



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202111091 中图分类号 X705 文献标识码 A

梁倩, 王继钦, 陈奇奇, 等. 电解液循环对废手机线路板碱性矿浆电解回收的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1303-1312. [LIANG Qian, WANG Jiqin, CHEN Qiqi, et al. Influence of electrolyte circulation on recycling waste printed circuit boards of mobile phones by alkaline slurry electrolysis[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1303-1312.]

电解液循环对废手机线路板碱性矿浆电解回收的影响

梁倩¹, 王继钦¹, 陈奇奇¹, 黄银¹, 黄荣¹, 周松山¹, 陈梦君^{1,✉}, 舒建成¹, 王蓉²

1. 西南科技大学, 固体废物处理与资源化教育部重点实验室 绵阳 621010; 2. 西南科技大学国防科技学院 绵阳 621010

摘要 针对废手机线路板碱性矿浆电解资源化过程中电解液带来的污染问题, 采用氨-氯化铵碱性矿浆电解液循环回收废手机线路板中金属, 以降低能耗、减少污染。研究了氨-氯化铵碱性矿浆电解体系从废手机板制备阴极铜的过程中, 电解液循环对 Cu 的回收率、电流效率、Cu 纯度以及 Cu 和 Ni、Zn、Pb 等金属迁移转化的影响。经过 7 次电解液循环实验, 结果表明, 电解液循环对 Ni、Zn、Pb 等金属分布及电流效率的影响十分显著, 但 Cu 的分布、纯度及回收率基本不受影响。Cu 主要分布在电解液和沉积物中, 其他金属则主要在电解液与阳极渣中; 8 组实验获得的沉积物中 Cu 的纯度和回收率分别高于 99.9% 和 90%。基于碱性矿浆电解回收废手机板中金属工艺中, 完全可以实现电解液的循环利用。本研究可为碱性矿浆电解废线路板提供参考。

关键词 废手机板; 矿浆电解; 碱性电解液; 金属回收

随着电子产品更新速度的加快, 导致其使用周期缩短, 产生了大量的电子垃圾。据统计, 2020 年全球产生了 5.36×10^7 t 电子垃圾, 比上一年增加近 2×10^6 t, 电子废弃物已成为世界上增长最快的固体废物; 预计到 2030 年将达 7.4×10^7 t, 2050 年增至 1.2×10^8 t^[1]。手机的平均使用寿命约为 2~3 a, 2020 年中国废旧手机已超过 5×10^8 台^[2]。线路板是手机中核心部件之一, 废旧手机的产生伴随着大量的废手机板 (Waste Printed Circuit Boards of Mobile Phones, WPCB-MPs)。WPCB-MPs 中含有大量的铜、锡、铅、镍等有色金属, 是手机元器件中最具价值的二次资源^[3]。因此, WPCB-MPs 中金属的回收一直是研究的热点。

目前, WPCB-MPs 金属回收方法主要有机械物理法、生物冶金、湿法冶金等^[4]。机械物理法包括 WPCB-MPs 的拆解、破碎、分选等, 一般可作为其他处理方式的预处理^[5]。生物冶金法是利用某些微生物或其代谢产物与电子废弃物中的金属发生作用, 产生氧化、还原、溶解、配位等反应, 从而实现电子废弃物中有价金属 (尤其是贵金属) 的回收^[6]。传统湿法冶金主要是利用强酸或强碱浸出废线路板中的金属, 然后再对浸出液进行分离和除杂, 利用净化、沉淀、过滤、萃取、离子交换等方法得到目标金属^[7-8]。

矿浆电解不同于传统的湿法冶金, 它是指在一个装置中同时实现金属浸出、部分溶液净化及

收稿日期: 2021-11-17; 录用日期: 2022-03-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51974262)

第一作者: 梁倩 (1998—), 女, 硕士研究生, 1452641856@qq.com; ✉通信作者: 陈梦君 (1981—), 男, 博士, 教授, kyling@swust.edu.cn

电沉积的技术,因此具有流程短、能耗低、金属分离效果好、环保等优势。在我国,利用矿浆电解法第一次成功实现分离的是金属铋,并且阴极上析出的金属铋纯度可达99%以上,含铅小于0.04%,首次实现了矿浆电解工业化^[9-10]。近年来,矿浆电解法也逐步用于电子垃圾资源化。例如,在酸性条件下,利用矿浆电解法回收废弃CPU插槽中的金属,在最佳实验条件下,总金属的分离率可高达93%以上^[11]。随后,为了促进其工业应用,进行了5 000 mL规模实验,铜的回收率达94.5%^[12-13];此外,还证实了酸性体系下矿浆电解液循环使用的可行性^[14]。虽然这些研究可以获得较高的铜回收率,但其他金属,如Fe、Al等也存在于电解质和阴极产物中,因而降低了电流效率和产物纯度^[15]。有研究发现,在氨-氯化铵碱性矿浆电解体系中,Cu可以形成低价态的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ 铜氨络合物从而在阴极沉积,而铁和锰等金属几乎不能形成此类络合物,这有助于提高电流效率和铜纯度^[16]。实验结果显示,在最佳条件下,WPCB-MPs中铜的回收率为97.48%、纯度为99.9921%,电流效率达106.76%^[17]。

