

# (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  
2023 年 2 月 2 日 (02.02.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/005406 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**C01G 53/10** (2006.01) **H01M 4/58** (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/096308
- (22) 国际申请日: 2022 年 5 月 31 日 (31.05.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202110866663.1 2021年7月29日 (29.07.2021) CN
- (71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。湖南邦普汽车循环有限公司 (HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO.,

LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市金洲新区金沙东路018号, Hunan 410600 (CN)。

- (72) 发明人: 余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。钟应声 (ZHONG, Yingsheng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。张学梅 (ZHANG, Xuemei); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。

- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR DIRECTLY PREPARING NICKEL SULFATE FROM LOW NICKEL MATTE, NICKEL SULFATE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种利用低镍钕直接制备硫酸镍的方法、硫酸镍及其应用

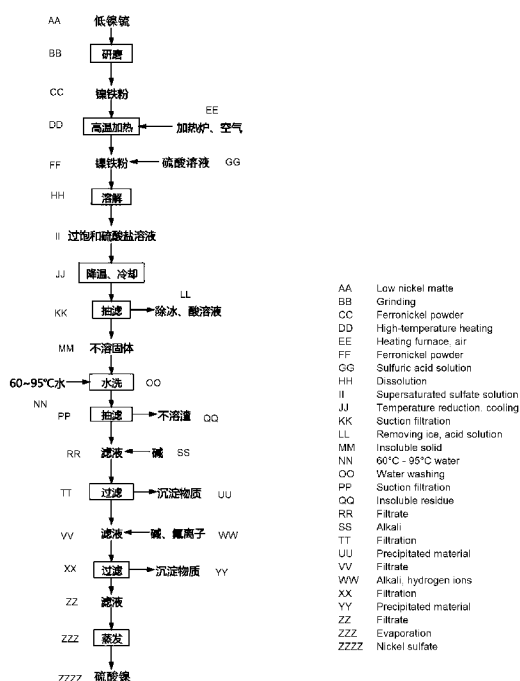


图 1

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of hydrometallurgy; disclosed are a method for directly preparing nickel sulfate from low nickel matte, a nickel sulfate and an application thereof, the method comprising the following steps: a) pre-treating a low nickel matte to obtain ferro-nickel powder; b) mixing the ferro-nickel powder with a sulfuric acid solution, stirring, dissolving, and then evaporating, to obtain a supersaturated sulfate solution; c) cooling the supersaturated sulfate solution to -5 °C - 0 °C, and performing suction filtration to obtain an insoluble solid; d) washing the insoluble solid with water, and removing impurities from the filtrate to obtain a nickel hydroxide precipitate; impurity removal comprising successively removing iron, and removing calcium and magnesium; e) washing the nickel hydroxide precipitate with water, acid-dissolving and evaporating to obtain nickel sulfate. The present invention allows for directly preparing nickel sulfate, thus avoiding the waste of nickel, and simultaneously allows for obtaining higher-purity nickel sulfate, and increasing the amount of nickel recovered, the purity of nickel sulfate being 18.10% - 19.24% nickel, and the recovery rate being 94.8% - 97.1%.

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明属于湿法冶金技术领域, 公开了一种利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法、硫酸镍及其应用, 该方法包括以下步骤: a) 将低镍钨进行预处理, 得到镍铁粉; b) 将镍铁粉和硫酸溶液混合, 搅拌, 溶解, 再经过蒸发, 得到过饱和硫酸盐溶液; c) 将过饱和硫酸盐溶液冷却至 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ , 抽滤, 得到不溶固体; d) 将不溶固体水洗, 对滤液进行除杂, 得到氢氧化镍沉淀; 除杂包括依次进行: 脱除铁, 脱除钙、镁; e) 对氢氧化镍沉淀进行水洗、酸溶、蒸发, 得到硫酸镍。本发明可直接制备硫酸镍, 避免造成镍的浪费, 同时能够得到纯度较高的硫酸镍, 提高镍的回收量, 硫酸镍纯度以镍计为 $18.10\sim 19.24\%$ , 回收率为 $94.8\sim 97.1\%$ 。

## 一种利用低镍硫直接制备硫酸镍的方法、硫酸镍及其应用

### 技术领域

本发明属于湿法冶金技术领域，特别涉及一种利用低镍硫直接制备硫酸镍的方法、硫酸镍及其应用。

### 背景技术

镍作为生产锂电池中正极材料的关键金属，对推动新能源汽车技术产业的健康、可持续发展具有重要的战略意义。目前，镍主要来源于硫化镍矿和红土镍矿，其中红土镍矿中的镍占全世界已知镍总量的 60% 以上。由于硫化镍矿产量的持续减少，同时伴随着工业生产对镍需求量的不断增加，红土镍矿将逐渐成为镍的主要来源。

当前，探明的陆基红土镍矿平均镍品位在 1.3% 左右，矿品具有低镍、高硅、高铁镍比和高镁镍比的特点。火法冶金和湿法冶金联合提炼红土镍矿中镍的技术，此方法镍、铁、镁的回收率高，是回收镍的主流方法。首先，高温还原熔炼红土镍矿，红土镍矿中镍铁氧化物被还原成金属态，从而得到含低镍的镍硫（低镍硫），低镍硫中镍的质量百分比为 5~20%，低镍硫通过强化技术，熔炼得到含高镍的镍硫（高镍硫），高镍硫中镍的质量百分比为 45~70%，高镍硫常以加压酸浸、常压酸浸或者高压-常压联合浸出等方法进行浸出，浸出出来的镍盐、铁盐、钙盐通过离子交换或溶剂萃取法分离提取，同时，镍盐、铁盐、钙盐分离之前，需要对剩余的酸进行中和。但上述步骤存在以下不足：1、工艺复杂，需要由低镍硫转变为高镍硫，且低镍硫熔炼得到高镍硫过程中，排出的炉渣含有镍、铁，因此会浪费掉低镍硫中的部分镍；2、高镍硫在浸出时，一部分的镍、铁被氧化转入到高硅矿渣中，也将损失掉；3、分离提取并不能从高浓度的酸中有效地提取金属，酸中和过程中需要使用较多的药剂，产生大量有害的无机盐要被处理。

