



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106661663 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201580020472.6

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22)申请日 2015.02.23

代理人 齐杨

(30)优先权数据

61/944,366 2014.02.25 US

(51)Int.Cl.

G22B 3/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.19

G22B 3/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/017088 2015.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/130607 EN 2015.09.03

(71)申请人 恩特格里斯公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 陈天牛 江平

迈克尔·B·克赞斯基

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

用于选择性去除贵金属的湿基制剂

(57)摘要

本发明涉及从包含贵金属的材料中浸析所述贵金属的组合物和方法。有利地,所述卤化物基组合物是环境友好的且在室温下在不需要高压和电极的情况下有效地除去贵金属。

1. 一种浸析组合物,其包含至少一种氧化剂、至少一种卤化物、至少一种酸和至少一种溶剂。

2. 根据权利要求1所述的浸析组合物,其中所述组合物包括小于约2的pH。

3. 根据权利要求1或2所述的浸析组合物,其中所述至少一种氧化剂包含选自以下的至少一种物质:臭氧、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、鼓泡空气、环己基氨基磺酸、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、过硫酸氢钾制剂、过氧单硫酸铵、亚氯酸铵( $\text{NH}_4\text{ClO}_2$ )、氯酸铵( $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ )、碘酸铵( $\text{NH}_4\text{IO}_3$ )、过硼酸铵( $\text{NH}_4\text{BO}_3$ )、高氯酸铵( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )、高碘酸铵( $\text{NH}_4\text{IO}_3$ )、过硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、次氯酸铵( $\text{NH}_4\text{ClO}$ )、过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、次氯酸钠( $\text{NaClO}$ )、钾多元盐(例如,碘酸钾( $\text{KIO}_3$ )、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、过硫酸钾、过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、次氯酸钾( $\text{KClO}$ )、亚氯酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_2$ )、氯酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_3$ )、碘酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_3$ )、过硼酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{BO}_3$ )、高氯酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_4$ )、高碘酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_4$ )、过硫酸四甲铵( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{S}_2\text{O}_8$ )、过氧单硫酸四丁铵、过氧单硫酸、过氧化氢脲( $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)\text{H}_2\text{O}_2$ )、过氧乙酸( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OOH}$ )、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵及其组合。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述至少一种氧化剂包括选自以下的硝酸盐:硝酸、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、硝酸四烷基铵及其组合,优选为硝酸。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述至少一种卤化物包括碱性氯化物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述至少一种卤化物包括选自以下的氯化物物质:盐酸、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化镁、氯化钙、氯化锶、氯化铵、氯化季铵盐及其组合,条件是所述氯化物物质不包括氯化铜、氯气或在所述化合物中的第二种不同卤化物,所述至少一种卤化物优选为氯化钠。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述至少一种酸为含硫的酸。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述至少一种酸包括选自以下的物质:硫酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铷、硫酸铯、硫酸镁、硫酸钙、硫酸锶、硫酸钡、磺酸、磺酸衍生物及其组合,优选为硫酸。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述组合物还包含表面活性剂、消泡剂及其组合中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的浸析组合物,其中所述组合物包含硝酸、氯化钠、硫酸和水。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述组合物还包含至少一种缓蚀剂。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的浸析组合物,其中所述浸析组合物基本上不含过氧化氢、含氟化物的化合物、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BrCl}_2^-$ 、含氢氧化物的化合物、亚铁离子、包含具有在-2至+5范围内的氧化态的硫原子的硫化物及氰化物。

13. 一种从来源中除去贵金属的方法,所述方法包括使所述来源在一定条件下与根据权利要求1~12中任一项所述的浸析组合物接触,其中所述贵金属溶解或增溶在所述浸析组合物中。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述贵金属相对于也存在于所述来源中的贱金属被选择性地除去。

15. 根据权利要求13或14所述的方法,其中所述来源选自矿石、珠宝、包含贵金属的碎



## 用于选择性去除贵金属的湿基制剂

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及用于来从源材料再循环/收回诸如钨、铈、钇、银、钼、铌、铂及金的贵金属的方法。