电解液循环可以降低化学试剂的使用量以及减少废液的产生,节约成本、保护环境,对工业化生产有着重要作用。因此,在前期氨-氯化铵碱性矿浆电解体系的研究基础上,探讨电解液循环对Cu的回收率、电流效率和纯度以及Cu和Ni、Zn、Pb等金属迁移转化的影响,以期为后期工业化应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

本实验所使用的WPCB-MPs已拆除元器件,经切割式破碎机破碎(BR20,中科骏驰精密仪器(北京)有限公司),过40目筛,得到粒径 $<0.45\text{ mm}$ 的WPCB-MPs粉。

采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ ^[18]对样品进行消解,通过电感耦合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES, Optima 8300,美国PerkinElmer公司)测定其金属的质量分数,结果如表1所示。WPCB-MPs中最主要元素是Cu,其质量分数达到34.30%;其次是Ba、Fe、Al、Ni,质量分数分别为2.40%、1.59%、1.40%、1.42%;然后是Zn、Pb、Sn、Mg、Cr,质量分数均低于1%,共计为2.69%,远低于铜。

本实验所用氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、五水硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氯化铵(NH_4Cl)、氯化钠(NaCl)皆为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 实验装置与方法

实验采用自制的聚四氟乙烯槽($10\text{ cm}\times 6\text{ cm}\times 7\text{ cm}$),如图1所示。耐酸碱的滤布分隔成阴极区和阳极区,阴极区宽4.5 cm,阳极区宽5.5 cm。阳极使用钛表面镀钌铱电极,阴极为钛板,极板的

表1 废手机板主要成分

Table 1 Main compositions of WPCB-MPs

Cu	Ba	Fe	Al	Ni	Zn	Pb	Sn	Mg	Cr
34.30%	2.40%	1.59%	1.40%	1.42%	0.89%	0.55%	0.73%	0.28%	0.24%

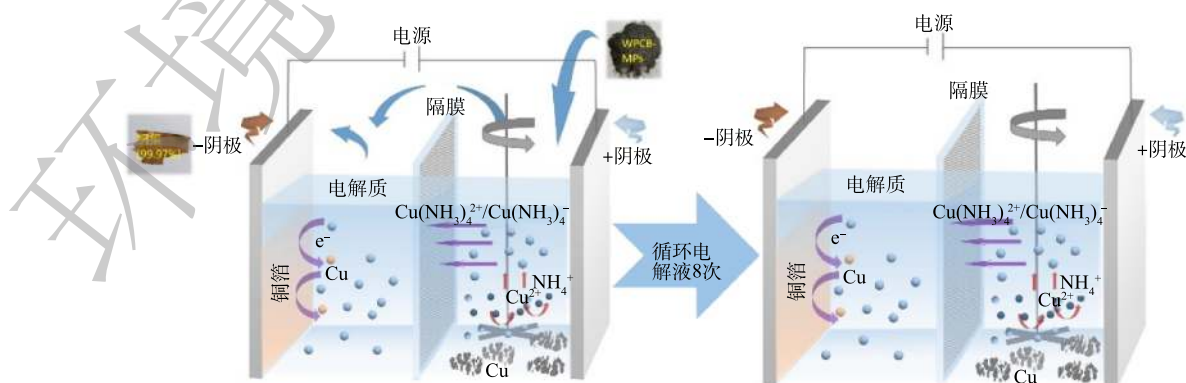


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental device

尺寸为 6.95 cm×6.5 cm×0.2 cm。反应时采用精密增力电动搅拌器 (JJ-1, 江苏金怡仪器科技有限公司, 中国) 在阳极区进行机械搅拌, 使线路板粉与电解液充分接触。

首次电解时电解液 200 mL, 0.5 mol·L⁻¹ NaCl、0.5 mol·L⁻¹ NH₄Cl、4 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O、20 g·L⁻¹ Cu²⁺(CuSO₄·5H₂O)。将 6 g WPCB-MPs 粉末添加到阳极室中, 搅拌, 20 mA·cm⁻² 下电解 3 h。电解完成后, 收集阴极区的铜箔, 用 1:2 的氨水混合液反复冲洗以洗去铜箔表面的铜氨络合物, 洗净后于 60 °C 下干燥至恒重。浆料通过 0.45 μm 的多孔滤膜进行抽滤, 阳极渣 60 °C 下干燥至恒重, 分离后的电解液则用于第 2 次循环。第 2 次电解, 使用第 1 次电解后的剩余电解液, 用氨水调节电解液的 pH 至 9.90 左右, 同时, 用 NH₄Cl 适当调节电解液 NH₄⁺ 物质的量浓度, 在相同的 Cu²⁺ 质量浓度、电流密度、固液比和电解时间下进行第 2 次实验。反应结束后, 收集阴极产物、阳极渣以及电解液。重复该过程 7 次, 具体如表 2 所示。

