

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C22B 3/16

C22B 3/26



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196773.3

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114705C

[22] 申请日 1997.7.25 [21] 申请号 97196773.3

[30] 优先权

[32] 1996.7.26 [33] US [31] 08/686,422

[86] 国际申请 PCT/US97/13139 1997.7.25

[87] 国际公布 WO98/04753 英 1998.2.5

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.26

[71] 专利权人 爱达荷研究基金公司

地址 美国爱达荷州

[72] 发明人 内尔·斯马特 魏建谟 林月河

亚克·华·郭

审查员 沈 琏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王维玉

权利要求书 6 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 金属或准金属的流体萃取方法

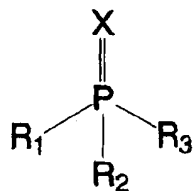
[57] 摘要

本发明公开了一种从固体或液体物料中萃取出金属和准金属物质的方法，该方法包括使固体或液体物料与流体溶剂特别是超临界二氧化碳及螯合剂进行接触，螯合剂与所述物质形成螯合物，螯合物溶于流体中，从而从物料中除去物质。在优选的实施方案中，萃取溶剂为超临界二氧化碳，螯合剂包含有机磷螯合剂，特别是含硫的有机磷螯合剂，包括螯合剂的混合物。螯合剂的实例包括次磷酸、单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物。该方法提供了一种对环境有益的方法，可从工业废水，特别是酸性溶液中除去金属和准金属。螯合剂与超临界流体均可再生，回收的污染物质可以回收，该方法经济、有效。

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

1. 一种从固体或液体介质中萃取金属和/或准金属物质的方法，包括使介质与二氧化碳及下式表示的螯合剂进行接触

5



10 其中，X 选自氧和硫，R1-R3 彼此独立地选自羟基、巯基、低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基、低级硫烷基和其混合物，螯合剂与物质形成螯合物，该螯合物溶解于二氧化碳中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中二氧化碳为次临界二氧化碳。

15

3. 根据权利要求 1 的方法，其中二氧化碳为超临界二氧化碳。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中 X 为氧。

20

5. 根据权利要求 1 的方法，其中 X 为硫。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中至少 R1-R3 之一为巯基。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中至少 R1-R3 之一为巯基。

25

8. 根据权利要求 4 的方法，其中至少 R1-R3 之一为羟基。

9. 根据权利要求 6 的方法，其中至少 R1-R3 中的两个为低级烷基。

30

10. 根据权利要求 7 的方法，其中至少 R1-R3 中的两个为低级烷

基。

11. 根据权利要求 8 的方法，其中至少 R1-R3 中的两个为低级烷基。

5

12. 根据权利要求 6 的方法，其中至少 R1-R3 中的两个为低级烷氧基。

13. 根据权利要求 5 的方法，其中 R1-R3 为低级烷基。

10

14. 根据权利要求 13 的方法，其中 R1-R3 分别具有约 2-约 8 个碳原子。

15. 根据权利要求 5 的方法，其中 R1=R2=R3。

15

16. 根据权利要求 15 的方法，其中 R1-R3 为异丁基。

17. 根据权利要求 9 的方法，其中每一个低级烷基具有约 2-约 8 个碳原子。

20

18. 根据权利要求 9 的方法，其中各烷基是相同的。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中烷基为三甲基戊基。

25

20. 根据权利要求 18 的方法，其中烷基为 2,4,4-三甲基戊基。

21. 根据权利要求 10 的方法，其中每一个烷基具有约 2-约 8 个碳原子。

30

22. 根据权利要求 10 的方法，其中各烷基是相同的。

23. 根据权利要求 22 的方法，其中烷基为三甲基戊基。
- 5 24. 根据权利要求 11 的方法，其中每一个烷基具有约 2-约 8 个碳原子。
25. 根据权利要求 11 的方法，其中各烷基是相同的。
26. 根据权利要求 25 的方法，其中 R2 和 R3 为三甲基戊基。
- 10 27. 根据权利要求 12 的方法，每一个烷基碳链长为具有约 2-约 8 个碳原子。
28. 根据权利要求 11 的方法，其中各烷基是相同的。
- 15 29. 根据权利要求 28 的方法，其中烷基是异丁基。
30. 根据权利要求 1 的方法，其中螯合剂选自次磷酸、单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物。
- 20 31. 根据权利要求 1 的方法，其中从酸性介质中萃取金属或准金属。
32. 根据权利要求 1 的方法，其中接触步骤包括使超临界二氧化碳连续流过固体或液体。
- 25 33. 一种从液体或固体介质中萃取金属或准金属的方法，包括使介质与包含有机磷螯合剂的超临界二氧化碳进行接触，所述螯合剂选自次磷酸、单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物，至少螯合剂之一与所述物质形成螯合物，螯合物溶于二氧化碳中。
- 30

34. 根据权利要求 33 的方法，其中次磷酸螯合剂由下式表示：



其中 R4 和 R5 为低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物；

10 并且，其中二硫代次磷酸螯合剂由下式表示：



其中 R6 和 R7 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物；而且，其中单硫代次磷酸螯合剂由下式表示：

