

电子废弃物中贵金属回收技术进展

田庆华, 李 宇, 邓 多, 郭学益
(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 电子废弃物因其潜在的环境危害性以及富含价金属而受到了广泛的关注, 尤其是电子废弃物中的贵金属, 更是其回收的主要经济驱动力。电子废弃物中贵金属回收要经过预处理和提取 2 个阶段, 介绍了 2 个阶段中的技术进展, 对其中的各种方法做出了总结和展望。

关键词: 有色金属冶金; 电子废弃物; 贵金属; 回收; 技术进展

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0081-08

Progress of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment

TIAN Qinghua, LI Yu, DENG Duo, GUO Xueyi
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Waste electrical and electronic equipment (WEEE) has received the widespread attention because of its potential environmental hazards and rich in valuable metals. Most of all, the recovery of precious metals from the WEEE is the major economic driving force. The two-stage treatment of precious metals recovery in the WEEE contains pretreatment and extraction, the technical progress of the treatment was introduced, and further summary and outlook were made on the various methods of the two-stage treatment.

Key words: nonferrous metallurgy; WEEE; precious metals; recovery; technical progress

电子工业的迅速发展, 给人们生活带来巨大便利的同时, 也产生了大量的电子废弃物。电子废弃物 (Waste Electrical and Electronic Equipment, 简称 WEEE), 又称电子垃圾(E-waste), 主要指电子、电气产品达到使用寿命后所废弃的物品以及生产过程中产生的废品和残料。电子废弃物主要有电容器、电池、显像管、液晶显示器和印刷电路板, 主要成分为金属、塑料和陶瓷等^[1]。电子废弃物具有数量多、危害大、潜在价值高、回收利用困难等特点^[2]。由于贵金属具有较高的化学稳定性以及良好的导电性, 因此作为接触材料被广泛应用于仪表、电子、电气等行业。常用的贵金属包括金(Au)、银(Ag)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)。

电子废弃物因其含有大量的重金属(铅、汞、铬等)以及多氯联苯、卤素阻燃剂、塑料等有毒有害物

质而被《巴塞尔公约》列为危险物品^[3]。这些有毒有害物如果不经科学合理的回收处理, 不仅会污染土壤、地下水和大气环境, 还会直接或间接地危害人体健康^[4]。因此, 电子废弃物的回收处理有利于环境的保护。

目前, 全球每年产生电子垃圾约 2000~2500 万吨, 其中约 50%~70%进入中国^[5]。据调查^[6], 一种电子废弃物样品中约含有 27.3%的铁, 16.4%的铜, 11%的铝, 1.4%的铅, 210×10^{-6} 的银, 150×10^{-6} 的金以及 20×10^{-6} 的铂。因此, 电子废弃物作为“城市矿山”潜藏着巨大的经济价值, 作为二次资源其贵金属含量远高于每吨仅有几克的贵金属原矿。金、银及铂族金属由于其价值占金属总价值的 70%以上, 因而成为电子废弃物回收的主要经济驱动力^[7]。

收稿日期: 2014-04-21

基金项目: 国家国际科技合作专项(No.2014DFA90520)。

第一作者: 田庆华, 男, 副教授, 博士, 研究方向: 有色金属湿法冶金及材料制备。E-mail: qinghua@csu.edu.cn

1 电子废弃物中贵金属回收技术概述

电子废弃物中贵金属回收过程可分为 2 个阶段：预处理阶段和贵金属提取阶段。其基本流程如图 1 所示。预处理阶段也叫贵金属富集阶段，一般采用物理技术和热处理技术；贵金属提取阶段主要有化学技术和生物技术。

