

# 废印制电路板元器件筛分及 金属分类回收方法

刘景洋<sup>1,2</sup>, 段宁<sup>1,2</sup>, 杨海玉<sup>3</sup>, 郭玉文<sup>1</sup>, 乔琦<sup>1</sup>

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875;  
3. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074)

**摘要:**用稀硝酸溶解焊锡剥离废印制电路板(PCB)上元器件,筛分后测量不同尺寸元器件的金属含量。研究表明:废印制电路板中89.4%的Sn和93.4%的Pb进入浸提液中,基板中Cu的质量分数占基板中金属总质量的97.5%。废印制电路板上插槽类元件所含金属主要为Cu,接口、插口类元件所含金属主要为Cu和Fe,因此插槽、接口、插口类元件可与基板一并回收处理。不同尺寸元器件中金属含量差别较大,Ni、Au、Cr等金属具有明显的尺寸分布特征,根据回收目的可选择相应尺寸的筛分物。

**关键词:**废印制电路板;电子元器件;焊锡;筛分;分类回收;稀硝酸

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0043-04

## Electronic components screening and metal classified recovering from waste printed circuit boards

LIU Jing-yang<sup>1,2</sup>, DUAN Ning<sup>1,2</sup>, YANG Hai-yu<sup>1</sup>, GUO Yu-wen<sup>1</sup>, QIAO Qi<sup>1</sup>

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;  
2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The electronic components are disassembled from waste printed circuit boards(PCB) using diluted nitric acid as leaching liquor. Then metal content in electronic components with different dimensions is investigated. The results reveal that Sn of 89.4% and Pb of 93.4% of waste PCB are dissolved in diluted nitric acid. Metal of 97.5% is Cu in PCB substrate. Cu is the main metal in slot and Cu and Fe are the main metal in parallel interface and faucet. So slot, parallel interface and faucet can be treated together with PCB substrate. The metal content in electronic components with different dimensions differs greatly. Metals, such as Ni, Au, Cr, exhibit obvious size distribution characteristics. Screened objects can be selected as collection according to different recovering aim.

**Key words:** waste printed circuit boards(PCB); electronic components; solder; screening; classified recovering; diluted nitric acid

废印制电路板资源化是解决资源环境问题的重要手段,受到广泛关注<sup>[1]</sup>。废印制电路板上电池、电容器等电子元器件中因含有有毒有害物质,在金属回收前需预先拆除<sup>[2]</sup>。国内相关学者在采用加热或物理法拆解电子元器件方面进行了大量的研究<sup>[3-6]</sup>。研究中发现,废电路板上插槽类元器件引脚多达上百个,拆除时个别引脚弯曲导致插槽难以从基板上脱落。此外,废电路板上电子元器件种类复杂,不同的元器件中所含金属种类又有所不同。如何分类回收废电路板上不同种类的金属,提高金属的回收率,一直是企业和科研人员共同关注的问题。国内外学者对采用化学法分类回收废电路板上

的金属做了大量的研究<sup>[1,7-12]</sup>,但将元器件拆除和金属回收综合考虑的研究较少。笔者从物理、化学技术集成的角度出发,探讨了通过化学法分类回收废电路板中Cu、Sn、Pb,采用筛分法将元器件筛分后分类回收金属的可行性。根据元器件金属成分,针对元器件拆除时存在的问题探讨了元器件是否需要全部拆除。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

选取20块大小、颜色和型号不同的市场随机回收的整块废印制电路板为实验材料。

收稿日期:2010-06-24

基金项目:环境保护部公益项目(HBGY2009467080)

作者简介:刘景洋(1974-),男,博士生,副研究员,研究方向为电子废弃物处理污染防治与资源化,liujy@craes.org.cn。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 硝酸浓度选择

配制不同浓度硝酸溶液,用中和滴定法标定浓度。将带元器件的废印制电路板放入塑料反应器中,加稀硝酸至浸没废印制电路板,记录时间。当废印制电路板上所有焊点完全溶解,电阻、电容、贴片等元器件全部脱落后停止反应,记录时间。

### 1.2.2 电子元器件剥离

配制浓度为 2.55 mol/L 稀硝酸溶液。将 20 块带元器件的废印制电路板放入塑料反应器中,加 2.55 mol/L 稀硝酸至浸没废印制电路板。当废印制电路板上所有电阻、电容、贴片等元器件全部脱落后停止反应。用日立 Z-2000 型原子吸收光谱仪分析浸提液中金属离子浓度。元器件和基板晾干后称重。

