

试验研究

引用格式:杨建英,唐施阳,杨平,等. $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系隔膜电解铜电化学研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 121-128.

YANG Jianying, TANG Shiyang, YANG Ping, et al. Electrochemical study on membrane electrolysis of cathode copper in $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 121-128.

$\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系隔膜电解铜电化学研究

杨建英¹, 唐施阳², 杨平³, 李树超², 杨建广²

(1. 江西环境工程职业学院, 江西 赣州 341000;

2. 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083;

3. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司, 广东 深圳 518024)

[摘要] PCB板(印刷电路板)剪裁铣削渣中含有金属铜和铝,且塑料含量高,采用电化学溶解隔膜电积工艺可以实现铜的剥离并得到高品位阴极铜。该工艺具有流程短、电流效率高、产品纯度高等优点,具有广阔的应用前景,但其电化学机理尚不明确,本文以PCB制造过程中产生的含铜固废作为阳极,采用钛板为阴极,在 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中采用隔膜电解工艺进行了一系列试验,包括不同铵盐体系、氨/硫酸铵体系中不同电极、氨/硫酸铵体系不同电解液组成的电化学行为曲线以及 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系电沉积铜的控制步骤、成核机理等。结果表明,氨/硫酸铵体系中电积铜的起始还原电位最低,电耗时电耗较低,且该体系中氢的析出电位均较负,可避免因析出氢气降低阴极电流效率的副反应; $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极表面的电沉积反应为不可逆过程,且为双电子一步转移过程,控制步骤为扩散控制; Cu^{2+} 在钛电极上的成核机理接近于瞬时成核。该研究成果可为 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系隔膜电解铜工艺提供理论参考。

[关键词] PCB含铜废料; $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系; 隔膜电解; 电化学机理; 成核机理; 控制步骤

[中图分类号] TF803.2; TF811 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0121-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.016

PCB板(印刷电路板)剪裁铣削渣含铜率较低,同时塑料含量高,难以清洁投入现有火法炼铜工艺回收。此外PCB板剪裁铣削渣中的主要金属为铜和铝,若直接采用酸性浸出,则会导致大量的铝一同

浸出,给后继溶液除杂带来困难^[1-3]。

氨性体系具有选择性良好的优点,可用于实现复杂含铜资源中铜的高效浸出。张振健等^[4]采用“焙烧-氨浸-萃取-电积”工艺从东川汤丹铜精矿中高效回收铜,在最佳工艺条件下,铜的浸出量高达92%,通过萃取得到的初次富铜液能够达到电积要求;Aribiter等^[5]也提出了相同的工艺,并采用“氨浸-萃取-电积”的工艺实现了铜的高效回收。需要注意的是,氨性萃取过程中,往往伴有少量的 NH_3 被一同萃取;在反萃过程中, NH_3 进入反萃液中形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,经多次反萃后富铜液中将含有大量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,不利于铜的电沉积。因此,上述工艺目前还未获得大规模应用^[6-9]。

[收稿日期] 2023-09-25 [修订日期] 2023-11-10

[录用日期] 2023-11-14 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 杨建英(1972—),江西赣州人,硕士,副教授,主要从事环境技术研究与应用。

[通信作者] 杨建广,博士,教授,主要研究方向为有色金属湿法冶炼。

[基金项目] 湖南省重点研发计划(2022GK2009);湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2021GK4004);广西重点研发项目(2021AB26076)。

在氨性浸出工艺基础上,刘维^[10]、于霞等^[11]采用了直接电积工艺处理复杂铜矿氨浸液,试验结果表明,氨浸液直接电积的阴极效率较低,最高仅为85%。为实现电子废弃物中铜的回收,Oishi等^[12]在氨浸液中将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,再通过萃取除杂,最后采用隔膜电积的方法,直接从氨浸液中回收铜。隔膜电积过程中, Cu^+ 在阳极被氧化为 Cu^{2+} ,穿过阳离子交换膜后在阴极还原。但一价铜氨配合物稳定性较差,实际操作过程中需采用氮气保护,以防止 Cu^+ 的氧化。由于PCB及电子废弃物中的铜通常以单质形式存在,采用氨性浸出时需采用氧化浸出的方式。为此,李树超等^[13]、杨建广等^[14]将含铜电子废弃物制为阳极,通过电化学溶解的方式,实现铜的剥离,剥离后的 Cu^{2+} 穿过阳离子交换膜后在阴极得以还原;该工艺的阴极电流效率高于97%,同时得到的阴极铜品位在99.9%以上。