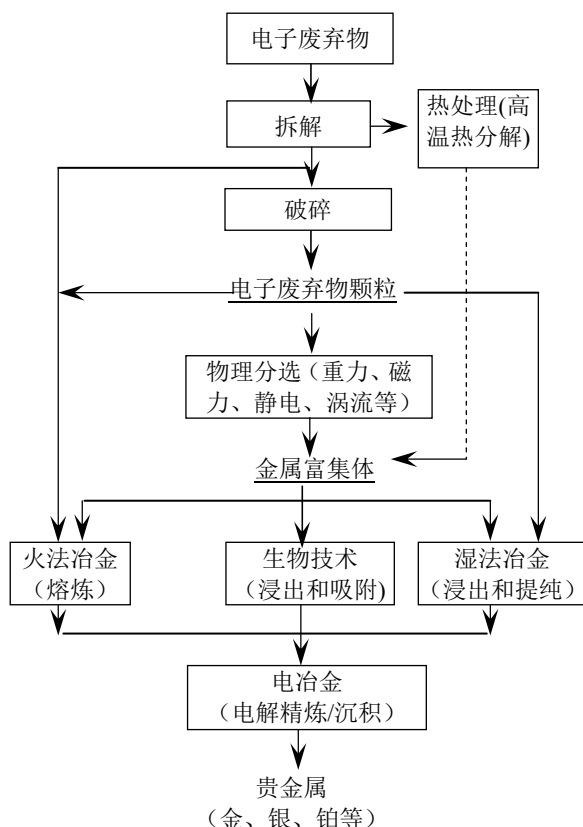


图 1 电子废弃物中贵金属回收基本流程

Fig.1 The basic flow of precious metal recovery from WEEE

2 预处理阶段

2.1 物理技术

物理处理技术主要是利用电子废弃物中各组分的密度、磁性、导电性以及表面特性等物理性质的差异而对其进行分选。重力分选^[8]、磁选^[9]、涡流分离^[10-11]、静电分离^[9]、空气分离^[12]和跳汰^[13]等技术已被广泛应用^[14]。物理处理技术通常作为化学法的预处理步骤，得到非金属和金属富集体^[15]。物理处理技术有低成本、低污染等优势，但由于贵金属在电路板中的含量占总质量的比例很低，一般方法会造成一定的贵金属损失，且各种物理处理技术获

得的贵金属富集体仍需进行后续加工。

Yoo J M 等^[16]使用捣碎机来磨碎废弃电路板，再进行粒度分级、重力分选和两步磁选来富集有价值金属，并对不同粒径电路板颗粒中金属元素的分布进行了研究。将磨碎的产物用振动筛分级为<0.6 mm、0.6~1.2 mm、1.2~2.5 mm、2.5~5.0 mm 和>5.0 mm 的组分。结果表明，铜、锡、铅分布在的较细部分，85%的镍分布在粒径>5.0 mm 的部分，铝和铁的分布则较为分散。再对不同粒径进行处理以提升金属含量，粒度<0.6 mm 的部分经重选后金属含量由 23%提高到 45%。第一步磁选过程可以使电路板中 83%的镍和全部的铁进入磁性部分，而 92%的铜富集在非磁性部分。其中磁性部分镍和铁的含量达到 76.5%，非磁性部分铜的含量高 71.6%。再经第二步磁选镍铁含量下降到 56%，而铜的含量提高到 75.4%。具体流程如图 2 所示。

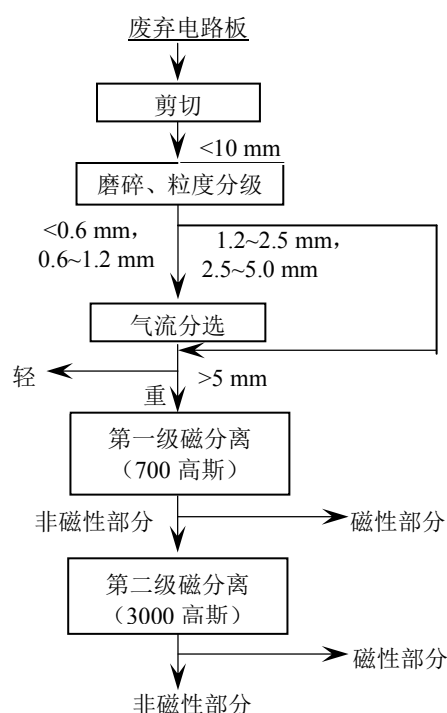


图 2 机械分离富集贵金属

Fig.2 Enrichment of precious metal components by mechanical separation

Li J 等^[17-18]提出了一种工艺，废弃印刷电路板经两步机械破碎、筛分和干燥后，采用电晕静电分离技术分离其中的金属和非金属。其原理是通过电晕电极和附加电极产生高压静电场，使金属颗粒和非金属颗粒在电场中所受作用力不同而达到互相分

离的目的。具体步骤是先通过两步破碎,金属可以完全从印刷电路板基板剥离,最后采用电晕静电分离得到粒度为 0.6~1.2 mm 的金属富集体粉末。这种工艺快速高效,并且不会对环境产生负面影响。

