

废旧印刷线路板两步浸出有价金属

马立文¹, 董海刚², 席晓丽¹, 朱晓光¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 为回收废旧印刷线路板中的有价金属, 采用两步浸出的方法对其进行处理. 先用双氧水-硫酸浸出贱金属, 再用王水浸出贱金属浸出渣中的金. 10 g 废旧印刷线路板贱金属最佳浸出条件为双氧水 20 mL, 固液比 1:5, 硫酸浓度 5 mol/L, 反应温度 60 °C, 反应时间 90 min, 原料溶损率达 90.0%; 金最佳浸出条件为反应温度 40 °C, 反应时间 30 min, 浸出率达 97.5%. 研究证明两步浸出法能有效处理废旧印刷线路板, 金溶出过程受扩散控制.

关键词: 废旧印刷线路板; 两步浸出; 贱金属; 金

中图分类号: TF 831; X 705

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2015)05-0783-06

doi: 10.11936/bjtxb2013120004

Two-step Leaching of Valuable Metals in Waste Printed Circuit Boards

MA Li-wen¹, DONG Hai-gang², XI Xiao-li¹, ZHU Xiao-guang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The two-step leaching was studied to recover the valuable metals in waste printed circuit boards (PCBs). Firstly, sulfuric acid with hydrogen peroxide was used to leach the base metal; and secondly, the aqua regia leach gold in the base metal. The optimal base metal leaching conditions were as follows: hydrogen peroxide of 20 mL; solid-liquid ratio of 1:5; sulfuric acid concentration of 5 mol/L; reaction temperature of 60 °C and reaction time of 90 min. The dissolution ratio of raw material (10 g) reached 90.0% under the above conditions. The gold leaching efficiency reached 97.5% at 40 °C with reaction time of 30 min. Studies have shown that the two-step leaching can effectively deal with PCBs, and the gold dissolution process is controlled by diffusion.

Key words: waste PCBs; two-step leaching; base metal; gold

随着经济发展及科技进步, 电子信息高科技产业迅猛发展, 电子废弃物大量出现, 已成为数量增长

收稿日期: 2013-12-03

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2013AA040208); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题资助项目(SKL-SPM-201201)

作者简介: 马立文(1982—), 女, 助理研究员, 主要从事湿法冶金、有色金属循环利用方面的研究, E-mail: maliwen@bjut.edu.cn

通信作者: 席晓丽(1975—), 女, 教授, 主要从事材料冶金、资源循环方面的研究, E-mail: xixiaoli@bjut.edu.cn

最快的城市固体废物种类之一。印刷线路板是电子工业的基础,也是各种电子产品的核心部件,其中含有大量稀贵金属,如金、银、钯等,其品位是天然矿石的几十倍甚至是几百倍。回收利用废旧印刷线路板中的贵金属及其他有用成分可有效缓解资源压力,同时降低生产成本和避免环境污染^[1]。目前常用的主要回收技术有火法冶金技术和湿法冶金技术等。

火法冶金技术是指通过焚烧、等离子电弧炉或高炉熔炼、烧结或熔融等火法处理的手段去除电子废弃物中塑料及其他有机成分而使金属得到富集并进一步回收利用的方法^[2-3]。火法冶金回收方法可处理几乎所有形式的电子废弃物,但易造成有毒及腐蚀性气体的逸出和大量陶瓷及玻璃炉渣量产生^[4],形成二次固体废弃物,且能耗大,处理设备昂贵,有价金属流失严重。

湿法冶金技术是将废旧印刷线路板在酸性或碱性溶液中浸出,使有价金属与其他物料分离,再采用溶剂萃取、沉淀、置换、离子交换、过滤及蒸馏等方法从液相中回收贵金属和其他贱金属的方法^[5-6]。采用湿法冶金技术处理废旧印刷线路板具有更广泛的适用性。在湿法冶金技术中,处理废旧印刷线路板的浸出步骤非常关键,目前发展的湿法浸出废旧印刷线路板的工艺主要有:电解浸出^[7]、硝酸-盐酸/氯气联合浸出^[8]、双氧水-硫酸联合浸出等^[9]。湿法浸出的研究趋势是采用经济便宜、环境友好的试剂作为浸出剂或在整个回收工艺过程中考虑浸出剂的循环使用,以符合日趋严格的环保要求^[10],从而有利于金属富集过程中废渣和废水的综合处理。

