

青岛科技大学

硕士学位论文

废弃电脑印刷线路板中铜回收的实验研究

姓名：盛广能

申请学位级别：硕士

专业：工业催化

指导教师：李晶莹

20080602

## 废弃电脑印刷电路板中铜回收的实验研究

### 摘要

本文对电子废弃物中金属回收技术现状进行了详细综述,并比较各种技术的优缺点,认为湿法冶金技术可回收高纯度金属单质,且有成本低和回收率高的优点,工业应用前景广阔。湿法回收工艺研究常以矿物酸浸出电子废弃物中的铜,但其他金属也同时浸出,使铜的后续分离回收工艺复杂化,开发一种经济高效且环境友好的湿法工艺回收电子废弃物中的铜已成当务之急。

本文以废弃电脑印刷电路板(WPCB)为研究对象,在实验测定 WPCB 中金属含量的基础上,实验研究了氨水—氯化铵溶液作为浸出试剂与过氧化氢作为氧化剂一起浸出 WPCB 中铜的效果和萃取剂 N910 萃取分离浸出液中铜的效率,并在上述两段工艺的最佳实验条件下,分析了“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环工艺回收 WPCB 中铜的可行性和环境与经济效益。

实验研究结论主要有:

(1) 以氨水-氯化铵溶液作为浸出试剂,过氧化氢为氧化剂浸出 WPCB 中的铜不仅选择性高而且浸出率也高。20.000g 实验样品在最佳浸出实验条件下,铜浸出率达到 98.65%,锌浸出率仅为 8.12%,镍及镉、锡、铝和铁等金属元素几乎未浸出。这种方法还具有简单易行、操作方便、污染小、成本低廉等优点。

(2) 采用萃取剂 N910 从 WPCB 氨浸液中萃取铜具有动力学速率快、分离效果佳、易反萃、稳定性好等特点。在最佳萃取和反萃取实验条件下,铜的单级萃取率和反萃取率分别为 99.35%和 95.58%。萃取剂 N910 循环使用 8 次,每次铜的萃取率均 > 99.25%。

(3) WPCB 中铜的“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环回收实验发现,因浸出试剂在实验中不可避免的损失和锌浸出的消耗,铜浸出率随浸出试剂循环浸出次数增加而下降,但浸出试剂进行第 10 次浸出时,铜的浸出率仍超过 95%;萃取剂 N910 循环使用 10 次,铜萃取率均保持在 99.31%左右。

本工艺技术切实可行,对实际生产有指导意义,而且经济效益分析显示,采用该工艺从 WPCB 中回收铜存在巨大的利润空间,具有经济和环境双重效益。

**关键词:** 废弃电脑印刷电路板(WPCB); 铜回收; 浸出; 萃取

# EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE RECOVERY OF COPPER FROM THE WASTE PRINTED CIRCUIT BOARD OF COMPUTER

## ABSTRACT

In this paper, technologies for recovering metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) were reviewed. Advantages and disadvantages of each technology were discussed in details. It was concluded that the hydrometallurgical technology has broad prospect of industrial application because of its virtues such as the recovery of high-purity metals, lower cost and higher returns-ratio of metals. Mineral acid has been used as leachant to leach copper from WEEE in many studies based on the hydrometallurgical technology. However, some other metals were leached out at the same time, resulting in the complication of latter separation and recovery of Cu from leachate. It was imperative to develop an economical, effective and environmental friendly technology for hydrometallurgically recycling Cu from WEEE.

Focusing on the Waste Printed Circuit Board of Computer (WPCB), a closed circulation process of “selectively leaching---extraction---raffinate leaching” was designed to hydrometallurgically recover Cu economically and environmental friendly. Set of Experiments were conducted to clarify some questions during the operation of this process which included the Cu leaching efficiency from WPCB using ammonia-ammonium chloride solution as leachant and using hydrogen peroxide as oxidant, the Cu extraction efficiency from leachate taking organic reagent N910 as extractant, as well as the feasibility of recovering Cu from WPCB by the closed circulation technology under the favorably experimental conditions of extraction and stripping.

The main experimental results were as follows:

- (1) The method of using ammonia-ammonium chloride solution as leachant and

using hydrogen peroxide as oxidant has very high selectivity and leaching ability for Cu in WPCB. Under the favorably experimental conditions, the maximum dissolution rate of Cu was as high as 98.65%, while the zinc leaching rate was only 8.12%, and the leaching of other metallic elements such as Nickel, cadmium, tin, aluminum and iron was neglectable. This recovery technology should be an environment-friendly and energy-saving recycling technology because the chemicals were nontoxic and low-corrosivity and the operation was simple, convenient and low-cost.

(2) The Cu extraction from leachate of WPCB by extractant N910 has the characteristics of fast kinetics, effective separation, easy to stripping, and good stability. Under the best experimental conditions of extraction and stripping, the single-stage extraction efficiency and the single-stage stripping rate was 99.35% and 95.58%, respectively. The extractant N910 was used 8 times in the experiment of “the extraction-stripping”. The extraction rate was always more than 99.25%.

(3) The experimental results showed that the leaching rate of Cu drops decreasingly with the increase of recycling times of leaching reagent because of both the inevitable loss of and the zinc leaching consumption of leachant in leaching experiment. However, when the leaching reagent was used 10 times, the leaching rate of Cu was still more than 95%. The performance of extractant N910 was very stable after recycling for 10 times, the extraction rate of Cu maintained about 99.31%.

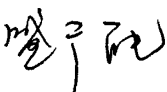
The experimental results demonstrated that the closed circulation process of “selectively leaching---extraction---raffinate leaching” was practical. A huge profit space exists in the Cu recovery from WPCB using the new technology. This Cu-recovering technology should bring economic and environmental benefits.

**KEY WORDS:** Waste Printed Circuit Board of Computer (WPCB); Copper recycling; Leaching; Extraction

## 独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

本人签名：  日期： 2008 年 6 月 2 日

## 关于论文使用授权的说明

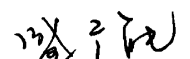
本学位论文作者完全了解青岛科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛科技大学。(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

本学位论文属于：

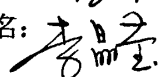
保密 ☐，在      年解密后适用于本声明。

不保密 ☒。

(请在以上方框内打“√”)

本人签名： 

日期： 2008 年 6 月 2 日

导师签名： 

日期： 2008 年 6 月 16 日

## 第一章 绪 论

### 1.1 电子废弃物的定义<sup>[1]</sup>

电子废弃物(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)又称电子垃圾,是指被废弃不用的各种使用电流、电磁场工作的设备的通称,主要包括:生产过程中产生的不合格设备及其零部件;维修过程中产生的报废品及废弃零部件;消费者废弃的设备及其零部件等。

电子废弃物包含种类繁多,根据欧盟 WEEE 指令,电子废弃物共分为十大类,即:大型家电类、小型家电、IT 和通讯设备、消费电器、照明设备、电子电动工具、电动玩具、医用设备、电子监控设备及自动售货机。

### 1.2 电子废弃物产生量

随着电子工业技术的迅猛发展及电子产品需求市场的不断膨胀,电子产品的数量在世界范围内不断地快速增长,电子废弃物的数量也相应地随之攀升,其数量每 5 年便增加 16%-28%,比总废弃物的增长速度要快 3 倍,是世界上增长最快的垃圾<sup>[2]</sup>。

#### 1.2.1 国外电子废弃物产生量

##### (1) 美国

目前美国手机每年废弃量大约 1.3 亿部,电脑废弃量每年约 4000 万台,而且现在已有 1 亿台废旧电脑被束之高阁,预计今后 10 年内,将有 1.5 亿台电脑被淘汰,然而这仅是美国电子废弃物中的冰山一角<sup>[3-4]</sup>。

##### (2) 欧洲

整个欧洲每年产生电子废弃物总量约为 600 万吨,其中德国、法国、瑞典及芬兰等国每年产生量分别约占总量的 30%、25%、1.83%和 1.67%<sup>[5]</sup>。据估计,到了 2010 年整个欧洲的电子废弃物量将达到 1200 万吨<sup>[6]</sup>。

##### (3) 日本

日本每年要报废大约 1800 万台电视机、电冰箱、空调和洗衣机,重量高达 60 万吨。另外,日本的电脑废弃量也相当惊人,据 2001 年日本的统计数据表

明该年日本废弃的废旧电脑重约 8 万多吨<sup>[7]</sup>。

### 1.2.2 国内电子废弃物产生量

自20世纪80年代开始,家用电子电器产品逐渐进入中国家庭,因电子电器产品使用年限相对较短,按其正常使用寿命计算,目前我国已进入电子电器产品废弃高峰期。Li Jinhui等<sup>[8]</sup>根据近15年(1989-2003年)家用电器和个人电脑的生产量及消费量,采用Gompertz模型预测我国未来12年(2004-2015年)四大类家用电器(彩色电视机、家用电冰箱、洗衣机、空调)和个人电脑的废弃量,预测结果显示:1、在未来十多年中,从整体来看家用电器和个人电脑的年废弃量呈上升趋势。2、到了2010年,我国彩色电视机废弃量>5800万台;电冰箱废弃量>900万台;洗衣机废弃量>1100万台;空调报废量>1200万台和个人电脑废弃量为7200万台;3、废旧家用电器的产生量至少到2015年仍然保持急剧增长的强劲势头。

以上仅是国内电子电器产品因正常使用寿命期限已到而废弃的数量,实际上我国电子废弃物数量远不止这些,还应包括生产过程中报废和从国外非法进入国内的大量电子废弃物<sup>[9]</sup>。据报道美国产生的电子废弃物有80%被输出到亚洲,其中的90%被送到中国<sup>[10]</sup>。而仅单广东贵屿这个小镇每年电子废弃物的非法进口量就达到100万吨<sup>[7]</sup>。

## 1.3 电子废弃物的危害性和资源性

### 1.3.1 电子废弃物的危害性

电子废弃物中普遍含有对环境和人体健康产生不利影响的物质,如电视机荧光屏含有汞等,空调机和电冰箱中含有制冷剂氯氟烃(CFCs)和发泡剂氢氯氟烃(HCFCs)等。据报道<sup>[11]</sup>,一台普通的个人电脑含有700多种化学原料,其中一半以上是有毒有害物质:电脑显示器含有铅、汞、六价铬,印刷线路板中含有溴化阻燃剂等有害物质;机箱和磁盘驱动器中含有铬、汞等元素;阴极射线管(CRT)含有铅;开关及位置传感器中含有汞和砷等<sup>[12]</sup>。因此,按照《巴塞尔公约》附录中的规定,大部分电子废弃物已被列为危险废物<sup>[13]</sup>,其随意丢弃、焚烧或填埋处理均会对环境和人体健康带来危害:

(1) 电子废弃物在焚烧过程中,其中的有机物、多氯联苯、卤化物阻燃剂等物质在高温作用下将向大气释放大量有害气体,如多环芳烃、杂环芳烃、二噁英及呋喃等致癌物质,同时也使废物中低沸点的金属(如铅、锡等)进入大



气，严重污染大气环境。

(2) 直接填埋方式处理电子废弃物，若填埋场发生意外可能将使废物中的各种重金属随渗沥液进入土壤和地下水，或经降雨随地表径流进入河流和湖泊。一旦这些有毒有害物质进入环境，其破坏将是难以估计的，因为它既可对生态环境造成直接污染，也可以在土壤环境和水环境中富集，最终通过食物链进入人体，影响人类生存与健康。

### 1.3.2 电子废弃物的资源性

尽管电子废弃物中含有的大量有毒有害物质有可能对环境和人体健康造危害，但若换一个视角，电子废弃物又不是一种简单的普通废弃物，而是一个含有金、银、铂、铑等稀贵金属及铜、铁、镍等基本金属的资源富集体。Christian Hagelüken<sup>[14]</sup>曾对 1999-2002 年飞利浦等产家生产的各种电子设备中的金属和非金属物质含量进行了统计，结果见表 1-1 所示。

表 1-1 电子设备中的物质组成

Table1-1 Material compositon of electronic equipments

设备 物质名称 含量 (%)	手提 电话	无绳 电话	便携式 摄像机	DVD	DVDR	计算器	电视机印 刷线路板	电脑印刷 线路板	平均值 (%)
金属	20	27	45	70	68	12	51	37	41.25
塑料	57	41	47	24	25	61	28	23	38.25
玻璃	2	—	—	—	—	13	6	18	4.88
其他	21	32	8	6	7	14	15	22	15.62

从表1-1中可知，电子废弃物中金属含量高达41.25%，而一般自然界中富矿金属含量也不过仅有3%-5%。据统计<sup>[15]</sup>，1t 随意搜集的电子板卡中含有大约 272kg塑料、130kg铜、0.45kg黄金、41kg铁、30kg铅、20kg锡、18kg镍和10kg铈。可以说电子废弃物是一座城市里的高品位“地上矿山”。从表1-2中也可看到，除了金属资源外还有含量近约60%的非金属资源，其中大量是直接或间接来源于石油产品的聚合物高分子材料，具有很高的热值，利用它们即可产生能源，又可生产相关的化学产品。近年来，许多学者也在采用热解方法研究回收其中的有机物和热量<sup>[16-18]</sup>。

因此，从资源角度来看，电子废弃物是一个资源宝库，蕴藏着丰富的金属资源和非金属资源，而且可资源化程度很高，具有极高的经济效益。

## 1.4 国内外电子废弃物回收处理现状

### 1.4.1 国外电子废弃物回收处理现状

自上世纪 80 年代中期,欧洲及美国等发达国家就开始关注电子废弃物这个难题。由于采用焚烧和直接填埋等方式简单化的处理既浪费资源又污染环境,为此,从 20 世纪 90 年代开始,一些发达国家纷纷制定相关法律法规,探索和实践了电子废弃物回收与再生处理的途径和方式。

#### (1) 电子废弃物的立法现状

2003 年欧盟正式颁布《关于报废电子电气设备指令》,要求各成员国电子电器生产商、进口商和经销商从 2005 年 8 月 13 日开始负责回收并处理进入欧盟市场的废弃电子电器产品;到 2006 年 12 月 31 日前,各成员国对来自家庭的电子废弃物的收集数量不应低于  $4\text{kg}/\text{年}\cdot\text{人}$ ,而且还规定了各类废弃电子电气设备的回收与循环目标<sup>[19]</sup>。

日本 1998 年制定并于 2001 年 4 月正式实施《家电循环法案》,要求家电生产企业、零售商、消费者共同承担废旧家电回收利用责任,且还规定生产企业必须按以下回收比例:空调 $>60\%$ 、电视机 $>55\%$ 、冰箱 $>50\%$ 、洗衣机 $>50\%$ 对废弃家电进行回收再利用<sup>[20]</sup>。

美国联邦政府目前还没有全国性的对电子废弃物实行强制性回收利用的法律,但是美国国内一些州已经开展相关立法,禁止将白色家电产品丢弃市场垃圾场,要求将报废的白色家电产品送至回收厂回收处理<sup>[21]</sup>。

#### (2) 电子废弃物回收体系现状<sup>[22]</sup>

日本和欧盟大多成员国均已建立了比较完善的电子废弃物回收网络体系,但是其模式和付费方式有所不同。欧盟各成员国的回收模式主要是政府设定回收站定点免费回收消费者产生的电子废弃物,生产商定期到回收站收集处理。回收费用主要由生产商和政府共同承担。而日本回收网络体系的建设主要由生产商来负责,其模式是日本相关部门先把日本分成 10 个区域,生产商以区域为单位利用其在当地的分店或仓库作为回收站,消费者则将电子废弃物送至回收站由生产商负责集中处理。回收费用由生产商、零售商、消费者共同承担,而政府主要负责监管;

美国目前还没有专门的回收站和回收网络,电子废弃物的回收主要利用现有的城市垃圾收集系统来进行,其收集主要采用定点和定期两种方式。费用承担方式也不尽相同,有消费者负责制、生产商负责制、生产商和消费者共同负

责等形式。

### (3) 电子废弃物回收处理现状

自上世纪80年代起,西方发达国家及日本就已开始重视研究和开发电子废弃物回收再利用技术,并在工艺技术上取得了重大突破,部分先进回收技术已应用于工业生产。由于拥有完善的法规、科学的回收网络以及先进的回收技术,这些发达国家对电子废弃物的回收处理已形成产业化发展。美国及欧盟大多数成员国主要由专业厂家来进行回收处理,如德国建有一个年处理近2.1万吨电子废弃物的综合工厂<sup>[23]</sup>,芬兰2001年也建成了一个年处理量1500-2000吨电子垃圾处理工厂<sup>[14]</sup>。但因处理成本高昂,利润微薄,这些国家仅处理少量的电子废弃物,其余的或被填埋或焚烧处理或被非法的运送到亚洲等发展中国家,给这些国家造成了严重的环境问题<sup>[15]</sup>。而在日本,电子废弃物则由生产商负责建厂对其进行回收处理,而且已形成了一定的规模<sup>[20-24]</sup>。

#### 1.4.2 国内电子废弃物回收处理现状

如前所述,大量的电子废弃物的产生已日益成为国内引人注目的焦点,有关电子废弃物的回收处理问题引起了政府相关部门的高度重视。但由于我国经济水平相对较低,对电子废弃物回收处理的行动起步较晚,因此,与西方发达国家相比,无论是在法律法规还是收集方式,以及电子废弃物回收处理方面均存在诸多的不足,主要体现在以下几个方面:

##### (1) 相关法律法规尚未制定。

至今为止,我国尚未制定一套科学完备的关于电子废弃物的法律法规,造成了目前我国对电子废弃物的管理、回收和处理处置处于无法可依、无章可循,行业管理缺少规范的状态。这种状态最终导致了收率低、污染严重的手工作坊式的回收处理行业在中国得以蓬勃发展,使一些有意进入该领域的投资者仍在持币观望,不利于中国电子废弃物循环再利用及其产业的良性发展。

##### (2) 尚未建立科学顺畅的电子废弃物回收体系。

我国还没有建立一个社会化的科学回收体系和渠道。目前在我国大城市的电子废弃物回收网络由个体商贩通过流动回收、上门回收和居民区固定回收点组成,基本上属于自由回收的状态,缺乏专门的科学管理和规范,造成大批电子废弃物流向二级市场、农村、经济欠发达地区以及以环境为代价的小型回收处理厂或手工作坊,甚至当普通垃圾随意丢弃。

##### (3) 回收技术落后,回收处理以个体或手工作坊为主。

由于我国电子废弃物资源化研究起步较晚,尤其是电子废弃物中金属回收技术水平低,且易产生环境污染,严重限制了电子废弃物回收处理企业化和产

业化发展,因此,国内电子废弃物的回收处理主要由小规模乡镇企业和个体作坊进行,但他们仅回收其中的铜、金和银,剩余部分则与普通生活垃圾一起废弃。由于金属提炼方法采用原始粗放的方式使提炼过程伴有大量的废气、废水和废渣产生,对当地生态环境造成了严重的污染<sup>[25-26]</sup>。

## 1.5 本课题的研究对象

本课题选择的研究对象是废弃电脑印刷线路板(主要是废弃电脑主板),选其作为研究对象的原因主要是:

(1) 废弃印刷线路板是一种最典型的电子废弃物<sup>[27]</sup>。

印刷线路板是电子工业的基础,广泛应用于各种电子电器产品中,一般随电子废弃物的淘汰而废弃,其废弃数量与日益增多的电子废弃物数量成正比。因此,废弃印刷线路板被认为是一种最典型的电子废弃物。

(2) 废弃印刷线路板产生量大。

近几年,世界印刷线路板制造业每年以平均 8.7% 的速度在增长,其中中国大陆增长速度为 14.4%,如此高的增长速度主要源于国内的大量需求。据统计,2000 年国内电子工业对印刷线路板的需求量已猛增至 15 万吨,废弃的印刷线路板数量也相应的增大。就以电子工业发达的广东东莞市为例,每月产生的印刷线路板、覆铜板的边角料等电子废弃物就已超过 5000 吨,而整个广东省则超过 8000 吨<sup>[28]</sup>。

(3) 废弃印刷线路板物质组分复杂,回收处理难度大。

印刷线路板是由玻璃纤维强化树脂与多种金属组成的混合物,其组分相当复杂。瑞典 Ronnskar 冶炼厂<sup>[29]</sup>曾对个人电脑印刷线路板中的组成元素进行分析,结果表明板上共含 32 种元素,其中金属元素就多达 25 种以上,而且铜、铅、铬、镉、砷等重金属含量不低。因此,从废弃印刷线路板中安全环保地分离回收这些金属,是当今环境和化工研究者面临的世界性难题。

(4) 废弃印刷线路板回收价值高。

废弃印刷线路板是一个金属富集体。台湾研究人员分别对 5 个印刷线路板生产厂家报废的产品进行成分分析,结果表明板中树脂和玻璃纤维平均含量约为 71.8%,金属的平均含量约为 23.2%,其中铜的平均含量最高,约为 27.1%<sup>[30]</sup>。E.Y.L.sum 等<sup>[31]</sup>对印刷线路板中铜含量的分析也得到了相似的结果,是一般铜矿含量的 31.25 倍。因此,印刷线路板是电子废弃物中最具回收价值的部件。

## 1.6 本课题研究的目的和意义

(1) 有利于防治污染, 保护环境。

由于废弃电脑印刷线路板中含有大量重金属, 尤其铜的含量最高, 若不将其回收而随意丢弃或填埋将会污染环境, 因此, 开发经济高效且环境友好的回收处理工艺从废弃电脑印刷线路板中回收铜等有价金属, 既可将创造经济价值又可降低废物对环境的危害, 对实现保护人类赖以生存的生态环境更具有现实意义。