2.2 热处理技术

热处理是目前较为经济环保的一种技术。目前主要是在焚化炉中分解塑料等有机物得到富集的金属。与火法处理技术不同,热解是在无氧或缺氧的条件下利用高温加热分解有机物,生成气体、液体(油)、固体(焦)等而与金属分离,从而达到回收金属富集体的目的。热处理同样作为一种预处理,较为快速,且金属损失少,热解后金属成分的分离回收仍需要采用其他方法。

孙静^[19]以废旧印刷电路板为研究对象,提出了微波诱导热解处置电子废弃物进行有偿成分全面回收的技术路线。这种方法充分利用了微波直接作用物料而引发的加热效应及作用金属而引发的放电热效应和局部高温,从而实现废弃电路板的有机成分的回收,降低废弃物的破碎难度,提高单体离解率。从能源利用角度讲,这是一种直接、高效的内部加热方式,能量利用率高,可大大提高处理效率,缩短处理时间。但是目前微波热解废弃电路板的研究还仅局限于实验室阶段,设计的连续运行生产工艺还没有实际运行和优化。

Zhou Y 等^[20]采用“离心分离+真空热解”的新技术来处理废弃电路板。该技术将废弃电路板加热到 240℃ 后,1400 r/min 离心 6 min,使焊料完全从废弃电路板上分离,然后在 600℃ 下真空热解 30 min,得到热解渣、热解油和热解气 3 种产物。热解渣为金属部分,用于后续回收;热解油可以用作燃料;热分解气体主要包括 CO、CO₂、CH₄ 和 H₂ 等,可以将其燃烧作为热解过程能量供应。这种方法高效环保,实现了废弃电路板的全部资源化利用。

3 贵金属提取阶段

3.1 化学技术

3.1.1 火法冶金

利用火法冶金从电子废弃物中回收贵金属是一种重要的技术。其原理是利用冶金炉高温作用,剥离非金属使之挥发、造渣。而贵金属熔于其他金属熔体中,再进一步提纯^[21]。火法冶金主要包括熔炼、

除渣、精炼等步骤。该法简单方便,但能耗大,金属回收率低,并且产生的废气、废渣带来了二次环境污染,因此使其应用受到限制。比如火法冶炼电子废弃物会产生二噁英、卤化氢等,如果采用特殊的装置和措施则意味着更多的资金投入。并且火法冶炼过程中陶瓷、塑料等增加渣量的同时也会带走贵金属。

Flandinet L 等^[22]提出一种从印刷电路板中回收金属的新工艺,利用 KOH 和 NaOH (59% KOH-41% NaOH,质量分数)的共熔物溶解玻璃体、氧化物以及拆解塑料,从而得到不熔渣并从其中回收贵金属。将冷却后的不熔渣水浸,得到金属部分和棕色粉末。金属部分为 Au、Ag、Cu 和 Ni,进一步处理可得贵金属 Au 和 Ag。该法利用 NaOH 作为造渣剂使金属与其他杂质分开,同时可以降低熔融温度从而降低能耗,而且该工艺环境友好,过程产生的大部分气体溶于高碱性熔融盐中。另外由于无氧操作,过程产生的大量氢气可以作为燃料。

比利时优美科公司的 Hoboken 冶炼厂采用典型的火法冶炼过程处理报废的电子电气设备以回收其中的贵金属。先进行拆解,破碎等物理处理,然后在艾萨炉中(IsaSmelt)冶炼获得粗铜。艾萨炉采用浸没式喷枪燃烧技术喷入富氧空气和燃料,并以焦炭为还原剂,其中的塑料和其他有机物可以部分代替焦炭作为燃料和还原剂。再将粗铜进行电解精炼生产高纯度铜。最后从铜电解精炼阳极泥中回收银、金、铂、钯、铑、钌和铱等贵金属^[23-24]。由于该火法过程采用了大量的废水、废渣、废气处理设备,使得各排放物指标均达到了欧洲标准。

3.1.2 湿法冶金

湿法冶金技术用酸或碱浸出固体电子废弃物中的金属,然后用各种分离、纯化方法得到金属^[25]。电子废弃物中贵金属浸出方法主要有化学浸出、酸处理和湿法蚀刻,如图 3 所示。目前电子废弃物中贵金属提取主要是氰化法^[26]、卤化法^[27]、硫脲法^[28]以及硫代硫酸盐法^[29]。分离提纯常用置换沉淀^[30]、溶剂萃取^[31]、离子交换^[32-33]、活性炭吸附^[34]等方法。湿法冶金技术与传统的火法冶金方法相比,可获得高品位、高回收率的贵金属,然而在处理电子垃圾过程中会产生废液、废渣等二次污染物,因而需要研究出更多的湿法清洁工艺。