### 背景技术

[0002] 存在许多种诸如金、银及铂族金属的贵金属的来源,这提供经济复苏的机会。例如,金可从矿石及许多碎屑源得到,包括工业废物、镀金电子电路板及在用于珠宝的K金中的具有铜、锌、银或锡的合金中。银可从摄影及X线胶片乳液、标准纯银废料及许多工业来源得到。铂族金属可从诸如催化剂的工业来源得到。存在许多希望从聚集的材料中回收这些金属的情况。

[0003] 铂是不溶于矿物及有机酸、但溶于王水的银白色柔软金属。铂不被腐蚀或玷污,且与卤化物(即,氯化物、溴化物、氟化物及碘化物)形成强络合物。铂作为催化剂(硝酸、硫酸及高辛烷值汽油生产;汽车排气转化器)、在实验室器皿、用于人造丝和玻璃纤维制造的喷丝头、珠宝、牙科、电触点、热电偶、手术线、套管、电镀、电炉绕组、化学反应容器、抗癌药物及永久磁铁中使用。钇类似地为在空气中不会玷污的银白色柔软金属。其为铂族中最不惰性的金属(例如,最大反应性),其不溶于有机酸,但可溶于王水和熔融碱中。钇作为催化剂用于包括重整裂化石油馏分和氢化的化工工艺、用于金属化陶瓷、用作珠宝中的“白金”、用于保护涂层和氢阀(在氢分离设备中)中。铂和钇两者为良好的电导体且在用于开关系统和电信设备、电阻线和飞行器火花塞中的继电器的合金中使用。此外,铂族金属应用包括工业射线照像、催化剂、笔尖、电触点、珠宝、涂层和头灯反射镜。

[0004] 贵金属回收的方法在现有技术中已经采用了许多形式。例如用碱性氰化物溶液进行的金矿的常规浸析已经在商业规模上广泛利用,但是其具有已知的缺点,包括例如浸析速率缓慢、接触时间长和与氰化物使用相关的毒性。其他方法包括使用王水或高温氧化加压浸析。然而,且除了众所周知的缺点之外,王水具有其局限性。例如,王水不能溶解一些贵金属,例如银。

[0005] 因此,仍然需要从贵金属的多种来源中回收贵金属的成本有效的方法和组合物。因此,虽然现有技术方法已经成功,但是这些方法通常遭受着一个或多个缺点。本公开内容涉及在室温下使用卤化物基组合物以从包含贵金属的来源中高效地除去贵金属的方法和工艺。

### 发明内容

[0006] 本发明一般地涉及从包含贵金属的来源中浸析贵金属的组合物和方法,所述来源包括但不限于矿石、珠宝、包含所述贵金属的碎屑、废料、合金、催化剂材料和各种工业来源。更具体地讲,用于从来源中浸析贵金属的所述组合物为在室温下从所述来源高效地除去贵金属的酸性卤化物基组合物。

[0007] 在一方面中,描述了一种浸析组合物,所述组合物包含至少一种氧化剂、至少一种

卤化物、至少一种酸和至少一种溶剂。

[0008] 在另一方面中,描述了一种从来源中除去贵金属的方法,所述方法包括使所述来源在一定条件下与所述浸析组合物接触,其中所述贵金属溶解或增溶在所述浸析组合物中,且其中所述浸析组合物包含至少一种氧化剂、至少一种卤化物、至少一种酸和至少一种溶剂。

[0009] 其他方面、特征和优点将从下文的公开内容和权利要求书中更加完全显而易见。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明一般地涉及从包含贵金属的来源中浸析贵金属的组合物和方法,所述来源包括但不限于矿石、珠宝、包含所述贵金属的碎屑、废料、合金、催化剂材料和各种工业来源。更具体地讲,用于从来源中浸析贵金属的所述组合物为在低温下从所述来源高效地除去贵金属的酸性卤化物基组合物。

