

## 加压氨浸法选择性回收废线路板中的铜、锌和镍

王猛<sup>1,2</sup>, 曹宏斌<sup>1\*</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**以氨水-铵盐缓冲溶液作为浸出试剂, 氧气作为氧化剂, 在高压釜中通过加压氨浸法回收废弃印刷电路板中的铜、锌和镍, 分别研究了浸出时间、氨水浓度、铵盐浓度、搅拌速率、氧气压力、温度和不同种类铵盐对浸出效果的影响, 并得到浸出的最优工艺条件: 铵盐选择碳酸铵浸出效果最佳, 浓度为 1 mol/L, 氨水浓度为 4 mol/L, 搅拌速率为 700 r/min, 氧气压力为 0.2 MPa, 温度为 55℃, 浸出时间为 150 min. 在最优工艺条件下对实际废弃线路板进行加压氨浸实验, 锌完全浸出, 铜的浸出率 > 99%, 镍的浸出率 > 64%, 锡、铅和铁基本不浸出, 达到了选择性浸出铜、镍和锌的要求. 为配合工艺分析, 对铜的加压浸出进行了动力学分析, 表明铜的浸出过程遵循不生成固体产物层的“收缩核动力学模型”, 其表观活化能为 14.68 kJ/mol, 浸出过程为扩散控制.

**关键词:** 加压氨浸; 废线路板; 碳酸铵; 动力学

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0596-07

## Selective Recovery of Copper, Zinc and Nickel from Printed Circuit Boards by Ammonia Leaching Under Pressure

WANG Meng<sup>1,2</sup>, CAO Hong-bin<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The ammonia/ammonium leaching process using oxygen as oxidant in autoclave was studied to extract copper, zinc and nickel from printed circuit board. Parameters such as leaching time, concentration of leaching reagents, stirring speed, oxygen pressure and temperature were optimized. The best results were achieved when the leaching was carried out at 55℃ for 150 minutes, using 4 mol/L  $\text{NH}_4\text{OH}$  and 1 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  as leaching solution, with 700 r/min stirring speed and 0.2 MPa oxygen. With this method, Zn, Cu and Ni could be effectively recovered from printed circuit boards by 100%, more than 99% and more than 64%, respectively. The kinetics of Cu leaching behavior was studied and it was found that the shrinking core model described it well. It was a diffusion control process and the apparent activation energy was 14.68 kJ/mol.

**Key words:** ammonia leaching under pressure; printed circuit boards; ammonium carbonate; kinetics

随着电子设备更新换代速度的加快, 电子废弃物产生量大大增加, 其中废印刷电路板 (PCBs) 是电子废弃物的重要组成部分<sup>[1]</sup>. 印刷电路板是几乎所有电子电气产品的基础元件, 主要由塑料、玻璃纤维和金属等组成<sup>[2]</sup>, 处理不当将对环境造成很大的危害<sup>[3]</sup>. PCBs 中金属含量很高, 金属品位相当于普通矿物的几十倍至上百倍, 金属的总含量高达 40%, 最多的是铜, 此外还有金、镍、锌和铅等, 其中不乏稀有金属<sup>[4]</sup>.

废弃线路板处理技术很多, 主要有机械处理法、火法冶金、生物提取和湿法冶金以及上述几种方法的联合<sup>[5,6]</sup>. 机械处理技术以其环境污染小、操作简单、具有较高的处理效率和较好的经济效益而备受关注, 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; 火法冶金由于污染严重已经逐渐被淘汰; 生物技术具有投资少、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<sup>[7]</sup>.

传统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, 但是其余大部分金属 (如锡、铅等) 也一并溶解, 使后续金属的分离复杂化, 同时矿物酸具有较强的腐蚀性, 易腐蚀设备从而增加成本. 目前, 许多学者采用成本低、选择性高及低腐蚀性的氨水和铵盐溶液作为浸出试剂从含铜废料中回收铜, 但采用氨水和铵盐溶液从 PCBs 中回收铜、镍和锌的研究还鲜有报道. 本研究以氨水-铵盐缓冲溶液作为浸出试剂, 采用加压氧气氨浸法选择

收稿日期: 2010-03-15; 修订日期: 2010-06-11

基金项目: 中国科学院知识创新重要方向性项目 (KZCX2-YW-412)

作者简介: 王猛 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电子垃圾资源化利用, E-mail: warmmer69@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: hbciao@home.ipe.ac.cn

