

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 18/28

C22B 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02139977.8

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1445380A

[22] 申请日 2002.11.21 [21] 申请号 02139977.8

[30] 优先权

[32] 2001.11.21 [33] US [31] 60/332, 281

[71] 申请人 希普雷公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 J·道布拉瓦 A·加勒格斯

E·G·伦德奎斯特 J·C·博林

R·F·斯塔努纳斯 C·塞里尔

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种回收催化金属的方法

[57] 摘要

一种从含有催化金属胶体的流体中回收催化金属的方法。含有催化金属胶体的流体组合物(例如,漂洗液或拖洗液)经过能将催化金属捕集到过滤器上的过滤器。催化金属胶体与过滤器的亲和力大于流体的其它成分。流体的其它成分穿过过滤器,而催化金属胶体则浓缩在过滤器上。燃烧含有催化金属胶体的过滤器并回收催化金属。该方法既经济又对环境友好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从流体中回收催化金属的方法，该方法包括：
 - a) 将催化金属胶体浓缩为过滤器上的沉淀物，然后
 - 5 b) 将含有沉淀物的过滤器焚烧以形成灰分并氧化催化金属胶体中的催化金属，然后
 - c) 从灰分回收催化金属。
2. 权利要求1的方法，其中，催化金属包括铜、铍、铝、钨、碲、镍、银、锗、钼、硒、铈、铀、钇、钆、钇、钆、钇、钆、钇、钆、钇、钆或其混合物。
- 10 3. 权利要求1的方法，其中，过滤器包括热塑性聚合物、亲水性材料、活性炭、硅胶、氧化铝、硅铝氧化物、碳化硅、硅酸锆、硅藻土或其混合物。
 4. 权利要求3的方法，其中，热塑性聚合物包括聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、热塑弹性体或其共混和共聚物。
 5. 权利要求1的方法，其中，用吸附剂从灰分中回收催化金属。
- 15 6. 权利要求1的方法，还包括在从灰分中回收催化金属之前，将灰分磨碎并将颗粒调混成粒度为 50 μm 到 1000 μm 的细粉料的步骤。
 7. 权利要求6所方法，它还包括用 HCl/H₂O₂ 或 HBr 溶液溶解细粉料的步骤。
 8. 一种从拖洗液中回收催化金属的方法，它包括：
 - 20 a) 将催化金属胶体浓缩为过滤器上的沉淀物，然后
 - b) 将含有沉淀物的过滤器焚烧以形成灰分和催化金属氧化物，然后
 - c) 将灰分磨碎以减小其粒度，然后
 - d) 将小粒度颗粒调配成细粉料，然后
 - e) 溶解细粉料以形成溶液并将氧化物转化成催化金属离子，然后
 - 25 f) 将溶解后的细粉料与吸附剂接触以从细粉料中除去催化金属离子，然后
 - 后
 - g) 用缓冲剂洗脱吸附剂以回收催化金属。
 9. 权利要求8的方法，其中，催化金属是钯。
 10. 权利要求8的方法，其中，用约 1M 至约 10M 的 HBr 进行溶解。

一种回收催化金属的方法

5

发明背景

本发明涉及回收催化金属的方法。更具体地说，本发明涉及从含有催化金属胶体的流体组合物中回收催化金属的方法。

10 无电法金属沉积是指在不存在外部电源的条件下金属在导体、非导体或半导体基材上的化学沉积。无电法沉积可用于许多目的，例如，用于印刷电路板的生产，其中在一种这类方法中，无电法的金属(通常是铜)或者作为均匀表面涂层或者以预定图案沉积在电介质基材上。初始的无电法铜沉积层很薄，可以通过电镀进一步增加，或者直接沉积至完整的厚度。

在其上形成无电法金属沉积层的基材通常是塑料板，该塑料板利用粘合剂将金属箔(例如，铜)层压到它的一个或两个表面上形成金属包覆的基材。在要使用15 基材的两个表面的情况下，在适当位置利用穿过塑料板的孔在两者之间提供连接。用无电法镀层使孔壁变为导体。

在金属或非金属基材上进行的无电法金属沉积需要对基材进行预处理或敏化处理，使其具有催化性能从而能够接受金属镀层。催化金属胶体通常用作敏化剂或晶种来制备能接受金属的基材。

20 催化金属胶体是在非催化金属离子过量的条件下通过催化金属离子和非催化金属离子的混合而形成的分散体。该分散体通常在酸性溶液中形成，也可以在碱性溶液中形成。适用的催化金属离子在本领域是公知的。非常希望的催化金属离子的实例是诸如金、铂和钯之类的贵金属离子。用于形成金属胶体的适当的非催化金属离子是亚锡离子。胶体浴液或溶液中含锡的量可是催化金属量的约25 10 至约 50 或更多倍。一般地，胶体浴液中诸如钯之类的催化金属的浓度范围可是约 140ppm 至约 150ppm。这类催化剂是市售的。Shipley, Jr. 的美国专利 3,011,920 公开了制备该催化剂的方法，在此将该专利公开的内容全文引入作为参考。Gulla 授权 Shipley Company, Inc. 的两个美国专利 4,020,009 和 4,085,066 公开了催化金属胶体及其制备方法，在此将上述专利公开的内容全文30 引入作为参考。

