

# 废旧电路板浮选研究进展

舒波<sup>1</sup>, 余彬<sup>1</sup>, 任军祥<sup>1</sup>, 李江平<sup>1</sup>, 兰胜宗<sup>2</sup>, 申培伦<sup>2</sup>, 赖浩<sup>2</sup>, 刘殿文<sup>2</sup>

1. 楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000;  
2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD975.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0172-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.017

**摘要** 废旧电路板是一种高价值的危险废物, 因其含有的金属组分与非金属组分之间的天然疏水性差异较大, 采用浮选法从中回收有价值组分的方法受到了广泛关注。综述了在废旧电路板浮选回收中浮选药剂、强化浮选、浮选影响因素及浮选动力学等方面的研究进展, 指出与传统矿石浮选相比, 废旧电路板浮选具有给矿粒度粗、矿浆质量浓度低、矿浆分散性差、搅拌速度小、充气量小等特点。最后, 展望了废旧电路板浮选技术未来的应用前景及研究方向。

**关键词** 废旧电路板; 危险废物; 浮选; 资源化利用

随着电子信息技术的快速进步和市场的扩张, 全球电子垃圾的年产量在过去5年中约增长了20%, 到2021年约为5.74 Mt, 每人平均产生7.6 kg的电子垃圾<sup>[1]</sup>。废旧电路板约占电子垃圾的3%, 其含有多种有价金属, 通常包含铜、锡、铁、金、银、钯等<sup>[2]</sup>。除了这些宝贵的金属资源, 废旧电路板中还含多种有毒有害成分, 如阻燃剂、重金属(As、Cr、Cd、Hg)等, 处理不当易造成严重的环境污染<sup>[2]</sup>。《国家危险废物目录》(2021年版)已将废旧电路板列入危险废物管理。

废旧电路板的基本结构是由玻璃纤维增强的树脂和包括铜在内的多种金属材料组成的多层板, 大约由40%的金属、30%的塑料和30%的玻璃纤维及陶瓷等成分组成<sup>[3]</sup>。已开发了许多从废旧电路板中回收有价金属资源的技术, 如摇床分选法、风选+高压静电分选法、富氧熔池熔炼法、热解法等, 各种技术已经工业化应用<sup>[4]</sup>。摇床分选法和风选+高压静电分选法绿色环保、投资低、生产成本低, 但其金属回收率相对较低, 尤其是稀贵金属的回收率低, 仅适合处理稀贵金属含量较低的废旧电路板; 富氧熔池熔炼法的金属回收率高, 但其投资高、生产成本低、烟气处理难度大; 热解法的资源综合利用率较高, 但其投资高、工艺流程长、生产成本低, 目前很少有企业采用该技术<sup>[5]</sup>。

浮选是一种基于不同颗粒表面物理化学性质差

异进行分选的传统选矿方法。废旧电路板中具有较高表面自由能的金属组分(如铜、锡、铅、铁等)亲水性强, 而具有较低表面自由能的非金属组分(如树脂、玻璃纤维、陶瓷等)的疏水性强, 因此, 可通过浮选法分离废旧电路板中的金属组分与非金属组分<sup>[6]</sup>。自Ogunniyi和Vermaak<sup>[7]</sup>于2009年首次将浮选法应用于废旧电路板分选以来, 浮选作为一种可实现废旧电路板清洁分选的方法, 已受到了广泛的关注和较为深入的研究。废旧电路板浮选技术具有绿色环保、生产成本低、适应性强等优点, 但目前其分选效率较低, 迄今未能产业化应用。本文重点对废旧电路板浮选药剂、强化浮选、浮选影响因素、浮选动力学等方面的研究进展进行分析总结, 并对废旧电路板浮选技术未来的应用前景及研究方向进行展望, 以期有助于推进废旧电路板浮选理论与技术的发展。

## 1 废旧电路板的性质

图1显示了典型废旧电路板的断面, 可明显看到其主体结构为铜箔与树脂+玻璃纤维构成的层状结构。废旧电路板具有硬度高、韧性强的特点, 其中的金属组分与非金属组分的力学性能差异较大, 典型的金属组分延展性好而脆性差, 非金属组分则与之相反<sup>[8]</sup>。一般采用以剪切破碎作用为主的破碎设备进行物料

收稿日期: 2023-03-02

基金项目: 云南省基础研究计划项目(202301AU070100); 云南省重大科技专项计划项目(202202AB080007)

