



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104263936 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201410407286.5

G22B 11/00(2006.01)

(22)申请日 2014.08.18

C08G 73/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王梦頔

申请公布号 CN 104263936 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(73)专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

(72)发明人 田华雨 李钰策 陈学思 林琳

陈杰 郭兆培 焦自学

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

分离、回收贵金属的方法

(57)摘要

本发明提供了一种分离、回收贵金属的方法,包括:将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物;将所述沉淀物后处理,得到贵金属。本发明的方法使得硫脲改性的聚乙烯亚胺选择性地与金、铂、铋、钨、铈、钨和钼作用,而不跟银、铁、铜等金属离子作用,从而将贵金属元素分离。同时,本发明通过硫脲改性的聚乙烯亚胺的静电吸附作用、硫脲与贵金属的交联作用相结合,使得其对于贵金属回收率高。此外,本发明提供的分离、回收贵金属方法无需有机溶剂,具有环境友好的特点。

1. 一种分离、回收贵金属的方法,包括:

A) 将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物;

所述硫脲改性的聚乙烯亚胺选自C1-C7的直链烷基、支链烷基和芳香基硫脲改性的聚乙烯亚胺中的一种或几种;

B) 将所述沉淀物后处理,得到贵金属。

2. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述步骤A)还包括将所述含有贵金属的废液过滤、调节pH值。

3. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述后处理选自火法冶金法、强酸处理法和湿法冶金法中的一种或几种。

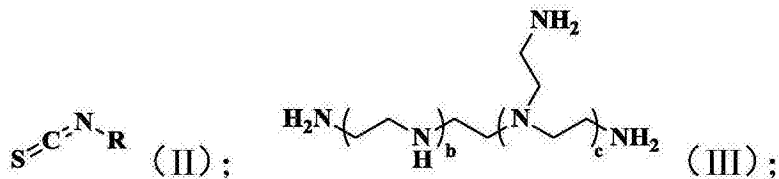
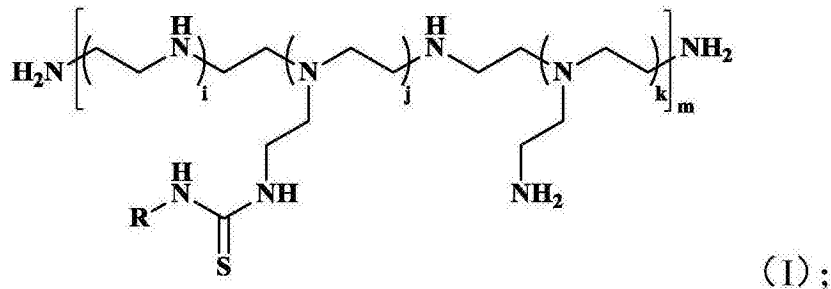
4. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述贵金属选自金、铂、铋、钨、铈、钨和钡的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述硫脲改性的摩尔比为1%~60%。

6. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺中的硫元素与贵金属废液中的贵金属元素的摩尔比为(0.05~3):1。

7. 根据权利要求1所述的分离、回收贵金属的方法,其特征在于,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺采用以下方法制备:

在无水条件下,式(III)所示的聚乙烯亚胺与式(II)所示的化合物在有机溶剂中反应,得到如式(I)所示硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物:



其中,R为直链或支链烷基、环烷基或芳香基;

i, j, k, m为聚合度,  $i/m + j/m + k/m = 1$ ,  $0 < i/m < 1$ ,  $0 < j/m < 1$ ,  $0 \leq k/m < 1$ ;

a, b, c为聚合度,所述式(I)所示的改性聚乙烯亚胺的数均分子量为2000~2000000。

8. 硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物作为贵金属回收材料的应用。

## 分离、回收贵金属的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及贵金属生产、精炼技术领域,尤其是涉及一种分离、回收贵金属的方法。

### 背景技术

[0002] 贵金属主要指金和铂族金属(钌、铑、钯、铱、铕、铂)等金属元素。这些金属大多具有美丽的色泽,较强的化学稳定性及其他无可取代的优良的理化性能,如良好的导电、导热能力等,因此被广泛应用于装饰品行业、电子工业、汽车工业等行业。同时由于其优良的化学稳定性,使得其成为国家战略储备物资。然而,这类贵金属资源在地球上储量较少,并且很多矿产资源的品级较低,增加了其开采难度。高新技术产业如电子工业等所产生的工业废水中这些贵金属资源的含量往往较高,而有数据显示废弃电子线路板等电子产品废弃物中含有3%~8%的贵金属元素,直接将这些废弃物及废水排放至环境中会造成严重的重金属污染,同时也是极大的资源浪费。因此,开发高效的贵金属分离、回收再利用的技术的需求日益增大。