在诸如印刷电路板之类的基材上进行无电法金属沉积之前，要将进行镀覆的基材部分浸入胶体溶液或溶液中。然后将该基材用水漂洗并置于无电法镀液中进行镀覆。通过漂洗或拖洗液(dragout bath)将约70%或更多的在浸渍过程中被基材消耗的催化剂从基材上洗掉。因此，约30%或更少的催化剂余留在基材上。

- 5 在无电法金属沉积中构成主要成本的是催化金属胶体。因此，非常希望回收催化金属胶体而重新使用。但是，从漂洗或拖洗液中回收催化金属是困难的，因为催化金属的浓度小，并且诸如锡之类的非催化金属的浓度很大。因此，经常将漂洗液倒掉而损失了有价值的催化金属。

- 除了漂洗液中损失的催化金属外，催化金属胶体溶液或浴液也损失催化金属。例如，当使用经钻孔来形成通孔的铜包覆的基材(例如，印刷电路板)时，将通孔镀覆以金属板，从而当将个体板连接在一起时提供连续的电流通路。由于孔内的暴露表面是非金属，因此可以利用化学镀技术，该化学镀技术包括通过催化金属胶体(例如锡/钯胶体催化剂)进行催化的步骤。将覆铜板浸入在催化液浴中以在其上沉积催化剂。随着浴液的连续使用，来自覆铜板的铜会污染催化金属胶体溶液。当污染物达到浴液失效或者是化学镀层的结合力劣于所希望的程度时，浴液“失效”，然后将其作为废料倒掉。

- 由于在催化金属胶体中使用的许多金属是昂贵的，特别是金、铂和钯，因此工业(例如，印刷电路板工业)上更愿意回收金属而不是将其丢掉。回收金属对于印刷电路板的厂商能够减少生产成本，对于厂商的消费者能够减少费用。另外，催化金属对环境带来危害，而且金属的弃置受到联邦和州政府的严格控制。经常是将大体积的液体废物运输到远距离的指定地点进行适当的处理。因此，金属的适当处理过程对于工业来说是昂贵的，并且大部分的成本施加到消费者身上。虽然非常希望从催化金属胶体中回收催化金属，但是还没有开发出从胶体中回收催化金属的经济有效的方法。因此，需要一种从胶态金属催化剂中经济的并且对环境安全的回收催化金属的方法。

- 已经有人进行了一些尝试来从拖洗液中回收催化金属。Milka 等人的并授权 Western Electric Co. Inc. 的美国专利 4,435,258 公开了利用电解池从废弃无电法催化浴液中回收钯的方法。在专利' 258 中公开的回收方法包括(a)用诸如过氧化氢之类的氧化剂将废催化浴液中的锡/钯胶体溶解来形成真溶液；(b)将所述浴液加热至足以基本上除去过量过氧化氢的温度并维持足够的时间；(c)

将溶液置于具有(1)镍阳极和(2)由用于沉积钯的金属或金属表面(例如铜和镍)均成的阴极的电解池中; 和(d)在声称能使锡的沉积最小化并使之显著减少的电压下将钯从溶液中电沉积到阴极上。该方法有许多缺点。电解池是昂贵的。钯胶体的用户要么必须投资购买该电解池, 要么必须支付将废催化溶液运送到电解池
5 所在位置的费用。由于液体的重量, 将溶液运送到回收点的费用是昂贵的。如果用户购买了电解池, 则用户必须在运行和维修电解池上花费资金。按照专利' 258 的描述, 该电解池是特别设计的, 并且磨损零件的替换很昂贵, 或者是不容易得到的。例如, 专利' 258 中的电解池具有特殊设计的级联结构, 据称能够防止沉积的钯从阴极上剥落。同样地, 要求使用高纯度的镍阳极和阴极而获得
10 可接受的钯回收量。这增加了装置的成本。回收的钯量也依赖于胶态溶液中具体成分以及污染物的数量。溶液中的钯越少, 污染物越多, 回收钯也就越困难。诸如铜盐之类的污染物或其它金属污染物可在电极上与钯进行竞争沉积。从商用资源可得到数种钯的胶态催化剂, 它们的具体成分和纯度是不同的。因此, 该电解池的效率也是变化的。与该电解池有关的另一个问题是运行的持续时间。通过电
15 解池进行钯的高度回收经常需要很多个小时的运行时间。该长时间的运行增加了回收催化金属的成本并增加了电解池的磨损。

题目为“从胶态的晶种溶液中回收钯”的研究文献(Research Disclosure) 31448(无名的, 1990年6月)公开了从用于促进无电法金属沉积的胶态锡/钯溶液中回收钯的方法。通过与空气或氧气的快速混合将胶体絮凝来回收钯。其声称
20 氧气不会将钯氧化。声称得到了富含钯的沉淀物。将该沉淀物干燥并进一步加工处理。该文献没有阐述对沉淀物进一步加工处理来回收钯, 也没有阐述所公开的方法的效率。该文献仅提到该方法是为了省去高成本运输胶体溶液中的有害废物。

