

文章编号:1673-9981(2011)04-0318-05

## 废弃线路板尾渣选冶联合提纯新工艺\*

刘勇,刘牡丹,周吉奎,刘珍珍

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

**摘要:**采用“粉碎-重力分选-生物浸出”工艺对一种铜含量为0.93%的废弃线路板尾渣进行处理。结果表明,将废弃线路板尾渣深度粉碎到粒径小于0.1 mm,经细粒摇床重选后,金属粉末中铜含量为60.21%,非金属粉末中铜含量为0.23%;采用T.f菌在25~35℃,浸出液pH=2的条件下,对非金属粉末浸出48 h,浸出渣中铜含量降低到0.07%,浸出渣为纯化的玻纤树脂复合材料,是制备高性能塑料的优质原料;生物浸出液可通过萃取-电积工艺回收其中的铜,浸出溶液可循环使用。

**关键词:**废弃线路板尾渣;深度粉碎;重选;生物浸出;玻纤树脂复合材料

**中图分类号:** X705

**文献标识码:** A

废弃线路板的资源化利用已成为全球关注的焦点,世界各国都给予了高度的重视<sup>[1]</sup>。目前,我国已成为全球第一大环氧树脂印刷电路板(PCB)生产国,也是处理电子废弃物最大的终端地,年处理电子废弃物约1000万吨,其中废弃线路板达100多万吨,处理量居世界之首。

目前,废弃线路板的处理技术主要有机械物理法、湿法冶金、火法冶金、高温热解、生物提取等<sup>[2-6]</sup>。研究过程中人们发现,这些技术基本可以有效地回收废弃线路板中的金属组分<sup>[7]</sup>,而占废弃线路板70%以上的非金属组分由于综合利用的难度较大,至今尚未得到很好地利用<sup>[8]</sup>。近几年来,对于回收废弃线路板中的非金属组分的研究日趋活跃,已形成三种基本的回收方法<sup>[9-14]</sup>:一是将废弃线路板物理粉碎后作为填料再资源化;二是将废弃线路板热解后回收可存储的热解气和热解油等高品质能源;三是用酸分解废弃线路板,回收其中的树脂和玻璃纤维。但这些方法存在各组分分离提纯不完全,环境污染严重以及工业化生产难度大等一系列问题。

为合理利用废弃线路板中的非金属组分,最大限度地实现废弃线路板中各组分的清洁回收,针对

目前处理废弃线路板工艺中存在的问题和困难,本研究将节能、环保的机械物理法与微生物技术相结合,先将废弃线路板用机械物理法处理,再将其产出的非金属组分采用“粉碎-重力分选-微生物浸出”工艺进行处理,可最大限度地降低非金属组分中的金属含量,纯化环氧玻璃纤维材料,使废弃线路板中的非金属组分直接作为高性能复合材料的原料,实现废弃线路板各组分的全值回收。

另外,在本工艺中,由于废弃线路板尾渣先经重选分离,再采用微生物进行浸出,这极大地减轻了生物浸出的处理量,为工业化生产提供了良好的条件。

### 1 试验原料与方法

#### 1.1 试验原料

本研究所用的原料为清远某企业采用“破碎-重选”工艺处理废弃线路板获得的尾渣,尾渣中残铜量为0.93%。

为确定该尾渣的粒度组成,称取200 g尾渣,分别采用2.0,1.0,0.5,0.1及0.074 mm的筛子对其进行筛分,同时研究了金属铜在各粒级物料中的分配情况,结果列于表1。

收稿日期:2011-03-25

\* 基金项目:广东省科技厅专业镇产业关键技术攻关专项(2008B080203007)

作者简介:刘勇(1966-),男,广东兴宁人,高级工程师。

表1 尾渣粒度分布及金属铜分配结果

Table 1 Particle size distribution of the tailing and copper distribution results

粒级/mm	质量/g	个别产率/%	累计产率/%	$w(\text{Cu})/\%$	铜占比/%
>2	9.7	4.85	4.85	0.51	2.66
1.0~2.0	83.5	41.75	46.6	0.53	23.79
0.5~1	75.3	37.65	84.25	0.64	25.91
0.5~0.1	14.8	7.4	91.65	3.48	27.69
0.074~0.1	7.1	3.55	95.2	2.43	9.28
<0.074	9.6	4.8	100	2.07	10.68
合计	200	100	—	0.93	100