作者简介: 舒波(1979—), 男, 四川成都人, 硕士, 教授级高级工程师, 主要从事有色金属冶金技术管理。

通信作者: 余彬(1986—), 男, 云南保山人, 本科, 高级工程师, 主要从事铜冶炼技术管理, E-mail: 309050798@qq.com。

粉碎,例如在工业生产中,一般将撕碎机用于粗碎,锤片式破碎机用于中碎和细碎。细碎后的废旧电路板物料的粒度主要分布在0.60~1.20 mm,不仅粒度较粗,而且单体解离度不是很高<sup>[9-10]</sup>,无法满足废旧电路板浮选的给矿粒度要求,需采用球磨机、电磁振动粉碎机等设备进一步减小物料的粒度<sup>[11]</sup>。废旧电路板的磨矿产品中,由于金属组分比非金属组分的延展性更好,金属的粒度分布不均匀,总体上,粗粒级中的金属含量高于细粒级中的<sup>[12-14]</sup>。在废旧电路板磨矿产品中,颗粒的几何形状非常多样,常见片状、卷曲状、丝状、针条状、球团状的颗粒<sup>[13]</sup>。以铜金属为例,延展性的铜箔容易产生卷曲片状的颗粒,其受矿浆的浮力较大,铜线则保留细长的形状,其在浮选过程中容易被机械夹带,而铜螺母可能更易形成近似球形的颗粒,其更容易沉降至浮选槽底<sup>[7]</sup>。特别需要指出的是,与天然矿石相比,废旧电路板的可磨性差<sup>[15]</sup>,磨矿效率低且成本高,目前缺乏高效的废旧电路板磨矿设备,这是制约废旧电路板浮选技术工业应用的关键因素之一。



图1 典型废旧电路板的断面

Fig. 1 Sectional view of typical waste printed circuit boards (WPCBs)

废旧电路板的类型多样,成分复杂,通常包含Cu、Fe、Ni、Pb、Sn、Cd、Cr、Au、Ag、Si、Ca、Al、Br等元素<sup>[2]</sup>。废旧电路板中金属组分主要为铜,铜的表面因暴露在空气中通常会形成一定量的氧化铜,单质铜和氧化铜均为亲水性物质,浮选过程中不易黏附在气泡上<sup>[16]</sup>。废旧电路板中的非金属组分主要为玻璃纤维和树脂。在电路板制造过程中,玻璃纤维需浸渍树脂,这些树脂在废旧电路板破碎磨矿后也仍覆盖在玻璃纤维颗粒的表面,因此,玻璃纤维的表面性质与树脂相近<sup>[16-18]</sup>。制造电路板的常见树脂有环氧树脂、酚醛树脂、聚苯醚树脂、氰酸酯树脂、聚四氟乙烯树脂、双马来酰亚胺树脂等,这些树脂均为疏水性有机物,在浮选过程中很容易吸附在气泡上并上浮<sup>[16,19]</sup>。此外,废旧电路板中大多数金属的密度都远大于非金属组分的密度,而密度大的金属颗粒比密度小的非金属颗粒具有更大的沉降速度,这导致其与气泡的碰撞时间更短,从气泡脱落的概率更高,从而有利于金属组分与非金属组分的分离<sup>[20]</sup>。因此,利用废旧电路板中的金

属组分与非金属组分的亲疏水性差异及密度差异,可采用反浮选法将它们分离。

## 2 废旧电路板的浮选药剂

虽然仅使用起泡剂进行废旧电路板浮选的工艺也有文献报道,但研究表明通过使用捕收剂、调整剂可获得更好的浮选分离效果<sup>[21-22]</sup>。用于废旧电路板中的金属组分与非金属组分浮选分离的捕收剂主要有柴油、煤油、月桂胺、十二胺、十八胺、改性地沟油等,起泡剂主要有仲辛醇、甲基异丁基甲醇、松油醇等,分散剂主要有单宁酸、无水乙醇、水玻璃、六偏磷酸等。

### 2.1 废旧电路板浮选捕收剂

废旧电路板浮选药剂的研究主要集中在捕收剂方面<sup>[23]</sup>。捕收剂的主要作用是选择性提高目的矿物表面的疏水性,从而扩大目的矿物与其他矿物的亲疏水性差异。由于废旧电路板中非金属组分的表面为非极性表面,用于废旧电路板浮选的捕收剂主要为非极性捕收剂。Yao等<sup>[17]</sup>研究了柴油、组合捕收剂、月桂胺对废旧电路板浮选的影响,结果表明,这些捕收剂通过疏水相互作用而物理吸附在非金属颗粒的表面,其中柴油的选择性最好,而月桂胺的捕收能力最强,柴油用量为740 g/t时,柴油作捕收剂可获得金属品位55.36%、金属回收率89.41%的精矿,而月桂胺可获得金属品位49.69%、金属回收率92.67%的精矿。尧应强<sup>[24]</sup>研究了废旧电路板中的玻璃纤维树脂和陶瓷与捕收剂的相互作用,发现煤油对玻璃纤维树脂和陶瓷的捕收能力最强,机油、柴油的捕收能力较弱;玻璃纤维树脂和陶瓷与捕收剂之间存在范德华力和疏水引力,且疏水引力起主导作用。韩俊<sup>[25]</sup>以煤油和十二胺为废旧电路板的捕收剂,在煤油用量为250 g/t的条件下,获得铜品位21.46%、铜回收率89.76%的铜精矿;而在十二胺用量为250 g/t的条件下,获得铜品位21.89%、铜回收率89.51%的铜精矿;煤油通过范德华力吸附在非金属颗粒表面,而十二胺通过静电作用吸附在呈负电的非金属颗粒表面。

