

废旧印刷线路板的再资源化技术及新进展

杨春刚, 戈保梁, 李 飞, 张晋禄, 王显强
(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要:废旧印刷线路板作为一种重要的二次资源,它的再资源化利用,符合当今对资源高效利用和环境保护的要求。本文对现阶段废旧印刷线路板的再资源化技术作了评述,着重介绍了再资源化废旧印刷线路板的超临界 CO₂ 流体新技术,并将其与常规的资源化技术作了对比,指出了超临界 CO₂ 流体在废旧印刷线路板再资源化方面的显著优势。

关键词:废旧印刷线路板;超临界 CO₂ 流体;再资源化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.05.002

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)05-0006-04

印刷线路板(PCB)为电子元器件提供电气连接,属于电子产品的重要部件。印刷线路板广泛应用于电子领域,加速了电子工业的发展,深刻地影响了人类的生活。但是,电子工业迅速发展的同时,大量电子垃圾亦随之产生。据统计,目前全世界每年产生电子垃圾达4500万t,其中废旧印刷线路板约占6%^[1]。技术的革新和市场需求使印刷线路板更新速度加快,仅中国大陆每年印刷线路板产量就以14.4%的速率激增^[2],与之相伴的是约50万t的废旧印刷线路板被淘汰急需处理^[3]。

废旧印刷线路板是一种良好的二次资源,金属含量近28%,尤其是贵金属,约为其在矿石中含量的10倍^[4],因此,废旧印刷线路板的再资源化越来越受重视。印刷线路板既有良好的资源性,如铜、银、金等金属回收价值高;同时,也有很大的危害性,如PCB中的含溴阻燃剂和铅、镉等重金属易对环境造成污染^[5]。因此,对废旧印刷线路板进行妥善地再资源化处理,既能避免线路板中的有害物质进入自然界,又能实现资源的重复利用,达到资源利用最大化的目的。资源化的最终目的是要将印刷线路板中的金属、有机物质和无机玻璃纤维等全部材料回收再利用。目前,对废旧印刷线路板的再资源化处理方法包括机械处理法、化学溶解法、热解处理法

等。随着技术的进步和更加深入的研究,超临界CO₂流体技术受到了越来越多的关注,其高效环保的性质为再资源化废旧印刷线路板开辟了新的途径。

1 废旧PCB的常规资源化技术

1.1 机械处理法

机械处理法是目前针对废旧印刷线路板再资源化研究较多的一种方法,工艺流程一般包括预处理、破碎和分选,具体而言,是将经过预处理的印刷线路板通过机械破碎和粉碎,使印刷线路板中金属和非金属充分解离,然后根据组分间的密度、导电性和磁性等性质差异,采用物理技术(重力分选、电力分选和磁力分选)将粉碎后具有性质差异的印刷线路板颗粒进行分离。

机械处理法的最终产物是金属富集体和非金属混合物。金属富集体中的金属组分剥离困难,现多用冶金分离,能耗高,不能有效地回收贵金属^[6-7]。非金属混合物可加工为环氧树脂的高粘性填料再度利用,但实际生产过程中由于金属成分无法完全脱除,致使掺杂的重金属等有毒有害物质会严重影响树脂的性能^[8]。

1.2 化学溶解法

化学溶剂法常用于回收废旧线路板中的稀贵金

收稿日期:2015-10-17

作者简介:杨春刚(1988-),男,在读研究生,主要从事矿物加工工程浮选理论与工艺研究。

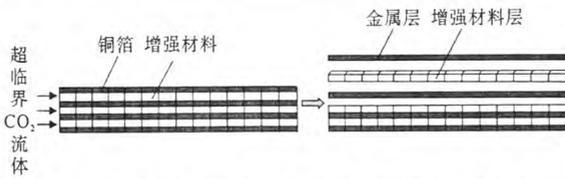


图3 超临界 CO₂ 流体处理印刷电路板分层效果

Fig. 3 WPCB layered rendering disposed of supercritical CO₂ fluid

超临界 CO₂ 流体回收印刷电路板是利用 CO₂ 在高温高压下达到超临界状态时,其溶解能力和传质能力大幅提高的性质。在超临界流体条件下,线路板中以树脂为主的粘接层会迅速分解为小分子物质,超临界 CO₂ 流体以其极强的溶解能力和传递能力把这些小分子物质溶解,并将其从线路板中去除,进而使印刷电路板中含铜箔的金属层与玻璃纤维布增强材料层相互分离^[21]。另外,可通过加入其他适宜的溶剂,如水,乙醇等,以提高超临界 CO₂ 流体的溶解性,提取不同极性的物质,所加入的溶剂称作夹带剂或共溶剂^[22]。超临界 CO₂ 流体回收印刷电路板工艺流程见图 4^[6]。