### 发明内容

本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种利用低镍硫直接制备硫酸镍的方法，工艺简单，省去了将低镍硫通过熔炼等得到高镍硫的过程，极大的节约了成本，同时可避免该过程造成镍的浪费，能够得到纯度较高的硫酸镍，提高镍

的回收量。

本发明的第一方面提供一种利用低镍钽直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

- a) 将低镍钽进行预处理，得到镍铁粉；
- b) 将所述镍铁粉和硫酸溶液混合，搅拌，溶解，再经过蒸发，得到过饱和硫酸盐溶液；
- c) 将所述过饱和硫酸盐溶液冷却至-5~0℃，抽滤，得到不溶固体；
- d) 将所述不溶固体溶解，对滤液进行除杂，得到氢氧化镍沉淀；所述除杂包括依次进行：脱除铁，脱除钙、镁；
- e) 对所述氢氧化镍沉淀进行水洗、酸溶、蒸发，得到所述硫酸镍。

本发明申请人在研究中发现，通过对过饱和硫酸盐溶液进行冷却至-5~0℃，经过冷却可大致形成包括三种形态的物质，即硫酸溶液会冷却成冰、硫酸以及部分硫酸盐溶液保持液体状态、不溶固体（大部分硫酸盐溶液形成的结晶体以及不溶杂质）。通过冷却，硫酸溶液以及水会冷却成冰，但较多的硫酸盐的存在会扰乱硫酸盐溶液中水的晶格结构，使其不能达到较低能级，把多余的硫酸盐排到未冻结的硫酸盐溶液中，形成硫酸盐富集溶液，其原因是：在无外力搅拌，晶体的生长速率较低时，液相中的流动非常弱，因此，可以认为质量传递过程中完全是由扩散控制的；在一定温度下，当溶液开始凝固时，水溶液极力以纯水的形式凝结，而把多余的溶质扩散到固-液界面前面的溶液中，形成硫酸盐富集层。通过冷却可以将更多的多态硫酸盐结晶并入到不溶固体中：由于降温的环境是在酸环境下降温结晶的，不需用水进行稀释并溶出硫酸盐进行提取，因此能在酸环境下，达到浓缩硫酸盐溶液的目的，强化硫酸盐在酸中继续结晶，能够提高镍的回收量，减少浪费，然后再通过抽滤，使得不溶固体与酸溶液分离。

优选地，所述步骤 a) 中，所述低镍钽为红土镍矿还原熔炼得来的低镍钽；所述预处理包括：将所述低镍钽采用球磨机进行研磨，得到粒度>200 目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温 300~650℃下干燥 1~2h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到粒度>200 目、干燥的镍铁粉。

优选地，所述步骤 b) 包括：将所述镍铁粉加入顶部敞口容器中，再加入所述硫酸溶液进行混合，搅拌，溶解，再经过蒸发，得到过饱和硫酸盐溶液；所述镍铁粉和所述硫酸溶液的固液比 (w/v) 为 1: (3~10)，所述硫酸溶液的摩尔浓度为 0.01~0.08mol/L，所述溶解的

温度为 35~65℃, 所述蒸发的温度为 100~120℃, 所述搅拌的时间为 20~60min, 所述过饱和硫酸盐溶液包括过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液。

除了对过饱和硫酸盐溶液进行冷却至-5~0℃对镍的回收量的提高有影响之外, 本发明申请人还发现, 利用低摩尔浓度的硫酸溶液以及低温条件可以选择性地浸出镍, 通过测定数据, 镍铁粉中 96.4%以上的镍溶解到低摩尔浓度的硫酸溶液中, 低镍铈中的镍残留在不溶渣中的量仅占低镍铈中不到 4%的镍, 不溶渣中金属以铁、镁为主。因此实现了利用低量的硫酸来浸出镍, 同样铁、钙、镁等杂质金属的浸出量也将减少, 后续除杂时能够减少药剂用量, 很好地解决了镍回收过程中药剂消耗高的问题, 降低了镍的回收成本。

优选地, 所述步骤 c) 包括: 待所述顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至 20~25℃, 再将所述顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至-5~0℃, 除去上层的冰层, 抽滤掉中层未冻结的溶液, 得到底层的不溶固体; 所述冰层包括硫酸, 冰层主要为硫酸溶液冻结而成; 中层未冻结的溶液主要是硫酸以及部分硫酸盐组成; 所述不溶固体包括硫酸盐晶体和一些不溶杂质。其中冰层和抽滤掉的溶液可回用于步骤 b) 中, 节约成本。

本发明采用顶部敞口容器, 这是因为溶液体系在冷冻成冰的过程中, 敞口容器的底部和四面有一定保温作用, 降温至-5~0℃, 敞口方向的溶液能够优先过降温至冰点并成核、结冰, 因此容器中的上层溶液会优先进行结冰, 敞口容器的底部和四面并未结冰。