从表1中可以看到,尾渣中粒径小于0.074 mm 物料的含量很少,个别产率只有4.8%,粒径小于0.1 mm 的物料产率只有8%左右,大部分物料分布在0.5~2.0 mm 的粒级范围,产率接近80%。从表1还可以看到,在小于0.5 mm 的细粒物料中,铜含量接近50%。由此可见,尾渣中铜的粒度分布与非金属颗粒的分布不一致,铜的粒度较细,而非

金属的粒度较粗,使得金属与非金属的分离难度加大了。

为进一步确定尾渣中铜的赋存状态及金属与非金属的嵌布关系,采用光学显微镜及扫描电镜对废弃线路板尾渣中不同粒级物料的颗粒形貌进行了分析,结果如图1所示。

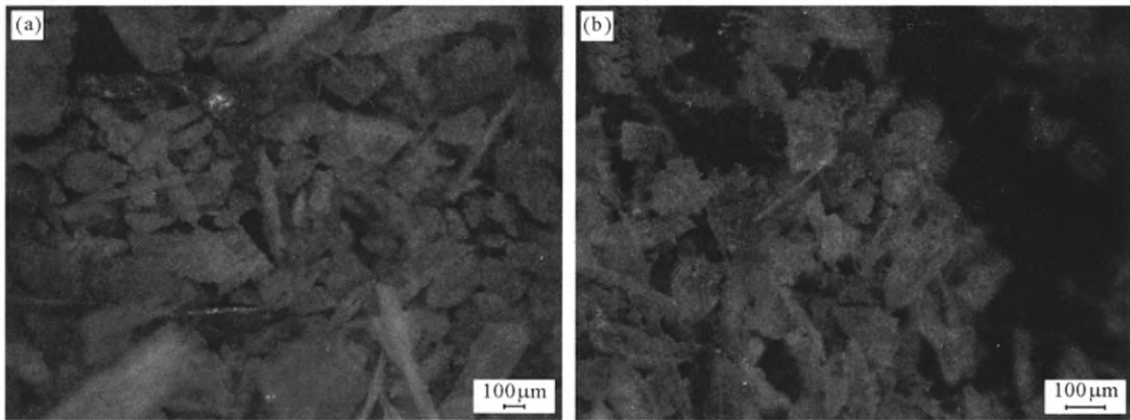


图1 尾渣中物料颗粒的形貌

(a) 粒径大于0.1mm的颗粒;(b) 粒径小于0.1mm的颗粒

Fig. 1 Images of the granules in the tailing

(a) granules with size above 0.1mm; (b) granules with size under 0.1mm

从图1可以看出,尾渣颗粒主要成条状或短棒状,残留于尾渣中的金属粗颗粒多为丝状,且有卷曲,容易与非金属物料夹缠,造成金属与非金属分离困难。

## 1.2 试验方法

试验流程包括尾渣的深度粉碎-重选及非金属粉末的生物浸出两部分。

尾渣的深度粉碎在胶体磨机内进行,试验时将尾渣按50%的料浆浓度添加清水调成浆状倒入胶体磨机内,每隔3 min将物料倒出,用0.1 mm的筛子进行筛分,筛上物料继续返回胶体磨机内粉碎,直至将尾渣粉碎到0.1 mm以下,再用细粒摇床分选,得到金属粉末及非金属粉末。

非金属粉末的生物浸出试验在震荡反应器中

进行,在锥形瓶中加入一定量非金属粉末,用 T.f 菌在一定的温度及酸度条件下浸出一段时间后固液分离。

本研究以浸出渣中的 Cu 含量及铜的回收率作为评价指标,试验流程如图 2 所示。

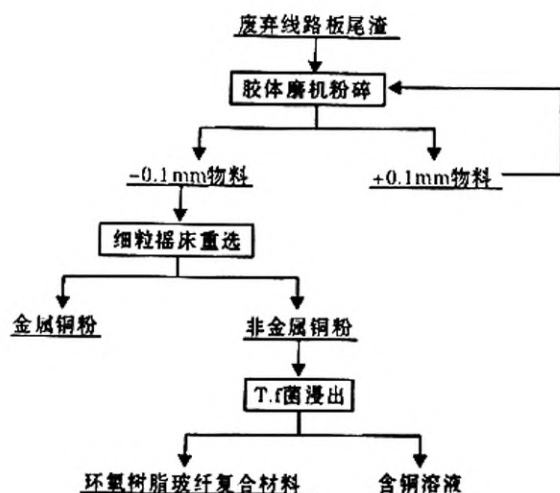


图 2 废弃线路板尾渣物理分选-生物浸出工艺流程

Fig.2 The flowsheet of the physical separation-biological leaching process of the waste printed circuit board tailing

