

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.11.001

氯化技术在电子固废领域的应用

张正阳,王海北,孙留根,杨玮娇,彭煜华,李拓夫,杨永强

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:电子废弃物(E-waste)由于其本身具有有害物质与有价元素共存的两面性特征,因此在无害化处理的同时应当充分考虑资源化的问题。一般来说,电子废物资源化在经济方面主要的驱动力是贵金属的回收,其次是其它金属元素,如铜、钴、镍、锂等。重点介绍了通过氯化火法冶金和氯化湿法冶金从电子废弃物中提取贵金属及其它有价金属的技术。

关键词:电子废弃物;资源化;氯化火法冶金;氯化湿法冶金

中图分类号:TF803

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)11-0001-08

Application of Chlorination Technology in Field of Electronic Solid Waste

ZHANG Zheng-yang, WANG Hai-bei, SUN Liu-gen, YANG Wei-jiao, PENG Yu-hua,

LI Tuo-fu, YANG Yong-qiang

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Electronic waste (E-waste) has dual characteristics of coexistence of hazardous substances and valuable elements. Therefore, the problem of resource utilization should be fully considered while harmless treatment. In general, the main economic driving force of E-waste recycling is recovery of precious metals, followed by other metal elements, such as copper, cobalt, nickel, lithium, etc. The technology of extracting precious metals and other valuable metals from E-waste through chlorinated pyrometallurgy and chlorinated hydrometallurgy was introduced emphatically.

Key words: electronic waste; recycle; chlorinated pyrometallurgy; chlorination hydrometallurgy

电子固废是指被废弃或不再使用的电器或电子设备,主要包括家用电器或计算机等通讯电子设备淘汰品。由于电子技术的进步和电子产品更新速度加快,导致其寿命大大缩短,因此产生了大量的电子废弃物。据统计,2019 年全球电子废弃物产生量为 5 360 万 t,并成为目前世界上增长速度最快的固体废物之一。一方面,这种电子废弃物由于含有 Pb、Cr、Hg、Cd 等重金属和 PVC 塑料、阻燃剂等对环境具有潜在的威胁^[1];另一方面,这类固废所含有价元素品位远比自然矿床高,电脑中的印刷电路板金含量可

高达 200 g/t,手机印刷电路板含金量更高(350 g/t)。因此,随着高质量矿床的减少,将电子废料作为二次资源进行回收利用已是全球共识,有利于资源可持续利用和环境保护^[2]。

氯化技术是一种利用氯具有较高反应活性,使金属转变成金属氯化物的技术,在电子废弃物有价金属回收方面具有广泛的研究与应用。电子废弃物和天然矿石相比有着更加复杂的组成,研究人员利用氯化冶金具有回收率高、较高选择性、适应性广和高效提取金属等优点对其进行了多方面的研究。研

收稿日期:2022-06-14

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903106);矿冶科技集团有限公司基金资助项目(04-2230,02-2138)

作者简介:张正阳(1995-),男,硕士研究生

研究对象主要包括电子废弃物中的印刷电路板、电容器、液晶显示器等电子元件。

本文主要从两个方面对目前氯化技术在电子固废领域的应用情况进行了回顾和分析,包括湿法氯化技术和火法氯化技术。并对不同电子固废的特点、各技术的相同点与不同点进行了介绍。

1 氯化技术基本原理

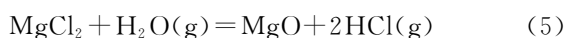
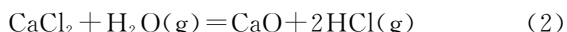
氯化焙烧试验中常用的氯化剂包括氯化铵、氯化亚铁、氯化钠、氯化钙、盐酸、氯气等,氯化浸出试验中常用氯化剂包括氯气、氯酸钠、氯化钠、盐酸等气体和溶液。

1.1 氯化焙烧机理

氯化焙烧时,氯化剂与矿石或废料反应有两种途径,首先是直接氯化过程,氯化剂直接与目标矿物作用生成金属氯化物,属于固-固反应,受动力学传质的影响,该反应速度慢,一般不会成为氯化过程的主导反应,需要考虑在熔融状态下进行,以改善动力学条件。第二种是间接氯化过程,固体氯化剂发生自热分解或者在其它辅助组分存在下分解产生 Cl_2 或 HCl 参与氯化反应,属于气-固反应,动力学条件较好,研究者普遍认为此种方式在氯化过程中占据主导地位。

间接氯化过程包括氯化剂分解产生氯化氢气体-氯化氢气体扩散至未反应的矿料表面-发生氯化反应-固体产物的挥发(高温氯化下发生),可以用气-固反应的未反应收缩核模型进行描述。

