[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680015111.3

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558918C

[22] 申请日 2006.4.25
[21] 申请号 200680015111.3
[30] 优先权
[32] 2005. 5. 3 [33] FI [31] 20050471
[86] 国际申请 PCT/FI2006/000131 2006.4.25
[87] 国际公布 WO2006/117424 英 2006.11.9
[85] 进入国家阶段日期 2007.11.2
[73] 专利权人 奥图泰有限公司
地址 芬兰埃斯波
[72] 发明人 J·珀亚维 R·努珀恩
T·玛金恩 J·罗姆潘恩
[56] 参考文献
CN1170949C 2004.10.13
审查员 彭 敏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 帆

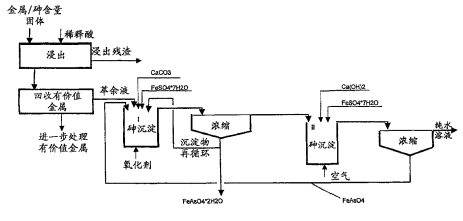
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

从溶液中回收有价值金属和砷的方法

[57] 摘要

本发明涉及处理含有至少一种有价值金属和砷的材料的方法，以形成有价值金属减少的臭葱石沉淀物和要从过程中排放的纯的水溶液。 根据该方法，首先从要处理的材料中除去有价值的金属，然后在两个阶段中从溶液中沉淀砷。 通过该方法，目标在于在将要形成的臭葱石沉淀物中获得尽可能低的有价值金属含量。 同样，在砷沉淀过程中形成的水溶液的砷和有价值金属含量也保持低含量，使得水能直接排放到环境中。



1. 处理含有至少一种有价值金属和砷的材料的方法，以形成有价值金属减少的臭葱石沉淀物和从过程中进行排放的纯的水溶液，其特征在于，形成含有有价值金属和砷的材料的稀释酸溶液，由此首先通过液液萃取和/或沉淀从溶液中除去至少一种有价值的金属，之后，将有价值金属减少的溶液送至两阶段的砷去除，其中在第一阶段以适于储存的臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 的形式沉淀砷，将结束沉淀的溶液送至第二沉淀阶段，在第二沉淀阶段，剩余的砷以不定形砷酸铁 $FeAsO_4$ 的形式沉淀，并再循环到第一沉淀阶段，结束第二沉淀阶段的水溶液的砷浓度为 0.01-0.2mg/1。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，要进行处理的材料是在非铁金属火法冶金制造中产生的飞灰。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，要进行处理的材料是在非铁金属火法冶金制造中产生的煅烧产物。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，至少部分用于浸出含有有价值金属和砷的材料的稀释酸是在含砷气体处理中产生的含砷稀释酸。

5. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，酸是硫酸，具有 10-200g/1 的浓度。

6. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，有价值的金属是铜。

7. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，在液液萃取后，通过硫化物沉淀从有价值金属减少的水溶液或从萃余液中回收剩余有价值的金属。

8. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，将第一砷沉淀阶段中的 Fe/As 摩尔比调整为 1-1.1，且将氧化剂送至该阶段以将砷氧化到五价，且将铁氧化到三价，将该阶段 pH 值调节至 1-2，且将温度调整为 85-135℃，以便以臭葱石的形式沉淀砷。

9.根据权利要求 8 的方法，其特征在于，通过砷分析和/或通过调节溶液流的比例调整 Fe/As 摩尔比。

10.根据权利要求 8 的方法，其特征在于，利用石灰石或石灰进行第一沉淀阶段的 pH 调节。

11.根据权利要求 8 的方法，其特征在于，第一沉淀阶段浓缩的底流再循环到该沉淀阶段的开始端。

12.根据权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，将来自第一阶段浓缩的溢流送至第二沉淀阶段，在第二沉淀阶段，将 Fe/As 摩尔比调整为大于 3，将 pH 值调整为 4-7，温度调整为 40-60℃，以便以砷酸铁的形式沉淀砷。

