

萃取法从废旧线路板酸浸液中回收铜的试验研究^①

柳林^{1,2,3}, 王威^{1,2,3}, 刘红召^{1,2,3}, 曹耀华^{1,2,3}, 王科^{1,2,3}, 赵俊利⁴

(1.中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2.自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006; 3.河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006; 4.郑州中科新兴产业技术研究院, 河南 郑州 450003)

摘要: 针对铜含量为 34.33 g/L 的废旧线路板酸浸液, 采用溶剂萃取法回收其中铜, 考察了萃取剂种类、萃取时间、萃取相比、萃取剂浓度、萃取温度对铜萃取效果的影响。结果表明: 以 AD100 为铜萃取剂, 在萃取相比 $V_0/V_A = 1:3$ 、萃取剂浓度 60%、室温 (25 °C) 条件下振荡萃取 10 min, 铜萃取率达 96.62%; 再采用草酸对有机相进行反萃获得草酸铜, 经煅烧可制得氧化铜产品。

关键词: 电子固体废弃物; 废旧线路板; 回收铜; AD100; 溶剂萃取

中图分类号: TD982; X756

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.03.026

文章编号: 0253-6099(2025)03-0158-05

Experimental Study on Recovering Copper from Acid Leachate of Waste Circuit Boards by Solvent Extraction

LIU Lin^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3}, LIU Hongzhao^{1,2,3}, CAO Yaohua^{1,2,3}, WANG Ke^{1,2,3}, ZHAO Junli⁴

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, Henan, China; 2. Key Laboratory of Evaluation and Utilization for Polymetallic Ores, MNR, Zhengzhou 450006, Henan, China; 3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, Henan, China; 4. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450003, Henan, China)

Abstract: In order to recycle the waste circuit boards, the acid leachate with a copper content of 34.33 g/L was treated by adopting solvent extraction to recover the copper therein. The effects of extractant type, extraction time, phase ratio, extractant concentration, and extraction temperature on copper extraction efficiency were all investigated. The results show that with AD100 as the copper extractant, phase ratio (V_0/V_A) at 1:3, and extractant concentration of 60%, an oscillating extraction at room temperature of 25 °C for 10 min can result in the copper extraction rate of 96.62%. Then, a back-extraction process is adopted to treat the organic phase with oxalic acid, producing copper oxalate, which can be calcined to obtained copper oxide products.

Key words: electronic solid waste; waste circuit board; copper recovery; AD100; solvent extraction

电子产品更新换代频率不断加快, 被淘汰或已经损坏的电子产品及其零部件即电子固体废弃物(简称电子固废)产量逐年增加, 据统计, 过去 5 年间, 全球电子固废每年产量均在 5 000 万吨以上, 而且保持强劲的增长势头^[1-3]。电子固废中重金属含量较高, 若处置不当会造成土壤、水、空气等严重污染, 极易引发多重环境风险, 威胁人类生活环境。大部分电子固废中仍含有多种有价金属元素, 以废旧线路板为例, 其中铜含量通常大于 40%, 金含量大于 300 g/t, 远高于相应

矿山开采品位, 具有突出的经济开发价值。但受限于目前设备及处理工艺, 电子固废整体综合利用率不到 20%^[4-7], 亟须开展相关研究提高其综合利用水平, 减少环境污染, 创造经济效益。

废旧线路板中有价金属回收工艺主要有物理分选、火法处理、湿法处理等。其中, 物理分选主要采用拆解、机械破碎等手段^[8-10], 可初步实现废旧线路板上各电子元器件与基板、金属与非金属分离, 但是该工艺获得的金属粉末中掺杂部分有机树脂, 只能作为中间

① 收稿日期: 2024-12-26

基金项目: 河南省科技攻关项目(232102321137)