固体氯化剂的分解有多种途径,自分解反应即指自热分解或者在矿料所含水蒸气存在的条件下发生分解,分解产物为 HCl 。由于 NaCl 、 FeCl_2 和 MgCl_2 等固体氯化剂都是相当稳定的氯化物,在不存在氧气和一般的焙烧温度下几乎不可能单独发生热分解产生氯气,因此不将氯气作为分解产物考察。各氯化剂自分解反应平衡式如下:



上述固体氯化剂分解反应的标准吉布斯自由能随温度的变化曲线如图1所示(以单位摩尔氯化剂计算),氯化铵在640 K左右即可发生自热分解反应, FeCl_2 和 MgCl_2 在水蒸气存在的条件下也可分解, CaCl_2 和 NaCl 在所研究的温度范围内,不能与

水蒸汽发生分解反应产生氯化氢气体。自分解的难易程度顺序为: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_2$ 。因此,在电子元件的低温氯化焙烧过程中,常选用 NH_4Cl 为氯化剂。

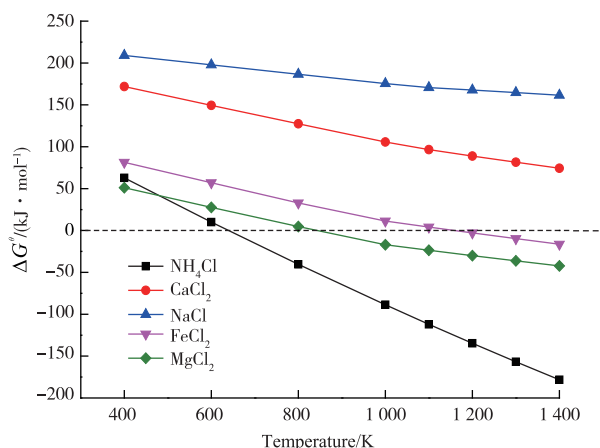


图1 不同氯化剂自分解产生氯化氢反应
 ΔG - T 关系曲线

Fig. 1 ΔG - T curves of hydrogen chloride reaction produced by self decomposition of different chlorinating agent

根据上述分析,在没有辅助组分存在的情况下, CaCl_2 和 NaCl 在所研究的温度范围内很难发生分解产生氯化氢。造渣矿物如 SiO_2 和 Al_2O_3 等,可以与氯化剂分解产物-金属氧化物发生造渣反应,形成的复合渣在热力学上具有更高的稳定性,因此可以促进氯化剂分解反应的发生。图2是反应6~10的标准吉布斯自由能随温度的变化曲线。

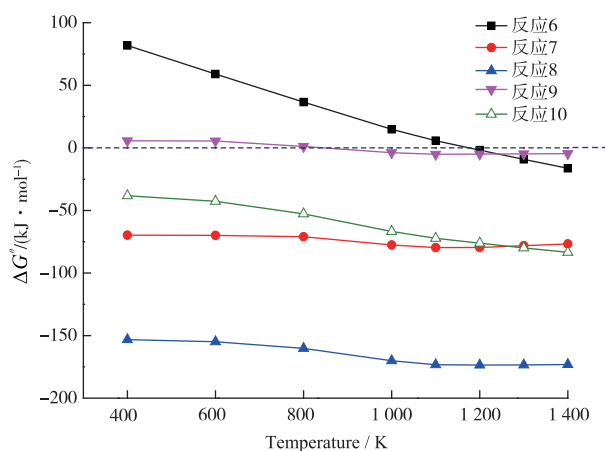
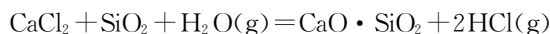
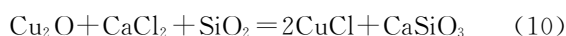
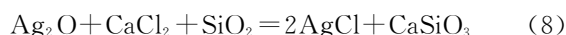


图2 反应6—10的 ΔG - T 关系曲线

Fig. 2 ΔG - T curves of reaction 6—10



(6)



由图 2 可知,在 SiO_2 存在情况下, CaCl_2 更易于分解产生 HCl 。且 PbO 、 Ag_2O 、 ZnO 、 Cu_2O 直接与 CaCl_2 、 SiO_2 反应优先于氯化钙在辅助组分存在下分解反应发生,反应 6 在 1 150 K 左右才能进行,而直接固固反应 7~10 均可在 900 K 进行。因此在特定情况下,固固反应在热力学上占据主导地位。

1.2 氯化浸出机理

电子废弃物的氯化浸出主要针对 Cu 和 Au ,图 3 和图 4 分别为 Cu-O-Cl 系相稳定图、 $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ 系 Eh -pH 图,图 5 为 $\text{Au-Cl-H}_2\text{O}$ 系 Eh -pH 图。