13.根据权利要求 12 的方法，其特征在于，通过向该沉淀阶段添加二价和/或三价铁调整 Fe/As 摩尔比。

14.根据权利要求 12 的方法，其特征在于，利用石灰进行 pH 的调节。

从溶液中回收有价值金属和砷的方法

发明领域

本发明涉及处理含有至少一种有价值金属和砷的材料的方法，以形成有价值金属减少的臭葱石沉淀物和要从处理中排放的纯的水溶液。根据该方法，首先从要处理的材料中除去有价值的金属，然后在两个阶段中从溶液中沉淀砷。目标在于使用该方法以在将要形成的臭葱石沉淀物中获得尽可能低的有价值金属含量。同样，在砷沉淀过程中形成的水溶液的砷和有价值金属含量也保持低含量，使得水能直接排放到环境中。

发明背景

在自然界中砷以许多不同的组成出现。砷与铁和铜结合是非常常见的，但也可与镍、钴、金和银结合。砷也是在非铁金属回收中要除去的最为重要的杂质。在火法冶金过程中，多数砷残留在废热锅炉和电炉的飞灰中。与其回收相比，并没有加强对砷进行利用，使得大部分砷不得不以废弃物形式进行储存。由于砷和其化合物是有毒的，因此在它们从处理过程中除去前，必须转变为尽可能难溶的形式。在中性 pH 区域较少溶解的砷化合物例如是砷酸锌、砷酸铜和砷酸铅，但具体因为废弃物中残留的有价值金属含量，因此并没有认真考虑砷与这些有价值金属的结合。目前通常使用的一种砷沉淀方法是利用铁沉淀砷形成几乎不溶的砷酸铁。特别的，砷酸铁晶体形式，臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$，比它的其它形式，如不定形砷酸铁更为不溶。在 CA 专利申请 2384664 中描述一种砷回收方法，给出从还含有铜和二价和三价铁的酸性溶液中回收砷的方法。在一个阶段中进行砷沉淀，其中该阶段包括在其中通入空气的几个搅拌的罐反应器。反应器的温度保持在 60-100℃以阻止铜的共沉淀。为了沉淀砷酸铁，将中和剂供给到反

应器中以使 pH 值保持在 1.5-1.9。沉淀的砷酸铁再循环到第一反应器中，将砷酸铁化合物供给到溶液中作为籽晶。砷回收与硫化物精矿浸出连接，通过三价铁进行砷回收。来自精矿浸出的溶液进行上述的砷除去，除去砷的溶液接着进行铜萃取。

美国专利 6,406,676 描述一种从精矿的湿法冶金处理中产生的酸性溶液中除去砷和铁的方法。在两个步骤中进行砷和铁的沉淀，其中在第一沉淀步骤中 pH 保持在 2.2-2.8 的范围，在第二步骤 pH 保持在 3.0-4.5。在两个沉淀步骤中加入石灰，并在第二步骤中引入空气。每一步骤生成各自的铁-砷残渣，第二步骤中的残渣再循环到第一步骤中，使得任何未反应的石灰能在第一阶段使用。第二阶段的残渣也能再循环到该相同步骤的起始部分以改善残渣的结晶。根据实施例，该方法适用于含锌溶液，并声称锌不会与铁和砷进行沉淀，而且并能在该处理后进行回收。

