



申请同济大学工学博士学位论文

废弃印刷线路板的资源化 回收技术研究

(国家科技部世博科技基金项目 编号 2004BA908B02)

培养单位：环境科学与工程学院

一级学科：环境科学与工程

二级学科：环境科学

研究生：徐 敏

指导教师：李光明 教授

二〇〇八年元月



申请同济大学工学博士学位论文

废弃印刷线路板的资源化 回收技术研究

(国家科技部世博科技基金项目 编号 2004BA908B02)

培养单位：环境科学与工程学院

一级学科：环境科学与工程

二级学科：环境科学

研究生：徐 敏

指导教师：李光明 教授

二〇〇八年元月



A dissertation submitted to
Tongji University in conformity with the requirements for
the degree of Doctor of Philosophy

Research on The Recycling and Reutilization of Printed Circuit Board Scraps

(Supported by Shanghai EXPO Special Project of Minister of Science and
Technology, Grant No. 2004BA908B02)

School: School of Environmental Science & Engineering

Discipline: Environmental Science & Engineering

Major: Environmental Science

Candidate: Min Xu

Supervisor: Prof. Guang-Ming Li

Jan, 2008

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

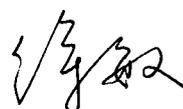


2008 年 3 月 12 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：



2008 年 3 月 12 日

摘要

层出不穷的信息技术创新与持续膨胀的市场需求加速了电子产品的更新换代,产生了大量的电子废弃物。日益增长的电子废弃物给地球生态环境带来巨大威胁,成为现代文明社会急需解决的问题。作为电子工业的基础元件,印刷电路板广泛地应用于各种电子设备中。随着大量废弃电子电器的不断产生,废弃印刷电路板数量也显著增长。废弃印刷电路板中金属的高回收价值与有毒有害物质的潜在危害性使得对其进行资源化回收和安全处置具有十分重要的意义。

论文围绕废弃印刷电路板的资源化回收过程展开研究。建立了包括拆卸、破碎、分选等过程在内的环境友好且经济可行的机械物理回收工艺,实现了线路板中金属和非金属材料的分离与回收利用,并进一步尝试了采用水热技术回收处理电路板基材的研究。

在分析电路板结构和界面特性的基础上,选择高速锤式粉碎机实现线路板的破碎与解离。采用筛分分析和显微镜观察破碎产物的方法来研究线路板的破碎解离特性。结果表明:在高速锤头的作用下,当粉碎机出料粒度为 2.0 mm 时,线路板中近 80% 的金属集中分布在 0.125-1.0 mm 粒级物料中,以玻璃纤维增强树脂为主要成分的非金属材料集中分布在 0.50 mm 以下的颗粒中。金属的解离程度随颗粒粒度减小而增大,主要金属在 0.80 mm 粒级以下基本解离。电路板在冲击破碎过程中发生了选择性破碎,便于后续的物理分离。

在自行设计的气固流态化装置上进行电路板粉碎料中金属和非金属的分离与富集研究。分析了破碎产物中金属和非金属颗粒因密度不同在床层中表现出的不同流化分离状态。根据颗粒在流化床中分离的特点分别采用气流分选和低流速下流态化分选两种不同操作形式进行分离研究,在实验中考察了气速、物料装填量等条件对金属分离回收效果的影响。

对 0.125-0.80 mm 物料进行气流分选,调节合适操作参数,不仅得到品位较高的金属富集体,而且总金属回收率超过 90%。0.50 mm 以下的物料流化现象良好,对 0.25-0.50 mm 和 0.074-0.25 mm 两个粒级物料采用流态化分选技术,在静床层高径比 1.2,分选时间 5 min 的条件下,当操作气速分别为 0.424 m/s 和 0.226 m/s 时,两个粒级物料的总金属回收率均超过 90%。

论文分析了目前线路板中非金属材料的处置现状并且比较了回收利用技术。研究了将非金属粉末作为填料填充塑料的物理回收利用工艺。实验以一定粒度的非金属粉末填充聚丙烯塑料制得复合板材，考察了粉末粒径、填充量、改性剂及用量对复合材料力学性能和物理性能的影响。结果表明：细粒径粉末填充的材料具有较好的力学性能；马来酸酐接枝聚丙烯能显著增强填料和树脂基体的界面粘结力，提高材料的综合力学性能。由线路板非金属粉末填充所制得的板材具有密度小、吸水率低、硬度高的特点，其力学性能与常规滑石粉和碳酸钙填料制得的复合材料相当，可望有较好的应用前景。

在间歇反应器中考察了线路板基材的水热分解行为。采用 GC-MS, HPLC, SEM, TOC 等分析手段对液相和固相产物进行定性和定量分析。线路板基材在 240-400℃ 的高温水热条件下发生降解反应，分解生成包括苯酚、甲酚、对异丙基苯酚等在内的液相产物，同时得到主要成分是玻璃纤维和分解残余物的固相产物。研究以苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚为目标产物，考察了催化剂浓度、温度、时间、溶液体积等因素对苯酚类物质总产率的影响，确定了适宜的反应条件。并且根据基材树脂的分子结构和水热反应产物，初步探讨了线路板基材树脂的水热分解途径。

为了探知基材树脂中的溴阻燃剂在水热条件下的降解行为，选择 2-溴酚作为模型化合物，研究了 2-溴酚在 250-350℃ 的高温液态水中的降解反应和动力学。结果表明：升高温度和添加碱性物质能显著提高反应的脱溴率。在实验范围内，2-溴酚在 0.1M 碳酸钠溶液中的降解可以用一级反应方程式表达，反应的活化能为 114.7 kJ/mol。研究为采用水热技术回收处理电子废弃物中含卤塑料提供了依据。

关键词：废弃印刷线路板，资源化，机械回收，流态化分选，水热处理

ABSTRACT

Information technology innovation and market expansion continue to accelerate the replacement of the equipment, which led to a significant increase of waste electric and electronic equipment (WEEE). The ever-increasing amount of WEEE exerts great impact on the ecological environment and has become a common problem facing to modern civilized society. As the primary components of electronic industry, printed circuit boards (PCB) are commonly found in almost all kinds of electronic products. Recently large quantities of PCB scraps have been generated at the fast rate of obsolescence of WEEE. Research on the reutilization and safe disposal of waste PCB has a great practical significance for its potential high value and environmental pollution.

In this paper, the recycling process and reutilization of waste PCB have been studied. An effective and environmental friendly mechanical process including dismantling, crushing and classification has been developed to realize the metals and nonmetals in waste PCB reclaimed. In addition, the recovery of PCB substrate resin by hydrothermal treatment has also been preliminary explored.

Based on the analyze of the structure and interface characteristics of PCB, a high speed hammer mill was employed to achieve metals liberation from waste PCB by the impact stress and shearing force of the crushing rings. The crushed products from the hammer mill were analyzed by sieving analysis and microscopic examination. The results show that when the discharge screen size is 2.0 mm, about 80 % of total metal contained in PCB is primarily distributed in the size range from 0.125 to 1.0 mm, while nonmetals are enriched in the fine fractions below 0.50 mm. Metal liberation degree increases with particle size decrease and the metals achieve satisfactory liberation at particle size below 0.80 mm. Selective comminution occurs in the crushing process, which provides an appropriate feed material for the subsequent separation.

Metals recovery from crushed PCB powders has been studied using the specially designed gas-solid fluidization separation apparatus. The fluidization and separation characteristics of metals and nonmetals in crushed PCB powders were described in the

fluidized bed. According to the particles separation principle in the fluidized bed, two operation modes including pneumatic separation and fluidization separation in bubble-fluidized bed were employed. The influence of the operating variables on separation effect such as feedstock amount, gas velocity has also been discussed.

Relatively high metal concentrate and approximately 90% metal recovery can be obtained from the main size 0.125-0.80 mm fraction by pneumatic separation for the optimal operating conditions. Good fluidization could be achieved for the fine particles below 0.50 mm. For the fractions of 0.25-0.50 mm and 0.074-0.25 mm respectively, when the bed aspect ratio is 1.2 and separation time is 5min, the fluidized bed possesses the best separation performance with a total metal recovery excess 90% at the gas velocity of 0.424 m/s, 0.226 m/s.

The disposal status and reutilization technology of nonmetal material reclaimed from waste PCB are introduced. A physical method has been developed for reusing nonmetal powders as fillers for polymer. Polypropylene (PP) composites filled with nonmetal powders were prepared. The effects of filler size and content, the compatibilizer content on the mechanical performance and some physical properties of the composites were investigated. The composites with smaller filler size display better mechanical performance than those with larger filler size. The results show that maleic anhydride-grafted polypropylene (MAH-g-PP) could enhance the interfacial compatibility and adhesion between PP matrix and nonmetal fillers, leading to higher mechanical performance. Compared with the composites filled with traditional fillers, such as talc and CaCO₃ powder, composites filled with nonmetal powders exhibit light gravity, waterproof and high hardness besides the equivalent mechanical performance, which have a good application perspective.

The decomposition behavior of PCB substrate resin in subcritical and supercritical water was explored in a batch reactor under N₂ atmosphere. The depolymerization products were analyzed by GC-MS, HPLC, TOC, SEM, respectively. The epoxy resin was decomposed to its monomers such as phenol, cresols, p-isopropylphenol by reactions in hot water in the temperature from 240 to 400°C. The solid residue contains glass-fiber and resin residue. The effect of catalyst concentration, temperature, reaction time and water volume on the yields of phenol, o-cresol, p-cresol

and p-isopropylphenol were investigated. According to the resin molecular structure and the depolymerization products, the decomposition path for resin in hydrothermal condition has also been discussed.

2-bromophenol has been chosen as the model component in order to explore the details of decomposition of brominated flame retardants in waste PCB during the hydrothermal process. Decomposition reaction and kinetics of 2-bromophenol in hot water were studied in the temperature from 250 to 350°C with a batch reactor. The results show that the debromination rate of 2-bromophenol can be accelerated significantly by increasing temperature and adding alkaline materials. With a first-order kinetics equation, the activation energies evaluated is 114.7 kJ/mol for the decomposition of 2-bromophenol in 0.1M Na₂CO₃ solution. This work demonstrates the possible use of hydrothermal treatment for the dehalogenation of waste halogen-containing plastics in WEEE recycling.

Key Words: waste printed circuit board, reutilization, mechanical recycling, fluidization separation, hydrothermal treatment

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VII
第1章 绪论.....	1
1.1 电子废弃物及其生态环境问题.....	1
1.1.1 电子废弃物概况.....	1
1.1.1.1 分类.....	2
1.1.1.2 材料组成.....	2
1.1.1.3 主要特点.....	3
1.1.2 电子废弃物的生态环境风险.....	5
1.2 国内外电子废弃物的环境管理和回收利用.....	6
1.2.1 欧盟国家.....	6
1.2.2 日本.....	8
1.2.3 美国.....	8
1.2.4 中国.....	9
1.3 电子废弃物资源化策略与回收工艺.....	12
1.3.1 电子废弃物资源化策略.....	12
1.3.2 适合我国国情的电子废弃物回收利用工艺路线.....	13
1.4 废弃印刷线路板资源化研究现状.....	14
1.4.1 线路板的基本组成.....	15
1.4.2 废弃印刷线路板回收处理技术.....	16
1.4.2.1 基板上电子元件的拆卸技术.....	16
1.4.2.2 热处理技术.....	17
1.4.2.3 化学处理技术.....	18
1.4.2.4 机械处理技术.....	19
1.4.2.5 生物处理技术.....	21
1.4.2.6 超临界流体技术.....	21

1.4.3 回收技术发展趋势	21
1.4.4 资源化技术研究存在的问题.....	22
1.5 废弃线路板非金属材料的回收利用技术.....	22
1.5.1 物理回收	23
1.5.2 化学回收	23
1.5.3 回收技术分析	24
1.6 水热技术在废旧高分子材料回收方面的研究和应用.....	25
1.7 研究内容和技术路线.....	28
1.7.1 课题来源和研究意义.....	28
1.7.2 研究内容	28
1.7.3 技术路线	29
第2章 废弃印刷线路板的破碎与解离研究.....	31
2.1 废弃印刷线路板的结构和界面特性.....	31
2.2 实验材料与方法.....	33
2.2.1 实验材料和设备	33
2.2.2 实验方法	34
2.2.3 分析方法	35
2.2.3.1 筛分分析	35
2.2.3.2 金属含量分析.....	35
2.3 结果与讨论.....	36
2.3.1 线路板的破碎特性	36
2.3.2 线路板中金属的解离特性.....	40
2.4 破碎过程中的二次污染与防治.....	42
2.5 本章小结.....	43
第3章 线路板粉碎料中金属的流态化分离与回收.....	45
3.1 分离理论基础.....	45
3.1.1 重力分选	45
3.1.2 气固流化床中颗粒的分离.....	47
3.1.2.1 高气速下的颗粒分离.....	48
3.1.2.2 低气速下的流态化分离.....	50

3.2 气流分选富集回收金属研究.....	53
3.2.1 实验材料与方法	53
3.2.1.1 实验装置	53
3.2.1.2 实验方法	54
3.2.1.3 评价指标	54
3.2.2 结果与讨论	55
3.2.2.1 线路板粉碎料的流化分离特性.....	55
3.2.2.2 不同粒级物料的气流分选结果.....	57
3.2.2.3 操作条件对分选效率的影响.....	63
3.3 流态化分选回收线路板粉碎料中金属的研究.....	68
3.3.1 实验装置与方法	68
3.3.1.1 实验装置	68
3.3.1.2 实验方法	68
3.3.2 结果与讨论	69
3.3.2.1 物料的最小流化速度.....	69
3.3.2.2 金属的轴向浓度分布.....	70
3.3.2.3 影响金属混合与分离的因素.....	72
3.3.2.4 流态化分选实验结果.....	74
3.4 本章小结.....	75
第4章 废弃线路板非金属材料的回收利用研究.....	77
4.1 实验材料与方法.....	78
4.1.1 实验材料	78
4.1.2 实验设备	78
4.1.3 实验方法	78
4.1.3.1 复合板材的制备.....	79
4.1.3.2 复合板材的性能测试及表征.....	79
4.2 结果与讨论.....	82
4.2.1 复合材料的力学性能.....	82
4.2.1.1 粒径的影响	83
4.2.1.2 填料含量的影响.....	83
4.2.1.3 改性剂的影响.....	85

4.2.2 复合材料的物理性能.....	89
4.2.2.1 外观和密度	89
4.2.2.2 硬度	90
4.2.2.3 维卡软化温度.....	91
4.2.2.4 吸水性能	91
4.2.3 复合材料的微观形貌分析.....	92
4.3 复合材料的应用前景分析.....	94
4.4 本章小结.....	94
第5章 废弃印刷线路板基材的水热分解过程研究.....	97
5.1 实验材料与方法.....	97
5.1.1 实验材料和仪器	97
5.1.2 实验方法	98
5.1.2.1 基材的热重分析.....	98
5.1.2.2 基材的水热分解.....	98
5.1.3 分析方法	99
5.1.3.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析	99
5.1.3.2 HPLC分析	100
5.1.3.3 碳含量分析	100
5.1.4 考察指标	101
5.1.4.1 树脂分解率	101
5.1.4.2 酚类物质产率.....	101
5.2 线路板基材的热重分析.....	101
5.2.1 线路板基材中的树脂.....	101
5.2.2 基材的热重分析曲线.....	102
5.3 线路板基材的水热产物分析.....	103
5.3.1 液相产物	103
5.3.2 固相产物	108
5.4 影响基材树脂水热分解的因素.....	110
5.4.1 反应温度	110
5.4.2 反应时间	111
5.4.3 添加剂	111

目录

5.5 水热处理线路板基材回收苯酚类物质的研究.....	113
5.5.1 苯酚类产物的HPLC分析.....	113
5.5.2 反应条件对苯酚类物质产率的影响.....	114
5.6 树脂分解过程和机理探讨.....	118
5.7 本章小结.....	120
第6章 高温碱水中溴阻燃剂模型化合物的降解研究.....	123
6.1 实验材料与方法.....	123
6.1.1 实验材料.....	123
6.1.2 实验方法.....	123
6.1.3 分析方法.....	124
6.2 结果与讨论.....	124
6.2.1 脱溴影响因素.....	124
6.2.1.1 温度和时间.....	124
6.2.1.2 碱性物质.....	125
6.2.2 分解动力学.....	126
6.2.3 反应路径.....	128
6.3 本章小结.....	130
第7章 结论与展望.....	131
7.1 结论.....	131
7.2 展望.....	132
致谢.....	135
参考文献.....	136
个人简历 在读期间发表的学术论文与研究成果.....	143

第 1 章 绪论

1.1 电子废弃物及其生态环境问题

20 世纪以来，科学技术的迅猛发展使人类社会的生产和生活方式发生了深刻变革，以信息技术为核心的电子工业，成为推动社会经济发展和人类文明进步的重要支柱性产业。近年来，随着电子信息产业的快速发展，层出不穷的技术创新与持续的市场膨胀需求加速了电子产品的更新换代，产生了大量的电子废弃物。据统计，世界上每小时就有 4000 吨电子垃圾产生，全球每年电子电器设备废料产量高达 2000-5000 万吨；并以每年 3-8% 的速度增长^[1]。数量如此庞大的电子废弃物，给全球的生态环境造成了巨大的威胁，成为困扰全球可持续发展的新环境问题。

1.1.1 电子废弃物概况

电子废弃物，俗称“电子垃圾”，是各种接近其“使用寿命”终点的电子产品的通称。随着电子技术的发展和广泛应用，电子产品的范围还在不断延伸，因此目前很难对电子废弃物具体内容给出准确的界定。世界各国在研究和制定本国电子废弃物问题解决方案时，通常根据自身实际情况，选择代表性的电子产品分析。

欧盟《废弃电子电器设备指令》（简称 WEEE 指令）中将电子电器产品定义为依靠电流或电磁场才能够正常工作的产品，其使用的交流或直流电压分别不超过 1000 或 1500 伏，电子废弃物就是废弃的定义内的电子电器产品，并包括所有的附件、零部件和消耗品^[2]。

我国借鉴了欧盟的定义，在 2007 年国家环境保护总局签发的《电子废物污染环境防治管理办法》中，将电子废弃物定义为废弃的电子电器产品、电子电气设备及其废弃零部件、元器件和国家环境保护总局会同有关部门规定纳入电子废物管理的物品、物质。包括工业生产活动中产生的报废产品或者设备、报废的半成品和下脚料，产品或者设备维修、翻新、再制造过程产生的报废品，日常生活或者为日常生活提供服务的活动中废弃的产品或者设备，以及法律法规禁止生产或者进口的产品或者设备^[3]。

1.1.1.1 分类

欧盟 WEEE 指令中将电子废弃物划分为包括大型家用电器、小型家用电器、信息技术与通讯设备、用户设备、照明设备、电动工具、电动玩具、除植入型和感染型产品之外的医疗设备、监视与控制设备、自动售货机等 10 大类，并分类列出了 100 多种产品。这种分类方法正逐渐成为一个被广泛接受的标准。在西欧国家，废弃的大小型家用电器、信息技术与通讯设备和用户设备占据了 WEEE 总量的 95% 左右^[4]。

1.1.1.2 材料组成

与普通的生活垃圾不同，电子废弃物是由金属和非金属材料通过物理或化学方式联结构成的混合物。虽然各种材料在不同电子产品中的比例会有较大差异，但就整体而言，金属和塑料所占比例最高。表 1.1 列出了常见的四种家用电器中所含的主要材料^[5]。

表 1.1 四种家用电器所含的主要成分

材 料	电视机	电冰箱	空调	洗衣机
铁	10	50	55	53
铜	3	4	17	4
铝	2	3	7	3
塑料	23	40	11	36
玻璃	57	—	—	—
其它	5	3	10	4
总计	100	100	100	100

电子废弃物中材料的多样性和复杂性使得很难给出其通用的物质组成。不过许多研究分析表明，电子废弃物主要包含五种类别的物质：黑色金属、有色金属、玻璃，塑料及其它。欧洲资源和废物管理中心的研究结果显示^[6]：电子废弃物中最常见的物质是钢铁，占全部重量的一半左右；塑料是第二大组分，约占总重量的 21%；其余金属约占全部重量的 13%，其中铜占 7%，具体的物质组成如图 1.1 所示。瑞士的 SWICO/S.EN.S 回收系统在电子废弃物回收过程中也发现了与上述情况类似的电子废弃物组成^[4]。

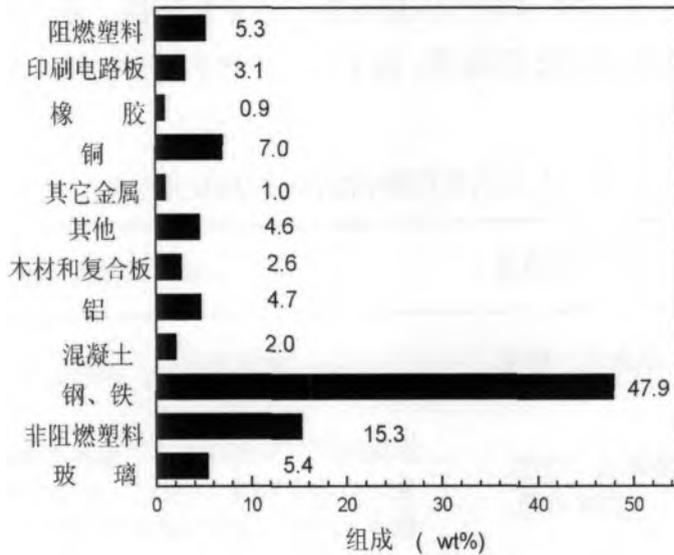


图 1.1 电子废弃物的物质组成

1.1.1.3 主要特点

(1) 数量巨大、种类繁多

当今世界正面临着前所未有的电子废弃物浪潮。进入 20 世纪 80 年代，受电子产品高度普及、产品更新速度加快等因素的影响，家庭逐渐成为电子废弃物的主要来源，电子废弃物数量快速增加。据统计，美国每年产生 600 万吨电子废弃物，其中废弃手机数量约为 1.3 亿部/年，废弃电脑数量约为 4000 万台/年^[7]。欧盟国家每年产生的废弃电子电器设备数量约为 900 万吨，占据城市固体废弃物总量的 3-5%，并且每 5 年以 16-28% 的速度增长，是城市垃圾增长速度的 3-5 倍。在中国，估算结果显示 2003 年电脑年废弃量达 447 万台，电视机、冰箱的废弃量分别为 4229 万台和 976 万台，洗衣机废弃量在 2005 年达到高峰，约 1521 万台^[8]。

报废的电子电器产品种类繁多，几乎涉及到生产和生活的各个方面。而每一类又包含许多种产品，就是同一产品，不同型号、厂家和不同年代生产的产品在外形、体积、结构、采用的元件和原材料亦有很大的差别，电子电器产品的多样性和复杂性给电子废弃物的回收、运输、分类、拆解以及处理方面带来很大的困难。

(2) 危害性和资源性并存

电子废弃物中含有大量的有毒有害物质。以电脑为例，制造一台电脑需 700 多种化学原料，其中 300 多种对人体有害，其中包括铅、钡、镉、汞、炭粉、阻燃剂等高度危害人身健康的物质。表 1.2 列出电子废弃物所含的有毒有害物质及其潜在的危害^[9]。

表 1.2 电子废弃物中的有害物质及其危害

名称	主要来源/用途	毒性或危害描述
氯氟烃化合物	电冰箱、空调	破坏臭氧层，加剧温室效应。
溴化阻燃剂	线路板、电缆、WEEE 外壳	燃烧时产生多溴联苯并二恶英/呋喃等强烈致癌物质。多溴联苯醚 (PBDE) 可导致内分泌紊乱；多溴联苯 (PBB) 可增加淋巴和消化系统癌症的发病率。
铅	阴极射线管、焊锡、电容器、显示器、线路板	损伤中枢和末梢神经系统、血液系统、肾脏、内分泌系统，影响儿童大脑发育，对植物、动物和微生物均有急性和慢性毒副作用。
汞	显示器、传感器、电容器、手机、电池	水中的无机汞可形成甲基汞，甲基汞易通过食物链进入人体，造成大脑慢性损伤。有机汞中毒主要表现为侵害神经系统，造成知觉障碍，听力低下、运动失调。
镉	电池、计算机显示器、线路板、半导体	可通过呼吸和食物被人体吸收引起中毒，表现为腰痛、背痛，易发生病理性骨折。
铬 (VI)	线路板、金属镀层	易通过细胞膜并被人体吸收，非常低的浓度就可产生强烈过敏症状，还可以导致 DNA 损伤。
含 PVC 的塑料	电线、WEEE 外壳	燃烧时产生强烈致癌物质二恶英和呋喃，被人体吸入将引起头晕、胸闷等不适。

与其它固体废弃物相比，电子废弃物造成的危害具有潜在性、长期性和难以恢复性的特点。电子废弃物中的有毒有害物质一旦进入到环境中去，既可对生态环境造成直接污染，也可在土壤环境或水环境中富集，最终通过食物链进入人体，给人类生存与健康带来不可估量的影响。

与此同时，电子废弃物中含有丰富的有色金属、黑色金属、塑料、玻璃以及一些仍有使用价值的零部件等，具有很高的回收利用价值，堪称与天然矿产资源同等重要的“都市矿山”。所以尽管电子废弃物危害极大，如果处理得当，它们仍可以变废为宝。

国外有关研究表明, 1 吨电子板卡中, 可以分离出 286 磅铜、1 磅黄金、44 磅锡, 而仅 1 磅黄金的价值就是 6000 美元。日本横滨金属公司对报废手机成分进行分析, 发现平均每 100 克手机机身中含有 14 克铜、0.19 克银、0.03 克金和 0.01 克钡, 另外从手机锂电池中还能回收金属锂。该公司通过从报废手机中回收多种贵金属, 获得相当可观的经济效益^[10]。除了金属回收外, 电脑和手机外壳等废旧塑料也可以通过特殊工艺制成工业塑料, 国际市场上每吨售价高达 6-7 万元^[10]。电子垃圾的回收再生利用产业赫然成为隐藏巨大利润的产业。

1.1.2 电子废弃物的生态环境风险

高科技带来的电子产品极大地丰富了人们的物质文化生活, 然而数量急剧增长的电子废弃物造成的资源浪费、环境污染和安全隐患等问题也日益突出。

我国人口众多, 资源相对贫乏, 近年来伴随工业化的进程, 国民经济快速发展对资源和能源的需求大幅度增长。然而我国资源利用率普遍较低, 再生资源利用率仅为世界先进水平的 30%, 环境污染和资源不足的矛盾越来越突出。我国每年都须进口大量的铜、铝等有色金属来缓解国内紧张的供求关系, 而成鲜明对比的是, 废弃电子电器中储藏着的大量有色金属等资源却未得到有效的利用和开发, 造成极大的资源浪费。

将未经妥善处理的电子废弃物混于一般生活垃圾进行填埋或直接暴露于环境中, 其中的有毒有害物质将渗入并长期滞留于环境中, 并随时可能通过某些途径进入人体, 给人们的健康带来极大的威胁。据沈东升等人研究^[11], 废电器拆解后的残余固体废物是一个重要的 Cu、Zn、Pb、Ni 等重金属的污染源, 2 至 3 年雨量范围内的模拟酸雨淋出液中的 Cu 和 Zn 的含量超过一级排放标准。此外若将电子废弃物与生活垃圾一起焚烧, 不仅会导致大量有毒有害物质渗漏, 而且也会产生剧毒的二恶英类物质, 严重污染环境。

而未经检测、维修等保障措施重新流入市场的拼装电子产品, 也会给消费者带来极大的安全隐患。据报道, 继续使用超过设计寿命期的废旧家电, 可能会造成电力浪费、噪声干扰和环境污染, 容易引发直接危害人身安全的触电、火灾等事故。例如废旧电冰箱使用条件恶劣, 管道腐蚀严重, 电气绝缘强度降低, 很容易出现常态击穿致使冰箱中的制冷剂和发泡剂泄露, 造成环境污染, 破坏大气臭氧层。而废旧电视机的显像管老化极易引起爆炸, 对人身安全将构成直接威胁。

对电子废弃物采取不当的回收处理更会造成严重二次污染，对作业人员的健康产生极大危害。在电子废弃物处理较为集中的我国广东省贵屿镇，由于当地多为手工作坊，回收处理手段极为原始，产生的废液、废渣、废气直接排入周围环境，造成了难以逆转的生态灾难。据绿色和平组织报道，当地的土壤已经呈现强酸性，pH 值已经接近 0。河岸沉积物的抽样化验显示，对生物体有严重危害的重金属铅的浓度是美国环保署认定土壤污染危险临界值的 212 倍，镉为 10 倍，铬为 1338 倍，锡为 152 倍，而水中的污染物超过饮用水标准达数千倍^[9]。在贵屿镇的医学调研发现，电子垃圾拆解区大多数儿童处于高铅负荷状态，1-6 岁儿童铅中毒率高达 81.8%，铅污染对当地儿童的健康构成严重威胁，而长期从事电子废弃物拆解业的工人在神经系统、消化系统和呼吸系统方面的发病率较高，癌症发病率也较高^[12-13]。

长期以来，由于对电子废弃物问题缺乏足够认识和有效管理，大量含有毒害物质的电子废弃物被简单填埋、弃置或者直接暴露于环境。尽管人们还没有完全了解这些有毒或有害物质的理化特点以及它们进入环境后所产生的连锁反应，但是必须面对的事实是：随着技术进步和家用电器更新换代的速度加快，新的有害物质种类和数量也正在增加，电子废弃物的资源化、再循环和再利用正成为一个全球性的热点问题。

1.2 国内外电子废弃物的环境管理和回收利用

数量日益增长的电子废弃物引起世界各国政府、环保人士和企业界的高度关注，一些国家和地区纷纷采取有效措施，在法律法规、回收体系和回收技术研发等方面做了大量的工作，积极探索电子废弃物回收管理和回收利用途径，推动电子废弃物产业化进程，促进社会的可持续发展。

1.2.1 欧盟国家

欧盟从上世纪九十年代起就给予电子废弃物问题高度关注，一直以来努力实行“生产者延伸责任”制度，并先后出台了相关法律和措施来约束或指导电子废弃物的回收和再利用。2003 年 2 月，欧盟颁布了《废弃电子电气设备指令》（简称 WEEE 指令）和《电子电气设备中限制使用某些有毒有害物质指令》（简称 RoHS 指令），明确要求所有成员国必须在 2004 年 8 月 13 日以前将其纳入正式的法律条文中。WEEE 指令要求生产商（包括其进口商和经销商）在 2005

年8月13日以后,负责回收、处理进入欧盟市场的废弃电子电气产品,并在投放市场的电子电器产品上加贴回收标识。RoHS指令则要求2006年7月1日以后投放欧盟市场的电子电器产品不得含有铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚等6种有毒有害物质^[14]。2005年7月,欧盟又正式通过《制定用能产品生态设计要求框架的指令》(简称Eup指令),要求各成员国最迟在2007年8月11日前将该指令转化为本国的法规并加以实施。Eup指令首次将生命周期理念引入产品设计环节中,旨在从源头入手,在产品的设计、制造、使用、维护、回收、后期处理这一周期内,对用能产品提出环保要求,全方位监控产品对环境的影响,减少对环境的破坏^[15]。正是这样一系列法规指令的陆续颁布,使得世界上多数国家都开始着手研究探讨废弃电子电器产品的处理处置问题。

德国90年代先后出台了《循环经济与废弃物管理法》以及《信息产业废旧设备处理办法》对废旧家电进行积极回收利用。2005年3月24日德国在欧盟成员国中第一个正式颁布了关于电子废弃物循环利用的新《电器电子产品条例》,明确提出电器电子产品的生产制造商和进口经销商应对其产品回收处理循环利用负责的原则。德国的电子废弃物回收处理体系主要是建立在市政系统或制造商联盟基础上,通过成立市政系统专业回收处理公司、制造商专业回收处理公司、社会专业回收处理公司、专业危险废物回收处理公司等来回收处理废弃电子产品。现阶段德国电子废弃物的循环利用率在80%以上,其中家用电器类和电动工具类的处理率为80%,循环利用率为75%;信息电子类和医疗设备类的处理率为75%,循环利用率为65%;其它产品的处理率为70%,循环利用率达到50%^[16]。

瑞典先后颁布了《电子电器产品制造商责任法》、《废旧电器和电子垃圾预处理条例及指导原则》和包括电炉设备在内的《废旧电子电器处理法》。瑞典的法律规定电子废弃物的处理费用由制造商和政府承担。采用销售体系和社区回收两个平行的废旧家电回收渠道构成一个有效的回收体系。此外,瑞典还使用生态标识体系,在消费领域引入环境保护观念,在符合环境及生态保护要求的产品上粘贴生态标识,向消费者明示该产品是环保型产品,从而鼓励消费者选购,实现可持续发展。瑞典每人每年回收WEEE约10公斤,远超过欧盟法规要求4-6公斤的回收量,成为废旧电器回收利用率较高的国家之一^[17]。

从20世纪80年代初开始,德国、瑞典、瑞士等国就展开对电子废弃物的综合回收利用,特别是在电子废弃物的拆卸、回收工艺和方法等方面进行了深

入研究，并且利用这些先进技术实现了规模化生产和市场化运作。欧盟各国的电子废弃物资源化产业比较发达，建立了很多处理与回收企业。荷兰通过研究产品的回收和拆卸策略，开发了具有处理 60 万台电冰箱的回收系统以及相应的拆卸流水线。2001 年 2 月，世界首家专门处理电子垃圾的现代化工厂“生态电子公司”在芬兰北部的电子城奥鲁正式建成投产，每年处理电子垃圾 1500-2000 吨，由于建有良好的环保处理系统，工厂不会造成地下水源和空气的污染。预计 2010 年芬兰电子垃圾的回收利用率有望达到近 100%^[18]。

1.2.2 日本

日本是世界上电子技术最为先进、电子电气产品应用范围最广的国家之一。日本每年要废弃 1800 万台电视、冰箱、空调和洗衣机。为了解决资源再利用和减少环境污染问题，日本制定了《家用电器回收法》，并已经从 2001 年 4 月 1 日开始实施。根据这项法律，家电生产企业必须承担回收和利用废弃家电的义务，家电销售商有回收废弃家电并将其送交生产企业再利用的义务，消费者也有承担家电处理、再利用的部分义务。自从《家用电器回收法》颁布以来，实施效果非常明显，日本的废旧电器回收处理量和回收处理率连年不断增加。2004 年，日本全国回收处理的四大类废旧家电超过 1100 万台，重量约为 42.9 万吨，其中空调和电视机的再循环利用率超过 80%，电冰箱和洗衣机的再循环利用率约为 65%^[19]。

1.2.3 美国

美国是世界上最大的电子产品生产国和消费国，同时也是电子垃圾的最大制造国。然而美国却没有专项法规支持电子废弃物的回收，并且在立法方面落后于欧盟。美国环保局认为不同的产品需要不同的生产者延伸制度，政府更倾向于利用市场的力量实施生产者延伸制度。美国在废旧电子电器回收处理立法方面主要由所属各州负责。2000 年 4 月，马萨诸塞州制定了美国第一部禁止私人向填埋场或焚烧炉丢弃电脑显示器、电视机和其他电子产品的法律。2003 年 9 月，加利福尼亚州通过了电子废弃物回收再利用法案，规定从 2004 年 7 月 1 日起顾客在购买新的电脑或电视机时，要交纳每件 6-10 美元的电子垃圾回收处理费。

美国拥有一批技术成熟、管理完善的废旧家电处理企业，电子垃圾拆解已

经形成了专业分工。在专业回收公司中，废旧家电的回收再利用率达到 97%以上，只有不到 3%的东西被作为垃圾埋掉^[18]。目前，在美国从事电子废弃物资源化的企业达 400 多家，从业人员 7000 多人，2002 年实现利润 7 亿美元，收集处理的电子废弃物总量达 68 万吨^[7]。然而相对每年淘汰下来的数不胜数的废旧家电而言，美国目前的回收处理能力几乎是杯水车薪。废旧显示器和电视显像管的含铅量已占美国垃圾填埋物总含铅量的 40%，每年另有 45 万吨塑料随着电子垃圾被填埋或焚烧，并且绝大多数不做任何处理。此外，美国还有至少一半以上的电子垃圾，虽然以再循环的名义被回收，最后却通过难以追查的二手经销商和零件经销商被运出境外，流散到中国、印度、巴基斯坦等发展中国家^[18]。

1.2.4 中国

随着我国经济发展和科技进步，电子信息技术产业成为国内发展最快的产业之一，我国已经成为世界电子工业产品的生产和消费大国，由此产生的电子废弃物也在快速增长。据不完全统计，2004 年，中国电视机、洗衣机、电冰箱、空调器、电脑五大类家用电器生产量为 2.39 亿台，出口 7200 多万台，家用电器社会保有量超过 10 亿台。这些电器多数是 20 世纪 80 年代中后期进入家庭，按照 10 年到 15 年的使用寿命计算，我国从 2003 年起逐步进入家用电器更新高峰期，每年将至少有 600 万台电视机、400 万台冰箱、500 万台洗衣机要报废，200 万台电脑、上千万部手机被淘汰。

我国面临着来自国内和国际双重的电子废弃物处置压力。不仅自身每年以 5-10%的增速产生大量的电子垃圾，而且还遭遇发达国家电子垃圾的入侵问题。图 1.2 是亚洲地区电子废弃物的流向示意图^[4]。据统计全世界数量惊人的电子垃圾，80%被运到亚洲，其中 90%丢弃在中国，我国已成为世界最大的“电子垃圾桶”，每年要容纳全世界 70%以上的电子垃圾。某些发达国家为降低废旧电器的处理成本，出于经济利益驱动，向我国广东、浙江等东南沿海部分地区大量非法越境转移废旧电器，并在当地以原始落后的工艺手段对电子废弃物进行拆解处理，严重污染周边环境，危害人体健康，社会反应十分强烈。近些年来国外电子垃圾非法越境转移进入我国的地域呈现日益扩大的趋势，已经从广东地区向浙江、上海、福建、山东、湖南等地蔓延，给我国的环境带来了巨大压力和危害。因此用“内忧外患”来形容中国电子垃圾现状一点也不为过。

手市场的摊位经营者；或是厂家和商家为了促销，以旧换新进行收购。这些废旧产品一部分进入回收、处理与再利用产业，还有相当一部分经过简单的翻新或维修后再出售出去。由于回收网络的缺失造成家电报废后的流向难以把握，基本上处于失控状态。完全靠市场调节的无序回收处理体系，不仅浪费大量资源，也给二手商品的消费者带来安全隐患。在我国废旧电器属于一种流通商品，回收废品者需要付出一定的费用给弃置者才能回收到废物。这一现象造成仅有的少数电子废弃物回收处理企业需要同私人收购者进行竞争，回收企业原料得不到保障，甚至出现“无米下锅”和“吃不饱”的尴尬局面。

③ 现有回收处置技术落后，产业发展缓慢

与发达国家相比，我国的电子废弃物处理无论是在技术水平还是处理能力上都存在很大的差距。目前我国大部分地方的废旧电器回收处理基本上处于手工作业阶段，没有形成规模化操作。大量存在的家庭作坊式工厂，采取简单物理方法和焚烧、酸解等原始的化学处理方法回收塑料、铁、铜、铝等易回收的资源，剩余的有害物质没有后续处理便排放。这种落后的处理方式，不仅影响了规模化的再生利用产业的形成和发展，也成为发达国家电子废物向我国违法走私进口的主要动力。此外由于电器产品废弃物种类繁多，回收企业一次性投入较高，成本收回周期长，而且缺乏税费方面的优惠与支撑，导致电子废弃物资源化产业总体发展缓慢。

我国政府已经意识到电子废弃物的危害，并着手采取一系列措施来推动电子废弃物的资源化和无害化处理。国家环境保护总局于2003年8月出台了《关于加强废弃电子电气设备环境管理的公告》；2005年4月1日正式实施的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》对废弃电器产品的回收处理做出了规定；由信息产业部、国家发展改革委、海关总署、工商总局、质检总局、环保总局七个部委联合颁布了《电子信息产品污染控制管理办法》已于2006年2月28日正式颁布，2007年3月1日施行。《管理办法》从电子信息产品的研发、设计、生产、销售、进口等环节抓起，对规范投放我国市场的电子信息产品使用有毒有害物质或元素，实现有毒有害物质在电子信息产品中的替代或量化将起到重要作用。2005年初国家环保总局组织起草了《电子废弃物污染环境防治管理办法》并于年底形成了征求意见稿。2007年9月国家环保总局签发了《电子废弃物污染环境防治管理办法》，该法令以《固体废物污染环境防治法》为依据，重点规范拆解、利用、处置电子废弃物的行为以及产生、贮存电子废弃物