表 2 电解液循环体系实验安排

Table 2 Experimental arrangements of the electrolyte circulation system

循环次数	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	固液比/ (g·L ⁻¹)	时间/h	调节前电解液中 Cu ²⁺ 质量浓度/ (g·L ⁻¹)	调节后电解液中 Cu ²⁺ 质量浓度/ (g·L ⁻¹)	反应前pH	反应后pH	电解液/mL	氨水加入量/ mL
1	20	30	3	—	20	10.20	9.5	200	—
2	20	30	3	20.75	20	10.00	9.2	205	19
3	20	30	3	21.63	20	9.90	9.10	210	28
4	20	30	3	20.47	20	9.90	9.10	209	18
5	20	30	3	20.34	20	9.90	9.10	200	15
6	20	30	3	19.63	20	9.90	9.00	200	20
7	20	30	3	21.08	20	9.90	9.30	208	17
8	20	30	3	20.47	20	9.90	9.10	206	13

注：“—”表示该数值不存在。

每次电解之后, 分别收集阳极渣、阴极产物、电解液。阴极产物和阳极渣在 HCl-HNO₃-HClO₄-HF 体系^[18] 下进行消解。消解液和电解液中铜浓度采用紫外分光光度法 (730 nm) 测定^[19], 其他金属则使用 ICP-OES 测定。阴极产物的物相及微观形态分别通过 X 射线衍射仪 (XRD, Japan Rigaku, 29 /Ultima IV) 和扫描电子显微镜 (SEM, Cari Zeiss, Ultra55, Heidenheim, 德国) 进行表征。

Cu 回收率、阴极产物纯度、Cu 的电流效率、金属在阳极渣、阴极产物、电解液中的分布率计算方法如式 (1)~式 (4) 所示。

$$\text{Cu回收率} = 100\% - \frac{m_1 w_1}{m_2 w_2} \quad (1)$$

式中: m_1 为阳极渣质量, g; w_1 为阳极渣中金属的质量分数; m_2 为 WPCB-MPs 粉质量, g; w_2 为 WPCB-MPs 粉中金属的质量分数。

$$\text{阴极产物铜纯度} = 100\% - \text{其他金属的质量分数} \quad (2)$$

$$\text{铜的电流效率} = \frac{m_3}{m_4} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_3 为实际得到的阴极铜的质量, g; m_4 为根据法拉第定律计算得到的理论阴极铜的质量, g。

$$m_4 = \frac{M_{\text{Cu}} It}{Z_{\text{Cu}} F} \quad (4)$$

式中： M_{Cu} 为Cu的相对分子质量， $63.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； I 为通过的电流，A； t 为电解反应的时间，h； Z_{Cu} 为铜的价态，2； F 为法拉第常数， $F=96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电解液循环对Cu回收率、纯度、电流效率的影响

阴极铜的纯度和电流效率是金属回收率的重要指标^[20]。因此，通过阴极铜回收率、纯度和电流效率，分析了矿浆电解回收过程中电解液重复使用对铜的影响(图2)。结果表明，初次运行时，阴极铜的纯度、电流效率和回收率分别为99.98%、98.63%和99.05%。随着电解液的重复使用，阴极铜的纯度与回收率波动较小，尤其是纯度，达到99.9%以上。这是因为，在该系统中，WPCB-MPs中的Cu可形成可溶性氨络合物被选择性浸出，而Fe和Mn等金属几乎不形成此类络合物^[21]，这极大提高了阴极铜纯度。另外，铜回收率的变化也较小，高于95%(如图2(a))。铜的电流效率变化幅度较大，但均在83%以上(如图2(b))，远高于铜电解精炼的电流效率(60%~70%)。其原因可能是，WPCB-MPs中的Cu能直接一步溶解生成一价或二价铜氨络合物，二价铜氨络合物又能与金属铜反应生成一价铜氨，最终使溶液中的部分铜以一价铜的形式沉积，从而提高了电流效率(式(5)~式(9))^[22]。氨水容易挥发，易有挥发性气体 NH_3 生成，由此可见，消耗的氨水中N的去向主要以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 NH_3 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4^+ 形式存在。

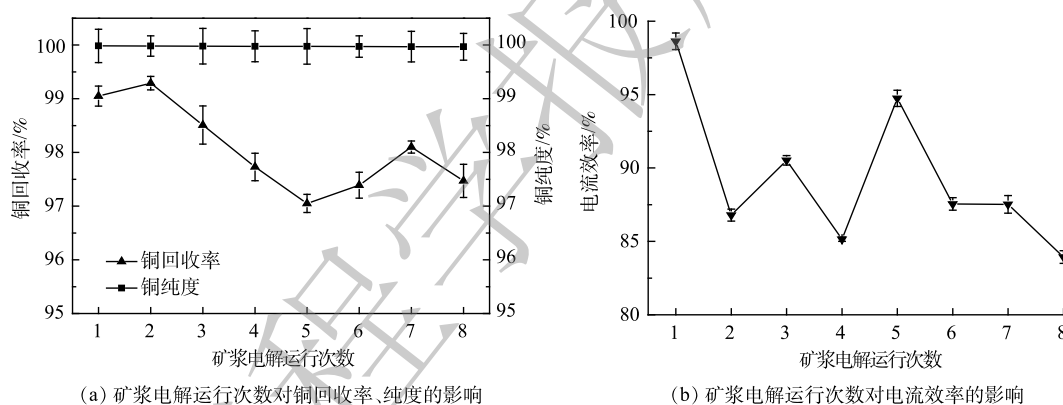
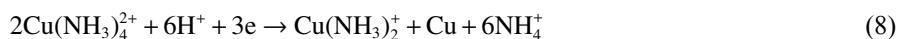
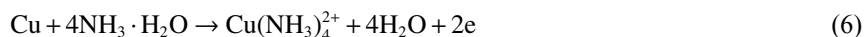
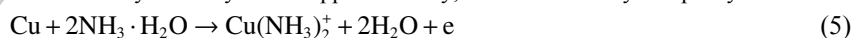


