



(21)申請案號：099113644 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 29 日

(51)Int. Cl. : C22B3/22 (2006.01) C22B3/20 (2006.01)  
C22B3/42 (2006.01) C22B3/44 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/30 美國 61/174,205  
2010/01/08 美國 61/293,419

(71)申請人：世界資源公司(美國) WORLD RESOURCES COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：哈爾平 彼得 T HALPIN, PETER T. (US)；許雷格爾 烏爾利希 R SCHLEGEL,  
ULRICH R. (US)；許內克 戴爾 L SCHNECK, DALE L. (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：  
US 5002645 US 5007960  
US 20090056501A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：1 共 29 頁

## (54)名稱

自開採礦石及其它含金屬原料材料回收金屬及金屬化合物之方法

PROCESS FOR RECOVERING METALS AND METAL COMPOUNDS FROM MINED ORE AND OTHER METAL-BEARING RAW SOURCE MATERIALS

## (57)摘要

揭露一種自開採礦石和其他含金屬原料材料選擇性回收金屬的方法。該方法係關於使水介質與含金屬礦石及/或其他原料材料混合，該含金屬礦石及/或其他原料材料含有呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之不可溶性及/或可溶性的 Cr 作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得含有呈不可溶形式的第一金屬、不可溶性及/或可溶性的 Cr 化合物及該有機和無機化合物之泥漿；將泥漿的 pH 值調整至對 Cr 氧化作用而言最理想的範圍以將 Cr 轉化成不可溶形式；視情況添加第一氧化劑至泥漿以使有機和無機化合物氧化；選擇性地藉由添加足以獲得呈可溶形式的 Cr 之瀝取劑的量來瀝取 Cr，而同時第一金屬呈不可溶形式殘留在泥漿中；過濾該泥漿以獲得含有呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及含有呈可溶形式的 Cr 之濾液；以及回收該含有呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及/或含有呈可溶形式的 Cr 之濾液。

A method for selectively recovering a metal from mined ore and other metal-bearing raw source materials is disclosed. The method involves mixing with an aqueous medium a metal-bearing ore and/or other raw source material containing a first metal in an insoluble form, insoluble and/or soluble Cr in a Cr bearing material as a second metal, and organic and inorganic compounds to obtain a slurry containing the first metal in an insoluble form, insoluble and/or soluble Cr compound(s), and the organic and inorganic compounds; adjusting the pH of the slurry to an optimal range for Cr oxidation to convert Cr to an insoluble form; optionally adding a first oxidizer to the slurry to oxidize organic and inorganic compounds; selectively leaching the Cr by adding a leaching agent in an amount sufficient to obtain Cr in a soluble form while the

first metal remains in the slurry in an insoluble form; filtering the slurry to obtain a filter cake containing the first metal in an insoluble form and a filtrate containing Cr in a soluble form; and recovering the filter cake containing the first metal in an insoluble form and/or filtrate containing Cr in a soluble form.

