废旧手机电路板有价金属回收处理新方法探索

刘 阳，王鹏程，符永高，韩文生，万 超
(中国电器科学研究院有限公司，广州 510300)

摘 要：废旧手机电路板的循环再生已引起人们的广泛关注。介绍了目前较为成功的商业化处理废手机的模式——贵屿方式，并提出其最严重的环境污染弊病。提出在“贵屿方式”的基础上，改善或改革其中产生污染的环节，以新型环保工艺取代，一方面保留了贵屿已经形成的较为完整的产业链，一方面又减少了环境污染。这样有针对性的改进，有望在短期内改善行业整体环境，改变废手机循环回收的产业现状。

关键词：电路板回收；废旧手机；贵屿模式；环保
中图分类号：TF805.2，X38 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2015)S1-0187-05

Probe of PCBs Valuable Metal Recycling From Waste Mobile Phone

LIU Yang, WANG Pengcheng, FU Yonggao, HAN Wensheng, WAN Chao
(China National Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The PCB’s recovery of waste mobile phone has aroused wide attention. The successfully commercial processing-mode of the waste mobile phone “Guiyu Mode” was introduced. The most serious environmental pollution problems were also put forward. On the basis of in “Guiyu Mode”, to improve or reform the polluted process replaced by new environmental protection technology will be a better development direction. This method can not only retain the Guiyu relatively complete industrial chain, but also reduce the pollution of the environment. Such targeted improvements are expected to improve the overall environment of the industry in a short time and change the industrial situation of the recovery of waste mobile phone.

Key words: PCB’s recovery; waste mobile phone; Guiyu mode; environmental protection

手机这一概念出现在 20 世纪 40 年代，而真正意义上的商业化手机是 1973 年由美国工程师发明的，短短四十年，如今手机已发展至 4G 时代，其更新换代的速度可见一斑。

据 2014 中国统计年鉴[1]记载，2013 年全国居民平均每百户手机的拥有量约 203.2 部，按常住人口总数和每户人口数粗略推算，2013 年全国居民手机的拥有量达 9.28 亿部。以手机寿命 2 年预计，到 2015 年末全国废弃手机的量将达 9 亿部，并且手机的废弃量将随着技术的更新呈现飞速增长。

手机主要由塑料外壳、液晶显示屏、印刷电路板、锂电池、键盘等部件组成[2]。其中印刷电路板(PCB 板)作为手机智能控制的核心部件，约占手机总重量的 15~25%。PCB 板由起导电支撑作用的电路板光板和起功能模块作用的元器件组成，含有大量的金、银、铜、镍等金属。随着这些金属在国际市场上价格的一路飙升，一种新型“采矿业”也正在我国兴起——从废弃手机中回收有价金属，这一方面可以缓解我国的资源短缺问题，另一方面手机部件中含有铅、铬、汞等有毒有害物质和多溴联苯、

收稿日期：2015-08-31
基金项目：国家高技术研究发展计划(863 计划) (No. 2013AA040207)，广东省科技计划项目(No. 2012A032300017)，广州市科技计划项目(No. 201509030004)。
第一作者：刘 阳，女，工程师，研究方向：废旧金属资源化。E-mail：liuyang@cei1958.com

多溴联苯醚等含溴阻燃剂等，随意丢弃将会严重污染土壤和地下水，对人类的身体健康构成巨大的威胁[3]。废弃手机的资源化回收，也可减少其被随意丢弃对环境造成的严重污染。

手机电路板光板中含有的金属种类较为单一，主要有铜、镍和金等，拆解后的电路板光板，也会残留有一定量的银、锡焊料，金属回收起来较为简单；而元器件中含有的金属种类相对较多，有金、银、钯、铜、镍、铁、铝等，回收起来较为困难。有数据显示，1 kg 拆解后的电路板光板中含有约 0.52 g 银、0.60 g 金、340.9 g 铜和 10.2 g 镍。而拆解下来的元器件 95%可以二次利用，创造了经济价值，减少了随意丢弃产生的污染，也避免了从中提取金属的困难及伴生的二次污染。

