

废弃电路板多金属粉末低温碱性熔炼 ——理论及工艺研究

Alkali Fusion of Multi-metal Powder Derived from WPCBs
——Fundamental and Technology

■ 郭学益 田庆华 刘静欣 著 ■



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

废弃电路板多金属粉末 低温碱性熔炼 ——理论及工艺研究

**Alkali Fusion of Multi-metal Powder
Derived from WPCBs
—— Fundamental and Technology**

郭学益 田庆华 刘静欣 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 提 要

本书介绍了电子废弃物的资源特点,总结了其中最具回收价值的废弃电路板的处理方法及研究进展。针对我国废弃电路板回收行业大量产出而未得到有效处理的多金属富集粉末,根据其成分特点,详细论述了基于碱性熔炼过程的有价金属回收理论、工艺体系和最新研究成果,通过具体实例较为详细地阐述了基础理论研究、工艺参数优化等方面的实验设计和数据处理方法。

本书可供从事有色冶金领域尤其是有色金属资源循环领域的科研、工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

废弃电路板多金属粉末低温碱性熔炼——理论及工艺研究/
郭学益,田庆华,刘静欣著. —北京:冶金工业出版社,2016.9
ISBN 978-7-5024-7369-3

I. ①废… II. ①郭… ②田… ③刘… III. ①电子工业—
固体废物利用—研究 IV. ①X76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 251225 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 唐晶晶 张熙莹 美术编辑 吕欣童 版式设计 彭子赫

责任校对 禹 蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7369-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016 年 9 月第 1 版,2016 年 9 月第 1 次印刷

169mm×239mm;10 印张;196 千字;152 页

42.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

随着电子信息产业的快速发展,电子产品更新换代加速,产生了大量的电子废弃物,给全球的生态环境造成了巨大的威胁。印刷电路板是电子产品的重要组成部分,含有约40%的高品位金属单质或合金,主要为Cu、Fe、Sn、Ni、Pb、Al、Zn、Au、Ag等,回收价值占电子废弃物回收价值的70%以上,若不能进行有效处理,不仅是对资源的极大浪费,而且其中的重金属及有毒有害物质也会对环境造成污染。

目前,处理废弃电路板的方法有机械物理处理技术,热处理技术,火法冶金技术,湿法处理技术,生物处理技术和超临界法、等离子体法、离子液体法等新兴技术,这些技术在不同程度上仍面临二次污染、金属回收效率低、投资成本高等问题,且主要关注了贵金属和铜的回收,而对其他金属的回收研究较少。因此,针对废弃电路板的性质和特点,开展有价金属综合回收工艺研究具有重要的意义。

作者及其研究团队近年来在废弃电路板中有价金属综合回收方面开展了系列研究工作,针对我国废弃电路板回收行业大量产出而未得到有效处理的多金属富集粉末,根据其成分特点,开展基于碱性熔炼过程的有价金属回收理论和工艺研究。为了总结经验,促进交流,作者将近几年在废弃电路板处理方面的最新研究成果归纳整理成书。全书共分7章,简要介绍了电子废弃物资源特点、废弃电路板资源化处理方法,详细论述了 NaOH-NaNO_3 、 $\text{NaCO}_3\text{-NaOH-NaNO}_3$ 、 NaOH-空气-NaNO_3 3种熔炼体系处理废弃电路板多金属富集粉末的基础理论与实验研究结果,建立了较为完整的碱性氧化熔炼体系理论,同时探索了后续有价金属的分离提取路径。本书力求理论与工艺相结合,对废弃电

路板处理的基本原理进行了系统介绍，同时重点突出了实验设计和工艺研究。

本书是作者及其研究团队集体研究成果的总结。杨英、李栋、黄国勇等老师在相关实验研究方面提供了技术指导，并在本书撰写过程中提供了建设性意见；研究团队秦红、刘旸、江晓健等研究生协助开展了大量研究工作，为相关实验开展和研究成果报告成稿作出了重要贡献。感谢国家国际科技合作专项、国家自然科学基金、广东省科技计划为本书研究提供资助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