的行为，将于2008年2月1日起正式施行。

为推动我国废旧家电回收处理，促进资源再利用，2003至2005年间，国家发展改革委在全国范围内确定了北京华星、青岛海尔、天津大通、杭州大地四个废旧电器回收再利用国家试点工程，希望通过试点企业和示范工程的运行摸索出适合我国国情的电子废弃物处理的发展模式。此外在国家863等科研项目资金的资助下，中国矿业大学、清华大学、北京航空航天大学、华中科技大学、华东理工大学、中国家用电器研究院、上海第二工业大学等高校和科研单位也纷纷展开了电子废弃物再生利用的技术研究和工艺设备开发，在废电池、废弃线路板和显像管回收处理方面取得了阶段性的研究成果。

应对日益严重的资源和环境危机，合理利用有限资源，保护环境已成为世界各国的普遍共识。就目前电子废弃物资源化回收利用总体情况来看，欧盟等发达国家普遍具有较完备的法律法规体系，具有良好的政策环境和配套法规；善于合理利用经济手段，拥有有效运转的回收网络和管理体系以及先进的回收处理技术。与发达国家相比，我国在电子废弃物环境管理和回收利用方面存在着不小的差距。我国应该在结合具体国情和借鉴外国成功经验的基础上，尽快出台电子产品的立法标准及回收管理办法，规范电子废弃物的回收渠道，加快回收技术和设备研发，实现电子废弃物的循环利用，促进社会的可持续发展。

1.3 电子废弃物资源化策略与回收工艺

随着各国对环境保护及二次资源回收利用的重视，电子废弃物资源化研究成为城市垃圾资源化领域的热点及难点之一。

1.3.1 电子废弃物资源化策略

任何产品都有从获得原料进行生产，然后投入使用，直至不能满足用户需求而报废这样一个生命周期^[20]。对于废弃产品，可直接填埋或焚烧，也可通过资源化再循环而延长其生命周期。电子废弃物资源化是通过现代技术与加工工艺，在规范的市场运作下，最大限度地开发并且利用电子废弃物中所蕴含的经济附加值、材料和能源，使其成为具有较高品位、便于回收的资源的过程。其内涵可归结于“减量化、再利用，再循环”的循环经济理念。

图1.3为包括资源化过程在内的电子产品生命周期图^[20]。

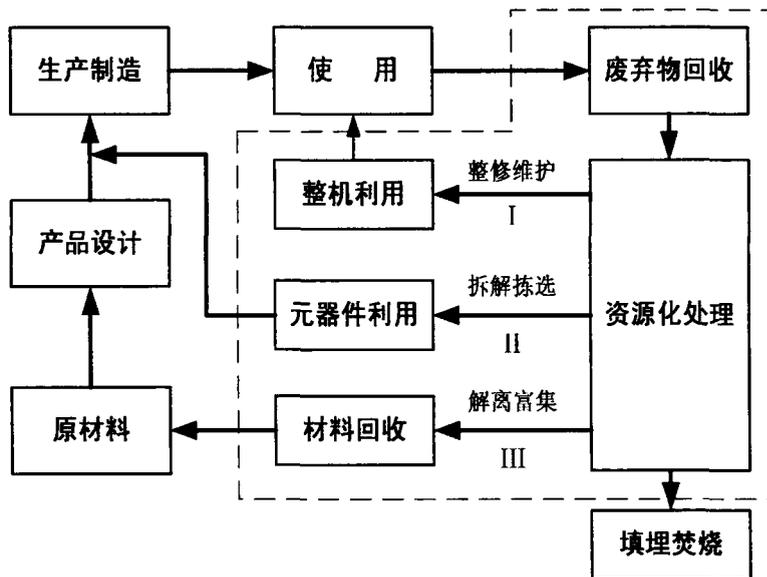


图 1.3 电子产品生命周期组成图

电子电器设备在结束其使用寿命后进入回收阶段，根据产品的设计属性、结构、功能和使用情况，可以将其回收过程分为三个层次：

- (I) 修理或升级后的整机再利用
- (II) 拆解拣选后的元器件回收利用
- (III) 组成材料的回收利用。

其中通过修理或升级后的整机重新使用和元器件的回收利用，能最大化地回收蕴含在电子电器产品中的财富，具有明显的经济效益和环保效益，是电子废弃物资源化的最佳形式和首选途径。对不可再利用的设备和元件进行材料回收，充分回收其中有价物质，实现最大程度的资源化，也是从根本上解决环境和资源问题的最终途径。

1.3.2 适合我国国情的电子废弃物回收利用工艺路线

发达国家由于电子废弃物回收资源充足，回收技术先进但劳动力成本高，所以他们处理电子废弃物的一般模式是：整体粉碎→多级分选→回收有价资源→回收热能→环保处理有毒有害物质→废弃物填埋^[21]。而我国的基本情况是除了电器回收成本高昂、劳动力成本相对低廉之外，二手电器使用还存在着巨大需求。因此我国电子废弃物回收利用工艺路线应当具有经济适用、环保高效、低成本高附加值的特点^[22]。根据我国国情和废弃物处理处置减量化、资源化和无害化原则，确定的电子废弃物回收利用工艺路线如图 1.4 所示。

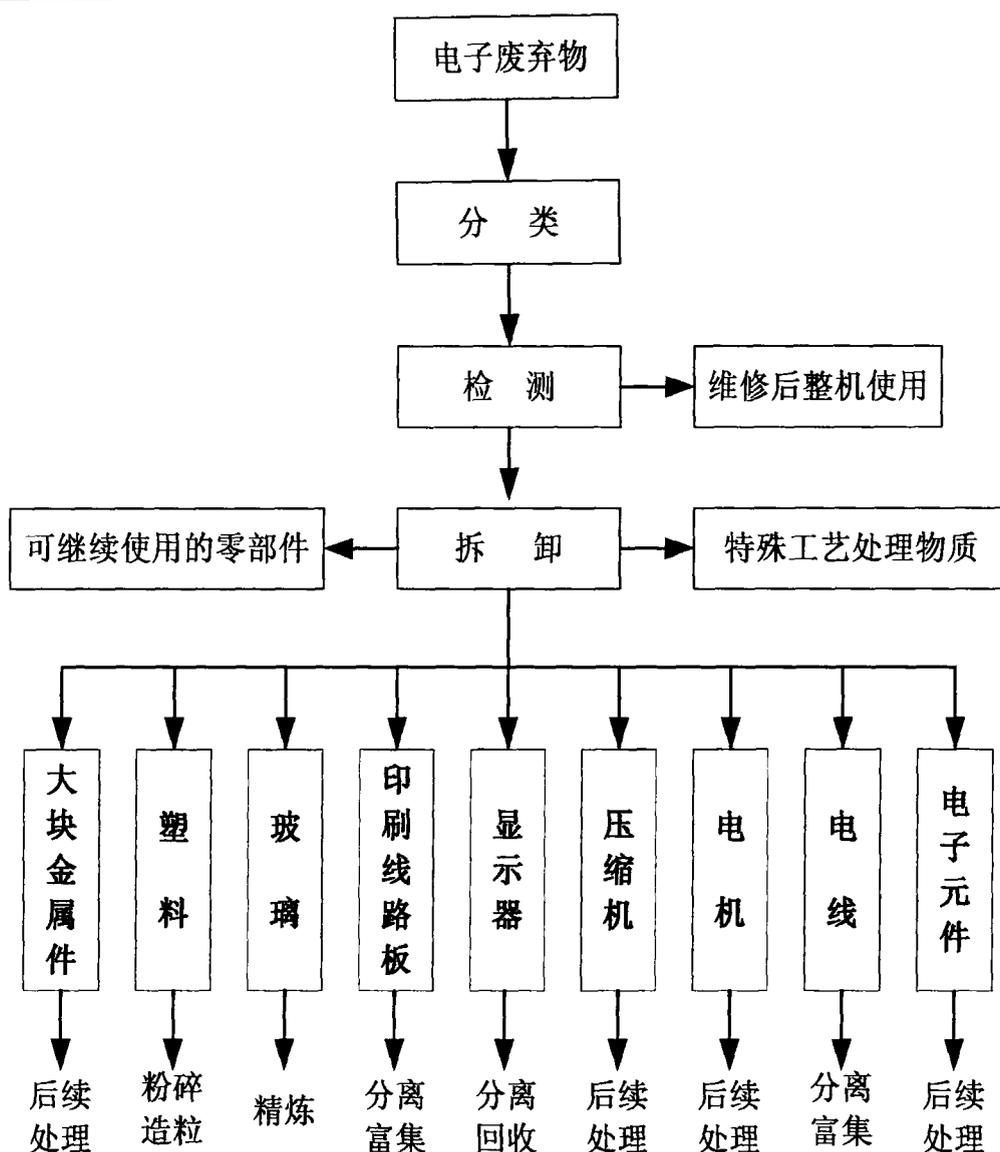


图 1.4 电子废弃物回收利用工艺路线

整个工艺流程由采用“人工+专用手工工具+专用设备”对电子废弃物进行处理^[22]。拆卸过程中需考虑被拆卸电器的部件和材料重复利用，以减少最终处理量，达到环保和增值的目的。分类收集作为材料回收的物质部件，然后根据物料特性选择不同的方法进行合理利用和安全处置，同时还需采用特殊工艺专门处理一些含毒害物质部件。其中阴极射线管（简称 CRT）、废弃印刷电路板、制冷剂等的回收技术是当前电子废弃物资源化研究的重点和难点。

1.4 废弃印刷电路板资源化研究现状

作为电子产品不可缺少的重要组成部件，印刷电路板（printed circuit board，

简称 PCB) 广泛地应用于大型计算机、办公和个人电脑、家用电器、娱乐电器等各种电子设备中。随着信息产业的高速发展, 电子电器设备的更新换代速度不断提高, 印刷线路板的生产需求和废弃量也急剧增长。资料显示, 英国每年有超过 5 万吨的废弃印刷线路板被淘汰, 其中仅有 15% 以一定方式回收, 剩下 85% 被填埋处置^[23], 而我国台湾省每年废弃淘汰的印刷线路板高达 10 万吨^[24]。目前我国印刷线路板产量居世界首位, 2003 年到 2006 年年均增长率保持在 26.27% 左右。按照 2006 年我国印刷线路板产量 13000 万平方米计算, 成型、加工等过程中产生的边角废料量达到 8 万吨, 加上每年大量进口的废弃电器及中国大陆报废电子产品拆解的废旧电路板, 中国大陆每年需要处理掉的废弃印刷电路板在 50 万吨以上^[25]。如何处理数量巨大的废弃印刷线路板成为包括中国在内的电子信息行业大国所面临的共同问题。

1.4.1 线路板的基本组成

印刷线路板的组成包括基板和装配在基板上的多种电子元器件。作为基板的覆铜层压板种类繁多, 按机械性能可分为刚性和挠性; 从结构来分有单面、双面和多层印制板; 按不同绝缘材料可分为有机树脂类、金属基和陶瓷基; 按增强材料可划分为玻纤布基、纸基和复合基等; 按用途可分为通用型和特殊型^[26]。基板上还通过焊接和贴装形式装配了多种类型的电子元件, 包括如二极管、集成块、电容器和电阻等。

印刷线路板中通常含有约 30% 的塑料、30% 的惰性氧化物和 40% 的金属, 其中的金属可简单分为两大类: ① 基本金属, 如铜、铝、铁、镍、锡和铅等; ② 贵金属和稀有金属, 如金、银、钯、铂等。表 1.3 列出了典型的线路板的物质元素组成^[27-28]。

从材料组成来看, 废印刷线路板中含有的金属、塑料、玻璃纤维等物质都是有用的资源, 尤其是金属品位相当于普通矿物中金属品位的几十倍至几百倍, 具有很高的回收利用价值。然而铅、铬、汞、镉等重金属和卤素阻燃剂等有害物质也给废印刷电路板的回收处理带来了很大的困难, 这些物质如果得不到妥善处置, 不仅会引起新的环境污染, 而且会造成资源的严重浪费。因此废弃印刷电路板的合理处置与资源化回收成为电子废弃物回收利用的关键技术之一。

表 1.3 废弃线路板的组成成分 (wt%)

组成	含量	组成	含量
铜	20	硅	15
锌	1	氧化铝	6
铝	2	难熔氧化物	6
金属	铅	碱土金属氧化物	6
	镍	其它	3
	铁	惰性氧化物合计	30
	锡	含氮聚合物	1
	其它金属、贵金属	塑料	1
	金属合计	C-H-O 聚合物	25
		卤素聚合物	4
		塑料合计	30

1.4.2 废弃印刷线路板回收处理技术

1.4.2.1 基板上电子元件的拆卸技术

拆卸是将一些有回收价值的元器件和有害物质从废线路板上拆除下来的系统过程。根据电子元件的连接特征,采用机械力、切割、加热以及化学方法可以完成大部分拆卸过程。传统的废线路板拆卸操作一般由手工完成,生产效率低,工作环境差。随着废线路板数量增多,必须考虑拆卸的效率和经济性问题。废线路板的自动拆解一直是各国研究人员努力开发的目标。自动拆解包括选择性拆解和同时拆解两种形式^[29]。选择性拆解是以拆除基板上特殊元件(有用和有害元件)为目标的,这需要功能强大的实时识别系统能及时地把特殊元件挑选出来。同时拆解是加热整块基板熔化焊剂,从而使元件从板上同时剥落下来,然后再将元件分类处理,此法效率高,但可能会损坏元件,在后面还需要增加分拣过程。

Feldman 等^[30]研究了线路板的自动拆解方法,采用红外辐射等加热方法熔化焊剂,再用真空夹或机器人拆除线路板表面元件。日本 NEC 公司开发了一套自动拆解废印刷线路板中电子元件的装置^[31]。这种装置主要利用红外加热和两级去除的方式,使得线路板上 96%的焊料脱焊,穿孔元件和表面元件脱落,损伤很小。一级去除中使用红外加热和冲击力使得基板上大部分元件剥落下来,在

二级单元中剩下的元件进一步加热，在剪切力作用下和基板分离。合肥工业大学的刘志峰等发明了一种适用于废旧家电印刷电路板元器件脱焊技术。该法通过液体介质加热和机械振动达到元器件和焊锡很好的脱落，实现元器件的有效拆卸。通过超声波清洗、干燥、检测等工序可以使完好的元器件得以重新利用^[32]。

1.4.2.2 热处理技术

(1) 焚烧

焚烧法是将废印刷电路板粉碎至一定粒径，然后送入温度约为 600-800℃ 的焚化炉中焚烧，线路板中有机成份在氧化气氛下分解被破坏，焚烧后的残渣为裸露的金属或其氧化物及玻璃纤维，经粉碎后可由物理和化学方法分别回收。含有机成分的气体则进入二次焚化炉（温度约 1000-1200℃）燃烧后，再经急冷塔碱液、除尘过滤处理后排放。由于电路板阻燃剂中含有氯、溴等成分，焚烧过程中温度控制不当会产生二恶英等剧毒物质，因此对焚化炉及其空气污染防治设施的要求极为严格。

(2) 热解

将废线路板置于缺氧或无氧条件下热解，不仅避免复杂的金属与聚合物材料分离过程，而且还能从热解产物中回收热能和化学原料，环境污染小，极具吸引力。废线路板热解的一般工艺流程如图 1.5 所示^[33]。先拆除线路板上的元件，然后将板材粉碎至一定尺寸送入反应器中热解。环氧树脂等聚合物材料在惰性气体保护下加热到一定温度发生热分解，生成低分子量物质。冷凝由反应器出来的热解油气，得到不凝性气体和液态热解油。金属和玻璃纤维等成分基本不发生性质变化，留在反应器中作为固相残渣，采用简单的物理方法即可分离回收。目前废弃印刷电路板的热解技术在国外尚处于试验研究阶段，国内研究不多，离真正工业化应用还有一段距离。

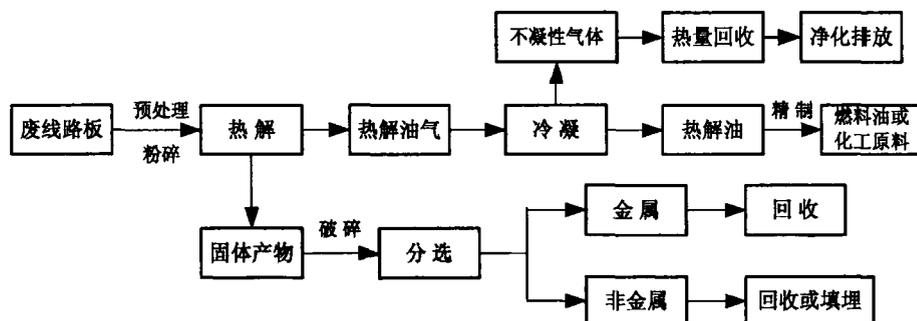


图 1.5 废线路板热解的一般工艺路线图

(3) 微波处理

有学者开发了简单清洁的微波回收处理废印刷电路板工艺^[34]。该工艺利用微波直接加热废弃线路板物料，废弃物体积减少 50%；其中的金属和贵金属可回收并销售，利用微波加热下的碳化硅床分解有机废气，最终的玻璃化产物可将有害成分固定化，能够很好地符合环境排放标准。目前这一技术已在实验室取得了很好的效果，正进行商业化放大研究。

(4) 等离子处理

中科院等离子体所的黄建军等研制成功等离子体高温无氧热解炉回收处理废线路板工艺^[35]。通过高效电弧在等离子体高温无氧状态下，将电子垃圾在炉内分解成气体、玻璃体和金属三种物质，然后从各自的排放通道有效分离。整个过程高温无氧分解，不和氧气接触，不会对空气造成污染。排放出的玻璃体可以用作建筑材料，金属可以回收使用，实现了真正意义上的“零污染”排放。

1.4.2.3 化学处理技术

化学处理的基本原理是依据各种金属化学稳定性的差异，通过形成浸取液分步从废线路板中回收铜、锡、铅、金、银等金属。

(1) 酸洗

酸洗法利用强酸或强氧化剂将线路板中的金属溶解，得到贵金属的剥离沉淀物和富含铜离子的酸液。对贵金属的剥离沉淀物进行处理（如用王水等），将贵金属溶解在溶液中，利用湿法冶金技术分别将其富集、还原生成金、银、钯等金属产品回收。含有高浓度铜离子的金属浸取液可回收得到硫酸铜或电解铜。回收处理流程如图 1.6 所示^[36]。

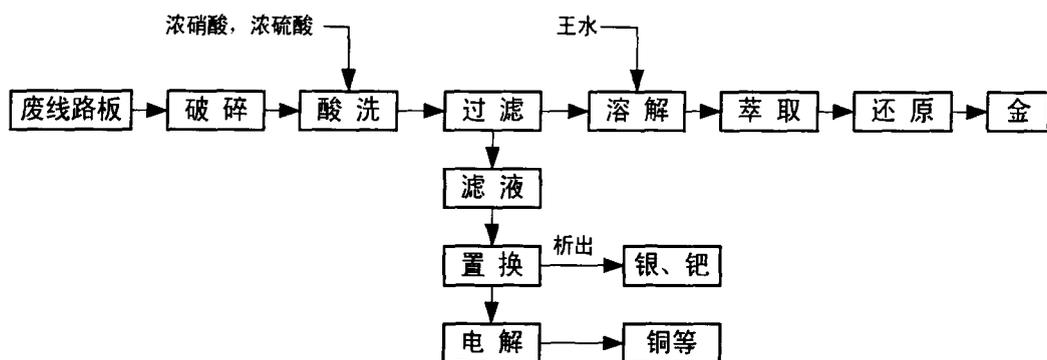


图 1.6 酸洗法回收工艺流程

(2) 溶蚀

溶蚀法主要用于回收含贵金属的接点、合金底材。将废弃线路板置于氯化溶蚀液中，在适当的氧化还原电位值控制下将线路板中的金属铜溶蚀，贵金属保持不溶而进行回收，溶蚀后的母液再用氯气氧化，生成氯化溶蚀液循环使用，对尾液加以处理，合乎标准后排放^[37]。多层板需经破碎处理后再溶蚀，其内层面的溶蚀效率较低。

1.4.2.4 机械处理技术

机械处理是根据线路板组成材料间物理性质的差异，采用物理方法分离回收的过程，主要包括破碎和物料分选两个阶段。

(1) 破碎

线路板组成材料的充分解离是高效分选的前提。物料的破碎程度不仅影响设备的能耗，还将影响到后续的分选效率。常用的破碎设备有锤碎机、球磨机、切碎机和旋转破碎机等。废弃线路板主要由强化树脂板和附着其上的铜线等金属组成，硬度较高、韧性较强，采用具有冲击或剪切作用的破碎设备可以达到较好的解离效果。针对常温破碎装置能耗大，粉尘多，二次污染与噪音污染严重的缺点，湿法破碎和低温破碎开始被引入部分线路板的破碎研究中。

(2) 物料分选

依据线路板破碎产物中颗粒间的密度、导电性、磁性、粒度、形状表面性质等性质差异，利用矿物加工中物料分选技术可以实现材料的分离和富集。

重力分选是利用材料间密度的差异实现不同颗粒分离的一种方法，常用的分选介质是空气、水、重液或重悬浮液。重选的设备结构简单，成本低廉，应用范围很广。气流分选和摇床分选是废线路板回收处理常用的重选形式。

电磁分选是利用混合物料在磁场或高压电场中磁性或电性的差异进行分离的一类方法。废线路板破碎后，用低强度的磁选机可以将铁磁性物质分离出来。Veit 等^[38]利用低强度磁选机从废线路板破碎粉末中回收了含铁 43%，镍 15.2% 的铁磁性物质。线路板的破碎产物中金属和非金属材料的导电性差异显著，比较适合静电分选。静电分选具有分离效率较高，污染较小的优点。在废弃线路板回收过程中，磁选和电选结合起来使用往往可以获得较好的金属回收效果。

废弃线路板的机械处理工艺可以分为干法和湿法两类。干法回收不必考虑产品的干燥和污泥处置问题，产品符合市场需要，是研究和应用较为广泛的技术方法。日本 NEC 公司开发了图 1.7 所示的废弃线路板的干法处理工艺^[39]。

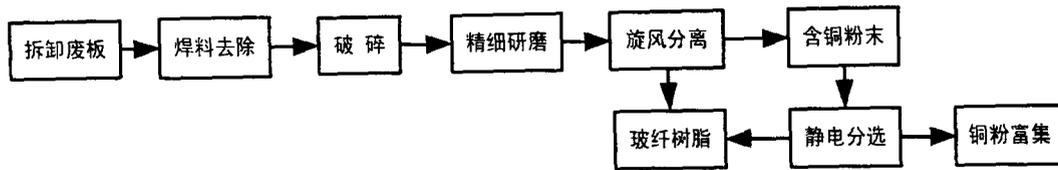


图 1.7 日本 NEC 公司开发的废线路板处理工艺

该工艺采用两段式破碎法，利用特制破碎设备将废线路板板粉碎成小于 1 mm 的粉末，铜可以很好地解离，铜的尺寸远大于玻璃纤维和树脂，经过两级分选可以得到铜含量约 82%（重量）的铜粉，其中超过 94% 的铜被回收，树脂和玻璃纤维混合粉末尺寸主要在 100-300 μm 之间，可以用作油漆、涂料和建筑材料的添加剂。

温雪峰等^[40]研究了“干法破碎+静电分选+离心分选”的回收处理工艺，如图 1.8 所示。

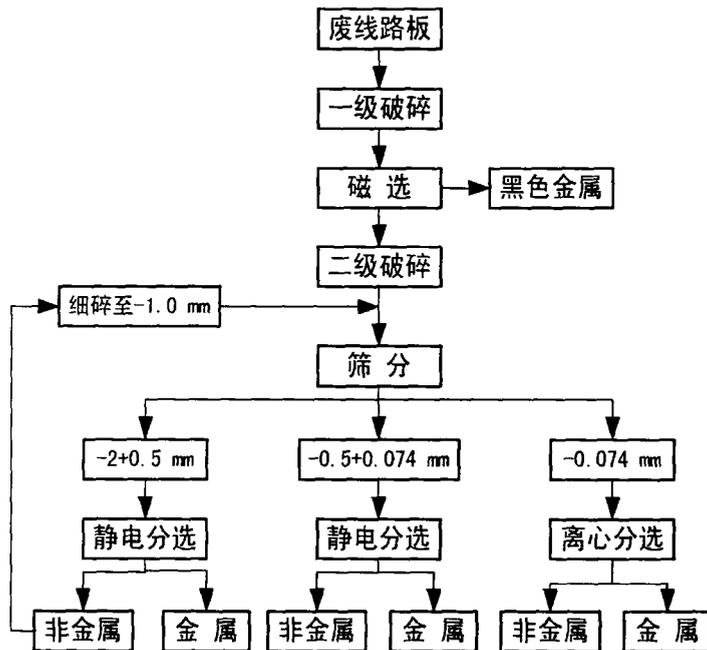


图 1.8 “干法破碎+静电分选+离心分选”的回收处理废线路板工艺

废弃线路板经过双齿辊破碎机粗碎、冲击式破碎机细碎后分级为三部分，-2+0.5 mm 和 -0.5+0.074 mm 级电路板物料通过静电分选回收，小于 0.074 mm 的微细级物料以及破碎过程中产生的粉尘采用高强度离心分选回收。研究结果表明：对于 -2+0.5 mm 级废弃电路板物料，可以得到品位为 95.42% 的金属富集体，综合效率为 86.92%；对于 -0.5+0.074 mm 级物料，金属富集体的品位为 93.07%，综合效率为 73.11%；对于 -0.074 mm 级物料，金属富集体的品位为 76.89%，综

合效率为 80.77%。

湿法的分离精度较高,但存在着产品干燥以及废水和污泥处理问题。Mou 等开发了“湿法破碎+水力摇床”的线路板回收工艺。废线路板经过两级湿法破碎后,实现线路板中金属与非金属的良好解离,采用水力摇床进行分选,得到了以铜、铝和钨为主要成分的金属颗粒,金属回收率超过 95%;流程中设计了折流式配水槽和两级过滤装置,废水中大部分细微颗粒沉淀到水槽中,经过滤后出水可以回用,因此工艺水在整个回路中达到闭路循环,没有废水排放^[41]。

1.4.2.5 生物处理技术

采用生物冶金技术回收处理废线路板,实际上是利用微生物的吸附和氧化作用来浸取金属。Brandle 等^[42]用硫杆菌和真菌回收电子废弃物粉尘中的金属,发现废料浓度小于 10 g/L 时,真菌对 Cu 和 Sn 浸出率达到 65%,Al、Ni、Pb、Zn 浸出率超过 90%,当废料浓度在 5-10 g/L 时,硫杆菌可浸出超过 90%的 Cu、Zn、Ni、Al 和 Pb。周培国等^[43]从煤堆积水中分离得到氧化亚铁硫杆菌,利用该菌种对线路板中的金属铜进行浸出实验,结果表明添加量为 10 g/L 和 20 g/L 时,在 15 天内线路板 Cu 几乎全部浸出。生物技术具有工艺简单、费用低、操作方便的优点,不利之处主要是浸取时间长,目前尚未真正投入使用,它是较有前途的新型金属回收技术。

1.4.2.6 超临界流体技术

超临界流体技术是利用超临界流体的特殊物性来破坏印刷线路板中的树脂粘结层,从而实现对印刷线路板中物质的回收与处理。Chien 等^[24]用超临界水氧化处理废弃线路板,通过加入双氧水和碱液实现基体树脂完全分解,得到主要成分是铜的氧化物的残渣。潘君齐等^[44]研究了以超临界 CO₂ 回收处理废弃印刷线路板的工艺过程,实验表明在 270℃,35 MPa 和 4 h 的反应条件下,线路板中各材料层分离效果明显,可以实现 80%以上材料的有效回收。

1.4.3 回收技术发展趋势

废弃印刷线路板的回收处理技术和方法很多,研究者从不同的角度对废弃印刷线路板的资源化回收和合理处置进行了研究,取得了可喜的进步。随着材料科学的发展和生产工艺的改进,线路板中贵金属含量逐渐减少、非金属材料使用量越来越大,有色金属和非金属材料的回收利用将越来越重要。以贵金属

为主要目标的传统回收技术由于难以符合资源回收利用和环境保护的要求，其应用将会受到很大限制。目前废弃线路板回收技术的基本发展方向是实现包括铁磁体、有色金属、贵金属和有机物质等全部材料的再利用^[45]。从这个角度来看，机械处理技术由于能够富集分离废弃线路板中各种有价值组分，便于实现材料的综合回收利用，而且具有成本不高，环境污染小，易于规模化生产的优点，将成为今后废弃线路板资源化技术研究的一个重要发展方向^[46]。

1.4.4 资源化技术研究存在的问题

作为废弃线路板资源化的主流回收方法，目前的机械回收处理技术仍处于不断发展阶段，现有的处理工艺还需得到进一步完善和改进，以提高物质的回收率和分选精度并且尽可能降低能耗。另一方面，现有废弃线路板的资源化技术较多关注于有价金属的回收，而对其中占总质量 60% 以上的非金属材料的资源化和无害化研究较少。这些以粉末状态存在的非金属颗粒堆积体积庞大，其中的残余金属和阻燃剂等有害物质易通过各种途径加速释放到环境中去。如果不能妥善处理这些非金属材料，不仅造成大量资源流失，而且还将会对环境造成严重污染。因此如何对非金属材料进行回收利用和安全处置成为废线路板回收处理面临的新任务。此外，废弃线路板资源化过程中出现的污染物排放机理和二次污染控制技术也应该得到加强和深入研究。

1.5 废弃线路板非金属材料的回收利用技术

构成印刷线路板基材的非金属材料主要成分包括树脂、增强材料、无机填料和塑料加工助剂（交联剂、促进剂等）等。基板加热成型过程中，树脂在一定条件下与交联剂发生交联反应，生成体型网状结构的树脂，这种体型网状结构赋予材料优良的机械性能和耐久性同时，也使材料难于熔化和溶解，成为一类较难回收的热固性复合材料。

此外，为了防止因短路发生电热故障引起的燃烧事故，线路板基板树脂中往往加入以四溴双酚 A 为代表的溴阻燃剂。溴阻燃剂的存在增加了线路板非金属材料回收利用的难度。已有研究表明^[47]：溴阻燃剂化合物在 500-600℃ 无氧或缺氧条件下，易生成多溴代二苯并二恶英（简称 PBDD）和多溴代二苯并呋喃（简称 PBDF）等有毒有害物质。此类物质在环境中极难降解，容易在生物体内积累，改变健康生物群体及其后代的内分泌功能，具有致癌、致畸、致突变效应和生

殖毒性。有研究表明,溴阻燃剂分解产生的 2,3,7,8 四溴二苯并二恶英,显示出与 2,3,7,8 位氯代的多氯二苯并对二恶英(简称 PCDD)类似的生物毒性,因而 2,3,7,8 四溴二苯并二恶英成为全球印刷线路板行业中毒名昭著的类二恶英化合物,它也是引起线路板行业绿色化的根本原因^[48]。

1.5.1 物理回收

物理回收也称为二次回收,主要通过机械粉碎、筛分等工艺获取不同粒度等级的粉碎料,并根据粒度大小将粉碎料应用于不同制品中,它是一种直接利用复合材料废弃物的回收方法^[49]。

废弃线路板非金属碎屑可作为填料用于制备再生产品,如建筑材料复合材料、涂料、粘合剂等。5 mm 粒径以下的残留碎屑,可以用作人造木材,使用时将这些碎屑与木屑或玻璃纤维混和均匀,然后添加适量的粘合固化剂冷压,冷压后再进行热压成型。小于 0.1 mm 的碎屑,可以用作地砖、冲浪板的填充料。25 mm 以下的残余碎屑可用作混凝土替代材料^[50]。清华大学的孟鹏等利用废弃线路板非金属粉末密度小,防水性好的特点,将其作为替代填料加到石膏、混凝土、树脂中制得复合材料,取得了良好效果^[51]。美国密歇根大学的有关研究人员,将热固性环氧树脂玻璃纤维增强复合材料研磨后得到的粉末与环氧树脂按一定的体积比混合,再加入其它助剂和添加剂加热固化。结果表明,当废弃物粉末与新的环氧树脂体积比为 70%时,得到的塑料制品易于切割、加工,可制成不同形状的产品。此外含有玻璃纤维的线路板粉末也可作为涂料和粘合剂的填料,所得产品的强度和热膨胀性能比传统填料制备的产品更好。

1.5.2 化学回收

化学回收也被称为三次回收,是指废弃物经初步粉碎后,利用化学方法将其分解成小分子碳氢化合物的气体、液体或者焦炭,同时使填料和纤维得到分离。废弃线路板非金属材料的化学回收利用形式有:

(1) 热解回收

热解是一种适于回收塑料物质的技术,同样也适用于无法重铸的热固性复合材料。Iji 等^[52]应用热解法研究了回收线路板树脂中的有机物和无机填料的可行性。孙路石等^[53]在氮气气氛下热解线路板环氧树脂,回收得到 15-21 wt% 的液体油、15-20 wt% 的气体和 60 wt% 左右的固体产物。红外光谱分析显示气体产

物主要由 CO、CO₂、N₂、溴苯及一些低级烃类(C₁-C₂)组成。液体油经过常压蒸馏后,可以得到4种馏分:14 wt%的轻石脑油、30.5 wt%的重石脑油和7.9 wt%的重石脑油,其余为沥青。

Balabanovich 等^[54]研究了线路板中溴化环氧树脂的热解过程,发现胺类固化剂可使溴代环氧树脂的热解温度比无溴环氧树脂低 100℃左右。利用这一性质可分段热解混合树脂,使得溴代环氧树脂中的溴原子在加热初期以 HBr 形式脱去,剩余无溴树脂在高温下进一步分解生成燃油和燃气。欧盟一些机构合作开发了名为“Haloclean”的两段热解工艺回收处理废旧线路板,原料经两段裂解后得到含酚类物质 80%的裂解油。在裂解油中加入聚丙烯进行脱溴,得到高质量的裂解油作为清洁燃料或化工原料^[55]。

(2) 溶剂回收

溶剂回收是用有机或无机溶剂,将废弃线路板中的网状交联高分子基体分解或水解成低分子量的线性有机化合物,使复合材料中的各组分易于分离和回收的一项技术。Dang 等^[56]用硝酸将胺类交联的热固性环氧树脂分解成线性低分子量有机化合物,回收的有机化合物用于制备新的热固性环氧树脂。刘宇艳等^[57]采用溶剂法从玻璃纤维/环氧复合材料中成功回收了玻璃纤维。在 90℃、8 mol/L 的硝酸条件下反应 12 h,将复合材料中的环氧树脂基体分解为低分子含苯环有机物,回收得到的玻璃纤维不仅外观清洁,而且纤维的单丝拉伸强度损失仅为 5.2%,完全可以再次使用。

日立化成工业公司将废弃线路板置于含有机溶剂和碱金属的处理液中,在加大气压及高温(250℃)的条件下,进行对环氧树脂固化物进行分解,得到可再利用品^[58]。日本住友电木公司在发表的专利中将废弃线路板中的热固性树脂在超临界或亚临界状态下所得到的树脂分解物,再制成可生产热固性树脂的原料^[59]。

1.5.3 回收技术分析

对于热固性的印刷电路板基材来说,物理回收过程不需要改变基材树脂的化学状态,操作简单方便,能耗低且产生的污染物质较小,废弃物全部得到利用,能缓解焚烧、填埋带来的环境压力。已有研究表明,某些含溴阻燃塑料机械回收 5-6 次后,基本上保持原有的主要性能,其中的 PBDD 及 PBDF 含量及加工场所空气中的 PBDD 及 PBDF 浓度均低于德国 dioxin 条例的规定值。物理

回收的不足之处在于线路板成分和性质的差异以及杂质的存在会造成再生产品性能的下降或降级使用^[60-62]。

热解技术被普遍认为在废弃物的减量化和资源化回收方面具有优势，但是含溴阻燃剂树脂在热解或燃烧时会生成较多的遮蔽性烟雾、单质溴和溴化氢气体、溴代酚、多溴联苯并二恶英/呋喃等有毒有害物质。这些物质不仅会污染环境、腐蚀处理设备，还降低燃油品质。所以二次污染防治和产物脱溴是热解法处理线路板必须重视的问题。

相对于热解法，溶剂回收法要温和得多，不需要太高的温度，也不会产生二恶英。但溶剂回收法尚处于起步研究阶段，研究对象多为实验室合成的具有明确结构的热固性环氧树脂复合材料，研究过程中还有许多技术难题需要克服。

综合比较废弃线路板非金属材料回收利用的各种方法，认为无论从技术可行性还是实用性来看，物理粉碎回收比较适合我国目前的经济技术水平。热解回收和溶剂回收技术难度较大且工艺尚不成熟，普遍处于实验室阶段，可以作为科学研究的新方向。

1.6 水热技术在废旧高分子材料回收方面的研究和应用

水是自然界最重要的溶剂，水的临界温度和压力分别为 647.3 K 和 22.1 MPa，图 1.9 为水的相图。

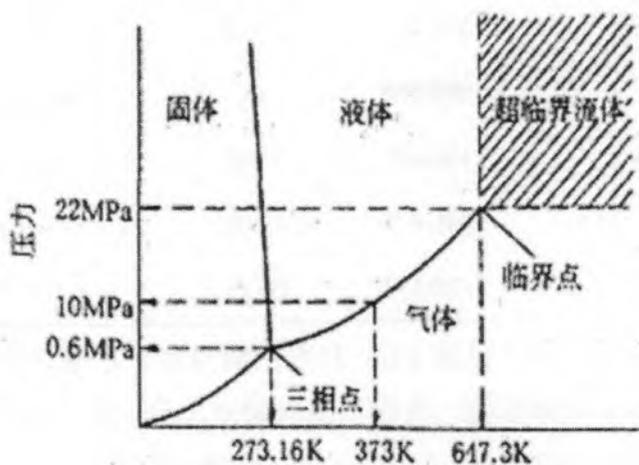


图 1.9 水的相图

超临界水是指温度和压力均处于临界点以上的水。温度在 200-350℃ 之间的压缩液态水被称为近临界水，它和超临界水一起统称为高温高压水^[63]。高温高

压条件下水的密度、介电常数、溶剂化能力、粘度、离子积等发生了急剧的变化，表现出类似稠密气体的一些性质^[64]。与常温常压水相比，高温高压水的离子积常数显著增大，本身具有一定的酸碱催化能力。介电常数的降低使得高温高压水对大部分有机物具有较好的溶解能力。这种独特性质使得高温高压水成为水解、氧化、加氢和烷基化等反应进行的理想介质。

通常将以高温高压水为介质的反应称为水热反应。利用高温高压水的特性，采用水热反应技术处理有机废物，可以使有机废物在一定温度和压力条件下发生降解，生成小分子的化合物或单体。在此过程中，水既是反应介质又是反应物，起到一定的酸碱催化作用，能减少溶剂或催化剂带来的污染。采用水热技术处理有机废物是一种环境友好工艺，国内外特别是日本、美国和德国的学者对水热技术资源化处理有机废物开展了许多有意义的研究工作，研究对象主要集中于生物质^[65-67]、废旧塑料^[68]、废旧轮胎^[69]和煤^[70]上。

许多高分子聚合物在高温高压水中可以降解为液体物质，甚至是它们的单体。表 1.4 列出了一些在高温高压水中降解的聚合物及主要产物^[71]。

表 1.4 聚合物在高温高压水中的降解

聚合物名称	温度/°C	压力/Mpa	主要产物
聚对苯二甲酸乙二醇酯	350-400	10-54	对苯二甲酸，乙二醇
聚苯乙烯	350-450	20-35	苯乙烯，苯，甲苯，二甲苯
聚碳酸酯	330-450	20-35	双酚 A，苯酚
聚乙烯	400-500	30	链烷烃，链烯烃
聚氯乙烯	400-600	37-60	苯，苯酚，乙酸，氯化氢
聚己二酰己二胺（尼龙）	246-425	30-900	ϵ -己内酰胺
丁苯橡胶	300-450	20-35	苯，甲苯，乙苯等

侯彩霞等^[72]对聚乙烯（简称 PE）和聚乙烯与聚苯乙烯（简称 PE/PS）混合塑料进行了超临界水降解实验，考察了原料配比和反应时间对降解反应的影响，确定了适宜的超临界水降解 PE 及 PE/PS 混合塑料的反应条件，实验结果显示，超临界水可将 PE 及 PE/PS 混合塑料降解为液态油状物，PE 和 PE/PS 混合物可在 440°C 下 0.5 h 内完全降解。

