

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 7 月 1 日 (01.07.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/129205 A1

(51) 国际专利分类号:

C22B 7/02 (2006.01) C22B 15/00 (2006.01)
C22B 1/06 (2006.01) C22B 19/04 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) C22B 19/30 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01) C01G 9/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/127973

(22) 国际申请日: 2020 年 11 月 11 日 (11.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201911359327.7 2019 年 12 月 25 日 (25.12.2019) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 吴玉锋(WU, Yufeng); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。
刘功起(LIU, Gongqi); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。 李

彬(LI, Bin); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区百子湾西里 403 号楼 1011, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) Title: METHOD FOR COORDINATED TREATMENT OF SLAG FROM PYROLYSIS OF AND SMOKE FROM SMELTING SCRAP CIRCUIT BOARD

(54) 发明名称: 一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法

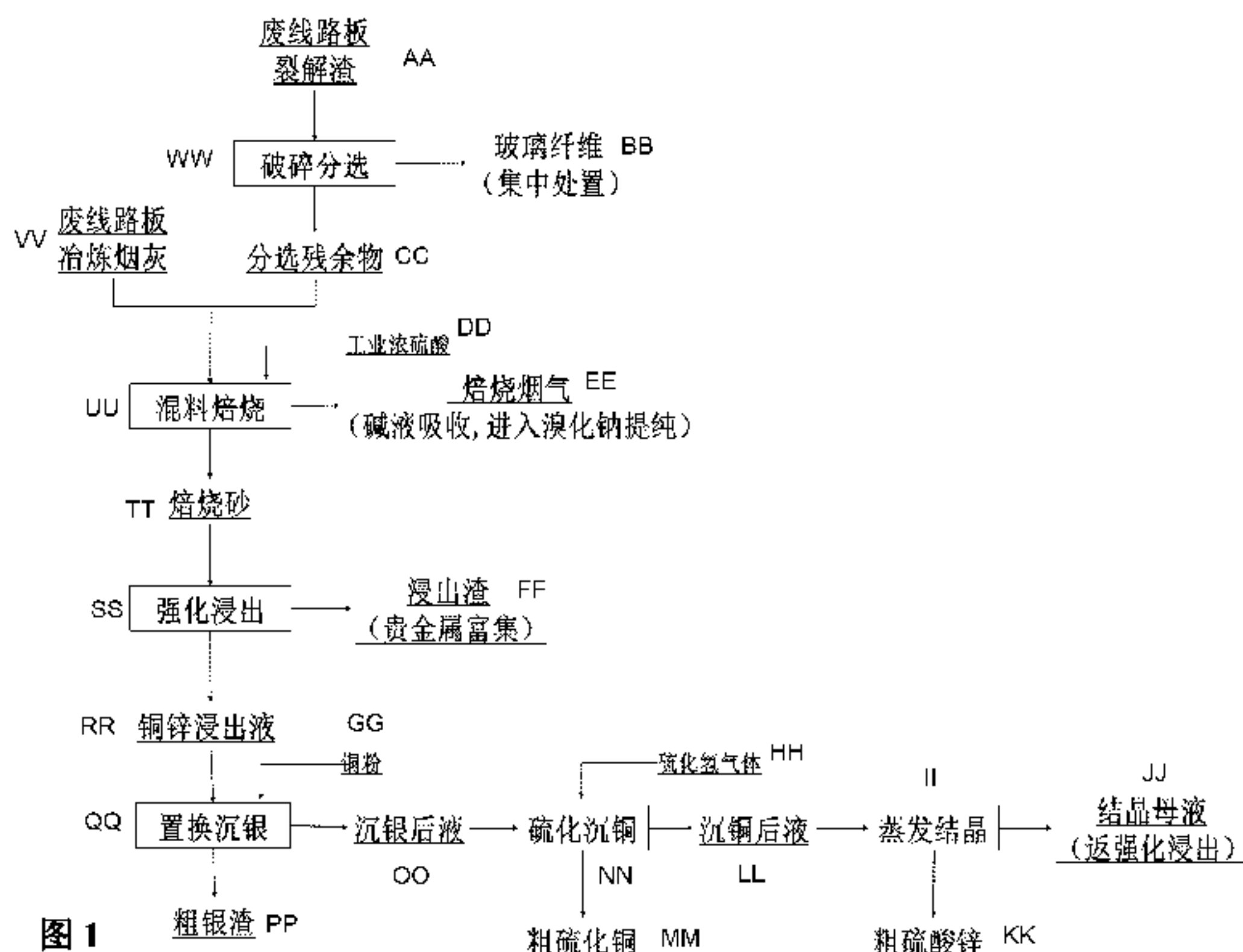


图 1

AA Slag from pyrolysis of scrap circuit board
BB Fiberglass (centralized treatment)
CC Sorted residue
DD Industrial concentrated sulfuric acid
EE Roasting flue gas (alkali solution absorption, entering sodium bromide purification)
FF Leached slag (noble metal enrichment)
GG Copper powder
HH Hydrogen sulfide gas
II Crystallization by evaporation
JJ Crystallization mother liquor (return to intensified leaching)
KK Crude zinc sulfate
LL Liquor after copper precipitation
MM Crude copper sulfide
NN Copper precipitation by vulcanization
OO Liquor after silver precipitation
PP Crude silver slag
QQ Silver precipitation by replacement
RR Leached liquid containing copper and zinc
SS Intensified leaching
TT Roasting sand
UU Mixing and roasting
