

酸浸-液相还原法从废细电线中制备微细铜粉的研究

王新雨, 田辰, 李文聪, 叶林顺, 金腊华, 潘涌璋*

(暨南大学环境学院, 广东省普通高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广东 广州 510632)

摘要:采用酸浸法从破碎的废细电线中浸出铜, 考察了初始酸浓度、反应温度、反应时间、固液比和浸出助剂对浸出率的影响。结果表明, 在硝酸浓度为 3.5 mol/L、过氧化氢质量分数为 30%、固液比为 1:6、温度为 35℃、时间为 2 h 条件下, 铜浸出率为 73.1%。再以浸出溶液为原料, 聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 葡萄糖和二氧化硫脲为还原剂, 采用液相还原法制备微细铜粉, 考察了二氧化硫脲和铜离子浓度比、反应温度和反应时间对铜粉粒度的影响, 利用激光纳米粒度仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和红外可见分光光度计对铜粉进行表征。结果表明, 二氧化硫脲与铜离子浓度比为 2:1、反应时间为 15 min、反应温度为 75℃ 的条件下, 可以制得分散性较好、粒径约为 200~500 nm 的微细铜粉。

关键词:废细电线; 酸浸; 二氧化硫脲; 液相还原; 铜粉

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0132-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.030

Preparation of fine copper powder from waste fine wires via acid leaching-liquid phase reduction

WANG Xin-yu, TIAN Chen, LI Wen-cong, YE Lin-shun, JIN La-hua, PAN Yong-zhang*

(School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The acid leaching method is used to leach copper from waste fine wires. The effects of initial acid concentration, leaching temperature, leaching time, solid-liquid ratio and the mass fraction of leaching agent on the leaching efficiency are examined. The results indicate that the leaching rate of copper reaches 73.1% under the optimum conditions such as the initial concentration of nitric acid being 3.5 mol·L⁻¹, the mass fraction of hydrogen peroxide 30%, the solid-liquid ratio 1:6, the leaching temperature at 35℃ and the leaching time for 2 h. Furthermore, fine copper powder is prepared through liquid phase reduction method using the leaching copper nitrate solution as raw material, polyvinylpyrrolidone as dispersant, and glucose and thiourea dioxide as reductive agents. The influences of the concentration ratio of thiourea dioxide to copper ion, reaction temperature and reaction time on the particle size distribution and shape of fine copper powder are examined. Laser nanometer particle sizer, X-ray diffraction, scanning electron microscope and infrared visible spectrophotometer are used to describe the properties of copper powder. The results show that the fine copper powder with a good dispersivity and particle size between 200 nm and 500 nm can be obtained under the conditions that the concentration ratio of thiourea dioxide to copper ion is 2:1, reaction temperature is 75℃ and reaction time is 15 min.

Key words: waste fine wire; acid leaching; thiourea dioxide; liquid phase reduction; copper powder

近年来,随着经济的快速发展,废细电线的产生量也越来越大,若能得到有效的回收处理,不仅可以缓解当前铜供应紧张的问题,还能减少其带来的环境危害,提高废料的回收利用^[1]。目前,废电线电缆的回收处理技术主要有机械处理^[2-6]、热回收处理^[7-8]、化学处理^[9]、低温冷冻处理^[10-11]、超声波分离回收技术^[12-13]、高压水射流回收技术^[14]等。但废细电线和软导线带等几乎无法采用以上方法进行有效处理,一些企业用焚烧的方法烧掉绝缘外皮来获取铜线。由于绝缘外皮主要由聚合物、增塑剂、热

稳定剂和阻燃剂等组成,焚烧过程产生了大量的有毒有害烟气,对生态环境和人类健康带来严重的影响。

笔者对破碎后的废细电线颗粒进行酸浸处理,该方法能耗低,对设备要求低,适合大规模处理。同时考察了初始酸浓度、浸出温度、浸出时间、固液比和浸出助剂质量分数对浸出效果的影响,确定最佳浸出条件。然后以铜浸出溶液为原料,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,葡萄糖和二氧化硫脲为还原剂,采用液相还原法制备微细铜粉。