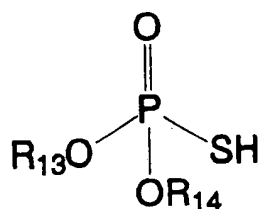


25 其中 R8 和 R9 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物；而且，其中硫化磷螯合剂由下式表示：



其中 R10-R12 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物;而且,其中硫羟磷酸螯合剂由下式表示:

5



10 其中 R13 和 R14 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。

35. 根据权利要求 34 的方法,其中 R4=R5、R6=R7、R8-R9、R10=R11=R12 和 R13=R14。

15 36. 根据权利要求 34 的方法,其中 R4-R14 分别包含约 2-约 8 个碳原子。

37. 根据权利要求 33 的方法,其中从酸性水溶液中萃取金属或准金属。

20

38、一种处理含金属和准金属物质的方法,该方法包括下述步骤:  
提供一个物料的容器;

将容器中的物料与含螯合剂的超临界二氧化碳接触,所述螯合剂选自次磷酸、单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物,至少螯合剂之一与所述物质形成螯合物,螯合物溶于二氧化碳中;  
25 和

从容器中排出二氧化碳和增溶的物质。

39. 根据权利要求 1 的方法,还包括向二氧化碳中加入改性溶剂,其中改性溶剂选自水、低级烷基醇、低级烷基酯、磷酸酯和其混合物。  
30

40. 根据权利要求 33 的方法，还包括向二氧化碳中加入改性溶剂，其中改性溶剂选自水、低级烷基醇、低级烷基酯、磷酸酯和其混合物。

- 5           41. 一种用于从介质中萃取金属或准金属的组合物，其包含：  
超临界二氧化碳；和  
一种螯合剂，所述螯合剂选自次磷酸、单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物。

## 金属或准金属的流体萃取方法

### 5 发明领域

本发明涉及采用有机磷整合剂和含硫的有机磷整合剂从介质中萃取金属和准金属的方法和组合物。

### 政府支持确认

10 本发明得到美国能源部的部分资金支持，授权编号为 CC-S-588193-002-C；美国政府对本发明拥有一定的权利。

### 发明背景

15 废物处理与处置是一个重量的社会和经济问题。世界上匀需要花费大量的资金以减少有害物质对环境暴露的生物学危害。从污染的污物和酸性废水中萃取重金属离子和准金属对于环境废物处理有着重要意义。这类污染物可通过用将使金属和准金属溶解的酸进行处理以从污物中除去。酸溶解后，还需进行选择性的沉淀、电解冶金或溶剂萃取。酸溶解常常会产生许多副产物，这些副产物可能会一造成严重的环境问题。

20

另一种消除污染的方法是将污染物包封在一个容器中，或包封在防止它们进入环境中的可溶性基质中。这种手段仍需要贮藏大量的基质，并且该方法也不能使包含于污染物中的有用的物质得以再生或重复利用。从污染物和废水中除去重金属和准金属的常规技术包括酸浸取和溶剂萃取。常规用于溶剂萃取的有机溶剂是易燃且有毒的。进而，被金属和准金属污染的废水溶液其酸值通常很强，pH 值可能会小于 2。在酸性介质中的金属和准金属很难进行萃取，其原因是，许多常规采用的整合剂在酸性溶液中是不稳定的，或者不适宜从酸性溶液中进行化学萃取。

25

## 发明概述

5 本发明提供提供了一种从废物中萃取金属和准金属的方法与组合物。本发明的方法对从酸性介质中萃取金属和准金属物质特别有效。使用二氧化碳，特别是超临界二氧化碳及有机磷螯合剂可实现从酸性溶液中萃取金属和准金属。本发明的实施方案中通常采用超临界二氧化碳和含硫有机磷螯合剂。有机磷螯合剂在酸性溶液中相当稳定，并能对金属和准金属物质进行有效萃取。此外，本发明还提供了有效地分离贵金属与各种工业废物特别是酸性废物介质的方法。含硫有机磷螯合剂特别适宜用于选择性地萃取贵金属(如金、铂和钯)。这使得被污染的贵金属得以再生。

10

本发明方法的一个实施方案包括将酸性介质中的金属或准金属物质置于萃取溶剂特别是超临界流体溶剂及有机磷螯合剂中。含硫的有机磷螯合剂可提供优异的萃取率。将酸性介质置于流体或超临界流体溶剂及螯合剂中充足的时间，可使金属或准金属物质与螯合剂形成螯合物。然后，从含溶解于其中增溶的金属螯合物的介质中除去流体或超临界流体。随后，金属或准金属螯合物可从流体中沉淀出来。该方法可有效且效率很高地从酸性介质中除去金属和准金属，同时不使用对环境有害的萃取溶剂。此外，采用有机磷螯合剂可选择性地萃取各种贵金属。

15

20

适用于本发明的螯合剂包括有机磷化合物。当采用含硫有机磷螯合剂时，可达到最好的结果，所述含硫有机磷螯合剂包括(但不限于)单硫代次磷酸、二硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物。