性浸出 PCBs 中的铜、锌和镍,实现与锡、铅和铁的有效分离.对浸出的工艺参数进行研究和优化,并对铜的加压浸出过程进行了动力学分析.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实际废弃线路板由河北华玉电路板制作有限公司提供,其金属含量如表 1 所示,通过粉碎机将线路板粉碎成小颗粒.模拟线路板粉末由线路板基板粉末和金属粉末组成,其中线路板基板由中国电子科技集团公司第十五研究所印制板与装联中心提供,不含任何金属,通过粉碎机将基板粉碎成粒度 < 200 目的粉末;金属粉末包括铜粉、镍粉、锌粉、锡粉、铅粉和铁粉,均为 200 目,国药集团化学试剂有限公司生产.模拟线路板的金属含量可根据实际废弃线路板的含量进行配比,列于表 2 中.

表 1 实际废弃线路板金属含量/%

| Table 1 Metal composition of discarded PCBs/% |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu                                            | Ni    | Zn    | Sn    | Pb    | Fe    |
| 25.16                                         | 2.185 | 2.044 | 2.216 | 1.983 | 1.028 |

表 2 模拟线路板金属含量/%

| Table 2 Metal composition of artificial PCBs/% |    |    |    |    |    |
|------------------------------------------------|----|----|----|----|----|
| Cu                                             | Ni | Zn | Sn | Pb | Fe |
| 25                                             | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  |

实验所用药品有氨水、固态碳酸铵、氯化铵和硫酸铵,均为分析纯,北京北化精细化学品有限公司生产.

实验所用氧气为高纯氧气瓶提供,实验用水为去离子水.

实验所用粉碎机为温岭市林大机械有限公司制造的 DFT2200 型手提式高速粉碎机(粉碎室内径 < 125 mm,高度 85 mm,电源电压 220 V ± 22 V,额定功率:50 Hz ± 1 Hz,电机功率 900 W,转速 25 000 r/min,粉碎细度 50 ~ 200 目,单次最大产量 200 g.

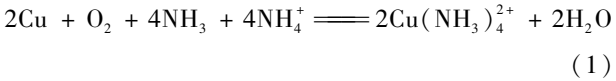
1.2 实验方法

取 20 g 线路板粉末或颗粒加入高压釜内胆中,加入 200 mL 用氨水-铵盐缓冲溶液配置好的浸出试剂,然后将釜胆置入高压釜内加盖均匀用力密封,通过温控仪设定并调节到一定温度,通入一定压力的氧气同时开启搅拌开始浸出反应.实验过程中通过高压釜上的液相取样阀门进行定时取样,分析出金属的含量进而计算浸出率.

浸出液中铜、镍、锌、锡、铅和铁的含量均采用 ICP-OES(美国 Perkin Elmer 公司,Optimal 5300DV)测定.

1.3 实验原理

氨水-铵盐缓冲溶液浸出金属(以铜为例)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,总反应式如下所示:



锌和镍由于也能与氨发生络合反应,所以一并从 PCBs 中浸出,而在弱碱性的缓冲溶液中,锡、铅和铁不会与氨形成络合物溶解进入浸出液,因此可以实现选择性浸出.

铜、锌和镍的浸出先后顺序由两方面来决定,一是金属氧化成离子的难易程度,这可通过金属的标准氧化还原电极电位来判断,电位越低越容易被氧化,具体顺序是锌(−0.76 V) < 镍(−0.23 V) < 铜(0.34 V);二是金属离子与氨络合的难易程度,可通过形成的金属络合物的稳定常数来判断,稳定常数越大金属离子越容易形成络合物,具体顺序是铜(10<sup>12.60</sup>) > 锌(10<sup>9.65</sup>) > 镍(10<sup>7.96</sup>)<sup>[8]</sup>.综合以上两方面的分析,浸出过程中锌和铜会先浸出,镍浸出最慢.

2 结果与讨论

2.1 浸出时间对浸出率的影响

氨水-铵盐缓冲溶液是应用于湿法冶金中非常有效的浸出试剂,故本研究采用氨水-碳酸铵缓冲溶液作为浸出试剂.首先考察了浸出时间对金属浸出率的影响,结果如图 1 所示.实验条件:氨水浓度 4 mol/L,碳酸铵浓度 1 mol/L,氧气压力 0.2 MPa,搅拌速率 700 r/min,温度 55℃.