De Boer 等人并授权 Shell Oil Company 的美国专利 5, 302, 183 公开了从
25 胶态的和/或溶解态的非水性排放物中回收贵金属(例如, 铂和钯)的方法。该排放物来自离开直通反应器的非水性排放物, 或者是来自汽提反应器的流出物流, 不是来自胶态催化剂的水溶液或电路板工业所用的水性漂洗液。首先将非水性胶态金属和/或溶解的金属排放物进行蒸馏以除去排放物中不想要的反应产物。还可以将非水性排放物干燥以除去水, 或者是将排放物过滤。该专利没有公开具体
30 的方法或过滤方法的效率。若省去上面提到的步骤, 非水性排放物可用还原剂立

即还原。将还原剂加入到非水性排放物中以完全还原非水性排放物中存在的任何贵金属阳离子。适当的还原剂是一氧化碳和低级烯烃(例如, 乙烯)。还原剂与气态非水性排放物接触。

5 还原后, 将还原后的贵金属沉积在诸如活性炭或多孔性颗粒状塑料或树脂之类的载体上。通过过滤、倾析、离心法回收沉积到载体上的还原的贵金属, 或者是燃烧载体并将贵金属传送到适当的设备上用于进一步加工处理。

虽然' 183 专利声称所公开的方法对贵金属有较高的回收率, 但是该方法有许多缺点。首先, 还原步骤使用昂贵的技术设备(例如, 气室)以将气态形式的还原剂应用于非水性排放物。该步骤包括将非水性排放物传送到具有该设备的装置中, 或者是购买并由工人维修能回收非水性排放物的设备。另外, 在还原步骤所用设备的操作中要使用受过训练的工人, 这增加了该方法的成本。因此, 还原步骤是昂贵的。而且, 一氧化碳是优选的还原气体。一氧化碳气体的毒性很大, 并对操作还原过程的工人造成危害。其它还原剂(即低级烃类)也可能对工人造成危害。例如, 乙烯还存在严重的可燃性问题。另外, ' 183 专利限于仅从非水性排放物中回收贵金属。

将诸如树脂之类的吸附剂用于从水溶液中回收贵金属是本领域公知的。S. R. Izatt 等人的题目为“用分子识别技术从电镀溶液中萃取并回收贵金属”的论文公开了利用 SuperLig® 127 树脂从脱洗漂洗液中选择性地回收氰化亚金钾, 用 SuperLig® 2 树脂从浸渍浴液中回收钯金属。SuperLig® 树脂是得自 American Fork, Utah 的 IBC Advanced Technologies Inc. 的专利冠醚树脂。

20 用 SuperLig® 127 树脂回收氰化亚金钾的缺点在于使用带有真空和换热器的浓缩器将排出的漂洗液中的氰化亚金钾浓缩至浓度 16g/L。该装置增加了该方法的成本。氰化亚金钾和钯同时回收过程的缺点在于将回收方法限于使用具体的专利树脂。实施该方法的工人仅限于使用具体的专利树脂而没有替代材料可用于回收金属。因此, 该方法对于工人是不灵活的。另外, 所述的树脂的制备是昂贵的, 并且经常需要熟练工人操作并维护树脂。一般地, 使用树脂的另一个问题是在回收过程中盐类、非催化金属和不需要的沉淀固体会污染树脂。因此, 树脂必须进行再生或者用新树脂代替以继续进行回收过程。进行树脂再生的增加步骤延迟了回收过程。再有, 在再生过程中可能损失一些与污染树脂的物质相混合的催化金属。

25 30 用新树脂代替被污染的树脂增加了回收过程的成本, 因此, 需要找到一种更

经济更灵活的方法用于回收催化金属。

在 2001 年 1 月 18 日申请的序列号为 60/262,592 的美国临时专利申请 (provisional patent application) 公开了从含有催化金属胶体的溶液中回收催化金属的有效方法。该方法包括通过将胶体以沉淀物形式捕集到过滤器上来从溶液中回收催化金属胶体、然后用氧化剂洗涤沉淀物，直到从过滤器上移走催化金属。在单独的容器中回收催化金属，然后在吸附剂上将其收集。将吸附剂燃烧并回收催化金属。用于收集催化金属胶体的过滤器处理掉。虽然该方法提供了回收催化金属的有效方法，但仍然需要改进的方法。

发明概述

10 本发明涉及一种从含有催化金属胶体的流体中回收催化金属的方法，该方法包括将催化金属胶体浓缩为过滤器上的沉淀物，随后燃烧或焚烧含有催化金属的过滤器，然后回收催化金属。

有利地是，本发明提供了一种经济有效的回收能重新使用的催化金属的方法。从流体中过滤催化金属胶体物类使得催化金属胶体浓缩呈沉淀物与流体中许多其它成分分离，所述其它组分可能会干扰催化金属的回收，或者是增加回收的时间和费用。所述的其它成分可以是印刷线路板中的各种盐和污染物等。

在金属沉积过程所用组合物中要使用催化金属胶体。该金属沉积组合物包括电解和无电法溶液，后者即能够在不存在外部电源的条件下在导体、非导体或半导体基材上化学沉积有结合力的金属镀层的溶液。用金属进行镀覆的基材部分与催化金属溶液或浴液接触以将胶体涂覆在基材上。催化金属胶体为金属沉积在基材上起到了晶种的作用。然后将基材置于金属镀液中进行金属沉积。在此过程中，将基材漂洗数次。在漂洗过程中有些催化胶体被洗掉。这种漂洗液也称为拖洗液。由于催化金属胶体构成了进行金属沉积过程的主要成本，所以非常希望从漂洗液中回收催化金属。对该漂洗液进行过滤能将催化金属胶体捕集并浓缩为过滤器上的沉淀物。漂洗液中的大多数过量的镀覆金属、金属盐、胶体中可溶的非催化金属、络合离子、还原剂、碱金属盐、PH 调节剂、光亮剂、稳定剂和其它成分能通过过滤器。因此过滤步骤为浓缩并回收催化金属提供了快速有效的方法。将含有催化金属的过滤器燃烧并回收催化金属。