[0012] 如本文所用的,“贵金属”是指包括金、银、铂族金属的金属组、包含上述物质的合金及其组合。“铂族金属”包括钌、铑、铈、铱、钯和铂。

[0013] 如本文所用的,“贱金属”对应于铁、镍、锌、铜、铝、钨、钼、钽、镁、钴、铋、镉、钛、锆、锑、锰、铍、铬、锗、钒、镓、铟、铈、铊、包含上述物质的合金及其组合。

[0014] “基本上不含”在本文中定义为小于2重量%、优选小于1重量%、更优选小于0.5重量%且最优选小于0.1重量%。“不含”对应于0重量%。

[0015] 如本文所用的,“约”旨在对应于所述值的 $\pm 5\%$ 。

[0016] 如本文所用的,“卤化物”对应于含氟化物、氯化物、溴化物或碘化物的物质,诸如盐或酸。

[0017] 如本文所用的,“来源”为含贵金属的材料,包括但不限于矿石、珠宝、包含所述贵金属的碎屑、包括电子废物的包含所述贵金属的废料、合金、催化剂材料、各种工业来源及其组合。

[0018] 如本文所用的,从来源中“除去”贵金属是指所述贵金属基本上溶解或增溶等在浸析组合物中,而贱金属基本上不溶解或增溶等。“基本上溶解”在本文中定义为超过95重量%的最初存在的材料溶解或增溶等,优选超过98重量%、更优选超过99重量%且最优选超过99.9重量%的最初存在的材料溶解或增溶等。“基本上不溶解”在本文中定义为小于5重量%的最初存在的材料溶解或增溶等,优选小于2重量%、更优选小于1重量%且最优选小于0.1重量%的最初存在的材料溶解或增溶等。

[0019] 如本文所用的,术语“浸析”对应于源自来源的金和/或其他贵金属完全或部分地除去或提取到浸析组合物中。金或其他贵金属溶解或增溶在浸析组合物中,优选溶解在浸析组合物中。

[0020] 如本文定义的,“粉碎”来源对应于将源材料的金及其他贵金属基本上暴露于浸析组合物的任何方法,例如粉碎、分裂、磨碎、切碎或研磨。

[0021] 如本文定义的,“搅拌手段”包括但不限于物理搅拌,诸如混合、再循环、湍流及其组合。

[0022] 如在下文更全面地描述的,组合物可以以多种具体制剂体现。在所有这种组合物中,其中所述组合物的具体成分关于包含零下限的重量百分数范围论述,应当理解的是这种成分在所述组合物的各种具体实施方式中可能存在或不存在,并且在存在这种成分的情

况下,它们可以以基于采用这种成分的组合物的总重量计低至0.001重量%的浓度存在。

[0023] 在第一方面中,描述了一种从来源中除去贵金属的方法,其中所述贵金属溶解或增溶在浸析组合物中。更具体地讲,所述从来源中除去贵金属的方法包括使所述来源与浸析组合物接触,其中所述贵金属溶解或增溶在所述浸析组合物中。优选地,贵金属相对于也存在于所述来源中的贱金属被选择性地除去。

[0024] 有利地,一旦已经加工了一定体积的来源并除去了所述贵金属(从所述浸析组合物中),就可将新体积的来源加到所述浸析组合物中且可反复地重复除去贵金属的过程,直至所述浸析组合物被贵金属饱和。或者,可使用“补排”过程,其中将清洁的浸析组合物定期地引入工作浸析组合物中,同时取出一些工作浸析组合物。可加工包含贵金属的浸析组合物以获得所述贵金属的可用形式(例如,电化学地、通过电解沉积或使用还原剂)。

[0025] 在除去应用中,使所述浸析组合物以任何合适的方式接触所述来源,例如通过在所述来源上喷雾所述浸析组合物,通过将所述来源浸泡在一定体积的所述浸析组合物中,通过使所述来源与具有吸附在其上的浸析组合物的例如垫或纤维质吸附剂涂覆元件的另一材料接触,通过使所述来源与再循环组合物接触,或通过使所述浸析组合物与所述来源接触的任何其他合适手段、方式或技术。应该理解可将所述来源(即,含贵金属的材料)原样、磨碎成粉末、切碎成碎片、粉碎或以任何其他形式添加到所述浸析组合物中,只要包含在所述来源中的金属易于暴露以便从所述来源中除去即可。可将所述浸析组合物和所述来源搅拌,使得所述来源基本上暴露于所述浸析组合物。