从图 1 可以看出,浸出的先后顺序符合前面的分析,锌浸出最快,浸出 30 min 时即可完全浸出,而此时铜和镍的浸出率还较低,不足 10%,但由于铜的含量远远高于镍的含量,所以铜浸出比镍快.当浸出时间为 150 min 时,铜的浸出率达到 99.29%,基本完全浸出,镍的浸出率也达到 65.74%.浸出时间再延长,铜和镍的浸出率变化已不大.所以本研究选取适宜的浸出时间为 150 min.

2.2 氨水浓度对浸出率的影响

为了得到适宜的浸出试剂组成,考察了氨水浓

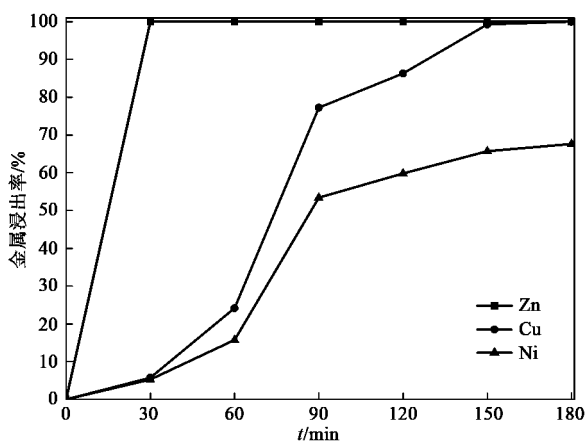


图 1 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 1 Effect of time on Zn, Cu and Ni extraction

度对浸出率的影响,结果如图 2 所示.实验条件:碳酸铵浓度为 0.25 mol/L,氧气压力 0.2 MPa,搅拌速率 700 r/min,温度 55℃,浸出时间 150 min.

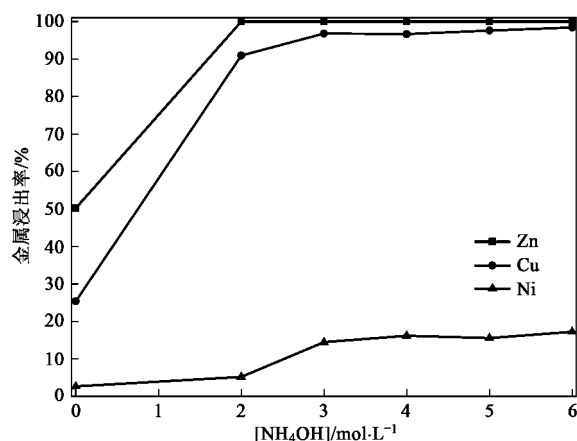


图 2 氨水浓度对金属浸出率的影响

Fig. 2 Effect of NH<sub>4</sub>OH concentration on Zn, Cu and Ni extraction

从图 2 中可以看出,当浸出试剂中氨水浓度为 0,即未添加氨水只用碳酸铵浸出时,锌的浸出率只有 50.26%,铜和镍的浸出率也较低.一旦加入氨水后,锌和铜的浸出率直线上升,镍的浸出率也有所提高.当浸出试剂中氨水的浓度为 2 mol/L 时,锌、铜、镍的浸出率分别为 100%、90.94% 和 5.24%,当氨水浓度达到 4 mol/L 时,铜的浸出率达到 96.66%,镍的浸出率达到 16.20%,再增加氨水浓度,金属的浸出率变化已不大.因此本研究选取适宜氨水浓度为 4 mol/L.

### 2.3 碳酸铵浓度对浸出率的影响

在氨水浓度固定的条件下,考察了碳酸铵浓度对浸出率的影响,结果如图 3 所示.实验条件:氨水

浓度 4 mol/L,氧气压力 0.2 MPa,搅拌速率为 700 r/min,温度 55℃,浸出时间为 150 min.

从图 3 可以看出,当未添加碳酸铵只用氨水浸出时,铜的浸出率仅为 22.15%,镍基本不浸出.当浸出试剂中加入碳酸铵后,金属的浸出率大为提升.当碳酸铵浓度为 0.125 mol/L 时,锌即可完全浸出,铜的浸出率增至 63.66%,镍的浸出率为 6.70%;当碳酸铵浓度增至 0.25 mol/L 时,铜的浸出率即可达到 96.66%,镍的浸出率增幅不大,仅为 16.20%;继续增大碳酸铵的浓度,铜几乎完全浸出,镍的浸出率也逐渐增大,增大至 65.74% 时趋于稳定,可能是在弱碱性体系中有部分氧化镍稳定存在.因此综合考虑浸出试剂、成本和浸出效率,本研究选取适宜碳酸铵浓度为 1 mol/L.从图 3 中还可以看出,浸出顺序为锌、铜和镍,符合前面关于浸出先后顺序的分析.