为降低捕收剂的成本,以地沟油为原料制造的绿色再生捕收剂已被用作废旧电路板的捕收剂。Zhu等<sup>[26]</sup>将地沟油用作废旧电路板的捕收剂,浮选研究表明,地沟油物理吸附在非金属颗粒的表面,其含有的疏水基团C-C/C-H可显著提高非金属颗粒的疏水性,当其用量为8 kg/t时,可获得铜品位47.77%、铜回收率91.15%的精矿。Zhu等<sup>[18,27]</sup>还将皂化地沟油作为废旧电路板非金属组分的离子型捕收剂,皂化地沟油的主要成分是正十六酸、油酸和十八酸,分子中的C=O可使其附着在亲水性颗粒表面,起到稳定气泡的作用,而分子中的-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>可使捕收剂附着在疏水性颗粒表面,起到提高颗粒表面疏水性的作用;浮选试

验结果表明,当其用量为 3 kg/t 时,可获得铜品位 66%、铜回收率 47% 的精矿。相较于柴油、煤油、月桂胺等传统捕收剂,以地沟油为原料制造的再生捕收剂的用量要高得多,在捕收剂成本方面可能不具有明显的优势。

## 2.2 废旧电路板浮选分散剂

废旧电路板中非金属组分的疏水性强,在浮选矿浆中,不同非金属组分之间存在疏水引力,导致非金属颗粒容易团聚,矿浆的分散性差<sup>[16,25]</sup>。为提高矿浆的分散性,无水乙醇、水玻璃、单宁酸、六偏磷酸钠等可用作废旧电路板的浮选分散剂。Wang 等<sup>[28]</sup>以乙醇和六偏磷酸钠为分散剂、以松油醇为起泡剂进行废旧电路板浮选试验,获得铜品位 68.34%、铜回收率 88.76% 的精矿。Han<sup>[16]</sup>研究了单宁酸对废旧电路板无捕收剂浮选的影响,发现当单宁酸的用量从 0 mg/L 增加到 60 mg/L,铜的回收率从 61.92% 增加到 90.53%;机理研究表明,单宁酸分子链中的羟基和羰基可与非金属颗粒表面中的溴、环氧基和羟基形成氢键,当其吸附在非金属材料表面时,增加了颗粒表面亲水性官能团的数量,增强了颗粒与水的相互作用,有利于颗粒在矿浆中分散。

## 2.3 废旧电路板浮选起泡剂

在废旧电路板浮选过程中,起泡剂除了能够起到稳定气泡的作用,还具有一定的捕收作用。Campos 等<sup>[29]</sup>研究了起泡剂甲基异丁基甲醇在废旧电路板浮选中的作用,结果表明,甲基异丁基甲醇不仅能够增加非金属颗粒的疏水性,还可以提高气泡的稳定性和负载能力,且随着其浓度的升高,废旧电路板中非金属颗粒的疏水性增强。非金属颗粒疏水性的增强归因于甲基异丁基甲醇中的羟基官能团与颗粒表面的相互作用吸附而形成的一层疏水性碳氢化合物薄膜,起到起泡剂-捕收剂的作用<sup>[30]</sup>。Das 等<sup>[6]</sup>指出,虽然添加甲基异丁基甲醇会降低金属的浮选回收率,但甲基异丁基甲醇有助于产生更多的泡沫,提高泡沫稳定性,促进颗粒向泡沫产品输送,并提高精矿的品位。

## 3 废旧电路板的强化浮选

热解处理、碱浸处理、超声波处理、机械研磨等方法已被证明有助于提高废旧电路板的浮选效率。Nie 等<sup>[31]</sup>发现,在 270 ℃ 的空气气氛中热解处理后,虽然废旧电路板颗粒的形貌、元素组成及物相组成未发生明显变化,但红外光谱分析表明,有机物颗粒热解后的红外吸收峰减弱,即有机物颗粒的表面在热解后轻微碳化,提高了其表面的疏水性。虽然热解预处理能够提高废旧电路板的浮选效率,但在热解过程中,有可能产生溴化氢气体、溴代酚、呋喃等有毒有害物