本文针对废旧印刷线路板中含有贱金属和贵金属2类有价金属的特性,采用两步浸出的方式进行处理,这样有利于不同金属的分离和富集。首先选取经济便宜的常规试剂稀硫酸和氧化剂进行贱金属的浸出,再利用传统高效经济的王水对贱金属浸出渣进行贵金属的强氧化性浸出,从而实现废旧印刷线路板中有价金属的全面溶出。该溶出体系涉及常规酸性试剂,非常有利于后续进行萃取、沉淀等金

属富集回收的操作。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用的废旧印制线路板来自湖北荆门格林美公司回收的废旧电器。所用试剂为浓硫酸, $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$;30%过氧化氢;浓硝酸, $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$;氯化铁, $\rho = 2.898 \text{ g/mL}$;均为分析纯。

1.2 实验方法

将废旧印刷线路板进行手工拆解,拆除含有有毒物质的电子元件,包括拆卸电池、电容、电阻和电感等元器件及金属构件,然后预破碎成 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 大小的碎片,将碎片放到粉碎机中粉碎,粉碎后的印刷线路板粉末用国家标准分析筛进行筛分,取粒度在50目以上粉末待用。对废旧印刷线路板粉末成分进行ICP分析,结果见表1。从表1可看出,废旧印刷线路板主要含有2类金属:贱金属Mg、Cr、Co、Cd、Sb、Mn、Fe、Sn、Ni、Pb、Cu、Zn和贵金属Ph、Pd、Pt、Ag和Au,其中Au在贵金属中质量分数最高。故本文主要采用两步浸出的方式分别处理废旧线路板中的贱金属和贵金属金。

对废旧印刷线路板粉末进行贱金属浸出。将印刷线路板粉体10g放入锥形瓶中,加入双氧水、硝酸置于恒温水浴锅中搅拌反应,反应完成后过滤,获得金属浸出液。本文贱金属浸出程度用原料溶损率表征,即

$$\text{原料溶损率} = 1 - (\text{浸出渣}/\text{原料重}) \times 100\%$$

实验考察不同氧化剂、硫酸浓度、浸出时间、浸出温度、氧化剂用量、固液比($m(\text{样品})/V(\text{硫酸})$)对原料溶损率的影响,具体方案见表2。

对废旧印刷线路板贱金属浸出渣进行贵金属浸出。取贱金属浸出后的废旧印刷线路板滤渣10g,加入王水,按固液比1:5搅拌反应,反应一定时间后过滤,测定滤液中金的质量浓度,计算金浸出率,其中原料质量可由贱金属浸出渣质量与原料溶损率换算。实验考察不同浸出温度、浸出时间对金浸出率的影响,具体实验方案见表3。

表1 废旧印刷电路板中金属元素质量分数检测分析结果

Table 1 Constituent test result of waste printed circuit boards

元素名称	Rh	Pd	Pt	Ag	Mg	Cr	Co	Cd	Sb
w/%	0.000 3	0.000 8	<0.000 2	0.002 0	0.005 8	0.006 5	0.002 1	<0.000 5	0.002 5
元素名称	Mn	Fe	Sn	Ni	Pb	Cu	Zn	Au	
w/%	0.000 8	0.033 0	0.160 0	2.050 0	0.052 0	94.080 0	0.022 0	0.002 2	

表2 实验设计方案1

Table 2 Condition one of experiment designed

实验编号	反应温度/℃	反应时间/min	固液比 (m(样品)/V(硫酸))	x(硫酸)/ (mol·L ⁻¹)	氧化剂
1	60	60	1:5	5	双氧水 20 mL
2	60	60	1:5	5	硝酸 20 mL
3	60	60	1:5	5	氯化铁 10 g
4	60	60	1:5	3	双氧水 20 mL
5	60	60	1:5	4	双氧水 20 mL
6	60	60	1:5	6	双氧水 20 mL
7	60	60	1:5	7	双氧水 20 mL
8	60	30	1:5	5	双氧水 20 mL
9	60	90	1:5	5	双氧水 20 mL
10	60	120	1:5	5	双氧水 20 mL
11	60	240	1:5	5	双氧水 20 mL
12	40	60	1:5	5	双氧水 20 mL
13	80	60	1:5	5	双氧水 20 mL
14	90	60	1:5	5	双氧水 20 mL
15	30	60	1:5	5	双氧水 20 mL
16	60	60	1:5	5	双氧水 10 mL
17	60	60	1:5	5	双氧水 30 mL
18	60	60	1:4	5	双氧水 20 mL
19	60	60	1:3	5	双氧水 20 mL
20	60	60	1:6	5	双氧水 20 mL
21	60	60	1:7	5	双氧水 20 mL