阿尻等^[73]进行了以超临界水为溶剂，分解聚对苯二甲酸乙二醇酯（简称

PET) 和回收单体对苯二甲酸的实验研究。实验结果表明: 超临界水中 PET 的分解反应速度较快, 5 min 的 PET 分解率达到 98% 以上。在 400°C, 40 MPa 条件下, PET 分解成低聚物、对苯二甲酸和乙二醇的单体, 随着反应时间的增加, PET 完全分解, 低聚物的生成量先增后减, 反应结束时, 对苯二甲酸的产率可接近 100%, 而由于产物对苯二甲酸的催化作用, 乙二醇进一步发生二次分解反应, 其产率低于 30%。

Tagaya 等^[74]研究了聚碳酸酯在超(近)临界水中的分解反应, 液相产物主要是苯酚、双酚 A、异丙基苯酚等。加入 Na_2CO_3 能显著增加降解速度, 300°C, 反应 24 h, 产物收率接近 70%。

Suzuki 等^[75]研究了 7 种酚醛树脂预聚物在超(近)临界水中的分解反应, 发现在氩气环境下它们主要分解生成苯酚、苯甲酚和 2-异丙基苯酚。产物收率取决于聚合物的种类, 在 430°C 的温度条件下反应 0.5 h, 最大收率可达 78%。 Na_2CO_3 可以加速树脂的解聚反应, 得到单体的收率超过 90%, 并且成型酚醛树脂也可在超临界水中的分解得到单体。

管田等^[76]采用超临界水对碳纤维/不饱和聚酯复合材料进行了分解研究, 结果表明以近临界和超临界水为介质可实现复合材料的分解, 液相组成中含有中低分子量的有机物。纤维表面的基体树脂全部被处理掉, 呈表面光滑状态, 回收后可以再次使用。孟令辉等^[77]采用超临界水为反应介质, 对碳纤维/酚醛树脂复合材料的分解回收处理进行了探索研究。在 400°C, NaOH 水溶液的浓度为 1 mol/L, 反应时间 30 min, 水填充率为 0.62 条件下, 基体树脂的分解率达到 75%。分解产物以苯酚、甲基苯酚等物质为主。随着反应温度和反应时间的增加, 复合材料的分解率增加, 而且分解后纤维表面光滑可回收利用。

以废旧高分子材料为原料回收得到燃料或化学物质是废旧高分子材料回收的重要研究内容。众多研究结果表明, 采用水热技术回收废旧高分子材料具有以下优点^[78]:

- (1) 对不同种类的废旧高分子材料可同时进行解聚, 省掉了原料的分离和分类;
- (2) 以水为介质进行反应, 节省溶剂成本;
- (3) 反应在密闭系统中进行, 反应速度快, 不污染环境;
- (4) 可以降低解聚反应温度, 减少热分解时发生的炭化现象, 油化率提高;
- (5) 可通过控制反应条件把废弃高分子材料降解成所需的产品。

水热技术回收处理废旧高分子材料的优势正逐渐被人们了解, 在一些发达国家相继出现了一定规模的应用。日本神户制钢化学环境技术所会同武正药品工业于 1998 年 5 月建成用水热技术从废塑料回收聚氨酯树脂用原料甲苯二胺(TDA)的装置, 成为世界上应用超临界技术的首例实用化装置。用该装置可回收 80%左右的 TDA 作为原料再使用, 同时比过去的氧化催化法, 反应时间由 10 h 缩短到 0.5 h, 而且省去了由生成的 TDA 中除去催化剂的后处理工序^[79]。日本电话电信公司于 2000 年 1 月开发成功用超临界水回收再生光缆皮和电话机等废塑料的技术^[80]。光缆中含有聚乙烯和聚酰胺两种废塑料, 将它们分别在 400℃, 40 MPa 和 600℃, 60 MPa 的超临界水中分解。从前者可回收醋酸和酚类物质, 从后者可回收苯胺和苯二胺等化工原料。

采用水热技术回收处理包括高分子材料在内的有机废物, 能够克服传统回收工艺的某些缺点, 实现废弃物的快速高效分解, 具有广阔的发展前景。废弃印刷线路板非金属材料中含有 40%左右的高分子材料, 水热技术的发展和应用于实现废弃线路板非金属材料的资源化和无害化提供了新思路。

1.7 研究内容和技术路线

1.7.1 课题来源和研究意义

本课题是科技部世博科技“电子废弃物资源综合利用关键技术与示范研究”项目的子课题(项目编号 No.2004BA908B02)。课题的主要任务是进行废弃印刷线路板的资源化回收利用研究。

鉴于废弃印刷线路板的高回收价值以及在回收过程中出现的严重环境问题, 研发环境友好、经济可行的废线路板资源化技术势在必行。环境友好的废线路板资源化技术不仅有利于减轻电子废弃物对环境压力, 促进资源的合理化再生循环利用; 而且有助于消除我国电子类产品出口的隐患, 实现电子信息行业的可持续发展, 具有深远的科学研究价值和应用价值。

1.7.2 研究内容

论文以废弃印刷线路板中材料的回收与综合利用作为研究目标, 采用冲击破碎和流态化分离技术实现线路板中的金属和非金属成分的分离与富集, 然后分别就非金属材料的物理回收利用和水热回收展开研究和探讨。研究内容主要

包括以下四个部分:

(1) 材料的机械分离与富集研究

在破碎环节,通过筛分分析和显微镜观察粉碎物料的粒度分布、成分分析和金属解离情况分析研究线路板的破碎解离特性。

在金属分离回收环节中,分析金属和非金属颗粒因密度不同而表现出的不同流化分离特性;考察操作气速、物料量等因素对分离效果的影响。以综合分离效率和回收率为指标,得到不同粒级物料中的金属和非金属的流态化分离的合适的操作条件。

(2) 非金属材料的物理回收利用研究

将分离出来的线路板非金属粉末作为填料填充聚丙烯塑料制得复合板材,考察粉末粒径、填充量、改性剂等因素对复合材料力学性能和物理性能的影响,形成相关的制板工艺并且分析复合板材的应用前景。

(3) 非金属材料的水热技术回收利用研究

对线路板中高分子材料的水热回收过程进行初步研究。探讨线路板基材在间歇反应器中的水热分解行为,对主要的分解产物进行定性和定量分析,考察温度、反应时间、催化剂种类和浓度、溶液体积等因素对苯酚类目标产物产率的影响,确定合适的反应条件。

(4) 有害物质的水热处理研究

以 2-溴酚为代表的溴代酚类物质广泛存在于线路板溴化环氧树脂的分解产物中,已有研究表明,这类物质是生成多溴联苯并二恶英/呋喃等二恶英类物质的前体^[81]。以 2-溴酚为研究对象,探索其在水热条件下的脱溴分解行为,为采用水热技术回收处理含卤塑料提供参考。

1.7.3 技术路线

本研究的技术路线如图 1.10 所示。

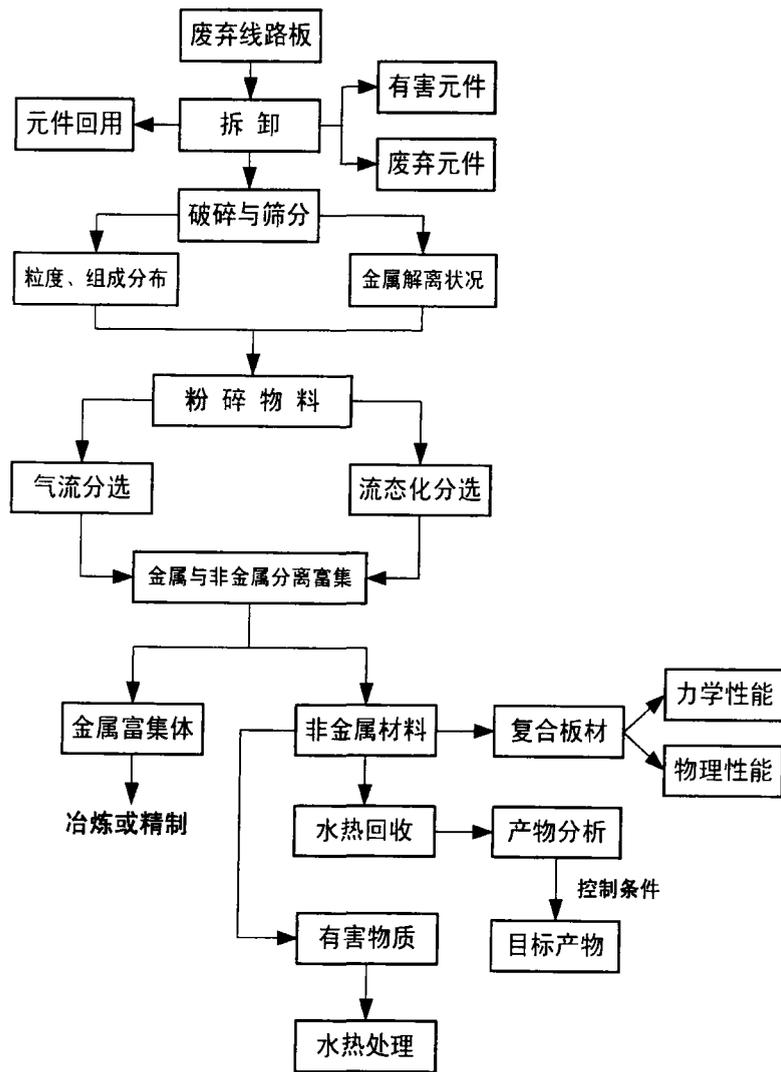


图 1.10 废弃印刷电路板资源化研究的技术路线

第 2 章 废弃印刷线路板的破碎与解离研究

破碎是废弃线路板机械回收处理过程的一个重要环节。线路板经过破碎，原本以一定方式连接在一起的异种材料发生解离，形成相对独立的单体，便于后续工艺进行分离和富集。在物料破碎研究过程中，通常根据物料的物理性质、大小以及粉碎产品的要求来选择合适的破碎方式和工艺。本章在分析废弃印刷线路板的结构和材料结合方式基础上，选择冲击破碎方式使其中的金属与非金属材料充分解离，采用筛分分析和显微镜观察的方法来研究线路板的破碎与解离特性，同时为后续物理分选准备合适的物料。

2.1 废弃印刷线路板的结构和界面特性

覆铜层压板是制造印刷线路板基板的主要材料，它是以增强材料作为基材，浸以树脂为主体的粘结剂，经过加热干燥，制成半固化状态的粘结片，一面或两面覆以铜箔，经热压而成的一种板状复合材料^[26]，其结构如图 2.1 所示。

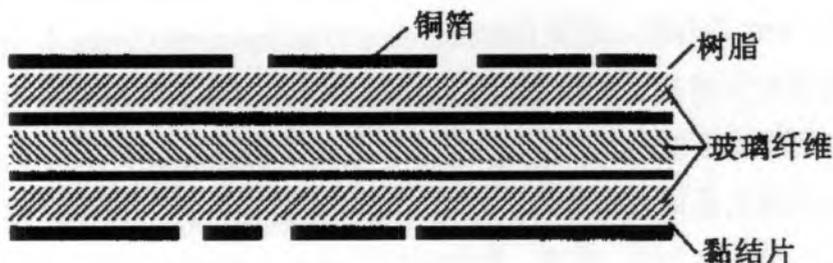


图 2.1 印刷线路板基板剖面结构示意图

由图 2.1 可见，线路板基板是由金属层（铜箔为主）与非金属层（树脂和玻璃纤维）构成的层状结构，其中金属层和非金属按层分布，叠加有序。线路板整体可以看作是金属与非金属构成的二元矿物。与天然矿物成分间紧密相连不同，印刷线路板中不同组分之间的粘结力和结合力远小于同种组分之间的内部作用力，因此在受到外力破碎作用时，线路板会沿不同组分之间的结合面发生破裂实现解离^[82]。

力学试验表明，废弃线路板作为一种由玻璃纤维强化树脂和其上附着的金属所构成的片状复合材料，表现出较高的硬度和韧性、良好的抗弯性^[83]。选矿

常用的颚式破碎机、辊式破碎机和圆盘粉碎机等并不适于线路板的破碎。由于线路板基板常含有玻璃纤维增强材料，实际过程中选择带有高强度的剪切、冲击作用的破碎设备，通过多级破碎可以获得较好的破碎效果。

针对废弃印刷线路板的组成与结构特点，国内外研究者开发研制了用于废弃印刷线路板回收处理的新型破碎机和破碎工艺。瑞典 SR 公司开发的旋转式破碎机与日本 NEC 公司的剪切式破碎机均利用剪切作用破碎线路板，采用这种方法可减小解离后金属的缠绕作用。周翠红等^[84]研制了 ZKB 型剪切型破碎机对废旧电路板进行粗碎，可得到 20 mm×20 mm 的碎块，然后使用立轴式冲击式破碎机细碎 3 mm 以下，粉碎效率较高，基本没有粉尘污染。Zhao 等^[85]开发了两段破碎流程，在粗碎过程中采用特殊设计的双齿辊破碎机，利用挤压力和剪切力将电路板破碎成 30 mm×30 mm 小块；在细碎过程中采用立轴式冲击破碎机，实现了金属与非金属的良好解离。Mou 等在实验的基础上，开发了一种具有挤出、冲击和剪切作用的旋转破碎设备^[41]。设备主体由破碎室、转子和定子构成，在破碎室上边配有喷雾冷却装置。当转子高速旋转时，安装在转子和定子上的刀片对废线路板造成强烈冲击与剪切而将其粉碎，同时喷雾冷却装置对粉碎过程进行冷却，以减少粉碎过程产生的有毒气体与灰尘。该设备可将废线路板一次粉碎成 1-3 mm 的颗粒。德国 Daimler-Benz Ulm Research Centre 公司开发的四段式机械处理废线路板工艺中使用了低温破碎技术，废旧电路板经液氮冷却后脆性增加，变得易于破碎，有害气体减少，提高了粉碎效果^[86]。

本实验选用的是锤式破碎机，它是冲击破碎机的一种，内部设有一个高速旋转的转子，转子由主轴、圆盘、销轴和锤子组成，如图 2.2 所示。物料自上部给料口进入，依靠围绕水平轴高速旋转转子上的冲击元件对物料施以激烈的冲击和磨削作用、物料与衬板间的高速碰撞破碎作用以及物料间的碰撞破碎作用将物料破碎。转子下部设有筛板，中小于筛孔尺寸的破碎物料通过筛网排出，大于筛孔尺寸的粗粒级阻留在筛板上继续受到锤头的打击和研磨，最后通过筛网排出机外。这种破碎方式的特点是破碎比大，可以一次完成线路板的破碎过程；有利于材料的脆性破坏，降低能耗^[82]。破碎产物粒度的大小可以通过破碎机排料口的筛网孔径来控制，本实验中内置筛网孔径为 2.0 mm。

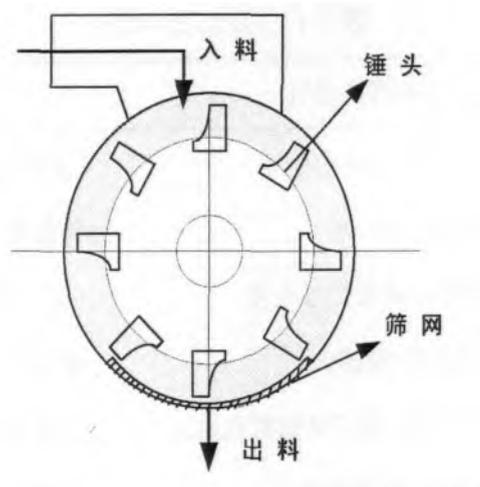


图 2.2 锤式破碎机示意图

2.2 实验材料与方法

2.2.1 实验材料和设备

实验所用的废弃印刷电路板来自废弃台式电脑的主板，外观如图 2.3 所示。其组成包括：① 基板：FR-4 型环氧树脂玻璃布基覆铜板；② 元器件：各类电阻、电容、晶体管、集成电路芯片等；③ 插槽和各类接口：CPU 插槽、AGP 插槽、内存插槽；USB 接口、PS/2 接口、串行接口、并行接口等；④ 供电部分和其它元件。

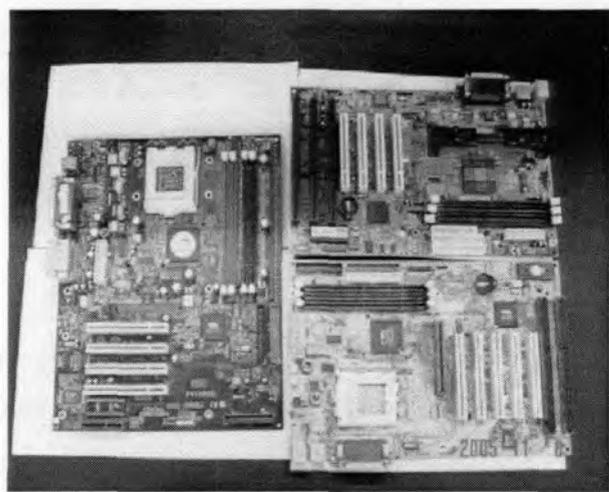


图 2.3 废弃印刷电路板原料

实验使用的主要仪器和设备列于表 2.1 中。

表 2.1 主要仪器和设备

设备仪器名称及型号	产地
FC130 型高速锤式粉碎机	上海中药机械制造厂
Leica 显微镜	上海蔡康光学仪器有限公司
XL-30 ESEM 环境扫描电镜	Philips 公司
微波萃取/消解仪	意大利 Milestone 公司
OPTIMA 2100DV 型等离子体发射光谱仪	美国 Perkin Elmer 公司
FA1004N 电子天平	上海精密科学仪器有限公司
18、20、35、60、120、200 目泰勒标准筛	上海顶贸商贸有限公司

实验所使用的主要化学试剂及规格见表 2.2，实验用水为去离子水。

表 2.2 主要化学试剂

试剂名称	生产厂家	规格
硝酸	国药集团上海化学试剂公司	优级纯
盐酸	国药集团上海化学试剂公司	优级纯
双氧水	国药集团上海化学试剂公司	分级纯
氢氟酸	国药集团上海化学试剂公司	分级纯
高氯酸	国药集团上海化学试剂公司	分级纯

铜、铝、铁、锌、铅、锡、镍、金、银等金属离子标准溶液，购自上海市计量测试技术研究院标样室，符合国家二级标准。

2.2.2 实验方法

(1) 拆解

拆解是废弃印刷电路板回收过程中重要的预处理工序。由于废线路板上附着的电子元件较为复杂，在粉碎之前，手工拆除板上的某些有用电子元件、电容等有毒有害元件以及接口等妨碍入料的部件。为了达到粉碎机进料要求，将手工拆解后的废线路板剪成 20 mm×20 mm 左右的小块。

(2) 破碎

将物料送入主轴转速为 10000 转/分钟的高速锤式粉碎机中破碎，破碎的物料通过机器的内置筛网排出进入布袋装置收集，整个过程连续进料和出料。考

虑收集器的容量，一般一次连续进料 500 克。通过破碎，获得粒径小于 2.0 mm 的废线路板粉碎料。

(3) 筛分

将 10、18、20、35、60、120、200 目标准筛从上到下依次套筛组合好，将收集到的粉碎料倒入套筛中进行筛分，每次物料加入量以刚好覆盖筛面为准，每隔 5 分钟停下检查一次，取出每层筛子再筛 1 分钟，直到筛下物的重量不超过筛上物重量的 1%为好。表 2.3 为实验所用的标准筛所对应的筛孔直径。

表 2.3 标准筛筛孔直径

筛 号 (目)	10	18	20	35	60	120	200
筛孔直径 (mm)	2.00	1.00	0.80	0.50	0.25	0.125	0.074

2.2.3 分析方法

2.2.3.1 筛分分析

将筛分得到的每一粒级物料称重，并分析各级物料中的金属含量。

借助数码相机、显微镜等工具观察各个粒级物料的颗粒形状和金属解离状况。在矿物加工学中，解离的原意是指借助粉碎或磨碎作业，使矿物中共生成分发生单体解离；解离度是指矿石中呈单体的矿物占该矿物总量的百分数^[87]。在本研究中，按照 Zhang 的做法，引入解离度 (Liberation Degree, 简写 LD) 来描述线路板破碎产物中金属的解离程度，其定义为^[88]：

$$LD = \frac{N_f}{N_f + N_l} \times 100\% \quad (2.1)$$

式(2.1)中 LD：金属的单体解离度；

N_f ：破碎物料中金属单体颗粒数量；

N_l ：破碎物料中与其它组分连生在一起未被解离的金属数量。

2.2.3.2 金属含量分析

采用微波消解技术对样品进行预处理，用电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES) 测定其中主要金属含量。具体操作步骤如下：

(1) 样品预处理：准确称取 0.5 g 样品置于微波消解罐中，依次加入盐酸 (浓度 36-38%) 2.5 mL、硝酸 (浓度 65-68%) 6 mL；氢氟酸 (浓度 40%) 2 mL；

双氧水（浓度 30%）0.5 mL，密封消解罐，放入微波消解仪中准备加热。

(2) 按照表 2.4 所示的程序升温。升温结束后冷却样品至 60℃左右，打开消解罐，将消解罐置于加热板上加热赶酸至溶液剩余 1 mL 左右，临近结束时滴加高氯酸（浓度 98%）0.5 mL 以驱走过量的氢氟酸。

表 2.4 微波消解升温程序

温度范围	时间
室温-180℃	升温 10 min
180-210℃	升温 5 min
210℃	保温 40 min

(3) 将剩余溶液转移至 250 mL 容量瓶中，用 0.2% 的稀硝酸溶液稀释定容。根据样品中金属离子的浓度和标准曲线浓度范围选择相应的稀释倍数，然后用 ICP-AES 法测定溶液中主要金属的含量。金属含量 M% 的计算公式为：

$$M = \frac{0.25 \times I \times n}{10W} \% \quad (2.2)$$

式(2.2)中 I: 样品的 ICP 测试值, mg/L;

n: 稀释倍数;

W: 样品质量, g。

2.3 结果与讨论

2.3.1 线路板的破碎特性

破碎是用外力（包括人力、机械力、电力、化学能、原子能或其他方法）施加于被破碎物料上，通过破坏物体内部的凝聚力和分子间的作用力，使大块物料分裂生成若干小块的过程^[89]。物料的破碎程度不仅影响破碎设备的能耗，还将直接影响到后续分选效率的高低。破碎过粗，材料间解离不充分会造成金属回收率下降。粉碎过细虽然物料间解离充分，但会产生较多的难以分选的微细粒子，即出现“过粉碎”现象。因此，破碎一方面要达到线路板中金属和非金属材料充分解离的目的，另一方面也应破碎到适于后续物理分选的粒度范围。

印刷线路板含有多种材料成分，各组分材料因具有不同的物理特性将会表现出不同的破碎行为，表 2.5 为破碎产物的筛分分析结果。

表 2.5 废弃线路板破碎产物的筛分分析结果

粒级 mm	产率		解离度		主要金属品位/%										总金属
	质量比 %	筛上累积 产率%	%	%	Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Au	Ag		
1.0-2.0	7.28	7.28	65	37.91	2.27	2.31	4.47	3.89	0.97	18.92	0.018	0.0079	70.77		
0.80-1.0	7.44	14.72	80	33.55	2.81	1.71	10.74	1.61	0.83	18.32	0.028	0.0050	69.59		
0.50-0.80	21.38	36.10	92	37.28	1.72	1.90	3.97	1.91	0.56	10.83	0.040	0.025	58.23		
0.25-0.50	20.28	56.38	95	31.60	1.66	1.58	3.30	0.55	0.47	2.61	0.018	0.018	41.80		
0.125-0.25	22.28	78.66	95	20.69	1.34	2.02	4.47	0.61	0.33	0.7	0.025	0.020	30.20		
0.074-0.125	14.35	93.01	98	5.20	1.54	4.85	5.43	0.76	0.22	0.85	0.030	0.018	18.90		
<0.074	6.99	100	98	2.76	1.14	6.61	6.96	0.59	0.20	0.46	0.016	0.0023	18.73		
总计	100	—		25.18	1.68	2.63	4.90	1.21	0.47	5.89	0.027	0.017	42.00		

(1) 物料粒度和粒度分布

粒度和粒度分布是描述粉碎物料颗粒特性的一个重要指标。以物料粒度为横坐标，相应粒度的筛上累积产率为纵坐标，得到的线路板破碎产物的累积粒度特性曲线（正累积），如图 2.4 所示。

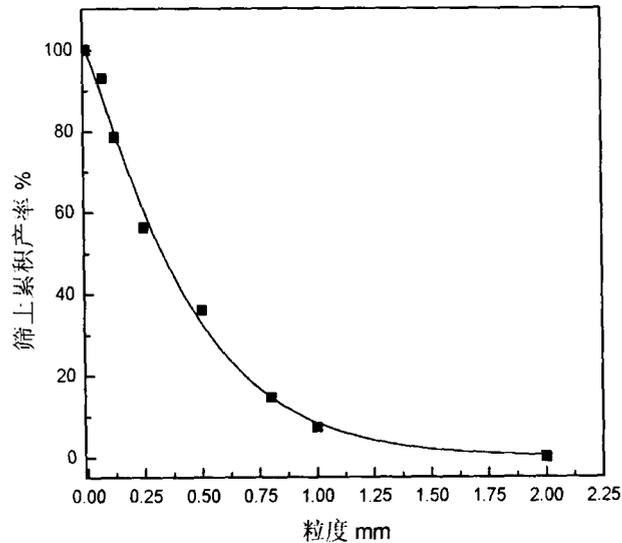


图 2.4 线路板破碎产物的累积粒度特性曲线

由图 2.4 和表 2.5 可见，破碎产物中粒径小于 1.0 mm 的物料产率达到 92%，其中 78.92% 的物料集中分布在 0.074-0.80 mm 粒级范围，约 6.98% 的物料粒径小于 0.074 mm。累积粒度特性曲线在细粒度区间内（左下角）并没有明显的下凹趋势，说明产物中细粒级产率较少，物料过粉碎现象较轻，基本达到粉碎要求。

粒度特性方程是表述物料群粒度特性的另一种方法，在粉碎作业中常与粉碎功耗相联系^[89]。Rosin-Rammler 公式是一种以统计方法建立的表征粉碎产品颗粒特性的粒度特性方程，其表达式可以写成：

$$R(x) = 100 \exp(-bx^n) \quad (2.3)$$

式(2.3)中 $R(x)$ ：粒度大于 x 的筛上累积产率； x ：粒度，mm；

b, n ：与物料性质、破碎工况等因素有关的常数。

采用最小二乘法拟合图 2.4 中的累积粒度特性曲线，得到本实验条件下线路板破碎产物的粒度特性方程：

$$R(x) = 100 \exp(-2.474x^{1.151})$$

(2) 金属分布

废弃印刷线路板中含有大量的金属，经过冲击破碎后，线路板中主要金属大多以单体形式存在，在破碎产物中可以明显观察到银白色的铝插脚、灰白色的锡铅焊料、黄色的金属插脚和暗红色的铜粒。表 2.5 中的成分分析显示，实验所用的废弃线路板总金属平均含量高达 42.00%，具有较高的回收价值。其中铜含量达到 25.18%，占据总金属含量的一半以上，是含量最多的金属。其余金属含量依次为锌（5.89%）、锡（4.90%）、铅（2.63%）、铝（1.68%）、铁（1.21%）、镍（0.47%）、贵金属金（0.027%）、银（0.017%）。

根据筛分数据计算出破碎产物中的金属在各粒级的分布情况，结果如图 2.5 所示。

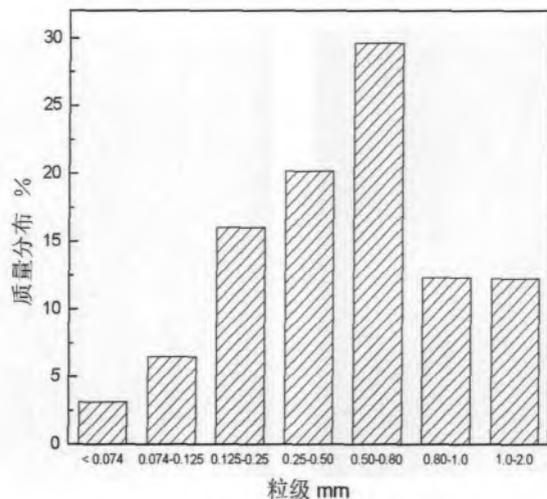


图 2.5 破碎产物中金属的分布

由表 2.5 和图 2.5 可见，各粒级的金属品位基本随粒度的减小而降低，金属趋向于较粗粒级分布，有近 80% 的金属集中在 0.125-1.0 mm 的粒级范围，其中以 0.125-0.25 mm、0.25-0.50 mm、0.50-0.80 mm 三个粒级中分布最多。

不同金属由于物理机械性能的差异在各粒级的分布情况也不尽相同。以铜、锌、铝为代表的金属，延展性好，在冲击力、挤压等作用下，易发生弯曲，较难产生裂缝而断裂，在粉碎过程中趋向较粗粒级产品分布。如铜集中分布在 0.125-0.25 mm、0.25-0.50 mm、0.50-0.80 mm 三个粒级；锌集中分布在粒径大于 0.80 mm 的粗粒级产品中。焊剂主要材料铅、锡等金属，性脆易碎，在 0.125 mm

以下的物料中含量较高。具有脆性的树脂和玻璃纤维等非金属材料，在锤头高速冲击下易发生粉碎性破坏而集中分布在较细粒级，筛分结果表明 0.50 mm 以下非金属材料占总物料的 43.9%。

对金银等贵金属来说，由于含量较少而且分布不均匀，取样测试误差较大，未能表现出明显的分布规律。

2.3.2 线路板中金属的解离特性

金属与非金属材料间的充分解离是废弃线路板物料有效分选的前提条件。实验借助于数码相机、光学显微镜和扫描电镜观察不同粒级粉碎料的形貌，分析金属与非金属的解离状况。

图 2.6 为粒径大于 0.80 mm 的线路板粉碎料数码相机照片，图中的线路板物料颗粒呈现出了长条状、块状、类球状、片状及针状等多种形态。

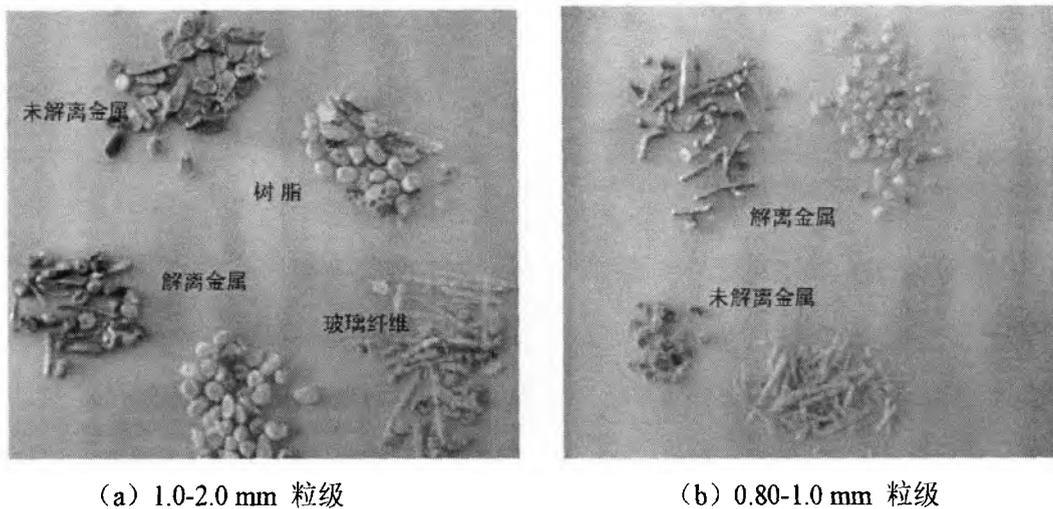


图2.6 粒径大于0.80 mm的线路板粉碎料数码照片

由图 2.6(a)所示的 1.0-2.0 mm 粒级产物可见，线路板插槽中的插脚金属基本解离出来，部分金属在锤头作用下被弯曲或黏结成团状。产物中还出现一些焊盘和片状的玻璃纤维增强树脂。此粒级物料中能观察到为数不少的表面覆盖铜箔和铜线的基板碎片，说明此粒级的金属与非金属解离程度并不理想。这是因为金属插脚、焊盘以及部分组件大多通过嵌入、焊接、缠绕、栓紧等方式与基板相连，结合作用较弱，在外力作用下容易发生解离。而基板上的铜箔和树脂基体间主要通过粘结剂连接，界面作用相对强些，需要一定的条件才可以解离分开。

如图 2.6(b)所示，随着基板的进一步解离，0.80-1.0 mm 粒级中金属数量逐

渐增多，解离出来的金属有长条状、类球状和棒状等多种形状。此粒级产物中仍能观察到少数未完全解离的基板。

随着粉碎程度的深入，物料中由基板解离出来的金属逐渐增多，图 2.7 为粒径在 0.80 mm 以下的各粒级物料照片，其中(a-b)为数码照片，(c-e)为光学显微镜照片，(f)为扫描电镜照片。

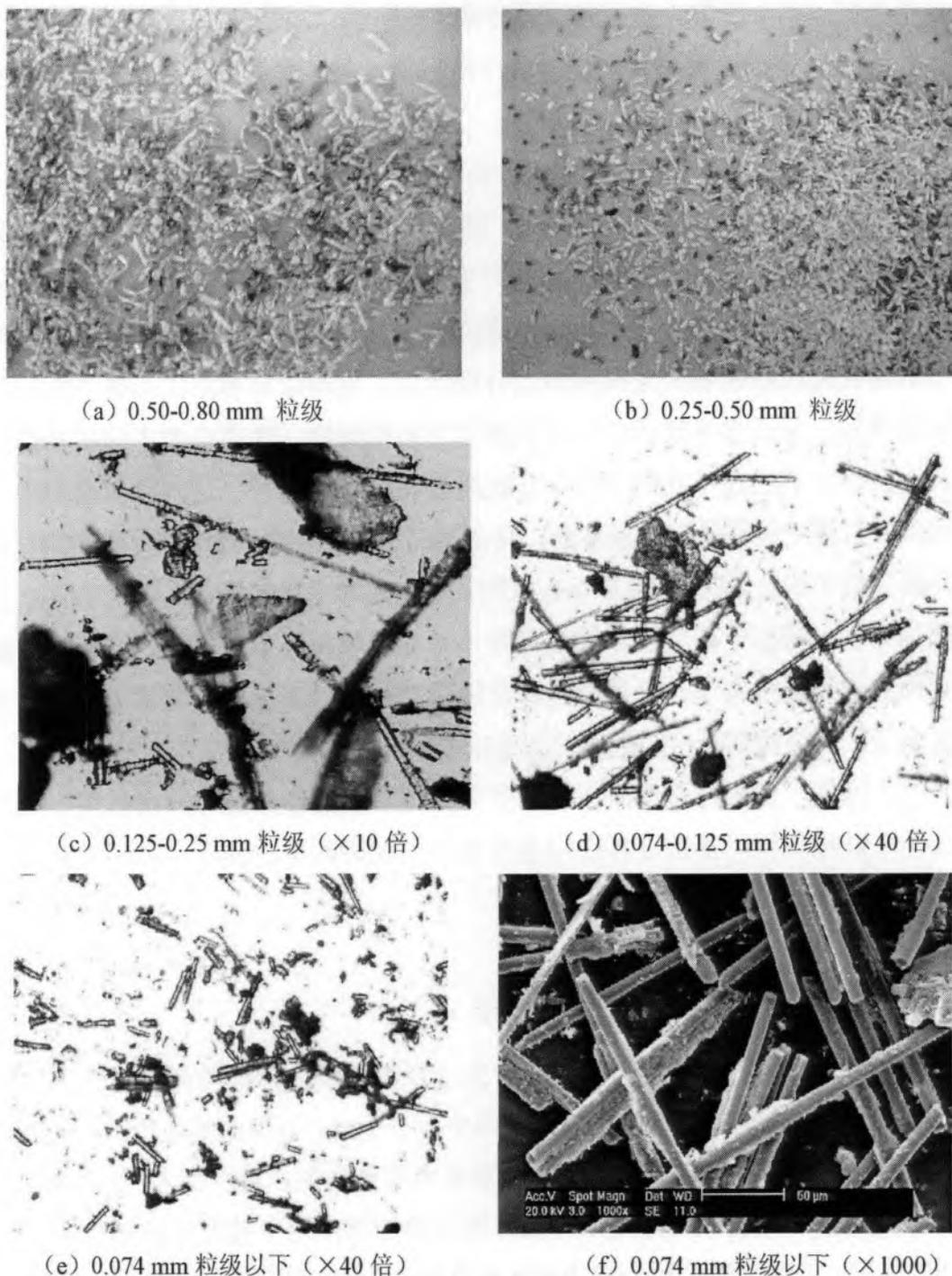


图2.7 粒径小于0.80mm的各粒级物料照片

由图 2.7 观察到, 0.80 mm 以下物料中金属解离状况良好, 0.50 mm 以下的物料中金属解离较为充分, 金属的解离程度随物料粒度的减小呈上升趋势。0.50-0.80 mm 粒级中含有较多的长条状和棒状金属, 能明显观察到解离出的铜颗粒, 小于 0.50 mm 粒级中的金属多为颗粒状和屑状。破碎产物中玻璃纤维由于相互剥离与断裂呈现出相互分离的针状形态, 树脂主要呈现出片状、粉末状等无定形形态。由于金属含量随颗粒粒度减小而变少, 当颗粒粒径小于 0.125 mm 时, 粉碎料以呈现针状和絮状的玻璃纤维为主, 而且颗粒粒径越小, 针状纤维越短。

在锤式破碎机工作过程中, 线路板物料主要受到锤头的冲击作用发生破碎。根据破碎理论, 冲击粉碎作用的瞬间, 颗粒内部产生应力波, 迅速向四面传播, 并在内部缺陷、裂纹和晶粒界面等处产生应力, 促使颗粒首先沿这些脆弱的界面破碎^[89]。Gaudin 将粉碎使矿物解离的机理分为分散解离和脱离解离两种。其中分散解离是指借助粉碎提高物料的分散程度, 使得以单体形式存在的颗粒数量相对增加, 从而提高解离度; 脱离解离是指粉碎时, 碎裂沿着不同矿物组分的界面发生, 从而使不同的固相相互脱离而取得的解离^[83]。这两种解离机理在实际破碎过程中往往是同时存在的, 只是各自所占比例会因物料特性不同而异。线路板插槽中的金属在 1.0-2.0 mm 较粗粒级就基本完成解离, 其解离特性以脱离解离为主。基板中的金属单体解离并不是在较粗粒级下完成的, 而是随着破碎过程的进行缓慢实现, 金属的解离度随颗粒粒度的减小而逐渐增大, 从这个角度来看, 线路板基板中的金属解离是以分散解离为主^[82]。

由上可见, 由多种材料组成的废弃印刷线路板在锤头高速冲击作用下表现出选择性破碎特性, 多数金属在较粗级别产生较高的单体解离, 有利于后续的分选和金属的回收。

2.4 破碎过程中的二次污染与防治

废弃线路板的机械破碎过程中会产生大量的含玻璃纤维和树脂的粉尘, 有研究报道^[88], 含有溴阻燃剂的树脂主要集中在 0.6 mm 以下的颗粒中, 线路板连续破碎时会出现发热现象并伴随有一定量有毒气体产生, 对周围大气造成污染。

线路板破碎过程中, 冲击锤与线路板间的相互作用会使物料局部范围产生较高的温度。实验中观察到 1.0-2.0 mm 和 0.80-1.0 mm 两个粒级内解离的金属部

分呈球形，焊锡颗粒表面金属光泽强，有明显的熔蚀痕迹。说明破碎过程中，金属表面瞬时温度可以高于焊锡的熔点。有研究表明^[90]，在FR-4型印刷线路板的冲击粉碎中，如果冲击速度较高的话，物料表面的最高局部温度可达300-350℃。普通固化环氧树脂的热变形温度在120℃以下^[91]，局部温度高于基板树脂的软化温度易使物料发生形变而变软，降低粉碎效率。更为严重的是，物料表面的局部高温还将导致线路板中的塑料、溴化环氧树脂等高分子物质和某些不耐热物质发生热分解，产生遮蔽性烟雾和某些有毒有害气体，危害人体健康。Webb等^[92]采用TG-FTIR，GC-MS等分析手段在废弃线路板热氧化分解气体中检测出水、CO₂、苯酚和溴代酚类物质。Luda等^[93]研究了线路板基材主要成分溴化环氧树脂的热分解过程，发现热解气体中除了丙烯、丙酮、水份之外，还有溴化氢气体、甲基、乙基和丙基溴化物、少量苯、甲苯等挥发物以及少量的H₂S、SO₂存在。这些气体和破碎产生的粉尘随气流排出装置，散发到空气中，给工作环境造成很大的污染。

