

用盐酸/正丁胺/硫酸铜法浸出废线路板中的铜

王红燕, 崔兆杰*, 姚雅伟

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 采用盐酸-正丁胺-硫酸铜混合体系, 以铜为目标模拟物, 通过改变盐酸浓度、正丁胺浓度、硫酸铜质量、温度等条件, 建立并优化了废旧线路板中铜的浸出方法。结果表明, 在盐酸浓度为 1.75 mol/L、正丁胺浓度为 0.25 mol/L、硫酸铜质量为 0.96 g、温度为 50℃ 的条件下, 8 h 后 0.25 g 铜可以完全被浸出。在此条件下, 9 h 后 1 g 废旧线路板样品中铜的浸出率可以达到 95.31%。该体系对铜有较好的浸取效果, 有反应条件温和、浸出液可以再利用等优点。

关键词: 废旧线路板; 盐酸-正丁胺-硫酸铜; 浸出

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-3099-05

Newly Leaching Method of Copper from Waste Print Circuit Board Using Hydrochloric Acid /*n*-butylamine/Copper Sulfate

WANG Hong-yan, CUI Zhao-jie, YAO Ya-wei

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: A newly leaching method of copper from waste print circuit board was established by using hydrochloric acid-*n*-butylamine-copper sulfate mixed solution. The conditions of leaching were optimized by changing the hydrochloric acid, *n*-butylamine, copper sulfate, temperature and other conditions using copper as target mimics. The results indicated that copper could be leached completely after 8 h at 50℃, hydrochloric acid concentration of 1.75 mol/L, *n*-butylamine concentration of 0.25 mol/L, and copper sulfate mass of 0.96 g. Under the conditions, copper leaching rates in waste print circuit board samples was up to 95.31% after 9 h. It has many advantages such as better effects, low cost, mild reaction conditions, leaching solution recycling.

Key words: waste print circuit board; hydrochloric acid/*n*-butylamine/copper sulfate; leaching

社会、经济的不断发展导致对铜等金属资源的消耗越来越多。作为重要金属资源,铜在电子工业的消费量占到总消费量的 48%。因此如何经济有效地利用回收其中有用的成分,在当今集约型发展的社会条件下显得尤为重要^[1]。

印刷线路板是电子工业的基础,几乎所有的电子产品中都有线路板存在^[2]。电子产品的更新换代很快,电子废弃物是目前世界上增长最快的固体废弃物,印刷线路板是电子废弃物的重要组成部分^[3,4]。有研究表明,线路板中铜的含量最高可达 33%^[2],因此对线路板中的铜进行资源化回收,不仅可以获得宝贵的金属资源,有效缓解我国铜资源紧张的问题;还可以有效防止其对环境的严重污染^[5]。

线路板中铜的资源化利用主要有两步,一是将铜从废旧线路板中通过浸出提取到溶液中,然后再通过电解还原得到铜再利用。因此如何将其浸出到溶液中是回收铜的关键。而现已有的方法多是借鉴铜矿的冶金方法,湿法浸出多是采用酸浸、氨浸和生物浸出^[6-14]。酸浸一般采用硫酸,虽然反应快,效率高,但是硫酸的腐蚀性强,对反应容器的要求较高,而且酸浸选择性较差,铁等元素会同时被浸出,

还容易造成二次污染^[15-17];氨浸优点是选择性好,但是浸出效率低,容易挥发,而且有刺激性气味,要求装置密封性好^[17];生物浸出反应条件温和,污染低,不过菌种培养时间长^[12]。

综合考虑以上因素,本实验采用盐酸-正丁胺-硫酸铜体系,该体系具有时间短、浸出效率高、选择性好、体系溶液可以循环利用、不产生二次污染等优点。

1 材料与方 法

1.1 仪器试剂

双环己酮草酰二胺 BCO(国药集团化学试剂有限公司)、正丁胺(天津市科密欧化学试剂有限公司)、氨水(莱阳市康德化工有限公司)、氯化铵(天津市广成化学试剂有限公司)、无水硫酸铜(天津市大茂化学试剂厂)、无水乙醇(天津广成化学试剂有限公司)、浓盐酸(莱阳市康德化工有限公司),以上

收稿日期:2009-12-25;修订日期:2010-03-29

基金项目:山东省省级环保产业技术研发专项(鲁财建指[2007]132)

作者简介:王红燕(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为固废资源化利用, E-mail: whywlw@126.com

