

球磨强化盐酸-氯化铁体系浸出废弃线路板中的锡^①

范武略^{1,2}

(1.永威置业集团有限公司,河南 郑州 450000; 2.同济大学 环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要:以废弃线路板为研究对象,通过球磨强化盐酸-氯化铁体系浸出废弃线路板中的锡。考察了盐酸浓度、氯化铁浓度、反应温度、球磨机转速和反应时间对锡浸出率的影响,得到最佳实验条件为:盐酸浓度 3 mol/L、氯化铁浓度 12 g/L、液固比 4:1、反应温度 50 ℃、球磨机转速 50 r/min,此条件下锡浸出率达到 98.83%。该工艺较好地实现了废弃线路板中锡的高效提取,为废弃线路板有价金属回收提供了新思路。

关键词:废弃线路板; 锡; 机械球磨; 盐酸; 氯化铁; 强化; 浸出

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.05.025

文章编号: 0253-6099(2020)05-0097-03

Leaching Tin from Waste Circuit Boards with Hydrochloric Acid and Ferric Chloride System Enhanced by Ball Milling

FAN Wu-lüe^{1,2}

(1.Yongwei Real Estate Group Co Ltd, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Waste circuit boards were taken in an experiment to recover the tin therein by leaching with hydrochloric acid and ferric chloride system that was enhanced by ball milling. The influence of the concentration of hydrochloric acid, the concentration of ferric chloride, the reaction temperature, the rotating speed of the ball mill and the reaction time on the leaching rate of tin were investigated, and then the optimal experimental conditions were finally determined. With the concentration of hydrochloric acid at 3 mol/L, the concentration of ferric chloride at 12 g/L, the liquid-solid ratio of 4:1, the reaction temperature at 50 ℃, and the rotating speed of ball mill at 50 r/min, the tin leaching rate reaches 98.83%. It is shown that this processing technique can realize the efficient extraction of tin from waste circuit boards, which provides a new idea for the recovery of valuable metals from waste circuit boards.

Key words: waste circuit boards; tin; mechanical ball milling; hydrochloric acid; ferric chloride; enhancement; leaching

随着电子行业不断发展及电子产品更新换代,线路板的需求不断增加,导致了大量废弃线路板的产生^[1-2]。废弃线路板中含有大量有毒有害元素,如处理不当将严重威胁生态环境。同时,废弃线路板又是一种宝贵的资源,对其进行综合回收利用,不仅可以实现资源的循环利用,也有利于环境保护^[3-5]。线路板中锡含量约为 1%~8%,具有极高的回收价值。目前废弃线路板中锡的回收主要有湿法和火法工艺^[6-9]。火法工艺存在能耗高、基建投资大、不适合小批量生产等问题;湿法分离回收废弃线路板过程中,锡的特殊物理性质使其难以粉碎,导致锡浸出缓慢;同时废

弃线路板中含有大量有机物,浸出过程中黏附于金属表面,阻碍了锡的浸出^[10]。为解决上述问题,本文采用机械球磨强化盐酸-氯化铁体系,加快废弃线路板中锡的浸出,该工艺具有边磨边浸和破坏覆盖在反应物上膜的作用,从而实现高速、清洁地从废弃线路板中浸出锡。

1 试 验

1.1 试验原料及试剂

试验原料为废弃线路板经粗破、磁选除铁后所得的块状粉末,其成分分析结果如表 1 所示。

① 收稿日期: 2020-04-03

作者简介: 范武略(1994-),男,河南郑州人,硕士研究生,助理工程师,主要研究方向为环境新材料。

表1 废弃线路板粗破粉末主要金属成分(质量分数)/%

Sn	Cu	Fe	Al
2.3	9.3	1.3	0.8

试验药剂氯化铁及其他化学试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

取一定量的盐酸、氯化铁和自来水加入到循环槽中;预热到一定温度后,打入球磨机,同时向球磨机中加入 10 g 废弃线路板粉末,启动球磨机并开始计时,到预定时间后停止球磨,将料浆放出,并用清水冲洗滚筒,过滤分离;将滤渣用清水洗涤 3 次,洗涤时将钢球与滤渣分离;将滤渣送真空干燥,并分析滤渣中锡含量。

