

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2018.00616

工程史

# 金川资源综合利用项目之中科院镍钴分离研究的回顾与分析

刘 伟, 黄淑兰

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 在 1978 年召开的全国科学大会上, 金川资源综合利用项目被列为全国 108 个重点项目之一, 金川成为全国矿产资源综合利用三大基地之一。时任国务院副总理方毅组织全国五十多个科研院所、高等院校、生产单位的专家和学者, 开展了“金川资源综合利用科技联合攻关”。中国科学院安排化工冶金研究所(现过程工程研究所)承担了其中镍钴分离等重要科研任务, 经过协同攻坚, 在金川成功进行了中试, 部分科研成果还应用于国防工业, 先后获得国家和中科院多项奖励。本文以该项目镍钴分离研究为核心, 通过回顾科研人员采用湿法冶金萃取分离技术完成科技攻关, 分析了国家重大战略需求与科学技术研究之间的关系。藉此反映以过程工程研究所为代表的国立科研机构, 围绕国家重大战略需求开展科技攻关的历程、成果与作用。

**关键词:** 金川; 镍; 钴; 湿法冶金; 萃取分离

**中图分类号:** N09, TF1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-4969(2018)06-0616-10

1978年3月, 全国科学大会在北京人民大会堂隆重举行, 会议提出了科学技术是生产力的重要论点, 我国迎来了“科学的春天”。在这次会上, 金川硫化铜镍矿与包头白云鄂博含稀土铁矿、攀枝花钒钛磁铁矿一起被国家列为全国矿产资源综合利用三大基地, 同时, 金川资源综合利用项目被列为全国 108 个重点项目之一<sup>[1]</sup>。

此后, 在时任国务院副总理方毅的推动下, 全国五十多个科研院所、高等院校、生产单位的专家和学者, 开展了“金川资源综合利用科技联合攻关”, 取得了累累硕果。中国科学院(以下简称“中科院”)作为科技协同攻坚主要参与单位, 派出了化工冶金研究所(以下简称“化工冶金所”)

陈家镛、朱屯、黄淑兰、周学玺、苏立民、李国鹏等科研人员参与并负责金川资源综合利用相关课题的研究, 重点对钴的萃取机理和镍钴分离相关技术进行了详尽的系统研究。

本文通过追忆这段四十年前的科技攻坚历史, 梳理了作为国立科研机构的中科院化工冶金所在面向国家重大战略需求时, 在攻克我国复杂矿综合利用难题的任务中扮演的角色, 以及如何发挥湿法冶金萃取分离的专业优势, 积极开展科技创新, 最终在金川公司取得满意的中间试验结果的研究历程, 以此反映中科院在我国当代重大矿产资源的开发利用科技攻关及有色金属工业发展过程中的地位和作用。

收稿日期: 2018-09-06; 修回日期: 2018-11-23

基金项目: 中国科协“老科学家学术成长资料采集工程”(陈家镛院士项目)

作者简介: 刘 伟(1981-), 男, 六级职员, 主要研究方向为科学技术史。E-mail: wliu@ipe.ac.cn

黄淑兰(1942-), 女, 研究员, 主要研究方向为湿法冶金、复合材料。

## 1 金川资源综合利用科技攻关的缘起

我国的矿产资源中,多金属共生矿占有相当比重,如何综合回收和利用矿产资源的各种金属成为了发展冶金工业的重大课题。金川铜镍矿是我国大型镍铜多金属共生硫化矿床,是我国所发现的最大镍矿,不仅含有丰富的镍铜金属,还富含伴生的钴、金、银及其他贵金属等多种金属元素,是一个综合利用价值很高的多金属矿床<sup>[2]</sup>。1958年甘肃河西走廊发现了金川镍矿,1959年金川公司成立,拉开了金川镍矿开发建设的大幕<sup>[3]</sup>。虽然经过二十多年的建设,但是金川的宝贵资源彼时尚未能得到充分的利用。

我国三大共生矿综合利用的科技攻关是在方毅直接推动下得以实施的。1978年3月,方毅出任国务院副总理,同时兼任国家科学技术委员会主任,1979年7月,方毅担任中科院院长。作为主管科技事业的领导人,方毅对科技事业,知之深,爱之切,尤其重视科技与经济相结合。三大共生矿含有极为丰富的多种金属储量和一些我国稀缺的矿种,尤其是其中的稀土、钒、钛、镍、铌及铂族元素均为国家急需,当时需要用外汇从国外进口。方毅决心亲自挂帅,组织科技人员攻关,啃下这三块硬骨头。他不止一次对身边的工作人员说:“我早就想抓几个试点,推动科技与经济的结合。我国有三大共生矿(攀枝花、包头、金川)。我要下力量抓一抓。只要我管这个工作,在有生之年活一天就要过问一天。”<sup>[4]</sup>邓小平听了他的汇报,批准他每年“请假”去三大基地<sup>[1]</sup>。

自1978年至1986年的9年时间里,方毅作为“金川资源综合利用科技联合攻关”牵头人,八次亲临金川,带领有关单位负责同志,围绕金川矿产资源综合利用,研究组织了跨行业、跨地区的大规模科技联合攻关,针对镍冶炼技术进步、铜镍硫化矿共生贵金属的回收等课题进行研究和生产,极大地促进了复杂矿综合利用的技术水平和金川镍基地的生产能力<sup>[5]</sup>。金川资源综合利用项目于1989年荣获国家科技进步特等奖,甘肃金