* 通讯联系人, E-mail: cuiwj@sdu.edu.cn

试剂均为分析纯;纯铜片(纯度 > 99.99%),废旧线路板样品,去离子水。

仪器主要有紫外可见分光光度计(UV-2450 日本岛津)、1 cm 石英比色皿、恒温水浴锅(B-260 上海亚荣生化仪器厂)、电子天平(BS100S 北京赛多丽斯天平有限公司)、100 mL、200 mL、250 mL 容量瓶各若干,移液管若干,烧杯若干。

1.2 溶液制备

(1) 铜标准溶液 准确称取 0.628 g 硫酸铜溶于 25 mL 3.5 mol/L 盐酸和 25 mL 0.5 mol/L 正丁胺的混合溶液中,并稀释至 5 mol/L 的铜标准溶液备用。

(2) 氨水氯化铵缓冲液(pH = 10) 准确称取 5.0 g 的氯化铵溶于 20 mL 浓氨水后定容至 100 mL 备用。

(3) 显色剂 BCO (2 g/L) 准确称取 0.20 g BCO 加入 20 mL 无水乙醇和少量水后加热溶解,冷却后定容至 100 mL 备用。

1.3 实验方法

分别移取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 和 5.0 mL 的铜标准溶液,加入 1 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,1 mL BCO 溶液,定容至 10 mL 后摇匀。以试剂空白为参比,用 1 mL 比色皿在 600 nm 下测吸光度,并绘制吸光度-浓度标准曲线。

浸出方法采用盐酸-正丁胺-硫酸铜体系,准确称取一定量硫酸铜和 0.25 g 铜片于 25 mL 一定浓度的盐酸和 25 mL 一定浓度的正丁胺的混合溶液中,一定温度下反应一段时间后取 0.1 mL 定容到 100 mL。

浸出铜的测定采用的方法是 BCO(双环己酮草酰二脲)分光光度法^[18-20]。取定容后的溶液 2 mL,加入氨水氯化铵缓冲溶液和 BCO 显色剂各 1 mL,定容至 10 mL 后摇匀,直接进行光度分析。铜与双环己酮乙二酰二脲(BCO)的生成物稳定保持在水相中,在 600 nm 处有最大吸收峰,测量的范围是 0.02 ~ 5.00 mg/L。

1.4 线路板中主要金属成分的测定

铜是废旧线路板的主要成分,是以零价金属的形式存在^[13]。为测定电路板中的主要金属及其含量,准确称取 1.0 g 废旧线路板样品于 200 mL 烧杯中,室温下加入 50 mL 王水,消解 30 min,经适当稀释后用 ICP 检测^[21]。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

按照 1.3 节的实验步骤,改变铜离子的浓度,建立铜的标准曲线,如图 1。

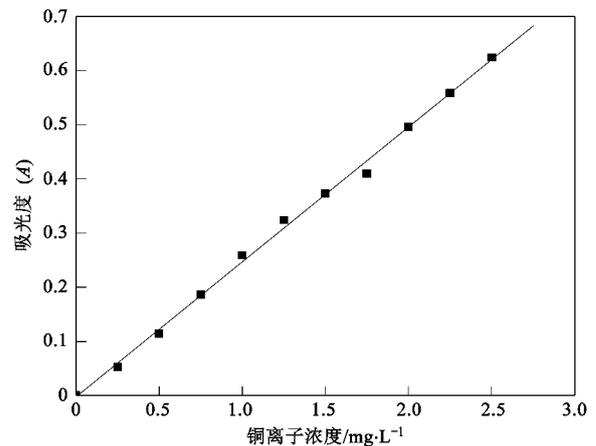


图 1 标准曲线

Fig. 1 Standard curve

由图 1 可知,该方法在铜离子浓度为 0.5 ~ 3 mg/L 范围内相关性较好,回归方程为 $y = -0.00295 + 0.24949x$,相关系数为 0.99873,可以满足铜定量分析的要求。

