

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.005

# 废弃电路板中金的浸取研究

石开仪, 张凌峰, 丁伟丽

(1. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004. 2. 煤系固体废弃物资源化利用特色重点实验室, 贵州 六盘水 553004)

**摘 要:**为回收电子废弃物中的贵金属金, 先对废弃电路板进行破碎、焚烧得到灰渣, 用原子吸收法对灰渣中的金等元素进行测定; 然后用盐酸和硝酸对灰渣中的贱金属进行溶解, 用盐酸和氯酸钠对金进行溶解; 最后用 X-射线光电能谱对粉末金进行分析。结果发现, 电路板灰渣中金、铅、镉、铬的平均含量分别为 0.097 2、5.164 9、0.003 9 和 0.099 7 mg/g; 盐酸和氯酸钠浓度越高, 金的提取率越高; 当盐酸浓度和氯酸钠浓度分别为 3.0 mol/L 和 12 g/L 时, 粉末金的提取率为 71.40%; 粉末金中含有大量纯金和少量主要为  $\text{SiO}_2$  的杂质。

**关键词:**电子废弃物; 浸取; 贵金属; 金

中图分类号: TQ13; TF83

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)06-0537-03

## Study on Leaching of Gold from Abandoned Circuit Board

SHI Kaiyi, ZHANG Lingfeng, DING Weili

(1. Department of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China; 2. Characteristic Key Laboratory of Coal Series Solid Waste Recycling Utilization, Liupanshui 553004, China)

**Abstract:** In order to recover the precious metal gold in the electronic waste, the waste circuit board was firstly broken and burned to get the ash residue, and the gold and other elements in the ash residue were determined by atomic absorption method. Then hydrochloric acid and nitric acid were used to dissolve the base metal in the ash residue, and hydrochloric acid and sodium chlorate were used to dissolve the gold. Finally, the powder gold was analyzed by X-ray photoelectric spectroscopy. The results show that the average contents of gold, lead, cadmium and chromium in the board slag are 0.097 2, 5.1649, 0.0039 and 0.099 7 mg/g, respectively. The higher the concentration of hydrochloric acid and sodium chlorate, the higher the extraction rate of gold. When the concentration of hydrochloric acid and sodium chlorate is 3.0 mol/L and 12 g/L respectively, the extraction rate of gold powder is 71.40%. Powder gold contains a large amount of pure gold and a small amount of impurities mainly  $\text{SiO}_2$ .

**Key words:** e-waste; leaching; precious metal; gold

随着我国经济的快速发展和科技的迅速推广, 电视机、电脑、手机等电子产品不断进入人们的生活, 在提高生活质量的同时产生了大量的电子废品。据统计, 目前我国每年家电产品的报废量约为 5 000 万台<sup>[1,2]</sup>。报废家电产品中的电器、电子元件由于落后淘汰或者损坏无法进一步使用而成为电子废弃物<sup>[3,4]</sup>。电子废弃物成分复杂, 若将其进行填埋处理, 其中的有害物质如重金属会通过雨水进入土壤, 流入河流和地下水, 影响人们的健康。这些废弃

物中所含的重金属如金、铜、铅等也是一种重要的资源。因此, 若将贵金属再生利用, 不仅能减少重金属对环境的污染, 还具有较好的经济价值<sup>[5]</sup>。

常用的电子废弃物处理方法有洗选法、焚烧法、化学处理法、生物浸出法和微波辅助浸出法等<sup>[6-8]</sup>, 其中化学试剂浸出法的浸出率较高。本文将物理法和化学浸出法相结合得到粉末金, 首先将电子废弃物经过机械破碎和焚烧、再用盐酸和硝酸对贱金属进行浸出, 最后用盐酸和氯酸钠对贵金属进行浸出。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验用电路板为购置于废品收购站的电脑主板。主要试剂有: 硝酸(优级纯)、盐酸(分析纯)、氯酸钠(分析纯)、氯化亚铁(分析纯)。所用到的仪器设备有: AA-7003 型原子吸收分光光度计、Genesis Apex 型 X-射线光电能谱仪(XPS)和 quanta600 型扫描电

收稿日期: 2016-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(51504134), 贵州省重点支持学科项目(黔学位合字 ZDXK[2016]24 号), 贵州省“125 计划”重大科技专项(黔教合重大专项字[2013]026 号), 六盘水师范学院创新团队(LPSSYKJTD201401)资助项目

作者简介: 石开仪(1983-), 布依族, 贵州平塘人, 副教授, 工学博士。研究方向: 矿产资源加工与利用研究。

电话: 0858-8600172, E-mail: 157263069@qq.com



镜(SEM)。

## 1.2 电路板的预处理

首先将废旧电路板剪碎至1寸大小的碎片,然后在马弗炉中进行燃烧,温度控制在450℃,恒温燃烧8h,最后再将灰渣放进封闭式制样机中破碎成粉末。

## 1.3 灰渣中金属的消解及其含量测定

首先用各金属(金、铅、镉、铬)标准溶液配制一系列浓度的溶液,再通过原子吸收分光光度计测定其吸光度;然后以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

