

文章编号:1673-9981(2011)01-0017-04

废弃印刷电路板综合回收技术评述

尧应强^{1,2}, 徐晓萍¹, 刘勇¹, 邱显扬¹

(1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650; 2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要:废弃的印刷电路板具有污染环境和潜在资源的双重特性, 因此无论从环境保护, 还是从资源利用上来讲, 对废弃印刷电路板的综合回收再利用都具有极其重要的意义. 本文主要介绍了当前废弃印刷电路板的各种综合回收技术.

关键词:废弃印刷电路板; 综合回收; 传统技术; 新兴技术

中图分类号: X7

文献标识码: A

线路板是电子产品的重要部件之一, 随着电子工业的迅猛发展及电器产品更新换代速度的加快, 废弃印刷线路板的数量也与日俱增. 这些废弃物含有大量的有毒物质, 其中包括铅、水银、镉及有机污染物, 这些污染物长期残留于环境中, 会造成持久的污染. 同时废弃印刷线路板中还含有大量的有价金属, 如铜、铝、铁、镍、铅、锡、锌等以及金、银、钯、铑等贵金属, 具有很高的回收价值^[1]. 因此, 对废弃印刷线路板的回收利用, 既治理了环境污染, 又降低了对自然资源的消耗.

1 废弃印刷线路板的综合回收技术

目前, 对废弃印刷线路板的回收处理有机械分离法、焚烧法、常温热解法、湿法冶金等传统方法以及真空热解法、微波热解法、生物处理法、超临界流体法以及热解+熔析结晶工艺法等新兴技术.

1.1 机械分离法

机械分离法是将废弃印刷线路板进行机械破碎, 使金属和非金属得到单体解离, 再根据各组分物理性质的不同而实现分选回收.

1.1.1 破碎

破碎的主要目的是使废弃印刷线路板中各组分尽可能实现单体解离, 以便提高后续作业的分选效

率. 将废弃印刷线路板破碎至 0.6 mm 以下时基本达到了 100% 的解离^[2]. 日本 NEC 公司采用剪切破碎机 and 特制的具有剪断和冲击作用的磨碎机两级破碎回收工艺, 在线路板粉碎至 0.1~0.3 mm 时, 各组分达到了很好的解离效果^[3]. 德国 DBURC^[4] 公司研发的四段式机械处理新工艺: 预破碎→液氮冷冻后破碎→筛分→静电分选可以回收小于 0.1 mm 的颗粒. 在粉碎过程中持续通入液氮不仅有利于线路板的破碎, 还避免了有害气体的产生.

1.1.2 分选

分选工序主要是利用废弃印刷线路板中材料的形状、磁性、电性和密度的差异进行分选. 主要有干法分选和湿法分选两大类. 其中干法分选包括干式筛分、磁选电选及气流分选; 湿法分选有旋流器、摇床等分选法.

对废弃印刷线路板的解离特性分析表明, 金属颗粒主要富集在 0.208~0.417 mm 和大于 0.417 mm 两个粒级中, 而非金属颗粒则集中在细粒级中^[5]. 因而金属颗粒和非金属颗粒可采用不同筛孔尺寸的干式筛分机进行分离.

电选有静电分选和涡流分选两种. 温雪峰等人^[6]通过静电分选, 在 0.5~2 mm 粒级的金属富集体中, 铜和铝的回收率分别达到 95% 和 90%; 在 0.074~0.5 mm 粒级中的绝大部分金属也得到了

收稿日期: 2010-10-28

作者简介: 尧应强(1987—), 男, 江西抚州人, 硕士研究生.