PCB板含铜固废的电化学溶解隔膜电积工艺具有流程短、电流效率高、产品纯度高优点,具有广阔的应用前景,但其电化学机理尚不明确。为此本文开展了一系列电化学试验,探究 $\text{Cu}-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极上沉积过程的控制步骤和成核机理,以期在 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系隔膜电解铜工艺提供理论参考。

1 试验

1.1 试剂及设备

1) 主要试剂

$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 25%, 广东西陇化工股份有限公司;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.0%, 广东西陇化工股份有限公司;
 CuSO_4 , 99.0%, 广东西陇化工股份有限公司。试剂均为AR级,试验所用去离子水为试验室自制。

2) 主要设备

本研究采用铂片电极(1 cm^2),饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极与参比电极;工作电极分别为钛电极(0.1256 cm^2)、玻碳电极(0.1256 cm^2)、不锈钢电极(0.07065 cm^2)、铜电极(0.07065 cm^2)。本研究采用的电极均购自上海仪电科学仪器股份有限公司(中国)。电化学试验所用的H型隔膜电解槽为实验室自制(左右两槽各50 mL)。电化学工作采用CHI760E型双恒电位仪(CHI760E,上海辰华仪器有限公司,中国)。阴离子交换膜采用AMI-7001S型离子交换膜(AMI-7001S,国际膜业

公司,美国)。

1.2 装置及方法

本研究中所用电解液由分析纯试剂及实验室自制蒸馏水配制而成。阴极液为铜氨溶液,先将 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等试剂按一定比例配成氨铵溶液,再加入 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,并不断搅拌以使其快速溶解。电化学研究试验在传统的三电极体系中进行,电解槽为中间部分装有阴离子交换膜的H型电解槽。在进行电化学测试前,分别用1 200目、3 000目的金相砂纸打磨电极,之后分别用盐酸、乙醇及去离子水冲洗干净。试验装置见图1所示。

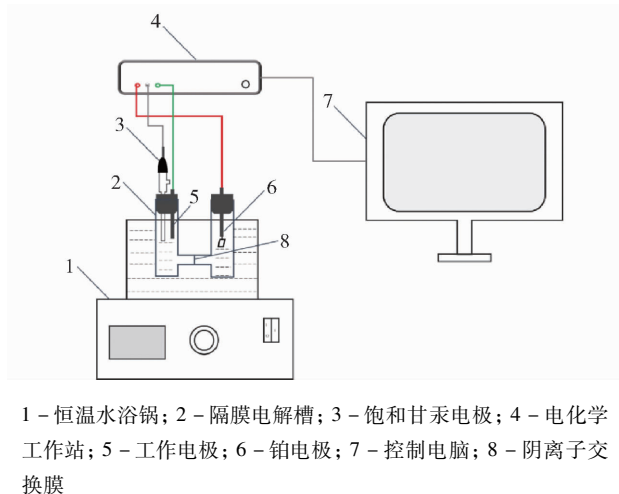


图1 电化学测试的设备连接图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical testing

电化学测试在与电脑耦合连接的电化学工作站上进行,溶液温度由恒温水浴锅调节,稳定在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本研究首先开展了线性扫描伏安测试,分别测定了不同铵盐体系、氨/硫酸铵体系中不同氨水浓度、 Cu^{2+} 浓度的阴极极化曲线;分别测定了氨/硫酸铵体系中 Cu^{2+} 在不同阴极材料、不同电解液组成、不同电位扫描速率的循环伏安曲线;还测得了不同初始电位下的电流-时间曲线,并作无因次处理,研究 Cu^{2+} 在钛电极上的成核机理。

2 试验结果与讨论

2.1 不同铵盐体系中电沉积铜的阴极极化曲线

据Darko Grujicic^[15]研究发现,铜离子在阴极上的沉积行为受电解液pH值及支持电解质的影响,因此不同铵盐体系中二价铜离子在阴极上的电沉积行为也相应有所差异。本研究选用三种不同支持电

解质 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- , 采用钛电极为工作电极, 设定电位扫描速率为 10 mV/s , 温度为 40°C , 分别测定三种不同铵盐体系中 Cu^{2+} 在钛电极上的阴极极化曲线, 结果如图 2 所示。

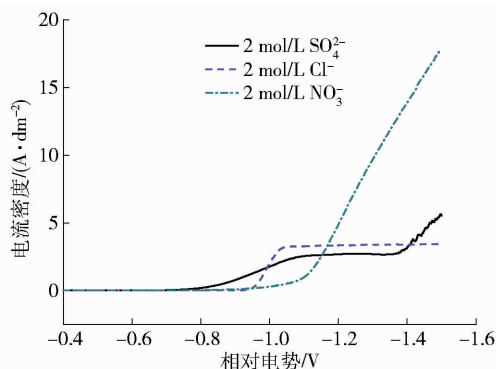


图 2 三种不同铵盐体系下的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathode polarization curves of three different ammonia system