## 2 结果与讨论

### 2.1 尾渣深度粉碎-重选试验

#### 2.1.1 深度粉碎

废弃线路板尾渣中的 80% 以上粒度在 0.5~2.0 mm,为满足后续尾渣处理工艺对粒度的要求,需将尾渣进一步磨细。本研究采用胶体磨机对其进行深度粉碎,试验用料 200 g,磨样时间与物料细度的关系列于表 2。

从表 2 可以看到,当磨样时间为 27 min 时,尾渣的粒度可达到 0.1 mm 以下。为进一步确定经深度粉碎后尾渣中铜的赋存状态及金属与非金属的嵌布关系,采用扫描电镜对粉碎后的尾渣颗粒形貌进行了分析,结果如图 3 所示。

表 2 物料粒度分布与磨样时间的关系  
Table 2 Relationship between the material size and grinding time

磨样时间 /min	-0.1 mm 个别产率/%	-0.1 mm 累计产率/%
0	8.35	8.35
3	13.62	21.97
6	14.54	36.51
9	16.23	52.74
12	15.75	68.49
15	12.59	81.08
18	10.34	91.42
21	5.38	96.8
24	2.62	99.42
27	0.58	100

从图 3 可以看到,相比于未处理的废弃线路板尾渣,经深度粉碎后,尾渣中的颗粒大小明显均匀化,特别是金属铜的颗粒形状得到改变,由丝状变成短棒状或不规则多边形小颗粒,与非金属材料的界限变得清晰,这有利于金属铜与非金属颗粒的分离。

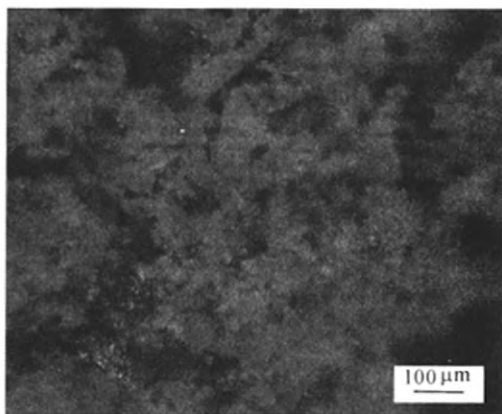


图 3 粉碎后物料颗粒的形貌

Fig.3 Image of granules in the crushed material

#### 2.1.2 尾渣重选

采用细粒摇床对经深度粉碎的尾渣进行重选试验,试验用料 1000 g,给料粒度小于 0.1 mm,给料速度 100 g/min,给水速度 6 L/min,摇床横向坡度 2°,试验结果列于表 3。

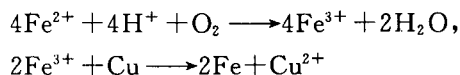
表 3 细粒摇床分选试验结果  
Table 3 Experimental results of the slimer separation

尾渣 w(Cu)/%	金属粉末质量/g	金属粉末 w(Cu)/%	非金属粉末质量/g	非金属粉末 w(Cu)/%	铜的回收率/%
0.93	11.7	60.21	988.3	0.23	75.75

从表3可知,细粒摇床对废弃线路板尾渣有一定的分离效果,金属粉末中 $w(\text{Cu})=60.21\%$ ,非金属粉末中 $w(\text{Cu})$ 从 $0.93\%$ 降低到 $0.23\%$ ,铜的回收率为 $75.75\%$ 。但是由于深度粉碎对尾渣中金属与非金属的解离仍不够彻底,因此细粒摇床不能完全实现尾渣中金属与非金属的分离。

