

无水有机溶剂-氯化铜体系浸出金的研究

赵颖璠, 张承龙*, 王景伟, 白建峰, 苑文仪

(上海第二工业大学 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海, 201209)

摘 要: 以单因素实验及正交实验研究了无水 CuCl_2 -N,N-二甲基甲酰胺体系浸出金。在无水 CuCl_2 浓度 0.75 mol/L、浸出温度 75℃、浸出时间 75 min、液固比 500:1 的优化条件下, 金的浸出率可以达到 96.6%; 浸出液中的金可被蒸馏水还原, 得到金单质, 常温下加溶液体积 80% 的蒸馏水, 经 1.5 h, 金的还原率达 99.2%。体系对实际物料表现出很好的选择性浸出金的能力。

关键词: 有色金属冶金; 有机溶剂; 氯化铜; 浸出; 金; 还原

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0048-05

Research on the Leaching of Gold in Anhydrous Organic Solvents-Copper Chloride System

ZHAO Yingfan, ZHANG Chenglong*, WANG Jingwei, BAI Jianfeng, YUAN Wenyi

(Shanghai Polytechnic University, Shanghai Cooperative Centre for WEEE Recycle, Shanghai 201209, China)

Abstract: The leaching of gold by CuCl_2 -DMF system was studied by the single-factor and orthogonal experiments. The leaching rate of gold reached 96.6% under the following optimum conditions: The concentration CuCl_2 being 0.75 mol/L, the reaction time of 75 min, the ratio of solid to liquid fixed at 500:1. Meanwhile metallic gold could be recovered by adding distilled water into the leachate. 99.2% of gold was reduced at normal temperature when the reaction time was 1.5 h, and the quantity of distilled water added to the leachate was 80% of the leachate volume. When it came to the selective leaching of gold from actual materials, this system worked well.

Key words: nonferrous metallurgy; organic solvent; CuCl_2 ; leaching; gold; reduction

金优良的物理化学性质决定了其在现代高新技术产业中的广泛应用,随着电子产品寿命日益变短,电子废弃物产生量居高不下。据统计,随意收集的废弃电子板卡中含大约 0.045%金、0.9%银、13%铜、4.1%铁、2.95%铅、1.8%镍、2%锡及钨、铂等其他贵金属^[1-5], 按此计算,仅 1 t 废弃物中的 0.45 kg 黄金就价值 15240 美元。其经济价值使含金二次资源的回收受到越来越多的关注。

金的化学稳定性是相对的,几乎所有的研究均集中在通过寻找氧化剂和络合剂来改变金的稳定性,使其进入溶液,进而可以从含金物料中提取金,但溶剂性质对金的溶解影响也是不容忽视^[6]。常用

的湿法浸出金的技术主要有氰化法^[7]、王水法、硫脲法^[8]、硫氰酸盐法^[9]和生物法等。氰化法虽然技术成熟,但氰化浸金效率低,且氰化物有剧毒,含氰废水难以处理,不符合绿色环保的发展要求^[10]。王水法虽然浸金效率高,但是王水具有强氧化性和强腐蚀性,能够浸出线路板中的几乎所有金属,使提金成本上升的同时对设备要求也很高,并且浸金过程中有氮氧化物逸出,对人体和环境有巨大危害,故用于电子废弃物的研究较少,目前也只仅限于一些私人作坊提金、贵金属提纯和实验室分析研究使用。硫脲法^[11]在酸性介质中浸出,设备需要防腐。硫脲性质不稳定、消耗大、价格贵,虽然浸出时间

收稿日期: 2016-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(51474146)、上海市自然科学基金(14ZR1416900)、上海第二工业大学校重点学科建设项目(XXKZD1602)。