图 2 表明, 在氨/硫酸铵体系中, 当阴极电位负移至 -0.70 V 时, 电流开始逐渐缓慢增大, 此时钛电极表面发生二价铜离子的电沉积反应; 电位继续负移至 -1.30 V 时, 电流达到最大值, 电位负移超过 -1.37 V 后, 钛电极表面有气泡逸出, 发生氢离子的还原反应。而在氨/氯化铵体系中, Cu^{2+} 可与 Cl^- 形成铜氯络合物 CuCl_x^{2-x} 致使 Cu^{2+} 的活度降低, 因而铜的起始还原电位负移至 -0.93 V ; 之后随着扫描电位负移, 阴极电流迅速增加至稳定值, 且在所测电位范围 ($0 \sim -1.5 \text{ V}$) 内无氢气析出。当施加电位为 -1.2 V 时, 氨/硫酸铵体系和氨/氯化铵体系铜沉积的电流密度分别为 267 A/m^2 和 333 A/m^2 , 这是由于氨/氯化铵体系中部分二价铜以铜氯络合物 CuCl_x^{2-x} 形式存在, CuCl_x^{2-x} 在溶液中的扩散速率大于 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{2+}$, 由本文 2.4 部分内容可知该电极反应受扩散步骤控制, 因此在氨/氯化铵体系电积铜的沉积速率较快, 在工业化生产中可采用较高的电流密度提高作业效率。氨/硫酸铵体系中的起始还原电位均低于其余两种体系, 因此在氨/硫酸铵体系中电沉积铜时, 电能消耗相应较低。在氨/硫酸铵体系和氨/氯化铵体系的施加电位范围分别为 $-0.70 \sim -1.36 \text{ V}$ 、 $-0.93 \sim -1.5 \text{ V}$ 时, 钛电极上均无氢气析出, 因此在分析阴极电流效率较低的原因时, 可忽略析氢反应的影响。氨/硝酸铵体系中铜的起始还原电位为 -0.915 V , 之后阴极电流密

度随着扫描电位负移而迅速增大; 由于氨/硝酸铵体系在氨性容易产生氮氧化物, 实际生产中应用较少。选择氨/硫酸铵体系进行电积时电耗较低, 且电解体系的挥发性较低, 因此选择氨/硫酸铵体系进行后续电化学研究。

2.2 氨/硫酸铵体系中铜在不同电极上的循环伏安曲线

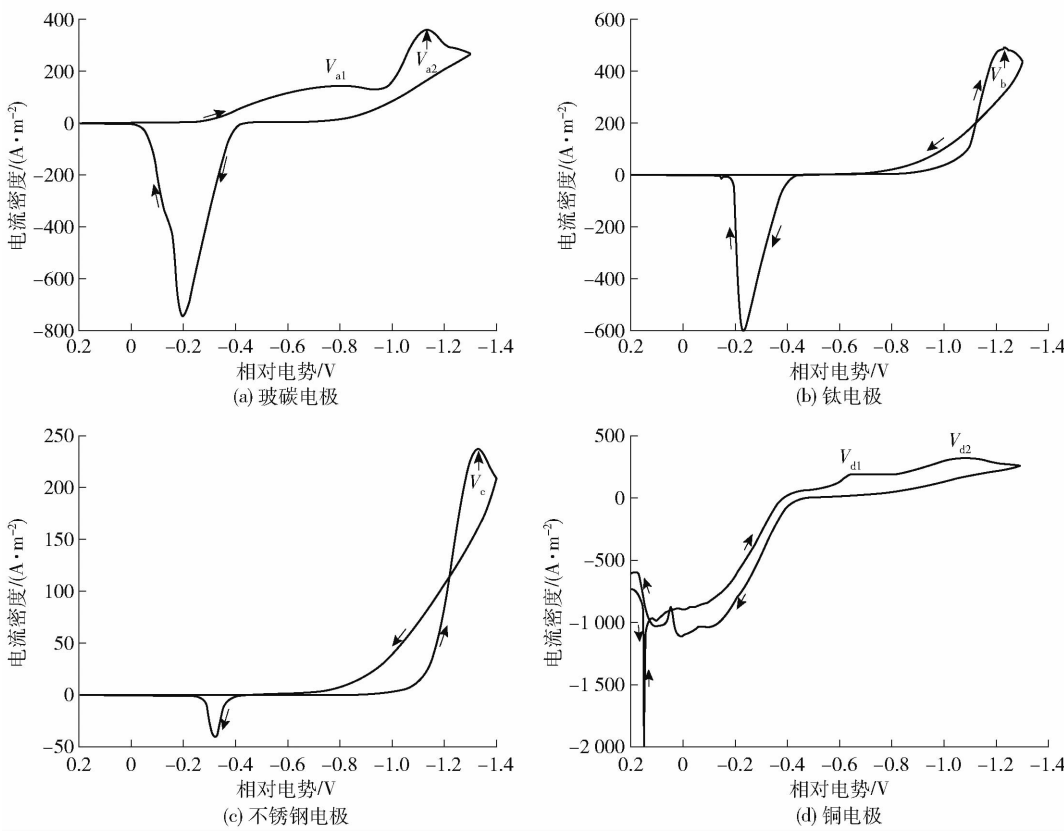
为研究氨/硫酸铵体系中铜在不同电极上的析出行为, 在温度 40°C 、阴极电解液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L + Cu^{2+} 30 g/L 、阳极电解液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L 、扫描速率 5 mV/s 的工作条件下, 测定该溶液体系下铜在不同电极上的循环伏安曲线, 结果如图 3 所示。

