

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 零排放体系回收废弃铜基镀锡板表面的锡

刘梦宇, 张旭, 肖祥, 张云彭, 白鹏辉

昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TF814; TF803.2; X76 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0063-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.009

摘要 为了有效回收废弃铜基镀锡电路板表面的锡金属, 试验采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 体系进行退镀处理, 详细考察了铜离子质量浓度、初始硫酸浓度、温度、时间等因素对脱锡率的影响, 并进行了循环试验。试验结果表明, 在铜离子质量浓度 0.4 g/L、液固比为 57 mL/g、硫酸浓度 50 g/L、氯离子浓度 3.65 g/L、搅拌速度 600 r/min、反应温度 70 °C、反应时间为 12 min 的条件下取得了较优的脱锡效果, 镀层锡的脱锡率达到 98.54%, 锡进入溶液中转化成 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} , 退镀后液添加 H_2O_2 进一步氧化变成 Sn^{4+} , 溶液中的 Sn^{4+} 大部分水解以 β -锡酸沉淀形式分离, 获得干燥的 β -锡酸产物, 含锡量高 69.34% ~ 69.89%; 五次循环试验的脱锡率在 98.5% 左右, 检测结果表明 Cu^{2+} 基本没有损失, 退镀液能够形成循环。该体系解决了置换过程中金属铜覆盖在表层从而影响脱锡效果的问题, 提高了脱锡效率, 可高效剥离镀锡层和基板; 该方法能够循环利用退镀液, Cu^{2+} 置换脱锡后变为 Cu^+ , 通过添加 H_2O_2 , 将退镀后液中的 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 后能再次脱锡。

关键词 铜基镀锡电路板; 锡; β -锡酸; 循环利用; 铜

根据美国地质调查局 2020 年公布的数据, 全球锡储量为 430 万 t, 按照近五年的开采速度 29.7 万 t/a, 假设没有可替代资源及不循环再利用, 锡储量仅够开采不到 14 年, 锡资源短缺即将成为全世界的问题^[1]。虽然我国是锡资源最为丰富的国家^[1-2], 占全球 23%, 但随着电子工业的迅速发展, 焊锡及镀层锡的用量在逐步增长, 损耗的镀锡边角料及镀锡废料日渐增多^[3], 从其中回收锡资源不仅能提前应对未来锡资源短缺的问题还能带来良好的经济效益, 因此回收废料的镀层锡具有重要的研究意义。目前, 铜基镀锡废料的回收工艺方法主要有热解法、电化学法、化学法等^[4-5]。热解法^[5]是利用锡、铜的熔点差 850 °C 左右, 在适当的温度下对镀锡废料进行热解液化, 铜和锡可分别以固态、熔化态存在, 从而进行分离回收, 但由于能耗高、成本高限制了大规模应用; 电化学法是选择合适的电解液, 在电解槽中将金属废料作为阳极^[6-7], 在外通直流电的条件下, 控制电解电压使金属废料溶解分离, 但由于电解液循环再利用困难、电解效率不高制约其规模化发展。

化学法是利用锡和铜的不同化学性质, 一般通过加入只能与锡或铜反应的酸性溶剂, 将铜和锡单独分离回收^[8-9]。化学法脱锡的工艺流程相对简单, 同时金属回收率高, 因此其应用范围较广, 但退镀液不能循环使用而增加成本, 产生废液是限制化学法回收镀锡铜基废料的主要原因, 对退镀液的循环利用是近二十年来的研究热点^[10-15]。本文采用超声波清洗预处理表面 + $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 体系化学置换法进行了废弃铜基镀锡板表面锡的回收研究, 既取得了较好的脱锡效果, 又能循环利用退镀液, 解决了产生废液的问题。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为浙江某厂回收的铜基镀锡片状电路板边角料, 中间为铜锡合金层, 两面为镀锡层, 所用试验仪器及试剂见表 1。