30 本发明的方法对于任何使用催化金属胶体的工业来说都是非常希望的。将催化金属胶体用于沉积金属过程的印刷电路板工业特别受益于本发明的回收方

法。在不增加额外昂贵设备和不需要复杂的耗时步骤的情况下能容易地回收昂贵的催化金属。而且，过滤过程可在使用催化金属胶体的现场进行，同时也不需要熟练的技术人员。因此，这种回收催化金属的方法是经济有效的。

另外，本发明的方法对环境友好。本发明方法提供了对环境有潜在危害的催化金属的高回收率。而且，过滤后的催化金属可送到另一地点进一步处理，而没有大量有害流体那样的花费或溢出的危险。

本发明的主要目的是提供一种从含有催化金属胶体的流体中回收催化金属的方法。

本发明的另一个目的是提供一种从催化金属胶体溶液中经济有效地回收催化金属的方法。

本发明的另一个目的是提供一种对环境友好的、从催化金属胶体溶液中回收催化金属的方法。

本领域的技术人员通过阅读本发明的详细说明和所附的权利要求能够确定本发明的其它目的和优点。

附图简述

附图是为实施本发明所用的带有过滤器的装置简图。

发明详述

本发明涉及一种从含有催化金属胶体的流体中回收催化金属的方法。将含有催化金属胶体的流体或溶液与过滤器接触，该过滤器将催化金属胶体捕集并浓缩为沉淀物。进行过滤为从流体中回收催化金属提供了快速有效的方法。大部分沉淀固体由组成胶体的催化金属和非催化金属构成。流体或溶液的其它成分能通过过滤器，催化金属胶体则作为沉淀物浓缩在过滤器上。催化金属胶体被捕集到过滤器上后，将过滤器燃烧或焚烧成灰分，然后采用现有技术任何适当的方法回收催化金属。焚烧后的灰分中含有催化金属氧化物、非催化金属氧化物和过滤器燃烧后的残余物。将带有催化金属胶体的过滤器损坏(例如，通过焚烧)省掉了用有潜在危害的化合物(比如，氧化剂)移出过滤器中的催化金属的步骤。省掉氧化步骤可以避免用如盐酸和过氧化氢的氧化混合物重复汽提过滤器导致的潜在性不安全作法。另外，通过燃烧过滤器，催化金属的回收率大于流体中催化金属的90重量%。使用本发明的方法的催化金属回收率可大于95重量%。采用本发明的方法从流体中回收催化金属可提供的催化金属回收率高达流体中催化金属的约

98重量%至约100%。术语“约100重量%”是指99重量%至100重量%。

催化金属胶体是催化金属离子与过量于催化金属离子的非催化金属离子组合的分散体。非催化金属离子还原催化金属离子，从而在溶液中形成固体颗粒的分散体。这些溶液可以是水性的或非水性的。在印刷线路板工业中，所述溶液主要是水性的。该催化金属胶体在本领域是公知的。催化金属包括但不限于铜、铍、铝、钨、碲、镍、金、铂、钨、银、锗、钼、硒、铈、铀、钒、钇、钆和镁。优选金属催化剂为贵金属(例如，金、铂和钨)，最优选钨。与催化金属过量混合的非催化金属包括但不限于亚锡离子。该非催化金属在催化金属胶体中的量大于催化金属量的约10至约50倍。有时胶体中非催化金属的量超过催化金属量的50倍。优选的胶体催化剂为锡/钨、锡/铂和锡/金，最优选锡/钨。美国专利3,011,920、4,020,009和4,085,066公开了许多催化金属胶体及其制备方法，在此将上述专利公开的内容全文引入作为参考。

可使用任何适当的过滤器以从流体或溶液中过滤催化金属胶体颗粒，只要过滤器能捕集并浓缩催化金属胶体，并且能容许溶液中的其它成分通过过滤器，或者其它成分至少比催化金属胶体更易于从过滤器材料中移出。出人意料的是，催化金属胶体能够附着于许多能捕集并浓缩催化金属胶体的材料上，同时使其它不需要的成分通过过滤器材料。该不需要的成分是能干扰有效和优化回收催化金属过程的成分。有利地是，固体过滤步骤将沉淀的催化金属胶体浓缩到过滤器上。在溶液中的并能通过过滤器的物质包括但不限于镀覆金属(例如，铜、镍等)、可溶的非催化金属、还原剂(例如，甲醛或次磷酸钠)、碱金属盐(例如，钠盐和钾盐)、络合剂(例如，伯胺、仲胺、叔胺和季胺、各种羧酸和各种氨基酸)、PH调节剂(例如，碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化铵和乙酸)、光亮剂、稳定剂或表面活性剂。所述金属、盐类和各种其它物质组成了从其中回收催化金属的溶液的大部分，所以留在过滤器上的沉淀物质主要是组成胶体的催化金属和非催化金属。催化金属占该溶液的约0.0001重量%至约0.05重量%。这种稀溶液包括但不限于漂洗液或从用催化金属溶液处理的基材中收集的拖洗液，或者是含有催化金属胶体的任何溶液，特别是水溶液。