如图 3 所示, Cu^{2+} 在玻碳电极 (图 3(a)) 和铜电极 (图 3(d)) 上发生电沉积时均出现两个明显的还原峰, 分别对应 $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ 及 $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$ 的还原反应。不同电极上的还原峰值电位及峰值电流密度如表 1 所示。由表 1 可知, 在铜电极上沉积时还原峰值电位为 -0.647 V , 绝对值低于在玻碳电极上的还原峰值电位 -0.778 V 。这说明铜在铜电极上更容易沉积, 且由 V_{a1} 对应的电流密度大于 V_{a1} 可知, 在铜电极上铜的沉积速率更快。氨/硫酸铵体系中 Cu^{2+} 在钛电极和不锈钢电极上的沉积行为相似, 均只出现一个还原峰, V_b 比 V_c 略低, 但 V_b 、 V_c 分别对应的电流密度相差较大, 分别为 488.7 A/m^2 、 237.1 A/m^2 , 因此选择钛板作为阴极板时可获得更大的沉积速率, Cu^{2+} 的沉积机理为 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, 无中间产物 Cu^+ 的生成。本研究中阴极液中铜以 Cu^{2+} 存在, 上述研究表明, 选择钛板作为阴极板时可避免中间产物 Cu^+ 的生成, 从而实现 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ 反应过程。

2.3 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中不同扫描速率下的循环伏安曲线

在温度 40°C 、阴极电解液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L + Cu^{2+} 30 g/L 、阳极电解液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L 、电位扫描速率分别为 10 mV/s 、 20 mV/s 、 40 mV/s 、 80 mV/s 和 100 mV/s 的条件下, 测定 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极上沉积时的循环伏安曲线, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 还原峰电流 i_{pc} 与扫描速率呈正相关, 还原峰电位 E_{pc} 绝对值与扫描速率呈负相关, 因



V_{a1} 、 V_{a2} 、 V_b 、 V_c 、 V_{d1} 、 V_{d2} 表示对应电极的还原峰值电位

图3 氨/硫酸铵体系中 Cu^{2+} 在不同电极上的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammety curves of Cu^{2+} at different electrodes under ammonia/ammonium sulfate system

表1 不同电极上的还原峰值电位及峰值电流密度

Table 1 Reduction peak potential and peak current density at different electrodes

还原峰	V_{a1}	V_{a2}	V_b	V_c	V_{d1}	V_{d2}
还原峰值电位 (vs. SCE)/V	-0.778	-1.137	-1.234	-1.331	-0.647	-1.061
对应电流密度/($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	145.8	360.2	488.7	237.1	189.2	321.0

此可推断该阴极反应为不可逆过程,且为双电子一步转移过程。图5 为对还原峰值电流密度和 $v^{1/2}$ 作线性拟合后得到的拟合直线,相关系数为 0.989 6,因此可确定 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极上沉积过程的控制步骤为扩散控制。

2.4 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中铜电沉积的成核机理

金属离子在阴极表面的电沉积过程包括成核和长大两个阶段,成核机理包括生长阶段不产生新晶核的瞬时成核机理和生成新晶核的连续成核机理。根据 Fleischmann 等提出的二维成核模型,在扩散步骤为控制步骤时,2 种成核机理的数学表达式分别见方程(1)和方程(2)。

$$\left(\frac{i_{\text{ins}}}{i_m}\right)^2 = \frac{1.954}{t_m} 2(1 - e^{-1.2564(\frac{t}{t_m})^2})^2 \varphi \tag{1}$$

$$\left(\frac{i_{\text{pro}}}{i_m}\right)^2 = \frac{1.225}{t_m} 4[1 - e^{-2.3367(\frac{t}{t_m})^2}]^2 \tag{2}$$