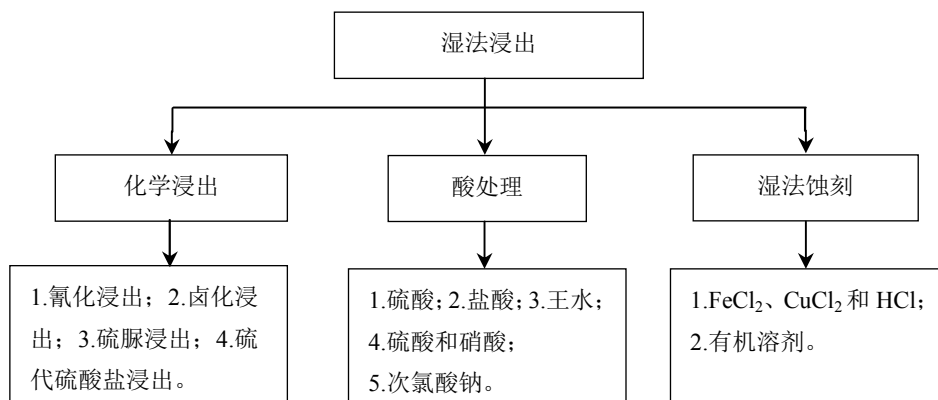


图3 电子废弃物中贵金属湿法浸出技术类型

Fig.3 Hydro-leaching technological types of precious metals in WEEE

Zhang Y 等^[35]利用层次分析法, 对于采用氰化物、王水、硫脲、硫代硫酸钠、氯化物、溴化物、碘化物等 7 种不同浸出剂的方法进行了经济可行性、环境影响和研究水平 3 方面的对比, 传统的氰化法由于其剧毒性而导致操作环境差; 硫脲的稳定性较差, 在碱性溶液中易分解, 酸性溶液中易氧化; 硫代硫酸盐浸出虽然消耗大, 但其具有高选择性、无毒性和无腐蚀性; 卤化浸出具有高浸出率, 虽然只有氯化物有工业应用, 但碘化浸出快, 对金选择性好, 无毒无腐蚀性且容易再生。因此硫代硫酸盐浸出和碘浸出的研究水平和经济性虽然不如氰化浸出, 但由于比氰化浸出更加环保, 而更具应用前景。

除了硫代硫酸盐浸出和碘浸出, 目前的研究重点还趋向于酸处理和湿法蚀刻以及其它新工艺。Yazici E Y 等^[36]采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$ 浸出体系, 研究了废弃电路板中 Ag、Au、Pd 和 Cu 等金属的浸出行为。在 $\text{Cl}^-/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为 21, 80°C 条件下浸出, Ag 的回收率超过 90%, Pd 的回收率为 58%。这种新的浸出方法所得贵金属回收率不够理想, 有待进一步研究。周培国等^[37]发明了一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺。首先利用盐酸除去二氧化硅和贱金属, 再利用硝酸浸出银和部分钯, 硝酸银经氯化钠沉淀还原得到银。氯酸钠和盐酸浸出金和钯, 氧化亚铁还原得到金。金属钯经氨水络合再加盐酸还原得到。该工艺金、银、钯的提取效率达到 92% 以上, 在回收贵金属的同时解决了有机物的干扰, 操作环境好, 成本低廉并且提取的贵金属纯度高。该工艺简要流程如图 4 所示。

