

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410065159.8

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100342044C

[22] 申请日 2004.10.28

[21] 申请号 200410065159.8

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 周培国 郑正 帖靖玺 罗兴章

唐登勇 江芳 袁守军 牟艳艳

[56] 参考文献

WO2004050926A 2004.6.17

CN1396281A 2003.2.12

CN1061044A 1992.5.13

从含钯, 铜, 银等贵金属废料中回收钯和银 蒋志建, 湿法冶金, 第 22 卷第 3 期 2003

从金银冶炼系统中回收铂、钯 容志梅, 贵金属, 第 6 期 2003

审查员 周文娟

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 夏平 张立荣

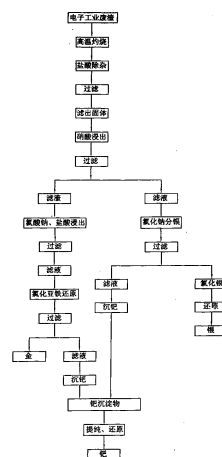
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法

[57] 摘要

本发明公开一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法, 它解决了有机物对贵金属提取过程的干扰, 利用湿法冶金技术实现了分步提取金、银、钯的目的。该工艺方法具有操作环境好, 成本低廉, 提取的贵金属纯度高等优点。



1、一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法，其具体步骤为：

步骤 1：将固体渣干燥，粉碎后过筛去除杂物，并在 400~500℃温度下灼烧 8-12 小时以去除有机物；

步骤 2：在干燥后的固体渣中加入硫酸或盐酸，其中硫酸的体积比为 1：20-1：4，盐酸体积比为 1：10-1：2，它们与干燥后固体渣的重量比为 5：1-15：1，以去除干燥固体渣中的二氧化硅和贱金属，然后去除上清液得到经硫酸或盐酸处理过的固体渣；

步骤 3：在步骤 2 得到的固体渣中加入硝酸溶液，硝酸溶液的体积比为 1：10-1：2，它与干燥固体渣的重量比为 2：1-5：1，以浸出银和部分钯，经过滤得到硝酸处理过的剩余固体渣，在滤液中加氯化钠至滤液不产生沉淀为止，将滤液中的氯化银沉淀过滤，再经氢氧化钠和甲醛还原后得到银；

步骤 4：将步骤 3 中过滤氯化银后的滤液浓缩后加入氨水，并调节 pH 值至 8.5-9，再加入盐酸至 pH 值为 1-2，析出钯沉淀物；

步骤 5：将步骤 3 中过滤出的剩余固体渣，用盐酸和氯酸钠浸出金、钯，其中，盐酸的体积比为 1：5-1：2，它与剩余固体渣的质量比为 6：1—15：1，氯酸钠用量相对于盐酸用量为 20~30g / L，上述过程重复若干次，合并浸出液，浓缩后用氯化亚铁选择性还原得到海绵金，析出海绵金后的滤液加入氯化铵得到钯沉淀物；

步骤 6：将步骤 4 与步骤 5 中两次得到的钯沉淀物合并后，用氨水溶解，再用盐酸析出钯沉淀物，上述过程反复提纯，最后用水合肼还原得到海绵钯。

2、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于步骤 3 中还原所用的氢氧化钠用量相对于沉淀氯化银量为过量，甲醛用量相对于沉淀氯化银量为 1-2 倍量。

一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法

技术领域

本发明涉及从一种电子工业废渣中提取金、银、钯的湿法冶金技术。

背景技术

电子工业废渣是电子工业企业生产线上产生的固体废弃物，厂家未做任何处理，随意丢弃，污染环境。经分析该废弃物含有金、银、钯等贵重金属，具有极高的利用价值。目前很多冶金技术操作环境差，缺少一次性从此类废渣中提取金、银、钯三种贵金属的冶金组合技术。

发明内容

为了从含有机物的固体渣中一次性提取金、银、钯三种贵金属，本发明提供了一种组合的湿法冶金技术，实现了从含有机物的固体渣中将金、银、钯三种贵金属的分步提取，具有一定的经济价值。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