## 附图说明

图 1 示出了本发明用于从基质中萃取金属和准金属的萃取装置。

## 发明详述

30 本发明适用于从液体或固体(在本发明中被称为介质或基质)，特别是酸性液体和固体(即 pH 值 $<7$ ，通常 $<2$ )中萃取多种不同的金属和准金

属。金属是一种能在溶液中形成阳离子，并且其氧化物与水会形成氢氧化物而非酸的元素。金属包括(但不限于)碱金属、碱土金属、过渡金属、贵金属(包括金、铂和银)、稀有金属、稀土金属(镧系元素)、锕系金属(包括超铀金属)、轻金属、重金属、合成金属和放射金属。准金属是同时具有金属和非金属性质的元素，其包括(但不限于)砷、硒和碲。

以下提供本发明从介质特别是酸性介质中萃取各种重金属、贵金属和准金属的方法的具体实例。本发明也涉及从酸性溶液中萃取放射金属如铀的方法的具体实例。

10

#### I、萃取流体

用于本发明的适宜的流体和/或超临界流体包括二氧化碳、氮、一氧化二氮、甲烷、乙烯、丙烷和丙烯。业已发现，由于二氧化碳具有适中的化学常数( $T_c=31\text{ }^\circ\text{C}$ ， $P_c=73\text{atm}$ )，并且其是化学惰性的(即，二氧化碳即使在超临界条件下也不会爆炸，萃取过程绝对安全)，因而无论对次临界流体萃取还是超临界流体萃取均是特别有用的流体。二氧化碳也因其来源丰富且相对价廉而成为优选采用的溶剂。

15

采用二氧化碳的相图可确定生产次临界或超临界二氧化碳的必要条件。对于本发明特别优选的溶剂即超临界二氧化碳而言，所述条件通常必须是在其临界温度和临界压力之上。但是，事实上，任何在临界点之上的条件对于生产用于实施本发明的萃取方法的超临界二氧化碳流体溶剂而言均是可接受的。

20

萃取流体可单独使用或组合使用，如流体或超临界流体溶剂的混合物。其它萃取流体和其临界温度与压力的实例示于下表 I:

25

表 I

选择的超临界流体的物理参数\*

流体	分子量	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (atm)	ρ <sub>c</sub> (g/ml)	ρ <sub>400atm</sub> **
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	31.1	72.9	0.47	0.96
一氧化二氮	N <sub>2</sub> O	36.5	71.7	0.45	0.94
氨	NH <sub>3</sub>	132.5	112.5	0.24	0.40
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	196.6	33.3	0.23	0.51
正丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152.0	37.5	0.23	0.50
正丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96.8	42.0	0.22	—
六氟化硫	SF <sub>6</sub>	45.5	37.1	0.74	1.61
氙	Xe	16.6	58.4	1.10	2.30
二氯二氟甲烷	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	111.8	40.7	0.56	1.12
三氟甲烷	CHF <sub>3</sub>	25.9	46.9	0.52	—
甲醇	CH <sub>3</sub> OH	240.5	78.9	0.27	—
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	243.4	63.0	0.28	—
异丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	235.3	47.0	0.27	—
乙醚	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	193.6	36.3	0.27	—
水	H <sub>2</sub> O	374.1	218.3		

\*数据来自 Matheson Gas Data Book(1980)和 CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Boca Raton, Florida 1984).

\*\*T<sub>r</sub>=1.03

5

此外,可向包括超临界流体在内的萃取流体中加入改性溶剂(也称为改性剂),以改善其溶剂特性。目前,最常用的改性溶剂包括水;有机溶剂,如低沸点至中沸点醇和酯,特别是低级烷基醇和低级烷基酯,如甲醇、乙醇、乙酸乙酯等;磷酸酯,特别是低级烷基磷酸酯,如磷酸三丁酯。其中,优选的改性剂是磷酸酯。

10

改性剂以足够大的浓度与萃取物质组合使用可增强金属或准金属物质在萃取物质中的溶解度。更具体但非限定性地,加至萃取物质中的

改性剂的量通常为约 0.1-20wt%。在所述操作条件下，改性剂通常应不是超临界流体。

5 在一个实施方案中，所选改性剂或改性剂的混合物与超临界流体可以所述的比例在将超临界流体加至萃取器中之前合并。另外，超临界流体也可以不与改性剂一起而是单独加至萃取器中。然后，再将改性剂加至萃取器中，与超临界流体合并。

## II、流体萃取装置

10 本发明的流体萃取可为静态萃取或动态萃取(即连续萃取)，当然，动态萃取是优选的萃取方法。图 1 示出了一种用于连续螯合的实施方案，超临界流体萃取装置 10。所述装置采用两个泵 12 和 14，优选 ISCO 260D 注射泵(ISCO, Lincoln, Nebraska)，以及一个常规超临界萃取系统。通过气缸贮气钢瓶 16 供应超临界流体级溶剂(得自 Scott Specialty  
15 Gases, Plumsteadville, PA)，将其通过冷却剂循环器(未示出)进行冷却，再采用注射泵 12 传送至超临界流体萃取器系统 18 中。通过注射泵 14 传送螯合剂，然后用 T 形接头与超临界流体混合。以后，将超临界流体和螯合剂的混物流至超临界萃取器系统 18 中。