[0003] 传统的从工业废水中分离及回收贵金属的技术主要包括溶剂萃取、材料吸附、氧化还原及沉淀法等。传统技术中,贵金属分离及回收材料在水中的溶解度一般较低,以致在分离回收过程中需要用到各种有机溶剂,导致对环境的二次污染,同时也增加了回收成本,如溶剂萃取法。或者由于材料水溶性差而导致材料与金属离子作用的活性基团较少,从而导致回收效率普遍较低,如材料吸附法等。因而,开发环境友好的高回收效率的贵金属回收材料很有必要。

[0004] 专利授权号为ZL 201010109833.3的中国发明专利公开了利用含巯基的高分子材料与金之间的相互作用制备贵金属回收材料。然而此种方法中,巯基具有较强的氧化还原活性,在氧化或者还原环境下易于变性,导致金属回收率的降低。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种分离、回收贵金属的方法,该方法回收率高且环境友好。

[0006] 本发明提供了一种分离、回收贵金属的方法,包括:

[0007] A)将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物;

[0008] B)将所述沉淀物后处理,得到贵金属。

[0009] 优选的,所述步骤A还包括将所述含有贵金属的废液过滤、调节pH值。

[0010] 优选的,所述后处理选自火法冶金法、强酸处理法和湿法冶金法中的一种或几种。

[0011] 优选的,所述贵金属选自金、铂、铑、钯、铱、钌和钯的一种或几种。

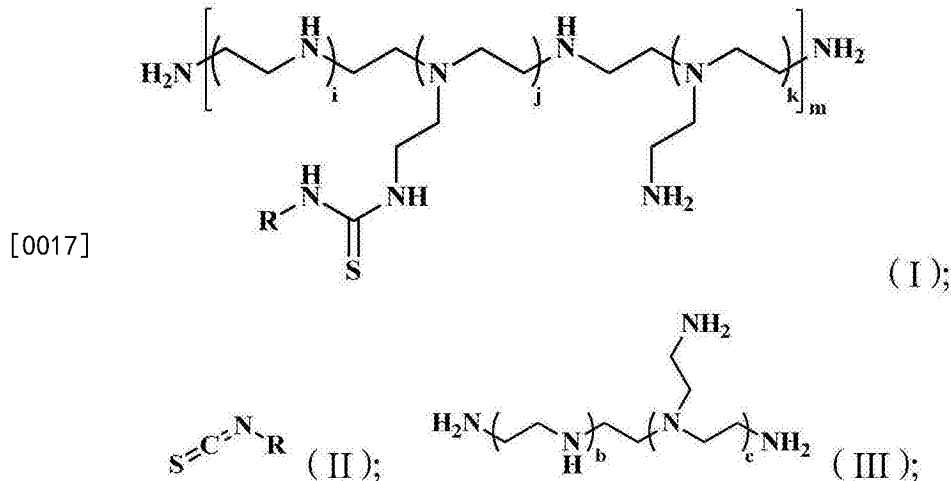
[0012] 优选的,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺选自C1-C7的直链烷基、支链烷基和芳香基硫脲改性的聚乙烯亚胺中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述硫脲改性的摩尔比为1%~60%。

[0014] 优选的,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺中的硫元素与贵金属废液中的贵金属元素的摩尔比为(0.05~3):1。

[0015] 优选的,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺采用以下方法制备:

[0016] 在无水条件下,式(III)所示的聚乙烯亚胺与式(II)所示的化合物在有机溶剂中反应,得到如式(I)所示硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物;



[0018] 其中,R为直链或支链烷基、环烷基或芳香基;

[0019]  $i, j, k, m$ 为聚合度, $i/m+j/m+k/m=1, 0 < i/m < 1, 0 < j/m < 1, 0 \leq k/m < 1$ ;

[0020]  $a, b, c$ 为聚合度,所述式(I)所示的硫脲改性的聚乙烯亚胺的数均分子量为2000~2000000。

[0021] 本发明提供了硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物作为贵金属回收材料的应用。