作者简介: 柳林(1989—), 男, 河南南阳人, 硕士, 工程师, 主要从事矿产资源综合利用方向研究。E-mail: sunnyllin@163.com

通信作者: 赵俊利(1989—), 女, 河南新乡人, 硕士, 工程师, 主要从事选矿药剂研发方向研究。E-mail: jlzhao@ipezz.ac.cn

产品,后续仍需要进一步提纯;火法处理主要包括焚烧、高温热解、直接冶炼等^[11-12],可使废旧线路板中可燃组分燃尽并与金属和玻璃纤维分离,火法处理虽然简单、效率高,但是焚烧过程会产生有毒有害气体,同时能耗较大,前期投入大;湿法处理通常是根据废旧线路板中不同金属在酸液中的浸出差异,选择性地使目标金属进入溶液,再采用萃取、置换、沉淀、电解、树脂吸附等手段进行提取回收^[13-16],同其他回收工艺相比,湿法处理能耗低、选择性好、有价金属回收率高,是一种回收废旧线路板中有价金属的有效手段。本文采用溶剂萃取法回收废旧线路板中的铜,考察不同因素对铜萃取效果的影响,确定适宜试验条件,以期回收废旧线路板中的铜提供技术参考。

1 试验

1.1 试验原料及设备

废旧线路板来自淘汰的电脑主机。使用热风枪将废旧线路板上各电子元器件焊接处加热到 200~350 ℃,使电子元器件松动脱落,与基板分离,将线路板上的电子元器件拆解脱除,获得试验用废旧线路板。

试验药剂主要包括 H₂SO₄(分析纯)、AD100 铜萃取剂(工业级)、P204(工业级)、N902(工业级)、磺化煤油(工业级)等。

试验设备及仪器主要包括撕碎机、锤式粉碎机、摇床、CHA-S 数显气浴恒温振荡器、100 mL 梨形分液漏斗等。

1.2 试验原理及方法

试验原理:废旧线路板粉末被 H₂SO₄ 溶液浸出后,溶液中铜主要以 Cu²⁺ 形式存在,萃取剂(RH)萃取提铜是一个交换 H⁺ 的过程,萃取剂与 Cu²⁺ 可形成 CuR₂ 络合物^[17],反应式为:



预处理:采用撕碎机和锤式粉碎机将基板粉碎至粉末状,再经摇床分选除去轻质非金属组分,摇床尾端收集重质组分(重矿物),烘干可获得金属粉末^[18]。

金属粉末 XRD 检测结果见图 1。由图 1 可以看出,摇床重选后重矿物组分主要为铜,其他金属衍射峰较弱。

酸浸:取 20 g 金属粉末放入 500 mL 浓度 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中,在电加热套中加热,待溶液中无气泡产生,约 30 min 后反应基本结束,用玻璃漏斗过滤部分塑料等不溶杂质,可得到 Cu²⁺ 含量(质量浓度) 34.33 g/L 的酸浸液。酸浸液化学多元素分析结果见表 1。

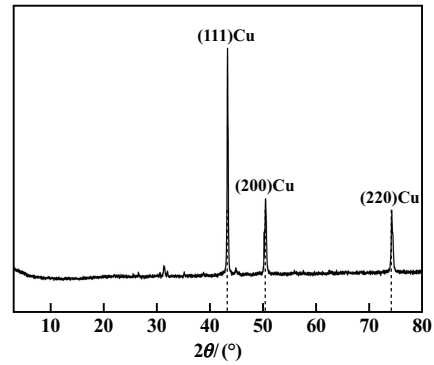


图 1 金属粉末 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of metal powder

表 1 金属粉末酸浸液化学多元素分析结果

Table 1 Multi-elemental analysis of acid leaching solution

of metal powder					g/L
Cu ²⁺	Sn ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
34.33	1.96	1.54	0.72	0.68	0.33

萃取:移取一定量酸浸液(水相)和一定浓度铜萃取剂(有机相)按设定萃取相比(V_0/V_A)混合后倒入 100 mL 梨形分液漏斗中,再将分液漏斗放入振荡频率为 1 600 r/min 的 CHA-S 数显气浴恒温振荡器中,固定牢固,确保振荡分液过程中分液漏斗玻璃塞不松动脱落。当水浴温度达到预设温度后开始计时,达到设定反应时间后,立刻取出分液漏斗,垂直放置在漏斗架上静置 30 min,待溶液明显分层后分液,可分别获得含铜有机相和萃余液。分析测试萃余液中铜含量,采用差量法计算铜萃取率,计算公式如下:

$$E = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (2)$$

式中: E 为铜萃取率,%; α 为酸浸液中铜质量浓度,g/L; β 为萃余液中铜质量浓度,g/L。

2 试验结果及讨论

2.1 萃取剂种类对铜萃取率的影响

萃取相比 $V_0/V_A = 1:1$ 、萃取剂浓度 100%、室温(25 ℃)振荡萃取 20 min,考察萃取剂种类对酸浸液中铜萃取率的影响,结果见表 2。由表 2 看出,AD100 萃取剂相比于 P204 和 N902,对铜萃取效果更好,铜萃取率为 96.13%。可能原因是 AD100 萃取剂在强酸溶液环境中适应性更好,而 P204 和 N902 萃取铜的最佳 pH 值为 2~3,需要对废旧线路板酸浸液进行 pH 值调节,增加药剂成本。因此,本试验选择 AD100 为萃取剂。

表2 萃取剂种类对铜萃取率的影响

Table 2 Effects of extracting reagents on copper extraction rate

萃取剂种类	铜萃取率/%
P204	86.12
N902	88.47
AD100	96.13

2.2 萃取时间对铜萃取率的影响

以 AD100 为铜萃取剂,在萃取相比 $V_0/V_A = 1:1$ 、萃取剂浓度 100%、室温 (25 °C) 下进行振荡萃取,萃取时间对铜萃取率的影响如图 2 所示。由图 2 看出,萃取时间少于 10 min 时,铜萃取率随着萃取时间延长不断升高;萃取时间 10 min 时,铜萃取率较高;再延长萃取时间,铜萃取率维持在较高水平基本保持不变。因此,选择萃取时间 10 min。

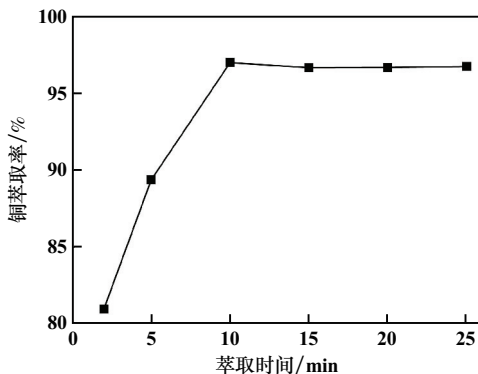


图2 萃取时间对铜萃取率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on copper extraction rate

2.3 萃取相对铜萃取率的影响

萃取时间 10 min,其他条件不变,萃取相比 V_0/V_A 对铜萃取率的影响如图 3 所示。由图 3 看出, V_0/V_A 由 1:1 下降到 1:3 过程中,铜萃取率变化不大,维持在较高水平,均大于 95%; V_0/V_A 从 1:3 下降到 1:10 过程中,铜萃取率下降较快。控制 V_0/V_A 为 1:3 萃取时,

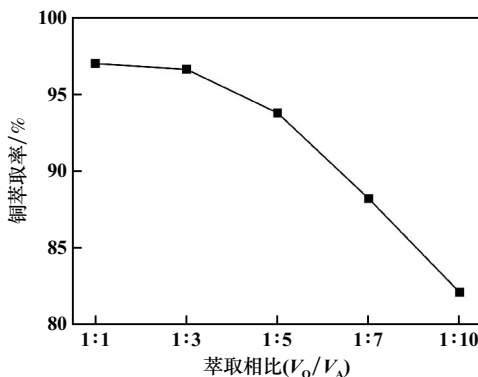


图3 萃取相对铜萃取率的影响

Fig.3 Effect of V_0/V_A on copper extraction rate

可基本将溶液中 Cu^{2+} 萃取进入有机相,再提高 V_0/V_A 意义不大。综合考虑,确定萃取相比为 $V_0/V_A = 1:3$ 。

2.4 萃取剂浓度对铜萃取率的影响

萃取相比 $V_0/V_A = 1:3$,其他条件不变,萃取剂浓度(使用磺化煤油为稀释剂配制不同浓度的萃取剂)对铜萃取率的影响如图 4 所示。由图 4 看出,萃取剂浓度低于 60% 时,铜萃取率随着萃取剂浓度增加不断升高;萃取剂浓度达到 60% 时,铜萃取率达到较高水平;继续增加萃取剂浓度,铜萃取率基本不变。因此,确定萃取剂浓度为 60%。