(2) 有利于构建资源循环型社会。

我国铜矿资源并不丰富, 而且随着我国经济的高速发展, 铜消费量越来越大, 资源供需矛盾日益尖锐, 据预测2010年我国铜消费量可能达到305万吨<sup>[32]</sup>, 目前我国铜矿资源50%的需求依赖于国外进口, 自给率不断下降。与一般铜矿物相比, 废弃印刷线路板中铜含量相当高, 再生其中的铜可促进铜资源的有效循环利用, 有利于我国资源循环型社会的构建。

(3) 有利于节约能源与资源, 实现可持续发展。

从铜矿石资源中提炼铜需要经过采矿、选矿、冶炼、加工等工序, 这些工序均要消耗大量的能源和资源, 而从废弃电脑印刷线路板中回收铜可以免去采矿等工序, 因而节省了大量能源和资源。据美国环保局证实<sup>[33]</sup>, 用从废旧家电中回收得到的废铜与通过采矿、运输、冶炼得到的铜材相比, 可节约原辅材料90%, 节省能源74%, 耗水量可减少40%, 而得到的铜材与矿物冶炼的新铜材性能基本相同。可见, 从废弃电脑印刷线路板中回收铜是有利于我国经济社会的可持续发展。

## 1.7 本课题研究内容

本课题研究的主要内容有:

(1) 对国内外各种电子废弃物中金属回收技术的研究现状进行深入研究, 整体把握国内外电子废弃物中金属回收技术的发展现状和水平, 并综合分析各种技术的优缺点, 为本课题研究方向提供指导。

(2) 采用王水-HF-HClO<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>两种消解方法分别对废弃电脑印刷线路板中的铜、锌和镍三种金属含量进行测定, 并比较分析两种消解方法所获得的实验结果, 确定其含量, 为后续铜的回收实验研究工作提供定量分析的基础数据。

- (3) 废弃电脑印刷线路板中铜的湿法回收工艺实验研究，研究内容包括：
- a、以氨水溶液和氯化铵缓冲溶液作为浸出试剂，过氧化氢作为氧化剂对废弃电脑印刷线路板中的铜进行浸出实验研究，研究该方法的浸铜效果，并找出最佳浸出实验条件，同时考察其他金属共浸情况。
  - b、实验研究萃取剂 N910 从废弃电脑印刷线路板氨浸液中萃取铜的效率，并找出最佳萃取和反萃取实验条件。实验还研究了萃取剂 N910 多次循环使用对其稳定性的影响。
  - c、在浸出、萃取和反萃最佳实验条件下，“选择性浸出一萃取一萃余液浸出”闭路循环回收工艺进行废弃电脑印刷线路板中铜的回收实验研究，以考察该工艺的技术可行性。

实验技术路线概括如图 1-1：

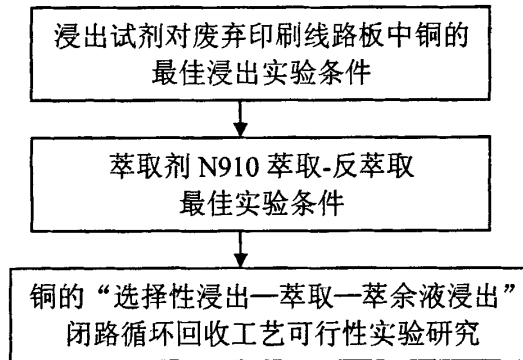


图 1-1 实验技术路线图

Fig.1-1 Experimental technology flow chart

(4) 在对富铜反萃取液中铜回收技术详细分析基础上，选定最佳的铜回收工艺，并对工艺进行技术经济分析。

## 第二章 电子废弃物中金属回收技术现状研究

### 2.1 电子废弃物中金属回收技术

从电子废弃物中回收金属的技术研究和利用可以追溯到20世纪60年代末,当时,美国矿业局尝试从废弃军事设备的批破碎产品中回收贵金属,并建成了处理量达0.23t/h的中试厂<sup>[34]</sup>。由于电子废弃物种类繁多、成分复杂,其处理涉及环境学、化学、矿物加工学、冶金、电子电力、机械等多种学科领域,处理难度甚大,因此,美国国家矿业局在1986年组织研究开发电子废弃物处理及贵金属回收新工艺,包括手工拆卸、机械处理、火法冶金、湿法冶金等技术,与此同时,其他西方发达国家如瑞典、日本、德国等国家也开始积极开展这一领域的研究工作,并在工艺技术上取得了较大的进展和突破<sup>[35-36]</sup>,但这些技术均以回收贵金属为主。随着电子产品中贵金属含量的不断减少,基本金属含量的逐渐增加以及资源紧缺日益加剧,以回收稀贵金属为主的技术已不再适应资源回收再利用的发展趋势,回收技术的发展方向已开始转向稀贵金属和基本金属的全部回收。

目前,从电子废弃物中回收金属的技术可以概括的分为:机械处理技术、热处理技术、湿法冶金技术及生物处理技术等4种。

#### 2.1.1 机械处理技术

机械处理技术是发展历史最悠久的从电子废弃物中回收金属的技术,该技术主要由破碎和机械分选两部分组成。

破碎是通过外力破坏废物内部的凝聚力和分子间作用力使其破裂变碎的过程,是决定后续分选效率高低的技术关键,因为破碎的程度直接影响着废物中各组分单体能否充分解离。研究发现<sup>[37]</sup>,废物破碎粒径达到0.6mm时金属基本上可达到100%的解离。因此,一般来说,在破碎阶段就可获得相当高的金属和非金属的单体解离度。目前应用比较多的破碎技术主要有冲击破碎、挤压破碎和剪切破碎等,其破碎效果均可实现废物中各组分的充分解离<sup>[38-39]</sup>,但破碎方式的选择和分级要根据不同的分选方法而定,以保证获得高效的分离结果。

机械分选是根据粉碎物料中各组成物质的物理特性(如密度、粒度、导电性、导磁性及表面特性等)的差异性,采用重选、磁选、电选、涡流分选、形状分选、光学分选、气力分选及浮选等分选技术来进行各个组分的分离富集,

从而达到回收金属的目的<sup>[40-42]</sup>。

在应用中,为了更有效分离回收金属往往采用破碎技术与多种分选技术进行组合。比如日本 NEC 公司<sup>[43]</sup>采用两段破碎—旋风分离—静电分选工艺从废旧电路板中回收铜,回收的铜粉中铜含量约为 82%,铜回收率达到 97%以上。德国 Noell 公司<sup>[44]</sup>开发了拆解—破碎—磁选—涡流分选—气力分选联合工艺从电子废弃物中回收金属,获得铁富集体含铁量高达 95%-99%,有色金属富集体有色金属含量约 91%-99%。Zhang shunli 等<sup>[45]</sup>采用剪切破碎—涡电流分选工艺从废旧电脑和废电路板中回收铝,回收产品中铝的纯度高达 85%,回收率达到 90%以上。他们还采用电动力学分离方法进行了电子废弃物中金属回收研究,结果表明:运用电动力分离机回收由铜线和玻璃或铜线和 PVC 塑料组成的电子废弃物的铜,该设备经优化后,其回收产品中铜的纯度可从原来的 93%提升到 99%,回收率从原来的 95%提升到 99%<sup>[46]</sup>。

国内这方面的研究起步较晚,但经过各研究机构的不断努力攻关,近几年来成绩斐然。温雪峰等<sup>[47]</sup>根据金属在电路板中存在状态采用高效冲击破碎机实现废旧电路板中金属和非金属的有效解离,然后用滚筒静电分选机回收金属富集体。试验结果表明:插槽中的铝和铜在 5mm 左右已经解离,电路板基板上的铜在 0.5 mm 左右基本获得解离;通过静电选,得到 $<2\pm 0.5$  mm 粒级的金属富集体中,铜和铝的回收率分别达到了 95%和 90%。清华大学<sup>[48]</sup>自主开发了废旧电路板分类—两段式破碎—重力分选工艺从废旧电路板中回收金属和非金属富集体,金属和非金属的回收率均 $>95\%$ 。北京航空航天大学<sup>[49]</sup>开发了两段式破碎—筛选—气力分选工艺从废旧印刷线路板中回收金属和非金属材料,所获得的金属材料纯度为 95%,金属材料的回收率达到 95%。马俊伟等<sup>[50]</sup>采用破碎机和高压电选机对废印刷线路板中金属铜进行回收,结果表明,破碎产物粒度 $<0.9$ mm 时金属的单体解离度较高,可以作为分选的原料、物料在电选过程中的动力学分析表明,影响电选效果的主要因素为电极电压、滚筒转速、电晕电极距及物料粒度。经正交实验优化影响参数后, $<0.9\pm 0.074$ mm 粒级的破碎产物一次电选所得精料中 Cu 的富集情况较好,Cu 由 32.0%富集到 63.6%,回收率为 78.7%。

由于机械物理技术能够有效分离电子废弃物中的金属和非金属,使其中的有价金属能得到充分的富集,从而最大限度的将其回收,而且在回收处理过程中二次污染小,成本低廉,因此,自20世纪90年代以来,该技术不仅在西欧和美国实施了工业化运用,而且在日本、中国台湾和新加坡也已经开始研究并进行了工业规模的回收利用。



## 2.1.2 热处理技术

### 1、火法冶金

火法冶金是最早应用于从电子废弃物中提取金属的工艺技术，其基本流程是通过焚烧、等离子电弧炉和高炉熔炼、烧结、熔融等高温手段，使电子废弃物中金属和非金属相互分离，部分非金属分解成气体逸出熔融体系，而另一部分则呈浮渣形式浮于金属熔融物料的上层，金等贵金属在熔融状态下与基本金属形成合金，除去表面的浮渣后，将熔融合金注入适当的容器中冷却，再通过电解或其他精炼方法分别提炼出其中贵金属和基本金属。它一般适用于大批量电子废弃物处理作业，目前主要工艺有焚烧溶出工艺、高温氧化熔炼工艺、浮渣技术、电弧炉烧结工艺、微波加热回收工艺等。由于其贵金属和铜回收率高，因此在上世纪80年代被广泛应用。Reddy等<sup>[51]</sup>报道了采用电弧炉熔炼回收电子废弃物中金、银、钯，其回收率分别达到99.88%、99.98%和100%。Setchfield<sup>[52]</sup>报告了Engelhard的一家冶金厂采用压碎—分类—燃烧—物理分离—熔炼—电解的工艺从电子废弃物中回收金、银、钯，其回收率达到90%。罗志华<sup>[53]</sup>采用火法冶金工艺富集电子线路板中的稀贵金属进行实验研究，结果显示主要金属回收率在94%以上，最高可达99.8%。但自上世纪90年代以后，由于电子科技的高速发展和贵金属资源的供求矛盾日益凸显，贵金属在电子产品中的含量不断降低，采用该技术回收电子废弃物中的贵金属收获的利润日渐微薄，而且技术本身也存在二次污染严重、铜以外的其他基本金属回收率低等缺点，已不能满足环保和经济要求，因此该技术已逐渐被淘汰<sup>[8]</sup>。

### 2、热解处理

热解是一种古老的工业化生产技术，在20世纪70年代初期开始应用于固体废弃物的资源化处理，其优点一方面是可以回收部分能源和材料，另一方面减少焚烧造成的二次污染和需要填埋处置的废物量<sup>[54]</sup>，是普遍公认回收废塑料等有机物的最佳办法，但因其同时也能够从废弃物中回收金属富集体，因此，可作为电子废弃物中金属回收技术。该技术的基本原理是在缺氧或无氧条件下将电子废弃物加热至一定的温度，使其中的有机废物分解生成气体、液体（油）、固体（焦）等物质而与金属分离，从而达到回收金属富集体的目的。据报道<sup>[55]</sup>，中科院等离子所已研制成功了等离子体高温热解装置，它通过150KW的高效电弧在等离子体高温无氧的状态下，将电子废弃物在炉内分解成气体、玻璃体和金属三种物质，然后从各自的排放通道有效分离。回收的玻璃体可以用作建筑材料，而回收的金属富集体则经进一步的提炼回收其中的各种金属单质。ntrekowitsch等<sup>[56]</sup>也报道了莱奥本（Leoben）大学采用热解技术对电路板中金属

的回收进行研究, 研究结果表明电路板热解后的固体物中金属含量较高, 可作为火法冶金再生铜工艺的原料, 而且避免了采用火法冶金技术直接再生铜过程中产生的二次污染。

热解技术是一种最新应用于从电子废弃物中回收金属的方法, 虽在各种金属回收技术工艺中不占主导地位, 但却是用于从金属含量低的电子废弃物中富集金属的比较理想的办法。目前该技术研究多处在实验室阶段, 尚未见到有关可投入商业运作的报道。

### 2.1.3 生物处理技术

人类对生物技术的研究与利用已经有几百年的历史了, 其应用已遍及基因工程、化学工程、食品工程、矿物工程等各个领域<sup>[57]</sup>, 但被应用于回收电子废弃物中的金属的研究却是从 20 世纪 80 年代才开始, 其基本原理是利用某种微生物或其代谢产物与电子废弃物中的金属相互作用, 产生氧化、还原、溶解、吸附等反应, 从而实现回收其中的有价金属。虽然从电子废弃物中回收金属的生物技术起步较晚, 但已取得了一定的研究成果。

Brandl 等<sup>[58]</sup>人采用硫杆菌、氧化铁硫杆菌、黑曲霉、青霉菌等细菌对机械处理过程中产生的粉尘或微细颗粒 ( $<0.5\text{mm}$ ) 中的金属进行了浸出试验研究, 实验结果表明: 当细菌和真菌在培养基中的浓度大于  $10\text{g/l}$  时, 65% 的铜和锡被浸出, 95% 以上的铝、镍、铅锌也同时被浸出; 当细菌和真菌在培养基中的浓度在  $5\text{-}10\text{g/l}$  时, 利用已驯化好的硫杆菌可使废物中铜、镍和铝的浸出率达到 90% 以上, 并且使得其中的铅和锡分别转化为硫酸铅、氧化锡沉淀。

Neil 等<sup>[59]</sup>采用去磺弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*) 从废旧电路板中回收金和钯进行了实验研究, 该实验分三步走: ①用湿法冶金方法浸出废旧电路板粉末中的铜、铅和锡等基本金属, 然后用电化学方法回收浸出液中的基本金属, 而剩余固体则用王水 [ $\text{HNO}_3\text{:HCl}=90\%:10\%$  (注: 百分量为体积比)] 溶解进一步回收其中的金和钯。②向王水溶解液中添加  $2\text{mM NaAu(III)Cl}_4$  溶液并通入  $\text{H}_2$ , 然后加入去磺弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*) 与溶液中的  $\text{Au(III)}$  发生反应形成  $\text{Au(0)}$  沉淀。固液分离回收固体金粉, 分离液进一步回收钯。③向分离液中添加  $2\text{mM Na}_2\text{Pd(II)Cl}_4$  溶液并通入氢气, 然后加入经特殊驯化的去磺弧菌与溶液中的  $\text{Pd(II)}$  反应生成  $\text{Pd(0)}$  沉淀, 溶液固液分离回收固体钯粉, 回收率  $>95\%$ 。

Macaskie 等<sup>[60]</sup>提出了一种采用生物气体从电子废弃物 (含电路板) 浸出液中回收金、银和钯的新工艺, 即将在充氧条件下培养肺炎克雷伯菌 (*Klebsiella pneumoniae*) 的过程中产生的生物气通入浸出液, 使其与溶液中的贵金属充分反应, 然后从生成的反应沉淀物中回收金、银及钯等贵金属, 其回收率均  $>99\%$ 。

### 2.1.4 湿法冶金技术

从电子废弃物中回收金属的湿法冶金技术的基本原理是将破碎后的电子废弃物颗粒置于水溶液介质（如酸、碱等溶液）中，通过化学或物理化学作用而实现提取目标金属的化学冶金过程，通常包括浸出、沉淀、结晶、过滤、萃取、离子交换、电解等过程。该技术的研究始于 20 世纪 60 年代末<sup>[61]</sup>，当时回收的目标金属主要是金、银等贵金属，但可能存回收难度大，在商业运作上获利微薄，而且环境污染严重等原因，其研究进展一直相当缓慢。直到 20 世纪 80 年代后，由于人们环保意识的提高和从电子废弃物中回收贵金属已变得有利可图，许多科研工作者开始致力于这一领域的研究，并取得技术上的突破与进步，如 Gloe 等<sup>[62]</sup>在 90 年代初开发了硝酸—盐酸/氯气联合浸取工艺，提高了回收效率。1996 年 Soares Tenorio 等<sup>[63]</sup>为了提高浸出效率，对前人研究的浸出工艺进行了改进，即先采用重力分选、磁选和静电分选等有效的物理分选技术将影响贵金属浸出效率的其它有色金属分离，简化后续浸出工艺，以提高浸取率。近几年，科技人员正尝试使用低毒性、低腐蚀性的试剂来回收电子废弃物中的金属，而且湿法冶金技术的发展方向也不再以回收贵金属为主，而是转向了贵金属和基本金属的全部回收。

#### 1、贵金属回收工艺

##### (1) 硝酸、王水回收工艺

武军等<sup>[64]</sup>采用硝酸-王水湿法冶金工艺从废电路板中回收银和钯，其收率分别为 99%和 96%，其中回收的钯的纯度高达 99.8%。卢业玉等<sup>[65]</sup>采用王水溶解—黄原酯棉吸附—盐酸洗脱—亚硫酸钠还原工艺从废旧电路板中回收金，回收率为 99.59%。曹人平等<sup>[66]</sup>开发了从废旧手机电路板中回收金、银和钯的新工艺，即先将废旧电路板破碎后煅烧预处理，煅烧残渣用 25%的硝酸浸出后进行固液分离，分离液进一步回收其中的铜、铅等基本金属。而分离固体则用王水溶解，然后用还原剂回收金，滤液则经过加入试剂沉淀、过滤及用还原剂还原等手段分别回收银和钯。结果显示，贵金属回收率均>95%，回收产物经精制后纯度>99.9%。张永强等<sup>[67]</sup>采用硝酸溶解—盐酸除银—氧化剂加氯化铵沉淀钯工艺回收废旧电子原件中的钯，回收产品经精制后，可获得纯度为 99.95%的钯，钯的收率不低于 95%。

##### (2) 低毒性、低腐蚀性试剂回收工艺

蔡定建<sup>[68]</sup>采用硫脲从废旧电子元器件中回收金，回收得到的金的纯度达 99.85%。Chi Jung Oh 等<sup>[69]</sup>先通过机械物理方法从废旧电路板中分选出非磁性金属，然后用硫酸和过氧化氢浸出基本金属后剩余的固体用硫代硫酸铵、硫酸铜

和氨水作为浸取剂浸出金和银，金的浸出率 $>95\%$ ，而银的浸出率达到 $100\%$ 。钟非文等<sup>[70]</sup>采用硫脲替代毒性大的氰化物作为浸金剂，对废旧电路板进行了金的浸出实验研究。试验结果表明，废旧印刷线路板在破碎后放置于盛有酸性硫脲溶液的反应器中浸泡，在固液比为 $1:5$ ，浸出温度为 $35^{\circ}\text{C}$ ，硫脲质量浓度为 $10\text{g/l}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 质量分数为 $0.3\%$ ，浸出时间为 $1\text{h}$ ，硫酸体积分数为 $5\%$ 时，废旧印刷线路板中金的浸出率 $>90\%$ 。

## 2、基本金属回收工艺

### (1) 硫酸+过氧化氢回收工艺

朱萍等<sup>[71]</sup>以硫酸和过氧化氢作为反应试剂进行了从印刷电路板废料中回收金和铜的研究，试验结果显示，金的剥离率为 $98.75\%$ ，而铜的回收率达到 $99.43\%$ 。Chi Jung Oh等<sup>[69]</sup>先通过机械物理方法从废旧电路板中分选出非磁性金属，然后用硫酸和过氧化氢在 $85^{\circ}\text{C}$ 浸泡，浸出铜、铁、锌、镍和铝，其浸出率均高于 $95\%$ ，剩余的固体用硫代硫酸铵、硫酸铜和氨水回收其中的金和银。陈占华等<sup>[72]</sup>采用硫酸和过氧化氢浸出废旧电脑主板中的铜和铝，其浸出率分别为 $100\%$ 和 $97.5\%$ 。张志军等<sup>[73]</sup>采用过氧化氢和硫酸作为反应试剂浸出铜，然后用电解—电渗析法回收浸出液中的铜，铜的回收率为 $88.07\%$ 。

### (2) 硝酸回收工艺

Kinoshita T等<sup>[74]</sup>利用铜和镍在不同的浓度硝酸中的溶解的量不同而采用两步浸取的方法分别浸出铜和镍，而金则从板上脱落。浸出的富铜液用LIX984有机溶剂萃取，然后用 $4.0\text{M}$ 的硝酸来反萃，获得浓度更高的纯铜溶液。实验研究表明：在一定温度和固液比条件下，用浓度为 $0.1\text{M}$ 的硝酸浸取电路板 $72\text{h}$ ，浸出液中铜的浓度为 $37\text{mg/l}$ ，镍的浓度为 $279\text{mg/l}$ ；金的回收率和纯度均 $>98\%$ ；反萃获得的纯铜溶液中铜的浓度为 $1\times 10^4\text{mg/l}$ 。Hugo Marcelo Veit等<sup>[75]</sup>先采用破碎—静电分选—磁选从电路板及其他电子元件分离出非导体、磁性物质和非磁性物质，非磁性金属富集体分别用硫酸和王水溶解，然后再通过电解方法从溶解液中回收铜，电解回收的铜回收率大于 $98\%$ ，其纯度达到 $99.5\%$ 。Andrea Mecucci等<sup>[76]</sup>先用 $1\text{--}6\text{M}$ 的硝酸浸出破碎成 $2.5\text{m}^2$ 大小的废电路板中的金属，浸出液用氢氧化钠中和后电解回收铜和二氧化锡，电解余液通过电渗析再生硝酸回用，而浸出后剩余的固体用 $1.5\text{M}$ 的盐酸溶解其中的锡酸沉淀物，再通过电解回收溶解液中的金属锡，电解余液则回用于溶解锡酸。