[0022] 与现有技术相比,本发明提供了一种分离、回收贵金属的方法,包括:将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物;将所述沉淀物后处理,得到贵金属。本发明的方法使得硫脲改性的聚乙烯亚胺选择性地与金、铂、铈、钨、铑、钇和钼作用,而不跟银、铁、铜等金属离子作用,从而将贵金属元素分离。同时,本发明通过硫脲改性的聚乙烯亚胺的静电吸附作用、硫脲与贵金属的交联作用相结合,使得其对于贵金属回收率高。此外,本发明提供的分离、回收贵金属方法无需有机溶剂,具有环境友好的特点。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明实施例4提供的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物的核磁共振氢谱图;

[0024] 图2为本发明实施例4提供的硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物的傅里叶变换红外光谱图;

[0025] 图3为甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺与金属元素在不同质量比条件下回收率的结果图。

## 具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种分离、回收贵金属的方法,包括:

[0027] A)将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物;

[0028] B)将所述沉淀物后处理,得到贵金属。

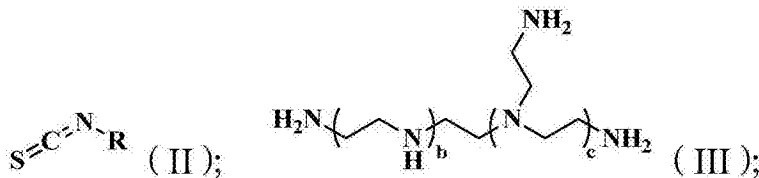
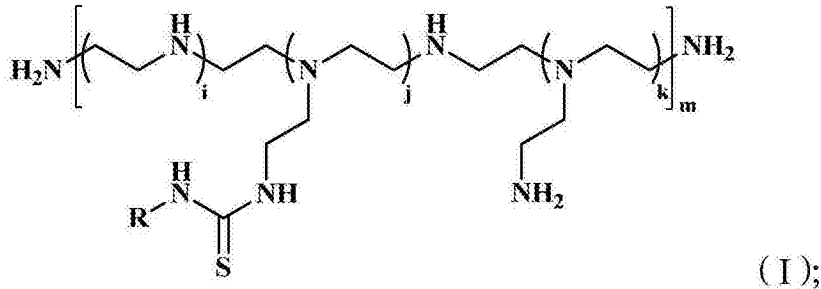
[0029] 本发明将含有贵金属的废液与硫脲改性的聚乙烯亚胺反应,得到沉淀物。具体为将所述含有贵金属的废液过滤、调节pH值,加入硫脲改性的聚乙烯亚胺,搅拌。本发明对于所述过滤方式和调节pH值的方式不进行限定,本领域技术人员熟知的过滤和调节pH值方式均可。所述调节pH值优选为0~3,更优选为1~3。本发明对于搅拌方式不进行限定,本领域技术人员熟知的搅拌方式即可,所述搅拌时间优选为2~4h。搅拌后过滤得到沉淀。

[0030] 本发明对于所述含有贵金属的废液并不限定,可以为含有贵金属氯化物的废液等。

[0031] 在本发明中,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺优选选自C1-C7的直链烷基、支链烷基和芳香基硫脲改性的聚乙烯亚胺中的一种或几种;更优选选自C1-C4的直链烷基、支链烷基和芳香基硫脲改性的聚乙烯亚胺中的一种或几种;最优选选自甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺。

[0032] 本发明对于所述硫脲改性的聚乙烯亚胺的来源不进行限定,可以是市售,也可以按常规方法制备,在本发明中优选按照以下方法制备:

[0033] 在无水条件下,式(III)所示的聚乙烯亚胺与式(II)所示的化合物在有机溶剂中反应,得到如式(I)所示硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物;



[0035] 其中,R为直链或支链烷基、环烷基或芳香基;

[0036]  $i, j, k, m$ 为聚合度, $i/m + j/m + k/m = 1, 0 < i/m < 1, 0 < j/m < 1, 0 \leq k/m < 1$ ;

[0037]  $a, b, c$ 为聚合度,所述式(I)所示的硫脲改性的聚乙烯亚胺的数均分子量为2000~2000000。

[0038] 在本发明中,所述硫脲改性的聚乙烯亚胺中的硫元素与贵金属废液中的贵金属元素的摩尔比优选为(0.05~3):1,更优选为(0.1~0.8):1,最优选为(0.3~0.6):1。

[0039] 所述硫脲改性的摩尔比优选为1%~60%,更优选为10%~50%,最优选为40%。所述贵金属优选选自金、铂、铈、钨、铪、钨和钯的一种或几种。在本发明中,所述贵金属的含量是测定得到的,优选采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)方法测定。

[0040] 本发明优选的具体参数条件如下:

[0041] ICP功率为1kW,冷却气流量为15L/min,辅助气流量和载气流量为1L/min。样品提升量为1mL/min。

[0042] 将所述沉淀物后处理,得到贵金属。所述后处理优选选自火法冶金法、强酸处理法

和湿法冶金法中的一种或几种。具体可以为,将沉淀物火法冶金法得到贵金属氧化物。本发明对于所述火法冶金法的具体方式不进行限定,本领域技术人员熟知的操作和条件即可,可以为氧化焙烧法脱硫,即800~900℃高氧条件下煅烧。

[0043] 本发明也可以为采用强酸处理上述沉淀物,再用湿法冶金法得到贵金属。所述强酸优选为浓度4~8mol/L,体积比为2:1的浓盐酸和浓硝酸的混合酸或者王水。用强酸处理上述沉淀物使得贵金属元素与硫脲改性的聚乙烯亚胺解除交联状态,从而进行分离。所述沉淀物和强酸的质量比为(1~4):(80~100),所述强酸的处理时间为2~4h。

[0044] 本发明提供了硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物作为贵金属回收材料的应用。

[0045] 本发明的方法使得硫脲改性的聚乙烯亚胺选择性地与金、铂、铈、钷、铈、钆和钇作用,而不跟银、铁、铜等金属离子作用,从而将贵金属元素分离。同时,本发明通过硫脲改性的聚乙烯亚胺静电吸附作用、硫脲与贵金属的交联作用相结合,使得对于贵金属回收率高。此外,本发明提供的分离、回收贵金属方法无需有机溶剂,具有环境友好的特点。

[0046] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的分离、回收贵金属的方法进行详细描述。

[0047] 实施例1~9

[0048] 在无水条件下,分别称取1.0克不同分子量的支化聚乙烯亚胺(PEI)于不同的干燥反应瓶中,分别加入30毫升二氯甲烷,搅拌至完全溶解;按照聚乙烯亚胺分子中的总氨基摩尔数的0.01%~100%称取异硫氰酸甲酯(如表1所示),分别溶解于20毫升二氯甲烷中,逐滴缓慢地将异硫氰酸甲酯的二氯甲烷溶液滴加到聚乙烯亚胺溶液中。25℃条件下反应24小时。反应完成后,旋转蒸发除去溶剂二氯甲烷。然后用水将产物重新溶解,用一次蒸馏水透析除去未反应的杂质,冷冻干燥得到甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺纯品。

[0049] 以氘代水为溶剂分别对上述甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺进行核磁共振分析,结果参见图1,图1为本发明实施例4提供的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物的核磁共振氢谱图,在图1中,化学位移2.91ppm的信号峰为甲基硫脲结构中甲基的信号峰,2.6~3.2ppm间的几处宽峰为聚乙烯亚胺的亚甲基的信号峰。

[0050] 分别对上述甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺进行傅里叶变换红外光谱分析,结果参见图2,图2为本发明实施例4提供的硫脲改性的聚乙烯亚胺共聚物的傅里叶变换红外光谱图,在图2中,波数为1354 $\text{cm}^{-1}$ 出现的峰为硫羰基的伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ );波数为1539 $\text{cm}^{-1}$ 出现的峰为N-C-N伸缩振动的吸收峰( $\nu_{\text{N}-\text{C}-\text{N}}$ )。

[0051] 对所述甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺进行核磁共振分析,并根据核磁共振谱图计算其数均分子量和平均硫脲摩尔改性比例,结果参见表1。

[0052] 表1本发明实施例1~9所使用的聚乙烯亚胺类型、异硫氰酸甲酯的投料质量和提供的产物的数均分子量、甲基硫脲改性摩尔比例及产率

[0053]

实 施 例	聚乙烯亚胺种类	异硫氰酸甲酯 质量(克)	产物数均分子 量	硫脲改性摩 尔比例	产率(%)
1	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.173	29325	10.0%	99.2
2	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.343	33575	20.0%	98.9
3	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.510	37750	30.0%	97.2
4	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.690	42250	40.0%	97.7
5	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.861	46525	50.0%	95.3
6	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.031	50775	60.0%	96.3
7	支化 PEI ( $M_w=1.8k$ )	0.341	2413	20.0%	93.3
8	支化 PEI ( $M_w=100k$ )	0.339	133900	20.0%	96.3
9	支化 PEI ( $M_w=750k$ )	0.334	992000	20.0%	94.7