表 1 主要试验仪器及试剂
Table 1 Main test instruments and reagents

名称	型号	生产公司
集热式恒温加热 磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
高精度电子天平	Adventure AR1140	梅特勒-托利多仪器(上海)有 限公司
X 射线荧光分析仪	XRF-1800	日本岛津
自动三重蒸馏水器	SZ-97	上海亚荣生化仪器厂
原子吸收分光光谱仪	AA-6300	日本岛津
电热鼓风干燥箱	DHG-9035A	上海一恒科学仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限责任公司
超声波清洗仪	SK6210HP	上海科导超声仪器有限公司
硫酸	AR	成都市科龙化工试剂厂
硫酸铜	AR	天津市致远化学试剂有限公司
盐酸	GR	汕滇药业有限公司
30% 过氧化氢	AR	重庆创导化工有限公司

1.2 脱锡率计算方法及试验原理

采用 GB/T 12599—2002 金属覆盖层锡电镀层技术规范 and 试验方法^[16],称取退镀前后质量差,按质量法计算镀层锡的平均质量分数 W ,计算得 $W = 1.89\%$ 。
本文反应溶液中金属铜和锡离子的价态形式都不唯一,根据金属离子质量浓度变化计算的脱锡率不够准确;退镀过程不会有生成物覆盖在表面增加质量,故脱锡率的计算可采用公式(1):

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{W \times m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中:

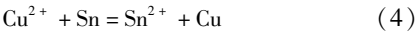
- m_1 —退镀前的质量(g);
- m_2 —退镀后的质量(g);
- W —镀层锡的平均质量分数(1.89%)。

镀层锡的剥离回收采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 体系置换法,根据标准电极电势表:

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} \quad E^\ominus = 0.342 \text{ V} \tag{2}$$

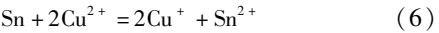
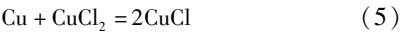
$$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn} \quad E^\ominus = -0.138 \text{ V} \tag{3}$$

从热力学角度考虑,利用二价铜离子置换锡是可行的。这一过程的主要反应式:

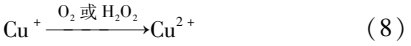
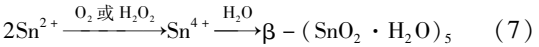


然而在实际的置换反应过程中,被置换出的铜会覆盖在镀层锡表面,进而阻止反应,导致镀层锡的脱除并不彻底、脱锡率低而增加了回收成本。

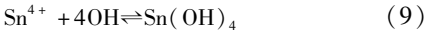
在酸性、氯离子存在条件下铜极易与二价铜发生歧化,因此增加一定氯离子能脱除掉置换过程中覆盖在镀锡层表面的铜,从而提高了脱锡率,这一过程可能发生的主要反应式:



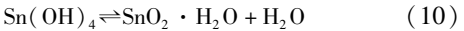
在试验过程中发现,退镀后液在未添加任何氧化剂的条件,冷却静置一段时间后底部出现了白色沉淀物;这说明酸性溶液中 Sn^{2+} 易被空气氧化成 Sn^{4+} ,进一步水解生成偏锡酸沉淀。酸性条件下,亚铜也极易被氧化变成铜离子,因此退镀后液可以通过鼓入空气(或氧气)或加入合适的氧化剂如 H_2O_2 ,将 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 来循环再利用,同时 Sn^{2+} 易被氧化变成更稳定的 Sn^{4+} ,最终 Sn^{4+} 水解转变为 β -锡酸沉淀而分离回收。溶液中添加的氯离子质量浓度并不高,在加热氧化的条件下,绝大部分 Sn^{2+} 或 Sn^{4+} 将会形成更稳定的络合物,以 β -锡酸沉淀的形式分离出来,即使有少部分 Sn^{2+} 或 Sn^{4+} 形成 SnCl_2 、 SnCl_4 或 SnSO_4 ,当锡离子达到一定浓度,也会向络合物转化。主要反应式:



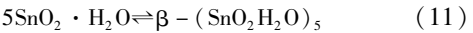
在溶液中, Sn^{4+} 进一步发生水解反应:



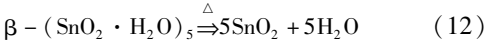
从脱了水的结构式可视为:



最终 5 个 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 聚合形成了 β -锡酸:



β -锡酸是一种白色沉淀,进行焙烧后可得到二氧化锡,反应如下:



综上所述, Cu^{2+} 置换 Sn 的反应会形成金属铜覆盖在表面抑制反应的进行,同时溶液中的 Cu^{2+} 会变成金属铜沉淀而损失;采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 体系置换锡,酸性条件下, Cl^- 的存在使金属铜变为 Cu^+ ,通过添加 H_2O_2 能将 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 循环再利用,同时能将进入溶液中的 Sn^{2+} 氧化变成更稳定的 Sn^{4+} ,最终大部分 Sn^{4+} 水解转变为 β -锡酸沉淀而分离回收。

1.3 试验步骤及工艺流程

首先使用超声波清洗仪对原料表面进行预处理,能很好地清洗覆盖在镀锡层表面的脏物,随后按一定的比例投入到退镀液中;在恒定温度、固定搅拌速度下反应一段时间,随后停止反应;将浸出物与浸出后液进行液固分离,分离水洗后可得到铜锡合金基体和退镀后液。铜锡合金基体可直接回收重新熔炼,镀层锡进入退镀后液中;本文加入 1 mL 质量分数 30% 的 H_2O_2 加速氧化退镀后液中的 Cu^+ 和 Sn^{2+} ,工业实践时可采用空气氧化;随后分离回收 Sn^{4+} 水解形成的高锡产物 β -锡酸沉淀,获得的 β -锡酸产物纯度高不需再处理杂质,焙烧后可得到纯净的二氧化锡产品,而氧化后液可直接循环回退镀液中继续浸取镀层锡。

工艺流程可见图 1。

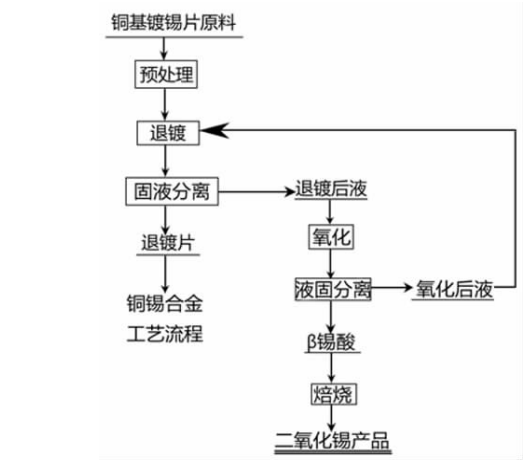


图1 废弃铜基镀锡片的回收工艺流程
Fig. 1 Recycling process flow of waste copper - based tin plating sheet

2 结果与讨论

2.1 镀层锡平均质量分数 W 的验证

为了验证试验原料镀层锡平均质量分数 W 的准确性,使用 W 计算出理论厚度对比 X 射线荧光光谱仪测量的原料镀锡层厚度,验证镀层锡平均质量分数 W 的准确性。随机选取 9 片原料裁剪成大小形状一样的长方形长片,假设两面的镀锡层厚度一样,按照下列公式(13)计算其单面镀锡的理论厚度 h :

$$h = \frac{m \times W}{9 \times a \times b \times \rho} \tag{13}$$

式中: W —镀层锡平均质量分数(由前文可知, $W = 1.89\%$); ρ —锡的密度(7.28 g/cm^3); m —九片原料的总质量(g); a —九片原料的平均长度(cm); b —九片原料的平均宽度(cm)。

根据式(13),带入 $m = 11.427\text{ g}$, $a = 6.836\text{ cm}$, $b = 10.50\text{ cm}$,计算出厚度为 $h = 2.30\text{ }\mu\text{m}$;在原料中随机选取 10 片,清洗干燥后用 X 射线荧光光谱仪测量每片的厚度,结果见图 2。

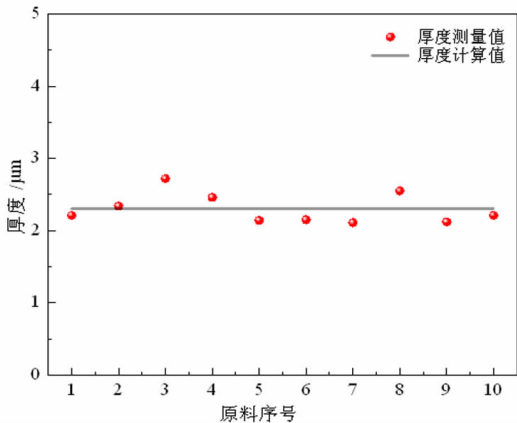


图2 厚度计算值与测量值的对比
Fig. 2 Comparison between calculated and measured thickness

从图 2 中可看出,计算的原料锡层理论厚度与 XRF 测量的镀锡层厚度结果一致,测量值和计算值的最大偏差为 $0.42\text{ }\mu\text{m}$,这证明了镀层锡平均质量分数 W 具有较高的准确性,采用公式(1)计算脱锡率准确可靠。