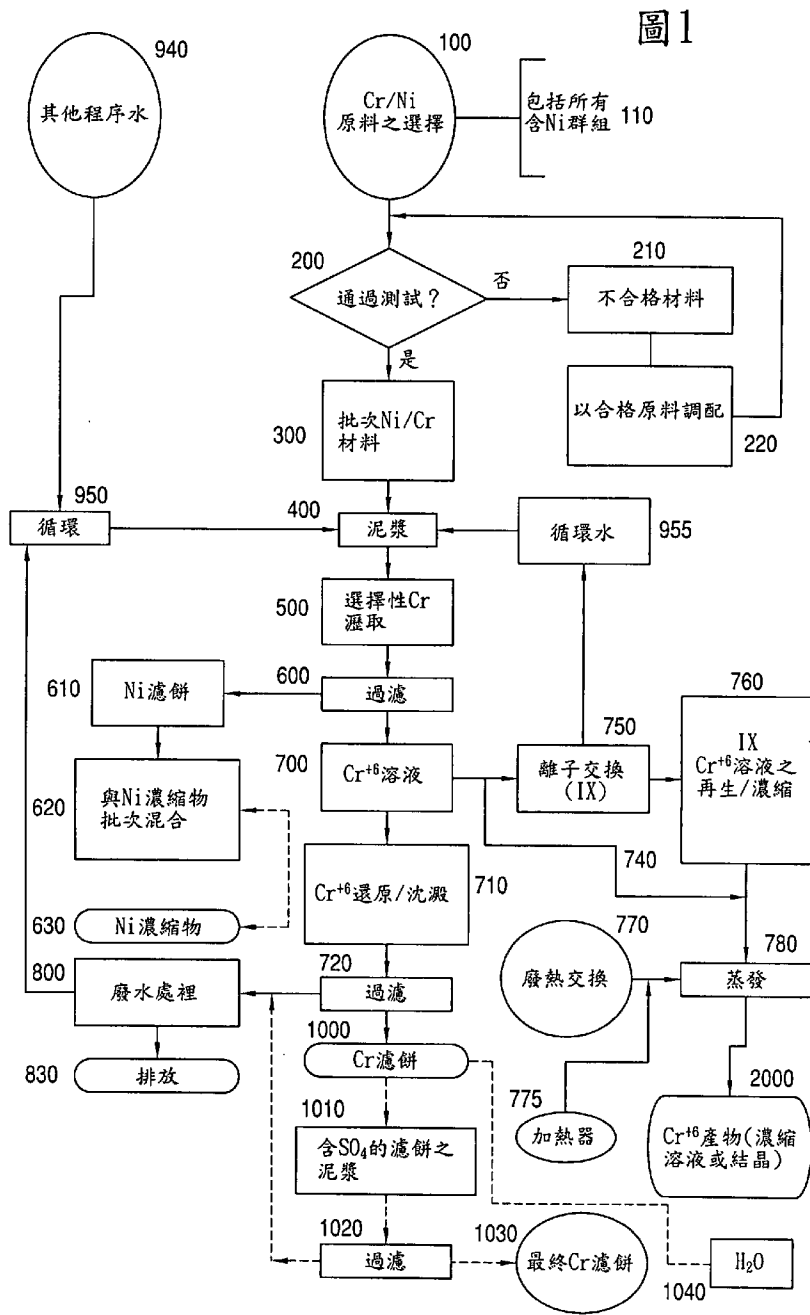


圖 1

- 100 . . . 測試
- 110 . . . 所選擇的 Ni/Cr 原料
- 200 . . . 加工
- 210 . . . 不合格材料
- 220 . . . 再調配不合格的材料
- 300 . . . 預定允收標準
- 400 . . . 泥漿步驟
- 500 . . . 鹼性泥漿
- 600 . . . 過濾器
- 610 . . . Ni 濾餅
- 620 . . . 濾餅
- 630 . . . 脫水
- 700 . . . Cr(VI) 溶液
- 710 . . . 處理器
- 720 . . . 處理器
- 740 . . . Cr(VI) 溶液
- 750 . . . 離子交換柱
- 760 . . . 再生/濃縮
- 770 . . . 廢熱交換
- 775 . . . 加熱器
- 780 . . . 蒸發/結晶
- 800 . . . 廢水處理
- 940 . . . 循環水
- 950 . . . 循環方法
- 955 . . . 循環方法
- 1000 . . . 氫氧化鉻濾餅
- 1010 . . . 再泥漿化處理器
- 1020 . . . 壓濾機
- 1030 . . . 氫氧化鉻濾餅

1040 . . . 替代性的  
清洗步驟  
2000 . . . 濃縮 Cr  
(VI)溶液或結晶 Cr  
(VI)粉末

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99113644

C22B 3/52 (2010.01)

※申請日：99.4.29

※IPC 分類：C22B 3/50 (2010.01)

C22B 3/42 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

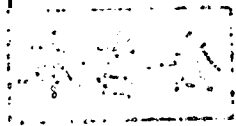
C22B 3/44 (2010.01)

自開採礦石及其它含金屬原料材料回收金屬及金屬化合物之方法

PROCESS FOR RECOVERING METALS AND METAL  
COMPOUNDS FROM MINED ORE AND OTHER  
METAL-BEARING RAW SOURCE MATERIALS

二、中文發明摘要：

揭露一種自開採礦石和其他含金屬原料材料選擇性回收金屬的方法。該方法係關於使水介質與含金屬礦石及/或其他原料材料混合，該含金屬礦石及/或其他原料材料含有呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之不可溶性及/或可溶性的 Cr 作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得含有呈不可溶形式的第一金屬、不可溶性及/或可溶性的 Cr 化合物及該有機和無機化合物之泥漿；將泥漿的 pH 值調整至對 Cr 氧化作用而言最理想的範圍以將 Cr 轉化成不可溶形式；視情況添加第一氧化劑至泥漿以使有機和無機化合物氧化；選擇性地藉由添加足以獲得呈可溶形式的 Cr 之瀝取劑的量來瀝取 Cr，而同時第一金屬呈不可溶形式殘留在泥漿中；過濾該泥漿以獲得含有呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及含有呈可溶形式的 Cr 之濾液；以及回收該含有



呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及/或含有呈可溶形式的 Cr 之濾液。

### 三、英文發明摘要：

A method for selectively recovering a metal from mined ore and other metal-bearing raw source materials is disclosed. The method involves mixing with an aqueous medium a metal-bearing ore and/or other raw source material containing a first metal in an insoluble form, insoluble and/or soluble Cr in a Cr bearing material as a second metal, and organic and inorganic compounds to obtain a slurry containing the first metal in an insoluble form, insoluble and/or soluble Cr compound(s), and the organic and inorganic compounds; adjusting the pH of the slurry to an optimal range for Cr oxidation to convert Cr to an insoluble form; optionally adding a first oxidizer to the slurry to oxidize organic and inorganic compounds; selectively leaching the Cr by adding a leaching agent in an amount sufficient to obtain Cr in a soluble form while the first metal remains in the slurry in an insoluble form; filtering the slurry to obtain a filter cake containing the first metal in an insoluble form and a filtrate containing Cr in a soluble form; and recovering the filter cake containing the first metal in an insoluble form and/or filtrate containing Cr in a soluble form.

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	測試
110	所選擇的 Ni/Cr 原料
200	加工
210	不合格材料
220	再調配不合格的材料
300	預定允收標準
400	泥漿步驟
500	鹼性泥漿
600	過濾器
610	Ni 濾餅
620	濾餅
630	脫水
700	Cr(VI)溶液
710	處理器
720	處理器
740	Cr(VI)溶液
750	離子交換柱
760	再生/濃縮
770	廢熱交換
775	加熱器
780	蒸發/結晶

800	廢水處理
940	循環水
950	循環方法
955	循環方法
1000	氫氧化鉻濾餅
1010	再泥漿化處理器
1020	壓濾機
1030	氫氧化鉻濾餅
1040	替代性的清洗步驟
2000	濃縮 Cr(VI)溶液或結晶 Cr(VI)粉末

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 背景

#### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自含有鉻(Cr)之含金屬原料材料選擇性回收金屬、金屬群組及/或金屬化合物的方法。

#### 【先前技術】

工業、採礦及製造方法每天產出大量的含金屬原料材料。這樣的含金屬原料材料包括採礦礦石、礦石濃縮物、廢料、殘餘物及副產物。含金屬原料材料往往含有諸如鉻(Cr)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鈷(Co)、錫(Sn)、鋅(Zn)、鉬(Mo)、錳(Mn)、鉛(Pb)、鎘(Cd)、鈦(V)之有價值的非鐵金屬以及包括銀(Ag)、金(Au)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銠(Rh)、鈳(Ru)、銱(Os)及銱(Ir)之貴重和鉑族金屬。

由於該等金屬之存在所造成的有害本質、潛在毒性以及對人體健康的風險，含有該等金屬之含金屬原料材料之處置引起全球性之嚴重的環境和商業上的重視。在沒有金屬再生之情況下，與有害的含金屬原料材料處置相關的成本係龐大的。在這方面，自含金屬原料材料回收金屬不僅會減少處置的體積和成本，而且可再販賣或再使用所回收的金屬以提供實質上的經濟價值。與處置含金屬原料材料相關的花費和環境影響，再加上該合金屬的經濟價值，已經產生對於如何處理含金屬原料材料和自含金屬原料材料回收金屬之關注。