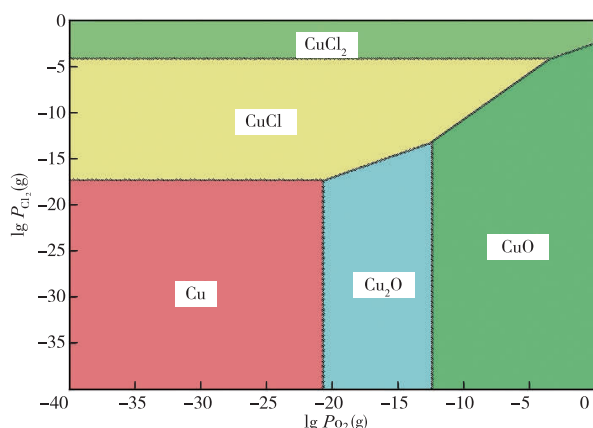


图 3 Cu-O-Cl 系相稳定图 ($T=624\text{ K}$)

Fig. 3 Phase stability diagram of Cu-O-Cl system ($T=624\text{ K}$)

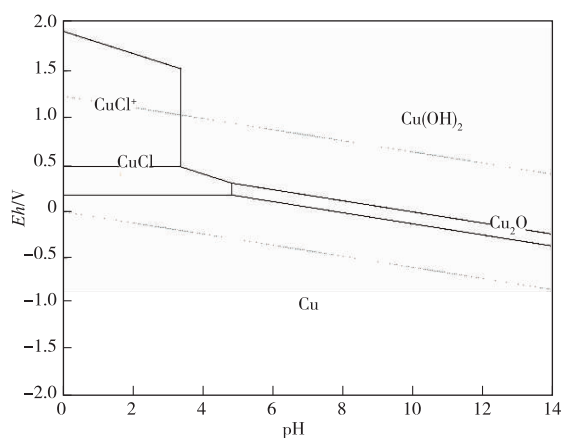


图 4 $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ 系 Eh -pH 图

($T=25\text{ °C}$ 、 $\text{Cl}^- 0.1\text{ mol/L}$ 、 $\text{Cu}^{2+} 0.1\text{ mol/L}$)

Fig. 4 Eh -pH diagram of $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ system

($T=25\text{ °C}$ 、 $\text{Cl}^- 0.1\text{ mol/L}$ 、 $\text{Cu}^{2+} 0.1\text{ mol/L}$)

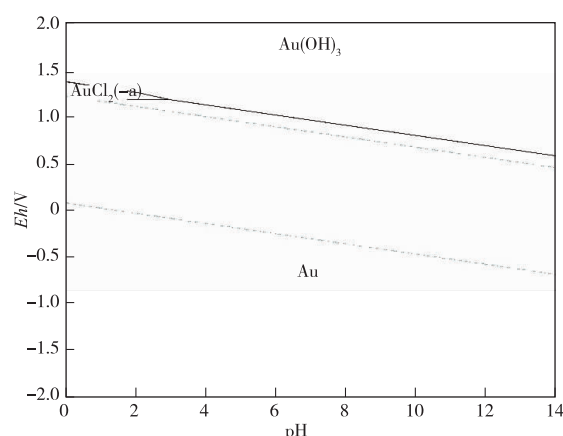


图 5 $\text{Au-Cl-H}_2\text{O}$ 系 Eh -pH 图

($T=25\text{ °C}$ 、 $\text{Cl}^- 0.1\text{ mol/L}$ 、 $\text{Au} 0.1\text{ mol/L}$)

Fig. 5 Eh -pH diagram of $\text{Au-Cl-H}_2\text{O}$ system

($T=25\text{ °C}$ 、 $\text{Cl}^- 0.1\text{ mol/L}$ 、 $\text{Au} 0.1\text{ mol/L}$)

由图 3 可知,铜金属根据氧势和氯势的不同可以有两条转变路径,一条转变成铜氧化物,另一条转变成铜氯化物;图 4 表明,铜在高酸度溶液中($\text{pH} < 3.5$)和一定氧势下,可以转变成水溶性的 CuCl^+ ,这为电子固废中铜的提取提供了理论基础。图 5 表明,金在一定的氧势下可以转变成水溶性的 AuCl_2^- ,但对比图 4,金需要相对较高的氧化还原条件,这为实现金铜的分段选择性提取提供了条件。

2 电子固废湿法氯化处理技术

印刷电路板(WPCBs)是电子工业的基础,WPCBs 占电子废弃物总量的 3%~4%^[3],其中约含有 40%的金属、30%的有机物和 30%的难降解氧化物。金属是 WPCBs 的最大组成部分,主要包括贱金属(铜、铝、铁、锡)、贵金属(铂、钯、金、银)和有害金属(铅、镉、砷、铬、镍、锌)^[4]。WPCBs 含有约 200 kg/t Cu 和 250 g/t Au ,分别比相应矿石高 13~26 倍和 35~50 倍^[5]。铜和贵金属(主要是金、银和钯)占 WPCBs 经济价值的 95%以上^[6]。因此,废印刷电路板处理的主要经济动力是铜和贵金属的回收。

