⁺被络合，直到镍浓度低到某一数值时才使反应停止。因此，需要小心保持原始溶液中氨与镍的比例在1.9:1和2.1:1之间。发生这些反应的整个还原过程：包括浸取、晶核过程和致密化过程这几个步骤。

五台用来进行还原的高压釜，每台都是不分室的卧式高压容器，装有搅拌器，并装有供加热和冷却两用的蛇管。为高压釜供料用的进料槽，其容量是等于提供三台高压釜的进料量，在200℃左右的温度和15公斤/厘米²表压的压力下进行操作。连续放空排气，把与水解后溶液一道进入的空气排走。

在最终致密化后，将镍粉料卸出，这时在高压釜内壁上残留有一层镍的镀层。高压釜进行洗涤，先用氨换气，然后装入约13.6米³新的氨浸取液。在高温和高压下，用压缩空气作为氧化剂，这层镍的镀层在6—7小时内就可从高压釜内浸出。必要时可加入镍粉，以提供一种含镍溶液适于进行晶核过程。这一还原工段的典型溶液的分析结果为：镍45克/升，氨30克/升，硫酸铵220克/升。

为了尽量减少在过程设备内产生这一镍的镀层，可使用一种成核剂，使镍能更快地沉积在其上面。先把浸取液留在釜内，进行高压釜的换气；先通入1公斤/厘米²表压的氨，使其气氛中的氧含量减少到小于2%，然后再用氢换气。换气完毕后，将新制备好的硫酸亚铁和水的浆料在氨的保护下泵进高压釜里，以防止亚铁离子的氧化。一些亚铁盐——有可能是氢氧化亚铁，Fe(OH)₂——起着两种作用，一是为镍的晶种生长提供晶核，二是催化镍的还原反应。

用氢增高压力到25公斤/厘米²表压，并用蒸汽升高溶液温度到120℃左右。高压氢、高温和催化剂三者结合，使溶液中的镍以金属状态迅速沉积于晶核上。所得到的细小的镍颗粒，用来作为下一步致密化过程中形成镍粉的晶种。大部分的镍是沉积在晶核上，当镍粉直径增大时，再接着沉积在镍粉颗粒上，因为能用于沉积的有效表面积占颗粒总表面积的百分比是很大的。镍粉颗粒进一步起着催化作用，使反应加速进行。整个还原—沉淀—致

密化过程，一经开始，就是自催化进行的。

当成核反应结束时（一般是在大约半小时以后），将颗粒沉降下来。然后把大部分的溶液倾卸入闪蒸槽中。这种含有残存铁含量的成核尾液，再送到浸取车间，与其他的还原尾液分别处理。

当氧化水解溶液泵入高压釜时，致密化过程便开始了。通过一个控制阀，使高压釜内氢的压力保持在25—32公斤/厘米²表压的范围内。溶液的温度，进入时大约为200℃，在还原过程中则保持在比这一温度高5℃的范围内。发生还原反应，金属镍在晶种颗粒上沉淀。还原完毕，固体沉降后，将还原溶液卸入闪蒸槽内。重复这种间歇操作，直到致密化过程完成。包括晶核过程在内的整个致密化过程，大约为50次间歇操作，时间总共需要50小时左右。

存放高压釜卸料的闪蒸槽，是带有锥底的容器，装有溶液溢流管和蒸汽放空管。镍粉以含95%固体的浆料形式从容器底部卸出。镍粉经过一个洗涤系统，先在螺旋分级机里用水逆流洗涤，再在卧式真空过滤器中用水进行洗涤。滤饼卸至一个用天然气加热的迴转干燥炉里，干燥后送到料仓里。从闪蒸槽溢流出来的还原尾液，泵到一个金属净化系统，回收残存的镍和钴。

这种尾液中残存有大部分的钴（仅4%左右与镍一道被还原）和等量的镍（镍和钴大约都为0.8克/升）。在反应槽内常压下用硫化氢进行处理，使这两种金属沉淀出来（图7），并蒸发贫滤液，回收硫酸铵作为氮肥出售。硫化镍和硫化钴的混合物用硫酸和压缩空气进行浸取，浸取液中存在的少量铁则用氧化、水解和过滤的方法除掉。此溶液再在高压釜内进行处理，加入氨使镍和钴的硫酸盐分别转化为氨络合物，并用空气将低价钴氨络合物氧化成高价钴氨络合物。然后在槽内加入硫酸，进行搅拌，使镍呈硫酸铵镍的形式沉淀出来，返回到第一个浸取系统中再循环浸取。在无镍的溶液中加入钴粉，使高价钴氨络合物还原成低价钴氨络合物，再用氢加压还原低价钴氨络合物，产出金属钴和硫酸铵^[6]。

镍粉是以粉末状或压制成块状运走。粉状产品有三种规格——标准的、粗的和细的。标准的是没有经过筛分的还原高压釜的所有混合产品。粒度分级可用下述方法获得：进行筛分；或把早期产出的部分与后期产出的部分分开；或改变致密化过程的时间长短；或在旋风分离器中分别收集经干燥炉出来的气体中的细粉。

块状产品是将干镍粉与一种有机粘结剂混合，然后在压块对滚机中压成块状，再把生镍块在还原气氛中在950℃温度条件下，进行烧结和脱硫约75分钟，得出块状产品出售。

该过程物料的主要成分的分析结果如下：

成 分	待还原的进料溶液，克/升	还原后的最终溶液，克/升	镍 块，%
镍	41	1.31	99.9
钴	0.95	0.90	0.07
铜	0.002	0.001	0.005
铁			0.015
硫 _(总)	120	136	0.003
磷 _(总)			0.004
砷 _(总)		113	<0.0005
铅			<0.0005