1 政策上的支持

废旧手机作为近几年新兴的电子废弃物中的一员，是增长最快、最难以处置的电子废弃物种类之一。电子废弃物以其固有的资源再生和环境污染两大属性，日益成为全球讨论及处理研究的热点。再生利用和污染防控的前提即为电子废弃物的有效回收。欧盟在电子废弃物回收立法方面走在世界的前列。2003~2004 年，相继颁布了《欧盟电子废弃物管理法令》和《关于报废电子电器设备指令》(WEEE)。目前，大部分欧盟成员国[4]已开始运作基于 EPR(生产者延伸责任制度)的电子垃圾回收处理系统。

为全面推行绿色消费和资源循环再生利用，亚洲方面也做出了相应努力。日本制定了一系列与环境相关的法律体系，其中《家电回收再利用法》[5]于 2001 年 4 月实施，该法明确了回收者的产品责任制。韩国[6]也在 2005 年对 EPR 进行了重新规定。

近年来，我国政府对电子废弃物逆向物流的关注也日益提高，陆续颁布了一系列相关政策法规[7]。2004 年，原信息产业部根据《清洁生产促进法》、《固体废物污染环境防治法》等有关规定，制订了《电子信息产品污染防治管理办法》，并于 2005 年 1 月 1 日起施行。2004 年，《废旧家用电器及电子产品回收处理管理办法》出台，提出了建立以“生产者责任制”为核心的废旧家电及电子产品回收处理体系。2006 年，商务部通过了《旧货品质鉴定通则》和《旧货品质鉴定-旧家用电器》两个行业标准。2006 年 5 月 17 日，由商务部第 5 次部务会议审议通过的《再生资源回收管理办法》出台，并于 2007 年 5 月 1 日起施行。2008 年，国务院常务会议审议并原则通过了《废弃电器电子产品回收处理管理条例》，并于 2011 年 1 月 1 日起施行，该规定的核心在于废弃电器电子产品处理实行目录管理、多渠道回收和集中处理制度，并对生产者、销售者、回收经营者和处理企业的相关责任做出了明确规定，该条例进一步规范了旧电器回收市场。根据国务院《废弃电器电子产品回收处理管理条例》规定，国家发展改革委会同环境保护部和工业和信息化部组织制订了《废弃电器电子产品处理目标(第一批)》(简称《目录》)和《制订和调整废弃电器电子产品处理目录的若干规定》，并经国务院批准自 2011 年 1 月 1 日起施行。《目录》包括电视机、电冰箱、洗衣机、房间空调器及微型计算机五类产品。手机以其保有量多和报废量大在 2014 年纳入我国第二批废弃电器电子产品处理目录(简称《新目录》)。手机的回收越来越受到政府的重视。

2 电路板回收处理技术现状

手机电路板中金属含量约为 40%[8]，其中主要包括铜、金、银等金属。电路板中所用金属种类之贵重、用量之大，直接反应出其具有很高的回收价值，也是近几年手机回收领域的研究重点和热点。

目前，提取废旧电路板中有价金属的方法主要有火法、湿法、微生物法等。

火法回收技术[9]是最早应用于从电子废弃物中提取金属的技术。首先根据熔炼设备的处理能力，对电路板进行适当的破碎预处理，然后利用高温将非金属和金属分离，非金属一般形成气体或熔炼浮渣，金属一般形成多种金属混合的金属合金。然后再对形成的金属合金采用电化学方法将金属有效的分离回收。火法回收技术具体可分为两种形式：一是焚烧法(有氧)，二是热解法(无氧或低氧)。焚烧法即利用电路板的可燃性，将破碎预处理后的电路板放入焚烧炉中进行焚烧处理。该技术明显的特点是工艺简单、操作方便。但是，存在着非金属物质以及熔点低的金属物质无法获得有效回收的问题。最重要的是，该方法存在明显的环境危害，有机物的焚烧会造成严重的大气污染，电路板中含有的溴系阻燃剂，燃烧过程中很容易产生溴代二恶英等剧毒有机污染物[10]，严重危害人身健康。目前，政府已勒令相关回收企业，禁止采用焚烧法处理废弃电路