称取一定质量的电路板灰渣置于聚四氟乙烯烧杯内,加入体积比为1:1的硝酸反应,然后置于电热板上加热蒸干残留硝酸。冷却之后加入25mL的王水,继续加热到冒白烟近干为止;冷却以后加入适当的蒸馏水并过滤,将滤液转入到1L容量瓶中,并用蒸馏水定容。做3组平行样。测定上述消解液的吸光度,通过标准曲线找到对应的浓度。

## 1.4 电路板灰渣中金的提取

取500g灰化的电路板,利用盐酸除去其中的二氧化硅和贱金属。在100℃条件下反应1h,反复浸出几次,去除上层清液后再过滤。然后向滤渣中加入硝酸,在65℃下反应1h后再过滤,以将银和钯等金属浸出。再向滤渣中加入不同浓度盐酸和氯酸钠溶解贵金属,在95℃下反应5h,反复共浸3次。将3次浸出液合并。最后对浸出液加热浓缩,向浓缩溶液中加入氯化亚铁溶液,静置5h后过滤、干燥,即可得到粉末状的金。

## 1.5 粉末金的SEM与XPS分析

采用SEM和XPS对提取的粉末金进行扫描分析。其操作步骤为:①光片制作:将要检测样品具有代表性的部分制作成15mm×15mm×10mm规格的光片;②镀膜:将制作好的光片喷碳或喷金,确保样品表面导电;③检测:将镀膜后的光片放入样品仓内,抽真空后进行扫描,检测电压为20kV、电流为100μA。

# 2 试验结果及讨论

## 2.1 电路板灰渣中金属含量测定

测得金的标准曲线(吸光度 $y$ 与浓度 $x$ 的关系)的线性方程为: $y=0.2158x+0.00027$ ,方程高度显著。根据原子吸收分光光度法测得3组灰渣消解液的吸光度,通过标准曲线计算可得灰渣中金的平均含量为0.0972mg/g,镉的平均含量为0.0039mg/g,铅的平均含量为5.1649mg/g,铬的平均含量为

0.0997mg/g。

## 2.2 电路板灰渣中金的最优提取条件

考虑不同浓度的盐酸和氯酸钠对电路板灰渣中金提取的影响,将得到的粉末金干燥称重,按照式(1)计算金的提取率 $\eta$ :

$$\eta = \frac{m_1}{0.0972 \times 10^{-3} \times 500} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_1$ 为各组实验粉末金的质量,g;0.0972为灰渣中金的理论含量,mg/g;500为灰渣质量,g。

实验结果如图1所示。当盐酸浓度由1mol/L增加至4mol/L时,对应的氯酸钠浓度由8g/L增至14g/L,金的提取率由44.65%增至73.05%。当盐酸浓度为3mol/L、氯酸钠浓度为12g/L时,金的提取率为71.40%。综合考虑成本,取3mol/L盐酸、12g/L氯酸钠为最佳提金工艺参数。

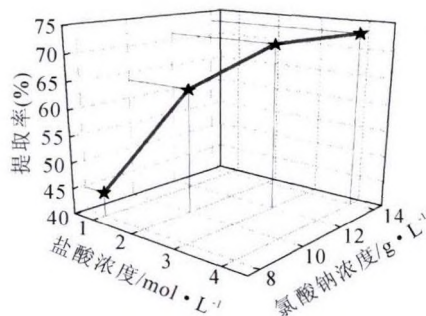


图1 盐酸与氯酸钠对粉末金提取的影响  
Fig.1 Influence of hydrochloric acid and NaClO<sub>3</sub> onto gold extraction

## 2.3 粉末金形态分析

粉末金中金的形貌如图2至图4所示。图2和图3中金为片状,宽度为5~10μm,长度为20~70μm。图4中粉末金为颗粒状,直径约为10μm。经能谱分析,图2至图4所示的各种形态的金纯度均为100%,典型能谱结果见图5。



图2 粗粒片状纯金的SEM形貌  
Fig.2 SEM image of pure coarse slice gold

在粉末金中也检测到少量杂质,其中粉末金中O元素含量最高,占比80.52%~83.27%;其次是Si,占比11.16%~16.87%,可见杂质主要以SiO<sub>2</sub>的形式存在。除此之外,还有少量Cu、Al、Fe、Na等金属元素<sup>[9,10]</sup>,主要以氧化物的形式存在。