优选地, 所述步骤 d) 包括:

d1) 将所述不溶固体加水水洗, 除去不溶渣, 得到滤液; 所述不溶固体和所述水的固液比 (w/v) 为 1: (4~8), 所述水洗的温度为 60~95℃; 将所述滤液和稀碱溶液混合反应, 再进行固液分离, 得到除铁后液;

d2) 将所述除铁后液和稀碱溶液、氟盐混合反应, 再进行固液分离, 得到除钙、镁后液;

d3) 将所述除钙、镁后液和稀碱溶液混合反应, 再进行固液分离, 得到所述氢氧化镍沉淀。

优选地, 所述步骤 d1) 中, 所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液, 优选为氢氧化钠溶液, 所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L; 混合反应溶液的 pH 为 2.0~3.5; 所述滤液的电位控制在 0.25~0.4V; 所述反应的温度为 60~95℃。

优选地, 所述步骤 d1) 中, 还包括: 在所述混合反应后, 陈化 3~15h。

优选地，所述步骤 d2) 中，所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液，优选为氢氧化钠溶液，所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L；所述氟盐包括氟化钠或氟化钾；混合反应溶液的 pH 为 4.8~5.5；混合反应溶液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 1.5~5；所述反应的温度为 60~95℃。

优选地，所述步骤 d2) 中，还包括：在所述混合反应后，陈化 3~15h。

优选地，所述步骤 d3) 中，所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液，优选为氢氧化钠溶液，所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L；混合反应溶液的 pH 为 7.0~8.5。

优选地，所述步骤 e 包括：往所述氢氧化镍沉淀加入温度为 60~95℃的水进行水洗杂质，过滤得到的氢氧化镍加 0.01~0.1mol/L 的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，再将硫酸镍溶液蒸发，得到所述硫酸镍。

本发明的第二方面提供一种硫酸镍，其采用本发明所述的利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法制得。

本发明的第三方面提供所述的硫酸镍在电池中的应用，优选在锂电池中的应用。

相对于现有技术，本发明的有益效果如下：

本发明利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法，工艺简单，省去了将低镍钪通过熔炼等得到高镍钪的过程，极大的节约了成本，可避免该过程造成镍的浪费，同时能够得到纯度较高的硫酸镍，提高镍的回收量，硫酸镍纯度以镍计为 18.10~19.24%，回收率为 94.8~97.1%。

## 附图说明

图 1 为本发明实施例 1 利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法的流程示意图。

图 2 为本发明实施例 1 的低镍钪的 SEM 图。

## 具体实施方式

为了让本领域技术人员更加清楚明白本发明所述技术方案，现列举如下实施例进行说明。需要指出的是，如下实施例对本发明要求的保护范围不构成限制作用。

如下实施例中所用的组分、试剂或装置如无特殊说明，均可从常规商业途径得到，或者可以通过现有已知方法得到。

### 实施例 1

工艺流程参照图 1，图 1 为本实施例利用低镍铈直接制备硫酸镍的方法的工艺流程示意图。

一种利用低镍铈直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍铈，采用球磨机进行研磨，得到粒度 $>200$  目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温  $450^{\circ}\text{C}$  下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 3.5kg 镍铁粉；参照图 2，图 2 为低镍铈的 SEM（扫描电子显微镜）图，从图中可以看出低镍铈是破碎颗粒状，部分为柱状。

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比（w/v）为 1: 6 加入摩尔浓度为  $0.01\text{mol/L}$  的硫酸溶液进行混合，在  $35^{\circ}\text{C}$  条件下搅拌 40min，溶解后再在  $107^{\circ}\text{C}$  条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至  $22^{\circ}\text{C}$ ，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至  $-3^{\circ}\text{C}$ ，除去上层的冰层，抽滤掉未冻结的溶液，得到不溶固体；冰层包括硫酸，不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比（w/v）为 1: 5.5，将不溶固体加温度为  $80^{\circ}\text{C}$  的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 2.7，电位控制在 0.36V，在温度为  $84^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氢氧化铁，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 5.4，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2，在温度为  $65^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氟化钙、氟化镁，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.4，抽滤掉溶液，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比（w/v）1: 1.5 加入温度为  $85^{\circ}\text{C}$  的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加  $0.01\text{mol/L}$  的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

### 实施例 2

一种利用低镍铈直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍硫，采用球磨机进行研磨，得到粒度 $>200$  目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温  $450^{\circ}\text{C}$  下干燥 1.25h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 4.6kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 4.5 加入摩尔浓度为  $0.04\text{mol/L}$  的硫酸溶液进行混合，在  $46^{\circ}\text{C}$  条件下搅拌 20min，溶解后再在  $105^{\circ}\text{C}$  条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至  $20^{\circ}\text{C}$ ，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至  $-5^{\circ}\text{C}$ ，除去上层的冰层，抽滤掉未冻结的溶液，得到不溶固体；冰层包括硫酸，不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 6，将不溶固体加温度为  $65^{\circ}\text{C}$  的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入  $0.01\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 3.1，电位控制在 0.28V，在温度为  $80^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 3h，除去沉淀物质（氢氧化铁，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入  $0.01\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 4.9，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2.5，在温度为  $60^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 3h，除去沉淀物质（氟化钙、氟化镁，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入  $0.01\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 7.7，抽滤，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.5 加入温度为  $80^{\circ}\text{C}$  的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加  $0.04\text{mol/L}$  的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

### 实施例 3

一种利用低镍硫直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍硫，采用球磨机进行研磨，得到粒度 $>200$  目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温  $450^{\circ}\text{C}$  下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 5.5kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 8 加入摩尔浓度为  $0.05\text{mol/L}$  的硫酸溶液进行混合，在  $43^{\circ}\text{C}$  条件下搅拌 60min，溶解后再在  $120^{\circ}\text{C}$  条件下进行蒸发，得到