表3 实验设计方案2

Table 3 Condition two of designed experiment

实验编号	固液比	反应温度/℃	反应时间/min
1	1:5	40	10
2	1:5	40	20
3	1:5	40	30
4	1:5	40	60
5	1:5	40	90
6	1:5	50	60
7	1:5	60	60

2 结果与讨论

2.1 贱金属浸出

2.1.1 不同氧化剂对贱金属浸出的影响

按照实验表2进行实验1~3,计算原料溶损率,结果见图1。

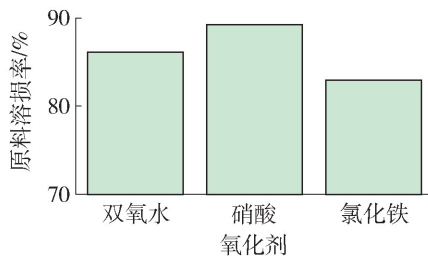
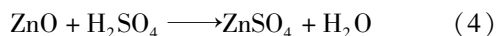
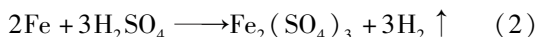
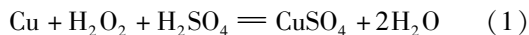


图1 氧化剂对原料溶损率的影响

Fig. 1 Effect of oxidant on dissolution ratio of raw material

从图1可看出,当用硝酸做氧化剂时,原料溶损率为89.2%,贱金属浸出程度最高,但硝酸价格较高,而且加热时,硝酸易挥发,对设备腐蚀性较大,反应过程中有一定量的NO₂气体产生,在一定程度上污染空气;采用双氧水做氧化剂,原料溶损率达86.1%,浸出效果仅次于硝酸,优于氯化铁;氯化铁做氧化剂,原料溶损率最低,为82.9%,且以氯化铁做氧化剂会引入铁杂质进入溶液.在印刷线路板中绝大部分是单质铜,占到95%以上,铝、铁和锌等金属则主要以金属氧化物的形态存在,单质形态较少见,因此在贱金属浸出实验中,参与化学反应的主要是单质形态的金属铜和少量的铝、锌、铁的金属氧化物,铜是一种不活泼的金属,排在金属活动顺序表中氢之后,铜不能从酸中置换出氢,单独的盐酸和单独的稀硫酸都不能与铜作用,但在有氧化剂存在时,很容易和硫酸发生化学反应.铝、锌和铁等贱金属及其氧化物均可和单独的稀硫酸发生反应,浸出主要化学反应有



可见,在浸出贱金属过程中,双氧水作为氧化剂起着重要的作用,使铜能与稀硫酸发生反应,进入溶液,故选用双氧水作为浸出贱金属的氧化剂。

2.1.2 硫酸浓度对贱金属浸出的影响

按照表2进行实验4~7,计算原料溶损率,结果见图2。

从图2中可看出,当硫酸浓度逐渐增加时,贱金属的浸出逐渐增强,硫酸浓度为5 mol/L时,原料溶损率达87.9%,硫酸浓度达7 mol/L时,原料溶损率为88.9%,随后贱金属浸出稳定.所以本实验确定贱金属浸出最佳硫酸浓度为5 mol/L。

2.1.3 反应时间对贱金属浸出的影响

按照表2进行实验8~11,计算原料溶损率,结

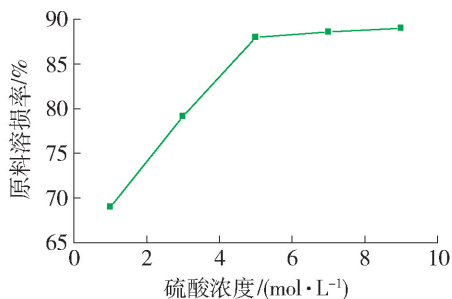


图2 硫酸浓度对原料溶损率的影响

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on dissolution ratio of raw material

果见图3.

