

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2018 年 10 月 18 日 (18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号

WO 2018/188537 A1

(51) 国际专利分类号:
C22B 3/08 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/082209

(22) 国际申请日: 2018 年 4 月 8 日 (08.04.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710228509.5 2017 年 4 月 10 日 (10.04.2017) CN
201710229424.9 2017 年 4 月 10 日 (10.04.2017) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: 赵中伟(ZHAO, Zhongwei); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。李永立(LI, Yongli); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。刘旭恒(LIU, Xuheng); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。肖万海(XIAO, Wanhai); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。陈星宇(CHEN, Xingyu); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。李江涛(LI, Jiangtao); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号魏娟, Hunan 410011 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR COMPREHENSIVELY RECYCLING COPPER-NICKEL SULFIDE ORE AND SYSTEM THEREOF

(54) 发明名称: 一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法及其系统

(57) Abstract: Disclosed are a method for comprehensively recycling a copper-nickel sulfide ore and a system thereof. Under normal pressure conditions, a copper-nickel sulfide ore concentrate can be directly leached out or a low nickel matte can be obtained by matte smelting the copper-nickel sulfide ore. During the leaching, the leaching ratio for nickel, cobalt and iron is up to 99% or more and hardly any copper is leached out, thereby directly achieving the deep separation of copper from elements such as nickel and cobalt and abolishing the colossal system for the separation of copper from nickel in traditional processes. At the same time, the precious metals are also not leached out and almost entirely remain in a leaching residue together with the copper. The method simplifies the smelting process of a copper-nickel sulfide ore and effectively achieves the recycling of nickel, copper, cobalt, precious metals and the element sulfur.

(57) 摘要: 一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法及其系统。在常压条件下可直接浸出铜镍硫化矿精矿或铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍。在浸出过程中, 镍钴铁的浸出率高达 99% 以上, 而且铜几乎不被浸出, 直接实现了铜与镍钴等元素的深度分离, 取消了传统工艺中铜镍分离的庞大系统。同时, 贵金属也不被浸出, 几乎全部与铜一起留在浸出渣中。简化了铜镍硫化矿的冶炼流程, 有效地实现了镍、铜、钴、贵金属以及元素硫的回收利用。



WO 2018/188537 A1

一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法及其系统

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶金技术领域，更具体地，涉及一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法及其系统。

背景技术

[0002] 镍是一种重要的战略金属，广泛应用于国防、航空航天、交通运输、石油化工、能源等领域。相当数量的镍矿是硫化矿，伴生有铜、钴和贵金属（金、银和铂族金属）等，如甘肃金川铜镍矿以及新疆喀拉通克铜镍矿。因此在提取镍、铜的同时还需要考虑钴和贵金属的回收。

[0003] 传统的铜镍硫化矿的冶炼工艺首先是通过造锍熔炼，使铁、镍、钴和铜以硫化物形式富集而形成低冰镍，伴生的贵金属也被富集；然后将低冰镍进行转炉吹炼，将大部分的铁以及硫除去，形成高冰镍。吹炼过程中，往往造成钴的氧化损失（约损失40-60%，难以回收），而生成的二氧化硫通过制酸系统得到工业硫酸（硫酸因用途和运输半径的问题而大量积存）。之后，吹炼得到的高冰镍的处理方法大致分为三类。

[0004] 其一是，高冰镍经缓冷后进行磨浮分离，分别得到低铜硫化镍精矿、低镍硫化铜精矿和一次合金。一次合金还需再次硫化-磨浮分离出相应的低铜硫化镍精矿、低镍硫化铜精矿以及二次合金。二次合金用于贵金属的回收，低铜硫化镍精矿用于提取镍，但由于磨浮分离不彻底，后续还需要除去携带的杂质铜，硫化铜精矿用于提铜，自然也有镍作为杂质被携带的问题，造成冶炼工序相当繁琐。

[0005] 其二，高冰镍还可采用酸选择性浸出工艺，主要分为：低酸加压氧浸或高酸常压浸出。低酸加压氧浸已在我国的阜康冶炼厂应用。据报道，阜康冶炼厂采用低酸两段逆流浸出，首先是一段常压浸出（浸出终液的 $\text{pH} \geq 6.2$ ），其次是一段加压氧浸，通过精确控制氧气分压使硫化镍氧化浸出，而使铜不浸出（最终得到浸出液的 pH

为1.8-2.8，氧压0.05-0.06MPa)。通过两段逆流浸出后获得Cu、Fe $\leq$ 0.01g/L的硫酸镍溶液，而原料中的铜、贵金属、铁和硫几乎全部以及40%左右的钴留在含镍2%-3%的终渣里。而高酸常压浸出最早在克里斯蒂安松精炼厂应用，该工艺用高浓度的盐酸（275g/L）做浸出剂，得到的浸出富液含镍约120g/L、盐酸160g/L，还有铁、钴、铜各2g/L。大约3%的铜被浸出，大部分留在渣中。然后经过溶剂萃取分离铁、钴、铜后，经蒸发浓缩使氯化镍结晶析出。另外，彭少方等研究了高冰镍硫酸浸出的动力学，并也提及采用间歇式二级逆向浸出。高冰镍的主要成份Ni₂S₃在与酸反应过程中，在较低温度下容易生成难处理 β -NiS相，因此高冰镍的高酸常压分解工艺需要在温度高于90°C下才能有效的进行。

[0006] 其三，高冰镍也可采用高压氧条件下的氨浸出。通过控制溶液中的游离氨含量以及氧压，使铜镍钴转变为金属氨配合物而溶解，同时硫被氧化成硫酸根，贵金属以及铁形成渣相用于回收。浸出过程中游离氨控制尤其重要，浓度低造成浸出率低，浓度过高又会形成钴的高氨络合物，因其不溶而造成钴的损失。

[0007] 以上三种技术思路均可处理高冰镍。但问题是由低冰镍吹炼成高冰镍的过程中，大部分的钴进入到吹炼渣中，钴的一次收率低。另外，因流程冗长，约损失10-20%的铂族金属。

[0008] 为回收吹炼渣中损失的钴，有人将吹炼渣再经火法处理，通过还原熔炼回收损失的钴，还原产物主要成分为铁钴镍的合金以及硫化物，成为钴冰镍。但是由于钴易被氧化，含量低，在吹炼渣中过于分散，即使通过还原熔炼，仅仅只能回收一部分的钴。此外，这一钴冰镍浸出非常复杂，需经三段浸出，第一段主要为合金的浸出，为了防止铜的浸出，需要在浸出过程中或者浸出后通入硫化氢或者加入硫化钠，而后形成的浸出渣再需两段浸出才能得到含钴溶液。这样，大量的铁在硫相-渣相中循环往复，回收工艺也十分繁琐。

[0009] 总的来说，将低冰镍吹炼成高冰镍，虽较好地解决了铜镍的回收问题，但在伴生钴及贵金属回收方面存在严重问题。而且硫以硫酸的形式产出，市场和运输半径也是令人头疼的问题。