含氯酸相比于硫酸、硝酸是更加有效的浸出剂,这在很大程度上是由于 Cl 能与大部分金属形成氯化络合物。湿法氯化浸出工艺需要严格控制体系氧化还原电位,氧化还原电位低于目标金属氧化浸出标准电位,会降低金属浸出率;氧化还原电位过高,一方面会消耗过多的试剂或能量,另一方面会发生副反应,达不到选择性浸出的目的,甚至会降低目标金属浸出率^[7],如浸铜和金过程中,当电位过高,则

会形成沉淀。

WANG等^[8]采用选择性电位氯化浸出法处理废印刷电路板以回收贵金属,该法将膜电解与湿法氯化冶金相结合,以氯化钠溶液作为电解液,WPCBs中的贵金属在阳极区域 ClO^- 的作用下被氧化氯化,从而被浸出。在氯化钠浓度 1.4 mol/L 、温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度 643.54 A/m^2 、反应时间 3 h 的最佳条件下,金的浸出率可达 98.96% 。但是该法电流效率低,仅为 26.3% ,阳极较高的电势会导致杂质元素如 Cu 、 Ni 、 Al 等的大量浸出。

LU等^[9]采用两段选择性氯化浸出法分别回收废印刷电路板中的铜和贵金属,该法利用铜和贵金属氧化浸出电位的不同($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.348\text{ V}$ 、 $E_{\text{Au}/\text{AuCl}_4}^0 = 0.994\text{ V}$),调整氯酸钠加入量,控制体系氧化还原电位,在体系电位为 0.4 V 时选择性浸出铜,铜浸出率为 96.5% ;然后在体系电位为 1.1 V 时选择性浸出金,金浸出率为 92.85% 。研究者未报道杂质的浸出行为,但通过甲基异丁基酮(MIBK)萃金—草酸还原金—煅烧流程可以获得纯度 $>99.5\%$ 的海绵金。

ZHANG等^[10]对废印刷电路板依次进行拆解、剪切、热冲击、破碎、分离富集金属颗粒,以 Cu^{2+} 为氧化剂, NaCl 为氯化剂回收金属颗粒中的 Cu 、 Ag 、 Pd 。 Cu/Cu^{2+} 摩尔比为 0.95 时,浸出液经过稀释, 72.1% 的 Cu 以 CuCl 沉淀的形式回收, 95% 左右的 Ag 和 Pd 也同时进入溶液。在他们后续的研究中,采用两段选择性浸出工艺, Cu/Cu^{2+} 摩尔比依次为一段 ≥ 1.4 、二段 ≤ 0.9 , Ag 和 Pd 进入到二段浸出液中,采用二异戊基硫醚(S201)萃取溶液中的 Pd ,并采用两段氨水反萃,最佳条件下 Pd 总回收率为 96.9% ^[11]。

KIM等^[12]以盐酸为浸出介质,采用向废印刷电路板浸出体系中通入氯气的方法,在两段浸出情况下分别回收铜和贵金属,一段浸出中控制盐酸浓度 2 mol/L ,二段浸出控制酸浓度 0.1 mol/L ,铜在第一阶段回收率可达 97% ,金浸出率低于 5% ,金在第二阶段浸出率可达 93% 。二段浸出液经过Amberlite XAD-7HP离子树脂吸附-解析,金浓度可以浓缩至 6.034 g/L ^[7]。KIM等^[12]在两种反应器内(分别为电氧化氯-浸出组合反应器、电氧化氯-浸出分离反应器)研究了废印刷电路板浸出过程中铜的浸出动力学。铜的浸出率在达到 $20\%\sim 25\%$ 时,浸出速率开始降低,原因可能是铜的表面积逐渐减小,且铜表面形成了 CuCl(s) 包裹,因此,盐酸浓

度越高,铜的浸出率越高。铜浸出动力学遵循表面扩散控制的经验对数模型,根据动力学研究得出组合反应器和分离反应器的活化能分别为 24.5 和 20.7 kJ/mol 。

