

从电子废弃物中回收贵金属的方法概述

殷保稳^{1,2,3}, 秦士跃², 张亦飞^{2*}, 张 懿²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190; 3. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要: 说明了从电子废弃物中回收贵金属的意义, 概述了主要的贵金属回收技术, 包括机械物理预处理、火法冶金、湿法冶金和生物湿法冶金处理, 比较了各自优缺点, 结合最新技术进展对电子废弃物中贵金属回收提出了几点建议。

关键词: 电子废弃物; 贵金属; 回收; 机械预处理; 火法冶金; 湿法冶金; 生物湿法冶金

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0005-05

Overview on recovery of precious metals from electronic waste

YIN Bao-wen^{1,2,3}, QIN Shi-yue², ZHANG Yi-fei^{2*}, ZHANG Yi²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Eng. Lab. Hydrometall. Cleaner Production Technology, Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100190, China;

3. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: The significance of recovery of precious metals from electronic waste is introduced. Main recycling techniques including mechanical and physical pretreatment, pyrometallurgy, hydrometallurgy and biohydrometallurgy are summarized. Their advantages and disadvantages are compared. Combined with the latest progress of recycling technology, several suggestions are proposed.

Key words: electronic waste; precious metals; recovery; mechanical pretreatment; pyrometallurgy; hydrometallurgy; biohydrometallurgy

全球信息技术革命使电子产品更新换代越来越快, 使用寿命终期的电子废弃物迅猛增加。2009 年全球电子废弃物为 5 000 多万 t, 2014 年将达 7 200 万 t, 预计 2020 年发展中国家产量将是 2007 年的 5 倍^[1]。贵金属金因高熔点、良好的化学稳定性和热传导性而广泛用于电子产品、家用电器和 IT 通讯设备制造(约 300 t/a)。电子废弃物来源广泛, 含 60 多种元素, 贵金属含量因废料来源而异, 金含量 10 g/t ~ 10 kg/t, 贵金属价值约占电子废弃物总价值 40% ~ 70%^[2], 故有极高回收价值; 而所含汞铅等重金属、溴系阻燃剂、卤化物、玻璃、陶瓷和塑料等有机物对环境存在潜在危害。电子废弃物处理措施包括焚烧填埋和回收再利用等, 贵金属回收不仅可减轻环境污染, 而且避免资源浪费, 缓和天然金矿供应紧张的局面, 具有重大环保和经济意义。

1 机械预处理

非均相和非金属伴生的复杂结构组成是制约电子废弃物中贵金属回收的瓶颈, 回收工艺选择需考虑贵金属品位和环境影响等因素, 而回收工艺一般由物理前处理和化学后处理两步构成(图 1)^[3]。

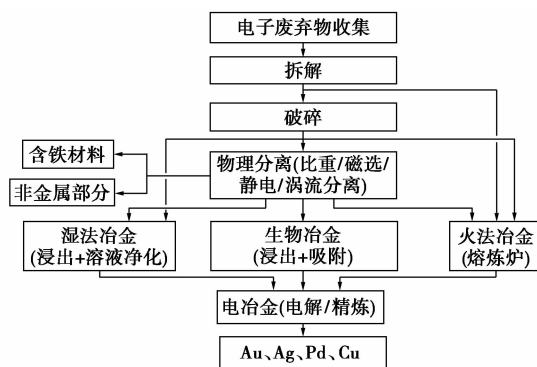


图 1 电子废弃物中贵金属等回收的简易工艺流程图

机械预处理是根据废旧印刷电路板等电子废弃物中组分的物性(如比重、磁性、电导)差异而进行贵金属等的回收, 包括手工、半自动化和自动化 3 种操作方式^[4], 基本工艺流程如图 2 所示^[5], 主要步骤如下。

(1) 拆解: 对收集的各类电子废弃物选择性拆解可实现有用组分如电路板和电缆等的回收再利用及毒性组分的初步分离去除, 从而简化了后处理工艺, 降低了总成本。

收稿日期: 2014-01-01; 修回日期: 2014-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276258); 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金项目(2009ZX07529-005)