2.2 初始硫酸浓度对脱锡率的影响

试验将退镀液的体积定为 200 mL ,根据溶液中铜浓度 0.4 g/L 计算出退镀液中铜的总金属量,由置换反应式,计算出铜的总金属量所能置换锡的总质量;根据镀层锡平均质量分数 1.89% 及置换锡的总质量,计算出对应添加原料的总质量,维持溶液中消耗 Cu^{2+} 和剩余 Cu^{2+} 各占总铜的 $1/2$,添加该计算原料总质量的 $1/2$ 左右进行退镀试验,实际添加原料的总质量为 3.5 g ;退镀液的体积 200 mL 与实际添加原料总质量 3.5 g 之比为 57 mL/g 即为液固比。

在铜离子质量浓度 0.4 g/L 、液固比为 57 mL/g 、氯根浓度 3.65 g/L 、反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 8 min 、搅拌速度 600 r/min 的条件下,加入不同量的硫酸,研究了硫酸浓度对镀层锡的脱锡率的影响,结果见表 2。

表2 初始硫酸浓度对镀层锡脱除率的影响
Table 2 Effect of initial sulfuric acid concentration on tin removal rate of coating

初始硫酸浓度/(g · L ⁻¹)	0.131	20.131	40.131	50.131	60.131
脱锡率/%	79.87	77.63	76.04	75.78	75.62

从表 2 中可知,微量的硫酸浓度变化对退镀过程的脱锡率影响并不大,初始硫酸浓度每间隔 20 g/L ,脱锡率变化在 $0.016\% \sim 2.24\%$ 之间;在初始硫酸浓度 $40 \sim 60\text{ g/L}$ 之间时脱锡率仍在下降但变化趋于平缓,因此增加一个初始硫酸浓度 50 g/L 的点加以验证变化规律。

从表 2 中可知,脱锡率随着初始硫酸浓度的增加而降低,这表明随着初始硫酸浓度增大会抑制了刻蚀反应速率。当初始硫酸浓度为 50.131 g/L 时,脱锡率达 75.78% ;随着酸浓度继续增加,脱锡率降低趋势变缓。在酸性条件下,有利于一价铜离子转化为二价铜离子,形成铜的循环;同时需要利用 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 氧化水解进行循环和分离,酸浓度又不宜过高。综合考虑,为了加快反应进程的同时控制循环过程,本文后面的研究条件确定硫酸浓度为 50 g/L 左右,使初始氢离子质量浓度为 1.02 mol/L 。

2.3 初始铜离子质量浓度对脱锡率的影响

在硫酸浓度 50 g/L 、氯根浓度 3.65 g/L 、反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 12 min 、液固比 57 mL/g 、搅拌速度 600 r/min 的条件下,研究初始铜离子质量浓度对脱锡

率的影响,结果见图 3。

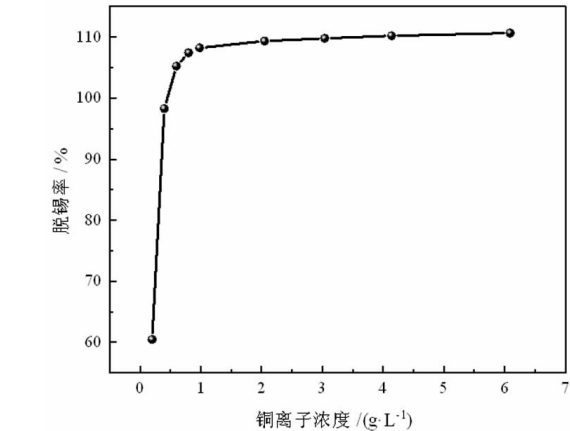


图 3 初始铜离子质量浓度对脱锡率的影响
Fig. 3 Effect of initial copper ion concentration on tin removal rate