[0010] 直接处理低冰镍，可望避免上述的吹炼过程中钴与贵金属等伴生有价元素损失的问题。但现有的处理低冰镍的方法在回收伴生有价金属时仍有不便。如低冰

镍的硫酸化焙烧可使镍钴铜转化为水溶性的硫酸盐，铁转化为水不溶的氧化物，生成的二氧化硫仍用于制酸。但伴生的铂族金属存留于铁渣中，又需要专门的复杂流程来提取。低冰镍也可以通过氧压酸浸来处理，例如尹飞等以及邓智林等作了详细研究。但氧化生成的硫磺会形成阻滞膜，影响浸出。此外氧压浸出时，相当量的铁转化成铁渣，虽有利于后序的镍钴提取，但贵金属与其夹杂导致回收困难。另外，浸出过程中硫氧化成硫磺进入渣相，仍需要进一步氧化以回收贵金属。

[0011] 总的来说，现有直接处理低冰镍有火法和湿法两类工艺。火法可采用硫酸化焙烧，然后再选择性浸出有价元素，氧化铁留在浸出渣中，但铁渣中的贵金属回收困难；很多人青睐湿法，湿法一般采用氧压浸出，需要使用高压釜和纯氧，但同样面临要从铁渣中回收贵金属的问题，而且酸性氧压浸出时硫氧化成硫磺形成包裹，贵金属回收依旧困难。

发明概述

技术问题

[0012] 本发明要解决的技术问题是现有铜镍硫化矿冶炼工艺中无法有效实现各元素的回收，特别是元素钴和贵金属的回收率过低。

问题的解决方案

技术解决方案

[0013] 为了解决上述技术问题，本发明提供了一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法，包括以下步骤：

[0014] 1) 选择性浸出：

[0015] 通过方案A或方案B获取富集有镍铁钴的浸出液和富集有铜的浸出渣：

[0016] 方案A：即为从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的方法，其选择性浸出步骤为：

[0017] 向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍以及浸出反应液，进行选择性的浸出，分别收集硫化氢气体、第一浸出液和第一次浸出渣，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；向所述第一次浸出渣中加入水，溶解，分别收集第二浸出液和第二浸出渣；

[0018] 方案B: 即为对铜镍硫化矿综合利用的方法, 其选择性浸出步骤为:

[0019] 对铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出, 分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣, 其中, 常压选择性浸出的温度为25-80°C ;

[0020] 方案A的第二浸出液、方案B的浸出液即为富集有镍铁钴的浸出液; 方案A的第二浸出渣、方案B的浸出渣为富集有铜的浸出渣;

[0021] 2) 对步骤1)富集有镍铁钴的浸出液进行除铁, 分别收集除铁后液和除铁渣, 除铁后液用于镍和钴的提取, 除铁渣用于炼铁;

[0022] 和/或, 对步骤1)的富集有铜的浸出渣送铜冶炼系统冶炼, 分别得到铜和贵金属。

[0023] 在本发明中, 使用高浓度硫酸直接处理铜镍硫化矿或铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍, 利用镍、钴、铁的硫酸盐在高浓度硫酸溶液中溶解度低的特性, 使它们结晶析出进入渣相, 进而过滤就可实现与高浓度硫酸溶液分离。

[0024] 低冰镍主要来源于铜镍硫化精矿, 主要成分是 $\text{Ni}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$, 除镍外同时富含铜、钴和大量铂族需要回收, 在本发明方案中, 低冰镍为铜镍硫化矿经造钼熔炼制得, 即本发明的方法更适用于铜镍硫化矿经造钼熔炼制得的低冰镍的分解与提取。

[0025] 本发明方法优选的方案A和方案B。这两种具体的方案, 实际解决的技术问题均为现有方案难于良好回收其中有价元素的问题, 解决的技术问题相同。该两种优选的方案具有相同的发明创新点, 通过独创的常压酸浸出思路, 不对低冰镍进行常规的吹炼, 直接进行硫酸的常压浸出, 实现将铁、镍、钴富集金属至溶液中, 并将铜以及贵金属富集至浸出渣中, 达到将铜以及贵金属和铁、镍、钴分离的目的。随后再对浸出液进行除铁处理, 将浸出液中的铁转化成针铁矿或者赤铁矿, 实现铁与镍-钴的分离; 最后实现镍和钴的分离。综上分析, 本发明的优选的两种方案, 解决的对象相同(或者相类似), 解决的手段均为常压酸浸-除铁以及镍钴分离, 解决的主体思路相同, 属于同一发明构思, 预期达到的目的均是解决现有回收方法存在的伴生矿物损失严重的问题, 均是达到提升元素回收率的目的, 达到的目的相同; 因此, 本发明所优选的两种实施方案,

属于同一发明构思的发明创造，符合单一性的要求。

[0026] 在本发明的方案中，取消了常见方法中对低冰镍的吹炼过程，有效地防止了吹炼过程中造成的钴的损失。同时，使用上述浸出步骤有效地将铜和贵金属留在浸出渣，再将该浸出渣送铜冶炼系统冶炼，此时贵金属走向单一，可有效回收，提高了铜镍硫化矿中伴生的钴和铂族金属回收率。

[0027] 方案A中，使用高浓度硫酸直接处理铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍，利用镍、钴、铁的硫酸盐在高浓度硫酸溶液中溶解度低的特性，使它们结晶析出进入渣相，进而过滤就可实现与高浓度硫酸溶液分离。浸出过程中，硫化亚铜和贵金属不参与反应，也一同留在渣中。含有镍、钴、铁的硫酸盐晶体、硫化亚铜和贵金属的浸出渣经过加水浸出使硫酸盐溶解，过滤后就可得到硫化亚铜和贵金属的二次滤渣和含有镍、钴、铁硫酸盐的水溶液。然后二次滤渣送铜冶炼系统回收铜和贵金属。镍钴铁则经除铁后再萃取分离镍钴就可得到相应的产品。在本发明中，直接处理铜镍硫化精矿或铜镍硫化矿经造钼熔炼所得的低冰镍可以避免传统冶炼过程中钴与贵金属等伴生有价元素损失的问题。本发明利用铁镍钴的硫酸盐因饱和而从浸出液中结晶析出，实现了与高浓度硫酸的分离。一次滤渣经简单水溶后又实现了铜与铁镍钴的分离。对铜镍硫化精矿或低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，在该浓度以及液固比下，镍铁钴溶于硫酸溶液中，并完全反应生成硫化氢气体，此时，铜镍硫化矿或低冰镍中的硫化亚铜和贵金属几乎不分解，即可在浸出过程中实现镍铜的深度分离。同时，使用上述浸出步骤有效地将铜和贵金属留在第二浸出渣，再将该浸出渣送铜冶炼系统冶炼，此时贵金属走向单一，可有效回收，提高了铜镍硫化矿中伴生的钴和铂族金属回收率。本领域技术人员可以根据实际需要来选择对第二浸出液或是第二浸出渣进行相应的处理，来分别回收镍、钴、铁、铜和贵金属等伴生元素。

[0028] 作为优选，在实际操作过程中，通常是将浸出反应置于反应釜中，即步骤1) 可以为：向反应釜中填充反应底液，即质量分数20%-60%的硫酸溶液，作为反应底液；同时向反应釜中加入低冰镍（或铜镍硫化矿）和浸出反应液质量分数60%-95%的硫酸溶液进行反应。