作者简介: 殷保稳(1983-), 男, 硕士生; 张亦飞(1965-), 男, 研究员, 研究方向为复杂资源利用先进技术, 通讯联系人, 010-82544826, yfzhang@home.ipe.ac.cn。

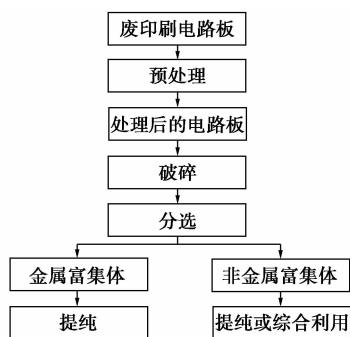


图 2 机械物理法处理废弃电路板的流程图

(2) 破碎: 各组分间结合力非常小时, 破碎可得较高金属与非金属的单体解离度。破碎粒度需严格控制, 粒度过大或过小将导致贵金属不完全暴露或回收难度较大的粉尘的形成, 造成不必要的贵金属损失。

(3) 分选: 将不利于后处理的组分分拣出来, 根据组分粒度、密度、磁性和电性等物性差异分为手工拣选、筛选、重力分选、磁力分选、电力分选和浮选等。

Das 等^[6]采用设计的薄流膜分离-浮选-改进的多级重力分选的湿法处理和动电-静电分选的干法处理相结合的新工艺处理废印刷电路板, 实现了金属-非金属组分的分离。文献^[7]设计了两级破碎-静电分选的工艺来处理总量 400 kg 的废印刷电路板, 且工艺对环境无负面影响。机械预处理只能实现金属初步分离回收, 还需通过火法和湿法冶金等化学后处理技术来进一步回收贵金属等。

(上接第 4 页)

4.5 加强宣传, 提高意识, 鼓励工业界参与 SAICM 实施

SAICM 强调政府、政府间组织、非政府机构及工业界共同参与对化学品的管理。我国化学品生产/使用企业数量众多, 但化学品管理水平、生产/使用技术、环境安全意识与发达国家相比还有较大差距, 一定程度上阻碍了我国相关化学品管理政策、制度的落实和实施。因此, 建议对企业加强化学品安全管理重要性的宣传, 同时, 在制定相关法律、法规、政策时, 扩大工业界参与的范围, 逐步提高企业的化学品风险防范意识。

参考文献

- [1] 李政禹. 国际化学品安全管理战略[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] UNEP/WHO. Strategic approach to international chemicals management[OL]. [2014-04-11]. <http://www.saicm.org/index.php?>

2 火法冶金处理

通过 1 000℃ 以上高温使电子废弃物中非金属与金属相互分离, 部分非金属变成气体逸出熔融体系, 另一部分呈浮渣形式浮于金属熔融物料上层; 金等贵金属在熔融状态下与贱金属形成合金, 除去表面浮渣后, 将熔融合金注入模具中冷却成型, 再通过电解等精炼处理使金等贵金属与贱金属分离。火法处理主要用来回收电子废弃物中铜和可溶解于铜中的贵金属。工业上通常是将电子废弃物和硫化铜精矿混合置于铜熔炼炉(铜吹炉、铜阳极炉和 Noranda 铜熔炼吹炼炉等), 全球大型火法冶炼厂有 Boliden、Xstrata Copper、Aurubis 和 Umicore^[8]。图 3 是典型的 Umicore 集成熔炼-精炼火法处理电子废弃物的工艺流程(处理能力约 35 万 t/a)^[9]。经有毒组分去除和筛选的预处理过程后, 火法冶炼工艺主要步骤如下。①熔炼: 预处理后的电子废弃物送往集成熔炉熔炼, 得到硫化铜溶液(又称“冰铜”, 贵金属在冰铜溶液中), 而铁等氧化物则形成硅酸盐残渣, 残渣先后通过铅高炉、铅冶炼厂和特殊金属冶炼厂单独进行处理; ②转化: “冰铜”转化为“紫杂铜”(又称“粗铜”, 含金银等); ③阳极炉: 液相粗铜在阳极炉内铸造成阳极; ④电解精炼: 阳极铜电解精炼生成纯铜, 金银等贵金属沉淀在电解精炼装置底部; ⑤贵金属精炼: 贵金属残渣经熔融、铸造和精炼生成贵金属金银块。

option = com_content&view = article&id = 73&Itemid = 475.