图2 矿浆电解运行次数对铜回收率、电流效率和纯度的影响

Fig. 2 Effects of operation times of slurry electrolysis on copper recovery, current efficiency and purity



2.2 电解液循环对Cu分布的影响

在电解液循环过程中，为探索各金属的变化规律，可通过各金属在阳极渣、阴极产物、电解液中的分布率来表示。矿浆电解运行次数对铜在阳极渣、电解液、阴极产物中分布的影响如图3所示。首次电解后，Cu在电解液与阴极产物中的分布率分别为72.87%和25.86%，仅有1.27%的Cu存在于阳极渣中。首次矿浆电解反应后剩余电解液中Cu的分布率远高于阴极产物，且剩余电解液中Cu的质量浓度($20.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)与矿浆电解前电解液中Cu的质量浓度($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)相近，适合再次循环。第8次电解之后，Cu在电解液中的分布率依旧较高，为77.19%。在8次实验中，阳极渣中

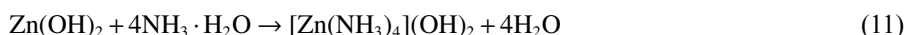
Cu 的分布率呈现小幅度波动性变化规律，在第2组实验达到最低，为0.89%。这表明，电解液重复使用的次数对 WPCB-MPs 中 Cu 的回收影响很小，几乎所有的 Cu 都以金属箔片的形式沉积在阴极或浸出到电解液中^[23]。另外，Cu 在电解液与阴极产物中的分布率变化幅度较小，但其在电解液中的分布率始终高于阴极产物，这可能是由于阴极 Cu 的沉积速率始终小于阳极 Cu 的浸出速率，从而使电解液中的 Cu 累积增加。

2.3 电解液循环对 Al、Fe、Ba、Ni、Zn、Pb 分布的影响

电解液重复使用对 Al、Fe、Ba、Ni、Zn、Pb 分布的影响如图4所示。首先，在8次运行中，Al 在电解液中的分布率从21.55%逐渐增加至69.35%，在阳极渣中的分布率从78.42%逐渐降低至30.59%(如图4(a))。这说明，碱性矿浆电解体系可以使 WPCB-MPs 中的 Al 浸出在电解液中得到富集。在8组实验的阴极产物中，未检测到 Al。这是因为，Al 具有较低的浓度和还原电位(-1.676 V)，从而不能在阴极沉积^[24]。具有相同变化趋势的还有 Ba 与 Ni，其在电解液中的分布率均逐渐增加(如图4(c)~图4(d))，但 Ni 在电解液中的分布率始终大于 Ba。其原因可能是 Ni 能与氨水进行络合，生成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，而 Ba 很难在该体系中反应。

Fe 大部分存在于阳极渣中。例如，在第7组实验中，阳极渣中 Fe 的分布率达到最大，为99.93%；在第2组实验中，Fe 在阳极渣中分布最少但也高达81.28%(如图4(b))。8组实验的阴极产物中均未检测到 Fe。表明在该体系中，WPCB-MPs 中的 Fe 很难浸出到电解液中。这是因为 WPCB-MPs 中的 Fe 一般不会与氨水发生氧化还原反应，即使将 Fe 置于浓氨水中也不发生络合反应生成铁氨络合物。Pb 因其具有两性的特征，既可与碱反应生成铅酸盐，又能与酸作用生成 PbCl_2 和 PbSO_4 的表面膜，因此，在电解液中的存在是不稳定的(如图4(f))。LI 等^[25]采用火法与湿法相结合的“湿-火-湿”回收工艺对废铅酸蓄电池进行回收，得到了一种高纯度大于99%、回收率为93.1%的有用的碘化铅资源，这对铅的再利用有很大帮助。

Zn 在阳极渣中的分布率普遍很低。例如，在第8组实验中，Zn 在阳极渣中的分布率为2.03%，高达97.97%的 Zn 分布于电解液中(如图4(e))。这表明，碱性矿浆电解法可以将大部分 Zn 从 WPCB-MPs 中浸出。其原因可能是，WPCB-MPs 中的 Zn 与水生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 H_2 ， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 又溶于氨水，反应不断进行，生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 络合物(式(10)~式(11))。由于该物质只能在酸性体系中电离沉积，因此，随着循环的进行，在阴极产物中未检测到 Zn 的存在^[26]。



从电解液循环对 Cu、Al、Fe、Ba、Ni、Zn、Pb 分布的影响可以看出，随着循环的进行，金属在电解液中的分布率在整体上呈现逐渐增加的趋势。这意味着溶液中的总金属浓度越来越高，呈金属富集现象。结合阴极产物 Cu 的纯度分析，8组实验中其纯度维持在99.9%以上，这表明，电解液中金属的累积不会给阴极铜的纯度带来不利影响。另外，对于电流效率，虽然 Al、Fe、Ba、Ni、Zn、Pb 等金属在电解液中的转移引起电能损失，但由于这些金属在原样中的量很少且很难沉积，因此对电流效率影响很小。