- [0029] 在一个优选实施方式中，为了使铁镍钴的硫酸盐因饱和从浸出反应液中结晶析出，浸出反应液和低冰镍连续加入，并维持反应釜中硫酸的消耗量与加入量一致，持续加料进行反应。
- [0030] 在本发明一个优选实施方式中，为了使反应更加完全以及便于控制反应终点溶液的硫酸浓度，向反应釜中通常填充总釜体积30%-60%的反应底液，即质量分数20%-60%的硫酸溶液。
- [0031] 在本发明一个优选实施方式中，通常是加料完成后继续浸出0.5-2h。在优选实施方式中，可以为：直至反应釜中料浆达到总釜体积的80%时停止加料，继续反应0.5-2h，并收集反应过程生成的硫化氢气体、第一浸出液和第一浸出渣。
- [0032] 方案A中，为了使得步骤1)中的浸出更加完全，使得镍铜的完全分离，选择性浸出为常压非氧化性浸出，且无需额外的加热设备，随着低冰镍和60%-95%硫酸的持续加入，溶液反应温度会升温至80-100°C。
- [0033] 在步骤1) 方案A中，所述低冰镍和浸出反应液同时连续加入，且两者的加入量与消耗量相同；所述第一浸出液返回作为下一批物料的反应底液，循环使用。
- [0034] 当得到第一浸出液以及第一浸出渣后，其中，将第一浸出液回收作为反应底液返回反应釜处理下一批物料，循环使用，大大降低酸耗以及对环境的污染，并可提高金属回收率。可以将第一浸出渣泵入含去离子水的溶解槽中，此时，在浸出反应过程中因过饱和而析出的硫酸镍、硫化钴以及硫酸亚铁晶体重新溶解后二次过滤，分别收集含有硫酸镍、硫酸钴和硫酸亚铁的第二浸出液以及富集有硫化亚铜和贵金属的第二浸出渣。
- [0035] 本发明另一浸出低冰镍的方法，方案B中，在25-80°C下，铜镍硫化矿经造钼熔炼制得的低冰镍在硫酸溶液中发生复分解反应，镍铁钴溶于水，并生成硫化氢气体，反应非常的彻底，同时，在该温度的硫酸下，低冰镍中的硫化亚铜几乎不分解，可在浸出过程中实现铜镍的深度分离，提高回收率，打破了以往工作中使用90°C以上的高温才能实现矿物中各元素的有效提取的状况，节约了能源，也降低了操作人员可能受的风险。方案B中，直接处理铜镍硫化矿经造钼熔炼所得的低冰镍可以避免低冰镍在后序传统吹炼工艺中钴与贵金属等伴生有价元素损失的问题。对低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，在该浓度以及

液固比下，镍铁溶于硫酸溶液中，并完全反应生成硫化氢气体，此时，低冰镍中硫化亚铜和贵金属几乎不分解，即可在浸出过程中实现镍铜的深度分离。

[0036] 方案B中，为了使得步骤1)中的浸出更加完全，使得镍铜的完全分离，在一个优选实施方式中，步骤1)中硫酸浓度为1mol/L-6mol/L，常压选择性浸出的温度为25-80℃，常压选择性浸出时间为0.5-5h。

[0037] 方案B中，更优选地是，步骤1)中硫酸浓度为3mol/L-4mol/L，常压选择性浸出时间为0.5-2h，浸出温度为50-70℃，液固比为5:1-10:1。

[0038] 为了解决长期困扰硫化镍矿企业的硫的出路问题，在本发明一个优选实施方式中，可以将选择性浸出后收集的硫化氢气体与造钼熔炼中产生的二氧化硫送硫磺系统制备硫磺，而多余的二氧化硫送硫酸系统制备硫酸用于配硫酸溶液，即浸出反应液和反应底液。在本发明优选的实施方式中，将生成的二氧化硫一部分制酸作为浸出剂，一部分与生成的硫化氢反应生成硫磺，从而解决了传统工艺中大量硫酸的积存问题。另外，本发明将低冰镍在硫酸浸出过程中所产生的硫化氢气体用于制备硫磺，可以解决长期困扰硫化镍矿企业的硫的出路问题，与传统方法中硫用以制备的硫酸的情况相比更易于储存和运输。

[0039] 本领域技术人员可以根据实际需要来选择在浸出步骤后，对浸出液进行除铁或是对浸出渣送铜冶炼系统冶炼或是既对浸出液进行除铁也对浸出渣送铜冶炼系统冶炼，较优选地是，既对浸出液进行除铁，用于回收镍、钴和/或铁，也对浸出渣送铜冶炼系统冶炼，用于回收铜和贵金属。

[0040] 在本发明中，浸出液中铁主要呈二价铁离子形式存在，例如，方案A中，本发明中第二浸出液中溶液中铜含量小于0.009g/L，优选小于0.003g/L，方案B中，步骤1)的浸出液中溶液中铜含量小于0.008g/L，优选小于0.003g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，无需再经还原可使用本领域中常用的除铁方法进行除铁，可直接氧化形成针铁矿或赤铁矿去除。为了能更好地除铁并且不影响镍钴的回收率，在本发明一个优选实施方式中，优选采用针铁矿法或赤铁矿法。

[0041] 所述步骤2)中，对浸出液进行除铁具体为：

[0042] 向浸出液或调整pH为3~7的浸出液中通入富含氧气的气体，得到除铁后液和除铁渣；

- [0043] 或，对浸出液加入到高压反应釜中与氧化性气体进行反应，反应完成后进行固液分离，将滤渣洗涤干燥后即除铁渣，所得滤液为除铁后液。
- [0044] 优选地，可将步骤1)中浸出液的pH调至4-7，置于密闭高压釜中，通纯氧并升温至220℃，将铁以赤铁矿形式除去，得到除铁后液和除铁渣。
- [0045] 优选地，也可以向步骤1)中浸出液通入空气或富氧空气，同时维持溶液的pH为3-4，即可将铁以针铁矿形式除去，得到除铁后液和除铁渣。可将得到的铁渣焙烧成铁精矿，用于炼铁。
- [0046] 作为优选，除铁过程中，与氧化性气体反应的温度为150-200℃，维持釜内氧分压为0.1-1MPa，反应时间1-5h。
- [0047] 可将得到的铁渣焙烧成铁精矿，用于炼铁，也可将除铁渣用做磷酸铁锂中铁的原料。
- [0048] 除铁后液可使用本领域中常用的方法来实现镍和钴的提取，为了完全实现本发明中镍和钴的提取，在一个优选实施方式中，将除铁后液的pH调至4.0-5.5后向除铁后液中加入萃取剂，萃取分离得到含钴溶液和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至5.5-7.0使用萃取剂进行镍的萃取；其中，所述萃取剂为P507的煤油溶液或Cyanex272的煤油溶液，体积分数为10-50%。在上述萃取剂中，煤油为稀释剂。其中，P507为2-乙基己基膦酸单（2-乙基己基）酯，Cyanex272为二（2,4,4-三甲基戊基）次磷酸。
- [0049] 当萃取剂为P507的煤油溶液时，将除铁后液的pH调至4.0-5.0，再向除铁后液中加入萃取剂，用萃取剂萃取钴，萃取分离得到含钴溶液(含钴有机相)和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至5.5-6.5，用萃取剂萃取镍，盐酸反萃得到氯化镍溶液，用于制备镍产品。其中，将含钴溶液(含钴有机相)用盐酸反萃得到氯化钴溶液，用于制备钴产品。
- [0050] 当萃取剂为Cyanex272的煤油溶液时，将除铁后液的pH调至5.0-5.5，再向除铁后液中加入萃取剂，萃取分离得到含钴溶液(含钴有机相)和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至6.5-7.0，用萃取剂萃取镍，硫酸反萃得到硫酸镍溶液，用于制备硫酸镍产品。其中，将含钴溶液(含钴有机相)用硫酸反萃得到硫酸钴溶液，用于制备硫酸钴产品。