综上所述，湿法冶金技术既可回收稀贵金属又可回收除铜以外的其他金属（如铅和锡等），具有金属回收率高、可获得高纯度的金属单质等优点，而且该技术未来的研究趋势应是采用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循环使用浸出试剂，以符合日趋严格的环保要求。

## 2.2 电子废弃物中金属回收技术综合比较分析

从电子废弃物中回收金属技术的研究和利用已经历了几十年,在此过程中各种技术都不断得到了发展。现将上述 4 种回收技术分别从工艺特点、环境影响、金属回收率、回收的金属产品特点、经济成本等 5 个方面来进行综合对比分析,分析结果见表 2-1。

据表 2-1 综合比较分析,可看出:

(1) 在工艺特点方面,每一种技术均有自己各自不同的特点,机械处理技术工艺简单,容易规模化,而且产生的二次污染相对较小,迎合了商业发展和环保的需求,但由于废物中各组分不同的物理特性的重叠(如重力分选过程中,对金属分离结果影响的因素除密度之外,还有颗粒尺寸)而无法实现金属之间的完全解离;热处理技术适合大批量的回收处理各种电子废弃物,在富集回收金属含量低的废物中金属方面具有良好的效果;湿法冶金方法工艺流程较为复杂,化学试剂耗量大且易腐蚀设备并对操作者的人身安全构成威胁,但金属回收率较高;生物技术工艺简单,而且在回收金属的过程中具有安全、清洁、高效的特点。

(2) 在环境影响方面,除了生物技术在金属回收过程中产生负面的环境影响最小外,其余 3 种技术均有能耗大、产生二次污染的特点,尤其热处理技术和湿法冶金技术为甚。因此在这 3 种技术的研发设计过程中应考虑技术的环境友好的功能,使其在提高金属回收率,降低成本的同时对环境的压力也最小化,实现经济效益与环境效益的双赢。

(3) 在金属产品回收率方面,热处理法因在高温作用下容易使电子废弃物中低沸点金属挥发或浮渣等杂质带出金属导致金属总体回收率较之其他三种方法为低。但从总体上来看,目前上述各种技术对废物中金属的回收率仍然较低,亟待改善。

(4) 在回收的金属产品特点方面,机械处理技术与热处理技术从电子废弃物中获得的不是最终的金属产品,而是两种或两种以上金属元素混合的富集体,但采用湿法冶金技术和生物技术都可从中获得纯度较高的最终的金属单质或其化合物。因此,前两者可作为电子废弃物中金属回收系统的前期处理技术,即作为从废物中回收金属单质的辅助手段,以提高后段回收系统的金属回收率,降低回收成本;而后两者则可作为回收系统的后期处理技术,回收最终的金属产品。

(5) 在经济成本方面,机械处理技术、热处理技术及湿法冶金技术因设备

购置和运行维护、污染治理等费用的投入使它们具有投资较大的特点，而生物技术因设备简单，且在回收过程中耗能低、二次污染小，因而具有成本低廉、环境友好的优点，具有很大的发展潜力，但由于目前已知可利用的菌种相当有限，而且已知的菌种既难培养又不易放大，并具有生产周期过长的缺点。因此，该技术距离工业生产应用仍然有一定的距离。

## 2.3 本章小结

(1) 随着电子产品中贵金属含量日益减少、基本金属含量不断增加以及资源匮乏日益凸显，从电子废弃物中回收金属的技术的研究不再仅以回收贵金属为主，而转向同时回收铜、铁、镍等基本金属。实现电子废弃物中有价金属的全部回收已成为未来的发展趋势。

(2) 随着人类对二次资源利用及环境保护的日益重视，对电子废弃物中金属回收技术的研发已不再单纯的追求效率；而是更多地兼顾环境友好功能。因此，开发经济有效、环境友好的电子废弃物中金属回收技术是当前这一领域研究的热点和焦点。

(3) 电子废弃物中金属回收技术目前主要有机械处理技术、热处理技术、生物技术和湿法冶金技术。机械处理技术具有工艺简单易规模化，且产生的二次污染相对较小，迎合了商业发展和环保的需求，但无法将各种金属单质彻底分离，因此只能作为金属单质回收的辅助手段；热处理技术中火法冶金技术因污染严重已逐渐被淘汰，但热解技术对富集金属含量低的废物中的金属有良好效果；生物技术具有投资省、回收效率高和环保等优点，但已知菌种少且难以培养，生产周期过长，距离工业化仍然具有一定距离。湿法冶金方法工艺流程较为复杂，化学试剂耗量大且易腐蚀设备，但成本相对低廉、金属回收率较高，且可以回收纯度较高的金属单质，工业应用前景广阔；

(4) 由于电子废弃物具有复杂性、多样性等特点，单凭上述任一技术均难清洁、经济、高效地获得高纯度的金属产品。因此，应当通过适当的选择各种技术进行合理地交叉配合，组成一个各种技术相互协调的最优化回收系统，使系统中每一种技术均能充分发挥各自的优势而避其短处，实现高效清洁地回收高纯度的金属产品。

表 2-1 从电子废弃物中回收金属的各种技术比较分析 (Table 2-1 Parameters comparison of technologies of metals recovery from waste electrical and electronic equipments)

技术方法	工艺特点	环境影响	金属回收率	回收的金属产品特点	经济成本
机械处理技术	利用废物中各组物理性质差异实现金属和非金属物质的分离回收, 工艺简单, 易操作, 容易规模化发展。	1、能耗高, 有噪声污染; 2、干法破碎有粉尘飞扬, 且破碎产生易使废物中有有机物发生高温分解产生呋喃、多氯联苯等有毒有害气体。 3、湿法破碎和分选有大量的废水排放。	金属回收率高	由于废物中各金属组分不同物理特性的重叠, 使各金属难以实现完全分离, 因而仅能回收金属富集体。	机械处理设备及其运行维护费用较高, 但环境污染治理成本低。
火法冶金	利用高温将废物熔融, 使其中的非金属材料与金属材料分离从而实现金属物质的回收, 工艺简单, 易操作, 主要用于大批量的回收各种电子废弃物中的金属。	1、能耗高, 熔融时产生的浮渣增加了二次固体废物量。 2、废物中有有机物在高温作用下易产生有毒有害气体。另外高温也易使废物中低沸点的铅、锡等重金属挥发而污染环境。	1、高温易使废物中贵金属形成氯化物挥发和低沸点金属挥发, 且陶瓷等浮渣也带走部分金属, 造成金属产品总体收率下降。 2、对铜及贵金属的回收较高, 但部分金属如铝、锡等回收率低, 且目前技术还无法回收铝和锌等金属。	可获得各种金属元素组成的金属富集体。	普通焚烧法或防氧化焙烧法处理成本低, 但微波焚烧工艺处理成本相对较高, 而且均需要投入较高的污染治理费用。
热解技术	利用高温将废物中的有机物气化和液化处理, 再从残渣中回收金属, 既可分别回收金属物质和非金属物质也可同时回收部分能量, 工艺简单, 适用于回收各种电子废弃物, 但操作条件要求高, 且不能得到最终较纯的金属产品。	1、能耗大, 热解后产生的固体废物经回收其中金属后产生的余渣增加了二次固体废物量。 2、有机物热解时产生较多的腐蚀性烟雾、单质溴和氯化氢、多氯联苯等有毒有害气体。另外高温易使废物中低沸点的铅等重金属挥发而造成污染。	因高温可能会使部分低沸点金属挥发损失, 造成金属富集体总收率下降。	可获得各种金属元素组成的金属富集体。	处理设备投资、运行及维修费用较高, 且需要投入一定的污染治理费用。
湿法冶金技术	利用废物中金属能与某些化学试剂发生化学反应而将其转移进入液相, 再通过电解、还原等手段回收溶液中的金属。该工艺灵活、对设备要求不高, 易操作, 可获得最终较纯的金属产品, 但不能直接处理复杂的电子废弃物, 处理工艺流程复杂, 试剂消耗量大。	浸出过程能耗低, 但试剂消耗量大, 且在整个回收过程中会产生大量的废气、废渣、具有腐蚀性、有毒有害性的废水排放。	金属回收率高	可获得纯度较高的金属单质或其化合物。	单浸出段而言其成本低, 但后续金属单质回收阶段若用化学技术则因设备运行维护及耗能较大使成本增加, 而且整个回收过程污染治理费用也较高。
生物技术	利用某种微生物或其代谢产物与废物中的金属相互作用, 使目标金属从废物中分离出来或除去废物中的杂质从而实现有价金属的回收。工艺简单、易操作, 可获得最终较纯的金属产品, 但具有生产周期长, 目前已可知可利用的菌种有限, 菌种既难培养又不易放大等缺点。	1、能耗低。 2、清洁、安全。 3、污染小。	金属回收率高	可获得纯度较高的金属单质或其化合物。	投资运行成本低, 而且污染治理费用的投入少。

## 第三章 废弃电脑印刷线路板的预处理

### 3.1 机械预处理

#### 3.1.1 废弃电脑印刷线路板的结构组成

电脑印刷线路板(如图 3-1 所示)是电脑的一个重要部件,其上连接有电阻、电容器、电池、芯片等多种电子元器件。如果将其上面的电子元器件拆除,剩下的那块布满细密电路的板子就是通常所说的印刷线路板。



图 3-1 废弃电脑印刷线路板

Fig.3-1 Waste printed circuit board of computer

电脑中的印刷线路板绝大部分属于 FR-4 型环氧玻纤布覆铜板,它主要是由环氧树脂、玻璃纤维和高纯度铜箔构成的复合材料<sup>[77]</sup>。电脑印刷线路板上有由塑料和长条形铜线和铝线构成的大量插槽以及含有各种单质金属、金属氧化物、合金及其他非金属物质。板上的金属与非金属存在着一个结合界面,这个结合面是通过粘结剂(树脂、固化剂)强粘力、链条结构的聚合分子的吸引能力将金属粘结在一起。

由于印刷线路板上述复杂的结构组成和特殊的物化性质决定了其中的各种物质成分难以实现其分离回收的目的<sup>[78]</sup>。因此,要实现其中的物质回收必须要对其进行机械预处理,使其中的各种组分充分分解离。



### 3.1.2 机械预处理的目

机械预处理包括拆卸和机械破碎两大部分。

#### (1) 拆卸的目的

a、拆除印刷线路板上具有危险性的物质的电子元器件，如：电容器、电池等，以免在后续回收过程发生爆炸、中毒等意外事故。

b、拆除印刷线路板上具有一定价值且仍可在继续使用的电子元器件，如：内存条、集成块等，将这些物质回收再利用可节省资源和降低生产成本。

#### (2) 机械破碎的目的

使废弃印刷线路板中各种物质组分充分分离，并使物质分布均匀化，为后续更加准确的测定板中的金属含量和最大限度地浸出其中的金属提供必要的便利条件。

### 3.1.3 机械预处理过程及方法

#### 1、实验材料

废弃电脑印刷线路板（主要为电脑主板），源自青岛市电子信息城。

#### 2、机械预处理工具与设备

(1) 工具：钳子、钢锯、石棉手套、防尘口罩

(2) 设备

机械预处理设备见表 3-1。

表 3-1 机械预处理使用设备

Table 3-1 Instruments and equipment of mechanical pretreatment

设备名称	规格型号	生产厂家
密封式制样粉碎机	GJ-2	浙江上虞市机械职业技术学校实验厂
电热板	IP-1	山东龙口市电炉制造厂
国家标准检验筛	20 目	浙江上虞峭岭五四纱筛厂
电子天平 (d=0.01g)	YP202N	上海精密科学仪器有限公司

### 3、机械预处理方法

#### (1) 拆卸

废弃电脑印刷线路板上各种元器件的拆卸采用手工拆卸。

拆卸方法：先将一张干净的薄钢片覆盖于电热板上，然后接通电热板电源进行预热，并适当控制电热板温度在 120-180℃ 之间。将废弃电脑印刷线路板放

在炙热的薄钢片上进行高温加热，待焊接点熔化后用钳子小心地将电阻、电容等电子元器件拆卸下来，经拆卸下的电子元器件中有价值且可继续使用的用以回收再利用。加热熔化滴落于钢片上的焊锡经冷却凝固后予以回收。由于加热过程中会产生有毒气体，故整个作业过程均在通风橱中进行。

(2) 机械破碎与筛分

待已拆卸完电子元器件的废弃电脑印刷电路板冷却后，用钢锯将其锯成约1cm×1cm的小块，并收集锯末灰。然后将一定重量的废弃电脑印刷电路板小块与锯末灰一起放置于密封式制样粉碎机中进行粉碎，并记录粉碎时间。粉碎产生的粉末用规格为20目的国家标准检验筛进行筛分，选取粒径小于20目的废弃电脑印刷电路板粉末作为实验样品。大于20目的粉末再回到粉碎机中继续进行粉碎处理。

将一定重量的实验样品粉碎至粒径为20目以下的颗粒物所耗费的时间见表3-2。

表 3-2 实验样品破碎时间记录表

Table 3-2 Crushing time record of WPCB samples

样品重量 (g)	200	232	168	194	225	215	228
破碎时间 (min)	8	10	6	8	9	9	10

从表 3-2 中可看出，平均每 0.8 min 可将重约 20g 的块状废弃电脑印刷电路板粉碎至粒径为 20 目以下的颗粒物。

3.2 废弃电脑印刷线路板中金属含量的分析测定

3.2.1 废弃电脑印刷线路板中金属含量分析测定目的

电脑印刷线路板种类繁多，而且各种印刷线路板中的组分及其含量各有千秋。因此，必须采用一定的分析手段和方法对其中的主要金属含量进行分析测定，以了解其中的金属含量，为后续浸出实验的定量分析进行提供科学的基础数据。

3.2.3 废弃电脑印刷线路板中金属含量实验测定过程和方法

1、实验材料

第 3.1 节机械预处理产生的小于 20 目的废弃电脑印刷电路板粉末。

## 2、实验试剂及仪器：

### (1) 实验试剂：

消解实验使用的化学试剂主要有硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸，以上试剂均为分析纯，由烟台三和化学试剂有限公司生产。去离子水由校办工厂提供。

### (2) 实验仪器设备：消解实验使用的仪器设备见表 3-3。

表 3-3 消解实验使用的仪器设备

Table3-3 Instruments and equipment used in digestion experiment

实验仪器设备名称	规格型号	生产厂家
电子分析天平 (d=0.1mg)	BS110S	北京费多利斯天平有限公司
电热板	IP-1 型	山东龙口市电炉制造厂
恒温干燥箱	JS94H 型	上海中晨数字技术设备有限公司
原子分光光度计	TAS-986	北京普析通用仪器有限公司
聚四氟乙烯坩埚	—	青岛华东化玻仪器有限公司提供
微量移液器	1ml-5ml	上海安亭微量进样器厂

## 3、实验步骤

### (1) 样品预处理：

采用原子吸收分光光度法测定实验样品中的金属元素含量一般均要对实验样品进行预处理，使其转化为可以直接测定的形态，这个转化过程就称为消化或消解过程。传统的样品消解的方法有碱熔法、燃烧法、干灰化法、湿消解法和微波消解法等。在微量和痕量分析中应用最广泛的是湿法消解和干灰化法 [79-81]。

由于印刷线路板中金属元素成分复杂，理化性质差异较大，其中有部分金属元素的沸点较低，高温作用下易挥发而造成损失，因此，实验采用湿法消解法对实验样品进行消解。湿法消解过程中对消解试剂的选择直接关系到测定结果的准确性，一般采用多种酸混合。由于印刷线路板中含有环氧树脂等有机物，因此分别采用王水-HF-HClO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 两种消解方法对实验样品进行预处理，并比较分析上述两种方法测定的实验结果。

### 样品制备方法：

a、取一定量实验样品置于温度为 105℃ 的烘箱中进行烘烤，然后取出放在干燥器中冷却待用。

b、用电子分析天平准确称取 0.5000g 冷却后的实验样品，置于聚四氟乙烯坩

锅中,加入少量水润湿,然后用微量移液器准确量取 10ml 的王水 ( $V_{\text{HCl}} : V_{\text{HNO}_3}=3:1$ ) (或  $\text{HNO}_3$ ) 缓慢注入聚四氟乙烯坩埚中,样品中的有机物与王水 (或  $\text{HNO}_3$ ) 发生充分反应并产生大量棕黄色的烟。

待反应停止后,将聚四氟乙烯坩埚放在预热温度为  $150^\circ\text{C}$  的电热板上分解,待溶液绿色透明,液面稳定并不再产生棕黄色烟后 (否则应补加适量王水 (或  $\text{HNO}_3$ ) 继续分解)),取下冷却,加入 5ml  $\text{HClO}_4$  溶液 (AR),逐渐升温至  $210^\circ\text{C}$ ,加热至冒浓白烟,当聚四氟乙烯坩埚中残液仅剩 0.5ml 左右时,取下冷却。再加入 5ml HF 溶液 (AR),在  $150^\circ\text{C}$  加热挥发去硅,蒸至近干时,取下冷却。加入 2ml  $\text{HClO}_4$  溶液 (AR),逐渐升温至  $210^\circ\text{C}$  继续加热至近干,然后取下稍冷,加入 20ml 1% 的  $\text{HNO}_3$  溶液,温热溶解残渣。待冷却后用三角漏斗过滤,并转移至 100ml 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀备用。

c、实验样品按以上两种方法各平行制备七份,同时采取上述步骤和方法制备空白溶液。

d、消解样稀释 500 倍用于测定其中铜含量:微量移液器分别从平行制备样和空白样中准确吸取 1ml 溶液转移至 500ml 的容量瓶中,加入 5ml 1% 的  $\text{HNO}_3$  溶液,然后用去离子水定容至刻度,摇匀待测。

e、消解样稀释 5 倍用于测定其中锌含量:微量移液器分别从平行制备样和空白样中准确吸取 5ml 溶液转移至 25ml 的容量瓶中,加入 5ml 1% 的  $\text{HNO}_3$  溶液,然后用去离子水定容至刻度,摇匀待测。

f、消解样原液用于测定其中的镍含量。

## (2) 铜、锌、镍元素标准工作曲线的绘制及样品中金属含量的测定

a、本实验采用的铜、锌、镍元素标准溶液 (浓度为  $1\text{g/L}$ ) 由国家标准物质研究中心配制,并通过国家质量监督检验检疫总局批准。

b、采用铜、锌、镍元素标准溶液 (浓度为  $1\text{g/L}$ ) 分别配制相应元素的标准工作曲线溶液,溶液经原子吸收分光光度计测定后绘制出相应元素的标准工作曲线 (见附录一),然后测定消解样品中上述金属元素的含量。

### 3.2.4 实验结果与讨论

#### (1) 实验结果

消解样品经原子吸收分光光度计测定和计算,铜、锌、镍三种金属元素在废弃电脑印刷线路板中的含量见表 3-4。

采用表 3-4 中的数据制图来直观的表达两种不同的消解方法所得到的实验结果平均值的关系,如图 3-1 所示。

从表 3-4 和图 3-2 中可以看出,采用王水-HF- $\text{HClO}_4$  和  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  两

种消解方法分别对实验样品进行预处理后，所测定的实验结果平均值基本相似。

表 3-4 两种消解方法测定的废弃电脑印刷线路板中金属含量

金属含量	王水-HF-HClO <sub>4</sub>			HNO <sub>3</sub> -HF-HClO <sub>4</sub>		
实验编号	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)
$X_1$	25.7911	0.0715	0.0587	23.8943	0.0624	0.0516
$X_2$	24.9167	0.0702	0.0583	24.0672	0.0705	0.0528
$X_3$	24.1469	0.0709	0.0595	25.1705	0.0632	0.0503
$X_4$	23.2514	0.0690	0.0554	23.9811	0.0634	0.0539
$X_5$	24.8589	0.0674	0.0574	24.1626	0.0671	0.0491
$X_6$	24.0592	0.0678	0.0556	25.6149	0.0637	0.0505
$X_7$	24.5671	0.0685	0.058	25.7811	0.0644	0.0482
平均值	24.5130	0.0693	0.0575	24.6674	0.0650	0.0509

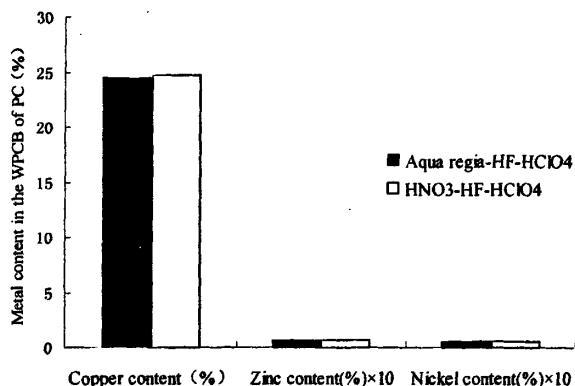


图 3-2 两种消解方法测定废弃电脑印刷线路板中金属含量结果比较

Fig.3-2 Comparison on metal content of WPCB determined by two different digestion methods