例如，将要用金属镀覆的基材部分与催化金属溶液或浴液接触以用胶体涂覆基材。适当的基材包括但不限于印刷电路或线路板。催化金属胶体浴液用催化金属胶体为基材引晶以进行无电法镀覆。此类溶液可含有催化金属氯化物(例如，

氯化钯、氯化亚锡)、和用来酸化溶液的盐酸且余量为水。催化金属胶体溶液的其它成分的实例包括锡酸钠、氯化钼、氯化金、甲醛、氯化钠、柠檬酸钠和氢氧化钠。该溶液中,与催化金属的量相对比,亚锡和锡酸根离子、钠离子和氯离子浓度较高。所述的离子可占镀液的约 15 重量%至约 30 重量%,大部分的余量为水。所述溶液可以是酸性的或碱性的。溶液的 PH 约为 1.0 至 9.0。将基材与催化金属胶体溶液接触后,用水漂洗基材,然后收集漂洗液和拖洗液以进行过滤。除了催化金属胶体和一些未与胶体缔合的催化金属外,漂洗基材后的漂洗液中还含有溶液中的许多其它成分。通过对漂洗液进行过滤将催化金属胶体截留浓缩为过滤器上的沉淀物,从而回收催化金属胶体。当胶体是锡/钯胶体时,沉淀物主要含有以 Pd^0 存在的钯,主要以 Sn^{2+} 和一些 Sn^{4+} 存在的锡。意外的是,催化金属胶体对过滤器有很高的亲和力。在该稀漂洗液中钯金属含量范围约为 1ppm 至约 8ppm。漂洗液的其它成分对过滤器则没有这么高的亲和力,大多数的其它成分能够通过过滤器。需要时,用水洗涤捕集有催化金属胶体的过滤器以便移出仍留在过滤器上的不需要的溶液成分(例如,表面活性剂等)。

适当的过滤器包括但不限于热塑性聚合物材料、亲水性材料、无机材料(例如,活性炭、硅胶、氧化铝、硅铝氧化物、碳化硅和硅酸锆)、有机材料(例如,聚苯乙烯及其衍生物)。硅藻土和浮石等也可使用。诸如苯乙烯基树脂、丙烯酸基树脂、冠醚基之类的树脂也可使用。然而,作为吸附剂优选使用下述树脂。市售的适当树脂的实例有 Amborane[®]树脂(比如 Amborane[®]345 和 355)、Amberlite[®]树脂(如 Amberlite[®]IRA-75、IRA-400)和 Amborsorb[®](所有这些树脂都可购自 Shipley Company, Marlborough, MA)。不同的过滤器可单独使用或组合使用。

适当的热塑性聚合物材料的实例包括但不限于聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及其共聚物)、聚酰胺(例如,尼龙 6、尼龙 6/6、尼龙 10、尼龙 12 等)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、热塑性弹性体、聚氨酯以及其共混物和共聚物。

适当的亲水性材料的实例包括但不限于高分子量聚合物(例如,乙烯基聚合物如聚乙烯醇、乙烯醇-乙烯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚羟乙基丙烯酸酯、聚羟乙基甲基烯丙酸酯、聚酰胺丙烯酸酯等,纤维素衍生物(例如,羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等)、糖类聚合物(例如,壳多糖、壳聚糖、藻酸等)以及明胶等。

适当的树脂的实例包括但不限于非离子性硼烷还原树脂。该树脂可以是丙

烯酸基胺硼烷还原树脂、聚苯乙烯基胺硼烷还原树脂、丙烯酸基磷硼烷还原树脂或聚苯乙烯基磷硼烷还原树脂。授权 Rohn 和 Haas Company 的美国专利 4,240,909, 4,223,173, 4,311,812, 4,311,811, 4,355,140 和 4,410,665 公开了这些树脂及其制备方法,在此将上述专利公开的内容全文引入作为参考。

5 适当的冠醚的实例包括但不限于亲油性硫冠醚,例如,2-辛基-1,4,7-三硫杂环壬烷、2-辛基-1,4,7-三硫杂环癸烷、2-辛基-1,4,7,10-四硫杂环十二烷、6-辛基-1,4,8,11-四硫杂环十四烷、3-辛基-1,5,9,13-四硫杂环十六烷、2,11-二辛基-1,4,7,10,13,16-六硫杂环十八烷、2,15-二辛基-1,4,7,10,13,16-六硫杂环十八烷等。该类亲油硫杂冠醚记载于“亲油性多硫杂大环烷作为钯萃取剂”,Guyon 等人, *Tetrahedron*, Vol. 51, No.14, pp. 4065-4074, 1995。
10 另外也可以采用硫冠醚羧酸。该硫冠醚羧酸的实例包括但不限于 3,6,10,13-四硫杂环十四烷基-1-氧基乙酸(TTCTOAA)和 2-(3,6,10,13-四硫杂环十四烷基-1-氧基)己酸(TTCTOHA)。该醚的合成记载于“硫冠醚羧酸的合成及其作为金属离子萃取剂的特征”,Saito 等人, *Analytica Chimica Acta*, 299, pp. 137-144,
15 1994。可用于过滤催化金属胶体的其它的适当硫冠醚化合物包括但不限于硫醚冠聚丙烯酰胺、硫冠醚聚丙烯酸和硫冠醚聚丙烯酸羟丙酯等。Gaboury 等人并授权 Betzdearborn Inc. 的美国专利 6,147,225 公开了此类硫冠醚聚合物,在此将该专利公开的内容全文引入作为参考。