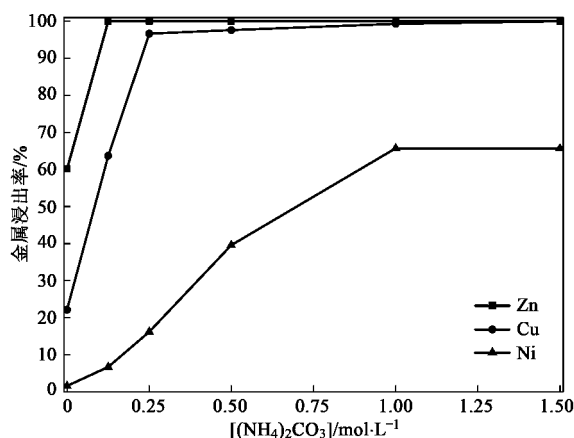


图 3 碳酸铵浓度对金属浸出率的影响

Fig. 3 Effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration on Zn, Cu and Ni extraction

### 2.4 pH 对浸出率的影响

在总铵浓度固定的条件下考察了 pH 对铜浸出率的影响,结果如图 4 所示.实验条件:总铵浓度为 7 mol/L,氧气压力 0.2 MPa,搅拌速率为 700 r/min,温度 55℃,浸出时间为 150 min.

由图 4 可看出,铜的浸出有一个适宜的 pH 范围.在总铵浓度固定的条件下,随着氨水浓度的增大和碳酸铵浓度的减少,浸出试剂的 pH 逐渐升高,铜的浸出率呈现先增大后减小的趋势(当氨水浓度为 3~4 mol/L 时,铜基本完全浸出),这是因为铜氨络合离子的形成需要一定的 pH 范围,本实验条件下浸出铜适宜的 pH 范围为 10.20~10.60.

### 2.5 搅拌速率对浸出率的影响

为了研究搅拌的作用,考察了搅拌速率对浸出

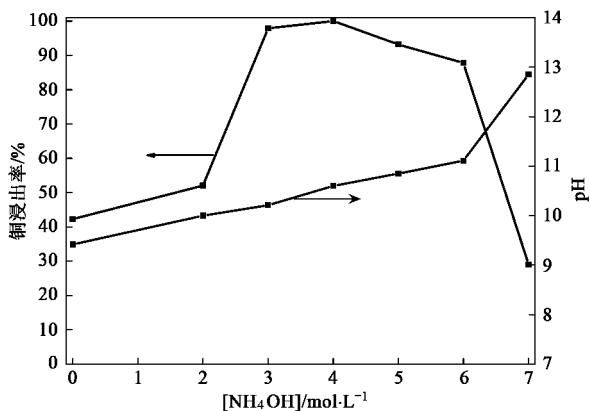


图4 pH对铜浸出率的影响

Fig. 4 Effect of pH on Cu extraction

率的影响,结果如图5所示.实验条件:氨水浓度4 mol/L,碳酸铵浓度1 mol/L,氧气压力0.2 MPa,温度55℃,浸出时间为150 min.

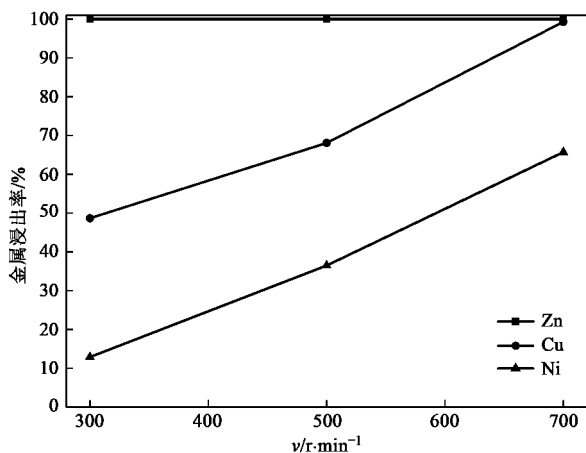


图5 搅拌速率对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on Zn, Cu and Ni extraction

