

# 废弃电路板金属资源特点及其湿法冶金再生技术的发展现状

丘克强<sup>1</sup>, 顾 桁<sup>2</sup>, 陈少纯<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 广州有色金属研究院, 广州 510651)

**摘 要:** 介绍了我国金属资源面临的挑战、废弃电路板中的金属资源特征和循环利用的重要意义, 并重点综述了废弃电路板中金属资源的湿法冶金再生技术的发展与现状。

**关键词:** 废弃电路板; 金属资源; 湿法冶金; 回收

中图分类号: X 705

文献标识码: A

## Characteristics of metals resources and status of hydrometallurgical processes for recycling metals from waste printed circuit boards

QIU Ke-qiang<sup>1</sup>, GU Heng<sup>2</sup>, CHEN Shao-chun<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Nonferrous Research Institute, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** The challenge from the shortage of metal resources in China, the characteristics of the metal resources and the significance of recycling of metals from waste printed circuit boards were discussed. The status of hydrometallurgical processes for recycling metals from waste printed circuit boards was presented emphatically.

**Key words:** waste printed circuit boards; metal resources; hydrometallurgical processes; recycling

### 1 废弃印刷电路板资源特点及资源循环利用的意义

随着社会的信息化和人们生活的现代化, 电子产品更新换代越来越快, 废弃电子电器产品已成为继城市生活垃圾和工业垃圾之后出现及增长最快且最难处理的固体废弃物。其中废弃电子电器产品产生的废弃印刷电路板的数量也逐年迅速增加。据统计, 现在电子电气产品的消耗总量(按质量计)至少每年增长 3%<sup>[1]</sup>, 而目前我国洗衣机、电冰箱、空调机、电视机和个人电脑 5 种电器的年报废量超过 2000 万台<sup>[2]</sup>。2000 年我国的覆铜板产量已达到 16.01 万吨, 2003 年我国印刷电路板的产量居世界第二, 且在“十五”期间其年均增长率将保持在 22%左右<sup>[3]</sup>。世界一些发达

国家通过境外转移的“电子垃圾”的 90%进入亚洲, 其中 80%进入中国, 形成了诸如广东汕头市贵屿镇、清远市龙塘镇、浙江台州、河北黄骅、北京郊区、天津郊区以及湖南、江西等地方的民间市场与作坊, 每年的吞吐量已达数百万吨, 我国正逐渐变为“世界电子垃圾场”。因此, 包括废弃印刷电路板在内的电子垃圾的处理是我国亟待解决的难题。

根据 GOECKMANN<sup>[4]</sup>的研究, 废弃印刷电路板主要成分为: Cu 20%、Fe 8%、Sn 4%、Ni 2%、Pb 2%、Al 2%、Zn 1%、Sb 0.40%、Au 500 g/t、Ag 1 000 g/t、Pd 50 g/t、有机物≤25%、难熔氧化物≤30%和添加剂约为 5%。由此可见, 废弃电路板不但含有大量的普通有色金属, 还含有多种贵金属。如果每年废弃电路板以 40 万 t 计, 则有约 8 万 t Cu、3.2 万 t Fe、1.6 万 t Sn、0.8 万 t Pb、0.8 万 t Ni、0.8 万 t Al、0.4 万 t Zn、

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z375); 广东省社会发展计划资助项目(2006A36703002)

通讯作者: 丘克强, 教授, 博士; 电话: 0731-8877364; E-mail: qiuwhs@sohu.com

200 t Au、400 t Ag 和 20 t Pd 等稀贵金属。可见, 废弃印刷电路板中蕴藏着大量的宝贵资源, 成为一座重要的“城市矿山”。随着国民经济的快速发展和人民生活水平的迅速提高, 有色金属的应用范围越来越广, 消费量也越来越大, 单靠从原生矿产资源中提取有色金属已很难满足发展的需求。尽管我国矿产资源的总量和品种居世界前列, 但按人均计算则处于非常落后的地位: 45 种主要矿产资源人均占有量不足世界人均水平的一半, 有 10 种矿物资源探明储量不能完全满足国民经济发展要求<sup>[5]</sup>; 按 2010 年预测消费量估算, 我国现已探明的大宗有色金属铜、铅及锌的资源量只能满足稳定供应 10~15 年。与此同时, 我国 2/3 的国有大、中型矿山骨干企业进入中晚期, 1/3 的矿山资源面临枯竭, 资源安全隐患已经突出。有色金属资源紧缺已成为影响我国可持续发展的重大问题, 建设环境友好型和资源节约型和谐社会已经成为全民的共识。因此, 有色金属二次资源的再循环利用研究和实践, 以低投资、低能耗、低成本和低污染等特点日益受到重视。在日益强调生态环保意识和国家可持续发展战略的今天, 无论从生态环境还是资源循环利用的角度考虑, 发展包括废弃电路板在内的各种有色金属二次资源高效分离和循环利用技术, 对于提升我国有色金属资源的综合利用水平, 缓解资源、能源及环境的压力, 建设有色金属强国均具有重要的战略意义。