川也被誉为中国的“镍都”。

## 2 化工冶金所对金川硫化铜镍矿开展研究的背景

化工冶金所成立于1958年9月26日,由著名冶金学家叶渚沛(1902-1971年,1955年当选学部委员)创建,研究方向是用化学工程的观点和方法来改进冶炼过程和设备,在其创办和发展过程中,确立了五个方面的研究任务:强化高炉冶炼过程;流态化焙烧;湿法冶金;转炉炼钢中的问题;复杂矿的综合利用。复杂矿的综合利用主要是化工冶金所针对国家急需开发利用的攀枝花钒钛磁铁矿、包头含稀土铁矿、金川硫化铜镍矿已有工艺流程的完善和新工艺流程的开发,以及针对某些丰产元素(钒、钛、稀土、钴、钼)及镍、钴等分离提取新方法所进行的大量应用基础研究和工艺流程开发。

建所之初,化工冶金所设立了炼铁、炼钢、流态化、湿法冶金四个研究室,其中叶渚沛负责炼铁室和炼钢室,流态化室、湿法冶金室分别由郭慕孙、陈家镛负责。湿法冶金室确定的主要研究方向是发展加压湿法冶金、溶剂萃取新过程。加压浸取、加压氢还原、萃取分离与富集等课题,其学术思想和研究水平在当时国内处于领先地位。20世纪60年代,化工冶金所率先组织科研人员开展对金川硫化铜镍矿的湿法冶金研究。虽然金川硫化铜镍矿的生产工艺以火法冶金为主,但在资源综合利用方面,湿法冶金与火法冶金相结合也是较为有效的方法。例如,湿法冶金室与北京矿冶研究总院合作提出的金川贫矿的原矿和金川富矿的尾矿直接加压氨浸的湿法工艺就是一个新的可能的途径。

化工冶金所早期的研究作为其在多金属矿产资源综合利用的技术研发积累了经验。文革期间,化工冶金所承担并出色完成了国家重大科技援外项目——阿尔巴尼亚含镍红土矿综合利用项目,并为日后承担国家“三大矿”综合利用项目

奠定了坚实基础。1969年化工冶金所为实现毛泽东的指示“援助阿尔巴尼亚要有效益,要综合利用”,开始进行这一项目的研究。流态化室和湿法冶金室合作提出的“还原焙烧-氨浸-氢还原湿法提取镍钴新流程”被上海援阿工作会议审定采用,在与国内有关单位分工合作的基础上,取得了一系列研究成果,为阿尔巴尼亚爱尔巴桑冶金联合企业的建设奠定了科学技术基础<sup>[6]</sup>。1978年“阿尔巴尼亚红土矿还原焙烧-氨浸-氢还原湿法提镍钴新流程试验”项目获全国科学大会奖。由于金川镍矿同样需要解决镍钴提取分离的问题,该项目的成功可以说在科研和技术上为化工冶金所承担“金川资源综合利用”项目积累了宝贵的经验并奠定了研究基础。

郭慕孙曾在《怀念方毅同志》一文中写到,“继援阿任务完成后,方毅同志开始关注我国复杂矿的综合利用,我每次去攀枝花开会,看到他如何主持会议,对钒的提取、钛的富集、氯化后制钛白等工序进行了大规模试验的部署。对方毅同志的洞察能力、果断的决心以及相当具体的安排,我深感钦佩<sup>[7]</sup>。”文革时期,化工冶金所被迫转向对半导体材料和器件的研究,科研人员汇报援阿任务进展时谈及研究所转向问题,方毅得知后直截了当地批评转向是“荒唐”之举。正因为承担了援阿任务,研究所的专业优势与人才队伍才得以保持,化工冶金学科也迎来了“科学的春天”。

### 3 湿法冶金室科研人员开展镍钴分离工作

在大多数含镍矿物中,钴总是与镍伴生在一起,因此钴镍分离始终是湿法冶金的重要课题之一。金川公司采用中和除铁、镍精矿沸腾除铜、氯气氧化深度除铁三段沉淀的净化方法。由于镍是矿渣的主要成分,不但降低了主金属镍的直收率,而且增加了其他金属回收的复杂性。尤其是钴,要在专门建立的车间中,经过一个冗长的流程才能回收<sup>[8]</sup>。化工冶金所结合金川资源综合利

用的需求,着重对硫酸盐及硫酸盐-氯化物混合体系中钴镍分离与净化除杂问题,在以下三个方面开展了系统性实验研究:一是根据原料中镍钴含量不同提出两种原则流程,一种针对金川钴渣、钴冰铜酸浸出液提出“季铵氯化物萃取除杂-季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍”原则流程,另一种针对高冰镍电解液提出“季铵硫氰酸盐萃取除杂及分离钴镍”原则流程;二是针对金川矿的特点,进行了具有突出特点的相关净化除杂与分离钴镍的工艺研究,如高镍低钴的硫酸盐溶液中用季铵盐萃取分离锌、钴、镍;三是萃取净化除杂与分离钴镍工艺的推广应用。