板。热解法，在工业上也称为干馏法，将电路板拆除元器件、粉碎后，送入反应器中进行热解。环氧树脂等聚合物材料在惰性气体保护下加热到一定温度发生热分解，生成低相对分子质量的物质。冷凝由反应器出来的热解油气，得到不凝性气体和液态热解油。金属和玻璃纤维等成分基本不发生性质变化，留在反应器中作为固相残渣，采用简单的物理方法分类回收。热解和焚烧相比，由于热解是有机物缺氧分解，排气量少，有利于减轻对大气环境的二次污染，且热解过程将固体废物中的有机物转化为以燃料气、燃料油和炭黑为主的贮存新能源。但是热解处理能耗高、对设备要求高，在经济上严重制约了该方法的普遍使用。

湿法回收技术[11]于 20 世纪 60 年代末开始于西方发达国家，是一种利用某种酸性介质或氧化性介质的水溶液，采用还原、中和、水解、氧化等化学处理法，对废弃电子电路板中的金属物质进行提取和分离的方法。湿法处理的原料大体可分为两类。一类是废电路板粉碎分选后得到的金属粉末；另一类是火法冶金处理后形成的金属合金，该湿法步骤作为火法回收后的深度处理，用于较为精确的提取各类金属。该方法的回收思路：首先是用稀强酸将混合物中的贱金属除去，即溶解到溶液中，对剩余的固体残渣洗涤、烘干，用于提取金等贵金属。金的市场价值导致废手机电路板金浸出技术研究备受关注。早年间，电路板回收金的工艺借鉴矿物冶金，即氰化浸金是早期采用的回收方法之一[12]。该方法金浸提率高，但由于浸金后含氰余液的剧毒性而被逐步淘汰。近几年，人们积极探索可以替代氰化法浸金的绿色浸金技术。随着研究的深入，目前已研究出氯化浸金法、碘化法、硫脲法、硫代硫酸盐法等[13]。这些替代的方法虽然避免了氰化物的剧毒性，但是金的提取率和回收的稳定性、经济性还是很难保证，还需进一步优化工艺。

目前，行业内替代氰化浸出最有效、应用最广泛的提金技术就是王水浸金法[14]。该法虽然没有上述例举的 4 种新型方法环保性强，但是相对于氰化浸出方法，该法在保证金的提取效果的同时，避免了氰化物致癌物的出现，已属行业内的一大进步。但是该法的普遍使用，仍然面临着严重的污染问题，回收过程中产生的废水、废渣，尤其是有毒烟气等，在环保越来越受重视的今天，该法的应用也是暂时的，绿色、高效、稳定的金回收技术仍然是该行业的研发重点。

微生物法[3]是近几年新兴的一种处理方法。该法是利用某些微生物的吸附、氧化和代谢作用，来提取废旧电子产品中金属的一种手段。生物提取技术具有工艺简单、成本低、操作简单等优点，但是生物浸出周期长，浸出率较低，目前还处于实验室研究阶段。

3　废手机电路板回收处理的“贵屿模式”

在废手机电路板的回收领域，我国汕头贵屿有重要作用。2005 年，贵屿成为我国首批国家级循环经济试点基地。经过近 10 年的发展，该试点基地形成了一套高经济效益的废手机电路板循环利用的工艺。将拆解得到的废手机电路板首先进行精细化拆分。加热、熔化焊锡，将电路板上的元器件取下，分类存放；再将拆除元器件后的光板送入冲天炉或露天焚烧，得到以铜为主的富含金、银、钯等贵金属的金属锭。有的铜金属锭还会经过分离提纯得到金、银等贵金属锭。废手机电路板经过“贵屿方式”处理后，得到 3 种主要产品：① 电子元器件；② 富含贵金属的铜锭；③ 贵金属锭。

二手电子元器件是数量最为庞大的贵屿产品，数以亿计的二手电子元器件每年从贵屿流向市场，主要市场有北京中关村和深圳华强北，有商户表示二手件的质量要比国内新件的质量要好。

每年从贵屿产出的铜大约有 10 万吨左右，全国很多大型铜冶炼厂都在贵屿设有收购点，该现象也成就了贵屿的金属检测行业。贵屿铜锭贵金属含量高、中间费用少，致使贵屿铜锭的贸易异常兴旺。