20 萃取装置的一个实施方案使用了超临界流体萃取器系统，其包含一个控温炉 20、温度平衡装置 22、入口阀 24、液体萃取器 26、出口阀 28、限压器 30 和收集器 32。也可使用体积约 3.5ml 的温度平衡装置 22(得自 Dionex; Sunnyvale, CA)。

25 本发明的液体萃取装置 26 可由商购的超临界流体萃取器(得自 Dionex)改造而成。改造后的萃取器内径为 1.0cm，长度为 13cm，体积为 10ml。入口管 36，优选其直径为 1/16，延伸至萃取器 26 的底部，以使超临界流体流过液体萃取器 26，从其底部流至顶部。在流经萃取器后，超临界流体通过出口管 38 流出萃取器 26。

30

液体萃取器 26、出口阀 28 及温度平衡装置 22 被放置在炉 20 中，温度最好采用 Omega BS5001J1-A 式台顶控制器(Stamford, CT)控制在  $\pm 0.1$  °C。萃取器 26 可设为卧式或立式。当萃取器 26 和出口阀 28 以立式被放置在炉 20 中时可得到最佳结果。

5

石英玻璃毛细管(优选 50 $\mu$ m 内径 $\times$  3.75 $\mu$ m 外径, 长 40cm; 得自 J & W Scientific; Folsom, CA)被用作限压器 30 以保持萃取压力。通过固定石英玻璃毛细管限压器于 PEEK 管的内部可构成价廉、坚固、灵活的一次性限压器。作为比较, 也使用从 ISCO 获得的不锈钢限压器及无遮蔽的石英玻璃限压器。对于无遮蔽的石英玻璃, 当极性二氧化碳-甲醇(95:5)连续流过包含 6 $\mu$ L 水的液体容器时, 在 40 分钟-1 小时后, 毛细管会变脆而破裂。发生石英玻璃限压器破裂的位置经常是在炉出口外约 3-5cm 处, 可能的原因是由于减压的二氧化碳膨胀引起的振动。但是, 当将石英玻璃限压器放置在 PEEK 管内时, 在 6 小时测试期间不会发生由于极性流体而造成的限压器破裂。

10

15

通过比较, 不锈钢限压器更为坚固, 其能通过用加热枪吹热空气而消除堵塞, 所述堵塞过程是引起石英玻璃限压器变脆的原因。不幸的是, 不锈钢限压器比石英玻璃限压器昂贵。当然, 为安全考虑, 当使用放射性同位素时, 最好采用不锈钢限压器。

20

超临界流体的流速可根据多种因素进行变化, 如所采用的物料。方法和装置的实施方案中采用了流速为约 1.5ml/min 及 60 °C 和 200atm 的超临界流体。用于本发明多个实施方案中的超临界流体限压器 10 允许进行静态萃取(萃取器用超临界流体加压, 流体并不流经萃取器)和动态萃取(超临界流体连续流经萃取器), 采用出口和入口阀 24 和 28。

25

### III、有机磷螯合剂

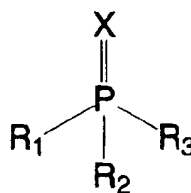
超临界流体用于与有机磷螯合剂组合使用。当采用含硫有机磷螯合剂时, 可得到最好的结果。本发明采用如下所示有机磷螯合剂的实施方

30

案得到优异的萃取率，这些有机磷螯合剂包括(但不限于)二硫代次磷酸、单硫代次磷酸、硫化磷、硫羟磷酸和其混合物。但是，螯合剂可以是任一种能与被萃取的金属或准金属物质形成螯合物的含硫有机磷化合物，其中所形成的螯合物溶解于流体或超临界流体溶剂中。

5

适宜的有机磷螯合剂由式 I 表示:



10

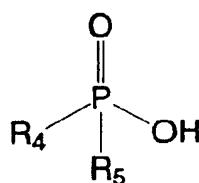
式 I

其中，X 选自氧和硫，R1-R3 彼此独立地选自羟基、巯基、低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基、低级硫烷基和其混合物。本文中，术语“低级烷基”或“低级烷氧基”是指化合物具有 10 个或更少的碳原子，包括直链和支链化合物，以及具有不饱和位点如双键或叁键的化合物。本文中，术语“卤代”是指化合物中至少有 1 个烷基或烷氧基上的氢原子被卤原子特别是氟代替。

15

次磷酸适宜用于实施本发明，特别是单次磷酸。适宜的次磷酸由式 II 表示:

20



25

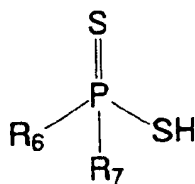
式 II

其中，R4 和 R5 为低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。

30

适宜的二硫代次磷酸由下式 III 表示:

5



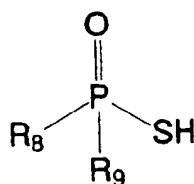
式 III

其中, R6 和 R7 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。当采用包括二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次磷酸在内的二硫代次磷酸时, 可得到优异结果。实施方案采用了二-