式中: $i_m(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$ 和 $t_m(\text{s})$ 分别为电流达到最大值时对应的电流密度和时间。

本论文采用电流-时间曲线研究 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中二价铜离子在钛电极表面的成核机理,不同沉积电位下的电流-时间曲线如图6 所示。

由本文 2.1 部分内容可知,该体系下二价铜离

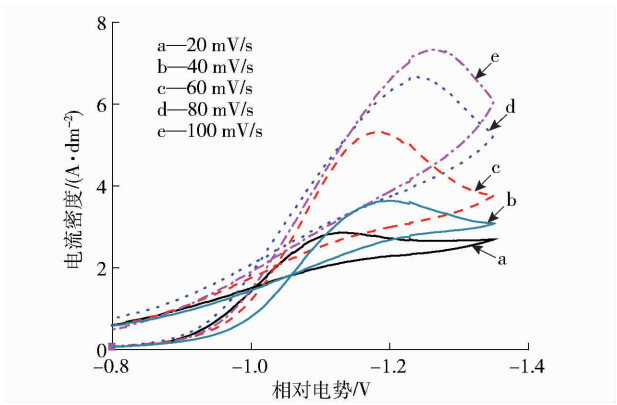


图 4 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system under different scanning rates

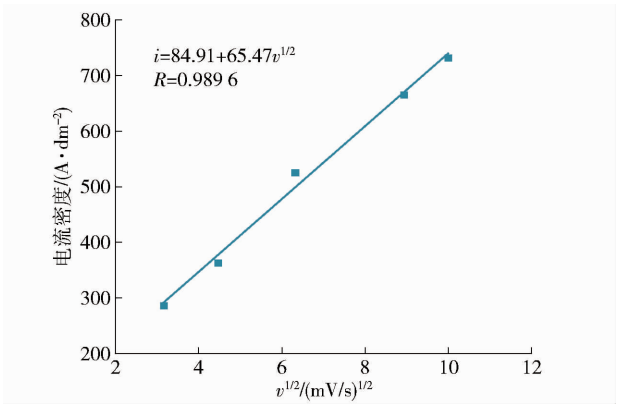


图 5 拟合得到的 $i \sim v^{1/2}$ 关系图

Fig.5 $i \sim v^{1/2}$ relationship diagram

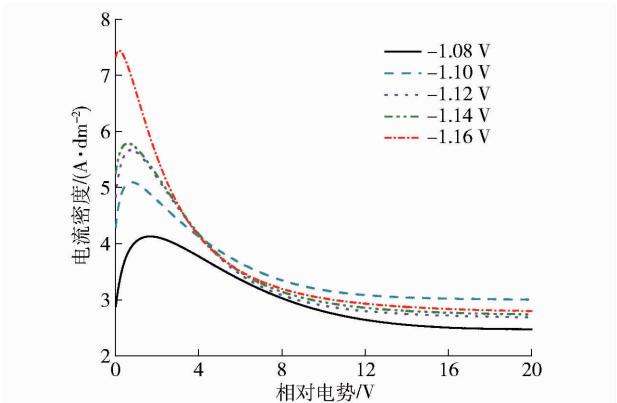


图 6 不同初始电位下的电流-时间曲线

Fig.6 Current-time curves under different initial potentials

子的还原峰值电位约为 -1.12 V 。在较低的电沉积电位 (-1.08 V) 下,阴极电流经过约 1.48 s 后达到最大值,此时钛电极表面发生铜的形核和长大过程;但由于大量 Cu^{2+} 在钛电极表面沉积致使双电子层内 Cu^{2+} 浓度迅速下降,因此 Cu^{2+} 从本体溶液至双电层的扩散速率成为本电极反应的控制步骤,因而阴极电流也迅速下降;随后扩散层内 Cu^{2+} 得到本体溶液的补充, Cu^{2+} 的扩散步骤成为电极反应的控制步骤,阴极电流下降速率减缓且最终趋于稳定。随着电沉积电位由 -1.08 V 负移至 -1.16 V ,铜沉积的过电位逐渐增大使得其沉积速率增加,因而阴极电流达到最大值的时间逐渐缩短,电流最大值也逐渐增加。

对图 6 中的数据进行无因次处理,得到 $(i/i_m)^2 - t/t_m$ 曲线,如图 7 所示。与瞬时成核和连续成核的理论曲线作对比,发现沉积电位越低,试验所得的 $(i/i_m)^2 - t/t_m$ 曲线越接近瞬时成核的理论曲线。在高的沉积电位下,试验所得曲线与理论曲线的偏差较大,这是由于部分 Cu^{2+} 发生了 $\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$ 的还原反应^[16-17]。

