



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118835095 A

(43) 申请公布日 2024.10.25

(21) 申请号 202410893210.1

(22) 申请日 2024.07.04

(71) 申请人 蚌埠学院

地址 233030 安徽省蚌埠市龙子湖区曹山路1866号

(72) 发明人 熊明文 张姚 杲红芮 张博
汪樱 丁波 孙丙凤

(74) 专利代理机构 河北卓英知识产权代理有限公司 13181

专利代理师 吕甜星

(51) Int. Cl.

G22B 11/00 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

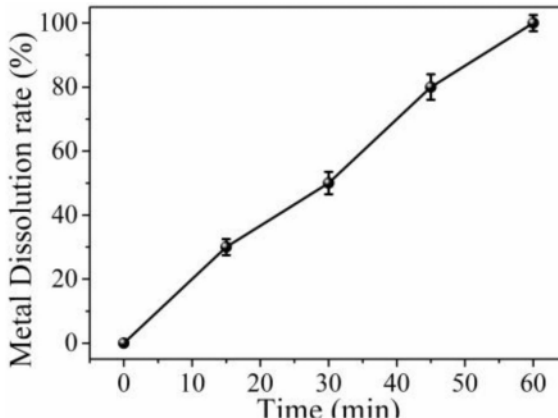
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种光催化溶解贵金属的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种光催化溶解贵金属的方法,属于贵金属回收技术领域。本发明提供的方法为将含贵金属的样品、光催化剂加入到含有有机腈和有机氯的混合溶液中,光照射一定时间即可溶解金属。本发明提供了一种全新的提升贵金属绿色溶解回收的思路,整个过程具有温和、节能、绿色、环保、成本低、操作方便等优点,仅需要引入光催化技术,无需耗费过多能源,可在环保、温和的条件下实现贵金属的高效回收。



1. 一种光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,将含贵金属的样品、光催化剂加入到含有机腈和有机氯的混合溶液中,光照射一定时间即可溶解金属。

2. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述贵金属包括钌、钒、铈、铈、金、银、铂、钯、铜和铅中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述光催化剂为无机光催化剂。

4. 根据权利要求3所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述无机光催化剂为TiO₂。

5. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述有机腈为乙腈。

6. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述有机氯为二氯甲烷。

7. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述有机腈和有机氯的体积比为(0.1-10):1。

8. 根据权利要求1所述的光催化溶解贵金属的方法,其特征在于,所述光照射的光波长为150-1500nm,涵盖深紫外光、紫外光、可见光和近红外光。

一种光催化溶解贵金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及贵金属回收技术领域,特别涉及一种光催化溶解贵金属的方法。

背景技术

[0002] 贵金属在生产生活中应用极为普遍,而且是在现代工业中非常重要的工业原料。然而贵金属的资源有限,过度开采和冶炼不仅给环境带来恶劣影响,还占用全球7%-8%的能源供应。贵金属的回收比初级开采时消耗更少的能源,同时降低对矿产开采地的整体影响。然而,受到工艺和回收成本的限制,贵金属回收率仍维持在较低的水平。

[0003] 现有的贵金属提取方法主要有化学法和电解法,其中电解法是利用阴极柱吸附贵金属元素进行回收,但是电解过程中,随着阴极柱吸附的贵金属元素的增加,阴极柱对贵金属的吸附能力逐渐降低,只能将剩余的电解液排出进行再次电解,整个操作繁琐,回收效率低。而化学法工业上常用王水溶解贵金属,采用强酸混合物进行溶解,其过程在于用盐酸作络合剂,用硝酸、氯或过氧化氢作氧化剂,与贵金属形成配位络合物从而达到回收贵金属的目的。但这种技术不能避免强酸的使用和后处理,对环境和使用操作人员有较大危害。电解法回收贵金属通常是使贵金属与其他活泼金属发生置换反应,通常伴随有升温操作以提高反应速率,从而达到回收贵金属的目的。但此类方法持续消耗电能,不利于能源可持续发展。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种光催化溶解贵金属的方法,本发明提供的方法可在环保、温和的条件下实现贵金属的高效回收。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供以下技术方案:一种光催化溶解贵金属的方法,将含贵金属的样品、光催化剂加入到含有机腈和有机氯的混合溶液中,光照射一定时间即可溶解金属。