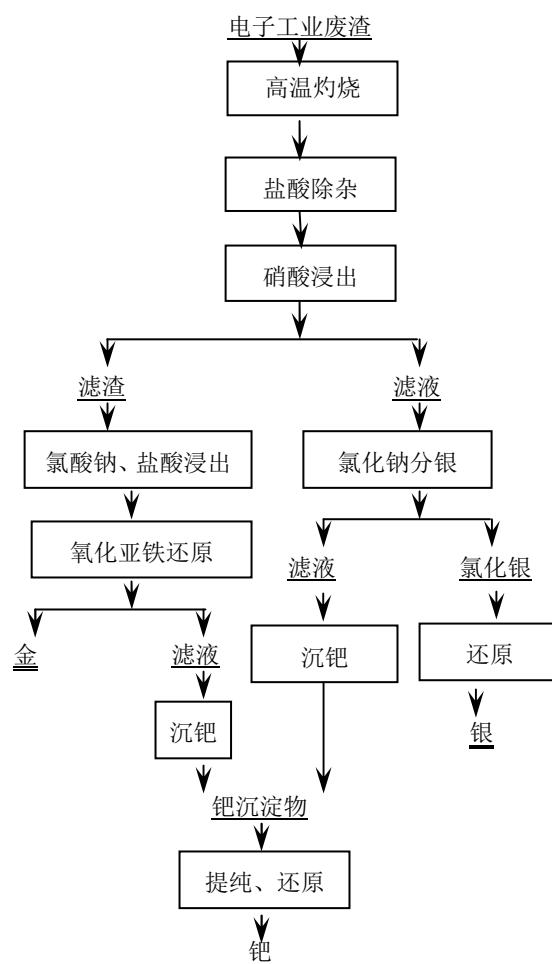


图4 电子工业废渣中提取金、银、钯工艺

Fig.4 Extraction process of Au, Ag, Pd from waste residues of electronic industry

Barbieri L 等^[38]采用 FeCl_3 和 CuCl_2 两种蚀刻剂分别进行了从电子废弃物中回收金的研究, 结果表明 2 种蚀刻剂均可用于提取贵金属, 但使用 CuCl_2 可以更有效地使贵金属与塑料和陶瓷分离, 而且该蚀刻液可以经空气氧化重新使用。Oh C J 等^[39]对废弃电脑电路板先采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 浸出体系, 在 85°C 下浸出 12 h, 使金、银和硫酸铅沉淀进入渣中; 然后再采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-CuSO}_4\text{-NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 浸出体系溶出渣中的金和银, 在温度为 40°C , 浸出 24 h 后银的浸出率接近 100%, 48 h 后金的浸出率大于 95%。用 50% 的王水处理回收完铅后的渣, 在室温下 3 h, 钯的浸出率接近 100%。该方法可以实现废弃电路板中金属的全组分回收, 而且环境友好, 回收率高, 不足之处是流程过长。

Kim E 等^[40]采用一种新工艺对主要含 Cu、Au、Ni 的废弃手机电路板进行电氯化浸出。该工艺首先电解盐酸溶液产生氯气, 然后将氯气通入含电子废弃物的溶液中, 通过调节溶液酸度和氯气浓度从而实现金和铜的分步浸出, 最后通过使用 Amberlite XAD-7HP 树脂进行离子交换提取浸出液中的金, 可使废弃手机电路板中金的回收率高达 93%。浸金过程发生的主要反应如下:



Naseri Joda N 等^[41]用硝酸浸出电路板废料中的银和铜, 然后分别通过沉淀法和电解精炼得到超细银粉和超细铜粉。当浸出剂浓度为 4 mol/L, 液固比为 5 mL/g, 反应温度 65°C , 浸出 72 min 时, 银的浸出率达到最大值 98%。然后采用 NaCl 将浸出的银沉淀, 加入 KOH 得到褐色氧化银, 再用双氧水还原得粒径小于 400 nm 的银粉。Park Y J 等^[42]对贵金属富集体采用王水浸出, 得到 Ag 和 $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$ 沉淀并进一步萃取 Au, 再利用十二硫醇和硼氢化钠还原得到粒度为 20 nm 的金以用于催化剂和传感器, Ag、Pd、Au 的回收率分别高达 98%、93% 和 97%。这两种方法同样是采用酸处理过程提取贵金属, 但最终将所得贵金属制成相应的材料以提高产品附加值, 值得借鉴。

3.2 生物技术

3.2.1 生物浸出

该法利用微生物(细菌、真菌、藻类)或其代谢产物与电子废弃物中的金属相互作用, 产生氧化、还原、吸附、溶解等反应, 从而实现其中有价金属

的回收。目前研究比较多的微生物包括: 氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、钩端螺旋体杆菌、硫化叶菌等^[43]。生物浸出具有在低浓度下选择性高, 运行成本低、操作方便、环境友好等优点, 但该法浸出速率低, 浸出时间长, 而且会受到砷等毒性元素的限制。同时大多数情况下, 仅仅依靠生物浸出难以完全回收金属^[44]。

Sadia Ilyas^[45]等研究了选择性培养的嗜热菌和嗜酸异养菌生物柱浸出含 Ag、Au、Al、Cu、Ni 等金属的电子废弃物的可行性, 研究发现, 通过将菌种在高浓度金属离子溶液中预培养以及采用混合菌种可以大大提高金属的浸出率。Creamer N J 等^[46]等利用培养出的脱硫弧菌从电子废弃物浸出液中提取 Cu(II)、Au(III)、Pd(II)。利用一种特殊的附带氢气圆柱形反应器从含铜 20%~25%、金 35~55 mg/L、钯 30 mg/L 的浸出液中有效吸附了 Pd(II), 还原并沉积在脱硫弧菌生物质上。Pd(II)回收率高达 95%。