Wang,Q 等人标题为 “Arsenic Fixation in Metallurgical Plant Effluents in the Form of Crystalline Scorodite via a Non-Autoclave Oxidation-Precipitation Process”, Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc,2000 的文章描述了从飞灰中除去砷的方法，其中砷以臭葱石形式进行回收。含砷材料的第一处理阶段是使用含二氧化硫和氧的气体在氧化条件下将三价砷(As(III))氧化为五价砷(As(V))，其中砷并不沉淀。之后，在大气条件下沉淀砷，其中 Fe(III)/As(V)摩尔比具体为 1。在一个或多个阶段中进行沉淀，但作为臭葱石的沉淀要求溶液的过饱和，这通过将臭葱石晶体再次循环到第一沉淀反应器并同时对悬浮液进行中和获得。有利的 pH 范围是约 1-2,并通过在沉淀阶段供给适合的中和剂进行维持。在这些条件下，砷能沉淀到 0.5g/l 水平。通过第二纯化阶段将砷最终除去到低于 0.1 mg/l 的水平，其中将铁和砷 Fe(III)/As(V)摩尔比调整到 3-5，将 pH 调整到 3.5-5 之间。在该阶段生成的不定形沉淀被返回到第一沉淀阶段，溶解并再次沉淀为臭葱石。文章中声称如果在溶液中具有有价值的金属，能在砷沉淀后进行回收。

在上述文章中描述的试验对砷沉淀给出了好的理解，但在所有进行的试验中，均是首先沉淀砷，之后回收有价值金属。这些方法的缺点是产生于碱溶液的水溶性有价值的金属仍保留在从含有有价值金属的溶液中沉淀的砷酸铁残渣中，甚至在彻底洗涤后也不能回收。

发明目的

本发明的目的是消除在上述方法中出现的缺点，由此达到更好的回收有价值金属。在根据本发明的方法中，首先从要处理的材料中回收有价值的金属例如铜，之后除去砷，而且，使得要从过程中除去的水溶液中的有价值的金属浓度和砷浓度足够低使其能排放到环境中。

发明概述

在附加权利要求中给出了根据本发明的方法的特征。

本发明涉及处理含有至少一种有价值的金属和砷的材料的方法，目的是生成能进行储存的、具有低的有价值金属含量的臭葱石残渣，和能从过程中除去的纯的水溶液。由含有有价值金属和砷的材料形成稀释的酸溶液，首先通过液液萃取和/或沉淀从溶液中除去至少一种有价值的金属，之后，将有价值金属减少的溶液送至两阶段的砷去除过程。在除去砷的第一阶段中，溶液中的大部分砷以臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 的形式沉淀，结束沉淀的溶液被送至第二沉淀阶段，其中剩余的砷以不定形砷酸铁的形式沉淀，并再循环到第一沉淀阶段。结束第二沉淀阶段除去的水溶液的砷含量在 0.01-0.2mg/l。

根据本发明的一个优选实施方式，含有有价值金属和砷的材料是在非铁金属火法冶金处理中形成的飞灰。

根据本发明的另一实施方式，含有有价值金属和砷的材料是在非铁金属火法冶金处理中形成的煅烧产物。

根据发明的一个实施方式，至少部分用于浸出含有有价值金属和砷材料的稀释酸是在非铁金属处理中产生的含砷的稀释酸。这种酸例如是在洗涤含砷气体过程中产生的稀释酸。这种酸优选是硫酸，浓度

10-200g/1。

根据本发明的一个优选实施方式，要回收的有价值金属是铜。

在根据本发明的实施方式中，将第一砷沉淀阶段中的 Fe/As 摩尔比调整到 1-1.1，将氧化剂供给该阶段以将砷氧化到五价、如果必要将铁氧化到三价、将该阶段的 pH 调整到 1-2、温度为 85-135℃，以便以臭葱石形式沉淀砷。通过砷分析和/或通过调整溶液流比例来调整 Fe/As 摩尔比。优选通过石灰石或石灰调整 pH。在沉淀阶段形成的臭葱石循再环到沉淀阶段的前端以形成籽晶。

结束第一沉淀阶段浓缩的溢流溶液被送至第二沉淀阶段，在第二沉淀阶段将 Fe/As 摩尔比调整为大于 3、将 pH 值调整为 4-7，温度调整为 40-60℃，以便以不定形砷酸铁形式沉淀砷。通过向沉淀阶段添加二价或三价铁调整 Fe/As 摩尔比，优选通过石灰调节 pH。