#### 3.1 季铵氯化物萃取除杂-季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍

20世纪70年代末,化工冶金所开始了钴的萃取化学及钴镍分离新工艺、新设备的研究。选择季铵硫氰酸盐在硫酸盐体系中萃取分离钴、镍的研究在实验室取得了很好的效果。实验发现,这种萃取剂对钴有极高的选择性,而且几乎不受镍的影响<sup>[9]</sup>。因此,如对原料中的镍钴比没有苛刻的要求,不用考虑除镁问题,操作过程可以在室温下进行,用较少的萃取级数完成钴镍分离。之后,在新型混合-澄清萃取器进行初步连续流动实验<sup>[10]</sup>,上述效果得到验证,并在金川资源综合利用科研任务落实会上获得好评。依据冶金部(80)冶科字第2002号精神,针对金川钴冰铜或钴渣用不同浸取方法,要求钴镍产品形式不同及希望用一种萃取剂处理净化和分离的原则,科研人员又在实验室对有氯离子体系<sup>[11]</sup>和无氯离子体系<sup>[12]</sup>中进行了包括净化除杂及钴镍分离全流程的系统实验研究。随后,化工冶金所与金川公司研究所合作,在陈家镛研究员和黄剑师总工程师的直接关怀下,在有效容积为一立升的新型混合澄清萃取设备中,进行了有氯离子存在的硫酸盐体系中用季铵氯化物萃取除铜铁-季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍的连续流动扩大试验<sup>[13]</sup>。试验结果表明,

料液中铜铁均可除至小于0.005克/升,铜铁的萃取率及反萃率都可达99.5%以上,萃余液(即硫酸镍)中Ni/Co比可达 $2 \times 10^4$ ,反萃钴液中Co/Ni比可大于250(尚可进一步提高),钴的萃取率和反萃率均可达99.9%,钴收率大于99%。不仅可以净化镍液,

而且很容易得到纯净的钴溶液,从而获得产品钴,同时大大缩短了钴冶炼流程。

### 3.1.1 试验原料、试剂、设备

(1) 试验所用原料液是由北京有色金属研究总院提供的金川钴渣酸浸后的原液。其原料液成分见表1。

表1 金川钴渣酸浸后的原液成分表

元素	Ni	Co	Cu	Fe	Ca	Mg	Mn	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	pH
浓度(克/升)	62.72	10.35	3.90	1.74	0.089	1.23	0.0076	0.0021	0.08	0.04	51.5	2.0

(2) 萃取剂季铵盐为中国科学院上海有机化学研究所工厂生产的N-263,其他试剂均为市售化学试剂。

(3) 有机相比比:

萃取净化除铜铁:36%季铵氯化物,10%二-乙基己醇,54%灯用煤油;

萃取分离钴镍:36%季铵硫氰酸盐,10%二-乙基己醇,54%灯用煤油。

(4) 试验设备

萃取净化除铜铁工序采用新型单混合室及双混合室的混合澄清器串联组成。

萃取分离钴镍工序只采用新型双混合室混合澄清器串联组成。

流体输送和计量控制用计量泵完成。

### 3.1.2 工艺流程概述

金川钴渣或钴冰铜酸浸出液,用季铵氯化物在上述萃取设备中经过3级逆流萃取除铜铁、3级深度萃取除铜,使原料液中的铜铁与钴镍分离。负荷有机相经过2级洗钴、3级反萃铜铁、3级深度反萃铁,去除负荷的有机相经过1级氯离子饱和处理后,继续循环使用。反萃水相用铁屑置换,得到粗铜产品,含铁的反萃水相沉淀达标后排放。除杂后的萃余液是含有一定氯离子的硫酸镍钴溶液,此液用季铵硫氰酸盐经过2级萃取钴、2级洗涤、3级反萃钴,得到纯净的钴溶液,可以根据需求生产氧化钴、草酸钴、钴粉等产品。除钴后的萃余液经过捕收和吸附夹带的有机相后,经不溶

阳极电解镍,得到镍产品。(详见图1)。

### 3.1.3 试验结果与讨论

化工冶金所用金川真实原料液,成功完成了季铵氯化物萃取除铜铁、季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍的全工艺流程连续流动扩大试验。试验充分验证了小实验所取得的各项工艺技术指标,获得了令人满意的结果<sup>[13]</sup>。

#### A-季铵氯化物萃取净化铜铁

(1) 萃取净化铜铁工序,有机相采用两股分流方式,3级萃取除铜铁控制相比为O/A=1,混合时间3分钟;3级深度萃取除铜控制相比为O/A=0.5,混合时间3.9分钟,同时每升料液添加4克亚硫酸钠;转速均为554转/分。由于这两项措施,大大提高了铜铁的净化效果,对于含铜3.9克/升、铁1.74克/升的料液,经过6级萃取操作后,萃余液中的铜铁均降至0.005克/升以下,其萃取率都大于99.6%。

(2) 萃取净化铜铁工序中的负荷有机相,经过洗涤钴和反萃操作,使有机相的Co < 0.002克/升,Cu < 0.008克/升,Fe < 0.0024克/升,洗钴率大于99.0%,铁和铜的反萃率大于99.97%,完全满足净化要求。