浸出过程中搅拌起到的主要作用有3个:其一,使固体反应物颗粒均匀悬浮于溶液中,能及时充分地液相反应物和溶解氧发生作用;其二,使固体反应物的边界层厚度变薄,降低边界层扩散阻力;其三,使溶液中液相反应物、液相产物的浓度迅速扩散达到均匀.所以可以通过增大搅拌速率来加快浸出速率,这从图5中浸出率的变化趋势可得到验证.可以看出,搅拌速率对铜和镍浸出的影响较大,而锌的浸出受搅拌影响不大.由于锌浸出最快,所以搅拌速率为300 r/min时即可完全浸出,而此时铜和镍的浸出率仅为48.67%和12.84%.随着搅拌速率的增大,铜和镍的浸出率显著增大,当搅拌速率增至700 r/min时,铜差不多完全浸出,镍的浸出率也达到

65.74%.因此,本研究选择的适宜搅拌速率为700 r/min.

## 2.6 氧压对浸出率的影响

在氨水浓度4 mol/L,碳酸铵浓度1 mol/L,搅拌速率700 r/min,温度55℃,浸出时间为150 min的实验条件下考察了氧气压力对浸出率的影响,结果如图6所示.

一般而言,由于铜是惰性金属,在没有氧化剂存在的条件下氨是无法直接蚀刻金属铜的,因此需要添加氧化剂,本研究采用最方便易得的氧气作为浸出的氧化剂.从图6可以看出,锌浸出最快,因此浸出基本不受氧压的影响;而随着氧压的升高,铜和镍的浸出率得到显著提升,当氧压(表压)从0升到0.2 MPa时,铜的浸出率从6.61%上升到接近100%,镍的浸出率也从2.77%提高到65.74%.这是因为提高氧气压力,相当于增大了气液表面间的压力差,加快了氧的扩散速度,同时根据亨利定律又增大了溶液中氧的溶解度. Halpern<sup>[9]</sup>研究也表明,低氧压下铜的浸出速率与氧气压力成正比,与本研究实验现象一致.故本研究选取适宜氧压为0.2 MPa.

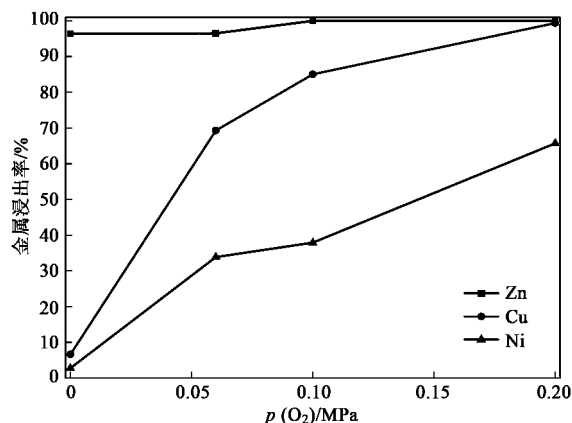


图6 氧压对浸出率的影响

Fig. 6 Effect of oxygen pressure on Zn, Cu and Ni extraction

## 2.7 温度对浸出率的影响

考察了温度对金属浸出率的影响,结果如图7所示.实验条件:氨水浓度4 mol/L,碳酸铵浓度1 mol/L,氧气压力0.2 MPa,搅拌速率为700 r/min,浸出时间为150 min.

从图7中可以看出,温度为25℃时,锌即可完全浸出,铜的浸出率为74.75%,而镍的浸出率只有5.68%.随着温度的升高,铜和镍的浸出率都增大,这是因为浸出反应速率常数随温度的升高而增大,

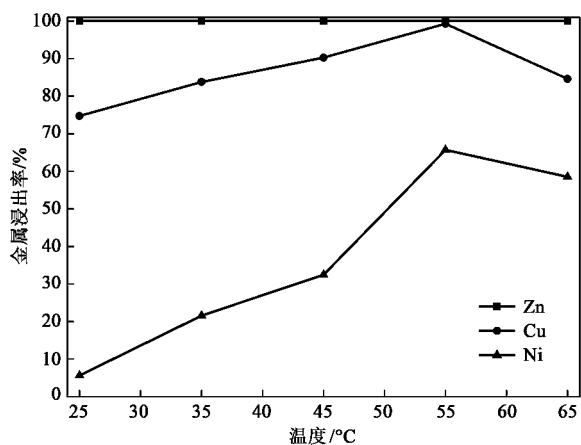


图 7 温度对浸出率的影响  
Fig. 7 Effect of temperature on Zn, Cu and Ni extraction

当温度升至55℃时,铜基本完全浸出,镍的浸出率也升至 65.74%,温度再升高,铜和镍的浸出率反而有所下降,分析原因可能是碳酸铵受热分解所致.