第一作者: 赵颖璠,女,硕士研究生,研究方向: 电子废弃物资源化。E-mail: yfz0913@sina.com

*通讯作者: 张承龙,男,博士,教授,研究方向: 电子废弃物资源化。Email: clzhang@sspu.edu.cn

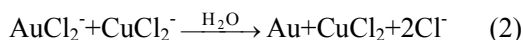
短, 生产成本仍然比氰化物法高。微生物法具有工艺简单、费用低、操作方便、环保的特点, 但存在浸出时间长, 浸出速率低的缺点。

综上, 探索出一种可以选择性溶金的浸出体系, 实现对浸出废液做合理处理后循环使用的工艺路线是值得研究的。有资料^[6, 12-13]显示, 用无水氯化铜-有机溶剂体系(CuCl_2 -DMF 体系、 CuCl_2 -DMSO 体系、 CuCl_2 -DMAC 体系)在 20~60℃ 下进行提金, 浸出液中的金可达 84 g/L, 在浸出液中加水, 金可发生还原反应析出金粉, 金回收率能够达到 97.6%。本实验拟使用对金有选择性浸出效果的有机溶剂进行浸出实验研究, 以 CuCl_2 作为反应的氧化剂主要利用了铜(II)在无水有机溶剂中的氧化性将金氧化为金(I)和铜(I)的还原性在有机溶剂和蒸馏水的混合液中将金(I)还原为金。

1 实验部分

1.1 反应原理

金在有机溶剂中被 CuCl_2 氧化溶解、产物遇水重新被还原^[14]的化学反应式为:



N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)是 3 种能够与大部分有机溶剂及水混溶的透明液体, 均是常用的溶剂。本实验使用 DMF 作为浸金溶剂; 以 CuCl_2 为氧化剂, 同时充当氯化剂。

1.2 实验方法

1.2.1 实验试剂及设备

溶剂: N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 含量>99.5%; 溶质: 无水 CuCl_2 , 分析纯, 含量>99%; 原料: 纯金, $\omega_{\text{Au}} > 99.999\%$ 。使用的实验设备包括恒温磁力搅拌水浴锅、分析天平。

1.2.2 实验方法

浸出试验: 称取 0.02 g 金(m_0)于 50 mL 锥形瓶中, 加入无水 CuCl_2 -DMF 体系中, 置于恒温磁力搅拌水浴锅中浸出一段时间后过滤, 称量未溶解金的质量(m_1), 计算浸出率。每组实验做一对平行样。金的浸出效率计算公式如下:

$$\eta = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (3)$$

还原试验: 量取 10 mL 浸出液于 50 mL 锥形瓶中, 加入一定量的蒸馏水, 置于恒温磁力搅拌水浴

锅中静置一段时间后过滤溶液, 取 1 mL 溶液加入坩埚中, 在 300℃ 下在马弗炉中加热煅烧 0.5 h 后消解剩余固体、稀释、定容、取样, 并使用 ICP-AES 定量分析溶液中元素金的含量, 计算金的还原效率, 计算公式如下:

$$\eta = (\rho_0 - \rho_1) / \rho_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: ρ_0 、 ρ_1 分别为还原前后溶液中金的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 氯化铜浓度对金浸出率的影响

该无水浸金体系中, CuCl_2 作为氧化剂和氯化剂, 对金浸出的影响很大, 实验中考察了 348 K, 溶剂体积 10 mL, 浸出时间 90 min 条件下 CuCl_2 浓度对金浸出率的影响, 实验结果如图 1 所示:

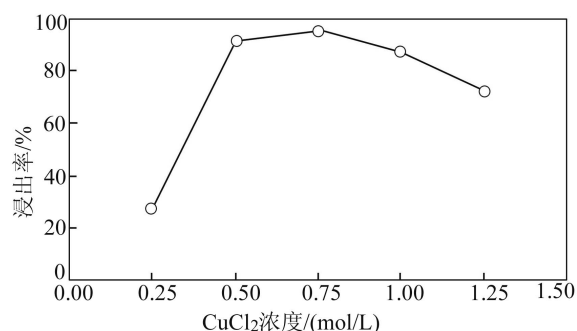


图1 CuCl_2 浓度对金浸出率的影响

Fig.1 Influence of CuCl_2 concentration on gold leaching rate

从图 1 可以看出, CuCl_2 浓度对金的浸出效率影响很大, CuCl_2 浓度低于 0.75 mol/L 时, 浸出率随 CuCl_2 浓度升高而增大; 当 CuCl_2 浓度达到 0.75 mol/L 时金浸出率达到最大值; 继续增加 CuCl_2 浓度, 金的浸出率呈现下降趋势, 分析原因可能是该溶液对金属离子的溶解能力是有限的, 当铜离子浓度增加时, 溶液对金的溶解度降低。

2.2 液固比对金浸出率的影响

在 CuCl_2 浓度为 0.75 mol/L、温度 75℃、浸出时间 90 min 的条件下, 考察了 DMF 用量对浸出率的影响, 实验结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 溶剂量的增加能够显著影响金的浸出效果, 当液固比由 200:1 增加到 500:1 的过程中, 浸出率不断上升, 液固比为 200:1 时浸出率只有 43.32%, 当液固比达到 500:1 时浸出率接近 100%。

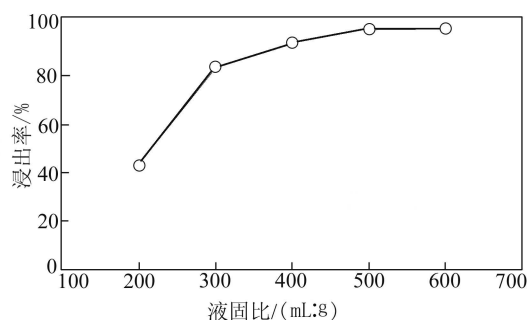


图 2 液固比对金浸出率的影响

Fig.2 Influence of liquid/solid ratio on the gold leaching rate

2.3 浸出时间对金浸出率的影响

将 0.02 g 金置于 CuCl_2 浓度 0.75 mol/L 的 10 mL 溶液中, 在 75℃ 的条件下进行反应, 考察浸出率随时间的变化, 结果如图 3 所示。

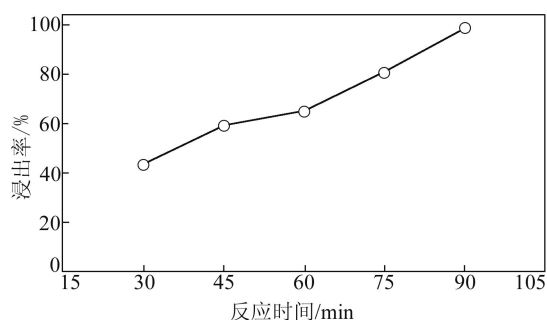


图 3 浸出时间对金浸出率的影响

Fig.3 Influence of reaction time on gold leaching rate

由图 3 可见, 随着浸出时间的延长, 浸出效率呈上升趋势, 浸出时间由 30 min 增加至 90 min, 浸出率以较平稳的趋势从 22% 上升到 98.62%, 近乎完全反应。

2.4 浸出温度对金浸出率的影响

由于化学反应是一个吸放热的过程, 所以任何化学反应都会受到反应温度的影响。在 CuCl_2 浓度为 0.75 mol/L、DMF 用量 10 mL、反应时间 90 min 的条件下, 在不同温度的恒温水浴锅中反应, 考察金的浸出率随反应温度的变化, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 随着反应温度的升高, 金的浸出率逐步提高, 说明该体系溶解金是一个吸热过程。当温度达到 75℃ 时, 0.02 g 金可完全溶解于 10 mL 浸出液中。