收稿日期:2017-04-25

作者简介:王新雨(1993-),女,硕士研究生,研究方向为水处理工程与技术,2239228514@qq.com;潘涌璋(1964-),男,博士研究生,教授,研究方向为清洁生产技术与开发,通讯联系人,tpyz@jnu.edu.cn。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要实验材料与试剂如表 1 所示。

表 1 实验材料与试剂

实验材料与试剂	相对分子质量	生产厂家
浓硝酸	63.01	天津市大茂化学试剂厂
过氧化氢	34.01	天津市大茂化学试剂厂
氢氧化钠	40.00	天津市大茂化学试剂厂
葡萄糖	180.16	天津市大茂化学试剂厂
二氧化硫脲	108.12	阿拉丁工业有限公司
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	—	天津市大茂化学试剂厂

1.2 实验装置与分析仪器

主要实验装置与分析仪器如表 2 所示。

表 2 实验装置与分析仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
分析天平	FA2104N	上海民桥精密科学仪器有限公司
恒温磁力搅拌水浴锅	HCJ-6D	金坛市华城创威实验仪器有限公司
激光纳米粒度仪	Zetasizer Nano ZS	英国 Mallern
高速冷冻离心机	LZB-3WB	振兴流量仪表厂
X 射线衍射仪(XRD)	MSAL-XD-2 型	北京普析通用仪器有限责任公司
扫描电子显微镜(SEM)	JEOL-JSM-6300 型	日本电子株式会社
红外可见分光光度计(FI-TR)	EQUINOX 55	布鲁克光谱仪器公司
PE 原子分光光度计	PinAAcle900	新加坡 PerkinElmer 公司

1.3 实验方法

1.3.1 酸浸法从废细电线中浸出铜

以破碎后粒径约为 0.1~0.4 cm 的废细电线为原料,将其加入到一定量的硝酸溶液和浸出助剂过氧化氢溶液中,用恒温磁力搅拌水浴锅进行加热搅拌,在一定反应时间和温度下浸出得到含铜溶液。利用原子吸收法测定铜的质量分数,计算铜的浸出率。

1.3.2 液相还原法制备微细铜粉

向硝酸铜溶液中加入葡萄糖和氢氧化钠,用恒温磁力搅拌水浴锅加热搅拌进行预还原反应,随后向此溶液中继续加入 PVP 和二氧化硫脲。控制反应温度和反应时间。反应结束后,水洗,离心分离,固体烘干,制得微细铜粉。

具体实验流程如图 1 所示。

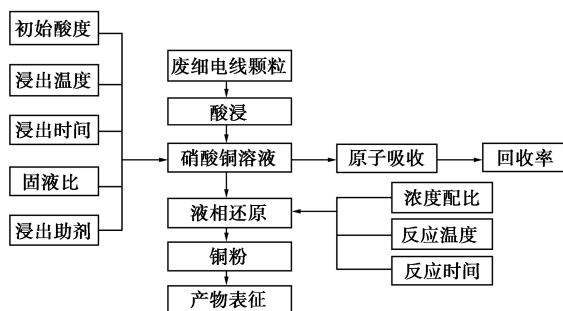


图 1 实验流程图

2 结果与讨论

2.1 酸浸法从废细电线中浸出铜

2.1.1 初始酸浓度对浸出率的影响

在浸出温度为 35℃,时间为 2 h,固液比为 1:5,30%过氧化氢溶液 10 mL 的条件下,考察初始酸浓度对浸出率的影响,结果如图 2 所示。

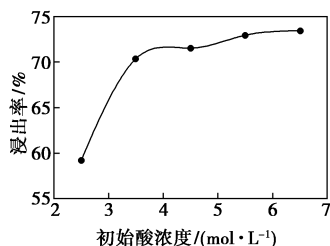


图 2 初始酸浓度对浸出率的影响

由图 2 可以看出,在硝酸用量一定的情况下,随着初始酸浓度的升高,铜的浸出率逐渐增大。硝酸浓度低于 3.5 mol/L 时,铜的浸出率较低;高于 3.5 mol/L,浸出率增长幅度较小,并逐渐达到稳定状态。因此,硝酸的浓度选定为 3.5 mol/L。