附图列表

图 1 给出根据本发明的方法的简图。

发明的详细描述

本发明涉及处理含有有价值金属和砷的材料的方法，其中首先从材料中除去有价值的金属，然后以难溶臭葱石形式除去砷。要处理的材料可以是例如在非铁金属火法冶金处理中产生的飞灰或含有例如铜、铁和砷的煅烧产物。作为火法冶金和湿法冶金处理的结果是，也可生成含砷的稀释酸，具有低的有价值金属含量，但该处理也可与其它含砷固体例如粉尘的处理结合。这种酸例如是在洗涤含砷气体中产生的稀释酸。

图 1 给出根据本发明的方法的原理图。值得注意的是，尽管在下面说明中我们谈及飞灰，但根据本发明的处理也非常适于处理其它含砷材料。

当涉及非铁金属制造过程中产生的飞灰时，其大部分是硫酸盐，在浸出阶段容易溶解在优选具有 10-200g/1 浓度的稀释酸例如硫酸

中。如果飞灰中一些有价值金属是硫化物形式，那么可通过在浸出阶段供给含氧气体以加强浸出(在图中没有详细显示)。当使用在过程中形成的含砷稀释酸进行浸出时，能同时从两种不同中间产物中回收砷。在大气条件下在搅拌的罐反应器中进行的浸出过程中，几乎所有砷和大部分铜及约一半铁溶解。在这种溶液中各种金属的浓度典型的是在下面范围：20-40g 铜、铁和砷/1。含金属的浸出残渣再次循环回到例如非铁金属生产的火法冶金处理中。

首先将含有有价值金属的砷的酸水溶液送至有价值金属的回收阶段。当飞灰中最为重要的有价值金属是铜时，首先除去铜。优选通过液液萃取除去铜，对从洗提（stripping）中获得的富铜水溶液进行电解。进行萃取的水溶液的酸浓度是例如 30g/1 H_2SO_4，铜浓度是 20 g/1。通过萃取和电解回收超过 97％铜。

在萃取中没有回收的剩余铜如果必要能从萃取水溶液即萃余液中通过例如硫化物沉淀除去。优选使用硫化氢气体或一些适合作为中和剂的氢氧化物在两个阶段中进行硫化物沉淀。在第一阶段中，将 pH 值调整到 1.5-2，在第二阶段中，将 pH 值调整到 2-2.5。如果铜量太少，换句话说，如果在过程中仅形成例如稀释酸，作为铜回收的唯一形式，硫化物沉淀是足够的。

根据本方法，在两个阶段中从不含有价值金属的溶液中沉淀砷。当含有砷的中间产物是飞灰时，铁在其水溶液中以便以臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 形式沉淀砷，但如果没有足够量的铁，那么在沉淀阶段添加铁。在进行过铜回收的溶液中砷主要是三价。在沉淀第一阶段添加氧化剂，其足够将所有的砷氧化为五价。溶液中的铁是三价。使用的氧化剂例如可以是氧、过氧化氢或其它适合的氧化剂。根据下式沉淀砷：

$$Fe^{3+}+H_3AsO_4+H_2O \rightarrow FeAsO_4 \cdot 2H_2O_{(固体)}+3H^+ \quad (1)$$

如式显示的，砷沉淀在溶液中形成酸，这必须要进行中和。优选的中和剂是石灰石或石灰。如现有技术描述部分中提到的，在第一沉淀阶段 Fe(III)/As(V)摩尔比应约为 1-1.1，pH 值为 1-2、温度为

85-135℃。通过砷分析和溶液流比例控制形成恰当的铁/砷比。在发生在几个连续搅拌的反应器（尽管在流程图中仅显示一个反应器）中的沉淀阶段，形成的臭葱石晶体作为底流从该阶段末端、特别是从浓缩部分循环到第一反应器中以确保反应继续进行。