质<sup>[32]</sup>,且与单一的浮选工艺相比,热解预处理后再浮选的工艺更复杂。

Dai 等<sup>[33]</sup>在 pH 值 11 的条件下将废旧电路板碱浸 40 min 处理后再进行浮选,相对于未碱浸处理的样品,金属回收率由 64.34% 提高到 72.35%,金属品位由 70.51% 提高到 84.24%;机理研究表明,在碱浸处理条件下,苯环上的醚键断裂,在苯环上形成自由键,使得游离的-OH 吸附到自由键上,增加了非金属颗粒的表面能,进而使非金属颗粒在矿浆中的分散性得到改善,从而提高了浮选效率。虽然碱浸能够有效提高废旧电路板的浮选效率,但增加了水处理成本,并且非金属尾矿为危险废物,碱浸预期会导致非金属尾矿的处置难度增加。

Chen 等<sup>[23]</sup>研究了超声波对废旧电路板浮选的影响,研究结果表明,超声波处理有利于去除玻璃纤维表面黏附的环氧树脂和细粒金属,起到表面清洗和促进颗粒分散作用,这有利于非金属颗粒黏附气泡,提高浮选的选择性,减少细粒金属的损失;此外,超声波处理后的非金属组分的接触角增大,疏水性增强,这归因于超声波清洗后的非金属颗粒表面更加清洁光滑,有利于捕收剂与非金属颗粒表面充分作用,从而提高金属组分和非金属组分的浮选分离效率;与常规浮选相比,超声波强化浮选可使金属总回收率提高 7.20 百分点,Cu、Al、Zn 的回收率分别提高 4.82、15.41 和 5.58 百分点。相较于废旧电路板热解强化浮选和碱浸强化浮选,超声波强化浮选是更清洁的方法。

Zhu 等<sup>[34]</sup>研究了机械研磨对废旧电路板浮选的影响,他们发现,在机械破碎得到的粒级为 1~0.5 mm 的废旧电路板物料中,包括铜颗粒在内的所有颗粒表面都覆盖有有机物,这会降低浮选的选择性;通过适当的机械研磨,不仅可以提高物料的解离度,而且能够有效去除铜颗粒表面覆盖的有机物,从而扩大铜颗粒与杂质颗粒之间的亲疏水性差异,获得更高品位的铜精矿。他们的研究特别强调了机械研磨在去除铜颗粒表面有机物方面的有益作用,然而,机械研磨也显著减小了废旧电路板物料的粒度。因此,机械研磨对废旧电路板浮选效果改善的原因是物料粒度减小和颗粒表面性质扩大共同作用的结果。

## 4 影响废旧电路板浮选的因素

原则上,影响气-固-液三相界面性质的因素将影响废旧电路板的浮选效率,主要包括搅拌速度、矿浆特性(浓度、黏度、温度)、气体分散和溶液化学特性(浮选药剂浓度、离子浓度)等<sup>[35]</sup>。适宜的浮选操作参数对获得良好的浮选指标至关重要。给矿粒度、矿浆温度、矿浆质量浓度、搅拌速度、充气量、浮选药剂浓度等因素对废旧电路板浮选的影响也有相关研究报道。



#### 4.1 给矿粒度

给矿粒度不仅对废旧电路板的单体解离度有决定性的影响,也对废旧电路板的可浮性、精矿品位及回收率有非常显著的影响。废旧电路板中的金属组分与非金属组分很难完全解离,一般粒度越细,单体解离度越高<sup>[10]</sup>。因此,给矿粒度对废旧电路板浮选的影响,是颗粒单体解离度差异及粒度差异共同作用的结果。多项研究表明,随着给矿粒度的减小,废旧电路板中的玻璃纤维和树脂的天然可浮性逐渐增加,非金属颗粒达到最大回收率所需的起泡剂用量逐渐降低,浮选速度逐渐加快<sup>[21,36]</sup>。Zhu等<sup>[37]</sup>研究了1~0.25 mm、0.25~0.074 mm及<0.074 mm粒级的废旧电路板浮选行为差异,他们发现随着粒度降低,上浮固体的产率增加,铜回收率降低,硅杂质的去除率先升高后降低,且样品粒度越细,对捕收剂(皂化地沟油)用量的变化越敏感。Vidyadhar和Das<sup>[32]</sup>发现细粒的废旧电路板颗粒易在矿浆中团聚并包裹金属,从而降低分选效果。Ogunniyi和Vermaak<sup>[7]</sup>也提出类似的观点,即相对于较粗的金属颗粒,更细的金属颗粒更容易地被机械夹带。Ellamparuthy等<sup>[38]</sup>的研究结果表明,废旧电路板中的金属颗粒和非金属颗粒的浮选分离效率随着粒度的增加而逐渐提高。Sarvar等<sup>[39]</sup>发现,当废旧电路板的给矿粒度从-0.59+0.30 mm降至-0.10 mm时,金属的回收率从80.83%下降到44.10%。He和Duan<sup>[12]</sup>等研究表明,随着给矿粒度减小,废旧电路板精矿的金属品位及金属回收效率都逐渐降低,他们提出,为保证较高的金属回收率,废旧电路板最佳浮选粒度范围为0.25~0.074 mm。苑仁财等<sup>[13]</sup>基于浮选试验研究提出,废旧电路板的最佳浮选粒度范围为0.2~0.45 mm。传统矿石浮选的给矿粒度一般为0.074 mm左右,显然,与传统矿石浮选相比,废旧电路板浮选具有给矿粒度较粗的特点,较适宜的浮选给矿粒度范围为0.25~0.074 mm。