VV Smoke from smelting scrap circuit board
WW Breaking and sorting

(57) Abstract: A method for the coordinated treatment of slag from the pyrolysis of and smoke from smelting a scrap circuit board, which belongs to the field of the comprehensive recovery and use of valuable elements in typical ash from the fire treatment of a scrap circuit board, and which relates in particular to a method for the coordinated treatment of slag from the pyrolysis of a scrap circuit board and smoke from smelting a scrap circuit board so as to remove bromine and comprehensively recover copper and zinc. The main steps of the method are as follows: breaking and sorting, mixing and roasting, intensified leaching, precipitation of silver by replacement, precipitation of copper by vulcanization, and crystallization by evaporation. Compared with traditional recovery techniques, the described method achieves the objective of the coupled treatment of two types of solid waste in one recovery process. By means of mixing sulfuric acid and roasting, requirements for the coordinated removal of bromides from slag from the pyrolysis of and smoke from smelting a scrap circuit board are attained, and the objective of the selective conversion of the base metals copper and zinc is achieved. Products having high value are obtained by means of intensified leaching and selective precipitation. The described method has the features of a shorter process flow, simple equipment, discharge without a tail liquid, significant economic and environmental benefits, and so on.

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，属于火法处置废线路板典型灰渣有价元素综合利用领域，特别涉及废线路板裂解渣与废线路板冶炼烟灰协同处置脱溴与综合回收铜、锌的方法。其主要步骤如下：破碎分选、混料焙烧、强化浸出、置换沉银、硫化沉铜及蒸发结晶。与传统回收技术相比，该方法实现了一种回收工艺耦合处置两种固体废弃物的目的。通过混合硫酸焙烧既达到了废线路板裂解渣与冶炼烟灰溴化物协同脱除的要求，又实现了贱金属铜锌选择性转化的目的。通过强化浸出及选择性沉淀，得到了高值化产品。其具有工艺流程短，设备简单，无尾液排放，经济和环境效益显著的特点。