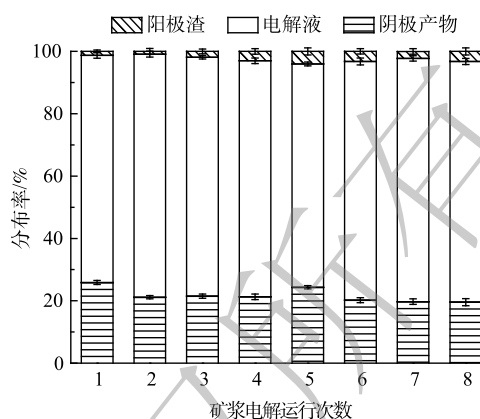


图3 矿浆电解运行次数对铜分布的影响

Fig. 3 Effect of operation times of slurry electrolysis on copper distribution

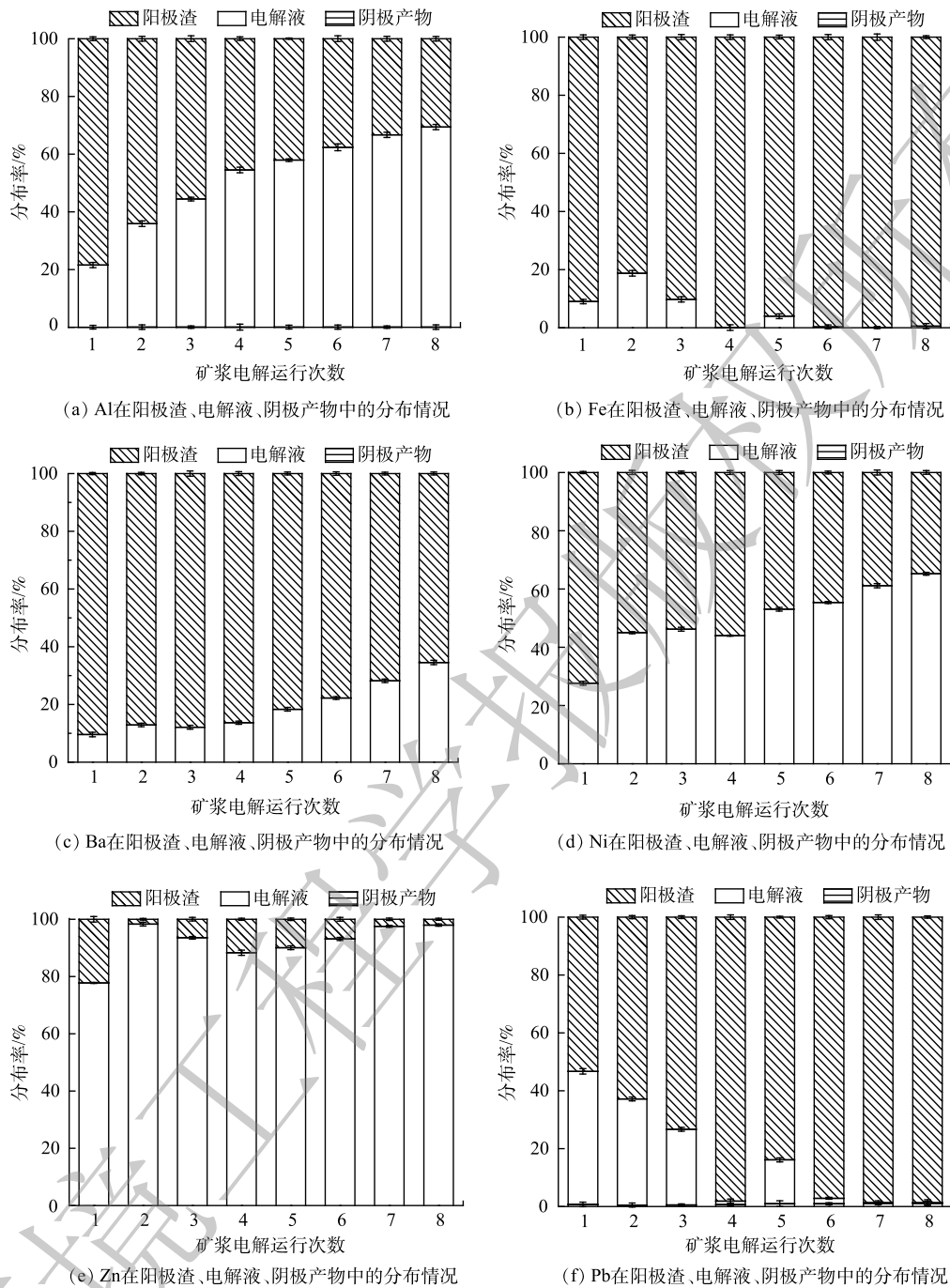


图4 每次电解后阳极渣、电解液和阴极产物中的Al、Fe、Ba、Ni、Zn、Pb的分布情况

Fig. 4 Distributions of Al, Fe, Ba, Ni, Zn and Pb in anode residue, electrolyte and cathode products after each slurry electrolysis operation

