



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103194769 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201310141696. 5

(22) 申请日 2013. 04. 22

(73) 专利权人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

(72) 发明人 席晓丽 聂祚仁 张龙 张力文

邱立新

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

有限公司 11203

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

C25C 1/12(2006. 01)

C25C 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101538722 A, 2009. 09. 23,

CN 101550488 A, 2009. 10. 07,

CN 1084585 A, 1994. 03. 30,

JP 2004109088 A, 2004. 04. 08,

CN 101392325 A, 2009. 03. 25,

CN 101768742 A, 2010. 07. 07,

US 4105532 A, 1978. 08. 08,

US 4064022 A, 1977. 12. 20,

审查员 刘燕

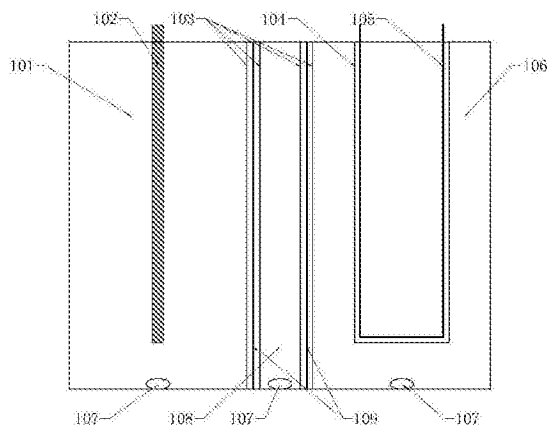
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种从废弃线路板中回收高纯铜的电解装置及其方法

(57) 摘要

一种从废弃线路板中回收高纯铜电解装置及其方法,属于有色冶金技术领域。由于在阳极金属粉末中含有大量的Fe、Zn、Mg、Sn、Sb等杂质,在阳极铜放电的同时这些较为活泼的金属也会放电进入溶液,导致部分离子在阴极与铜离子一起放电在阴极析出,从而影响铜产品的纯度。所以在电解过程中,在阳极与阴极之间增加一个选择透过层,对铜离子进行选择通过,从而提高铜产品的纯度。其具体做法是利用萃取剂CP-150对铜离子具有较好的选择性,使得萃取层的阳极室一边发生萃取过程,阴极室一边发生反萃过程,总体看来,只有铜离子从阳极运动到了阴极,同时保证了整个电解装置的导电性。



1. 一种从废弃线路板中回收高纯铜的电解方法,采用的电解装置分为三大部分:阳极室,选择透过室、阴极室;其中阳极室中的阳极由阳极篮内置于防酸碱滤布中配合组成;选择透过室两侧用带孔的PVC板中间夹阳离子交换膜来密封,与阴极室和阳极室隔开;阴极室中设有不锈钢棒;在每个室均设有搅拌装置;

其特征在于:

对线路板进行破碎分离,得到金属粉末;将金属粉末置于阳极篮中;在电解过程中,阳极室中电解质溶液的成分为40-50g/L CuSO_4 、45-50mg/L NaCl ,并用pH为4的 H_2SO_4 溶液配制;选择透过室为CP-150与磺化煤油体积比为4:1-3:1的有机相;阴极室电解质成分为:5-15g/L的 CuSO_4 和45-50mg/L的 NaCl ,并用3mol/L的 H_2SO_4 配制;在室温下电解,一步得到纯度为99.999%以上的铜。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:选择透过室中液相为CP-150与磺化煤油体积比为4:1的有机相。

一种从废弃线路板中回收高纯铜的电解装置及其方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及废弃线路板回收利用的电解装置及其方法，具体地说是用一种悬浮电解结合离子选择通过的方法从废旧线路板中一步回收得到高纯铜。

背景技术：

[0002] 由于废旧线路板中含有大量的有价金属，所以线路板中有价金属的回收成为一个热门的课题。在废旧线路板中铜的平均含量在 24% 左右，铜作为一种具有良好导电、导热性的金属，被应用到各个行业。但随着近代半导体工业的迅速发展，超高纯铜的应用被广泛重视。如果铜的纯度可以达到 5N(99.999%) 或更高的 6N(99.9999%)，把这种高纯铜应用于音响器材的集成电路，制作音响电缆，将大大提高声音的保真度；制作半导体的黄金粘接剂也可以用这种纯度的铜替代，可以节约成本；超高纯铜的软化温度低、展性良好，可以很容易地拉制成 $\Phi 20 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 的细丝。6N 高纯铜板可直接作为添加元素应用于航空，宇宙原子工业的超合金，及新合金的开发，以及分析标准试料；也可通过机械加工工艺制备成高纯铜箔，用于原子反应堆屏蔽材料。