#### 4.2 温度

温度在浮选过程中起着至关重要的作用,过高或过低的温度都会破坏目标矿物与气泡之间的有效附着,从而导致浮选性能变差。Campos等<sup>[29]</sup>发现,无论起泡剂甲基异丁基甲醇是否存在,随着温度从5℃升高到40℃,废旧电路板中非金属组分的疏水性增强。Yao等<sup>[17,40]</sup>以柴油和月桂胺为捕收剂,研究了温度对废旧电路板浮选的影响,结果表明,随着温度从20℃升高到65℃,铜、铝、锌和银的回收效率都不同程度的降低,他们认为浮选温度应控制在20℃左右,相对较高的温度会降低捕收剂在非金属颗粒表面的吸附,并使矿化气泡变得不稳定,容易破裂,从而导致金属的回收效率降低。

#### 4.3 矿浆质量浓度

矿浆质量浓度与浮选药剂的体积浓度、浮选时间、矿浆的充气度等密切相关,其大小对药耗、精矿品位及回收率等都有影响<sup>[41]</sup>。He和Duan<sup>[12]</sup>发现,当矿浆质量浓度从大约5%增加到18%时,废旧电路板的浮选效率及精矿品位都先迅速增加到峰值,然后逐渐降低,适宜的矿浆质量浓度范围大致为9%~12%。Ogunniyi和Vermaak<sup>[7]</sup>研究显示,矿浆质量浓度为32%时的固体质量分数过高,导致浮选进行30 min后仍有较多颗粒上浮,因此他们采用16%的矿浆质量浓度进行试验研究,这比传统矿石浮选的矿浆质量浓度低得多。Acevedoa等<sup>[42]</sup>在废旧电路板浮选试验采用了1%~3%的矿浆质量浓度,在浮选系统中,每个气泡能够附着的疏水性颗粒的数量是有限的,这与充气量、气泡的大小和给矿中疏水性颗粒的特性有关<sup>[43]</sup>。显然,在一定的浮选条件下,相对于疏水性颗粒含量低的浮选系统,疏水性颗粒含量高的浮选系统的矿浆质量浓度上限一般更低,例如精选的矿浆质量浓度一般低于粗选和扫选的矿浆质量浓度。因此,废旧电路板的浮选矿浆质量浓度较低的原因可能与废旧电路板中疏水性非金属组分的含量较高有关。

#### 4.4 废旧电路板浮选搅拌速度和充气量

浮选搅拌速度和充气量是影响浮选流体动力学的关键参数,其中搅拌速度会影响废旧电路板浮选矿浆的分散性及浮选泡沫的稳定性,而充气量会影响气泡与颗粒的相互作用以及机械夹带程度。Ogunniyi和Vermaak<sup>[7]</sup>研究指出,废旧电路板浮选效果较好的参数范围是400 r/min的搅拌速度配合1 000 mL/min的充气量至500 r/min的搅拌速度配合500 mL/min充气量,与传统矿石的浮选相比,废旧电路板浮选所需的搅拌速度和充气量要小得多。He和Duan<sup>[12]</sup>认为适当的搅拌速度可促进废旧电路板颗粒及气泡在浮选槽中分散,但过高的搅拌速度会破坏气液界面之间的稳定泡沫层,对浮选不利;适当的充气量可使废旧电路板颗粒有充分的机会与气泡碰撞、接触、黏附,从而提高浮选效率,但过大的充气量会增加机械夹带,从而降低精矿的品位;为保证较高的浮选效率,较优的搅拌速度和充气量分别为1 250~1 500 r/min和580~740 mL/min。

### 5 废旧电路板的浮选动力学

废旧电路板浮选符合经典的一级浮选动力学模型,泡沫产品的浮选动力学和非泡沫产品的浮选动力学模型分别如式(1)和式(2)所示<sup>[6,21]</sup>。

$$R = R_{\max}(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

$$R = R_{\min} + (100 - R_{\min})e^{-kt} \quad (2)$$

式中:  $R$  为泡沫产品在时间  $t$  时的回收率;  $R_{\max}$  为泡沫产品的最终回收率;  $R_{\min}$  为非泡沫产品的最终回收率;  $k$  为速率常数;  $t$  为浮选时间。

