

氨基磺酸法剥离废印刷电路板表面镀金层的研究

邓明强

(上海旭岚实业有限公司, 上海 201322)

摘要: 含有贵金属金的废弃印刷电路板有较高回收价值。采用氨基磺酸腐蚀法, 浸出镀金层下的铜和镍, 回收得到金箔。探索氨基磺酸法回收金的最佳工艺条件, 研究表明: 常温条件下, 取内存条与氨基磺酸溶液的固液比 (g/mL) 1:5, 双氧水体积分数 15%, 氨基磺酸浓度 70 g/L, 废旧内存条浸出时间 120 min (不同类型板因镀层差异剥落时间稍有差异), 此工艺条件下金的回收率可以达到 96% 以上。氨基磺酸腐蚀法对金的回收选择性好, 剥离的金箔可直接熔炼, 脱金后的电路板可用于回收其他金属和非金属; 溶液回收铜镍后, 可循环使用, 实现回收过程中的闭路循环, 减轻环境污染。

关键词: 氨基磺酸; 金箔; 印刷电路板

中图分类号: X75

文献标志码: A

Recovery of Gold on Surface of Waste Printed Circuit Boards by Sulfamic Acid

DENG Mingqiang

(Shanghai Xulan Industrial Co., Ltd., Shanghai 201322, China)

Abstract: Wasted printed circuit boards with precious metal of gold have high recovery value. With the technique of sulfamic acid etching, copper and nickel undered the gold plate were leached and then the gold foil could be collected. The optimum conditions of sulfamic acid etching technique were explored. The results show that at room temperature, when the solid-liquid ratio (g/mL) of the wasted memory stick and sulfamic acid is 1:5, the recovery rate of gold may be up to 96% with 15% hydrogen peroxide by volume, 70 g/L sulfamic acid concentration and 120 min soaking time of wasted memory sticks (the coating flaking time varied slightly due to the type difference of plates). In addition, it has a good selectivity for element Au, the stripped gold can be melted directly while the treated printed circuit boards can be used for recovering other metal or nonmetal, and the solution can also be recycled after recovering copper and nickel, which would realize the closed circulation in recycling process and reduce environmental pollution.

Keywords: sulfamic acid; gold foil; printed circuit boards

0 引言

电子废弃物是随着社会经济发展而衍生的一类特殊的废弃物, 具有增长速率快、回收价值高、污染危害大等特点。随着信息技术的创新和市场需求的膨胀, 电子产品的更新换代周期逐渐缩短, 产生了大

量的电子废弃物^[1]。联合国大学 2017 年发布的报告显示^[2], 2016 年全球制造了 4 470 万 t 的电子废弃物, 包括手机、吹风机、冰箱等, 其中只有 890 万 t 被回收处理。中国与美国在 2016 年分别制造 720 万 t 及 630 万 t 的电子垃圾, 约占总量的 30%, 居全球第一、二位。

收稿日期: 2019-04-12

通信作者: 邓明强 (1980-), 男, 安徽合肥人, 工程师, 硕士, 主要研究方向为电子废弃物资源化。E-mail: mqdeng@126.com

印刷电路板是电子产品的重要组成部分, 处理印刷电路板是电子废弃物处理与利用技术的关键所在。手机及电脑的线路板中含有大量的铜、锡、镍等贱金属和微量的金、银、钯等贵金属^[3-5], Petter等^[6]对手机线路板中金属的含量进行分析, 发现平均每吨手机线路板含有铜 380 kg、金 0.9 kg 和镍 22 kg。根据《刚性印制板的鉴定及性能规范》(IPC6012D)的要求, 板边连接器废焊接区的金层为 0.8~1.3 μm, 焊接区的金层为 0.8 μm。因此, 废弃印刷线路板的表面含有价值较高的镀金层, 如果能从中提取、回收贵金属金, 可以减少金矿的开采, 且获得一定的经济效益。传统的浸金方法是氰化法, 但氰化物有剧毒, 对环境存在严重的危害^[7]; 硫脲提金法具有溶金速度快、低毒、环保等优点, 但是硫脲不稳定, 易分解, 不利于生产^[8-10]。本实验采用氨基磺酸剥金法, 氧化浸出镀金层下的铜和镍; 对金的选择性强, 剥出的金箔可以直接熔炼, 剥金浸出后的含铜液体用电沉积法回收金属铜后可返回浸出, 循环浸出后溶液中富集的镍可通过浓缩结晶分离, 分离后的溶液仍可返回浸出, 避免废液的排放, 实现溶液的闭路循环。