- [0051] 在本发明一个优选实施方式中，可以采用本领域中常规的铜冶炼方法得到铜和贵金属，为了使铜和贵金属完全分离，在本发明一个优选实施方式中，优选为：
- [0052] 将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣（例如第二浸出渣或方案B步骤（1）的浸出渣）送转炉吹炼制得粗铜，再经电解分别得到精铜和富集贵金属的阳极泥，阳极泥用于提取贵金属；
- [0053] 或，将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣（例如第二浸出渣或方案B步骤（1）的浸出渣）经氧化焙烧后采用酸浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属；
- [0054] 或，将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣（例如第二浸或方案B步骤（1）的浸出渣）出渣进行氧压浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属。
- [0055] 本发明的方法所得到镍、铁、钴的浸出率均在99%以上，钴和贵金属得到了有效地回收，铜的回收率在98%以上，贵金属的回收率在95%以上。
- [0056] 根据本发明另一个方面，还提供了一种铜镍硫化矿综合回收利用的系统，包括：获取浸出液和浸出渣的装置，为选择性浸出装置和水溶解装置；或者为常压选择性浸出装置：
- [0057] 选择性浸出装置，具有低冰镍和浸出反应液各自的连续加料口，选择性浸出装置中含有反应底液，且使得向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍和浸出反应液时发生选择性浸出反应；所述选择性浸出装置还包括硫化氢气体的收集装置、第一浸出液的收集装置和第一次浸出渣的收集装置，其中，反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；
- [0058] 水溶解装置，用于使用水溶解第一次浸出渣，分别收集第二浸出液和第二次浸出渣；
- [0059] 常压选择性浸出装置，用于对低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣；
- [0060] 除铁装置，用于将水溶解装置中得到的第二次浸出液进行除铁，或用于将常压

选择性浸出装置中得到的浸出液进行除铁；

[0061] 镍和钴的提取装置，用于收集除铁装置中除铁后液，用于镍和钴的提取；

[0062] 炼铁装置，用于处理除铁装置中的除铁渣，用于炼铁；

[0063] 和/或，铜冶炼装置，用于将所述第二浸出渣或常压选择性浸出装置中得到的浸出渣进行铜冶炼，分别得到铜和贵金属。

[0064] 在本发明一个优选实施方式中，系统中还包括：

[0065] 造钼熔炼装置，用于处理铜镍硫化矿，并向所述常压选择性浸出装置中提供低冰镍，所述低冰镍为铜镍硫化矿经造钼熔炼制得。

[0066] 硫磺制备装置，用于使所述造钼熔炼装置中产生的二氧化硫与所述常压选择性浸出装置中产生硫化氢气体完全反应制得硫磺；

[0067] 硫酸制备装置，用于将所述造钼熔炼装置中产生的剩余二氧化硫转换成硫酸，并将其提供给所述常压选择性浸出装置。

[0068] 在本发明一个优选实施方式中，系统中第一浸出液收集装置还可用于给选择性浸出装置提供反应底液。

[0069] 方案A中，在该常压选择性浸出装置中还包括温度调控装置，用于将常压选择性浸出的温度控制在25-80°C，从而提高对铜镍硫化矿的综合利用。

[0070] 方案A提出的铜镍硫化矿综合利用的方法及其系统对铜镍硫化矿经造钼熔炼所得的低冰镍直接用硫酸在25-80°C下进行常压选择性浸出，低冰镍中的镍、钴和铁被酸分解后进入溶液，浸出液经除铁后用于镍、钴的提取，除铁渣用于炼铁；低冰镍中的铜以硫化亚铜形式与贵金属一起保留在浸出渣，进铜冶炼，回收铜和贵金属。该方法流程短，效率高，不仅可以实现了镍铜的深度分离，还有利于大幅提高钴及贵金属的回收率，是一种清洁高效的元素综合利用工艺，易于大规模工业生产。

[0071] 本发明的方法优选使用本发明的系统来实现。

[0072] 本发明优选以下具体实施方案：

[0073] 所述的综合利用方法具体分为方案A或方案B：

[0074] 方案A：一种从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的方法，包括：

[0075] 1)向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍和浸出反应液，

选择性浸出，分别收集硫化氢气体、第一浸出液和第一次浸出渣，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；

[0076] 2)向所述第一次浸出渣中加入水，溶解，分别收集第二浸出液（等同于方案B中步骤（1）获得的浸出液）和第二浸出渣（等同于方案B中步骤（1）获得的浸出渣）；

[0077] 3)对所述第二浸出液进行除铁，分别收集除铁后液和除铁渣，所述除铁后液用于镍和钴的提取，所述除铁渣用于炼铁；

[0078] 和/或，将所述第二浸出渣送铜冶炼装置冶炼，分别得到铜和贵金属。

[0079] 作为优选，方案A，所述选择性浸出为常压非氧化性浸出；和/或，所述浸出反应液为质量分数为85%-90%的硫酸溶液。

[0080] 作为优选，方案A，所述低冰镍和浸出反应液同时连续加入，且两者的加入量与消耗量相同；所述第一浸出液返回作为下一批物料的反应底液，循环使用。

[0081] 作为优选，方案A，在步骤1)中，加料完成后继续浸出0.5-2h。

[0082] 作为优选，方案A，所述造钼熔炼中产生的二氧化硫与步骤1)中的硫化氢气体反应制备硫磺，以及将剩余二氧化硫转换成步骤1)中进行常压选择性浸出所使用的硫酸溶液。

[0083] 作为优选，方案A，所述步骤3)中对所述第二浸出液进行除铁具体为：

[0084] 向第二浸出液中通入富含氧气的气体，得到除铁后液和除铁渣。

[0085] 作为优选，方案A，所述步骤3)中所述除铁后液用于镍和钴的提取具体为：

[0086] 将除铁后液pH调至4.0-5.5后，向除铁后液中加入萃取剂，萃取分离得到含钴溶液和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至5.5-7.0使用所述萃取剂进行镍的萃取；

[0087] 其中，所述萃取剂为P507的煤油溶液或Cyanex272的煤油溶液，体积分数为10-50%。

[0088] 作为优选，方案A中，所述铜和贵金属的回收方法具体为：

[0089] 将第二浸出渣经转炉吹炼制得粗铜，再经电解分别得到精铜和富集贵金属的阳极泥，阳极泥用于提取贵金属；

[0090] 或，将第二浸出渣经氧化焙烧后采用酸浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集

贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属；

[0091] 或，将第二浸出渣进行氧压浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属。

[0092] 本发明优选用于方案A的系统，一种从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的系统，包括：

[0093] 选择性浸出装置，具有低冰镍和浸出反应液各自的连续加料口，所述选择性浸出装置中含有反应底液，且使得向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍和浸出反应液时发生选择性浸出反应；所述选择性浸出装置还包括硫化氢气体的收集装置、第一浸出液的收集装置和第一次浸出渣的收集装置，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；

