

## 废弃 ABS 电镀件表面金属退镀技术研究进展

梁睿<sup>1a</sup>, 王景伟<sup>1b</sup>, 熊维<sup>2</sup>, 王晓岩<sup>1b</sup>, 苑文仪<sup>1b</sup>, 王临才<sup>1b</sup>

(1. 上海第二工业大学 a. 环境与材料工程学院; b. 电子废弃物研究中心, 上海 201209;  
2. 上海睿莫环保新材料有限公司, 上海 201209)

**摘要:** ABS 电镀件因其质轻、美观、耐腐蚀、耐磨损等优点而被广泛应用于汽车、玩具、卫浴和电器电子产品等领域。然而, 随着这些产品报废量的增加, 废弃 ABS 电镀件的数量也在逐年增加。因此, 对废弃 ABS 电镀件进行表面金属镀层退镀处理, 实现金属和非金属的资源化回收, 受到人们越来越多的关注。总结了国内外 ABS 电镀件表面金属镀层退镀的研究, 并分析了各种不同退镀方法的优缺点。

**关键词:** ABS 电镀件; 电镀件退镀; 退镀方法

中图分类号: X781.1

文献标志码: A

## Research Progress on Recycling of Surface-Coated Metals from Discarded ABS Electroplated Parts

LIANG Rui<sup>1a</sup>, WANG Jingwei<sup>1b</sup>, XIONG Wei<sup>2</sup>, WANG Xiaoyan<sup>1b</sup>,  
YUAN Wenyi<sup>1b</sup>, WANG Lincan<sup>1b</sup>

(1a. School of Environmental and Materials Engineering; 1b. Electronic Waste Research Center, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Shanghai RuiMo Environmental Protection New Materials Co., Ltd., Shanghai 201209, China)

**Abstract:** ABS plated parts are widely used in automotive, toys, sanitary wares and electronic and electrical equipments due to their light weight, beautiful appearance, corrosion resistance and wear resistance. However, as the scrapped products has increased, discarded ABS plating parts has also increased year by year. Therefore, people are paying more and more attention to the deplating treatment of discarded ABS plating parts and hope to recycle metal and non-metal resources. The progress in deplating of ABS plating parts at home and abroad are summarized, the advantages and disadvantages of various deplating methods are analyzed.

**Keywords:** ABS plating parts; plating parts deplating; deplating method

### 0 引言

ABS 塑料是丙烯腈 (A)-丁二烯 (B)-苯乙烯 (S) 的三元共聚物, 通过调整 ABS 塑料中 B 组分的含量, 可使其具有良好的电镀性能。ABS 电镀件的金属镀层主要分为 3 层, 最底层的铜, 最上层的铬以

及中间层的镍。这样的镀层结构能使电镀件更耐腐蚀、耐磨损, 同时兼具美观的特点。随着塑料电镀工艺和技术的不断发展, 塑料电镀件特别是 ABS 电镀件的应用领域不断拓宽, 目前主要应用于电器电子产品、汽车和卫浴等领域, 并受到一致好评<sup>[1]</sup>。以电器电子产品为例, 据中国家用电器研究院测算的

收稿日期: 2019-10-11

通信作者: 苑文仪 (1982-), 男, 安徽涡阳人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为电子废弃物资源化。E-mail: wyyuan@sspu.edu.cn

基金项目: 上海第二工业大学研究生基金 (EGD18YJ0038) 资助

数据显示, 2018 年我国电器电子产品的居民保有量达 38.5 亿台。其中, 理论报废量 58 862.6 万台, 共计 573.1 万 t。如此大量的 ABS 电镀件, 若能对其进行资源化利用, 不仅能回收金属和塑料, 产生经济效益, 而且也有利于环境保护。

## 1 国内外回收废弃 ABS 电镀件的主要方法

国内外回收废弃 ABS 电镀件的方法, 主要沿用了电镀厂不合格零件以及电镀挂具的退镀方法<sup>[2]</sup>。针对不同的回收目的, 可分为生物法、物理法、热处理法、化学法<sup>[3]</sup>和电化学法。4 种方法的优缺点对比如表 1 所示。

表 1 4 种方法的优缺点对比

Tab. 1 Comparison of the advantages and disadvantages of the four methods

方法	优点	缺点
生物法	环境污染小; 成本低; 对 ABS 基材无损伤	培育可利用的菌种比较困难
物理法	环境污染小; 成本低; 易于实现规模化	金属退除率低, 回收率低
热处理法	处理效率高; 能减小废弃物的体积	易生成有毒气体; 金属回收率低
化学法	退镀效率高; 金属回收率高; 金属纯度高	工艺繁多; 酸碱退镀液损伤设备和基材