1.3 试验设备及表征

试验主要设备为球磨机、外置水浴加热系统和循环送料系统。机械活化在滚筒球磨机中进行,球磨机外观尺寸长 65 cm,有效球磨长度为 6.5 cm,滚筒直径为 6 cm;球磨介质为钢球,钢球直径为 12 mm,钢球加入量为 80 颗。滤渣用王水溶解后,采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(PS-6, Baird Corp)检测溶液中锡离子浓度,并计算锡浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 盐酸浓度对锡浸出率的影响

线路板中锡通常以焊锡(锡单质)的形式存在,要浸提锡,需要采用化学方法将其转化成锡离子,如 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 。需要注意的是锡离子易水解,因此需要向体系引入酸,以使反应控制在合适的 pH 范围内。在废弃线路板加入量 10 g、氯化铁浓度 9 g/L、液固比 4:1、反应温度 50 °C、反应时间 2 h、球磨机转速 50 r/min 条件下,考察了盐酸浓度对废弃线路板中锡浸出率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着盐酸浓度增加,锡浸出率逐渐增加,当盐酸浓度增加至 3.0 mol/L 时,继续增加盐酸浓度,锡浸出率基本维持不变。因此选择盐酸浓度 3 mol/L,此时锡浸出率可达 95.6%。

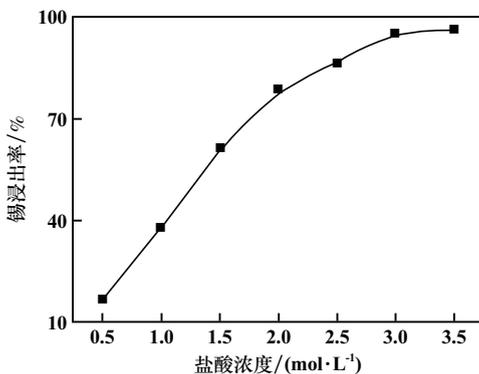
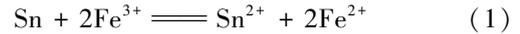


图1 盐酸浓度对锡浸出率的影响

2.2 氯化铁浓度对锡浸出率的影响

锡与盐酸直接反应的速度很慢,特别是在稀酸条件下,因此在浸出过程中需要添加一定的添加剂,促进锡的氧化,使其变成金属离子从而进入溶液中^[10]。本文采用氯化铁为添加剂促进废弃线路板中锡的氧化反应,盐酸-氯化铁体系中发生的主要反应如下:



盐酸浓度 3 mol/L,其他条件不变,氯化铁浓度对废弃线路板中锡浸出率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随着氯化铁浓度增加,锡浸出率先增大后降低。这是由于氯化铁浓度增加,强化了单质锡的氧化,从而提高了浸出率;但随着氯化铁浓度进一步升高,体系电位升高,使部分 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} (式(2)), Sn^{4+} 的水解 pH 值远远低于 Sn^{2+} ^[11],因此,水解沉淀增多,导致浸出率降低。故适宜的氯化铁加入量为 12 g/L。

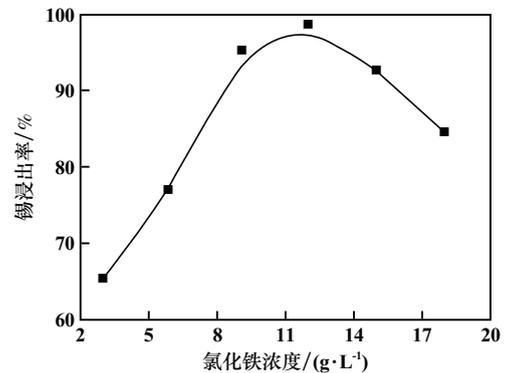
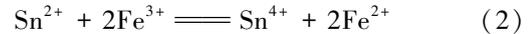