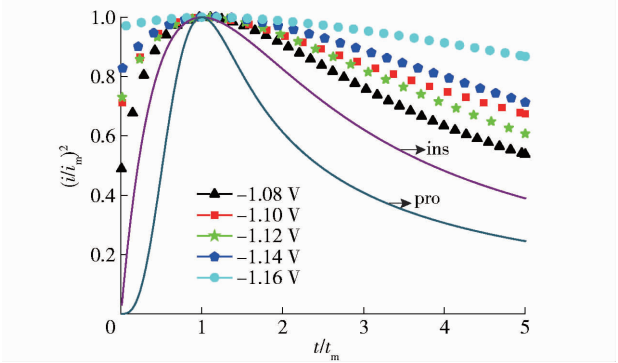


图 7 无因次处理得到的 $(i/i_m)^2 - t/t_m$ 曲线

Fig.7 $(i/i_m)^2 - t/t_m$ curves

2.5 不同 Cu^{2+} 浓度时的阴极极化曲线

在阴极液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L 、阳极液组成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 mol/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L 、温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、扫描速率 5 mV/s 的工作条件下,依次改变阴极液中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度为 10 g/L 、 20 g/L 、 30 g/L 、 40 g/L ,测定的阴极极化曲线如图 8 所示。

由图 8 可知,随着阴极液中 Cu^{2+} 浓度由 10 g/L 增加至 40 g/L ,阴极极化曲线的起始还原电位逐渐正移,且还原峰值电位下对应的还原峰值电流密度

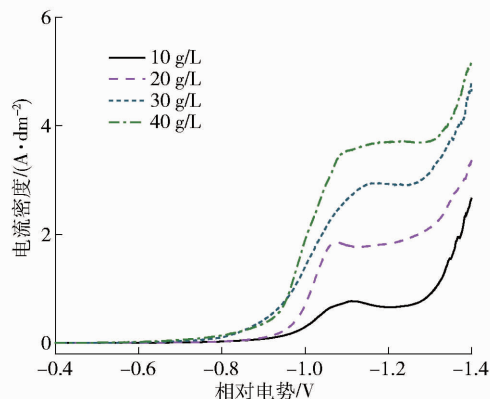


图8 不同 Cu^{2+} 浓度下的阴极极化曲线

Fig. 8 Cathode polarization curves under different concentrations of Cu^{2+}

逐渐升高。由 2.3 节可知, $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极表面的电沉积行为受扩散过程控制。阴极液中 Cu^{2+} 浓度升高时, 钛电极表面双电子层内 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的浓度增加; 由 Fick 第一定律 $J_{\text{总}} = -D_i(\text{dc}_i/\text{dx})$ 可知电流密度的绝对值与双电子层内放电离子的浓度梯度 $-\text{dc}_i/\text{dx}$ 呈正比, 因而还原峰值电流密度逐渐升高。

2.6 不同氨水浓度的阴极极化曲线

在阴极电解液组成 Cu^{2+} 30 g/L + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L, 阳极电解液组成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol/L、温度 40 ℃、扫描速率 5 mV/s 的条件下, 分别改变阴、阳极液中氨水的摩尔浓度为 2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.5 mol/L、4.0 mol/L, 测定的阴极极化曲线如图 9 所示。

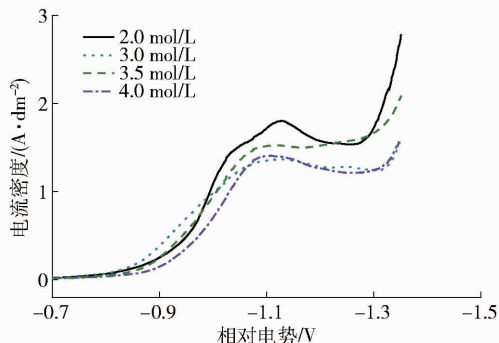


图9 不同氨水浓度下的阴极极化曲线

Fig. 9 Cathode polarization curves under different ammonia concentrations

当电位负向扫描至 -0.64 V 时, 阴极上开始有电

流通过, 此时发生部分 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 的电极反应; 电位负移至 -1.3 V 时, 钛电极表面发生析氢反应。随着氨水浓度由 2.0 mol/L 逐渐增加 4.0 mol/L, 铜的起始还原电位整体上呈负移趋势, 还原峰值电流逐渐下降, 这是因为氨水浓度的增加使得溶液中铜氨络合物的浓度上升, 游离铜离子浓度下降, 导致还原峰值电流降低。