[0094] 水溶解装置，用于使用水溶解第一次浸出渣，分别收集第二浸出液和第二次浸出渣；

[0095] 除铁装置，用于将水溶解装置中得到的第二次浸出液进行除铁；

[0096] 镍和钴的提取装置，用于收集除铁装置中除铁后液，用于镍和钴的提取；炼铁装置，用于收集除铁装置中的除铁渣，用于炼铁；

[0097] 和/或，铜冶炼装置，用于将所述第二浸出渣进行铜冶炼，分别得到铜和贵金属。

[0098] 优选适用于方案A的系统，还包括：硫磺制备装置，用于将造钼熔炼中产生的二氧化硫与所述常压选择性浸出装置中产生硫化氢气体反应制得硫磺；硫酸制备装置，用于将造钼熔炼中产生的部分二氧化硫转换成硫酸，并将其提供给所述常压选择性浸出装置。

[0099] 方案B：一种对铜镍硫化矿综合利用的方法，包括：

[0100] 1)对铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣，其中，所述常压选择性浸出的温度为25-80℃；

[0101] 2)对步骤1)的浸出液进行除铁，分别收集除铁后液和除铁渣，所述除铁后液用于镍和钴的提取，所述除铁渣用于炼铁；

- [0102] 和/或，对步骤1)的浸出渣送铜冶炼系统冶炼，分别得到铜和贵金属。
- [0103] 作为优选，方案B中，所述造钼熔炼中产生的二氧化硫与步骤1)中的硫化氢气体反应制备硫磺，以及将剩余二氧化硫转换成步骤1)中进行常压选择性浸出所使用的硫酸。
- [0104] 作为优选，方案B中，所述步骤1)中所述硫酸浓度为1mol/L-6mol/L，常压选择性浸出的液固比为2:1-20:1，常压选择性浸出时间为0.5-5h。
- [0105] 作为优选，方案B中，所述步骤1)中硫酸浓度为3mol/L-4mol/L，常压选择性浸出时间为0.5-2h，浸出温度为50-70°C，液固比为5:1-10:1。
- [0106] 作为优选，方案B中，所述步骤2)中对步骤1)中浸出液进行除铁具体为：调整浸出液pH至3-7，然后通入富含氧气的气体，得到除铁后液和除铁渣。
- [0107] 作为优选，方案B中，所述步骤2)中所述除铁后液用于镍和钴的提取具体为：
- [0108] 将除铁后液pH调至4.0-5.5后，向除铁后液中加入萃取剂，萃取分离得到含钴溶液和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至5.5-7.0使用所述萃取剂进行镍的萃取；
- [0109] 其中，所述萃取剂为P507的煤油溶液或Cyanex272的煤油溶液，体积分数为10-50%。
- [0110] 作为优选，方案B中，所述铜和贵金属的提取方法具体为：
- [0111] 将步骤1)的浸出渣经转炉吹炼制得粗铜，再经电解分别得到精铜和富集贵金属的阳极泥，富集贵金属的阳极泥用于提取贵金属；
- [0112] 或，将步骤1)的浸出渣经氧化焙烧后采用酸浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，富集贵金属的浸出渣用于提取贵金属；
- [0113] 或，将步骤1)的浸出渣进行氧压浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，富集贵金属的浸出渣用于提取贵金属。
- [0114] 一种适用于方案B的对铜镍硫化矿综合利用的系统，包括：常压选择性浸出装置，用于对低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣；
- [0115] 除铁装置，用于将常压选择性浸出装置中得到的浸出液进行除铁；
- [0116] 镍和钴的提取装置，用于收集除铁装置中的除铁后液，用于镍和钴的提取；炼铁装置，用于处理除铁装置中的除铁渣，用于炼铁；

- [0117] 和/或，铜冶炼装置，用于将常压选择性浸出装置中得到的浸出渣进行铜冶炼，分别得到铜和贵金属。
- [0118] 作为优选，适用于方案B的对铜镍硫化矿综合利用的系统，还包括：
- [0119] 造钼熔炼装置，用于处理铜镍硫化矿，并向所述常压选择性浸出装置中提供低冰镍，所述低冰镍为铜镍硫化矿经造钼熔炼制得；
- [0120] 硫磺制备装置，用于使所述造钼熔炼装置中产生的二氧化硫与所述常压选择性浸出装置中产生硫化氢气体反应制得硫磺；
- [0121] 硫酸制备装置，用于将所述造钼熔炼装置中产生的部分二氧化硫转换成硫酸，并将其提供给所述常压选择性浸出装置。
- [0122] 作为优选，适用于方案B的对铜镍硫化矿综合利用的系统，所述常压选择性浸出装置中还包括温度调控装置，用于将所述常压选择性浸出的温度控制在25-80℃。

发明的有益效果

有益效果

- [0123] 本发明提出的一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法及其系统，利用镍、铁、钴的硫酸盐晶体在高酸中溶解度下降的特性，在一定酸度底液（即质量分数为20%-60%的硫酸溶液）的存在下，采用低冰镍和浸出反应液（即质量分数为60%-95%的硫酸溶液）同时加料连续反应的模式，使得生成的镍、铁、钴的硫酸盐因饱和而析出；过滤得到的一次滤液可做底液循环使用；一次滤渣含有因饱和而析出的硫酸镍、硫酸钴和硫酸铁晶体，以及难以被硫酸浸出的硫化亚铜和贵金属，经水溶后得到镍、钴、铁的硫酸盐水溶液，以及富集有贵金属的硫化亚铜渣，同时可实现铜与镍、钴、铁的深度分离；镍、钴、铁的硫酸盐水溶液经除铁后用于硫酸镍和硫酸钴的提取；富集有贵金属的硫化亚铜渣经传统的铜冶炼和贵金属回收工序即可有效回收铜和贵金属。而生成的硫化氢气体与造钼熔炼生成的二氧化硫反应制备高纯硫磺，便于运输和存放。该方法流程短，效率高，不仅可以实现了镍铜的深度分离，还有利于大幅提高钴及贵金属的回收率，是一种清洁高效的元素综合利用工艺，易于大规模工业生产。

发明实施例

本发明的实施方式

[0124] 下面通过实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0125] 一种对铜镍硫化矿综合利用的方法（方案B）：具体实施例为实施例1~4：

[0126] 实施例1

[0127] 本实施例中，铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 20.21%，Cu 10.52%，Fe 37.44%，Co 0.78%，贵金属约10g/t。

[0128] 以此为原料，采用4mol/L的硫酸溶液常压浸出，液固比为10: 1，反应温度80℃，反应0.5h。低冰镍中铁、钴、镍浸出进入溶液，而几乎全部铜和贵金属富集在硫化亚铜的浸出渣中，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.005g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，无需再经还原而直接通空气进行氧化，同时维持溶液pH在3-5，使铁以针铁矿沉淀除去，所得铁渣焙烧成铁精矿，可用于炼铁。除铁后液调整pH至4，用P507萃取钴，用盐酸反萃得到氯化钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至5.5，用P507萃取镍，盐酸反萃得到氯化镍溶液，用于制备镍产品。

[0129] 固相滤渣为富集了贵金属的硫化亚铜，主要成分为：Ni 0.45%，Cu 75.2%，Fe 0.78%，Co<0.01%，贵金属约70g/t(折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，直接转炉吹炼制备粗铜，粗铜再经电解精炼得到精铜，贵金属则富集于阳极泥中，送贵金属系统回收，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，作为分解低冰镍的浸出剂。

[0130] 实施例2

[0131] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 13.25%，Cu 8.32%，Fe 38.44%，Co 0.64%。