2.1.2 浸出温度对浸出率的影响

在初始酸浓度为 3.5 mol/L,时间为 2 h,固液比为 1:5,30%过氧化氢溶液为 10 mL 的条件下,考察反应温度对浸出率的影响,结果如图 3 所示。

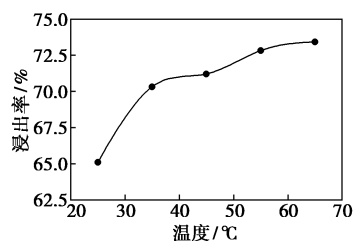


图 3 温度对浸出率的影响

由图 3 可以看出,随着温度的升高,浸出率呈现逐渐增长的趋势,这是因为温度升高提高了浸出反应的速率。当温度高于 35℃ 时,反应的活化能逐渐

达到最大,铜的浸出速率受到控制,浸出率增幅逐渐减小。综合考虑,浸出温度选定为 35℃。

2.1.3 浸出时间对浸出率的影响

在初始酸浓度为 3.5 mol/L,反应温度为 35℃,固液比为 1:5,30%过氧化氢溶液为 10 mL 的条件下,考察反应时间对浸出率的影响,结果如图 4 所示。

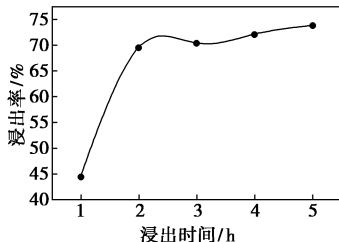


图 4 时间对浸出率的影响

由图 4 可以看出,随着时间的增大,铜的浸出率逐渐增大。当小于 2 h 时,反应不完全,废细电线中的铜浸出量少;大于 2 h 后,随着时间的增加,浸出率增长的趋势很小,反应接近平衡状态。综合考虑,浸出时间选定为 2 h。

2.1.4 固液比对浸出率的影响

在初始酸浓度为 3.5 mol/L,反应温度为 35℃,时间为 2 h,30%过氧化氢溶液 10 mL 的条件下,考察固液比对浸出率的影响,结果如图 5 所示。

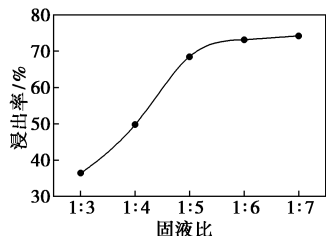


图 5 固液比对浸出率的影响

由图 5 可以看出,固液比对铜的浸出率影响很大,随着固液比的增大,浸出率逐渐增大。当固液比小于 1:6 时,浸出率逐渐增大;固液比大于 1:6 时,浸出率增长幅度减小,并逐渐达到稳定状态。因此,选定固液比为 1:6。

2.1.5 浸出助剂对浸出率的影响

在初始酸浓度为 3.5 mol/L,反应温度为 35℃,时间为 2 h,固液比为 1:6 的条件下,考察助浸剂过氧化氢质量分数对浸出率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,添加浸出助剂可以提高铜的浸出效果,这是因为在酸性条件下,过氧化氢能和铜发生反应,快速将铜氧化成铜离子,加快铜浸出的反

应速率。当浸出助剂质量分数为 30% 时,浸出率最大,达 71.8%。所以,选择质量分数为 30% 的过氧化氢作浸出助剂。

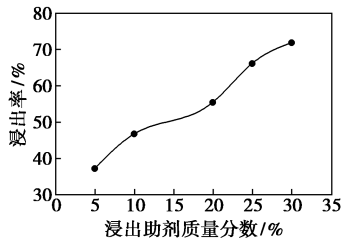
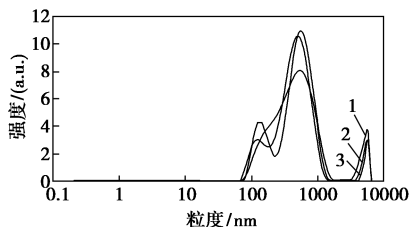