回收。李佳^[7]通过对线路板的破碎和高压静电分离研究,设计制造了一套处理废旧印刷线路板的生产线,系统在正常运行时的处理量可达 300 kg/h,分选效率达到 90%。Zhang Shunli 等人^[8]利用涡流分选机从废弃印刷线路板中回收金属铝,获得品位 $w(\text{Al})=85\%$,回收率 90% 以上的金属铝富集体。日本专利^[9]显示,物料采用锤式破碎机破碎至 0.8 mm,将粗颗粒以涡流分选,细颗粒用静电分选进行处理,分选产物中 Cu 的品位分别高达 90.1% 和 96.0%。

气流和摇床分选是根据各种物料的粒度或密度的不同,借助流体动力和机械力的作用,造成适宜的松散分层和分离条件,以达到各组分的分离。殷进^[10]对废弃电路板的破碎解离与气流分选的研究结果表明,通过控制一定的气流速度,金属的回收率可以达到 95% 以上。丁涛等人^[11]通过气流分选法研究了粉碎后的废弃印刷线路板中的金属与非金属,发现颗粒粒度在 0.3 mm 左右时分选效果最佳。温雪峰等人^[12]研究了“湿法破碎+水力摇床分选”工艺,发现当废弃印刷线路板的解离粒度为 0.5 mm 时,其中的金属采用普通摇床就可以实现综合回收。

1.2 热处理技术

1.2.1 焚烧法

焚烧法^[13]是将废弃的线路板或边角料经过机械破碎后,送入焚化炉中焚烧,直接将电路板中的树脂等可燃成分燃烧分解为有机气体,剩下的残渣富含金属及玻璃纤维等。将残渣粉碎后送往金属冶炼厂进行金属回收,有机气体则送入二次焚化炉作进一步燃烧处理。该法操作简便,可以处理所有形式的电子废弃物。但电子废弃物中的阻燃剂含有大量的溴或氯,燃烧后会产生高毒性物质,对环境造成二次污染。

1.2.2 热解法

近年来,采用热解技术处理废弃印刷线路板受到广泛关注。线路板热解后,树脂转化为可存储的热解气、热解油等高品质能源,玻璃纤维与金属不再黏结在一起,并滞留在残留物中。金属片可直接送冶炼厂回收,热解后的玻璃纤维用于复合材料的再生产^[14]。热解法分为常压热解、真空热解及微波热解等。

1.2.2.1 常压热解

热解是在还原性或惰性气氛中,在一定温度下

进行的裂解反应。反应完成后生成由有机聚合物分解而成的油状烃化合物和气体等,可用作燃料或化工原料,同时生成的无机组分如玻璃纤维、 CaCO_3 和其它固体产物可回收用于复合材料的再生产。

Chien 等人^[15]在 823 K 高温下对废弃印刷线路板热解 30 min,回收到约 40.6% 的液态油、24.9% 的混合气体及 34.5% 的固体残渣。相关文献显示^[16],等量碳酸钙与废旧线路板在 600 °C 共热解时,生成 75.6% 的无机卤,其中有 70.62% 被束缚于固体残渣中,达到了脱卤的目的。

1.2.2.2 真空热解法

真空热解^[17]是在反应压力低于大气压下进行的热化学反应。在较低的压力下,线路板中的聚合有机物可在较低的温度下分解为挥发性组分,进而冷凝为具有高热值的热解燃料油。另外,真空还能促使线路板热解产物快速挥发,缩短其在热解区的停留时间,从而避免了二次裂解反应^[18]。丘克强等人^[19]在真空热解实验过程中发现,真空度对热解产物的产率有重要影响,适宜的真空度有利于提高热解油的产率,在真空度为 15 kPa 时热解油的产率最高。

1.2.2.3 微波热解法

微波回收法的过程^[20]是:先将线路板粉碎,放入坩埚中用微波加热,使其中的有机物分解挥发出来;加热到 1400 °C 左右,余下的废料(绝大多数为玻璃纤维和金属)熔化形成玻璃化物质,冷却后,废料中的金、银和其它金属就以小珠的形式分离出来,剩余的玻璃质物质可回收作建筑材料。

韩增玉等人^[21]研究了采用微波加热浸出废弃印刷线路板中的铁和锌。其工艺条件为:在 5 g 金属物质中加入 50 mL,浓度为 3 mol/L 的硫酸,微波功率 793 W,辐照时间 120 s,在此条件下,铁和锌的浸出率分别为 74.4% 和 93.2%。还有文献表明^[22],废弃印刷线路板上的塑料可以通过微波辐照和化学活化法制成有一定吸附能力的活性炭。