一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法

技术领域

本发明涉及火法处置废线路板典型灰渣协同处置的领域，特别涉及废线路板裂解渣与废线路板冶炼烟灰耦合协同脱溴与综合回收铜、锌的方法。

背景技术

废线路板是废电子电器拆解过程中产生的具有较高回收价值的部件，其处置是电子电器高值化利用的核心。废线路板含有阻燃剂一般是溴化环氧树脂、四溴双酚 A 类反应型含溴阻燃剂，溴含量 5~15%，这类阻燃剂等分子一般是通过化学键与线路板中的树脂材料结合在一起，因而在线路板正常使用条件下，溴化阻燃剂是安全和稳定的，但在线路板回收过程中，如果处理不当很容易造成溴化阻燃剂的流失、分解并导致严重的环境污染，同时溴是一种重要的化工原料，因此如何从含溴阻燃剂中回收这些溴是目前废旧线路板处理行业乃至整个阻燃剂电子塑料回收领域需要解决的问题。废线路板中的树脂多为热固性材料，不能采用一般的物理熔融再生技术回收处理，焚烧、冶炼、热解等火法技术被认为是循环利用废线路板最有效的技术。但是火法处置过程往往产生一定的固体残余物，典型的如废线路板裂解渣及冶炼/焚烧烟灰。这些典型灰渣不仅含有大量的铜、铅、锌、金、银等 有价金属，同时受加热条件的影响，往往含有难处理的无机溴化物，主要成分如表 1 所示，因此废线路板治裂解渣和冶炼烟灰具有一定的共性问题。但其中的这些金属溴化物化学性质稳定，难以采用传统的酸、碱、盐进行分离回收，因此，在回收废线路板裂解渣及冶炼烟灰中有价金属的同时，有必要预先脱除其中溴化物。

表 1 废线路板裂解渣和冶炼烟灰元素含量

含量（wt.%）	B r	C u	F b	F n	Z n	C n	S g	A l	A e	F
废线路板裂解渣	2 5.0	2 4.6	5 .6	1 7.5	7 .3	4 .1	C .6	1 .8	1 .9	C
废线路板冶炼烟灰	1	3	8	2	1	6	C	2	1	

0.5	9.3	.7	0.3	0.2	.2	.3	.6	.3
-----	-----	----	-----	-----	----	----	----	----

含铜冶炼烟灰传统的回收方法主要有火法和湿法回收两种，火法回收主要是在熔炼炉中，将易挥发性的铅、锌、砷等在还原性气氛中挥发富集，其他元素进入多金属残余物，这种方式有价金属综合回收率较低，产生的烟气处理不当严重影响环境及劳动者身体健康，同时存在二次烟灰处置问题；湿法回收典型的是酸浸-化学转化等方法，主要是针对铜、锌、镍等易于溶于酸碱的贱金属，对得到的浸出液采用萃取反萃或置换沉淀等方式得到富集，这种方法突出缺点是尾液存量且难以循环利用。

对于废线路板裂解渣典型的回收方法往往是通过机械粉碎预处理后，采用磁选、涡流分选、或电选的方式彻底分离金属和非金属成分，然后对于回收的金属可通过火法或湿法进一步处理，这种方式虽然能够是裂解渣中的金属和非金属初步分离，但存在分离不彻底，且综合利用率低的问题。

综合以上回收方法的特点，现有的单纯回收有价金属的冶金方法不能解决废线路板裂解渣及冶炼烟灰存在难处理无机金属氯化物的共性问题，因此有必要开发新工艺解决废线路板裂解渣和冶炼烟灰协同处置的问题。为了解决这一问题，本发明提出破碎分选、混料焙烧、强化浸出、置换沉银、硫化沉铜及蒸发结晶的工艺路线用以协同处置废线路板裂解渣及冶炼烟灰，该工艺处理方法简单易行，实现了氯化物高效脱除以及铜和锌的高值化利用，同时回收过程无尾液排放，具有显著的环境效益。

发明内容

本发明的目的主要解决废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的问题，提出一种裂解渣与冶炼烟灰协同焙烧脱氯、铜锌强化浸出及高值化利用的方法。该处理方法工艺流程较短，设备简单，实现了氯化物高效脱除以及铜和锌的高值化利用，同时回收过程无尾液排放，具有显著的环境和经济效益。

本发明所述的一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法按如下步骤进行：

- （1）破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 0.5~4.5mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量 0~5%；
- （2）混料焙烧：将步骤（1）得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到

混合料，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 0.5~3.0 公斤，混合料与硫酸质量比为 2:1~1:2，自来水添加量为混合料质量的 1~20%，或不添加自来水，焙烧温度为 250~450℃，焙烧时间为 1.5~3.5 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤 (2) 得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，其中硫酸浓度为 1~20g/L，或直接用自来水做浸出剂，液固质量比为 3:1~6:1，浸出温度为 25~65℃，浸出时间为 1.0~2.5 小时，搅拌速度为 180~360rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 (10~20):10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 25~55Wh，频率为 5~30KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤 (3) 得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌，其中每升铜锌浸出液加入铜粉 0.3~1.5g，反应温度为 50~80℃，反应时间为 1.0~3.0 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤 (4) 得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体，其中硫化氢通气流量为 0.5~2.0L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 5~20L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤 (5) 得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

