

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101928840 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010244663. X

(22) 申请日 2010. 08. 02

(73) 专利权人 惠州 TCL 环境科技有限公司

地址 516021 广东省惠州市惠城区汝湖镇水苑工业园 TCL 环境科技有限公司

(72) 发明人 王治军 周瑞君 覃骏 刘巍

(74) 专利代理机构 东莞市中正知识产权事务所 44231

代理人 张汉青

(51) Int. Cl.

C22B 11/00 (2006. 01)

C22B 7/00 (2006. 01)

审查员 谭南

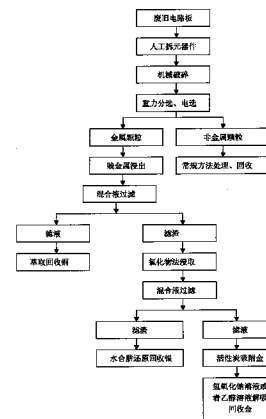
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从废旧电路板中回收金、银的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废旧电路板中金、银的回收方法。电路板经破碎,分离出金属颗粒,加硫酸和氧化剂的方法对金属颗粒中的贱金属进行浸出,随后在氯化钠存在的酸性溶液中,加入强浸金剂 BrCl₂,对金进行浸出,含金溶液通过两次活性炭吸附,两次乙醇溶液解吸回收金;过滤后的含银滤渣用水合肼直接还原并回收银,本发明操作简单,易于工业化推广,不产生二次污染,并且有效地回收电路板中的金、银,避免了电路板直接丢弃所带来的环境污染,产生了巨大的社会、经济效益。



1. 一种从废旧电路板中回收金、银的方法,其特征在于金、银回收按以下步骤进行:

(1) 拆除废旧电路板上的电子元件后,将废旧电路板进行机械破碎,后通过重力分选、电分选实现金属颗粒和非金属颗粒的完全分离;

(2) 将金属颗粒和硫酸溶液分别倒入反应器中,固液比为 1:3-15,硫酸溶液浓度为 1-8 mol/L,加入氧化剂氯酸钠,金属颗粒和氧化剂氯酸钠的质量比为 1:0.08-0.16,在 70-80℃ 条件下搅拌反应时间 1-5 h,过滤,进行固液分离;

(3) 把步骤(2)反应后的混合物中固液分离后的溶液通过萃取回收铜和其他金属,固液分离后的固体即为浸金银原料,先用盐酸调 pH 为 1-3,接着加入氯化物、浸金银原料、强浸金剂 BrCl_2 ,在温度为 80-90℃ 条件下浸取金、银,浸取时间为 6-15h,搅拌速度为 120-400r/min,其中浸金银原料与溶液的固液比为 1:3-8,浸金银原料与强浸金剂 BrCl_2 的质量比为 1:0.02-0.05,氯化物的浓度为 4-8 mol/L;

(4) 将步骤(3)反应后的混合物过滤,滤液即为含金、铜的浸出液,通过用活性炭吸附浸出液中的金,再用氢氧化钠或者乙醇进行活性炭的解吸,回收金;

(5) 将步骤(4)中的滤渣加入氨水放进反应釜,调溶液 pH=8.5-9.5,搅拌并加入水合肼,滤渣和水合肼的质量比为 1:0.05-0.12,回收金属银;

(6) 经过步骤(4)活性炭吸附后的溶液,在电解槽中电解,铜被电解回收铜,并且能再生成 BrCl_2 浸金剂,循环用于金的浸取。

2. 根据权利要求 1 所述的一种从废旧电路板中回收金、银的方法,其特征在于所述氯化物为氯化钠、氯化钾、氯化铁或氯化钙。

一种从废旧电路板中回收金、银的方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业废弃电子物资资源化领域,主要涉及一种从废旧电路板中回收金、银的方法。

背景技术

[0002] 随着科技发展,产品更新频率加快,作为各种电子电器产品中关键和最基本构件的印刷电路板,成为电子废物的主要来源之一。废电路板中既有许多有害物质,也有大量的有价物质。任何不恰当的处理处置不仅会对环境造成很大的危害,而且也会使得有价物质不能得到循环利用,不能迎合当前资源短缺社会的发展,将会对环境带来更加沉重的负荷,反之,采用恰当的回收利用技术对线路板进行回收处理,不仅能避免二次污染,还能带来良好的经济效益,节约资源。