[0054] 实施例10~18

[0055] 在无水条件下,分别称取1.0克不同分子量的支化或线性聚乙烯亚胺于不同的干燥反应瓶中,分别加入30毫升二氯甲烷,搅拌至完全溶解;按照聚乙烯亚胺分子中的总氨基摩尔数的0.01%~100%称取异硫氰酸正己酯(如表2所示),分别溶解于20毫升二氯甲烷中,逐滴缓慢地将异硫氰酸正己酯的二氯甲烷溶液滴加到聚乙烯亚胺溶液中。25℃条件下反应24小时。反应完成后,旋转蒸发除去溶剂二氯甲烷。然后用水将产物重新溶解,用一次蒸馏水透析除去未反应的杂质,冷冻干燥得到正己基硫脲改性的聚乙烯亚胺纯品。

[0056] 对所述正己基硫脲改性的聚乙烯亚胺进行核磁共振分析,并根据核磁共振谱图计算其数均分子量和平均硫脲摩尔改性比例,结果参见表2。

[0057] 表2本发明实施例10~18所使用的聚乙烯亚胺类型、异硫氰酸正己酯的投料质量和提供的产物的数均分子量、正己基硫脲改性摩尔比例及产率

[0058]

实 施 例	聚乙烯亚胺种类	异硫氰酸正己 酯质量(克)	产物数均分子 量	硫脲改性摩 尔比例	产率(%)
10	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.332	33300	10.0%	99.7
11	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.664	41600	20.0%	94.8
12	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.997	49925	30.0%	96.5
13	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.330	58250	40.0%	97.6
14	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.666	66650	50.0%	98.4
15	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	2.001	75025	60.0%	95.1
16	支化 PEI ( $M_w=1.8k$ )	0.646	2964	20.0%	92.8
17	支化 PEI ( $M_w=100k$ )	0.667	166700	20.0%	96.3
18	支化 PEI ( $M_w=750k$ )	0.659	1244250	20.0%	95.7

[0059] 实施例19~27

[0060] 在无水条件下,分别称取1.0克不同分子量的支化或线性聚乙烯亚胺于不同的干燥反应瓶中,分别加入30毫升二氯甲烷,搅拌至完全溶解;按照聚乙烯亚胺分子中的总氨基摩尔数的0.01%~100%称取异硫氰酸苄酯(如表2所示),分别溶解于20毫升二氯甲烷中,逐滴缓慢地将异硫氰酸苄酯的二氯甲烷溶液滴加到聚乙烯亚胺溶液中。25℃条件下反应24小时。反应完成后,旋转蒸发除去溶剂二氯甲烷。然后用水将产物重新溶解,用一次蒸馏水透析除去未反应的杂质,冷冻干燥得到苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺纯品。

[0061] 对所述苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺进行核磁共振分析,并根据核磁共振谱图计算其数均分子量和平均硫脲摩尔改性比例,结果参见表3。

[0062] 表3本发明实施例19~27所使用的聚乙烯亚胺类型、异硫氰酸苄酯的投料质量和提供的产物的数均分子量、苄基硫脲改性摩尔比例及产率

[0063]

实 施 例	聚乙烯亚胺种类	异硫氰酸苄酯 质量(克)	产物数均分子 量	硫脲改性摩 尔比例	产率(%)
19	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.347	33675	10.0%	98.5
20	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	0.693	42325	20.0%	95.3
21	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.053	51325	30.0%	99.1
22	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.340	58500	40.0%	96.9



[0064]

23	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	1.743	68575	50.0%	93.5
24	支化 PEI ( $M_w=25k$ )	2.093	77325	60.0%	95.8
25	支化 PEI ( $M_w=1.8k$ )	0.693	3047	20.0%	90.8
26	支化 PEI ( $M_w=100k$ )	0.701	170100	20.0%	95.9
27	支化 PEI ( $M_w=750k$ )	0.700	1275000	20.0%	92.7

[0065] 实施例28

[0066] 分别以实施例1~6制备的不同比例甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为10%、20%、30%、40%、50%、60%)进行贵金属回收实验。分别配制1克(金)每升的氯化金水溶液(pH=2)及1克每升的不同比例硫脲改性的聚乙烯亚胺水溶液。取10毫升氯化金水溶液,向其中加入不同体积的硫脲改性的聚乙烯亚胺水溶液,搅拌处理2—4小时。过滤,取不溶的固体沉淀,采用本发明所述的方法分别测定其中金与硫的含量,按照硫含量计算出其中所含的硫脲改性的聚乙烯亚胺的质量,计算得到每克聚合物所回收的金的质量,即为该材料在该比例下的回收效率( $g_{金}/g_{材料}$ )。最大回收效率结果如表4所示,表4为甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺对于金的回收率。