10

适宜的单硫代次磷酸由下式 IV 表示:

15



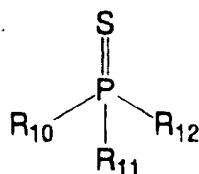
式 IV

其中 R8 和 R9 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。当采用二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸时, 可得到优异结果。实施方案采用了二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸。

20

适宜硫化磷由下式 V 表示:

25

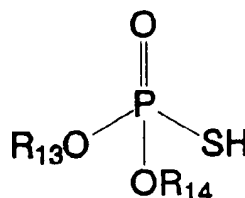


30

式 V

其中 R10-R12 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。当采用三异丁基硫化磷时，可得到优异结果。

5 适宜的硫羟磷酸由下式 VI 表示：



10

式 VI

其中 R13 和 R14 彼此独立地选自低级烷基、低级烷氧基、卤代低级烷基、卤代低级烷氧基及其混合物。当采用二乙基己氧基硫羟磷酸时，可得到优异结果。

15

#### IV、流体萃取方法

通过气缸贮气钢瓶 16 向萃取器 26 中加入流体，特别是超临界流体，如上面所述的那些(图 1)。当流体为超临界二氧化碳时，可得到优异的结果。如果所采用的萃取流体为二氧化碳，优选二氧化碳的压力大于约 73atm，温度大于约 32℃，以形成超临界二氧化碳，当然，其它流体和超临界流体可能得到满意的萃取率。

20

通过注射泵 12 传送有机磷螯合剂，并与超临界流体混合，混合过程可在与介质合并之前、合并的同时或合并之后进行。通常，螯合剂是在与介质合并之前与超临界流体混合。在本发明的实施方案中，有机磷螯合剂用甲醇稀释(1:1)。螯合剂也可用溶解于萃取流体中的溶剂稀释。如果萃取流体是二氧化碳，那么，螯合剂可与例如醇、卤代烃或溶解于超临界二氧化碳中的低分子量液体混合。

25

30 在本发明的实施方案中，超临界流体包含 1%-约 10%(v/v)，优选约

1%-约 5%(v/v)的有机磷螯合剂。当超临界流体包含约 3%(v/v)的有机磷螯合剂时，可得到优异的结果。

5 超临界流体和螯合剂与固体或液体的含金属或准金属的酸性介质在萃取器中进行紧密混合。在本发明的实施方案中，超临界流体和螯合剂连续在 30 分钟期间流入口管，并进入萃取器的底部，即采用动态萃取法。这种流型使超临界流体和螯合剂与酸性介质从萃取器的底部至顶部进行紧密混合。在动态萃取期间，通过萃取流体样品中萃取出金属和/或准金属螯合物形式，它们随着超临界流体物流流出萃取器。在包含  
10 适宜的收集溶剂的收集器中收集金属和/或准金属螯合物。适宜的收集溶剂包括(但不限于)氯仿、甲基异丁基酮、醇和卤代烃。

本发明的具体实施方案将在下述实施例中进行详细描述。这些实施例仅为举例性质，不应将本发明看作限于实施例中所讨论的特点。

15

#### 实施例 1

本文所有的实验均使用实验室级超临界流体萃取装置，如前所述及如图 1 所示。该实施例涉及从各种酸性介质中萃取 Hg、Cu、Cd、Pb、Zn、As、Sb、Se 和 U 离子。测试的酸性介质包括 0.1M 盐酸溶液、  
20 1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05 硫酸溶液和 0.5 硫酸溶液。所有金属和准金属离子均包含约 10 $\mu$ g/ml 的金属或准金属离子的酸性溶液中萃取。铀酰离子 U(VI)从分析级硝酸铀酰制得。所有其它金属溶液由 AAS 标准溶液制得。

25 用于本实施例的萃取剂流体包含超临界二氧化碳。螯合剂为二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次膦酸，其由 Cytec Industries of New Jersey 供给，其可不经进一步纯化即可使用。超临界二氧化碳与 3%(v/v)的二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次膦酸混合。金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取。超临界条件和萃取条件均为 60  $^{\circ}$ C 和 300atm。

30

采用具有 Gilson 自动取样器的 Perkin-Elmer Scienx ELAN 5000 感应偶合等离子体质谱仪对萃取后的样品进行分析。萃取率是用萃取后残留于萃取器溶液中金属离子的量除以萃取前存在的金属离子量进行计算。

5

这些萃取结果示于下表 II 中。表 II 表明，含硫有机磷整合剂提供了一种新的有效手段以除去酸性溶液中的金属离子，该萃取方法不使用有毒或易燃的有机物质。但是，在特定的酸性介质中的某些金属离子可能需要另一种含硫有机磷整合剂进行萃取。具体而言，表 II 表明，  
10 Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和 Se<sup>4+</sup>离子可从 0.1 和 1.0M 的盐酸、硫酸、硝酸溶液中进行有效的萃取(采用超临界二氧化碳中的二硫代次磷酸)。该实施例的结果也表明，U(VI)可从不同酸性溶液中进行有效萃取。在 0.5M 硫酸溶液中，铀酰离子的萃取为 50.3%。Zn<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>可从盐酸和硫酸溶液中有效萃取。但是，采用 1.0M 硝酸溶液，对 Zn<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>  
15 和 Sb<sup>3+</sup>的萃取率分别降为 90、0 和 0。