贵屿出产的贵金属中间环节少，价格相对低廉。根据贵屿人的说法，华南各省小型金饰店和加工厂的首饰原料基本上都在用贵屿生产的再生金、银等贵金属[15]。

至此，我们不得不承认这个循环经济试点在废手机电路板回收方面是成功的。首先，它完成了手机电路板的高效回收，得到了三种主要产品，符合“循环”的大背景；其次，形成的产品均有下游出路，且均形成稳定购销关系，带动了当地经济的发展；三是，该行业的规模化发展，增加了许多就业岗位，也解决了很大的民生问题。但是，这种种的成功都掩盖不了它的一个致命缺陷：污染严重。

贵屿早期出现过“酸洗”工艺。所谓“酸洗”就是将电路板直接浸入强酸中以取得其中的金银等贵金属。“酸洗”的废液直接排入明沟明渠中，对地表

水及浅层地下水污染严重。目前，“酸洗”已在贵屿被绝对取缔，之前长时间进行这样的生产造成了目前贵屿的水污染状况。

有报道显示，毗邻贵屿的乡镇，空气中都弥撒着一股烧塑料的呛人味道。当地工作人员透露，这两年，政府对冲天炉烧电路板打击力很大，勒令停止焚烧。相对规模较大的焚烧炉都搬到了附近山里，各家各户的炉子白天不工作，但是也没有强制拆除。天黑后，尤其是半夜，所有的炉窑都开始工作，浓烟滚滚的呛得人睁不开眼，更不用说鼻子的感受了。

巨大的经济效益伴随着严重的环境污染，如何在不影响经济效益的前提下，尽量减少环境污染是未来的一大探索重点。

4 废手机电路板处理模式新探索

前面所述的新兴电路板回收处理技术都或多或少的存在缺点，短期内很难进行工程商业化应用。在贵屿现有的处理模式下，寻找新型环保工艺取代原有的污染技术，加强完善环保措施，可以开辟出一条新的研究道路，也有望成为最快见成效、最快改善业内环境的道路。

首先，贵屿原有的“废电路板精细拆解”步骤可以保留。我国是劳动密集型国家，人民的就业问题也是政府工作的一大重点，保留原有步骤即保证了人员的就业。且再精细的机械拆解分选也很难达到人工的准确程度。但是电路板在拆解电子元器件时需要加热至 200℃~300℃以熔化焊锡，300℃是二噁英生成的峰值温度，如果加热过程中温度控制不好，过高，也会有生成二噁英的危害。如何杜绝该过程二噁英的产生；或即便产生二噁英，如何将其集中回收再进行处理，来保证工作人员身体健康、杜绝这一阶段对空气的污染，可以作为改善这一部分工作的重点进行突破。

其次，电路板光板中金属的回收工艺必须改革。国外回收电路板比较成功的属比利时优美科火法回收工艺。废弃电路板经过一个“炉子”处理，即可得到分好类的金属锭且不产生环境污染。因我国废弃电路板的回收分散现状及“炉子”的高昂费用，短期内该“炉子”的引进不太现实。这就需要我们积极地研究开发新的工艺。2014 年，中国电器科学研究院有限公司申请了 1 项发明专利——“一种从底层电镀铜/镍材料中回收稀贵/惰性金属的方法”(申请号：201410454635.9)。该专利指出，手机电路板光板中金属成分较为单一，铜占绝大部分，贵金属主要成分为金，且金均附着在光板表面。该专利中提出了一种新的思路，利用环保试剂将光板表面的金箔剥离下来，然后过滤混在溶液中的金箔，再对纯度较高的金箔进行熔炼，制得金锭。该金锭的质量可完全达到甚至超过原工艺产出的金的质量，可衔接原有的销售产业链。

脱完金后的光板可采用机械破碎、物理分选等方法，分别分离出金属和非金属粉末富集体，金属富集粉末可售卖给大型铜冶炼厂，冶炼厂的冶炼装备及环保措施应该可以保证金属富集粉末的环保转换制得铜金属锭。这样既杜绝了现有冲天炉的非法违规使用，也保证了相关经济效益，同时，分选出的非金属粉末也可开辟一种新的商业模式。

上述废电路板处理工艺新的探索模式，在原有成熟机制的基础上，改善或改革处理工艺，增强了处理过程的环保性，同时产出的产品也可与现有的产业链接轨，实现顺利衔接。该新模式的应用，有望在短期内改善行业整体环境，改变废手机电路板循环回收的产业现状。

在上述工艺改革的同时，还需积极探索目前已造成的水污染和土壤污染等修复技术，努力将贵屿和其他电路板回收处理基地建成真正的环保的“城市矿产”中心，成为我国资源储藏的强有力的后备力量。

参考文献：

[1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014.
National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2014.

