



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99813336.1

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191365C

[22] 申请日 1999. 11. 16 [21] 申请号 99813336. 1

[30] 优先权

[32] 1998. 11. 16 [33] EP [31] 98203853. 1

[32] 1998. 12. 29 [33] EP [31] 98204462. 0

[86] 国际申请 PCT/NL1999/000705 1999. 11. 16

[87] 国际公布 WO2000/029605 英 2000. 5. 25

[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 16

[71] 专利权人 帕克斯生物系统公司

地址 荷兰巴尔克

[72] 发明人 塞斯·扬·尼科·比伊斯曼

亨克·戴克曼

审查员 王佩兰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 由元素硫制备硫化氢的方法及其在  
重金属回收中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种在环境温度和压力下将元素硫转化为硫化氢的方法。所述的硫化氢生物制造法与硫化氢的化学制造法以及由包含硫酸盐的稀废水流中生物制造硫化氢的方法相比成本更低。除经济效益外，与在升高的温度和压力下进行的硫化氢化学制造法相比，本发明的方法更为安全。所制造的硫化氢可用于回收重金属。

1、一种通过在生物反应器中还原液体介质中的硫源来制造工业用硫化氢的方法，其使用硫还原细菌作为催化剂，氢气、一氧化碳或有机化合物作为电子供体，该方法的特征在于，使用元素硫作为硫源，使用至少为1天的液体介质水力保留时间以及5-9之间的pH，并从液体介质中汽提硫化氢，产生包含至少1 vol%硫化氢的气体。

2、如权利要求1所述的方法，其中从生物反应器中汽提硫化氢，其速率使得在生物反应器中保持pH为6-8.5之间。

3、如权利要求1或2所述的方法，其中产生包含至少3 vol%、优选至少10 vol%硫化氢的硫化物气体。

4、如权利要求1或2所述的方法，其中水力保留时间至少为5天。

5、如权利要求1或2所述的方法，其中通过添加惰性气体从液体介质中还汽提二氧化碳，并随后与硫化氢分离。

6、如权利要求1或2所述的方法，其中使用膜单元或者吸附/再生单元浓缩所产生气体中的硫化氢。

7、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中在生物反应器中保持至少 300 mg/l、特别是至少 600 mg/l、最多至 3000 mg/l 的硫化物浓度。

8、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中使用氢作为电子供体。

9、如权利要求 8 所述的方法，其中在生物反应器中保持 15—40℃ 的温度。

10、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中硫化物气体随后与包含重金属的物流接触，并使金属以金属硫化物的形式沉淀。

11、如权利要求 10 所述的方法，其中随后处理金属硫化物，以产生金属和元素硫，而元素硫再循环至生物反应器中的还原步骤。

12、如权利要求 10 所述的方法，其中重金属包括铜和/或铅。

## 由元素硫制备硫化氢的方法及其在重金属回收中的应用

### 技术领域

本发明涉及在温和条件下由元素硫制备硫化氢的方法以及硫化氢在金属回收中的应用。

### 背景技术

硫化氢是一种在冶金和采矿工业中使用的昂贵化学品，而且还用于电子工业中。其用于例如镍、锌和铜的开采，以及从浸提水流、酸工厂排污水、精炼厂电解质排放液和贵金属工厂排放液中选择性回收和除去金属。所需要的硫化物通常是：

(i) 在升高的压力和温度（高于 150°C）下通过催化还原元素硫原位生产，或者随后以液化硫化氢（H<sub>2</sub>S）的形式转移至所需要的位置；此等化学生产硫化氢的方法例如描述在第 4,094,961、4,146,580 和 4,332,774 号美国专利中；

(ii) 以硫化钠溶液（NaHS）的形式转移至需要的位置；或者

(iii) 由经稀释的废水流生物还原硫酸盐，由此原位产生（参见例如 WO 97/29055、US 5,587,079）。

这些方法的缺陷在于，它们成本较高，需要催化剂，产生高的盐、碱或酸负载，而且需要更加小心的安全措施。

WO 92/17410 公开了一种通过厌氧处理用硫还原菌在高温下除去硫化化合物的方法。

### 发明描述

现已发现制造硫化氢的改进方法。本发明的方法使用元素硫，其被生物还原为硫化氢。与上述方法相比，本发明的方法具有以下优点：

(a) 生物还原元素硫可在温和的温度和压力下进行。与原位催化还原相比，生物还原更安全，而且更低廉。新方法的另一个优点是，可根据需要制造硫化物。硫化物的生物制造可容易地开始和停止。