### 1.1 生物法

生物法是通过培养和繁殖合适的有用菌体, 达到回收分离金属的一种方法。周丽花等<sup>[4]</sup>开发了一种利用微生物的作用使铜基表面锡铅镀层退除的方法。该方法通过提取青蒿酸, 将其与草酸、柠檬酸混合, 制得混合植物酸从而代替盐酸溶液, 再添加富含氨基酸的退镀添加液, 过氧化氢、氟化氢铵和腐植酸作为辅助液, 在微生物的作用下对铜基材料进行曝气退镀。其本质是通过不断的酶解酸化使得铜基表面锡铅镀层退去。该方法具有操作简单、退除速度快、均匀, 对铜基材料无腐蚀作用等优点。但是, 该方法中所使用的混合植物酸和退镀添加液的制备过程较复杂。周晓<sup>[5]</sup>开发了一种利用氧化亚铁硫杆菌进行 ABS 电镀件表面金属镀层退镀的方法, 其主要步骤如下: (1) 制取菌液。将氧化亚铁硫杆菌进行培养繁殖, 并将菌液置于菌液池中。(2) 退镀。将粉碎后的 ABS 电镀件和菌液放入浸出池中, 进行镀件

表面金属退镀处理。(3) 除铁。在除铁池中加入氧化剂和碱性物质, 进行除铁处理, 将铁、铜、镍依次进行分离。(4) 旋流脱铜: 在脱铜装置中进行脱铜处理, 析出铜。(5) 镍萃取。在萃取池中加入萃取剂, 进行镍萃取。该方法成本低, 对 ABS 基材无损伤, 提高了 ABS 塑料作为再生塑料利用的性能。虽然利用生物进行 ABS 电镀件表面金属退镀的方法具有很多优点, 但是对于不同的镀层金属, 培育可利用的菌种比较困难。因此, 利用生物法进行镀层表面金属退除处理并实现工业化应用, 仍有很长的路要走。

### 1.2 物理法

高效去除塑料电镀件的表面金属镀层是实现废弃塑料电镀件再利用的关键。机械处理法是通过物理方法实现 ABS 电镀件表面金属镀层退镀的一种方法, 主要分为拆解、破碎和分选 3 个工序<sup>[6]</sup>。韩国现代汽车公司采用水射流冲击的方式去除电镀件表面镀层。日本 SINTOKOGIO 公司先将电镀件粉碎至 0.8 mm 左右, 然后采用高速喷水冲击塑料表面的方法去除表面镀层。文献<sup>[7]</sup>中 Yamato 采用差速滚筒法去除塑料表面镀层, 回收塑料。

物理法具有易于实现规模化, 不易造成环境污染以及成本较低等优点。但是, 此方法不能实现不同镀层金属的有效分离, 降低了金属的回收率。此外, 由于 ABS 电镀件形状繁多, 物理法无法去除小孔、凹陷处的金属镀层, 使得该方法的镀层退除率降低, 从而降低了 ABS 塑料作为再生塑料使用的性能。

### 1.3 热处理法

热处理包括焚烧裂解和微波处理等方法。热处理法可以兼顾回收金属和塑料, 减少废弃物的体积。但是, 热处理法的金属回收率较低<sup>[6]</sup>, 并且, 由于塑料制品在生产时添加的助剂种类繁多, 在塑料熔融拉丝时就会分解产生大量有毒的、有刺激性气味的有机废气。这些废气处理难度较大, 容易蔓延到大气中, 危害环境和人体健康。该方法的最新工艺是裔国宇等<sup>[8]</sup>利用金属热加工技术发明了一种电镀轮毂的退镀方法。该方法将电镀轮毂置于加热炉内加热, 在 1 h 内均匀升温至 535~545 °C, 保温 1~3 h; 取出加热后的轮毂快速浸入液体介质冷却, 冷却至与介质同温; 取出放置于操作台, 手工剥离镀层, 少许无法剥离镀层可打磨抛光去除。然而, 在实际生产过程中, 以此方法作为 ABS 电镀件表面金属镀层退镀的主要方法还需要进一步的研究。比如, 探究