1 实验部分

1.1 氨基磺酸剥金原理

电脑及手机线路板中通常含有约 30% 的惰性氧化物、30% 的高分子材料以及 40% 的金属, 其中金属包括金、铂、铜、铁、镍、锡等^[11]。铜、金、镍在电路板表面的存在结构如图 1 所示^[12]。

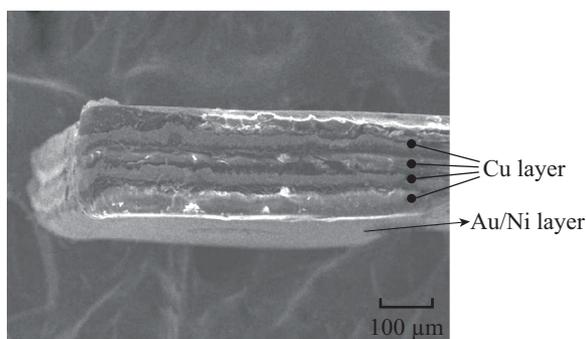
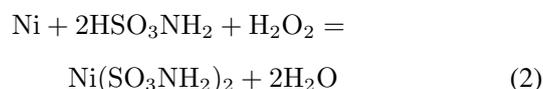
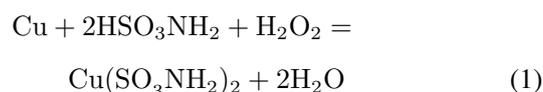


图 1 表面镀金线路板断层扫描电镜图

Fig. 1 Tomography scanning electron microscopy image of gold-plated circuit board surface

氨基磺酸为白色粉末, 在常温下不吸湿, 比较稳定, 对金属铁、铜和铅等有腐蚀作用, 本实验选用氨基磺酸和双氧水, 将电路板镀层下的铜和镍氧化浸

出, 从而使金与线路板表面有效分离, 得到金箔。其主要反应为:



1.2 实验原料、试剂及仪器

实验原料: 选择型号一致的废弃电脑内存条为研究对象。实验前先对内存条进行预处理, 使用热风枪脱去线路板中的元器件, 得到内存条光板。

实验试剂: 30% 过氧化氢 (AR)、盐酸 (AR)、硝酸 (AR)、氨基磺酸 (AR), 均为国药试剂。

实验仪器: 微波消解仪 (Multiwave PRO), ICAP7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)。

1.3 实验方案

将内存条进行破碎、王水消解后, 采用 ICP-AES 测定滤液中的金属含量为: Cu 20.17%, Au 0.06%, Ni 0.70%, Pb 0.65%, Sn 1.17%, 其他 77.25%。

采用单因素法分析氨基磺酸浓度、双氧水体积分数、内存条与氨基磺酸溶液的固液比、浸出时间对回收线路板中金的影响。具体步骤为: 将一定量的内存条光板放入烧杯中, 加入不同浓度的氨基磺酸 (10、30、50、70、90、110 g/L) 及不同体积分数双氧水 (0%、5%、10%、15%、20%、25%), 常温反应一段时间后, 取出内存条, 过滤溶液, 得到不同含金量的金箔。用王水对所得金箔进行消解, 通过 ICP-AES 测定金箔中金含量, 并计算金的回收率。

2 结果与讨论

2.1 氨基磺酸浓度对金回收率的影响

实验分别选取氨基磺酸浓度 10、30、50、70、90、110 g/L, 常温条件下, 内存条与氨基磺酸溶液的固液比 (g/mL) 为 1:10, 双氧水体积分数为 20%, 浸出时间为 90 min。金的回收率变化如图 2 所示。由图 2 可知, 随着氨基磺酸的浓度由 10 g/L 增加到 70 g/L 时, 参与反应的 H^+ 增多, 有利于浸出反应的进行, 金的回收率显著增加, 而后继续增加氨基磺酸浓度则曲线趋于平缓, 金的回收率没有太大变化。实验结果表明, 当氨基磺酸浓度增至 70 g/L 后, 已经