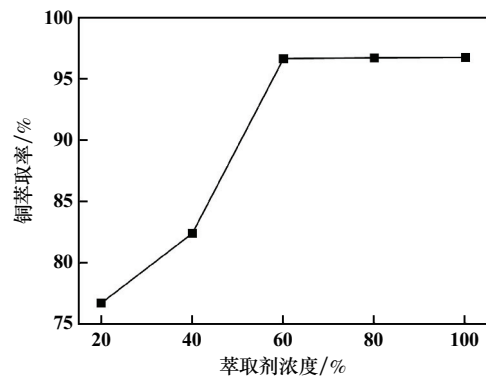


图4 萃取剂浓度对铜萃取率的影响

Fig.4 Effect of extractant concentration on copper extraction rate

2.5 萃取温度对铜萃取率的影响

萃取剂浓度为 60%,其他条件不变,萃取温度对铜萃取率的影响如图 5 所示。由图 5 看出,萃取温度低于 55 °C 时,铜萃取率随着萃取温度升高变化不大,维持在较高水平;萃取温度高于 55 °C 后,随着温度升高,铜萃取率不断下降。原因可能是温度升高导致 AD100 萃取剂分子结构发生变化,影响其与酸浸液中铜离子发生络合反应,同时,温度升高在一定程度上增大了 AD100 萃取剂的溶解度,导致分相效果减弱。因此,可以在室温下 (25 °C) 进行萃取试验。

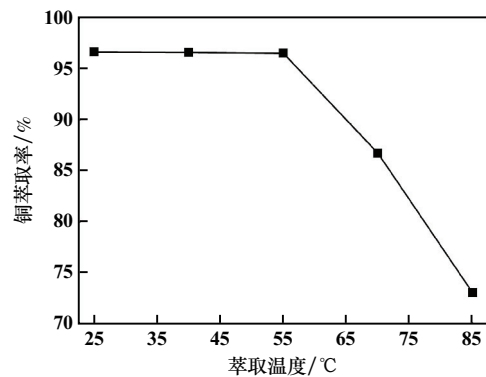


图5 萃取温度对铜萃取率的影响

Fig.5 Effect of extraction temperature on copper extraction rate

2.6 优化条件试验

通过单因素实验,确定萃取优化条件为:以 AD100 为铜萃取剂,萃取相比 $V_0/V_A = 1:3$,萃取剂浓度 60%,室温(25℃)振荡萃取 10 min。在此优化条件下进行 3 次重复试验,铜平均萃取率达 96.62%。再采用草酸对有机相进行反萃可获得草酸铜,经煅烧可制得氧化铜产品,其他杂质金属进入萃余相中。此工艺初步实现了废旧线路板中铜的有效回收。

3 结论

1) 废旧线路板是铜含量较高的电子固体废弃物,具有较大回收价值,经电子元器件拆解、撕碎机破碎、锤式粉碎机粉碎、摇床重选后可初步获得铜含量较高的金属粉末。

2) 废旧线路板金属粉末经浓硫酸加热浸出后,可获得铜含量 34.33 g/L 的酸浸液。以 AD100 为铜萃取剂回收酸浸液中的铜,在萃取相比 $V_0/V_A = 1:3$ 、萃取剂浓度 60%、室温(25℃)振荡萃取 10 min 条件下,铜萃取率达 96.62%。再采用草酸对有机相进行反萃获得草酸铜,经煅烧可制得氧化铜产品。

3) AD100 铜萃取剂对铜选择性好,铜回收率高,可实现废旧线路板中铜的有效回收。

参考文献(References):

[1] UNitar & IUT. The global E-waste monitor 2024[EB/OL]. <https://www.itu.int/en/ITU-D/Environment/Pages/Publications/The-Global-E-waste-Monitor-2024.aspx>.

[2] 唐晶,孙文涛,袁延华,等. 电子垃圾热解技术研究进展[J]. 现代化工, 2024,44(4):79-83.
TANG Jing, SUN Wentao, YUAN Yanhua, et al. Advances in pyrolysis technologies for electronic wastes[J]. Modern Chemical Industry, 2024,44(4):79-83.