## 2.2 非金属粉末生物浸出试验

目前,生物冶金在含铜矿石的处理中已得到普遍应用,由于生物法的反应温和,环境友好,可大幅度降低能耗。本研究选择目前普遍应用于含铜矿石浸出的T.f菌作为废弃线路板非金属粉末的浸出菌种。一般来说,生物细菌(T.f)浸出铜主要是通过



的间接作用来实现的,在生物细菌浸出铜时,溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 对铜的浸出率会有一定的影响,但本研究所用原料中Fe含量很低( $w(\text{Fe}) \leq 0.08\%$ ),因此,原料中的铁对铜的浸出影响不大。

### 2.2.1 浸出液pH值的影响

在液固比 $R=6$ ,浸出温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,浸出时间 $48\text{ h}$ 的条件下,研究了不同浸出液pH值对脱除非金属粉末中残留金属的影响。浸出液的pH采用硫酸调节,每次试验用料 $20\text{ g}$ ,结果列于表4。

表4 浸出液pH值对铜浸出率的影响

Table 4 Effects of the pH value on the copper leaching ratio

pH值	浸出渣质量/g	浸出渣中 $w(\text{Cu})/\%$	铜浸出率/%
1.0	19.81	0.1	56.93
1.5	19.85	0.08	65.48
2.0	19.81	0.07	69.86
2.5	19.74	0.07	69.97
3.0	19.78	0.08	65.61

由表4可见,用T.f菌对废弃线路板尾渣的非金属粉末进行浸出,浸出渣中 $w(\text{Cu})$ 从未浸出时的 $0.23\%$ 降低到 $0.1\%$ 以下。浸出液pH值为 $1\sim 3$ 时,浸出渣中Cu含量和铜浸出率变化的幅度均不大。总体说来,浸出液pH值对浸出渣铜含量和铜浸出率的影响不大,浸出液适宜的pH值为 $2\sim 3$ 。

### 2.2.2 浸出液固比的影响

在浸出液 $\text{pH}=2.0$ ,浸出温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,浸出时间 $48\text{ h}$ 的条件下,研究了不同的浸出液固比对脱除非金属粉末中残留金属的影响,每次试验使用原料 $20\text{ g}$ ,试验结果列于表5。

表5 浸出液固比对铜浸出率的影响

Table 5 Effects of the liquid-solid ratio on the copper leaching ratio

液固比R	浸出渣质量/g	浸出渣中 $w(\text{Cu})/\%$	铜浸出率/%
4	19.83	0.09	61.20
6	19.81	0.07	69.86
8	19.75	0.07	69.94
10	19.84	0.06	74.12

从表5可以看到,当 $R$ 为 $4\sim 10$ 时,浸出渣中残留的Cu含量变化幅度不大,浸出渣中 $w(\text{Cu})$ 基本保持在 $0.07\%$ 左右,而铜的浸出率则呈上升趋势,从 $61.2\%$ 逐渐升高到 $74.12\%$ ,这是由于随着固体物料含量的降低,浸出速度有所加快。综合考虑,浸出液固比选择 $R=6$ 为宜。

### 2.2.3 浸出时间的影响

在浸出液 $\text{pH}=2.0$ , $R=6$ ,浸出温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,研究了浸出时间对脱除非金属粉末中残留金属的影响,每次试验用料 $20\text{ g}$ ,试验结果列于表6。

表6 浸出时间对铜浸出率的影响

Table 6 Effects of the leaching time on the copper leaching ratio

浸出时间/h	浸出渣质量/g	浸出渣中 $w(\text{Cu})/\%$	铜浸出率/%
24	19.82	0.09	61.23
48	19.81	0.07	69.86
72	19.77	0.07	69.92
96	19.72	0.06	74.27

从表6可知,浸出时间为 $24\sim 96\text{ h}$ 时,浸出渣的Cu含量从 $0.09\%$ 降低到 $0.06\%$ ,铜的浸出率从 $61.23\%$ 升高到 $74.27\%$ ;当浸出时间超过 $48\text{ h}$ 后,浸出渣中的Cu含量及铜的浸出率的变化幅度均不大,因此,适宜的浸出时间在 $48\text{ h}$ 左右。

综合表4~表6的数据可知,采用生物浸出可有效脱除经重选分离后非金属粉末中残留的金属。在最佳工艺参数下,浸出渣中的Cu含量可降低到 $0.07\%$ ,得到优质的制备高性能塑料的原料玻纤树脂复合材料。浸出液可通过萃取-电积工艺回收其中的铜,生物浸出溶液还可循环使用。