(3) 氯离子的浓度对铜铁净化及钴的共萃有着至关重要的影响,这是因为铜铁及钴离子都能与之形成络阴离子而被萃入有机相中。因此适当控制氯离子浓度,利用它与金属离子形成的络阴离子萃取行为的差异来达到其分离之目的。小实验已经对其进行了详尽的考察,<sup>[7]</sup>确定浓度~50克

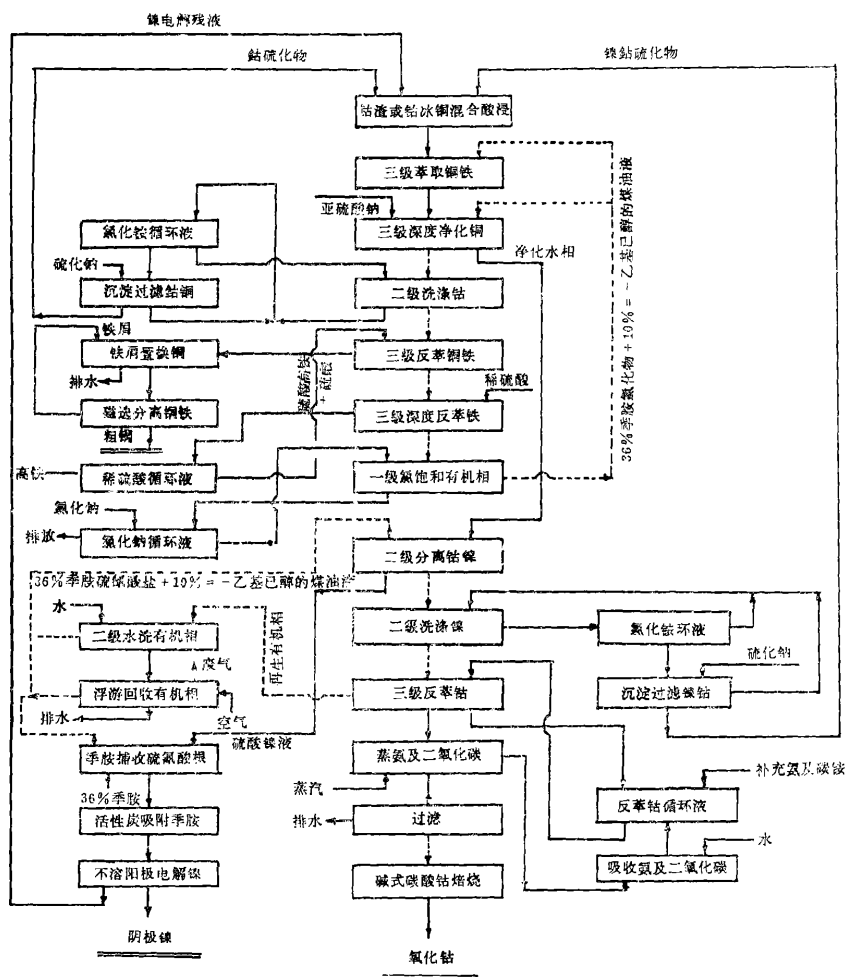


图1 季铵盐萃取除铜铁及萃取分离钴镍流程图

/升较为适宜。若再提高氯离子浓度，将增加钴的共萃量。

(4) 在酸性条件下，铁大都以 $Fe^{+2}$ 状态存在。在实验条件下，季铵氯化物对 $Fe^{+2}$ 萃取率很低，而对 $Fe^{+3}$ 的萃取率则很高； $Cu^{+1}$ 的萃取率也比 $Cu^{+2}$ 的萃取率高；其 $Fe^{+3}$ 和 $Cu^{+1}$ 均以络阴离子 $FeCl_4^-$ 、 $CuCl_2^-$ 形式被萃入有机相。当 $Fe^{+2}$ 与 $Cu^{+2}$ 共存时，实验发现它们有“带同萃取”作用，特别是当氯离子浓度大于50克/升时尤为明显。这是因为氯离子促使平衡方程( $Cu^{+2} + Fe^{+2} \rightarrow Cu^{+1} + Fe^{+3}$ )向右移动，形成更加容易被萃取的络阴离子 $FeCl_4^-$ 、 $CuCl_2^-$ 。

(5) 深度萃取除铜时，加少量亚硫酸钠的目的就是为了使剩余的少量铜在还原条件下，更加容易形成有利于铜萃取的络阴离子 $CuCl_2^-$ ，从而进一步提高铜的萃取效率。

### B-季铵硫脲酸盐萃取分离钴镍

(1) 连续流动扩大试验，其萃取分离钴镍操作条件是：转速554转/分、相比O/A=1.1、混合时间3分钟、2级萃取。得到的结果是钴从原料液中的10.0克/升左右降至小于0.003克/升，钴的萃取率大于99.9%。

(2) 由于钴的极好萃取性能及镍基本不被萃取，更加凸显了本萃取剂良好的选择性。这使得萃余液中Ni/Co比可以达到 $2 \times 10^4$ ，取得满意的钴镍分离效果。