[3] 薛建森,卫晓岚,邵志恒,等. 国内废弃电子线路板处置技术与展望[J]. 再生资源与循环经济, 2023,16(7):22-25.
XUE Jiansen, WEI Xiaolan, SHAO Zhiheng, et al. Research and prospect of disposal technology of waste electronic circuit board[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2023,16(7):22-25.

[4] 马小垒. 废弃线路板资源化利用研究[J]. 能源与节能, 2021(7):187-190.
MA Xiaolei. Study on reutilization of waste printed circuit boards[J]. Energy and Energy Conservation, 2021(7):187-190.

[5] 张世鏢,李健,赵国惠,等. 废弃线路板中金属循环利用技术研究进展[J]. 黄金, 2021,42(3):79-82.
ZHANG Shibiao, LI Jian, ZHAO Guohui, et al. Research progress of metal recycling technology in waste printed circuit board[J]. Gold, 2021,42(3):79-82.

[6] 杨春刚,戈保梁,李飞,等. 废旧印刷线路板的再资源化技术及新进展[J]. 矿产综合利用, 2016(5):6-9.

YANG Chungang, GE Baoliang, LI Fei, et al. Resource recovery technology of and new progress of WPCB[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(5):6-9.

[7] 蓝巧武,刘鑫. 废旧线路板环保解离回收处理技术[J]. 广东化工, 2011,38(7):265.
LAN Qiaowu, LIU Xin. Environmental dissociation and recycling disposal processes of waste PCB[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011,38(7):265.

[8] 刘伟锋,胡晓丽,张杜超,等. 废线路板破碎分选产物的工艺矿物学[J]. 中国有色金属学报,2022,32(9):2703-2713.
LIU Weifeng, HU Xiaoli, ZHANG Duchao, et al. Process mineralogy of waste printed circuit board crushing and sorting products[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022,32(9):2703-2713.

[9] 刘方方. 物理法从废线路板中回收铜合金粉末新技术研究[D]. 广州:华南理工大学, 2020.
LIU Fangfang. Investigation of a novel technology of recycling copper alloy powders from waste printed circuit boards by physical method[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2020.

[10] 杨必文,李强,章小兵,等. 基于共存理论的废线路板火法熔炼渣-铜平衡研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):153-160.
YANG Biwen, LI Qiang, ZHANG Xiaobing, et al. Research on slag-copper equilibrium in smelting of waste circuit board based on coexistence theory [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(6):153-160.

[11] 刘健平,刘风华,黄文,等. 废线路板火法熔炼过程控制及炉体设备的研究与实践[J]. 矿冶, 2019,28(6):78-82.
LIU Jianping, LIU Fenghua, HUANG Wen, et al. Study on the process control of WPCBs smelting and the research and practice of furnace[J]. Mining and Metallurgy, 2019,28(6):78-82.

[12] 邹结富,刘风华,丁勇,等. 熔池熔炼工艺处理废线路板关键技术探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9):83-86.
ZOU Jiefu, LIU Fenghua, DING Yong, et al. Study on key technology to treat wasted printed circuit board by bath smelting method [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(9):83-86.

[13] 康立武,王青云,邹燕飞. 用 N902 萃取废印刷线路板浸出液中的铜[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(10):30-33.
KANG Liwu, WANG Qingyun, ZOU Yanfei. Solvent extraction of copper from waste printed circuit boards with N902[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(10):30-33.

[14] 缪畅,张志欣,王脂胭,等. 氨浸-草酸盐沉淀法回收废弃线路板中金属铜的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):84-86.
MIAO Chang, ZHANG Zhixin, WANG Zhiyan, et al. Technique for separation of copper from waste circuit boards with ammonia leaching-oxalate precipitation method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018,38(5):84-86.

[15] 王志辉,苑舒琪,刘景昊,等. 废旧线路板中贵金属湿法浸出技术研究进展[J]. 环境化学, 2021,40(3):886-895.
WANG Zhihui, YUAN Shuqi, LIU Jinghao, et al. Research progress of hydrometallurgy technology for leaching precious metals in waste printed circuit board[J]. Environmental Chemistry, 2021,40(3):886-895.