作 者
2016 年 8 月

目 录

1 绪论	1
1.1 电子废弃物简介	1
1.1.1 电子废弃物的来源及组成	1
1.1.2 电子废弃物的特点	2
1.1.3 电子废弃物处理现状	3
1.2 废弃电路板概述	3
1.2.1 电路板的结构及特点	3
1.2.2 废弃电路板的价值与危害	6
1.3 废弃电路板资源化回收方法	7
1.3.1 机械物理处理技术	7
1.3.2 热处理技术	9
1.3.3 火法冶金技术	11
1.3.4 湿法冶金技术	14
1.3.5 生物处理技术	16
1.3.6 新兴技术	17
1.3.7 资源化技术评价	18
1.4 碱性熔炼方法介绍	18
1.4.1 碱性熔炼方法原理	18
1.4.2 低温碱性熔炼应用实例	19
1.5 研究背景及主要研究内容	22
1.5.1 研究背景	22
1.5.2 主要研究内容	23
2 实验研究方法	25
2.1 实验原料	25
2.1.1 原料来源及预处理	25
2.1.2 化学组成分析	25
2.1.3 元素赋存特点分析	26
2.2 实验试剂和仪器	28
2.2.1 实验试剂	28

2.2.2 实验仪器	28
2.3 实验方法及流程	29
2.3.1 碱性熔炼—浸出实验	29
2.3.2 高碱溶液中有价金属分离提取实验	29
2.3.3 浸出渣中铜的提取实验	30
2.3.4 熔炼过程金属转化过程研究	30
2.3.5 碱式钠盐溶解度测定实验	31
2.4 分析表征方法	32
2.4.1 溶液成分分析	32
2.4.2 金属转化率计算	33
2.4.3 样品检测与表征	33
3 CME 粉末回收过程基础理论研究与分析	35
3.1 引言	35
3.2 碱性熔炼过程特征分析	35
3.2.1 熔炼介质行为特征	35
3.2.2 熔炼过程主要反应	38
3.2.3 代表元素转化行为研究	40
3.2.4 非金属组元行为分析	44
3.3 碱性浸出过程特征分析	45
3.3.1 溶液中金属离子存在形式分析	45
3.3.2 碱性体系下主要金属平衡浓度测定	49
3.4 溶液中有价金属分离提取	53
3.4.1 葡萄糖脱铜机理分析	53
3.4.2 石灰沉锡机理分析	54
3.4.3 硫化钠沉铅锌机理分析	55
4 CME 粉末碱性熔炼过程研究	59
4.1 引言	59
4.2 NaOH-NaNO ₃ 体系处理 CME 粉末的研究	59
4.2.1 NaNO ₃ 加入量对金属转化效果的影响	59
4.2.2 NaOH 加入量对金属转化效果的影响	61
4.2.3 熔炼温度对金属转化效果的影响	62
4.2.4 熔炼时间对金属转化效果的影响	63
4.2.5 响应曲面法对熔炼过程的优化	64

4.3	Na_2CO_3 -NaOH- NaNO_3 体系处理 CME 粉末的研究	75
4.3.1	Na_2CO_3 加入量对金属转化效果的影响	76
4.3.2	熔炼过程正交实验探索	78
4.3.3	碱性介质用量对金属转化效果的影响	82
4.3.4	熔炼温度对金属转化效果的影响	83
4.3.5	熔炼时间对金属转化效果的影响	84
4.4	NaOH-空气- NaNO_3 体系处理 CME 粉末的研究	85
4.4.1	NaNO_3 加入量对金属转化效果的影响	86
4.4.2	NaOH 加入量对金属转化效果的影响	87
4.4.3	空气流量对金属转化效果的影响	88
4.4.4	熔炼时间对金属转化效果的影响	89
4.4.5	熔炼温度对金属转化效果的影响	90
4.4.6	氧气浓度对金属转化效果的影响	91
4.4.7	氧化剂间协同作用研究	92
4.5	体系综合对比分析	93
5	熔炼产物浸出过程研究	97
5.1	引言	97
5.2	熔炼产物浸出工艺研究	97
5.2.1	液固比对金属浸出效果的影响	97
5.2.2	浸出温度对金属浸出效果的影响	98
5.2.3	浸出时间对金属浸出效果的影响	99
5.2.4	搅拌速率对金属浸出效果的影响	100
5.2.5	综合验证实验	101
5.3	熔炼产物浸出过程分形动力学研究	102
5.3.1	分形理论介绍	102
5.3.2	分形动力学模型推导	103
5.3.3	熔炼产物分形维计算	107
5.3.4	浸出过程动力学研究	109
6	浸出产物中有价金属的分离提取	117
6.1	引言	117
6.2	高碱浸出液的处理	117
6.2.1	浸出液成分分析	117
6.2.2	铜脱除工艺研究	117