2.2 盐酸浓度对铜浸出效率的影响

按 1.3 节的实验方法,保持其他条件不变,室温条件下改变盐酸的浓度,实验结果如图 2。

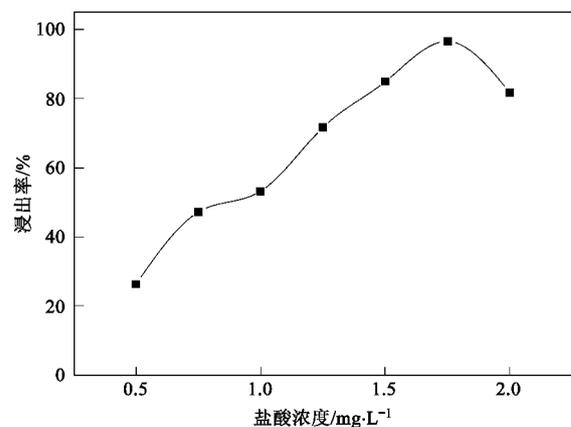


图 2 盐酸浓度对浸出率的影响

Fig. 2 Leaching rate under different hydrochloric acid concentrations

由图 2 可以看出,盐酸浓度由 0.5 mol/L 增大到 1.75 mol/L 时,铜的浸出效率增加由 26.4% 增大到 96.6%,这是因为盐酸浓度增加,溶液中参与反应的有效氢离子浓度增加,反应的浸出效率增大;当盐酸浓度 > 1.75 mol/L 时,铜的浸出率反而下降,这是由于盐酸浓度继续增加会引起溶液盐度、密度和黏度的增大,从而引起溶液盐效应增加,活度系数下降,

致使参与反应的有效氢离子活度下降,使反应减慢,而且盐酸浓度太高会导致盐酸的挥发量增大.由此确定,浸出的最佳盐酸浓度为 1.75 mol/L.

2.3 正丁胺浓度对铜浸出效率的影响

按 1.3 节的实验方法,保持其他条件不变,室温条件下改变正丁胺的浓度进行实验,结果如图 3.

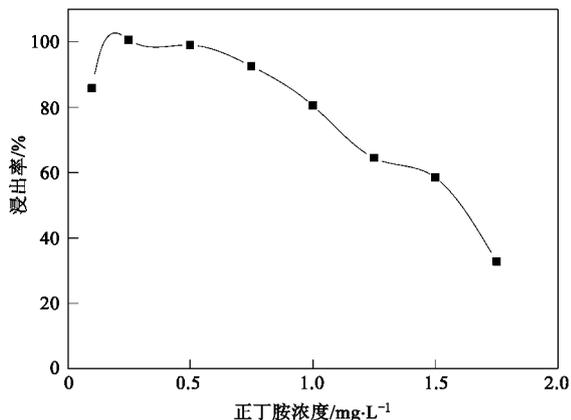


图 3 正丁胺浓度对浸出率的影响

Fig. 3 Leaching rate under different *n*-butylamine concentrations

由图 3 可以看出,正丁胺浓度 < 0.25 mol/L 时,铜的浸出率随正丁胺浓度的增加而增大,这是由于正丁胺浓度太低,和铜离子的络合以及盐酸的反应不完全,影响浸出率,所以其浓度的增加有利于络合平衡和反应平衡正向移动,浸出率增加;正丁胺浓度 > 0.25 mol/L 时,铜的浸出率随正丁胺浓度增加而下降,这是因为随着正丁胺浓度的增大,除了和铜离子络合之外,大部分和盐酸发生反应,消耗盐酸导致溶液中参与反应的有效氢离子浓度下降,反应减慢.由此确定,浸出的最佳正丁胺浓度为 0.25 mol/L.

2.4 硫酸铜用量对铜浸出效率的影响

按 1.3 节的实验方法,保持其他条件不变,室温条件下改变硫酸铜的质量进行实验,结果如图 4.

由图 4 可以看出,反应的浸出率随硫酸铜质量的增加迅速上升.这是由于硫酸铜质量的增加导致溶液中铜离子的浓度增加,主要反应是^[22, 23]: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$,当铜离子的浓度增加的时候,根据动力学反应原理,反应平衡向右移动,生成一价铜离子的速度加快,在空气中氧气的作用下,亚铜离子被氧化成铜离子,反应继续进行,浸出速度加快,浸出效率增大.体系最终选取 0.96 g,是基于经济成本和硫酸铜溶解度两方面的考虑,硫酸铜再增加会导致溶液中硫酸铜的剩余溶解度下降,从而影响铜片的溶解量,同时也会导致成本增加.