使用该法进行 ABS 电镀件退镀的最佳温度,从而尽可能减少对 ABS 基材的伤害,以及如何解决后续 3 种金属镀层分离、回收的问题。

#### 1.4 化学法

利用化学法进行退镀,是目前国内进行表面金属退镀处理时的主要方法。化学法退除 ABS 表面金属镀层的效率高,金属回收率高,纯度高。但是,该方法工艺繁多,酸碱退镀液具有腐蚀性,会对设备和 ABS 基材造成损伤。并且,退镀液如果不能得到妥善处理,会对环境造成很大危害。目前,利用化学法对 ABS 电镀件进行退镀处理,根据退镀液种类以及退镀原理的不同,分为酸性退镀、碱性退镀以及电化学法退镀。

##### 1.4.1 酸性退镀

在进行退镀处理之前,首先将 ABS 电镀件进行破碎、除油、清洗、烘干等预处理,然后将其置于无机或有机退镀液中。无机退镀液一般是一种酸或混合酸加强氧化剂的混合物。首先利用浓盐酸退除最外层的铬,水洗后再用浓硝酸退除镍、铜层,最后从退镀液中用过滤法、沉淀法、置换法或电化学法回收退镀下来的镀层金属。向雄志等<sup>[9]</sup>发明了一种 TiNC 膜的退镀液,该退镀液的溶剂为去离子水或蒸馏水,其溶质的各组分及含量包括:1~6 g/L 氯化铵,0.01~0.5 g/L 氯化铈,5~30 g/L 表面活性剂,3~35 g/L 防腐络合剂,1~30 g/L 缓蚀剂。该方法无毒副作用,且在对工件进行退镀处理时,不仅可将工件表面的 TiNC 膜彻底去除,而且不会对工件的基体造成损害。夏志东等<sup>[10]</sup>以硫酸、双氧水和缓蚀剂的水溶液作为退镀液。缓蚀剂为含有氮或硫等的有机物,或者含有酯基,羧基,醛基,碳碳三键(C≡C)或多元羟基等极性的高极性的有机化合物,以此来退除铜镍镀层。该退镀液退镀速度快,在合适的温度下,可以在 2 min 内退除厚度 0.2 mm 的镍、铜镀层。罗春燕等<sup>[11]</sup>将硫酸质量分数设定为 15%,过氧化氢质量分数设定为 7%,将液固比设置为 10,同时将时间设置为 50 min,作为最佳退镀条件进行退镀,退镀率达到了 99.45%。陈其亮<sup>[12]</sup>发明了一种稳定的退镀液,其中包括硫酸、双氧水、稳定剂和防染盐。用该退镀液退镀时,能有效降低溶解的铜离子对双氧水的快速分解,显著提高退镀液的使用周期,降低生产成本。同时,加快金属镍、铜的退镀速度以提高效率。此外,防染盐与其他成分相结合可以脱除铜层

和镍,且对塑胶表面无腐蚀,具有保护作用。

##### 1.4.2 碱性退镀

欧志清<sup>[13]</sup>发明了一种化学退镀组合物,以 50~80 g/L 间硝基苯磺酸钠、10~20 g/L 环己烷二胺四乙酸、2~5 g/L 辛基羟肟酸、5~10 g/L 氨水以及水配制退镀液,调整 pH 为 7.2~7.5,以此来退除电路板中的镍铜合金层。该方法有以下优点:①在退镀过程中不腐蚀金属层,不产生有害气体,减少了环境污染;②降低成本、工艺简单,有利于实际生产;③退镀干净、效果良好。Kim 等<sup>[14]</sup>采用氨浸出法,在碳酸盐介质中,在总 NH<sub>3</sub> 浓度 5 mol/L,固液比 200 g/L,搅拌速度 400 r/min,温度 20 ℃ 和反应时间 120 min 条件下,对 ABS 电镀件表面金属进行退镀处理,退除率 >99%。

##### 1.4.3 电化学法退镀

电化学法采用电解原理,将待退镀电镀件做阳极,在外加电源的作用下,使镀层金属失去电子,在阳极发生氧化反应,使阳极逐渐腐蚀。在络合剂和电势作用下,金属离子扩散和电迁移,离开界面进入溶液本体,在阴极得到电子生成金属单质,进行沉积。针对电化学法,电解液中除了能导电的电解质,还需加入适当的络合剂以加快阳极腐蚀;加入缓冲剂,以达到稳定电解液 pH 的目的。