一种从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法，其具体步骤为：

步骤 1：将固体渣干燥，粉碎后过筛去除杂物，并在 400~500℃ 温度下灼烧 8-12 小时以去除有机物；

步骤 2：利用酸去除固体渣中的二氧化硅和贱金属；

步骤 3：再利用硝酸浸出银和部分钯，过滤出剩余的固体渣；向滤液中加入氯化钠分离银，过滤氯化银沉淀，氯化银经还原后得到银；

步骤 4：将步骤 3 中过滤氯化银后的滤液浓缩后，沉淀钯，得到钯沉淀物；

步骤 5：将步骤 3 中过滤出的剩余固体渣，用氧化剂浸出金、钯，重复若干次，合并浸出液，浓缩后选择性还原得到海绵金；滤液沉钯，得到钯沉淀物；

步骤 6：将步骤 4 与步骤 5 中两次得到的钯沉淀物合并后，反复提纯，

最后还原得到海绵钯。

其中步骤2所用的酸是体积比为1:10-1:2的盐酸或体积比为1:20-1:4的硫酸,酸的用量与待处理固体渣的重量比为5:1-15:1。

其中步骤3中所加硝酸体积比为1:10-1:2,其用量与待处理的固体渣的重量比为2:1-5:1。

其中步骤3中氯化银采用氢氧化钠与甲醛直接还原。

其中步骤4中得到的滤液加入氨水络合钯,再加入盐酸,沉淀钯。

其中步骤5中所述氧化剂为氯酸钠和盐酸,盐酸的体积比为1:5-1:2,盐酸与待处理固体渣的重量比为6:1-15:1,氯酸钠用量相对于盐酸为20-30g/L。(其中体积比也可称体积浓度)

其中步骤6中所述反复提纯,是对钯沉淀物反复用氨水进行络合,热水溶解,再加入盐酸析出并提纯钯,最后用水合肼还原得海绵钯。

本发明从特定的固体渣中实现金、银、钯三种贵金属的高效率提取,解决固体渣中高有机物含量对贵金属提取的干扰。

根据含有机物的固体渣的分析数据表明该样品中除含有金、银、钯三种贵金属外,还含有对提取产生干扰的大量有机物。因此在将含有机物的固体渣干燥粉碎之后,进行高温灼烧,去除有机物,消除了有机物对后续提取步骤的干扰。

开发湿法冶金工艺,利用金、银、钯三种贵金属不同的化学性质,进行分步提取。将灼烧后的固体渣,用硝酸将银和部分钯提取,进行固液分离,滤液中加入氯化钠进行分银处理,沉淀后氯化银用氢氧化钠、甲醛进行还原。分银后的滤液用氨水络合、盐酸沉钯的方法使钯从液相进入固相。提银和部分钯后的固体渣用氯酸钠和盐酸进行金和剩下钯的提取,浸出金和钯后,用氨水络合、盐酸沉淀的方法析出钯,将析出的钯和上一步析出的钯合并后,反复提纯,最后用用水合肼还原得到金属钯。滤液中的金用氯化亚铁还原得到海绵金。

本发明具有的有益效果

本发明的从电子工业废渣中提取金、银、钯的工艺方法，去除有机物的干扰，分步得到金、银、钯的组合湿法冶金技术，有益效果实现了从固体渣中提取了金、银、钯等贵金属，提取效率达92%以上，充分利用了废弃物，创造了可观的经济效益和良好的社会效益。

附图说明

图1 本发明的工艺流程图。

具体实施方式

下面通过实例详细说明本发明的工艺步骤：

实施例1：

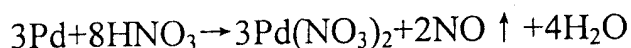
(1) 将固体渣如显示器生产线产生的固体渣，手机、电脑等线路板生产线上产生的固体渣，将在105℃温度下进行干燥，干燥后利用球磨机进行粉碎，过筛去除杂物。

(2) 利用X射线荧光光谱仪(XRF)分析各个元素含量，以确定工艺具体参数。

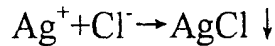
(3) 固体渣中含有机物，有机物会在提取过程中消耗氧化剂，并会吸附贵金属从而导致贵金属额外的损失。因此将粉碎后的固体渣在马弗炉中灼烧，温度控制在450~500℃之间，因为温度太低灼烧不充分，温度太高会导致金属钯Pd氧化成氧化钯PdO。氧化钯较难溶解，这将给提纯造成困难，灼烧时间可在8小时左右。

(4) 若固体渣中含有二氧化硅和大量贱金属(如铁、铜等)，可用盐酸HCl(体积比1:7)浸出，控制盐酸与固体渣重量比10:1。可加温至90℃，反应1小时，反复浸出几次，澄清后乘热去除上清液。浸出过程控制液体电位低于500mV，防止贵金属损失。