[0132] 以此为原料，采用6mol/L的硫酸溶液常压浸出，液固比为2: 1，反应温度65℃，反应1h。低冰镍中铁、钴、镍几乎全部浸出进入溶液，而铜富集在渣中，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.006g/L，铁主要呈二价铁离

子形式存在，调整溶液pH为5-7，然后置于密闭高压釜中，通纯氧并升温至180℃，将铁以赤铁矿形式除去。除铁后液调整pH至5，用P507萃取钴，用盐酸反萃得到氯化钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至6.5，用P507萃取镍，盐酸反萃得到氯化镍溶液，用于制备镍产品。

[0133] 固相滤渣为铜精矿，主要成分为：Ni 0.15%，Cu 73.2%，Fe 0.85%，Co < 0.008% (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，经氧化焙烧后用硫酸浸出，得到硫酸铜溶液和浸出渣，其中，铜的回收率可达98%以上。硫酸铜溶液用于制铜。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，作为分解低冰镍的浸出剂。

[0134] 实施例3

[0135] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 16.55%，Cu 10.32%，Fe 33.44%，Co 0.34%，贵金属约8.9克吨。

[0136] 以此为原料，采用1mol/L的硫酸溶液常压浸出，液固比为20: 1，反应温度25℃，反应5h。低冰镍中铁、钴、镍几乎全部浸出进入溶液，而铜和贵金属富集在渣中，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.008g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，无需再经还原，可在常压下直接通30%-60%的富氧空气进行氧化，并维持溶液pH在4-6，使铁以针铁矿沉淀除去，所得铁渣焙烧成铁精矿，可用于炼铁。除铁后液，调整pH至5.0，用Cyanex272萃取钴，用硫酸反萃得到硫酸钴溶液，用于制备硫酸钴产品；而后调整溶液pH至6.5，再用Cyanex272萃取镍，硫酸反萃得到硫酸镍溶液，用于制备硫酸镍产品。固相滤渣为富集了贵金属的铜精矿，主要成分为：Ni 0.16%，Cu 76.2%，Fe 0.65%，Co < 0.01% (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，贵金属约65克吨。采用高压釜氧压浸出，得到含铜溶液用于制铜，浸出渣则用于回收贵金属，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，作为分解低冰镍的浸出剂。

[0137] 实施例4

- [0138] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 12.55%，Cu 8.32%，Fe 39.44%，Co 0.24%，贵金属约7.5克吨。
- [0139] 以此为原料，采用3mol/L的硫酸溶液常压浸出，液固比为5: 1，反应温度50°C，反应2h。低冰镍中铁、钴、镍几乎全部浸出进入溶液，而铜和贵金属富集在渣中，实现了铜与镍钴的分离。
- [0140] 过滤所得溶液中铜含量小于0.003g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，调节溶液pH在4-6，然后置于密闭高压釜中，通纯氧并升温至220°C，将铁以赤铁矿形式除去。除铁后液，调整pH至5.5，用Cyanex272萃取钴，用硫酸反萃得到硫酸钴溶液，用于制备硫酸钴产品；而后调整溶液pH至7.0，再用Cyanex272萃取镍，硫酸反萃得到硫酸镍溶液，用于制备硫酸镍产品。
- [0141] 固相滤渣为富集了贵金属的铜精矿，主要成分为：Ni 0.12%，Cu 72.8%，Fe 0.45%，Co < 0.005% (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，贵金属约68克吨。采用高压釜氧压浸出，得到含铜溶液用于制铜，浸出渣则用于回收贵金属，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，作为分解低冰镍的浸出剂。
- [0142] 方案A：一种从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的方法，具体实施例5~8。
- [0143] 实施例5
- [0144] 本实施例中，铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 20.21%，Cu 10.52%，Fe 37.44%，Co 0.78%，贵金属约10g/t，同时有二氧化硫生成。
- [0145] 配制硫酸质量分数为30%的溶液作为反应底液；同时配制硫酸质量分数为90%的溶液作为浸出反应液。向反应釜中填充总釜体积40%的反应底液；同时向反应釜中加入低冰镍和反应浸出液进行反应，并维持反应釜中硫酸的消耗量与加入量一致；持续加料进行反应，直至反应釜中料浆达到总釜体积的80%时停止加料，继续反应1h，并收集反应过程生成的硫化氢气体。
- [0146] 反应完成后的料浆冷却到室温后进行过滤，分别得到一次滤液和一次滤渣，其中一次滤液作为下一次浸出的反应底液；一次滤渣则泵入含去离子水的溶解槽

，待反应过程中因饱和而析出的硫酸镍、硫化钴以及硫酸亚铁晶体重新溶解后二次过滤，得到含有硫酸镍、硫酸钴和硫酸亚铁的二次滤液以及富集有硫化亚铜和贵金属的二次滤渣，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.003g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，维持溶液pH为3-4，直接通入空气进行氧化，无需再经还原，使铁形成针铁矿除去，所得铁渣焙烧成铁精矿，可用于炼铁。除铁后液调整pH至4，用P507萃取钴，用盐酸反萃得到氯化钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至5.5，用P507萃取镍，盐酸反萃得到氯化镍溶液，用于制备镍产品。

[0147] 二次滤渣为富集了贵金属的硫化亚铜，主要成分为：Ni 0.49%，Cu 73.2%，Fe 0.72%，Co<0.009%，贵金属约67g/t(折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，直接转炉吹炼制备粗铜，粗铜再经电解精炼得到精铜，贵金属则富集于阳极泥中，送贵金属系统回收，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率可达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，用于配反应底液和浸出反应液。

[0148] 实施例6

[0149] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni13.25%，Cu8.32%，Fe 38.44%，Co0.64%，贵金属约8g/t，同时有二氧化硫生成。

[0150] 配制硫酸质量分数为40%的溶液作为反应底液；同时配制硫酸质量分数为85%的溶液作为浸出反应液。向反应釜中填充总釜体积45%的反应底液；同时向反应釜中加入低冰镍和反应浸出液进行反应，并维持反应釜中硫酸的消耗量与加入量一致；持续加料进行反应，直至反应釜中料浆达到总釜体积的80%时停止加料，继续反应1.5h，并收集反应过程生成的硫化氢气体。

[0151] 反应完成后的料浆冷却到室温后进行过滤，分别得到一次滤液和一次滤渣，其中一次滤液作为下一次浸出的反应底液；一次滤渣则泵入含去离子水的溶解槽，待反应过程中因过饱和而析出的硫酸镍、硫化钴以及硫酸亚铁晶体重新溶解后二次过滤，得到含有硫酸镍、硫酸钴和硫酸亚铁的二次滤液以及富集有硫化亚铜和贵金属的二次滤渣，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小

于0.009g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，将该溶液置于密闭高压釜中，通纯氧并升温至180℃，将铁以赤铁矿形式除去。除铁后液调整pH至5，用P507萃取钴，用硫酸反萃得到硫酸钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至6.5，用P507萃取镍，硫酸反萃得到硫酸镍溶液，用于制备镍产品。

[0152] 二次滤渣为富集了贵金属的硫化亚铜，主要成分为：Ni0.16%，Cu72.6%，Fe0.95%，Co<0.007%(折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，贵金属约65g/t(折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)。经氧化焙烧后用硫酸浸出，得到硫酸铜溶液和富集贵金属的浸出渣，富集贵金属的浸出渣送贵金属系统回收，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率可达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，用于配反应底液和浸出反应液。