### 1.2.3 元器件筛分

在振动筛分仪上用 75、37.5、19、9.5、4.75、2.375 mm 筛子筛分元器件,收集不同孔径筛上的元器件,称重。

### 1.2.4 金属含量分析

分别将不同尺寸的元器件及切割成 10 mm 以下的小块基板用液氮冷冻,破碎后过 4 mm 筛子,再次冷冻、破碎、过 1 mm 筛子。取适量样品,采用文献[13]中王水加高氯酸的方法消解样品。消解后样品固液分离,用纯水洗涤固相,将消解液和洗涤液合并量取体积。取少量溶液稀释后用原子吸收光谱

仪分析样品中金属离子浓度。

废印制电路板中各类金属总量为基板中金属量、浸提液中金属量和元器件中金属量之和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸浓度与元器件脱落时间的关系

实验分别采用浓度为 1.11、1.60、2.19、2.73、3.30、4.55 mol/L 的硝酸溶液进行酸浓度选择实验,元器件脱落时间分别为 800、540、350、240、135、60 min。实验中发现,当硝酸浓度为 3.30 mol/L 和 4.55 mol/L 时,废印制电路板上部分塑料、橡胶在酸作用下碎成小块,与锡酸沉淀混合在一起导致锡酸回收困难。综合考虑反应时间和锡酸回收分离需求,实验中控制硝酸浓度在 2.73 mol/L 以下。

### 2.2 金属总量及分布规律

实验用 20 块电路板总质量为 9 798 g,元器件质量为 4 849.2 g,电阻电容质量为 371.8 g,基板质量为 4 077.8 g,浸提液中金属质量为 499.1 g。电阻电容因含有 PCBs 类物质,不能破碎回收其中的金属,实验中作为危废处理不进行研究。由上述结果计算可得,元器件占废印制电路板质量的 49.5%,其资源回收具有重要意义。基板占废印制电路板质量的 41.6%,低于元器件质量。表 1 为废印制电路板基板、浸提液和元器件中各金属量及分布对比。

表 1 废印制电路板中金属元素分布对照表

金属种类	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Au	Ag	Cd	Cr	Mn	Pd	Pt
浸提液	13.266	272.773	173.993	24.957	14.115	0.000	0.032	0.000	0.004	0.054	0.000	0.000
元器件	1132.607	18.786	6.671	575.484	26.981	0.343	0.048	0.237	45.593	2.691	0.035	0.210
基板	1031.875	13.461	5.534	6.251	0.901	0.428	0.024	0.000	0.098	0.147	0.000	0.000
合计	2177.749	305.020	186.198	606.693	41.998	0.771	0.104	0.237	45.695	2.892	0.035	0.210

g

(上接第 42 页)

## 参考文献

- [1] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions[J]. *Top Catal*, 2009, 52: 801 - 807.
- [2] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH groups[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12787 - 12793.
- [3] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 597 - 601.
- [4] Qu Z P, Tang X L, Li X Y, *et al.* Degradation of methyl orange over

Fe<sup>2+</sup> activated sulphonated carbon catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(2): 142 - 146.

- [5] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. *Analytical Chemistry*, 1959, 31(3): 426 - 428.
- [6] Takagaki A, Toda M, Okamura M, *et al.* Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid[J]. *Catalysis Today*, 2006, 116: 157 - 161.
- [7] Tsubouchi N, Xu C, Ohtsuka Y. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(5): 1119 - 1125.
- [8] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, 10: 1033 - 1037. ■

由表1可知,废印制电路板中Cu、Fe、Sn、Pb、Ni分别占废印制电路板质量的22.2%、6.2%、3.1%、1.9%和0.43%,Au、Ag、Pd、Pt分别占废印制电路板质量的0.0079%、0.0011%、0.0004%和0.002%,稀贵金属含量非常低。Cd、Cr、Mn主要分布在元器件中。Cu为废印制电路板中含量最高的金属,主要分布在元器件和基板中,在元器件剥离过程中控制硝酸浓度有效地控制了Cu进入浸提液的质量。Fe主要分布在元器件中,浸提液和基板中Fe的含量都比较低。89.4%的Sn进入浸提液中,元器件和基板上残留的Sn仅占总量的10.6%。93.4%的Pb进入浸提液中,元器件和基板上残留的Pb仅占总量的6.6%。由此可知,废印制电路板中大部分Sn、Pb进入浸提液,基板中Cu质量分数达25.3%,占金属总量的97.5%,其他金属质量分数仅占2.5%。经稀硝酸溶解焊锡后,初步实现了废印制电路板中大部分Sn、Pb的分离和元器件与基板的拆分,为金属分类回收创造了条件。