对于干法破碎产生的二次污染问题，一方面可以通过调节操作参数，采取适当降低冲击速度，优化破碎流程、低温处理等方式来降低线路板中高分子材料热解的发生程度，另一方面可以采取通风或对有害含尘气体进行除尘、吸附和吸收处理，以降低和减少污染物质的扩散和排放。此外还需要开发新的破碎设备和工艺，寻求更有效的处理手段。

2.5 本章小结

破碎是废弃印刷线路板资源化过程的一个必不可少的环节。废弃印刷线路板结构和界面性质决定了选择带有剪切作用和冲击作用的破碎设备，能达到较好的破碎效果。研究采用高速锤式粉碎机实现线路板的破碎解离，结果表明：

(1) 线路板在出料粒度为2.0 mm的锤式粉碎机作用下发生选择性破碎，主要金属在0.80 mm粒级以下基本解离，近80%的金属集中分布在0.125-1.0 mm粒级，物料过粗和过碎现象较轻，基本达到粉碎要求。

(2) 废弃电脑主板中金属材料主要是铜、锌、锡、铅和铝，非金属成分主要为玻璃纤维增强树脂，总金属含量为42.00%，铜含量高达25.18%，具有较高回收价值。

(3) 破碎过程中产生的二次污染问题不容忽视。

第3章 线路板粉碎料中金属的流态化分离与回收

由于含有品位较高的有色金属和贵金属，废弃印刷电路板成为最具回收价值的一类电子废弃物。废线路板材料组成和结合方式相当复杂，实现金属与非金属的有效分离与回收是废线路板资源化过程的关键所在。

在所形成的废弃线路板资源化技术中，机械处理方法以易于实现金属与非金属材料的全面回收、工艺简单和环境友好等优点而成为主流处理技术。废弃线路板经适当破碎后，组成材料充分解离，依据组成材料在粒度、形状、密度、铁磁性、导电性等物理特性方面的较大差异，选用形状分离、磁性分离、密度差分离或导电分离等技术可以将其中价组分富集分离回收。近年来国内外学者相继对废线路板粉碎物料进行了磁选^[38]、电选^[94-95]、气力摇床^[96]、浮选^[97]等分离回收金属的研究，在理论和实践方面取得了显著的成绩。

流态化是一门研究固体颗粒与流体（气体或液体）相互作用规律，旨在强化颗粒与流体之间接触和传递的工程科学和技术。自从1879年世界上公开第一个流态化技术专利以来，经过一百多年的发展，流态化技术已经成为颗粒和粉体制备、加工、改性与输送以及改善催化反应等的有效手段，广泛地应用在化工、石油、冶金、能源、材料等行业部门。作为一种新型重力分选技术，流态化分离技术具有投资小、处理能力大、操作方便且易于控制的优点，近年来在矿物分选、药物分离和固体废弃物回收等领域显示出较大的竞争力和应用潜能。论文依据废弃线路板粉碎料中颗粒的密度差异，设计了结构合理的分离设备，采用固体流态化技术实现金属与非金属的富集与分离，探讨了金属和非金属的流化分离规律并且确定了适宜的工艺参数，为工业化和生产设计提供理论和技术参考。

3.1 分离理论基础

3.1.1 重力分选

重力分选，简称重选，是利用不同颗粒间的密度差异进行分选的一种方法。重选的实质概括起来就是松散一分层一分离的过程。将待分选物料置于分选设备内形成散体物料床层，使其在重力、浮力、流体阻力或其他机械力的推动下

松散，被松散的颗粒群由于沉降时运动状态的差异，不同密度或粒度的颗粒会发生分层转移^[89]，分层后的物料层在机械作用下分别排出实现分选。由于重选具有设备简单、生产成本低和环境污染少的明显特点，不仅成为选矿的主要方法，在处理再生资源 and 环境保护方面也发挥着重要作用。

物料重选的难易程度取决于两种密度不同的颗粒在介质中重量的差异，可以用两者的比值 C 来衡量，即：

$$C = \frac{\rho_h - \rho_0}{\rho_l - \rho_0} \quad (3.1)$$

式(3.1)中 ρ_l, ρ_h 分别为轻物料和重物料的密度； ρ_0 为介质的密度。

按比值 C 的大小将物料重选的可选性划分为五个等级，如表 3.1 所示^[87]。

表 3.1 物料按密度分选的难易程度

C 值	>2.5	2.5-1.75	1.75-1.5	1.5-1.25	<1.25
重选难易程度	极易选	易选	可选	难选	极难选

由式(3.1)可知：两种颗粒的密度差越大，比值 C 越大，越容易分离；在相同密度差情况下，两者的密度越高，选用密度较高的分选介质，可以提高分选效果。

表 3.2 列出了废弃印刷线路板中主要成分物质的密度^[23]。

表 3.2 废弃线路板中主要成分的密度

物质	密度 ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
金、铂族金属	19.3 - 21.4
铅、银、钨	10.2 - 11.3
镁、铝、钛	1.7 - 4.5
铜、锡、镍、铁、锌	7.0 - 9.0
玻璃纤维增强树脂	1.8 - 2.0

若以破碎产物中的主要金属铜的密度 $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，非金属成分玻璃纤维树脂的密度 $1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ；流体介质水的密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 计算，比值 C 值为 9.87；若以空气为流体介质（密度为 1.2 kg/m^3 ），则 C 值为 4.94，两者都属于极易选的范畴。因此无论以水为流体介质还是以空气为流体介质，从理论上来看，采用重力分选来分离回收线路板中的金属均有望取得良好效果。

实际操作中以水为介质来进行湿法分选时，发现投入物料后极易出现颗粒团聚和包裹金属的现象。由于大多数塑料在水中的润湿性较差，致使许多非金属材料夹杂着金属颗粒、表面还粘附许多小气泡浮于水面，分离效果并不理想。此外湿法分选还存在废水处理和产品干燥问题，故本研究选择以空气作为流化介质，着重研究线路板粉碎料中金属和非金属颗粒的气固流态化分离过程。

3.1.2 气固流化床中颗粒的分离

当一定速度的气体自下而上通过某一均匀颗粒床层时，随着流经颗粒层的气体速度不断增大，床层将经历以下三个阶段，即固定床(a)、流化床(b)和稀相气流输送床(c)，如图 3.1 所示。由固定床转化成流化床时的床层表观气体流速称为起始流化速度。当床层表观气体流速达到颗粒的沉降速度时，大量颗粒被气流带出装置以外，此时的床层表观气体流速称为带出速度。颗粒的起始流化速度和带出速度是流态化研究的两个重要操作参数。

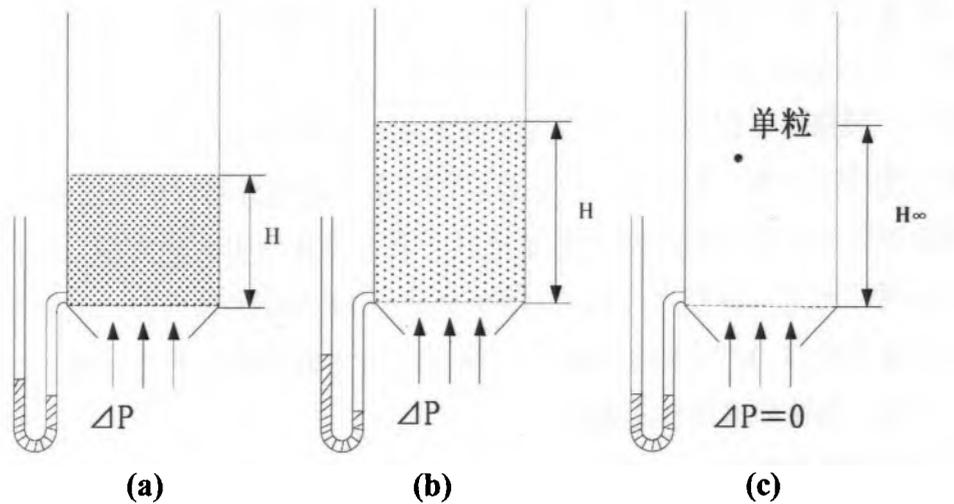


图 3.1 随气速增加出现的各种流化床层状态

充分流态化后的气固流化床，其气固相运动看起来很像沸腾的液体，并在很多方面表现出类似于流体的性质，这些性质包括^[98]：

- ① 当流化床床体倾斜时，流化床上表面能像液体一样保持水平；
- ② 具有液体一样的流动性，如在容器侧壁上开孔，颗粒将从孔口喷出；
- ③ 将两个床高不同的流化床连通后，床面能自动调至同一水平面，具有连通器效应；
- ④ 床层中任意两点压力差大致等于此两点间的床层静压头，具有流体一样

的静压现象；

⑤ 颗粒在流化床中受到浮力，其大小等于与该颗粒相同体积的流化床重量，即符合阿基米德定律。

虽然流化床以反应物混合均匀著称，但当流化床中存在着不同形状、密度、尺寸的颗粒时，在气流或其他机械力的作用下，由于沉降时运动状态的差异，这些颗粒会发生分层分离，产生偏析行为。其中就床层流化行为而言，气固流化床中颗粒的分离既可发生于高气速时的稀相输送床阶段，也可发生于低气速的密相流化床阶段。

3.1.2.1 高气速下的颗粒分离

高气速下的颗粒分离属于通常所说的气流分选。气流分选是利用颗粒在气流中沉降的速度差或运动轨迹的不同而进行分离的过程，按气流方向可分为水平、垂直和倾斜三类，其中以垂直气流分选应用最为广泛。

在垂直上升的气流中，如果上升气流速度 u 大于颗粒的沉降速度 u_t ，颗粒将随气流做上升运动，最终会被气流带出装置。如果上升气流速度 u 小于颗粒的沉降速度 u_t ，颗粒呈下沉状态，回落至床层底部。由此可见气流分选实际上包含了先将轻重颗粒分离，然后再进一步将轻颗粒从气流中分离开来的过程。

颗粒在流体介质中的运动主要受重力、浮力和流体阻力的支配。其中流体阻力包括两种形式，分别是流体相对颗粒作层流绕流时的粘性阻力和紊流绕流由紊流漩涡及惯性力产生的压差阻力。阻力的大小既受颗粒特性的影响，又和流体的密度、粘性和流动状态有关。

由颗粒流体力学可知，颗粒在流体中的自由沉降速度可表示为：

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_s - \rho)g}{3C_D\rho}} \quad (3.2)$$

以球形颗粒为例，通常根据颗粒雷诺数 $Re_p = d_p u_t \rho / \mu$ 的大小，将不同 Re_p 范围内阻力系数 C_D 分为三个区域，对应的沉降速度计算公式为：

(1) 层流区， $Re_p < 1$ ，阻力基本为粘性阻力

$$u_t = \frac{gd_p^2(\rho_s - \rho)}{18\mu} \quad (3.3)$$

(2) 过渡区， $1 < Re_p < 1000$ ，两种阻力形式均占一定比例，不能忽略

$$u_t = 0.27 \sqrt{\frac{gd_p(\rho_s - \rho) \text{Re}_p^{0.6}}{\rho}} \quad (3.4)$$

(3) 牛顿区, $\text{Re}_p > 1000$, 阻力基本为由惯性力产生的压差阻力

$$u_t = 1.74 \sqrt{\frac{d_p(\rho_s - \rho)g}{\rho}} \quad (3.5)$$

式(3.5)中 d_p : 颗粒的直径;

ρ_s 、 ρ : 颗粒和流体的密度;

g : 重力加速度;

μ : 流体粘度

对于形状不规则的颗粒, 在计算其沉降速度 u_k 时需引入形状系数 Φ 来修正球形颗粒的沉降速度, 即:

$$u_{i,k} = \Phi u_t \quad (3.6)$$

表 3.3 列出了不同形状颗粒的形状系数^[99]。

表 3.3 不同形状颗粒的形状系数

颗粒形状	形状系数 Φ	
	范围	平均值
球型	1.0	1.0
类球型	0.91 - 0.75	0.85
多角形	0.82 - 0.67	0.75
长条形	0.71 - 0.58	0.65
扁平形	0.58 - 0.47	0.53

由式(3.2)可知, 颗粒沉降速度的大小与颗粒粒度、密度及形状等因素有关。在同一介质中, 会出现密度、粒径、形状不同的颗粒具有相同沉降速度的等降现象, 相应的颗粒称为等降颗粒, 密度小的颗粒粒度与密度大的颗粒粒度之比称为等降比, 以 e 表示。球形颗粒在不同雷诺数范围内的等降比为^[99]:

$$e = \frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{\rho_2 - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} \right)^n \quad (3.7)$$

式(3.7)中 ρ_0, ρ_1, ρ_2 : 流体介质和小、大颗粒的密度;

n 在层流区、过渡区和牛顿区的值分别为 0.5、0.67 和 1.0。

e 值随颗粒粒度变细而减小, 在等降比 e 范围内, 物料按颗粒密度可以得到

有效分选^[81]。

3.1.2.2 低气速下的流态化分离

在工业生产和科学实验中，常常会遇到粒径不等或密度有明显差异的颗粒的混合和分离问题。当床层由具有不同粒径或密度颗粒组成时，在一定的气速下，小颗粒和（或）密度轻的颗粒会聚集于床层的上部，而粒径大和（或）密度大的颗粒往往聚集于流化床底部。自从1957年，Katz首次观察到间歇流化床中的固体物料在一定的操作条件下会发生层状分离后，科研人员对低气速下的颗粒流态化分离技术进行了广泛研究。

(1) 二组分颗粒的混合与分离

为了简化起见，根据颗粒密度和粒度等物性的不同及其在床层中分离行为的差异，将不同颗粒体系分为等密度与不等密度体系，同时定义在低气速操作中最终下沉底部的颗粒为沉积组分（Jetsam），而另一种向顶部上浮的颗粒为浮升组分（Flotsam），这一做法已为多数研究者接受。

大量研究表明混合物的分离程度主要取决于密度差别，粒径仅有较小的影响。就等密度体系而言，有学者指出两种颗粒的最小流化速度之比大于2时，床层会发生分离。而对非等密度体系，张济宇^[100]提出当体系满足 $(\rho_j \Phi_{sj} d_j)/(\rho_f \Phi_{sf} d_f) > 2$ 时，该体系为“强分离体系”，反之为“弱分离体系”。

依据沉积组分沿床高的分布特征，床层将出现四种分离形式^[101]：

(a) 完全分离：床中所有沉积组分都被分离出来并沉积在底部；

(b) 低气速下的较好分离：床层底部全部是沉积组分，上部含有少量的沉积组分；

(c) 较高气速的中等分离：床层底部以沉积组分为主含有少量的浮升组分，上部有相当多的沉积组分；

(d) 完全混合：沿床层高度方向沉积组分的浓度相等。

其中，完全分离和完全混合属于流化床操作的极限分离情况。

对于沉积组分体积含量小于50%的混合物体系，当床层处于稳态操作过程时，其顶部的沉积组分含量可保持恒定不变，定义混合指数M为^[102]：

$$M = \frac{X_j}{X_0} \quad (3.8)$$

式(3.8)中 X_j : 沉积组分在床层顶部的重量百分数;

X_0 : 沉积组分在床层中平均的浓度。

当 $M = 0$ 时意味着床层完全分离, 当 $M = 1$ 时, 床层完全混合。大多数的分离操作中的 M 值都介于 0 和 1 之间。

(2) 二组分混合物的流化曲线

当气体通过颗粒床层时, 由于流过颗粒间隙所遇到的摩擦阻力而产生相应的床层压降, 因此常用压降-流速($\Delta P-u$)曲线来确定颗粒床层的最小流化速度与各种流化状态。沿用单组分的通用方法, 一个典型的按减速方向测定的二组分混合物的 $\Delta P-u$ 关系曲线如图 3.2 所示。

混合颗粒体系的流化要比单组分或窄组分颗粒流化情况复杂得多, 不仅和组分特性、混合物组成有关, 而且与混合状态有密切关系。由于密度或粒径的差异, 混合体系或多或少存在颗粒分层现象。根据颗粒的小大和轻重的不同, 随着流体流速的增加, 轻重组分将先后流化起来, 因此其流化速度并非仅有一个值, 而是有两个值, 见图 3.2 中的 $u_{bf,m}$ 和 $u_{cf,m}$ 。

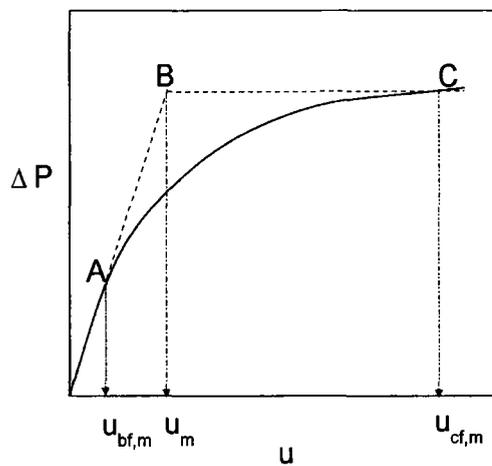


图 3.2 沿减速方向的流态化曲线

A 点为混合物起始流化速度 $u_{bf,m}$, 在该点速度时, 混合物中小而轻的颗粒开始流化, A 点以下为固定床。C 点为混合物完全流化速度 $u_{cf,m}$, 在该点速度时, 全部床层包括大而重的颗粒开始流化。在 $u_{bf,m} < u < u_{cf,m}$ 时, 床层出现颗粒分离与轻微膨胀, 小而轻的颗粒向上浮动造成床层上部流态化; 大而重的颗粒向下沉落并保持静止在床层底部。将过 A 点的固定床压降-流速曲线延长与相当于单

位面积床重的压降水平线相交于B, 定义B点为混和物的表面最小流化速度 u_m 。虽然 u_m 不能代表混合物的真实最小流化速度, 但当床层气速以略大于 u_m 来进行操作, 可以使轻重二组分颗粒得以高效分离这一点已被许多试验所证实^[100]。

(3) 颗粒混合和分离机理

大量研究表明气泡的上升运动乃是引起颗粒混合与分离的唯一原因。流化床分布板附近产生大量气泡, 气泡及其尾涡夹带的沉积组分在上升过程造成床层扰动与混合; 与此同时, 床内所残存的局部空穴立即为其上部的颗粒所填充, 这些颗粒由于密度与粒径差别而呈现不同的下降距离, 从而出现分层和分离现象^[103], 其分离机理如图3.3所示。

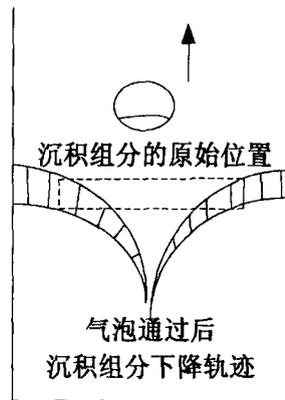


图 3.3 颗粒流态化分离机理示意图

(4) 多组分体系的分离

一些学者研究了两种以上具有明显物性差异的多组分体系的流态化分离过程, 具体包括同种物料不同筛分区间构成的等密度多粒径体系, 两种宽筛分物料组成的不等密度多组分体系, 以及三种不同物料构成的三组分体系等。有学者对宽筛分的焦(250-2000 μm)及白云石(250-2830 μm)构成的多组分混合体系分离时, 发现由于密度差很大所产生的焦与白云石的强分离趋势并不受宽筛分粒径分布的影响。这说明宽筛分的焦及白云石可以看成是不同密度的双组分混合物, 每个组分的最小流态化速度由各自的平均粒径决定^[101]。Nienow 等^[104]研究了砂粒—油页岩—焦粒三组分体系的流化分离, 低浓度的油页岩表现为沉积组分, 而低浓度的焦粒则为浮升组分, 第三种组分砂粒的存在几乎对油页岩—焦粒的分离没有影响。有关多组分颗粒分离的研究工作虽然报导不多, 但已给我们一些定性认识。一般而言, 可以按类似于双组分体系的方法来分析处理多组分颗粒体系^[101]。

废弃线路板粉碎料中金属和非金属成分间显著密度差为采用流态化技术分离金属创造了良好的条件，而不同的气固流态化操作方式又为实现金属高效回收提供了可能。因此在后续实验中分别就粉碎料的气流分选和低气速下的流化分选展开研究，寻求各自合适的操作参数，为实际生产提供参考。

3.2 气流分选富集回收金属研究

3.2.1 实验材料与方法

3.2.1.1 实验装置

图 3.4 为实验研究所用的电子废弃物流化输送分离回收装置，主要部件及相应规格列入表 3.3 中。

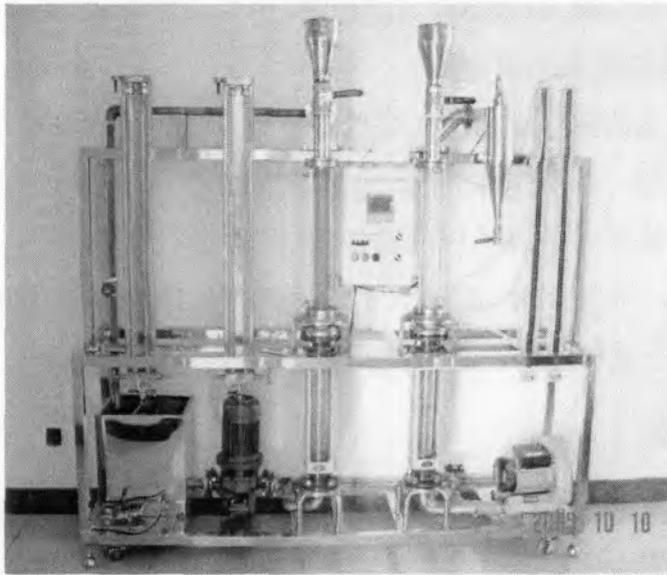


图 3.4 电子废弃物流化输送分离设备图

表 3.3 流化输送分离设备的主要部件及其规格

主要部件	规格	产地
旋涡式充气机	HG-750-C 型	浙江森森实业有限公司
转子流量计	LZB-25 型	余姚工业自动化仪表厂
流化分离柱	D50×500mm	自行设计
旋风分离器		自行设计
倒 U 型压差计		河北武强县红星仪表厂

3.2.1.2 实验方法

(1) 物料筛分

选取解离程度较好的 0.80 mm 粒级以下的物料作为实验原料。根据气流分选理论, 计算出分离体系中的理论最小等降比值(以主要成分铜和纤维玻璃增强树脂的密度值计算)约 2.0-2.5。在分选前将物料进行筛分分级, 实现按密度差异为主导的分选。实验中选取筛分比为 2.0, 获得 0.50-0.80 mm、0.25-0.50 mm、0.125-0.25 mm、0.074-0.125 mm、<0.074 mm 五个粒级的物料。

(2) 流化曲线测试

称取一定质量的筛分物料加入分选装置中, 由风机产生的气流经分布板流经床层, 调节气体流量控制阀, 逐渐加大流量, 根据水 U 形压差计读数记录每个流速下的床层压降。将此床层压降减去相同气速下的空床压降, 可以得到该气速下的物料床层压降。根据物料床层压降 ΔP 和表观气速 u 绘制物料流化曲线。

(3) 气流分选富集回收金属

称取一定质量的筛分物料加入分选装置中, 由风机产生的气流经分布板流经床层使物料松动, 调节气体流速, 使得沉降速度小于操作气速的非金属颗粒被上升气流带出装置, 由旋风分离器和袋滤器收集成为轻组分; 大部分金属颗粒落入装置底部, 成为重组分产品回收。采用微波消解联合 ICP-AES (电感耦合等离子体-原子发射光谱) 测定轻、重组分中主要金属含量。

3.2.1.3 评价指标

用以判断重力分选(也包括筛分、分级等其他分离过程)效果的指标有回收率、品位、产率、金属量、富矿比和选矿比等。但是其中任一个指标, 都不能同时从数量和质量两个方面反映分选过程的效率。如回收率是数量指标, 而品位和富矿比是质量指标, 产率和选矿比如果不和其它指标连用, 根本不能说明问题。实际分选过程对分选效率在数量和质量方面的要求往往有不同的侧重, 无法找到能全面反映这种要求的理想公式。因此在大多数情况下, 通常利用某一综合指标为主要判据的同时, 再选一两个质量指标或者数量指标作为辅助指标^[89]。

本研究主要使用以下三个指标评价气流分选效果: 金属的品位 β 、金属的回收率 η 、综合分选效率 E 。综合分选效率的定义是实际被有效分离的金属量与理想条件下被分离的金属量之比^[87], 其计算公式:

$$E = \frac{(\alpha - \theta)(\beta - \alpha)}{(\beta - \theta)\alpha(1 - \alpha)} \times 100\% \quad (3.9)$$

式(3.9)中 α ：原料中金属的含量； β ：重组分中金属的含量；

θ ：轻组分中金属的含量。

分选的最终目的是能让目标产物尽可能地从被分选的材料中分离出来，并能达较高的富集效果。但许多时候较高的回收率对应着较低的品位，较高的品位却对应着较低的回收率。综合分选效率作为分选过程本质的一个重要指标，能够同时体现质和量的水平，全面反映分选效果，其中最大综合分选效率往往意味着最佳的金属品位和金属回收率组合。

3.2.2 结果与讨论

3.2.2.1 线路板粉碎料的流化分离特性

线路板粉碎料是一个含有多种成分且颗粒形状多样的复杂体系，了解物料的流态化特性对指导分离操作十分必要。图 3.5-3.7 分别为 0.125-0.25 mm、0.25-0.50 mm 和 0.50-0.80mm 三个粒级物料的流化曲线。

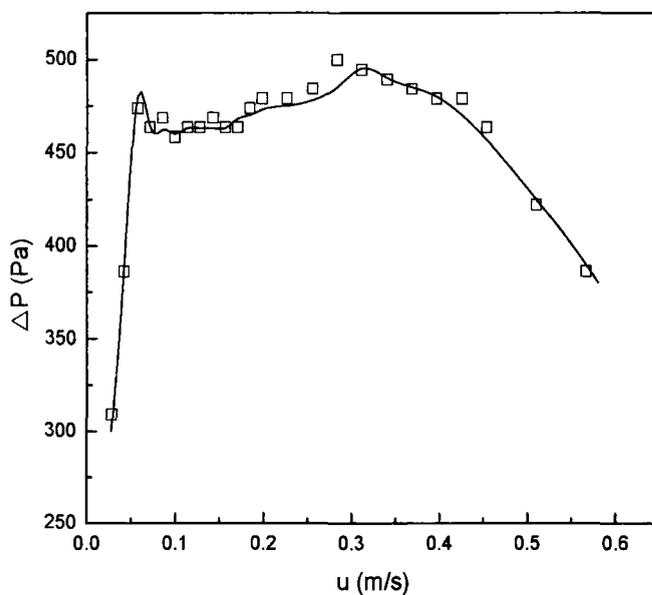


图 3.5 0.125-0.25 mm 粒级物料的流化曲线

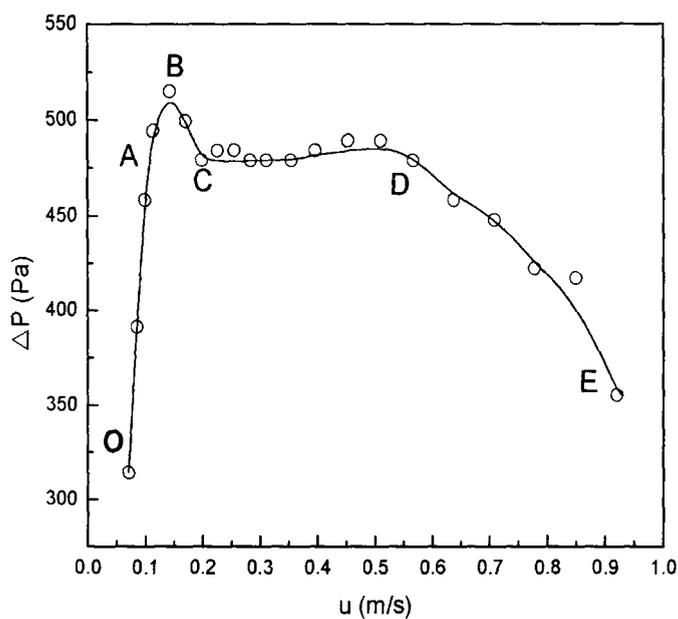


图 3.6 0.25-0.50 mm 粒级物料的流化曲线

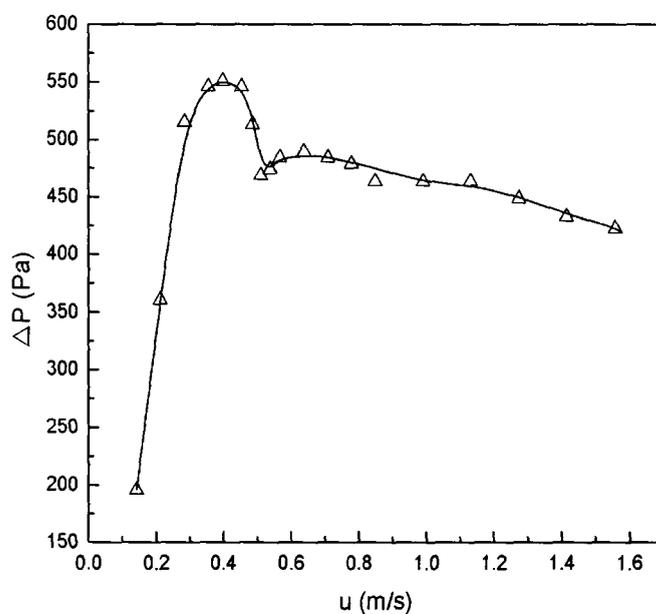


图 3.7 0.50-0.80 mm 粒级物料的流化曲线

以 0.25-0.50 mm 粒级物料为对象来分析颗粒的流化分离特性。图 3.6 中 OA 段属于固定床阶段，此阶段由于气速较小，颗粒之间相对保持静止，床层压力

降与气速近似成线性关系递增。气流逐渐克服颗粒间搭桥、摩擦等作用使床层上部产生松动，床层开始膨胀。当气速增大到 B 点附近时，床层崩塌，气体从床层大颗粒间隙流过，床层压降有所下降，同时观察到表层细小的金属颗粒开始下沉，非金属细粒开始流化。在 C 点之后的一定气速范围内，床层压力降基本保持不变。在此阶段中金属颗粒渐渐落入床层底部，非金属颗粒逐渐汇聚于床层上部，整个床层出现上层大部分非金属颗粒剧烈流化、下层金属层静止的现象。进一步提高气速，底部金属陆续开始流化，整个床层表现出稳定的流化状态。当气速增至 D 点时，开始有少量非金属颗粒飞出床层。增大气速至 E 点以后，大量的非金属颗粒逸出床层，导致床层压降急剧下降。此时床层中颗粒存在三种运动状态：

- (1) 大部分非金属颗粒处于气力输送状态；
- (2) 较大尺寸的非金属颗粒与少数细小金属颗粒悬浮在床层内；
- (3) 大部分金属颗粒和少数大尺寸非金属颗粒位于床层底部作剧烈流化运动。

比较图 3.5、3.6 和图 3.7 发现，不同粒级的物料的流化飞出曲线整体变化趋势相近，床层压力降都存在着明显的水平段。随着物料粒径的增大和金属含量的增多，混合物料的飞出速度也有增大的趋势。从物料的表现流化现象来看，0.50-0.80 mm 粒级物料中含有长条形金属、针状玻璃纤维和片状树脂颗粒，颗粒间相互交错、架桥现象严重，在临界流化状态所需克服的阻力远比小粒级物料的大，整体流化性能不如 0.50 mm 以下的小粒级物料流化性能好。此外图 3.5 所示的 0.125-0.25mm 粒级物料的流化曲线中出现一段压降随气速增大略有增加的现象，这是由于部分非金属物料粘附在器壁上增大了流体阻力所致。

3.2.2.2 不同粒级物料的气流分选结果

线路板破碎物料成分复杂，金属种类较多，按照密度大小可分为轻金属（以铝为代表），中等金属（以铜、锡、锌为代表），重金属（以铅、金、银为代表）。由表 2.5 可知，金属铜作为线路板中含量最高的金属，是主要的回收对象，因此依据铜颗粒和非金属颗粒在流体中的沉降规律，对五个粒级物料进行气流分选实验。

不同粒级物料的气流分选结果列于表 3.5、表 3.6、表 3.7、表 3.8、表 3.9 中。

表 3.5 0.50-0.80 mm 粒级物料的气流分选结果

风速 m/s	产品	金属品位/%										回收率 η %	
		Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Ag	Au	总金属	Cu	总金属
1.27	重组分	38.65	3.28	4.04	5.06	0.58	0.15	10.05	0.0020	0.0000	61.81	99.9	99.2
	轻组分	0.35	4.93	0.07	0.07	0.19	0.00	0.23	0.000	0.0025	5.85		
1.56	重组分	45.19	1.32	4.20	5.98	0.31	0.15	12.94	0.0238	0.0015	70.11	99.6	98.1
	轻组分	0.61	4.50	0.04	0.06	0.17	0.01	0.26	0.0070	0.0020	5.66		
1.84	重组分	50.53	1.29	4.44	5.26	0.99	0.18	12.95	0.0040	0.0025	76.65	98.1	98.0
	轻组分	1.98	1.91	0.04	0.07	0.13	0.00	0.08	0.0000	0.0050	4.21		
2.12	重组分	52.62	0.95	6.23	6.10	0.44	0.22	18.24	0.0040	0.0044	84.81	93.0	93.2
	轻组分	6.17	4.03	0.05	0.08	0.14	0.01	0.13	0.0241	0.0020	10.62		
2.55	重组分	49.95	1.19	6.94	7.20	0.64	0.14	14.15	0.0035	0.0000	80.21	85.4	89.8
	轻组分	12.25	3.65	0.05	0.28	0.11	0.03	0.11	0.0015	0.0040	16.49		
	原料	34.44	4.03	3.66	4.41	0.46	0.14	10.31	0.0040	0.0040	57.46		

装填量为 100g

表 3.6 0.25-0.50 mm 粒级物料的气流分选结果

流速 m/s	产品	金属品位%										回收率 $\eta\%$	
		Cu	总金 属	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Ag	Au	总金属	Cu	总金属
0.99	重组分	46.00	0.05	3.43	6.22	0.04	0.28	4.81	0.0449	0.0050	60.89	99.7	99.5
	轻组分	0.42	0.18	0.16	0.62	0.14	0.01	0.00	0.0050	0.0150	1.56		
1.13	重组分	60.31	0.04	7.19	12.95	0.31	0.52	4.36	0.0099	0.0099	85.71	98.8	98.6
	轻组分	0.96	0.03	0.14	0.43	0.14	0.01	0.00	0.0000	0.0000	1.72		
1.27	重组分	67.00	0.61	6.97	13.97	0.14	0.51	6.39	0.0246	0.0000	95.61	96.1	95.0
	轻组分	2.75	1.40	0.20	0.53	0.15	0.04	0.01	0.0099	0.0000	5.10		
1.42	重组分	69.04	0.30	6.93	2.53	0.15	0.54	6.91	0.0249	0.0000	86.44	93.8	94.7
	轻组分	4.09	0.70	0.16	0.43	0.14	0.04	0.37	0.0000	0.0100	5.96		
1.56	重组分	66.40	0.27	7.44	0.43	0.37	0.51	5.93	0.0196	0.0000	81.37	92.4	93.7
	轻组分	5.17	1.19	0.18	0.32	0.15	0.07	0.50	0.0049	0.0247	7.61		
1.70	重组分	67.20	0.19	8.59	0.28	0.78	0.52	7.87	0.0246	0.0000	85.45	83.2	86.6
	轻组分	10.32	2.11	0.24	0.37	0.19	0.09	0.52	0.0050	0.0198	13.87		
	原料	34.93	0.25	3.90	7.49	0.17	0.25	3.51	0.0395	0.0049	50.54		

装填量为 100g

表 3.7 0.125-0.25 mm 粒级物料的气流分选结果

流速 m/s	产品	金属品位/%										回收率 η %	
		Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Ag	Au	总金属	Cu	总金属
0.57	重组分	34.39	0.00	5.10	10.86	0.21	0.34	1.37	0.084	0.030	52.38	99.1	94.9
	轻组分	0.38	1.47	0.29	0.54	0.21	0.02	0.00	0.000	0.000	2.90		
0.71	重组分	47.84	0.00	7.20	13.92	0.16	0.46	1.69	0.010	0.025	71.30	97.3	91.2
	轻组分	0.86	0.25	0.31	0.57	0.12	0.02	0.00	0.000	0.000	2.14		
0.78	重组分	56.51	0.28	7.89	15.40	0.13	0.57	1.96	0.020	0.005	82.77	96.4	88.7
	轻组分	1.05	0.38	0.28	0.58	0.09	0.04	0.00	0.000	0.015	2.43		
0.85	重组分	59.41	0.02	8.73	15.81	0.13	0.52	2.35	0.109	0.005	87.09	92.8	85.5
	轻组分	2.01	0.32	0.31	0.76	0.11	0.05	0.00	0.010	0.010	3.57		
0.99	重组分	61.54	0.07	5.63	21.76	0.20	0.57	2.80	0.015	0.005	92.60	86.6	81.9
	轻组分	3.57	0.71	0.41	0.94	0.10	0.07	0.00	0.010	0.000	5.81		
1.13	重组分	61.84	0.01	9.26	21.60	0.12	0.59	2.69	0.098	0.000	96.21	75.2	73.6
	轻组分	6.27	0.47	0.62	1.34	0.12	0.10	0.00	0.015	0.000	8.94		
	原料	19.37	0.30	3.36	6.42	0.26	0.23	0.85	0.025	0.010	30.81		

装填量为 100g

表 3.8 0.074-0.125 mm 粒级物料的气流分选结果

气速 m/s	产品	金属品位/%										回收率 η %	
		Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Ag	Au	总金属	Cu	总金属
0.36	重组分	21.32	0.97	12.13	14.33	0.29	0.70	6.05	0.015	0.035	55.84	67.2	66.0
	轻组分	2.25	0.94	1.81	3.38	0.39	0.10	0.75	0.005	0.015	9.65		
0.42	重组分	29.61	0.53	13.62	34.99	0.70	0.89	7.45	0.015	0.064	87.86	65.3	60.1
	轻组分	2.24	1.04	1.74	3.46	0.37	0.11	0.95	0.005	0.005	9.91		
0.50	重组分	31.71	0.21	14.98	40.61	0.63	0.84	6.98	0.015	0.069	96.04	65.2	58.6
	轻组分	2.21	1.34	1.66	3.43	0.39	0.12	0.89	0.020	0.045	10.11		
0.57	重组分	33.41	0.11	16.51	40.20	0.58	0.79	6.30	0.070	0.030	98.00	59.2	58.1
	轻组分	2.55	2.02	1.84	1.89	0.46	0.13	1.27	0.030	0.000	10.18		
0.71	重组分	34.12	0.17	13.07	42.34	0.48	0.69	5.64	0.020	0.089	96.61	46.2	42.9
	轻组分	3.28	1.50	2.27	4.46	0.41	0.16	1.26	0.030	0.015	13.39		
	原料	5.63	1.30	3.65	7.19	0.76	0.21	2.43	0.015	0.050	21.24		

装填量为 100g

表 3.9 <0.074 mm 粒级物料的气流分选结果

流速 m/s	产品	金属品位/%											回收率 η %	
		Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Ag	Au	总金属	Cu	总金属	
0.28	重组分	3.11	0.86	5.22	9.60	0.72	0.27	1.08	0.050	0.050	0.050	20.96	61.9	61.6
	轻组分	2.34	0.95	3.61	6.66	0.86	0.21	0.65	0.035	0.015	0.015	15.33		
0.35	重组分	3.87	1.04	6.50	12.16	0.79	0.31	1.22	0.049	0.044	0.044	25.99	14.7	20.1
	轻组分	2.64	1.99	4.08	7.55	0.78	0.23	0.78	0.035	0.030	0.030	17.11		
0.40	重组分	4.28	0.27	7.15	12.67	0.73	0.32	1.25	0.030	0.015	0.015	26.70	14.2	15.2
	轻组分	2.60	2.14	4.11	6.70	0.75	0.24	0.81	0.020	0.025	0.025	17.40		
	原料	2.76	1.18	4.41	8.07	0.81	0.24	0.84	0.030	0.020	0.020	18.37		