典型地，进行砷除去的溶液中的砷量约 20-30g/1，而从过程中离开的溶液的砷浓度最大值可为 0.2mg/1。在第一沉淀阶段，溶液的砷浓度下降到约 0.1-1g/1。在第二沉淀阶段沉淀剩余的砷，其中将 Fe(III)/As(V)摩尔比调节为大于 3。通常通过在该沉淀阶段添加亚铁或高铁离子进行该调节。如果如图添加二价铁，其被空气氧化成三价。将 pH 值调节到 4-7，优选使用石灰作为中和剂。可将第二阶段的温度调节为低于第一阶段的温度，到大约 40-60℃。由于条件不同与第一沉淀阶段的条件，生成的砷残渣并不是臭葱石，而是不定形砷酸铁。在第二沉淀阶段后由浓缩分离的残渣再循环到第一沉淀阶段，在该条件下，残渣溶解，砷以臭葱石的形式沉淀。从第二沉淀阶段离开的水溶液的砷浓度典型地约为 0.01-0.2 mg/1，换句话说，溶液满足环境要求，能从过程中排放，由于有价值金属已经早先从溶液中除去。

实施例

实施例 1

将来自铜熔炉的粉尘浸入含有硫酸的溶液中，使得溶液的铜浓度是 20g/1、铁浓度 4 g/1、砷浓度 15 g/1 和硫酸浓度 30g/1。对溶液进行液液铜萃取之后水溶液萃余液的浓度如下：Cu 0.4 g/1、Fe 4 g/1、As 15g/1 和硫酸 60g/1。

对已经从中回收有价值金属的萃余液($10m^3/h$)进行砷去除。目的是以适于填埋的稳定形式(如臭葱石 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)沉淀砷，并获得适于除去的最终溶液 (As<0.01 mg/1)。通过连续的两阶段沉淀获得。

将包括 15g 砷/1、4g 铁/1 和 60g 硫酸/1 的溶液送至第一沉淀阶段，其中利用石灰乳($CaCO_3$ 759kg/h)将 pH 值保持在约 1.5。通过添加硫酸亚铁(392kg/h $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)至所需的 Fe/As 摩尔比 1.1 获得臭葱

石沉淀所需的附加的铁。通过使用过氧化氢或一些其它适合的氧化剂确保砷和铁的氧化。

第一沉淀阶段包括三个顺序连接的氧化反应器，其中该阶段温度保持在 85-95℃，pH 值为 1-1.5。在第一沉淀阶段后，浓缩浆料并将溢流送至第二沉淀阶段。一些第一沉淀阶段的底流(0.5m^3/h，固体含量 200g/l)再循环到该反应器系列的开始部分作为籽晶。将获得的含有 7.8％臭葱石形式的砷和 0.2％铜的沉淀物过滤并储存。在该沉淀阶段超过 95％的砷被沉淀，现在溶液仅含有 0.6g 砷/l。

在第二阶段继续进行砷沉淀，其主要也是相同的三个氧化反应器系列。使用石灰乳($Ca(OH)_2$ 5kg/h)继续进行中和直到 pH 值为 7。将温度调整到约 50℃。在第二沉淀阶段再次添加硫酸亚铁(7kg/h $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)，铁量为化学计量砷的三倍以尽可能确保砷完全分离。使用气泡氧化亚铁。在该阶段以不定形砷酸铁形式沉淀砷，然后进行沉降并作为底流(0.14m^3/h，固体含量 200g/l)返回第一阶段，在第一阶段其转变为晶体臭葱石。在该沉淀阶段后，溶液仅含有约 0.01mg/l 的砷，少于 0.1mg/l 的铁和少于 1mg/l 的铜，其 pH 值为 7。因此溶液的杂质水平使得其能从循环中自由排放。