(注：由于锌和镍在在废弃电脑印刷线路板中的含量过低，为了方便制图比较，将这两种元素含量分别放大 10 倍。)

## (2) 实验精密度计算

实验精密度是指在规定的条件下，用同一方法对一均匀试样进行重复分析时，所得分析结果之间的一致性程度，它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小，分析方法或测量系统的随机误差越小则分析的精密度越高。精密度常用标准偏差或相对标准偏差（又叫变异系数）表示。

本实验采用王水-HF-HClO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 两种消解方法分别对同一

均匀实验样品各制备了七个平行样，其中的铜、锌和镍三种金属元素含量的实验精密度分析结果见下表 3-5。

表 3-5 两种消解实验方法精密度分析表

Table 3-5 Precision analyzation of two different digestion experiment

金属 元素	王水-HF-HClO <sub>4</sub>			HNO <sub>3</sub> -HF-HClO <sub>4</sub>		
	金属含量	标 准	相对标准	金属含量	标 准	相对标准
	平均值 (%)	偏 差	偏差 (%)	平均值 (%)	偏 差	偏差 (%)
铜	24.5130	0.8011	3.27	26.6674	0.8241	3.34
锌	0.0693	0.0016	2.27	0.0650	0.0029	4.41
镍	0.0575	0.0015	2.69	0.0509	0.0018	3.46

由表 3-6 中数据可知，采用王水-HF-HClO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 两种消解方法对实验样品进行预处理，然后用火焰原子吸收法测定电脑印刷线路板中铜、锌和镍的含量的标准偏差均小于 1.0，相对标准偏差均小于 4.50%。上述实验结果表明，以上两种实验方法分析测定电脑印刷线路板中金属铜、锌、镍含量的精密度高，再现性好。

### (3) 实验准确度的讨论

实验准确度是指在规定的条件下，实验样品的测定值（单次测定值或重复测定的均值）与假定的或公认的真值之间的符合程度。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差两者的综合指标，并决定其分析结果的可靠性。

评价实验准确度的方法有两种：一种是用某一方法分析标准物质，并根据分析结果确定准确度；另一种是在实验样品中加入标准物质，然后通过测定其回收率来确定准确度，这种方法就是通常所说的“加标回收”法。

本实验采用“加标回收”法来衡量废旧电脑主板中金属铜含量分析实验的准确度。即在测定试样中加入各元素标准溶液测定其回收率，加标回收率按下式计算：

$$\text{回收率 (\%)} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{标样添加量}} \times 100\% \quad (3-1)$$

本实验加标回收结果见表 3-6。

表 3-6 两种消解实验方法准确度分析表

Table 3-6 Accuracy analysis of two different digestion methods

消解 方法	金属 元素	试样测定平均值 (本底值)(mg)	元素标准 加入量 (mg)	加标试样测定 平均值 (mg)	加标回收率 (%)
王水	铜	0.2428	1.0	1.2478	100.5
HF	锌	0.7212	0.10	0.8195	98.3
HClO <sub>4</sub>	镍	0.3145	1.0	1.3625	104.8
HNO <sub>3</sub>	铜	0.2435	1.0	1.2395	99.6
HF	锌	0.7193	0.1	0.8214	102.1
HClO <sub>4</sub>	镍	0.2997	1.0	1.3137	101.4

从表 3-6 中实验数据可以看出, 采用王水-HF-HClO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 两种消解预处理样中金属含量的加标回收率平均值均在 98.0%—105.0% 的范围之内, 完全符合化学分析中所要求的准确度指标, 因此, 实验方法的准确度比较高。

### 3.3 本章小结

(1) 印刷线路板结构组成复杂和物化性质较为特殊, 要实现其中各种有价值物质的有效分离回收必先要对其进行拆卸和破碎预处理。破碎实验结果显示, 每破碎 200g 废弃电脑印刷线路板至粒径小于 20 目的粉末颗粒需要耗时 8min。

(2) 分别采用王水-HF-HClO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 两种实验方法对经机械破碎预处理的废弃印刷线路板粉末进行消解预处理, 然后通过火焰原子分光光度法测定其中铜、锌和镍三种金属的含量。两种实验方法所测的金属含量基本一致, 分别为 24.5130%与 24.6674%、0.0693%与 0.0650%及 0.0575%与 0.0509%, 实验精密度和准确度计算结果显示两种消解方法所测的金属含量标准偏差均小于 1.0, 相对标准偏差均小于 4.50%, 加标回收率均在 98.0%—105.0% 的范围之内, 说明上述两种实验方法的再现性好、准确度高。

## 第四章 废弃电脑印刷线路板湿法浸铜的实验研究

目前从废弃印刷线路板中回收铜的传统方法主要有机械处理、火法冶金和湿法冶金三种。机械处理技术二次污染较轻,但不能将各种金属元素单质完全分离,只能达到金属铜富集的作用,常被用作回收金属单质铜的辅助手段,而且机械处理法设备投资和维护费用比较高昂,并不能完全适应我国正处于发展中国家的国情。火法冶金技术由于环境污染大,而且易使低沸点的金属挥发损失,不符合当今世界经济与环境的发展要求,已逐渐被淘汰。湿法冶金技术因回收成本低、可回收高纯度的金属铜,工业应用前景广阔。

在以往湿法浸铜研究中常采用的浸出试剂为矿物酸,如硫酸、硝酸、盐酸等,但采用矿物酸作为浸出剂缺点明显:(1) 浸出过程中它能够溶解铜以外的其它金属,使后续单质铜的提取变得复杂化,增加处理成本;(2) 矿物酸具有较强的腐蚀性,不仅易腐蚀设备增加处理成本,而且增加员工操作的危险性。

鉴于此,许多学者<sup>[82-86]</sup>采用成本低、选择性高及低腐蚀性的氨水和/或铵盐溶液作为铜浸出试剂从含铜废物中回收铜,但目前采用氨水溶液和/或铵盐溶液从废弃印刷线路板中回收铜的报导较为鲜见。张国平等<sup>[87]</sup>采用氨水溶液作为浸出试剂,在通入空气的实验条件下研究铜的浸出率,但是向浸出液中通入空气容易使溶液中的氨随空气逸散出,不仅污染环境而且降低溶液中作为配位体的氨的含量。Kazuya Koyama 等<sup>[88]</sup>研究在氨水—铵盐溶液体系中以  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  作为氧化剂氧化废弃印刷线路板中的金属铜,使其形成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$  而转移进入液相,但是  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  属弱氧化剂,其氧化能力有限。

基于此,本课题提出以无毒、低腐蚀性的氨水-氯化铵缓冲溶液作为浸出剂,过氧化氢作为氧化剂选择性地从废旧电脑主板中将金属铜溶解转移进入液相,实验考察了各种实验因素对铜浸出率的影响,并找出最佳浸出实验条件,同时也考察了本实验方法对铜的选择性浸出情况。

### 4.1 氨水—氯化铵溶液浸铜实验原理<sup>[88-91]</sup>

氨水—氯化铵缓冲溶液浸出铜是利用金属铜在氧化剂存在的条件下,氨分子和铵根离子与铜表面形成的氧化膜发生络合反应形成可溶性的铜氨络合物,从而使废弃电脑印刷线路板中的铜转移进入液相中。

向浸出液中添加强氧化剂——过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 可增加废旧电路板粉末中



铜的溶解效率,其机制是  $\text{H}_2\text{O}_2$  在浸出反应过程中先分解成水和新生氧,新生氧易与铜发生反应形成铜氧化物,同时待溶解的金属铜也加速了过氧化氢的分解反应。金属铜表面的铜氧化物一旦形成,浸出液中的  $\text{NH}_3$  分子和  $\text{NH}_4^+$  立即与其发生反应生成可溶性的铜氨络合物,透过液膜层向溶液中扩散,消除了金属氧化物形成的致密层对反应物和反应产物所造成的传输阻力,增加了金属的溶解速度,从而大大提升了金属铜的浸出率。该过程用化学反应式表达如下:

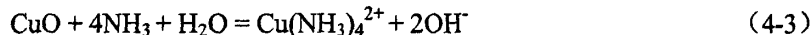
(a) 过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 分解生成水和新生氧。



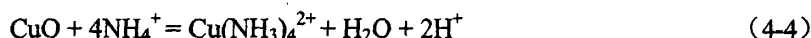
(b) 溶解于水中的氧被吸收到金属铜的表面发生化学反应,形成铜氧化膜。



(c) 金属铜表面形成的铜氧化膜与  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  发生反应,形成铜氨络合物。



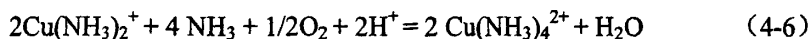
或



另外,由于  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  的氧化还原电位比  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+/\text{Cu}$  的为大,因此,式 (4-3) 和 (4-4) 反应生成的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  亦可作为溶解金属铜的氧化剂,其化学反应式如下:



式 (4-5) 反应产物  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  一旦生成便立即与溶解于浸出试剂中的  $\text{O}_2$  发生反应,生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 其化学反应式如下:



由于式 (4-5) 的反应能很快达到平衡,生成的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  透过液膜层向溶液中扩散,使  $\text{Cu}$  的溶解反应加快,更进一步提升了铜的浸出效率。

## 4.2 氨水—氯化铵溶液浸铜实验

### 4.2.1 实验材料

第 3.1 小节机械预处理产生的小于 20 目的废弃电脑印刷线路板粉末。

### 4.2.2 实验试剂与实验设备

#### (1) 实验试剂

浸出实验所使用的化学试剂有氨水、过氧化氢及固态氯化铵,以上试剂均为分析纯,由烟台三和化学试剂有限公司生产,去离子水由校办工厂提供。

## (2) 实验仪器设备

浸出实验所使用的实验仪器设备见表 4-1。

表 4-1 浸出实验仪器设备

Table 4-1 Instrucments and equipment used in leaching experiment

仪器	规格型号	生产厂家
原子吸收分光光度计	TAS-986	北京普析通用仪器有限公司
电子分析天平 (d=0.01g)	YP202N	上海精密科学仪器有限公司
恒温干燥箱	JS94H 型	上海中晨数字技术设备有限公司
数显恒温水浴锅	HH 系列	江苏金坛中大仪器厂
强力电动搅拌机	JB90-D 型	上海标本模型厂
循环水多用真空泵	SHB-3 型	郑州杜甫仪器厂
微量移液器	1ml—5ml	上海安亭微量进样器厂
医药用输液器	—	江西庐乐医疗器械有限公司

### 4.2.3 实验与分析方法

(1) 分别准确称取 5.00g 和 20.00g 实验样品进行金属浸出实验；

(2) 将圆底三口烧瓶 (250ml) 置于数显恒温水浴锅中，并接受电动搅拌机、冷凝管及温度计。将实验样品 (5.00g 或 20.00g) 倒入烧瓶，再缓慢加入一定体积的氨水溶液 40ml(5.00g)或 160ml(20.00g)和氯化铵溶液 20ml(5.00g)或 80ml (20.00g)；

(3) 开启电动搅拌机，并将搅拌速度固定为 800rpm，以确保颗粒物保持悬浮状态，同时便于两相界面反应物和反应产物的传输；

(4) 将医用输液器的软管一端连接已装有过氧化氢的碱式滴定管，另一端的金属细针则浸没于浸出液面以下，然后启动阀门向烧瓶中缓慢注入一定量的过氧化氢溶液 (AR, 30%)，并记录过氧化氢添加量；

(5) 通过常温密闭搅拌一段时间，待反应平衡后过滤，滤液经适当稀释后采用原子吸收分光光度计分析测定其中金属离子含量，按以下公式计算出铜和其他被浸金属的浸出率：

$$\text{金属浸出率 (\%)} = \frac{\text{溶液中被浸金属的含量 /g}}{\text{WPCB 中被浸金属含量 /g}} \times 100\% \quad (4-7)$$

#### 4.2.4 实验结果与讨论

##### 1、影响铜浸出率的主要关键因素分析

##### (1) 氨水浓度对铜浸出率的影响

分别以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验, 当实验条件为: 氯化铵溶液浓度为 1.5 mol/L, 过氧化氢用量为 1ml(5.00g) 或 4ml(20.00g), 常温下(298K) 密闭搅拌反应 2h 时, 不同氨水浓度对铜浸出率的影响结果如表 4-2 与图 4-1a 和图 4-1b 所示。

表 4-2 氨水浓度对废弃电脑印刷线路板中金属浸出率的影响

Table 4-2 Effect of aqueous ammonia concentration on metal leaching from WPCB

氨水浓度 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 金属浸出率		0	1: 20	1: 15	1: 10	1: 5	1: 3	1: 2	1: 1
5g 样品	Cu (%)	12.04	65.61	88.65	97.82	98.72	—	—	98.06
20g 样品	Cu (%)	15.83	—	75.9	98.64	98.73	98.75	99.11	99.82
	Zn (%)	2.16	—	5.63	8.1	8.74	11.96	11.85	11.94
	Ni (%)	0.03	—	0.16	0.29	0.36	0.41	0.48	0.46

从图 4-1a 和图 4-1b 中可看出, 当浸出试剂中氨水浓度为零, 即未添加氨水时, 只用氯化铵溶液浸出铜, 其浸出率仅为 12.04%(5.00g) 和 15.83%(20.00g), 这可能是由于反应随着反应式 (4-4) 的进行, 式中右边反应产物  $\text{H}^+$  离子在不断的增加, 抑制了该反应向右进行, 因此, 铜的浸出率比较低。但一旦加入氨水溶液, 铜的浸出率便呈直线上升趋势, 这可能是因为氨水加入后, 氨分子与铜氧化物发生反应生成的  $\text{OH}^-$  离子消耗了大量的  $\text{H}^+$  离子, 使得反应式 (4-4) 的反应得以向右进行, 因此大大提升了铜的溶解效率。当向浸出试剂中添加浓度为 1:15 的氨水时, 铜的浸出率分别迅速上升到 88.65%(5.00g) 和 75.90%(20.00g)。当氨水浓度增至 1:10 时, 铜的浸出率已分别达到 97.82%(5.00g) 和 98.64%(20.00g), 实验样品中的铜几乎完全浸出。继续增加氨水浓度, 铜的浸出率已变化不大, 基本上处在同一直线上。因此, 本浸出实验选取氨水浓度为 1:10 为适宜反应条件。

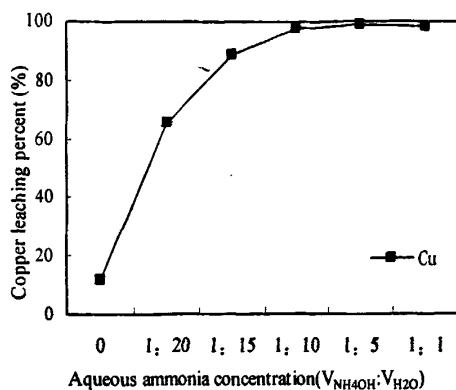


图 4-1a 氨水浓度对铜浸出率的影响  
(5g 样品)

Fig.4-1 Effect of aqueous ammonia concentrations on copper leaching percents  
(5g sample)

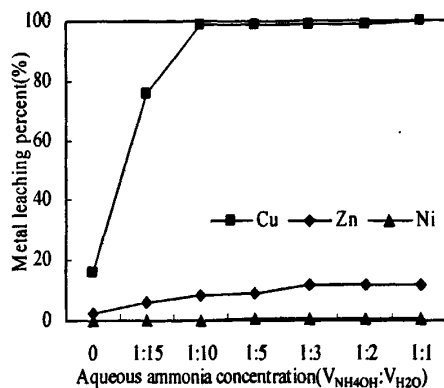


图 4-1b 氨水浓度对金属浸出率的影响  
(20g 样品)

Fig.4-2 Effect of aqueous ammonia concentrations on metal leaching percents  
(20g sample)

## (2) 氯化铵溶液浓度对铜浸出率的影响

分别以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验，当实验条件为：氨水溶液浓度为 1:10，过氧化氢用量为 1ml (5.00g) 或 4ml (20.00g)，常温下 (298K) 密闭搅拌反应 2h 时，不同浓度的氯化铵溶液对铜浸出率的影响结果如表 4-3 与图 4-2a 和图 4-2b 所示。

由图 4-2a 和图 4-2b 可见，在未添加氯化铵溶液，只用氨水溶液浸出铜的实验条件下，其浸出率也非常低，仅分别为 15.02% (5.00g) 和 17.86% (20.00g)。这可能是作为配位体的氨分子在浸出液中与铜氧化物发生反应时生成了  $OH^-$  离子，随着反应式 (4-3) 反应的进行，浸出液中 pH 值不断地增加，抑制了反应向右进行。为了继续该反应，须降低浸出液中的 pH 值。因氯化铵溶液在参与浸出的过程中能够提供  $H^+$  离子，故向浸出液中添加氯化铵溶液后，铜的浸出率大为提升。从图 4-2a 和图 4-2b 中可以看到，随着氯化铵溶液浓度的增加，铜的浸出率也在增加。当实验向浸出液添加浓度为 0.2mol/L 的氯化铵溶液时，铜的浸出率虽有增加，但增幅很小，其浸出率分别仅为 35.54% (5.00g) 和 27.47% (20.00g)。但当氯化铵溶液浓度继续增至 1.0mol/L 时，铜的浸出率则分别迅速上升到 85.76% (5.00g) 和 93.40% (20.00g)，继续增加氯化铵溶液浓度到 1.5mol/L 时，此时实验样品中铜几乎完全浸出，其浸出率分别为 97.79% (5.00g) 和 98.63% (20.00g)。再将氯化铵溶液浓度增至 2.0mol/L，铜的浸出率分别为 98.73%

(5.00g) 和 99.85% (20.00g), 此数据显示再继续增加氯化氨浓度对铜浸出率的影响已不大。因此, 经综合考虑, 本浸出实验选取氯化铵溶液浓度为 1.5 mol/L 为最佳实验参数。

表 4-3 氯化铵浓度对废弃电脑印刷线路板中金属浸出率的影响

Table 4-3 Effect of ammonium chloride concentration on metal leaching from WPCB

氯化铵浓度 (mol/L)		0.0	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
金属浸出率							
5g 样品	Cu (%)	15.02	35.54	75.77	85.76	97.79	98.73
20g 样品	Cu (%)	17.86	27.47	53.38	93.40	98.63	99.85
	Zn (%)	3.85	4.39	4.92	6.64	8.22	8.57
	Ni (%)	0.09	0.18	0.23	0.31	0.45	0.42

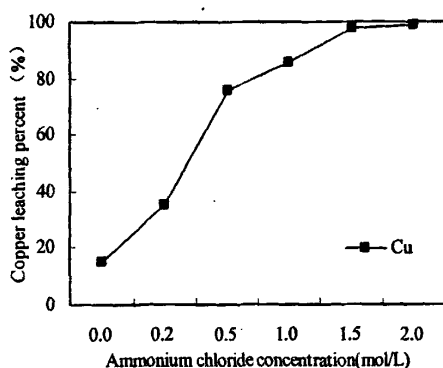


图 4-2a 氯化铵溶液浓度对铜浸出率的影响  
(5g 样品)

Fig.4-3 Effect of ammonium chloride concentrations on copper leaching percents.  
(5g sample)

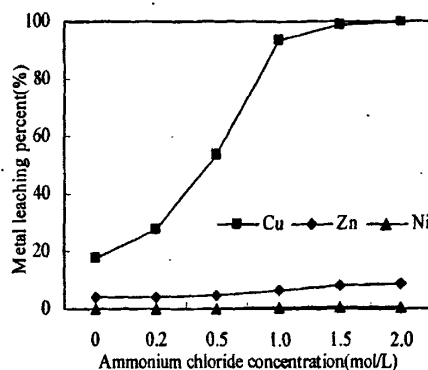


图 4-2b 氯化铵溶液浓度对金属浸出率的影响  
(20g 样品)

Fig.4-4 Effect of ammonium chloride concentrations on metal leaching percents  
(20g sample)

### 。(3) $H_2O_2$ 添加量对铜浸出率的影响

分别以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验, 当实验条件为: 氯化铵溶液浓度为 1.5 mol/L, 氨水溶液浓度为 1:10, 在常温下 (298K) 密闭搅拌反应 2h 时, 不同过氧化氢添加量对铜浸出率的影响结果如表 4-4 与图 4-3a 和图 4-3b 所示。

表 4-4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量 (ml) 对废弃电脑印刷线路板中金属浸出率的影响

Table 4-4 Effect of dose of hydrogen peroxide on metal leaching from WPCB

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 用量 金属浸出率		0	1	2	3	4	6	9
5g 样品	Cu (%)	79.73	98.08	99.13	98.54	99.47	—	—
20g 样品	Cu (%)	15.10	—	89.58	—	98.65	99.76	99.84
	Zn (%)	0.68	—	6.14	—	8.25	8.13	8.27
	Ni (%)	0.04	—	0.36	—	0.46	0.43	0.46

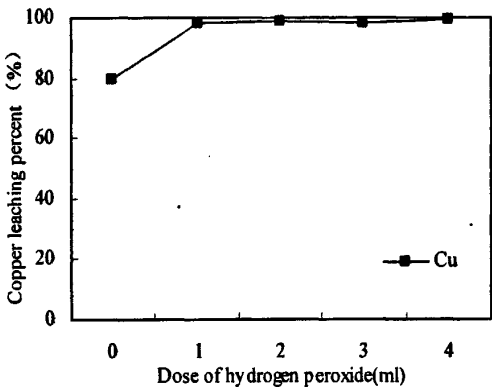


图 4-3a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量对铜浸出率的影响  
(5g 样品)

