



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105392907 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 09

---

(21) 申请号 201380039461. 3 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2013. 07. 22 *G22B 1/06*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *G22B 1/08*(2006. 01)  
61/674, 624 2012. 07. 23 US *G22B 23/00*(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015. 01. 23  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/BR2013/000262 2013. 07. 22  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/015402 EN 2014. 01. 30  
(71) 申请人 淡水河谷公司  
地址 巴西里约热内卢  
(72) 发明人 提亚哥·瓦伦丁·伯尼  
安东尼欧·克莱勒帝·裴瑞拉  
菲利普·荷赖里欧·圭马雷思  
(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287  
代理人 薛晶晶

权利要求书1页 说明书8页

---

(54) 发明名称

从硫化物矿石和精矿回收贱金属

(57) 摘要

本发明揭示一种从硫化物矿石和精矿回收贱金属的新颖性回收,其包括混合贱金属矿石和铁盐,加热所述混合物;添加水以形成矿浆,搅拌并过滤所述矿浆。

1. 一种从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述回收包括:混合贱金属矿石和铁盐,所述铁盐相对贱金属的比例介于 50%与 200%之间,将所述混合物加热到介于 400°C与 600°C之间的温度并保持 2 到 8 小时的时段;添加水以形成矿浆;搅拌并过滤所述矿浆。
2. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述贱金属优选为铜、镍和锌。
3. 根据权利要求 1 和 2 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述贱金属为镍。
4. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述铁盐包括硫化铁、氯化铁或其混合物。
5. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述铁盐相对贱金属的比例介于 90%与 120%之间。
6. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述混合物经加热到介于 400°C与 500°C之间的温度并保持 5 到 6 小时的时段。
7. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中添加到所述混合物的所述水形成具有 10%到 33%固体的矿浆。
8. 根据权利要求 1 和 7 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中添加到所述混合物的所述水形成具有 20%到 30%固体的矿浆。
9. 根据权利要求 1 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述矿浆在搅拌下持续 1 到 5 小时的时段。
10. 根据权利要求 1 和 9 所述的从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其中所述矿浆在搅拌下持续 2 到 4 小时的时段。

## 从硫化物矿石和精矿回收贱金属

[0001] 本申请案主张 2012 年 7 月 23 日申请的标题为“从硫化物矿石和精矿回收贱金属 (Recovery of Base Metals from Sulphide Ores and Concentrates)”的第 61/674,624 号美国专利申请案的优先权,所述专利申请案的全部内容以引用的方式并入本文中。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及从硫化物矿石和精矿回收贱金属。

[0003] 贱金属硫化物矿石的传统加工包括例如精矿熔炼的浮选作用和高温冶金技术。

[0004] US4,283,017 描述一种方黄铜矿和黄铜矿从铜/镍矿化岩石的选择性浮选。所述工艺的缺点在于矿石选矿工艺,其需要高能耗方能达到极细颗粒。本发明可供应粗颗粒。

[0005] US3,919,079 描述一种从含硫化物矿石浮选硫化物矿物的工艺。所述工艺的缺点在于使用以下复杂试剂的浮选工艺:分散剂、收集剂、碱、絮凝剂。由于所述用于浮选的复杂试剂的分解需要化学氧,因此这些试剂会产生环境影响。本发明不需要复杂的试剂。

[0006] US5,281,252 描述非铁硫化物的转化,其需要吹入硫化铜颗粒,且所述工艺需要综合控制搅拌水平和固体/液体接触。另外,其需要控制内部气氛以确保用于反应的铜的还原和电力供应。

[0007] US4,308,058 描述一种用于氧化熔融低铁金属冰铜以产生粗金属的工艺。然而,所述工艺需多炉操作和涉及高能耗的高温 ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ )。

[0008] 然而,这些常规工艺在处理杂质(如氯和氟)含量高的低品级材料和矿石时变得极为昂贵。高温冶金处理的另一问题是新建厂房、环境问题和高能耗的高资本成本。

[0009] 通常,当处理杂质含量高的低品级材料和矿石时,必须在将  $\text{SO}_2$  送到硫酸工厂前处理所述工艺所产生的气体(灰尘; $\text{CO}_2$ ; $\text{NO}_x$ ; $\text{H}_2\text{O}$ )。替代方法包括燃烧精矿。