[0006] 在一些实施方式中,所述贵金属包括钨、钽、铌、金、银、铂、钯、铜或铅中的一种或几种。

[0007] 在一些实施方式中,所述光催化剂为无机光催化剂。

[0008] 在一些实施方式中,所述无机光催化剂为 TiO_2 。

[0009] 在一些实施方式中,所述有机腈为乙腈。

[0010] 在一些实施方式中,所述有机氯为二氯甲烷。

[0011] 在一些实施方式中,所述有机腈和有机氯的体积比为(0.1-10):1。

[0012] 在一些实施方式中,所述光照射的光波长为150-1500nm,涵盖深紫外光、紫外光、可见光和近红外光。

[0013] 本发明中光催化溶解贵金属的原理为:

[0014] 在整个溶解体系中,除了光和光催化剂是必不可少的因素,溶剂的性质也至关重要,乙腈和二氯甲烷的搭配中氰基(-CN)和有机氯(-Cl)是溶解反应成功的关键。在光的激

发下,光催化剂 TiO_2 产生电子和空穴;光激发产生的电子与 O_2 分子反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$,空穴与混合溶剂中的 CH_3CN 反应生成 $\cdot\text{CHCN}$ 自由基; CH_2Cl_2 氧化分解为 $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 自由基;通过活性的物质协同作用,将 PM^0 氧化为 PM^{x+} 形式 $(\text{NH}_4)_x\text{PMCl}_y$ 固体;最后得到的贵金属固体盐经过焙烧成为高纯贵金属。

[0015] 本发明公开了以下技术效果:

[0016] 1. 本发明提供了一种全新的提升贵金属绿色溶解回收的思路,整个过程具有温和、节能、绿色、环保、成本低、操作方便等优点,仅需要引入光催化技术,无需耗费过多能源。

[0017] 2. 本发明提供的光催化溶解贵金属的方法避免了强酸的使用和后处理,更加绿色环保。

[0018] 3. 本发明提供的光催化溶解贵金属的方法可在环保、温和的条件下实现贵金属的高效回收。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0020] 图1为实施例1中溶解率随时间的变化规律图。

[0021] 图2为实施例3中溶解前块体电子CPU材料的扫描电镜图。

[0022] 图3为实施例3中块体电子CPU材料中贵金属溶解数据图。

[0023] 图4为实施例7中电子CPU材料和矿石溶解前后的对比图,其中,a为溶解前的电子CPU材料的照片,b为溶解后的电子CPU材料的照片,c为溶解前矿石的照片,d为溶解后矿石的照片。

[0024] 图5为对比例1中溶解前后的电子CPU材料的外观,其中,a为溶解前电子CPU材料的照片,b为溶解后电子CPU材料的照片。

具体实施方式

[0025] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0026] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值,以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0027] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的

文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0028] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0029] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0030] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0031] 实施例中所用原料、试剂均可通过市售渠道获得。

[0032] 实施例中溶解反应在冷凝装置中进行,避免了乙腈和二氯甲烷挥发到环境中造成污染,同时,采用冷凝装置还实现了乙腈和二氯甲烷的回收再利用,溶剂可循环利用10次以上,并且贵金属的溶出率基本相近。

[0033] 实施例中,溶解的工艺流程为:

[0034] (1) 溶解:通过蠕动泵将溶剂泵入到反应釜内,废弃样品一次性加料进入反应釜,在紫外光/可见光的照射下,将物料溶出。反应过程不停进行搅拌,原料液逐渐从无色变成淡黄色,再逐渐变成金黄色,贵金属已经成功被溶解在原料液中。

[0035] (2) 蒸发:通过固液分离技术将原料液分离流入到蒸发反应釜内,开启加热装置,使液体不断挥发,蒸汽经冷凝管冷凝后,回流变成无色的液体,收集到收集瓶中进一步经泵输送到溶解反应釜中,循环使用。蒸发反应釜内最终只剩下金黄色固体盐,开启升降装置,取出金黄色固体盐。

[0036] (3) 焙烧:将蒸发后得到的黄色固体盐取出送到烘焙装置单元,在氢氩混合气的氛围下,加热到500°C,最终得到高纯的贵金属固体。

[0037] 实施例1

[0038] 将50mg超低贵金属负载量的材料(贵金属的负载量为0.01-0.05wt%,贵金属包括Ag,Au,Pt,Pd)、50mg二氧化钛光加入到乙腈和二氯甲烷的混合溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=2:7$,乙腈和二氯甲烷的混合溶液能够浸没超低贵金属负载量的材料即可)中,用紫外光照射4h后,将溶液离心分离,测试溶液中贵金属的溶出量。ICP检测反应前后溶液中贵金属溶出率接近100%(95%-99%)。溶解率随时间的变化规律见附图1。