废旧电路板的浮选动力学行为与浮选药剂条件和固体颗粒粒度等因素有关。Das 等<sup>[6]</sup>的废旧电路板浮选动力学研究表明,随着浮选时间的增加,泡沫产品的回收率、硅和溴的回收率增加,而非泡沫产品的回收率、铜和锡的回收率降低;进一步考察了不同浮选药剂对废旧电路板浮选动力学的影响,发现在无浮选药剂、仅有捕收剂、仅有起泡剂和捕收剂+起泡剂的体系中,废旧电路板的浮选速率、泡沫产品的产率、硅和溴的回收率均依次增大,而铜和锡的回收率均依次降低。Zhu 等<sup>[20]</sup>指出,废旧电路板中的大多数非金属颗粒在浮选初期被去除,铜的损失随着浮选时间的增加而增加,为保证非金属颗粒得到充分浮选,浮选时间至少需要控制在 80 s 以上。Nie 等<sup>[21]</sup>研究表明,废旧电路板的浮选速率随粒度的减小而增大。

## 6 总结与展望

废旧电路板在几何结构、力学性能及物理化学性质等方面与天然矿石有很大的差异,与传统矿石浮选相比,废旧电路板浮选具有给矿粒度粗、矿浆质量浓度低、矿浆分散性差、搅拌速度小、充气量小等特点。虽然浮选药剂、浮选操作参数等对废旧电路板浮选的影响已得到一定程度的研究,但废旧电路板的浮选分离效率依然较低。尤其是,与已工业应用的废旧电路板重选技术(如机械破碎—摇床分选法)相比,废旧电路板浮选技术的金属回收率及品位低,且给矿粒度细,需增加磨矿作业,碎磨成本更高。

尽管废旧电路板浮选技术还难以工业化应用,但其依然具有良好的应用前景。一方面,废旧电路板浮选法处理的物料粒度比重选法的细,即物料的单体解离度更高,潜在地能够获得金属品位及回收率更高的精矿产品;另一方面,通过浮选法能够分离密度相近的不同金属,可实现废旧电路板更精细化的分选。据报道,采用硫化浮选法可分离废旧电路板中的铜与其他金属,获得铜品位大于 90% 的铜精矿<sup>[44-45]</sup>。为提高废旧电路板的浮选分离效率,未来应加强以下几个方面的研究:

(1)废旧电路板的可磨性差,传统磨矿设备的磨矿效率不高,应深入开展废旧电路板磨矿理论与装备的研究,开发废旧电路板的高效磨矿技术。

(2)废旧电路板的浮选药剂主要采用传统的选矿药剂,药剂的选择性较差,且浮选药剂与废旧电路板的作用机理不是很明确,废旧电路板浮选抑制剂的开发也尚未得到关注,应加强废旧电路板高效浮选药剂的筛选与研发,并深入开展废旧电路板与浮选药剂相互作用机理的研究。

(3)废旧电路板一般含有较高品位的金、银、钯等稀贵金属,但这些稀贵金属的浮选回收没有得到足够的重视,应加强稀贵金属综合浮选回收的研究。

(4)废旧电路板类型多样,不同类型的废旧电路板的性质各异,不同类型的废旧电路板的浮选行为、浮选药剂、浮选操作参数等有何差异尚不明确,应进一步研究废旧电路板的性质对其浮选分离的影响。

## 参考文献:

- [1] DINÇ N İ, TOSUN A U, BAŞTÜRKÇÜ E, et al. Recovery of valuable metals from WPCB fines by centrifugal gravity separation and froth flotation[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(1): 224-236.
- [2] HAO J, WANG Y, WU Y, et al. Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 157: 104787.
- [3] 伍玲玲, 段晨龙, 谭之海. 废弃线路板浮选试验的灰色模型研究[J]. *矿业研究与开发*, 2012, 32(3): 66-68.
- [4] WU L L, DUAN C L, TAN Z H. Gray relation analysis on metals reclamation from discarded printed circuit boards by flotation[J]. *Mining Research and Development*, 2012, 32(3): 66-68.
- [5] QIU R, LIN M, RUAN J, et al. Recovering full metallic resources from waste printed circuit boards: A refined review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118690.
- [6] 邱明建, 陈士朝. 贵屿循环经济园区废电路板精细资源化技术展望[J]. *再生资源与循环经济*, 2021, 14(6): 31-33.
- [7] QIU M J, CHEN S C. Prospects for fine resource utilization technology of waste circuit board in Guiyu circular economy park[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2021, 14(6): 31-33.
- [8] DAS S K, ELLAMPARUTHY G, KUNDU T, et al. Critical analysis of metallic and non-metallic fractions in the flotation of waste printed circuit boards[J]. *Powder Technology*, 2021, 389: 450-459.
- [9] OGUNNIYI I O, VERMAAK M K G. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4): 378-385.
- [10] BACHÉR J, RINTALA L, HORTANAINEN M. The effect of crusher type on printed circuit board assemblies' liberation and dust generation from waste mobile phones[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 185: 107674.
- [11] WANG Q, ZHANG B, YU S, et al. Waste-printed circuit board recycling: focusing on preparing polymer composites and geopolymers[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(29): 17850-17856.
- [12] OTSUKI A, MENSBRUGE L D L, KING A, et al. Non-destructive characterization of mechanically processed waste printed circuit boards - particle liberation analysis[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 510-519.
- [13] 刘冯永政. 基于表面处理优化废旧手机线路板反浮选的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- [14] LIU F Y Z. Research on the recovery of waste mobile phone printed circuit boards via reverse floatation based[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [15] HE J, DUAN C. Recovery of metallic concentrations from waste printed circuit boards via reverse floatation[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 618-628.
- [16] 苑仁财, 李桂春, 康华, 等. 废旧印刷线路板粉碎及浮选分离[J]. *中国粉体技术*, 2012, 18(3): 66-68.
- [17] YUAN R C, LI G C, KANG H, et al. Crushing and flotation of waste printed circuit boards[J]. *China Powder Science and Technology*, 2012,