(3) 虽然萃入有机相的镍很少，大约在0.05克/升左右，但由于负荷有机相粘度较大，镍的夹带会相对增加，因此流程中必须考虑镍的洗涤。1级洗镍效率只能到70~80%，采用2级洗涤并加强澄清面积等措施，可以达到工艺技术要求。

(4) 选择氨及碳酸铵为钴的反萃剂,循环3次,富集钴可以达到24克/升以上。混合时间4分钟、相比O/A=1、转速450~550转/分、3级反萃后,有机相中钴小于0.05克/升,钴的反萃率大于99.5%。完全满足有机相再生循环使用要求。

### 3.1.4 试验结论

(1) 针对金川钴渣酸浸出液,用同一种萃取剂,季铵盐萃取净化铜铁和分离钴镍,主流程已经打通,它可以省去黄钠铁矾除铁工序。与P<sub>507</sub>工艺<sup>[14]</sup>除杂工序相比较,铜与钴、铁与钴的分离系数显著提高,因而级数相应减少,共需15级。

(2) 季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍充分利用SCN<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>的作用,大大提高了钴镍分离系数( $\beta_{Co/Ni} \sim 4 \times 10^4$ ),但所用Cl<sup>-</sup>浓度远低于叔胺-氯化物体系,并且与镍电解液的氯离子浓度相当。与P<sub>204</sub>工艺中钴镍萃取分离相比较,其萃取级数大为减少(化工冶金所仅需9级)。对料液中镍钴比的要求更加宽松,室温下可以运行,不需要升温操作,还可以省掉除镁工序等。

(3) 本工艺料液中铜铁均除至小于0.005克/升,萃余液中镍钴比高达 $2 \times 10^4$ ,反萃液中钴镍比大于250,钴镍回收率均大于99.5%。该工艺与设备在1981年金川资源综合利用科研项目评议鉴定会议上,经评议确定在金川公司研究所505车间进行半工业试验。

## 3.2 季铵硫氰酸盐萃取除杂及分离钴镍

依据《金川资源综合利用规划》,研究主要是针对金川钴冰铜加压酸浸出液,在不含氯离子的纯硫酸盐体系中,对季铵硫氰酸盐萃取除杂及钴镍分离的全流程进行综合实验考察。实验发现,萃取除杂时添加少量亚硫酸钠可使铜的分配比和有机相的负荷大为提高,经3级萃取,萃余液中铜浓度可降至0.003克/升。同时使铁保持在两价状态而不被萃取。含铁、钴、镍的余液经3级萃钴,余液中钴浓度降至0.01克/升以下。留在硫酸镍中的铁,在镍氢还原之前加氨-硫酸铵过程中被沉淀

掉,从而分别完成了铜与钴、铁、镍的分离,钴与铁、镍的分离,以及镍与铁的分离,得到纯铜、纯钴、纯镍三种产品。

### 实验结果及讨论

#### (1) 料液的酸度对铜萃取及铜钴分离的影响

在纯硫酸盐溶液中用季铵硫氰酸盐萃取铜时,发现其萃取能力与水相pH有一定关系。当pH大于1时,Cu的分配系数变化不大,当pH小于1时,变化非常显著。用铜浓度3.91克/升、钴浓度9.01克/升的混合溶液与有机相接触后,铜与钴分离系数 $\beta_{Cu/Co}$ 从10.0到40.0。利用这一特点,实验选择pH小于1,从而大大提高了铜的分配比。

#### (2) 混合时间对铜萃取及铜钴分离的影响

实验考察了萃取时间的影响,发现铜的萃取速度很快,30秒钟就能达到平衡。钴的萃取时间比铜慢些,约3分钟左右,考虑到铜与钴的分离和其他相关因素影响,确定混合时间控制在1分钟。

#### (3) 萃取剂浓度的影响

随着萃取剂浓度增加,铜和钴的负荷都有所增加。但是铜增加的较为缓慢,钴增加较快。所以在萃取除杂工序选择萃取剂浓度为0.4M是较为适宜的。

#### (4) 亚硫酸钠加入量的影响

亚硫酸钠对更好地实现净化除铜,达到铜与钴的最佳分离起到至关重要的作用。它与有氯离子存在的体系不尽相同。在纯硫酸盐体系中,它的作用除了提高铜的分配比外,还有抑制铁萃取的作用。当加入6克/升亚硫酸钠时,铜的分配比由0.76增加到17.4,而两价铁基本不被萃取。

#### (5) P<sub>204</sub>对钴的萃取及钴镍和钴铁分离的影响

化工冶金所在完成季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍的实验室研究后,曾经在金川会议上建议在P<sub>204</sub>萃取除杂后与本所的流程衔接<sup>[8]</sup>。但是有人担心两种不同类型的萃取剂用在同一个流程中会不会有不利影响,为此化工冶金所科研人员进行了实验考察。有机相中P<sub>204</sub>含量分别为0.1%、0.5%、1.0%、2.0%,发现钴的负荷依次递增,镍的负荷