图 6 浸出助剂对浸出率的影响

2.2 液相还原法制备微细铜粉

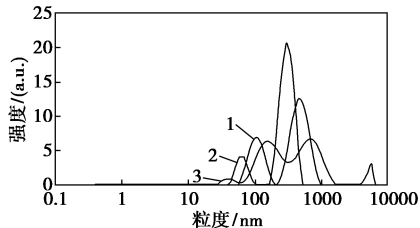
2.2.1 二氧化硫脲和铜离子浓度对比对粒度的影响

在相同葡萄糖、氢氧化钠和 PVP 用量下,固定反应温度为 80℃,反应时间为 15 min 的条件下,考察二氧化硫脲和铜离子浓度对比对产物的粒度分布的影响,如图 7 所示。



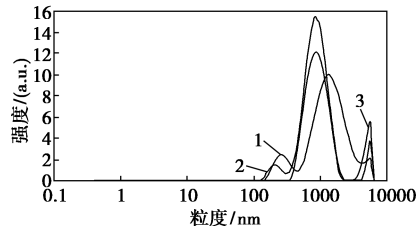
1—第 1 次测定;2—第 2 次测定;3—第 3 次测定

(a) 1:1



1—第 1 次测定;2—第 2 次测定;3—第 3 次测定

(b) 2:1



1—第 1 次测定;2—第 2 次测定;3—第 3 次测定

(c) 2.5:1

图 7 不同二氧化硫脲和铜离子浓度比下产物的粒度分布图

由图 7 可以看出,当二氧化硫脲与硝酸铜浓度比为 1:1 时,平均粒度为 424.9 nm;浓度比为 2:1 时,

平均粒度为 273.8 nm;浓度比为 2.5:1时,平均粒度为 949.2 nm。由此可知,随着二氧化硫脲与硝酸铜浓度比的逐渐增大,产物粒度呈现先减小后增大的趋势。这是由于二氧化硫脲浓度较低,反应速率较慢,生成的核不多,核之间团聚生长。随着二氧化硫脲量的增加,产物分散性较好,粒度逐渐减小。当浓度比大于 2:1时,粒度又逐渐变大,这是因为浓度达到饱和,晶体间相互团聚。因此,二氧化硫脲与铜离子浓度比为 2:1时,产物粒度较小。

2.2.2 反应温度对粒度的影响

在相同葡萄糖、氢氧化钠和 PVP 用量的情况下,在反应时间为 15 min,二氧化硫脲与硝酸铜浓度比为 2:1的条件下,考察反应温度对产物的粒度分布的影响,如图 8 所示。

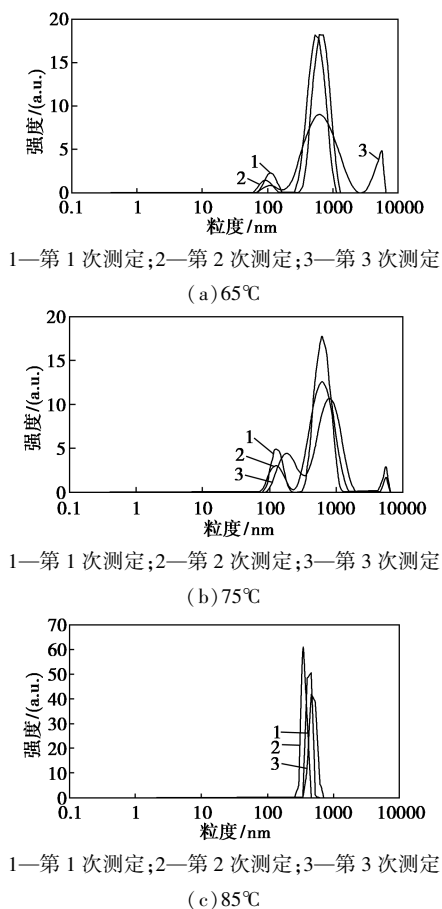


图 8 不同反应温度下产物的粒度分析图

由图 8 可以看出,当反应温度为 65°C 时,平均粒度为 739.8 nm;温度为 75°C 时,平均粒度为 518.4 nm;温度为 85°C 时,平均粒度为 1532 nm。由此可知,当反应温度低于 75°C 时,随温度升高,产物粒度逐渐减小;温度高于 75°C 时,晶核间的布朗运动加剧,逐渐开始团聚,导致产物粒度变大。因此,反应温度选定为 75°C。