## 3 结论

(1)采用“粉碎重选-生物浸出”的选冶联合工艺处理废弃线路板尾渣,除可回收其中的金属组分外,还可得到纯化的玻纤树脂复合材料,实现废弃

线路板尾渣各组分的全值回收。

(2)废弃线路板尾渣经深度粉碎后,金属铜由丝状变成短棒状或不规则多边形颗粒,与非金属物料的界限清晰,经细粒摇床重选后,非金属粉末中的铜含量降低到0.23%,铜的回收率为75.75%。

(3)微生物浸出可有效脱除废弃线路板非金属粉末中残留的金属,在常温下,采用T.f菌在浸出液pH=2的条件下对非金属粉末浸出48h,浸出渣中 $w(\text{Cu})=0.07\%$ ,废弃线路板尾渣铜的总脱除率大于92%。

#### 参考文献:

- [1] 吴国清,张宗科. 废弃线路板绿色回收处理及再利用研究进展[J]. 新材料产业,2009(11):40-42.
- [2] 吴国清,张宗科,吴超章,等. 废弃线路板无损拆解技术研究[J]. 家电科技,2009(16):54-55.
- [3] 杨涛,徐政,温建康,等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废弃线路板中铜的研究[J]. 环境工程学报,2009,3(5):915-918.
- [4] 高远,程华月,吴昊,等. 废弃线路板资源化利用的清洁生产[J]. 材料研究与应用,2008,2(4):265-268.
- [5] 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,2005,14(3):58-63.
- [6] 张洪建,赵跃民,王全强,等. 湿法破碎在废弃线路板资源化中的应用[J]. 环境工程,2006,24(5):60-63.
- [7] 董仲珍,吴彩斌,卜晶晶. 废弃线路板有价金属回收的物理处理工艺[J]. 再生资源与循环经济,2008,1(11):30-33.
- [8] 吴国清,张宗科. 废弃线路板整体回收处理及再利用的探索与思考[J]. 新材料产业,2009(1):28-31.
- [9] 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,2008,2(4):336-339.
- [10] 林芝,陆书玉,罗丽娟. 废弃线路板中环氧树脂再利用技术初探[J]. 环境科技,2009(5):1-3.
- [11] 徐敏,李光明,贺文智. 废弃印刷线路板非金属回收料填充制备聚丙烯复合板材的力学性能研究[J]. 上海第二工业大学学报,2009,26(1):17-21.
- [12] 刘勇,陈学娟,陈少纯. 废弃线路板中非金属材料热解法资源化利用的研究进展[J]. 中国资源综合利用,2009,27(3):11-14.
- [13] 庄燕,陆文雄,李小亮,等. 废弃线路板中非金属材料的回收和利用[J]. 上海化工,2008,33(6):1-5.
- [14] YOSHIKI S, YASU HIKO K, SATOSHI K, et al. Chemical recycling of plastics from waste printed circuit board with recovery of halogen and metal[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan,2004,29(5):1853-1856.

## New process of combined beneficiation-metallurgy to purify waste printed circuit board tailing

LIU Yong, LIU Mudan, ZHOU Jikui, LIU Zhenzhen

*Guangdong General Research Institute of Industrial Technology(Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals), Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** Physical separation and biology leaching were used to treat a certain waste printed circuit board tailing with Cu content of 0.93%. The results indicated that when the waste printed circuit board tailing was crushed to less than 0.1 mm in particle size and then separated by slimer, Cu contents in metal powder and non-metal powder were 60.21% and 0.23% respectively. When the non-metal powder was leached for 48h at 25-35°C by using T.f bacteria and when the pH value of leaching solution was 2, Cu content in leaching residue was reduced to 0.07%. Leaching residue consisted of the purified fiberglass resin composite material, which was the superior raw material for preparing high-performance plastics. The copper could be obtained by using extraction-electrodeposition process from the biology leaching solution, and the leaching solution could be recycled. Key words: waste printed circuit board tailing; depth crush; gravity separation; biology leaching; fiberglass resin composite materials

**Key words:** waste printed circuit board tailing; depth crush; gravity separation; biology leaching; fiberglass resin composite materials