由图 3 中可知,随着初始铜离子质量浓度的增大,脱锡率增加。当初始铜离子质量浓度为 0.2 g/L 时脱锡率增加速率较快。当初始铜浓度为 0.4 g/L 时,脱锡率达到较大值 98.28%。当初始铜离子质量浓度超过 0.8 g/L 后脱锡率增长趋缓,这表明反应速率的限制因素已改变;脱锡率的增加是因为铜离子质量浓度增大加快了反应速率,在相同时间内能置换更多的锡。当铜离子增到 2 g/L 后化学反应速率受铜离子质量浓度的影响变小;试验过程中发现相同反应时间内,初始铜离子质量浓度高于 0.6 g/L 后,会刻蚀少部分合金基体中的锡,从而导致脱锡率超过 100%;继续增加铜离子质量浓度,脱锡率变化趋势变缓并不会无限制增加。

在退镀后液中添加 1 mL 质量分数 30% 的 H₂O₂ 氧化 0.5 h,分离沉淀后补充蒸馏水使氧化后液至同一体积,使用火焰原子吸收光谱法测量了退镀前及氧化后铜离子质量浓度,发现初始铜离子质量浓度 ≤ 0.4 g/L 时氧化后液的铜浓度基本保持不变,数据见表 3。

表 3 退镀前及氧化后溶液中的铜浓度 / (g · L⁻¹)
Table 3 Copper concentration in solution before stripping and after oxidation

退镀前铜浓度	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2
氧化后铜浓度	0.198	0.397	0.608	0.81	1.12	2.13

从表 3 数据可以看出,当初始铜离子质量浓度大于 0.4 g/L 后,氧化后液的铜离子质量浓度有所增加;由于铜离子质量浓度增大反应速率加快,当镀层锡被退镀完后,原料合金基体中的少量铜会被刻蚀进入溶液中,从而增大了铜离子质量浓度,当氧化后液中铜浓度增大到一定量后可以加入过量含锡原料,铜离子以金属铜析出从而降低铜浓度。综合考虑有效利用率及

控制刻蚀程度,当铜离子质量浓度 0.4 g/L 时为优选条件。

2.4 反应温度对脱锡率的影响

在铜离子质量浓度 0.4 g/L、硫酸浓度 50 g/L、液固比为 57 mL/g、氯根浓度 3.65 g/L、应时间为 10 min、搅拌速度 600 r/min 的条件下,研究了反应温度对脱锡率的影响,结果见图 4。

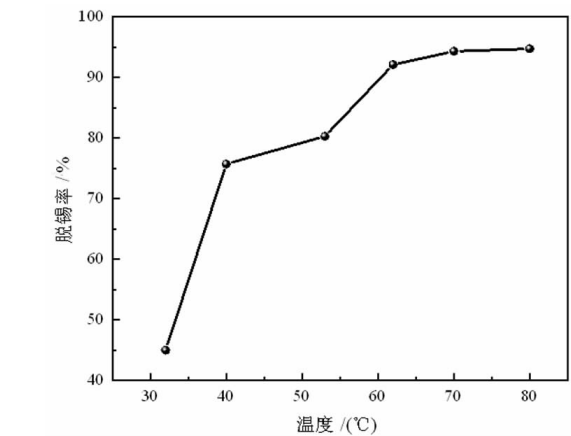


图 4 反应温度对脱锡率的影响
Fig. 4 Effect of reaction temperature on tin removal rate

由图 4 可知,随着反应温度的增加脱锡率在不断增长,常温下该反应的速率较慢,需要增加一定温度提高速率;当温度达到 70 °C 时脱锡率达较大值,为 94.28%;70 °C 后脱锡率的增加趋于平缓,考虑到能耗,退镀过程溶液温度的较优条件为 70 °C。

2.5 反应时间对脱锡率的影响

在反应温度 70 °C、铜离子质量浓度 0.4 g/L、硫酸浓度 50 g/L、液固比为 57 mL/g、氯根浓度 3.65 g/L、搅拌速度 600 r/min 的条件下,研究了反应时间对脱锡率的影响,结果见图 5。