[0153] 实施例7

[0154] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni16.55%，Cu10.32%，Fe33.44%，Co0.34%，贵金属约11g/t，同时有二氧化硫生成。

[0155] 配制硫酸质量分数为20%的溶液作为反应底液；同时配制硫酸质量分数为60%的溶液作为浸出反应液。向反应釜中填充总釜体积30%的反应底液；同时向反应釜中加入低冰镍和反应浸出液进行反应，并维持反应釜中硫酸的消耗量与加入量一致；持续加料进行反应，直至反应釜中料浆达到总釜体积的80%时停止加料，继续反应0.5h，并收集反应过程生成的硫化氢气体。

[0156] 反应完成后的料浆冷却到室温后进行过滤，分别得到一次滤液和一次滤渣，其中一次滤液作为下一次浸出的反应底液；一次滤渣则泵入含去离子水的溶解槽，待反应过程中因过饱和而析出的硫酸镍、硫化钴以及硫酸亚铁晶体重新溶解后二次过滤，得到含有硫酸镍、硫酸钴和硫酸亚铁的二次滤液以及富集有硫化亚铜和贵金属的二次滤渣，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.006g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，维持溶液pH为3-4，直接通入30%-50%的富氧空气进行氧化，无需再经还原，使铁形成针铁矿除去，所得铁渣焙烧成铁精矿，可用于炼铁。除铁后液调整pH至5，用Cyanex272萃取钴，用盐酸反萃得到氯化钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至6.5，再用Cyanex272

萃取镍，盐酸反萃得到氯化镍溶液，用于制备镍产品。

[0157] 二次滤渣为富集了贵金属的硫化亚铜，主要成分为：Ni 0.12%，Cu 76.4%，Fe 0.62%，Co < 0.008% (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，贵金属约78g/t (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，采用高压釜氧压浸出，得到含铜溶液用于制铜，浸出渣则用于回收贵金属，其中，铜的回收率可达98%以上，贵金属的回收率可达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺，其用量为硫化氢摩尔量的二分之一；其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸，用于配反应底液和浸出反应液。

[0158] 实施例8

[0159] 铜镍硫化矿经造钼熔炼后得到低冰镍，主要元素含量：Ni 12.55%，Cu 8.32%，Fe 39.44%，Co 0.24%，贵金属约10.8g/t，同时有二氧化硫生成。

[0160] 配制硫酸质量分数为60%的溶液作为反应底液；同时配制硫酸质量分数为95%的溶液作为浸出反应液。向反应釜中填充总釜体积60%的反应底液；同时向反应釜中加入低冰镍和反应浸出液进行反应，并维持反应釜中硫酸的消耗量与加入量一致；持续加料进行反应，直至反应釜中料浆达到总釜体积的80%时停止加料，继续反应2h，并收集反应过程生成的硫化氢气体。

[0161] 反应完成后的料浆冷却到室温后进行过滤，分别得到一次滤液和一次滤渣，其中一次滤液作为下一次浸出的反应底液；一次滤渣则泵入含去离子水的溶解槽，待反应过程中因过饱和而析出的硫酸镍、硫化钴以及硫酸亚铁晶体重新溶解后二次过滤，得到含有硫酸镍、硫酸钴和硫酸亚铁的二次滤液以及富集有硫化亚铜和贵金属的二次滤渣，实现了铜与镍钴的分离。过滤所得溶液中铜含量小于0.004g/L，铁主要呈二价铁离子形式存在，无需还原，直接将该溶液置于密闭高压釜中，通纯氧并升温至220℃，将铁以赤铁矿形式除去。除铁后液调整pH至5.5，用Cyanex272萃取钴，用硫酸反萃得到硫酸钴溶液，用于制备钴产品。再调整溶液pH至7，再用Cyanex272萃取镍，硫酸反萃得到硫酸镍溶液，用于制备镍产品。

[0162] 二次滤渣为富集了贵金属的硫化亚铜，主要成分为：Ni 0.11%，Cu 72.3%，Fe 0.40%，Co < 0.004% (折合镍铁钴的浸出率均在99%以上)，贵金属约75g/t (折合

镍铁钴的浸出率均在99%以上), 采用高压釜氧压浸出, 得到含铜溶液用于制铜, 浸出渣则用于回收贵金属, 其中, 铜的回收率可达98%以上, 贵金属的回收率可达95%以上。造钼熔炼过程的一部分二氧化硫与硫化氢反应制备硫磺, 其用量为硫化氢摩尔量的二分之一; 其余的二氧化硫送硫酸系统制取硫酸, 用于配反应底液和浸出反应液。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种铜镍硫化矿综合回收利用的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 1) 选择性浸出：
- 通过方案A或方案B获取富集有镍铁钴的浸出液和富集有铜的浸出渣：
- 方案A：即为从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的方法，其选择性浸出步骤为：
- 向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍以及浸出反应液，进行选择性的浸出，分别收集硫化氢气体、第一浸出液和第一次浸出渣，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；向所述第一次浸出渣中加入水，溶解，分别收集第二浸出液和第二浸出渣；
- 方案B：即为对铜镍硫化矿综合利用的方法，其选择性浸出步骤为：
- 对铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣，其中，常压选择性浸出的温度为25-80℃；
- 方案A的第二浸出液、方案B的浸出液即为富集有镍铁钴的浸出液；
- 方案A的第二浸出渣、方案B的浸出渣为富集有铜的浸出渣；
- 2) 对步骤1)富集有镍铁钴的浸出液进行除铁，分别收集除铁后液和除铁渣，除铁后液用于镍和钴的提取，除铁渣用于炼铁；
- 和/或，对步骤1)的富集有铜的浸出渣送铜冶炼系统冶炼，分别得到铜和贵金属。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤1) 方案A中，所述选择性浸出为常压非氧化性浸出；
- 和/或，所述浸出反应液为质量分数为85%-90%的硫酸溶液。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤1) 方案A中，所述低冰镍和浸出反应液同时连续加入，且两者的加入量与消耗量相同；所述第一浸出液返回作为下一批物料的反应底液，循环使用。

- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤1) 方案A中，加料完成后继续浸出0.5-2h。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤1) 方案B中，所述硫酸浓度为1mol/L-6mol/L，常压选择性浸出的液固比为2:1-20:1，常压选择性浸出时间为0.5-5h。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，在步骤1) 方案B中，所述步骤1)中硫酸浓度为3mol/L-4mol/L，常压选择性浸出时间为0.5-2h，浸出温度为50-70℃，液固比为5:1-10:1。
- [权利要求 7] 根据权利要求1-6中任一项所述的方法，其特征在于，所述造钼熔炼中产生的二氧化硫与步骤1) 中的硫化氢气体反应制备硫磺，以及将剩余二氧化硫转换成步骤1) 中进行常压选择性浸出所使用的硫酸溶液。
- [权利要求 8] 根据权利要求1-6中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤2) 中，对浸出液进行除铁具体为：
向富集有镍铁钴的浸出液或调整pH为3~7的富集有镍铁钴的浸出液中通入富含氧气的气体，得到除铁后液和除铁渣；
或，对富集有镍铁钴的浸出液加入到高压反应釜中与氧化性气体进行反应，反应完成后进行固液分离，将滤渣洗涤干燥后即除铁渣，所得滤液为除铁后液。
- [权利要求 9] 根据权利要求1~6任一项所述的方法，其特征在于，所述除铁后液用于镍和钴的提取，具体为：
将除铁后液pH调至4.0-5.5后，向除铁后液中加入萃取剂，萃取分离得到含钴溶液和含镍溶液，再将含镍溶液的pH调至5.5-7.0使用所述萃取剂进行镍的萃取；
其中，所述萃取剂为P507的煤油溶液或Cyanex272的煤油溶液，体积分数为10-50%。
- [权利要求 10] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述铜和贵金属的回收方法具体为：