Natarajan G 等^[47]研究了以氢氰酸为次级代谢产物的突变紫色色杆菌提取电子废弃物中的金。研究发现采用硝酸预处理方式可以减少废料中的贱金属(铜)与 CN^- 的结合, 在碱性条件下突变细菌提高了 CN^- 的浓度因而可以增强浸出过程。料液浓度的增加则使黄金浸出率降低, 这是因为较高的金属浓度抑制了细菌生长并进一步导致氰化物产生减少。进一步的研究发现当 $\text{pH}=9.5$ 时利用突变的紫色色杆菌可以得到较其他 pH 值下更高的金回收率, 此时金的回收率为 22.5%。这种方法对金的回收率较低, 还需进行更多的研究。

3.2.2 生物吸附

众所周知, 所有类型的生物质(细菌、真菌、酵母、藻类、植物、有机废弃物等)由于表面有磷酸基、羧基等官能团, 可以与阴、阳离子作用(静电作用、离子交换、络合等), 而具有结合金属的能力。生物吸附具有很多的优点^[48], 比如生物吸附中的非活性物质不受毒性限制, 不需要无菌条件下对生物质进行昂贵的营养物质培养; 过程迅速, 发酵工业废物和自然废物可成为生物质的廉价来源; 生物吸附可以在宽泛的 pH 值、温度以及目标物浓度下操作。用生物吸附剂选择性吸附金、银、钯、铂等贵金属而实现其分离和回收是一项非常有前景的技术。

Chen X 等^[49]发现用废弃生物质得到的丝胶和壳聚糖对金有很好的选择性吸附。丝胶利用酰胺基团吸附金而壳聚糖通过电荷及络合作用使氨基基团吸附金。通过实验发现丝胶的选择性更好, 其吸附

金的纯度可以达到 99.5%，在钯的存在下也可以达到 90%。由于其高效廉价易得，因此在贵金属回收和污水处理领域具有很好的利用前景。Qu R 等人^[50]通过在棉花纤维上包覆不同量的壳聚糖(4.49%和 4.25%)制备出 2 种不同类型的棉纤维壳聚糖复合吸附剂(SCCH 和 RCCH)用来吸附溶液中的 Au(III)，SCCH 和 RCCH 吸附剂在 pH=3.0，以及溶液中存在 Ni(II)、Cd(II)、Zn(II)、Co(II)和 Mn(II)的情况下对金的吸附率可以达到 100%。Xiong Y 等人^[51]则利用二甲胺化学改性废弃柿子得到柿子废弃物凝胶(DMA-PW)用来吸附盐酸介质中的 Au(III)、Pd(II)和 Pt(IV)，其对 Au(III)、Pd(II)和 Pt(IV)的吸附容量分别为 5.63、0.42 和 0.28 mol/kg。而溶液中的贱金属如 Cu(II)、Zn(II)、Fe(III)等几乎不被吸附。

3.3 联合技术

单一的技术往往难以同时满足环保和经济的双重要求，因此在实际应用中经常将各种技术联合起来以获得环保和经济效益的最大化。这里的联合技术是指化学技术和生物技术之间的联合。

采用联合技术可以提高金属从矿物或电子垃圾中的回收率。据文献[52]报道，利用 EDTA 和氧化亚铁硫杆菌或腐败希瓦氏菌可从电子废弃物中分步提取 Zn、Cd、Pb、Cu。对于贵金属如金则可以利用硫化物作为配体络合提取，加入氧化亚铁硫杆菌、硫化叶菌、硫杆菌和白腐菌则会提高金的提取率。

Bhat V 等^[53]结合湿法冶金和生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属。具体为先用氰化钠(钾)溶液浸出金、银，再使氰化金(银)溶液通过充满廉价生物质(Eicchornia root)的填充床柱，吸附得到金/银氰化物，最后用苛性钠洗脱得到氰化金和氰化银以用作电镀行业材料，生物吸附柱可以经酸洗再生而重新使用。这种将湿法冶金与生物吸附相结合的技术新颖而有效，但是氰化物浸出并不环保。而 Gurung M 等^[54]则先用较为环保的酸性硫脲浸出手机电路板中金和银，该体系下一定的 Fe^{3+} 的存在可以使金的浸出率提高 3 倍。再以柿子鞣酸生物吸附浸出液中的金和银，从而有效的回收手机电路板中的贵金属。