[0003] 通常 PCB 中含 30% 的塑料,30% 的惰性氧化物以及 40% 的金属,其中贱金属 (Cu、Pb、Zn 等) 含量约 30%,贵金属 (Au、Ag、Pt 等) 大约占 0.3%~0.4%。因此,回收金属尤其是贵金属,如金、银等,是 PCB 资源化的主要推动力。另外,若不回收,PCB 中的重金属就会引起土壤和地下水的污染。所以无论从环境保护还是资源利用的角度,PCB 中的金属都应该回收。

[0004] 目前,工业上广泛采用湿法浸金来回收废印刷线路板 (PCB) 中的金。国内外研究较为广泛的有酸性硫脲法、硫代硫酸盐法、王水法和氰化物法等。氰化法在于其价格便宜,在碱性介质中操作简便,但在氰化提金过程中,产生大量的含氰污水,给工作人员和环境造成极大的危害;且金的溶解率也较慢,生产周期长。王水法具有金属浸出率高,金属回收率高的特点,但操作过程危险较大,对设备有很强的腐蚀性,而反应过程中会产生大量 NO 气体,污染环境,而且在生产过程中产生大量含重金属废水,处理不当易产生二次污染。硫代硫酸盐法一般不会造成环境污染和不受其他的金属阳离子的干扰,但浸金过程试剂消耗非常大并且浸金速率慢,而不适合于工业化生产。酸性硫脲法低毒,对环境危害小,浸出速度快,不受其他的金属离子的干扰,但是浸金成本昂贵,而且对浸出液中金的回收工艺还不成熟,回收率低。

[0005] 因此,在有色金属资源稀缺,电子废物对环境的压力越来越沉重的今天,开发一种从电路板中无毒、绿色、实用的提取金、银回收工艺,对消除电子污染,实现金属资源的综合回收,对社会的发展有深远的意义。

发明内容

[0006] 要解决的技术问题:本发明针对现有从线路板中回收金、银的技术工艺,具有浸金剂自身不稳定,成本高,毒性大,污染严重等缺点,提供了一种无毒、效率高、生产成本低的提取金、银的方法。

[0007] 本发明从废旧电路板中提取金、银的方法,其工作原理如下:

[0008] 先采用硫酸溶液加氧化剂的方式浸出以铜为主的贱金属,反应如下:

[0009] $3\text{Cu}+3\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{CuSO}_4+\text{NaCl}+3\text{H}_2\text{O}$

[0010] 经过一次浸出,铜的浸出率能达到 95% 以上,而金、银则留在浸出渣里面,在浸金剂 BrCl_2^- 中,由于 Br 离子呈正价 (Br^+) 状态,因此显示强的氧化性质,Au 被氧化,在氯化物和酸性溶液中,溶出的金呈氯金络离子 (AuCl_4^-) 稳定存在于溶液中,反应如下:

[0011] $\text{Au}+\text{BrCl}_2^-+2\text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^-+\text{Br}^-$

[0012] 技术方案:

[0013] 一种从废旧电路板中回收金、银的方法,其特征在于金、银回收按以下步骤进行:

[0014] (1) 拆除废旧电路板上的电子元件后,将废旧电路板进行机械破碎,后通过重力分选、电分选实现金属颗粒和非金属颗粒的完全分离;

[0015] (2) 将金属颗粒和硫酸溶液分别倒入反应器中,固液比为 1 : 3-15,硫酸溶液浓度为 1-8m/L,加入氧化剂氯酸钠,金属和氧化剂氯酸钠的质量比为 1 : 0.08-0.16,在 70-80°C 条件下搅拌反应时间 1-5h,过滤,进行固液分离;

[0016] (3) 把步骤 (2) 反应后的混合物中固液分离后的溶液通过萃取回收铜和其他金属,固液分离后的固体即为浸金银原料,先用盐酸调 PH 为 1-3,接着加入氯化物、浸金银原料、强浸金剂 BrCl_2^- ,在温度为 80-90°C 条件下浸取金、银,浸取时间为 6-15h,搅拌速度为 120-400r/min,其中浸金银原料与溶液的固液比为 1 : 3-8,浸金银原料与强浸金剂 BrCl_2^- 的质量比为 1 : 0.02-0.05,氯化物的浓度为 4-8M/L;

[0017] (4) 将步骤 (3) 反应后的混合物过滤,滤液即为含金、铜的浸出液,通过用活性炭吸附浸出液中的金,再用氢氧化钠或者乙醇进行活性炭的解吸,回收金;

[0018] (5) 将步骤 (4) 中的滤渣加入氨水放进反应釜,调溶液 pH = 8.5-9.5,搅拌并加入水合肼,滤渣和水合肼的质量比为 1 : 0.05-0.12,回收金属银;