6.2.3 锡提取工艺研究	124
6.2.4 铅锌提取工艺研究	128
6.2.5 碱性介质循环利用探索	132
6.3 浸出渣的回收	135
6.3.1 浸出渣成分分析	135
6.3.2 稀酸浸出工艺	135
6.3.3 贵金属富集	136
6.3.4 冷却结晶制备硫酸铜	137
7 研究成果与展望	139
7.1 研究成果	139
7.2 展望	141
参考文献	142

1 绪 论

1.1 电子废弃物简介

1.1.1 电子废弃物的来源及组成

电子废弃物 (waste electric and electronic equipment, WEEE), 俗称“电子垃圾”, 是指电子电器产品生产过程中产生的废弃物以及被废弃不再使用的电子电器设备, 种类繁多, 成分、结构复杂, 涉及工业生产和居民生活的各个领域^[1]。现阶段可回收的电子废弃物主要包括电视机、电冰箱、空调、洗衣机、个人电脑等家用电器, 电话、手机、监控等通信设备, 以及计算机、打印机、复印机、传真机等办公设备。

由于应用功能、工作原理、制造工艺的不同, 电子产品结构差别很大, 其中所蕴含的金属、塑料、陶瓷等材料的组成及含量差异也较大^[2,3]。M. Oguchi 等人^[4]研究了若干典型电子废弃物的材料组成, 见表 1-1。

表 1-1 典型电子废弃物材料组成

类 型	材料质量分数 ^① /%							电 池
	铁制品	铝制品	电缆和铜材	塑料	电路板	玻璃		
						平玻璃	锥玻璃	
冰箱	47.6	1.3	3.4	43.7	0.5	—	—	—
洗衣机	51.7	2.0	3.1	35.3	1.7	—	—	—
空调	45.9	9.3	17.8	17.7	2.7	—	—	—
CRT 电视	12.7	0.1	3.9	17.9	8.7	22.9	12.9	—
PDP 电视	33.6	15.1	1.2	10.1	7.8	—	—	—
LCD 电视	43.0	3.8	0.8	31.8	11.6	—	—	—
台式电脑	47.2	—	0.9	2.8	9.4	—	—	—
笔记本电脑	19.5	2.4	1.0	25.8	13.7	—	—	14.4
电话	—	—	10.3	53.2	12.6	—	—	—
手机	0.8	—	0.3	37.6	30.3	—	—	20.4

续表 1-1

类 型	材料质量分数 ^① /%							
	铁制品	铝制品	电缆和铜材	塑料	电路板	玻璃		电池
						平玻璃	锥玻璃	
打印机	35.5	0.2	3.2	45.8	7.4	—	—	—
数码相机	5.2	4.3	0.3	31.8	20.2	—	—	—
摄像机	5.0	—	2.9	29.0	17.7	—	—	—
游戏机	19.9	2.3	1.6	47.8	20.6	—	—	—

① 对多品牌、多型号设备分析后取中间值。

1.1.2 电子废弃物的特点

电子产品复杂的加工制造过程和广泛的应用范围决定了其废弃物具有与一般市政垃圾明显不同的特点。

(1) 高增长性。随着电子信息产业的快速发展,电子产品更新换代加速,电子废弃物产生量逐年递增。C. P. Baldé 等人的调查报告^[5]显示,2013 年全球电子垃圾产量为 3980 万吨,2014 年高达 4180 万吨,并将保持每年 200 万吨左右的高速增长,预计 2018 年将达到 5000 万吨。其中,美国和中国是电子垃圾产生大国,2014 年产生量分别为 707.2 万吨和 603.3 万吨,占全球总量的 32%。

(2) 高价值性。电子废弃物具有很高的回收利用价值,被称为“城市矿产”。在 2014 年全年产生的电子废弃物中,可通过现有技术实现回收再利用的部分包含 1650 万吨铁、860 万吨塑料制品、190 万吨铜、22 万吨铝以及 1400 吨金、银、钯等稀贵金属,总价值超过 3500 亿元人民币。

