

从含锡电子废料中回收镀层金的研究

孟晗琪, 党蕊, 张卜升, 陈昆昆, 赵盘巢
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 某电子废料含铜、锡和镍等成分, 表面镀层金属为金, 研究了从其中回收镀层金的方法。对电子废料进行拆卸和清洗, 分拣出金属件, 并向该金属件中加入浓硝酸溶液进行反应, 过滤得到滤渣并洗涤至中性; 再次向该滤渣中加入浓盐酸溶液并加热, 当溶液变澄清后进行过滤、洗涤, 经干燥得到金箔。镀层金回收率>99%, 回收得到的金箔纯度>99%。

关键词: 有色金属冶金; 电子废料; 金; 回收

中图分类号: TF831 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0108-03

Research on the Au Recovery from Sn-containing Electronic Waste

MENG Hanqi, DANG Rui, ZHANG Bosheng, CHEN Kunkun, ZHAO Panchao
(Northwest Institute For Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The method of recovering Au from the electronic waste is studied in this paper which containing Cu, Sn and Ni and Au coated on the surface. Disassembling and cleaning the electronic waste, sorting out the metal parts, and then adding concentrated nitric acid solution to the metal parts for reaction, filtering to obtain filter residue and washing to neutral. Then the concentrated hydrochloric acid solution is added to the filter residue and heated. When the solution becomes clear, it is filtered and washed, and dried to obtain Au foil. The Au recovery rate is more than 99%, the recovered Au foil purity is more than 99%.

Key words: nonferrous metallurgy; E-waste; gold; recovery

随着信息技术的发展, 各类电子产品更新换代速度加快, 产生大量电子废料。这些电子废料含有多种贵金属, 随意丢弃会造成极大的浪费。特别是在制造电子元件时, 为了提高其抗腐蚀能力和导电性能, 在表面镀一层金箔。因此, 废弃的电子元件中会含有一定数量的黄金。另一方面, 大量开采已使得黄金资源逐渐枯竭, 黄金的矿产品位不断降低, 生产成本日益提高。为了实现资源的可持续发展, 在金矿资源日趋枯竭的情况下, 采用经济环保的方法从电子废料中回收金具有十分重要的意义。

目前从电子废料中回收金的方法主要有: 1) 氰化法, 利用氰化物将电子废料中的金溶解而进入溶液, 再通过还原剂使氰化溶液中的金还原出来, 该法工艺简单, 回收率高, 但氰化物具有剧毒性, 会严重污染环境, 正逐步被淘汰^[1]; 2) 王水溶解法, 利用王水溶解电子废料, 再从溶解液中回收金, 该

法所用的王水会污染环境, 并且电子废料中的锡易被王水氧化为不溶性的二氧化锡, 阻碍金的溶解, 导致金回收率低^[2-3]; 3) 电解法, 通过向电子废料的酸溶液中通直流电使金沉积在电极, 该法对环境污染小, 但需要消耗大量的电能, 处理量小, 回收效率低^[4-5]。

本文对采用硝酸-盐酸分步溶解的方法, 将废料表面镀层金从基体上分离出来, 实现金的环保、高效回收。

1 实验部分

1.1 原料成分

某厂家提供的含锡镀金电子废料主要分析结果如表 1 所示。

表 1 电子废料主要成分(质量分数)

元素	Au	Sn	Cu	Ni	其他杂质
含量	1.8	10.8	82.6	4.52	0.28

拆解发现其中金并未与基体形成合金，只是附着于基体表面，以金箔镀层的形式存在。废料基体中主要成分为铜，另含有少量锡、镍和其它微量杂质。由于锡的存在，对该废料不能采用王水溶解的方法进行金的回收。

1.2 原料的预处理

对含锡镀金电子废料进行拆卸，分拣出金属件并对其附着的灰尘和油污进行清理。废料的其他部件交由其他回收部门处理。

1.3 基体金属的浸出

向分拣出的金属件加入浓硝酸溶液，使金属件完全浸入浓硝酸溶液中，直至溶液中不再有气泡产生时反应结束。对反应液进行真空抽滤，滤液中含有铜、镍等金属盐类，可用于铜、镍等的回收。滤渣中含有镀层金箔和胶状 β -锡酸，可转入下一步进行金箔回收。