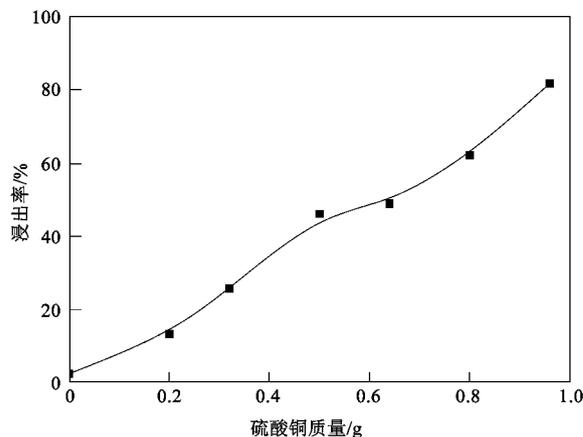


图 4 硫酸铜用量对浸出率的影响

Fig. 4 Leaching rate under different copper sulfate masses

2.5 温度对铜浸出效率的影响

按 1.3 节的实验方法,保持其他条件不变,改变温度,实验结果如图 5.

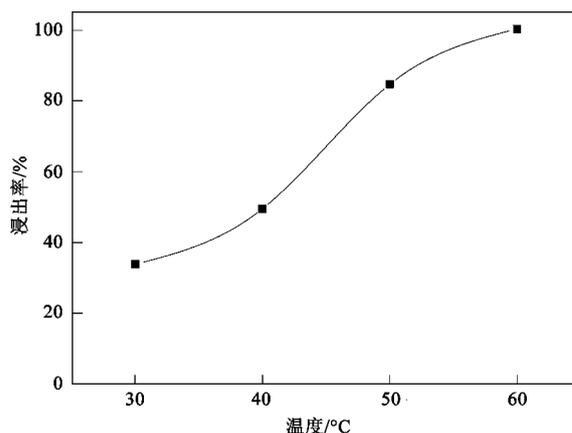


图 5 温度对浸出率的影响

Fig. 5 Leaching rate under different temperatures

由图 5 可以看出,温度对铜的浸出率影响很大,浸出率随温度的上升而上升.但是温度升高到 50 °C 以后,浸出增速不很明显.考虑到温度升高会导致正丁胺和盐酸的挥发增加,同时也增大能量的消耗,还需要提高设备的耐热性,增加成本,所以体系温度选择 50 °C.

2.6 时间对铜浸出效率的影响

按 1.3 节的实验方法,保持正丁胺浓度为 0.25 mol/L,盐酸浓度为 1.75 mol/L,硫酸铜质量为 0.96 g,温度为 50 °C,实验结果如图 6.

由图 6 可以看出,溶液的浸出率随时间的增加而增大,当时间达到 8 h,铜片完全被浸出.

2.7 精密度

为了更好地表示精密度,对浸出铜的新方法进行检验,在盐酸浓度 1.75 mol/L,正丁胺浓度 0.25 mol/L,硫酸铜质量 0.96 g,温度为 50℃ 时,选取铜没有完全反应的 6 h 测定浸出率,见表 1.

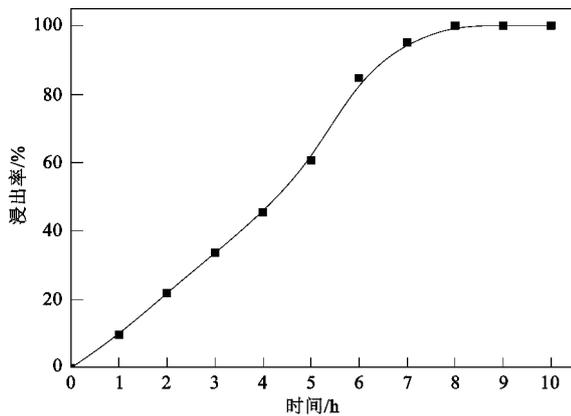


图 6 时间对浸出率的影响

Fig. 6 Leaching rate under different times

表 1 6 h 铜的浸出效率

Table 1 Leaching rate in 6 hours

铜	1	2	3	4	5
浸出率/%	88.96	87.36	91.64	86.04	88.89

由表 1 可知,铜的平均浸出率 = 88.58%, 相对标准偏差 RSD% = 2.115, 精密度较好.

2.8 样品浸出

按照 1.4 节的实验步骤,测定废旧线路板样品的主要金属成分,见表 2.

表 2 样品的主要金属成分

Table 2 Main metal in sample

金属	Cu	Fe	Zn	Ni
占样品的质量分数/%	23.37	0.0075	0.068	0.00095

由表 2 可知,铜的含量很高,这与 Tao 等^[24]测定的结果相一致,也符合高远等^[2]所得铜含量最高可达 33% 的结论.

以粉碎的线路板为样品,在优化条件下对废旧线路板中的铜进行浸出,加以适当的搅拌.平行测定 3 次 9 h 铜片的浸出率见表 3.