(b) 与在需要硫化物的方法中添加硫化钠溶液 (NaHS) 相比，通过生物方法产生的硫化物更低廉，而且其具有以下优点：无钠进入所涉及的生产步骤中。在冶金操作中非常经常地需要低 pH，这意味着在该方法中添加钠的同时还必须添加更多的酸。另外，钠将以硫酸钠的形式最终出现在废水流中，而且必须要被排放或者进行处理。在此情况下，常规的石灰处理却不能如以前一样有效地除去硫酸盐，这是因为存在硫酸钠。

(c) 与由包含硫酸盐的稀废水流中生物制造硫化物相比，本发明的方法具有以下几个优点。其成本更为低廉，这是因为与还原硫酸盐相比，还原元素硫仅需要 25% 的电子供体量 (氢气或有机化合物)。另一个优点是，生物反应器中的 pH 可保持较低，使得能够更有效地从液体中除去所产生的硫化氢。在本发明的方法中，水还可以循环使用，使包含硫化物的废液排放最小达到零。在由稀废水流中存在的硫酸盐制造硫

化物时，通常需要后处理，以氧化厌氧反应器的废水中存在的溶解硫化物。再一个优点是，因为不需要液体排放，细菌可保留在反应器中，而无需生物保持体系。这显著增加了活性生物体的浓度，并实现更高的硫化物生产率。

本发明的方法可通过使用生物反应器来进行，该反应器中送入浓的元素硫物流以及用于生物还原硫来制造硫化氢的电子供体。不仅可使用诸如氢和一氧化碳等的气体成分作为电子供体，而且还可使用有机化合物如乙醇、甲醇、乙酸或其他脂肪酸。

### 生物特征

细菌：生物还原硫可通过以下未经鉴定的硫还原菌的混合培养物来实现，例如以下属中的种：*Desulforomonas sp.*（嗜中温的）、脱硫肠状菌属（*Desulfotomaculum KT7*，嗜热的），以下种类：*Desulforolobus ambivalens*、下层酸菌（*Acidianus infernus*）、布氏酸菌（*Acidianus brierley*）、阿佐瑞斯栖冥河菌（*Stygiolobus azoricus*）（嗜中温的）、嗜中性热变形菌（*Thermoproteus neutrophilus*）、附着热变形菌（*Thermoproteus tenax*）、*Thermodiscus maritimus*（嗜热的）、冰岛热棒菌（*Pyrobaculum islandicum*）、隐蔽热网菌（*Pyrodictium occultum*）、布氏热网菌（*Pyrodictium brockii*）（嗜高温的），以及以下属的其他种类：脱硫弧菌属（*Desulfovibrio*）、脱硫肠状菌属（*Desulfotomaculum*）、脱硫单胞菌属（*Desulfomonas*）、脱硫叶菌属（*Desulfobulbus*）、脱硫菌属（*Desulfobacter*）、脱硫球菌属

(*Desulfococcus*)、脱硫腺菌属 (*Desulfonema*)、脱硫八叠球菌属 (*Desulfosarcina*)、脱硫杆菌属 (*Desulfobacterium*) 和 *Desulforomas* (嗜中温的), 以及甲烷球菌属 (*Methanococcus*) 和甲烷杆菌属 (*Methanobacterium*) 中的硫还原产甲烷菌种。

电子供体: 氢气、一氧化碳、醇 (如乙醇、甲醇)、脂肪酸 (如乙酸) 或其他容易分解的有机化合物。

### 生物转化

氢气作为电子供体:  $\text{H}_2 + \text{S}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

有机化合物如乙醇作为电子供体:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$

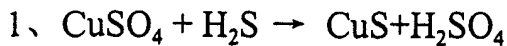
温度: 在亲中温 (15–40°C) 或亲热条件 (40–90°C) 下进行处理。优选的温度范围是 25–75°C。氢气时所用的亲中温的温度是本发明的一个具体方面。

pH: pH 在 5–9 之间, 最优选在 6–8.5 之间, 最优选为 6–8 之间。

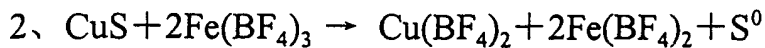
使根据本发明制造的硫化氢与包含金属的液体相接触, 然后以其硫化物的形式沉淀金属, 由此可回收诸如铜、锌、镍、钴、锡、铅、镉、铋、汞、银、铁、锰、铬、钒和钛的金属。这些金属也可如 WO 97/29055 中所述通过改变 pH 来选择性地回收。