然而，現行用來處理含金屬原料材料和自含金屬原料材料回收金屬的方法往往是沒有效率的且實施成本昂貴。尤其，處理含有 Cr 之含金屬原料材料和自含有 Cr 之含金屬原料材料回收金屬已係具有挑戰性的，因為難以將 Cr 與其他金屬及金屬化合物分離。

舉例而言，玻化為核廢料之處置和長期儲存之獲證明的技術。然而，Cr 的存在大大地增加核廢料的體積。為了節約和減少核廢料的量，以濕式冶金法分離且移除 Cr 含量，從而減少需被玻化之核廢料的總量。見 Rapko 等人 “Selective Leaching of Chromium from Hanford Tank Sludge 241-U-108”，Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-14019，根據合約 DE-AC06-76L01830，為美國能源部編纂之文章。Rapko 等人揭露可透過氧化鹼性瀝取方法將 Cr 自核廢料中選擇性地瀝取出來。然而，該方法利用昂貴的反應物且不關心可能存在於核廢料中之其他金屬的回收或經濟價值。Rapko 等人的主要目標係藉由減少需被玻化之核廢料的量以有效地減少玻化成本。藉由減少最終必須被玻化的廢棄物的量，自核廢料移除 Cr 組份滿足這樣的目標，從而降低總的加工成本。

美國專利第 5,200,088 號敘述一種自廢料移除六價鉻 (Cr(VI)) 的方法。這個專利建議 Cr(VI) 是危害最大的鉻的形式，而在廢料可以被丟棄之前，存在於廢料中的 Cr(VI) 必須減少至幾個百萬份 (ppm) 或更少。依照這個專利所敘述的方法，將廢料中的 Cr(VI) 轉化，藉由以鹼金屬二亞硫酸

鹽處理廢料來將 Cr(VI) 還原成三價鉻 (Cr(III))。該結果為在低 pH 值下會形成沈澱物之可溶性材料。然後，可將含有 Cr(III) 之沈澱物與剩餘的廢料分離。然而，對於可能存在於含 Cr 廢棄物之其他金屬的回收或分離，該專利並沒有顯露出任何的興趣。

美國專利第 4,162,294 號敘述自含有 Cr 之含金屬原料材料回收 Cr 以及至少一種其他金屬之方法。尤其，該方法係關於將含有 Cr、鋁 (Al)、Cu、Zn 及 Ni 的廢棄物污泥氯化，以將 Cr 氧化成可溶形式並且以獲得含有 Al、Cu、Zn 及 Ni 之不可溶性組份；以固定床陰離子交換器將呈可溶形式的 Cr 與不可溶性組份分離；透過精心製作之一系列液液萃取以及沈澱步驟將存在於不可溶性組份之 Al、Cu、Zn 及 Ni 分離出來。

然而，離子交換之使用係相對昂貴、緩慢且難處理的。為了有效，被處理的含 Cr 材料必須要通過顯著量之通常呈濾床形式的離子交換樹脂以使之有效，在大部分的情況下，僅僅處理小體積的廢水。因此，以離子交換作為使金屬自複雜的含金屬原料材料分離之初始步驟會是不切實際的。再者，該一系列液液萃取和沈澱步驟也係沒有效率的。當離子交換步驟與一系列液液萃取和沈澱組合使用時，該方法係尤其沒有效率且執行成本昂貴。

雖然以上的文獻集中在藉由複雜且昂貴的方法移除 Cr 或回收 Cr 和其他金屬，他們都沒有被視為揭露一種能夠以有效率、相對低成本的方式自含有 Cr 之含金屬原料材料選

擇性回收至少一種金屬的方法。

### 【發明內容】

本發明係基於一種自含有呈可溶性或不可溶形式之 Cr 之含金屬原料材料，有效率且有效的選擇性回收至少一種金屬之方法之發現。

在本發明較佳的具體實例中，亦自含有 Ni 和 Cr 之含金屬原料材料回收 Ni。

更特定而言，依照本發明的第一方面，一種自含金屬原料材料選擇性回收金屬的方法，其包含：

a)使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之可溶性及/或不可溶性的 Cr 作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之可溶性及/或不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b)將泥漿的 pH 值調整至足以將可溶性的 Cr 轉化成不可溶形式之鹼性 pH 值；

c)視情況添加第一氧化劑至泥漿以促進隨後的氧化作用步驟；

d)選擇性地藉由添加足以將 Cr 轉化成可溶形式之瀝取劑的量來瀝取 Cr，而同時第一金屬呈不可溶形式殘留在泥漿中；

e)過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的第一金

屬之濾餅及包含呈可溶形式的 Cr 之濾液；

f) 回收該包含呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及 / 或包含呈可溶形式的 Cr 之濾液。

依照本發明的另一方面，第一金屬係 Ni。根據本發明的另一方面，Ni 和 Cr 係選擇性地以包含下列之方法自含金屬原料材料回收：

a) 使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的 Ni 化合物作為第一金屬、不可溶性 Cr 化合物作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的 Ni、不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b) 調整泥漿的 pH 值以促進隨後的氧化作用步驟；

c) 視情況將第一氧化劑添加至泥漿以使該有機和無機化合物氧化；

d) 將足以使 Cr 氧化成可溶形式的量之第二氧化劑添加至泥漿，而同時 Ni 呈不可溶形式殘留在泥漿中；

e) 過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅及包含呈可溶形式的 Cr 之濾液；

f) 回收包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅；及

g) 視情況回收包含呈可溶形式的 Cr 之濾液。

依照本發明的另一方面，藉由包含下列之方法自含 Ni 和 Cr 的材料回收 Ni 和 Cr：

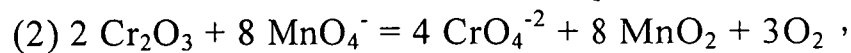
a) 使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的 Ni 化合物、不可溶性的 Cr