可采用的其它冠醚包括手性冠醚例如,二(12-冠-4 甲基)丙二酸二烷醇酯
20 的光活性异构体。Denton 等人并授权 Miles Inc. 的美国专利 5,047,563 公开了该冠醚,在此将上述专利公开的内容全文引入作为参考。也可采用二氮杂冠醚(例如,二氮杂-18-冠-6-醚(DA18C6)。Champion 等人并授权 Texaco Chemical Company 的 U.S. 专利 5,247,078 公开了二氮杂冠醚及其制备方法,在此将该专利公开的内容全文引入作为参考。当使用冠醚时,优选将其键合到诸如聚苯乙烯和硅胶载体之类的固体载体上。
25

优选的过滤器为热塑性聚合物和亲水性材料。最优选聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及其共聚物、纤维素衍生物例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、壳多糖、甲壳二糖、藻酸和明胶。由于催化金属胶体对这些热塑性和亲水性材料有很高的亲和力而且不需要的溶液成分(例如,盐类)可顺利通过过滤器的膜结构,所以这类过滤器是优选的。因此,可以避免或减少为移去吸附到过滤器上的
30

不需要成分而进行的额外洗涤或漂洗步骤。对过滤器进行的额外漂洗步骤可能会导致过滤器上一些催化金属的不必要损失。而且，与一些树脂材料不同，该热塑性和亲水性过滤器的膜结构在与造成催化金属胶体损失的盐类接触时不会被破坏。由于该过滤器的制备比树脂更节约成本，而且也不需要技术人员去操作它们，

5 所以该过滤器是成本有效的。该过滤器的平均孔径为约 $0.05\ \mu\text{m}$ 至约 $10.0\ \mu\text{m}$ ，该孔径非常利于截留催化金属胶体。其中市售的一种热塑性过滤器是在聚丙烯壳体中各向异性聚丙烯单丝 (MAPP) 构成的 Whatman[®] polycap HD 1 微米过滤纸 (可购自 Whatman Company, 分类号为 6703-7510)。另一种市售的过滤器为 Mitsubishi Kaesi Corporation 制造的聚丙烯 Polypro[®] 过滤器。

10 可通过任何适当的方法和装置来使用过滤器以从组合物和溶液中过滤催化金属胶体。为了回收催化金属，流速可根据所用的过滤器的尺寸和过滤器材料组成而进行变化。例如，溶液流速可为约 25 毫升/分钟至约 100 升/分钟或更大。为了使催化金属的回收率大于约 95 重量%至约 100 重量%，优选溶液通过过滤器的流速为约 2 升/分钟至约 40 升/分钟。如果流速超过 300 升/分钟，则会使某些过滤器 (例如，聚合物和纤维素过滤器) 破裂，从而导致催化金属的大量损失。

15 用于从流体中过滤催化金属胶体所用装置的介质压差可为约 5psi 至约 50psi (磅/每平方英寸)，优选约 15psi 至约 35psi。如果介质的压差不够高，则过滤过程延长，而且流体中不想要的成分残留在过滤器上。如果压差超过 50psi，则会破坏过滤器 (例如，聚合物过滤器)，或者增大过滤器的孔径，导致

20 催化金属的损失。

本发明的一种实施方案使用过滤装置 10，如附图所示。装置 10 包含一个带有气密螺旋顶盖 14 的过滤器壳体 12，和一个用纤维材料 (例如，聚丙烯) 制成的中空过滤器 16 并用管板 18 将其固定在装置 10 的底部。用泵 (未示出) 从容器 (未示出) 中移出含有催化金属胶体的流体并通过入口管线 20 将流体 (如箭头所示)

25 泵入装置 10 中。从入口管线 20 进入的流体通过过滤器 16 的腔体 22，然后经滤器 16 的纤维穿出，如图中箭头所示。过滤器 16 底部的封盖 28 阻止流体经过滤器 16 的底部流出。将催化金属浓缩在在过滤器 16 内表面和纤维内。仍溶有其它成分的流体进入空间 24 中，然后流体通过出口 26 流出装置 10 进入另一容器中 (未示出)，在该容器内流体进行标准的废物处理。流体从过滤器的内部流

30 至过滤器的外部，称为内/外流动法。用压力表 30 测定装置 10 中的介质差压。

虽然图中只画出了一个过滤器壳体,但四个或多个这种过滤器可并联连接以同时操作一个和多个过滤器。该过滤器壳体的总体尺寸为约 48 英寸宽 ×78 英寸长 ×51 英寸高(2.54cm/英寸)。为了达到最优化的催化金属回收率,流体流出过滤装置的速率优选等于或大于流体流入过滤装置的速率。对于图中所示的装置,适当的