采用微波处理废弃印刷线路板工艺简单、清洁、易于操作、处理成本低。尤其是可有效地避免二噁英的产生,大幅降低有机污染物的排放,减少对环境的危害。

1.3 湿法冶金

湿法冶金回收法是指利用在废弃印刷线路板中的绝大多数金属能溶解于硝酸、硫酸、王水等介质而进入液相的特点,使绝大部分金属与其他物料分离,

然后回收液相中的金属.采用湿法冶金处理废弃印刷线路板的缺点是要消耗大量的硝酸、盐酸等化学试剂,且在处理过程中会产生强酸和有毒的氰化物废液,如处理不当将会造成严重的二次污染,且废液废渣的处理成本较高.

1.4 生物处理法

生物处理法应用于废弃印刷线路板的综合回收是近几年发展起来的新兴技术,该技术利用某些微生物在金属矿物表面的吸附作用及微生物的氧化作用来解决难浸金属矿石的选冶问题.Brandl H等人^[23]研究出采用生物浸出的方法从电子废弃物中回收金属的技术.其方法是对在破碎、磁选等物理方法进行预处理过程中产生的粉尘或粒度小于0.5 mm的微细颗粒,采用生物浸出的方法来综合回收各种金属.此外,据文献^[24]报道,可以通过微生物的代谢物来固定金属离子或利用微生物直接固定金属离子,以达到回收金属离子的目的.生物处理法因其成本较高而普遍用于提取贵金属,目前在电子废弃物的处理方面尚无工业应用.

1.5 超临界流体法

超临界流体法是基于超临界流体的特殊性质对印刷线路板中的树脂粘结层进行破坏,从而实现印刷线路板中各物质的分离与回收.研究结果表明^[25],超临界流体CO₂能萃取出线路板中的溴化阻燃剂,进而破坏树脂层的粘结性,有助于线路板各层材料的分离回收.研究者在270℃,35 MPa,反应4 h的条件下,通过超临界CO₂对废弃印刷线路板的回收试验发现^[26],印刷线路板中各层材料自动分开,实现了对金属材料 and 玻璃纤维强化材料的分离和回收.孟令辉等人^[27]利用超临界水作反应溶剂,发现在超临界状态下,反应30 min后,塑料几乎完全分解,生成对苯二甲酸和乙二醇.

1.6 热解+熔析结晶工艺^[28]

热解+熔析结晶工艺是将有机物热解、真空冶金和选矿分离等技术相结合,使废弃印刷线路板中的有机物组分得到高值资源化利用.在10~60 kPa,260~450℃下进行真空热解,得到约20%以苯酚为主的热解油,将此热解油进一步提纯,最终可实现其综合利用.残渣中的贵金属采用“铅熔+熔析结晶”工艺予以回收,其它金属用“粉碎+分选”工艺回收.

2 结 语

废弃印刷线路板是电子垃圾中的重要组成部分,其增长速度快、成分复杂、难处理,利用常规的机械分离法、热处理法等技术难以充分回收其中的有价值组分;利用真空热解法、微波热解法、超临界流体法以及热解+熔析结晶工艺等新兴技术,可使废弃印刷线路板中的有价值组分得到高值资源化利用.

参考文献:

- [1] 尚海利,王平,栾晓彦.废弃印刷线路板资源化处理的研究进展[J].化工环保,2008(2):132-136.
- [2] 洪大剑.微波加热浸出废电脑主板中金属铜、铝的研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
- [3] 白庆中,王晖,韩洁,等.世界废弃印刷电路板的机械处理技术现状[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(1):84-89.
- [4] MELCHIORRE M, JAKOB R. Neuartiges verfahren zur aufbereitung von elektronikschratt-ein beitrage zur wirtschaftlichen rohstoffgewinnung[J]. Galvanatechnik, 1996,87(12):4136-4140.
- [5] 贾雨.废旧电路板的解离特性分析[J].环境污染与防治,2004,6(3):193-195.
- [6] 温雪峰,范英宏,赵跃民,等.用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究[J].环境工程,2004,4(2):78-80.
- [7] 李佳.废旧印刷电路板的破碎和高压静电分离研究[D].上海:上海交通大学,2007.
- [8] ZHANG Shun-li, ERIC F, BO A, et al. Aluminum recovery from electronic scrap by high-force eddy current separation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1998,23:225-241.
- [9] IZUMIKAWA CHIAKI. A method for separating and recovering valuables form composite material: Japan, JP19920352498 [P]. 1994-06-21.
- [10] 殷进.废弃印刷电路板破碎解离与气流分选研究[D].上海:同济大学,2006.
- [11] 丁涛,夏志东,毛倩瑾,等.废弃印刷线路板的气流分选研究[J].电子工艺技术,2006(6):348-351.
- [12] 温雪峰,李金惠,朱芬芬,等.我国废弃线路板的物理处理技术评述[J].矿冶,2005,9(3):58-63.
- [13] 田文杰,徐伏秋,韩敏,等.浅析电子垃圾资源化方法与现状[J].洛阳工业高等专科学校学报,2007,6(3):10-13.
- [14] MARCO I, LEGARRETA J A. Recycling of the prod-

- ucts obtained in the pyrolysis of fibre glass polyester SMC[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 69(2):187-192.
- [15] CHIEN Yi-chi, WANG H P, LIN Kuen-song, et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes[J]. *Chemosphere*, 2000, 40 (4):383-387.
- [16] 周文贤,陈烈强,关国强,等.废旧电路板与碳酸钙共热解脱卤的研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 6(1):169-174.
- [17] 甘炯,陈烈强,蔡明招,等.线路板废渣的真空热解动力学[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 2006, 3(3):20-22, 33.
- [18] 彭绍洪,陈烈强,甘炯,等.废旧电路板真空热解[J]. *化工报*, 2006, 11(11):2720-2725.
- [19] 丘克强,吴倩,湛志华.废弃电路板环氧树脂真空热解及产物分析[J]. *中南大学学报:自然科学版*, 2009, 10(5):1209-1215.
- [20] 佟志芳,毕诗文,杨毅宏.微波加热在冶金领域中应用研究现状[J]. *材料与冶金学报*, 2004, 3(2):117-120.
- [21] 韩增玉,张德华,邓杰.微波加热浸出废电路板中铁和锌的实验研究[J]. *装备环境工程*, 2010, 2(1):15-17.
- [22] 邓杰.废电路板微波综合回收新技术试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006.
- [23] BRANDL H, BOSSHARD R, WEGMANN M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2-3):319-326.
- [24] 洪大剑,张德华,邓杰.废印刷电路板的回收处理技术[J]. *云南化工*, 2006, 33(1):34-34.
- [25] WANG Hong-tao, HIRAHARA M, GOTO M, et al. Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 29(3):251-256.
- [26] 潘君齐,刘光复,刘志峰,等.废弃印刷线路板超临界CO₂回收实验研究[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 5(5):625-627.
- [27] 孟令辉,白永平,冯立群,等.超临界方法在塑料分解回收中的应用研究[J]. *中国塑料*, 1999, 13(9):76-82.
- [28] 刘勇,陈少纯,顾珩.废弃线路板资源化关键技术探讨[J]. *材料研究与应用*, 2008, 12(4):336-339.

Review on the comprehensive recovery technologies of waste printed circuit boards

YAO Ying-qiang^{1,2}, XU Xiao-ping¹, LIU Yong¹, QIU Xian-yang¹

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;*

2. *Central South University, Changsha 410083, Hunan, China*)

Abstract: Waste printed circuit boards have the dual characteristics of environment pollution and potential resources. Therefore, in terms of environmental protection, or in terms of resource utilization, the comprehensive recycling of waste printed circuit boards has great significance. This paper mainly introduces the current comprehensive recovery technologies of waste printed circuit boards.

Key words: waste printed circuit boards; comprehensive recovery; traditional technology; emerging technology