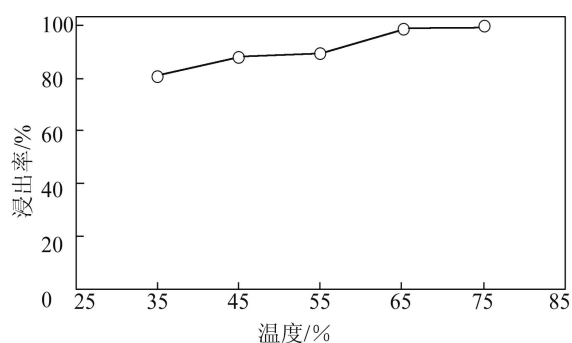


图 4 反应温度对金浸出率的影响

Fig.4 Influence of reaction temperature on the gold leaching rate

2.5 正交实验

2.5.1 正交实验因素选取

在单因素实验的基础上, 为优化无水 CuCl_2 -DMF 体系浸金的条件, 以 CuCl_2 浓度、浸出温度、浸出时间、DMF 用量作为 4 个考察因素, 选取 5 个水平进行实验设计, 正交实验^[15]如表 1 所示。

表 1 CuCl_2 -DMF 体系浸金 $L_{25}(5^4)$ 正交试验因素水平表Tab.1 Factors and levels for $L_{25}(5^4)$ orthogonal array design for the leaching of gold by CuCl_2 -DMF system

水平	因素			
	A: CuCl_2 浓度/(mol/L)	B: 浸出温度/°C	C: 浸出时间/min	D: 液固比/(mL:g)
1	0.25	35	30	200:1
2	0.5	45	45	300:1
3	0.75	55	60	400:1
4	1	65	75	500:1
5	1.25	75	90	600:1

2.5.2 正交实验设计及实验结果分析

正交实验设计^[16]及实验结果如表 2 所示, 每组实验做 2 个平行样品, 浸出率取 2 次的平均值。根据表 2 计算, 进行显著性检验, 方差分析列于表 3。

根据表 3 显著性检验结果分析可知, 各因素对浸出效果的影响大小依次为浸出温度(B)>浸出时间(C)>液固比(D)> CuCl_2 (A)。因此, 在试验设计范围内, 优化得到 DMF- CuCl_2 体系浸金的最佳条件为 $A_3B_5C_4D_4$, 即浓度 0.75 mol/L、浸出温度 75℃、浸出时间 75 min、液固比 500:1。

表 2 CuCl₂-DMF 体系浸金 L₂₅(5⁴)正交实验设计及结果

Tab.2 L₂₅(5⁴) orthogonal array design and results of the leaching of gold by DMF-CuCl₂ system

编号	A	B	C	D	E	浸出率/%
1	1	1	1	1	1	18.84
2	1	2	2	2	2	40.00
3	1	3	3	3	3	51.92
4	1	4	4	4	4	83.92
5	1	5	5	5	5	90.25
6	2	1	2	3	4	37.44
7	2	2	3	4	5	45.40
8	2	3	4	5	1	85.90
9	2	4	5	1	2	40.78
10	2	5	1	2	3	72.00
11	3	1	3	5	5	40.40
12	3	2	4	1	1	53.54
13	3	3	5	2	2	60.00
14	3	4	1	3	3	56.76
15	3	5	2	4	4	83.94
16	4	1	4	2	1	44.72
17	4	2	5	3	2	57.27
18	4	3	1	4	3	52.84
19	4	4	2	5	4	30.66
20	4	5	3	1	5	69.74
21	5	1	5	4	2	65.18
22	5	2	1	5	3	38.54
23	5	3	2	1	4	24.50
24	5	4	3	2	5	77.94
25	5	5	4	3	1	93.25
水平 I	81181	42677	57113	43015	87765	
水平 II	79251	55109	46885	86825	69288	
水平 III	86814	75709	81455	87993	74014	
水平 IV	65143	84128	130555	109741	67833	
水平 V	89640	167424	98264	81649	104803	