尽管不受任何理论的限制，但 Zn<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>在 1.0M 硝酸溶液中萃取率下降可能是因为二硫代次磷酸部分氧化的结果。整合剂即萃取剂的氧化产物可能是(R)2-P(S)-S-S(S)P-(R)2，其中，R 代表二硫代次磷酸中的 R 基团。这种氧化产物的形成减少了整合剂的浓度。由于对整合剂的配体的相互竞争，与整合剂仅有较弱相互作用的金属离子(即 Zn<sup>2+</sup>、  
20 As<sup>3+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>)将具有较低的萃取率。

表 II

在 300atm 和 60 °C 下采用包含 3%(v/v)二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取元素的萃取率(%)\*

样品基质	元素**								
	Hg	Cu	Cd	Pb	Zn	As	Sb	Se	U
0.1M HCl	100	98.4	100	100	93.0	95.8	100	100	100
1.0M HCl	100	99.7	100	100	91.1	99.0	100	95.1	99.0
0.1M HNO <sub>3</sub>	100	99.3	100	99.9	93.7	94.1	100	99.1	100
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	90.8	88.8	90.7	89.8	0	0	99.4	99.0
0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	99.6	100	100	94.9	94.4	100	99.3	100
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	99.7	100	91.8	95.8	99.7	99.0	50.3

\*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 10 $\mu$ g/ml 的元素

## 5 实施例 II

本实施例涉及从酸性介质中萃取 Hg、Cu、Cd、Pb、Zn、As、Sb、Se 和 U 离子，采用超临界二氧化碳与单硫代次磷酸。测试的酸性介质包括 0.1M 盐酸溶液、1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05M 硫酸溶液和 0.5M 硫酸溶液。所有金属和准金属离子从均包含约 10 $\mu$ g/ml 的金属或准金属离子的酸性溶液中萃取。铀酰离子 U(VI)从分析级硝酸铀酰制得。所有其它金属溶液由 AAS 标准溶液制得。萃取方法与前述“流体萃取方法”中所述方法相同。

用于本实施例的萃取剂流体包含超临界二氧化碳，其与二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸混合。二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸由 Cytec Industries of New Jersey 供给，其可不经进一步纯化即可使用。金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取。超临界条件和萃取条件均为 60 °C 和 300atm。萃取后的样品采用实施例 I 所述方法进行分析。

20 萃取结果示于下表 III 中。这些萃取结果表明，用单硫代次磷酸与



5 -乙基己氧基硫羟磷酸的超临界二氧化碳从 0.1M 盐酸和 1.0M 硝酸溶液中萃取 Hg、Cu、Cd、Pb、Zn、As、Sb、Se 和 U。二-乙基己氧基硫羟磷酸由德国的 AG Bayer 提供，不经纯化即可使用。所有酸性溶液均包含约 10 $\mu$ g/ml 的金属或准金属离子。铀酰离子 U(VI) 从分析级硝酸铀酰制得。所有其它金属溶液由 AAS 标准溶液制得。萃取方法与前述“流体萃取方法”中所述方法相同。金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取。超临界条件和萃取条件均为 60  $^{\circ}$ C 和 300atm。萃取后的样品如前所述进行分析。

10 示于表 IV 的结果表明，除 As 和 Sb 外，采用硫羟磷酸螯合剂与超临界二氧化碳对所有盐酸和硝酸中的金属和准金属离子均有极高的萃取率。相应地，采用硫羟磷酸的萃取过程证明是一种新的除去酸性溶液中的金属离子的有效手段，该萃取方法不使用有毒或易燃的有机物质。

15 表 IV

在 300atm 和 60  $^{\circ}$ C 下采用包含 3%(v/v)二-乙基己氧基硫羟磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取元素的萃取率(%)\*

样品基质	元素**								
	Hg	Cu	Cd	Pb	Zn	As	Sb	Se	U
0.1M HCl	100	98.8	99.1	98.9	97.5	0	4.4	99.2	99.8
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	97.2	90.8	63.2	88.1	0	0	77.0	97.5

\*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 10 $\mu$ g/ml 的元素

#### 实施例 IV

20 本实施例涉及从酸性溶液中萃取贵金属，采用包含 3%(v/v)的二硫代次磷酸的超临界二氧化碳进行萃取。具体而言，采用二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次磷酸混合。二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次磷酸由 Cytec Industries of New Jersey 供给，其可不经进一步纯化即可使用。以与前述实施例所述过程类似的方式萃取金属离子，特别是 Au、Pt 和 Pd。超

5 临界条件和萃取条件均为 60 °C 和 200atm，金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取。测试的酸性介质包括 0.1M 盐酸溶液、1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05M 硫酸溶液和 0.5M 硫酸溶液。所有酸性溶液均包含约 50 $\mu$ g/ml 的贵金属离子。金属溶液由 AAS 标准溶液制得。萃取后的样品按照前述方法进行分析。