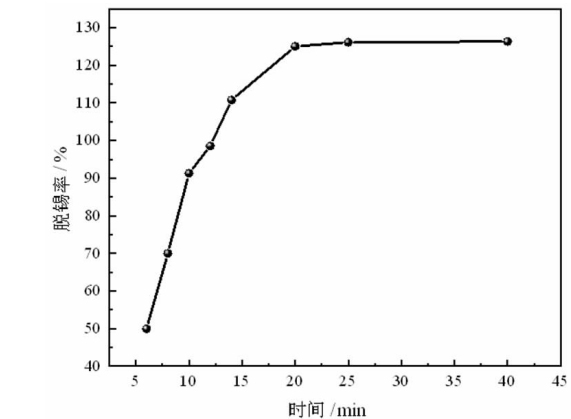


图 5 反应时间对脱锡率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on tin removal rate

从图 5 可知,随着反应时间的增加,脱锡率不断升高。当反应时间为 12 min 时,脱锡率达 98.54%,表明镀层锡已基本退镀完全;随着反应时间的持续增加,脱锡率超过了 100%,表明镀层锡被完全刻蚀后,合金基体中的锡被腐蚀了一部分。当反应持续到 20 min 后脱锡率已基本不再增长,同时观察到退镀后的合金基体表面变黑,这表明基体表面覆盖了一层氧化膜阻止了进一步刻蚀反应的发生。

2.6 退镀液的循环试验

在铜离子质量浓度 0.4 g/L、液固比 57 mL/g、硫酸浓度 50 g/L、氯根浓度 3.65 g/L、搅拌速度 600 r/min、温度 70 ℃、反应时间为 12 min 的条件下,使用退镀液循环脱除相同质量的原料五次,每次循环在退镀后液中添加 1 mL 质量分数 30% 的 H₂O₂ 氧化 0.5 h,分离沉淀后补充蒸馏水使氧化后液至同一体积,随后使用该溶液添加原料继续脱锡,脱锡率的变化见图 6。

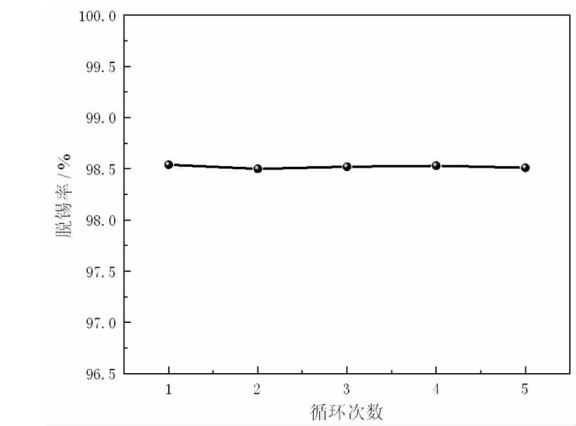


图 6 循环次数所对应的脱锡率
Fig. 6 Tin removal rate corresponding to the number of cycles

从图中可以看出五次循环试验的脱锡率变化基本不大,同时火焰原子吸收光谱法测量氧化后液中铜离子质量浓度变化在 0.395 ~ 0.402 g/L 之间,与初始铜离子质量浓度基本一致。结果表明退镀液中铜离子基本没有损失,能够形成循环,同时获得了较好的循环脱锡效果。

2.7 产物的含锡量

在铜离子质量浓度 0.4 g/L、液固比 57 mL/g、硫酸浓度 50 g/L、氯根浓度 3.65 g/L、搅拌速度 600 r/min、温度 70 ℃、反应时间为 12 min 的条件下,加入原料进行脱锡试验,锡进入溶液中转化成 Sn²⁺、Sn⁴⁺,退镀后液添加 H₂O₂ 进一步氧化变成 Sn⁴⁺,溶液中的 Sn⁴⁺ 大部分水解以 β-锡酸沉淀形式分离回收,少部分 Sn⁴⁺ 留在溶液中,待加入下批原料后 Sn⁴⁺ 浓度增大再次水解回收,液固分离后获得 β-锡酸产物及退镀片,β-

锡酸产物焙烧后可得到纯净的二氧化锡产品,清洗后的退镀片可直接回收重新熔炼。

使用 XRF 测量原料退镀前后及原料中间层基体的主要化学成分(% ,质量分数),退镀前:Cu 76.89、Sn 23.08、Fe 0.03,退镀后:Cu 95.28、Sn 4.42、Fe 0.03,原料中间层基体:Cu 96.40、Sn 3.57、Fe 0.03。从退镀前后锡元素含量占比来看,锡含量明显降低,对比原料中间层基体锡元素含量占比,表明原料表面镀锡已基本脱落。