[0019] (6) 经过步骤 (4) 活性炭吸附后的溶液,在电解槽中电解,铜被电解回收铜,并且能再生成 BrCl_2^- 浸金剂,循环用于金的浸取。

[0020] 所述氯化物为氯化钠、氯化钾、氯化铁或氯化钙。

[0021] 有益效果:

[0022] 本发明采用硫酸溶液加氧化剂的工艺对以铜为主的贱金属进行浸出,能达到比较好的浸出效果,降低了试剂的成本,不产生二次污染。采用强 BrCl_2^- 浸金剂浸出金银,具有高浸出率,操作安全、简单,易于工业化推广等特点,避免了氰化法浸金中产生的含氰废水对环境产生污染, BrCl_2^- 浸金剂可以通过电解再生进行循环使用,降低了浸金剂的试剂成本。实现绿色、高效地从废旧电路板中回收金、银。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明的一种从废旧电路板中提取金、银的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实例对本发明做进一步的阐述。

[0025] 实施例 1

[0026] 以废旧电路板为原料,通过破碎、分选等预处理后,实现金属和非金属的完全分离,非金属进行常规资源化回收处理,将金属颗粒,硫酸溶液(浓度为 6m/L) 倒入反应器中,

两者固液比为 1 : 8, 加热到 75℃, 在搅拌情况下加入氧化剂氯酸钠, 金属和氧化剂氯酸钠的质量比为 1 : 0.1, 加完氧化剂后反应继续反应时间 3h, 反应后的混合物过滤, 滤液通过溶剂萃取铜的方法回收铜和其他金属, 固液分离后的固体即为浸金银原料。用盐酸调溶液的 pH 到 1.5, 随后加入氯化物, 氯化物为氯化钠, 使溶液中氯化物的浓度为 5M/L, 后依次加入浸金原料, 强浸金剂 BrCl_2 , 直接通蒸汽把溶液温度加热到 80℃, 80℃ 下浸取时间 2h, 搅拌速度为 150r/min, 其中浸金银原料与溶液的固液比为 1 : 5, 浸金银原料和强浸金剂 BrCl_2 的质量比为 1 : 0.02, 反应后的混合物过滤, 滤液通过活性炭塔吸附金, 滤液在活性炭塔中停留的时间为 6h, 金的吸附率大于 99%, 吸附饱和后的活性炭用 20% 的乙醇溶液或氢氧化钠进行解吸回收金, 经过 2 次解吸, 金的洗脱率大于 97%。

[0027] 过滤后的滤渣和氨水溶液一起放进反应釜, 调 $\text{pH} = 9$, 用水合肼还原, 可以得到金属银, 其中滤渣和水合肼的质量比为 1 : 0.08。

[0028] 上述活性炭吸附后的溶液, 在电解槽中电解, 铜被电解回收铜, 并且能再生成 BrCl_2 浸金剂, 循环用于金的浸取。

[0029] 本实施例铜的一次浸出率为 95.2%, 金的浸取率为 95.8%, 银的浸取率为 95.2%, 金的回收率为 95.1%, 银的回收率为 93.8%。

[0030] 实施例 2

[0031] 以废旧电路板为原料, 通过破碎、分选等预处理后, 实现金属和非金属的完全分离, 非金属进行常规资源化回收处理, 将金属颗粒, 硫酸溶液 (浓度为 6m/L) 倒入反应器中, 两者固液比为 1 : 10, 加热到 75℃, 在搅拌情况下加入氧化剂氯酸钠, 金属和氧化剂氯酸钠的质量比为 1 : 0.15, 加完氧化剂后反应继续反应时间 2h, 反应后的混合物过滤, 滤液通过溶剂萃取铜的方法回收铜和其他金属, 固液分离后的固体即为浸金银原料。用盐酸调溶液的 pH 到 2, 随后加入氯化物, 氯化物为氯化钠, 使溶液中氯化物的浓度为 7M/L, 后依次加入浸金原料, 强浸金剂 BrCl_2 , 直接通蒸汽把溶液温度加热到 80℃, 80℃ 下浸取时间 3h, 搅拌速度为 250r/min, 其中浸金银原料与溶液的固液比为 1 : 7, 浸金银原料和强浸金剂 BrCl_2 的质量比为 1 : 0.04, 反应后的混合物过滤, 滤液通过活性炭塔吸附金, 滤液在活性炭塔中停留的时间为 6h, 金的吸附率大于 99%, 吸附饱和后的活性炭用 20% 的乙醇溶液或氢氧化钠进行解吸回收金, 经过 2 次解吸, 金的洗脱率大于 98%。