3 结论

本文针对氨性体系铜电沉积的电化学行为进行了研究, 包括不同铵盐体系、氨/硫酸铵体系中不同电极、氨/硫酸铵体系不同电解液组成的电化学行为曲线以及 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系电沉积铜的控制步骤、成核机理等, 得出以下主要结论。

1) 氨/硫酸铵体系中电积铜的起始还原电位最低, 采用该体系进行电积时电耗较低; 而同电位下电沉积铜时氨/氯化铵体系的阴极电流密度较大。两种体系中氢的析出电位均较负, 可避免析出氢气等降低阴极电流效率的副反应。

2) 通过不同扫描速率下的循环伏安曲线可确认 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中 Cu^{2+} 在钛电极表面的电沉积反应为不可逆过程, 且为双电子一步转移过程, 控制步骤为扩散控制; 通过对不同起始电位下的电流-时间曲线进行无因次处理得到 $(i/i_m)^2 - t/t_m$ 曲线, 可确定 Cu^{2+} 在钛电极上的成核机理接近于瞬时成核。

[参考文献]

- [1] 丁银贵, 陈士朝, 黄文, 等. 废旧印刷电路板熔池熔炼技术节能降碳分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 77-82.
DING Yingui, CHEN Shichao, HUANG Wen, et al. Analysis on energy conservation and carbon on reduction of bath smelting technology of waste printed circuit board[J]. Nonferrous Metals (Extractive metallurgy), 2022(9): 77-82.
- [2] 赵健. 电解盐酸产氯浸出废印刷电路板铜、锡、锌、铅、铝等金属的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022: 36-49.
ZHAO Jian. Study on the leaching of copper, tin, zinc, lead, aluminum and other metals from waste printed circuit boards by chlorine gas produced by electrolytic hydrochloric acid [D]. Nanning: Guangxi University, 2022: 36-49.
- [3] 韩子建. 电活化过硫酸盐体系强化处理电路板络合铜废水应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 20-26.
HAN Zijian. Application study on electro-activated persulfate system for enhanced treatment of complex copper from printed circuit boards wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 20-26.

- [4] 张振健. 汤丹铜精矿焙烧-氨浸-萃取-电积新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999(4): 16-20.
ZHANG Zhenjian. Research on a New Process for Roasting-Ammonia Leaching-solvent extraction-Electrodeposition of Tongdan Copper Concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive metallurgy), 1999(4): 16-20.
- [5] PAYNTER J C. A review of copper hydrometallurgy[J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1973, 74(4): 158-172.
- [6] 王猛. 废弃线路板中加压氨浸法回收金属的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010: 17-36.
WANG Meng. Study on metal recovery from WPCB by ammonia leaching under oxygen pressure [D]. Tianjing: Tianjing university, 2010: 17-36.
- [7] 赵洪冬. 高碱性脉石低品位氧化铜矿浸出工艺及氨浸动力学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 45-52.
ZHAO Hongdong. Study on the leaching of low-grade oxidized copper ore with high alkalinity gangue and its kinetics of ammonia leaching[D]. Changsha: Central south university, 2014: 45-52.
- [8] 邓静娴, 武彪, 孙启, 等. 钴对羟肟萃取剂的毒化及其抑制研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1922-1932.
DENG Jingxian, WU Biao, SUN Qi, et al. Research progress of poisoning and inhibition of cobalt to hydroxyoxime extractant and its inhibition [J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1922-1932.
- [9] 周文辉, 胡久刚, 唐晖, 等. 采用电化学方法研究 LIX841 萃取 Cu^{2+} 的界面转移过程[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1387-1393.
ZHOU Wenhui, HU Jiugang, TANG Hui, et al. Interfacial transfer process of Cu^{2+} assisted by LIX841 using electrochemical methods[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1387-1393.
- [10] 刘维. MACA 体系中处理低品位氧化铜矿的基础理论和工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 132-139.
LIU Wei. Theoretical and technological study on treating low grade copper oxide ore in the system of MACA[D], Changsha: Central south university, 2010: 132-139.
- [11] 于霞, 甘雪萍, 杨声海, 等. $\text{Cu(II)}-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出-电积生产铜的工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2001, 17(6): 18-20.
YU Xia, GAN Xueping, YANG Shenghai, et al. The study on leaching-electrodeposition in $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2001, 17(6): 18-20.
- [12] AALAM M S, TANAKA M, KOYAMA K, et al. Electrolyte purification in energy-saving monovalent copper electrowinning processes[J]. Hydrometallurgy, 2007, 87(1/2): 36-44.
- [13] 李树超, 杨建广, 陈冰, 等. $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系低品位硫化铜矿氧化浸出-脉冲电积工艺[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2558-2567.
LI Shuchao, YANG Jianguang, CHEN Bing, et al. Oxidation leaching and pulse electro-deposition of low-grade copper sulfide ore in $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ system [J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2558-2567.
- [14] 杨建广, 李树超, 李陵晨, 等. 废铜包铁针 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 体系隔膜电解回收铜[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1721-1732.
YANG Jianguang, LI Shuchao, LI Lingchen, et al. Copper recovery from scrap copper coated iron needle via membraneelectrolysis in $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ system [J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1721-1732.
- [15] GRUJICIC D, PESIC B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [16] 黄先球. 电镀锡板的电沉积成核机理及防护技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 41-53.
HUANG Xianqiu. Study on the nucleation mechanism of tinplate and the protection technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013: 41-53.
- [17] 郑永勇. 废弃线路板中铜的提取与资源化工艺研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010: 30-41.
ZHENG Yongyong, Research on recycling process of Cu from scrap printed circuit boards[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010: 30-41.