[0067] 表4甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺对于金的回收率

[0068]

硫脲含量 (占总结构单元 比例)	10%	20%	30%	40%	50%	60%
最大金回收效率 ( $g_{金}/g_{材料}$ )	0.58	1.93	2.75	3.27	2.47	0.13
最大回收效率时 加入的硫脲改性 聚乙烯亚胺体积 (毫升)	12.0	6.0	4.0	3.5	4.5	6.0

[0069] 实施例29

[0070] 配制每升含1克每种金属的氯化金及氯化铁的混合水溶液(pH~2),1克每升的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为40%,由实施例4制备)的水溶液。取10毫升氯化金/氯化铁水溶液,将不同体积的上述硫脲改性的聚乙烯亚胺的水溶液加入氯化金水/氯化铁溶液之中,搅拌处理2~4小时。过滤取滤液,测定滤液中残留的金元素及铁元素含量,计算被材料沉淀的金属元素的质量占各自的总金属质量即为在该质量比条件下材料对金元素或铁元素的回收率(%)。不同硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为40%,由实施例4制备)与金属元素质量比条件下回收率的结果如附图3所示,图3为甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺与金属元素在不同质量比条件下回收率的结果图;从图3可以看出,随硫脲改性聚乙烯亚胺与金属的质量比的增加,在所有比例条件下对铁元素均没有有效的吸附作用,

回收效率近乎为零;而其对金元素却可以分离回收。

[0071] 实施例30

[0072] 分别配制1克(金)每升的氯化金的水溶液(pH~2),1克(钯)每升的四氯钯酸钾的水溶液(pH~2),1克(铂)每升的氯铂酸钾的水溶液(pH~2),1克(铱)每升的氯铱酸的水溶液(pH~2),1克(铑)每升的三氯化铑的水溶液(pH~2),1克(铈)每升的三氯化铈的水溶液(pH~2),1克(钕)每升的三氯化钕的水溶液(pH~2),1克每升的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为40%)水溶液。取10毫升各贵金属水溶液,将不同体积的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺的水溶液分别加入各贵金属的水溶液中,搅拌处理2~4小时。过滤,取不溶的固体沉淀,分别测定其中金、钯、铂、铱、铑、铈、钕与硫的含量,按照硫含量计算出其中所含的甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺的质量,计算得到材料对钯的回收效率( $g_{\text{贵金属}}/g_{\text{材料}}$ )。甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺对各贵金属元素的最大回收效率结果如表5所示。

[0073] 表5甲基硫脲改性的聚乙烯亚胺对不同贵金属的最大回收效率表

[0074]

<sup>26</sup> 铁(III)	<sup>27</sup> 钴(II)	<sup>28</sup> 镍(II)	<sup>29</sup> 铜(II)
—	—	—	—
<sup>44</sup> 钕(III)	<sup>45</sup> 铈(III)	<sup>46</sup> 钯(II)	<sup>47</sup> 银(I)
2.61	2.03	2.31	—
<sup>76</sup> 铱(III)	<sup>77</sup> 铑(III)	<sup>78</sup> 铂(IV)	<sup>79</sup> 金(III)
2.97	3.22	3.16	3.27

[0075] 其中“—”表示无沉淀产生,回收效率为0。金属元素左上标为其原子序数,右侧为实验中所用的氯化物的价态。

[0076] 实施例31

[0077] 分别配制1克(金)每升的氯化金的水溶液(pH~2),1克(钯)每升的四氯钯酸钾的水溶液(pH~2),1克(铂)每升的氯铂酸钾的水溶液(pH~2),1克(铱)每升的氯铱酸的水溶液(pH~2),1克(铑)每升的三氯化铑的水溶液(pH~2),1克(铈)每升的三氯化铈的水溶液(pH~2),1克(钕)每升的三氯化钕的水溶液(pH~2),1克每升的己基硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为40%)水溶液。取10毫升各贵金属水溶液,将不同体积的己基硫脲改性的聚乙烯亚胺的水溶液分别加入各贵金属的水溶液中,搅拌处理2~4小时。过滤,取不溶的固体沉淀,分别测定其中金、钯、铂、铱、铑、铈、钕与硫的含量,按照硫含量计算出其中所含的己基硫脲改性的聚乙烯亚胺的质量,计算得到材料对钯的回收效率( $g_{\text{贵金属}}/g_{\text{材料}}$ )。己基硫脲改性的聚乙烯亚胺对各贵金属元素的最大回收效率结果如表6所示。