5 流速约为 2 升/分钟至约 40 升/分钟,优选约 2 升/分钟至约 30 升/分钟。一般地,当出口流速减小到其初始速率的约 75%至约 85%时,认为过滤器达到满载量。然后在过滤器壳体中换上新的过滤器继续进行过滤。该出口流速可进行变化。

过滤步骤后,用适当的方法将含有催化金属胶体的过滤器燃烧,以使需要回收的催化金属保持完好状态。过滤器燃烧后,也可能存在其它的非催化金属,

10 例如锡。燃烧过滤器以将过滤器与催化金属分离。燃烧或焚烧过滤器能氧化催化金属和任何的非催化金属。例如,对于锡/钯胶体,钯和锡被氧化生成氧化钯和氧化锡。

过滤器可以在任何能燃烧到至少约 1000°F 或更高温度的炉中或装置中进行燃烧或焚烧。优选焚烧温度为至少约 1100°F,更优选约 1200°F 至约 3000°F。焚

15 烧时间可为约 1 小时至约 30 小时,优选约 5 小时至约 20 小时。(用公式 $C = 5/9(F-32)$ 换算为摄氏温度)。

在本发明的一种实施方案中,将含有 Sn/Pd 催化胶体的过滤器(例如,聚丙烯过滤器)放置在高温炉(例如,热感应炉)中。通过启动焚烧炉后燃器开始预热循环约 1000 °F 至约 3000 °F,优选约 1650 °F 至约 2250 °F。这样的预热循环温度

20 可确保有适当的焚烧速率。当预热温度达到约 1000 °F 至约 3000 °F 优化范围后,启动主燃烧器。当主燃烧器的温度达至约 200 ~ 350 °F 时,关闭主燃烧器。通过关闭主燃烧器,使过滤器与少量的氧燃烧,以便过滤器的初始燃烧不会加速太快,从而避免烟尘进入工作环境。氧气量根据所用的焚烧炉类型和要燃烧的物质量的不同而进行变化。本领域的技术人员能够很容易地确定该氧气量。缺氧循环运

25 行周期约为 1 小时至约 4 小时。然后启动主燃烧器将温度上升至约 500°F 至 900 °F,然后将待烧(underfire)空气引入焚烧炉。焚烧炉中的温度可允许达到至少约 1000 °F 或更高。然后焚烧炉运行约 1 小时至约 5 小时。然后关闭主燃烧器,增加待烧空气的量并使其运行过夜。增加的待烧空气量根据所用装置和要燃烧的物质量的量而进行变化。本领域的技术人员能够确定该增加的待烧空气量。焚烧周

30 期结束后,移出含有催化金属的燃烧后物质或灰分,将其进行回收或将催化金属

与灰分分离。灰分中含有燃烧后的过滤器物质以及以氧化物形态存在的催化金属和非催化金属。催化金属氧化物占灰分的约 0.5 重量%至约 2.0 重量%，剩余的则为非催化金属氧化物和燃烧后的过滤器物质。

作为非必需进行的方案，灰分可以磨成直径为约 $10\ \mu\text{m}$ 至约 $50\ \mu\text{m}$ 的微细颗粒。所述的研磨可采用任何适当的装置(例如，球磨机)进行，研磨时间约为 0.5 小时至约 5 小时，优选约 1 小时至约 2 小时。研磨能减小灰分的粒度以便进一步回收催化金属。研磨后，将灰分调混以进一步减小灰分的粒度。调混可用任何适当的装置(例如，50 到 100 目的筛网)进行。处理后的灰分可称作细粉。细粉的粒度小于约 $50\ \mu\text{m}$ 至高达约 $1000\ \mu\text{m}$ ，优选约 $200\ \mu\text{m}$ 至约 $500\ \mu\text{m}$ (表达式 μm 表示微米)。

有利地是，在拖洗液回收处可以完全处理并回收浓缩到过滤器上的催化金属胶体，或者是经济地、安全地运送到另一地点去焚烧。运送到另一地点去后续回收不再有将大量的流体运输到远距离的地点的问题。因此，消除了因有害废物溢出而污染环境的机会。而且，由于运量减少并且更多的催化金属胶体能在一个装载工具中运输(因为胶体成分浓缩在过滤器上)，所以能节约运输成本。

可使用本领域任何适当的方法从灰分或细粉料中回收催化金属(主要以氧化态存在)。优选方法是使用吸附剂。在用吸附剂回收催化金属前，为了更好地回收，将以氧化态存在的催化金属溶解。将氧化物态的金属转换成离子态。适当的溶解组合物包括含卤素的组合物(例如，与 H_2O_2 混合的 HCl 和 HBr 或其混合物)。例如，当用 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ (约 75 重量%的约 6M HCl 和约 25 重量%的 H_2O_2)或约 6M HBr 处理时 PdO 溶解。溶解的钯以 Pd^{2+} 的形式存在。特别优选 HBr 用于处理 PdO 。 HCl 和 HBr 的浓度可约为 1M 至约 10M。

任何可以吸附催化金属的材料都可用来吸附催化金属离子。这些吸附剂在本领域是公知的，它们对特定金属的吸附能力不同。诸如上述的冠醚和非离子性硼烷还原树脂之类的各种树脂都适于吸附许多催化金属，特别是贵金属例如，金、铂和钯。市售的非离子性硼烷还原树脂实例是 Amborane[®]树脂。市售的冠醚实例是 SuperLig[®]树脂(购自 IBC Advanced Technologies Inc., American Fork, Utah)。回收催化金属离子的优选树脂是冠醚。该树脂优选适于回收贵金属(如金、铑、铂和钯)，尤其是钯。有利地是，由于在固体过滤步骤中，盐类已与催化金属胶体分离，因此可使用少量的非离子性硼烷还原树脂来回收催化金