- [3] UNEP/WHO. First session of the international conference on chemicals management[OL]. (2006-02-04). http://www.saicm.org/index.php?option=com_content&view=article&id=80&Itemid=483.
- [4] UNEP/WHO. Second session of the international conference on chemicals management[OL]. (2009-05-11). http://www.saicm.org/index.php?option=com_content&view=article&id=81&Itemid=484.
- [5] UNEP/WHO. Open-ended working group[OL]. (2011-11-15). http://www.saicm.org/index.php?option=com_content&view=article&id=92&Itemid=489.
- [6] UNEP/WHO. Third session of the international conference on chemicals management[OL]. (2012-09-17). http://www.saicm.org/index.php?option=com_content&view=article&id=96&Itemid=485.
- [7] UNEP/WHO. Quick start programme[OL]. (2014-04-11). http://www.saicm.org/index.php?option=com_content&view=article&id=104&Itemid=498.
- [8] UNEP. Global chemicals outlook towards sound management of chemicals[R/OL]. (2014-04-11). <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/UNEPsWork/Mainstreaming/GlobalChemicalsOutlook/tabid/56356/Default.aspx>. ■

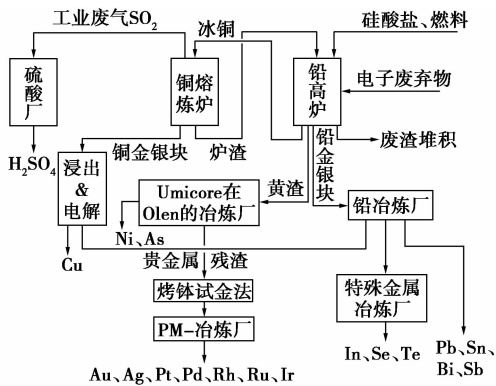


图3 Umicore Hoboken 集成熔炼精炼厂
工艺流程图

Lehner 等^[10]报道了 Boliden 熔炼厂电子废弃物处理工艺,其特点是根据电子废弃物纯度选择不同进料位置,铜含量低的废弃物直接进入 Kaldo 炉,而含量高的直接进入铜吹炼步骤,减少了金属损失;同时还利用蒸汽网络回收产生的高温气体中热能。王晓雅^[11]介绍了 Noranda 电子废弃物火法处理工艺,该工艺每年回收约 10 万 t 电子废弃物,铜阳极电解精炼可回收 99.1% 的铜,仅 0.9% 的铜进入贵金属残渣。

3 湿法冶金处理

该法将电子废弃物与溶液混合,经溶解或化学反应使前者所含金属转入液相,再对液相所含各种有用金属进行净化、富集和分离,最后以金属或化合物形式加以回收。按浸取试剂不同分为氰化法和非氰化法。由于贵金属金等在电子废弃物中以单质或合金形式存在,为有效提取贵金属,除需考虑浓度和温度等主要影响因素外,通常还需采用氧化浸出方法。

氰化法是利用碱金属氰化物将金银等溶解而转入液相,与大部分其他物料分离,再通过还原方法将氰化溶液中的金银等还原出来(图4)。金溶解的化学反应如下:

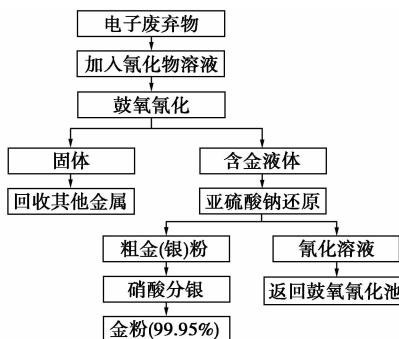
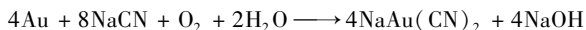