2.8 不同铵盐对浸出率的影响

实验中可以选择氨水和不同的铵盐配制成浸出试剂,为了研究不同铵盐的浸出效果,考察了相同实验条件下氨水分别和碳酸铵、氯化铵和硫酸铵 3 种铵盐组成的浸出体系下金属的浸出情况.从图 8 中可以看出不同铵盐对铜浸出的影响,不同铵盐对其它金属浸出率的影响列入表 3 中.实验条件:氨水浓度 4 mol/L,铵盐浓度 1 mol/L,氧气压力 0.2 MPa,搅拌速率 700 r/min,温度55℃,浸出时间 150 min.

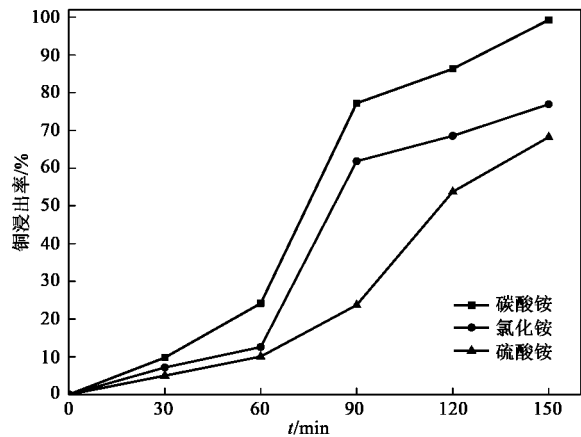


图 8 不同铵盐对铜浸出率的影响  
Fig. 8 Effect of various leaching reagents on Cu extraction

从图 8 可以看出,在氨水-碳酸铵浸出体系中铜的浸出率最高,基本完全浸出,而在另 2 种浸出体系中铜的浸出率都要低一些.从表 3 中可以看出,锌在 3 种浸出体系下都能完全浸出,而在碳酸铵体系下

镍的浸出率最高,为 65.74%,锡和铅的浸出率 < 2%,铁不浸出,能达到选择性浸出的要求.所以综合考虑各种金属的浸出率和后续废水的处理问题,氨水-碳酸铵缓冲溶液是最适宜的浸出试剂.

表 3 不同浸出体系下金属的浸出率/%  
Table 3 Metal extraction of various leaching reagents/%

| 铵盐  | Zn  | Ni    | Sn  | Pb  | Fe  |
|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| 碳酸铵 | 100 | 65.74 | 1.2 | 1.9 | 0   |
| 氯化铵 | 100 | 22.64 | 0.8 | 0.5 | 0   |
| 硫酸铵 | 100 | 60.48 | 2.0 | 8.0 | 2.2 |

2.9 优化工艺条件实验

综合以上影响因素的条件实验和结果分析讨论,可以确定加压氨浸法浸出 PCBs 中金属的优化条件,结果列于表 4 中.

表 4 加压氨浸法浸出的优化条件  
Table 4 Optimum conditions of pressure ammonia leaching

| $\text{NH}_4\text{OH}$<br>/mol·L <sup>-1</sup> | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$<br>/mol·L <sup>-1</sup> | $v$<br>/r·min <sup>-1</sup> | $p(\text{O}_2)$<br>/MPa | 温度<br>/℃ | $t$<br>/min |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------|-------------|
| 4                                              | 1                                                    | 700                         | 0.2                     | 55       | 150         |

在此最优条件下对实际废弃线路板粉末进行多次重现性加压氨浸实验,结果见表 5.

表 5 最优条件下浸出结果/%  
Table 5 Results of ammonia leaching under optimum conditions/%

| 实验号 | Cu    | Zn  | Ni    | Sn  | Pb  | Fe |
|-----|-------|-----|-------|-----|-----|----|
| 1   | 99.18 | 100 | 64.75 | 1.2 | 1.9 | 0  |
| 2   | 99.06 | 100 | 64.60 | 1.1 | 1.8 | 0  |
| 3   | 99.15 | 100 | 65.03 | 1.2 | 1.9 | 0  |

从表 5 可知,在最优工艺条件下对实际废弃线路板粉末进行加压氧气氨浸实验,重现性较好,锌完全浸出,铜的浸出率 > 99%,镍浸出率 > 64%,锡和铅的浸出率 > 2%,铁不浸出,浸出效果比较理想.