Fig.4-5 Effect of dose of hydrogen peroxide  
on copper leaching percents  
(5g sample)

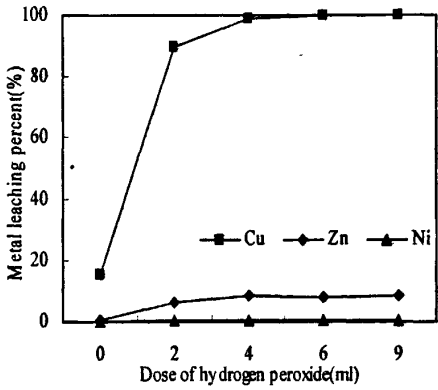


图 4-3b H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量对金属浸出率的影响  
(20g 样品)

Fig.4-6 Effect of dose of hydrogen peroxide  
on metal leaching percents  
(20g sample)

图 4-3a 显示了以 5.00g 样品进行浸出实验时过氧化氢用量对铜浸出率的影响情况。从图 4-5 中可以看出，在过氧化氢添加量为零，即未添加任何氧化剂的情况下，氨水-氯化铵缓冲溶液仍可将实验样品中的铜浸出，而且其浸出率很高，达到 79.73%。一般而言，由于铜是惰性金属，氨在没有氧化剂存在的情况下是无法直接蚀刻金属铜的，但是它可以跟铜氧化物反应形成铜氨络合物，因此当前这种现象的发生很可能是浸出试剂中原有溶解氧的存在以及实验高速搅拌时将空气中氧气溶入浸出液，使得式 (4-2) - (4-4) 的反应得以发生，但因浸出液中溶解氧有限，因此未能将其中的金属铜完全转移进入液相。因此，当向浸出液中添加 1ml 过氧化氢时，样品中的金属铜已基本完全浸出，浸出率达

98.08%，这是因为加入过氧化氢后，化学反应（4-1）-（4-4）迅速发生，同时新生成的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  也可作为氧化剂将实验样品中金属铜氧化成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ，大大提升了铜的浸出率。再继续增加过氧化氢用量，其对铜的浸出率增幅已变化不大，因此本浸出实验取过氧化氢最佳用量为 1ml。

图 4-3b 说明了以 20.00g 样品进行浸出实验时过氧化氢用量对铜浸出率的影响情况，即铜的浸出率随着过氧化氢用量的增加而增加。从图 4-6 中知，在过氧化氢添加量为零时，铜的浸出率很低，仅为 15.10%。但当向浸出液中添加 2ml 过氧化氢后，铜的浸出率急剧上升至 89.58%，当过氧化氢用量增加至 4ml 时，铜的浸出率达到了 98.65%。继续增加过氧化氢用量分别为 6ml 和 9ml 时，铜的浸出率也略有增加，但增加幅度不大，鉴于对处理成本的考虑，本浸出实验中过氧化氢最佳用量选择 4ml。

#### （4）反应温度对铜浸出率的影响

分别以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验，当实验条件为：氨水溶液浓度为 1:10，氯化铵溶液浓度为 1.5 mol/L，过氧化氢用量为 1ml (5.00g) 或 4ml (20.00g)，密闭搅拌反应 2h 时，不同反应温度对铜浸出率的影响结果如表 4-5 与图 4-4a 和图 4-4b 所示。

表 4-5 反应温度对废弃电脑印刷线路板中金属浸出率的影响

Table 4-5 Effect of reaction temperature on metal leaching from WPCB

反应温度 (K)		298	318	333	353	363
金属浸出率						
5g 样品	Cu (%)	97.49	97.65	97.26	96.60	96.02
20g 样品	Cu (%)	98.74	98.63	97.67	97.71	97.53
	Zn (%)	8.32	8.06	7.88	8.65	7.69
	Ni (%)	0.39	0.45	0.42	0.38	0.4

由图 4-4a 和 4-4b 可看出，在常温（298K）下，铜的浸出率分别为 97.49%（5.00g）和 98.74%（20.00g）。通过恒温水浴加热使浸出液反应温度分别增加至 318K、333K、353K、363K，实验结果显示各不同反应温度下获得的铜浸出率与常温状态下产生的结果并无大异，基本上处在同一水平线上，说明了通过加热提升浸出液反应温度对铜的浸出率产生的影响相当小，这可能是向浸出液加入过氧化氢后，由于过氧化氢分解时发生剧烈反应，产生大量的反应热增加了浸出液的温度，较高的反应温度为待浸金属完成氧化步骤提供了必要的能量<sup>[89]</sup>。而且由于铜的氨浸活化能相对较低<sup>[82]</sup>，过氧化氢分解产生的热量已能满足

其浸出反应所需的能量，因此，通过额外加热增加反应温度显然对铜的浸出率已基本上不再产生太大的影响，相反加热增加反应温度还可能会导致氨从浸出液中逸散出去，减少了铜氨络合反应所需的配位体数量，导致铜浸出率下降，增加处理成本。所以，5.00g 或 20.00g 样品的浸出实验选择在常温（298K）条件下进行。

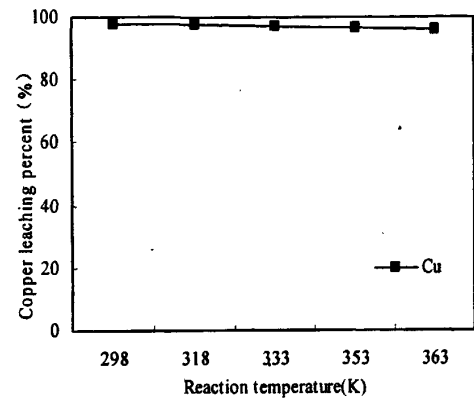


图 4-4a 反应温度对铜浸出率的影响  
(5g 样品)

Fig. 4-7 Effect of reaction temperatures  
on copper leaching percents  
(5g sample)

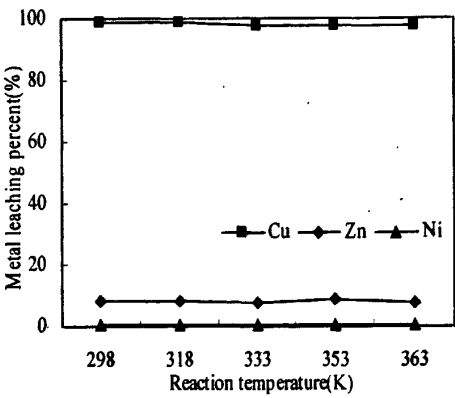


图 4-4b 反应温度对金属浸出率的影响  
(20g 样品)

Fig. 4-8 Effect of reaction temperatures  
on metal leaching percents  
(20g sample)

(5) 反应时间对铜浸出率的影响

分别以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验，当实验条件为：氨水溶液浓度为 1:10，氯化铵溶液浓度为 1.5 mol/L，过氧化氢用量为 1ml (5.00g) 或 4ml (20.00g)，常温下 (298K) 密闭搅拌反应时，不同反应时间对铜浸出率的影响如表 4-6 与图 4-5a 和图 4-5b 所示。

由图 4-5a 和图 4-5b 可见，铜的浸出率随着反应时间的推移而不断增加。刚开始反应时，铜未浸出，其浸出率均为 0。但当浸出反应半个小时后，铜的浸出率分别急剧上升至 64.14% (5.00g) 和 68.90% (20.00g)。但是随着浸出时间的推移，铜的浸出速率变得较为缓慢。这可能是由于过氧化氢加入浸出液中后，其分解所产生的大量反应热增加了浸出液的温度。根据阿尔尼乌斯定律，反应温度越高，其反应速率常数就越大，因此，反应速度也越快。但是随着反应时间的推移，浸出液温度逐渐下降，反应速率常数也逐渐变小，反应速度也随之



变慢，因此，随着反应时间的增加，铜浸出率的增加变得越来越缓慢。当浸出时间为 1h 时，铜的浸出率分别为 81.26% (5.00g) 和 76.55% (20.00g)，浸出时间继续推移至 2h，铜的浸出率分别达到 97.62% (5.00g) 和 98.64% (20.00g)。当浸出时间继续往后推移，其变化已趋平缓。因此，5.00g 和 20.00g 样品浸出实验的最佳反应时间选择 2h。

表 4-6 浸出时间对废弃电脑印刷线路板中金属浸出率的影响

Table 4-6 Effect of eaching times on metal leaching from WPCB

反应时间 (h)		0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
金属浸出率								
5g 样品	Cu (%)	0	64.14	81.26	88.08	97.62	99.56	99.16
20g 样品	Cu (%)	0	68.90	76.55	92.52	98.64	98.76	99.77
	Zn (%)	0	2.94	3.52	4.24	7.36	7.27	7.36
	Ni (%)	0	0.06	0.15	0.32	0.43	0.49	0.45

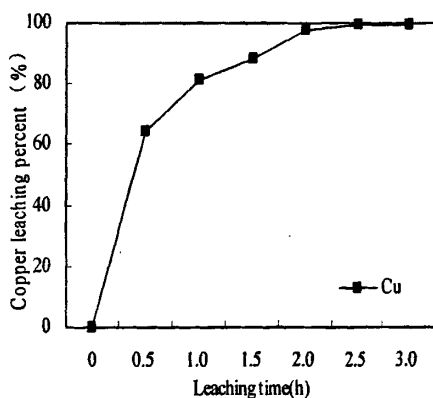


图 4-5a 浸出时间对铜浸出率的影响  
(5g 样品)

Fig.4-9 Effect of leaching times  
on copper leaching percents  
(5g sample)

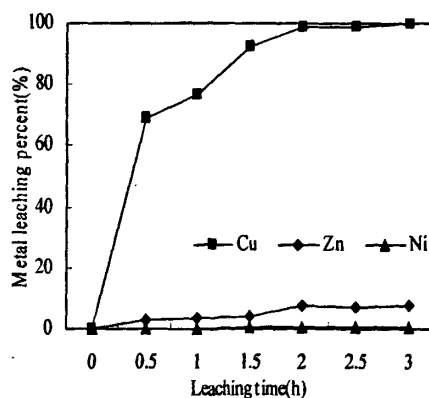


图 4-5b 浸出时间对金属浸出率的影响  
(20g 样品)

Fig.4-10 Effect of leaching times  
on metal leaching percents  
(20g sample)

综上单因素浸出实验结果表明：

(1) 以 5.00g 粒径小于 20 目的废弃电脑印刷线路板粉末为实验样品，采

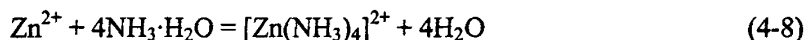
用过氧化氢为氧化剂、氨水-氯化铵溶液为浸出剂浸出铜的最佳浸出实验条件为：40ml 浓度为 1: 10 氨水溶液，20ml 浓度为 1.5 mol/L 的氯化铵溶液，过氧化氢用量为 1ml，常温(298K)密闭搅拌状态下浸出反应时间为 2h。而以 20.00g 粒径小于 20 目的废弃电脑印刷线路板粉末为样品时的最佳浸出实验条件为：160ml 浓度为 1: 10 氨水溶液，80ml 浓度为 1.5 mol/L 的氯化铵溶液，过氧化氢用量为 4ml，常温(298K)密闭搅拌状态下浸出反应时间为 2h。

(2)以 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验过程中获得的铜浸出率在改变氨水浓度、氯化铵溶液浓度、过氧化氢用量、浸出时间及反应温度等反应条件时，其变化趋势基本一致。

## 2、废弃电脑印刷线路板中其他金属元素的浸出情况分析

### (1) 废弃电脑印刷线路板中金属锌的浸出情况分析

金属元素锌在化学元素周期表中系属于第一过渡系的第ⅡB族的d区元素，它的外层电子构型为  $3d^{10}4s^2$ 。由于 Zn 原子不仅具有空轨道，而且各轨道的能量也比较相近，因而具备了形成配合物的基本条件。由于  $Zn^{2+}$  离子的阶层电子构型为  $3d^{10}$ ，属 18 电子构型离子，因此，其极化力和变形性都很大，能和许多负离子（如  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$  等）和中性分子（如  $NH_3$  等）形成配合物，中心离子一般  $sp^3$  杂化轨道成键，形成正四面体构型的四配位的  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  配离子。当过量的氨水加入含有  $Zn^{2+}$  离子的溶液中时， $Zn^{2+}$  会与过量的氨水发生络合反应，生成锌氨配合物，其反应式如下：

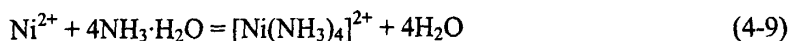


从表 4-2 至 4-6 和图 4-1b、4-2b、4-3b、4-4b 及 4-5b 中可以看出，采用氨水—氯化铵缓冲溶液作为浸出试剂，过氧化氢作为氧化剂浸出废弃电脑印刷线路板中铜的实验中，锌也同时浸出。而且氨水浓度、氯化铵浓度、过氧化氢用量和反应时间等因素对其浸出率亦有影响，锌的浸出率均随着氨水或氯化铵溶液浓度、浸出时间和过氧化氢用量的增大而增大，但是通过额外加热提高反应温度对其浸出率影响并不大。在整个金属浸出实验过程中，锌的浸出率均不超过 12%。

### (2) 废弃电脑印刷线路板中金属镍的浸出情况分析

金属元素镍是化学元素周期表中第一过渡系的第ⅧB 族元素，它的外层电子构型为  $3d^84s^2$ 。由于  $Ni^{2+}$  离子的阶层电子构型为  $3d^8$ ，因此，当过量的氨水加入含有  $Ni^{2+}$  离子的水溶液中后， $Ni^{2+}$  离子与  $NH_3$  分子发生络合反应，生成蓝色的  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  配离子，其形成过程是  $Ni^{2+}$  离子的 1 个 4s 和 3 个 4p 空轨道经杂化，形成 4 个等价的  $sp^3$  杂化轨道，每个  $sp^3$  杂化轨道和配体中孤对电子占有的轨道相互重叠形成 4 个配位键，从而形成了呈正四面体构型的四配位的

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子，其反应式如下：



根据上述原理，镍元素在本实验中应当在氧化剂存在的条件下与铜和锌一起通过络合反应而被转移进入液相中。但实验结果显示，镍基本上没有与上述两种元素一起被浸出。从表 4-2 至 4-6 和图 4-1b、4-2b、4-3b、4-4b 及 4-5b 中也可以看出，镍的浸出率几乎为零。Oishi T.等<sup>[92]</sup>曾研究氨水—铵盐溶液作为浸出回收印刷线路板中的铜，发现印刷线路板中的镍、铝、锡和铁等金属元素未被转移进入浸出液中。

### 3、氨水—氯化铵溶液浸铜的选择性分析

为了考察本实验方法对铜浸出的选择性情况，在最佳浸出实验条件下对 20.00g 实验样品进行浸出实验，取反应平衡后的过滤液，滤液中铜、锌、镍及其他镉、锡、铝和铁等金属元素含量采用原子吸收分光光度计分析测定。

在最佳浸出实验条件下，实验结果显示铜的浸出率相当高，达到 98.65%，几乎完全浸出，而锌的浸出率相对较低，仅为 8.12%，镍及其它镉、锡、铝和铁等元素在浸出液中的含量几乎未浸出。

由 3.2.4 小节可知，锌在废弃电脑印刷线路板中的含量很少，几乎可以忽略不计<sup>[69]</sup>，而且在浸出过程中其浸出率相当低，锌的浸出并未对铜的后续回收处理造成很大的干扰。因此，采用本实验方法回收废弃电脑印刷线路板中的铜具有很高的选择性。

### 4、与以矿物酸作为浸出试剂回收铜的优缺点比较分析

综上可知，氨水—氯化铵溶液和矿物酸均可作为浸铜试剂用于铜湿法冶金研究和应用。但由于废弃电脑印刷线路板中的金属元素种类较多，采用矿物酸作为浸出试剂回收其中的铜，虽然铜浸出率高，但其缺点相当明显：第一腐蚀性强；第二，因在氧化剂存在的条件下，铜以外的其他基本金属易被氧化形成金属氧化物而与矿物酸发生反应形成可溶性的硫酸盐或其他化合物，从而与铜同时浸出，如 Chi Jung Oh 等<sup>[69]</sup>以硫酸作为浸出反应试剂，过氧化氢作为氧化剂回收废弃印刷线路板中的有价金属，铜、锌、镍、铁、铝等金属几乎完全浸出。陈占华<sup>[93]</sup>采用硫酸和双氧水作为浸出试剂回收废弃印刷线路板中的金属，浸出实验结果显示，铜和锌完全浸出，同时 Al、Fe、Sn 等元素的浸出率也分别达到了 98.7%、77.9%和 96%。其他金属的同时浸出使浸出液成分复杂，导致浸出液中铜的后续分离回收处理困难，而且回收产品纯度低，增大了获取纯铜的回收成本。

而采用氨水—氯化铵溶液作为浸出试剂比较矿物酸而言更具有优势：（1）浸出试剂腐蚀性低；（2）对铜的浸出率高；（3）对铜具有很高的选择性。上述

实验结果也证明了这些优势，但该方法最大的缺点是操作不当可能会导致氨大量的逸散，造成环境污染。

### 4.3 本章小结

本章主要实验研究了以氨水-氯化铵缓冲溶液作为浸出试剂、过氧化氢为氧化剂选择性地浸出废弃电脑印刷线路板中的金属铜的可行性，并找出最佳的浸出实验条件。实验研究主要结论有：

(1) 采用过氧化氢为氧化剂、氨水-氯化铵溶液为浸出剂分别对 5.00g 和 20.00g 实验样品进行浸出实验研究发现，浸出实验过程中获得的铜浸出率在改变氨水浓度、氯化铵溶液浓度、过氧化氢用量、浸出时间及反应温度等反应条件时，其变化趋势基本一致。20.00g 实验样品的最佳浸出实验条件为：160ml 浓度为 1: 10 氨水溶液，80ml 浓度为 1.5 mol/L 的氯化铵溶液，过氧化氢用量为 4ml，常温（298K）密闭搅拌状态下浸出反应时间为 2h。

(2) 浸出实验结果显示氨水浓度、氯化铵溶液浓度、过氧化氢用量、浸出时间等因素对铜和锌的浸出率影响较大，尤其对铜的浸出率影响最大。但通过额外加热增加反应温度对铜和锌的浸出率几乎没有任何影响。实验结果也表明氨水和氯化铵对铜的浸出具有协同反应的作用，在整个浸出实验过程中，镍几乎未浸出。

(3) 本实验方法对铜浸出的选择性分析结果显示，以过氧化氢为氧化剂、氨水-氯化铵溶液为浸出剂浸出废弃电脑印刷线路板中的铜，其铜浸出率相当高，达到 98.65%，几乎完全浸出，而锌的浸出率相对较低，仅为 8.12%，镍及其它镉、锡、铝和铁等元素在浸出液中的含量几乎未浸出。由于锌在废弃电脑印刷线路板中的含量很少，几乎可以忽略不计，且在浸出过程中其浸出率相当低，锌的浸出并未对铜的后续回收处理造成大的干扰。因此，采用本实验方法回收废弃电脑印刷线路板中的铜具有选择性高和回收率高的特点。

(4) 作为浸铜试剂，与矿物酸相比，氨水-氯化铵溶液更具有以下优势：a、浸出试剂低腐蚀性；b、对铜的回收率高；c、对铜具有较高的选择性；d、实验中几乎无废气产生；e、实验工艺设备简单，能耗低；f、成本低廉。

因此本实验方法具有技术上简单易行、成本低、可获取富铜浸出液（回收率高、高选择性）、有利于环境保护（试剂无毒腐蚀性小、无大量废气产生）等诸多优点，预期具有一定的应用前景。

## 第五章 氨浸液中铜的萃取回收实验研究

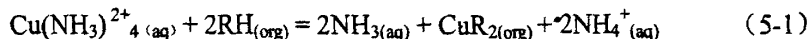
由于氨水及铵盐溶液可与含铜矿石或废物中的铜离子形成铜氨络合物,因而氨水及铵盐溶液浸铜已成为一种最具吸引力的湿法冶金方法,但鉴于环境保护的要求,从氨浸液中回收铜需要一种有效的回收方法。从浸出液或含铜废液中提取铜的方法有很多,其中常用的湿法冶金方法有离子交换法、破络处理法、化学沉淀法等<sup>[94-97]</sup>,但这些方法存在处理成本高、二次污染严重、回收产品质量未能达到要求等缺点,而溶剂萃取法具有选择性高、分离效果好、试剂消耗少、二次污染小,而且易于大规模生产作业等优点。

溶剂萃取法是利用化学萃取剂与溶液中各个组分(离子)相溶程度的不同来分离溶液中各组分的一种技术,萃取剂与溶液中各个组分的结合遵循相似相溶原理。近年来,在国内外湿法冶金研究和工业应用中常采用有机萃取剂从浸出液中分离富集铜。常用于从氨浸液中萃取铜的有机萃取剂种类很多,中国科学院上海有机所生产的有机萃取剂N910就属于其中之一,它具有铜饱和容量高、对铜的选择性好、萃取和反萃取速度与相分离速度快、无须添加改性剂,而且还具有可用低酸富铜溶液反萃的优点,是一种具有广阔应用前景的优秀萃取剂。