[0039] 实施例2

[0040] 同实施例1,区别仅在于,将超低贵金属负载量的材料分别替换为厘米级块体电子CPU材料(1cm×1cm×1cm)、毫米级块体电子CPU材料(1mm×1mm×1mm)、微米级块体电子CPU材料(1μm×1μm×1μm)。

[0041] 溶解前块体电子CPU材料的扫描电镜图见附图2,可以看出,CPU板上面分布有金属Cu、Ni、Ag、Au。块体贵金属溶解数据见附图3。结果显示,溶出率都接近100%(95%-99%)。

[0042] 实施例3

[0043] 同实施例1,区别仅在于,将超低贵金属负载量的材料替换为矿石,测试矿石中贵金属的溶出率。结果显示,溶出率接近100%。

[0044] 实施例4

[0045] 同实施例1,区别仅在于,将 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=2:7$ 替换为 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:10$ 。测试贵金属

的溶出率。结果显示,溶出率接近100%。

[0046] 实施例5

[0047] 同实施例1,区别仅在于,将 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=2:7$ 替换为 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=10:1$ 。测试贵金属的溶出率。结果显示,溶出率接近100%。

[0048] 实施例6

[0049] 同实施例1,区别仅在于,将 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=2:7$ 替换为 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 。测试贵金属的溶出率。结果显示,溶出率接近100%。

[0050] 实施例7

[0051] 本实施例验证了千克级的电子CPU材料(1.137kg)和矿石(1.169kg)的溶解效果,溶解过程同实施例1。经检测,溶解时间为12h时,分别有18.3毫克和26.1毫克的金从CPU板和矿石中溶解出来。溶解时间延长至48h后,分别捕获32.5毫克和65.9毫克的金。电子CPU材料和矿石溶解前后的对比图见图4。

[0052] 对比例1

[0053] 将1.137kg电子CPU材料与王水混合均匀(王水的用量为可以浸没电子CPU材料即可),静置反应4h。观察溶解后的电子CPU材料的外观。

[0054] 将1.137kg电子CPU材料、50g二氧化钛光加入到乙腈和二氯甲烷的混合溶液($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{二氯甲烷}}=2:7$,乙腈和二氯甲烷的混合溶液能够浸没所述电子CPU材料即可)中,用紫外光照射4h。观察溶解后的电子CPU材料的外观。结果见附图5。可以看出,与现有技术中效率较高的王水方法进行比较,王水反应剧烈,产生有毒气体,如一氧化氮和氯气,并使CPU板开裂,而本申请中溶出的CPU材料更加干净、彻底,且更安全环保,具有极高的竞争力。