采用氨浸法从废弃线路板中回收金属,本浸出实验是其中的一个主要部分,完整的回收工艺流程可通过下述路线实施:废弃线路板经过拆卸电子元器件和机械破碎后,通过加压氨浸法在高压釜中进行选择性浸出,金属铜、锌和镍与氨形成稳定的络合物而浸出进入溶液中,锡和铅等则留在浸出渣中,为防止氨等挥发性有害气体释放到大气中,可在打开反应釜前收集放空气体经水吸收.开釜后浓缩过滤得到浸出渣和溶液,浸出渣积累到一定量后加到熔析炉中,在350℃左右使锡铅焊料熔化回收,剩余残渣为树脂、玻璃纤维等有机高分子聚合物,在氨浸过程中不会发生变化,可进行回收.浸出液在高压釜中通入高压氢气进行还原,得到的铜粉经离心过滤,洗

漆和干燥后包装出厂.脱铜后的溶液含有二氧化碳、氨及一定数量的锌和镍,当锌和镍累积到一定程度后加入锌粉置换出镍,剩余溶液经蒸馏处理回收氨和二氧化碳,锌以碳酸盐形式沉淀,进一步处理回收.

### 3 铜浸出的动力学研究

铜在 PCBs 中的含量远远高于其他金属,因此为配合工艺研究,对铜的加压浸出过程进行了动力学分析.

加压氨浸法浸出 PCBs 中铜的反应见式(1),此反应有氧气参加,但不能把这一反应视为气-液-固三相反应,实际上是氧气首先溶解于溶液中以溶解氧的形态发生反应,因此加压氨浸法浸出实质上属于液-固相反应,所以可用生成物溶于水、固相的外形尺寸随反应的进行而减小直到消失的“收缩核动力学模型”来描述,其反应动力学方程为<sup>[10]</sup>:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{kM p(\text{O}_2)^{n_1} c^{n_2}}{H(\text{O}_2)^{n_1} \rho r_0} t \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  为固体反应物的反应率,浸出过程则为浸出率;  $k$  为反应速率常数;  $M$  为固体反应物的分子量;  $p(\text{O}_2)$  为氧气压力;  $c$  为总铵浓度;  $n_1$ 、 $n_2$  为反应级数;  $H(\text{O}_2)$  为亨利定律常数;

$\rho$  为固体反应物的密度;  $r_0$  为固体反应物的初始粒径;  $t$  为浸出时间.

无论浸出过程是扩散控制还是化学反应控制,式(2)都适用.要判断过程的控制步骤,应结合过程活化能来分析,活化能  $< 13 \text{ kJ/mol}$  时为扩散控制,活化能  $> 42 \text{ kJ/mol}$  时为化学反应控制<sup>[11]</sup>.为了得到铜加压浸出过程的活化能,考察了不同温度下铜的浸出率随时间的变化,如图 9 所示.实验条件:氨水浓度  $3 \text{ mol/L}$ ,碳酸铵浓度  $0.50 \text{ mol/L}$ ,氧气压力  $0.2 \text{ MPa}$ ,搅拌速率为  $700 \text{ r/min}$ .

式(2)中令:

$$\frac{kM p(\text{O}_2)^{n_1} c^{n_2}}{H(\text{O}_2)^{n_1} \rho r_0} = k'$$

$k'$  为表观速率常数,则式(2)变为:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k' t \quad (3)$$

利用式(3)对图 8 中的结果进行处理,结果如图 10 所示.利用线性回归求出图 10 中每条线的斜率  $k'$ ,根据阿伦尼乌斯公式:

$$\lg k' = \lg A - \frac{E}{2.303R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