表 3 显著性检验

Tab.3 Significance testing

变异来源	平方和	自由度	均方差	F 值	F _α	水平
CuCl ₂	236	4	59			
浸出温度	4840	4	1210	11.99	F _{0.005} (4,8)	**
浸出时间	2685	4	671	6.65	=4.12	*
液固比	1675	4	419	4.15	F _{0.01} (4,8)	*
误差 e	571	4	143		=7.01	
误差 e'	807	8	101			

2.5.3 验证实验

按照 A₃B₅C₄D₄ 的条件进行 3 次平行实验，金的浸出率平均值为 96.6%，高于表 3 中所有实验结果，故 A₃B₅C₄D₄ 为最佳浸出条件。

复合型印刷电路板含金部分在基板表面依次镀有镍、铜、金。采用 A₃B₅C₄D₄ 条件对废印刷电路板进行浸出，采用断层 SEM 能谱对浸出前后的元素分布进行了分析。结果表明，浸出后断层中依然含有铜、镍元素，但金的能谱峰消失。说明无水 CuCl₂-DMF 体系可以有效溶解印刷电路板表面镀层中的金，而且这种浸出是有选择性的。

2.6 浸出液中金的还原实验

称取 0.2 g 金粉溶于 100 mL DMF-CuCl₂ 溶液中，配得金浓度为 2 mg/mL 的溶液，移取 10 mL 该溶液研究还原时间与加水量对还原效果的影响。还原时间选取 1 h、1.5 h，考察加入不同体积比例的蒸馏水对金还原的影响，结果图 5 所示。

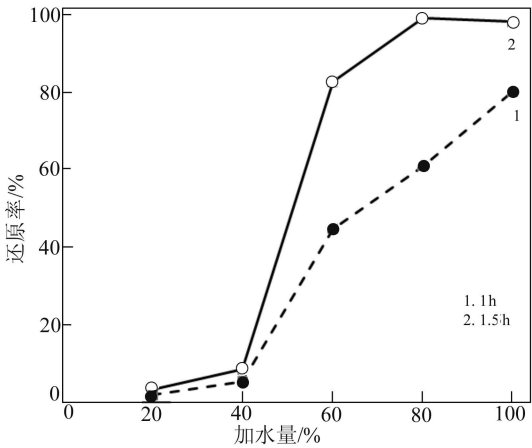


图 5 加水量对金还原率的影响

Fig.5 Influence of the dosage of water on gold reduction

由图 5 可以看出，还原时间和加入的水量均对还原率有影响。随着蒸馏水投加量的增大，金的还原比例相应提高，当加入蒸馏水量由溶液量的 40% 增加到 60%过程中，还原率升高最明显，继续增加蒸馏水量，金离子还原效率增加变缓。较长的还原时间能够提高金的还原率。还原时间为 1.5 h 时，加入溶液体积 80%的蒸馏水，金的还原效率最高，达到 99.2%。

3 结论

无水 CuCl₂-DMF 体系对金的溶解效果受浸出

温度、浸出时间、液固比的影响,其中浸出温度对浸出率的影响最显著,而浸出率受 CuCl_2 浓度的影响最小。在 CuCl_2 浓度为 0.75 mol/L 、浸出温度 75°C 、浸出时间 75 min 、液固比 $500:1$ 的优化条件下,金的浸出率达到 96.6% 。本体系用于实际废印刷线路板浸出,表现出很好的选择性浸出金的能力。

无水 CuCl_2 -DMF 体系中溶解的金可以用蒸馏水直接还原得到金属。还原时间和用水量对金的还原率均有影响。加水量为溶液体积的 80% ,还原 1.5 h 时,金的还原率达到 99.2% 。

参考文献:

- [1] 王卓雅, 温雪峰, 赵跃民. 电子废弃物资源化现状及处理技术[J]. 能源环境保护, 2004, 18(5): 19-21.
WANG Z Y, WEN X F, ZHAO Y M. Preliminary discussion on current status and recycling technology of electronic scrap reutilization [J]. Energy environmental protection, 2004, 18 (5): 19-21.
- [2] PARK Y J, FRAY D J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards[J]. Journal of hazardous materials. 2009, 164(2/3): 1152-1158.
- [3] 李瑞卿, 王维, 吴玉峰, 等. 废弃印刷线路板中金的回收处理现状[J]. 稀有金属, 2014, 38(3): 517-518.
Li R Q, Wang W, Wu Y F, et al. Recycling of gold from waste printed circuit boards[J]. Chinese journal of rare metals, 2014, 38(3): 517-518.
- [4] 张璟, 丁忠浩. 废弃电脑及配件中贵金属的回收利用[J]. 武汉科技学院学报, 2010, 23(3): 58-60.
ZHANG J, DING Z H. Recycling of precious metals from discarded computers and accessories[J]. Journal of Wuhan University of Science and Engineering, 2010, 23(3): 58-60.
- [5] 周全法. 废旧家电资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 27.
ZHOU Q F. Resource recovery techniques for waste household appliances[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 27.
- [6] 李德良, 邱冠周, 王淀佐. 浸金药剂研究(I)非氰药剂进展[J]. 黄金, 1992, 10(13): 36.
LI D L, QIU G Z, WANG D Z. Study of gold lixiviant I. advance in non-cyanide lixiviant[J]. Gold, 1992, 10(13): 32-36.
- [7] 周全法, 尚通明. 废电脑及配件与材料的回收利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 166.
ZHOU Q F, SHANG T M. Recycling of waste computer boards, blocks and materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 166.
- [8] LI J Y, XU X L, LIU W Q. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones[J]. Waste management, 2012, 32(6): 1209-1212.
- [9] 梁昌金, 马传净. 中性环境中硫氰酸盐浸取废旧线路板中的金[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 56-62.
LIANG C J, MA C J. Gold leaching from waste circuit boards with thiocyanate in neutral environment[J]. Precious metals, 2015, 36(4): 56-62.
- [10] 曹燕, 陶蓉, 罗胜利. 压电陶瓷废弃物中银的浸出工艺研究[J]. 江苏技术师范学院学报, 2007, 13(2): 48-51.
CAO Y, TAO R, LUO S L. Study on leaching of silver from electron pottery scrap[J]. Journal of Jiangsu Teachers University of Technology, 2007, 13(2): 48-51.
- [11] 吴骏, 邱丽娟, 陈亮, 等. 硫脲浸取回收废弃印刷线路板(PCBs)中的金银[J]. 有色金属, 2009, 61 (4): 90-93.
WU J, QIU L J, CHEN L, et al. Gold and silver selectively leaching from printed circuit boards scrap with acid thiourea solution[J]. Nonferrous metals, 2009, 61(4): 90-93.
- [12] ZHU P, CHEN Y, WANG L Y, et al. A novel approach to separation of waste printed circuit boards using dimethyl sulfoxide[J]. International journal of environmental science & technology, 2013, 10(1): 175-180.
- [13] YOSHIMURA A, TAKAI M, MASTUNO Y. Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 87-92.
- [14] Parker A J, 李世谅. 用非水溶剂回收和精炼银和金[J]. 黄金, 1984, 5(6): 36.
- [15] 郝拉娣, 张娴, 刘琳. 科技论文中正交试验结果分析方法的使用[J]. 编辑学报, 2007, 19(5): 340-341.
HAO L D, ZHANG X, LIU L. Analysis method of results in orthogonal design in scientific papers[J]. Acta editologica, 2007, 19(5): 340-341.
- [16] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜, 等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52-55.
LIU R J, ZHANG Y W, WEN C W, et al. Study on the design and analysis methods of orthogonal experiment[J]. Experimental technology and management, 2010, 27(9): 52-55.