### 2.3 元器件筛分

废印制电路板上元器件收集筛分后,元器件尺寸、各尺寸范围组成和质量对照见表2。

由表2可知,经筛分后废印制电路板上剥离的元器件具有明显的尺寸分布特征。尺寸>75 mm、37.5~75.0 mm、2~4 mm、1.25~2.00 mm和<1.25 mm的元器件组成单一,其他几个尺寸范围内

表2 各尺寸废印制电路板元器件组成与质量

元器件尺寸	元器件组成	质量/g	质量分数/%
>75 mm	内存插槽	490.4	10.11
37.5~75.0 mm	较大的CPU插槽	180.9	3.73
19.0~37.5 mm	显卡、网卡、声卡接口, VGA、鼠标、键盘接口, USB、AUDIO 插口, 较小CPU插槽	2717.3	56.04
9.5~19.0 mm	较小VGA、USB接口, 多引脚插槽, 芯片, 类铜丝缠绕物	1203.4	24.82
4.0~9.5 mm	小芯片, 较少引脚物	142.1	2.93
2~4 mm	CPU金属扣, 二极管	19.0	0.39
1.25~2.00 mm	金属引脚, 贴片	46.6	0.96
<1.25 mm	金属引脚, 贴片	49.5	1.02
合计		4849.2	100

注:37.5~75.0 mm表示可以过75.0 mm筛而不能过37.5 mm筛,其他同。

分布多种元器件。从质量分布看,尺寸19.0~37.5 mm和9.5~19.0 mm的元器件分别占元器件总质量的56.04%和24.82%。电容主要分布在4.0~9.5 mm和9.5~19.0 mm尺寸范围内,电容质量分别为213.7 g和158.1 g,分别占尺寸范围内所有电子元器件质量的60.1%和11.6%。

### 2.4 不同尺寸元器件金属种类及质量分数

表3为不同尺寸元器件中主要金属元素的质量分数对照表。

表3 不同尺寸废印制电路板元器件中金属元素的质量分数

尺寸	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Au	Ag	Cd	Cr	Mn	Pd	Pt
>75 mm	20.8413	0.5056	0.0285	0.1991	0.0871	0.0015	0.0004	0.0005	0.0144	0.0021	0.0000	0.0047
37.5~75.0 mm	10.7386	0.7328	0.0231	25.1409	1.6195	0.0094	0.0014	0.0000	20.9657	0.4685	0.0000	0.0030
19.0~37.5 mm	23.8336	0.3782	0.1623	7.3777	0.3500	0.0035	0.0013	0.0078	0.1728	0.0330	0.0000	0.0048
9.5~19.0 mm	25.1033	0.3068	0.0720	24.2579	0.2243	0.0116	0.0006	0.0016	0.0607	0.0471	0.0000	0.0035
4.0~9.5 mm	32.5251	0.2393	0.1663	16.1229	2.0202	0.0465	0.0002	0.0004	0.0736	0.0631	0.0000	0.0023
2~4 mm	16.0982	0.3519	0.3634	41.0200	8.4345	0.0152	0.0016	0.0000	9.3299	0.9506	0.0041	0.0037
1.25~2.00 mm	11.2641	0.4522	1.6640	8.8493	10.0905	0.0305	0.0000	0.0007	0.5917	0.1421	0.0259	0.0028
<1.25 mm	13.5881	0.7958	0.2669	3.6482	4.5236	0.0011	0.0000	0.0045	0.0338	0.0667	0.0454	0.0081

由表3可以看出,各尺寸元器件金属总质量分数均在20%以上,且以Cu、Fe为主,Sn、Pb质量分数都比较低。Ni和Au主要分布在尺寸在37.5~75.0 mm和19.0 mm以下的元器件中。Ag、Cd质量分数在所有元器件中均较低,Cr主要在CPU插槽、CPU金属扣、二极管中。Pd主要分布在4 mm以下的元器件中,Pt在所有尺寸元器件中均有分

布,但质量分数较低。

由上述分析可得,长度>75 mm的内存插槽以Cu为主,其他金属质量分数较低,可与基板一并破碎回收Cu。75 mm以下的元器件Fe质量分数较高,在回收其他金属前可通过磁选去除。尺寸在19.0~37.5 mm的元器件质量占元器件总质量的56.04%,在破碎去除Fe后可与基板混合回收Cu。

尺寸在 37.5 ~ 75.0 mm 和 19.0 mm 以下的元器件中 Au 质量分数较高,可作为贵金属回收的重点,但回收时应注意 Cr 污染的防控。

## 2.5 讨论

废印制电路板上插槽类元器件引脚多达几十甚至上百个,常因为引脚弯曲而难以拆除。且在焊接时为保证插槽稳定先以塑料插头固定,即使焊锡全部脱落或溶解,插槽仍难以自动脱落,需借助外力完成剥离。根据 > 75 mm 的内存插槽成分分析结果,插槽以 Cu 为主,如以回收金属为目的,可以考虑插槽类元器件不剥离,而与电路板基板一并进入后续的 Cu 回收工序。