化合物以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的第一金屬、不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b) 添加氫氧化物至泥漿以提高泥漿的 pH 值至 12.0 - 12.5 且添加的量足以形成氫氧化鉻 ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )、氧化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 或其混合物；

c) 將足以使該有機和無機化合物氧化之包含次氯酸鈣的第一氧化劑的量添加至泥漿；

d) 將包含  $\text{MnO}_4^-$  的第二氧化劑添加至泥漿，其量係足以使  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或其混合物與該包含  $\text{MnO}_4^-$  的第二氧化劑進行如下反應：



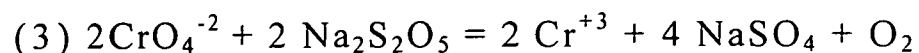
其中  $\text{CrO}_4^{-2}$  係可溶性的且殘留在泥漿中以提供鉻酸鹽溶液而  $\text{MnO}_2$  係氧化沈澱物；

e) 過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅及包含鉻酸鹽之濾液；

f) 回收包含 Ni 之濾餅；

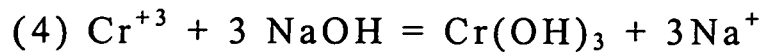
g) 以足量的酸來處理包含 Cr(VI) 的濾液以獲得包含 Cr(VI) 的酸性溶液；

h) 將足量的偏二亞硫酸鈉添加至酸性溶液，使得 Cr(VI) 與偏二亞硫酸鈉反應以獲得如下反應：



i) 以足量的氫氧化物調整酸性溶液的 pH 值，以獲

得如下反應：



其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  係氫氧化鉻 r 沈澱物；

j) 過濾該包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的溶液以獲得  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  濾餅；以及

k) 回收該 Cr 濾餅。

體現本發明所述方法之額外細節和變化將敘述於以下的實施方式中。

#### 【實施方式】

如本文所用之「選擇性瀝取」一詞意謂藉由清洗、萃取或執行化學反應來將可溶性元素或化合物自不可溶性材料分離。

「不可溶形式」一詞意謂呈自由形式(in free form)的元素或不能溶解於或者抗(resist)溶解於特定的溶劑之化合物。

「含金屬原料材料」係任何含有金屬的材料。此包括廢棄物、殘餘物、礦石、礦石濃縮物、副產物、經處理及/或未經處理的材料。

「電鍍污泥」一詞係氫氧化污泥，其係已在廢液、金屬電鍍或其他金屬表面處理程序處理期間形成以及可為已脫水或未脫水之廢水(wastewaters)。

「Ni/Cr 原料」係含有 Ni 和 Cr 及/或 Ni 和 Cr 化合物以及其他潛在有價值的金屬之材料。

「預定標準」一詞意謂含金屬原料材料必須在依照本發明加工之前符合關於特定經濟和基本門檻之事先決定的標準。

本發明係關於一種自含金屬原料材料選擇性地回收金屬的方法。該方法係關於使水介質與含有(i)呈不可溶形式的第一金屬，(ii)含 Cr 材料中之不可溶性及/或可溶性的 Cr 作為第二金屬以及(iii)有機和無機化合物之含金屬原料材料混合以獲得泥漿。該泥漿含有需被回收之呈不可溶形式的第一金屬，含 Cr 材料以及有機和無機化合物。

第一金屬在整個方法中保持不可溶。第一金屬較佳係呈不能溶解或者抗溶解之不可溶形式使得在任何給定之方法期間少於 1.0% 的第一金屬係呈可溶形式。

然後，調整泥漿的 pH 值以促進後續步驟中之有效率的氧化作用。較佳地將 pH 值調整至鹼性狀態，且更佳地至 12.0 至 12.5 的 pH 值以將可溶性 Cr 轉化成不可溶性的 Cr。

視情況將第一氧化劑添加至泥漿以使存在於泥漿中的外來有機和無機化合物氧化。然後，藉由添加足以獲得呈可溶形式的 Cr 之瀝取劑的量，可自可存在於泥漿中之不可溶性組份選擇性地瀝取起初呈不可溶形式的 Cr。雖然 Cr 將被轉化成可溶形式，但是第一金屬呈不可溶形式殘留在泥漿中。然後，過濾該泥漿以獲得含有呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及含有呈可溶形式的 Cr 之濾液。

然後，可回收該含有呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及/或包含呈可溶形式的 Cr 之濾液。

該濾餅視情況含有存在於原料中且和第一金屬一起回收之額外的金屬(即第三金屬)。其他可回收的鹼、貴重及鉑族金屬包括但不限於 Ni、Cu、Co、Sn、Zn、Mo、Mn、Pb、Cd、V、Ag、Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Os 及 Ir。

在本發明的較佳具體實例中，第一金屬係 Ni。

圖 1 描述自 Ni/Cr 原料回收 Ni 和 Cr 的較佳方法流程圖。所選擇的 Ni/Cr 原料(110)可為任何含有 Ni 和 Cr 之材料，諸如含金屬礦石和濃縮物、金屬電鍍及整理污泥、工業材料、經處理材料及/或未經處理材料。

在加工之前，Ni/Cr 原料之選擇係藉由測試(100)來測定，以測定含 Ni 群組是否滿足預定標準。舉例而言，測試該 Ni/Cr 原料以測定是否有足量的金屬存在於該 Ni/Cr 原料中。該 Ni/Cr 原料較佳含有以重量計 5%Ni 及以重量計 5%Cr，且更佳地以重量計 10-20%的 Ni 和以重量計 10-15%的 Cr。亦可測試該 Ni/Cr 原料以測定是否有任何有害的成分(例如，Hg)存在。需注意的重點是當經濟條件變化、改良的條件(即金屬價值增加、加工化學品成本減少等等)可允許較廣範圍的 Ni/Cr 含量合經濟效益地藉由本發明加工。當測定原料材料之允收可行性時，必須在個別基礎上考量所有的經濟條件以及(主要和次要的)金屬含量。

然後核准滿足預定允收標準的 Ni/Cr 原料進入加工(200)。任何基於金屬含量和其他成分含量及/或經濟考量不符合預定允收標準之材料可指定為不合格材料(210)。舉例而言，當 Ni/Cr 原料含有展示使材料無法被安全或有效處理