过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至 25°C，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至-1°C，除去上层的冰层，抽滤掉未冻结的溶液，得到不溶固体；冰层包括硫酸，不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 5.5，将不溶固体加温度为 95°C 的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 3.4，电位控制在 0.39V，在温度为 84°C 下进行沉淀反应，陈化 12h，除去沉淀物质（氢氧化铁，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 5.5，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 1.8，在温度为 95°C 下进行沉淀反应，陈化 12h，除去沉淀物质（氟化钙、氟化镁，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.5，抽滤，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.2 加入温度为 78°C 的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加 0.05mol/L 的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

实施例 4（与实施例 1 的区别在于步骤 b）的硫酸溶液摩尔浓度较高）

一种利用低镍钕直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍钕，采用球磨机进行研磨，得到粒度>200 目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温 450°C 下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 3.5kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 6 加入摩尔浓度为 0.1mol/L 的硫酸溶液进行混合，在 35°C 条件下搅拌 40min，溶解后再在 107°C 条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至 22°C，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至-3°C，除去上层的冰层，抽滤掉未冻结的溶液，得到不溶固体；冰层包括硫酸，不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 5.5，将不溶固体加温度为 80°C 的水进行水洗，除去不溶渣，

得到滤液；往滤液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 2.7，电位控制在 0.36V，在温度为 84°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氢氧化铁，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 5.4，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2，在温度为 65°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氟化钙、氟化镁，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.4，抽滤掉溶液，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.5 加入温度为 85°C 的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加 0.01mol/L 的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

实施例 5（与实施例 1 的区别在于步骤 b）的溶解温度较高）

一种利用低镍钕直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍钕，采用球磨机进行研磨，得到粒度 > 200 目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温 450°C 下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 3.5kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 6 加入摩尔浓度为 0.01mol/L 的硫酸溶液进行混合，在 35°C 条件下搅拌 40min，溶解后再在 107°C 条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至 22°C，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至 -3°C，除去上层的冰层，抽滤掉未冻结的溶液，得到不溶固体；冰层包括硫酸，不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 5.5，将不溶固体加温度为 80°C 的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 2.7，电位控制在 0.36V，在温度为 84°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氢氧化铁，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 5.4，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2，在温度为 65°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氟化钙、氟化镁，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.4，抽滤掉溶液，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.5 加入温度为 85°C 的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加 0.01mol/L 的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

对比例 1 (与实施例 1 的区别在于步骤 c) 未进行冷却处理)

一种利用低镍钕直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍钕，采用球磨机进行研磨，得到粒度 >200 目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温 450°C 下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 3.5kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 6 加入摩尔浓度为 0.01mol/L 的硫酸溶液进行混合，在 35°C 条件下搅拌 40min，溶解后再在 105°C 条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至 22°C，抽滤掉溶液，得到不溶固体；不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 5.5，将不溶固体加温度为 80°C 的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 2.7，电位控制在 0.36V，在温度为 84°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质 (氢氧化铁，回收铁)，得到除铁后液；

往除铁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 8.4，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2，在温度为 65°C 下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质 (氢氧化镁、氢氧化钙，回收镁、钙)，得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.4，抽滤，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.5 加入温度为 85°C 的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加 0.01mol/L 的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

对比例 2 (与实施例 1 的区别在于步骤 c) 冷却处理的温度偏高)

一种利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，包括以下步骤：

a) 将红土镍矿还原熔炼得来的低镍钨，采用球磨机进行研磨，得到粒度 $>200$  目的镍铁粉，然后加入加热炉内，在高温  $450^{\circ}\text{C}$  下干燥 1.5h，干燥过程保持空气与镍铁粉在高温下接触并氧化，得到干燥的 3.5kg 镍铁粉；

b) 将镍铁粉加入顶部敞口容器中，按照固液比 (w/v) 为 1: 6 加入摩尔浓度为  $0.01\text{mol/L}$  的硫酸溶液进行混合，在  $35^{\circ}\text{C}$  条件下搅拌 40min，溶解后再在  $107^{\circ}\text{C}$  条件下进行蒸发，得到过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液等过饱和硫酸盐溶液；

c) 待顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至  $22^{\circ}\text{C}$ ，再将顶部敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降温至  $1^{\circ}\text{C}$ ，抽滤掉溶液，得到不溶固体；不溶固体包括硫酸盐晶体；

d) 按照固液比 (w/v) 为 1: 5.5，将不溶固体加温度为  $80^{\circ}\text{C}$  的水进行水洗，除去不溶渣，得到滤液；往滤液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 2.8，电位控制在 0.31V，在温度为  $84^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 8h，除去沉淀物质（氢氧化铁、，回收铁），得到除铁后液；

往除铁后液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液和氟化钠，直至 pH 为 5.4，混合液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1: 2，在温度为  $65^{\circ}\text{C}$  下进行沉淀反应，陈化 10h，除去沉淀物质（氟化镁、氟化钙，回收镁、钙），得到除钙、镁后液；

往除钙、镁后液中加入  $0.1\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液直至 pH 为 8.4，抽滤，得到氢氧化镍沉淀。

e) 往氢氧化镍沉淀中按照固液比 (w/v) 1: 1.5 加入温度为  $85^{\circ}\text{C}$  的水，进行水洗除去杂质，过滤得到的氢氧化镍沉淀再加  $0.01\text{mol/L}$  的稀硫酸溶液溶解，得到硫酸镍溶液，然后将硫酸镍溶液蒸发，得到硫酸镍。