图3 细粒片状纯金的 SEM 形貌  
Fig.3 SEM image of pure fine slice gold

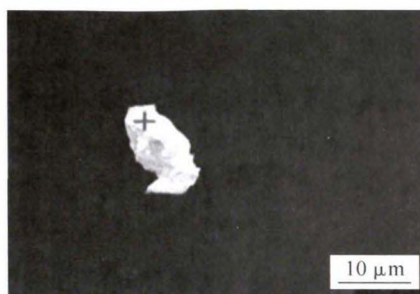


图4 颗粒状纯金的 SEM 形貌  
Fig.4 SEM image of pure granular gold

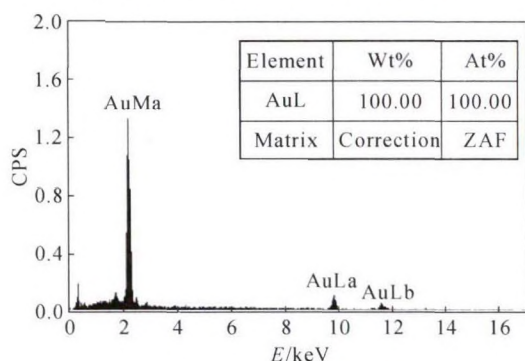


图5 纯金的能谱图分析  
Fig.5 XPS spectra of pure gold

### 3 结论

(1)金含量与吸光度呈高度线性关系。电路板灰渣中金的含量平均值为 0.097 2 mg/g。

(2)盐酸浓度和氯酸钠浓度越高,灰渣中金的提取率越高;当盐酸浓度和氯酸钠浓度分别为 3 mol/L 和 12 g/L 时,粉末金的提取率为 71.40%。

(3)粉末金产品中含有大量高纯度金,也检测到少量杂质。杂质主要以  $\text{SiO}_2$  为主,同时含有 Fe、Cu、Na、Al 的氧化物。

### 参考文献:

- [1] 王超虹. 废旧家电逆向物流运作模式选择研究[D]. 太原:中北大学, 2014.
- [2] Li Jinhui, Tian Baoguo, Liu Tongzhou, et al. Status quo of e-waste management in mainland China [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2006, 8(1):13-20.
- [3] 姚蕾. 微波辅助浸取废弃电路板中铅锡铈[D]. 昆明:昆明理工大学, 2015.
- [4] 刘洋成. 电子废弃物粗放拆解对重金属和溴系阻燃剂迁移特性的影响研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- [5] Petter P M H, Veit H M, Bernardes A M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones [J]. Waste Management, 2014(34):475-482.
- [6] 李晶莹, 黄璐. 石硫合剂法浸取废弃线路板中金的试验研究[J]. 黄金, 2009, 30(10):48-51.
- [7] Zhang Jiantao, Shen Shaobo, Cheng Yao, et al. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144-145(4):114-123.
- [8] 林龙沅, 陈海焱, 张明星, 等. 废旧印刷电路板剪切式粉碎的试验研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(4):51-53.
- [9] 王亚敏, 汪洪捷, 张卓勇. 松花粉的红外光谱、扫描电镜和 X 射线能谱仪分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(11):1797-1800.
- [10] Chang Jinliang, Jing Yingli, Chuan Jingma. Review on cyanogenic bacteria for gold recovery from e-waste [J]. Advanced Materials Research, 2014(878):355-367.

(上接第 536 页)

在于 AC7A 合金铸态组织中。

(2)Er 元素能够明显细化 AC7A 铝镁合金的组织,其铸态组织由发达的树枝晶演变成晶胞状。

(3)添加 0.4%的稀土 Er 元素,AC7A 综合力学性能有了一定提升,抗拉强度、屈服强度及伸长率分别为 265 MPa、138 MPa、15%。

### 参考文献:

- [1] W. KHALIFA, Y. TSUNEKAWA Production of grain-refined AC7A Al-Mg alloy via solidification in ultrasonic field [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 26(2016) 930-937.
- [2] S. Lathabai, P.G. Lloyd The effect of scandium on the microstruc-

ture, mechanical properties and weldability of a cast Al-Mg alloy [J]. Acta 50 (2002) 4275-4292.

- [3] Wen S P, Wang W, Zhao W H, et al. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al-Mg-Er-Zr alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 687(2016)143-151.
- [4] 孙景旺, 王渠东, 丁文江. 铸造 Al-Mg-Mn 合金的显微组织及力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(1): 85-89.
- [5] 徐国富, 聂祚仁, 金头男, 等. 微量铟对 LF3 铝合金铸态组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 143-145.
- [6] 余胜文, 王为, 杨军军, 等. Al-5Mg-Er 合金中  $\text{Al}_3\text{Er}$  相的析出及其热力学计算分析[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(4): 470-474.
- [7] 徐国富, 杨军军, 金头男, 等. 微量稀土 Er 对 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 768-773.