由于矿物原料品位越来越低、成分越来越复杂, 往往使原生金属生产工艺流程长、生产技术复杂, 生产中形成的“三废”较多。资料显示, 在原生金属生产的总费用中, 能源费用占很大比例, 其中 Cu 约为 15%, Al 28%~35%, Pb 17%, Zn 20%, Ni 高达 50%。采用二次资源生产再生金属的能耗比原生金属的能耗将大幅降低, 其中 Cu 降低 84%~87%, Al 降低 92%~97%, Pb 降低 60%~65%, Zn 降低 60%~72%, Ni 降低 90%。为治理三废, 有色冶金工厂必须增加相应的环保设施和加强管理, 这样势必增加工厂的投资费用和管理费用。美国有色金属工业中用于环境工程的费用占总投资的 20%~30%。而再生金属的生产, 由于原料品位较高, 因而工艺流程较短, 产生的三废较少。三废排放量少, 治理所需投资费用和管理费用就低。据报道, 美国再生金属与原生金属费用的比例为: Cu 35%~40%, Al 40%~50%, Zn 25%~30%<sup>[6]</sup>。而我国生产 1 t 再生铝与生产 1 t 原生铝比较, 可节约投资 87%, 降低生产费用 40%~50%。废弃印刷电路板资源化工作与一次资源开采利用相比, 节能和节材明显。

美国环保局确认, 从废家电中回收的废钢代替采矿、运输、冶炼得到的新钢材, 可减少 97%的矿废物、86%的空气污染、76%的水污染及 40%的用水量, 节约 90%的原材料和 74%的能源<sup>[7]</sup>。我国资源、能源人均占有量仅为世界人均占有量的 58%, 在我国经济持续快速发展而各种天然资源日益紧缺的背景下, 尽快开展对废弃印刷电路板资源化的清洁工艺研究, 不仅可以提高资源利用率, 而且能够减少污染, 保护环境, 实现节能减排。因此, 这项工作不但对国家建设意义重大, 而且也能为企业创造良好的经济效益。

近几年, 在经济全球化的发展过程中, 关税壁垒作用日趋削弱, 但是, 包括“绿色壁垒”在内的非关税壁垒日益凸显, 各国对于产品的生态标准要求也越来越高。从 2005 年 8 月 13 日起, 欧盟正式实施《废弃电子电器设备指令》(即 WEEE 指令), 规定生产者应以担保的方式保证有关报废电子电器设备的收集、处理与回收, 且所需的环保处置费由生产商提供。国外非关税壁垒对我国发展对外贸易、特别是扩大出口产生了日益严重的影响。目前, 我国已经成为“绿色壁垒”最大的受害者之一。面对日益严峻的非关税壁垒, 我们必须高度重视, 积极应对, 全面推进清洁生产, 大力发展循环经济, 积极开展包括废弃印刷电路板在内的报废电子电器设备资源化先进技术的研究和开发。

## 2 废弃印刷电路板金属资源循环利用中湿法冶金技术的发展概况

废弃电路板中金属资源的再生利用技术包括火法冶金技术、湿法冶金技术及各种组合技术。本文着重讨论湿法冶金技术。对于废弃电路板这种复杂多变的金属体系, 传统的湿法冶金方法不适合或不太适合。因此, 需要研究开发新的技术方法来解决废弃电路板中金属资源回收、分离和提纯再生。与其他技术一样, 废弃电路板中的金属资源湿法再生利用技术也经历了从无到有、从粗到细的逐步发展过程。

由于西方国家早期主要采取境外转移本土产生的“电子垃圾”, 例如: 美国每年产生的电子垃圾约 700~800 万 t, 其中废弃印刷电路板约 150 万 t, 然而仅 20%在美国本土进行回收, 其余 80%不是被填埋、焚烧, 就是被不法分子偷运出口到经济欠发达的国家和地区(其中包括中国)。所以, 国外废弃电子电器产品资源化产业起步并不早, 与 20 世纪 80 年代我国台