分别对实施例 1-5 以及对比例 1-2 制备过程中的元素质量含量及镍利用 ICP-OES 进行检测，并计算镍的回收率，结果见表 1 所示。

表 1 实施例 1-5 以及对比例 1-2 各元素百分比以及镍的回收率

|                | 样品    | Ni (%) | Fe (%) | Mg (%) | Ca (%) | 镍的回收率 (%) |
|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| 步骤 c) 降温前硫酸盐溶液 | 实施例 1 | 3.55   | 13.64  | 3.44   | 0.14   | /         |
|                | 实施例 2 | 3.87   | 15.36  | 3.7    | 0.17   | /         |

|                    |       |      |       |        |        |   |
|--------------------|-------|------|-------|--------|--------|---|
|                    | 实施例 3 | 3.56 | 16.41 | 2.74   | 0.21   | / |
|                    | 实施例 4 | 3.26 | 18.89 | 3.68   | 0.26   | / |
|                    | 实施例 5 | 3.14 | 18.76 | 3.72   | 0.14   | / |
|                    | 对比例 1 | 3.37 | 13.85 | 2.46   | 0.11   | / |
|                    | 对比例 2 | 3.56 | 15.77 | 2.98   | 0.14   | / |
| 步骤 c) 经冷却后的冰层      | 实施例 1 | 0.29 | 4.45  | 0.54   | 0.06   | / |
|                    | 实施例 2 | 0.28 | 5.72  | 0.30   | 0.07   | / |
|                    | 实施例 3 | 0.32 | 4.65  | 0.47   | 0.10   | / |
|                    | 实施例 4 | 0.35 | 5.21  | 0.41   | 0.08   | / |
|                    | 实施例 5 | 0.21 | 3.84  | 0.59   | 0.04   | / |
|                    | 对比例 1 | /    | /     | /      | /      | / |
|                    | 对比例 2 | /    | /     | /      | /      | / |
| 步骤 c) 经冷却后, 未冻结的溶液 | 实施例 1 | 0.71 | 8.36  | 1.77   | 0.1    | / |
|                    | 实施例 2 | 0.68 | 9.61  | 1.45   | 0.13   | / |
|                    | 实施例 3 | 0.82 | 8.74  | 1.63   | 0.09   | / |
|                    | 实施例 4 | 0.65 | 11.65 | 1.38   | 0.12   | / |
|                    | 实施例 5 | 0.59 | 10.23 | 1.67   | 0.17   | / |
|                    | 对比例 1 | 0.46 | 8.33  | 1.22   | 0.07   | / |
|                    | 对比例 2 | 0.59 | 9.36  | 1.96   | 0.14   | / |
| 步骤 e) 蒸发前的硫酸镍溶液    | 实施例 1 | 8.61 | 0.011 | 0.008  | 0.001  | / |
|                    | 实施例 2 | 8.94 | 0.017 | 0.011  | 0.0008 | / |
|                    | 实施例 3 | 8.86 | 0.014 | 0.007  | 0.0008 | / |
|                    | 实施例 4 | 8.47 | 0.016 | 0.009  | 0.0007 | / |
|                    | 实施例 5 | 8.31 | 0.008 | 0.0013 | 0.0006 | / |
|                    | 对比例 1 | 6.86 | 0.014 | 0.017  | 0.0005 | / |
|                    | 对比例 2 | 7.39 | 0.028 | 0.0031 | 0.0005 | / |

|              |       |       |       |        |        |      |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|------|
| 步骤 e) 得到的硫酸镍 | 实施例 1 | 18.76 | 0.026 | 0.003  | 0.0021 | 96.7 |
|              | 实施例 2 | 19.24 | 0.036 | 0.0041 | 0.003  | 96.4 |
|              | 实施例 3 | 18.93 | 0.033 | 0.0033 | 0.0011 | 97.1 |
|              | 实施例 4 | 18.35 | 0.047 | 0.0037 | 0.006  | 95.5 |
|              | 实施例 5 | 18.10 | 0.023 | 0.0045 | 0.0015 | 94.8 |
|              | 对比例 1 | 16.96 | 0.047 | 0.0017 | 0.0017 | 92.9 |
|              | 对比例 2 | 17.73 | 0.067 | 0.0073 | 0.0021 | 91.0 |

由表 1 可知, 本发明实施例 1-5 制备的硫酸镍的纯度, 以镍计分别为 18.76%、19.24%、18.93%、18.35%、18.10%, 而对比例 1-2 制备的硫酸镍的纯度, 以镍计分别为 16.96%、17.73%, 实施例 1-5 制备的硫酸镍的纯度明显高于对比例 1-2 的纯度。同时实施例 1-5 的硫酸镍的回收率也明显高于对比例 1-2 的回收率。实施例 4-5 的纯度及回收率均偏低于实施例 1-3, 说明本发明通过利用低摩尔浓度的硫酸溶液以及低温条件可以选择性地浸出镍, 进一步提高硫酸镍的纯度及回收率。

以上对本发明的较佳实施方式进行了具体说明, 但本发明创造并不限于所述实施例, 熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可作出种种的等同变型或替换, 这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

## 权 利 要 求 书

1.一种利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，其特征在于，包括以下步骤：

a) 将低镍钨进行预处理，得到镍铁粉；

b) 将所述镍铁粉和硫酸溶液混合，搅拌，溶解，再经过蒸发，得到过饱和硫酸盐溶液；

c) 将所述过饱和硫酸盐溶液冷却至-5~0℃，抽滤，得到不溶固体；

d) 将所述不溶固体溶解，对滤液进行除杂，得到氢氧化镍沉淀；所述除杂包括依次进行：脱除铁，脱除钙、镁；

e) 对所述氢氧化镍沉淀进行水洗、酸溶、蒸发，得到所述硫酸镍。

2.根据权利要求1所述的利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，其特征在于，所述步骤a)中，所述低镍钨中镍的质量百分比为5~20%；所述预处理包括：将所述低镍钨进行研磨，干燥，得到粒度>200目的镍铁粉。