从图3可看出,随着反应时间的增加,贱金属的浸出逐渐增强,反应时间在30~90 min,原料溶损率由72.0%增加到90.8%,随反应时间继续增加,贱金属浸出逐渐稳定.这是由于随着反应时间的增加,固液相接触时间增加,有利于硫酸向固体表面的扩散,两相间反应速率加快,贱金属浸出不断增加;之后随着硫酸和双氧水在体系中的消耗,硫酸与铜、铝、锌等反应的动力减弱,贱金属浸出不再增加,即反应时间90 min后,废旧印刷线路板中贱金属溶解反应已基本达到平衡.所以本实验确定贱金属浸出最佳反应时间为90 min.

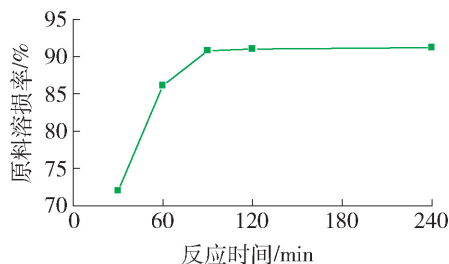


图3 反应时间对原料溶损率的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on dissolution ratio of raw material

2.1.4 反应温度对贱金属浸出的影响

按照表2进行实验12~15,结合实验1的数据,计算原料溶损率,结果见图4.

从图4可看出,反应温度在30~60℃,贱金属浸出随温度的升高急剧增加,原料溶损率从68.1%提高到86.1%,在60~80℃,贱金属的浸出趋于缓慢,到80℃时,原料溶损率为87.9%,但在90℃时,反而下降为83.6%,这是因为温度上升能提高浸出过程中的反应动力,加快浸出速率;但是温度过高会导致添加的双氧水分解,影响氧化作用,导致浸出减

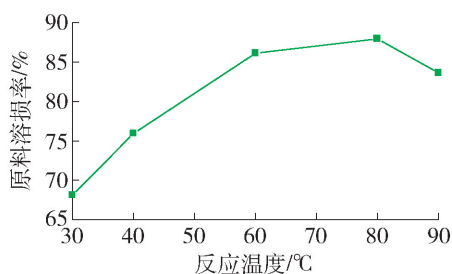


图4 反应温度对原料溶损率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on dissolution ratio of raw material

弱.所以本实验确定贱金属浸出最佳反应温度为60℃.

2.1.5 不同体积双氧水对贱金属浸出的影响

按照表2进行实验16,17,结合实验1的数据,计算原料溶损率,结果见图5.

从图5可看出,随着双氧水加入量的增加,贱金属浸出逐渐增强,当加入双氧水量为20 mL时,原料溶损率达86.1%,加入30 mL双氧水时为86.4%,此后原料溶损率变化不大,说明加入20 mL双氧水,氧化反应已经完全进行,双氧水已达到足量.双氧水在浸出过程中的主要作用是氧化金属活性顺序排在氢后面的金属,使金属单质转化为易于与硫酸反应的氧化物或离子态,从而进入溶液,因此双氧水的用量对金属的浸出有直接的影响,从浸出经济性考虑,本实验确定贱金属浸出加入双氧水的量为20 mL.

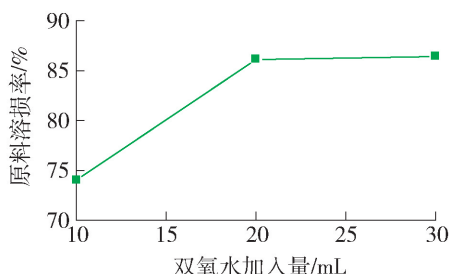


图5 不同体积双氧水对原料溶损率的影响

Fig. 5 Effect of the amount of hydrogen on dissolution ratio of raw material

2.1.6 不同固液比对贱金属浸出的影响

按照表2进行实验18~21,结合实验1的数据,计算原料溶损率,结果见图6.