4 结语及展望

(1) 物理处理技术在富集电子废弃物中有价金属方面起着不可替代的作用，其产生的二次污染相对较小，但需要关注粉尘和噪声问题；热处理作为一种预处理技术因满足环保和经济效益双重需求而

颇具发展潜力。

(2) 火法冶金技术用于电子废弃物中金属回收在 20 世纪 70 年代早期到 80 年代中期处于主导地位，由于较高的能耗和污染排放而在 90 年代以后研究较少。湿法冶金由于具有较高的金属回收率而在 20 世纪 90 年代以后特别是进入 21 世纪后得到了广泛研究和应用，但存在二次污染和无法回收非金属成分的缺点。

(3) 生物技术处理电子废弃物在最近十年开始研究，铜、镉、锌、镍、钴、金、银等金属的生物法提取已有相关报道。但是生物技术在贵金属方面研究目前主要集中于金、铂、钯，在银及其它铂族金属上的研究不足。

电子废弃物的处理技术在最近十年主要集中在物理技术、湿法冶金和生物技术上，其中湿法冶金新工艺仍是研究热门，还需朝着经济可行、环境友好的方向发展。生物技术极具前景，但研究仍较少且规模工业化应用还需一定时间。未来的电子废弃物回收技术应朝着环保、经济的全组分回收方向努力。值得注意的是，国内由于电子工业起步晚，对于电子废弃物的关注也较晚，还有目前关注点主要集中在废弃电路板上，其他类型的电子废弃物研究较少，因此，我国电子废弃物处理技术研究与应用还需不断发展。

参考文献:

- [1] Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling[J]. Minerals Engineering, 2012, 25(1): 28-37.
- [2] 段晨龙, 王海锋, 何亚群, 等. 电子废料的特点[J]. 江苏环境科技, 2003, 16(3): 31-32.
- [3] Duan C, Wang H, He Y, et al. Characteristics of electron wastes[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2003, 16(3): 31-32.
- [4] Widmer R, Oswald-Krapf H, Sinha-Khetriwal D, et al. Global perspectives on E-waste[J]. Environmental Impact Assessment Review, 2005, 25(5): 436-458.
- [5] Huang K, Guo J, Xu Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 399-408.
- [6] Kong S, Liu H, Zeng H, et al. The status and progress of resource utilization technology of e-waste pollution in China[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 515-521.

- [6] Busselle L D, Moore T A, Shoemaker J M, et al. Separation processes and economic evaluation of tertiary recycling of electronic scrap[C]//Electronics and the Environment, Proceedings of the 1999 IEEE International Symposium on, IEEE, 1999: 192-197.
- [7] Cui J, Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2): 228-256.
- [8] Das A, Vidyadhar A, Mehrotra S P. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2009, 53(8): 464-469.
- [9] Veit H M, Diehl T R, Salami A P, et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap[J]. *Waste Management*, 2005, 25(1): 67-74.
- [10] Forssberg E. The investigation of separability of particles smaller than 5 mm by eddy current separation technology. Part I: rotating type eddy current separators[J]. *Physical Separation in Science and Engineering*, 1999, 9(4): 233-251.
- [11] Rem P C, Zhang S, Forssberg E, et al. The investigation of separability of particles smaller than 5 mm by eddy-current separation technology—part II: novel design concepts[J]. *Physical Separation in Science and Engineering*, 2000, 10(2): 85-105.
- [12] Eswaraiah C, Kavitha T, Vidyasagar S, et al. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(4): 565-576.
- [13] De Jong T P R, Dalmijn W L. Improving jigging results of non-ferrous car scrap by application of an intermediate layer[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 49(1): 59-72.
- [14] Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 99(3): 243-263.
- [15] 王哲. 废旧印刷电子线路板中多金属的分离提纯[D]. 天津: 天津大学, 2009.
Wang Zhe. Separation and purification of metals in discarded printed circuit boards[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [16] Yoo J M, Jeong J, Yoo K, et al. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill[J]. *Waste Management*, 2009, 29(3): 1132-1137.
- [17] Li J, Xu Z, Zhou Y. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards[J]. *Journal of Electrostatics*, 2007, 65(4): 233-238.
- [18] Li J, Lu H, Guo J, et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(6): 1995-2000.
- [19] 孙静. 微波诱导热解废旧印刷电路板(WPCB)机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [20] Zhou Y, Qiu K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 823-828.
- [21] 王永录, 刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [22] Flandinet L, Tedjar F, Ghetta V, et al. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213: 485-490.
- [23] Hagelüken C, Refining U P M, Greinerstraat A. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery[J]. *Proceedings of EMC*, 2005, 59(3): 152-161.
- [24] NA Rešvs. Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining[J]. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2006, 12: 111-120.
- [25] Kinoshita T, Akita S, Kobayashi N, et al. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69(1): 73-79.
- [26] Quinet P, Proost J, Van Lierde A. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2005, 22(1): 17-22.
- [27] Huff R V, Boughman D R. Chloride process for precious metals recovery[J]. In *Situ Recovery of Minerals II*, 1992: 657-664.
- [28] Li J, Xu X, Liu W. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones[J]. *Waste Management*, 2012, 32(6): 1209-1212.
- [29] Ha V H, Lee J, Jeong J, et al. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 1115-1119.
- [30] Choo W L, Jeffrey M I. An electrochemical study of