[0055] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

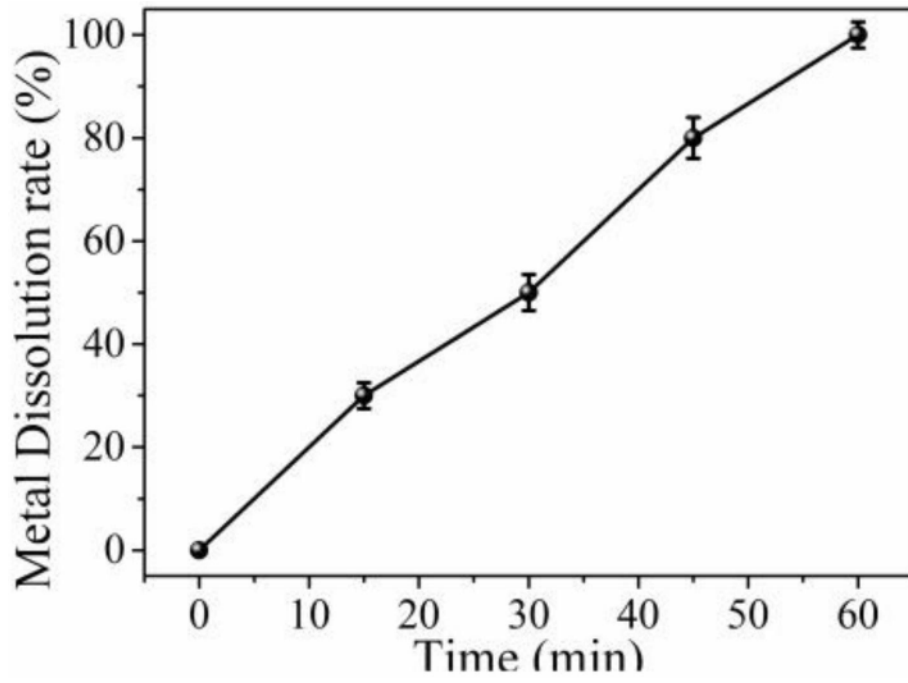


图1

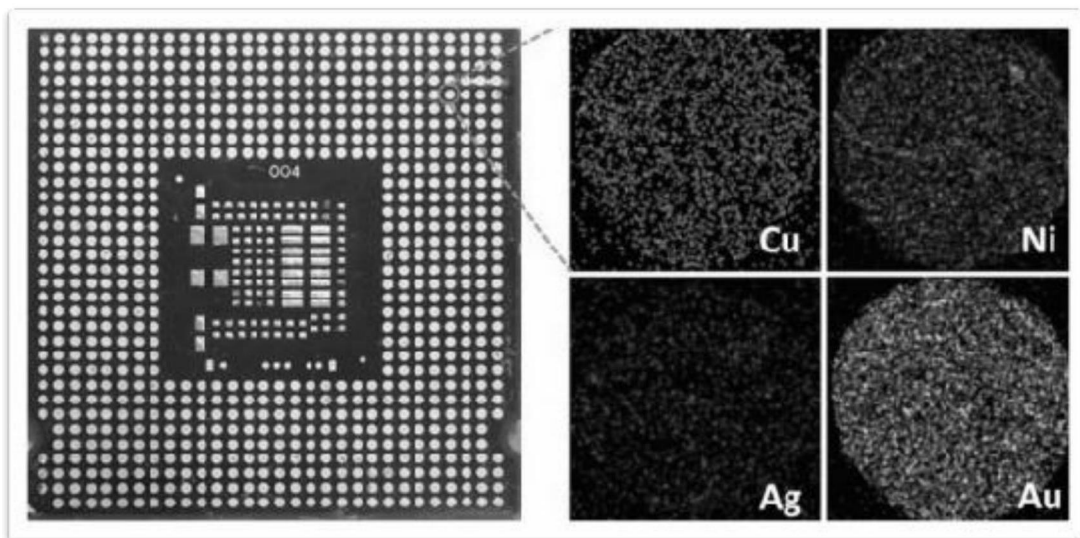