州、贵屿等地民间处理业几乎同步。但是,西方发达国家处理废弃印刷电路板的总体水平,包括技术、环保、立法和管理等方面均比我国目前水平高。1989年,联合国环境规划委员会关于管制跨境运输危险废物的《巴塞尔公约》国际协定出台后,西方发达国家才开始重视处理废旧电子电器产品的国内产业。由于废弃电路板中铜的含量比较高和黄金的价值比较高,研究工作初期主要集中在这些金属上。例如:1982年IDA和WAGNER<sup>[8]</sup>提出了硝酸浸出废弃电路板提取黄金的方法;1985年LANGER等<sup>[9]</sup>研究了用含有氧化剂和络合剂的溶液浸出含有黄金的废弃电路板使基底金属进入溶液而黄金留在浸出渣中,然后再从浸出渣中回收黄金的方法;1989年HANULIK<sup>[10]</sup>研究了将废电池和废弃电路板一起进行热裂解,然后通过电解裂解渣来提取和分离金属的方法;1990年GLOE等<sup>[11]</sup>提出了用HNO<sub>3</sub>或HCl/Cl<sub>2</sub>的混合溶液回收废弃电路板中金、银和铂等贵金属的方法;1999年LIN和HUANG<sup>[12]</sup>提出了在无毒的硫脲溶液中电解回收废弃电路板中黄金的方法;1999年ADAM等<sup>[13]</sup>提出了用碱性多元醇溶液处理废弃电路板回收铜、银和铂等的工艺;2000年MCKESSON等<sup>[14]</sup>提出了通过加入强碱提高溶液的pH值以增强溶解锡的能力和加入其他金属离子的络合剂使这些金属离子在溶液中处于可溶解状态,然后用电镀方法从上述溶液中回收锡和其他金属的工艺技术;2001年GIBSON等<sup>[15]</sup>提出了用含有Ti(IV)的酸液处理废弃电路板使锡或含锡和含铅的合金溶解为Sn(II)和Pb(II),然后通过电沉积法把锡离子和铅离子还原为金属锡和铅而回收;2003年WU和CHEN<sup>[16]</sup>提出了如下工艺流程来回收废弃电路板中的铜:用盐酸或硫酸或草酸浸出废弃电路板,浸出液再用氢氧化钠或碳酸钠进行转化得到钠盐和碳酸铜或者氢氧化铜,最后将碳酸铜或者氢氧化铜加热得到氧化铜作为产物。

目前,在实际中国外主要用“机械破碎+湿法冶金”技术来处理废旧印刷电路板,其中,较先进的技术是德国Daimler Benz Ulm Research Center开发的四段式处理工艺,包括预破碎、液氮冷冻后破碎、分类、静电分选等。其贵金属的提取流程为:先用王水浸出,使金、铂、钯溶解,而银等进入滤渣,往含金、铂、钯的滤液加入硫酸亚铁,将金还原成海绵金,将海绵金熔铸成阳极板进行电解,精炼为纯金;将金还原后得到的含铂、钯的溶液加入饱和氯化铵溶液生成氯铂酸铵沉淀,煅烧为海绵铂,因为纯度不够,需进

行水解精炼,然后经过氧化水解、pH调整和过滤工序,再将过滤物煅烧成纯海绵铂;铂沉淀后的滤液含有钯,加入氨水调节pH大于10.0即可得到二氯四氨钯溶液,再用盐酸调整pH=2~3,得到不纯的二氯二氨钯沉淀,反复操作若干次,即可得到纯二氯四氨钯沉淀,沉淀经过煅烧得到纯的海绵钯;王水浸出后的不溶物以稀硝酸除银,加铁置换得到银粉<sup>[17-28]</sup>。

显然,废弃电路板金属资源湿法处理工艺还面临如下难题:1)对化学成分波动大的适应性差,不能直接处理成分复杂的电子废弃物;2)部分金属的浸出效率低,作用有限,特别是当金属被覆盖或敷有焊锡时回收率更低,对于包裹在陶瓷中的贵金属更是无法通过湿法回收;3)浸出液及残渣具有腐蚀性和毒性,如果设备落后或者处理工艺不当,则容易引起严重的二次污染;4)只能回收贵金属及铜,难于回收其他金属及非金属材料。总之,“机械分离+湿法冶金”法虽然解决了有机物的分离,有价金属和贵金属经过湿法流程得到较好的回收,但是多级破碎、磨碎、分选和收尘所需要的设备不但多而且复杂,投资费用很高;除了德国液氮冷冻破碎技术外,其他破碎磨碎技术均不能解决因局部高温而产生的有毒气体和粉尘问题;破碎磨碎分选得到的树脂只能用作涂料、铺路材料、建材或者塑料的填料等,产品的价值较低;贵金属在机械分离工艺中常常出现粘连而产生较多的损失,需要增加后续的回收工艺;有价金属湿法提取的流程很长,为了减少酸、碱等废液、废气、废渣给下游环境带来的严重影响,必须配套大量“三废”治理的先进设备来满足环保的要求,极大地提高了资源化过程的成本。可见,现有的废弃印刷电路板处理技术的缺点非常突出。因此,欧盟至今仍然大力鼓励新技术的研究和开发。