的有害特性之礦物質或金屬成分時，該材料可被拒絕，作為非合格材料或可被用作其他合格材料(220)配方之成分。

根據該方法的一方面，該不合格的 Ni/Cr 原料係與其他已經發現滿足預定允收標準(300)之合格 Ni/Cr 原料調配和組合。

根據該方法的又另一方面，可將認定為非合格材料的 Ni/Cr 原料作為成分與其他 Ni/Cr 原料組合以提供確實滿足預定方法標準之批次配方材料。舉例而言，當單獨處理時被認定為「非合格」材料且不可接受被個別處理之第一批 Ni/Cr 原料，可與另一個原料調配在一起以提供確實滿足預定標準之批次 Ni/Cr 原料。

然後，泥漿係藉由將水介質添加至 Ni/Cr 原料批次或調配 Ni/Cr 材料批次來形成。在一具體實例中，水介質係自來水。在另一個具體實例中，水性溶液係任何循環水(940)或使用所敘方法(950 或 955)循環自先前的循環之水。在這個階段存在於泥漿的 Ni/Cr 原料將在以重量計 1-10%的量，且更佳以泥漿的重量計 2-5%

藉由添加接受質子的化合物，舉例而言苛性鈉(50%NaOH)(400)，將泥漿調整至鹼性 pH 值(例如，pH12)。Cr 係呈 Cr(III)和 Cr(VI)氧化態存在於鹼性泥漿中。在 Cr 之 Cr(III)氧化態中，Cr 係呈諸如氫氧化鉻( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )或氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )之 Cr 沈澱形式。在 Cr 之 Cr(VI)氧化態中，Cr 係呈諸如鉻酸鹽(即含有鉻酸陰離子( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  或  $\text{CrO}_4^{2-}$ )的鹽)之鹼性可溶形式。Ni 係呈不可溶形式存在於泥漿中。

為了將呈不可溶形式的 Ni 與 Cr 沈澱分離，該鹼性泥漿係以氧化劑來處理。該氧化劑較佳為過錳酸根 ( $\text{MnO}_4^-$ ) 化合物，諸如，舉例而言，過錳酸鉀或過錳酸鈉。較佳添加過量的  $\text{MnO}_4^-$ 。該溶液較佳具有 +300 至 +400 之氧化還原電位 (ORP)，較佳維持達 1-3 小時且更佳達 2 小時使得足量的  $\text{MnO}_4^-$  可與呈不可溶形式的 Cr 反應。該氧化劑將 Cr(III) 轉化成其更可溶性之 Cr(VI) 形式以形成鉻酸鹽或二鉻酸鹽溶液。該反應係例示如下：

對  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ：



對  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ：



所形成之鉻 (Cr(VI)) 化合物 (例如， $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) 係可溶的，而  $\text{MnO}_2$  化合物係不可溶。藉由將在泥漿中的 Cr(III) 轉化成更可溶形式的 Cr (即 Cr(VI))，可選擇性地自泥漿瀝取 Cr。

舉例而言，可依序添加第一和第二氧化劑至泥漿。能夠將 Cr(III) 轉化成 Cr(VI) 的氧化劑係相對地昂貴。為了降低方法成本，可首先將較不昂貴的氧化劑添加至鹼性泥漿 (即第一氧化劑)。添加足以與外來存在於泥漿中的有機和無機化合物 (例如，不含 Cr 的化合物) 反應之第一氧化劑的量。「足量」(an amount sufficient) 係第一氧化劑較佳過量添加，如藉由碘化鉀或澱粉試紙，當存在過量氧化劑時提供顏色變化來表示。第一氧化劑較佳係諸如次氯酸鈣的次

氯酸鹽、鐵酸鹽或臭氧。

當任何外來的有機和無機化合物已經與第一氧化劑反應時，可添加能夠將 Cr(III)轉化成 Cr(VI)之更昂貴的氧化劑(即第二氧化劑)。換句話說，第一氧化劑可被視為與外來的有機和無機化合物反應之「犧牲」氧化劑。這樣使得較大量之較昂貴的第二氧化劑與存在於泥漿中含 Cr 材料的 Cr 反應。藉由這樣做，在方法期間將需要較少量之較昂貴的 second 氧化劑而降低方法成本。較佳過量添加第二氧化劑以提供如上所述的 ORP。舉例而言，對每一磅添加至鹼性泥漿(500)的第一氧化劑而言可添加約兩磅的  $\text{MnO}_4^-$ 。

當反應完成時，可接著過濾(600)泥漿以獲得含有 Ni 及諸如  $\text{MnO}_2$ (610)的不可溶性氧化物的濾餅。可視情況如下所述地回收殘留在 Cr(VI)溶液(700)中的 Cr。技術領域中具有通常知識者已知的過濾方法和裝置可用於這樣的過濾步驟。

含有 Ni 的濾餅係視情況與依照上述方法先前獲得的其他濾餅(620)批次在一起。然後可使用技術領域中具有通常知識者已知的方法和裝置，藉由脫水進一步濃縮(630)濾餅。

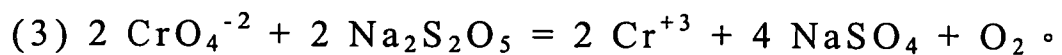
該濾餅亦可含有存在於原料中且可和 Ni 一起回收之額外金屬。其他在濾餅中的鹼、貴重和鉑族金屬包括但不限於 Ni、Cu、Co、Sn、Zn、Mo、Mn、Pb、Cd、V、Ag、Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Os 及 Ir(即第三金屬)。

自方法獲得之 Ni 濃縮物和其他金屬係視情況藉由將 Ni 濃縮物和其他金屬加入熔煉爐來進一步分離。熔煉係一種

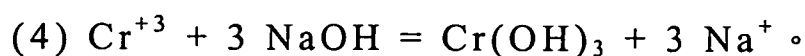
形式的萃取冶金；其主要的用途係自礦石產生金屬。熔煉使用熱和化學還原劑來改變金屬礦石的氧化態。