[0003] 现如今，制备超高纯铜的主要方法有电解精炼法、区熔精炼、阴离子交换法。电解精炼法普遍用 4N 级纯度的铜为阳极，经过两次或三次再电解，达到 6N 级超高纯铜。区熔精炼应用物理过程，利用金属的凝固点降低杂质，通常精炼过程需要区熔 8 次以上。阴离子交换法通过离子交换，除去铜溶液中的杂质离子，蒸干溶液得到铜盐，再进行还原，铜的纯度达到 6N。本实验以废旧印刷线路板制得的金属粉为原料，所用的原料纯度低，通过一次电解，可以得到 5N 级纯度的铜。相比上述的 3 种方法，操作简单，加入化学药品少，没有高耗能工序，节约能源，方便管理，可以一次性得到较高纯度的铜。

[0004] 当前，废弃线路板中回收铜的流程主要包括以下步骤：1) 破碎，2) 风选 / 磁选，3) 悬浮电解，4) 反复电解精炼最终得到纯度较高的铜。该处理流程的关键步骤是反复电解，提高铜产品的纯度。如此做电能消耗巨大，因此需要寻找一种流程相对短，节约能源的回收方法。由于线路板破碎筛选所得到的金属粉末含有多种金属，如铁、锡、锌、金、铂、钯等，在电解过程中除铜以外的部分金属会溶解进入电解质溶液，在阴极与铜离子共析从而降低了铜产品的纯度。如能在电解过程中，在阴极与阳极之间加入一种选择透过的装置，使得只允许铜离子经过，这样就大大提高了一步电解所得铜产品的纯度。这样可以大大减少铜精炼的次数，有效地节约资源，降低能耗，对社会的可持续发展具有重要意义。

发明内容：

[0005] 本发明目的在于一步电解回收得到高纯铜的电解装置及其方法。

[0006] 一种从废弃线路板中回收高纯铜的电解装置，其特征在于电解装置分为三大部分：阳极室，选择透过室、阴极室；其中阳极室中的阳极由阳极篮内置于防酸碱滤布中配合组成；选择透过室两侧用带孔的 PVC 板中间夹阳离子交换膜来密封，与阴极室和阳极室隔开；阴极室中设有不锈钢棒；在每个室均设有搅拌装置。

[0007] 本发明公开了一种利用选择电解体系从废弃线路板中回收铜的方法,其特征在于所述工艺步骤包括:

[0008] 1) 对线路板进行破碎分离,得到金属粉末。

[0009] 2) 将金属粉末置于阳极室 105 中,配制阳极室电解液加入到阳极室 106 中,配制有机液加入到选择透过室 108 中,配制阴极液加入到阴极室 101 当中,其中三室之间用阳离子交换膜 109 隔开,阳极采用钛合金阳极篮 105,并且阳极篮外层用滤布 104 包裹,阴极采用不锈钢棒 102。

[0010] 3) 电解回收铜,电解槽电压为 13V,电流为 2.55A,在三个室中分别加入一对磁子 107 进行搅拌。

[0011] 进一步,所述步骤 2) 所用的阳极室电解液为用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 配制得到的 40-50g/L $CuSO_4$ 、45-50mg/L NaCl 的 H_2SO_4 介质溶液。

[0012] 进一步,所述步骤 2) 所用配的阴极室电解液成分为:5-15g/L $CuSO_4$ 、45-50mg/L NaCl、3mol/L 的 H_2SO_4 。

[0013] 进一步,所述步骤 2) 所用配的选择透过室有机相成分为:铜萃取剂 CP-150 与磺化煤油混合的有机相,其中 CP-150 与磺化煤油体积比为 4:1 到 3:1 的有机相。

[0014] 本发明中所用的原料废旧的线路板,通过破碎筛选、特殊电解系统的应用,实现了一步从废旧线路板中回收出高纯铜,本发明具有以下优点:

[0015] 1. 本发明一步电解可以得到 99.999% 以上的高纯铜

[0016] 2. 本发明省去反复电解的步骤,节省能源。

附图说明:

[0017] 图 1 为本发明实验装置图

[0018] 以下结合附图和具体实施方式对本发明作进一步描述。

具体实施方式:

[0019] 电解装置分为三大部分:阳极室 106,选择透过室 108、阴极室 101。其中阳极室中的阳极由阳极篮 105 与防酸碱滤布 104 配合组成;选择透过室 108 两侧用带孔的 PVC 板 103 中间夹阳离子交换膜 109 来密封,与阴极室和阳极室隔开;阴极室中设有不锈钢棒 102;在每个室均设有搅拌装置。

[0020] 实施例 1

[0021] 1. 线路板破碎与风选:根据工艺流程,取 5kg 废弃线路板进行破碎、风选,最终得到 1kg 的金属粉末。

[0022] 2. 原料及设备的清洗:将金属粉末依次用 75% 的酒精和超纯水浸泡洗涤 3 次,最后在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。将阳极篮 105、滤布 104、不锈钢阴极 102、三室 101/108/106、搅拌磁子 107 用超纯水清洗 3 次并在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。

[0023] 3. 电解液及选择透过液的制备:(1) 阳极液的配制:取 50g $CuSO_4$ 、50mgNaCl 用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中,并将溶液转移至 1L 的容量瓶中,用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 定容得到成分为 50g/L $CuSO_4$ 、50mg/L NaCl 的阳极室电解液。(2) 阴极室电解液:取 15g $CuSO_4$ 、50mgNaCl 用 3mol/L 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中,并将溶液转移至 1L 的容量瓶中,用 3mol/L H_2SO_4

的定容得到成分为 15g/L CuSO_4 、50mg/L NaCl 的阳极室电解液。(3) 选择透过相的制备: CP-150 与磺化煤油按体积比 4:1 混合, 作为选择透过相。

[0024] 4. 三室中分别加入对应溶液, 在阳极篮中放入 200g 金属粉末, 接通电源, 调节电压为 13V, 电流为 2.55A。电解 24 小时, 阴极得到 158.263g 铜。

[0025] 5. 用 GD-MS 表征产品纯度为 99.99933%。

[0026] 实施例 2

[0027] 1. 线路板破碎与风选: 根据工艺流程, 取 5kg 废弃线路板进行破碎、风选, 最终得到 1kg 的金属粉末。

[0028] 2. 原料及设备的清洗: 将金属粉末依次用 75% 的酒精和超纯水浸泡洗涤 3 次, 最后在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。将阳极篮 105、滤布 104、不锈钢阴极 102、三室 101/108/106、搅拌磁子 107 用超纯水清洗 3 次并在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。

[0029] 3. 电解液及选择透过液的制备: (1) 阳极液的配制: 取 40g CuSO_4 、45mg NaCl 用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中, 并将溶液转移至 1L 的容量瓶中, 用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 定容得到成分为 40g/L CuSO_4 、45mg/L NaCl 的阳极室电解液。(2) 阴极室电解液: 取 5g CuSO_4 、45mg NaCl 用 3mol/L 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中, 并将溶液转移至 1L 的容量瓶中, 用 3mol/L H_2SO_4 的定容得到成分为 5g/L CuSO_4 、45mg/L NaCl 的阳极室电解液。(3) 选择透过相的制备: CP-150 与磺化煤油按体积比为 3:1 混合, 作为选择透过相。

[0030] 4. 三室中分别加入对应溶液, 在阳极篮中放入 200g 金属粉末, 接通电源, 调节电压为 13V, 电流为 2.55A。电解 24 小时, 阴极得到 130.113g 铜。

[0031] 5. 用 GD-MS 表征产品纯度为 99.99904%。

[0032] 实施例 3

[0033] 1. 线路板破碎与风选: 根据工艺流程, 取 5kg 废弃线路板进行破碎、风选, 最终得到 1kg 的金属粉末。

[0034] 2. 原料及设备的清洗: 将金属粉末依次用 75% 的酒精和超纯水浸泡洗涤 3 次, 最后在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。将阳极篮 105、滤布 104、不锈钢阴极 102、三室 101/108/106、搅拌磁子 107 用超纯水清洗 3 次并在 30℃ 的干燥箱中恒温烘干。