2.2.3 反应时间对粒度的影响

在相同葡萄糖、氢氧化钠和 PVP 用量的情况下,在反应温度为 75°C,二氧化硫脲与硝酸铜浓度比为 2:1的条件下,考察反应时间对产物粒度分布的影响,结果如图 9 所示。

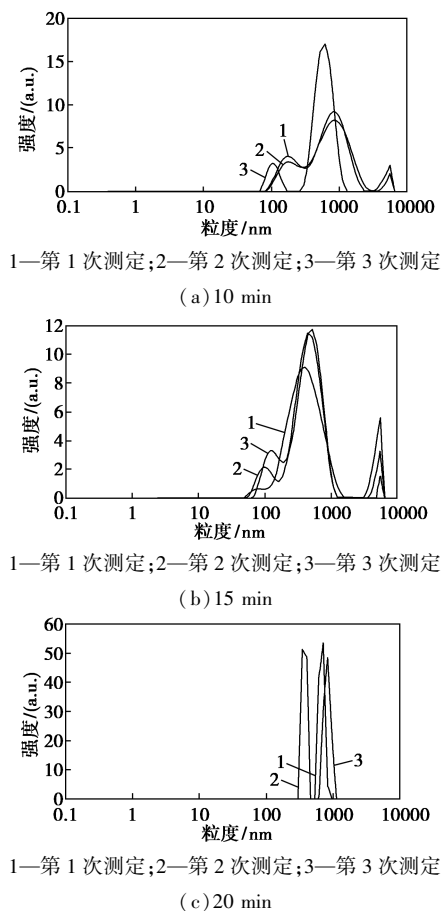


图 9 不同反应时间下产物的粒度分析图

由图 9 可以看出,当反应时间为 10 min 时,平均粒度为 496.1 nm;时间为 15 min 时,平均粒度为 445.8 nm;时间为 20 min 时,平均粒度为 2031 nm。由此可知,当反应时间低于 15 min 时,随时间增加,产物粒度呈下降趋势,这是由于初期反应不完全,产物中含有少量 Cu_2O ;反应时间大于 15 min 时,产物中的颗粒逐渐开始团聚,粒度变大。因此,确定反应时间为 15 min。

2.3 产物的表征分析

在液相还原法制备铜粉实验中,在强碱介质中葡萄糖先将 Cu^{2+} 还原成 Cu_2O ,再加入二氧化硫脲生成金属铜粉。与直接还原法相比,预还原反应可以减缓单质铜的生成速率,使产物的粒径减小。中间产物的 XRD 图谱如图 10 所示,参照 Cu_2O 标准图谱可知其为 Cu_2O 。在二氧化硫脲与铜离子浓度比为 2:1,反应时间为 15 min,反应温度为 75°C 的最佳条

件下,所得产物的 XRD 图如图 11 所示。与铜单质 XRD 标准图谱的吸收峰基本一致,判定最终产物为金属铜粉。

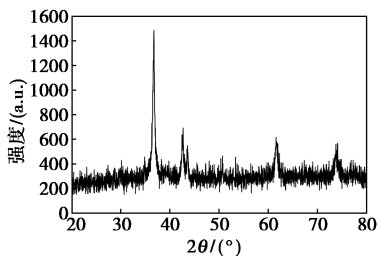


图 10 中间产物的 XRD 图

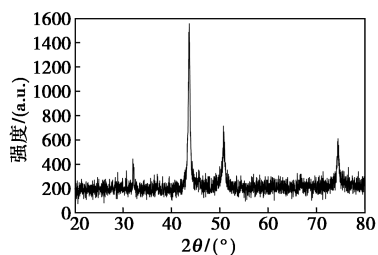


图 11 最佳条件下所得产物的 XRD 图

产物的红外表征图谱如图 12 所示。通过铜粉的红外图谱和聚乙烯吡咯烷铜红外图谱的对比发现,两图谱的吸收峰基本一致。在 $1\ 617$ 、 $3\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 波长处有吸收峰,表明有 N—H 键存在;在 $1\ 384$ 、 $2\ 902\ \text{cm}^{-1}$ 波长处有吸收峰,表明有 C—N 键存在,可判定铜粉表面覆盖有聚乙烯吡咯烷铜。在液相还原制备铜粉实验中,加入 PVP 分散剂可提高铜粉的分散效果,并能防止铜粉氧化。产物的扫描电镜图如图 13 所示,铜粉分散性较好且分布比较均匀,形状基本为球形结构。