与现有技术相比，由于本发明采用废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置，解决了两种火法处置废线路板典型灰渣溴含量差距大的问题，通过共性耦合，达到了一种工艺处置两种固体废弃物的目的。且硫酸化焙烧既达到了废线路板裂解渣与冶炼烟灰溴化物高效脱除的要求，又实现了贱金属铜锌选择性转化的目的。通过强化浸出及选择性沉淀，得到了高值化产品。这两种废弃物的协同处置，为其他低品位二次资源的回收提供了借鉴参考价值。

本发明特别适合处置无机溴化物含量差距较大的废线路板裂解渣及冶炼烟灰的焙烧协同脱溴、贱金属强化浸出及定向富集及高值化利用，具有工艺流程短，设备简单，无尾液排放，经济和环境效益显著的特点。

附图说明

图 1 表示一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法工艺流程图

具体实施方式

以下结合实例旨在进一步说明本发明，而非限制本发明。

实施例 1

按照如下步骤进行回收：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 0.5mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量为 0%；

(2) 混料焙烧：将步骤 (1) 得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，混合料中含溴 16.2%、铜 32.1%、锌 18.6%，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 0.5 公斤，混合料与浓硫酸质量比为 2:1，不添加自来水，焙烧温度为 250℃，焙烧时间为 1.5 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤 (2) 得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，直接用自来水做浸出剂，其中液固质量比为 3:1，浸出温度为 25℃，浸出时间为 1.0 小时，搅拌速度为 180rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 10:10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 25Wh，频率为 5KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤 (3) 得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌，其中每升铜锌浸出液加入铜粉 0.3g，反应温度为 50℃，反应时间为 1.0 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤 (4) 得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体，其中硫化氢通气流量为 0.5L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 5L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤 (5) 得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 99.1%，铜的回收率为 98.5%，锌的回收率为 97.0%。

实施例 2

按照如下步骤进行回收：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 4.5mm 的颗粒，采

用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量降低至 5%；

(2) 混料焙烧：将步骤(1)得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，混合料中含溴 19.4%、铜 35.5%、锌 17.0%，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 3.0 公斤，混合料与浓硫酸质量比为 1:2，自来水添加量为混合料质量的 20%，焙烧温度为 450℃，焙烧时间为 3.5 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤(2)得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，其中硫酸浓度为 20g/L，液固质量比为 6:1，浸出温度为 65℃，浸出时间为 2.5 小时，搅拌速度为 360rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 20:10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 55Wh，频率为 30KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤(3)得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌，其中每升铜锌浸出液加入铜粉 1.5g，反应温度为 80℃，反应时间为 3.0 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤(4)得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体，其中硫化氢通气流量为 2.0L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 20L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤(5)得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 99.6%，铜的回收率为 98.4%，锌的回收率为 97.9%。

实施例 3

按照如下步骤进行回收：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 1.0mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量降低至 1.5%；

(2) 混料焙烧：将步骤(1)得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，混合料中含溴 22.9%、铜 36.8%、锌 19.1%，得到的混合料加入质量分数为 98%

的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 1.0 公斤，混合料与浓硫酸质量比为 1:1，自来水添加量为混合料质量的 1%，焙烧温度为 300℃，焙烧时间为 2.0 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤 (2) 得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，其中硫酸浓度为 1g/L，液固质量比为 4:1，浸出温度为 30℃，浸出时间为 1.5 小时，搅拌速度为 200rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 12:10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 30Wh，频率为 10KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤 (3) 得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌，其中每升铜锌浸出液加入铜粉 0.5g，反应温度为 55℃，反应时间为 1.5 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤 (4) 得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体，其中硫化氢通气流量为 0.8L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 8L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤 (5) 得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 98.6%，铜的回收率为 97.3%，锌的回收率为 97.7%。

实施例 4

按照如下步骤进行回收：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 4.0mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量降低至 4.5%；