10 萃取结果示于下表 V 中。更具体地说，采用包含二硫代次膦酸的超临界二氧化碳进行萃取时，在所有酸性溶液中 Au、Pt 和 Pd 的萃取率均在 100%，只是在 1M 硝酸溶液中 Pt 是一例外。在 1M 硝酸溶液中 Pt 的萃取率较低，为 77.4%。相应地，结果表明，在高浓度硝酸(1.0M)中，Pt<sup>4+</sup>的萃取率降低。尽管不受任何理论限制，但据信，萃取率降低可能是由于螯合剂部分被硝酸氧化，如前所述。本实施例表明，二硫代次膦酸可有效地从酸性溶液中萃取金属和/或准金属物质。

15

表 V

在 200atm 和 60 °C 下采用包含 3%(v/v)二-2,4,4-三甲基戊基二硫代次膦酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取贵金属的萃取率(%)\*

样品基质	元素**		
	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
0.1M HCl	100	100	100
1.0M HCl	100	100	100
0.1M HNO <sub>3</sub>	100	100	100
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	100	77.4
0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	100
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	100

\*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 50 $\mu$ g/ml 的元素

#### 实施例 V

20

以与前述实施例类似的方式，本实施例涉及从酸性溶液中萃取贵金

属 Au、Pt 和 Pd，采用包含 3%(v/v)的二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸的超临界二氧化碳进行萃取。二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸由 Cytec Industries of New Jersey 供给，其可不经进一步纯化即可使用。超临界条件和萃取条件均为 60 °C 和 200atm，金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取。所有酸性溶液均包含约 50µg/ml 的贵金属离子。金属溶液由 AAS 标准溶液制得。测试的酸性介质包括 0.1M 盐酸溶液、1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05M 硫酸溶液和 0.5M 硫酸溶液。萃取后的样品按照前述方法进行分析。

萃取结果示于下表 VI 中。结果表明，除在 1M 硝酸溶液中 Pt 的萃取之外，贵金属 Au、Pt 和 Pd 均可有效地用单硫代次磷酸从酸性介质中萃取。更具体地说，用单硫代次磷酸从酸性介质中萃取时，在所有测试酸性溶液中，Au 与 Pd 的萃取率均为 100%。Pt<sup>4+</sup>对所有酸性溶液的萃取率均为 100%或几乎为 100%，但在 1M 硝酸溶液中 Pt 的萃取率较低，仅为约 66%。尽管不受任何理论限制，但据信，萃取率降低可能是由于螯合剂部分被硝酸氧化，如前所述。

表 VI

在 200atm 和 60 °C 下采用包含 3%(v/v)二-2,4,4-三甲基戊基单硫代次磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取贵金属的萃取率(%)\*

样品基质	元素**		
	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
0.1M HCl	100	100	100
1.0M HCl	100	100	99.3
0.1M HNO <sub>3</sub>	100	100	99.8
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	100	65.7
0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	99.9
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	99.9

\*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 50µg/ml 的元素

### 实施例 VI

5 以与前述实施例类似的方式,本实施例涉及从酸性溶液中萃取贵金属 Au、Pt 和 Pd,采用包含 3%(v/v)的二-乙基己氧基硫羟磷酸的超临界二氧化碳进行萃取。二-乙基己氧基硫羟磷酸由德国的 AG Bayer 提供,其可不经进一步纯化即可使用。金属离子从 0.1M 盐酸溶液、1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05M 硫酸溶液和 0.5M 硫酸溶液中萃取。所有酸性溶液均包含约 50 $\mu$ g/ml 的贵金属离子。金属溶液由 AAS 标准溶液制得。金属离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃

10 取,超临界条件和萃取条件均为 60  $^{\circ}$ C 和 200atm。萃取后的样品按照前述方法进行分析。

萃取结果示于下表 VII 中。结果表明,除 Pt<sup>4+</sup>在 1M 硝酸溶液中的萃取之外,贵金属 Au、Pt 和 Pd 均可有效地用硫羟磷酸从酸性介质中

15 萃取。更具体地说,用硫羟硫酸从酸性介质中萃取时,在所有测试酸性溶液中,Au 与 Pd 的萃取率均为 100%。Pt<sup>4+</sup>对所有酸性溶液的萃取率均为 100%或几乎为 100%,但在 1M 硝酸溶液中 Pt 的萃取率较低,仅为约 61%。尽管不受任何理论限制,但据信,萃取率降低可能是由于螯合剂部分被硝酸氧化,如前所述。

20

这些萃取结果表明,硫羟磷酸从不同酸性介质中萃取贵金属提供了一种新的除去酸性溶液中的金属离子的有效手段,该萃取方法不使用有毒或易燃的有机物质。

表 VII

在 200atm 和 60 °C 下采用包含 3%(v/v)二-乙基己氧基硫羟磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取贵金属的萃取率(%)\*