达到较高的金回收率,浸出效果基本不再提高,因此选择氨基磺酸的浓度为 70 g/L。

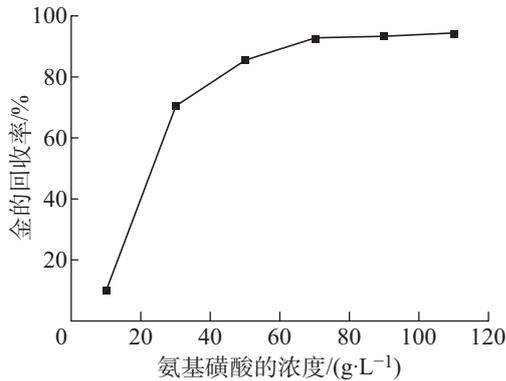


图2 氨基磺酸浓度对金回收率的影响

Fig. 2 Effect of sulfamic acid concentration on Au recovery efficiency

2.2 双氧水体积分数对金回收率的影响

实验分别选取双氧水体积分数 0%、5%、10%、15%、20%、25%, 常温条件下, 内存条与氨基磺酸溶液的固液比 (g/mL) 1:10, 氨基磺酸浓度 70 g/L, 反应时间 90 min。金的回收率变化如图 3 所示。由图 3 可知, 金的回收率随着双氧水体积分数的增加而增加, 当双氧水浓度超过 15% 后, 金的回收率增加缓慢且有下降趋势, 可能是因为双氧水的增加导致反应体系温度急剧上升, 造成双氧水分解过快, 所以选取双氧水体积分数 15% 作为最佳浓度。

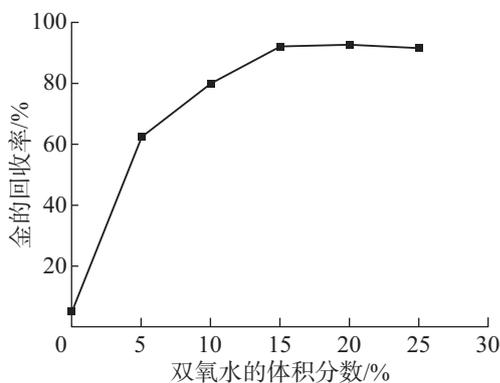


图3 双氧水体积分数对金回收率的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide volume fraction on Au recovery efficiency

2.3 浸出时间对金回收率的影响

实验反应时间分别选取 30、60、90、120、150 min, 常温条件下, 内存条与氨基磺酸溶液的固液比 (g/mL) 1:10, 氨基磺酸浓度 70 g/L, 双氧水体积分数 15%, 金的回收率如图 4 所示。由图 4 可

知当浸出时间从 30 min 增加到 150 min 时, 金的回收率可提升至 99.96%, 线路板上的金基本剥离。不同型号的内存条, 因镀层差异, 剥金所需时间稍有差异, 在 120~150 min 时间范围内能完全剥离。

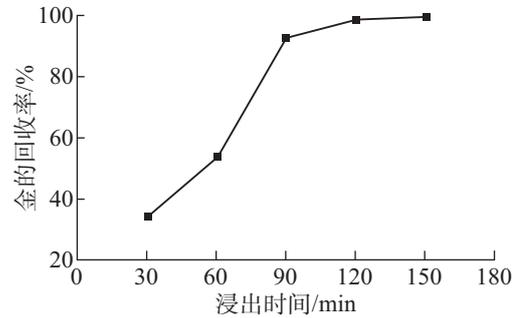


图4 浸出时间对金回收率的影响

Fig. 4 Effect of leaching time on Au recovery efficiency

2.4 固液比对金回收率的影响

实验分别选取内存条与氨基磺酸溶液固液比 (g/mL) 1:2、1:3、1:4、1:5、1:10, 常温条件下, 氨基磺酸浓度 70 g/L, 双氧水体积分数 15%, 浸出时间 120 min, 金的回收率如图 5 所示。由图 5 可知, 当固液比 (g/mL) 由 1:2 增加至 1:5 时, 由于金手指接触溶液量的增加导致金的回收率增加较快, 在固液比 (g/mL) 为 1:5 时可达 96.52%, 继续增大固液比, 金的回收率变化不大, 基于经济的角度, 选择最佳固液比 (g/mL) 为 1:5, 且镀金层需要完全浸泡在溶液中。

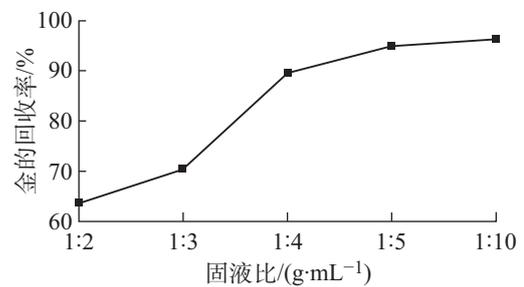


图5 固液比对金回收率的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratios on Au recovery efficiency