属。盐类、尤其是含氯离子的盐类可能会损坏树脂。树脂的损坏会减弱树脂吸附和结合金属离子的能力。因此，当含有大量盐类的溶液与树脂接触时，使用过量的树脂以避免催化金属的损失。由于本发明的方法移出了盐类，所用的树脂可能会比用含盐的组合物回收金属所需的量减少约 10% 至约 40%。除了用更少的树脂进行回收提高了效率外，也降低了用该树脂进行回收的成本。非离子性丙烯酸基胺硼烷和磷硼烷还原树脂是昂贵的。因此本发明的方法是一种使用该树脂的更经济有效的方法。

可用任何适当的方法从吸附剂中回收催化金属，并还可用本领域公知的方法进一步处理。例如，通过燃烧树脂回收非离子性硼烷还原树脂上的催化金属，随后通过熔化回收催化金属。适当的熔化方法在本领域是公知的。另外，当采用冠醚时，可将催化金属用缓冲剂洗脱。适当的缓冲剂的实例是氢氧化铵。使用本发明的方法回收的催化金属可大于流体中初始的催化金属的 90 重量%。

有利地是，本发明的方法提供了一种从流体中、尤其是从含有低浓度催化金属的漂洗液中回收催化金属的有效方法。除了上述提到的优点外，本发明的方法比采用过滤器捕集催化金属、然后用强氧化剂汽提过滤器中的催化金属的方法具有更高的催化金属回收率。因为该方法通常只能从过滤器中移出约为 50 重量% 至约 85 重量% 的催化金属。为了进一步提高催化金属离子的回收率，汽提过程经常要重复进行数次。该方法非常耗时，而且重复使用氧化剂对工人有害。甚至有时用氧化剂重复汽提过滤器不能移出大于约 85% 的催化金属。本发明的方法省去了重复进行强氧化的步骤，并通过在过滤器上浓缩催化金属、然后燃烧过滤器的方法提高了催化金属的回收率。

尽管，本发明着重介绍了从印刷电路和线路板工业中的稀水性漂洗液中回收催化金属的方法，但是本发明的方法可用于从其它工业的稀水溶液中回收催化金属。

下面的实施例可更详细地阐明本发明的方法，并不限制本发明的范围。

实施例

来自漂洗罐的具有下述组成的水性拖洗液中回收锡/钯胶体。所有的百分数均为重量百分数。

1. 0.6% 的硫酸氢钠 (NaHSO_4)
2. 0.05% 的氨基甲酸

3. 3.8%的氯化物
4. 0.0025%的氯化钇
5. 0.083%的氯化亚锡
6. 95%的去离子水

5 当将以上所有的成分在去离子水中混合时，形成锡/钇胶体沉淀物。锡(亚锡和锡酸根离子)与钇的重量比约为 33:1。使用具有 1 μm 聚丙烯过滤袋的四联过滤单元以连续方式过滤拖洗液以便收集锡/钇的胶体沉淀物。大部分锡通过过滤器。每天至少要有两次检验拖洗液经过过滤袋从收集单元流出的输出量和成分。对每次的输出物分析钇的含量，其中钇几乎接近零，这表明拖洗液中几乎所有

10 的钇(即约 99 重量%)都留在过滤器上。钇金属的分析是通过原子吸收技术(Varian 制造的吸收装置)完成的。各过滤袋运行直至满载锡/钇胶体组分，根据壳体内部的最大压力确定。当壳体达到最大/极限压力时，在壳体内放置新的过滤袋。并重复进行过滤器的负载周期。继续该过程直至 55 加仑(208 升)的圆筒装满过滤袋为止。

15 将装满过滤袋的 55 加仑的圆筒运送到另外的地方进行焚烧。将所有满载的袋子放在焚烧炉中。采用的焚烧炉是由 Ventamatic 制造的热感应炉(该炉子也可购自 American Gas Furnace)。焚烧炉的后燃器的温度设定在约 2000°F。当主燃烧器的温度达至约 263.5 °F 时，将主燃烧器关闭约 2 小时。约 2 小时后，再次启动主燃烧器并开始加入待烧空气。然后将焚烧炉的温度稳定在约 1150°F。

20 约 3 小时后，关闭主燃烧器和后燃器并增加待烧空气的量。将焚烧炉以该模式运行过夜。第二天早上焚烧炉的温度降至约 145 °F，然后移出焚烧炉内的灰分。

然后将灰分用球磨机处理约 1 小时以减小灰分的粒度，然后将灰分用 70 目的筛网调混约 2 小时以进一步减小粒度。生成所谓的细粉就包含了以氧化钇存在的钇。然后约 6M HBr 溶液处理细粉料以溶解氧化钇，通过将钇金属离子吸附

25 到冠醚树脂上、并用氢氧化铵溶液洗脱树脂中的钇来从溶液中回收钇金属离子。从拖洗液中回收了约 98 重量%的钇，用原子吸收技术确定的量。