3.根据权利要求1所述的利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，其特征在于，所述步骤b)包括：将所述镍铁粉加入敞口容器中，再加入所述硫酸溶液进行混合，搅拌，溶解，再经过蒸发，得到过饱和硫酸盐溶液；所述镍铁粉和所述硫酸溶液的固液比(w/v)为1:(3~10)，所述硫酸溶液的摩尔浓度为0.01~0.08mol/L，所述溶解的温度为35~65℃，所述蒸发的温度为100~120℃，所述搅拌的时间为20~60min，所述过饱和硫酸盐溶液包括过饱和硫酸镍溶液、过饱和硫酸铁溶液和过饱和硫酸镁溶液。

4.根据权利要求3所述的利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，其特征在于，所述步骤c)包括：待所述敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液降至20~25℃，再将所述敞口容器中的过饱和硫酸盐溶液冷却至-5~0℃，除去冰层，抽滤掉溶液，得到不溶固体；所述冰层包括硫酸，所述不溶固体包括硫酸盐晶体。

5.根据权利要求1所述的利用低镍钨直接制备硫酸镍的方法，其特征在于，所述步骤d)包括：

d1) 将所述不溶固体加水水洗，除去不溶渣，得到滤液；所述不溶固体和所述水的固液比(w/v)为1:(4~8)，所述溶解的温度为60~95℃；将所述滤液和稀碱溶液混合反应，再进行固液分离，得到除铁后液；

d2) 将所述除铁后液和稀碱溶液、氟盐混合反应, 再进行固液分离, 得到除钙、镁后液;

d3) 将所述除钙、镁后液和稀碱溶液混合反应, 再进行固液分离, 得到所述氢氧化镍沉淀。

6. 根据权利要求 5 所述的利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法, 其特征在于, 所述步骤 d1) 中, 所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液, 所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L; 混合反应溶液的 pH 为 2.0~3.5; 所述滤液的电位控制在 0.25~0.4V; 所述反应的温度为 60~95°C。

7. 根据权利要求 5 所述的利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法, 其特征在于, 所述步骤 d2) 中, 所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液, 所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L; 所述氟盐包括氟化钠或氟化钾; 混合反应溶液的 pH 为 4.8~5.5; 混合反应溶液中镁离子和钙离子的摩尔浓度之和与氟离子的摩尔浓度比为 1:1.5~5; 所述反应的温度为 60~95°C。

8. 根据权利要求 5 所述的利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法, 其特征在于, 所述步骤 d3) 中, 所述稀碱溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化锂溶液或氢氧化钡溶液, 所述稀碱溶液的摩尔浓度为 0.01~0.2mol/L; 混合反应溶液的 pH 为 7.0~8.5。