依次递减, 结果是更加有利于钴镍分离。当 $P_{204}$ 含量为2.0%时, 钴增加量是39.2%, 镍减少61.2%, 此时铁基本不萃取。

### 3.3 具有突出特点的相关净化除杂与分离钴镍的工艺

#### 3.3.1 高镍低钴的硫酸盐溶液中用季铵盐萃取分离锌、钴、镍

(1) 化工冶金所针对金川高冰镍酸浸出液, 还开展了高镍低钴的硫酸盐溶液中用季铵盐萃取分离锌、钴、镍的研究<sup>[15]</sup>。其原料液的特点是镍的浓度高约90克/升左右, 钴和锌的浓度低, 分别为1.28和0.05克/升。用0.4M季铵氯化物, 通过2级萃取锌, 余液的Zn就降至0.003克/升, 且钴镍此时基本不被萃取。接着用0.4M季铵硫氰酸盐3级萃取钴, 余液中Co就降至0.01克/升以下, 实现了锌、钴、镍的分离。

(2) 实验对各种影响因素进行考察, 通过对锌萃取及反萃性能研究, 确定萃锌操作在 $\text{pH}\sim 2$ 进行。净化除锌过程有两个特点: 一是不存在钴的共萃问题; 二是反萃容易。其次对影响钴萃取的各种因素进行了更为详尽的研究, 采用三种途径, 来提高钴的分配比和有机相中钴的负荷: 原料液中添加约7克/升氯离子, 钴的分配比从1.41变化到8.55,  $\beta_{\text{Co/Ni}}$ 变为 $1.2\times 10^4$ ; 有机相中添加少量 $P_{204}$ , 其含量为3.0%时, 和氯离子的叠加贡献, 可以使钴分配比从1.41提高到20.1,  $\beta_{\text{Co/Ni}}$ 变为 $1.2\times 10^8$ ; 水相添加少量 $\text{SCN}^-$ 也可以提高钴的分配比和钴镍分离系数, 其浓度为1.65克/升时, 钴分配比由1.41到2.86, 钴镍分离系数从 $2.85\times 10^3$ 提高到 $6.94\times 10^3$ 。有机相的 $P_{204}$ 可以循环使用, 萃余液中的剩余氯离子和硫氰酸根可以在去除余液中有机相时一并除掉。

#### 3.3.2 去除硫酸镍萃余液中的硫氰酸根和季铵盐

经过萃取净化除杂和萃取分离钴镍之后的萃余液就是硫酸镍溶液。由于所采用的流程的差异, 加上为了提高分离效果而加入的少量氯离子和硫氰酸根, 以及在萃取过程中, 有机物的溶解和夹

带, 导致硫酸镍溶液必须进行后续处理, 才能进入生产产品工序。为此科研人员专门开展了硫酸镍余液去除硫氰酸根和季铵盐的研究<sup>[16]</sup>。

##### (1) 溶剂萃取去除硫氰酸根

选用国产萃取剂N-263萃取硫酸镍中的 $\text{SCN}^-$ , 实际上就相当于制备钴的萃取剂-季铵硫氰酸盐。循环富集到一定程度, 就可以返回萃钴段使用。0.2M的萃取剂2级逆流萃取,  $\text{SCN}^-$ 的浓度就达到0.002克/升。建议选择浓度与萃钴工序一致。

##### (2) 活性炭吸附除季铵盐

用柱型活性炭、颗粒状活性炭、硅藻土、锯末做吸附剂进行试验研究, 考察了吸附剂用量、混合时间、吸附饱和容量。依据效果确定采用颗粒状活性炭、处理一升料液用10.0克活性炭、混合时间10分钟, 余液中季铵盐为0.003克/升, 满足后接工序要求。吸附率保持在81%时的吸附容量为150.38毫克/克活性炭。大大超过文献<sup>[17]</sup>吸附 $P_{204}$ 的饱和容量。

### 3.4 萃取净化除杂与分离钴镍的工艺推广应用

在金川连续数年坚持每年一次的科技攻关项目汇报、交流、研讨盛会, 极大地调动了众多科技人员的积极性。化工冶金所的研究成果不断涌现, 《化工冶金》杂志连续发表了8篇金川铜镍矿镍钴分离的学术论文。国内有关单位技术人员看到相关文献, 慕名来到北京找到化工冶金所寻求合作, 上述研究成果有效推动了镍都的建设发展, 同时也为其他地区相关行业的科技进步提供了支持。例如, 萃取净化除杂及分离钴镍研究成果后来分别在天津熔炼厂和贵州平坝170厂得以推广应用。

#### 3.4.1 从可伐合金废料中分离及回收钴镍

采用 $P_{204}$ 萃取除杂季铵氯化物萃取分离钴镍的工艺流程, 是针对铁钴镍可伐合金废料而研发的工艺。金川科研大会战的积累, 让钴镍萃取分离的成果得以很快地推广应用。天津熔炼厂的项

目,化工冶金所科研人员没有做实验室小试就直接进行了年处理25吨可伐料的试生产连续流动试验。

在自行设计的混合-澄清萃取箱中,经过三个月运转,试生产获得成功。除杂后液铜 0.002克/升、锌 0.002克/升、铁 0.001克/升、锰 0.006克/升、钙 0.007克/升;钴镍得到很好分离,其收率分别为97.5%和96.5%。氯化钴产品达到三级试剂标准。氧化镍和镍粉达到工业品要求。