图2 氯化铁浓度对锡浸出率的影响

2.3 反应温度对锡浸出率的影响

氯化铁浓度 12 g/L,其他条件不变,反应温度对废弃线路板中锡浸出率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应温度升高,锡浸出率不断升高。但当反应温度超过 50 °C 后,再升高温度,锡浸出率反而呈降低趋势。这主要是由于温度较高时,溶液中盐酸的挥发加剧,溶液 pH 值升高,进而加剧了锡的水解沉淀;另外

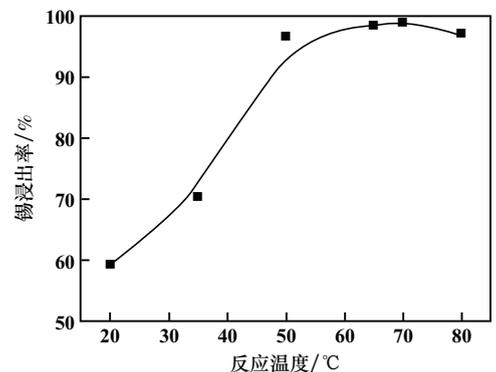


图3 反应温度对锡浸出率的影响

升高温度也有利于 Sn^{4+} 的水解沉淀。故适宜的反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 球磨机转速对锡浸出率的影响

机械球磨可以起到强化反应的作用,在粉碎过程中不仅颗粒局部承受较大应力而发生分解反应、氧化还原反应、固相反应等,还能促进生成产物的剥离,增加反应面积^[12-15]。机械化学活化过程操作简单,无需高温焙烧,可降低生产成本和能耗,且无污染。废弃线路板经机械力活化后,金属锡粒度减小,部分机械能以位错、晶格畸变等缺陷形式转变为化学能储存,使物质处于高能活化状态;且在球磨过程中能促进反应过程中产物层的剥离。

反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,其他条件不变,球磨机转速对废弃线路板中锡浸出率的影响如图4所示。由图4可知,随着球磨机转速升高,锡浸出率逐渐升高,当转速为 50 r/min 时,锡浸出率可达 98.61% ;继续升高转速,对锡浸出率的影响不大。

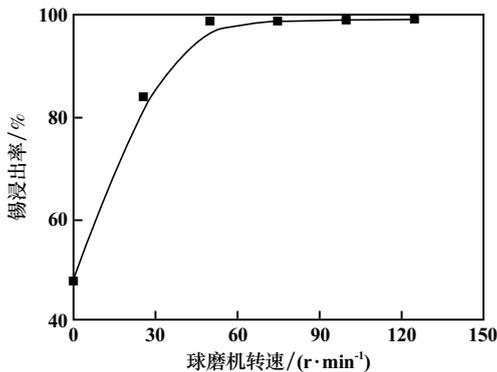


图4 球磨机转速对锡浸出率的影响

2.5 反应时间对锡浸出率的影响

球磨机转速 50 r/min ,其他条件不变,反应时间对废弃线路板中锡浸出率的影响如图5所示。由图5可知,随着反应时间增加,锡浸出率逐渐提高,当反应时间达到 90 min 时,反应基本达到平衡,此时锡浸出率为 98.74% 。

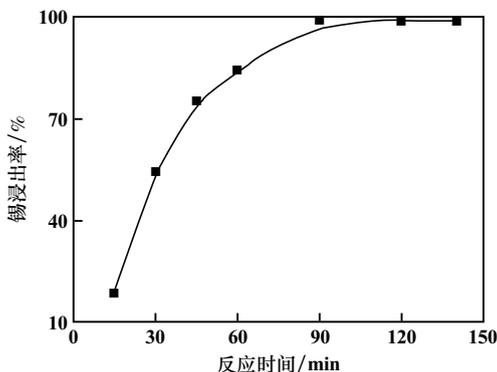


图5 反应时间对锡浸出率的影响

2.6 优化条件试验

根据单因素试验,确定优化试验条件为:废弃线路板加入量 10 g ,盐酸浓度 3 mol/L ,氯化铁浓度 12 g/L ,液固比 $4:1$,反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,球磨机转速 50 r/min 。按优化条件重复进行了5组试验,结果如表2所示。由表2可知,采用机械球磨强化盐酸-氯化铁体系回收废弃线路板中的锡,锡回收率均值为 98.83% 。