9. 一种硫酸镍, 其特征在于, 采用权利要求 1~8 任一项所述的利用低镍钪直接制备硫酸镍的方法制得。

10. 权利要求 9 所述的硫酸镍在电池中的应用。

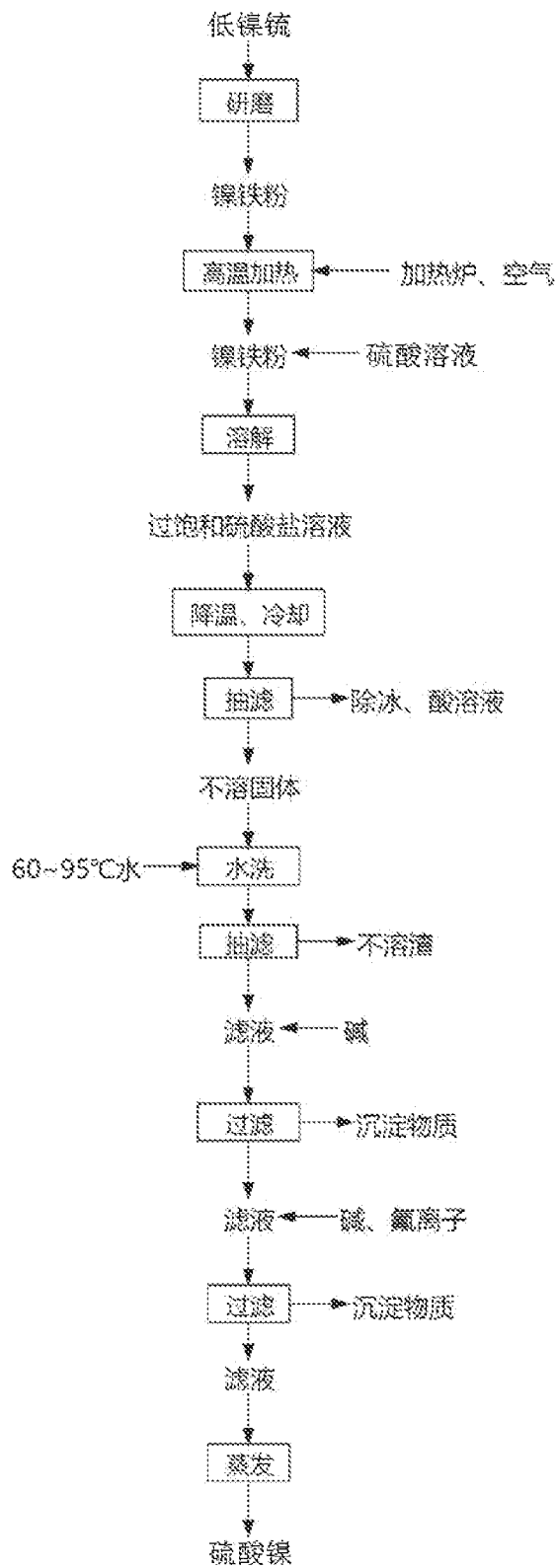


图 1

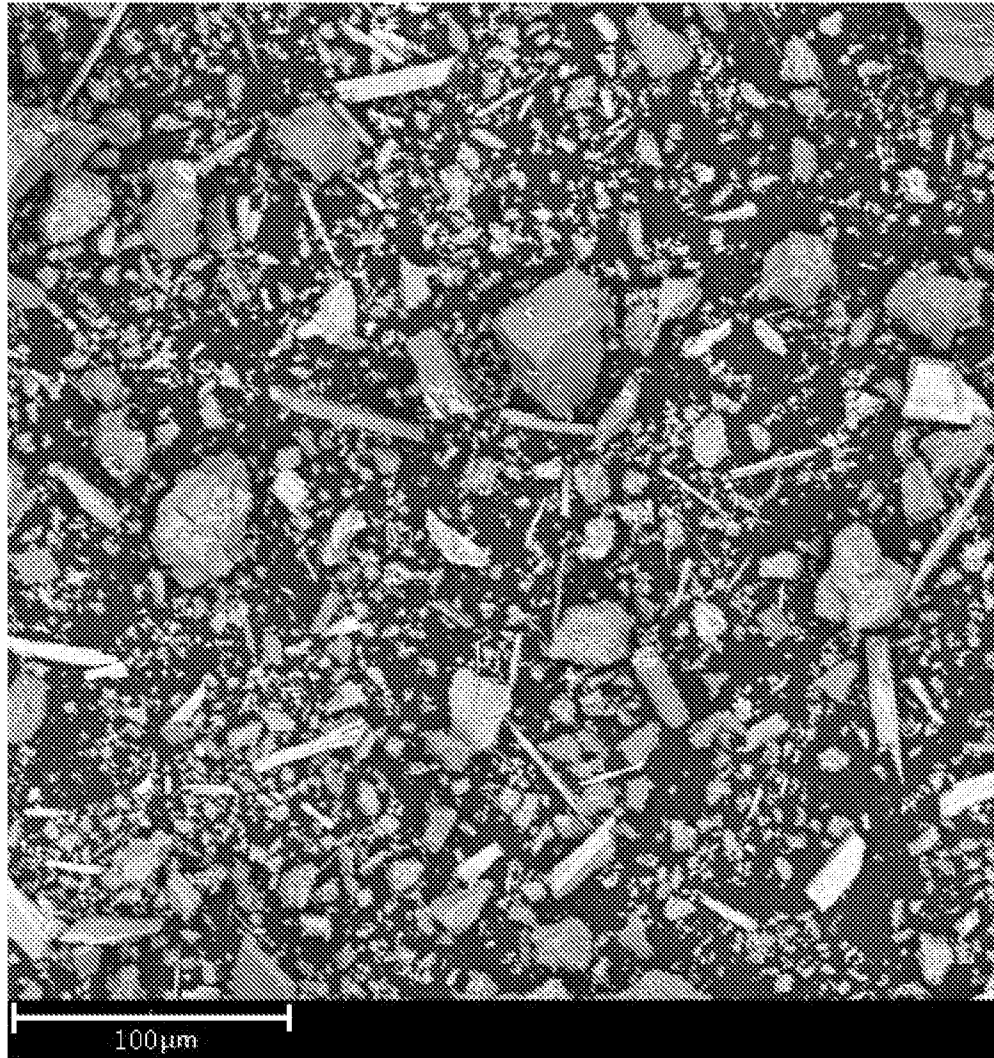


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/096308

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01G 53/10(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)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)

C01G 53/-; H01M 4/-

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)

CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 镍钐, 镍铁粉, 硫酸, 硫酸盐, 冷却, 结晶, 氢氧化镍, 硫酸镍, nickel matte, ferronickel, sulfuric acid, sulfate, cool, crystallize, nickel hydroxide, nickel sulfate

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 113772751 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.)<br>10 December 2021 (2021-12-10)<br>claims 1-10                                                                                  | 1-10                  |
| X         | CN 109110826 A (GUANGXI YINYI ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 01 January<br>2019 (2019-01-01)<br>embodiment 1                                                                                              | 9-10                  |
| X         | CN 107162067 A (MIDLINGS (GANZHOU) INTERNATIONAL INDUSTRY CO., LTD.)<br>15 September 2017 (2017-09-15)<br>claim 1, and embodiments 1-3                                                                  | 9-10                  |
| Y         | XIAO, Wanhai et al. "Kinetics of nickel leaching from low-nickel matte in sulfuric acid<br>solution under atmospheric pressure"<br>XIAO, Wanhai et al., Vol. 194, 07 May 2020 (2020-05-07),<br>pp. 1-11 | 1-8                   |
| Y         | CN 107790740 A (JIANGSU PROVINCE METALLURGICAL DESIGN INSTITUTE CO.,<br>LTD.) 13 March 2018 (2018-03-13)<br>embodiment 1                                                                                | 1-8                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2022

Date of mailing of the international search report

19 August 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing  
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/096308