图4 鼓氧氰化法回收电子废弃物中
贵金属金等的原则工艺流程

高毒性氰化物存在环境污染问题,故低毒低污染的非氰化浸金法(王水法、硫脲法、硫代硫酸盐法和卤化物法等)已渐成趋势,硝酸或双氧水作强氧化剂,通常和酸共用以提高贵金属的提取率,图5是典型的硝酸-王水浸金工艺流程,主要利用王水的溶金作用提取电子废弃物中的金。

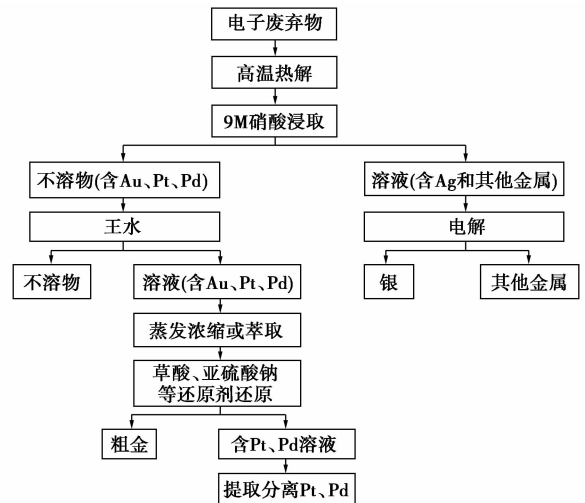


图5 硝酸-王水法回收贵金属的
原则工艺流程图

经机械预处理的电子废弃物湿法处理工艺主要步骤如下。①浸出:经一系列酸浸或碱浸,电子废弃物中可溶组分转入液相,贵金属形成稳定复杂配合物;②净化和分离:实现杂质的分离和有价值金属的富集,可采用溶剂萃取(如微乳液对金的高选择性)、活性炭吸附^[12]、离子交换(GMCCR)和絮凝沉淀(CGA)等净化方法,方法选择主要取决于浸出试剂体系、金属浓度和杂质含量等;③贵金属回收:净化液中贵金属的回收可通过电解精炼^[13]、化学还原(如锌粉铁粉置换法)、结晶或生物吸附等单元操作来完成。

4 生物湿法冶金处理

生物湿法冶金包括生物浸出和生物吸附,是冶金领域最具有前景的绿色环保技术之一,近年来被越来越多的研究用于电子废弃物中贵金属回收^[14]。

生物浸金指某些厌氧型细菌(如菌株紫色色杆菌、荧光假单胞菌、香鱼假单胞菌、绿脓杆菌和巨大芽胞杆菌)的代谢产物氰化氢在碱性环境下和经预处理的电子废弃物发生氧化反应生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 及 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 等水溶性氰化物络合离子^[15-17](最大溶解率达68.5%),实现电子废弃物中贵金属转移至液相的过程,金属

氰化物用层析法分离,再用活性炭吸附法回收^[18]。生物吸附(生物还原、生物富集或生物浓缩)指使用藻类、细菌(如脱硫弧菌)、酵母和真菌来富集金属^[19-20]。用作生物吸附的细菌具有高比表面积和金属亲和力的特点。溶液中吸附金属的生物吸附机理分为化学和物理吸附机理。前者包括络合、螯合、微生物沉淀和微生物还原,后者通常包括静电力和离子交换。

5 各种处理技术的比较及最新研究进展

机械物理预处理的优点:①产生的环境影响较小;②低投资成本、低操作费用。缺点:物理分离通常会导致有价值金属 10%~35% 的流失。

火法冶金处理的优点:①简单、方便,回收率高;②可利用现有冶炼技术及设备,无须建立专门废弃物处理厂;③利用废料中塑料等有机物作还原剂,可燃物燃烧释放的热量作熔炼热源供给,节能。缺点:①电子废弃物中存在的溴阻燃剂和 PVC 燃烧导致二噁英等毒害气体释放,易造成二次污染,需特殊的气体排放控制系统^[21](图 6);②能耗大、成本高,进料品位要求较高;③陶瓷材料增加了渣量,铁铝等进入渣相难回收;④不能充分分离所有金属,要得到纯贵金属金需进一步采用湿法处理技术。