### 3.4.2 高温合金电解泥综合回收及环境治理

在湿法冶金研究室主任陈家镛的倡议下,萃取组与张懿组合作,在贵州平坝170厂,成功完成了高温合金电解泥综合回收及环境治理的全湿法冶金新流程的工业试生产连续流动试验。科研人员承担的季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍的任务,因为有金川工作的基础,极大地促进了该项工作的顺利进行。因为时间紧迫,仅着重考察了前道工序随料液带过来的杂质钨和钼。研究了它们在该体系中的萃取行为及其对钴镍分离的影响<sup>[18]</sup>,紧接着就与170厂合作,开始了生产设计、安装施工、设备调试及工业生产试验。

试验是在自行设计的混合-澄清萃取箱进行,经4级萃钴、2级洗镍、3级反萃、2级洗氨、3级回收镍液中的 $\text{SCN}^-$ 、3级回收钴液中的 $\text{SCN}^-$ 。处理后的硫酸镍液中的钴 0.01克/升,反萃钴液中的镍 0.02克/升,钴镍直收率分别为97.9%和99.6%,完全满足生产工业氧化钴和硫酸镍的要求。

## 4 化工冶金所在金川资源综合利用科技攻关中的地位与作用

金川资源综合利用项目涉及地质、采矿、选矿、冶炼、精炼加工等专业的科研工作。方毅初到金川提出了三项重要工作:一是抓紧矿山建设;二是抓好资源综合利用,提高各种金属的回收率;三是提高工效和节能降耗,减轻环境污染。因为钴是金川铜镍矿最主要的伴生元素,所以镍钴分离以提高两种金属回收率是该项目的关键研究课

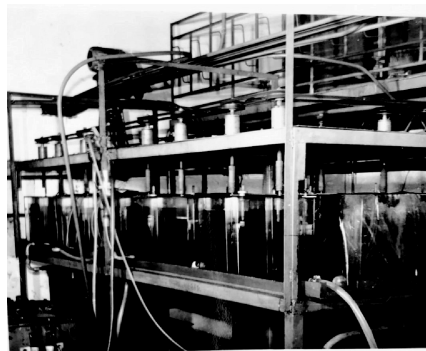


图2 混合-澄清萃取设备

题之一,化工冶金所主要负责提出镍钴分离可行的工艺流程方案,并与金川有色公司研究所合作开展中试,这项课题被确定为中科院重点课题给予经费支持。

化工冶金所建所以来就强调“用化工原理强化冶金过程”,坚持基础研究与应用研究并重,同时在中间试验及工程放大方面积累了丰富的经验。中间试验指研究和发展工作的成果,在完成实验室的工作以后,还未直接进入生产以前,需要通过一定的试验装置、试验车间或试验场地,对其技术可行性、生产合理性以及经济效果进行研究和验证,以取得更接近生产实际的数据。在以往学科积累的基础上,科研人员针对金川铜镍矿的特点,开展了大量原创性的实验和中试,最终为金川有色公司工艺流程优化提供了有力的技术支持。首先有针对性地金川钴渣、钴冰铜酸浸出液和净化镍电解液进行分析研究,提出了季铵氯化物萃取除杂-季铵硫氰酸盐萃取分离钴镍、季铵硫氰酸盐萃取除杂及分离钴镍的两种原则流程,并制作混合萃取澄清等相关设备。实验室小试成功后,在金川公司研究所联合进行中间试验,共同研究解决工程放大过程中出现的种种意想不到的技术难题,为将工艺流程成功应用于工业生产做好了必要充分的准备。化工冶金所不仅在金川公司研究所505车间等地顺利完成中间试验,为金川公司培养了工程放大所需的技术人才,双方科研人员还在《化工冶金》(现《过程工程学报》)杂志合作发表了《钴萃取研究V季胺盐净化铜铁



及分离钴镍流动扩大试验》<sup>[13]</sup>的学术论文。该课题科研成果获得两项中科院奖励,“季铵盐除杂及钴镍分离”项目和“双混合室新型萃取箱的研究”项目在1983年均获得中科院科技进步二等奖。

由此可见,中科院作为科技国家队,始终勇担国家重大战略需求重任,集中优势科研力量,锐意创新,攻坚克难,不遗余力地推动研究成果的转移转化,以及促进科技与经济的结合,为国民经济的发展发挥了不可替代的重要作用。

## 5 结语

从1978年开始从事金川资源综合利用项目镍钴分离研究,到1983年研究成果获得两项中国科学院科技进步二等奖,再到1986年陈家镛因取得重要成果被国家科学技术委员会和中国有色金属工业总公司表彰,八年间,化工冶金所科研人员顾不上家中的老人和孩子,以“咬定青山不放松”的精神执着于科学研究,用智慧和汗水在金川这片热土上辛勤浇灌,圆满完成了既定的科研目标,结出了累累硕果。此外,该项目取得的成果也为其他相关行业的科技进步提供了支持。前文提到的将钴镍分离研究成果与“高温合金电解泥综合治理”项目相结合,出色完成了一个具有特色的完整湿法提取净化新流程,并在贵州平坝170厂得以应用。1988年,“高温合金电解泥的综合回收及环保治理”荣获国家科技进步二等奖(国防专用)。