所得之 Cr(VI) 溶液 (700) 較佳係經一或兩種方式處理。在一具體實例中，該 Cr(VI) 溶液係經處理 (710、720) 成為氫氧化鉻濾餅 (1000)。在另一個具體實例中，該 Cr(VI) 溶液係經處理 (750、760、780) 以獲得濃縮 Cr(VI) 溶液或結晶 Cr(VI) 粉末 (2000)。

當經處理成為濾餅 (1000) 時，藉由以諸如硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 或硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) (710) 的酸來調整 Cr(VI) 溶液的 pH 值至酸性 pH 值 (例如，1.0 至 2.0)，該 Cr(VI) 溶液係自  $\text{Cr}^{+6}$  還原至  $\text{Cr}^{+3}$  以形成氫氧化鉻 (710)，並且接著添加諸如偏二亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 的還原劑至溶液。持續攪拌所得之溶液達較佳 30 分鐘至 2 小時，且更佳 1 小時，以確保使足量的還原劑與 Cr 反應。該反應係例示如下：



在還原 Cr 之後，提高溶液的 pH 值以形成鹼性溶液 (例如，具有 9.0 的 pH 值)。該溶液較佳藉由添加接受質子的化合物，舉例而言苛性鈉 (50% NaOH)，來提高 pH 值 (710)。該反應係例示如下：



形成氫氧化鉻沈澱物 (710) 且以濾餅的形式回收較佳。在較佳的具體實例中，用壓濾機 (720) 來回收溶液 Cr 沈澱物以產生氫氧化鉻濾餅 (1000)。技術領域中具有通常知識者已知的過濾方法可用於這樣的過濾步驟。

肇因於在先前的鉻還原反應期間之  $\text{NaSO}_4$  產生，氫氧化鉻濾餅(1000)可含有高濃度的硫酸鹽。水可溶性  $\text{NaSO}_4$  係保留在濾餅的填隙水中。含低硫酸鹽的氫氧化鉻產物係更商業上合意的，因此可視情況藉由用固體溶液(例如 10% 固體溶液)使氫氧化鉻濾餅(1000)再泥漿化(1010)，進一步處理含有高濃度硫酸鹽的氫氧化鉻濾餅(1000)，以瀝取掉硫酸鹽，且以壓濾機(1020)回收第二氫氧化鉻濾餅。水可溶性硫酸鹽化合物和其他水可溶性化合物係含有在濾液中且自濾餅移除。

替代性的減少硫酸鹽的方法係關於「清洗」(1040)該起初濾餅，雖然仍然含有在壓濾機中，藉由使充分體積的清水通過該壓濾機以將硫酸鹽的含量減少至合意的程度。當需要移除較少量的硫酸鹽時，較佳使用這樣的替代性清洗程序。

該等視情況之泥漿化和過濾步驟產生具有較高純度的氫氧化鉻濾餅(1030)。

然後，可進一步處理(800)和循環(950)所得之濾液作為在泥漿化步驟(400)中的水性溶液。

如前所述，可將該  $\text{Cr(VI)}$  溶液處理成濃縮  $\text{Cr(VI)}$  溶液或粉末(2000)。可藉由離子交換(750)來濃縮該  $\text{Cr(VI)}$  溶液及/或藉由蒸發(780)來濃縮該  $\text{Cr(VI)}$  溶液。在本發明的這方面，該  $\text{Cr(VI)}$  溶液係從選擇性瀝取方法(700)直接(740)經受蒸發/結晶方法(780)，或二者擇一地從選擇性瀝取步驟(700)通過離子交換柱(750)以選擇性移除  $\text{Cr}$ 。藉由將該  $\text{Cr(VI)}$  溶

89年7月8日修正頁(本)

99年7月9日修正  
補充

液通過管柱來裝載 Cr(VI)。離開管柱的水性部分係實質上沒有 Cr 而可以重複使用(955)。

當 Cr(VI)已經裝載至管柱(750)時，可藉由用諸如 5% NaOH 溶液(760)的氫氧化物溶液沖提該樹脂來使離子交換樹脂再生。然後較佳將該沖提 Cr(VI)溶液進一步濃縮。在本發明的一方面，將該沖提 Cr(VI)溶液濃縮 5-10 倍(760)。

然後，可使該沖提 Cr(VI)溶液藉由使用諸如廢熱交換(770)或加熱器(775)之熱源蒸發(780)以獲得濃縮 Cr(VI)溶液或結晶 Cr(VI)粉末(2000)。技術領域中具有通常知識者已知的蒸發和乾燥方法及裝置可用於這樣的蒸發步驟。

在又另一個具體實例中，本發明係關於藉由以上確認的方法所產生的組成物，其中該組成物較佳包含 Ni 或 Cr。

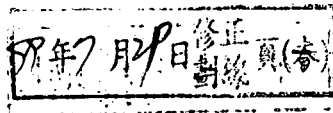
本發明以上的敘述已經呈現敘述某些可以操作及較佳的方面。該敘述並無意就此而應該限制本發明，因為對技術領域中具有通常知識者而言，其變化和改變將會是顯而易見的，其全部皆在本發明的精神和範圍之內。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 係例示依照本發明之自 Ni/Cr 原料回收 Ni 和 Cr 的方法之流程圖。

### 【主要元件符號說明】

- |     |               |
|-----|---------------|
| 100 | 測試            |
| 110 | 所選擇的 Ni/Cr 原料 |



200	加工
210	不合格材料
220	再調配不合格的材料
300	預定允收標準
400	泥漿步驟
500	鹼性泥漿
600	過濾器
610	Ni 濾餅
620	濾餅
630	脫水
700	Cr(VI)溶液
710	處理器
720	處理器
740	Cr(VI)溶液
750	離子交換柱
760	再生/濃縮
770	廢熱交換
775	加熱器
780	蒸發/結晶
800	廢水處理
940	循環水
950	循環方法
955	循環方法
1000	氫氧化鉻濾餅

- 1010 再泥漿化處理器
- 1020 壓濾機
- 1030 氫氧化鉻濾餅
- 1040 替代性的清洗步驟
- 2000 濃縮 Cr(VI)溶液或結晶 Cr(VI)粉末