[0035] 3. 电解液及选择透过液的制备: (1) 阳极液的配制: 取 45g CuSO_4 、47.5mg NaCl 用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中, 并将溶液转移至 1L 的容量瓶中, 用 pH 值为 4 的 H_2SO_4 定容得到成分为 45g/L CuSO_4 、47.5mg/L NaCl 的阳极室电解液。(2) 阴极室电解液: 取 10g CuSO_4 、47.5mg NaCl 用 3mol/L 的 H_2SO_4 溶解在烧杯中, 并将溶液转移至 1L 的容量瓶中, 用 3mol/L H_2SO_4 的定容得到成分为 10g/L CuSO_4 、47.5mg/L NaCl 的阳极室电解液。(3) 选择透过相的制备: CP-150 与磺化煤油按体积比为 7:2 混合, 作为选择透过相。

[0036] 4. 三室中分别加入对应溶液, 在阳极篮中放入 200g 金属粉末, 接通电源, 调节电压为 13V, 电流为 2.55A。电解 24 小时, 阴极得到 124.005g 铜。

[0037] 5. 用 GD-MS 表征产品纯度为 99.99935%。

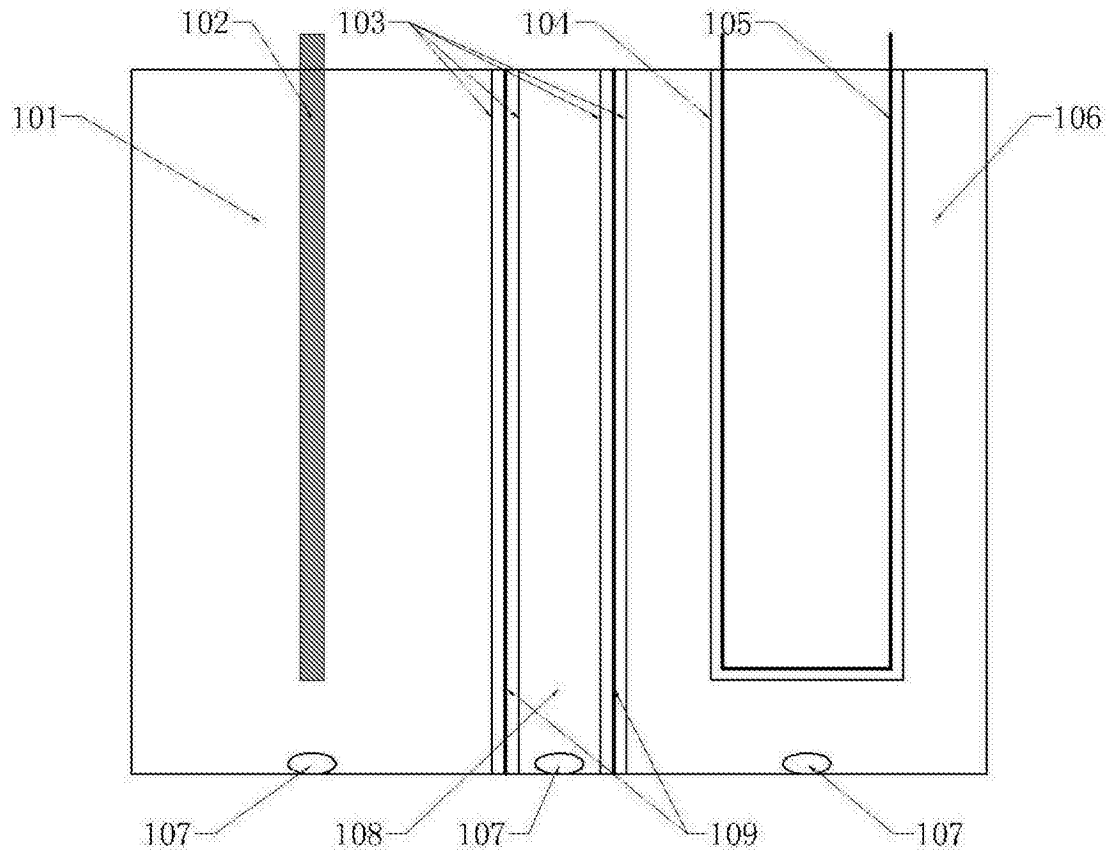


图 1