在国内,废弃印刷电路板资源化技术十分落后,没有上规模的回收企业,也没有健全的回收体系,主要由个体和私企回收。在广东汕头市贵屿镇、清远市龙塘镇、浙江台州、河北黄骅和湖南、江西、湖北、江苏、北京、天津等城乡交界地带活跃着数以万计的私营从业者,他们多为外来民工,既没有专业技术,也没有专用设备,完全采用最原始的方法,例如浇上汽油或柴油焚烧后用浓酸浸泡提取出贵金属,处理过程中所产生的大量毒气、废酸和废渣没有经过任何处理就随意排入环境,或者采用没有防渗设施填埋。这些“民间作坊”式的回收,不仅设备落后、操作条件恶劣、资源回收利用率低,而且产生的二次污染非常严

重, 给人民的的生活和健康造成了极大的危害<sup>[29]</sup>。对于废弃电路板回收问题, 我国目前至少面临着三大挑战: 1) 废弃电路板的数量越来越多; 2) 缺少有效的收集回收制度和渠道; 3) 缺少符合国情的先进技术, 由此产生一系列环境、生态灾难。

### 3 废弃印刷电路板资源循环利用先进技术的展望

由于废弃电子设备类型达数百种, 所以各种电路板的差别很大, 即使同一种电器类型的电路板, 也会因厂家不同而存在物理结构和材料组成的不同, 给废弃电路板的回收再生技术开发带来了极大的困难, 导致现有的湿法冶金、电化学冶金以及火法冶金等方法还难于满足高选择性、原子经济性(高回收率和产品高价值)、生态性和直接性(短流程)的基本要求。因此, 尚需我们为改变目前的现状而共同努力。

随着社会的发展和科学技术的不断进步, 人们对废弃电路板二次资源处理的要求也越来越高。未来处理废弃印刷电路板技术的发展趋势应该是: 处理形式产业化, 资源回收最大化, 处理技术科学化。针对废弃电路板来源广、成分范围波动大、多金属共存甚至多种金属和多种非金属材料(如多种有机高分子材料)共存的特点, 必须研究涉及其分离、提纯与资源再循环利用过程的化学理论问题, 包括宏量金属的物理分离和化学分离, 微量贵金属的高效富集和提取, 体系多组分性能差异及其选择性调控原理, 为废弃电路板二次资源的高效循环利用和提供理论指导和技术原型, 建立非金属和金属资源以及各种金属再生技术之间接轨的技术体系。