(3) 高危险性。由于部分材料对实现电子产品功能化具有不可替代的作用,大量重金属甚至有毒有害物质被应用于电子元器件的加工制造过程中,见表 1-2。

表 1-2 电子废弃物中几种主要有害物质及其危害

名 称	用途/位置	主 要 危 害
铅	金属接头、辐射屏蔽/阴极射线管、印刷电路板	损伤中枢和周围神经系统、循环系统及肾脏;对内分泌系统有影响;严重影响大脑发育
镉	电池、表面贴片电阻器、半导体、染料或塑胶稳定剂	动脉硬化、肺部损伤、肾脏疾病、骨骼易破碎
汞	电池、开关/罩盒、印刷电路板	大脑、肾脏、肺及胎儿慢性损伤;血压升高、心率加快、过敏反应;影响大脑功能和记忆力
铬(VI)	装饰部件、硬化剂/(钢铁)罩盒	溃疡、痉挛,肝及肾损伤;强烈的过敏反应;哮喘性支气管炎;可能引起 DNA 损伤;一种已知的致癌物质

续表 1-2

名 称	用途/位置	主 要 危 害
铝	结构件、导体/罩盒、阴极射线管、印刷电路板、接头	皮疹；骨骼疾病；呼吸道疾病，包括哮喘；与老年痴呆症有关
溴化阻燃剂	机壳塑料、电路板	多溴化二苯醚（PBDE），干扰内分泌并影响胎儿发育；多溴化二苯基（PBBs），增加消化和淋巴系统患癌风险
氟利昂	制冷剂 CFC- 2、发泡剂 CFC-11	破坏臭氧层

电子废弃物的不恰当处理会对自然生态环境和周边居民健康造成严重危害，在我国部分地区，人们受暴利驱使采用粗放落后的方法处理电子废弃物，已造成了严重的环境污染^[6~8]。

（4）复杂性和难处理性。虽然电子废弃物潜在价值极高，但其组分复杂、种类繁多，且含有大量有毒、有害物质，给电子废弃物的回收及资源化利用带来了巨大阻碍。2014 年全球共 650 万吨电子废弃物以正规渠道被回收，仅为全年废弃量的 15% 左右。

1.1.3 电子废弃物处理现状

电子废弃物作为一种危险废弃物，其处理过程受到世界各国政府和民众的广泛关注。目前，处理电子废弃物的通用做法是将其进行手工或半自动化拆解得到塑料或金属外壳、普通零部件、有害零部件或材料、废弃电路板等。部分普通零部件经检测合格后，直接降级使用；外壳及不可回用的普通零部件通过机械破碎、分选可得塑料、金属、陶瓷等粒料，经过较为简单的再生处理过程即可实现回收利用；手机电池、打印机墨盒等有害零部件和荧光粉、液态冷媒等有害材料则需交由专门的处理企业进行处置。

电子废弃物中包含 60 多种元素^[9]，其中贵金属占总回收价值的 70% 以上，而几乎全部的贵金属以电阻材料、触点材料、电子浆料、高导电材料等形式赋存于电路板上，因此废弃电路板中有价金属的高效回收提取是实现电子废弃物资源化的关键，已成为各国学者研究的重点方向之一。

1.2 废弃电路板概述

1.2.1 电路板的结构及特点

印刷电路板（printed circuit board，PCB）是组装电子元器件用的基板，主要由高分子黏结剂（环氧树脂等）、介电基材（玻璃纤维或牛皮纸等）以及高纯铜箔、印制元件等热压而成，主要功能是使各种电子元器件形成预定电路的连接，

起中继传输的作用，其品质直接影响电子产品的可靠性，被称为“电子系统产品之母”。

不同电子电器产品所用电路板布线层次、阻燃性能、增强材料等差别显著，见表 1-3。

表 1-3 印刷电路板结构组成与应用范围^[10]