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 102329955 A (YUNNAN TIN GROUP CO., LTD.) 25 January 2012 (2012-01-25)<br>claim 1, and embodiments 1-3              | 1-8                   |
| A         | CN 107312930 A (JINCHUAN GROUP CO., LTD.) 03 November 2017 (2017-11-03)<br>entire document                            | 1-10                  |
| A         | CN 1082512 A (PAN TONGHAN) 23 February 1994 (1994-02-23)<br>entire document                                           | 1-10                  |
| A         | CN 111170378 A (DONGYING FANGYUAN NON-FERROUS METALS CO., LTD. et al.)<br>19 May 2020 (2020-05-19)<br>entire document | 1-10                  |
| A         | JP 2017025367 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 02 February 2017<br>(2017-02-02)<br>entire document                 | 1-10                  |
| A         | US 4201648 A (INTERNATIONAL NICKEL COMPANY) 06 May 1980 (1980-05-06)<br>entire document                               | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2022/096308**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 113772751  | A | 10 December 2021                     | None                    |                                      |
| CN                                        | 109110826  | A | 01 January 2019                      | None                    |                                      |
| CN                                        | 107162067  | A | 15 September 2017                    | None                    |                                      |
| CN                                        | 107790740  | A | 13 March 2018                        | None                    |                                      |
| CN                                        | 102329955  | A | 25 January 2012                      | None                    |                                      |
| CN                                        | 107312930  | A | 03 November 2017                     | None                    |                                      |
| CN                                        | 1082512    | A | 23 February 1994                     | None                    |                                      |
| CN                                        | 111170378  | A | 19 May 2020                          | None                    |                                      |
| JP                                        | 2017025367 | A | 02 February 2017                     | None                    |                                      |
| US                                        | 4201648    | A | 06 May 1980                          | NO 791185 L             | 15 October 1979                      |
|                                           |            |   |                                      | AU 4544579 A            | 18 October 1979                      |
|                                           |            |   |                                      | PH 15440 A              | 18 January 1983                      |
|                                           |            |   |                                      | FR 2422725 A1           | 09 November 1979                     |
|                                           |            |   |                                      | GB 2018732 A            | 24 October 1979                      |
|                                           |            |   |                                      | JP S54155116 A          | 06 December 1979                     |
|                                           |            |   |                                      | CA 1107678 A            | 25 August 1981                       |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/096308

## A. 主题的分类

C01G 53/10(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)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)

C01G 53/-; H01M 4/-

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))

CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 镍硫, 镍铁粉, 硫酸, 硫酸盐, 冷却, 结晶, 氢氧化镍, 硫酸镍, nickel matte, ferronickel, sul?uric acid, sul?ate, cool, crystallize, nickel hydroxide, nickel sul?ate

## 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 113772751 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2021年12月10日 (2021 - 12 - 10)<br>权利要求1-10                                                                                                              | 1-10    |
| X    | CN 109110826 A (广西银亿新材料有限公司) 2019年1月1日 (2019 - 01 - 01)<br>实施例1                                                                                                                      | 9-10    |
| X    | CN 107162067 A (中矿赣州国际钴业有限公司) 2017年9月15日 (2017 - 09 - 15)<br>权利要求1, 实施例1-3                                                                                                           | 9-10    |
| Y    | Wanhai Xiao等. "Kinetics of nickel leaching from low-nickel matte in sulfuric acid solution under atmospheric pressure"<br>Wanhai Xiao等, 第194卷, 2020年5月7日 (2020 - 05 - 07),<br>第1-11页 | 1-8     |
| Y    | CN 107790740 A (江苏省冶金设计院有限公司) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13)<br>实施例1                                                                                                                    | 1-8     |
| Y    | CN 102329955 A (云南锡业集团控股有限责任公司) 2012年1月25日 (2012 - 01 - 25)<br>权利要求1, 实施例1-3                                                                                                         | 1-8     |
| A    | CN 107312930 A (金川集团股份有限公司) 2017年11月3日 (2017 - 11 - 03)<br>全文                                                                                                                        | 1-10    |

☒ 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年7月28日

国际检索报告邮寄日期

2022年8月19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

授权官员

史卫良

电话号码 62085011

## 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 |
|------|-----------------------------------------------------------------------------|---------|
| A    | CN 1082512 A (潘同汉) 1994年2月23日 (1994 - 02 - 23)<br>全文                        | 1-10    |
| A    | CN 111170378 A (东营方圆有色金属有限公司等) 2020年5月19日 (2020 - 05 - 19)<br>全文            | 1-10    |
| A    | JP 2017025367 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 2017年2月2日 (2017 - 02 - 02)<br>全文 | 1-10    |
| A    | US 4201648 A (INT NICKEL CO) 1980年5月6日 (1980 - 05 - 06)<br>全文               | 1-10    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/096308

| 检索报告引用的专利文件 |            |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利           | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|---|----------------|----------------|----------------|
| CN          | 113772751  | A | 2021年12月10日    | 无              |                |
| CN          | 109110826  | A | 2019年1月1日      | 无              |                |
| CN          | 107162067  | A | 2017年9月15日     | 无              |                |
| CN          | 107790740  | A | 2018年3月13日     | 无              |                |
| CN          | 102329955  | A | 2012年1月25日     | 无              |                |
| CN          | 107312930  | A | 2017年11月3日     | 无              |                |
| CN          | 1082512    | A | 1994年2月23日     | 无              |                |
| CN          | 111170378  | A | 2020年5月19日     | 无              |                |
| JP          | 2017025367 | A | 2017年2月2日      | 无              |                |
| US          | 4201648    | A | 1980年5月6日      | NO 791185 L    | 1979年10月15日    |
|             |            |   |                | AU 4544579 A   | 1979年10月18日    |
|             |            |   |                | PH 15440 A     | 1983年1月18日     |
|             |            |   |                | FR 2422725 A1  | 1979年11月9日     |
|             |            |   |                | GB 2018732 A   | 1979年10月24日    |
|             |            |   |                | JP S54155116 A | 1979年12月6日     |
|             |            |   |                | CA 1107678 A   | 1981年8月25日     |