用去离子水将上一步得到的滤渣洗涤至中性，然后向其中加入浓盐酸溶液，待不再有气泡产生反应溶液变澄清时反应结束。真空抽滤，滤液可用于锡的回收，滤渣为不溶的金箔。

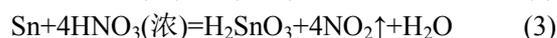
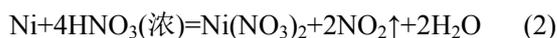
1.4 金箔的清洗

用去离子水将 1.2 和 1.3 步骤中得到的滤渣金箔洗涤至中性，经干燥后得到金箔。

2 结果与讨论

2.1 电子废料初步溶解

取经过分拣并已清除灰尘和油污的电子废料 5 份，每份 30 g 待用。根据铜、镍、锡与浓 HNO_3 反应的化学方程式：



计算可知，30 g 电子废料中的铜、镍、锡完全反应至少需要硝酸 1.7625 mol。配制浓硝酸溶液 5 份，为确保溶液能够完全浸没电子废料且能够按照浓硝酸反应正常进行，反应过程中每份浓硝酸溶液浓度需保持在 6 mol/L 以上，溶液体积需大于 100 mL。由此计算 5 份浓硝酸溶液的浓度和体积见表 2。

表 2 浓硝酸溶液的浓度和体积

编号	$c_{\text{HNO}_3}/(\text{mol/L})$	V/mL	n/mol
1 [#]	6	400	2.4
2 [#]	8	300	2.4
3 [#]	10	240	2.4
4 [#]	12	200	2.4
5 [#]	15	160	2.4

将 5 份电子废料分别放入 5 份浓硝酸中，常温下反应。观察反应过程可看出，硝酸溶液浓度为 6 mol/L 时，由于浓度偏低，且随着硝酸的消耗浓度持续降低，反应速度缓慢，放出热量不足，不利于回收工作开展。而硝酸溶液浓度为 8 mol/L 及以上时，基体中的铜、镍和锡与 HNO_3 反应放出热量，能够使废料溶解，化学反应过程可持续进行。硝酸浓度分别为 8、10、12 和 15 mol/L 的溶液中不再有气泡产生时，反应结束。对反应液真空抽滤并用去离子水洗涤，滤液中含有铜、镍等金属盐类，可用于铜、镍等的回收；滤渣中含有镀层金箔和胶状 β -锡酸，可转入下一步回收金箔。

取 4 份滤渣分析，均不含有铜和镍，说明废料中的铜和镍已完全溶解。通过对 4 份样品反应持续时间、反应剧烈程度观察可知，随着溶液浓度的增加，废料完全溶解所需的时间逐渐减少。而 15 mol/L 的硝酸溶液由于浓度过高，产生大量热使得反应剧烈，不利于后期扩大试验的开展。综合考虑反应时间和反应剧烈程度，选择浓度为 12 mol/L 的硝酸溶液进行溶解。

2.2 滤渣中锡的浸出

用去离子水将溶解得到的滤渣洗涤至中性，经分析得知滤渣的成分为不溶于浓硝酸的镀层金箔和胶状 β -锡酸的混合物。 β -锡酸可溶解于热的浓盐酸，而金不于盐酸。因此采用加热的浓盐酸对金箔和 β -锡酸进行分离。用浓度为 12 mol/L 的浓盐酸溶液，加入到盛有等量滤渣的烧杯中，体积以能够覆盖滤渣为宜。采用水浴加热方式，加热温度分别为 50℃、60℃、70℃ 和 80℃。水浴锅达到设定温度时将烧杯放入，开始计时并观察烧杯内的变化。待烧杯内反应体系彻底澄清判断为反应终点。记录时间并对反应液过滤，滤液中含有溶解的锡酸，可用于锡的回收。滤渣为金箔。对几组样品进行观察发现，水浴温度越高，溶解耗时越短，如图 1 所示。当溶解体