[0026] 在使用本文所述的浸析组合物以从包含贵金属的来源中除去贵金属的过程中,所述浸析组合物通常在约20℃~约100℃、优选约20℃~约60℃、更优选约20℃~约40℃的范围内且最优选室温的温度下与所述来源接触约1分钟~约120分钟、优选约3分钟~60分钟的时间。所述接触时间和温度为说明性的,且可采用从包含贵金属的来源中有效地除去贵金属的任何其他合适的时间和温度条件。

[0027] 在第二方面中,描述了一种浸析组合物,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种卤化物、至少一种酸和至少一种溶剂。在一个实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种氯化盐、至少一种酸和至少一种溶剂。在另一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种氯化盐、至少一种含硫的酸和至少一种溶剂。在又一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种碱性氯化盐、至少一种含硫的酸和至少一种溶剂。在又一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种硝酸盐氧化剂、至少一种碱性氯化盐、至少一种含硫的酸和至少一种溶剂。所述浸析组合物本质上为水性的且具有小于约2、更优选小于约1的pH。

[0028] 在另一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种卤化盐、至少一种酸和至少一种溶剂,基于组合物的总重量计算,所述物质以下列重量百分数存在:

组分	优选	更优选	最优选
至少一种氧化剂	约 1 重量%~约 40 重量%	约 1 重量%~约 30 重量%	约 4 重量%~约 20 重量%
至少一种卤化物	约 1 重量%~约 40 重量%	约 2 重量%~约 30 重量%	约 3 重量%~约 15 重量%
至少一种酸	约 1 重量%~约 50 重量%	约 2 重量%~约 40 重量%	约 7 重量%~约 30 重量%
至少一种溶剂	约 1 重量%~约 93 重量%	约 1 重量%~约 87 重量%	约 35 重量%~约 86 重量%

[0029] 在又一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种硝酸盐氧化剂、至少一种碱性氯化盐、至少一种含硫的酸和至少一种溶剂,基于组合物的总重量计算,所述物质以下列重量百分数存在:

组分	优选	更优选	最优选
至少一种硝酸盐氧化剂	约 1 重量%~约 40 重量%	约 1 重量%~约 30 重量%	约 4 重量%~约 20 重量%
至少一种碱性氯化物	约 1 重量%~约 40 重量%	约 2 重量%~约 30 重量%	约 3 重量%~约 15 重量%
至少一种含硫的酸	约 1 重量%~约 50 重量%	约 2 重量%~约 40 重量%	约 7 重量%~约 30 重量%
至少一种溶剂	约 1 重量%~约 93 重量%	约 1 重量%~约 87 重量%	约 35 重量%~约 86 重量%

[0032] 将氧化剂包括在所述组合物中以将待除去的金属氧化成离子形式并积累溶解的金属的高度可溶性盐。本文预期的氧化剂包括但不限于臭氧、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、鼓泡空气、环己基氨基磺酸、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、过硫酸氢钾制剂(oxone)(过氧单硫酸钾,2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、铵多元盐(例如,过氧单硫酸铵、亚氯酸铵(NH<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)、氯酸铵(NH<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>)、碘酸铵(NH<sub>4</sub>IO<sub>3</sub>)、过硼酸铵(NH<sub>4</sub>BO<sub>3</sub>)、高氯酸铵(NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)、高碘酸铵(NH<sub>4</sub>IO<sub>3</sub>)、过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、次氯酸铵(NH<sub>4</sub>ClO)、钠多元盐(例如,过硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、次氯酸钠(NaClO))、钾多元盐(例如,碘酸钾(KIO<sub>3</sub>)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、过硫酸钾、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、次氯酸钾(KClO))、四甲铵多元盐(例如,亚氯酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)ClO<sub>2</sub>)、氯酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)ClO<sub>3</sub>)、碘酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)IO<sub>3</sub>)、过硼酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)BO<sub>3</sub>)、高氯酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub>)、高碘酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)IO<sub>4</sub>)、过硫酸四甲铵((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、硝酸四甲铵)、四丁铵多元盐(例如,过氧单硫酸四丁铵、硝酸四丁铵)、过氧单硫酸、过氧化氢脲((CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、过氧乙酸(CH<sub>3</sub>