修正頁 p.22-30

## 七、申請專利範圍：

1. 一種自含金屬原料材料選擇性回收金屬的方法，其特徵在於：

a) 使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之可溶性及/或不可溶性的 Cr 作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的第一金屬、在含 Cr 材料中之可溶性及/或不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b) 將泥漿的 pH 值調整至足以將存在之可溶性的 Cr 轉化成不可溶形式之鹼性 pH 值；

c) 添加第一氧化劑至泥漿以促進隨後的氧化作用步驟；

d) 選擇性地藉由添加足以將 Cr 轉化成可溶形式之量的  $\text{MnO}_4^-$  作為瀝取劑來瀝取 Cr，而同時第一金屬呈不可溶形式殘留在該泥漿中；

e) 過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及包含呈可溶形式的 Cr 之濾液；

f) 回收該包含呈不可溶形式的第一金屬之濾餅及/或包含呈可溶形式的 Cr 之濾液。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步特徵在於添加足量的該第一氧化劑以使該有機和無機化合物氧化。

3. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其進一步特徵在於該第一氧化劑係次氯酸鈣。

4.根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步特徵在於該瀝取劑係第二氧化劑。

5.根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步特徵在於該第一金屬係選自由鎳(Ni)、銅(Cu)、鈷(Co)、錫(Sn)、鋅(Zn)、鉬(Mo)、錳(Mn)、鉛(Pb)、鎘(Cd)、釩(V)、銀(Ag)、金(Au)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銑(Rh)、鈳(Ru)、銱(Os)、及銱(Ir)所組成的群組。

6.根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步特徵在於該第一金屬係Ni。

7.根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步特徵在於該含金屬原料材料進一步包含不同於該第一金屬和Cr之第三金屬；

在於該第三金屬在整個步驟 a) - e) 中係呈不可溶形式，以及

在於該第三金屬係在包含該第一金屬的濾餅組成物中回收。

8.根據申請專利範圍第7項的方法，其進一步特徵在於該第三金屬係選自由鎳(Ni)、銅(Cu)、鈷(Co)、錫(Sn)、鋅(Zn)、鉬(Mo)、錳(Mn)、鉛(Pb)、鎘(Cd)、釩(V)、銀(Ag)、金(Au)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銑(Rh)、鈳(Ru)、銱(Os)及銱(Ir)所組成的群組。

9.根據申請專利範圍第7項的方法，其進一步特徵在於該第一金屬係Ni而該第三金屬係Cu。

10.一種藉由申請專利範圍第1項的方法所產生的濾

餅，其包含第一金屬。

11.一種藉由申請專利範圍第 1 項的方法所產生的濾液，其包含呈可溶形式的 Cr。

12.一種自含金屬原料材料選擇性回收鎳(Ni)和鉻(Cr)的方法，其特徵在於

a)使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的 Ni 化合物作為第一金屬、不可溶性及/或可溶性的 Cr 化合物作為第二金屬以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的 Ni、不可溶性及/或可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b)調整該泥漿的 pH 值以促進隨後的氧化作用步驟；

c)將第一氧化劑添加至該泥漿以使該有機和無機化合物氧化；

d)將足以使 Cr 氧化成可溶形式的量之  $\text{MnO}_4^-$  添加至泥漿，而同時 Ni 呈不可溶形式殘留在該泥漿中；

e)過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅及包含呈可溶形式的 Cr 之濾液；

f)回收包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅；及

g)視情況回收包含呈可溶形式的 Cr 之濾液。

13.根據申請專利範圍第 12 項的方法，其進一步特徵在於該第一氧化劑係次氯酸鈣。

14.根據申請專利範圍第 12 項的方法，其進一步特徵在

於該含金屬原料材料進一步包含第三金屬；

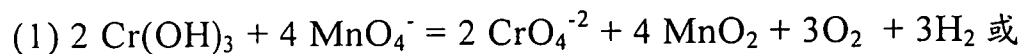
在於該第三金屬在整個步驟 a) - g) 中係呈不可溶形式，以及

在於該第三金屬係在包含 Ni 的濾餅中回收。

15. 根據申請專利範圍第 14 項的方法，其進一步特徵在於該第三金屬係選自由銅 (Cu)、鈷 (Co)、錫 (Sn)、鋅 (Zn)、鉬 (Mo)、錳 (Mn)、鉛 (Pb)、鎘 (Cd)、釩 (V)、銀 (Ag)、金 (Au)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt)、銠 (Rh)、鈳 (Ru)、銱 (Os) 及銱 (Ir) 所組成的群組。

16. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其進一步特徵在於在步驟 b) 中調整該泥漿的 pH 值至 12.0 - 12.5 以形成氫氧化鉻 ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )、氧化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 或其混合物。

17. 根據申請專利範圍第 16 項的方法，其進一步特徵在於在步驟 c) 中添加過量的  $\text{KMnO}_4$  作為第二氧化劑以獲得如下反應：



其中  $\text{CrO}_4^{2-}$  係可溶性的且殘留在該泥漿中以提供 Cr(VI) 溶液而  $\text{MnO}_2$  係氧化沈澱物。

18. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其進一步特徵在於在步驟 d) 中壓濾該泥漿。

19. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其進一步特徵在於步驟 g) 進一步包含：

(I) 用酸來處理該包含呈可溶形式的 Cr 的濾液以獲得酸

性溶液；

(II) 添加還原劑至酸性溶液並同時混合，將呈可溶形式的 Cr 還原成不可溶形式；

(III) 將酸性溶液的 pH 值調整成鹼性溶液 pH 值以形成包含氫氧化鉻沈澱物 ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) 的溶液；及

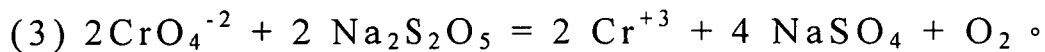
(IV) 將包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沈澱物的溶液過濾以獲得包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的濾餅以及鹼性溶液。

20. 根據申請專利範圍第 19 項的方法，其進一步特徵在於

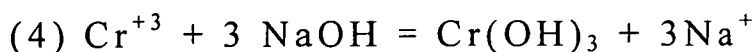
(V) 使該  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  濾餅再泥漿化以洗掉硫酸鹽及其他水可溶性化合物，及