将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣送转炉吹炼制得粗铜，再经电解分别得到精铜和富集贵金属的阳极泥，阳极泥用于提取贵金属；

或，将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣经氧化焙烧后采用酸浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属；

或，将处理低冰镍所得富集有铜的浸出渣进行氧压浸出，分别收集富集铜的浸出液和富集贵金属的浸出渣，浸出渣用于提取贵金属。

[权利要求 11]

一种实施权利要求1~10任一项所述方法的系统，包括：

获取富集有镍铁钴的浸出液和富集有铜的浸出渣装置，为选择性浸出装置和水溶解装置；或者为常压选择性浸出装置：

选择性浸出装置：具有低冰镍和浸出反应液各自的连续加料口，所述选择性浸出装置中含有反应底液，且使得向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍和浸出反应液时发生选择性浸出反应；所述选择性浸出装置还包括硫化氢气体的收集装置、第一浸出液的收集装置和第一次浸出渣的收集装置，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；

水溶解装置，用于使用水溶解第一次浸出渣，分别收集第二浸出液和第二次浸出渣；

常压选择性浸出装置，用于对低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣；

除铁装置，用于将水溶解装置中得到的第二次浸出液进行除铁，或用于将常压选择性浸出装置中得到的浸出液进行除铁；

镍和钴的提取装置，用于收集除铁装置中除铁后液，用于镍和钴的提取；

炼铁装置，用于处理除铁装置中的除铁渣，用于炼铁；

和/或，铜冶炼装置，用于将所述第二浸出渣或常压选择性浸出装置中得到的浸出渣进行铜冶炼，分别得到铜和贵金属。

- [权利要求 12] 根据权利要求11所述的系统，其特征在于，还包括：
硫磺制备装置，用于将造钼熔炼中产生的二氧化硫与所述常压选择性浸出装置中产生硫化氢气体反应制得硫磺；
硫酸制备装置，用于将造钼熔炼中产生的部分二氧化硫转换成硫酸，并将其提供给所述常压选择性浸出装置；
造钼熔炼装置，用于处理铜镍硫化矿，并向所述常压选择性浸出装置中提供低冰镍，所述低冰镍为铜镍硫化矿经造钼熔炼制得。
- [权利要求 13] 根据权利要求12所述的系统，其特征在于，所述常压选择性浸出装置中还包括温度调控装置，用于将所述常压选择性浸出的温度控制在25-80°C。
- [权利要求 14] 一种对铜镍硫化矿综合利用的方法，其特征在于，包括：
1)对铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍直接使用硫酸进行常压选择性浸出，分别收集硫化氢气体、浸出液和浸出渣，其中，所述常压选择性浸出的温度为25-80°C；
2)对步骤1)的浸出液进行除铁，分别收集除铁后液和除铁渣，所述除铁后液用于镍和钴的提取，所述除铁渣用于炼铁；
和/或，对步骤1)的浸出渣送铜冶炼系统冶炼，分别得到铜和贵金属。
- [权利要求 15] 一种从铜镍硫化矿中回收主伴生元素的方法，其特征在于，包括：
1)向反应底液中持续加入铜镍硫化矿经造钼熔炼得到的低冰镍和浸出反应液，选择性浸出，分别收集硫化氢气体、第一浸出液和第一次浸出渣，其中，所述反应底液为质量分数20%-60%的硫酸溶液，所述浸出反应液为质量分数60%-95%的硫酸溶液；
2)向所述第一次浸出渣中加入水，溶解，分别收集第二浸出液和第二浸出渣；
3)对所述第二浸出液进行除铁，分别收集除铁后液和除铁渣，所述除铁后液用于镍和钴的提取，所述除铁渣用于炼铁；
和/或，将所述第二浸出渣送铜冶炼装置冶炼，分别得到铜和贵金属。

o

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/082209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 3/08 (2006.01) i; C22B 23/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B 3/-, C22B 23/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 低冰镍, 硫酸, 浸出, 镍, 铁, 钴, 铜, low-ice nickel, sulphuric acid, leach+, Ni, nickel, Fe, ferri, Co, cobalt, Cu, copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107058730 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 18 August 2017 (18.08.2017), claims 1-10	1-15
PX	CN 107012324 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 04 August 2017 (04.08.2017), claims 1-10	1-15
X	尹飞等, “低冰镍加压酸浸工艺研究”, 矿冶, 18(4), 31 December 2009 (31.12.2009), page 35, right-hand column, paragraph 3 and page 37, (YIN, Fei et al., “Research on Pressure Leaching Process for Low Nickel Matte”, Mining and Metallurgy)	1-15
A	CN 101285128 A (ZHENGZHOU YONGTONG SPECIAL STEEL CO., LTD.), 15 October 2008 (15.10.2008), entire document	1-15
A	WO 2010000029 A1 (BHP BILLITON SSM DEV PTY LTD. et al.), 07 January 2010 (07.01.2010), entire document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 May 2018	Date of mailing of the international search report 13 June 2018
--	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer PENG, Min Telephone No. 86-010-62084744
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/082209

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107058730 A	18 August 2017	None	
CN 107012324 A	04 August 2017	None	
CN 101285128 A	15 October 2008	None	
WO 2010000029 A1	07 January 2010	AU 2009266418 A1	07 January 2010
		CN 102084012 A	01 June 2011
		US 2011150729 A1	23 June 2011
		CO 6321174 A2	20 September 2011
		EP 2307583 A1	13 April 2011
		ID 511343 A	10 March 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/082209

A. 主题的分类

C22B 3/08(2006.01)i; C22B 23/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22B 3/-, C22B 23/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 低冰镍, 硫酸, 浸出, 镍、铁、钴、铜, low-ice nickel, sulphuric acid, leach+, Ni, nickel, Fe, ferri, Co, cobalt, Cu, copper

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107058730 A (中南大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 权利要求1-10	1-15
PX	CN 107012324 A (中南大学) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 权利要求1-10	1-15
X	尹飞等. “低冰镍加压酸浸工艺研究” 矿冶, 第18卷, 第4期, 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31), 第35页右栏第3段, 第37页	1-15
A	CN 101285128 A (郑州永通特钢有限公司) 2008年 10月 15日 (2008 - 10 - 15) 全文	1-15
A	WO 2010000029 A1 (BHP BILLITON SSM DEV PTY LTD等) 2010年 1月 7日 (2010 - 01 - 07) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 5月 10日

国际检索报告邮寄日期

2018年 6月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

彭敏

电话号码 86-010-62084744

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/082209

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107058730	A	2017年 8月 18日	无			
CN	107012324	A	2017年 8月 4日	无			
CN	101285128	A	2008年 10月 15日	无			
WO	2010000029	A1	2010年 1月 7日	AU	2009266418	A1	2010年 1月 7日
				CN	102084012	A	2011年 6月 1日
				US	2011150729	A1	2011年 6月 23日
				CO	6321174	A2	2011年 9月 20日
				EP	2307583	A1	2011年 4月 13日
				ID	511343	A	2011年 3月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)