[2] 武建刚, 胡嘉莹. 废旧手机价值分析及回收利用[J]. 科技资讯, 2011(30): 86-86.
Wu Jiangang, Hu Jiaying. Value analysis and recycling of waste mobile phone[J]. Science & technology Information, 2011(30): 86-86.

[3] 陈立乐, 王景伟, 白建峰. 废旧手机资源化回收利用初探[J]. 绿色科技, 2013(7): 173-176.
Chen Lile, Wang Jingwei, Bai Jianfeng. Primary exploration of the recovery of waste mobile phone[J]. Journal of Green Science and Technology, 2013(7): 173-176.

[4] 徐秀丽. 从电子废弃物中浸金的实验方法研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
Xu Xiuli. Study on the experiment method of gold

leaching from electronic waste[D]. Qingdao: Qingdao Science and Technology University, 2011.

[5] 张科静, 魏珊珊. 国外电子废弃物再生资源化运作体系及对我国的启示[J]. 中国人口资源与环境, 2009, 19(2): 109-115.
Zhang Kejing, Wei Shanshan. Renewable resource operation system of foreign electronic waste and the enlightenment to our country[J]. China Population Resources and Environment, 2009, 19(2):109-115.

[6] 吴一铭. 电子废弃物: 挑战绿色发展的新威胁[J]. 生态经济, 2008(11): 20-27.
Wu Yiming. Electronic waste: the new threats in the development of green[J]. Ecological Economy, 2008(11): 20-27.

[7] 白兰. 我国制定 ECRL 规制性政策的探讨[J]. 再生资源与循环经济, 2009(11): 30-33.
Bai Lan. Discussion of ECRL regulative policy developed in our country[J]. Recyclable Resources and Cyclular Economy, 2009(11):30-33.

[8] Linton Jonathan. Electronic products at their end-of-life: option and obstacles[J]. Journal of Electronics Manufacturing, 2009, 9(1): 29-40.

[9] 常静. 废旧手机的回收利用及资源化管理对策[J]. 再生资源研究, 2006(1): 27-30.
Chang Jing. Management countermeasures of recycling and reusing of waste mobile phone[J]. Recycling Research, 2006(1): 27-30.

[10] 闫鹏, 池涌. 废弃印刷线路板高温燃烧时溴的迁移转化特性研究[J]. 能源与环境, 2013(3): 59-65.
Yan Peng, Chi Yong. Study on the transfer and conversion characteristics of bromine in combustion of waste printed circuit boards at high temperature[J]. Energy Engineering, 2013(3): 59-65.

[11] 朱益群. 废弃电子线路板资源化再生利用技术现状和探索[J]. 企业技术开发, 2014, 33(3): 4-5.
Zhu Yiqun. Status quo and exploration of resource recycling technology of waste electronic circuit board[J]. Technological Development of Enterprise, 2014, 33(3): 4-5.

[12] 刘韵, 阮久莉, 郭玉文, 等. 废手机电路板金的浸提方法比较研究[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(1): 38-41.
Liu Yun, Run Jiuli, Guo Yuwen, et al. Comparison study of gold leaching methods of waste printed circuit boards(PCBs) from mobile phones[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(1): 38-41.

[13] 钟俊. 非氰浸金技术的研究及应用现状[J]. 黄金科学技术, 2011, 19(6): 57-61.
Zhong Jun. Research and application of non cyanide gold leaching technology[J]. Gold Science and Technology, 2011, 19(6): 57-61.

[14] 赵英. 废弃印刷线路板资源化回收处理的研究进展[J]. 资源节约与环保, 2013(10): 171-172.
Zhao Ying. Research progress of waste printed circuit board recycling[J]. Resources Economization & Environment Protection, 2013(10): 171-172.

[15] 杨建潇. 探秘贵屿: 全球最大的"电子垃圾处理厂"[J]. 资源再生, 2014(3): 33-36.
Yang Jianxiao. Quest Guiyu: the world's largest e-waste disposal plant[J]. Resource Recycling, 2014(3): 33-36.