CHEN等^[13]采用矿浆电解的方法处理印刷电路板,加入一定量的氯化氢、氯化钠和过氧化氢组成电解液,将经过拆解破碎之后的电子元件($<2\text{ mm}$)加入到阳极室,电解结束后,在阴极同步得到电沉积的铜粉,金则留在电解液中。该工艺虽然将浸出和电积整合到一起,但也存在问题,文献报导大概 $2/3$ 的铜还留在浸出液中未被电积,一方面意味着电流效率不高,另一方面工艺难以实现一步回收铜的目的;金的后续回收也有一定的难度,一方面电子元件中超过 80% 的铅和镍存在于电解液中作为杂质;另一方面,金在溶液中浓度低也是阻碍贵金属回收的因素。ILYAS等^[14]结合微生物冶金和氯化冶金技术,研究了废印刷电路板中贱金属和贵金属的选择性浸出,首先采用硝酸预处理WPCBs,以浸出铅和锡金属;然后,利用嗜热氧化硫杆菌微生物代谢过程,氧化提取WPCBs中其他贱金属(Cu 、 Ni 、 Zn);最后在 NaCl 为电解液,电解生成 Cl_2 为氧化剂时浸出WPCBs中的金,以磷酸三丁酯为萃取剂,硫代硫酸铵溶液为反萃剂,得到 99% 纯度金。

为了进一步提高废印刷电路板中铜和贵金属的浸出率,研究者也探索了浸出前预处理方法。与矿石不同,电子废弃物不含硫化矿物或碳酸盐矿物,因此氧化不是预处理过程主要考虑的,减少电路板基体对金属的包裹是预处理主要目的,机械分离通常被用作富集金属和分离非金属部分的预处理方法。HE等^[15]研究了球磨和超临界水预处理过程,发现金颗粒磨细过程中比表面积增大,易于发生团聚,更易于受电路板中基体树脂的包裹,球磨时间过长反而对浸出率产生负面影响。超临界过程利用超临界水具有氧化性高、溶解性好的优点,将废印刷电路板非金属部分分解成低分子量有机物,使其与金属部分更好地分离,因此提高了金属元素的浸出率。然而,生产成本的因素也应该考虑,超临界过程由于反应条件为高温高压,能耗高,可能会阻碍其工业应用。DU等^[16]将电子废弃物拆解分离技术作为氯化浸出前的预处理手段,以选择性回收废音叉晶体谐振器(WTFCRs)中的铜和贵金属。对WTFCRs依次进行机械破碎、电筛分,得到两种不同粒度的物料,分别为粒径 $>0.71\text{ mm}$ 和 $<0.71\text{ mm}$,粒度更大的物料富含铝、铁、有机物,因此粒度更小的物料中

金得到了富集,粒度更小的物料在 600 °C 下真空热解,有机物去除率达到 84% 左右。

在贵金属冶炼领域,氯化冶金是一种替代高污染氰化浸金工艺的新方式。湿法氯化与传统氰化浸金技术从浸出机理来说,金都需要经过氧化和生成稳定配合物的过程,传统氰化法体系 pH 越高(一般需达到 9.5 左右),越有利于反应的进行,氯化浸金体系 pH 一般 < 5,因为在较高的电势下,pH 升高 AuCl_4^- 易于转变成稳定性更高的 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 。

3 电子固废火法氯化处理技术

氯化焙烧技术作为湿法浸出的一种有前途的替代方法,可以避免大量使用强酸、氧化剂等,降低二次污染风险,实现清洁生产。电子固废火法氯化技术主要研究回收铜等贱金属、贵金属、稀有金属等;主要研究电子固废类型包括废印刷电路板、废旧锂电池正极材料、废旧铅酸电池等。

在电子固废中,金属元素一般以单质的形式存在,因此在低温氯化处理过程中,需要引入一定量的氧气进行氧化氯化。氯化铵因为具有较低的分解温度,因此常被选作低温氯化的氯化剂,氯化铵理论分解温度为 375.9 °C,但根据热重分析表明,其在 200 °C 以上即开始分解,至 320 °C 左右分解完全,因此能在较低的焙烧温度(300 °C 左右)下进行氯化。

3.1 废印刷电路板

NIU 等^[17]在 400 °C 下, NH_4Cl /原料质量比为 4 时,对破碎后的废陶瓷电容器进行氯化焙烧, SnCl_4 沸点较低,挥发进入烟气,冷凝回收,焙烧渣中的 BaCl_2 和 AgCl 依次经过水和硫代硫酸钠溶液浸出回收,浸出渣中的 Pd 和 TiO_2 由于电导率的不同,利用圆筒静电分离机进行分离富集。Ag、Ba、Sn 的回收率分别可达 99.21%、98.76%、99.83%。但文中并未说明氯化焙烧时,易氯化的 Pd 金属为何极少被氯化。

废钽电容器钽含量 45% 左右^[18],NIU 等^[19]在 500 °C 下, FeCl_2 /原料质量比为 0.5 时,对热解、磁选、磨碎后的废钽电容器进行氯化焙烧。提出了 Ta 与 FeCl_2 的固固反应机理,动力学研究表明,反应速率受化学反应和扩散混合控制。氯化冷凝产物为 Ta_2O_5 ,可能是 TaCl_5 在空气中易于水解形成 Ta_2O_5 。Ta 的回收率可达 93.56%。