#### REFERENCES

- [1] CUI Ji-rang, FORSSBERG E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B99: 243-263.
- [2] 江博新, 张晓东, 蔡艳秀. 我国废旧家用电器回收利用技术研究[J]. *中国资源综合利用*, 2003(12): 31-32.  
JIANG Bo-xin, ZHANG Xiao-dong, CAI Yan-xiu. Study on recovery and reuse technology of used and waste household appliances[J]. *China Resource Comprehensive Utilization*, 2003(12): 31-32.
- [3] 祝大同. 对高速发展的中国电路板市场预测[J]. *印刷电路资讯*, 2003(6): 70-72.  
ZHU Da-tong. Market forecast of Chinese printed circuit board developed rapid[J]. *Printed Circuit Information*, 2003(6): 70-72.
- [4] GOECKMANN K. Recycling of copper[J]. *CIM Bulletin*, 1992, 85(958): 150-156.
- [5] 张 华, 胡德文. 我国二次矿产资源回收利用分析与对策[J]. *中国矿业*, 2003, 12(2): 48-51.  
ZHANG Hua, HU De-wen. Potential analysis and strategy research on recycling of China's secondary mining resources[J]. *China Mining Magazine*, 2003, 12(2): 48-51.
- [6] 《铅锌冶金学》编委会. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 535-538.  
Metallurgy of Lead and Zinc Editorial Staff. *Metallurgy of lead and zinc*[M]. Beijing: Science Press, 2003: 535-538.
- [7] 张友良, 田 晖. 积极开展中国废家用电器回收利用[J]. *家用电器*, 2000(8): 2-3.  
ZHANG You-liang, TIAN Hui. Develop technology for recycling of waste household appliances[J]. *Household Appliances*, 2000(8): 2-3.
- [8] IDA N N, WAGNER W D. Gold recovery method. US 4426225[P]. 1982-09-29.
- [9] LANGER S H, SAUD A, MCDONALD G, KOUTSKY J A. Method for reclaiming gold. US 4668289[P]. 1985-11-22.
- [10] HANULIK J. Process for the recycling of electrical batteries, assembled printed circuit boards and electronic components. EP 0274059[P]. 1989-10-31.
- [11] GLOE K, MUHL P, KNOTHE M. Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waster products of the thick-layer technique[J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 25(1): 99-110.
- [12] LIN J C, HUARNG J J. Electrochemical stripping of gold from Au-Ni-Cu electronic connector scrap in an aqueous solution of thiourea[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(2): 157-165.
- [13] ADAM F, TIEDECK R, SCHNEIDER M. verfahren zur aufbereitung von edel-und/oder halbedelmetallen aus leiterplatten. DE 19810874A1[P]. 1999-09-16.
- [14] MCKESSON J, DOUGLAS W, SEDLAK RUDOLF P. Treatment of waste from printed circuit board production for recovery of tin and environmentally safe disposal. US 6290835[P]. 2001-09-18.
- [15] GIBSON R W, GOODMAN P D, HOLT L, DALRYMPLE I M, FRAY D J. Process for the recovery of tin, tin alloys or lead alloys from printed circuit boards. US 6641712[P]. 2003-11-04.
- [16] WU H S, CHEN C C. Methods and devices for recycling copper from a discarded circuit board and a discarded fluid containing copper. GB 2416166A[P]. 2006-01-18.
- [17] 马俊伟, 王真真, 杨志峰, 聂永丰, 白庆中. 电选法回收利用废印刷线路板[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(7): 63-66.

- MA Jun-wei, WANG Zhen-zhen, YANG Zhi-feng, NIE Yong-feng, BAI Qing-zhong. Recycling of printed circuit board scrap by electrostatic separation[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(7): 63-66.
- [18] 白庆中, 王 辉, 韩 洁, 聂永丰. 世界废弃印刷电路板的机械处理技术现状[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2(1): 84-89.
- BAI Qing-zhong, WANG Hui, HAN Jie, NIE Yong-feng. The status of technology and research of mechanical recycling of printed circuit board scrap[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2001, 2(1): 84-89.
- [19] 阎 利, 刘应宗, 黄文雄. 废旧家用电器的机械破碎与分选技术[J]. *中国工程科学*, 2005, 7(12): 24-30.
- YAN Li, LIU Ying-zong, HUANG Wen-xiong. Mechanical comminution and separation techniques for waste household appliances[J]. *China Engineering Science*, 2005, 7(12): 24-30.
- [20] 王浩东, 李 仪. 废电子电器回收处理体系研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(2): 76-78.
- WANG Hao-dong, LI Yi. Study on recycling system for waste electrical and electronic equipment[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(2): 76-78.
- [21] THEO L. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Roennskaer Smelter[C]//*IEEE International Symposium on Electronics & Environment*, Oak Brook, IL, 1998: 42-47.
- [22] ELAINE Y, SUM L. The recovery of metals from electronic scrap[J]. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 1991, 43(4): 53-60.
- [23] ERTEL J. Current technologies for the valorization of PCB's and electronic waste[C]//*Proceedings of the 1994 IEEE International Symposium on Electronics and Environment*. Germany: IEEE, 1994: 279-282.
- [24] ZHANG Shun-li, FORSSBERG E. Mechanical recycling of electronics scrap: The current status and prospects[J]. *Waste Management & Research*, 1998, 16(2): 119-128.
- [25] ZHANG Shun-li, FORSSBERG E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, 21(4): 247-269.
- [26] ZHANG Shun-li, FORSSBERG E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap[J]. *Powder Technology*, 1999, 105(1/3): 295-301.
- [27] ZHANG Shun-li, FORSSBERG E. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1998, 22(3): 143-162.
- [28] MATSUTOA T, JUNGA C H, TANAKA N. Material and heavy metal balance in a recycling facility for home electrical appliances[J]. *Waste Management*, 2004, 24(5): 425-436.
- [29] 王秉科. 加快建立废旧电子产品回收处理再利用体系[EB/OL]. <http://www.eedu.org.cn/Article/eehotspot/E-waste/200508/6035.html>. 2005-08-26.
- WANG Bing-ke. Enthusiastically establish a system of recycling and reusing WEEE[EB/OL]. <http://www.eedu.org.cn/Article/eehotspot/E-waste/200508/6035.html>. 2005-08-26.

(编辑 陈卫萍)