脱水后, 使用常规的冶金法处理浓的金属硫化物淤浆, 以回收纯的金属。例如, 可在 roasting 和熔融法中, 并结合电解冶金, 将铜和锌的

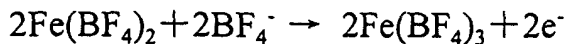
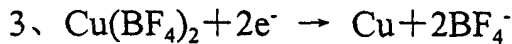
硫化物转化为元素铜和锌。特别有利的是用于回收铜和铅的 ECUPREX®-EW 法，因为该方法以副产物的形式产生元素硫，而且该副产物可再用于制造所需要的硫化氢。该方法描述于 EP-A-411687 中。因此可从废水或者工艺物流中，通过用硫化氢沉淀，如下以不溶的硫化铜或硫化铅的形式回收铜和铅：



根据 ECUPREX®-EW 法，这些金属硫化物沉降并脱水，然后与氟硼酸浸提液接触，在该浸提液中金属溶解，而且硫化物如下被氧化为元素硫：



分离元素硫后，用电解在阴极制造纯铜，并在阳极重新氧化铁：



脱水后，在浸提步骤（步骤 2）中得到的硫浆液可用于生物硫化氢制备，而所制得的硫化氢又可用于步骤 1 中的金属沉淀。以此方式产生完美的硫循环，其中不必购买硫化合物来制备步骤 1 中沉淀金属所需要的硫化氢。

## 工程特征

### 工艺设计

图 1 显示了本发明方法的可能步骤。元素硫（1）优选以细颗粒的形式添加，其既可直接添加在反应器中，也可优选在混合槽（MT）中，在添加（2）于生物反应器（R）之前，使用部分反应器液体（3）进行

浆液化。在厌氧生物反应器中添加电子供体（有机化合物（6）或氢/一氧化碳（7）），在环境条件下还原元素硫，产生硫化氢。良好地混合生物反应器，以在反应器中悬浮生物和硫颗粒，并增加它们两者之间的有效接触。混合还可防止已溶解的硫化物浓度和 pH 在反应器中形成梯度。可用不同的方法进行混合，但优选用气体循环流（4，5）来混合反应器。优选的是，在此情况下使用气升循环（gas-lift loop）型反应器，以使反应器的混合特性最佳化。优选用气体循环来进行混合，这是因为其可容易地控制反应器中的 pH，而且使循环气体与其中需要硫化氢的工艺物流相接触，还可由反应器中分离所产生的硫化氢。另一个可能的流程是用循环（13）将厌氧生物反应器中的部分液体流出物导向一个独立的硫化物汽提塔（S），并使该物流在接触器（C）中与工艺气流（14）或气体循环流（4，5）相接触，从所述物流中分离出硫化物。这示于图 2 中。然而，该流程的缺陷是，不能在反应器本身中由液体分离出硫化氢。在生物反应器中产生相同的 pH，这将意味着提取器中的 pH 将升高，这是因为分离出硫化氢使得在接触器单元中需要更高的气体循环流量，以转移相同量的硫化氢。

在接触器（C）中，包含硫化氢的循环气体与工艺物流（10）相接触，以便将硫化氢从循环气体中转移至工艺物流。接触器的设计以及所涉及的工艺物流对于不同的应用可以是不同的。例如，接触器可以是开放式喷淋塔，包含金属的工艺物流在该喷淋塔中与循环气体相接触。金属以金属硫化物的形式沉淀，并可在接触器的下游从工艺物流中分离出来。