(CO)OOH)、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵及其组合。最优选地,所述氧化剂包含硝酸根离子,包括但不限于硝酸、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、四烷基铵硝酸盐和它们的组合。

[0033] 所述至少一种卤化物优选为含氯的化合物,包括但不限于盐酸和碱性氯化物(例如,氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化镁、氯化钙、氯化锶、氯化铵、氯化季铵盐)及其组合,条件是所述含氯化物的化合物不能包括氯化铜、氯气或第二种不同的卤化物。例如,所述至少一种卤化物不含诸如 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{BrCl}_2$ 的化合物。优选所述至少一种卤化物包括碱性氯化物,甚至更优选诸如氯化钠的碱金属氯化物。所述至少一种卤化物还可包括包括溴化物和碘化物的盐和/或酸,所述溴化物和碘化物的盐和/或酸包括但不限于溴化钠、碘化钠、溴化钾、碘化钾、溴化铷、碘化铷、溴化铯、碘化铯、溴化镁、碘化镁、溴化钙、碘化钙、溴化锶、碘化锶、溴化铵、碘化铵、溴化季铵盐和碘化季铵盐。所述至少一种卤化物优选基本上不含氟离子。

[0034] 所述至少一种酸优选为含硫的物质,诸如硫酸、硫酸盐(例如,硫酸钠、硫酸钾、硫酸铷、硫酸铯、硫酸镁、硫酸钙、硫酸锶、硫酸钡)、磺酸、磺酸衍生物及其组合。预期的磺酸衍生物包括甲磺酸(MSA)、乙磺酸、2-羟基乙磺酸、正丙磺酸、异丙磺酸、异丁烯磺酸、正丁磺酸、正辛磺酸)、苯磺酸、苯磺酸衍生物及其组合。优选所述至少一种酸包括硫酸,优选浓硫酸。

[0035] 所述至少一种溶剂包括但不限于水、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、2-乙基-1-己醇、庚醇、辛醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、四氢糠醇(THFA)、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二丙二醇、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、三乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、二乙二醇单己醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、三丙二醇甲醚(TPGME)、二丙二醇二甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚(DPGPE)、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、丙二醇苯基醚、2,3-二氢十氟戊烷、乙基全氟丁醚、甲基全氟丁醚、碳酸烷酯、碳酸亚烃酯、4-甲基-2-戊醇、四甲撑二醇二甲醚及其组合。优选所述至少一种溶剂包括水。

[0036] 在另一实施方式中,所述浸析组合物还包含缓蚀剂,特别是贱金属缓蚀剂,从而保证相对于贱金属而言所述浸析组合物从所述来源中选择性地除去贵金属。因此,所述浸析组合物可包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种卤化物、至少一种酸、至少一种溶剂和至少一种缓蚀剂。在一个实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种氯化盐、至少一种酸、至少一种溶剂和至少一种缓蚀剂。在另一实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:至少一种氧化剂、至少一种氯化盐、至少一种含硫的酸、至少一种溶剂和至少一种缓蚀剂。使所述贱金属钝化的缓蚀剂包括但不限于抗坏血酸、腺苷、腺嘌呤、L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、乙二胺、五倍子酸、乙二酸、鞣酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、尿酸、1,2,4-三唑(TAZ)、三唑衍生物(例如,苯并三唑(BTA)、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醇-苯并三唑、卤基苯并三唑(卤基=F、Cl、Br或I)、萘并三

唑)、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑(ATA)、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑及其组合。最优选所述钝化剂包括BTA、TAZ、三唑衍生物或其组合。