- 18(3): 66–68.
- [14] 李玉文, 赵光楠, 杨洁. 液体浮选法回收废旧电脑线路板中铜的研究[J]. 环境科学与管理, 2006(9): 96–98.  
LI Y W, ZHAO G N, YANG J. Study on the recovery of copper from waste computer circuit boards using liquid flotation method[J]. Environmental Science and Management, 2006(9): 96–98.
- [15] HUBAU A, CHAGNES A, MINIER M, et al. Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste printed circuit boards[J]. Waste Management, 2019, 91: 62–71.
- [16] HAN J, DUAN C, LI G, et al. The influence of waste printed circuit boards characteristics and nonmetal surface energy regulation on flotation[J]. Waste Management, 2018, 80: 81–88.
- [17] YAO Y, BAI Q, HE J, et al. Reverse flotation efficiency and mechanism of various collectors for recycling waste printed circuit boards[J]. Waste Management, 2020, 103: 218–227.
- [18] ZHU X N, ZHANG H, NIE C C, et al. Recycling metals from -0.5 mm waste printed circuit boards by flotation technology assisted by ionic renewable collector[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120628.
- [19] 方芬. 集成电路板用氰酸酯树脂复合材料研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.  
FANG F. Study on the cyanate ester composites for integrated circuit board [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [20] ZHU X N, ZHANG Y K, ZHANG Y Q, et al. Flotation dynamics of metal and non-metal components in waste printed circuit boards[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122322.
- [21] NIE C C, SHI S X, ZHU X N, et al. Enhanced cleaner flotation behavior of non-metallic particles in waste printed circuit boards: From the perspective of particle size[J]. Waste Management, 2022, 153: 167–177.
- [22] VIDYADHAR A, DAS A. Enrichment implication of froth flotation kinetics in the separation and recovery of metal values from printed circuit boards[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118: 305–312.
- [23] CHEN L, HE J, ZHU L, et al. Efficient recovery of valuable metals from waste printed circuit boards via ultrasound-enhanced flotation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 169: 869–878.
- [24] 尧应强. 废弃线路板中玻璃纤维树脂与电子陶瓷粉浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.  
YAO Y Q. Research on the flotation separation of electronic ceramic powder and glass fiber resin of waste[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [25] 韩俊. 废旧手机电路板浮选矿浆分散强化及分选试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.  
HAN J. Research on dispersion strengthening of flotation slurry and sorting test of printed circuit board[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [26] ZHU X N, CUI T, LI B, et al. Metal recovery from waste printed circuit boards by flotation technology with non-ionic renewable collector[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 255: 120289.
- [27] ZHU X N, NIE C C, ZHANG H, et al. Recovery of metals in waste printed circuit boards by flotation technology with soap collector prepared by waste oil through saponification[J]. Waste Management, 2019, 89: 21–26.
- [28] WANG C, SUN R, XING B. Copper recovery from waste printed circuit boards by the flotation-leaching process optimized using response surface methodology[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2021, 71(12): 1483–1491.
- [29] FLORES CAMPOS R, ESTRADA RUIZ R H, VELARDE SÁNCHEZ E J. Study of the physicochemical effects on the separation of the non-metallic fraction from printed circuit boards by inverse flotation[J]. Waste Management, 2017, 69: 400–406.
- [30] MALLAMPATI S R, HEO J H, PARK M H. Hybrid selective surface hydrophilization and froth flotation separation of hazardous chlorinated plastics from e-waste with novel nanoscale metallic calcium composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 306: 13–23.
- [31] NIE C C, ZHANG H, QI X F, et al. Environment-friendly flotation technology of waste printed circuit boards assisted by pyrolysis pretreatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 152: 58–65.
- [32] 谢奕标, 孙水裕, 曾佳俊. 热解条件对废印刷电路板真空热解气相产物的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(2): 92–98.  
XIE Y B, SUN S Y, ZENG J J. Effect of pyrolysis conditions on vacuum pyrolysis gaseous product from waste printed circuit board[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 39(2): 92–98.
- [33] DAI G, HAN J, DUAN C, et al. Enhanced flotation efficiency of metal from waste printed circuit boards modified by alkaline immersion[J]. Waste Management, 2021, 120: 795–804.
- [34] ZHU X N, NIE C C, ZHANG H, et al. Recovery of high-grade copper from waste printed circuit boards by mechanical-grinding assisted flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 1251–1256.
- [35] WANG D, LIU Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: a literature review[J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107220.
- [36] ZHU X N, ZHANG L Y, DONG S L, et al. Mechanical activation to enhance the natural floatability of waste printed circuit boards[J]. Waste Management, 2020, 109: 222–230.
- [37] ZHU X N, NI Y, WANG D Z, et al. Effect of dissociation size on flotation behavior of waste printed circuit boards[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265: 121840.
- [38] ELLAMPARUTHY G, ANGADI S I, RAO D S, et al. Separation and characterization studies of end-of-life mobile printed circuit boards[J]. Particulate Science and Technology, 2021, 39(4): 467–474.
- [39] SARVAR M, SALARIRAD M M, SHABANI M A. Characterization and mechanical separation of metals from computer printed circuit boards (PCBs) based on mineral processing methods[J]. Waste Management, 2015, 45: 246–257.
- [40] YAO Y, ZHOU K, HE J, et al. Efficient recovery of valuable metals in the disposal of waste printed circuit boards via reverse flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 124805.
- [41] 汪洋, 黄宋魏, 唐敏, 等. 矿浆浓度检测技术及其应用研究[J]. 自动化仪表, 2022, 43(10): 96–100.  
WANG Y, HUANG S W, TANG M, et al. Research on ore slurry concentration detection technology and its application[J]. Process Automation Instrumentation, 2022, 43(10): 96–100.
- [42] GALLEGOS ACEVEDO P M, ESPINOZA CUADRA J, OLIVERA PONCE J M. Conventional flotation techniques to separate metallic and nonmetallic fractions from waste printed circuit boards with particles nonconventional size[J]. Journal of Mining Science, 2014, 50(5): 974–981.
- [43] COLE M J, DICKINSON J E, GALVIN K P. The effect of feed solids concentration on flotation performance using the reflux flotation cell[J]. Fuel, 2022, 320: 123931.
- [44] 祁正栋. 废旧手机电路板中铜的浮选回收工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.  
QI Z D. Research on flotation recovery process of copper in waste