表2 优化条件试验结果

试验编号	锡浸出率 / %
1	99.07
2	97.92
3	99.31
4	98.43
5	99.42
平均	98.83

3 结 论

1) 机械球磨过程中不仅颗粒局部承受较大应力而发生分解反应、氧化还原反应、固相反应等,还能促进生成产物的剥离,增加反应面积。采用机械球磨强化盐酸-氯化铁体系浸出废弃线路板中的锡,该工艺效率高、反应条件温和,为废弃线路板有价金属回收提供了新思路。

2) 从废弃线路板中回收锡,最佳工艺条件为:盐酸浓度 3 mol/L 、氯化铁浓度 12 g/L 、液固比 $4:1$ 、反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、球磨机转速 50 r/min ,此条件下锡平均浸出率可达 98.83% 。

参考文献:

- [1] 吴松,张朝,龙明昊,等. 电子废弃物中金元素的绿色溶解与提取[J]. 大学化学, 2020,35(4):32-36.
- [2] Tao Zhang, Gang He, Yinyo Han. How to optimize retailers' recovery strategies for electronic waste [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,244:118796.
- [3] 韩增玉. 废电路板中金属铁、铜、金的回收试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学环境科学与工程学院, 2010.
- [4] Gazi Murat Duman, Elif Kongar, Surendra M Gupta. Estimation of e-electronic waste using optimized multivariate grey models [J]. Waste Management, 2019,95:241-249.
- [5] 伍玲玲,段晨龙,吕科技,等. 变径水介质分选床回收废弃电路板中金属物质的相关因素研究[J]. 矿冶工程, 2013,33(1):34-36.
- [6] 杨建广,陈冰,雷杰,等. 废弃电路板铜锡多金属粉隔膜电积回收锡实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017,38(11):1648-1653.

图5结果表明,650℃时,在100min左右浸出率达到最大,为73.89%,这是因为在100min左右,高磷菱锰矿分解率接近100%,生成了大量MnO,但随着焙烧时间增长,MnO活性度下降,导致浸出率下降。700℃时,在80min时浸出率达到最大,为71.60%。700℃时最大浸出率小于650℃时,这是由于温度较高导致发生过烧现象,使活性MnO转化为非活性MnO,浸出率降低。

综合分析分解率、活性度和浸出率之间的交互作用,找出最佳焙烧条件,分析结果见图6。

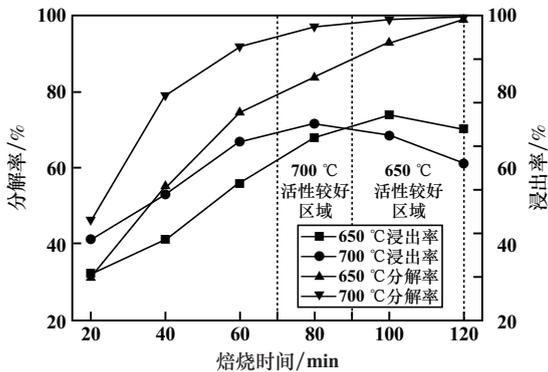


图6 分解率、活性度、浸出率及焙烧条件之间的交互关系

图6结果表明,650℃下,高磷菱锰矿中锰浸出率最大值73.89%,是在焙烧100min左右取得,在此条件下,高磷菱锰矿分解率较高,活性度较好,浸出液蒸发后得到的MnCO₃产品锰品位43.51%,磷含量0.012%。700℃下,高磷菱锰矿中锰浸出率最大值71.60%,是在焙烧80min左右取得,此时分解率和活性度都较好,MnCO₃产品锰品位42.33%,磷含量0.015%。综合考虑,在650℃下焙烧100min效果更好,在此条件下锰浸出率较高,产品中锰品位较高和磷含量较低。

(上接第99页)

[7] 王旭,张洪建,皇甫延琦,等. 废弃电路板预分离焊锡处理技术研究[J]. 环境科学导刊, 2015(1):75-77.