(2) 混料焙烧：将步骤 (1) 得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，混合料中含溴 24.7%、铜 38.3%、锌 19.7%，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 2.5 公斤，混合料与浓硫酸质量比为 1:2，自来水添加量为混合料质量的 15%，焙烧温度为 400℃，焙烧时间为 3.0 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤(2)得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，其中硫酸浓度为 15g/L，液固质量比为 5:1，浸出温度为 60℃，浸出时间为 2.0 小时，搅拌速度为 340rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 18:10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 50Wh，频率为 25KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤(3)得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌，其中每升铜锌浸出液加入铜粉 1.2g，反应温度为 75℃，反应时间为 2.5 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤(4)得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体，其中硫化氢通气流量为 1.8L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 18L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤(5)得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 99.4%，铜的回收率为 98.0%，锌的回收率为 97.3%。

实施例 5

按照如下步骤进行回收：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 2.0mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置，其中分选残余物中的玻璃纤维含量降低至 2.5%；

(2) 混料焙烧：将步骤(1)得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，混合料中含溴 18.3%、铜 25.9%、锌 18.2%，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 1.5 公斤，混合料与浓硫酸质量比为 2:1，自来水添加量为混合料质量的 10%，焙烧温度为 320℃，焙烧时间为 2.5 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤(2)得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，其中硫酸浓度为 5g/L，液固质量比为 3:1，浸出温度为 35℃，浸出时间为 1.5 小时，搅拌速度为 260rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 14:10 (min/min)，超声功率为每公斤料浆 35Wh，频率为 15KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工

序;

(4) 置换沉银: 将步骤(3)得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌, 其中每升铜锌浸出液加入铜粉 0.8g, 反应温度为 60℃, 反应时间为 2.5 小时, 得到粗银和沉银后液;

(5) 硫化沉铜: 将步骤(4)得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体, 其中硫化氢通气流量为 1.0L/min, 每升沉铜后液通入硫化氢 10L, 得到粗硫化铜和沉铜后液;

(6) 结晶提锌: 将步骤(5)得到沉铜后液进行蒸发结晶, 得到粗硫酸锌和结晶母液, 结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 98.6%, 铜的回收率为 98.8%, 锌的回收率为 98.1%。

实施例 6

按照如下步骤进行回收:

(1) 破碎分选: 将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 3.0mm 的颗粒, 采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离, 得到玻璃纤维和分选残余物, 玻璃纤维集中处置, 其中分选残余物中的玻璃纤维含量降低至 3.0%;

(2) 混料焙烧: 将步骤(1)得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料, 混合料中含溴 22.2%、铜 31.8%、锌 19.3%, 得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸, 同时加入自来水进行稀释, 然后进行硫酸焙烧, 其中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 2.0 公斤, 混合料与浓硫酸质量比为 1:1, 自来水添加量为混合料质量的 5%, 焙烧温度为 350℃, 焙烧时间为 3.5 小时, 得到焙烧砂和焙烧烟气, 焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序;

(3) 强化浸出: 将步骤(2)得到的焙烧砂与稀硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出, 其中硫酸浓度为 10g/L, 液固质量比为 5:1, 浸出温度为 55℃, 浸出时间为 2.0 小时, 搅拌速度为 300rpm, 超声工作时间与间歇时间比例为 15:10 (min/min), 超声功率为每公斤料浆 40Wh, 频率为 20KHz, 得到浸出渣和铜锌浸出液, 浸出渣返富集贵金属工序;

(4) 置换沉银: 将步骤(3)得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌, 其中每升铜锌浸出液加入铜粉 1.0g, 反应温度为 70℃, 反应时间为 2.0 小时, 得到粗银和沉银后液;

(5) 硫化沉铜: 将步骤(4)得到的沉银后液通入过量的硫化氢气体, 其中硫化氢通

气流量为 1.5L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 15L，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤(5)得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

溴的脱除率为 99.0%，铜的回收率为 99.1%，锌的回收率为 98.7%。

以上实施例仅用于说明本发明的优选实施方式，但本发明并不限于上述实施方式，在所述领域技术人员所具备的知识范围，在不违背科学及本发明思想情况下，在本发明的精神和原则之内所作的修改、等同替代及改进等，均应视为本申请的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1) 破碎分选：将废线路板裂解渣用剪切式破碎机破碎至粒径为 0.5~4.5mm 的颗粒，采用静电或摇床分选的方式使金属和非金属得到分离，得到玻璃纤维和分选残余物，玻璃纤维集中处置；