mobile phone's circuit boards[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2016.  
[45] 焦芬, 刘维, 覃文庆, 等. 一种浮选分离废弃线路板中铜与锡的方

法: CN109482335B[P]. 2021-02-09.

JIAO F, LIU W, TAN W Q, et al. Method for flotation separation of copper and tin in waste circuit board: CN109482335B[P]. 2021-02-09.

## Research Progress of Waste Printed Circuit Boards Flotation

SHU Bo<sup>1</sup>, YU Bin<sup>1</sup>, REN Junxiang<sup>1</sup>, LI Jiangping<sup>1</sup>, LAN Shengzong<sup>2</sup>, SHEN Peilun<sup>2</sup>, LAI Hao<sup>2</sup>, LIU Dianwen<sup>2</sup>

1. Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co., Ltd., Chuxiong 675000, China;

2. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China

**Abstract:** Waste printed circuit boards (WPCBs) are a hazardous type of waste that contain valuable metal and non-metal components, due to the natural hydrophobic difference between these components, the use of flotation technology to recover them has gained widespread attention. The research progress of WPCBs flotation, including flotation reagents, enhanced flotation, flotation influencing factors, and flotation kinetics, was reviewed in this paper. It was pointed out that compared with traditional mineral flotation, WPCBs flotation has the characteristics of coarse feed size, low feed solids concentration, poor pulp dispersion, low agitation speed, and low aeration rate. Finally, this paper provides insights into the future application prospects and research directions for WPCBs flotation technology.

**Keywords:** waste printed circuit boards; hazardous waste; flotation; resource utilization

引用格式: 舒波, 余彬, 任军祥, 李江平, 兰胜宗, 申培伦, 赖浩, 刘殿文. 废旧电路板浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 172-178.  
SHU Bo, YU Bin, REN Junxiang, LI Jiangping, LAN Shengzong, SHEN Peilun, LAI Hao, LIU Dianwen. Research progress of waste printed circuit boards flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 172-178.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)