因此,本文采用有机溶剂N910/260号溶剂油体系从含铜浓度较高的氨水—氯化铵溶液体系中萃取铜,研究有机萃取剂N910、相比、萃取时间等因素对铜萃取率的影响,并找出最佳铜萃取实验条件,同时考察反萃取时间与硫酸浓度对铜反萃率的影响及萃取剂多次循环使用对其萃取稳定性的影响。

### 5.1 氨浸液中铜萃取及反萃取原理<sup>[98-99]</sup>

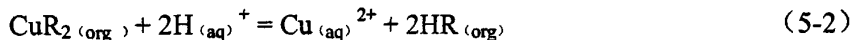
N910属于肟类有机化合物。肟类铜萃取剂从氨性溶液中萃取铜的基本反应为:



式中:RH为铜萃取剂N910,CuR<sub>2</sub>为萃合物,(aq)和(org)分别表示水相和有机相。

在反萃过程中,负载铜的有机相N910与作为反萃剂的硫酸混合,有机相与强酸硫酸在两相界面上充分接触,硫酸提供的H<sup>+</sup>离子将有机相中的铜替换而再生有机萃取剂N910,从有机相N910中释放出的铜离子穿过相界面重新进入水

相，从而得到富铜硫酸溶液。硫酸反萃负载有机相N910中的铜的反应为：



## 5.2 氨浸液中铜萃取与反萃取实验

### 5.2.1 实验材料

实验使用的材料为第四章最佳浸铜实验条件下产生的氨浸液，其中主要成分有： $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为19.8g/L， $[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4\text{Cl}]=4.12\text{mol/L}$ ，溶液 $\text{pH}=11.58$ 。

### 5.2.2 实验试剂及仪器设备

#### 1、实验试剂

萃取实验所使用的化学试剂有由中国科学院上海有机研究所生产的有机萃取剂N910和260号溶剂油，反萃取实验所用的化学试剂为烟台三和化学试剂有限公司生产的硫酸（分析纯），去离子水则由校办工厂提供。

#### 3、实验仪器设备：

萃取—反萃取实验所使用的仪器设备见表5-1。

表5-1 萃取—反萃取实验仪器设备

Table 5-1 Instruments and equipment used in extraction-stripping experiment

仪器	规格型号	生产厂家
原子吸收分光光度计	TAS-986	北京普析通用仪器有限公司
恒温振荡器	SHZ—82	东莞市吉之莹电子仪器有限公司
微量进样器	1ml-5ml	上海安亭微量进样器厂

#### 3、有机萃取剂N910性质

有机萃取剂N910性质见表5-2。

#### 4、有机萃取剂的配制：

各种百分浓度的有机萃取试剂是由有机萃取剂N910和稀释剂260号溶剂油按照一定的体积比例混合配制而成的。比如：10%的N910指的是将N910与260号溶剂油按照体积比1：10的比例混合得到。

表 5-2 有机萃取剂N910性质

Table 5-2 Property of organic extractant N910

物 理	1、外观为黄色液体；	2、比重（25℃）为0.95~0.98；
	3、粘度（25℃）为10厘泊；	4、闪点 > 200°F；
性 质	5、铜络合物溶解度 > 40g/LCu 。	
性 能	1、最大铜负载 < 100 g/LCu；	2、萃取动力学 ≥ 98%（30秒）；
	2、反萃动力学 ≤ 95%（30秒）；	4、反萃等温点 ≥ 0.10g/LCu ；
参 数	5、萃取相分离 ≤ 90秒 ；	6、反萃相分离 ≤ 70秒。

### 5.2.3 萃取、反萃取及分析方法

#### 1、萃取过程

将一定浓度的有机萃取剂与含铜氨浸液一起倒入带塞的锥形瓶，然后将锥形瓶置于25℃的恒温振荡器中。启动振荡器以850次/min的速度振荡一定时间，取出锥形瓶，并将瓶中溶液转移进入置于铁架台上的分液漏斗中，待溶液静置分相后，水相（即萃余液）经适当稀释后用原子吸收分光光度计分析测定其中铜的浓度。有机相中铜的浓度则通过差减法计算得到。

#### 2、反萃取过程

将上一萃取阶段获得的载铜有机相和一定浓度的反萃剂硫酸按相比O/A=2:1的体积比放入一个带塞的锥形瓶中，后续反萃取实验操作和分析过程均与萃取过程相同。

#### 3、萃取率和反萃取率的计算

##### (a) 铜的萃取率：

$$\text{铜萃取率 (\%)} = \frac{\text{有机相中铜的含量 (g)}}{\text{水相和有机相中铜的总量 (g)}} \times 100\% \quad (5-3)$$

##### (b) 铜的反萃取率：

$$\text{铜反萃取率 (\%)} = \frac{\text{水相中铜的含量 (g)}}{\text{水相和有机相中铜的总量 (g)}} \times 100\% \quad (5-4)$$

### 5.2.4 实验结果及讨论

#### 1、萃取实验

##### (1) 震荡萃取时间对铜萃取率的影响

实验条件：取浓度为15%的有机萃取剂N910和氨浸液按相比O/A=1:1的体积

比混合,在常温下以850次/min的速度震荡萃取一段时间,在振荡萃取时间为1~5min的范围内考察萃取时间对铜萃取率的影响。实验结果如图5-1所示。

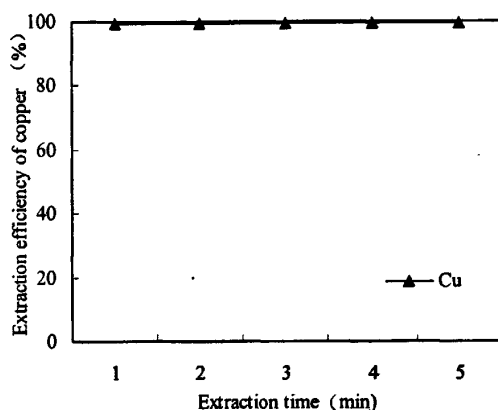


图 5-1 萃取时间对铜萃取率的影响

Fig. 5-1 Effect of extraction time on extraction efficiency of copper

由图5-1可以看出, N910对铜的萃取能力很强,在1min到5min的混合萃取时间里铜的萃取率基本一致,铜的萃取率分别为99.26%、99.36%、99.33%、99.36%及99.38%,可认为萃取混合的时间仅需1min就基本达到萃取平衡,说明该萃取剂萃取动力学速度比较快。为确保获得较高的铜萃取率,本实验选取混合萃取时间为3min为最佳萃取实验条件。

### (2) 萃取剂浓度对铜萃取率的影响

实验条件:取不同浓度的有机萃取剂N910和氨浸液按相比O/A=1:1的体积比混合,在常温下以850次/min的速度震荡萃取3min,在有机萃取剂N910的浓度为3%~20%的范围内考察萃取剂浓度对铜萃取率的影响。实验结果如图5-2所示。

从图5-2可以看出,铜的萃取率随着有机萃取剂N910浓度的增加而增大,分别为51.25%、75.25%、91.15%、99.33%及99.73%。当N910的浓度为15%时,浸出液中的铜已基本萃取完全。继续增大萃取剂浓度,铜的萃取率虽继续增加,但增加缓慢,这可能是由于萃取剂浓度的增大导致了萃取剂黏性的增加,流动性变差,不利于萃取过程的进行,从而降低了铜的萃取效率。因此,选择有机萃取剂N910浓度为15%为最佳萃取条件。

### (3) 相比对铜萃取率的影响

实验条件:取浓度为15%的有机萃取剂N910和含铜浸出液按不同的体积比



混合，在常温下以850次/min的速度震荡萃取3min，在相比为1:3~3:1的范围内考察相比对铜萃取率的影响。实验结果如图5-3所示。

由图5-3可以看出，铜的萃取率随相比(O/A)的增大而增大，分别为48.97%、70.80%、99.38%、99.73%及99.90%。当相比(O/A)为1:1时，浸出液中的铜以基本被萃取完。相比继续增大，铜的萃取率增加十分缓慢。由于萃取剂价格较为昂贵，增加相比意味着增加萃取剂用量，因此，在达到萃取效果相差不大的情况下，减少相比(O/A)对降低成本有利，因此，选取相比1:1为最佳萃取相比。

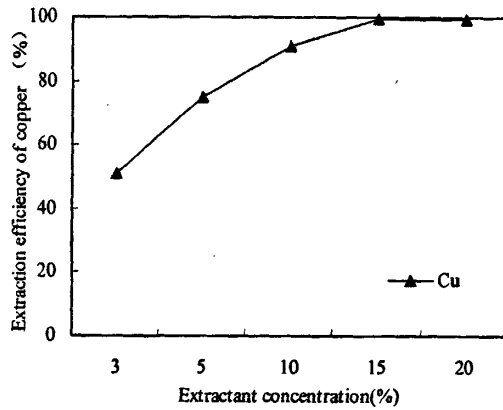


图 5-2 有机萃取剂N910浓度对铜萃取率的影响

Fig. 5-2 Effect of extractant concentration on extraction efficiency of copper

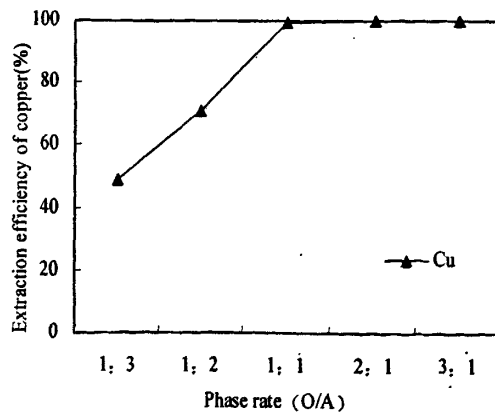


图 5-3 相比(O/A)对铜萃取率的影响

Fig.5-3 Effect of phase ratio (O/A) on extraction efficiency of copper

## 2、最佳萃取实验条件下铜的萃取率

综上实验结果显示，有机萃取剂N910的浓度、振荡混合时间、相比等因素对

萃取效果有很大的影响，经过一级萃取实验得到的最佳萃取实验条件为：萃取剂N910浓度为15%，相比为1:1，萃取时间3min。

按照上述最佳萃取实验条件进行了从氨浸液中萃取铜的实验，实验结果见表5-3。

表5-3 萃取实验结果  
Table 5-3 Extraction experiment Results

实验编号	1	2	3	4	平均值
萃取率 (%)	99.41	99.34	99.38	99.26	99.35

从表5-4中可看出，铜的平均萃取率为99.35%。

3、反萃取实验

反萃取是萃取的逆过程，即破坏有机相中萃合物的结构，使其生成易溶于水的化合物。反萃取的一个最实际的作用是从萃取后形成的萃合物中把萃取剂重新分离出来，使之可以反复利用。

本实验使用的原料为最佳萃取实验条件下萃取产生的萃取液，其负载铜含量为19.2g/L。

(1) 反萃时间对铜反萃率的影响

实验条件：以载铜有机相N910和浓度为3mol/L的硫酸溶液以相比（O/A）为2:1混合，在常温下以850次/min的速度在1~5min的范围内进行震荡萃取，考察不同反萃取时间对有机相N910中铜的反萃取率的影响。实验结果如图5-4所示。

从图5-4可知，当反萃取实验进行1min时，铜的反萃取率已达到74.06%。随着反萃取时间的增加，铜的反萃取率也在不断增加增大.反萃取实验进行3min时，铜反萃取率已达到92.77%以上，当反萃取时间达到4min时，反萃取基本达到平衡，铜的反萃取率为95.44%。为使反萃取更充分，本实验采用反萃取时间为5min.

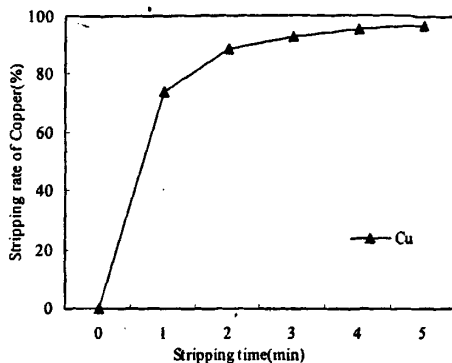


图5-4 反萃取时间对铜反萃取率的影响

Fig.5-4 Effect of stripping time on stripping rate of Copper

## (2) 硫酸浓度对铜反萃取率的影响

实验条件：以载铜有机相和水相的相比 (O/A) 为 2:1，在常温下以 850 次/min 的速度震荡萃取 5min，考察不同浓度的硫酸溶液对有机相 N910 中铜的反萃取率的影响。实验结果如图 5-5 所示。

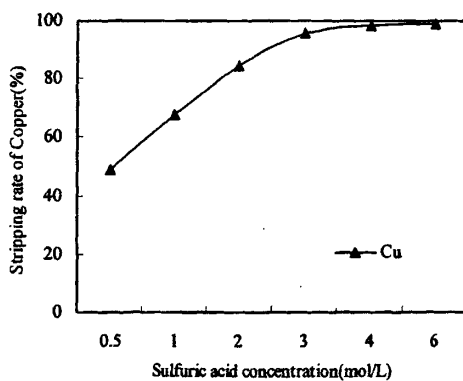


图5-5 硫酸浓度对铜反萃取率的影响

Fig. 5-5 Effect of sulfuric acid concentration on stripping rate of Copper

从图5-5中可以看到，反萃液中铜的浓度随着硫酸浓度的增加而不断增大。当硫酸浓度为0.5mol/L时，铜的反萃取率仅为49.04%。继续增加硫酸浓度，在硫酸浓度为1mol/L至3mol/L的范围内，铜的反萃取率增加速度比较快，当硫酸浓度为3mol/L 时，铜的反萃取率已经达到了95.58%。但硫酸浓度超过3mol/L时，铜的反萃取率增加速度变得越来越缓慢。当硫酸浓度分别增至4mol/L和6mol/L时，铜的

反萃取率分别为98.46%和99.16%。这种现象可能是由于硫酸铜在硫酸溶液中的溶解度随着硫酸含量增加而减少所造成的<sup>[100-101]</sup>。由于硫酸浓度太高容易导致萃取剂中的肟基团因受酸催化而水解成醛或酮,使其失去对铜的萃取能力<sup>[102-103]</sup>,因此,考虑反萃取要求,经济效益等方面因素,本实验选取3mol/L的硫酸浓度作为最佳反萃取剂浓度。

#### 4、有机萃取剂N910循环使用对其萃取稳定性影响实验

稳定性是萃取剂的一个重要性质,萃取剂在使用过程中其稳定性可能会受到以下两个因素的影响:一个是萃取剂萃取或反萃过程中发生水解降解而丧失萃取能力;另一个是有机相的夹带<sup>[102]</sup>。因此,实验研究有机萃取剂N910循环使用对铜萃取率的影响。

浓度为15%的有机萃取剂经萃取、反萃全过程后再反复同样操作共进行8轮实验,萃取和反萃取按5.3.3小节中的实验方法在萃取和反萃取的最佳实验条件下进行实验。实验结果见图5-6。

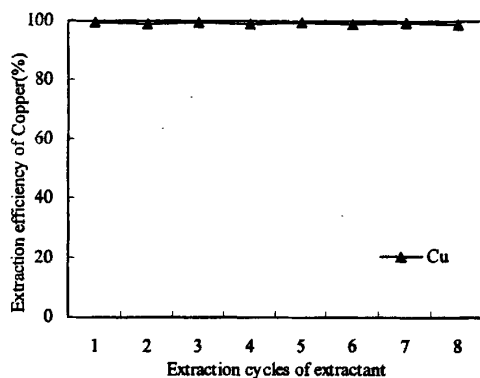


图 5-6 萃取剂循环使用对铜萃取率的影响

Fig.5-6 Effect of extraction cycles of extractant on extraction efficiency of copper

从图 5-6 中可以看出,有机萃取剂 N910 循环使用 8 次,铜的萃取效果变化基本不大,铜的萃取率分别为 99.36%、99.18%、99.30%、99.21%、99.26%、99.21%、99.33%及 99.17%,铜萃取率平均值为 99.25%。根据文献资料<sup>[102]</sup>,在处理高浓度浸出液时,萃取剂会因降解产物的长期积累可能导致相分离速度减慢和过多的夹带损失,但从实验现象观察,在萃取和反萃取分相过程中,分相速度快,而且相界面清晰,无污物和乳化现象发生。以上实验结果和实验现象均说明了该萃取剂稳定性能良好。

### 5.3 本章小结

本章主要实验研究了有机萃取剂 N910 从废弃电脑印刷电路板氨浸液中萃取铜，

并以硫酸反萃取回收萃取液中的铜，实验研究结论主要有：

(1) 有机萃取剂 N910 从废弃电脑印刷电路板氨浸液中萃取铜具有动力学速率快、分离效果佳、易反萃取、稳定性好等特点。

(2) 萃取实验结果显示萃取 1min 基本达到平衡，铜的萃取率随萃取剂浓度和相比的增加而相应地增大。综合萃取效果、经济性等因素考虑，从废弃电脑印刷电路板氨浸液中萃取铜的最佳实验条件为：萃取时间 3min、萃取剂浓度为 15%和相比(O/A)=1:1。在最佳萃取实验条件下，铜的单级萃取率平均为 99.35%。

(3) 反萃取实验结果表明，反萃取反应 4min 基本达到平衡，铜的反萃率随硫酸浓度的增加不断增大，当硫酸浓度为 3mol/L 时，铜的单级反萃率达到了 95.58%。考虑到反萃取要求、经济效益及设备的保护等方面因素，选择相比(O/A)=2:1、反萃取时间 5min、3mol/L 硫酸为最佳反萃取实验条件。

(4) 萃取剂 N910 循环使用实验结果显示该萃取剂稳定性能良好，有机萃取剂 N910 循环使用 8 次，其对铜的萃取铜的萃取率在其平均值 99.25%左右。

## 第六章 铜的“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”

### 闭路循环回收实验研究

在湿法冶金过程中最明显的缺点是存在大量的废液排放，这些废液的排放会对环境造成污染。随着地球环境的日益恶化和环保要求的不断提高，发展少废甚至无废的绿色冶金技术已成为当今环保和冶金工作者一致努力的目标。在铜湿法冶金萃取工艺段，氨浸液中的铜经萃取剂萃取分离后往往产生大量的萃余液，这些液体中不仅含有少量的铜而且还含有大量的  $\text{NH}_3$  分子及  $\text{NH}_4^+$  离子，将其处理后排放既增加生产成本又造成资源的大量浪费。若将萃余液作为浸出试剂回用于浸出工艺段继续循环使用，这不仅可以避免废液的产生，还可以降低生产成本，实现经济效益和环境保护的双赢。

鉴于此，本章基于第四章和第五章的研究结果，在浸出、萃取和反萃取最佳实验条件下，进行废弃电脑印刷线路板中铜的“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环回收实验，分别考察浸出试剂及有机萃取剂 N910 循环使用次数对铜浸出率和萃取率的影响。

#### 6.1 铜的“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环回收实验

##### 6.1.1 实验材料

见 4.2.1。

##### 6.1.2 实验试剂与实验设备

本实验所使用的实验试剂与实验设备见 4.3.2 和 5.3.2。

##### 6.1.3 实验方法

采用氨水—氯化铵缓冲溶液作为浸出试剂，过氧化氢为氧化剂浸出约 20.00g 实验样品，氨浸液则以浓度为 15% 的有机萃取剂 N910 按相比  $\text{O/A} \approx 1:1$  进行萃取，萃余液和反萃再生的有机萃取剂 N910 再分别返回浸出和萃取，整个过程反复同样操作共进行 10 轮实验。浸出、萃取和反萃取分别按 4.3.3 和 5.3.3 中的实验方法在各自最佳实验条件下进行实验。

#### 6.1.4 实验结果与讨论

##### (1) 浸出试剂循环使用对铜浸出率的影响

浸出试剂循环使用 10 次浸出废弃电脑印刷线路板中铜，其浸出率分别为 98.75%、98.76%、98.55%、98.49%、98.48%、98.30%、98.27%、98.01%、96.98% 及 95.31%。将实验结果制图如图 6-1 中所示。

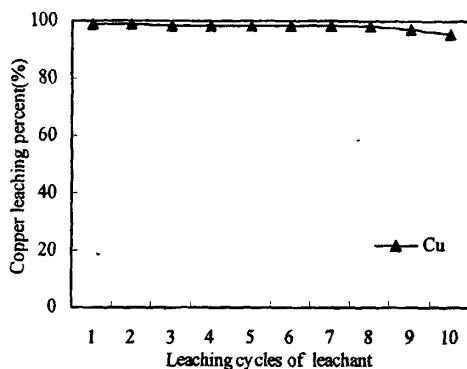


图 6-1 浸出试剂循环使用对铜浸出率的影响

Fig.6-1 Effect of leaching cycles of leachant on copper leaching percent

从图 6-1 中可以看出，随着浸出试剂循环使用次数的增加，铜的浸出率在不断下降，但是铜的浸出率下降趋势相当缓慢，前 8 轮浸出实验中铜的浸出率均在 98% 以上，当浸出试剂进行第 10 次重复浸出实验时，铜的浸出率仍超过 95%。铜浸出率随浸出试剂循环使用次数增加而降低的原因可能是：(a) 在实验操作过程中有大量的氨挥发逸散和浸出试剂随残渣带走而导致浸出试剂中的  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  大量减少；(b) 由于锌的不断浸出消耗了部分浸出试剂中的  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$ 。因此，适当补充少量氨水—氯化铵溶液可以使浸出试剂继续保持较高的铜的浸出率。