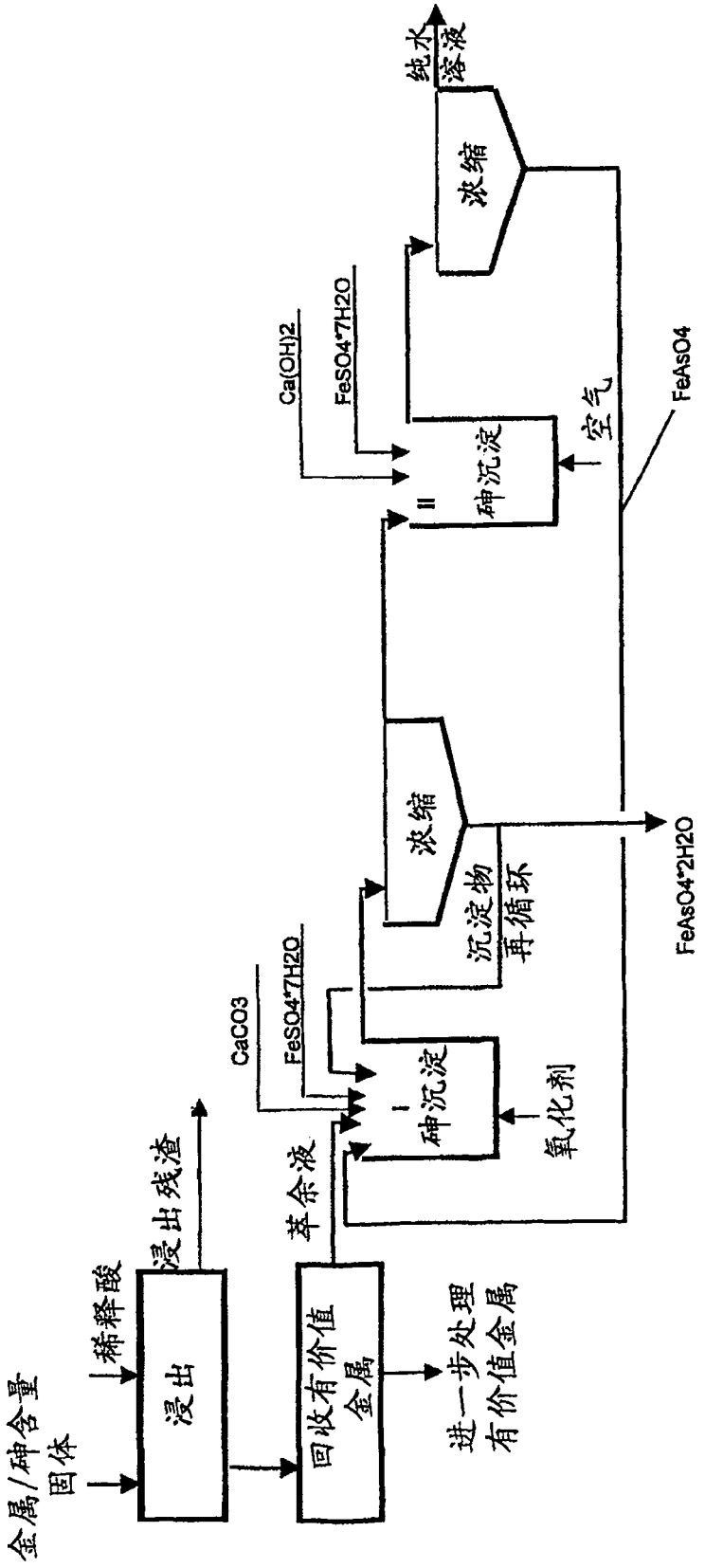

金属/砷含量
固体
稀释酸
浸出
浸出残渣
回收有价值
金属
进一步处理
有价值金属
萃余液
CaCO3
FeSO4*7H2O
I
砷沉淀
氧化剂
浓缩
沉淀物
再循环
FeAsO4*2H2O
Ca(OH)2
FeSO4*7H2O
II
砷沉淀
空气
FeAsO4
浓缩
纯水
溶液

图1