3 浸出液处理及循环

取 200 g 内存条, 氨基磺酸浓度为 70 g/L 的溶液 1 L, 进行剥金实验, 直至内存条金手指表面金完全剥落后, 取出内存条, 采用电沉积法回收溶液中的铜, 同时极少量的锡铅与铜一起沉积在阴极板, 电沉积工艺参数中电流密度为 100~300 A/m², 阴极采用不锈钢极板, 阳极采用石墨极板。电解后的液体补

充双氧水后继续循环用于线路板的剥金。结果见表1和表2。

表1 剥金液循环使用实验情况

Tab. 1 Recycling experiments of solution for stripping gold

循环次数	剥金时间/h
1	2
2	2.2
3	2.5
4	3
5	5

表2 第5次循环后电解液成分

Tab. 2 Components of the electrolyte after 5 cycles

元素	含量/(g·L ⁻¹)
Cu	0.39
Au	0
Ni	4.79
Sn	0.72
Pb	0.05

由表1和表2可知,氨基磺酸剥金法可以有效地循环利用于电路板剥金,但是随着镍离子的累积,溶液剥金时间有所延长。因酸性溶液的pH < 1时^[13],镍离子无法沉积,而铜依旧能实现高效率的电沉积;pH在2.0~3.5时镍的电沉积效率较高^[14]。因此多次循环后的剥金溶液,可通过调整pH后采用分步电沉积法回收铜和镍等元素,以去除杂质影响。

4 结语

本实验研究了氨基磺酸浓度、双氧水体积分数、浸出时间、内存条与氨基磺酸溶液固液比4个因素对金回收率的影响,并得到氨基磺酸剥金最优工艺条件:常温条件下,取固液比(g/mL)1:5,双氧水体积分数15%,氨基磺酸浓度70 g/L,浸出时间120 min时(不同类型板因镀层差别,剥落时间会稍有差异),金的回收率可以达到96%以上。

氨基磺酸腐蚀法对金的回收选择性好,剥离所得金箔可直接熔炼,且脱金后的电路板可用于回收

其他金属和非金属;此外,从浸出液中提取铜、镍后,溶液可以循环利用,可实现回收过程的闭路循环,减轻环境污染。

参考文献:

- [1] 徐敏. 废弃印刷电路板的资源化回收技术研究 [D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [2] BALDÉ C P, FORTI V, GRAY V, et al. The global e-waste monitor-2017 [EB/OL]. [2019-03-01]. http://collections.unu.edu/eserv/UNU:6341/Global-E-waste_Monitor_2017__electronic_single_pages_.pdf.
- [3] 李洋, 白建峰, 王鹏程, 等. 不同废弃线路板中金属元素含量及资源化价值分析 [J]. 环境工程, 2015, 33(4): 116-120.
- [4] 高颖楠. 中国废弃手机资源化研究 [D]. 天津: 南开大学, 2012.
- [5] 王波, 洪丽. 废弃印刷电路板处置技术的研究进展 [J]. 安全与环境学报, 2013, 13(1): 80-84.
- [6] PETTER P M H, VEIT H M, BERNARDES A M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones [J]. Waste Management, 2014, 34(2): 475-482.
- [7] 赵志新, 蔡世军, 陈增仁, 等. 富氧氰化浸出在老柞山金矿的应用 [J]. 黄金, 2001, 22(5): 38-40.
- [8] 徐秀丽, 李晶莹. 硫脲法从废旧电路板中浸取金、银的研究 [J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2011, 26(2): 69-73.
- [9] 杨大锦, 廖元双, 徐亚飞, 等. 硫脲从含金黄铁矿中浸金试验研究 [J]. 黄金, 2002, 10(23): 28-30.
- [10] 白建峰, 白静, 王鹏程, 等. 酸性硫脲浸出废旧手机线路板中金的研究 [J]. 矿冶工程, 2015, 35(2): 87-90.
- [11] OGUNNIYI I O, VERMAAK M K G, GROOT D R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations [J]. Waste Management, 2009, 29(7): 2140-2146.
- [12] 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.
- [13] 韩科昌. 电镀废液旋流电解提镍工艺与中试试验研究 [D]. 衡阳: 南华大学, 2018.
- [14] 邹森. 电镀工艺主要参数对氨基磺酸镍镀层的影响 [J]. 电子工业专用设备, 2011, 40(8): 44-46.