图2

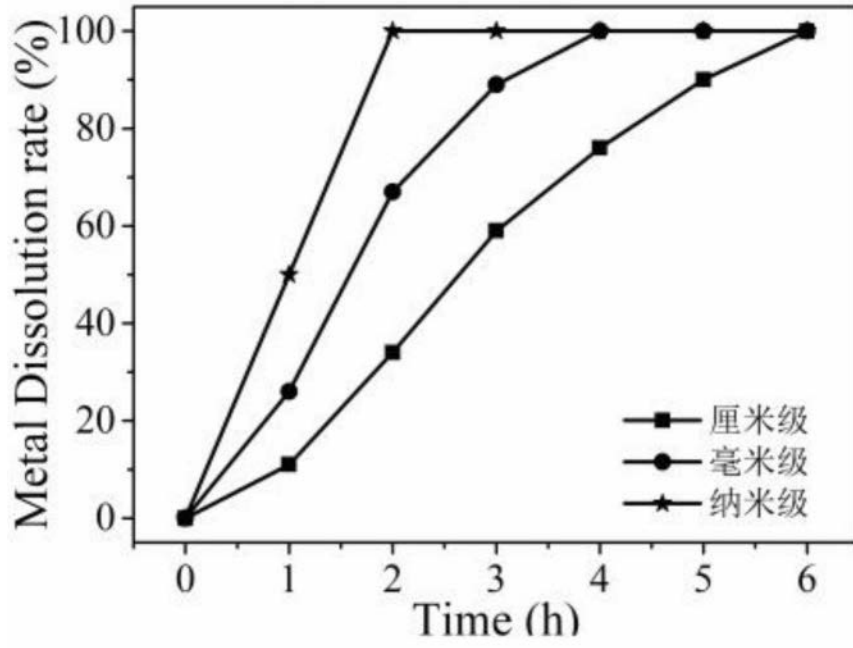


图3

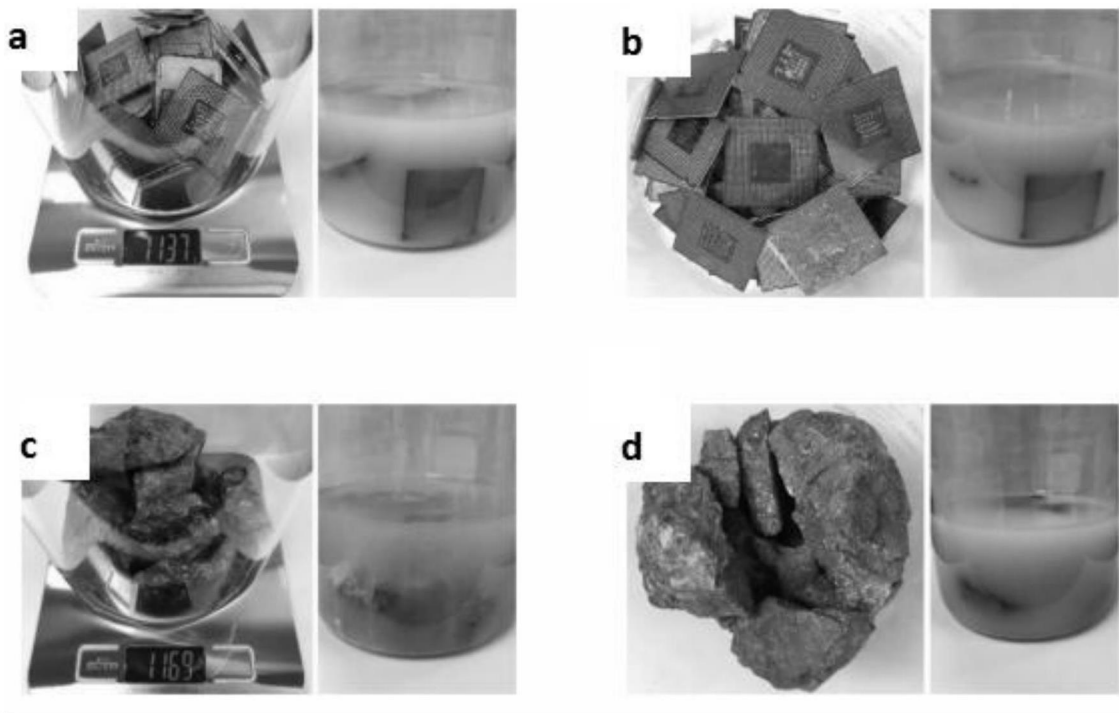


图4

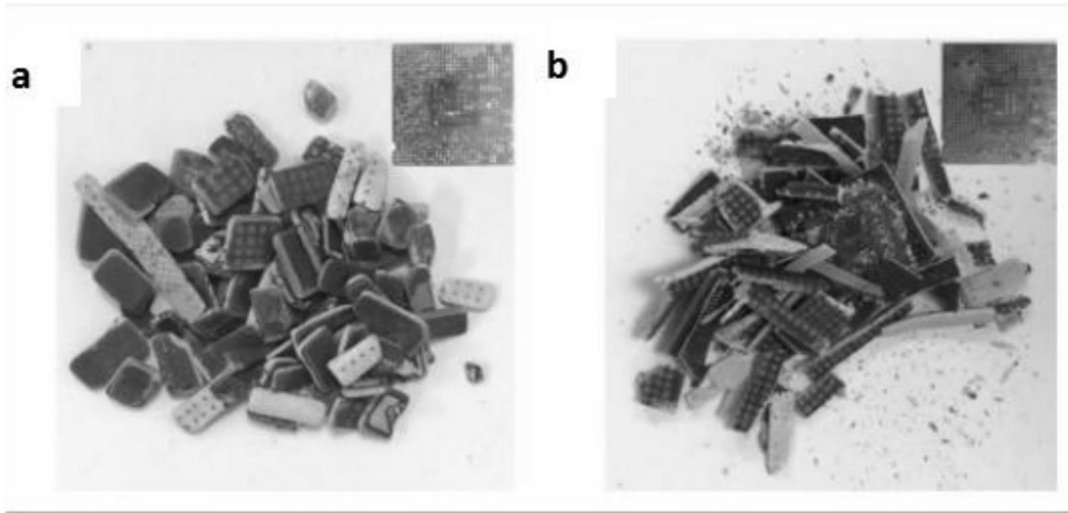


图5