##### (2) 有机萃取剂 N910 循环使用对铜萃取效率的影响。

有机萃取剂 N910 循环使用 10 次萃取废弃电脑印刷线路板氨浸液中的铜，其萃取率分别为 99.39%、99.30%、99.28%、99.37%、99.24%、99.34%、99.24%、99.37%、99.16% 及 99.38%，萃取率平均值为 99.31%。将实验结果制图如图 6-2 所示。

从图 6-2 中可以看出，有机萃取剂 N910 循环使用 10 次，铜的萃取率都在其平均值 99.31% 左右，铜的萃取效果基本上没有变化，显示了该萃取剂再生性能较好。实验现象观察结果也表明经过多次循环使用后，有机萃取剂 N910 的

萃取性能仍然相当稳定。因此，该萃取剂可以再继续循环使用。

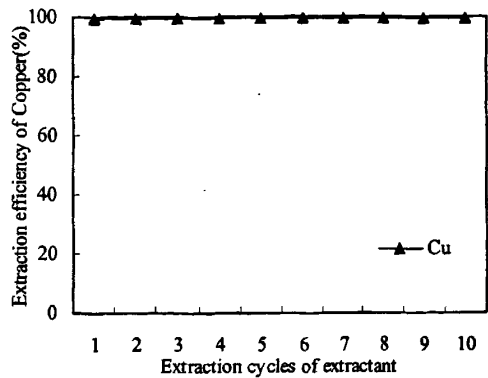


图 6-2 萃取剂循环使用对铜萃取效率的影响

Fig.6-2 Effect of extraction cycles of extractant on extraction efficiency of copper

(3) 萃取液中铜的反萃取效果分析

在“浸出—萃取—萃余液”闭路循环实验中，每一轮萃取实验产生的负载铜有机相用 3mol/L 硫酸溶液按相比 (O/A) =2:1 进行混合进行反萃取以再生萃取剂，反萃取实验结果见表 6-1。

表 6-1 反萃取实验结果

Table 6-1 Stripping experiment Results

萃取液 序 号	萃取液中铜的浓度 (g/L)	反萃取液中铜的浓度 (g/L)	反萃取率 (%)
1	18.68	35.70	95.56
2	18.95	36.20	95.51
3	18.47	35.30	95.53
4	18.80	35.90	95.48
5	18.82	35.90	95.35
6	18.77	35.80	95.34
7	18.75	35.80	95.47
8	18.62	35.60	95.57
9	18.55	35.40	95.42
10	18.30	34.90	95.36
平均值			95.46



从表 6-1 中可以看出,萃取剂经过多次使用后,其反萃效果仍然保持良好。实验现象显示在 10 轮的反萃取实验中,每一轮实验反萃取分相速度均比较快,相界面清晰,无絮凝物和乳化现象发生。

## 6.2 本章结论

本章主要采用氨水—氯化铵溶液和过氧化氢作为浸铜溶液体系、N910 为铜萃取剂对废弃电脑印刷电路板中的铜进行 10 轮“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环回收实验,实验结果显示:

(1) 在浸出实验中,因浸出试剂在实验中不可避免的损失和锌浸出的消耗,铜的浸出率随着浸出试剂循环使用次数的增加而不断降低,但浸出试剂进行第 10 次重复浸出实验时,铜的浸出率仍在 95%以上。

(2) 有机萃取剂 N910 性能稳定。萃取剂 N910 在 10 轮单级萃取实验中,铜的萃取率都保持在其平均值 99.31%左右,而且每一轮反萃取率也很稳定,为 95.46% (平均值) 左右。

(3) 由于整个回收工艺过程是闭路循环的,浸出试剂和萃取剂在循环反复的再利用,而且无废液和废气产生,既降低了生产成本又减少了污染物的排放。

综上实验结论,以氨水—氯化铵溶液和过氧化氢为浸铜溶液体系和 N910 为萃取剂,采用“选择性浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环工艺回收废弃电脑印刷电路板中的铜在技术上是可行的,而且具有成本低、效率高、污染少的优点。

## 第七章 废弃电脑印刷线路板中铜回收效益的初步估算分析

### 7.1 铜的回收工艺流程选择

从富铜硫酸反萃取液中回收金属铜的方法主要有铁屑置换法和电积法。

铁屑置换还原法是传统的回收铜的方法，具有工艺方法简单、技术成熟等优点，但是也存在许多缺点<sup>[104]</sup>：一方面回收的产品质量差，而且产品需要再熔炼与精炼，工艺繁杂，使铜的回收成本增加；另一方面由于用于置换的铁屑需预先脱污除锈而增大了工艺劳动强度，是一种比较原始粗放的铜回收方法。

电积法是一种目前比较成熟的金属铜生产技术。在铜的湿法冶金行业，它常与浸出、溶剂萃取工艺联用生产金属铜。由于浸出一萃取—电积提铜工艺技术具有低成本、少污染甚至无污染、药剂和废液可循环使用、回收率高以及产品纯度高等优点而得到了普遍重视，因此，近年来该工艺发展较快，目前已被广泛应用于铜的工业生产<sup>[105]</sup>。钟悦对西方萃取—电积铜生产发展研究过程中指出铜萃取—电积技术所生产的阴极铜的质量几乎可以同传统的熔炼精炼法相媲美，而且生产成本也比传统熔炼精炼法低得很多<sup>[106]</sup>。徐贵华<sup>[107]</sup>分别采用铁屑还原法、水合肼还原法和电积法从硫酸反萃取液中回收金属铜进行了实验研究，并比较分析了上述三种方法的经济成本，结果显示电积法的成本相对比较低。

根据上述分析和有机萃取剂 N910 可采用低酸富铜溶液反萃的资料说明以及本课题实验结果，提出从废弃电脑印刷线路板中回收铜的初步思路如图 7-1 所示。

由图 7-1 可以看出，该工艺中三个工序的水相形成两个闭路循环：浸出和萃取，反萃取和电积。前者通过萃余液返回浸出生产含铜溶液，后者用电解余液作为反萃取剂反萃获得富铜电解液，有机相则在萃取系统内部循环使用。因此，该工艺的特点是：1、废液排放量少、节省资源和能源。2、生产成本低。3、剩余的残渣可以继续用于提取其他金属和非金属物质。

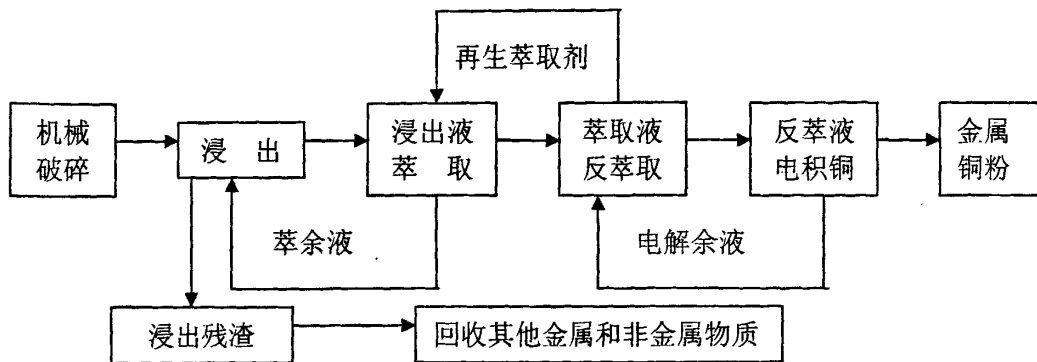


图 7-1 废弃电脑印刷线路板中铜回收工艺流程图

Fig.7-1 Flow chart of Copper recovery technology from WPCB

## 7.2 铜回收直接经济效益的初步估算

### 1、生产投入成本估算

如果依据 7.1 节选定工艺回收废弃电脑印刷线路板中的铜,那么回收 1 吨废弃电脑印刷线路板中的铜所要投入的生产成本主要包括设备能耗成本、试剂消耗成本和电解铜能耗成本。对生产过程中使用的所有药剂和消耗的能源的成本估算均按当前国内工业标准价格来进行。

#### (1) 设备能耗成本

废弃电脑印刷线路板中铜回收铜工艺中机械处理、浸出和萃取一反萃取工序中破碎机、电动搅拌机及恒温振动器等设备均消耗大量的能源,其成本估算见表 7-1。

表 7-1 设备能耗成本统计表

Table 7-1 Stastistic of cost of energy consumed by appliances

设备名称	设备功率 (KW)	耗用时间 (h)	能耗 (KWh)	电费单价 (元/ KWh)	成本费用 (元)	合计 (元)
破碎机	1.1	666.7	733. 3		440	
电动搅拌机	0.09	100000	9000	0.6	5400	7040
恒温振动器	0.3	6666.7	2000		1200	

以上设备能耗成本主要通过实验室每处理 20g 样品所消耗的能源来进行累

计计算所得。然而在实际生产过程中, 由于采用大批量生产, 因此这部分能源消耗成本仍可以大大减少。

## (2) 试剂消耗成本

回收废弃电脑印刷线路板中铜的生产需要消耗的试剂主要有氨水、氯化铵等, 其成本估算见表 7-2。

表 7-2 试剂消耗成本统计表

Table 7-2 Statistic cost of chemical reagents

试剂名称	单价 (元/吨)	消耗量 (吨)	消耗费用 (元)	总计 (元)
氨水	1500	$0.029+0.002\times 5$	43.5+15	
氯化铵(固态)	1200	$0.013+0.001\times 5$	15.6+6	
过氧化氢	1900	$0.008\times 25$	380	1666.182+15+10
N910	150000	0.007	1050	=1691.1
260 号溶剂油	3000	0.041	123	
硫酸	600	0.07056	42.3	
水	2	0.691	1.382	
备	1、假定每批次处理废弃印刷线路板的量为 40 公斤, 则处理 1 吨废物则需要 25 批次, 萃取剂则循环使用 25 次。			
注	2、每循环五次后须向浸出试剂中添加 2L 氨水和 1 公斤氯化铵以补充生产过程中损失的浸出试剂。			
	3、作为反萃取剂的硫酸可在萃取—电积工序中循环使用。			

## (3) 电解铜能耗成本

由于本课题实验没有对反萃取液中的铜进行电积回收, 因此, 对于电解铜的能耗数据仅能通过参考相关资料来进行粗略估算。徐贵华<sup>[107]</sup>采用浸出—溶剂萃取—反萃取液除杂—电解工艺从电镀污泥中回收铜, 实验研究发现从含铜离子 23g/L—37 g/L 的反萃取液中电解回收铜的电解率达到 99.16%, 而且从反萃取液中电解回收 1 吨铜粉的能耗大约为 3070KWh. 由于本课题实验研究过程产生的反萃取液中铜的含量约 35.6g/L, 与徐贵华实验反萃液中铜含量相似, 因此可采用其成本估算数据来对本课题选择的铜回收工艺进行经济性分析。

本课题实验产生的反萃取液中电解回收铜的能耗成本保守估算如表 7-3。

## 2、产出直接经济效益估算

本课题初步设计回收的产品是金属单质铜, 按照目前国内金属铜的市面价

格计算，回收 1 吨废弃电脑印刷线路板所得到的金属铜的产值及经济利润见表 7-4。

从上述四个统计表中数据可以看出，处理 1 吨废弃电脑印刷线路板所回收的铜的价值为 14235 元，除去处理所消耗的药剂成本费 1691.2 元和能耗成本 7443.4 元，所获得的经济利润为 5100.4 元。若考虑将人工费用及设备折旧等成本计入，其利润空间仍然巨大。

表 7-3 电解消耗成本统计表

Table 7-3 Statistic cost of energy consumption in electrolytic experiment								
WPCB 重量	WPCB 中铜含量	浸出溶液中铜含量	萃取液中铜含量	反萃液中铜含量	电解回收铜量	电解能耗量	电费电价	电解能耗成本
1t	1×24% ≈240kg	240×98% ≈235.2kg	235.2×99% ≈232.8kg	232.8×95% ≈221.2 kg	221.2×99% ≈219 kg	672.33 KWh	0.6 元/KWh	403.4 元
备注	废弃电脑印刷线路板中铜的含量、浸出率、萃取率、反萃率及电解率取保守值分别为：24%、98%、99%、95%及 99%。							

表 7-4 废弃电脑印刷线路板中铜回收经济效益统计表

Table 7-4 Statistic economic benefit in the Copper recovery from WPCB				
WPCB 投入量	产出铜粉重量	铜粉单价	产值	经济利润
1t	219kg	65 元/kg	14235 元	5100.4 元
备注	经济利润=产出收益-设备能耗成本-实际消耗成本-电解能耗成本			

### 7.3 铜回收效益初步分析

从废弃电脑印刷线路板中回收金属铜属于废弃物综合利用的范畴。废弃物的综合利用不仅扩大了原材料和资源范围，同时也治理了环境污染问题，提供了社会所需要的产品，提高了社会经济效益。因此，从废弃电脑印刷线路板中回收铜的总效益应该包括经济效益、环境效益和社会效益。

#### 1、经济效益

从废弃电脑印刷线路板中回收铜产生的经济效益应该包括直接经济效益和间接经济效益。

(1) 直接经济效益主要是指方案采纳者通过方案实施可以直接得到的经济效益，主要体现为废物处理后回收的原材料费用。从废弃电脑印刷线路板中回收铜的直接经济效益主要是回收产品——金属铜所实现的经济利润。根据 7.2

节的估算分析,按照选定的废弃电脑印刷电路板中铜回收工艺,在扣除处理成本的基础上,其直接经济效益仍然相当可观。

另外,由于从废弃电脑印刷电路板中回收金属铜后剩余的浸出残渣中仍含有大量的其他金属元素金、银、钯等稀贵金属和锌、镍等贱金属,若对本工艺进一步的完善,采用合适的方法从浸铜后剩余的残渣中进一步回收其它金属和非金属材料,那么这些物质仍可以继续创造相当的经济价值。张浚艳<sup>[108]</sup>设计并实验研究了从废弃印刷电路板中回收金的技术方案,根据其设计方案回收获得的金可创造的经济价值高达 2100 多万元。冯坤<sup>[109]</sup>对电子废弃物的回收收益进行了评价,1 吨废弃线路板经处理回收金属后剩余的有机物质粉末按照填充材料出售可获得利润约为 500 元,若加工制造成装饰材料等则可获利润 2400 元。

(2) 间接经济效益是指与方案采纳者经济上相关者可从方案实施中间接得到的经济效益,主要体现为:

a、减少对农业、林业、水产业等行业的污染损失而赔偿和罚款的费用。

铜是动植物生长所必需的微量元素,但同时又是环境中的重要污染物质。土壤中过量铜存在时,会使作物受到危害,严重时植株枯死。饲料中过量铜可使牛、羊产生溶血性贫血症和肝坏死。早在一个世纪以前,日本就发生过足尾铜山事件,那里因含铜废水灌溉农田,水田含铜量达 200ppm,致使水稻严重减产。因此,从废弃电脑印刷电路板中回收可减少其中的铜因不慎进入环境而对农业、林业、水产业等行业的污染损失而赔偿和罚款的费用。

b、减少了企业污染防治费用和排污费用。

由于本课题设计的“浸出一萃取—电积提铜”属闭路循环型的铜的回收工艺,在铜的回收处理过程中基本上没有废水和废气的排放,因此,从废弃电脑印刷电路板中回收既可减少了企业为了防治环境污染而必须支付的费用,又可以减少因废水、废气等的排放而缴纳的排污费用。

## 2、环境效益

环境效益是指对人类社会活动的环境后果的衡量。由于人类的生活和生产活动必然会引起环境发生各种各样的变化,这些变化对人类的继续生存和社会的持续发展的反作用是不同的,因此环境效益有正效益和负效益。从废弃电脑印刷电路板中回收铜产生的环境效益主要有:

(1) 改善环境质量和人类的生活质量。

铜属于重金属物质,其进入环境后不断在生物体内累积富集,当达到一定数量时就能使生物中毒致死,若过于严重,易使生物链断裂,从而破坏了整个地球生态环境。另外,人类食用富集铜的生物而摄入大量铜会导致中毒反应,危害人体健康。可见,从废弃电脑印刷电路板中回收铜可以避免其不慎进入环

境而对人体健康与环境的不良影响，从而提高人体素质与环境质量，改善人们的生活环境和生活质量，增加舒适度和美学享受。

### (2) 减少二氧化硫和温室气体的排放。

目前大多采用火法冶金方法从原生铜矿资源中提炼铜，由于矿物中一般均含有硫元素，其在高温作用下形成大量的二氧化硫进入大气，而且冶金过程还会排放大量的二氧化碳。因此，与火法冶金技术从原生铜矿中提炼铜相比，采湿法冶金工艺从废弃电脑印刷线路板中回收铜可以减少大量二氧化硫和二氧化碳的排放，从而减轻环境污染。

### 3、社会效益

社会效益是指人类获得所产生的社会效果。社会效益是从社会角度来评价人类活动的成果，社会效益也有正负之分，对社会有积极作用的活动产生的社会效益为正，对社会有消极作用的活动产生的社会效益为负。从废弃印刷线路板中回收铜是固体废弃物再利用项目，其社会效益为正。

由 7.2 节中可知，处理 1 吨废弃电脑印刷线路板可回收 219 公斤的铜，给社会贡献了大量的铜，为社会铜业的发展贡献力量。而且将回收废弃电脑印刷线路板中的铜的产业化发展可以带动上下游产业的发展，为社会创造更多经济价值的同时也提供了更多的就业机会。

综上所述，从废弃电脑印刷线路板中回收铜，具有良好的经济效益和环境效益和社会效益。

## 结论与展望

### 1 主要结论

(1) 电子废弃物中金属回收技术主要有机械处理技术、热处理技术、生物技术和湿法冶金技术。机械处理技术只能作为金属单质回收辅助手段；热处理技术中火法冶金技术因污染严重已逐渐被淘汰，但热解技术对富集金属含量低的废物中的金属有良好效果；生物技术有投资省、回收率高和环保等优点，但工业化仍很遥远。湿法冶金技术工艺流程复杂，但成本较低、回收率高，且可回收高纯度金属单质，工业应用前景广阔。各种技术的优化搭配可实现电子废弃物中金属的高效清洁回收。

(2) 采用王水-HF-HClO<sub>4</sub>和 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>两种实验方法分别对废弃电脑印刷电路板进行消解预处理，结果显示两种实验方法所测金属含量基本一致，分别为 24.5130%与 24.6674%、0.0693%与 0.0650%及 0.0575%与 0.0509%。两种实验方法所测金属含量的标准偏差均小于 1.0，相对标准偏差均小于 4.50%，加标回收率均在 98.0%—105.0%的范围之内，说明实验数据准确可信。

(3) 以氨水—氯化铵溶液作为浸出试剂，过氧化氢作为氧化剂对废弃电脑印刷电路板中铜的浸出不仅选择性高而且浸出率也高。20.00g 实验样品在最佳浸出实验条件：160ml 1:10 氨水溶液，80ml 1.5 mol/L 氯化铵溶液，4ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，常温密闭搅拌浸出 2h，铜的浸出率达到 98.65%，锌的浸出率仅为 8.12%，镍及其它镉、锡、铝和铁等金属元素几乎未浸出。

(4) 萃取剂 N910 从废弃电脑印刷电路板氨浸液中萃取铜具有动力学速率快、分离效果佳、易反萃、稳定性好等特点。综合考虑萃取和反萃取效果、经济性等因素，最佳萃取实验条件为：3min 萃取时间、15%萃取剂 N910 和相比 (O/A)=1:1，铜单级萃取率平均为 99.35%；最佳反萃取实验条件为：5min 反萃取时间，3mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和相比 (O/A)=2:1，铜单级反萃率达到 95.58%。萃取剂 N910 “萃取—反萃取”循环使用 8 次，每次铜的萃取率均 > 99.25%。

(5) “浸出—萃取—萃余液浸出”闭路循环工艺回收铜实验发现，因浸出试剂在操作中不可避免的损失和锌的消耗，铜浸出率随浸出试剂循环使用次数的增加而不断下降，但浸出试剂进行第 10 次重复浸出实验时，铜的浸出率仍在 95%以上；萃取剂 N910 循环使用 10 次，铜的萃取率均保持在 99.31%左右，说明采用该工艺回收废弃电脑印刷电路板中的铜在技术上是切实可行的，对实际生产有指导意义，而且具有经济环保的优点。



(6) 按“浸出一萃取—电积提铜”闭路循环工艺来回收废弃电脑印刷线路板中的金属铜进行回收效益的初步估算分析, 处理 1 吨废弃电脑印刷线路板所产生金属铜单质约 219kg, 回收价值为 14235 元, 扣除处理成本其经济利润空间仍然巨大。

## 2 工艺创新点

(1) 以氨水—氯化铵溶液作为浸出试剂浸出废弃电脑印刷线路板中的铜具有选择性高、腐蚀性低和浸出率高的优点;

(2) 以过氧化氢作为氧化剂可避免氨大量挥发和其他杂质的引入, 而且其分解反应热一方面为待浸金属完成氧化步骤提供了必要的能量, 使浸出过程不需额外加热提高反应温度, 节省了大量能源的消耗, 另一方面反应温度的增加也增大了浸出反应速率, 大大缩短了浸出反应时间。

(3) 浸铜产物  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  亦可作为金属单质铜的氧化剂从而减少了过氧化氢的使用量。

(4) “选择性浸出一萃取—萃余液浸出”闭路循环工艺回收废弃电脑印刷线路板中的铜效率高, 而且无废液和废气排放, 既节省了铜的回收成本又减少了环境污染, 可实现了经济与环境的双赢。