系温度达到 60℃ 以上时, 溶解时间变化不大。以经济节约为原则, 选择水浴温度 60℃。

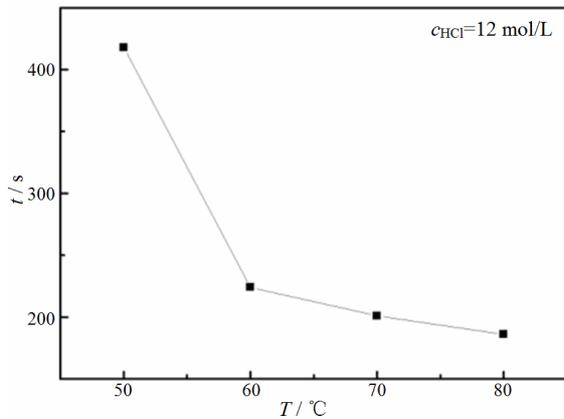


图 1 锡酸溶解温度-溶解时间曲线图

Fig.1 Dissolution temperature-dissolution time graph of stannic acid

分别配制浓度为 8、10 和 12 mol/L 的浓盐酸溶液, 加入到盛有等量滤渣的烧杯中, 体积以能够覆盖滤渣为宜。待水浴温度达到 60℃ 时, 将烧杯放入水浴锅内, 开始计时并观察烧杯内的变化。待反应体系彻底澄清时判断为反应终点。记录溶解时间并绘制盐酸浓度-锡酸溶解时间曲线如图 2 所示。盐酸浓度为 10 和 12 mol/L 两组样品溶解时间相差不大。因此选择盐酸浓度为 10 mol/L。

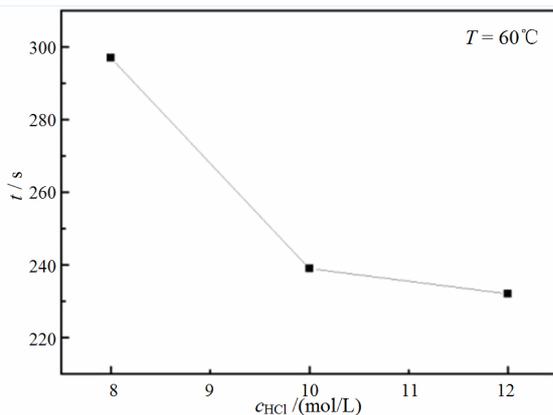


图 2 盐酸浓度-溶解时间曲线图

Fig.2 c_{HCl} -dissolution time graph of stannic acid

2.3 金箔的清洗回收

对上一步得到的滤渣用去离子水多次清洗, 得到的产物用 Niton XL3t 手持式合金分析仪检测 3 次, 取平均值, 结果显示金箔中金的纯度为 99.43%。经计算金的回收率为 99.26%。

3 结论

以含锡镀金电子废料为目标, 通过两步反应法回收其中金箔。最终确定较适宜的回收工艺为, 以 12 mol/L 浓硝酸溶液常温下溶解电子废料, 并根据投入电子废料的量持续补充浓硝酸以确保硝酸浓度基本恒定。反应过程中放出大量热能够维持反应持续进行。待反应体系不再有气泡产生时反应结束。对反应体系过滤并冲洗到胶状滤渣为中性。将中性胶状滤渣投入浓盐酸溶液中, 盐酸浓度为 10 mol/L, 水浴温度 60℃, 待溶液彻底澄清后过滤洗涤, 能够得到纯度大于 99% 的金箔, 该工艺对金箔的回收率大于 99%。

本回收工艺通过两步反应从含锡镀金电子废料中回收金箔, 工艺流程短、耗时少、污染小、金箔回收率和纯度均高, 设备要求简单, 过程易控。第一步废料与浓硝酸反应时, 会放出大量的热从而促进反应的进行, 无需加热, 节约能源。且反应过程中产生的废液可以继续用于废料基体中其它有价金属的回收, 例如锡元素的回收, 提高了含锡镀金电子废料综合利用率。

参考文献:

- [1] 张福元, 张玉华. 氰渣综合利用提取金银的试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z3): 335-338.
- [2] 杨中正, 魏剑英, 韩周祥. 废弃电脑印刷版中金的回收[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(z2): 241-243.
- [3] 陈伟文. 一种从含锡镀金电子废料中快速回收金箔的方法[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(6): 55.
- [4] 王敏. 从含金废料中回收金与金的提纯[J]. 四川有色金属, 2005(4): 13-14.
- [5] 刘枚莲, 刘静思. 广西电子废弃物回收对策分析[J]. 技术经济与管理研究, 2010(S2): 125-129.