装填量为 100g

表 3.5-3.9 中大量的数据显示由于在密度、颗粒形状和大小、分布状态等方面存在的差异，线路板中的金属表现出不同的分选结果。从产品组成来看，各粒级原料经过气流分选处理，重组分产品留下的多为密度接近或大于铜的金属，以金属铝为代表的轻金属多数情况下进入轻组分产品。这是因为金属铝的密度为 $2.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，颗粒形状通常以长条形和片状居多，铝颗粒的空气动力学特征与原料中的非金属颗粒比较接近。而实验是按照铜与非金属混合颗粒体系的分离规律来操作的，因此在大多数实验条件下，铝颗粒会随着非金属颗粒一起被气流带出装置，成为轻组分产物中的主要金属。

由表 3.5-3.9 分选结果可知，气流分选对各粒级物料中的主要金属（分选原料中含量大于 1%）表现出有效的富集作用。以 0.074-0.125 mm 粒级物料为例，风速为 0.57 m/s 时，重组分产物中铜含量由原料中的 5.63% 提高到 33.41%，富集比高达 6；金属铅含量由原料中的 3.65% 提高到 16.51%，富集比为 4.5；锡的含量由原料中的 7.19% 提高到 40.21%，富集比为 5.6；锌含量由原料中的 2.43% 提高到 6.30%，富集比为 2.59；总金属的富集比达到 5.1。此外某些含量不高但分布较均匀的金属（如镍）在气流分选过程中也得到了一定程度的富集。

金、银等贵金属虽然密度比铜大，但富集效果并不明显。这是因为这一类贵重金属大多用于线路板中的触点和连接点上，在破碎产物中含量很少且颗粒细小、难以分离，再加上实验分析时取样不均匀，造成富集效果表现不明显。

比较不同粒级物料气流分选结果的金属回收率发现，调节合适的操作风速，0.125-0.25 mm、0.25-0.50 mm、0.50-0.80 mm 粒级物料中铜的回收率接近 95%，超过 90% 以上的金属被回收。0.074-0.125 mm 的物料，金属回收率维持在 60% 左右。小于 0.074 mm 的物料气流分选金属回收率明显降低，风速操作弹性减小，分离效果不理想。出现这种现象的原因一是因为颗粒变细，沉降速度越慢，轻、重组分的沉降速度差减小，短时间在有限装置内很难分离。二是因为此细粒级物料以玻璃纤维和树脂为主，物料和装置壁间的静电效应以及物料间相互团聚都会使部分非金属颗粒不能被分选出去。从回收分离效果来看，气流分选比较适合粒径大于 0.074 mm 的物料分选，小于 0.074 mm 的物料更适合离心分选或摇床分选富集金属，以达到提高金属回收率、减少废渣的排放量的目的。

3.2.2.3 操作条件对分选效率的影响

(1) 物料装填量

对于 0.25-0.50 mm 粒级物料进行分选实验，考察气速为 1.20 m/s 条件下，物料装填量对总金属分选效率的影响，结果列于表 3.10 中。

表 3.10 物料装填量对总金属分选效率的影响

气速 m/s	物料装填量 g	总金属 %				
		α	β	θ	η	E
1.20	50	49.27	86.57	4.04	96.3	81.8
	100	49.27	89.10	5.05	95.1	83.8
	150	49.27	87.62	5.95	94.3	81.4
	200	49.27	84.07	8.05	92.5	75.5

由表 3.10 可见，物料装填量在 50-150g 范围内变化时，总金属的回收率和综合分选效率变化不大。当物料装填量增至 200g 时，总金属的综合分选效率和回收率都有所下降。

流化床内气固浓相界面以上的区域称为自由空域。气体通过流化床层时是以气泡形式离开床层的，由于气泡逸出床面时的弹射作用和夹带作用，一些颗粒会离开浓相床层进入自由空域。颗粒是否被气流带出装置取决于颗粒的沉降速度、流化气速和自由空域的高度^[105]。在自由空域内，部分相对较重的颗粒（其沉降速度大于床中表观气速）在重力作用下最终返回密相床层，而另一部分较轻的颗粒被气流带出装置。

物料装填量增加同时增高了床层高度，亦增大了气泡体积。当离开床层时气泡迅速发生破裂，部分金属颗粒也会被局部的高速气流直接带离出床层进入自由空域中。由于装置高度一定（50cm），床层高度增加意味着自由空域高度的降低。当物料量超过 150g 时，在某些气速特别是较高气速条件下，床层自由空域高度不够，某些细小的金属颗粒会被气流直接带出装置，进入旋风分离器中成为轻组分，从而使综合分选效率下降。此外分选过程中颗粒在有限空间内沉降是一种干扰沉降，随着床层物料量增加，物料间相互碰撞的机会也相应增多，颗粒沉降速度变慢也不利于颗粒的分离。考虑各种粒径物料的堆积密度和装置尺寸，实验选择 100g 的加料量。

（2）气速

气速是影响气流分选效果的最主要因素。由颗粒的沉降速度公式可知，每一粒级物料都应有一个分离效果比较好的气速范围与之对应。图 3.9-3.12 依次显

示了 0.50-0.80 mm、0.25-0.50 mm、0.125-0.25 mm、0.074-0.125 mm 粒级物料中总金属和铜的分选效果随风速的变化情况。

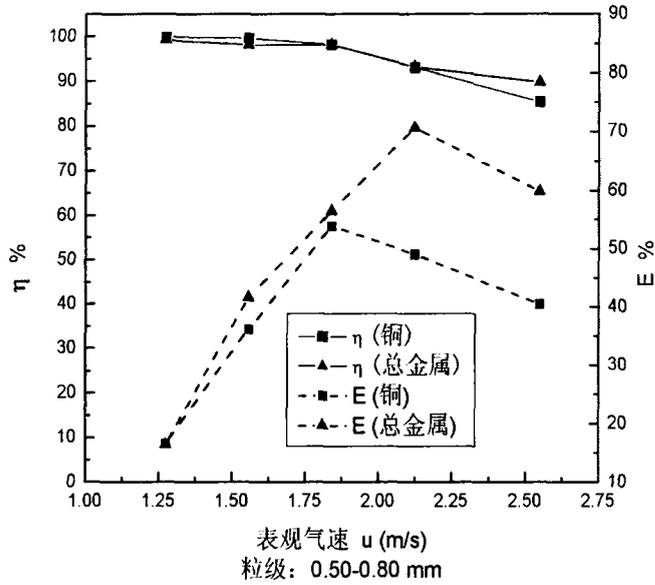


图 3.9 0.50-0.80 mm 粒级物料在不同风速下的分离效果

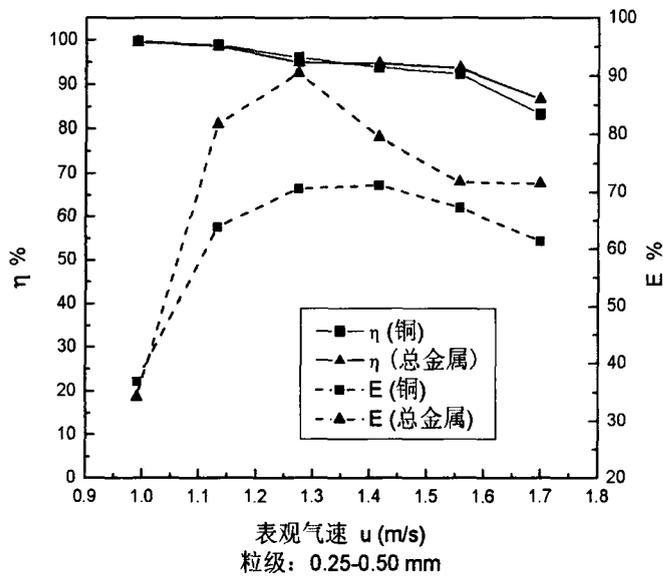


图 3.10 0.25-0.50 mm 粒级物料在不同风速下的分离效果

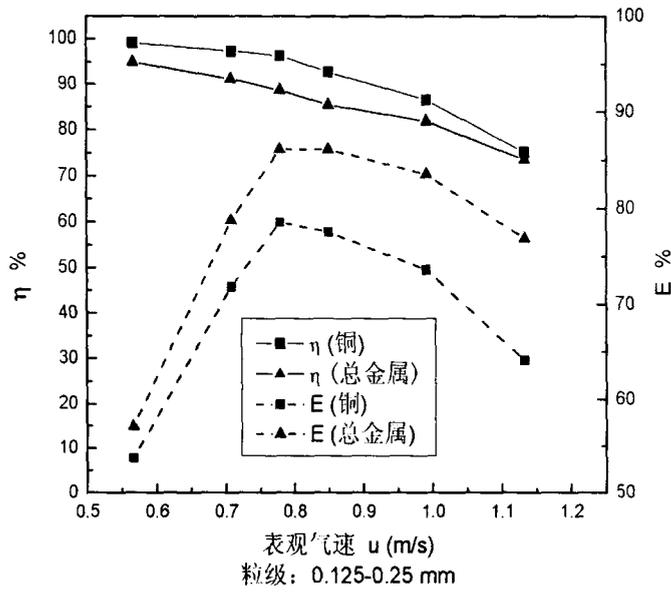


图 3.11 0.125-0.25 mm 粒级物料在不同气速下的分离效果

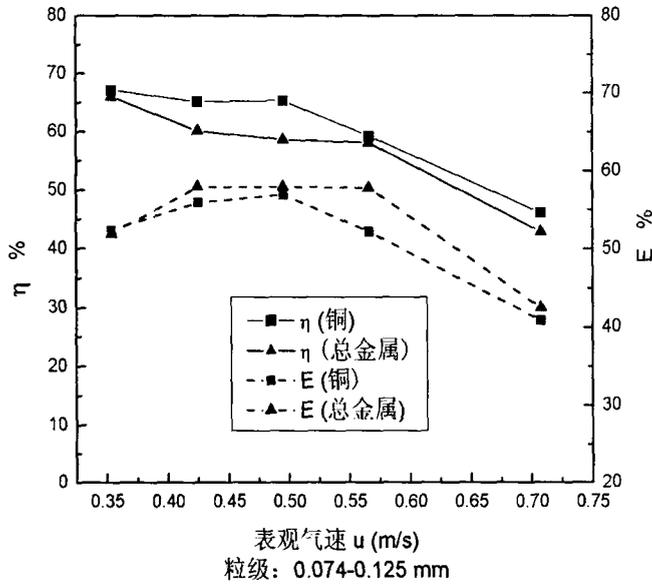


图 3.12 0.074-0.125 mm 粒级物料在不同气速下的分离效果

由图 3.9-3.12 可知，随着气速的增大，总金属和铜的回收率都呈下降趋势。而总金属和铜的综合分选效率 E 却有一个先增大然后减小的变化趋势。这是因为当气速较低时，床层湍动混合程度较弱。在气速增大的初期，大部分非金属颗粒会被气流带出，而此时大部分金属颗粒仍留于装置中。因此在气速增大的

一定范围内，金属和非金属颗粒能实现以密度差为主导的分离，综合分选效率随着气速增加而增大。当气速增大到一定值后，床层混合程度加剧，气流速度开始大于部分金属颗粒的沉降速度，于是有更多的金属颗粒进入到轻组分产品中而使金属回收率下降，同时降低了综合分选效率。

表 3.11 列出了四个粒级物料所对应的实验范围内的最佳操作气速，在此条件下进行气流分选，能够获得金属铜和总金属的回收率和品位的较好统一。

表 3.11 不同粒级物料对应的最佳操作气速

粒级 mm	气速 m/s	成分	α %	β %	θ %	η %	E %
0.074-0.125	0.42	铜	5.63	29.61	2.24	65.2	55.9
		总金属	21.24	87.86	9.91	60.1	57.9
0.125-0.25	0.78	铜	19.37	56.51	1.05	96.4	78.6
		总金属	30.81	82.77	2.43	88.7	85.9
0.25-0.50	1.27	铜	34.94	67.00	2.75	96.1	70.7
		总金属	50.54	95.61	5.10	95.0	90.5
0.50-0.80	2.12	铜	34.44	52.62	6.17	93.0	49.0
		总金属	57.46	84.81	10.62	93.2	70.6

3.3 流态化分选回收线路板粉碎料中金属的研究

随着煤炭、选矿、冶金、环境等领域工程的发展,采用流态化分选技术将目的产物从固体混合物中分离出来已引起研究人员的极大兴趣。Oshitani^[106]采用流态化分离技术回收汽车破碎物料中的塑料、橡胶和金属等有价成分,结果回收90%以上的塑料和金属束线。Sekito等^[107]采用重介质流态化技术对含有金属、玻璃、塑料、纸、木料等成分的生活垃圾进行分选,从床层顶部回收了所有的可燃性成分,总分选效率达到0.93。Kinoshita^[108]以水为介质,使用液体流化床来分离密度差为 0.05 g/cm^3 的混合塑料碎片,也取得了较好的分离效果。

在3.2节中分析线路板粉碎物料的流化分离特性时,发现当床层处于较低气速下的密相鼓泡状态时,金属和非金属颗粒也存在较好的分层和富集。鉴于流态化技术的特点与线路板组成材料的特性,本节在圆柱形流化床中,通过分析金属颗粒沿床层高度方向的分布和以铜为代表的金属颗粒的分离混合程度,寻找适合的操作参数,实现线路板中金属的有效分离回收。

3.3.1 实验装置与方法

3.3.1.1 实验装置

实验装置图如图3.13所示,床层直径为50 mm。流化床分布板上铺设一层400目的铁丝网和一层滤布,满足气体在整个床层截面上的均匀分布,同时避免物料堵塞。圆柱床顶部加有旋风分离器和袋滤器,用来收集飞出顶部的物料。床层压降通过由水U形压差计测量。此外在流化床壁面上开设有侧线出料口,侧线出料口距离床层底部的高度分别为5 mm、55 mm、95 mm、145 mm、195 mm、245 mm,其中最下面为重组分产品出料口,上面五个分别用于轻组分产品出料。

3.3.1.2 实验方法

(1) 选取金属基本解离且流化性能较好的0.25-0.50 mm和0.074-0.25 mm的粒级物料作为实验原料,分别用降速法测定物料的流化曲线,确定相应的最小流化速度。

(2) 对每一批入料,将床层维持在实验气速条件下,稳定若干时间后突然停止供气,使床料快速静止以保持流化状态下的粒子分布,然后按实验要求,物料分层吸出,采用ICP-AES分析物料中铜和总金属的含量,得到金属的轴向

浓度分布。并计算主要金属铜的混合系数。

(3) 根据物料特性和气速范围，分别在适宜的轻组分产品取样口以及底部的重组分产品取样口取样分析，计算物料的流态化分选结果。

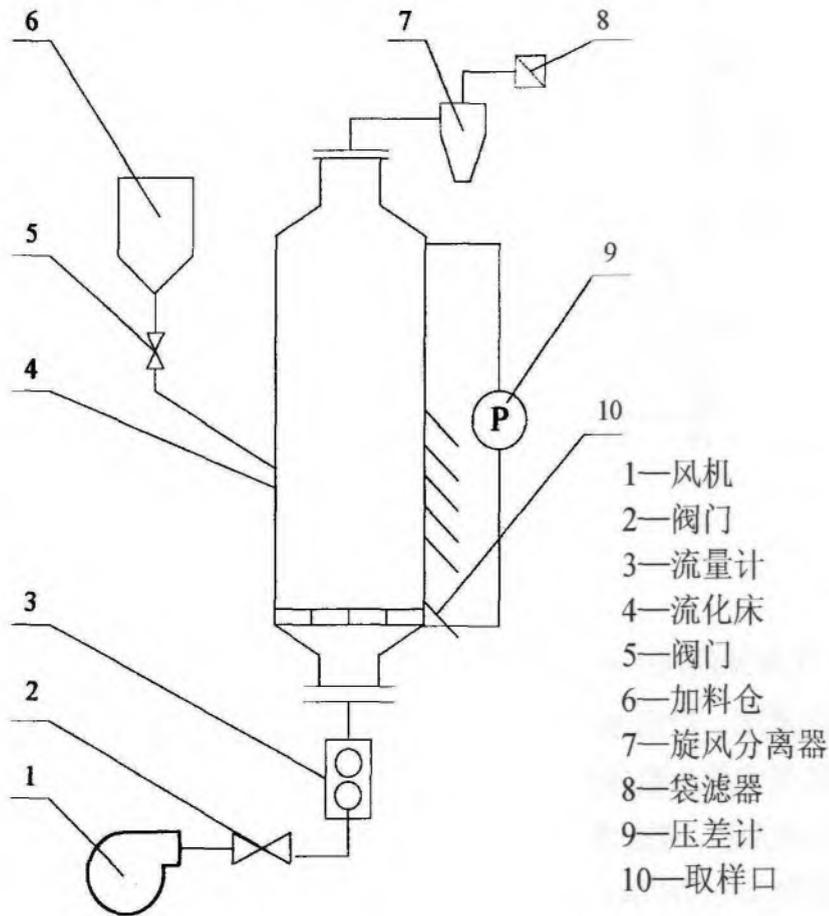


图 3.13 流态化分选设备示意图

3.3.2 结果与讨论

3.3.2.1 物料的最小流化速度

流态化曲线是衡量物料流化性能和确定最小流化速度比较直观的方法。沿减速方向作得的压降—曲线可以克服增速方向操作时所呈现的压降鼓泡现象。

分别以两个粒级物料作为床料，通过减速法测得的压降—流速曲线如图 3.14 所示。

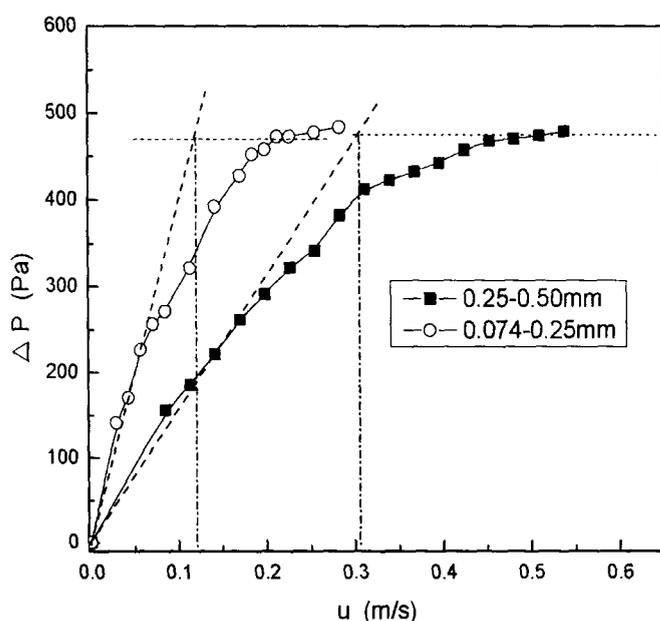


图 3.14 沿减速方向变化的流态化曲线

图 3.14 中所示的两个粒级物料的流化曲线上都存在着明显的水平段，即都存在最小流化速度。沿用单组分的通用方法，将固定床压降直线的延长线与流化床压降直线交点作为临界流化点，对应的气流速度定义为混合物的最小流化速度。按照上述方法，实验测得 0.25-0.50 mm 和 0.074-0.25 mm 粒级物料的最小流化速度分别约为 0.305 m/s 和 0.120 m/s。

3.3.2.2 金属的轴向浓度分布

气泡是引起气固流化床中颗粒的混合与分离的主要原因。在床层中气泡的作用下，具有不同物性的颗粒呈现出不同的下降距离，从而形成不同组分浓度沿床层高度方向上的分布。选择 0.25-0.50 mm 粒级物料，静床高为 6 cm 条件下，测得不同风速下的主要金属铜和总金属的轴向浓度分布，结果如图 3.15 和图 3.16 所示。

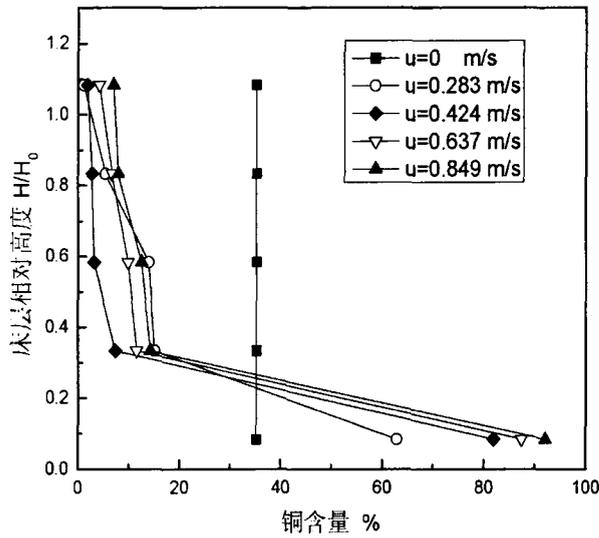


图 3.15 不同气速下金属铜的轴向浓度分布

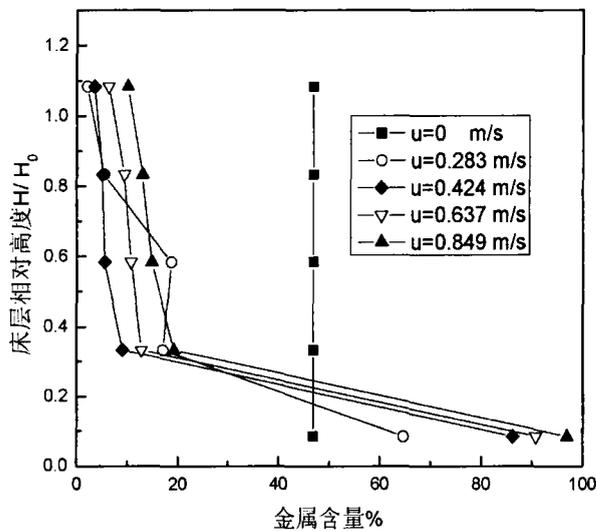


图 3.16 不同气速下总金属的轴向浓度分布

由图 3.15 和图 3.16 中可知，床层通入气体后，线路板混合物料沿床层轴向发生了分层。包括铜在内的绝大多数金属聚集在床层底部，只有少数散落分布在床层中上部，床层上部聚集了大量的玻璃纤维增强树脂等非金属颗粒。随着气速的进一步增大，作为沉积组分的金属在床层上部的浓度增大，趋于均匀分布。在整个流态化操作中，床层分为剧烈流化的非金属颗粒床层和底部静止或

作小幅振动调位的金属床层，床层的分离特性相当明显。实验结果表明：实验物料虽然是有一定粒径范围且成分复杂的体系，但金属在床层中的分布与典型的二组分流态化分离状况相似，显然金属和非金属间较大的密度差是决定体系强分离趋势的主要因素。

3.3.2.3 影响金属混合与分离的因素

当床层处于稳态操作时，颗粒的混合与分离处于平衡状态，引入混合指数 M 来衡量颗粒混合与分离的程度，即 $M = X_j / X_0$ ，其中 X_j 是金属在床层顶部的质量百分数； X_0 是金属在床层中平均质量百分数， M 值越小，表明分离程度越高^[104]。实验以 0.25-0.50 mm 粒级物料中主要金属铜（同时也是主要沉积组分）为研究对象，通过计算金属铜在不同条件下的混合指数来讨论一些因素对金属流态化分离的影响。

(1) 气速

图 3.17 为在不同气速下金属铜的混合指数的变化曲线。由图 3.17 可见，铜的混合指数随着气速的增大缓慢增大，特别是当气速高于 0.566 m/s 以后，混合程度明显增大。

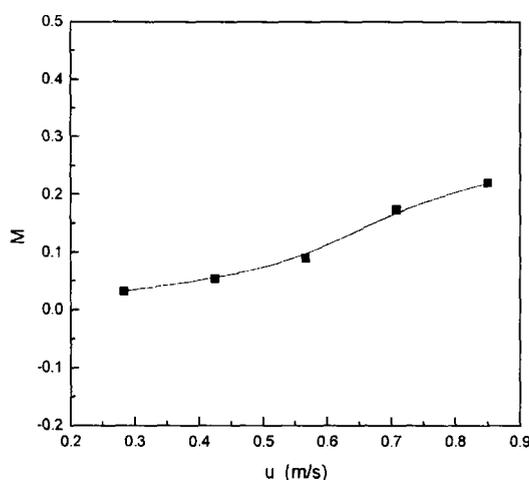


图 3.17 气速对金属铜混合指数的影响

综合分析图 3.15、3.16 和图 3.17 可见，气速是影响颗粒分离和混合的最主要因素。本实验范围内，在较低气速时 ($u=0.283$ m/s)，虽然金属的混合指数比较低，但由于气速小于混合物的最小流化速度，床层活性较小，粘度较大，

物料在床层中所受介质阻力大，金属颗粒的沉降较慢，在有限分选时间内不可能完全分层，出现金属在床层中间局部聚集的现象，不利于分离操作。适当增大气速至 0.424 m/s，此时床面有微小气泡逸出，床层流化性能较好，床层活性提高，粘度减小，轻重组分能在床层中较好地完成分层。当气速进一步增大到 0.849 m/s 时，床面涌现大量气泡，气泡及其尾涡夹带的沉积组分在上升过程中造成床层扰动与混合，整个床层出现混合的趋势。本实验范围内气速以 0.424 m/s 的分离效果为最佳。

(2) 分离时间

图 3.18 给出了当气速为 0.424 m/s 时，金属铜的分离指数随时间的变化曲线。实验结果表明，在此气速下，床层整体流化现象良好，物料中的轻重组分很快发生分层，当流化时间大于 5 min，床层顶部物料中铜含量基本保持不变，认为物料在床层中的分布基本达到平衡，可以实现稳定操作。

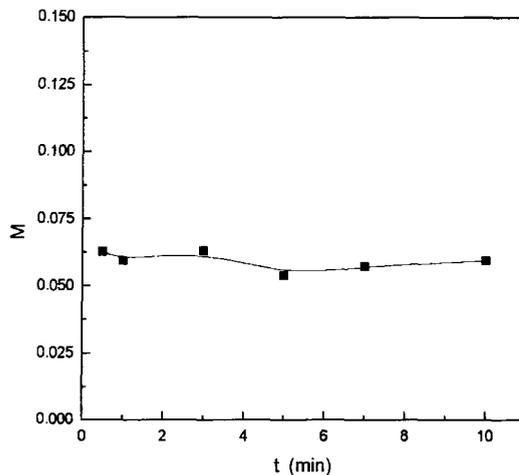


图 3.18 时间对金属铜混合分离程度的影响

(3) 床层高度

床层高度的增加意味着增加颗粒的浮升和沉积时间。分别在较低气速 0.424 m/s 和较高气速 0.708 m/s 条件下，考察了静床层高径比对金属铜分离指数的影响，结果如图 3.19 所示。

由图 3.19 可见，在低气速时，床层高度对金属铜颗粒的分离指数影响不大，但在较高气速下时，金属铜的混合程度会随床层高度增大略有提高。这是因为气泡在通过床层过程中不断并聚长大，床层越高，越容易形成较大体积的气泡，

从而增大床层的扰动和混合程度，使得分选效果变差。此外床层越高还容易发生节涌现象，一些金属颗粒容易被气流夹带到旋风分离器中。综合考虑物料特性和装置大小，实验选择静床层高径比为 1.2 左右。

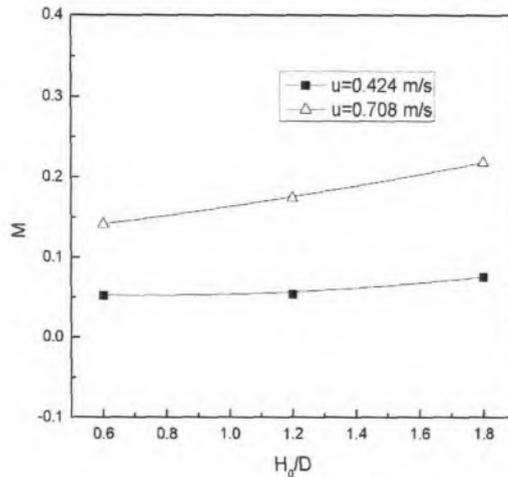


图 3.19 静床层高径比对铜分离系数的影响

3.3.2.4 流态化分选实验结果

根据前面分析的结果和分选物料特性，调节合适的气速，对 0.25-0.50 mm 和 0.074-0.25 mm 两个粒级物料进行流态化分选实验，选择静床层高径比为 1.2，分选时间为 5 min，结果如表 3.12 所示。

表 3.12 流态化分选实验结果

粒级/ mm	气速 m/s	产品	产率%	Cu		Al		Pb		总金属	
				β	η	β	η	β	η	β	η
0.25-0.50	0.424	原料	100	35.25	100	0.51	100	2.66	100	46.78	100
		重组分	48.9	69.58	96.8	0.15	14.8	5.23	98.1	91.15	95.3
		轻组分	51.1	2.21	3.20	0.84	85.2	0.10	1.90	4.31	4.70
0.074-0.25	0.226	原料	100	13.52	100	0.60	100	1.93	100	21.14	100
		重组分	20.8	60.27	93.4	0.14	4.82	8.70	94.3	88.37	91.3
		轻组分	79.2	1.10	6.6	0.72	95.2	0.14	5.70	2.21	8.70

由表 3.12 可见, 0.25-0.50 mm 和 0.074-0.25 mm 两个粒级物料经过流化分离后, 金属富集体中总金属品位分别达到 91.15%和 88.37%, 铜的品位达到 69.58%和 60.27%, 铜和总金属的回收率均超过 90%。各粒级中的铜和铅等重金属得到有效富集, 与分选前物料相比, 0.074-0.25 mm 物料中金属铜和铅的富集比分别达到 4.46 和 4.50。0.25-0.50 mm 物料中金属铜和铅的富集比都达到 1.97。分析流态化分选结果还发现金属铝在轻组分中的回收情况较好, 原因除了铝密度较小, 并且接近非金属颗粒密度以外, 还与铝颗粒的形状有关。在粉碎过程中, 线路板上金属铝比铜易于解离^[88], 而且分选原料中的金属铝多数来自金属插脚, 形状以长条状和扁平状居多。在流态化分选过程中, 相同条件下, 铝颗粒所受到的阻力比粒状的铜和铅大, 铝颗粒下降速度变慢, 造成大部分铝颗粒成为类似于非金属颗粒的浮升组分, 集中在床层的中上部做剧烈的流态化运动。不过总体来看, 由于原料中铝含量较低, 重组分产品中铝的损失对金属的总回收率影响较小。

由上可知, 在适当的操作参数下, 采用流态化分离技术在较低风速下能够实现使线路板粉碎料中金属和非金属的有效分离, 和高速气流分选相比, 能耗低, 除尘负荷低, 具有较好的应用前景。

3.4 本章小结

金属回收是最能体现废弃印刷电路板经济价值的部分。线路板粉碎料中金属与非金属间的显著密度为重力分选创造良好的条件。实验采用比较成熟的流态化技术对线路板粉碎料进行气流分选和低风速下的流态化分选研究, 考察了操作风速、物料量等因素对金属分离效率的影响。结果表明:

(1) 对金属解离程度较好的 0.80 mm 以下的线路板粉碎颗粒进行气流分选, 可以实现金属的有效分离和富集, 调节合适操作参数, 0.125-0.80 mm 粒级物料中铜的回收率接近 95%, 超过 90%以上的金属被回收。粒径小于 0.074 mm 的细颗粒中金属的回收率有待于提高。

(2) 0.25-0.50 mm 和 0.074-0.25 mm 两个粒级物料流化状态良好, 采用低风速下的流态化分选技术, 金属得到很好的分离与富集, 在适当的操作参数下, 铜和总金属的回收率均超过 90%。流态化分选便于连续操作, 并且以较小的动力消耗实现金属和非金属的高效清洁分离回收, 具有较强的适用性。

分选得到的金属富集体可以送往冶炼厂进行深加工，以玻璃纤维增强环氧树脂为主要成分的非金属富集体还有待于后续进一步回收处理。

第4章 废弃线路板非金属材料的回收利用研究

组成废弃印刷电路板的物质整体可分为三类：以 Cu、Al、Pb、Ag 为代表的金属材料；含有阻燃剂的塑料高分子材料、主要成分为硅、铝氧化物的陶瓷和玻璃纤维的无机材料。目前线路板中金属材料的回收研究比较充分，部分技术已经实现了商业化；然而涉及占总量 60% 以上的非金属材料的资源化和无害化处理的研究相对较少。多数情况下提取回收了线路板中金属成分之后，剩余大量的线路板废渣被随意置弃、填埋或焚烧。不仅树脂和玻璃纤维等有价值物质得不到充分利用，其中的阻燃剂和残余金属等有害物质也易通过各种途径污染环境，由此造成的环境隐患令人担忧。随着线路板中金属含量的减少以及世界各国对电子废弃物总回收率要求的提高，如何对非金属材料进行合理回收利用与安全处置成为线路板资源化急需解决的问题。

我国是世界上最大的家用电器生产国和消费国之一，每年将淘汰报废 1500 多万台废旧家电。我国每年由此产生的废弃塑料至少为 15 万吨，其中聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯（ABS）占到总量的 85% 以上，如何回收处理这些废旧塑料成为废旧家电回收过程令人关注的问题^[109]。

作为五大通用塑料之一的聚丙烯（PP）树脂，原料来源丰富，生产工艺稳定可靠，具有相对密度较小、加工性能良好、产品化学稳定性和电绝缘性优良的优点，在汽车、家电、化工及包装等领域得到了广泛应用。线路板中非金属材料的主要成分是玻璃纤维、热固性环氧树脂和各种添加剂，将其作为填料添加到有机高分子材料中制成复合材料，不仅可以缓解废弃物处理压力，还可以降低材料成本，具有相当的经济和环保吸引力。

本研究选取一定粒度范围的废弃印刷线路板非金属粉末作为填料，以一定比例填充到聚丙烯树脂中制得复合板材，通过测试板材的力学和物理性能来考察非金属粉末作为塑料填料回收利用的可行性，探索线路板中非金属材料资源化的新途径。

4.1 实验材料与方法

4.1.1 实验材料

废弃印刷电路板非金属粉末；聚丙烯（S700），扬子石油化工股份有限公司产品；硅烷偶联剂 KH-550，上海耀华玻璃制品厂；马来酸酐接枝聚丙烯（简称 MAH-g-PP），接枝率为 1%，上海日之升塑料有限公司；无水乙醇，分析纯，上海国药试剂集团；滑石粉（1250 目），辽宁海城；碳酸钙（800 目），上海。

4.1.2 实验设备

实验过程中所用的主要仪器设备如表 4.1 所示。

表 4.1 实验主要仪器设备

设备仪器名称	规格型号	产地
高速混合机	GM-10DY 型	北京市塑料机械厂
开放式炼胶（塑）机	X(S)-K-160×320 型	无锡市第一橡塑机械设备厂
0.5 兆牛半自动压力成型机	YXC-50(D)型	上海西玛伟力橡塑机械有限公司
万能制样机	ZHY-W 型	河北承德试验机有限责任公司
双丝杆电子拉力机	DXLL5000 型	上海德杰仪器设备有限公司
简支梁冲击试验机	XCJ-50 型	河北承德材料试验机厂
扫描电镜	XL-30 型	荷兰 Philips 公司
塑料球压痕硬度计	PHBi-625 型	福建泉州试验机厂
热变形维卡软化点温度测量仪	SWB-300C/D 型	上海思尔达科学仪器有限公司
其它	天平、游标卡尺等	市售

4.1.3 实验方法

实验的工艺流程如图 4.1 所示。具体步骤包括：

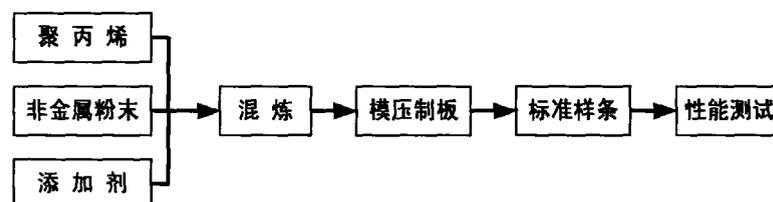


图 4.1 复合板材制备和研究的工艺流程图

4.1.3.1 复合板材的制备

① 物料的预处理

分别用 35、60、120 和 200 目标准筛筛选线路板非金属回收料，对应的粒径记为 500、250、125 和 74 μm 。取适量硅烷偶联剂 KH-550 溶于无水乙醇中，配置成一定浓度的溶液，醇解 10 min 后将溶液均匀喷洒在一定量的非金属粉末上，充分搅拌 20 min 后，将非金属粉末置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2 h，再将温度提高至 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h，取出物料并且放入干燥器中备用。聚丙烯树脂和 MAH-g-PP 在使用之前也应在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2 h。

② 混炼

将一定配比的聚丙烯、非金属粉末等物料在高温开炼机上混合、塑炼 10 min，辊温控制在 170-180 $^{\circ}\text{C}$ ，物料分散均匀后调节辊距出片。

③ 模压制板

将混炼好物料从高温开炼机上取下，迅速放入一定大小的模具中，趁热在压力成型机上压板。经过前期摸索试验，确定较好的模压工艺条件为：热压温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 10 MPa，保持时间 5 min，室温下冷压 3 min。板材冷却成型后，取出放置室温条件下 24 h 后进行性能测试。

4.1.3.2 复合板材的性能测试及表征

根据 GB1039-92 进行试样的制备和状态调节。力学性能测试每组试样取五个，试样表面应平整、无气泡、裂纹、分层、明显杂质和加工损伤等缺陷，测试结果取其平均值。

① 拉伸性能试验

按照 GB1040-92 在双丝杆电子拉力机进行拉伸测试。板材厚度约为 4mm，选择 I 型试样作为测试拉伸性能试样，试样的几何形状和尺寸如图 4.2 和表 4.2 所示。

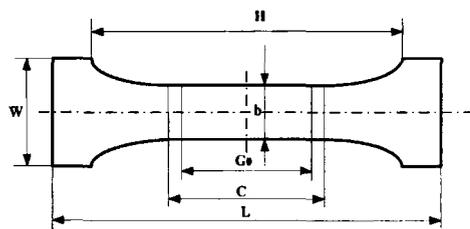


图 4.2 拉伸样条几何形状

表 4.2 拉伸样条尺寸

符号	名称	尺寸 (mm)	公差 (mm)
L	总长	150	-
H	夹具间距离	120	±5.0
C	中间平行部分长度	60	±0.5
G ₀	标距 (有效部分)	50	±0.5
W	端部宽度	20	±0.2
b	中间平行部分宽度	10	±0.2

测量试样中间平行部分的宽度和厚度,精确至 0.01mm。每个试样测量三点,取算术平均值。实验速度为 5 mm/min,要求试样断裂尽可能发生在其中部,若试样断裂在中间平行部分之外,此试样作废。按照公式(4.1)计算试样的拉伸强度 σ_t (MPa)。

$$\sigma_t = \frac{p}{bd} \quad (4.1)$$

式(4.1)中: p : 最大负荷, N; b : 试样宽度, mm; d : 试样厚度, mm。

② 弯曲性能试验

按照 GB9341-2000 在双丝杆电子拉力机进行材料的三点弯曲实验,图 4.3 为板材弯曲实验示意图,将试样对称地放在两个支座上,并于跨度中心施加力。当试样在跨度中部 1/3 外断裂时,试验结果应予作废并应重新取样测试。

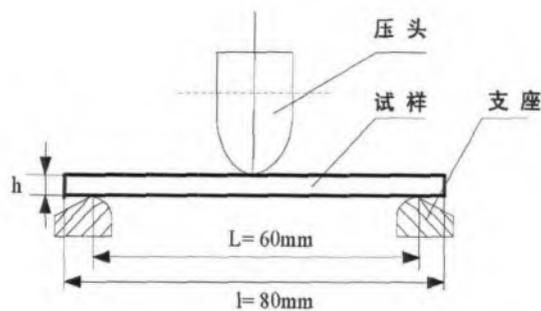


图 4.3 板材弯曲实验示意图

试样长度 80 mm, 板材厚度为 4 mm 左右,测试跨度取 60 mm,压头试验速度为 5 mm/min。测量试样中部的宽度 b ,精确到 0.1 mm;厚度 h 精确到 0.01 mm。按照公式(4.2)、(4.3)计算试样的弯曲强度 σ_f (MPa) 和弯曲模量 E_f (MPa)。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (4.2)$$

式(4.2)中: F : 施加的力, N; L : 跨度, mm;
 b : 试样宽度, mm; d : 试样厚度, mm。

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (4.3)$$

式(4.3)中: σ_{f1}, σ_{f2} : 弯曲应力, MPa;
 $\varepsilon_{f2}, \varepsilon_{f1}$: 弯曲应变, 其值定义分别为 0.0025 和 0.0005。