- copper cementation of gold(I) thiosulfate[J]. Hydrometallurgy, 2004, 71(3): 351-362.
- [31] Sastre A M, Madi A, Cortina J L, et al. Solvent extraction of gold by LIX79: experimental equilibrium study[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74(4): 310-314.
- [32] Grosse A C. Gold recovery from thiosulfate leach liquors using ion exchange resins[J]. Australian Journal of Chemistry, 2002, 55(8): 547-547.
- [33] 杨志先. 电子废弃物中贵金属回收新技术[J]. 功能材料信息, 2011, 7(5): 115-116.
- Yang Z. New technology of precious metal recovery from electronic waste[J]. Functional Materials Information, 2011, 7(5): 115-116.
- [34] Zhang H, Ritchie I M, La Brooy S R. The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(3): 291-301.
- [35] Zhang Y, Liu S, Xie H, et al. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 560-568.
- [36] Yazici E Y, Deveci H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ solutions[J]. Hydrometallurgy, 2013(139): 30-38.
- [37] 周培国, 郑正, 帖靖玺, 等. 一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法: 中国, 1063432A[P]. 2005-04-06.
- [38] Barbieri L, Giovanardi R, Lancellotti I, et al. A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste[J]. Environmental Chemistry Letters, 2010, 8(2): 171-178.
- [39] Oh C J, Lee S O, Yang H S, et al. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, 53(7): 897-902.
- [40] Kim E, Kim M, Lee J, et al. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 198: 206-215.
- [41] Naseri Joda N, Rashchi F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 92: 36-42.
- [42] Park Y J, Fray D J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 1152-1158.
- [43] Mishra D, Rhee Y H. Current research trends of microbiological leaching for metal recovery from industrial wastes[J]. Curr Res Technol Educ Topics Appl Microbiol Microb Biotechnol, 2010(2): 1289-1292.
- [44] Ren W X, Li P J, Geng Y, et al. Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167 (1): 164-169.
- [45] Ilyas S, Ruan C, Bhatti H N, et al. Column bioleaching of metals from electronic scrap[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3): 135-140.
- [46] Creamer N J, Baxter-Plant V S, Henderson J, et al. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. Biotechnology Letters, 2006, 28(18): 1475-1484.
- [47] Natarajan G, Ting Y P. Pretreatment of E-waste and mutation of alkali-tolerant cyanogenic bacteria promote gold biorecovery[J]. Biores Tech, 2014, 152: 80-85.
- [48] Paknikar K M, Pethkar A V, Puranik P R. Bioremediation of metalliferous wastes and products using inactivated microbial biomass[J]. Indian Journal of Biotechnology, 2003, 2(3): 426-443.
- [49] Chen X, Lam K F, Mak S F, et al. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 902-910.
- [50] Qu R, Sun C, Wang M, et al. Adsorption of Au (III) from aqueous solution using cotton fiber/chitosan composite adsorbents[J]. Hydrometallurgy, 2009, 100(1): 65-71.
- [51] Xiong Y, Adhikari C R, Kawakita H, et al. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(18): 4083-4089.
- [52] Pant D, Joshi D, Upreti M K, et al. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology[J]. Waste Management, 2012, 32(5): 979-990.
- [53] Bhat V, Rao P, Patil Y. Development of an integrated model to recover precious metals from electronic scrap-A novel strategy for e-waste management[J]. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 2012, 37: 397-406.
- [54] Gurung M, Adhikari B B, Kawakita H, et al. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin[J]. Hydrometallurgy, 2013(133): 84-93.