工艺物流（10）可有利地是包含金属的物流（10），循环气体中的硫化氢已转移至其中。金属将沉淀，并在固体分离器（SEP1）中从接触器下游（11）的液体中分离出固体。气-液接触器的设计主要取决于气体流速、液体流速、气体中的硫化氢浓度、以及液体中的金属浓度。为此目的可以使用开放式喷淋塔或者填充塔。在金属硫化物沉降后，排放出处理水（15），并使金属硫化物（16）脱水，然后用常规的冶金工艺进行处理，以回收纯金属。如果采用 ECUPREX-EW 法，已脱水的铜或铅硫化物淤浆与氟硼酸浸提液（19）在浸提反应器（L）中接触。在第二液-固分离器（SEP2）中，从物流（17）中分离出元素硫（1），并使其返回至生物反应器（R）。包含已溶解金属的溶液（18）导向电解单元（E），在其中产生纯金属（20），并再生氟硼酸浸提液（19）。

代替包含金属的液体，送入接触器（C）中的工艺物流（10）也可能是吸收硫化氢的液体，以将其转移至再生塔中，浓缩硫化氢成更高百分比的气流（> 90%）。该硫化氢气流可用作不同工业目的的硫化氢。另外，接触器（C）也可以是膜单元，在其中选择性地分离并浓缩硫化氢，以便也产生更高浓度的气流用于不同工业目的。替代使用气体循环将硫化氢转移至液体物流中的方法，还可直接从生物反应器（R）或汽提塔（S）中汽提硫化氢。

## 工艺控制

为实现高硫化氢生产率，必须小心控制工艺。一个重要的因素是控制水体系（水体系包括反应器和任选的提取器以及连接管线）中的 pH。

使用氢气、一氧化碳或有机化合物作为电子供体进行元素硫的还原，在生物反应器中导致酸性硫化氢和二氧化碳的产生。原则上，这将降低反应器中的 pH 至有可能抑制生物反应的低水平。因为不希望从水体系中产生液体排放物流，通过连续添加碱性成分如氢氧化钠来增加反应器中的 pH 并不是令人希望的，这是由于钠浓度将增加至不可接受的水平，产生一定程度的液体排放物流。从反应器中（图 1）或者从反应器的排放物中（图 2）直接提取，并结合从循环气体中除去酸性成分，由此可通过从液体中除去酸来控制体系中的 pH。没有液体排放物相当于至少 1 天、优选至少 5 天、最多至 1 个月或更多的长水力保留时间（hydraulic retention time），这取决于与元素硫一起引入的水量。

该方法是一个连续运行的系统，而且所有产生的硫化氢都最终从液体中分离。但是，可以自由地选择反应器中的 pH 以及溶解的硫化氢浓度。调节送入接触器中硫化氢分离物的电子供体，由此可将其维持在特定的水平上。使气体中硫化氢浓度保持较高，能够降低用于转移硫化氢的气体循环流量，并增强接触器中物质的转移。气体中硫化氢浓度至少为 1 vol%，优选至少为 3 vol%、更优选至少为 10 vol%。因为从生物反应器系统中几乎没有或者根本没有液体排放物，可容易地增加活性生物浓度，而不必安装生物保留系统。这使得在气体中可以有更高容忍的溶解硫化氢浓度。生物反应器中溶解硫化物的浓度优选至少为 300 mg/l、特别是至少为 600 mg/l 直至 3000 mg/l。在不丢失硫化物生产量的情况下，在生物反应器中可达到 3000 mg/l 以上（气体中超过 20%）的溶解硫化氢浓度。中断从接触器中分离硫化氢，就可立即停止硫化氢

的生物制造。硫化氢浓度随后增加，并最终抑制硫化氢的产生。该过程是可逆的。因此，在重新开始分离硫化氢后，生物反应器中的浓度将降低，并立即重新开始硫化氢的产生。立即中止和启动生产的另一个方法是停止和继续电子供体的供应。在接触器（C）中以酸的形式分离硫化氢，并通过清洗气体循环系统中的部分气体（9）来除去所产生的二氧化碳。二氧化碳的清洗量可通过控制为此原因添加在循环气体中的惰性气体如氮气（8）的量来控制。二氧化碳清洗时产生的过量气体与硫化氢分离，然后除去。

### 实施例 1

在一个 5 升的气升循环反应器中，由一个槽中泵入 1.25 g/h 的经研磨的元素硫，在所述槽中，经研磨的硫与来自生物反应器中的液体混合。添加氢气作为生物还原反应用的电子供体。不使用补加的水，而且不存在液体排放物。反应器在 35℃ 下运行，而且用循环气体从液体中提取硫化氢，由此使反应器中的 pH 保持在 7.5。循环气体与包含铜的浸提水（7 升/小时）接触，从循环气体中除去酸性硫化氢，并从浸提水中以硫化铜的形式回收铜。发现溶解硫化氢的浓度达到 2000 mg/l。气体中的硫化氢浓度达到 15%。