β-锡酸的分子式为(SnO₂ · H₂O)₅,最大理论含锡量为 70.36%,测量 β-锡酸产物的含锡量如表 4 所示:

表 4 β-锡酸产物的含锡量
Table 4 Tin content of β-stannic acid products

产物编号	1	2	3	4	5
含锡量/%	69.89	69.34	69.49	69.80	69.53

溶液体系和原料成分中只有铜和锡离子会进入到产物中,同时 XRF 检测出的成分仅含铜和锡,因此由表 4 数据结果及检测可知,产物中杂质铜的含量在 0.47% ~ 1.02% 之间,产物的含锡量高,不需再处理。

3 结论

(1)利用化学置换法 H₂SO₄ - CuSO₄ - Cl⁻ 体系回收废弃铜基镀锡电路板的镀层锡,在铜离子质量浓度 0.4 g/L、硫酸浓度 50 g/L、反应温度 70 ℃、反应时间为 12 min 的条件下,在较短的反应时间下能获得较高的退镀效率,脱锡率可达 98.54%;由于该体系会腐蚀基体,如果考虑刻蚀程度,应控制合理的反应时间或调整适当的反应条件。

(2)退镀的锡氧化后以 β-锡酸沉淀的形式从溶液中分离出来,产物杂质少、含锡量高,不需再处理,焙烧后可获得纯净的二氧化锡产品,本试验所获干燥的 β-锡酸产物含锡量达 69.34% ~ 69.89%。

(3)该体系脱除镀锡层彻底,解决了置换过程中铜覆盖在表层从而影响脱锡效果的问题;退镀前后溶液中的铜基本没有损失,退镀后液可以通过添加 H₂O₂ 将 Cu⁺ 氧化为 Cu²⁺ 循环再利用,解决了退镀液不能循环产生废液的问题。

参考文献:

[1] 陈丛林,张伟. 全球锡矿资源现状及供需分析[J]. 矿产保护与利用, 2021,41(4):172-178.
CHEN C L, ZHANG W. Study on the current situation and analysis of supply and demand of global tin resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021,41(4):172-178.
[2] 中国 Sn 资源分布情况[J]. 能源与节能,2021(2):6.
Distribution of Sn resources in China[J]. Energy and Energy Conservation, 2021(2):6.
[3] 杨繁明,申培,龚志强,等. 我国镀锡板产业的发展现状及未来发展趋势[C]//第十四届中国科协年会第 8 分会场:钢材深加工研讨会论