从图6中可看出,固液比从1:3减小到1:5,贱金属浸出显著增强,原料溶损率从71.2%提高到87.6%,这是因为随着固液比的减小,溶液中氧化剂、贱金属和硫酸的接触机会大大提高,根据分子有

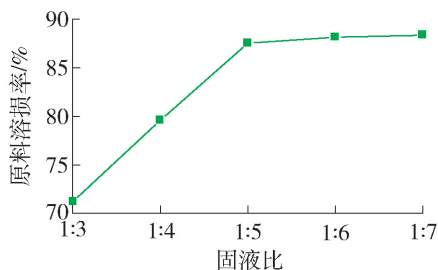


图6 不同固液比对原料溶损率的影响

Fig. 6 Effect of solid-to-liquid ratio on dissolution ratio of raw material

效碰撞理论,有效碰撞越大,反应越完全.随着固液比的减小,贱金属浸出提高缓慢,说明在固液比 1:5 时,贱金属已能充分反应,再增加固液比,贱金属浸出的影响不明显.

2.2 王水浸出金

2.2.1 反应时间对王水浸金的影响

按照表3加入 50 mL 王水,进行实验 1~5,计算金的浸出率,结果见图 7.

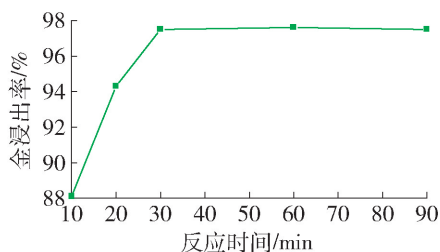


图7 反应时间对金的浸出率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on gold leaching percent

由图 7 可看出,反应时间在 10~30 min,随着浸出时间的变化,王水浸金的浸出率从 88.1% 增大到 97.5%,之后随着反应时间的增加,金的浸出率变化不大,基本都达 97.5%,实验确定王水浸金最佳反应时间 30 min. 王水溶解金的反应方程式为



王水溶金的原理是由于强氧化剂硝酸能将金氧化,溶液中同时有高浓度的氯离子,它与金属离子形成稳定的配位离子 $[\text{AuCl}_4^-]$,促使反应不断向金溶解方向进行.根据王水的强酸性和氧化性,理论上线路板中的金应该全部溶解,但实际实验结果达不到百分之百,主要原因是含有金的线路板粉体不能充分解离,部分的金被玻璃纤维、塑料等非金属材料包裹住,不能与王水充分接触反应,导致反应不完全,浸出率达不到百分之百.王水溶金的方法较为

传统,会释放一定 NO 气体,但由于废旧印刷线路板中金总量较少,考虑到试剂简单、经济有效,该方法还是具有一定的优势.酸性气体的溢出可采用碱液进行吸收.

2.2.2 反应温度对王水浸金的影响

按照表 3 加入 50 mL 王水,进行实验 4、6、7,计算金的浸出率,结果见图 8.

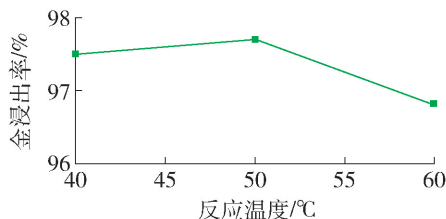


图8 反应温度对金的浸出率的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on gold leaching percent

由图 8 可看出,随着反应温度的变化,金的浸出率变化不大,基本保持在 95%,说明王水浸金的效果较稳定,受温度的影响较小,但反应温度过高,王水易挥发,对浸金产生不良影响.本实验确定最佳反应温度为 40 °C.

2.2.3 王水浸金动力学计算

本文采用常用的 Avrami 模型^[11]研究王水浸金动力学,模型可表示为

$$-\ln(1-x) = kt^n \quad (6)$$

式中: x 为浸出率; k 为浸出反应速度常数; t 为浸出时间; n 为晶粒性质和晶粒几何形状的函数(简称晶粒参数).当 $n \leq 1$ 时,属于初始反应速度极大但反应速度随时间增长不断减小的浸出类型.其中 $n = 1$ 时浸出受化学反应控制, $n < 0.5$ 时浸出受扩散控制, $0.5 \leq n < 1$ 时浸出受化学反应和扩散混合控制.

以未浸出平衡的浸出率数据 $\ln(-\ln(1-x))$ 对 $\ln t$ 作图,进行线性回归(见图 9),所得回归方程的斜率即为王水浸金晶粒参数 $n = 0.49$.由于 $n < 0.5$,说明浸出过程受扩散控制.