以  $\lg k'$  对  $1/T$  作图,如图 11 所示.用线性回归求得

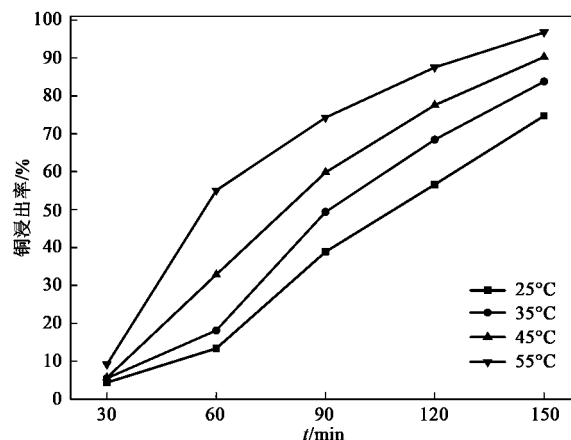


图 9 不同温度下铜的浸出率曲线

Fig. 9 Plots of Cu extraction at various temperatures

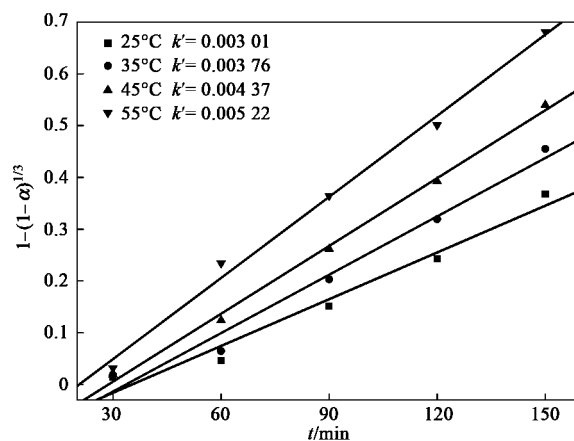


图 10 不同温度下铜浸出的拟合曲线

Fig. 10 Fitting curves of the shrinking core on Cu extraction at various temperatures

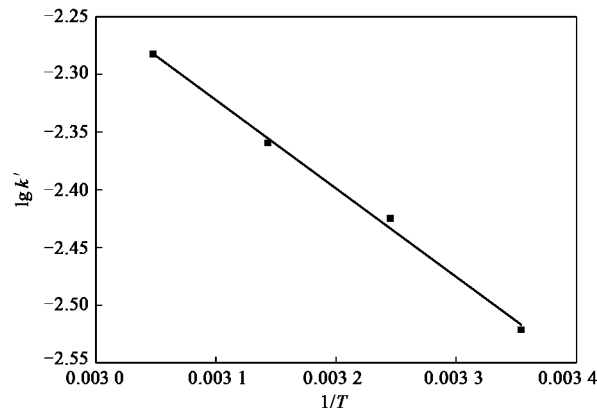


图 11 加压氨浸铜的  $\lg k' - \frac{1}{T}$  图

Fig. 11  $\lg k' - \frac{1}{T}$  plot for leaching Cu under pressure

直线的斜率为  $-766.5$ , 表观活化能为  $14.68 \text{ kJ/mol}$ , 从氨浸的表观活化能来看, 浸出过程主要为扩散控制。

#### 4 结论

(1) 加压氨浸法选择性回收废线路板中的铜、锌和镍的最优工艺条件: 铵盐选择碳酸铵效果最佳, 浓度为  $1 \text{ mol/L}$ , 氨水浓度为  $4 \text{ mol/L}$ , 氧气压力为  $0.2 \text{ MPa}$ , 搅拌速率为  $700 \text{ r/min}$ , 温度为  $55^\circ\text{C}$ , 浸出时间  $150 \text{ min}$ 。

(2) 在最优工艺条件下对实际废弃线路板进行加压氨浸实验, 锌完全浸出, 铜的浸出率  $>99\%$ , 镍的浸出率  $>64\%$ , 锡和铅的浸出率均  $<2\%$ , 铁完全不浸出, 实现了锌、铜和镍的选择性浸出。

(3) 动力学研究表明, 铜的加压浸出过程遵循不生成固体产物层的“收缩核动力学模型”, 其表观活化能为  $14.68 \text{ kJ/mol}$ , 浸出过程为扩散控制。

#### 参考文献:

- [1] 洪大剑, 张德华, 邓杰, 等. 废印刷电路板的回收处理技术[J]. 云南化工, 2006, **33**(1): 31-34.
- [2] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] Menad N. Cathode ray tube recycling resources[J]. Conservation and Recycling, 1999, **26**(3-4): 143-154.
- [4] Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, *et al.* Metal speciation in solid matrices[J]. Talanta, 1995, **42**(8): 1007-1030.
- [5] 李金惠, 温雪峰, 刘彤宙, 等. 我国电子电器废物处理处置政策、技术及设施[J]. 家电科技, 2005, (1): 31-34.
- [6] Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **99**(3): 243-263.
- [7] 盛广能. 废弃电脑印刷线路板中铜回收的实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2008.
- [8] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants. 4. Inorganic complexes[M]. New York: Plenum Press, 1976.
- [9] Halpern J. Kinetics of the dissolution of copper in aqueous ammonia[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, **100**(10): 421-428.
- [10] 谢克强. 高铁硫化锌精矿和多金属复杂硫化矿加压浸出工艺及理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [11] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 170-174.