### 实施例 2

在一个 8 升的实验室反应器中，每日添加 80 g 经研磨的元素硫，并连续添加乙醇作为还原反应用的电子供体。反应器在 30℃ 下运行，

并施加气体循环，以提取出硫化氢和二氧化碳，由此将 pH 控制为 7。

使气体与包含硫酸铜的溶液在泡罩塔中接触，由此从循环气体中除去硫化氢。如下除去二氧化碳：在循环气体中添加少量的氮气，产生包含氮气、二氧化碳和少量硫化氢的清洗气流。发现溶解硫化氢的浓度达到 1500 mg/l。气体中的硫化氢浓度达到 20%。

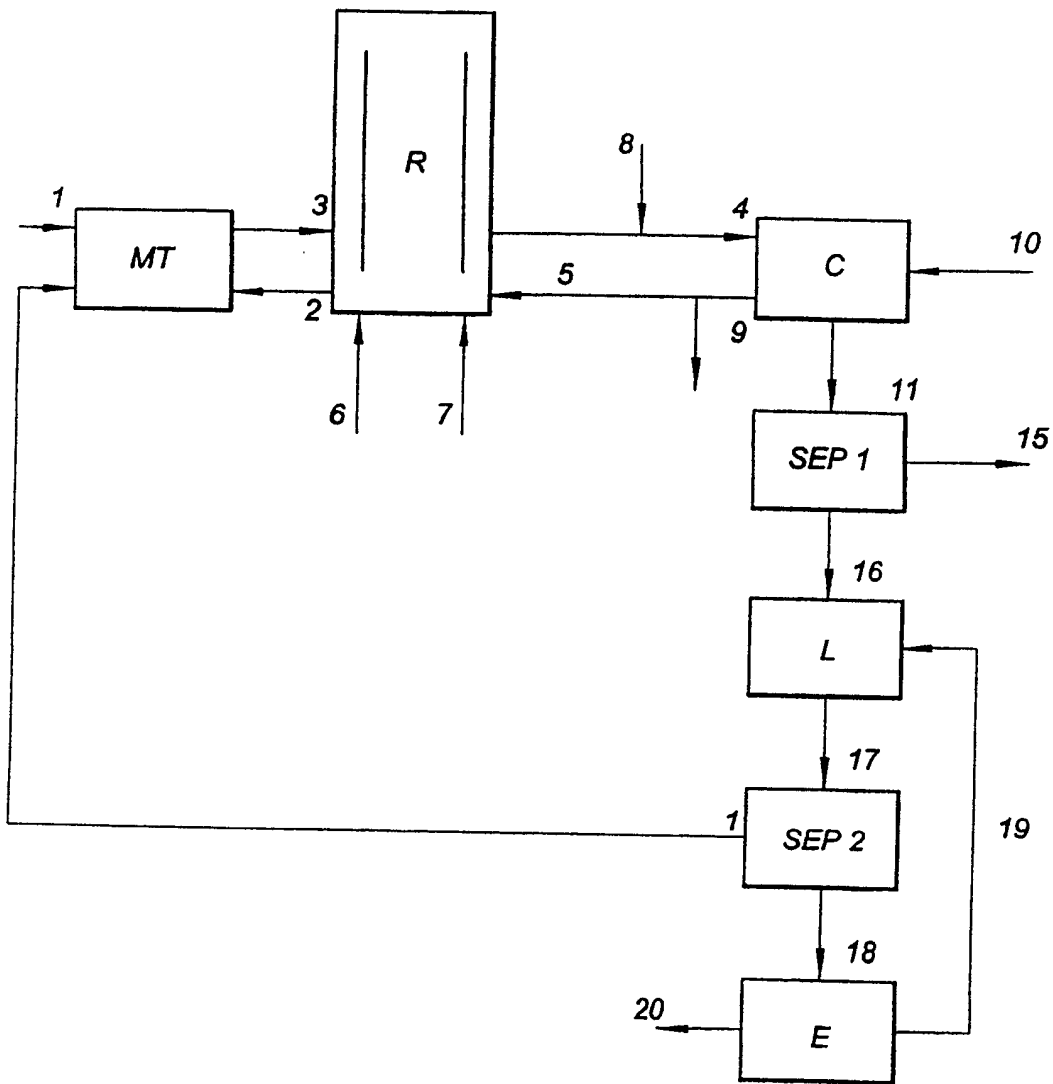


图1

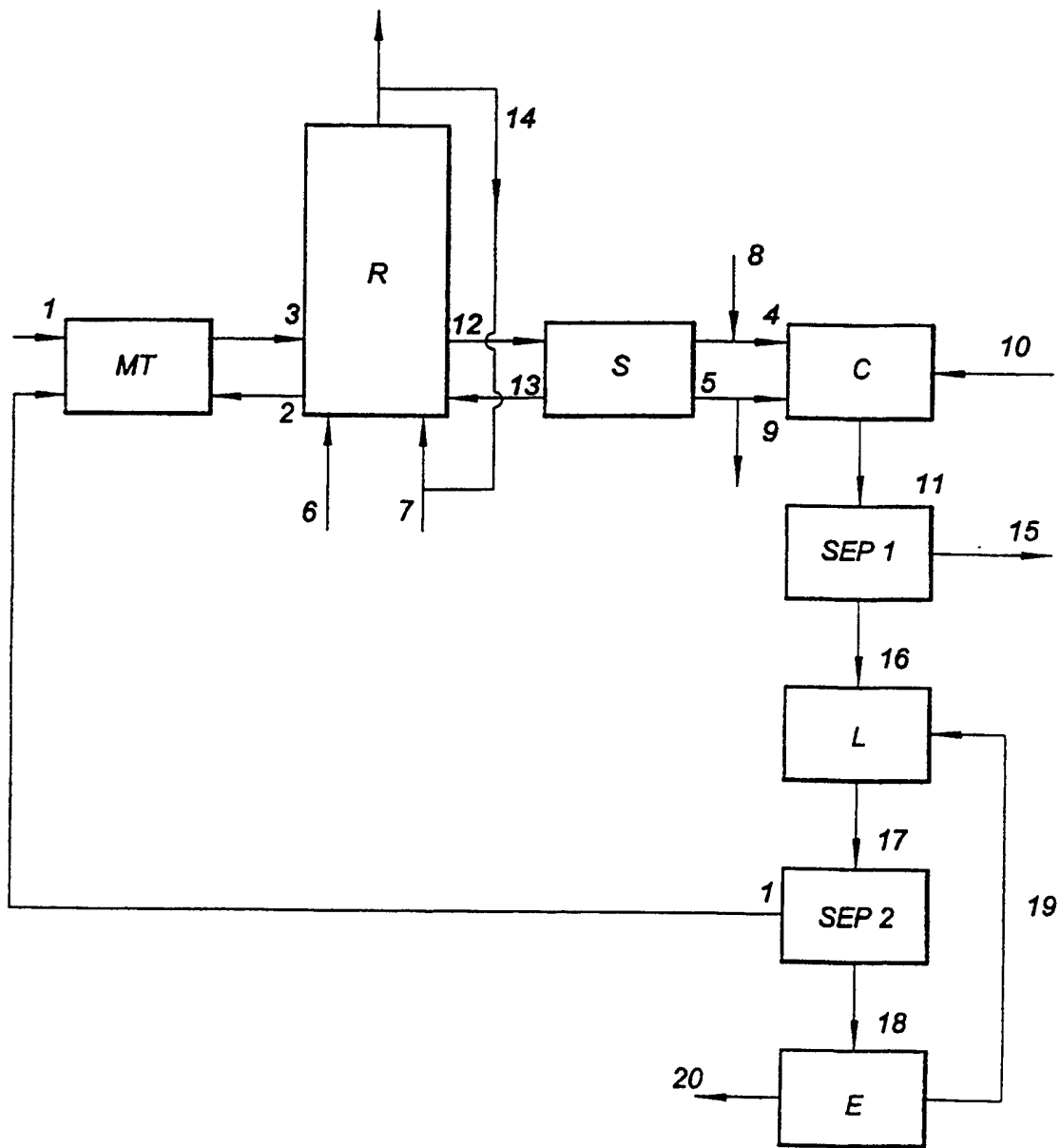


图2