2.4 阴极产物特性分析

阴极产物中主要金属的质量分数变化如表3所示。结果表明，随着循环的进行，阴极产物中Cu的质量分数均达到了99.9%以上。这说明，电解液重复使用的频率几乎不会影响阴极铜的纯度。另外，Fe、Ni、Zn、Mg、Cr在8组实验的阴极产物中均未检测到，说明这些金属均不会以电沉积的方式进行回收。Pb与Sn的质量分数缓慢增多，但是总量依然很少。相比之下，Pb的质量

分数高于 Sn。这是由于 Pb 电解反应的标准电极电位为 -0.126 V ，是金属电解反应中最接近于 Cu($+0.342\text{ V}$) 的一类金属，因此，在过电位条件下，相邻的金属 Pb 也会随之沉积^[27]。

表3 阴极产物主要金属的质量分数

Table 3 Cathode products mass fraction of major metals

阳极产物	Cu	Fe	Ni	Zn	Pb	Mg	Sn	Cr
Y ₁	99.984 0%	ND	ND	ND	0.016 0%	ND	ND	ND
Y ₂	99.981 8%	ND	ND	ND	0.018 1%	ND	0.000 1%	ND
Y ₃	99.980 1%	ND	ND	ND	0.019 7%	ND	0.000 2%	ND
Y ₄	99.976 9%	ND	ND	ND	0.022 0%	ND	0.001 1%	ND
Y ₅	99.976 2%	ND	ND	ND	0.022 4%	ND	0.001 4%	ND
Y ₆	99.971 7%	ND	ND	ND	0.026 4%	ND	0.001 9%	ND
Y ₇	99.969 9%	ND	ND	ND	0.027 4%	ND	0.002 7%	ND
Y ₈	99.968 0%	ND	ND	ND	0.029 0%	ND	0.003 0%	ND

注：ND表示未检出；Y₁~Y₈分别表示第1组~第8组电解得到的阴极产物。

将 8 组实验中阴极得到的铜箔进行 XRD 扫描分析，结果如图 5 所示。由图可以看出，8 组阴极铜箔在 2θ 角为 43.316° 、 50.448° 和 72.124° 处都出现明显的衍射峰，与 Cu 的 JCPDS 标准卡片的 (JCPDS No.36-1450) 的 (111)、(200)、(220) 特征衍射峰的峰位置一一对应，且衍射图谱中没有出现其他峰。这充分说明，在碱性矿浆电解液循环实验下得到的阴极铜纯度很高，这与消解的结果一致。

由 Scherrer 公式 ($D=k\lambda/B\cos\theta$)^[28] 计算晶粒尺寸大小，结果见表 4。由衍射图谱可知，8 组样品的 (111) 晶面衍射强度最强。第一组循环的阴极铜箔沿 (111) 晶面的平均晶粒大小为 44.189 nm ，随着循环的进行，阴极铜箔的晶粒尺寸总体上小幅度降低，但基本维持在 31 nm 以上。这表明多次循环后生成的铜箔致密，稳定，纯度高。另外，已有文献报道^[29]，织构 (111) 可提升铜箔的抗拉强度，织构 (220) 可提高铜箔的伸长率，但会降低铜箔的抗拉强度，因此该阴极铜箔可能具有较高的抗拉强度。

将 8 组实验后所得阴极铜箔毛面 (铜箔具有 2 个形貌完全不同的面，一个是从阴极板剥离的铜箔光面，一个是与之对应的铜箔毛面) 进行 SEM 扫描分析，观察其微观形貌，结果如图 6 所示。可以看出，所有铜箔均表面平整，外观无其他任何颗粒状枝晶，且 Cu 原子连接紧密，排列有序，这与 XRD 扫描结果一致。但

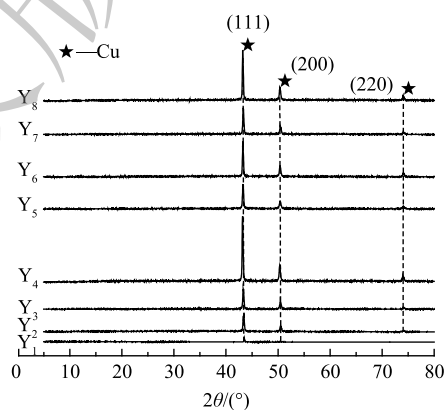


图5 阴极铜箔的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of copper foil cathode

表4 阴极产物最强峰的半峰宽、晶粒尺寸

Table 4 Half peak width and grain size of the strongest peak of the cathode product

阴极产物	Cu(111)晶面半峰宽/(°)	晶粒尺寸/nm
Y ₁	0.181	44.189
Y ₂	0.301	26.572
Y ₃	0.253	31.613
Y ₄	0.215	37.201
Y ₅	0.253	31.614
Y ₆	0.216	37.029
Y ₇	0.232	34.475
Y ₈	0.207	38.639

注：Y₁~Y₈分别表示第1组~第8组电解得到的阴极产物。

这8组阴极铜箔的微观结构也存在变化,例如,从图6(a)~图6(h)可知,随着循环的进行,铜箔表面的凹坑逐渐增多。这可能是因为铜原子沉积速度过快,在铜箔上冲撞出许多的凹坑所致^[30-31]。