样品基质	元素**		
	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
0.1M HCl	100	100	100
1.0M HCl	100	100	99.9
0.1M HNO <sub>3</sub>	100	100	100
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	100	60.8
0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	99.5
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	99.8

\*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 50µg/ml 的元素

## 5 实施例 VII

以与前述实施例类似的方式,本实施例涉及从酸性溶液中萃取贵金属 Au、Pt 和 Pd,采用包含 3%(v/v)的三异丁基硫磷整合酸的超临界二氧化碳进行萃取。三异丁基硫磷由 Cytec Industries of New Jersey 提供,其可不经进一步纯化即可使用。酸性溶液 0.1M 盐酸溶液、1.0M 盐酸溶液、0.1M 硝酸溶液、1.0M 硝酸溶液、0.05M 硫酸溶液和 0.5M 硫酸溶液均包含约 50µg/ml 的金属离子。金属溶液由 AAS 标准溶液制得。同样的溶液也采用包含 3%(v/v)的二-2,4,4-三甲基戊基次膦酸作为整合剂的超临界二氧化碳进行萃取。金属离子在动态条件下进行 30 分钟整合和萃取,超临界条件和萃取条件均为 60 °C 和 200atm。

15

萃取结果示于下表 VIII 中。结果表明,当采用三异丁基硫磷整合剂时,所有的贵金属均以 100%或几乎 100%的萃取率进行萃取。而当采用二-2,4,4-三甲基戊基次膦酸时,对所有 Pt<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的萃取率均稍低一些,当从 1.0M 盐酸中萃取时,分别为 82.2%和 94.0%。而 Au<sup>3+</sup>在所有酸性介质中的萃取率均为 100%。在 0.1M 盐酸溶液中, Pt<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的萃

20

取率为 100%。在 1.0M 盐酸溶液中,萃取率低于其它含硫有机磷螯合剂。尽管不受任何理论限制,但其原因可能是次磷酸与在前述实施例中的各种酸相比是相对较弱的酸。此外,较低的萃取率的其它原因在于,基于路易斯硬-软和酸-碱概念,与含硫螯合剂相比,次磷酸具有相对较弱的金属-螯合剂相互作用。相应地,本实施例表明,当采用含硫有机磷螯合剂时,可得到优异的对贵金属的萃取率,用次磷酸进行萃取结果满意。

表 VIII

在 200atm 和 60 °C 下采用包含 3%(v/v)三异丁基硫磷或二-2,4,4-三甲基戊基次磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取贵金属的萃取率(%)\*

样品基质	元素**		
	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
	三异丁基硫化磷		
0.1M HCl	100	100	100
1.0M HCl	100	100	100
0.1M HNO <sub>3</sub>	100	100	100
1.0M HNO <sub>3</sub>	100	100	95.2
0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	100
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	97.8
	二-2,4,4-三甲基戊基次磷酸		
0.1M HCl	100	100	100
1.0M HCl	100	82.2	94.0

10 \*30 分钟动态萃取

\*\*酸性溶液包含 50µg/ml 的元素

#### 实施例 VIII

15 为了说明有机硫磷也是对金和钯的选择性螯合剂,在本实施例中采用包含 3%(v/v)的二乙基己基硫羟磷酸作为螯合剂的超临界二氧化碳。在本实施例中,显示了来自工业电子板的金的萃取。首先,将电子板上

的金用盐酸溶液溶解，pH 值约 0.7。酸性溶液包含约 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$  的金离子。金溶液由 AAS 标准溶液制备。金离子在动态条件下进行 30 分钟螯合和萃取，超临界条件和萃取条件均为 60  $^{\circ}\text{C}$  和 200atm。

5                    萃取结果示于下表 IX 中。结果表明，来自工业电子板的金离子可采用新的螯合/超临界流体萃取技术从酸性溶液中进行有效萃取。更具体地说，对两个样品金离子从酸性介质中的萃取率为 100%。相应地，本实施例表明，含硫有机磷螯合剂可用于有效地从来自工业电子板以及其它工业用途的金中萃取金并回收金，该萃取方法不使用有毒或易燃的有机物质。

10

表 IX

在 200atm 和 60  $^{\circ}\text{C}$  下采用包含 3%(v/v)二-乙基己氧基硫羟磷酸的超临界二氧化碳从酸性溶液中萃取金的萃取

样品基质	金浓度(ppm)	萃取率(%)
Hcl pH=0.7	398	100
Hcl pH=0.7	384	100

15                    本发明表明，采用在超临界二氧化碳中的有机磷螯合剂可从工业废物，特别是酸性介质中萃取金属和准金属。本发明表明，含硫有机磷螯合剂对在酸性介质或非酸性介质中的许多金属和准金属物质提供了特别有效的萃取率。所述萃取方法可扩大至工业规模，以对酸性液体废物进行萃取，从而从矿物和废工业电子物料中萃取出有价值的金属，同时减少二次废物的产生。

20

以上说明了本发明的主要原则及若干优选的实施方案，本领域的技术人员可以理解，在不背离上述原则的基础上，可以进行各种修改。所有的这些修改均在本发明的保护范围之内。