[8] 李凌晨,杨建广,闫万鹏,等. SnCl₄-HCl体系废电路板元器件的分离及锡的回收[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(7):1543-1550.

[9] 姚蕾,张德华. 微波辅助浸取废弃电路板中铅锡铋[J]. 化工进展, 2015,34(3):879-883.

[10] Szaboles Fogarasi, Florica Imre-Lucaci, Melinda Fogarasi, et al. Technical and environmental assessment of selective recovery of tin and lead from waste solder alloy using direct anodic oxidation[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,213:872-883.

[11] Honorata Kazimierzczak, Zbigniew Świątek, Piotr Ozga. Electrodeposition of tin-zinc-bismuth alloys from aqueous citrate-EDTA baths[J].

4 结 论

1) 提高焙烧温度和焙烧时间都有利于高磷菱锰矿的分解,但在700℃下焙烧120min,将导致高磷菱锰矿中的部分碳酸镁分解。

2) 提高焙烧温度有利于提高MnO活性度,但焙烧时间延长将导致部分MnO失活;650℃时,焙烧110min后,MnO开始失活;700℃时,焙烧90min后,MnO开始失活。

3) 城口地区高磷菱锰矿的最佳焙烧条件为:焙烧温度650℃,焙烧时间100min。焙砂采用16mol/L氨水常温浸出60min,锰浸出率为73.89%;浸出液蒸发后得到的MnCO₃产品锰品位为43.51%、磷含量为0.012%。

参考文献:

[1] 洪世琨. 我国锰矿资源开采现状与可持续发展的研究[J]. 中国锰业, 2011,29(3):13-16.

[2] 曾令熙,朱志敏. 重庆城口锰矿的工艺矿物学特征[J]. 矿物学报, 2014,34(3):374-378.

[3] 陈文祥,邓强,张周位,等. 贵州菱锰矿高梯度磁选过程中矿物结构及其磁性能变化[J]. 矿冶工程, 2018,38(4):57-60.

[4] 李赋屏,朱国才,田君. 从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的绿色化学工艺研究[J]. 矿产与地质, 2005,19(1):93-96.

[5] 陈继斌. 还原焙烧-氨浸法处理松桃高磷菱锰矿的试验[J]. 中国锰业, 1994(2):43-47.

[6] YB/T 319—2015. 冶金用锰矿石[S].

[7] 吴颖红. 锰矿渣中一氧化锰含量的测定[J]. 水泥技术, 2007(3):80-81.

[8] 张汪年,许欢,王玺堂,等. 白云石烧结新工艺的研究[J]. 非金属材料, 2020,43(2):19-22.

引用本文:王 杨,伍成波,岳 林,等. 高磷菱锰矿焙烧-氨浸实验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):100-103.

Electrochimica Acta, 2020,338:135889.

[12] 陈向,廖德华. 磁处理强化碳酸氢钠沉淀稀土浸出液过程的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):99-101.

[13] 何明明,尤海侠,赵春龙,等. 含锂矿物机械化学强化提锂工艺[J]. 过程工程学报, 2019,19(1):126-135.

[14] 崔瑞,刘昕,张义闹,等. 球磨机钢球球径制度对磨碎速率的影响研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):39-43.

[15] Aslibeiki B, Kameli P. Structural and magnetic properties of Co/Al₂O₃ cermet synthesized by mechanical ball milling[J]. Ceramics International, 2020,46(12):20116-20121.

引用本文:范武略. 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.