- 文集. 中国金属学会, 2012: 48 – 51.
- YANG F M, SHEN P, GONG Z Q, et al. Progresses of tinplate industry in China and its development tendency[C]//The 8th Sub Venue of the 14th Annual Conference of China Association for Science and Technology: Proceedings of seminar on steel deep processing. China Metal Society, 2012: 48 – 51.
- [4] 周益辉, 曾毅夫, 龙桂花, 等. 废弃电路板电子元件和焊锡的分离回收技术[J]. 资源再生, 2011(2): 64 – 67.
- ZHOU Y H, ZENG Y F, LONG G H, et al. Separating and recycling of electronic components and solder from waste printed circuit boards[J]. Resource Regenerating, 2011(2): 64 – 67.
- [5] 付嘉琦, 陈小平, 林敏, 等. 废镀锡铜料中铜锡分离回收技术[J]. 能源研究与管理, 2020(3): 6 – 12.
- FU J Q, CHEN X P, LIN M, et al. Separation and recovery of copper and tin of scrapped tinned copper materials[J]. Energy Research and Management, 2020(3): 6 – 12.
- [6] 陈亮, 王勇, 熊振坤, 等. 从电子脚镀锡铜针中回收锡和铜[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(9): 15 – 18.
- CHEN L, WANG Y, XIONG Z K, et al. Recovery of tin and copper from electronic foot tin plated copper needle[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(9): 15 – 18.
- [7] RUDNIK E, BAYARAA E. Electrochemical dissolution of smelted low – grade electronic scraps in acid sulfate – chloride solutions[J]. Hydrometallurgy, 2015, 159: 110 – 119.
- [8] KIZAKI Y, HIGUCHI K, HONMA S, et al. Ni – solder (Pb/Sn) selective wet – etching method in acidic solutions[J]. Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, 1999, 2(1): 29 – 34.
- [9] AHN J W, SEO J S. Nitric acid leaching of electronic scraps and the removal of free nitric acid from the leaching solution for the recovery of copper and tin[J]. 2009, 18(5): 44 – 51.
- [10] 李元山, 李德良. 印制板循环再生型退锡剂的研制[J]. 电子工艺技术, 2001(5): 211 – 213.
- LI Y S, LI D L. Study and development of recycled tin – lead stripper for PCB[J]. Electronics Process Technology, 2001(5): 211 – 213.
- [11] LEE M S, AHN J G, AHN J W. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution[J]. Hydrometallurgy, 2003, 65(1/2/3): 23 – 29.
- [12] KERR C. Sustainable technologies for the regeneration of acidic tin stripping solutions used in PCB fabrication[J]. Circuit World, 2004, 30(3): 51 – 58.
- [13] TIINA K, TANSKANEN J, KUOKKANEN T. Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2007, 49(3): 217 – 243.
- [14] ROY S, BUCKLE R. The recovery of copper and tin from waste tin stripping solution part II: kinetic analysis of synthetic and real process waste[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68: 185 – 192.
- [15] 彭准, 伍泽广, 万炜, 等. 废旧镀锡覆铜板表面锡回收及其制备二氧化锡的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 141 – 146.
- PENG Z, WU Z, WAN W, et al. Experimental study on the recovery of Tin on the surface of scrap Tin – coated copper plate and the preparation of Tin dioxide[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 141 – 146.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 金属覆盖层锡电镀层技术规范 and 试验方法: GB/T 12599—2002[S]. 北京: 中国机械工业联合会, 2002.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Technical specifications and test methods for tin Electrodeposited coatings of metal coatings: GB/T 12599—2002[S]. Beijing: China Machinery Industry Federation, 2002.

Recovery of Tin on the Surface of Waste Copper – based Tinplate by $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ Zero Emission System

LIU Mengyu, ZHANG Xu, XIAO Xiang, ZHANG Yunpeng, BAI Penghui

Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: In order to effectively recover the tin metal in the waste copper – based tin plating circuit board, the $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ system was used for treatment in the experiment. The effects of copper ion concentration, initial sulfuric acid concentration, temperature, time and other factors on the tin removal rate were investigated in detail, and the cycle test was carried out. The experimental results show that the optimal tin removal effect is achieved under the conditions of 0.4 g/L copper ion concentration, 57 mL/g liquid – solid ratio, 50 g/L sulfuric acid concentration, 3.65 g/L chlorine ion concentration, 600 r/min stirring speed, 70 °C reaction temperature and 12 min reaction time. The tin removal rate of the coating reached 98.54%, and tin was transformed into Sn^{2+} and Sn^{4+} in the solution. After deplating, H_2O_2 was added to the solution to further oxidize it into Sn^{4+} . Most of the Sn^{4+} in the solution was separated in the form of β – tinnic acid precipitation, and the tin content of the dried β – tinnic acid product was 69.34% – 69.89% higher. The tin removal rate after five cycles is about 98.5%, the test results show that Cu^{2+} basically has no loss, and the deplating solution can form a cycle. The system solves the problem that metal copper covers on the surface during the replacement process, which affects the effect of tin removal, improves the efficiency of tin removal, and can effectively strip the tin coating and substrate. Cu^{2+} is changed into Cu^+ after displacement and tin removal. By adding hydrogen peroxide, Cu^+ in the deplating solution is oxidized to Cu^{2+} , so this method can recycle the tin removal solution.

Keywords: copper based tinned circuit board; tin; β – stannic acid; recycling; copper

引用格式: 刘梦宇, 张旭, 肖祥, 张云彭, 白鹏辉. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ 零排放体系回收废弃铜基镀锡板表面的锡[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 63 – 68.

LIU Mengyu, ZHANG Xu, XIAO Xiang, ZHANG Yunpeng, BAI Penghui. Recovery of tin on the surface of waste copper – based tinplate by $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cl}^-$ zero emission system[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 63 – 68.