[0037] 所述第二方面的浸析组合物还可包含贵金属螯合剂、表面活性剂、消泡剂及其组合,如由本领域的技术人员容易确定的。

[0038] 在一个特别优选的实施方式中,所述浸析组合物包含以下物质,由以下物质组成或基本上由以下物质组成:氯化钠、硫酸、硝酸和水,条件是所述浸析组合物基本上不含过氧化氢、氯化铜(II)、氯气、 $\text{BrCl}_2^-$ 、含氟化物的化合物、含氢氧化物的化合物、亚铁离子、包含具有在-2至+5范围内的氧化态的硫原子的硫化物及氰化物。

[0039] 应当理解,当所述浸析组合物包含诸如硝酸的硝酸根时,在从所述来源中浸析贵金属期间,可放出 $\text{NO}_x$ 气体。因此,优选所述浸析方法在包含冷凝器的系统中进行,其中可收集 $\text{NO}_x$ 气体并且将其转变回硝酸,如本领域的技术人员容易知晓的。如本领域的技术人员所了解的,“ $\text{NO}_x$ ”对应于单氮氧化物,诸如NO和 $\text{NO}_2$ 。

[0040] 有利地,所述浸析组合物可容易地再循环且可用于产生最少废物的闭环工艺中。例如,一旦所述浸析组合物已经暴露于所述来源且已经将贵金属从所述来源中除去,包含所述贵金属的所得浸析组合物就可通过收回所述贵金属而再循环。再循环的浸析溶液可在添加或不添加新鲜浸析组合物化学品的情况下再次使用。当需要处置掉时,一旦所述贵金属已收回且过量的酸性已中和,所述浸析组合物就基本上无毒。

[0041] 本文所述的浸析组合物通过简单地添加各成分并混合成均匀状态来容易地配制。另外,所述浸析组合物可以简单地配制为单包装制剂或在使用点时或之前混合的多部分制剂,例如,该多部分制剂的单独部分可以在工具处或在工具上游的储槽中混合。各成分的浓度可以在具体的多种所述组合物中广泛改变,即更稀或更浓,且应了解本文所述的组合物可以多样地且可选地包含根据本文中的公开内容的成分的任何组合、由所述成分的任何组合组成或者基本上由所述成分的任何组合组成。

[0042] 有利地,本文所述的浸析组合物能够在室温下在不使用高温(例如,大于约 $100^\circ\text{C}$ 的温度)、高压(例如,大于大气压的压力)或用以维持组合物的电压在特定范围内的电极的情况下从来源中基本上除去贵金属。此外,所述浸析组合物比现有技术的氰化物组合物更加环境友好且比三碘化物组合物更廉价。例如,用于加工所述来源以除去所述贵金属的容器可包含任何材料,而没有任何关于腐蚀或劣化的忧虑。

[0043] 所述贵金属可使用包括但不限于诸如电解沉积的电化学技术和化学还原方法的许多方法从所述浸析组合物中收回。例如,可将还原剂添加到含有贵金属的所述浸析组合物中以引起其沉淀。根据贵金属含量,可应用各种还原剂以引起贵金属的选择性或非选择性沉淀。沉淀可以以避免污染所述浸析组合物的方式进行,使得在除去贵金属之后所述浸析组合物可以再生并且在下一浸析循环中再次使用。优选所述还原剂为所谓的环境友好的化学品。此外,优选还原在最低热量需求下快速地发生。例如,已知利用 $\text{SO}_2$ 的沉淀对金具有选择性,不污染浸析组合物且价格低廉。金作为细粉末沉淀,其通过过滤从浸析溶液中分离。为了便于过滤,如果还原剂呈液态或气态形式,则可在添加还原剂的同时,将絮凝剂添

加到溶液中。如果还原剂呈粉末形式，絮凝剂则可在还原剂完全溶解之后加入以防止还原剂粒子聚集。为了分离金粉末，可使用通常以用于浓缩细磨金矿石的可商购MAGNAFLOK-351（汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)）。优选使用非离子絮凝剂以避免碘从组合中的可能不被期望的回收。