### 发明内容

[0010] 按照上述问题和未满足的需求,本发明提供一种使呈硫化物形式的贱金属间接和选择性硫酸盐化的有利且有效的工艺。所述工艺可应用于精矿或低品级硫化物矿石两者;更着重于后者。低品级硫化物矿石通常达不到精矿中的理想含量;且当低品级硫化物要达到精矿理想含量时,就会产生巨大损失。杂质为主要问题。为此,已提出本文所述的工艺。

[0011] 更具体来说,本发明揭示一种从硫化物矿石和精矿回收贱金属的回收,其包括将贱金属矿石和铁盐混合,所述铁盐对贱金属的比例介于 50% 与 200% 之间,将所述混合物加热到介于  $400^{\circ}\text{C}$  与  $600^{\circ}\text{C}$  之间的温度,并保持 2 到 8 小时的时段;添加水以形成矿浆,然后搅拌并过滤所述矿浆。

[0012] 本发明的这些方面的其他优点和新颖特征将部分展示于随后描述中,且部分将在所属领域的技术人员检查下文后或通过实践本发明学习后变得更明了。

### 具体实施方式

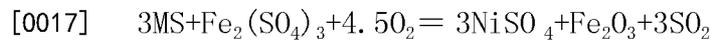
[0013] 以下详细描述并不希望以任何方式限制本发明的范围、适用性或配置。更准确地,

以下描述提供用于实施示范性形式的必要知识。当使用本文所提供的教示时，所属领域的技术人员将了解在未外推本发明范围下可使用的适宜替代物。

[0014] 本发明工艺涉及在螺旋混合机中混合含贱金属的矿石、精矿或其它硫化物材料和硫酸铁或氯化铁。所述盐可以水合或无水形式加入。所述混合物的硫化物材料与无水盐可具有 1 : 0.001 到 1 : 1000 的比例。如果使用水合盐，那么所述比例可按比例变化。

[0015] 针对无水形式而言，考虑到化学计量比，相对于贱金属的优选比例介于 50% 与 200% 之间，优选介于 90 与 120% 之间。一旦硫化物内容物的沉积较低，且通过浮选的精选无法产生高质量精矿，则其是尤其具吸引力的工艺。如果氟和氯的浓度高于规格极限，那么其也是有效的。

[0016] 随后将所述最终混合物放入窑、炉或所属领域的技术人员已知的任何其它设备中，条件是在任何类型的混合装置中于大气压力下可提供足够热以达到优选介于 400°C 与 600°C 之间，更优选介于 400°C 与 500°C 之间的温度。在所述温度下，一般贱金属硫化物发生以下反应：



[0018] (其中 M 代表贱金属)。

[0019] 贱金属优选为铜、镍和锌，更优选为镍。

[0020] 硫酸铁是用作一实例，在改变反应化学计量比的情况下，也可使用氯化铁。据估计，滞留时间优选介于 2 与 8 小时之间，更优选为 5 到 6 小时的时段。

[0021] 所属领域的技术人员可以若干方式生产硫酸铁。

[0022] 或者，还可将氧化物材料添加到所述混合物中，得到以下反应：



[0024] (其中 M 代表贱金属)。

[0025] 贱金属优选为铜、镍和锌，更优选为镍。

[0026] 上述反应会捕集  $SO_2$ ，避免气体洗涤。为捕集呈固体形式的氟或氯，可添加硼酸盐来源（例如，例如硼酸）、非晶硅石或所属领域的技术人员已知的任何其它试剂。

[0027] 使来自所述窑的最终产物进入溶解阶段，以便溶解多数或全部贱金属盐。使其与水混合，以形成具有 10% -33% 固体（优选介于 20% 与 30% 之间的固体）的矿浆。应使所述矿浆维持在搅拌下 1-5 小时的时段，优选介于 2 与 4 小时之间。从此刻起，可挑选也为所属领域的技术人员所知的任何下游选择，以供进一步加工和纯化所述贱金属。