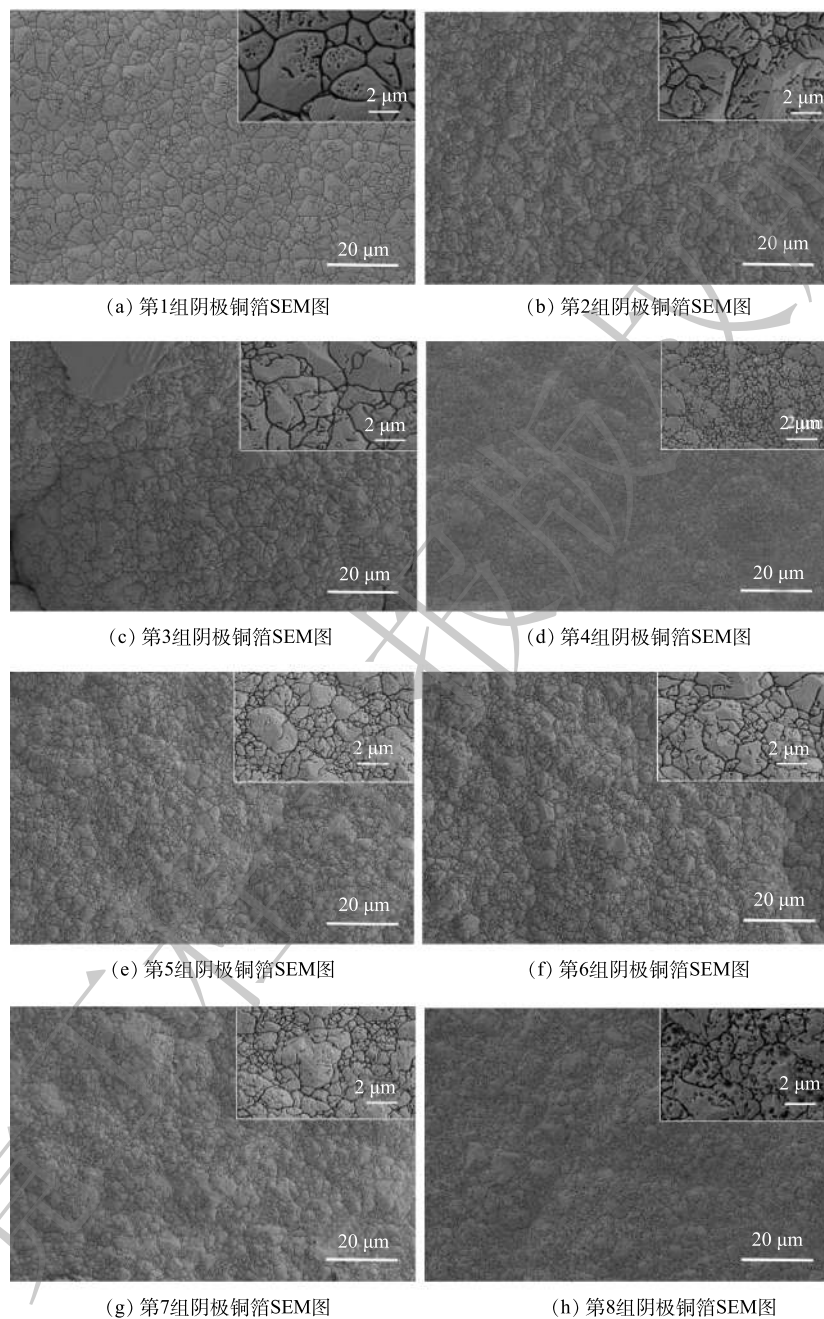


图6 每组实验后所得阴极铜箔的SEM图

Fig. 6 SEM of cathode copper foil obtained after each group of experiments

3 结论

1) 基于碱性矿浆电解法对WPCB-MPs中的金属进行回收,电解液可以成功地重复使用7次。该工艺主要回收金属铜,其他金属如Zn、Ni等也可以富集在电解液中。

2) 电解液重复使用对阴极产物铜回收率、纯度影响不大,分别维持在99.9%、90%以上。铜主

要分布在电解液和沉积物中，其他金属则基本分布在电解液与阳极渣中。

3) 阴极产物中 Pb 的质量分数较高，因此，如何通过改良工艺，使阴极产物 Pb 的质量分数降低，以符合 A 级铜标准是目前亟须解决的问题。

参考文献

- [1] 章睿. 废弃电子产品是一座“富矿”[J]. 上海企业, 2020(7): 40-41.
- [2] 王建国. 废弃电器电子产品回收利用行业发展研究[J]. 中国科技信息, 2009(17): 3.
- [3] 周艺, 秋凯. 一项从废弃印刷电路板回收材料的新技术[J]. 危险材料, 2010(1): 823-828.
- [4] 周蕾, 许振明. 我国电子废弃物回收工艺研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 155-160.
- [5] 李桂春, 苑仁财. 废印刷电路板机械回收及湿法冶金技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2011, 30(4): 272-275.
- [6] 李勇, 付国燕, 丁剑, 等. 国内废线路板无害化处置现状及技术进展[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(5): 7-948.
- [7] 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[D]. 同济大学, 2007.
- [8] 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.
- [9] 刘维平, 邱定蕃, 卢惠民. 湿法冶金新技术进展[J]. 矿冶工程, 2003(5): 39-42.
- [10] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内湿法冶金技术现状及进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 6-10.
- [11] 李非凡, 陈梦君, 王蓉. 矿浆电解法废弃CPU插槽的资源化回收[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(10): 93-97.
- [12] WANG J Q, HUANG Z M, YANG D Z, et al. A semi-scaled experiment for metals separating and recovering from waste printed circuit boards by slurry electrolysis[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 147: 37-44.
- [13] 杨德泽. 矿浆电解从WPCBs中回收金属的实验室放大工艺研究[D]. 西南科技大学, 2019.
- [14] YI X X, QI Y P, LI F F, et al. Effect of electrolyte reuse on metal recovery from waste CPU slots by slurry electrolysis[J]. Waste Management, 2019, 95: 370-376.
- [15] WANG J Q, CHEN S Y, ZENG X F, et al. Recovery of high purity copper from waste printed circuit boards of mobile phones by slurry electrolysis with ammonia-ammonium system[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119180.
- [16] CHEN Y M, LIU N N, HU F, et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2018, 75: 469-476.
- [17] 陈梦君, 陈姝媛, 王蓉, 等. 一种从废旧印刷线路板中回收铜的方法: CN112921356A[P]. 2021-06-08.
- [18] Li F F, Chen M J, Shu J C, et al. Copper and gold recovery from CPU sockets by one-step slurry electrolysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 213(10): 673-679.
- [19] 李霞, 叶红齐, 张丽艳, 等. EDTA分光光度法测定铜粉中的高含量铜[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(6): 373-376.
- [20] XING P, MA B Z, WANG C Y, et al. A simple and effective process for recycling zinc-rich paint residue[J]. Waste Management, 2018, 76: 234-241.
- [21] QI Y P, MENG F S, YI X X, et al. A novel and efficient ammonia leaching method for recycling waste lithium ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251: 119665.
- [22] YASHNIK S A, ISMAGILOV Z R. The ammonia storage and ammonia species reactivity within Cu-ZSM-5 with different copper electronic states[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 615: 118054.
- [23] JIN W. Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 152: 150-156.
- [24] KANG Y H, CHEN S, WANG Q, et al. Solvation effect of Cl⁻/AlCl₃ ionic liquid electrolyte[J]. Ionics, 2018, 25(1): 163-169.