[0078] 表6己基硫脲改性的聚乙烯亚胺对不同贵金属的最大回收效率表

[0079]

<sup>26</sup> 铁(III)	<sup>27</sup> 钴(II)	<sup>28</sup> 镍(II)	<sup>29</sup> 铜(II)
—	—	—	—
<sup>44</sup> 钨(III)	<sup>45</sup> 铈(III)	<sup>46</sup> 钡(II)	<sup>47</sup> 银(I)
2.01	1.72	1.92	—
<sup>76</sup> 钨(III)	<sup>77</sup> 铈(III)	<sup>78</sup> 铂(IV)	<sup>79</sup> 金(III)
2.34	2.56	2.61	2.71

[0080] 其中“—”表示无沉淀产生,回收效率为0。金属元素左上标为其原子序数,右侧为实验中所用的氯化物的价态。

[0081] 实施例32

[0082] 分别配制1克(金)每升的氯化金的水溶液(pH~2),1克(钡)每升的四氯钡酸钾的水溶液(pH~2),1克(铂)每升的氯铂酸钾的水溶液(pH~2),1克(铈)每升的氯铈酸的水溶液(pH~2),1克(钨)每升的三氯化钨的水溶液(pH~2),1克(铈)每升的三氯化铈的水溶液(pH~2),1克(钨)每升的三氯化钨的水溶液(pH~2),1克每升的苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺(硫脲改性摩尔比例为40%)水溶液。取10毫升各贵金属水溶液,将不同体积的苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺的水溶液分别加入各贵金属的水溶液中,搅拌处理2~4小时。过滤,取不溶的固体沉淀,分别测定其中金、钡、铂、铈、钨、铈、钨与硫的含量,按照硫含量计算出其中所含的苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺的质量,计算得到材料对钡的回收效率(g贵金属/g材料)。苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺对各贵金属元素的最大回收效率结果如表6所示。

[0083] 表7苄基硫脲改性的聚乙烯亚胺对不同贵金属的最大回收效率表

[0084]

<sup>26</sup> 铁(III)	<sup>27</sup> 钴(II)	<sup>28</sup> 镍(II)	<sup>29</sup> 铜(II)
—	—	—	—
<sup>44</sup> 钨(III)	<sup>45</sup> 铈(III)	<sup>46</sup> 钡(II)	<sup>47</sup> 银(I)
1.87	1.64	1.71	—
<sup>76</sup> 钨(III)	<sup>77</sup> 铈(III)	<sup>78</sup> 铂(IV)	<sup>79</sup> 金(III)
2.11	2.43	2.50	2.72