表 3 样品 9 h 浸出率

Table 3 Leaching rate of samples in 9 hours

样品	1	2	3
浸出率/%	96.53	94.18	95.22

由表 3 可知,浸出效果较好,平均浸出率 = 95.31% 相对标准偏差 RSD% = 1.009. 说明盐酸-正丁胺-硫酸铜体系可以用于废旧线路板中铜的浸出.

3 结论

(1) 盐酸、正丁胺、硫酸铜的混合体系可以作为浸出液浸出铜. 主要影响因素有盐酸、正丁胺的浓度,硫酸铜的质量,时间和温度.

(2) 盐酸浓度为 1.75 mol/L,正丁胺浓度为 0.25 mol/L,硫酸铜质量为 0.96 g,温度为 50℃,时间为 8 h,铜可以完全被浸出. 5 次浸出实验的相对标准偏差为 2.11%,表明该方法精密度良好.

(3) 实验研究表明,线路板中铜的浸出率可以达到 95.31%,成功地将铜从固相转移到溶液中,为下一步的电解还原奠定了良好的基础.

(4) 体系设备简单,操作方便,将铜回收后剩余浸出液可以返回再利用,不产生二次污染.

参考文献:

- [1] 徐源来,徐盛明,徐刚,等.白铜合金废料综合回收工艺[J].中国有色金属学报,2009,19(4):760-765.
- [2] 高远,程华月,吴昊,等.废弃线路板再资源化利用的清洁生产技术[J].材料研究与应用,2008,2(4):265-268.
- [3] 林小春.电子垃圾污染警报拉响[J].中国资源综合利用,2002,(6):24-25.
- [4] 贾新刚.二氧化氯选择性浸出分离废弃线路板中贵金属研究[J].应用化工,2009,38(5):776-778.
- [5] 徐梁,陈东辉,陈亮,等.电解法从废弃印刷线路板的碘化浸金液中沉积金[J].中国有色金属学报,2009,19(6):1130-1135.
- [6] 朱萍,张国榜.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.
- [7] Antonijević M M, Dimitrijević M D, Stevanović Z O, et al. Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(1):23-34.
- [8] 李海英,谢逢春.采用酸浸-浸工艺处理线路板污泥[J].环境污染与防治,2009,31(1):94-96,107.
- [9] 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(1-2):82-88.
- [10] 库建刚,刘殿文,张文彬.氧化铜矿氨浸渣的综合回收试验[J].中国有色冶金,2007,(4):30-32.
- [11] 吴思芬,李登新,姜佩华.微生物浸取废弃电路板粉末中的铜[J].环境污染与防治,2008,30(11):27-34.
- [12] 杨涛,徐政,温建康,等.氧化亚铁硫杆菌浸出废弃线路板中铜的研究[J].环境工程学报,2009,3(5):915-918.
- [13] 周培国,郑正,彭晓成,等.氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中铜及过程中铁的变化研究[J].环境污染与防治,2007,29(2):119-122.
- [14] 彭会清,王代军.微生物溶浸铜矿研究[J].矿业快报,2007,454(2):34-37.

- [15] 刘小平,刘炳贵. 氧化铜矿搅拌酸浸试验研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(6):51-52.
- [16] 黎彬,严丽君,朱俊红,等. 印刷线路板生产中含铜污泥的浸出研究[J]. 上海有色金属, 2009, 30(2):63-65.
- [17] 吕瑶姣,张季爽,张莉,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.
- [18] 王爱荣,黄晓丽. 用分光光度法测定镀镍液中的微量铜[J]. 材料保护, 2006, 39(5):73-75.
- [19] 刘廷荣,曾君莲,徐晓东. 乙醛-双环己酮草酰二脘光度法测定纯铝中铜[J]. 冶金分析, 2005, 25(1):91-92.
- [20] 林坚,张优珍,邱萍. BCO 分光光度法快速测定含铜三氯化铁蚀刻废液中的铜[J]. 环境工程, 2002, 20(3):62-63.
- [21] Kinoshita T, Akita S, Kobayashin N, *et al.* Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69:73-79.
- [22] 黄书泽. 利用硫酸亚铜的硫酸酸性水溶液的歧化反应制取微细铜粉的方法[J]. 云锡科技, 1993, 20(3):23-29.
- [23] 刘黎民. 利用酸性硫酸铜溶液的歧化反应, 制造微细铜粉[J]. 大冶科技, 1996, (1):31-34, 40.
- [24] Yang T, Xu Z, Wen J, *et al.* Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97:29-32.