[0044] 或者，所述还原剂可包括但不限于硼氢化钠、抗坏血酸、丙二酸二乙酯、偏亚硫酸氢钠、polyphenon 60 (P60, 绿茶提取物)、葡萄糖和柠檬酸钠。例如，如在此通过引用全文结合到本文中的在2011年8月19日提交且题为“从电子废品中回收贵金属和贱金属的可持续方法(Sustainable Process for Reclaiming Precious Metals and Base Metals from e-Waste)”的国际专利申请案号PCT/US11/48449中所介绍的，在pH 1下引入包含 $Au^{3+}$ 离子的组合中的抗坏血酸生成非常纯的金金属。偏亚硫酸氢钠(SMB)可添加到在pH 1或pH 7下的包含 $Au^{3+}$ 离子的组合中并生成非常纯的金金属。可选地，所述贵金属离子可经由电解沉积或电化学技术转变为贵金属。可使用任何合适的手段来除去沉淀的贵金属。沉降和倾析、经压滤器过滤溶液或离心为用于这种除去的简单步骤。

[0045] 在通过过滤、离心或任何其他适当方法分离纯金之后，所述浸析组合仍然可包括浸析出的银和钯离子。可加入选择性还原剂诸如羟基胺以使银沉淀。建议使用絮凝剂以便于过滤。在分离沉淀的银之后，钯可例如藉助于稳定的碱金属氢硼化物和絮凝剂沉淀。

[0046] 应当理解可将浸析之后的源材料漂洗(例如，用水)以进一步回收在源材料的表面上的残留浸析组合，其可含有非常显著量的溶解的贵金属。

[0047] 电解沉积是从溶液中回收金的常见方式，但是如果回收包含溶解的金的漂洗水，常规的电解沉积将变得无效，因为金以低浓度存在于漂洗水中。如果将高表面积(HSA)电极用于电解沉积，从漂洗水溶液中除去金可变得有效。HSA电解沉积可经济地除去具有大于10ppm至低到ppb水平的浓度的金。如果使用未分开的电解沉积室，碘化物也可使用相同的方法氧化并回收。

[0048] 本发明的特点和优点通过以下非限制性实施例更全面地说明，其中除非另外明确陈述，否则所有份数和百分数都以重量计。

## 具体实施方式

### [0049] 实施例1

[0050] 制备包含30重量%水、29重量%硫酸(96%)、18重量%硝酸(70%)和23重量%饱和氯化钠的40g浸析组合。所述浸析组合被分到各自含有10g浸析组合物的四个试管中。将金手指(Gold finger)、纯Pd、纯Pt和纯Ag加到各个试管中并如所指示的进行处理并确定贵金属的预重和后重(post-weight)，如在表1中汇总。

	Au	Ag	Pd	Pt
在 10 g 浸析组合物中在 60℃ 下处理 60 分钟				
预重(g)	0.084	0.098	0.039	0.046
后重(g)	0	0.099	0.01	0.048
将另外的 Au/Pd 金属加到上述溶液中并在 60℃ 下处理 120 分钟				
预重(g)	0.183		0.112	
后重(g)	0		0	
将另外的 Au/Pd 金属加到上述溶液中并在室温下处理 3 天				
预重(g)	0.102		0.052	
后重(g)	0.057		0	0.041
总共溶解的金属 (g)	0.312	0	0.203	0.005

[0052] 可以看出所述浸析组合物有效且高效地溶解金和钯且随着更多的来源被添加到所述组合物中,所述浸析组合物可以负载另外的金属。

[0053] 虽然在本文中已经参考说明性实施方式和特征多样地公开了本发明,但是将理解上文描述的実施方式和特征并非旨在限制本发明,并且本领域的普通技术人员基于本文中的公开内容将容易提出其他改变、改进和其他实施方式。本发明因此将广泛解释为涵盖在权利要求书的主旨和范围内的所有这些改变、改进和可选实施方式。