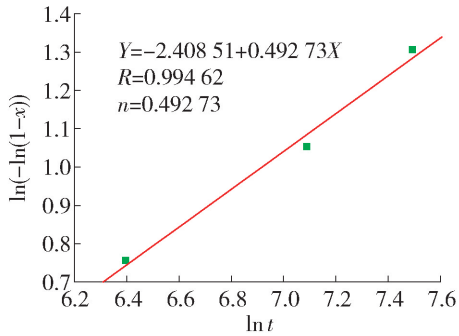
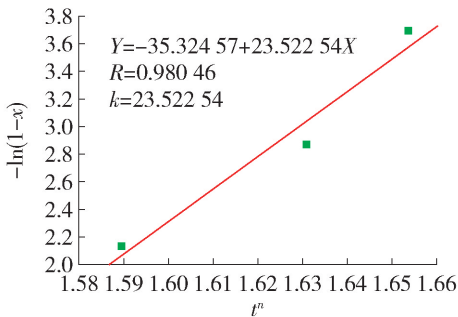
将所确定的 n 值和浸出率数据代入式(6),以 $-\ln(1-x)$ 对 t^n 作图,结果如图 10 所示.回归方程的斜率即为反应速率常数 k , $k = 23.52$.

故所得王水浸金动力学方程为

$$-\ln(1-x) = 23.52 \times t^{0.49}$$

3 结论

1) 硫酸双氧水法能有效地把铜等贱金属从废

图9 $\ln(-\ln(1-x))$ 对 $\ln t$ 的线性回归Fig.9 Linear regression fit of $\ln(-\ln(1-x)) - \ln t$ 图10 $-\ln(1-x)$ 对 t^n 的线性回归Fig.10 Linear regression fit of $-\ln(1-x) - t^n$

旧印刷线路板中浸取出来,影响贱金属浸出率的主要因素有:不同氧化剂、硫酸浓度、反应时间、温度、双氧水体积、固液比。

2) 实验得到氧化硫酸法浸出贱金属的最佳条件:10 g 废旧印刷线路板,双氧水作氧化剂,加入 20 mL 双氧水,固液比 1:5,硫酸浓度 5 mol/L,反应温度 60 °C,反应时间 90 min,此条件下因贱金属浸出产生的原料溶损率达 90.0%。

利用王水浸出贱金属浸出渣中的金,在反应温度 40 °C、反应 30 min 条件下,金的浸出率达 97.5%,王水浸金动力学方程为: $-\ln(1-x) = 23.52 \times t^{0.49}$ 。

参考文献:

[1] 贺小塘,郭俊梅,王欢,等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.

HE Xiao-tang, GUO Jun-mei, WANG Huan, et al.

Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China [J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-89. (in Chinese)

[2] 何亚群,段晨龙,王海锋,等. 电子废弃物资源化处理[M]. 北京:化学工业出版社,2006:20-30.

[3] WILLIAM J H, PAUL T W. Separation and recovery of materials from scarp printed circuit boards[J]. Resources Conservation & Recycling, 2007, 51: 691-709.

[4] MENAD N, BJORKMAN B, ALLAIN E G. Combustion of plastics contained in electronic and electronic scrap[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1998, 24(1): 65-85.

[5] 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,2003:50-86.

[6] LIN X, CAO H B, LI Y P, et al. Advances in precious metal recovery from WEEE [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(6): 12-16.

[7] OISHI T, KOYAMA K, ALAM S, et al. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(2): 82-88.

[8] GLOE K, MUEHL P, KNOTHE M. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer [J]. Technique Hydrometallurgy, 1990, 25(1): 99-110.

[9] 张潇尹,陈亮,陈东辉. 硫氰酸盐法浸出废印刷线路板中的金[J]. 贵金属, 2008, 29(1): 11-14.

ZHANG Xiao-yin, CHEN Liang, CHEN Dong-hui. Study of gold leaching from PCB by thiocyanate processes [J]. Precious Metals, 2008, 29(1): 11-14. (in Chinese)

[10] BAI Q Z, WANG H, HAN J, et al. The status of technology and research of mechanical recycling of printed circuit board scrap [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(1): 22-26.

[11] 畅永锋,翟秀静,符岩,等. 还原焙烧红土矿的硫酸浸出动力学[J]. 分子科学学报, 2008, 24(4): 241-245.

CHANG Yong-feng, ZHAI Xiu-jing, FU Yan, et al. Sulphuric acid leaching kinetics of pre-reduced laterite ores [J]. Journal of Molecular Science, 2008, 24(4): 241-245. (in Chinese)

(责任编辑 吕小红)