③ 冲击性能试验

按照 GB1043-93 在简支梁冲击实验机上测试无缺口冲击强度。试样长度的基本尺寸为 50 mm, 极限偏差 ± 1 mm; 宽度的基本尺寸为 6 mm, 极限偏差 ± 0.2 mm; 厚度的基本尺寸为 4 mm, 极限偏差 ± 0.2 mm。

测量试样中部的宽度和厚度, 准确至 0.02 mm。根据试样破坏时所需的能量选择摆锤, 使消耗的能量在摆锤总能量的 100-85%范围内。根据公式(4.4)计算试样的无缺口冲击强度 a (kJ/m^2)。

$$a = \frac{A}{bd} \times 10^3 \quad (4.4)$$

式(4.4)中: A : 试样吸收的冲击能量, J;
 b : 试样宽度, mm; d : 试样厚度, mm。

④ 硬度实验

用塑料球压痕硬度机测量材料的布氏硬度。用一定的压力将钢球或硬质合金球垂直压入试样表面, 保持规定时间后卸除压力, 在试样表面留下压痕。单位压痕表面积所承受的平均压力定义为布氏硬度 HB (MPa), 计算公式为:

$$HB = \frac{P}{Dh} \quad (4.5)$$

式(4.5)中: P : 实验所加负荷 (本实验为 62.5kg);
 D : 钢球的直径 (本实验为 5 mm); h : 压痕深度值 (mm)。

⑤ 密度测定

根据 GB1463-2005 采用几何法测定材料的密度。将板材制成 50 mm \times 50 mm \times 4 mm 大小的试样, 在试样每个特征方向均匀分布的三点上, 测量试样尺寸, 精确到 0.01mm。三点尺寸相差不应超过 1%。取三点的算术平均值作为试样此方向的尺寸, 从而得到试样的体积。然后用电子天平测出重量, 精确到 0.001g, 根据公式(4.6)计算得到试样的密度 ρ (kg/m^3)。每组取 2 个重复试件并取其平

均值。

$$\rho = G/V \quad (4.6)$$

式(4.6)中 G, V 分别代表试件的质量和体积。

⑥ 吸水率测定

根据 GB1034-1998 将板材制成 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 大小的试件, 尺寸精确到 0.01 mm , 每组取 3 个重复试件。将试样放进 50°C 的烘箱中干燥 24 h, 然后在干燥器内冷却至室温, 称量每个试样, 精确到 0.001g 。将试样放入盛有蒸馏水的容器中, 水温保持在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 左右, 浸泡 24 h 后取出, 用清洁干布或滤纸迅速擦去试样表面的水, 再次称量每个试样, 精确到 0.001g 。根据公式(4.7)计算试样的吸水率 $W\%$ 。

$$W = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\% \quad (4.7)$$

式(4.7)中 G_1, G_2 分别为试样浸水前后的重量。

⑦ 维卡软化温度测试

复合材料的维卡软化温度按 GB1633-2000 测试, 硅油浴加热, 升温速率为 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

⑧ 微观形貌观察

试样用液氮深冷后脆断, 所得断面经喷金后在扫描电镜下观察材料的微观形貌。

4.2 结果与讨论

4.2.1 复合材料的力学性能

复合材料主要由基体树脂和填充材料两大部分组成。针对单向连续的纤维增强树脂基复合材料提出的复合法则^[110], 认为填料与树脂基体对复合材料的力学性能所做的贡献与它们的体积分数成正比, 可用下式来表示。

$$T_C = T_M(1 - V_F) + T_F V_F \quad (4.8)$$

式(4.8)中 T : 材料的某种性能; V : 体积分数;

C : 复合材料; M : 复合材料基体相; F : 复合材料增强相

其实复合法则只是描述了在增强材料与基体理想结合条件下, 复合材料的力学性能与填料量之间的关系。实际情况中除了基体树脂和填料的本身特性之外, 填料与基体树脂的界面结合状态、填料的分散性等因素都会对复合材料的

力学性能产生重要影响^[111]。下面就相关因素展开讨论。

4.2.1.1 粒径的影响

试验中作为填料的线路板非金属粉末是经过冲击破碎、气流分选后得到具有一定长径比的玻璃纤维（束）和颗粒状树脂的混合物。填料粒径是影响填充效果的一个重要因素。大粒径填料虽能提高体系的硬度和刚度，同时也会损害复合材料的强度和韧性。线路板非金属粉末的粒径对复合材料力学性能的影响如表 4.3 所示，填料未经处理，质量分数均为 20%。

表 4.3 粉末粒径对复合材料力学性能的影响

粉末粒径	拉伸强度	弯曲强度	冲击强度	弯曲模量
	MPa	MPa	kJ/m ²	MPa
500μm 以下	25.5	53.9	5.25	1057
250μm 以下	27.0	54.5	7.38	1214
125μm 以下	28.1	54.8	7.98	1298
74μm 以下	30.0	56.6	9.36	1409

由表 4.3 可知，随着粉末粒径减小，复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度和模量均呈上升趋势，其中以粒径 74μm 以下的粉末填充制得的复合材料的力学性能最好。这是因为填充物料粒径变小，增大与树脂基体的接触面积，有利于界面间粘结强度的增强；同时随着粉碎程度加大，有更多的玻璃纤维从废树脂和纤维束中剥离出来，不仅有利于减轻应力集中，而且起到增强材料力学性能的作用。填料粒径变小确实能提高复合材料的力学性能，但填料粒径越小，要实现均匀分散就越困难，而且对加工设备和助剂提出更高的要求。本实验中当线路板非金属粒径小于 250 μm 时，材料综合力学性能增加趋于平稳，考虑到粉碎设备和成本问题，故后续研究选用 250 μm 以下的线路板非金属粉末作为填充材料。

4.2.1.2 填料含量的影响

图 4.4 所示为填料含量对复合材料拉伸强度和冲击强度的影响，填料未经处理，粒径为 250 μm 以下。

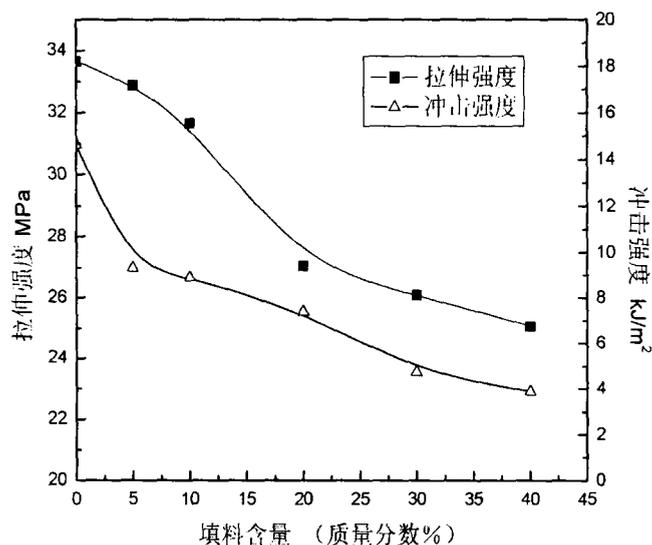


图 4.4 不同填料含量下复合材料的拉伸强度和冲击强度

由图 4.4 可见, 材料的拉伸强度随填充量的增加持续下降, 当填料含量为 20% 时, 复合材料拉伸强度降为 27.03MPa, 比纯 PP 树脂降低了 20%。填料的加入同时也使得材料的冲击强度迅速下降, 填料含量为 5% 时, 冲击强度下降 36%, 此后填料加入量越多, 冲击强度越低。当填料含量增至 40% 时, 材料的冲击强度减少到 3.89 kJ/m², 仅为纯 PP 树脂板材的 26.6%。

填料和 PP 树脂基体间较差的相容性是造成复合材料力学性能大幅下降的主要原因。相容性是指共混物各组分彼此相互容纳, 形成宏观均匀材料的能力^[112]。不同物质之间的相容性有很大的差别。聚丙烯是典型的非极性结晶型聚合物, 而 Iji 等^[113]通过红外和 ¹³C-NMR 分析证实了线路板非金属粉末表面存在着环氧基、醇羟基和少量硅醇基等极性基团。这两类物质相容性不好, 界面结合薄弱, 外力作用易使填料与树脂基体发生脱黏、滑移而导致材料破坏。另据刚性粒子填充聚合物的增韧机理可知, 复合材料的韧性取决于填料与基体的界面粘结强度和填料在基体中的分散程度^[114]。填料的不断加入破坏了 PP 树脂基体的连续性, 在相容性较差的填料与树脂之间形成了大量的界面, 当受外力作用时, 在界面产生银纹甚至裂缝不能及时被终止, 易发展为宏观应力开裂, 从而使冲击强度下降, 体系性能变差。

非金属粉末含量对复合材料弯曲强度的影响如图 4.5 所示。

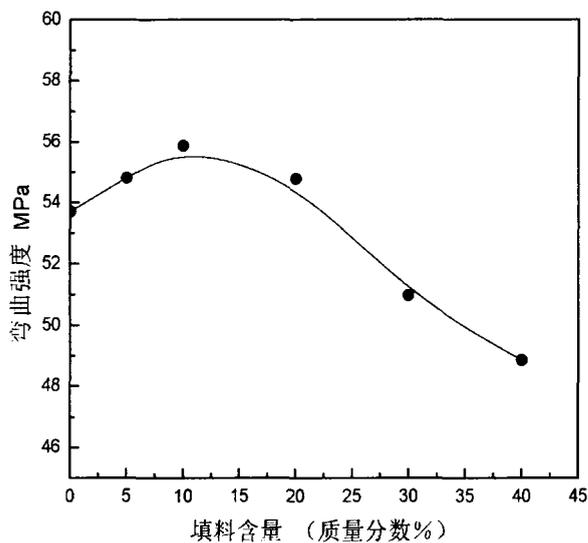


图 4.5 不同填料含量下复合材料的弯曲强度

由图 4.5 可见,在填料含量小于 10% 的范围内,复合材料的弯曲强度随含量增加而略有增加,当含量超过 10% 以后,弯曲强度又呈下降趋势。造成这种现象的主要原因是填料中含有一定量的玻璃纤维,具有较高的刚性和硬度。在填料较低含量时,颗粒分散性较好,玻璃纤维能使复合材料的弯曲强度有一定的提高。当填料含量增加到一定程度后,由于填料与树脂的相容性较差,填料分散不均匀,聚集现象加剧,颗粒引起的应力集中及产生的缺陷几率增大,造成复合材料整个力学性能的下降。

4.2.1.3 改性剂的影响

(1) 改性剂种类

复合材料界面是外加载荷通过基体向填料传递的枢纽,界面的性能对复合材料的力学性能及破坏行为都有重大的影响^[115]。线路板非金属粉末未经处理直接和 PP 树脂简单共混,复合材料整体力学性能的下降程度较大。为了充分发挥填料的增强作用,制备性能优良的复合材料,必须在填料与树脂基体之间形成有效的界面粘结。对填料进行改性,改善填料和聚合物间的界面作用是提高填充复合材料性能的重要手段。实验分别采用硅烷偶联剂 KH-550 和马来酸酐接枝聚丙烯 (MAH-g-PP) 对非金属粉末进行处理,结果如图 4.6、图 4.7 和图 4.8 所示。

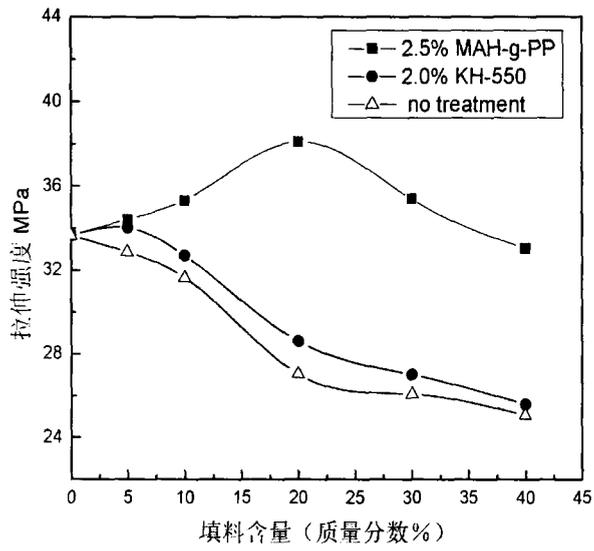


图 4.6 不同改性剂作用下的材料的拉伸强度

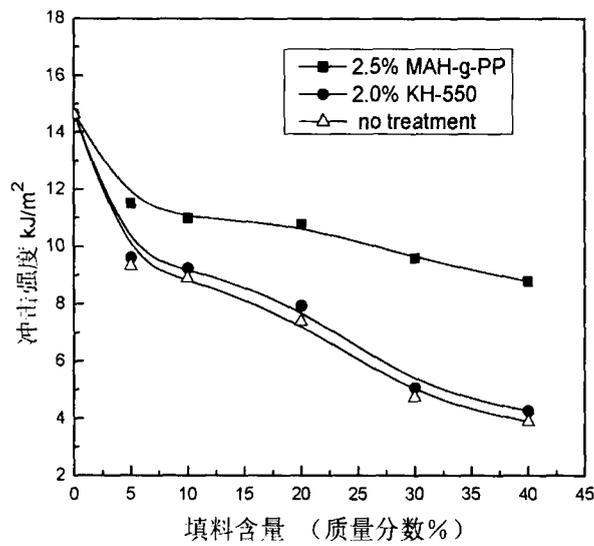


图 4.7 不同改性剂作用下的材料的冲击强度

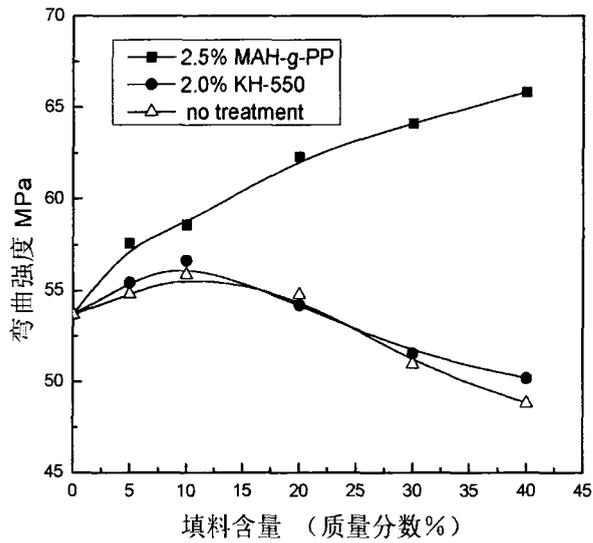


图 4.8 不同改性剂作用下的材料的冲击强度

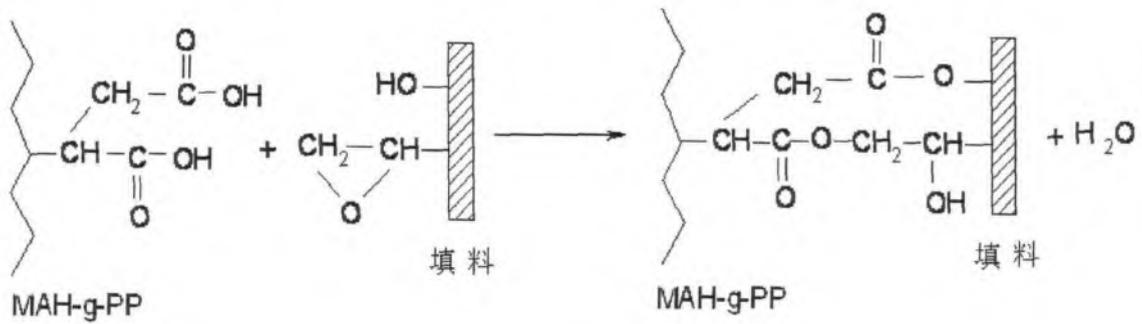
由图 4.6、4.7 和图 4.8 可见，使用 KH-550 偶联剂对填料进行表面处理，体系的改性效果不理想，除了拉伸强度稍有增加外，弯曲和冲击强度几乎没影响，并没有从根本上改变材料力学性能下降的趋势。而复合材料加入适量 MAH-g-PP 接枝物后，不仅拉伸和弯曲强度在一定范围随填料含量增大而提高，而且冲击强度保持较高值，有效抑制了复合材料脆性增加的趋势。与未改性体系相比，复合材料经 2.5% 的 MAH-g-PP 改性后，拉伸、冲击和弯曲强度的最大增幅分别达到 41%、125%、34.8%，材料的综合力学性能普遍提高得到了提高。

(2) 改性剂作用分析

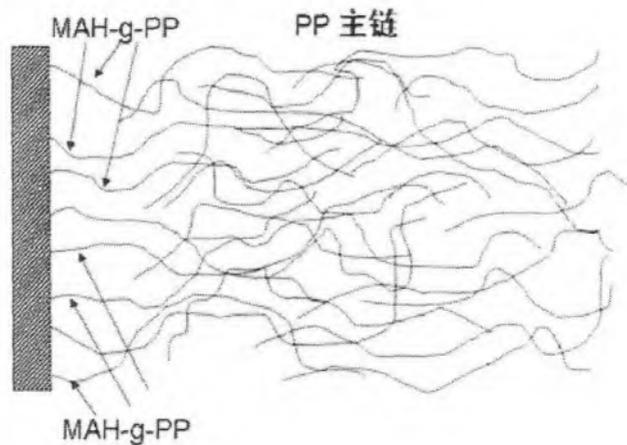
改性剂与填料表面的结合情况及其与树脂基体的相容性决定了改性效果的好坏。

马来酸酐接枝聚丙烯是将极性的马来酸酐基团通过熔融、反应挤出等方法接枝到聚丙烯 (PP) 分子链上生成的一种接枝共聚高分子。它是用来增强和改善 PP 和其它材料之间界面作用常见的一种增容剂和胶粘剂^[116]。MAH-g-PP 的改性作用机理可用图 4.9 表示。当复合材料中加入 MAH-g-PP 时，MAH-g-PP 分子链一端的酸酐基团在受热条件下易与非金属填料表面的极性基团发生化学反应生成接枝共聚物，从而加强填料和基体的界面粘接，如图 4.9(a)所示。另一方面 MAH-g-PP 与 PP 基体的相容性很好，其分子链中的 PP 主链能从填料表面向基体伸展并与基体分子链相互缠绕并结晶，有效改善了填料和 PP 树脂的相容性，

如图 4.9(b)所示。



(a) 发生界面反应



(b) 良好的相容性

图 4.9 MAH-g-PP 改性作用机理

硅烷偶联剂是一类特殊结构的低分子有机硅化合物。其通式为 RSiX_3 ，R 是具有活性的基团，能与聚合物反应形成化学键；X 是能水解的烷氧基。在进行偶联时，首先由 X 基水解生成硅醇，然后硅醇与无机填料表面的羟基反应，缩合成 -SiO-F 共价键（F 为填料表面）^[117]。同时硅烷各分子的硅醇相互缔合齐聚形成网络结构的膜，覆盖在填料表面并使其表面有机化^[118]。硅烷偶联剂 KH-550 经过图 4.10 所示的醇解后生成带羟基的化合物，醇解产物虽然也能通过羟基与填料表面部分亲水性基团发生反应，但它与 PP 这种非极性结晶型聚合物之间很难有较强的相互作用，因此整体改性效果不如 MAH-g-PP 显著。

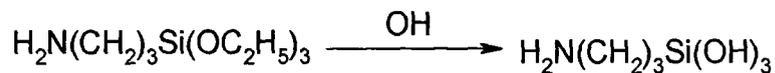


图 4.10 偶联剂 KH-550 的醇解反应

(3) MAH-PP 用量的影响

图 4.11 显示了 MAH-g-PP 用量对复合材料（填料含量量为 20%）的拉伸和冲击性能的影响。

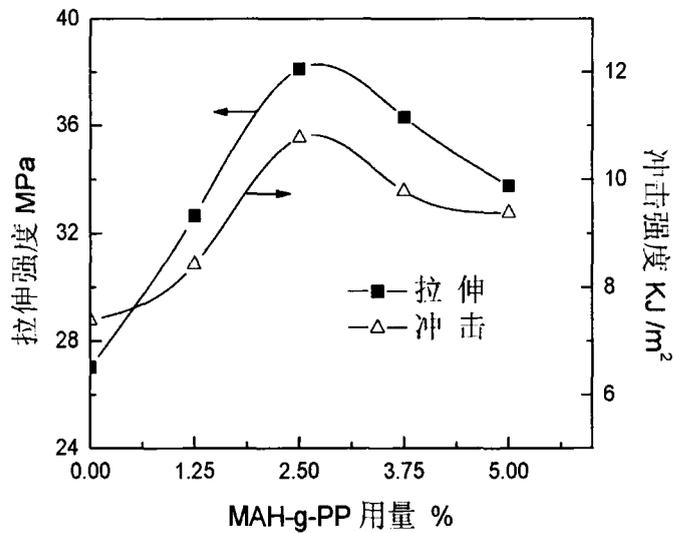


图 4.11 MAH-g-PP 用量对材料拉伸和冲击性能的影响

由图 4.11 可见，在体系中添加少量 MAH-g-PP，复合材料中的拉伸和冲击强度明显提高，并随 MAH-g-PP 用量增加而呈上升趋势，在加入量为 2.5% 时到达最大值。当加入量超过 2.5% 后，材料的拉伸和冲击强度略有下降。这是因为随着 MAH-g-PP 用量的增加，与填料形成强作用的活性点增多，界面的结合强度也相应提高。而当 MAH-g-PP 用量达到一定值时，填料和树脂基体界面基本布满反应接枝物，再增加用量，未起增容作用的接枝物逐渐增多，由于 MAH-g-PP 本身的物理性质而导致复合材料的拉伸强度和冲击有少许下降。由此可见，对于填料含量为 20% 的复合材料，MAH-g-PP 的最佳用量为 2.5% 左右，此时拉伸和冲击强度分别达到 38.12 MPa 和 10.77 kJ/m²，较之未改性体系分别提高了 41% 和 46%。

4.2.2 复合材料的物理性能

4.2.2.1 表观和密度

表 4.4 列出了不同填料含量的复合材料的密度。图 4.12 为实验所制得的一

系列不同填料含量的聚丙烯复合板材外观图。

表 4.4 不同填料含量下复合材料的密度

填料含量%	0	10	20	30	40
密度	0.90	0.94	0.99	1.06	1.14

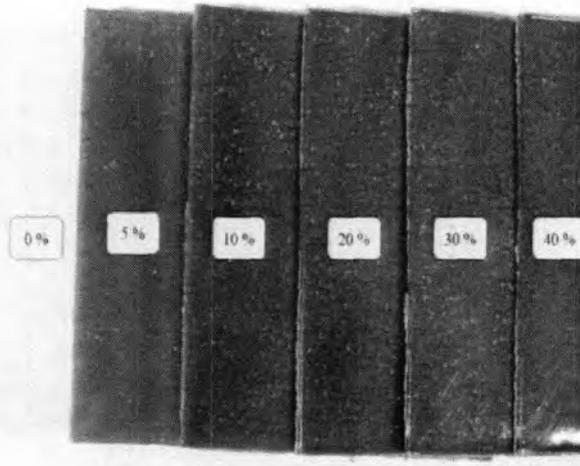


图 4.12 不同填料含量的复合板材外观图

由表 4.4 和图 4.12 可见，随着线路板非金属粉末含量的不断增加，复合板材的密度慢慢增大，透明程度逐渐减少，板材颜色逐渐加深最终变成墨绿色，板材的表面粗糙度亦有所增加。由于非金属粉末本身带有一定颜色，将其作为填料制得的复合材料可用于一些对颜色要求不高的场合。

4.2.2.2 硬度

材料的硬度就其本质而言是材料弹性模量的一种量度，表 4.5 列出了不同填料含量和改性剂条件下复合材料的球压痕硬度。

表 4.5 复合材料的布氏硬度

填料含量%	0	5	10	20	30	40	20	20
改性剂	0	0	0	0	0	0	2.5%MAH-g-PP	2%偶联剂
HB (MPa)	216.1	226.4	228.1	251.0	265.7	269.2	256.8	254.2

由表 4.5 可见，随着填料含量的增加，复合材料的硬度逐渐升高，当填料含量增至 40% 时，复合材料硬度达到 269.2 MPa，比纯 PP 树脂板材提高了 24.6%。这主要是因为填料中玻璃纤维的刚性和硬度比较高，在加工过程中不易变形，

对树脂起到增强作用。随着填料用量的增加,复合材料的刚性提高,抵抗外力变形小,表现为体系硬度增大。经过改性处理后,作为填料的非金属粉末与基体树脂间的粘结作用增强,因此复合材料的硬度比未处理的体系有所增加。

4.2.2.3 维卡软化温度

维卡软化温度是评定材料耐热性能,反映制品在受热条件下物理力学性能的指标之一^[119]。材料的维卡软化温度虽不能直接用于评价材料的实际使用温度,但可以用来指导材料的质量控制。表4.6列出了复合材料的维卡软化温度。

表4.6 复合材料的维卡软化点

填料含量%	0	5	10	20	30	40	20	20
改性剂	0	0	0	0	0	0	2.5%MAH-g-PP	2%偶联剂
维卡软化点/℃	154.7	155.5	156	156.5	158.8	159.8	159.2	156.8

由表4.6可知:复合材料的维卡软化点随着填料含量增大而提高,填料的加入增加了材料受热时的尺寸稳定性。这是因为:一方面填料中的玻璃纤维在高温下变形较小,当用量增加时,复合材料的刚性增大,模量升高。另一方面填料颗粒在基体树脂中限制了PP高分子链的热运动,减少了PP大分子链因温度升高而蜷曲的倾向,复合材料的粘度升高,材料的耐热变形能力提高。与相同偶联剂改性体系相比,同等条件下加入改性剂MAH-g-PP的复合材料的维卡软化温度提高较为明显。

4.2.2.4 吸水性能

吸水性是材料的重要物理性能之一,它对材料的力学性能、导电性能、化学稳定性等都会产生很大影响。复合材料的吸水性能列于表4.7中。

表4.7 复合材料的吸水率

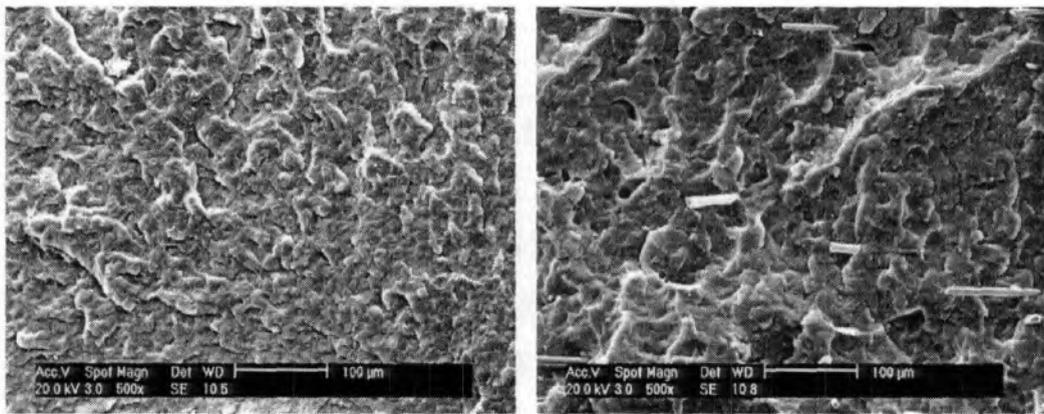
填料含量%	10	20	30	40	20	20
改性剂	0	0	0	0	2.5%MAH-g-PP	2%偶联剂
吸水率%	1.01	1.80	2.80	3.50	1.50	1.64

由表4.7可知,随着非金属粉末含量的增加,复合材料的吸水率不断增大。这是由于非金属粉末中剥离出来的玻璃纤维表面、某些无机填料以及其它一些物质分子结构中含有某些亲水性基团所致。非金属粉末经过改性处理后减少了

表面的羟基等亲水性基团数量，从而降低了复合材料的吸水率。

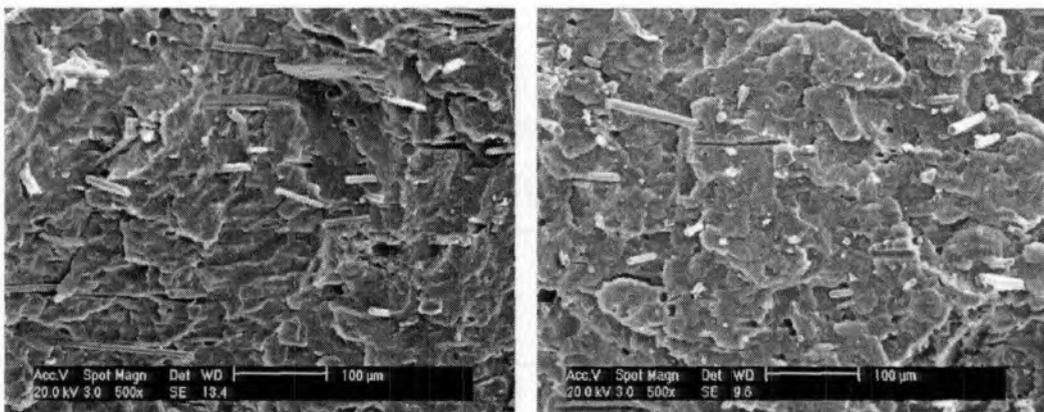
4.2.3 复合材料的微观形貌分析

图 4.13 为不同填料含量的复合材料冲击试样断面的 SEM 照片，填料未经处理。由图 4.13(a)可见，未添加线路板粉末时，纯 PP 树脂的断面层次分明，边缘清晰，呈现典型的脆性断裂特征。添加 5%的线路板非金属粉末后，断面上开始稀疏分布玻璃纤维等颗粒。随着填料含量的增加，断面变粗糙，断面上清晰可见的孔洞和裸露在树脂外面的填料数量逐渐增多。说明填料与 PP 树脂基体界面粘结作用较弱，随着填充量的增多，颗粒引起的缺陷和应力集中现象增多，复合材料的强度下降，在外力作用下容易被破坏。



(a) 填料含量 0% (×500 倍)

(b) 填料含量 5% (×500 倍)



(c) 填料含量 10% (×500 倍)

(d) 填料含量 20% (×500 倍)

图 4.13 不同填料含量的复合材料试样的 SEM 照片

图 4.14 显示了填料含量为 20% 的复合材料经相容剂 MAH-g-PP 改性前后的冲击断面的微观形貌。

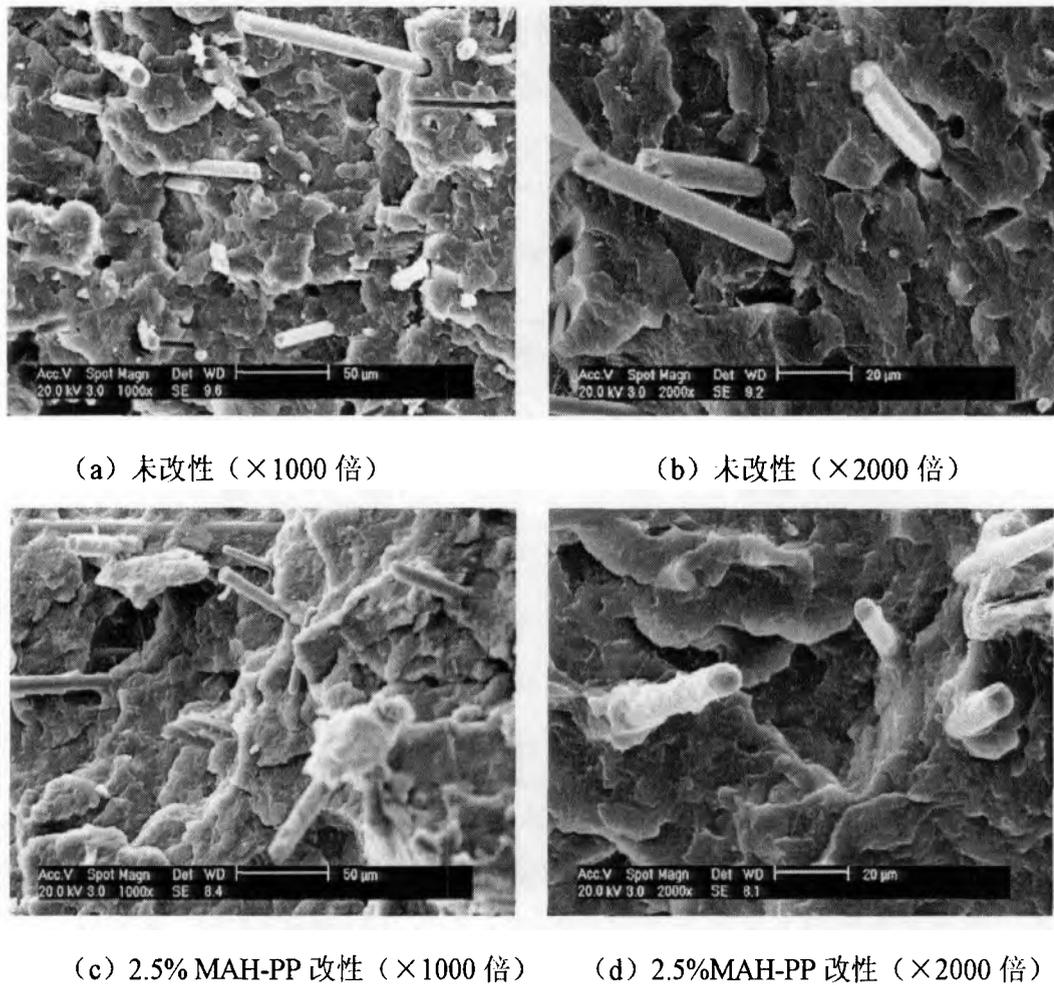


图 4.14 复合材料改性前后的 SEM 照片

由图 4.14(a)和(b)可见，未经改性的复合材料的断面上填料被拔出留下的空洞较多。从单根纤维周围的状况看，纤维与聚丙烯基体之间空隙较大，说明未经处理的填料与 PP 树脂基体之间附着力较差，填料只是简单被基体树脂所掩埋和包裹，界面粘结作用较弱。而在图 4.14(c)和(d)所示的 MAH-g-PP 改性体系中，材料断面结构逐渐密实，孔洞和裸露在树脂之外的填料粒子明显减少，填料和树脂的界面变得较为模糊，填料表面多数有包覆物。复合材料断面形貌的变化表明 MAH-g-PP 在复合材料中起到了桥梁作用，改善了填料与基体树脂之间的相容性，增强了填料和基体界面的粘结强度，对应了材料宏观力学性能的提高。

4.3 复合材料的应用前景分析

用于塑料改性的填充材料种类很多，其中碳酸钙和滑石粉是两类重要的常见无机填料，表 4.8 列出了分别以线路板非金属粉末、滑石粉（1250 目）和碳酸钙（800 目）为填料制得聚丙烯复合板材的部分性能对比，填充量均为 20%。

表 4.8 不同填料对复合材料的性能影响

性 能	滑石粉	碳酸钙	线路板非金属粉末	
			未处理	2.5%MAH-g-PP
拉伸强度 (MPa)	35.07	29.69	27.03	38.12
弯曲强度 (MPa)	61.43	52.27	54.78	62.31
冲击强度 (kJ/m ²)	8.54	15.55	7.38	10.77
密度 (g/cm ³)	1.04	1.05	0.99	0.99
吸水率 ($\times 10^{-3}$)	2.52	2.83	1.80	1.50
布氏硬度 (MPa)	213.9	199.5	251.0	256.8
维卡软化点 (°C)	156.8	153.7	156.5	159.2

由表 4.8 可见，由线路板非金属粉末填充所制得的复合材料，具有密度小，吸水率低，硬度高的优点，力学性能与常规无机填料制得的材料力学性能相当。此外，由于非金属粉末本身含有四溴双酚 A 和某些阻燃助剂^[120]，复合材料亦有不错的防火和阻燃性能。此类复合材料可望用作部分木塑复合材料的替代品，适用于以下场合：

- (1) 室外景观材料：用作室外桌椅、庭院扶手及装饰板、露天铺地板、废物箱等。
- (2) 建筑材料：市政工程排污用管道及下水道井盖，防潮隔板、防火板、隔音板，楼梯板、扶手等。
- (3) 工业和包装材料：工业垫板、容器、包装板、货物托盘等。

4.4 本章小结

本章研究了废弃印刷线路板非金属材料的物理回收工艺，选取一定粒度的废线路板非金属粉末作为填料填充到聚丙烯制得复合材料，探讨填料粒径、填充量和改性剂的因素对复合材料的力学性能和物理性能的影响，并且分析了复

合板材的应用前景，结果表明：

(1) 细粒径的非金属粉末填充效果优于粗粒径，选用 250 μm 以下的非金属粉末作为填料制得的板材性能良好。

(2) 未经处理的非金属粉末与聚丙烯简单混合引起复合材料力学大幅下降。相容剂 MAH-g-PP 能显著增强填料与树脂的界面结合能力，普遍提高材料力学性能。

(3) 填料质量分数为 20%，MAH-g-PP 的加入量为 2.5% 时，所得的复合材料的综合力学性能最佳。

(4) 复合材料的硬度、维卡软化温度和吸水率随着填料含量的增加而提高。

(5) 将废线路板非金属材料粉碎后作为填料填充塑料制备复合材料，回收工艺简单，产品可作为部分木塑复合材料的替代品，具有良好的应用前景。

第5章 废弃印刷电路板基材的水热分解过程研究

废弃印刷电路板非金属基材中大约含有 40% 的高分子有机物和 60% 的无机物。如果能够把直接或间接来源于石油产品的高分子材料转化为能源或相关的化学产品,不仅可以提高材料的回收利用率,而且还有助于减轻或消除因填埋、焚烧或物理再生线路板基材可能带来的一系列环境生态风险问题。

近年来,高温高压水以其独特的性质作为溶剂或反应介质在众多领域得到应用^[121-122]。采用水热技术实现高分子废弃物的降解和资源化研究也越来越多的受到国内外学者的重视。研究对象包括聚烯烃、缩聚物(饱和聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯等)、树脂基复合材料等。本章将利用超(近)临界水的特性,考察废弃印刷电路板基材树脂的水热分解行为,探索应用水热技术回收处理废弃印刷电路板基材的可行性。

5.1 实验材料与方法

5.1.1 实验材料和仪器

实验原料为粒径小于 0.2 mm 的废弃线路板非金属粉末,主要成分是固化的环氧树脂、玻璃纤维和无机填料。

实验分析仪器列于表 5.1 中。

表 5.1 主要分析仪器

仪器名称及型号	产地
TOC-VCPN 型分析仪	日本 SHIMADZU 公司
Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪	美国热电公司
ProStar 高效液相色谱仪	美国瓦里安公司
热重分析仪 TA-Q 600 型	美国 TA 仪器公司

实验采用间歇反应器,反应器材质为 SUS316 不锈钢,外径为 3/8 inch,壁厚 1 mm,长 120 mm。不锈钢管两端分别用同材质的 Swagelok 管接头密封。反应器的总容积为 5.7 mL,可以实现迅速升温 and 降温。

采用盐浴装置加热反应器。按 1:1 的比例将 NaNO_3 与 KNO_3 工业盐放入装

置中，采用加热片加热。熔融盐全部融化后，搅拌使装置中熔盐温度平均。盐浴温度由热电偶控制，本实验条件下盐浴装置最高使用温度为 450℃。

表 5.2 列出了实验使用的主要化学试剂及规格，实验用水为去离子水。

表 5.2 主要化学试剂

试剂名称	生产厂家	规格
碳酸钠	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
氢氧化钠	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
醋酸	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
氯化钠	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
盐酸	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
苯酚	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
邻甲酚	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
对甲酚	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
对异丙基苯酚	Sigma 公司	99%
丙酮	国药集团上海化学试剂公司	分析纯
无水乙酸乙酯	Sigma 公司	99.9%
无水硫酸钠	国药集团上海化学试剂公司	分析纯

5.1.2 实验方法

5.1.2.1 基材的热重分析

在 TA-Q600 型热重分析仪上进行基材粉末的热重实验。实验载气采用氮气，流量为 100 mL/min，升温速率为 20℃/min，加热最终温度为 1100℃。

5.1.2.2 基材的水热分解

(1) 将 0.1 g 的线路板非金属粉末和一定体积水溶液先后加入到反应器中，往反应器内充氮气 3 min，排出剩余空气后，迅速将反应器密封。振荡反应器，使反应物和水充分混合。将反应器投入已达到设定温度的盐浴装置之中进行反应，即时计时，反应过程中需不断摇晃振荡反应器，以保持良好的物料混合和传热状态。