(2) 混料焙烧：将步骤 (1) 得到的分选残余物与废线路板冶炼烟灰进行混合后得到混合料，得到的混合料加入质量分数为 98% 的浓硫酸，同时加入自来水进行稀释，然后进行硫酸焙烧，焙烧温度为 250~450℃，焙烧时间为 1.5~3.5 小时，得到焙烧砂和焙烧烟气，焙烧烟气用碱液吸收后返溴化钠提纯工序；

(3) 强化浸出：将步骤 (2) 得到的焙烧砂与硫酸溶液在间歇式超声反应器中机械搅拌浸出，液固质量比为 3:1~6:1，浸出温度为 25~65℃，浸出时间为 1.0~2.5 小时，超声功率为每公斤料浆 25~55Wh，频率为 5~30KHz，得到浸出渣和铜锌浸出液，浸出渣返富集贵金属工序；

(4) 置换沉银：将步骤 (3) 得到的铜锌浸出液加入铜粉进行加热搅拌置换反应，每升铜锌浸出液加入铜粉 0.3~1.5g，反应温度为 50~80℃，反应时间为 1.0~3.0 小时，得到粗银和沉银后液；

(5) 硫化沉铜：将步骤 (4) 得到的沉银后液通入硫化氢气体，得到粗硫化铜和沉铜后液；

(6) 结晶提锌：将步骤 (5) 得到沉铜后液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌和结晶母液，结晶母液返强化浸出工序。

2、如权利要求 1 所述的一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，其特征在于，步骤 (1) 中分选残余物中的玻璃纤维含量为 0~5%。

3、如权利要求 1 所述的一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，其特征在于，步骤 (2) 中每公斤分选残余物混入废线路板冶炼烟灰 0.5~3.0 公斤，混合料与硫酸质量比为 2:1~1:2，自来水添加量为混合料质量的 1~20%，或不添加自来水。

4、如权利要求 1 所述的一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，其特征在于，步骤 (3) 中硫酸浓度为 1~20g/L，或直接用自来水做浸出剂，搅拌速度为 180~360rpm，超声工作时间与间歇时间比例为 (10~20):10。

5、如权利要求 1 所述的一种废线路板裂解渣与冶炼烟灰协同处置的方法，其特征在于，步骤（5）中硫化氢通气流量为 0.5~2.0L/min，每升沉铜后液通入硫化氢 5~20L。