(VI) 將包含經清洗過的  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  濾餅的泥漿過濾以獲得第二  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  濾餅。

21. 根據申請專利範圍第 19 項的方法，其進一步特徵在於添加足量的還原劑至步驟 (II) 以獲得如下反應：



22. 根據申請專利範圍第 21 項的方法，其進一步特徵在於添加足量的鹼以獲得如下反應：



，其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  係沈澱物。

23. 一種藉由根據申請專利範圍第 22 項的方法所產生的濾餅，其中該濾餅包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

24. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其特徵在於步驟 g) 進一步包含：使包含呈可溶形式的 Cr 的濾液通過離子交

換柱，其中該離子交換柱與 Cr 結合且提供經淨化的水性部分，用緩衝液沖提該離子交換柱以獲得包含呈可溶形式的 Cr 的部分，以及視情況將包含呈可溶形式的 Cr 的部分濃縮。

25. 一種藉由根據申請專利範圍第 24 項的方法所產生的 Cr(VI) 產物。

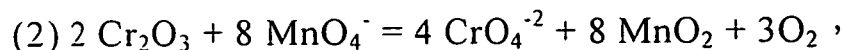
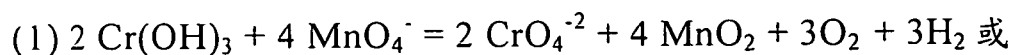
26. 一種自含金屬原料材料選擇性回收鎳 (Ni) 和鉻 (Cr) 的方法，其特徵在於

a) 使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的 Ni 化合物、不可溶性及/或可溶性的 Cr 化合物以及有機和無機化合物，以獲得包含呈不可溶形式的第一金屬、不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b) 添加氫氧化物至泥漿以提高泥漿的 pH 值至 12.0 - 12.5 且添加的量足以形成氫氧化鉻 (Cr(OH)<sub>3</sub>)、氧化鉻 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 或其混合物；

c) 將足以使該有機和無機化合物氧化之包含次氯酸鈣的第一氧化劑的量添加至泥漿；

d) 將包含 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的第二氧化劑添加至泥漿，其量係足以使 Cr(OH)<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或其混合物與該包含 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的第二氧化劑進行如下反應：



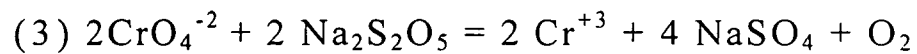
其中 CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 係可溶性的且殘留在泥漿中以提供鉻酸鹽溶液而 MnO<sub>2</sub> 係氧化沈澱物；

e)過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅及包含鉻酸鹽之濾液；

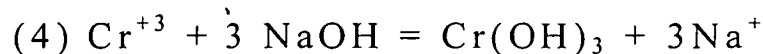
f)回收包含 Ni 之濾餅；

g)以足量的酸來處理包含 Cr(VI)的濾液以獲得包含 Cr(VI)的酸性溶液；

h)將足量的偏二亞硫酸鈉添加至酸性溶液，使得 Cr(VI)與偏二亞硫酸鈉反應以獲得如下反應：



i)以足量的氫氧化物調整酸性溶液的 pH 值，以獲得如下反應：



其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  係氫氧化鉻沈澱物；

j)過濾該包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的溶液以獲得  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  濾餅；以及

k)回收該 Cr 濾餅。

27.一種藉由根據申請專利範圍第 26 項的方法所獲得的濾餅，其中該濾餅包含 Ni。

28.一種藉由根據申請專利範圍第 26 項的方法所獲得的濾餅，其進一步特徵在於該濾餅包含  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

29.一種自含金屬原料材料選擇性回收鎳(Ni)和鉻(Cr)的方法，其特徵在於

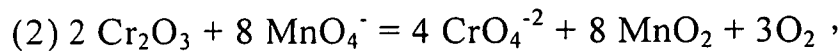
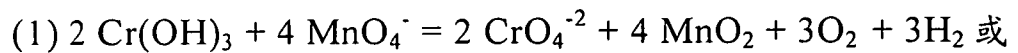
a)使水介質與含金屬原料材料混合，該含金屬原料材料包含呈不可溶形式的 Ni、在含 Cr 材料中可溶性及/或不可溶性的 Cr 以及有機和無機化合物，以獲得包含

呈不可溶形式的第一金屬、可溶性及/或不可溶性的 Cr 及該有機和無機化合物之泥漿；

b) 添加氫氧化物至泥漿以提高泥漿的 pH 值至 12.0 - 12.5 且添加的量足以形成氫氧化鉻( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )、氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )或其混合物；

c) 將足以使該有機和無機化合物氧化之包含次氯酸鈣的第一氧化劑的量添加至泥漿；

d) 將包含  $\text{MnO}_4^-$  的第二氧化劑添加至泥漿，其量係足以使  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或其混合物與該包含  $\text{MnO}_4^-$  的第二氧化劑進行如下反應：



其中  $\text{CrO}_4^{2-}$  係可溶性的且殘留在泥漿中以提供 Cr(VI) 溶液而  $\text{MnO}_2$  係氧化沈澱物；

e) 過濾該泥漿以獲得包含呈不可溶形式的 Ni 之濾餅及包含 Cr(VI) 之濾液；

f) 回收包含呈不可溶性形式的 Ni 之濾餅；

g) 使包含 Cr(VI) 的濾液通過離子交換柱，其中該離子交換柱與 Cr(VI) 結合且提供經淨化的水性部分；

h) 用緩衝液沖提該離子交換柱以獲得濃縮 Cr(VI) 部分，其與存在於過濾 Cr(VI) 溶液相比具有 5-10 倍 Cr 的量；以及

i) 回收濃縮 Cr(VI) 部分。

30. 一種藉由根據申請專利範圍第 29 項的方法所獲得

的濾餅，其進一步特徵在於該濾餅包含 Ni。

31.一種藉由根據申請專利範圍第 29 項的方法所產生的 Cr(VI)部分，其中該濾餅包含 Cr。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