氧化铟锡(ITO)由于具有优良的光学透明性和导电性,被广泛用于液晶显示(LCD)面板的薄膜,一般含 90% In_2O_3 和 10% SnO_2 。MA 等^[20]以 NH_4Cl

为氯化剂,采用真空氯化技术从废弃液晶显示器中回收铟。低真空度可以提高铟回收的选择性,以热解去除有机材料之后的 ITO 玻璃板为原料,在 400 °C、 NH_4Cl /原料质量比为 0.5 时,烟气冷凝区氯化铟的回收率可达 98% 左右,纯度可达 99.5%。

电子废弃物氯化焙烧烟气中除了含有沸点较低金属氯化物之外,还会因为有机基体材料的掺杂而引入有机气体杂质,高温时,还可能会产生有毒气体二噁英^[21]。有机气体会与目标金属氯化物同时冷凝,所以对电子废弃物进行预处理很重要,如热解过程(一般在无氧气氛下进行)。预处理的目的是降低有机材料对金属的包裹;二是防止焙烧过程中产生有害气体。

PANDA 等^[22]针对废印刷电路板,在 300 °C、 NH_4Cl /原料质量比为 3 左右时,对经过 600 °C 热解、破碎后的金属富集渣进行氯化焙烧研究,焙烧气氛为零级空气,焙烧渣通过水浸主要回收铜和金。热解后,原料中 1.58% 的 Br 进入金属富集渣,但并未在该氯化温度下生成有害气体,在最佳条件下,铜、镍、铁、铅和锌的回收率可达 96% 以上,贵金属金和银的回收率分别可达 67% 和 61%。在另一项研究中,他们使用二甲基甲酰胺(DMF)溶解废印刷电路板中的溴化环氧树脂(BER),超过 97% 的 BER 被去除,得到金属富集渣,随后在 275 °C、 NH_4Cl 与原料质量比为 3 时进行氯化焙烧,焙烧渣经过水浸—沉淀—煅烧流程得到纯度为 98% 的纳米级 $\text{CuO}(100\text{ nm})$,Cu 的回收率超过 93%。当温度超过 325 °C 时,铜回收率降低,可能是生成了 CuCl ,预处理残留有机物组分在氯化焙烧时稳定^[23-24]。

3.2 废旧锂电池正极材料

目前,回收废旧锂电池技术重点是利用火法冶金、湿法冶金和生物冶金等工艺从正极材料中回收有价金属钴(Co)和锂(Li)。虽然这些方法均可有效提取目标金属,但它们在工业上的应用存在局限性。火法冶金需要消耗大量能源并排放有害烟雾;而湿法冶金需要强酸、有机酸和昂贵的试剂,并产生大量废液^[25]。因此,低温氯化回收废旧锂电池吸引了研究者的关注。

XIAO 等^[26]在 350 °C、 NH_4Cl /原料质量比为 3 时,对三元 NCM 锂电池正极材料($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)进行氯化焙烧,焙烧渣进行水浸,以回收 Li、Co、Ni、Mn。各金属回收率接近 100%,获得整体反应平均活化能为 73.40 kJ/mol,并根据提出的气固反应模型进行拟合,得到了第一阶段成核反应控制,第二阶

段相界反应控制的反应机理。

XIAO等^[27]在400℃、 NH_4Cl /原料质量比为2的最佳条件下对 LiCoO_2 试剂进行氯化焙烧—水浸,以回收Co和Li,回收率均接近100%,使用实际正极材料验证也是可行的。提出了两步氯化机理,首先HCl与 LiCoO_2 反应破坏氧化物结构,并生成LiCl和中间产物 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$;最后活性 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ 直接转化为 CoCl_2 。他们认为,体系中 NH_4Cl 不仅作为氯化剂,还作为还原剂。FAN等^[28]在350℃、 NH_4Cl /原料质量比为2时,对钴酸锂(LCO)电池正极材料进行氯化焙烧并水浸,以回收Co和Li(回收率均在99%以上)。正极材料先使用NaOH溶解铝箔并磨碎,焙烧渣水浸液经过草酸沉淀获得草酸钴(纯度98.9%),含锂滤液经过浓缩、碳酸钠沉淀,调pH得到碳酸锂(纯度98.3%),滤液中98.5%的Co和87%的Li被沉淀。

XIAO等^[29]针对锰酸锂(LiMn_2O_4)电池正极材料,研究了选择性氯化—水浸提锂工艺。提出了选择性机理,即焙烧还原性气氛下,锂离子过渡金属氧化物结构易于破坏,导致完全氯化;在氧化气氛下,正极氧化物结构难以被完全破坏,锂被选择性浸出。因此在氧气环境下, NH_4Cl 与LMO摩尔比为3.5、焙烧温度550℃时,Li的浸出率可达91.73%,Mn则主要以 Mn_3O_4 的形式留在渣中。