PCB 类别	应 用 范 围	覆铜板（基材）类别	型号
单面 PCB	电视机、收录机、VCD、音响设备、电话、鼠标、键盘、电子玩具等	阻燃、酚醛纸基覆铜板	FR-1
		阻燃、酚醛纸基覆铜板	FR-2
		非阻燃、酚醛纸基覆铜板	XPC
	洗衣机、空调、电冰箱、DVD 等	环氧/玻纤布基覆铜板	FR-4
		环氧/玻纤纸芯复合基覆铜板	CEM-3
		环氧/纸纤维芯复合基覆铜板	CEM-1
		环氧纸基覆铜板	FR-3
双面 PCB	计算机、打印机、复印机、高级家用电器等	高 T_g ① 环氧、玻纤布基覆铜板	FR-4
		各类高性能树脂、玻纤布基覆铜箔	—
		复合基覆铜板	CME-3
		酚醛纸基覆铜板	FR-1
	卫星通信产品、GPS 等	低 ϵ_r ② 环氧玻纤布基覆铜板聚酰亚胺、玻纤布基覆铜板	FR-4GRY
		低 ϵ_r 高 T_g 特殊树脂、玻纤布基覆铜板	—
	汽车用电子产品、自动化仪器仪表、VCD、计算机周边产品等	一般金属化通孔用环氧/玻纤布基覆铜板	FR-4
		一般跨线通孔用酚醛纸基覆铜板（阻燃）	FR-1
		一般跨线通孔用酚醛纸基覆铜板（非阻燃）	XPC
3~4 层多层板	计算机、游戏机、计算机周边产品、ATM 交换机、移动电话基站等	一般用环氧、玻纤布基芯板	FR-4
		一般用环氧、玻纤布半固化片	FR-4
		高频电路用各类高性能特殊树脂、玻纤布基芯板、半固化片	—

续表 1-3

PCB 类别	应用范围	覆铜板（基材）类别	型号
6~8 层 多层板	笔记本电脑、自动化控制产品、高速测算仪器、中型计算机等	一般用或高 T_g 环氧玻纤布基芯板	FR-4
		一般用或高 T_g 环氧玻纤布基半固化片	FR-4
		高频电路用各类高性能特殊树脂、玻纤布基芯板、半固化片	—
		积层法多层板用基材或树脂	—
10 层以上 多层板	大型计算机、军工电子产品、航空航天用电子产品、大型通信设备等	高 T_g 低 ε_r 环氧、玻纤布基芯板、半固化片	FR-4
		各类特殊树脂基材	—
		积层法多层板用基材	—

① T_g 为高玻璃化温度；

② ε_r 为相对介电常数。

不同类型的电路板加工工艺不同，其中单面板的导线集中于其中一面，其制作工艺较为简单，通过简单的打孔、蚀刻即可制得，而双面板和多层板的制作则相对复杂，其步骤如图 1-1 所示。

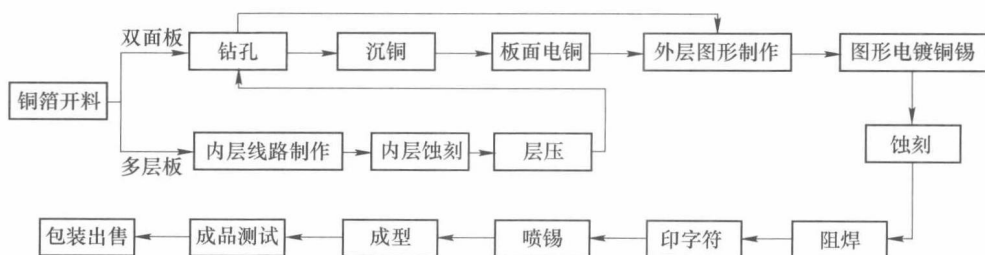
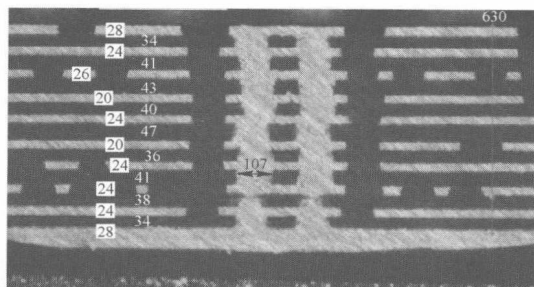


图 1-1 双面板和多层板的制作流程

电路板的加工制造工艺决定了电路板中各材料间的层状排布，如图 1-2 所

图 1-2 某智能手机主板^[11]