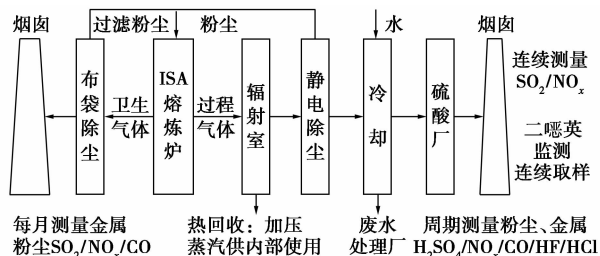


图 6 IsaSmelt 熔炼炉尾气排放控制装置

湿法工艺的优点:①相对低的投资费用;②较小的环境影响,适用于小规模生产,较高的金属回收率;③更加温和、可预测和易于控制。缺点:①回收金属种类有限,废件内部浸出效果不佳;②可能产生大量废渣废水,造成二次污染,需适当处理措施以满足环保要求;③流程较长造成贵金属损失。

生物冶金技术的优点:①低成本、低能耗,易于操控;②微生物扮演生物催化剂角色,容易适应变化甚至极端生存环境,故较灵活;③废物更少,废水毒性小,绿色环保;④适于低品位电子废弃物和小规模应用。缺点:①需采取一些控制措施以保证最优工艺条件;②易遭氧气氛围、温度和 pH 等环境因素影响;③生物系统对毒性化合物存在有限承载能力;

④周期较长,效果欠佳,有待深入研究。

以上 4 种处理技术各有优缺点,近年来出现的集成技术^[22-23]则将化学浸出和生物浸出有机耦合在一起,发挥各自优势,实现功能互补,从而快速高效提取贵金属(图 7)^[24],既解决了化学浸出引起的环境问题,又解决了生物浸出的周期长问题。先进科技材料股份有限公司(ATMI)开发了一种从废弃电路板中回收贵金属的新工艺^[1]。此工艺绿色、环保、安全、低成本且全自动化,回收的贵金属质量分数达 99%,回收率 99%。处理步骤主要包括:①预分选,印刷线路板不经破碎或燃烧直接送往 ATMI 的小规模试验厂;②拆焊,电路板经清洗脱除硫酸盐粉尘等,30~40℃ 下酸性溶液中经每次 10~20 min 反复拆焊,选择性拆焊使铜、金和贱金属留在电路板上,而焊料从电路板上脱离并收集于容器中;③金的浸出,在 5~10 min、温度 30℃ 下浸出拆焊后线路板的金。液相中金达饱和后用溶液泵送至电镀装置,从溶液中电解提金。金被镀至碳阴极,再从碳阴极去除,熔融后铸成金条。该工艺产出裸玻璃纤维板和金条。AMTI 使用 eVOLV™ 系统在总部的一个试验厂内采用全自动化工艺处理印刷线路板(90.72 kg/h 处理量),同时也开展 eVOLV™ 二期试验项目,旨在从芯片和手机印刷线路板回收有价值组分。

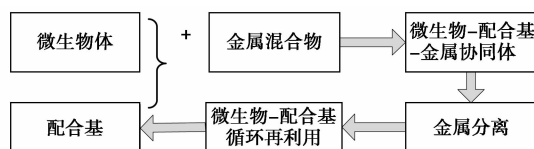


图 7 集成技术流程示意图

6 结语

从电子废弃物这座“城市金矿”中回收贵金属既可持续又绿色环保。电子废弃物复杂的结构组成决定了简单直接的处理方式不可行或产生环境影响,因此电子废弃物中贵金属回收是一个庞大复杂的系统工程,需综合考虑技术、环保、社会和经济等多方面因素才能攻克这一世界性难题。笔者提出以下几点建议。