典型锂电池火法回收可分为两个步骤^[30-31]。首先氧化焚烧除有机物,而后还原焙烧,钴、镍、铜、铁等作为合金回收。由于锂和铝不能被碳还原,通过添加造渣剂CaO、 SiO_2 而进入炉渣。DANG等以模拟火法处理含锂炉渣为对象,研究了不同氯化剂(NaCl 、 CaCl_2 、 AlCl_3)对锂的回收效果。在1000℃焙烧温度, CaCl_2 /Li摩尔比为0.9时,Li的挥发率可达97.45%,但过程中Al的挥发不可避免^[31]。

研究者也采用机械球磨固相反应技术对废旧电池正极材料进行了回收。机械球磨固相反应技术是指在研磨过程中,机械力作用于反应物,不断转化成机械能,以引起其结构和物理化学性质的变化,从而促进化学反应^[32]。聚氯乙烯(PVC)含有58%的氯(按质量计),是一种优良的氯原子供体,因此也被用作有机氯化剂,同时可以解决废弃PVC的处理问题。

YU等^[33]采用机械球磨固相反应—水浸技术,以废旧钴酸锂电池正极材料为原料,PVC作为氯化剂,铁粉作为添加剂, LiCoO_2 :PVC:Fe质量比为1:1:2,球磨时间12h,Li以LiCl形式进入水浸

液,转化率接近100%,Co转化率仅为8%左右,实现选择性提锂。水浸渣Co主要以 Co_2O_3 存在,同时存在零价铁,随后在800℃煅烧,得到磁性 CoFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。SAEKI等^[34]以 LiCoO_2 为原料,添加PVC粉末,在空气中球磨后水浸,以回收Li和Co。在对PVC研磨30h时,脱氯可达到90%。在 LiCoO_2 /PVC摩尔比为1,球磨时间30h时,Li的回收率(LiCl)接近100%,Co的回收率(CoCl_2)在88%左右。他们认为PVC中的碳可以对 Co^{3+} 起到还原作用。

需要说明的是,锂电池正极材料焙烧过程中,还需要研究高分子黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)热稳定性的问题,以防止焙烧过程中释放有毒气体。

3.3 废旧铅酸电池

典型废铅膏成分(质量分数)包括64.5% PbSO_4 、29.5% PbO_2 、4.5% PbO 、1.0%金属铅,以及0.5%的杂质。LIU等^[35]在550℃、 CaCl_2 为氯化剂、 SiO_2 为造渣剂、Si:Cl:Pb摩尔比为36:60:1时,采用真空氯化工艺回收废铅酸电池。首先在500℃下对废铅膏进行焙烧,利用金属铅将 PbO_2 转化为 PbO ,然后进行氯化焙烧,Pb回收率可达99.7%,S以 CaSO_4 的形式留在渣中。

4 结论

氯化技术在电子固废的处理过程中具有较高的回收率,但是由于氯化过程中Cl具有较高的活性,大部分金属均能被氯化,这也导致了选择性较差、后续分离消耗试剂等问题。因此选择性低温氯化应该是一种具有发展前景的技术,而 NH_4Cl 是一种合适的氯化剂。但现有研究普遍使用了较高的 NH_4Cl 配量(可达原料质量的2~3倍),除目标金属(Cu、Au等)消耗外,还伴随着 NH_4Cl 的分解损失,造成成本的升高。因此烟气中 NH_4Cl 、 NH_3 、HCl的回收再合成和焙烧后水浸液中 Cl^- 的回收循环利用成为了降低生产成本的必经之路。

参考文献

- [1] 任国兴,张晓林,潘炳,等.富氧侧吹熔炼处理电子废料回收有价金属中试研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):39-44.
- REN G X,ZHANG X L,PAN B,et al. Pilot-scale test for recovering valuable metals from WEEEs by oxygen-enriched side-blown smelting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(9):39-44.