(2) 达到反应所需时间后, 立即将反应器从盐浴装置中取出, 放入冷水槽中止反应并冷却。

(3) 打开反应器, 倒出反应器中物料。过滤产物, 将溶液装入样品瓶中, 不能及时分析的将其放入冰箱冷藏。使用丙酮清洗滤纸上的固体残余物后, 再用去离子水清洗, 所得残渣 110 °C 烘干后称重。

5.1.3 分析方法

由于实验中未能收集到气体, 故仅对反应得到的液相和气相产物进行分析。

5.1.3.1 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析

气相色谱-质谱联机分析(GC-MS)能快速精确测定化合物的相对分子质量、分子结构和混合物的组成。通过 GC-MS 分析, 得到每种化合物的正离子谱及数据表, 与数据库中的化合物的标准正离子谱比较, 从而推定和分析出化合物的相对分子量、分子式及其结构。实验采用 GC-MS 分析对水热液相产物的成分进行定性分析。

(1) 液相产物样品预处理

① 移取一定量的溶液, 用一定浓度的盐酸调 pH 到 2-3 左右, 然后不断加入 NaCl 晶体直至溶液饱和;

② 将溶液置于梨形分液漏斗中, 加入一定量的 99% 乙酸乙酯分三次进行萃取, 每次萃取时充分振荡并静置数分钟, 最后合并有机相。

③ 用无水硫酸钠干燥萃取后的有机相, 将处理好的样品转移至安瓿瓶中, 通入高纯氮气将有机相溶液浓缩至 0.5 mL 左右。

④ 用微量注射器取浓缩样在 GC-MS 联用仪上分析。

(2) GC-MS 分析测试条件

色谱柱: DB-5MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温: 70°C (保留 2 min) -250°C (保留 10 min)

升温速度: 15°C/min

汽化温度: 250°C

载气 (流量): 高纯 He (1.0 mL/min)

分流比: 10:1

进样量: 1.0 μL

标准库：NIST 库

质谱条件为：电离方式 EI，电子能量 70 eV，质量数范围 45-300，溶剂延迟时间 3.00 min。

5.1.3.2 HPLC 分析

采用高效液相色谱定量分析水热液相产物中的酚类物质。

(1) 试样预处理

将稀释一定倍数的溶液的 pH 调至 4 左右，经 0.45 μ m 过滤头过滤后进样分析。

(2) 液相色谱分离条件

色谱分离柱：Shim-pack C₁₈ (250mm \times 4.6mm i.d., 5 μ m)；

流动相：乙腈和水（洗脱梯度如表 5.3 所示）

表 5.3 HPLC 流动相洗脱梯度表

时间 min	V (乙腈) : V (水)	流速 mL/min
0-12	40 : 60	1.0
12-17	65 : 35	1.0
17-25	65 : 35	1.0

柱温：25 $^{\circ}$ C；

检测器：紫外检测器，检测波长为 272 nm；

流动相流速：1.0 mL/min；

进样体积：20 μ L。

(3) 定性定量方法

采用对照标准物质的保留时间定性，用外标法以峰面积值进行定量。

5.1.3.3 碳含量分析

采用差减法测定固相样品中碳含量。首先通过高温燃烧测定每个样品所含的总碳 (TC)，然后再利用 H₃PO₄ 与样品中的无机碳反应以测定样品中的无机碳 (IC)，通过 TC 与 IC 之差即可得到有机碳 (TOC) 的含量。

5.1.4 考察指标

5.1.4.1 树脂分解率

认为物料在水热过程中失重来源于树脂成分的分解，定义树脂分解率为：
 树脂分解率 = (原料总质量 - 固体残余物重量) / 原料中树脂质量 × 100%

5.1.4.2 酚类物质产率

酚类物质是基材树脂水热分解的主要产物，其产率的定义为：
 产率% = (液相产物中酚类物质的质量 / 原料中树脂质量) × 100%

5.2 线路板基材的热重分析

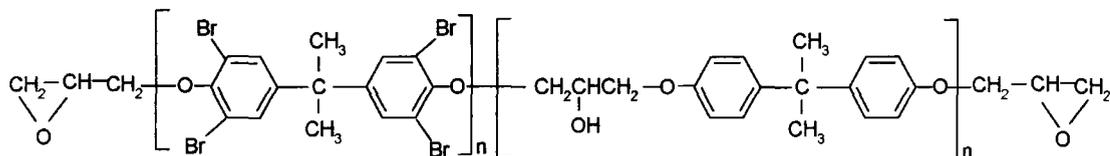
5.2.1 线路板基材中的树脂

表 5.4 列出了应用较广的 FR-4 型线路板基材的典型树脂配方^[26]。

表 5.4 FR-4 典型树脂配方

材料名称	配比 (质量份)
四溴双酚 A 型环氧树脂 (溴含量 18-22%)	100
高溴环氧树脂 (溴含量 40-48%)	
双氰胺	2.7-3.5
二甲基二苯砒	
苯基二甲胺	0.2-0.4
2-甲基咪唑	0.05-0.12
二甲基甲酰胺	15
甲基溶纤剂	15
丙酮	适量

其中四溴双酚 A 型环氧树脂是 FR-4 基材中的主要树脂成分，其化学结构式可以写成：



四溴双酚 A 型环氧树脂一般采用两步法合成^[123]：

第一步：以双酚 A 和环氧氯丙烷作原料，在 NaOH 存在下发生缩聚反应，生成低分子量环氧树脂；第二步：以一定比例的低分子量环氧树脂和四溴双酚 A 作原料，加入催化剂等，经过加热反应、扩链，制得。

5.2.2 基材的热重分析曲线

热重分析是研究物质受热分解过程的有效方法，其特点是简单、方便、快速、准确。通过分析热失重曲线，可获得许多有实用价值的信息。图 5.1 为线路板基材非金属粉末在氮气气氛下的热失重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线。

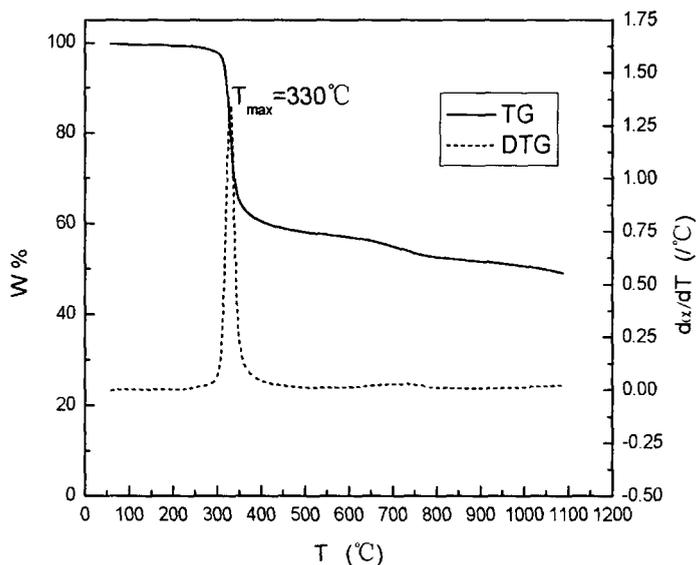


图 5.1 废弃印刷电路板基材的 TG 曲线与 DTG 曲线

由图 5.1 可见，样品在 270℃时样品失重仅为 1.2%，300℃时样品失重达到 2.2%。样品在 300-370℃间发生剧烈失重，约有 35.41%的样品在此温度范围内分解；其中 330℃左右样品失重速度达到最大；400℃时样品的热解失重达到 40%，此后随温度上升，样品分解缓慢，失重趋势逐渐减小。热重实验最终得到固体残渣质量为原始物料的 46%左右。

线路板基材粉末的热重分析结果显示：本实验中原料的树脂含量大约为 54%；树脂 300℃以下几乎不发生热裂解，一旦温度超过 300℃，树脂的热稳定性下降，迅速发生热解反应而失重，300-370℃是树脂的主要分解温度区间。

5.3 线路板基材的水热产物分析

根据原料的热重分析结果,选择 240-400℃作为水热实验的温度范围。图 5.2 为线路板基材在一定温度下反应 30 min 得到的产物照片。

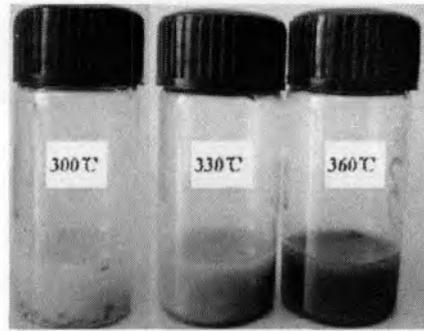


图 5.2 水热产物照片

由图 5.2 可见,随着反应温度提高,溶液颜色逐渐加深,由浅黄色变成黄褐色或深褐色。高分子材料的降解产物一般有气、固、液态三种。由于反应器原因,实验未能收集到气相产物,故仅对液相和固相产物进行分析和检测。

5.3.1 液相产物

为了研究线路板基材树脂的水热分解产物组成,首先对物料在 300-400℃间分解得到的液相产物进行 GC-MS 分析。

图 5.3 为 300℃、反应 30min 条件下的液相产物的 GC-MS 图。

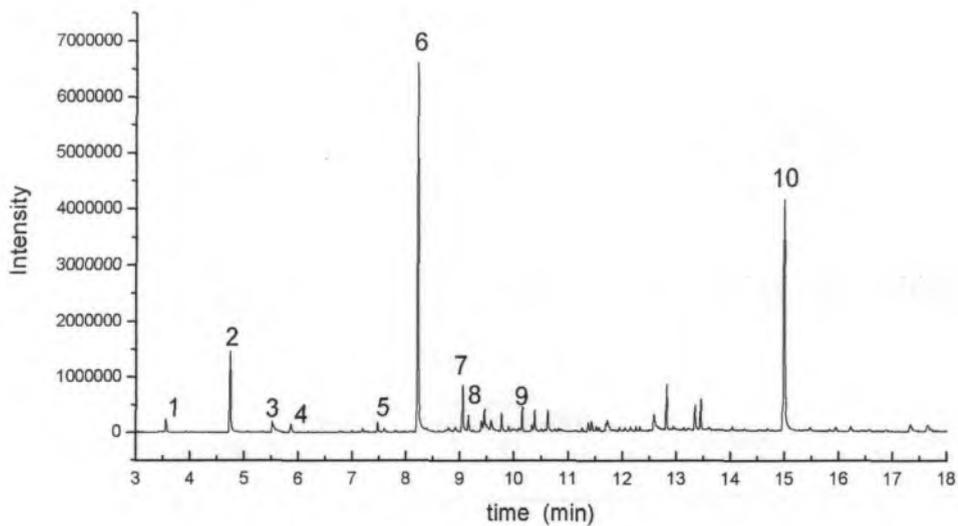
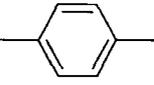
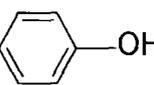
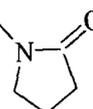
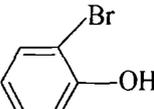
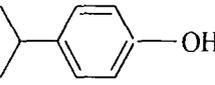
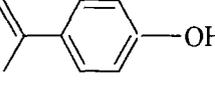
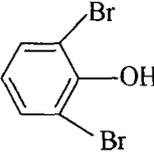
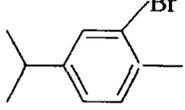
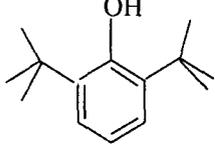
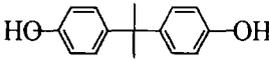


图 5.3 300℃时水热液相产物的 GC-MS 图

表 5.5 列出了根据 NIST 标准数据库查询文件确定的产物中主要组分、结构式、分子量和相对面积。

表 5.5 300℃时水热液相产物中的主要成分

序号 NO.	时间 min	物质	结构式	分子式	分子量	相对 面积%
1	3.52	对二甲苯		C_8H_{10}	106	0.96
2	4.70	苯酚		C_6H_6O	94	5.63
3	5.53	1-甲基-2-吡咯烷酮		C_5H_9NO	99	1.30
4	5.83	2-溴苯酚		C_6H_5BrO	173	0.72
5	7.44	对异丙基苯酚		$C_9H_{12}O$	136	0.63
6	8.18	对异丙烯基苯酚		$C_9H_{10}O$	134	22.6
7	9.01	2,6-二溴苯酚		$C_6H_4Br_2O$	250	3.4
8	9.12	2-甲基-4-异丙基溴苯		$C_{10}H_{13}Br$	212	1.17
9	10.11	2,6-二叔丁基对甲酚		$C_{15}H_{24}O$	220	1.31
10	14.95	双酚 A		$C_{15}H_{16}O_2$	228	18.65

由表 5.5 可见, 300℃的液相产物中, 通过 GC-MS 分析确定其分子结构组成

的物质占总物质 56.37%。在此温度下的液相产物中检测出二甲苯、苯酚、取代苯酚、溴代芳烃等物质，其中对异丙基苯酚（表 5.5 中 NO.6）、双酚 A（表中 5.5NO.10）和苯酚（表 5.5 中 NO.2）作为主要成分存在。液相产物中还出现了为数不少的有机溴化物质，如 2-溴苯酚、2,6-二溴苯酚和 2-甲基-4-异丙基溴苯，这些物质大多来自于溴化环氧树脂中的四溴双酚 A 的分解。此外产物还检测出有机氮类物质，应该是来自固化剂二甲基二苯砷、双氰胺和促进剂二甲基甲酰胺等物质的分解。

图 5.4 为 360℃、反应 30min 条件下的液相产物的 GC-MS 图。

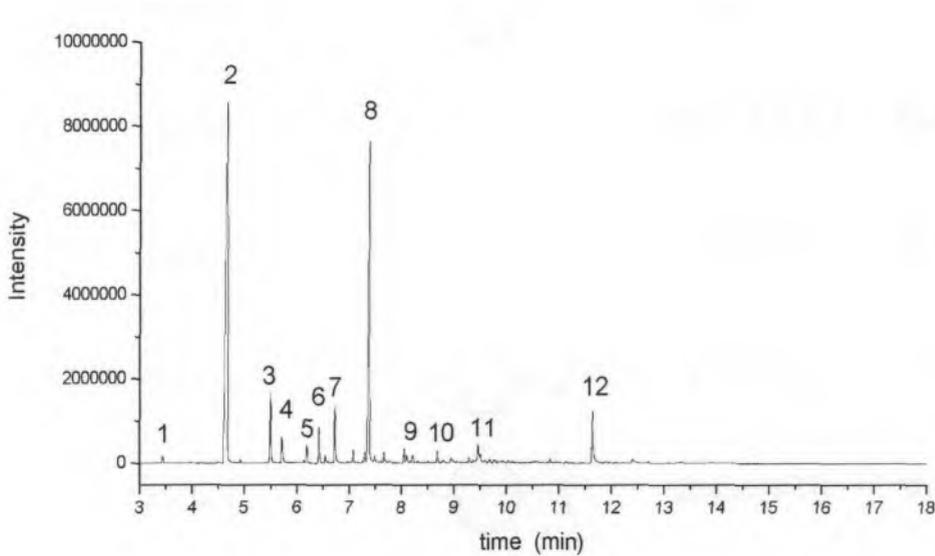


图 5.4 360℃时水热液相产物的 GC-MS 图

表 5.6 列出了根据 NIST 标准数据库查询文件确定的产物中主要组分、结构式、分子量和相对面积。

由表 5.6 可见，360℃的液相产物中，通过 GC-MS 分析确定其分子结构组成的物质占总物质的 86%。苯酚（表 5.6 中 NO.2）和对异丙基苯酚（表 5.6 中 NO.8）成为 360℃下的液相产物主要成分，产物中还出现了少量的对二甲苯、2-甲基苯并呋喃、取代苯酚以及对羟基联苯等。反应产物中未检测出双酚 A 和有机溴化物质，说明在此反应条件下，这些物质性质不稳定，已经发生反应生成了其它物质。

表 5.6 360℃时水热液相产物中的主要成分

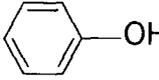
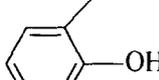
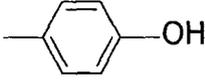
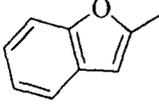
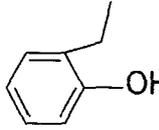
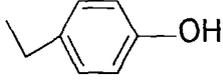
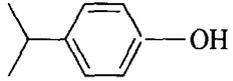
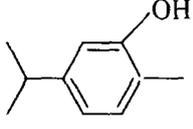
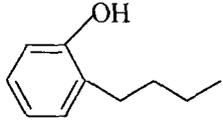
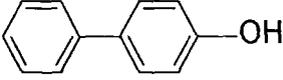
序号 NO.	时间 min	物质	结构式	分子式	分子量	相对 面积%
1	3.47	对二甲苯		C ₈ H ₁₀	106	0.48
2	4.67	苯酚		C ₆ H ₆ O	94	42.05
3	5.50	邻甲酚		C ₇ H ₈ O	108	4.12
4	5.72	对甲酚		C ₇ H ₈ O	108	1.80
5	6.20	2-甲基苯并呋喃		C ₉ H ₇ O	131	1.15
6	6.43	2-乙基苯酚		C ₈ H ₁₀ O	122	2.08
7	6.73	4-乙基苯酚		C ₈ H ₁₀ O	122	3.70
8	7.38	对异丙基苯酚		C ₉ H ₁₂ O	136	22.95
9	8.06	2-甲基-5-异丙基苯酚		C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.83
10	8.68	4-叔丁基苄醇		C ₁₁ H ₁₆ O	166	0.77
11	9.46	2-丁基苯酚		C ₁₀ H ₁₄ O	150	2.13
12	11.64	对羟基联苯		C ₁₂ H ₁₀ O	170	3.93

图 5.5 为 400℃、反应 30 min 条件下的液相产物的 GC-MS 图。表 5.7 列出了根据 NIST 标准数据库查询文件确定的产物中主要组分、分子式、分子量和相

对面积。

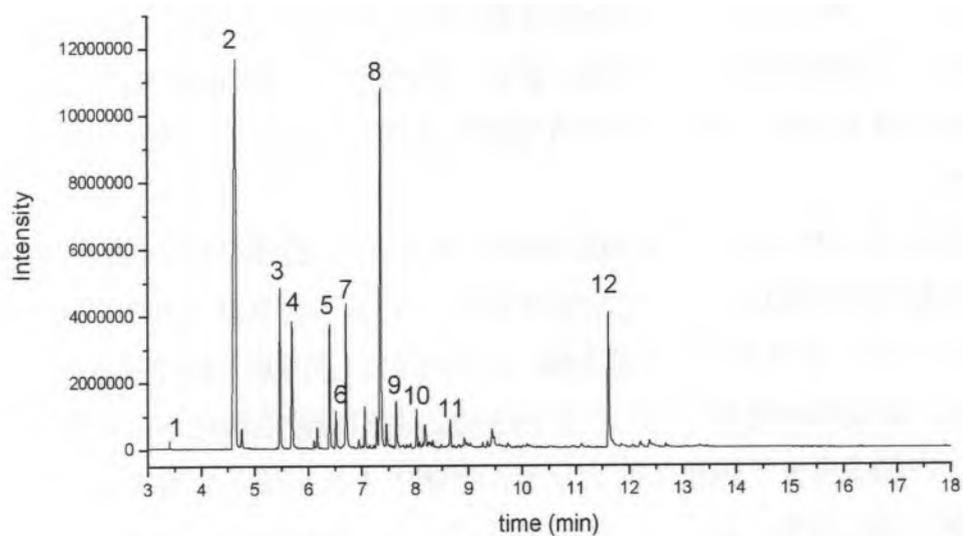


图 5.5 400°C 时水热液相产物的 GC-MS 图

表 5.7 400°C 时水热液相产物中的主要成分

序号 NO.	出峰时间 min	物质	分子式	分子量	相对面积 %
1	3.40	对二甲苯	C_8H_{10}	106	0.60
2	4.65	苯酚	C_6H_6O	94	31.31
3	5.47	邻甲酚	C_7H_8O	108	5.91
4	5.69	对甲酚	C_7H_8O	108	4.84
5	6.40	2-乙基苯酚	$C_8H_{10}O$	122	4.33
6	6.52	3,4-二甲基苯酚	$C_8H_{10}O$	122	1.43
7	6.71	4-乙基苯酚	$C_8H_{10}O$	122	5.84
8	7.35	对异丙基苯酚	$C_9H_{12}O$	136	17.13
9	7.65	对丙基苯酚	$C_9H_{12}O$	136	1.86
10	8.03	2-甲基-5-异丙基苯酚	$C_{10}H_{14}O$	150	1.33
11	8.65	2-叔丁基间甲酚	$C_{11}H_{16}O$	164	1.21
12	11.62	对羟基联苯	$C_{12}H_{10}O$	170	6.54

比较表 5.6 和表 5.7 发现, 400℃液相产物 GC-MS 图中物质的出峰情况和 360℃的基本类似, 主要成分均为苯酚和一些取代苯酚类物质, 稍有不同的是 400℃的液相产物中各种取代酚类物质含量有所增高。值得一提的是过滤 400℃条件下的反应产物得到的是无色溶液, 静止一段时间后, 滤液溶液逐渐变成浅褐色, 可能与反应生成的一些物质被空气氧化生成褐色物质有关, 具体原因还需进一步调查。

通过 GC-MS 分析 3 个温度的液相产物可知: 线路板基材中的树脂在水热条件下分解得到的液相产物主要是包含 6-15 个碳原子的复杂有机物, 分子量介于 94-250 之间, 其中苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚、异丙基苯酚等成分作为主要产物存在。温度影响液相产物的种类和组成。在相对较低温度下, 树脂分解程度较低, 产物多为分子链较长的大分子, 产物中不仅出现了有机溴化物质, 而且能检测出来的酚类产物不多。随着温度的升高, 树脂高分子链获得足够的能量发生链断裂, 分解速度加快, 有机溴化物质进一步降解和脱溴, 产物中取代酚类物质含量逐渐增多。

5.3.2 固相产物

线路板基材水热分解后的固相产物包括树脂分解的残余物、玻璃纤维、未分解树脂以及无机添加剂等。实验测定了不同水热反应条件下固相产物中碳含量, 结果列于表 5.8 中。

表 5.8 不同反应条件下固相产物中碳含量

反应条件	总碳量%	无机碳含量%	有机碳含量%
原料	46.50	0.23	46.27
330℃, 水, 30 min	23.91	0.18	23.73
360℃, 水, 30 min	15.31	0.12	15.19
330℃, 1.0 wt %NaOH 溶液, 10 min	35.21	0.11	35.10
330℃, 1.0 wt %NaOH 溶液, 30 min	20.46	0.24	20.22
360℃, 1.0 wt %NaOH 溶液, 30 min	8.31	0.11	8.20
400℃, 1.0 wt %NaOH 溶液, 30 min	7.17	0.55	6.62

由表 5.8 可见, 固相产物中的碳元素主要来自于有机成分, 温度的提高、时间的延长、碱性物质的加入均促进基材中树脂的分解, 使得固相产物中碳含量

不断下降。线路板基材经过水热处理后，固相产物中无机碳含量很低，表明有机物碳化现象较轻。

比较反应前后样品的扫描电镜图片可知，原料中玻璃纤维和固化树脂结合紧密，已经剥离开部分玻璃纤维表面也被大量树脂包覆。经过高温水热处理后，大多数树脂从玻璃纤维表面脱离下来并发生分解，成束的玻璃纤维数量减少，单枝玻璃纤维数量增多而且表面变光滑，如图 5.7(a)和(b)所示。

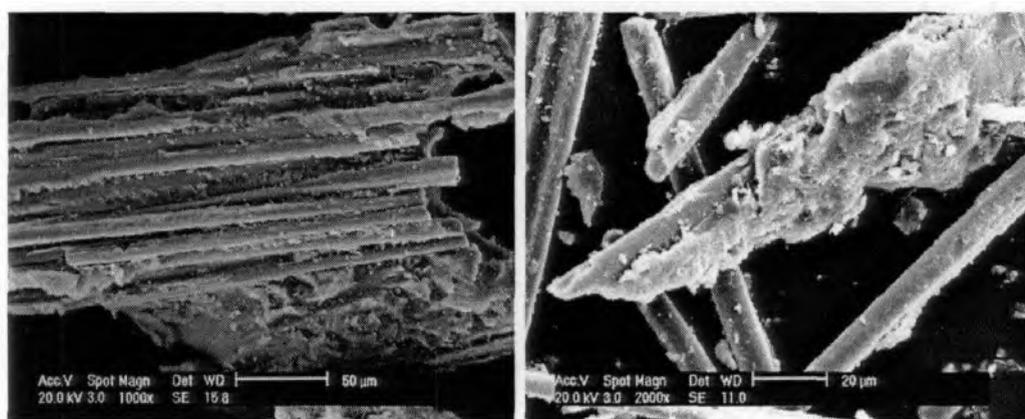
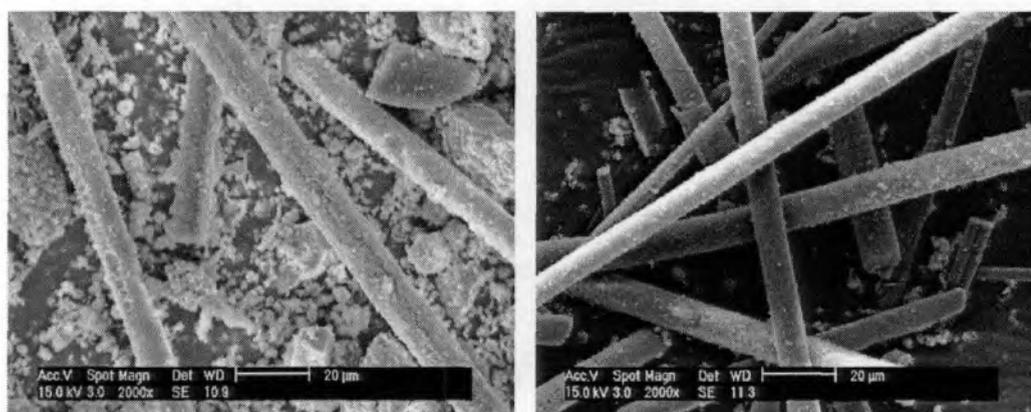


图 5.6 原料的 SEM 照片



(a) 纯水处理 (360°C, 30min)

(b) 氢氧化钠溶液处理 (400°C, 1.0 wt %, 1h)

图 5.7 高温水热处理后的 SEM 照片

5.4 影响基材树脂水热分解的因素

聚合物降解是指在外界因素作用下，有机高分子材料发生化学键断裂的过程。材料的分解率是表征聚合物降解反应程度的一个重要参数。实验以基材中树脂成分的分解率作为考察指标，通过改变温度、时间和添加剂等反应条件来初步探索电路板基材中树脂的水热分解行为。

5.4.1 反应温度

在原料加入量 0.1g，4 mL 去离子水，反应时间 45 min 条件下，考察反应温度对树脂分解率的影响，结果如图 5.8 所示。

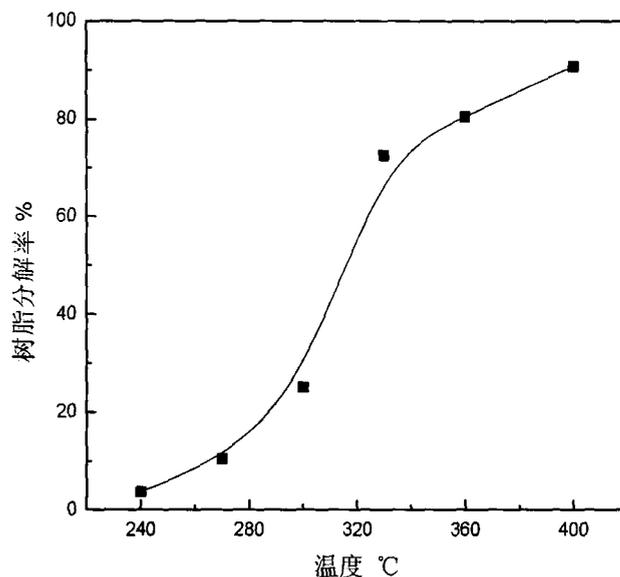


图 5.8 树脂分解率随温度的变化

由图 5.8 可见基材树脂在高温水热条件下发生了分解，树脂的分解率随反应温度的升高呈上升趋势。反应温度低于 270°C 时，树脂分解率较低，主要是来自电路板表面的油墨和某些小分子有机物的分解，树脂主链的分解很少。随着温度的升高，树脂高分子主链热运动增强，同时水的反应活性提高，对树脂分子链的破坏能力增强。当温度超过 300°C，基材中大量树脂受热发生分解反应，树脂分解率显著提高，360°C 条件下树脂的分解率达到 80% 左右。当温度上升到 400°C 时，树脂分解率继续增大，超过 90% 的树脂被分解，这主要是因为一些大

分子有机物质在此条件下的高温高压水中溶解度显著增大并且继续发生分解反应。与惰性气氛下的热解相比，高温高压水的溶解能力和反应活性使得基材中树脂发生分解的温度有所降低。

5.4.2 反应时间

树脂聚合物在水热条件下存在着溶解→反应→扩散的物质传递过程，反应时间的延长意味着高温高压水对树脂的分解作用更加深入和充分。在原料加入量 0.1g，反应温度分别为 330℃ 和 360℃，4 mL 去离子水的条件下，考察反应时间对树脂分解行为的影响，结果如图 5.9 所示。

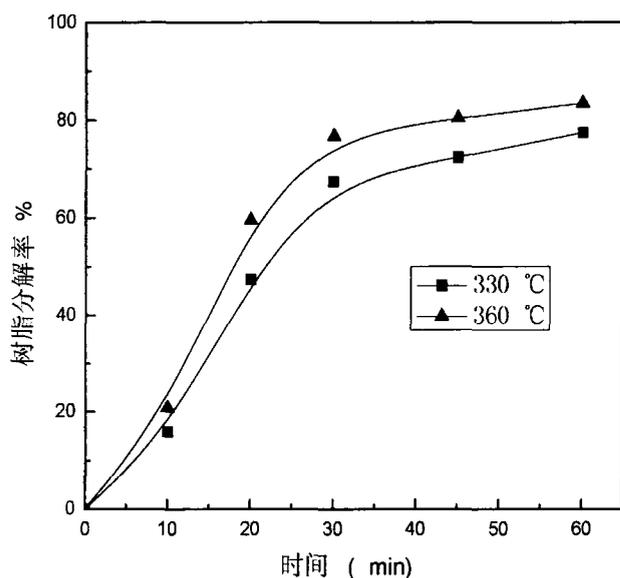


图 5.9 不同反应时间下的树脂分解情况

由图 5.9 可见，在反应刚开始的 20 min 内，树脂的分解率增加很快，到 30 min 以后，树脂分解率趋于稳定，继续延长时间效果不明显。此外，随着温度的升高，高分子链热运动加强，树脂分解速度加快，反应达到平衡的时间也相应缩短。

5.4.3 添加剂

在原料加入量 0.1g，反应温度为 330℃，溶液体积为 4 mL，反应 45 min 的条件下，考察不同添加剂（浓度 0.3wt%）对基材树脂分解的影响，结果如图 5.10

所示。

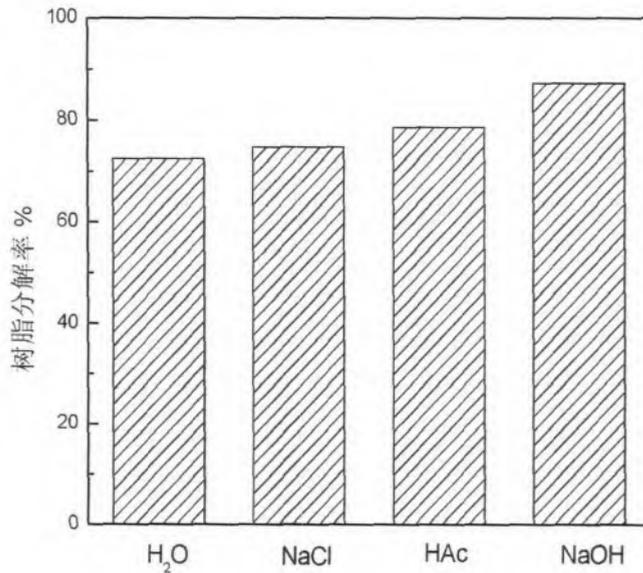


图 5.10 不同添加剂作用下的树脂分解情况

由图 5.10 可见，和纯水中的树脂分解效果相比，氯化钠的加入对树脂分解影响不明显，而加入少量的醋酸或者氢氧化钠都在一定程度上表现出对树脂分解的促进作用。溶液中加入 0.3wt% 的醋酸，树脂分解率提高 8.3%。原因可能是一方面醋酸是有机弱酸，对某些高分子物质有一定的溶解能力；另一方面醋酸的加入在一定程度上增大了水的离子积，使得水的酸碱催化作用增强，促进树脂水解反应的进行。溶液中加入 0.3wt% 的氢氧化钠可以使树脂分解率提高 20.4%，这可能与碱性体系能提供更多的 OH^- 促使树脂分子解聚，并逐步分解成小分子的物质有关。实验结果表明添加少量碱性物质更能促进线路板基材中树脂的水热分解。

以高温高压水为反应介质，采用水热技术处理废弃线路板基材，能够实现玻璃纤维和固化树脂各自分离与回收。提高反应温度、增加反应时间，添加碱性物质均能促进基材中树脂的分解。

5.5 水热处理线路板基材回收苯酚类物质的研究

线路板基材中树脂水热条件下的分解产物如能得到合理回收利用，必将大大提高废弃印刷电路板水热处理工艺的经济性。由5.3节分析可知，线路板基材树脂在一定水热条件下分解可以获得苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚等物质，这些物质都是常用的有机化工原料，具有广泛的用途和较好的经济回收价值。本节以苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚为目标产物，探讨水热反应条件对苯酚类物质产率的影响，寻找合适的反应条件。

5.5.1 苯酚类产物的 HPLC 分析

实验利用 HPLC 分析液相产物中的苯酚类物质浓度，图 5.11 为液相产物中苯酚类物质的 HPLC 谱图，图 5.12 为酚类物质标准溶液 HPLC 谱图。

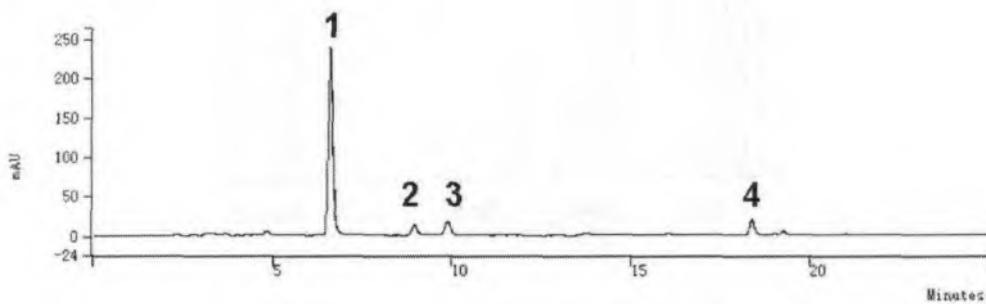


图 5.11 水热分解液相产物的 HPLC 谱图

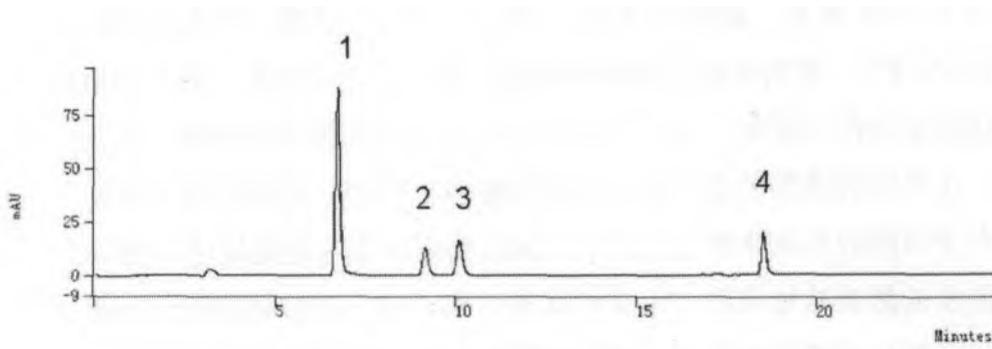


图 5.12 酚类标准溶液的 HPLC 谱图

经与标准样品停留时间比较以及加样回收率实验，确定液相产物中主要成分是苯酚（1，出峰时间 6.51 min），对甲酚（2，出峰时间 8.90 min），邻甲酚（3，出峰时间 9.80 min）、对异丙基苯酚（4，出峰时间 18.39 min）。通过外标法测定产物中四种酚类物质的浓度，加和计算总产率。

5.5.2 反应条件对苯酚类物质产率的影响

(1) 催化剂

实验考察了不同催化剂对酚类物质产率的影响，加料量 0.1g，溶液体积 4 mL，反应温度 360℃，反应时间 30 min，催化剂浓度为 0.3 wt%，结果如图 5.13 所示。

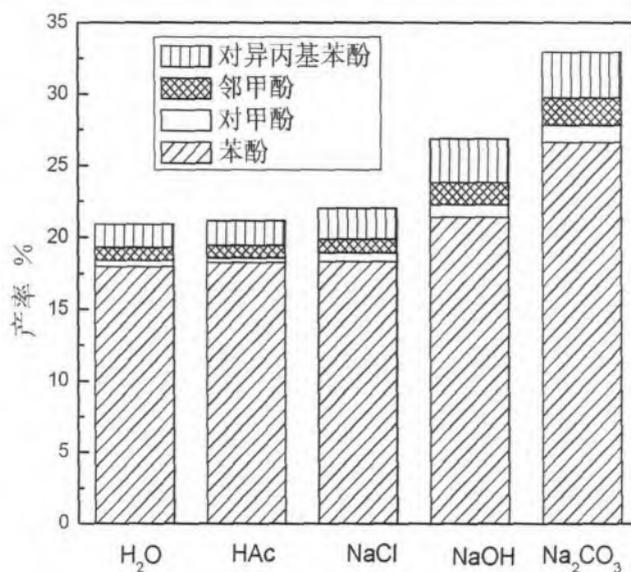


图 5.13 不同催化剂对酚类物质产率的影响

由图 5.13 可见，树脂在 360℃ 的纯水中分解，苯酚等四种物质的总产率可以达到 20.9%。氢氧化钠和碳酸钠表现出较好的催化效果，酚类物质的总产率分别比纯水条件下提高了 28.7% 和 57.7%；而加入相同量的醋酸和氯化钠效果不明显。出现这种现象的原因至今虽然未能解释清楚，但实验结果表明了离子反应存在于树脂的水热分解过程之中。碱性物质的加入能提供更多的 OH^- ，增强了高温水的酸碱催化作用，促进树脂的分解。至于碳酸钠的催化效果优于氢氧化钠，可能与水解生成的 HCO_3^- 有利于增大有机物的溶解度有关。

(2) 催化剂浓度

催化剂浓度是指催化剂质量与溶剂水的质量比，实验考察了不同浓度的碳酸钠对苯酚等四种酚类物质的总产率的影响。实验条件：加料量 0.1g，溶液体积 4 mL，反应时间 30 min，结果如图 5.14 所示。

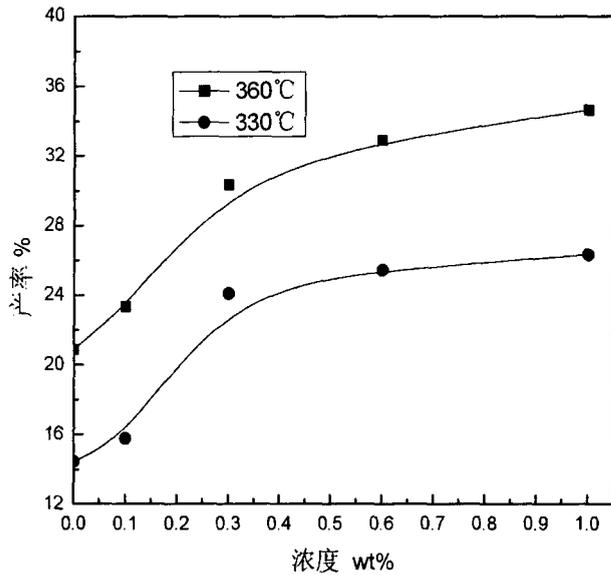


图 5.14 催化剂浓度对酚类物质总产率的影响

由图 5.14 可见，加入少量碳酸钠可以显著提高苯酚等四种酚类物质的总产率。在较低浓度下，苯酚等四种酚类物质总产率随碳酸钠浓度的提高而增大，当碳酸钠浓度达到 0.6 wt% 后，总产率增长趋势减缓，继续提高浓度，催化作用不明显。