[0028] 因此，本发明工艺的方面涉及在介于 400°C 与 600°C 之间的温度下混合盐（例如氯化铁或硫酸铁）与镍精矿并并保持 2 到 8 小时的时段。

[0029] 在本发明的优选实施例中，在介于 400°C 与 500°C 之间的温度下混合盐（例如氯化铁或硫酸铁）与镍精矿并并保持 5 到 6 小时的时段，以得到进入溶解阶段的硫酸镍或氯化镍。根据各种方面，硫酸镍和氯化镍可直接进入溶解阶段。所述工艺可得到极为稳定的残余物（赤铁矿），并实现盐的快速溶解。

[0030] 据估计，效率介于 80% 与 95% 之间。

[0031] 任选地，在本发明工艺之后，可使用常规下游工艺（例如生产 MHP 和电解），以得到任何类型的所要产物。

[0032] 用户决定是生产高纯度产物（例如电解镍）或是中间产物（如 MHP）。这些选项并

未详尽,而只是下游工艺的实例。由于不再需要从溶液移除杂质(例如 Fe 和 Al)的步骤,所以此下游工艺可大大简化。

[0033] 本发明工艺的优点很多,且可包括:

[0034] - 更好的沉积勘探,包括以就常规浮选工艺而言在经济上不可行的低品级硫化物的沉积;

[0035] - 减少酸消耗;

[0036] - 矿浆的沉降性质更好;

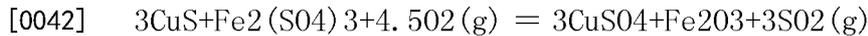
[0037] - 减少絮凝剂消耗;

[0038] - 高浓度氟和氯在本发明工艺中将不是问题;

[0039] - 本工艺对贱金属具有选择性。因此,例如铁和铝的杂质不会被溶解,而这些杂质在常规工艺下游会产生极为大量且难以倾析的氢氧化物。当这些元素为稳定氧化物(就铁而言,预期会成为赤铁矿稳定状态)时,由于倾析固体的容易程度将加快,固体的形成量将较少,从而减少絮凝剂的消耗;

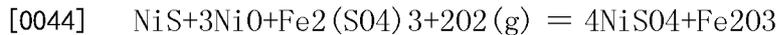
[0040] - 所得溶液的酸度低,从而减少对中和的需求。

[0041] - 以下显示(针对镍和铜)所提出的反应的热力学数据。



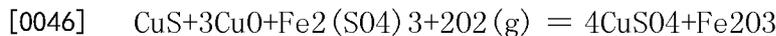
[0043]

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-304.425	-64.106	-286.915	3.820E+229	229.582
100.000	-304.796	-65.321	-280.422	1.793E+164	164.254
200.000	-304.640	-64.969	-273.900	3.357E+126	126.526
300.000	-304.226	-64.181	-267.440	9.707E+101	101.987
400.000	-303.612	-63.198	-261.071	5.863E+084	84.768
500.000	-302.857	-62.154	-254.803	1.077E+072	72.032
600.000	-301.954	-61.058	-248.641	1.739E+062	62.240
700.000	-300.882	-59.895	-242.596	3.066E+054	54.487
800.000	-300.560	-59.577	-236.625	1.561E+048	48.193
900.000	-300.441	-59.470	-230.674	9.473E+042	42.976
1000.000	-300.432	-59.462	-224.728	3.803E+038	38.580



[0045]

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-220.408	-93.107	-194.976	1.034E+156	156.015
100.000	-220.330	-92.921	-185.656	5.570E+108	108.746
200.000	-220.086	-92.330	-176.400	3.066E+081	81.487
300.000	-219.978	-92.150	-167.162	5.578E+063	63.746
400.000	-220.766	-93.311	-157.954	1.935E+051	51.287
500.000	-219.711	-91.854	-148.695	1.086E+042	42.036
600.000	-218.366	-90.221	-139.589	8.751E+034	34.942
700.000	-216.651	-88.363	-130.660	2.219E+029	29.346
800.000	-215.462	-87.199	-121.884	6.669E+024	24.824
900.000	-214.234	-86.106	-113.219	1.241E+021	21.094
1000.000	-220.102	-90.782	-104.524	8.792E+017	17.944