- [2] GOMAA H, SHENASHEN M A, ELBAZ A, et al. Inorganic-organic mesoporous hybrid segregators for selective and sensitive extraction of precious elements from urban mining[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 604: 61-79.
- [3] HADI P, XU M, LIN C S, et al. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 234-243.
- [4] SINGH N, DUAN H B, OGUNSEITAN O A, et al. Toxicity trends in E-waste; a comparative analysis of metals in discarded mobile phones [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120898. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120898.
- [5] PIETRELLI L, FERRO S, VOCCIANTE M J R, et al. Eco-friendly and cost-effective strategies for metals recovery from printed circuit boards[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 112: 317-323.
- [6] CHANCEREL P, MESKERS C E M, HAGELÜKEN C, et al. Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2009, 13(5): 791-810.
- [7] KIM E Y, KIM M S, LEE J C, et al. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 206-215.
- [8] WANG J B, ZENG B, LV J, et al. Environmentally friendly technology for separating gold from waste printed circuit boards; a combination of suspension electrolysis and a chlorination process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(45): 16952-16959.
- [9] LU Y, SONG Q M, XU Z M. Integrated technology for recovering Au from waste memory module by chlorination process: selective leaching, extraction, and distillation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 30-39.
- [10] ZHANG Z, ZHANG F S. Synthesis of cuprous chloride and simultaneous recovery of Ag and Pd from waste printed circuit boards [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 398-404.
- [11] ZHANG Z, ZHANG F S. Selective recovery of palladium from waste printed circuit boards by a novel non-acid process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 46-51.
- [12] KIM E Y, KIM M S, LEE J C, et al. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 107(3/4): 124-132.
- [13] CHEN M J, SHU J C, SHIRVANI M, et al. Copper and gold recovery from CPU sockets by one-step slurry electrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 213: 673-679.
- [14] ILYAS S, SRIVASTAVA R R, KIM H. O₂-enriched microbial activity with pH-sensitive solvo-chemical and electro-chlorination strategy to reclaim critical metals from the hazardous waste printed circuit boards[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125769. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125769.
- [15] HE Y C, XU Z M. Recycling gold and copper from waste printed circuit boards using chlorination process[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(12): 8957-8964.
- [16] DU J F, LU Y, XU Z M. Valuable resource recovery from waste tuning fork crystal resonators via an integrated and environmentally friendly technique: pyrolysis of organics and chlorination leaching-extraction-reduction of gold[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13237-13247.
- [17] NIU B, XU Z M. Application of chloride metallurgy and corona electrostatic separation for recycling waste multilayer ceramic capacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8390-8395.
- [18] MINETA K, OKABE T H. Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(2/3/4): 318-321.
- [19] NIU B, CHEN Z, XU Z M. Method for recycling tantalum from waste tantalum capacitors by chloride metallurgy [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1376-1381.
- [20] MA E, LU R X, XU Z M. An efficient rough vacuum-chlorinated separation method for the recovery of indium from waste liquid crystal display panels [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(12): 3395-3401.
- [21] KHALIQ A, RHAMDHANI M A, BROOKS G, et al. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes; a review and Australian perspective[J]. *Resources*, 2014, 3(1): 152-179.
- [22] PANDA R, PANT K K, BHASKAR T. Efficient extraction of metals from thermally treated waste printed circuit boards using solid state chlorination: statistical modeling and optimization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127950. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127950.
- [23] PANDA R, PANT K K, BHASKAR T, et al. Dissolution of brominated epoxy resin for environment friendly recovery of copper as cupric oxide

- nanoparticles from waste printed circuit boards using ammonium chloride roasting [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125928. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2021. 125928.
- [24] PANDA R, JADHAO P R, PANT K K, et al. Eco-friendly recovery of metals from waste mobile printed circuit boards using low temperature roasting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122642. DOI:10.1016/j. jhazmat. 2020. 122642.
- [25] ORDÓÑEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 195-205.
- [26] XIAO J, GAO R, NIU B, et al. Study of reaction characteristics and controlling mechanism of chlorinating conversion of cathode materials from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124704. DOI:10. 1016/j. jhazmat. 2021. 124704.
- [27] XIAO J F, NIU B, XU Z M. Novel approach for metal separation from spent lithium ion batteries based on dry-phase conversion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 122718. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2020. 122718.
- [28] FAN E S, LI L, LIN J, et al. Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16144-16150.
- [29] XIAO J F, NIU B, SONG Q M, et al. Novel targetedly extracting lithium; an environmental-friendly controlled chlorinating technology and mechanism of spent lithium ion batteries recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 123947. DOI:10. 1016/j. jhazmat. 2020. 123947.
- [30] CHAGNES A, SWIATOWSKA J. Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling[M/OL]. Elsevier Inc., 2015. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-19081-2>.
- [31] CHEN Y M, LIU N N, HU F, et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2018, 75: 469-476.
- [32] JAMES S L, ADAMS C J, BOLM C, et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1): 413-447.
- [33] YU J, SUN L S, MA C, et al. Thermal degradation of PVC; a review [J]. *Waste Management*, 2016, 48: 300-314.
- [34] SAEKI S, LEE J Y, ZHANG Q W, et al. Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74: S373-S378.
- [35] LIU K, YANG J K, LIANG S, et al. An emission-free vacuum chlorinating process for simultaneous sulfur fixation and lead recovery from spent lead-acid batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 2235-2241.