## 3 展望

(1) 在废弃电脑印刷线路板中铜的“浸出一萃取—萃余液浸出”闭路循环实验中, 由于浸出过程中锌也与铜一起被浸出, 虽然每次浸出量不大, 但是随着浸出试剂的不断循环使用, 其在浸出液中也不断地累积富集, 因此, 下一步工作应对从富集锌的浸出液中分离提取锌的可行性做深度的研究和探讨, 一方面可以避免锌的富集对铜的后续分离回收造成干扰, 另一方面又可以回收金属锌创造经济价值。

(2) 根据 7.1 节的分析, 建议采用电解方法从富集铜的硫酸反萃取液中提取单质铜进行实验研究, 优选出能高效环保回收铜的电解实验条件。同时运用技术经济分析原理和环境经济学理论对整个生产工艺方案的经济效益和环境效益进行研究。

(3) 废弃电脑印刷线路板经浸铜后剩余的残渣中仍含有大量的有价金属, 如金、银、钯等稀贵金属和铅、锡等贱金属, 建议下一步工作考虑对残渣中其他金属的回收进行重点研究, 使废弃电脑印刷线路板更加充分地资源化。

## 参考文献

- [1] Directive 2002/96/EC of the European parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE).Official Journal L37, 200302/13/: 24-37
- [2] 查建宁. 电子废弃物的环境污染及防治对策[J]. 污染防治, 2002, 15(3): 35-37
- [3] 王景伟, 施德汉, 陈须连. 美国电子废弃物资源化产业分析[J]. 2003, 22(12): 1034-1037
- [4] 吴彩斌, 向速林, 姜宾延. 电子废弃物综合利用技术现状及其对策分析. 中国环境保护优秀论文集, 2005: 1624-1627
- [5] 孙云丽, 段晨龙, 左蔚然等. 电子废弃物的资源循环研究[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25 (3): 35-38
- [6] Pennock Michael. Waste electrical and electronic equipment (WEEE): Creating an electronics equipment take back program in light of current European Union directives and possible U.S. legislation. [D]USA: The Graduate School University of Wisconsin-Stout, 2003
- [7] 魏金秀, 汪永辉, 李登新. 国内外电子废弃物现状及其资源化技术[J]. 东华大学学报, 2005, 31(3): 134-137
- [8] Li Jinhui, Tian Baoguo, LiuTongzhou. Status quo of e-waste management in mainland China[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2006, 8(1):13-20
- [9] Hicks C., Dietmar R., Eugster M. The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China—legislative and market responses[J].Environmental Impact Assessment Review, 2005,25(5):459-471
- [10] Antrekowitsch H., Potesser M., Spruzina W. et al. Metallurgical recycling of electronic scrap[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2006:899-908
- [11] 王鹏. 电子废弃物的污染防治与资源化[J]. 中国资源综合利用, 2005, (9): 30-34
- [12] 梁波, 王景伟, 徐金球. 我国电子废弃物资源化研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(1): 47-51
- [13] Widmer Rolf, Oswald-Krapf Heidi, Sinha-Khetriwal Deepali, et al. Global perspectives on e-waste Environmental Impact [J]. Assessment Review, 2005,25(4): 436-458.
- [14] Christian Hagelüken. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling —a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, in: San Francisco, 2006:218-223.
- [15] 张维志, 李莉. 废旧电脑污染问题及其管理对策[J]. 再生资源研究, 2002(6): 12-14
- [16] William J. Hall, Paul T. Williams. Fast pyrolysis of halogenated plastics recovered from

- waste computers [J].Energy & Fuels, 2006,20(4):1536-1549
- [17] 孙路石, 陆继东, 王世杰. 印刷线路板废弃物热解实验研究[J]. 化工学报, 2003, 54(3): 408-412
- [18] 李沐, 姚强. 热解技术在废旧印刷电路板处理及资源化中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 107-111
- [19] 王景伟 徐金球. 欧盟电子废弃物管理法简介[J]. 中国环保产业, 2004, 42-43
- [20] 国外废旧家电处理纵览[J]. 中国资源综合利用, 2004, 40-43
- [21] 美国、加拿大电子废弃物回收再利用的法律[J]. 节能与环保, 2007(1): 6-8
- [22] 王喜. 基于 GIS 的上海市电子废弃物回收网络体系研究. [博士学位论文]上海: 华东师范大学, 2007
- [23] 吴峰. 电子废弃物的环境管理与处理处置技术初探——国外现状综述[J]. 中国环保产业, 2001(2): 38-39
- [24] 刘光复, 刘志峰, 林巨广等. 废家用电器回收利用及其关键技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2001, 9-13
- [25] 潘虹梅, 李凤全, 叶玮等. 电子废弃物拆解业对周边土壤环境的影响——以台州路桥下谷岙村为例[J]. 浙江师范大学学报, 2007, 30(1): 103-108
- [26] Wong Coby S.C., Duzgoren-Aydin Nurdan S., Aydin Adnan et al. Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China[J]. Environmental Pollution, 2007,148(1): 62-72.
- [27] 徐敏, 李光明, 贺文智等. 废弃印刷线路板热解回收研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 297-300
- [28] 赵肖峰. 广东电子垃圾里掏“金”[J]. 再生资源研究, 2001, (1): 46-48
- [29] Theo Lehner. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd.[C]. IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, In: Ronnskar Smelter, 1998:42-47
- [30] 刘子卫. 印刷线路板制造业废弃物之回收与处理[J]. 工业污染防治报导(台湾), 1995, 85(8): 1-3
- [31] Sum E. Y. L. The recovery of metals form electronic scrap[J]. Journal of Metals, 1991,43(4): 53-61
- [32] 于润沧, 唐建, 李有余. 铜资源的危机和对策[J]. 有色金属金属工业, 2002(8): 8-13
- [33] Institute of scrap recycling industries Inc. (ISRI). Scrap recycling: where tomorrow begins, Report of ISRI, Washington, DC, USA: 16-24
- [34] 柴晓兰, 赵跃民, 王春彦等. 电子废弃物机械回收的研究现状与发展[J]. 污染防治技术, 2003, 16(3): 47-49
- [35] Dunning, Jr B W. Precious metals recovery from electronic scrap and solder used in

- electronics manufacture. Proceedings of Precious metals recovery from low-grade resources, Colorado, USA, 1986: 44-56
- [36] Bredikhin V N, Cherepnin O M, Shevelev A I. Eddy current classification of nonferrous metal scrap[J]. Tsvetn. Metal, 1986, A745: 118-124
- [37] Zhang Shunli, Forssberg Eric. Intelligent Liberation and Classification of electronic scrap[J]. Powder Technology, 1999, 105(1): 295-301
- [38] 温雪峰, 李金惠, 邹亮等. 废印刷线路板的常温粉碎特性研究[J]. 矿冶, 2005, 14 (4): 57-61
- [39] 叶瑾玲, 张晋霞, 万玲娟等. 浅析电子废弃物的破碎与分级[J]. 江苏环境科技, 2004, 17 (2): 43-45
- [40] Cui Jirang and Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 99(3):243-263
- [41] Cui Jirang. Mechanical recycling of consumer electronic scrap.[D] Lulea: Lulea University of Technology, 2005
- [42] Li Jia, Xu Zhenming, Zhou Yaohe. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste[J]. Journal of Electrostatics, 2007, 65(4):233-238
- [43] Yokoyama S, Iji M. Recycling of Printed Writing Board Waste. Proceedings of 1993 IEEE / Tsukuba International Workshop on Advanced Robotics, Tsukuba, 1993 :55-58
- [44] Denis R. St., Skurnac S. Information Technology Product Recycling an OEM/Recycler Collaboration. Proceeding of the IEEE Int. Symp. For Electronics and the Environment, Oak Brook, Illinois, USA, 1998: 144-146
- [45] Zhang Shunli, Forssberg Eric, Arvidson Bo. Aluminum recovery from electronic scrap by High-Force eddy-current Separators [J]., Resources, Conservation and Recycling, 1998, 23: 225-241
- [46] Zhang Shunli, Forssberg Eric. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap[J]. Resources, Conservation and Recycling. 1998, 22(3):143-162
- [47] 温雪峰, 范英宏, 赵跃民等. 用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究[J]. 环境工程, 2004, 22(2): 78-80
- [48] 段广洪, 向东. 一种经济、绿色的废旧印刷线路板再资源化技术[J]. 中国粉体技术, 2005, 11(1): 45-47
- [49] 徐政, 沈志刚. 废线路板的处理技术[J]. 中国粉体技术, 2005, 11(1): 41-44
- [50] 马俊伟, 王真真, 李金惠. 电选法回收废印刷线路板中金属 Cu 的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1895-1900

- [51] Reddy R G. Recovery of Precious Metals by Pyrometallurgical Processing of Electronic Scrap[J]. *Precious Metals*, 1987:135-146
- [52] Setchfield J H. Electronic Scrap Treatment at Engelhard[J]. *Precious Metals*, 1987: 147-164
- [53] 罗志华. 火法冶金工艺处理电子线路板并富集贵稀金属的试验研究. [硕士学位论文] 上海: 同济大学, 2007
- [54] 孙路石. 废弃印刷线路板的热解机理及产物回收利用的试验研究. [博士学位论文] 武汉: 华中科技大学, 2004
- [55] 李金惠等编著. 电子废弃物处理技术. 北京: 中国环境科学出版社, 2006
- [56] Antrekowitsch H, Potesser M, Spruzina W, et al. Metallurgical recycling of electronic scrap[J]. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2006: 899-908
- [57] 蒋鸿辉, 王琨. 生物选矿的应用研究现状及发展方向[J]. *中国矿业*, 2005, 14(9): 76-78
- [58] Brandl H, Bosshard R, Wegmann M, et al. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59 (2-3):319-326
- [59] Creamer N J, Baxter-Plant Victoria S, Henderson John, et al. Palladium gold removal recovery from precious metal solutions electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. *Biotechnology Letters*, 2006, 28(18): 1475-1484
- [60] 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*, 2006, 96(4):1-27
- [61] 何亚群等编著. 电子废弃物资源化处理. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [62] Gloe K, Muehl P and Konthe M. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 24(4): 99-110
- [63] Tenorio J A S, Menetti R P, Chaves A P. Production of non-ferrous metallic concentrates from electronic scrap[J]. *Metals & Materials Society*, 1997: 505-509
- [64] 武军, 李辉. 废电路板中钯、银的回收[J]. *有色矿冶*, 1999, 15(3): 48-49
- [65] 卢业玉, 余倩, 何加良. 黄原酯棉回收废弃电子电路板中金属研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2002, 15(5): 59-60
- [66] 曹入平, 肖士民. 废旧手机中金钯银的回收[J]. *贵金属*, 2005, 26(2): 13-15
- [67] 张永强, 陈闽子, 李晓博等. 从废旧电子元件中提取钯工艺的研究[J]. *稀有金属*, 2000, 24(4): 314-316
- [68] 蔡定建. 含金废料中金的回收[J]. *再生资源研究*, 2001, (4): 14-15
- [69] Chi Jung Oh, Sung Oh Lee. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, 53: 897-902

- [70]钟非文, 李登新, 魏金秀. 从废弃印刷线路板中回收金的试验研究[J]. 黄金, 2006, 27(3): 48-50
- [71] 朱萍, 古国榜. 从印刷电路板废料中回收金和铜的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 214-216
- [72] 陈占华, 顾幅华, 锁军. 废旧电脑主板中 Cu、Al 的湿法浸出研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25 (2): 36-38
- [73] 张志军, 周丽娜. 从印刷电路板废料中回收铜的研究[J]. 辽宁化工, 2005, 34(3): 93-95
- [74] Kinoshita T, Akita S, Kobayashi N, et al. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1-3):73-79
- [75] Hugo Marcelo Veit, Andrea Moura Bernardes, Jane Zoppas Ferreira, et al. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1704-1709
- [76] Andrea Mecucci, Keith Scott. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit Boards [J]. Journal of Chemical technology and biotechnology, 2004, 77(4):449-457
- [77] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板. 北京:化学工业出版社, 2002
- [78] 赵跃民, 王全强, 焦红光等. 废弃电路板选择性破碎基础研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005,34(6): 683-687
- [79] 孙大海, 王小如, 黄本立. 原子光谱分析中的样品处理技术[J]. 分析仪器, 1999(2): 53-57
- [80] 柳培文, 王玉萍. 火焰原子吸收法测定底质中总铜、铅、锌、镉、铬的探讨. 化工环保, 1997,17(5): 295-298
- [81] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法. 北京:中国环境科学出版社, 2002
- [82] 许菱, 许孙曲, 秦晓海. 用湿法冶金法从黄铜熔渣中回收铜、锌和铅[J]. 中国资源综合利用, 2000(10): 5-7
- [83] 吕瑶娇, 张季爽, 张力等. 从含铜废渣中回收铜的研究[J]. 湖南大学学报, 1996,23(2): 59-64
- [84] Yartasi A., Copur M. Dissolution kinetics of copper( II ) oxide in ammonium chloride solutions[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(6):693-698
- [85] Sabba Nassila, Akretche Djamel-Eddine. Selective leaching of a copper ore by an electromembrane process using ammonia solutions[J]. Minerals Engineering, 2006,19(2): 123-129
- [86] Abdel Basir S.M., Rabah Mahmoud A. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting Slag [J]. Hydrometallurgy, 1999,1 (53):31-44

- [87] 张国平. 废弃电子线路板中湿法回收金属工艺研究. [硕士学位论文]上海:华东理工大学, 2005
- [88] Koyama Kazuya, Tanaka Mikiya, Lee Jae-chun. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution[J]. Materials Transactions, 2006, 47(7):1788 -1792
- [89] Rabah M.A. Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead/tin/bronze alloy from industrial scrap[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2-3):281-295
- [90] Luo Q, Mackay R. A., Babu S. V. Copper dissolution in aqueous ammonia-containing media during chemical mechanical polishing[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9: 2101-2106
- [91] 赵瑞. Cu(II) 氨水溶液用于铜的溶解——分离回收磨料中铜与铁的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1994: 31-33
- [92] Oishi T, Koyama K, Alam S, Tanaka M, Lee J. C. Recovery of high Purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(1-2): 82-88
- [93] 陈占华. 废电路板中金属再生利用研究. [硕士论文]湖南:中南大学, 2005
- [94] 余倩, 陈小康, 成清华等. 阴离子交换萃取体系对废旧电子线路板中铜的提取[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 254-256
- [95] 陈世荣, 郑伟强. 印刷线路板化学镀铜液回收 EDTA 的研究[J]. 广东工业大学学报, 2005, 22(3): 21-24
- [96] 蒋毅民, 何星存, 慕光杉. 含铜印刷电路板废水的处理及综合利用[J]. 环境工程, 1998, 16(5): 62-64
- [97] 慕光杉, 蒋毅民. 含铜蚀刻废液的综合利用—硫酸铜生产工艺研究[J]. 广西大学学报, 1997, 22(3): 222-224
- [98] George Kyuchoukov, Mariusz B. Bogacki, Jan Szymanowski, Copper Extraction from Ammoniacal Solutions with LIX 84 and LIX 54[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 4084-4089
- [99] Lurdes M., Gameiro F., Pedro Bento, et al. Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 293:151-160
- [100] Yang Qian, Kocherginsky N.M. Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: From bench-scale to pilot-scale tests[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 286:301-309
- [101] 黄淑兰, 凌远兵. 从印制板蚀刻废液中萃取回收铜[J]. 化工冶金, 1998, 19(13): 271-273
- [102] 兰兴华. 铜溶剂萃取进展[J]. 世界有色金属, 2004(7): 38-41

- [103] 刘向东, 李滦宁, 马玖彤等. LIX 973 萃取浓料液中铜的应用研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(4): 2-4
- [104] Suttill Keith R., 杨松荣. 溶剂萃取电积铜的发展[J]. 有色矿山, 1995(3): 33-37
- [105] 吴西. 浸出一萃取—电积提铜技术的某些发展[J]. 湿法冶金, 1999,2(2): 45-47
- [106] 钟悦. 西方萃取—电积铜生产的发展[J]. 有色金属, 1995,47(2): 104-107
- [107] 徐贵华. 电镀污泥中铜的回收利用及型体研究. [硕士学位论文]哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2004
- [108] 张浚艳. 电子废弃物提金技术研究及其效益分析探讨. [硕士学位论文]上海:东华大学, 2005
- [109] 冯坤. 中国电子线路板的回收状况及其收益评价的研究. [硕士学位论文]上海:上海交通大学, 2001



## 附录

### 附录 1 铜、锌和镍元素标准工作曲线

#### 1、铜的标准工作曲线

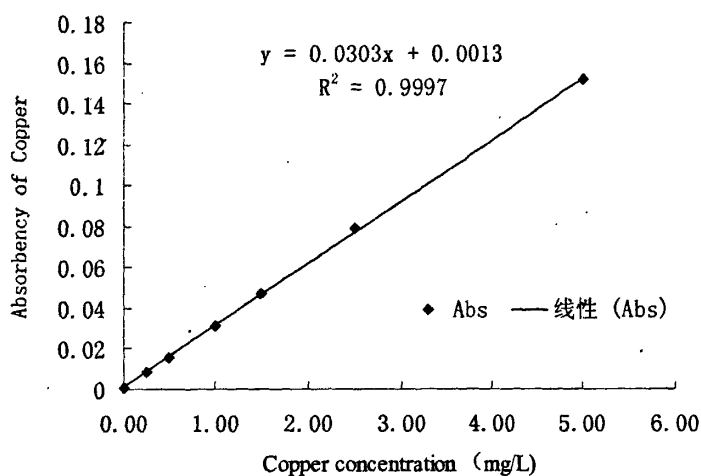


图 1 铜标准工作曲线

Fig.1 Standard working curve of copper

#### 2、锌的标准工作曲线

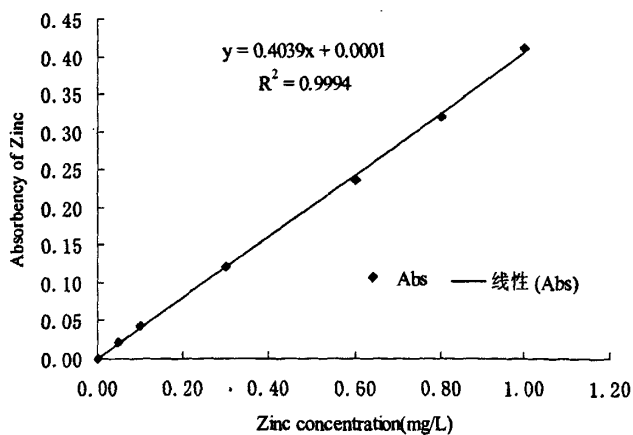


图 2 锌标准工作曲线

Fig.2 Standard working curve of zinc

### 3、镍的标准工作曲线

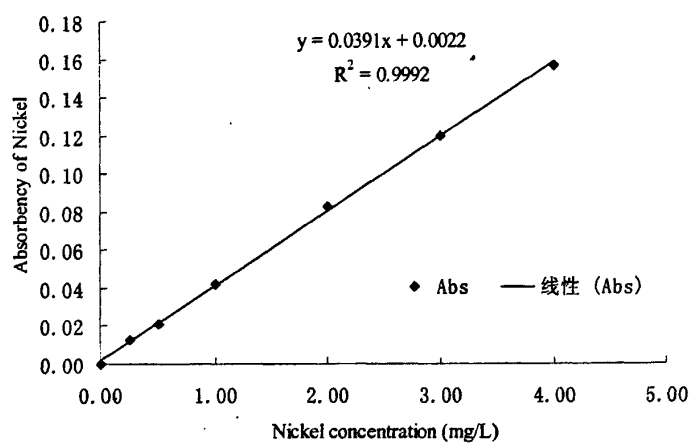


图 3 镍标准工作曲线

Fig.3 Standard working curve of nickel

## 致 谢

本篇论文是在导师李晶莹<sup>51</sup>教授的悉心指导下完成的，论文研究的每一步进展都与她的精心指导和帮助分不开。导师渊博的学识知识、敏锐的洞察力、严谨的治学态度、务实的工作态度作风无时不在激励着我，值此论文完成之际，谨向尊敬的导师致以深深的敬意和衷心的感谢！

在实验进行过程中，环境科学教研室的老师们给了我热情地支持和帮助，尤其是赵玉美老师、赵春禄老师和暴永超老师，为我毕业论文实验的顺利实现提供了方便的实验条件，在此对他们表示衷心的感谢！

此外，感谢师弟孙银峰硕士和韦政硕士、师妹黄璐硕士在实验过程中给我的帮助！同时也感谢实验室的其他同学及本科生对我实验及生活上的帮助！

在我的研究生学习期间，我的父母给了我无微不至的关心、理解和支持，是他们的无私付出，才有我今天学业的顺利完成，在此衷心的感谢我的父母。

因本人学识水平有限，文中难免存在错误和疏漏，恳请各位老师和同学给予批评指正，不甚感激！

盛广能

2008.5.18

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 盛广能, 李晶莹. 废旧电脑主板中铜、锌的湿法回收实验研究[J]. 青岛理工大学学报 (增刊), 2007, 28: 430-434
- [2] 李晶莹, 盛广能. 电子废弃物中金属回收技术的研究进展[J]. 污染防治技术, 2007, 20 (6): 40-47
- [3] Li Jingying, Sheng Guangneng. The research of copper leaching from the waste computer mainboards. 2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE, Shanghai, 2008 (EI收录).