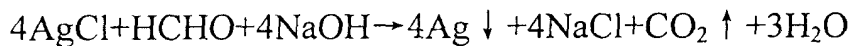
(5) 脱除贱金属以后，加入硝酸HNO₃(体积比1:4)，液固比2:1(重量比)，浸出温度60℃，浸出时间1小时。



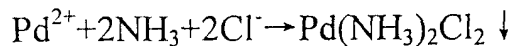
(6) 浸出后进行固液分离，并用少量水冲洗滤渣。在滤液中加入氯化钠 NaCl 直至不出现白色沉淀为止，过滤得到沉淀为氯化银 AgCl，滤液中有部分钯。



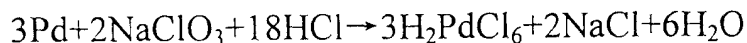
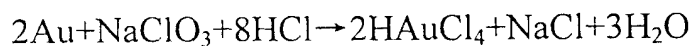
(7) 将氯化银温度升至约 50℃ 时，根据沉淀氯化银量加入过量的氢氧化钠 NaOH 固体和 1~2 倍量的甲醛 HCHO 溶液(1.00gAgCl 恰好与 0.22mL 36% 甲醛溶液、0.32gNaOH 反应)，此时立刻发生放热反应，混合物变黑，继续反应 5~10min，溶液变澄清透明，过滤即可得到海绵银 Ag。



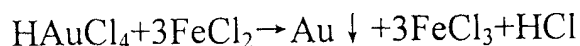
(8) 将分银后的滤液适当浓缩，以减小体积。将滤液用氨水 NH₃ 调节 pH 至 8.5~9，以络合钯，再加入盐酸 HCl (6mol/L) 至 pH1~2 析出，陈化 4 小时，过滤后得钯化合物沉淀。



(9) 将提银后的固体渣，用盐酸 2.5mol/L 和氯酸钠 NaClO₃25g/L 溶解贵金属，溶解时液固比控制为 10: 1 (质量比)，水浴温度控制 90~100℃，浸出电位 > 1200mV，前后共浸三次。



(10) 将三次浸出的滤液合并，将滤液浓缩。调整滤液酸度为 3~4mol/L HCl，按 m(FeCl₂ · 4H₂O):m(Au)=7 的比例加入制好的氯化亚铁 FeCl₂ 溶液。当电位值由 958mV 降至 624mV 时，静置 4 小时后，过滤，洗涤滤渣至无氯根。然后将金泥在沸腾的 7mol/L HNO₃ 中保持 30min，然后过滤用水洗至近中性。干燥水分即可得到纯度为 99% 以上的海绵金 Au。



(11) 往提金后的滤液中加入氯化铵 NH₄Cl，氯化铵加入量 100g/L，陈化 8 小时，过滤得氯钯酸铵 (NH₄)₂PdCl₆ 沉淀。将沉淀与 (8) 中的沉淀物合并，用浓氨水溶解，调整溶液 pH 为 10，加热至沸腾，冷却后加浓盐酸小心、

缓慢调整 pH 至 1，陈化 4 小时过滤，用 0.28mol/L 盐酸洗涤至滤液无色，可以重复上述操作，最后用水合肼还原得海绵钯 Pd。

实施例 2:

其它条件不变，将实施例 1 的(3)中马弗炉中灼烧温度控制在 400~450 °C 之间，灼烧时间可在 11 小时左右。

实施例 3:

其它条件不变，将实施例 1 的(4)中盐酸改用体积比为 1:6 的硫酸，硫酸与固体渣重量比 5:1。

实施例 4:

其它条件不变，将实施例 1 的(4)中盐酸改用体积比为 1:14 的硫酸，硫酸与固体渣重量比 12:1。

实施例 5:

其它条件不变，将实施例 1 的(4)中盐酸选用体积比 1:2，控制盐酸与固体渣重量比 5:1。

实施例 6:

其它条件不变，将实施例 1 的(4)中盐酸改用体积比为 1:10 的硫酸，硫酸与固体渣重量比 8:1。

实施例 7:

其它条件不变，将实施例 1 的(5)中硝酸选用体积比为 1:8 的硝酸，液固重量比 4:1。

实施例 8:

其它条件不变，将实施例 1 的(5)中硝酸选用体积比为 1:2 的硝酸，液固重量比 2:1。

实施例 9:

其它条件不变，将实施例 1 的(9)中盐酸选用体积比为 1:2 的盐酸，氯酸钠相对于盐酸的用量为 20g/L 溶解贵金属，溶解时液固重量比控制为 6:1。

实施例 10:

其它条件不变, 将实施例 1 的 (9) 中盐酸选用体积比为 1:5 的盐酸, 氯酸钠相对于盐酸的用量为 30g/L 溶解贵金属, 溶解时液固重量比控制为 12: 1。

另外, 本发明利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析各个元素含量, 电子工业废渣中如果只含有金、银、钯中的两种或一种, 在提取过程中可以省去相应的步骤。

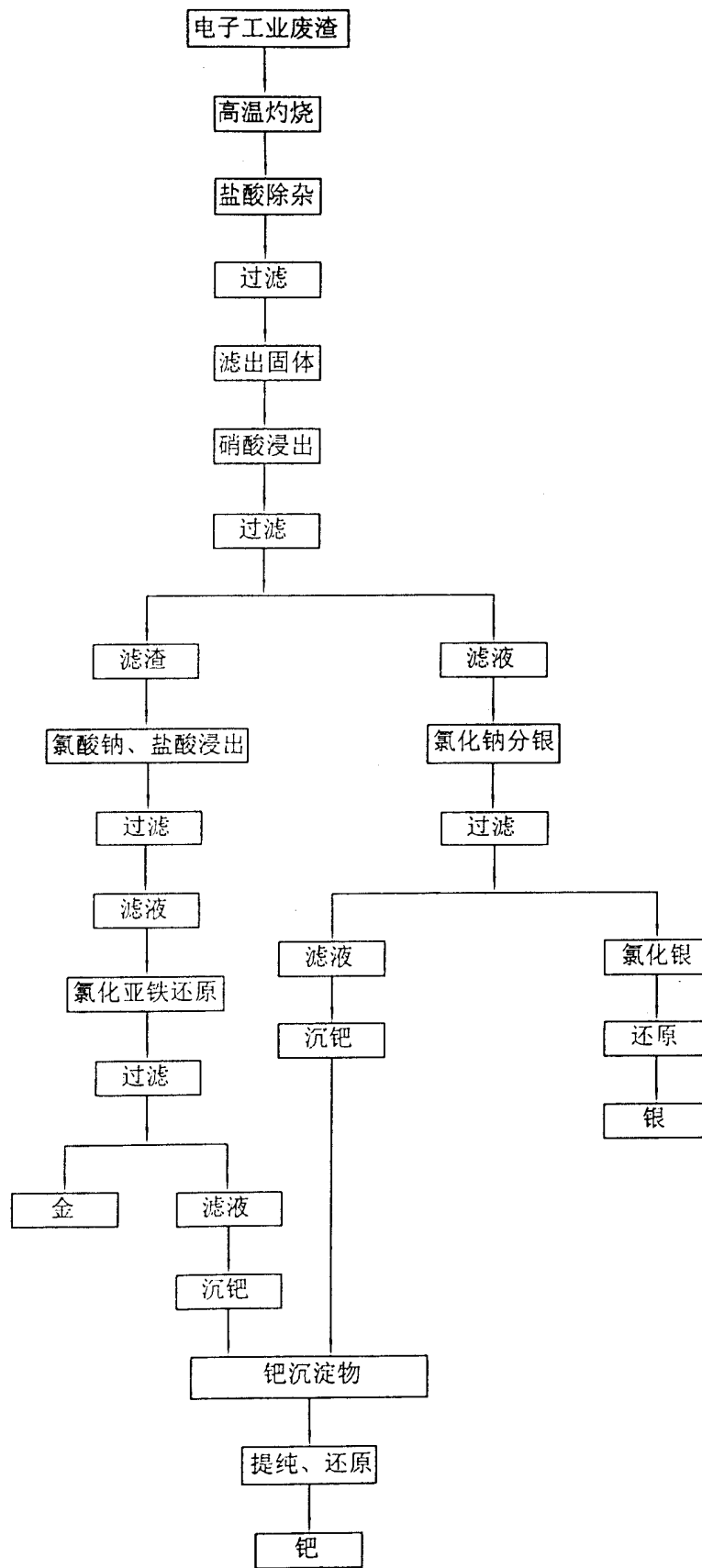


图 1