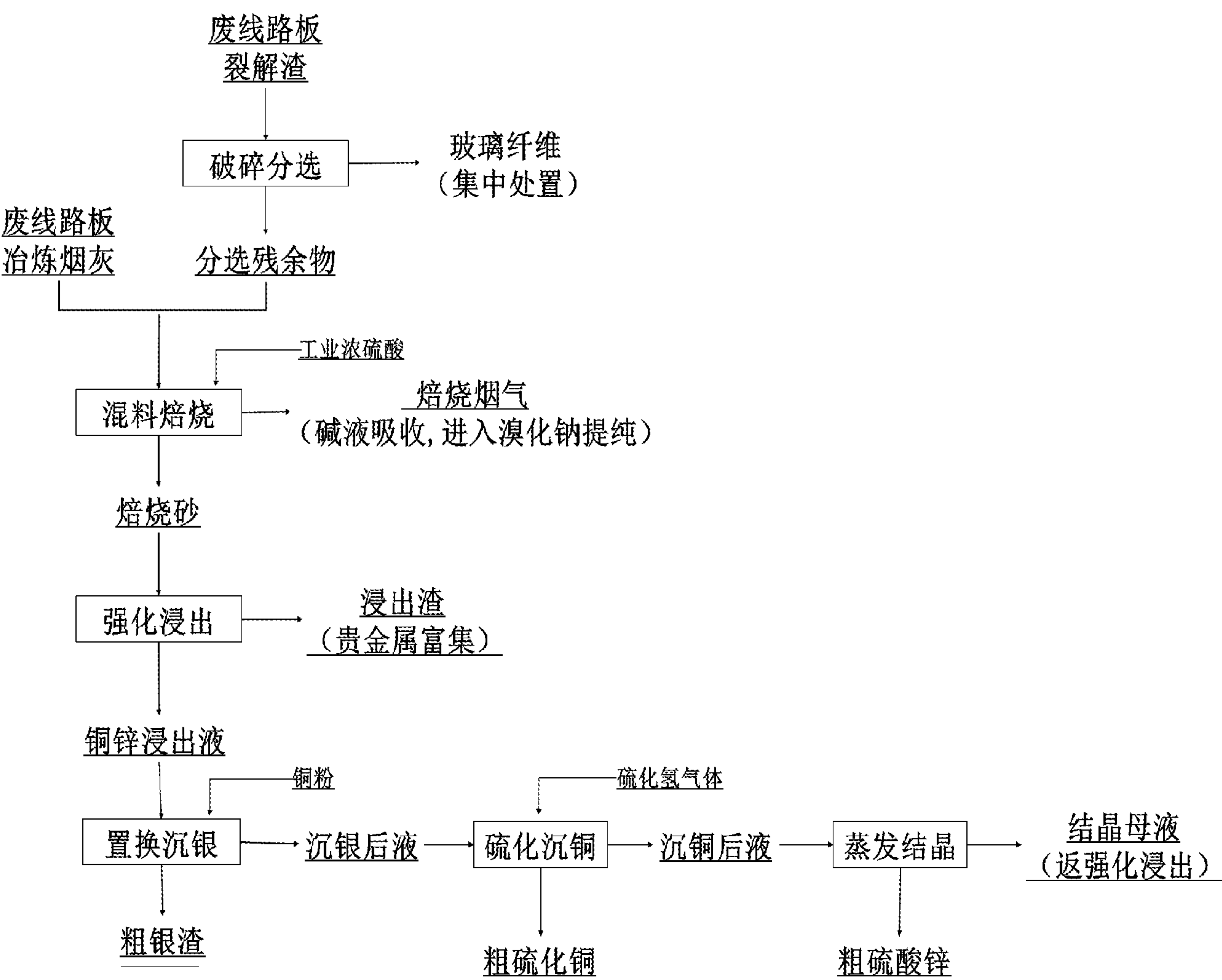


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/127973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 7/02(2006.01)i; C22B 1/06(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; C22B 11/00(2006.01)i; C22B 15/00(2006.01)i; C22B 19/04(2006.01)i; C22B 19/30(2006.01)i; C01G 9/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B; C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库: 北京工业大学, 吴玉锋, 刘功起, 李彬, 裂解渣, 冶炼烟灰, 废线路板, 破碎, 焙烧, 浸出, 沉淀, 硫化沉铜, 置换, 蒸发, 结晶, 选择性沉淀, 溴化钠, NaBr, slag, soot, leach+, displace, immers+, crystall+, wpcbs, ash, sodium bromide, WPCB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110964915 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 07 April 2020 (2020-04-07) claims 1-5	1-5
Y	CN 108165754 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 June 2018 (2018-06-15) description, paragraphs 20-22, figure 1	1-5
Y	CN 109055722 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 December 2018 (2018-12-21) abstract, description, figure 1	1-5
Y	CN 109402393 A (DONGYING FANGYUAN NON-FERROUS METALS CO., LTD. et al.) 01 March 2019 (2019-03-01) description, paragraphs 3-4	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2020

Date of mailing of the international search report

27 January 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	刘功起 等 (LIU, Gongqi et al.). "水浸法回收线路板熔炼烟灰焙砂有价值元素的试验 (Experiment of Recovery of Valuable Elements from Waste Printed Circuit Boards Smelting Ash by Water Leaching)" 有色金属 (冶炼部分) (Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)), No. 9, 12 September 2019 (2019-09-12), ISSN: 1007-7545, abstract, page 59, left-hand column, paragraphs 2-3, 5, right-hand column, paragraph 1, tables 1-2	1-5
A	CN 101417284 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 29 April 2009 (2009-04-29) entire description	1-5
A	CN 108160665 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 June 2018 (2018-06-15) entire description	1-5
A	CN 106048659 A (ZIJIN MINING GROUP CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) entire description	1-5
A	CN 1062175 A (KUNMING CHEMICAL FACTORY) 24 June 1992 (1992-06-24) entire description	1-5
A	JP 2006198448 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 03 August 2006 (2006-08-03) entire description	1-5
A	KR 20110113428 A (KOREA INST. GEOSCIENCE & MINERA) 17 October 2011 (2011-10-17) entire description	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/127973