[0032] 过滤后的滤渣和氨水溶液一起放进反应釜, 调 $\text{pH} = 9$, 用水合肼还原, 可以得到金属银, 其中滤渣和水合肼的质量比为 1 : 0.1。

[0033] 上述活性炭吸附后的溶液, 在电解槽中电解, 铜被电解回收铜, 并且能再生成 BrCl_2 浸金剂, 循环用于金的浸取。

[0034] 本实施例, 铜的一次浸出率为 96.8%, 金的浸取率为 96.7%, 银的浸取率为 94.4%, 金的回收率为 95.4%, 银的回收率为 93.6%。

[0035] 实施例 3

[0036] 以废旧电路板为原料, 通过破碎、分选等预处理后, 实现金属和非金属的完全分离, 非金属进行常规资源化回收处理, 将金属颗粒, 硫酸溶液 (浓度为 1m/L) 倒入反应器中, 两者固液比为 1 : 3, 加热到 70℃, 在搅拌情况下加入氧化剂氯酸钠, 金属和氧化剂氯酸钠的质量比为 1 : 0.08, 加完氧化剂后反应继续反应时间 1h, 反应后的混合物过滤, 滤液通过溶剂萃取铜的方法回收铜和其他金属, 固液分离后的固体即为浸金银原料。用盐酸调溶液

的 pH 到 1, 随后加入氯化物, 氯化物为氯化钠, 使溶液中氯化物的浓度为 4M/L, 后依次加入浸金原料, 强浸金剂 BrCl_2 , 直接通蒸汽把溶液温度加热到 85℃, 85℃ 下浸取时间 6h, 搅拌速度为 120r/min, 其中浸金银原料与溶液的固液比为 1 : 3, 浸金银原料和强浸金剂 BrCl_2 的质量比为 1 : 0.05, 反应后的混合物过滤, 滤液通过活性炭塔吸附金, 滤液在活性炭塔中停留的时间为 6h, 金的吸附率大于 99%, 吸附饱和后的活性炭用 20% 的乙醇溶液或氢氧化钠进行解吸回收金, 经过 2 次解吸, 金的洗脱率大于 96%。

[0037] 过滤后的滤渣和氨水溶液一起放进反应釜, 调 pH = 8.5, 用水合肼还原, 可以得到金属银, 其中滤渣和水合肼的质量比为 1 : 0.05。

[0038] 上述活性炭吸附后的溶液, 在电解槽中电解, 铜被电解回收铜, 并且能再生成 BrCl_2 浸金剂, 循环用于金的浸取。

[0039] 本实施例铜的一次浸出率为 96%, 金的浸取率为 94%, 银的浸取率为 93%, 金的回收率为 93%, 银的回收率为 92%。

[0040] 实施例 4

[0041] 以废旧电路板为原料, 通过破碎、分选等预处理后, 实现金属和非金属的完全分离, 非金属进行常规资源化回收处理, 将金属颗粒, 硫酸溶液 (浓度为 8m/L) 倒入反应器中, 两者固液比为 1 : 15, 加热到 80℃, 在搅拌情况下加入氧化剂氯酸钠, 金属和氧化剂氯酸钠的质量比为 1 : 0.16, 加完氧化剂后反应继续反应时间 5h, 反应后的混合物过滤, 滤液通过溶剂萃取铜的方法回收铜和其他金属, 固液分离后的固体即为浸金银原料。用盐酸调溶液 pH 为 3, 随后加入氯化物, 氯化物为氯化钠, 使溶液中氯化物的浓度为 8M/L, 后依次加入浸金原料, 强浸金剂 BrCl_2 , 直接通蒸汽把溶液温度加热到 90℃, 90℃ 下浸取时间 6h, 搅拌速度为 400r/min, 其中浸金银原料与溶液的固液比为 1 : 8, 浸金银原料和强浸金剂 BrCl_2 的质量比为 1 : 0.02, 反应后的混合物过滤, 滤液通过活性炭塔吸附金, 滤液在活性炭塔中停留的时间为 6h, 金的吸附率大于 99%, 吸附饱和后的活性炭用 20% 的乙醇溶液或氢氧化钠进行解吸回收金, 经过 2 次解吸, 金的洗脱率大于 96%。