[16] 范志略. 球磨强化盐酸-氯化铁体系浸出废弃线路板中的锡[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):97-99.

- FAN Wulue. Leaching tin from waste circuit boards with hydrochloric acid and ferric chloride system enhanced by ball milling[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(5):97-99.
- [17] 吴展,陈志友,李伟,等. 高效萃取剂 AD100 萃取 Cu(II) 的动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(11):7-9.
- WU Zhan, CHEN Zhiyou, LI Wei, et al. Kinetics of Cu(II) extracted by AD100[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(11):7-9.
- [18] 段琪昱,张承龙,王瑞雪,等. 废旧手机线路板上芯片无损拆解过程研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(5):112-120.
- DUAN Qiyu, ZHANG Chenglong, WANG Ruixue, et al. Research on nondestructive disassembly process of chips on printed circuit boards of waste mobile phones[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(5):112-120.
- 引用本文:柳林,王威,刘红召,等. 萃取法从废旧线路板酸浸液中回收铜的试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):158-162.
- LIU Lin, WANG Wei, LIU Hongzhao, et al. Experimental study on recovering copper from acid Leachate of waste circuit boards by solvent extraction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):158-162.

(上接第 150 页)

- [40] 姜涛,李光辉,胡志清,等. 红土镍矿冶炼镍铁及冶炼渣增值利用关键技术与应用[Z]. 长沙:中南大学, 2019.
- JIANG Tao, LI Guanghui, HU Zhiqing, et al. Key technologies and applications for smelting ferronickel and value-added utilization of smelting slag from laterite nickel ore[Z]. Changsha: Central South University, 2019.
- [41] 李艳军,王明星,韩跃新,等. 一种红土镍矿悬浮焙烧-熔炼的综合利用方法: CN116004975A[P]. 2023-04-25.
- LI Yanjun, WANG Mingxing, HAN Yuexin, et al. A comprehensive utilization method for laterite nickel ore involving suspension roasting pre-reduction electric furnace smelting: CN116004975A[P]. 2023-04-25.
- [42] 李艳军,王明星,孙雪松. 一种红土镍矿悬浮焙烧-熔炼的综合利用系统: CN116004976A[P]. 2023-04-25.
- LI Yanjun, WANG Mingxing, SUN Xuesong. A comprehensive utilization system for laterite nickel ore involving suspension roasting pre-reduction electric furnace smelting: CN116004976A[P]. 2023-04-25.
- 引用本文:余建文,郭壹泽,王家奇,等. 红土镍矿开发利用研究现状与前景展望[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):142-150.
- YU Jianwen, GUO Yize, WANG Jiaqi, et al. Development status and prospects of lateritic nickel ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):142-150.

(上接第 157 页)

- [5] 袁韵茹,张凌燕,邱杨率,等. 莫桑比克大鳞片石墨化学提纯试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2017,36(8):2600-2606.
- YUAN Yunru, ZHANG Lingyan, QIU Yangshuai, et al. Experimental study on chemical purification of flake graphite in Mozambique[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017,36(8):2600-2606.
- [6] 肖骁,龙渊,刘瑜,等. 石墨浮选精矿碱酸法制备高纯石墨[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):145-149.
- XIAO Xiao, LONG Yuan, LIU Yu, et al. Preparation of high-purity graphite with flotation concentrate using improved alkali-acid method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(6):145-149.
- [7] 孟留洋. 钾长石微波碱浸工艺及其反应动力学研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2019.
- MENG Liuyang. Research on the alkaline leaching process and kinetics of potassium feldspar under microwave irradiation[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2019.
- [8] 国家市场监督管理总局. 鳞片石墨:GB/T 3518—2023[S]. 北京:中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation. Flake graphite: GB/T 3518—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [9] 谭旭升. 碱酸法提纯石墨及除硅动力学研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2015.
- TAN Xusheng. Experimental research on the alkali-acid method purification of graphite and kinetics of desilication[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- 引用本文:张文学,邱杨率,张凌燕. 碱酸法提纯球形石墨试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):151-157.
- ZHANG Wenxue, QIU Yangshuai, ZHANG Lingyan, et al. Purification of spherical graphite by alkali-acid method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):151-157.