示,且各金属材料主要以单质或合金形态存在^[12],为了保证电路板良好的使用性能,所用材料纯度、品质普遍较高,废弃电路板继承了这些结构与性质。此外,废弃电路板不同于新加工电路板之处在于,电子产品加工过程中向电路板上焊接、装配了大量电子元器件,而电子产品废弃拆解过程中,可能出现元器件无法剥离或因不具有回收价值而无需剥离、焊点与引脚残留等现象,因而废弃电路板相比新加工电路板成分更加复杂。

1.2.2 废弃电路板的价值与危害

废弃电路板仅占电子废弃物总质量的3%左右^[13],但几乎包含了电子废弃物中所有的贵金属。表1-4列出了几种常用电器电路板中的主要金属成分及其回收价值,由表可知,废弃电路板中金属含量,特别是贵金属含量,远高于其在自然矿床中的品位。

表 1-4 常用电器电路板中主要金属成分及回收价值

电路板类型		Fe	Cu	Al	Pb	Sn	Ni	Au	Ag	Pd
1号电脑主板	质量比/%	7	20	5	1.5	2.9	1	250g/t	1000g/t	110g/t
	经济价值/元·t ⁻¹	99	5934	473	155	2787	561	54500	3150	14190
2号电脑主板	质量比/%	2.1	18.5	1.3	2.7	4.9	0.4	86g/t	694g/t	309g/t
	经济价值/元·t ⁻¹	30	5489	123	279	4709	224	18748	2186	39861
1号电视机主板	质量比/%	0.04	9.2	0.75	0.003	0.72	0.01	3g/t	86g/t	4g/t
	经济价值/元·t ⁻¹	1	2730	71	0	692	6	654	271	477
2号电视机主板	质量比/%	28	10	10	1	1.4	0.3	20g/t	280g/t	10g/t
	经济价值/元·t ⁻¹	394	2967	947	103	1345	168	4360	882	1290
手机	质量比/%	5	13	1	0.3	0.5	0.1	350g/t	1380g/t	210g/t
	经济价值/元·t ⁻¹	70	3857	95	31	480	56	76300	4347	27090

注:1号、2号所述电子产品型号不同,经济价值根据伦敦金属交易所2015年12月1日金属价格计算。

废弃电路板虽具有极高的回收价值,但其中还含有铅、铬、镉等重金属,易对周边水体造成污染,进而对当地居民和其他生物造成损伤。此外,为提高安全防火性能,电路板用塑料、环氧树脂等有机组分在制造过程中加入了大量以四溴双酚A为代表的卤素阻燃剂^[14],受热易产生二噁英、呋喃、多氯联苯类等强致癌物。在国家环保部发布的《2015国家危险废物名录》中,废弃电路板被列为T(toxicity)型毒性废物。

随着世界各国对环境保护及二次资源利用的重视,废弃电路板的资源化、无害化正成为一个全球性的课题。独特的金属赋存形态和复杂的材料组成,决定了废弃电路板回收与一般矿物提取或普通垃圾处理具有显著差别。

1.3 废弃电路板资源化回收方法

废弃电路板的资源化是利用各有用组分间物理化学性质的差异进行分离提纯并制备相应产品的过程。根据分离原理的不同,可将资源化技术分为机械物理处理技术、热处理技术、火法冶金技术、湿法冶金技术、生物处理技术及超临界流体法、等离子体法等新型技术。在实际操作中,为了充分分离富集其中的有价值组分,通常不是某一种方法的单独使用,而是以某种方法为主,反复交叉使用其他方法。

1.3.1 机械物理处理技术

机械物理处理技术是我国目前应用最广泛的废弃电路板处理技术,根据组成材料的密度、磁性、导电性等物理特性差异实现组分间的分离。机械物理处理技术分支很多,但整体流程可概括如图 1-3 所示。