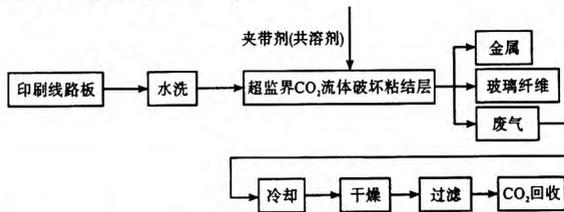


图4 超临界 CO₂ 流体回收印刷电路板工艺流程

Fig. 4 Recovery process of WPCB by supercritical CO₂ fluid

刘志峰、张保振等^[20]研究了不同环境条件对 FR-4 型印刷电路板分层效果的影响,发现对印刷电路板分层起关键作用的是温度,温度越高,处理时间越长,印刷电路板的分层率越大。研究表明,在温度为 274.03 ℃、压力 10 MPa 的试验条件下处理 162.37 min,印刷电路板的分层率可达到 100%。

Sanyal 等^[23]试验了在不同温度和压力条件下,加少量水(7%)作为夹带剂后线路板在超流体 CO₂ 中的分层情况。结果表明,在温度 180 ℃、压力 13.8 MPa 的条件下,线路板剥离分层明显。

尹凤福等^[24]针对印刷电路板中金属的回收提出了酸化印刷电路板后再用超临界混合介质流体处理的方法,该方法是在超流体 CO₂ 中混入丙酮,即以丙酮和 CO₂ 质量比为 3 : 1 作为超临界混合介质流

体,处理经过 Lewis 酸(AlCl₃, PCB 质量的 10%)酸化的线路板。结果表明,在 200℃、202.65 × 10⁵ Pa 条件下作用 1 h,可获得 90% 的金属回收率。

2.3 超临界 CO₂ 流体再资源化废旧 PCB 的技术优点

刘光复等^[25]通过可拓评价将超临界 CO₂ 法同另外几种印刷电路板回收方法在综合性能上作了对比,结果为:超临界 CO₂ 法>热解处理法>机械处理法>化学溶解法(“>”表示“优于”)。具体来说,超临界 CO₂ 法的优势主要体现在以下几个方面^[26]:

(1) 工艺流程简单。避免了线路板回收前的预处理过程,不仅能实现大尺寸印刷电路板的回收处理,而且简化了处理流程并缩短了处理周期。

(2) 材料回收率高。经超临界 CO₂ 流体处理的印刷电路板,金属和玻璃纤维以层状相互分离,并保持了各自的原始形状。由于回收产物不是粉状而呈片状,因此各材料组分回收纯度及回收率均明显提高,同时有利于印刷电路板中非金属材料的循环利用。

(3) 环境友好。超临界 CO₂ 流体处理线路板的过程中,没有化学和焚化处理,所以减少了过程中有害物质的排放。另外,所使用的 CO₂ 为环境友好材料,可循环使用。

(4) 回收过程经济。超临界流体处理线路板过程中不需要使用化学试剂,同时在资源和能源方面,由于对电能和水等需求少,所以回收成本较低。

该技术的主要缺点是,工艺过程需要在高温和高压下进行。

3 结 语

超临界流体作为一种新兴的技术,虽然应用研究起步较晚,但发展十分迅速,其独特的优势在环境保护等领域发挥着越来越重要的作用,其中以 CO₂ 为介质的超临界流体性质尤为独特优异。超临界 CO₂ 流体在处理废旧线路板的过程中,环境污染小,很好地体现了其绿色环保的特点;分层效果好,各材料组分能够充分回收,为直接回收大型印刷电路板提供了参考。

但是,目前对超临界 CO₂ 流体回收印刷电路板的研究仍较少,因此亟待更加深入地对其理论和处理过程进行研究,进一步对该技术优化发展,使其成为更加成熟高效的处理工艺,为超临界 CO₂ 流体再资源化回收废旧印刷电路板产业的规模化工业应用奠定坚实的基础。

参考文献:

- [1] Szaboles Fogarasi, Florica Imre-Lucaci, Attila Egedy, rpd Imre-Lucaci, Petru Ilea. Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe^{3+}/Fe^{2+} redox system[J]. *Waste Management*, 2015, 40(6): 136-143.
- [2] Jiuyong Guo, Jie Guo, Zhenming Xu. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards; A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(23): 567-590.
- [3] Yanhua Zhang, Shili Liu, Henghua Xie, Xianlai Zeng, Jinhui Li. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 560-568.
- [4] P. Zhu, Y. Chen, L. Y. Wang, M. Zhou. Treatment of waste printed circuit board by green solvent using ionic liquid[J]. *Waste Management*, 2012, 32(10): 1914-1918.
- [5] 李沐. 热解技术在废旧印刷电路板处理及资源化中的应用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(4): 107-110.
- [6] 刘志峰, 胡张喜, 李辉, 等. 印刷线路板回收工艺与方法研究[J]. *中国资源综合利用*, 2007, 25(2): 17-21.
- [7] Cui J, Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2-3): 228-256.
- [8] 张航, 王佐仑, 丁洁, 等. 废旧电路板的回收研究进展[J]. *山东化工*, 2014, (9): 54-55, 60.
- [9] 陈烈强, 谢明权. 废印刷电路板回收处理技术的研究进展[J]. *广东化工*, 2008, 35(9): 100-103.
- [10] 胡张喜. 基于超临界流体技术的印刷线路板回收实验及机理研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
- [11] 郝娟, 王海锋, 宋树磊, 等. 废线路板热解处理研究现状[J]. *中国资源综合利用*, 2008, 26(6): 30-33.
- [12] 甘舸, 陈烈强, 彭绍洪, 等. 废旧电子电气设备回收处理的研究进展[J]. *四川环境*, 2005, 24(3): 89-93.
- [13] 蒋英, 郭杰, 许振明, 等. 废旧印刷电路板中非金属材料资源化的新进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(11): 133-138.
- [14] 欧育湘, 赵毅, 房小敏, 等. 溴系阻燃塑料的回收再利用[J]. *化工进展*, 2006, 25(4): 362-366.
- [15] 田震, 关杰, 陈钦, 等. 超临界流体及其在环保领域中的应用[J]. *上海第二工业大学学报*, 2011, 28(4): 265-274.
- [16] 王欢, 李正山, 洪荷芳, 等. 超临界流体的应用及发展趋势[J]. *环境技术*, 2003, 21(5): 8-10, 35.
- [17] 潘君齐. 基于超临界流体技术的印刷线路板再资源化工艺与方法研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [18] C. O. Calgaro, D. F. Schlemmer, M. D. C. R. da Silva, et al. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide, *Waste Management (New York, N. Y.)*, doi:10.1016/j.wasman.2015.05.017
- [19] 童汉清, 于湘. 废弃线路板回收处理技术的研究进展及其应用[J]. *电子测试*, 2013(9): 252-254.
- [20] 张保振. 超临界 CO_2 流体回收废旧线路板的方法与工艺研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
- [21] 刘志峰, 张保振, 胡张喜, 等. 超临界 CO_2 流体回收线路板的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(1): 83-86.
- [22] 孔祥明, 刘光复, 刘志峰, 等. 超临界 CO_2 回收线路板工艺研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(11): 1542-1546.
- [23] Sriya Sanyal, Qingdi Ke, Yuan Zhang, Thao Ngo, John Carrell, Hongchao Zhang, Lenore L. Dai, Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 41(2): 174-178.
- [24] 尹凤福, 李金惠, 张光明, 等. 印刷线路板的超临界流体分离实验[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(7): 1370-1374.
- [25] 刘光复, 孔祥明, 刘志峰, 等. 可拓评价在线路板回收方法综合性能比较中的应用[J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2008, 31(1): 121-125.
- [26] 潘君齐, 刘志峰, 张洪潮, 等. 超临界流体废弃线路板回收工艺[J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2007, 30(10): 1287-1291.

Resource Recovery Technology of and New Progress of WPCB

Yang Chungang, Ge Baoliang, Li Fei, Zhang Jinlu, Wang Xianqiang

(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Waste printed circuit board (WPCB) is an important secondary resource, and its recycling is significant because it meets requirements of efficient use of resources and environmental protection. This paper summarizes the recycling technology of the WPCB at this stage, and emphasizes the supercritical CO_2 fluid technology. It compares the new recycling technology with the conventional technology, and points out the advantages of supercritical CO_2 fluid in reusing the WPCB.

Keywords: WPCB; Supercritical fluid CO_2 ; Recycling