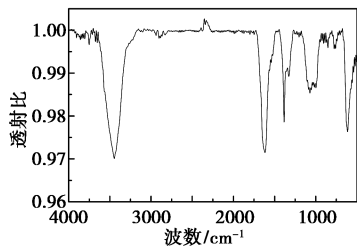


图 12 铜粉的红外光谱图

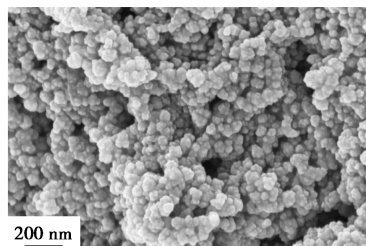


图 13 铜粉的扫描电镜图

3 结论

(1) 采用酸浸法浸出废细电线中的铜,选择硝酸作浸出剂,最佳反应条件为:初始硝酸浓度为 $3.5\ \text{mol/L}$,过氧化氢质量分数为 30%,固液比为 1:6,浸出温度为 $35\ ^\circ\text{C}$,浸出时间为 2 h,铜浸出率可达 73.1%。废细电线经过破碎后粒径较大,约为 $0.1\sim 0.4\ \text{cm}$,大小不均匀,影响了铜的浸出率,若在破碎过程中减小废细电线的粒径,铜的浸出效果会更好。

(2) 采用液相两步还原法制备微细铜粉,先以葡萄糖为预还原剂,使 Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O ,预还原步骤可减缓铜的生成速率,有利于铜粉均匀生长。再以二氧化硫脲为还原剂,使 Cu_2O 被还原为单质铜。

(3) 二氧化硫脲作还原剂制备铜粉,工艺简单,最佳制备条件为:二氧化硫脲与铜离子浓度比为 2:1,反应时间为 15 min,反应温度为 $75\ ^\circ\text{C}$ 。在此条件下可以制得分散性较好,粒径约为 $200\sim 500\ \text{nm}$ 的微细铜粉。

参考文献

- [1] 陈晨,李晓鹏,杜建伟,等.废电线电缆再生铜资源化处理技术评述[J].再生资源与循环经济,2015,(1):19-23.
- [2] 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.
- [3] Choubey P K, Panda R, Jha M K, et al. Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs) [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156: 269-275.
- [4] 周益辉,曾毅夫,刘先宁,等.电子废弃物的资源特点及机械再生处理技术[J].电焊机,2011,41(2):22-26,75.
- [5] 刘勇,秦晓.剥离废旧线缆中金属与非金属的破碎方法与装置:中国,201010230851.7[P].2010-11-24.
- [6] 罗震,李洋.回收废旧线缆中金属与绝缘外皮的方法和装置:中国,201010604904.7[P].2011-06-29.
- [7] 郭玉文,王松涛,刘景洋,等.废电线热解过程产物分析[J].深圳大学学报(理工版),2009,26(3):246-250.
- [8] 蒋卉.热解处理回收废弃电脑主板中金属铜的实验研究[J].矿物学报,2010,(S1):228.
- [9] 周清,王先建.废电线电缆拆解回收利用研究[J].江西化工,2015,(6):50-51.
- [10] 肖洒,王利军,任乔林,等.废旧电线电缆回收处理技术研究[J].通信电源技术,2016,33(3):46-48.
- [11] 崔宏祥,王志远,万钧,等.一种利用液氮低温技术剥离废塑料电线外皮的方法及装置:中国,200810152904.0[P].200-04-08.
- [12] 凡乃峰,罗震,李洋,等.基于超声空化原理的废旧线缆回收方法[J].环境工程,2010,28(6):63-66,117.
- [13] 刘勇,张书廷,郝赞.剥离废旧线缆中金属与非金属的方法:中国,200810152868.8[P].2009-04-01.
- [14] 何凯,李超华,魏树国,等.基于高压水射流的废旧电线电缆回收方法及其装置:中国,201310102732.7[P].2013-07-10. ■