(1)从源头抓起,对不同类型电子废弃物的各种物性(如密度、磁性、电导等)进行全面深入研究,为制定合理有效的回收措施和技术路线奠定坚实的理论基础。

(2)优化生产工艺,从物质流、能量流和环境行

为等方面综合考虑,对电子废弃物中贵金属回收工艺链的各环节进行优化,提高贵金属总回收率,比如对收集和预处理这一薄弱环节的技术改进;尤其注意各环节的衔接处,避免贵金属损失和确保其正确走向;加大跨学科集成技术和新技术新工艺的开发力度,促进技术创新,开发低毒无害的绿色电子产品,为实现环境可持续发展提供技术支撑。

(3)建立合理规范的电子废弃物回收系统,包括全流程控制的科技资金支持体系、监管体系、公民的环保意识、ERP(生产商责任延伸制度)^[25]系统的建立和完善以及销售商和消费者共同承担回收和交还电子垃圾的义务(ARF)。

(4)加快电子废弃物综合回收工艺开发速度和增加回收产品的种类,使电子废弃物真正变“废”为“宝”,如从电子废弃物中回收金的同时,可获得银、铂和钯等其他贵金属及Cu、Ni和Zn等高附加值金属。

(5)从全球范围来看,要使电子废弃物中贵金属得到有效回收,不同国家的技术交流和优势互补是必不可少的,发达国家可以充分发挥冶炼精炼技术优势,而发展中国家在借鉴先进技术的同时也应大力提倡自主创新和发挥劳动力密集的前处理技术优势。

参考文献

- [1] Jiang P, Harney M, Song Y, *et al.* Improving the end-of-life for electronic materials via sustainable recycling methods[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16:485 - 490.
- [2] 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.
- [3] Syed S. Recovery of gold from secondary sources-A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 115:30 - 51.
- [4] Chancerel P, Meskers C E M, Hagelüken C, *et al.* Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2009, 13(5):791 - 810.
- [5] 李金惠,温雪峰. 电子废弃物处理技术[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006:89.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Namias J. The future of electronic waste recycling in the United States: Obstacles and domestic solutions[D]. Columbia: Columbia University, 2013.
- [9] Hagelüken C, Corti C W. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling' [J]. *Gold Bulletin*, 2010, 43(3):209 - 220.
- [10] Lehner T, Vikdahl A. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd Ronnskar smelter[J]. *Sulfide Smelting '98: Current and Future Practices*, 1998:353 - 362.
- [11] 王晓雅. 电子废弃物中贵金属的资源化回收[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [12] 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.
- [13] 徐渠, 陈东辉, 陈亮, 等. 电解法从废弃印刷线路板的碘化浸金液中沉积金[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(6):1130 - 1135.
- [14] 林晓, 曹宏斌, 李玉平, 等. 电子废料中的贵金属回收技术进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(6):12 - 16.
- [15] Brandl H, Faramarzi M A. Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste[J]. *China Particology*, 2006, 4(2):93 - 97.
- [16] Brandl H, Lehmann S, Faramarzi M A, *et al.* Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid waste materials by HCN-forming microorganisms[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 94(1):14 - 17.
- [17] Willner J, Fornalczyk A. Extraction of metals from electronic waste by bacterial leaching[J]. *Environment Protection Engineering*, 2013, 39(1):197 - 208.
- [18] Faramarzi M A, Stagars M, Pensini E, *et al.* Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic chromobacterium violaceum[J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, 113(1):321 - 326.
- [19] 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.
- [20] 李晓静, 梁莎, 郭学益. 生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属的研究进展[J]. *贵金属*, 2010, 31(3):64 - 69.
- [21] Cui J, Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2):228 - 256.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Macaskie L E, Creamer N J, Essa A M M, *et al.* A new approach for the recovery of precious metals from solution and from leachates derived from electronic scrap[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 96(4):631 - 639.
- [25] 鲁修文, 刘在平, 李明高. 我国电子废弃物回收处理现状、问题及对策[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(61):455 - 457. ■