六十载发展变迁,一甲子勇攀高峰。化工冶金所为我国钢铁工业和有色金属工业的发展做出了重要贡献。1978年全国科学大会后,研究范围逐步扩展到能源化工、生化工程、材料化工、资源/环境工程等领域,学科方向由“化工冶金”发展为“过程工程”,2001年更名后研究所不断开拓创新,进入跨越式发展的新阶段。建所60年来,过程工程所面向国家重大战略需求,面向国民经济主战场,源源不断地产出创新成果,为国民经济发展和国防建设做出了不可磨灭的贡献。

## 致谢

谨以此文纪念全国科学大会召开40周年,以及祝贺中国科学院过程工程研究所喜迎建所60周年。本文在写作过程中得到了原湿法冶金室柯家骏、范绍国、罗世民、安震涛等老同志的支持与帮助,在此表示感谢!

## 参考文献

- [1] 马虎中. 金川人心中的丰碑——方毅八下金川纪实[J]. 中国有色金属, 2014(1): 54-63.
- [2] 曾新民. 金川硫化铜镍矿矿石特性与可浮性关系[J]. 矿冶, 2005, 14(3): 16-19.
- [3] 中共金川集团股份有限公司委员会, 金川集团股份有限公司. 八下金川科学攻关 科学精神光耀后人——纪念方毅同志诞辰一百周年[N]. 科技日报, 2016-02-22.
- [4] 王 玥. 方毅: 科学春天的使者[J]. 福建党史研究, 2008(7): 18-20.
- [5] 王文海. 决胜大漠 情系金川——忆方毅同志[J]. 中国有色金属, 2016(6): 27-33.
- [6] 刘 伟, 罗世民. 中科院阿尔巴尼亚红土矿综合利用研究回顾[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2016, 8(4): 447-453.
- [7] 郭慕孙. 怀念方毅同志[N]. 中国科学报, 1997-10-27.
- [8] 朱 屯, 黄淑兰, 焦大明. 钴萃取研究. 季铵盐净化镍电解液(简报)[J]. 化工冶金, 1982(1): 85-86.
- [9] 朱 屯, 黄淑兰, 焦大明. 钴萃取研究I. 季胺硫氰酸盐在硫酸盐溶液中分离钴镍[J]. 化工冶金, 1982(1): 53-61.
- [10] 苏立民, 李国鹏. 新型混合-澄清萃取器研究[J]. 化工冶金, 1980(3): 122-143.
- [11] 周学玺, 朱 屯, 黄淑兰. 钴萃取研究. 季铵氯化物萃取除铜铁[J]. 化工冶金, 1982(2): 87-98.
- [12] 黄淑兰, 朱 屯, 周学玺. 钴萃取研究. 季胺硫氰酸盐萃取除铜及分离钴镍[J]. 化工冶金, 1982(4): 57-64.
- [13] 苏立民, 李国鹏, 黄淑兰, 等. 钴萃取研究. 季胺酸盐净化铜铁及分离钴镍流动扩大试验[J]. 化工冶金, 1982(4): 62-75.
- [14] 北京矿冶研究总院, 北京大学, 中国科学院上海有机化学研究所, 金川有色金属公司研究所. 应用 P<sub>507</sub> 分离钴、镍[J]. 有色金属(冶炼部分), 1981(1): 25-29.
- [15] 黄淑兰, 朱 屯, 周学玺. 钴萃取研究. 从高镍低钴的硫酸盐溶液中用季铵盐萃取分离锌、钴、镍[J]. 化工冶金, 1984(3): 46-54.
- [16] 黄淑兰, 周学玺. 钴萃取研究. 去除硫酸镍萃余液中的硫氰酸根及季铵盐的研究[J]. 化工冶金, 1983(1): 61-67.

- [17] 金川公司, 冶金部有色研究总院. P<sub>204</sub> 萃取分离钴镍余液-硫酸镍溶液电解小型实验报告[R]. 北京, 1979-7.
- [18] 张 懿, 朱 屯. 处理电解泥工艺研究等内部报告[R]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1983-12.

## Overview and Analysis of Research on Extracting Nickel and Cobalt by CAS in Project of Jinchuan Mineral Resources Comprehensive Utilization

Liu Wei, Huang Shulan

*(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

**Abstract:** On the National Science Conference in 1978, comprehensive utilization research on Jinchuan mineral resources was listed as one of the 108 key projects, and Jinchuan became one of three major research centers in China. As deputy premier of the State Council, Fangyi distributed scientific and technological research to more than 50 institutes, universities and enterprises. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences (ICM CAS, now called Institute of Process Engineering, IPE CAS) assumed an important comprehensive utilization research mission which was to extract nickel and cobalt from Jinchuan mineral resources. Scientists of ICM CAS made fruitful research achievements with the pilot test success that were awarded by the state government owing to contributions to national defense industry. This paper analyses the relationship between scientific and technological research and major national strategic needs through studying the history of hydrometallurgical extraction and separation research in Jinchuan project. From this case study, the paper reflects how Chinese state-run research institutions like IPE CAS conduct scientific and technological research to meet major national strategic needs.

**Keywords:** Jinchuan; nickel; cobalt; hydrometallurgy; extraction and separation