- [25] LI J, DUAN C H, YUAN L G, et al. Recycling Spent Lead-Acid Batteries into Lead Halide for Resource Purification and Multifunctional Perovskite Diodes[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 55: 8309-8317.
- [26] 张晋霞, 冯洪均, 王龙, 等. 含锌冶金尘泥氨浸溶蚀实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1): 124-129.
- [27] YEH H W, TANG Y H, CHEN P Y. Electrochemical study and extraction of Pb metal from Pb oxides and Pb sulfate using hydrophobic Brønsted acidic amide-type ionic liquid: A feasibility demonstration[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 811: 68-77.
- [28] VICTOR Y Z, SNEJANA B. Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO₂ anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis[J]. Materials Characterization, 2018, 144: 287-296.
- [29] WOO T G, Park I S, Park E K, et al. Effect of additives on the physical properties and surface morphology of copper foil[J]. Journal of Korean Institute of Metal and Materials, 2009, 47(9): 586-590.
- [30] YI G B, CAI F M, PENG W Y, et al. Experimental analysis of pinholes on electrolytic copper foil and their prevention[J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 23: 76-81.
- [31] 韩国强, 秦丽娟, 孙宁磊, 等. 双面光极薄电解铜箔制备及其微观组织与性能研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 13-18.

(责任编辑: 金曙光)

Influence of electrolyte circulation on recycling waste printed circuit boards of mobile phones by alkaline slurry electrolysis

LIANG Qian¹, WANG Jiqin¹, CHEN Qiqi¹, HUANG Yin¹, HUANG Rong¹, ZHOU Songshan¹, CHEN Mengjun^{1,*}, SHU Jiancheng¹, WANG Rong²

1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle (SWUST), Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621010; 2. College of National Defense Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621010

*Corresponding author, E-mail: kyling@swust.edu.cn

Abstract Aiming at the pollution problems caused by electrolyte in the process of alkaline slurry electrolysis of waste printed circuit boards of mobile phones, ammonia-ammonium chloride alkaline slurry electrolyte circulation was used to recover the metal in waste printed circuit boards of mobile phones (WPCB-MPs), so as to reduce energy consumption and pollution. The effect of electrolyte circulation on Cu recovery, current efficiency and purity, as well as the migration and transformation of Cu and other metals such as Ni, Zn and Pb in the process of preparing cathode copper from waste printed circuit boards of mobile phone by ammonium-ammonium chloride slurry electrolysis system was studied. The results of seven electrolyte cycles showed that the electrolyte circulation had a significant effect on the distribution and current efficiency of Ni, Zn, Pb and other metals, while the distribution, purity and recovery rate of Cu were hardly affected. Cu was mainly distributed in electrolyte and cathodic copper, while other metals were mainly in electrolyte and anode residues; the purity and recovery of Cu in the 8 groups were higher than 99.9% and 90%, respectively. The recycling of metal from waste printed circuit boards of mobile phones by alkaline slurry electrolysis could realize the recycling of electrolyte. This study can provide a reference for the high value resource recycling of alkaline slurry electrolysis in waste circuit board.

Keywords WPCB-MPs; slurry electrolysis; alkaline electrolyte; metal recovery