Electrochemical study on membrane electrolysis of cathode copper in $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system

YANG Jianying¹, TANG Shiyang², YANG Ping³, LI Shuchao², YANG Jianguang²

(1. Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou 341000, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonferrous Metals Co. Ltd., Shenzhen 518024, China)

Abstract: The milling residues from PCB (Printed Circuit Board) cutting typically contain copper and aluminum metals along with a high plastic content. The electrochemical dissolution and electrodeposition process offer an effective method for stripping copper and obtaining high-purity cathode copper from these residues. This process is

characterized by its short duration, high current efficiency, and the production of high-purity copper, making it highly promising for various applications. However, the electrochemical mechanism underlying this process remains unclear. In this study, PCB-generated copper-containing solid waste was utilized as the anode, with titanium plates serving as the cathode. A series of experiments was carried out using a diaphragm electrolysis process in an $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system. These experiments included investigations into different ammonium salt systems, various electrodes in the ammonia/ammonium sulfate system, electrochemical behavior curves of different electrolyte compositions in the ammonia/ammonium sulfate system, and control steps and nucleation mechanisms of copper electroplating in the $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system. The results indicate that the starting reduction potential of copper electroplating in the ammonia/ammonium sulfate system is the lowest, resulting in low energy consumption during electroplating. Additionally, the hydrogen deposition potential in this system is negative, which helps avoid side reactions such as hydrogen evolution and enhances the cathodic current efficiency. The electroplating reaction of Cu^{2+} on the titanium electrode surface in the $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system is found to be an irreversible process and a two-electron one-step transfer process, with diffusion control as the controlling step. The nucleation mechanism of Cu^{2+} on the titanium electrode is close to instantaneous nucleation. These findings provide valuable theoretical insights for the $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system diaphragm electrolysis copper process.

Key words: PCB copper containing scrap; $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system; membrane electrolysis; electrochemistry mechanism; nucleation mechanism; control step

驰宏科工与昆明理工大学湿法冶炼一步产出“低铁锌”制备新技术试验成功

3月21日,驰宏科技工程分公司(以下简称驰宏科工)与昆明理工大学的湿法冶炼一步产出“低铁锌”制备新技术试验取得阶段性成果,成功生产出第一块“低铁锌”片。

经化验分析,该锌片的Pb含量 $<0.0004\%$,Cu、Cd、Fe等含量均 $<0.0001\%$ 。产品质量较《低铁锌锭》(YS/T 1153—2016)标准中Pb含量低1个数量级以下,Cu、Cd、Fe等杂质含量已低于《高纯锌》(YS/T 920—2013)中5N高纯锌中杂质含量标准。该项技术有别于国内外生产高纯锌的技术,具有显著创新性,驰宏科工与昆明理工大学具有生产方法及装备等多项自主知识产权。该项技术的成功不仅丰富了高纯金属制备的技术与理论,还有助于实现高纯锌大规模生产,降低生产成本,增加经济效益和提高企业国际核心竞争力。

据了解,基于中国铜业有限公司与昆明理工大学战略合作协议,2023年,驰宏科工与昆明理工大学金炳界教授团队深入开展产学研用结合,首创湿法冶炼一步产出“低铁锌”制备新技术。经过1年多的合作,校企双方突破常规锌电解基础理论与技术体系,构建了集高级锌生产与电解液净化于一体的全新湿法炼锌技术和基础理论体系,在小试、中试取得成功的基础上,经双方不懈努力,克服多重困难,成功将小试、中试成果转化生产试验,取得了阶段性成果。

下一步,驰宏科工与昆明理工大学将共同加快推进该技术与成套核心装备的优化与融合的研发,加快实现工业化产业化转化。

(资料来源:中国有色金属报)