[0047]

T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
0.000	-191.154	-92.312	-165.939	6.034E+132	132.781
100.000	-191.055	-92.055	-156.704	6.132E+091	91.788
200.000	-190.411	-90.547	-147.568	1.472E+068	68.168
300.000	-189.440	-88.694	-138.605	7.182E+052	52.856
400.000	-188.215	-86.730	-129.833	1.432E+042	42.156
500.000	-186.776	-84.740	-121.260	1.905E+034	34.280
600.000	-185.114	-82.721	-112.886	1.810E+028	28.258
700.000	-183.215	-80.662	-104.719	3.309E+023	23.520
800.000	-181.998	-79.469	-96.716	4.989E+019	19.698
900.000	-180.917	-78.506	-88.818	3.528E+016	16.548
1000.000	-179.881	-77.658	-81.011	8.082E+013	13.907

[0048] 如所见,以上数据显示,所述反应在热力学上是有利的。

[0049] 实例 1. 按 200 克矿石对 2.5 克无水硫酸铁(化学计量)的比例混合 Jaguar 矿石与硫酸铁, Jaguar 矿石具有下表中所述的组成。在适当均质化后,使所述混合物经受 500°C 的温度,并保持 3 小时。在所述材料完全冷却后,添加水以形成具有 30% 固体的矿浆,并搅拌所述混合物 1 小时。过滤所述矿浆,并对残余物和 PLS 的样品进行化学分析。结果显示,镍萃取率为 85%,铜萃取率为 77%,而钴萃取率为 88%。铁和其它杂质低于 1%,锰例外,其萃取率为 97%。

[0050]

元素	Cu	S	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
单位	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
分析	0.092	4,230	3,097	1,552	0.059	34,025	4,628	0.952	0.387	10,200	0.649	0.278	0.085
Ag	Hg	Ba	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
2,127	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.04	< 0.01	< 0.01	0.093	0.642	0.025	6,622	4,006

[0051] 实例 2. 按 200 克矿石对 2.5 克无水硫酸铁（化学计量的 120%）的比例混合 Jaguar 矿石与硫酸铁，Jaguar 矿石具有下表中所述的组成。在适当均质化后，使所述混合物经受 600°C 的温度，并保持 2 小时。在所述材料完全冷却后，添加水以形成具有 30% 固体

的矿浆,并搅拌所述混合物 1 小时。过滤所述矿浆,并对残余物和 PLS 的样品进行化学分析。结果表明,镍萃取率为 92%,铜萃取率为 79%,而钴萃取率为 93%。铁和其它杂质低于 1%,锰例外,其萃取率为 99%。

[0052]

元素	Cu	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
单位	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
分析	0.133	3,141	6,267	0.038	17,410	4,762	1.261	2067	16,453	1081	1	0.561
Ag	Hg	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
5,711	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	0.089	< 0.01	0.038	0.278	0.084	0.017	5,937	4,949

[0053] 实例 3. 按 200 克矿石对 2.5 克无水硫酸铁（化学计量的 130%）的比例混合 Jaguar 矿石与硫酸铁，Jaguar 矿石具有下表中所述的组成。在适当均质化后，使所述混合物经受 600°C 的温度，并保持 2 小时。在所述材料完全冷却后，添加水以形成具有 30% 固体

的矿浆,并搅拌所述混合物 1 小时。过滤所述矿浆,并对残余物和 PLS 的样品进行化学分析。结果表明,镍萃取率为 98%,铜萃取率为 82%,而钴萃取率为 94%。铁和其它杂质低于 1%,锰例外,其萃取率为 99%。

[0054]

元素	Cu	S	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
单位	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
分析	0.133	5,332	3,141	6,267	0.038	17,410	4,762	1.261	2067	16,453	1081	1	0.561
Ag	Hg	Ba	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
5,711	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.089	< 0.01	0.038	0.278	0.084	0.017	5,937	4,949