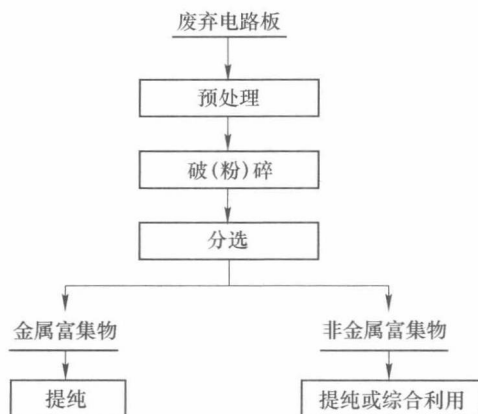


图 1-3 机械物理法处理废弃电路板流程

1.3.1.1 预处理

废弃电路板首先经过预处理拆卸可重复利用的元器件、需要单独处理的元器件（主要为电脑 CPU 等高回收价值或含有毒有害物质的元器件）等。电路板上元器件主要分为插件元器件和贴片元器件，插件元器件可直接通过拔插安装和拆卸，贴片元器件则常用焊锡固定在电路板上。传统的小规模处理废弃电路板过程首先通过加热熔化焊锡，再人工拆除所需元器件，作业效率低、操作环境差。废弃电路板的自动化拆卸一直是各国研究人员研究开发的技术方向。

日本 NEC 公司^[15]开发了一种可以自动拆卸废弃电路板上元器件的装置，利用红外加热、两级去除的方式使元器件脱落，该方法不会对元器件造成任何损

伤。德国 FAPS 公司^[16]采用与电路板自动装配过程相反的工艺进行元器件的拆卸,首先采用液态载体熔化焊料,再根据元器件形状的不同用 SCARA 机械装置进行分检。刘志峰等人^[17]采用液体油为加热介质,将废弃电路板在 150 ~ 300℃ 条件下加热 30 ~ 120s 使焊锡熔化,再通过超声波振动使元器件脱落,电子元器件与焊锡的脱离率达 90% 以上,且元器件几乎无损坏。

1.3.1.2 破碎分选

破碎或粉碎对于机械物理技术处理废弃电路板而言,至关重要。废弃电路板中的各类材料,特别是金属,尽可能充分解离是高效分选的前提,解离的程度和尺寸显著影响着分选过程和回收产品的质量;而破碎程度的选择会影响破碎设备的损耗和能源消耗。废弃电路板硬度高、韧性强,解离时金属易产生缠绕现象,因此需采用具有剪、切作用的破碎设备对其进行处理^[18]。根据破碎过程介质的不同可分为湿法破碎和干法破碎,破碎或粉碎的程度需根据后续分选的实际需求而定。分选过程根据粒度、形状、密度、磁性、电导率等的差异可实现金属富集体与非金属富集体的有效分离,分选方法主要有磁选、重选、静电分选、涡流电分选、形状分选等。

干法回收工艺无需考虑产品的干燥和污泥处置问题,是研究和应用较为广泛的技术方法。日本 NEC 公司采用两段式破碎法处理拆卸元器件后的废弃电路板,利用特制破碎设备将废弃电路板粉碎成粒径小于 1mm 的粉末,铜可以很好地解离,且尺寸远大于玻璃纤维和树脂,经过两级分选可以得到铜质量分数约 82% 的铜粉,废弃电路板中超过 94% 的铜被回收,树脂和玻璃纤维混合粉末尺寸主要集中在 100 ~ 300 μm 之间,可用作油漆、涂料和建筑材料的添加剂。马俊伟等人^[19]研究发现,废弃电路板破碎产物粒度大于 0.9mm 时金属解离度很小,需进行再次破碎;粒度小于 0.074mm 的物料中金属品位较低,且产率极小,可作为塑料富集体进行资源化再利用;粒级为 0.074 ~ 0.9mm 的破碎产物单体解离度较高,适宜进行分选,一次电选后,破碎产物中铜品位可由 32.0% 富集到 63.6%,回收率为 78.7%。温雪峰等人^[20]研究了“干法破碎 + 静电分选 + 离心分选”的回收处理工艺,如图 1-4 所示,研究结果表明:对于 0.5 ~ 2mm 级物料,可以得到品位为 95.42% 的金属富集体,综合效率可达 86.92%;对于 0.074 ~ 0.5mm 级物料,金属富集体的品位为 93.07%,综合效率为 73.11%;对于小于 0.074mm 级物料,金属富集体的品位为 76.89%,综合效率为 80.77%。

干法破碎具有投资小、运行成本低等优点,但作业过程中易产生粉尘污染。此外,赵明等人^[21]研究发现,在连续化破碎过程中,废弃电路板局部瞬时温度可达 300℃,从而造成其中环氧树脂等有机组分分解,释放酚、醛、苯胺等多种有毒有害污染物。