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110964915	A	07 April 2020	None			
CN	108165754	A	15 June 2018	WO	2019128863	A1	04 July 2019
				CN	108165754	B	07 June 2019
CN	109055722	A	21 December 2018	None			
CN	109402393	A	01 March 2019	None			
CN	101417284	A	29 April 2009	CN	101417284	B	14 July 2010
CN	108160665	A	15 June 2018	CN	108160665	B	08 May 2020
				WO	2019114199	A1	20 June 2019
CN	106048659	A	26 October 2016	None			
CN	1062175	A	24 June 1992	CN	1025921	C	14 September 1994
JP	2006198448	A	03 August 2006	JP	4478585	B2	09 June 2010
KR	20110113428	A	17 October 2011	KR	101141542	B1	03 May 2012

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/127973
A. 主题的分类 C22B 7/02(2006.01)i; C22B 1/06(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; C22B 11/00(2006.01)i; C22B 15/00(2006.01)i; C22B 19/04(2006.01)i; C22B 19/30(2006.01)i; C01G 9/06(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22B; C01G 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库:北京工业大学, 吴玉锋, 刘功起, 李彬, 裂解渣, 冶炼烟灰, 废线路板, 破碎, 焙烧, 浸出, 沉淀, 硫化沉铜, 置换, 蒸发, 结晶, 选择性沉淀, 溴化钠, NaBr, slag, soot, leach+, displace, immers+, crystall+, wpcbs, ash, sodium bromide, WPCB		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110964915 A (北京工业大学) 2020年 4月 7日 (2020 - 04 - 07) 权利要求1-5	1-5
Y	CN 108165754 A (北京工业大学) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第20-22段, 说明书附图图1	1-5
Y	CN 109055722 A (北京工业大学) 2018年 12月 21日 (2018 - 12 - 21) 摘要, 说明书附图图1	1-5
Y	CN 109402393 A (东营方圆有色金属有限公司等) 2019年 3月 1日 (2019 - 03 - 01) 说明书第3-4段	1-5
Y	刘功起等. "水浸法回收线路板熔炼烟灰焙砂有价元素的试验" 有色金属(冶炼部分), 第9期, 2019年 9月 12日 (2019 - 09 - 12), ISSN: 1007-7545, 摘要, 第59页左栏第2-3, 5段, 右栏第1段, 表1-2	1-5
A	CN 101417284 A (中南大学) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 说明书全文	1-5
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 12月 15日		国际检索报告邮寄日期 2021年 1月 27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 李璐 电话号码 (86-10)53962715

类型*

引用文件，必要时，指明相关段落

相关的权利要求

A

CN 108160665 A (北京工业大学) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15)
说明书全文

1-5

A

CN 106048659 A (紫金矿业集团股份有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26)
说明书全文

1-5

A

CN 1062175 A (昆明化工厂) 1992年 6月 24日 (1992 - 06 - 24)
说明书全文

1-5

A

JP 2006198448 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 2006年 8月 3日 (2006 - 08 - 03)
说明书全文

1-5

A

KR 20110113428 A (KOREA INST. GEOSCIENCE & MINERA) 2011年 10月 17日 (2011 - 10 - 17)
说明书全文

1-5

国际申请号
PCT/CN2020/127973

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110964915	A	2020年 4月 7日	无			
CN	108165754	A	2018年 6月 15日	WO	2019128863	A1	2019年 7月 4日
				CN	108165754	B	2019年 6月 7日
CN	109055722	A	2018年 12月 21日	无			
CN	109402393	A	2019年 3月 1日	无			
CN	101417284	A	2009年 4月 29日	CN	101417284	B	2010年 7月 14日
CN	108160665	A	2018年 6月 15日	CN	108160665	B	2020年 5月 8日
				WO	2019114199	A1	2019年 6月 20日
CN	106048659	A	2016年 10月 26日	无			
CN	1062175	A	1992年 6月 24日	CN	1025921	C	1994年 9月 14日
JP	2006198448	A	2006年 8月 3日	JP	4478585	B2	2010年 6月 9日
KR	20110113428	A	2011年 10月 17日	KR	101141542	B1	2012年 5月 3日