罗春燕等<sup>[11]</sup>采用膜电解法,以退镀废液作为阴极液和阳极液,在阳极室退镀 ABS 电镀件,在阴极室电解退镀废液,进行铜镍分离,回收铜粉和 NiCl<sub>2</sub>。实验结果表明:在阴极电流密度 500 A/m<sup>2</sup>、初始铜离子质量浓度 24.00 g/L,电解 160 min 条件下,阴极铜回收率可达 97.65%,电流效率达 86.60%,得到的铜粉纯度为 97%~99%。在阳极电流密度为 500 A/m<sup>2</sup>,固液比为 6,电解 60 min 条件下,可使 ABS 电镀件退镀率达到 77.22%。曹达华等<sup>[15]</sup>发明了一种电解退镀液,该退镀液包含酸、缓蚀剂及络合剂,酸为一种硫酸与弱酸的组合,缓蚀剂为含氮、含硫或含羟基的、且同时具有亲水基和亲油基的有机化合物;络合剂为 Fe<sup>3+</sup>,然后以该待退镀工件作为阳极,通电进行电解,用以退除金属碳化物层、金属氮化物层或金属碳氮化物层。熊贻婧<sup>[16]</sup>使用电化学法发明了一种不锈钢发黑膜的电化学退镀方法。该方法将待退除发黑膜的不锈钢工件为阳极,不锈钢板或铅板为阴极置于盛有电化学退镀液的电解槽中,在阴极和阳极之间通电进行镀件表面金属

退镀处理。

## 2 结 论

综上所述, 目前废弃 ABS 电镀件的退镀方法各有利弊, 实际应用可根据不同的处理目的, 选择一种或几种处理方法相结合的退镀方式, 对废弃 ABS 电镀件进行退镀处理。相比较而言, 化学法退镀具有退镀效率高、金属回收率高以及金属纯度高等优点。因此, 化学法是国内废弃 ABS 电镀件退镀处理所采用的主要方法。但是, 化学法同时也存在废弃退镀液处理难度大、环境污染严重等缺点。因此, 在目前 ABS 电镀件退镀处理基础之上, 研究出一种快速、节能、环保、可循环的退镀方法是未来发展趋势, 也是目前电镀和退镀行业需要进一步探究的主要问题。

### 参考文献:

- [1] 饶荣. 氯化退镀—电解回收废旧 ABS 塑料电镀件的工艺研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- [2] 仰孝海, 王军. 一种电镀挂具退镀液及其退镀液方法: 中国, CN105239072A [P]. 20160113.
- [3] 高聿. 汽车塑料电镀工艺对塑料耐腐蚀性能的影响及研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
- [4] 周丽花, 邹宇帆, 张晶. 一种铜基表面锡铅镀层的退镀方法: 中国, CN106498417A [P]. 20170315.
- [5] 周晓. 一种 ABS 电镀件退镀的处理方法: 中国, CN106834701A [P]. 20170613.
- [6] 刘钟薇. 废电镀件中 ABS 塑料、铜和镍的回收工艺研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [7] 张洪申, 赵清华, 陈铭. 报废汽车典型塑料零部件回收利用技术现状 [J]. 制造技术与材料, 2011, 2 (1): 13-15.
- [8] 裔国宇, 何芳. 一种电镀轮毂的退镀方法: 中国, CN107513713A [P]. 20171226.
- [9] 向雄志, 胡远立, 程淼, 等. 一种 TINC 膜的退镀液及退镀工艺: 中国, CN106435616A [P]. 20170222.
- [10] 夏志东, 王峰, 李婷婷, 等. 一种化学退镀液和退镀方法: 中国, CN103924245A [P]. 20140716.
- [11] 罗春燕, 邱祖民, 李东阳. 膜电解法退镀废 ABS 电镀件及回收铜和镍 [J]. 化工环保, 2014, 34(6): 539-542.
- [12] 陈其亮. 一种稳定的退镀液: 中国, CN1896314A [P]. 20070117.
- [13] 欧志清. 一种电路板用镍铜合金层化学退镀组合物及其退镀方法: 中国, CN108359989A [P]. 20180803.
- [14] KIM T G, SRIVASTAVA R R, JUN M, et al. Hydrometallurgical recycling of surface-coated metals from automobile-discarded ABS plastic waste [J]. Waste Management, 2018, 80: 414-422.
- [15] 曹达华, 丁亭. 电解退镀液及应用该电解退镀液进行退镀的方法: 中国 CN103572360A [P]. 20140212.
- [16] 熊贻婧. 一种不锈钢发黑膜的电化学退镀方法: 中国, CN103290464A [P]. 20130911.