[0085] 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。

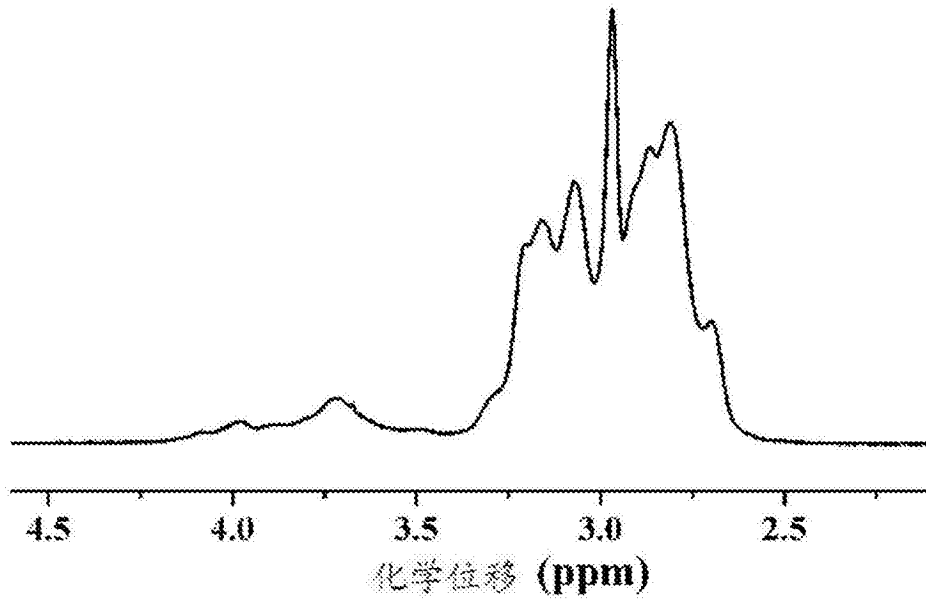


图1

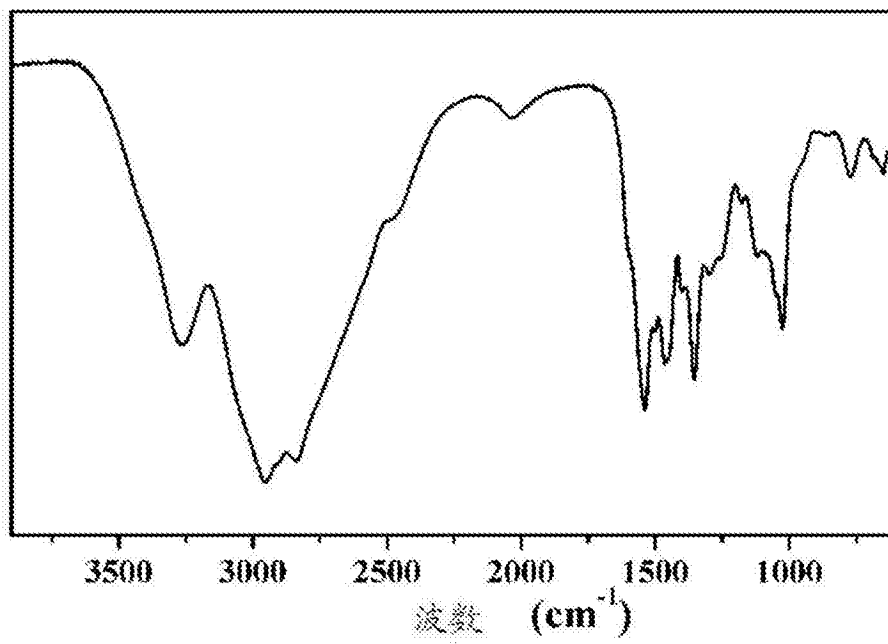


图2

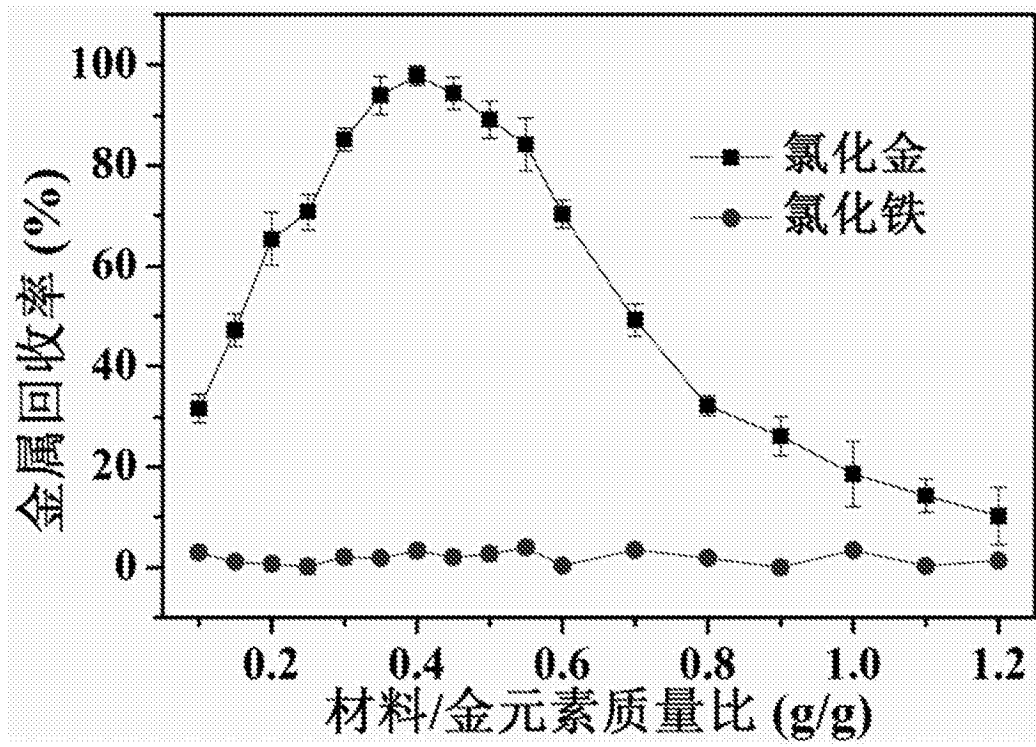


图3