[0042] 过滤后的滤渣和氨水溶液一起放进反应釜, 调 pH = 9.5, 用水合肼还原, 可以得到金属银, 其中滤渣和水合肼的质量比为 1 : 0.12。

[0043] 上述活性炭吸附后的溶液, 在电解槽中电解, 铜被电解回收铜, 并且能再生成 BrCl_2 浸金剂, 循环用于金的浸取。

[0044] 本实施例铜的一次浸出率为 98%, 金的浸取率为 97%, 银的浸取率为 95%, 金的回收率为 95%, 银的回收率为 93%。

[0045] 上述实施例中, 氯化物可为氯化钾、氯化铁或氯化钙。

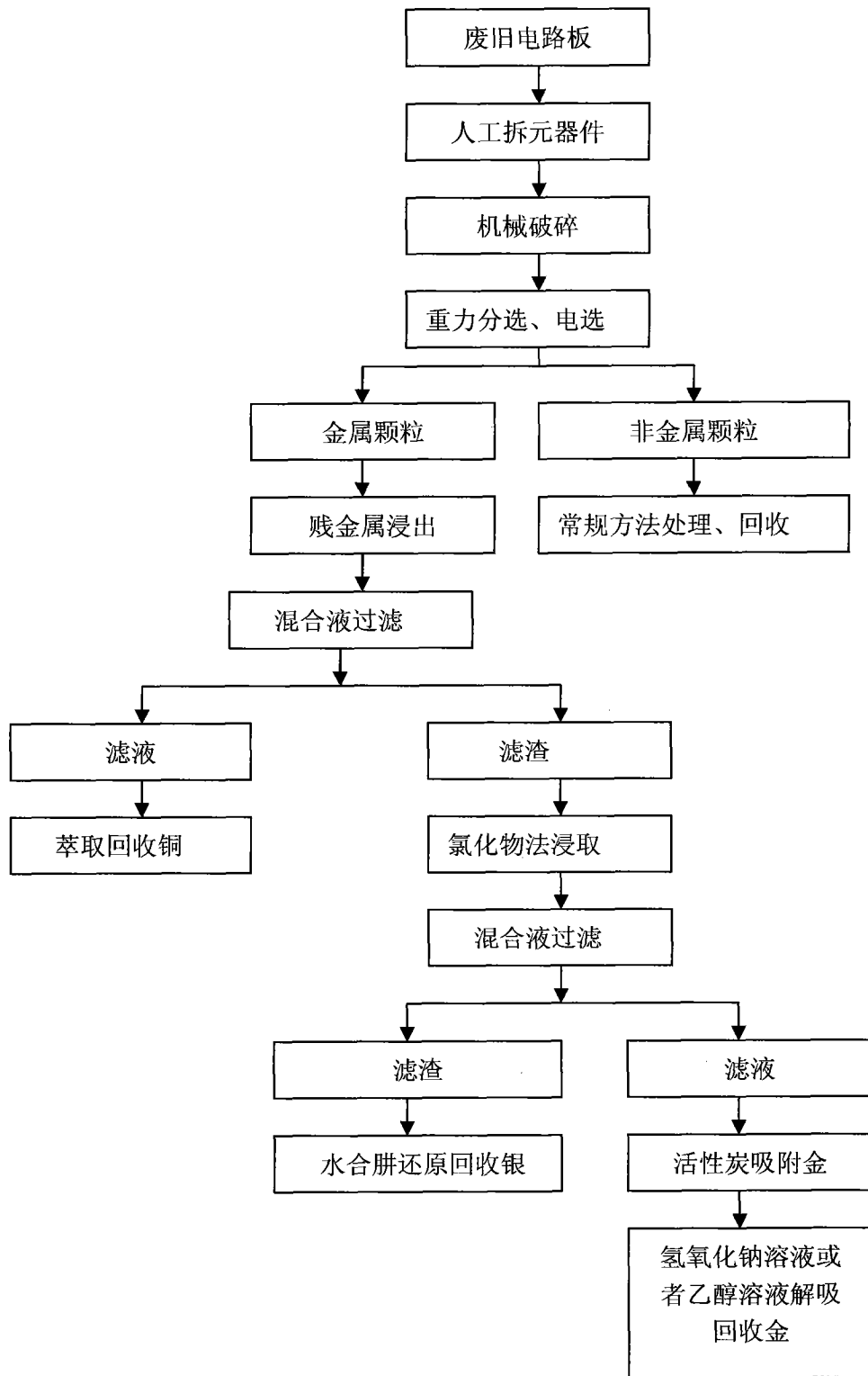


图 1