尺寸在 19.0 ~ 37.5 mm 的元器件主要是显卡、网卡、声卡接口, VGA、鼠标、键盘接口, USB、AUDIO 插口。这些接口、插口通常通过螺丝固定在电路板上,需手工去除螺丝后才能剥离。由表 3 知,该尺寸范围内的元器件以 Cu 为主,除 Fe 外其他金属质量分数较低。在金属回收时可不预先拧掉螺丝,将其与电路板基板一并破碎,电磁分选除铁后进入 Cu 回收工序。

由表 1 可知,基板、元器件中 Au 质量分数分别为 0.010% 和 0.007%,表 3 中各尺寸元器件 Au 最高质量分数也仅为 0.0465%,低于文献[14]中所说的 1 t 废印制电路板中 Au 质量达 0.45 kg(质量分数 0.045%)。主要原因为废印制电路板中含贵金属高的内存条、声卡、显卡等在回收后已经被拆除,导致废印制电路板中贵金属含量大大降低。但废印制电路板基板及元器件中均含有 Au,在回收 Cu 的同时 Au 的回收不容忽视。Pd 主要分布在 2 mm 以下的引脚和贴片中,其质量仅为元器件质量的 2.37%,可考虑单独回收。

根据《废弃电子电器处理污染控制技术规范(HJ 527—2010)》<sup>[2]</sup>的要求,废印制电路板上电阻、电容因含有 PCBs,破碎处理时将导致 PCBs 物质泄露,需分离后作为危废处理。电阻、电容主要分布在 4.0 ~ 9.5 mm 和 9.5 ~ 19.0 mm 尺寸范围内,并与其他元器件混合在一起。如要回收该尺寸范围内的 Cu 或其他金属,需对元器件进一步筛分或进行分拣去除电阻、电容。如何通过机械筛分法分离电阻、电容还需深入研究。

## 3 结论

用浓度 2.55 mol/L 稀硝酸浸提剥离元器件后,废印制电路板中 89.4% 的 Sn 和 93.4% 的 Pb 进入

浸提液中,实现了废印制电路板中 Sn、Pb 的分离。基板中 Cu 质量分数达 25.3%,占基板中金属总质量的 97.5%。废印制电路板中的其他金属在元器件中。元器件占废印制电路板质量的 49.5%,各尺寸元器件中金属总质量分数都在 20.0% 以上,资源回收潜力大。废印制电路板上插槽类元件所含金属主要为 Cu,接口、插口类元件所含金属主要为 Cu 和 Fe,可不拆除,与基板一并处理回收 Cu 和 Fe。不同尺寸元器件中金属含量差别较大, Ni、Au、Cr 等金属具有明显的尺寸分布特征,根据回收目的可选择相应尺寸的筛分物。

## 参考文献

- [1] Scott K, Chen X, Atkinson J W, *et al.* Electrochemical recycling of tin, lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit board [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, 20:43 - 55.
- [2] 环境保护部. HJ527—2010 废弃电子电器处理污染控制技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [3] 朱雯. 废电脑及配件的材料回收[D]. 南京:南京理工大学,2004.
- [4] 闻诚. 电路板元器件拆除加热工艺优化及其热分析研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.
- [5] 刘伟国. 电路板元器件拆卸方法及拆卸力研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.
- [6] 杨继平, 向东, 程杨, 等. 面向元器件重用的印制电路板拆解试验[J]. *机械工程学报*, 2010(1):134 - 139.
- [7] Oishi T, Yaguchi M, Koyama K, *et al.* Hydrometallurgical process for the recycling of copper using anodic oxidation of cuprous ammine complexes and flow-through electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53:2585 - 2592.
- [8] Oishi T, Koyama K, Alam S, *et al.* Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89:82 - 88.
- [9] Cui J, Zhang L F. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158: 228 - 256.
- [10] Zhu P, Fan Z Y, Lin J, *et al.* Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166:746 - 750.
- [11] Mecucci A, Scott K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77:449 - 457.
- [12] Kinoshita T, Akita S, Kobayashi N, *et al.* Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69:73 - 79.
- [13] 赵国华, 郑正, 罗兴章, 等. 测定废弃线路板中重金属的酸消解方法比较[J]. *环境化学*, 2008, 27(5):694 - 695.
- [14] 何亚群, 段晨龙, 王海锋, 等. 电子废弃物资源化处理[M]. 北京:化学工业出版社,2006:191. ■