(3) 温度

温度是影响树脂分解的一个重要因素，实验分别就纯水和碳酸钠体系考察了温度对苯酚等四种酚类物质总产率的影响，实验条件为：加料量 0.1g，碳酸钠浓度为 0.6 wt%，溶液体积 4 mL，反应时间 30 min，结果如图 5.15 所示。

从图 5.15 可见，无论是纯水还是加碱体系，随着温度的升高，苯酚等四种酚类物质的总产率均呈现上升趋势。当反应温度低于 300℃ 时，水的性质还呈较强的极性，温度还不足以使树脂分子主链断裂，基材中的树脂成分在水的催化作用下发生水解反应，生成一些低聚物和大分子单体物质，苯酚、甲酚等物质的产率比较低。随着温度逐渐升高，树脂高分子获得足够的能量，分子运动加剧，断链机会增大，同时水溶解有机物分子能力增强，树脂主链断裂生成小的分子链段，并且在高温下发生歧化、加氢、重整等反应，苯酚等酚类产物的产率迅速提高。树脂在 400℃、0.6 wt% 的碳酸钠溶液中反应 30 min，有接近 95% 的树脂发生了分解，苯酚等四种酚类物质的总产率达到 37.5%。

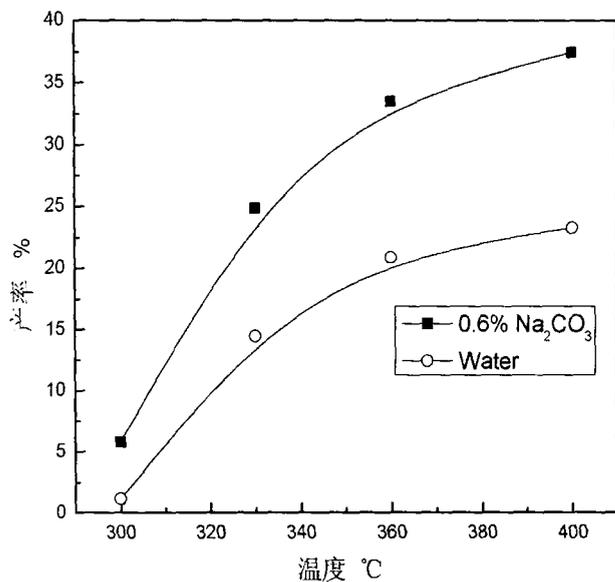


图 5.15 温度对酚类物质总产率的影响

(4) 反应时间

在加料量为 0.1g，反应温度 360°C 和 330°C，碳酸钠浓度为 0.6 wt%，溶液体积 4 mL 条件下，考察了苯酚等四种酚类物质总产率随反应时间的变化，结果见图 5.16。

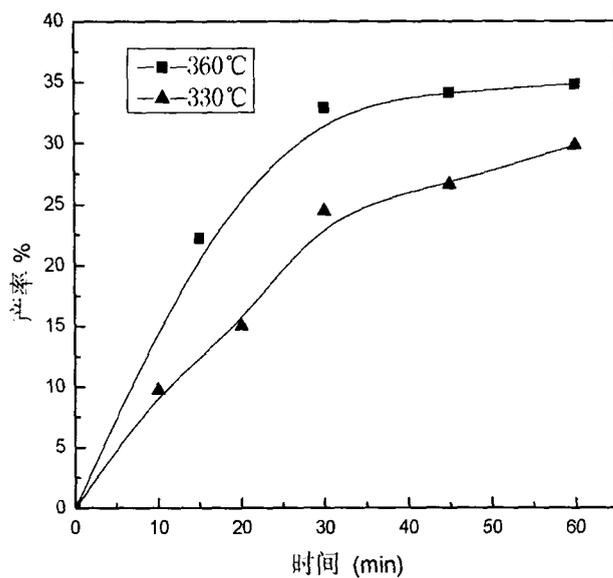


图 5.16 反应时间对酚类物质总产率的影响

由图 5.16 可以看出,从反应开始的 30 min 以内,四种酚类物质的总产率随着时间的增加而迅速提高,当时间超过 30 min 以后,总产率增加缓慢,说明此时反应已经接近平衡,再延长意义不大,所以可选取反应时间为 30 min。

(5) 溶液体积

在相同温度下,本实验通过加入改变反应器中溶液体积量来调节反应压力。在加料量为 0.1g,反应温度 360℃,反应时间 30 min,碳酸钠浓度为 0.6 wt% 条件下,考察了溶液体积对苯酚等四种酚类物质总产率的影响,结果如图 5.17 所示。

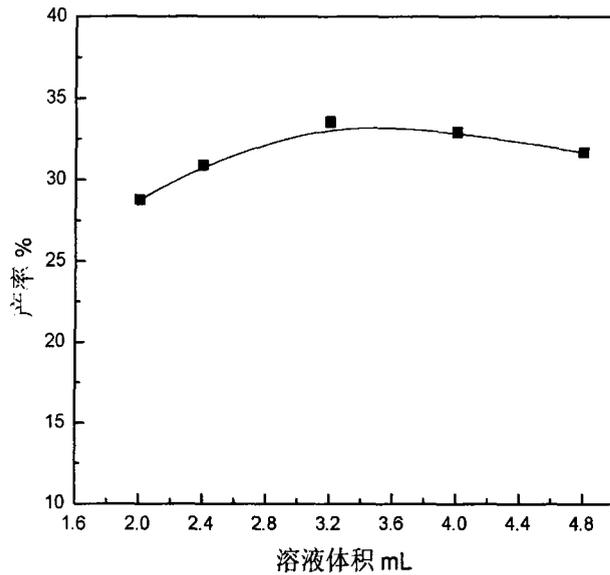


图 5.17 溶液体积对酚类物质总产率的影响

由图 5.17 可见,当溶液体积从 2.0 mL 增加到 3.2 mL 时,苯酚等四种物质总产率从 28.7% 增加到 33.6%, 提高了 5 个百分点,之后继续增加溶液体积量,总产率略有下降,基本保持在 32% 左右。溶液体积量增加,反应物与溶剂之间充分接触,物料团聚现象减轻,有利于传质过程进行;另一方面,随着溶液体积量增加,反应压力增大,水的密度增加,促进了树脂溶解和分解反应的进行,所以在一定范围内表现为四种酚类物质总产率随溶液加入量的增加而增大。当溶液体积超过 4 mL 时,四种酚类的总产率略有下降,原因可能是反应物浓度随溶液体积量增大而有所降低;也有可能与容器内压力持续提高至一定程度,水分子被压缩,分子间形成笼状分子,树脂反应生成的一些中间物质被限制在笼

中,影响它们进一步分解生成苯酚等物质有关^[124]。考虑到后续产物的分离和提取,溶液体积与物料比也不宜过大,因此针对于本实验条件 0.1g 的物料量,选取溶剂体积 3.2-4.0 mL 比较合适。

5.6 树脂分解过程和机理探讨

聚合物降解是高分子有机物在机械力、热、高能辐射、超声波或化学反应作用下,发生主链断裂或侧链断裂,生成低聚物、单体和小分子物质的过程^[125]。在废旧高分子材料回收研究过程中,对聚合物降解的机理探索有利于优化和控制反应条件,实现目标产物的有效回收。线路板基材树脂在高温高压水中的降解是一个包含多种组分的复杂反应过程,反应条件不一样,树脂的分解途径和产物可能会有差异。本节根据水热条件下的树脂分解产物,结合原料中树脂分子结构特点,对树脂的水热分解过程机理进行初步探讨。

大多数聚合物的降解反应属于自由基反应,包括引发、增长、终止反应阶段^[126],基材树脂在水热条件下的分解也不例外。根据键能理论,当反应体系提供的能量大于树脂分子链中某些键的离解能时,这些键将断裂产生自由基。自由基生成后迅速与周围分子或其它自由基发生反应。基材树脂水热产物中出现的取代苯酚类物质、包含 1-2 个溴原子溴代酚类物质和芳烃类物质,分别说明了分子链中 $C_6H_5O-CH_2$ (解离能 263 kJ/mol)、 C_6H_5-Br (解离能 336.8 kJ/mol) 和 C_6H_5-O (解离能 358 kJ/mol) 的断裂^[127]。在较高温度下,树脂高分子获得足够的能量,断链机会增大,热解程度加剧。苯酚、对异丙基苯酚、邻甲酚、对甲酚等物质成为液相产物的主要成分,而低聚物、双酚 A 等物质的含量显著减少。说明了大部分树脂主链通过热解,断裂生成小的分子链段,并且继续在高温水热下发生歧化、加氢、重整等自由基反应生成小分子物质。

根据产物的成分分析,结合 Barontini 等学者对溴化环氧树脂热解过程的研究成果^[193,128-129],提出树脂在高温水热阶段发生以热解为主的断链机理,如图 5.18 所示。

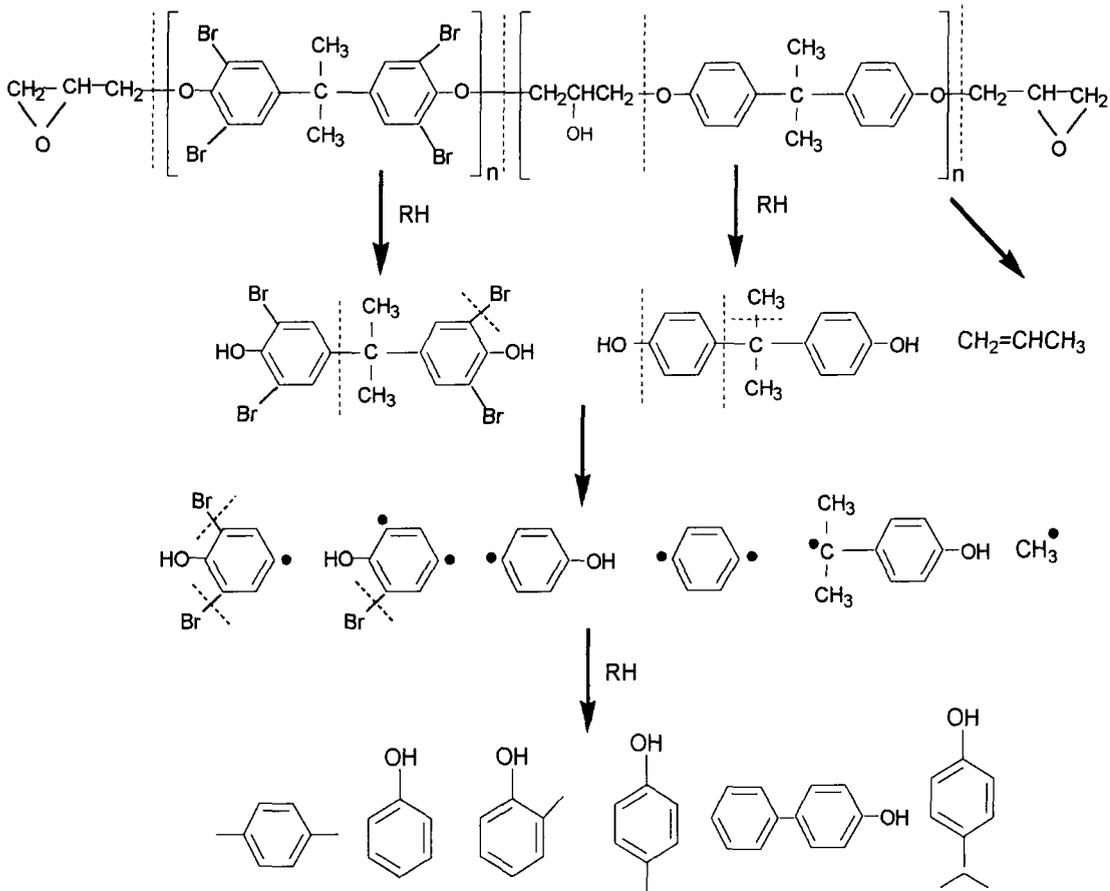


图 5.18 基材树脂的高温条件以热解为主的反应途径

另一方面，实验结果发现 NaOH、NaHCO₃ 等碱性物质能显著促进树脂的分解并且提高苯酚等目标产物收率，这证明了树脂降解过程中离子反应的存在，而且这种离子反应在相对较低的温度下表现更为明显。300℃以下树脂的分解液相产物以双酚 A、对异丙烯苯酚和苯酚为主。虽然此温度下还不足以使树脂分子主链大批断裂，但 250-300℃ 范围内的水的离子积达到 10⁻¹¹，作为反应介质的水表现出较强的酸碱催化作用。分析认为在水热反应过程中，水分子首先进攻基材树脂分子链上的醚键，使其发生水解反应生成双酚 A 单体和一些低聚物。此后在水的酸碱催化作用下，双酚 A 又会发生分解，生成苯酚和对异丙烯基苯酚等物质。结合聚碳酸酯^[74]和双酚 A 在碱性条件下的水热分解反应研究结果^[130]，提出基材树脂在低温水热条件下以水解反应为主的途径如图 5.19 所示。

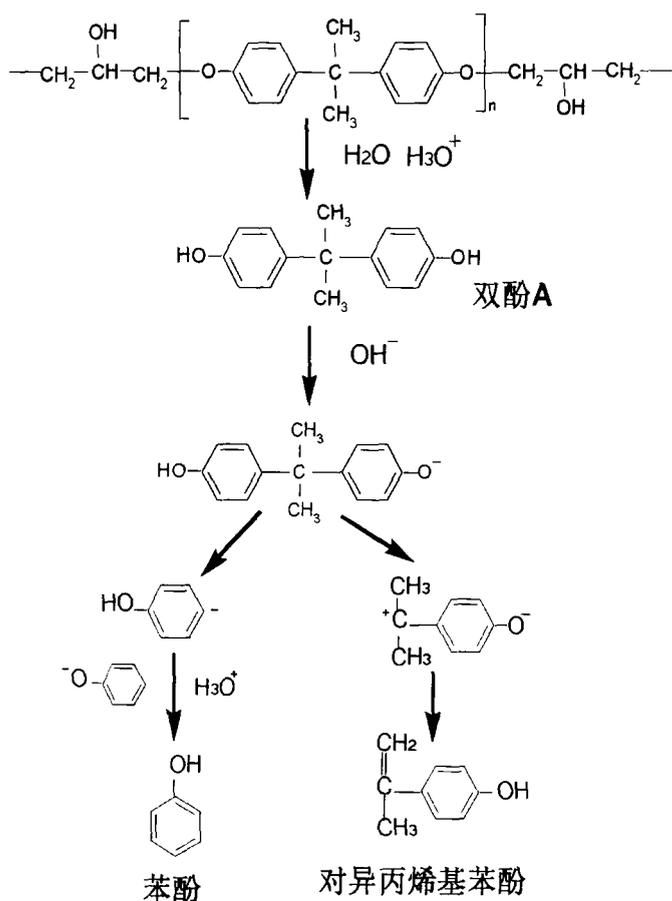


图 5.19 基材树脂的低温阶段以水解反应为主的反应途径

由以上分析可知，在基材树脂水热反应体系中同时存在着热分解和水解两种作用，这两种作用相互竞争并相互影响，随反应条件的变化产生不同的产物分布。其中在低温阶段，基材树脂主要通过水解反应生成双酚 A、对异丙烯基苯酚等单体物质；在高温阶段，基材树脂分子断链程度加剧，多数热解生成苯酚、邻甲酚、对甲酚等小分子化合物。

5.7 本章小结

在间歇反应器中考察了线路板基材树脂在 240-400℃ 水热条件下的分解行为。实验结果表明：

(1) 采用水热技术处理废弃线路板基材，基材树脂在高温高压水中发生分解，能实现玻璃纤维和固化树脂各自分离与回收。在反应体系中，提高温度、延长反应时间，添加碱性物质能促进树脂的分解。

(2) 线路板基材的水热分解液相产物主要成分是包含 6-15 个碳原子的复杂

有机物，其中苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚、异丙基苯酚等成分作为主要产物存在。固相产物的主要成分是玻璃纤维和分解残余物。

(3) 以苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚为目标产物，考察了催化剂、催化剂浓度、温度、时间、溶液体积对四种酚类物质总产率的影响。在 400℃、加料量 0.1 g，溶液体积 4 mL，催化剂碳酸钠浓度为 0.6wt%，反应时间 30 min 的条件下，树脂的分解率约为 95%，苯酚等四种酚类物质的总产率达到 37.5%。

(4) 基材树脂在水热条件下同时发生了水解和热解作用。低温阶段，基材树脂主要通过水解反应生成双酚 A、对异丙基苯酚等单体物质；在高温阶段，基材树脂多数热解生成苯酚、邻甲酚、对甲酚等小分子化合物。

第6章 高温碱水中溴阻燃剂模型化合物的降解研究

电子废弃物含卤塑料中 80%以上使用的是溴阻燃剂。溴阻燃剂在含卤塑料化学或能量回收过程容易生成以 2-溴酚为代表的溴代酚类和溴代烃类物质。这类物质不仅腐蚀处理设备、降低产品品质，还存在潜在的环境风险。已有研究表明溴代酚类物质是生成多溴代二苯并二恶英（简称 PBDD）和多溴代二苯并呋喃（简称 PBDF）等物质的前体，而且有氧条件下生成有毒有害二恶英类物质的几率更大^[81,131]。随着电子废弃物中含卤塑料的大量回收以及环保要求的提高，开发高效的塑料脱卤回收技术已成为紧迫的现实需要。

近年来以高温液态水为反应介质的水热技术在废弃物资源化和无害化处理研究中得到关注和应用^[132-134]。一些研究表明采用水热技术可以有效脱除含卤塑料或其分解燃油产品中的卤素成分，并且在碱性条件下脱卤效果更为理想^[135]。Okajima 等^[136]采用水热技术处理溴化环氧树脂，300℃，25 MPa 反应 30 min 条件下，脱溴率达到 98%。Brebu^[137]采用高温 KOH 溶液处理含溴聚苯乙烯塑料，280℃、7 MPa 条件下，脱溴率达到 80-90%，得到可回用的聚苯乙烯塑料，并以 KBr 形式回收了溴。

目前关于溴阻燃剂在水热条件下的具体降解行为研究很少，本章选择线路板溴化环氧树脂的典型分解产物 2-溴酚作为实验对象，研究其在高温碱水中的降解行为，希望能为水热技术回收处理含卤塑料提供一些参考信息。

6.1 实验材料与方法

6.1.1 实验材料

2-溴酚（≥98%），Lancaster 试剂；苯酚、邻苯二酚，分析纯；碳酸钠，优级纯，国药集团上海化学试剂公司；去离子水，自制。

6.1.2 实验方法

移取一定浓度和体积 4mL 的 2-溴酚溶液至间歇反应器中，充氮气 3 min 后立即密封反应器，将反应器投入一定温度的盐浴装置之中进行反应，反应过程中不断摇晃振荡反应器。达到反应所需时间后，立即取出反应器，放入冷水槽

中中止反应并冷却，打开反应器，倒出溶液后对溶液进行分析。

6.1.3 分析方法

(1) Br 离子分析

采用离子色谱分析溶液中 Br 离子，计算反应的脱溴率。色谱分离柱为 IonPac AS9-HC，淋洗液浓度 1.8 mmol/L Na_2CO_3 -1.7 mmol/L NaHCO_3 ，自动再生抑制器电流 50 mA，淋洗液流速为 1.0 mL/min，进样体积为 20 μL 。

(2) HPLC 分析

采用 HPLC 分析溶液中酚类物质浓度。色谱条件为：Shim-pack C_{18} (250mm \times 4.6mm i.d., 5 μm)；流动相为乙腈和水，体积比为 55:45；流速为 1.0 mL/min；紫外检测器，检测波长为 278 nm；进样体积为 20 μL 。典型 HPLC 分析结果如图 6.1 所示，经与标准样品停留时间比较以及加样回收率实验，可以确定 2-溴酚的主要分解产物为苯酚和邻苯二酚。

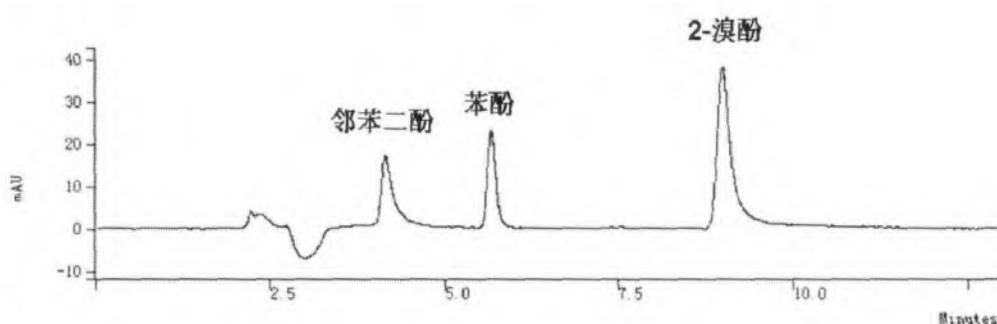


图 6.1 分解产物的 HPLC 分析结果

6.2 结果与讨论

6.2.1 脱溴影响因素

6.2.1.1 温度和时间

不同温度下 2-溴酚的脱溴率随反应时间的变化如图 6.2 所示，2-溴酚初始浓度为 2 mmol/L，碳酸钠浓度 0.1 M。

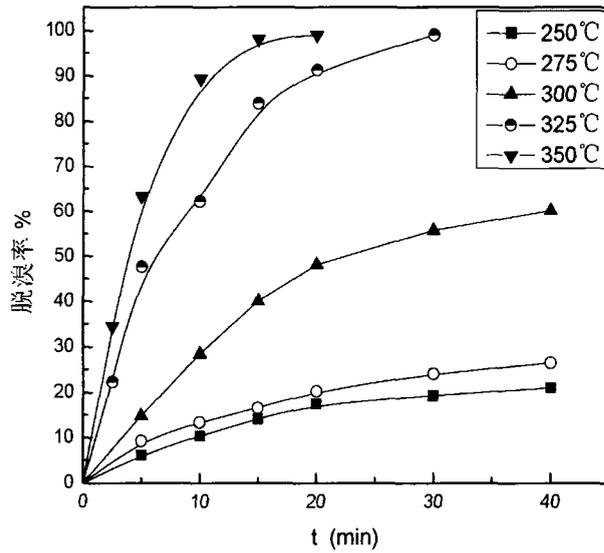


图 6.2 不同温度下反应的脱溴率随时间的变化

由 6.2 可见, 当温度低于 275°C 时, 2-溴酚分解缓慢, 脱溴程度较低。在 250°C 条件下反应 20 min, 脱溴率仅为 17.4%, 延长至 40 min 也只有 21%。当温度升至 300°C 以上时, 反应的脱溴率明显提高。300°C 时, 反应 20 min 的脱溴率为 48%, 40 min 时的脱溴率为 60.2%; 温度升至 350°C 时, 20 min 的脱溴率达到 98%, 基本完成脱溴。由此可见升高温度和延长反应时间有利于促进 2-溴酚的降解, 提高反应的脱溴率。

6.2.1.2 碱性物质

保持其它条件不变, 考察 300°C 条件下不同碱性物质对反应脱溴率的影响, 结果如图 6.3 所示。

由 6.3 可知, 在高温高压水中, 2-溴酚可以在不加任何催化剂条件下发生脱溴反应, 反应 40 min, 脱溴率可以达到 32.87%。这是因为 300°C 时水的离子积为 1.98×10^{-12} , 溶液中 H_3O^+ 和 OH^- 浓度接近弱酸或弱碱, 2-溴酚在水的酸碱催化作用下发生分解。

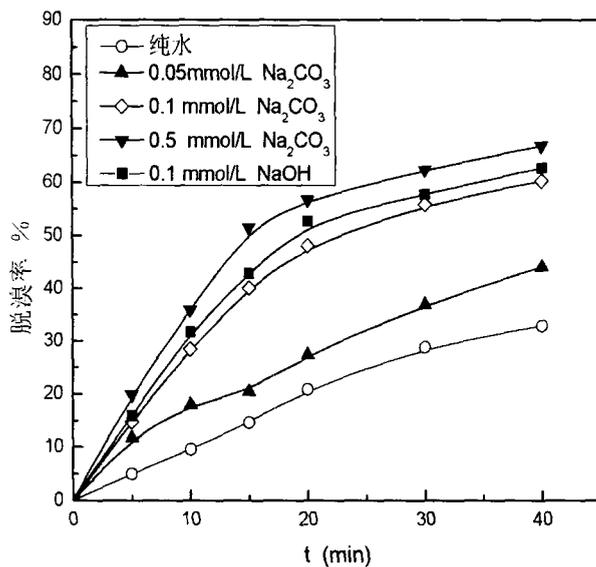


图 6.2 不同碳酸钠浓度下的脱溴率随时间的变化曲线

氢氧化钠等碱性物质的加入增加了溶液中 OH 离子浓度，促进了 2-溴酚的分解，反应的脱溴率明显增加。0.05 M 碳酸钠溶液中，40 min 时的脱溴率为 44.1%，浓度提高到 0.1 M，反应相同时间脱溴率提高到 60.2%。0.1 M 氢氧化钠溶液中，40 min 时的脱溴率达到 62.7%。进一步提高碳酸钠溶液浓度至 0.5 M，发现相同条件下脱溴率有一定增加，但增幅有限。说明 2-溴酚的水热降解不仅仅是一 OH 取代苯环上的一 Br 那么简单，体系中可能还发生了其它反应。

6.2.2 分解动力学

对于 2-溴酚在 0.1 M 的碳酸钠溶液中分解，假设分解反应为拟一级反应，用 $-\ln C/C_0 = kt$ 方程来拟合实验数据，如图 6.3 所示，斜率为不同温度下的反应速率常数。

表 6.1 列出了 2-溴酚在 0.1 M 的碳酸钠溶液中分解不同温度下的反应速率常数。

表 6.1 不同温度下的反应速率常数

温度/°C	250	275	300	325	350
速率常数 k/min^{-1}	0.0078	0.0157	0.0653	0.1396	0.5296
相关系数 r	0.993	0.995	0.990	0.992	0.991

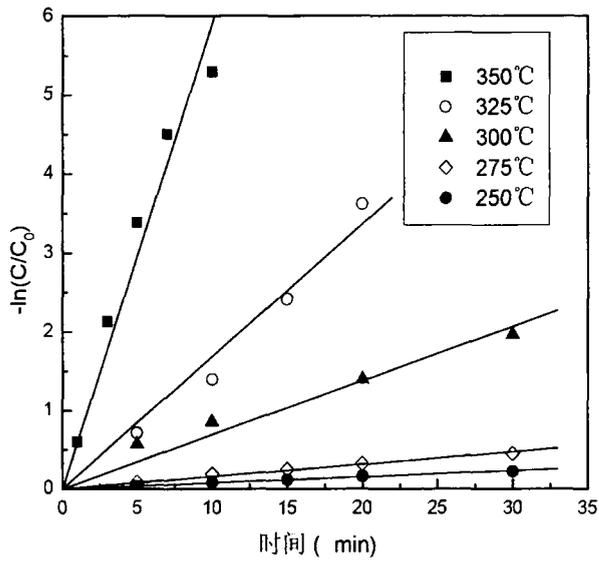


图 6.3 不同温度下分解反应速率常数拟合

用 Arrhenius 公式关联不同温度下的反应速率常数，求得反应的表观活化能 E_a 为 114.7 kJ/mol，指前因子为 $1.76 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ ，结果如图 6.4 所示。

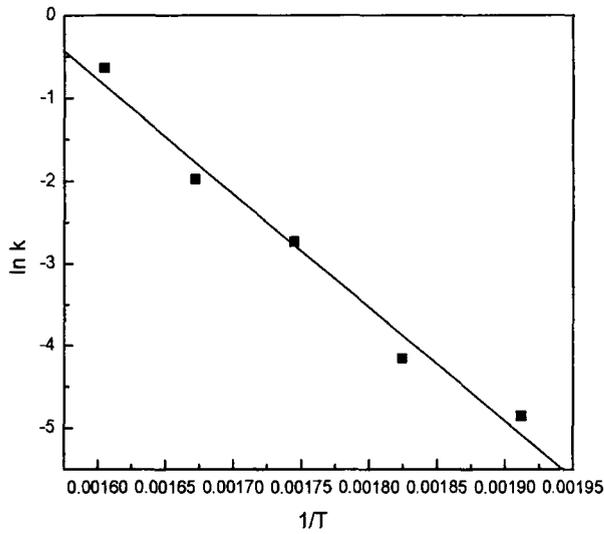


图 6.4 反应速率常数的 Arrhenius 公式关联

6.2.3 反应路径

卤代酚类物质在超（近）临界水中的降解过程中会发生许多反应，生成多种产物。Lee 等^[138]研究氢氧化钠对 2-氯酚在超临界水中分解的作用时，在 460 °C、26 MPa 反应条件下的分解产物中检测出苯酚、甲酚类物质、2-环戊烯-1-酮以及乙醛，丙酮等一些开环化合物。Uchida^[139]发现 2-溴酚在 1 M 的氢氧化钠溶液、250 °C 反应 3 h，产物中含有苯酚、甲酚、2, 2-二甲氧基丙烷和 4-羟基-4-甲基-2-戊酮等物质。本实验条件范围内，苯酚和邻苯二酚是检测出的两种主要降解产物。

实验分别测定了 350 °C 条件下，纯水和 0.1M 碳酸钠溶液中溴酚的转化率以及苯酚和邻苯二酚两种主要产物的摩尔收率随时间的变化曲线，结果如图 6.5 和图 6.6 所示。

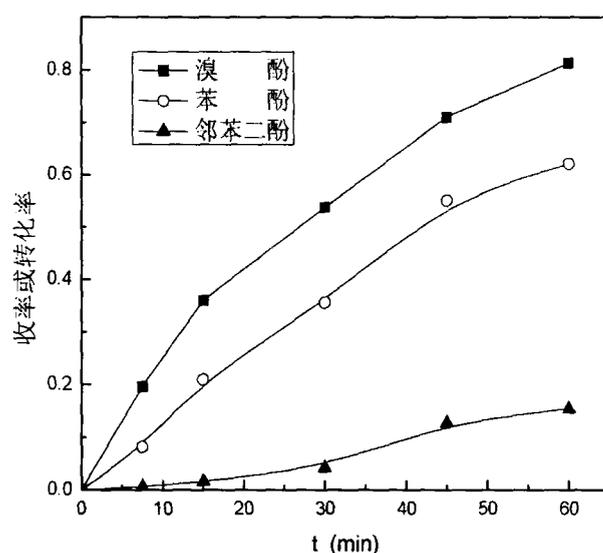


图 6.5 纯水中反应的转化率和产物收率

由图 6.5 可知，无催化剂条件下，产物中苯酚浓度较高，350 °C 反应 1 h，苯酚的收率为 62%，选择性达到 76.5%，邻苯二酚的收率仅为 15.4%，选择性为 19%，此时 2-溴酚的分解以生成苯酚为主。

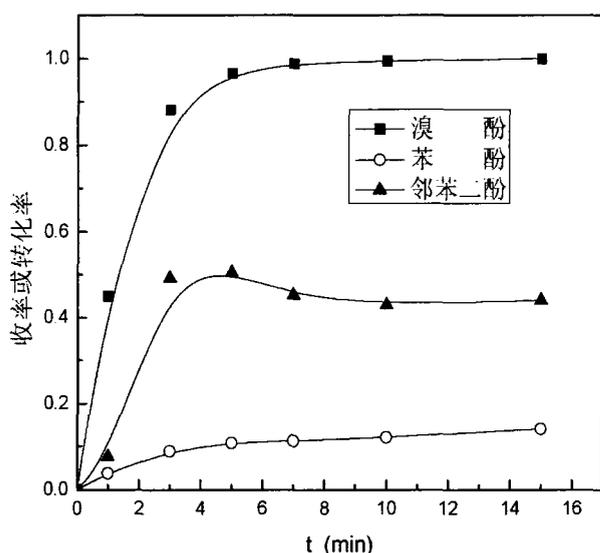


图 6.6 0.1M 碳酸钠溶液中反应的转化率和产物收率

由图 6.6 可见，碳酸钠的加入不但加快了 2-溴酚的分解速度，而且大大提高了邻苯二酚的收率。2-溴酚在 0.1 M 碳酸钠溶液中反应 10 min，邻苯二酚的收率为 44%，选择性达到 45%，此时苯酚的收率仅为 12.1%，选择性为 12.3%。说明体系中存在着平行反应，碱性物质的加入有利于生成邻苯二酚的反应的进行。图 6.6 显示邻苯二酚收率在 5 min 时达到最大，之后收率有所下降，可能是因为邻苯二酚的化学性质较为活泼，进一步分解或发生了其它反应。

由图 6.5 和图 6.6 可知，两种反应条件下的苯酚和邻苯二酚的收率之和始终小于 2-溴酚的转化率，说明经过一段时间的反应后，产物中除了苯酚和邻苯二酚以外，还有其它物质生成。

根据分解产物和实验数据，采用如图 6.7 所示的产物模型来表达 2-溴酚在高温碱水中的分解反应。结合 Lee 和 Sun 等人的研究结果^[138,140]，认为可能的分解途径有以下两条：

(1) 水热分解。2-溴酚分子结构中 C_6H_5-Br 键断裂产生自由基，发生水热分解，以苯酚为主要产物。分子结构中同时发生苯环断裂，2-溴酚降解生成一系列开环化合物。

(2) 水解反应。2-溴酚经过水解离子反应，生成邻苯二酚。邻苯二酚继续分解生成小分子化合物。

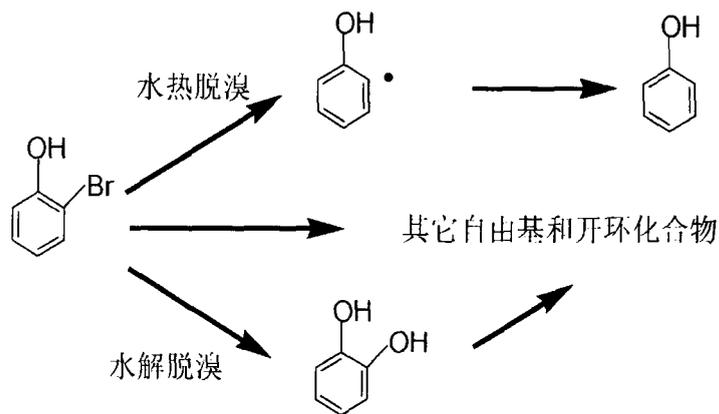


图 6.7 2-溴酚在高温碱水中降解反应的简化模型

6.3 本章小结

采用间歇反应器研究了溴阻燃剂模型化合物 2-溴酚在高温液态水中的分解行为，研究表明：

(1) 2-溴酚能在高温液态水中发生分解，升高温度和添加碱性物质均能显著提高反应的脱溴率。0.1 M 碳酸钠溶液中，在 350℃，反应 20 min 的条件下，脱溴率达到 98%。

(2) 在 250-350 °C、0.1 M 碳酸钠溶液中，2-溴酚的分解可以用一级反应方程式表达，反应的活化能为 114.7 kJ/mol。

(3) 在实验范围内，苯酚和邻苯二酚是主要分解产物，碳酸钠的加入促使反应向水解生成邻苯二酚的方向进行。

第7章 结论与展望

7.1 结论

数量日益增多的电子废弃物引发了严重的生态环境问题，如何科学有效地进行电子废弃物的回收利用和安全处置，已经成为当前关系到我国经济、社会和环境可持续发展一个重大问题。论文以典型电子废弃物—废弃印刷电路板作为研究对象，建立了环境友好且经济可行的机械物理回收工艺，实现了线路板中金属和非金属的有效分离与回收利用，并在此基础上对利用水热过程分解回收线路板基板树脂进行了有益的探索和尝试。研究过程得到的结论如下：

(1) 包括拆卸、冲击破碎、流态化分选在内的机械/物理回收工艺能有效回收线路板中的金属成分，分离后的非金属粉末经改性处理后用于塑料填料而得到回收利用，实现了废弃线路板材料的资源化。

(2) 根据废弃印刷线路板的力学性能和界面结合特点，选择冲击破碎方式对线路板进行破碎解离。线路板在出料粒度为 2.0 mm 的锤式粉碎机作用下发生选择性破碎，主要金属在 0.80 mm 粒级以下基本解离，近 80% 的金属集中分布在 0.125-1.0 mm 粒级，物料过粗和过碎现象较轻。

(3) 气流分选回收处理线路板粉碎料，设备简单，操作方便，可以实现金属的有效分离和富集。调节合适操作参数，0.125-0.80mm 粒级物料中铜的回收率接近 95%，超过 90% 以上的金属被回收。

(4) 采用流态化分选技术，0.25-0.50mm 和 0.074-0.25mm 两个粒级物料，铜和总金属的回收率均超过 90%，不仅便于实现连续操作，而且以较小的动力消耗实现线路板中金属和非金属的有效清洁分离回收，具有较好的应用前景。

(5) 将废线路板非金属材料粉碎后作为填料填充塑料制备复合材料，回收工艺简单，产品性能优良，可作为部分木塑复合材料的替代品。其中选用 250 μ m 以下的非金属粉末作为填料制得的板材性能良好；相容剂 MAH-g-PP 的加入显著增强填料与聚丙烯树脂的界面结合能力，普遍提高材料力学性能。实验条件下填料质量分数为 20%，MAH-g-PP 的加入量为 2.5% 时，所得的复合材料的综合力学性能最佳。

(6) 以高温高压水为反应介质，采用水热技术处理废弃线路板基材能实现

其中玻璃纤维和固化树脂的分离与回收。基材树脂在水热条件下同时发生了水解和热解作用，得到包含 6-15 个碳原子复杂有机物的液相产物和主要成分是玻璃纤维和分解残余物的固相产物。其中低温阶段，基材树脂主要通过水解反应生成双酚 A、对异丙基苯酚等单体物质；在高温阶段，基材树脂多数通过热解生成苯酚、邻甲酚、对甲酚等小分子化合物。

(7) 以苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚为目标产物，考察了催化剂、催化剂浓度、温度、时间、溶液体积等因素对四种酚类物质总产率的影响。在 400℃、加料量 0.1 g，溶液体积 4 mL，催化剂碳酸钠浓度为 0.6 wt%，反应时间 30 min 的条件下，树脂的分解率约为 95%，苯酚等四种酚类物质的总产率达到 37.5%。

(8) 实验考察了溴阻燃剂模型化合物 2-溴酚在高温液态水中的降解行为，升高温度和添加碱性物质均能显著提高反应的脱溴率。0.1 M 碳酸钠溶液中，在 350℃，反应 20 min 的条件下，脱溴率达到 98%。在 250-350℃、0.1M 碳酸钠溶液中，2-溴酚的分解可以用一级反应方程式表达，反应的活化能为 114.7 kJ/mol。在实验范围内，苯酚和邻苯二酚是主要分解产物，碳酸钠的加入促使反应向水解生成邻苯二酚的方向进行。

7.2 展望

废弃印刷线路板的回收处理一直是个难题，研究工作涉及到机械、冶金、化工、材料、环境等多学科的内容。本论文仅从材料回收利用角度对废弃印刷线路板的资源化过程进行了一定程度的研究，大量细致深入的工作亟待开展，例如线路板上电子元件的拆卸技术和回收性评价、线路板资源化过程中污染物转化和二次污染控制技术。

从本文的研究内容来看，尚有一些具体工作需要继续深入下去，包括：

(1) 破碎工艺优化和破碎设备研发

对于废弃线路板的机械处理而言，破碎不仅是实现后续分选和金属回收的前提，同时也是耗能较大、二次污染较为严重的一个处理环节。由于条件所限，本研究主要采用一级冲击破碎方式，未能对破碎流程和转速、进料速度、出料孔径等操作参数进行考察。如何优化破碎流程、研发节能环保、适合工业规模使用的破碎设备是近期需重点关注和解决的问题。

(2) 粒径小于 0.074mm 物料中金属的分离与回收以及流态化分离过程的数学描述

粉末中小于 0.074mm 的微细颗粒在重力场中很难分离而成为废渣，而其中可能还有为数不少的金、银、钯等贵金属。如何利用复合力场，设计出连续低耗的分选设备，实现物料的高效清洁分选成为将来分选技术研究的目标。

论文根据实验结果得到了金属与非金属较好分离的操作条件，由于物料成分的多样性和复杂性，未能对不同的颗粒在分离过程的运动轨迹做出详细描述。将来的研究可以尝试在颗粒动力学和气固两相流体动力学的基础上，采用一些经典的模型和程序工具来模拟不同组分颗粒在流化床内的流动特性，从理论上指导分选的设备设计和实际操作。

(3) 板材性能的提高和环境风险分析

加强线路板非金属粉末和树脂基体之间的相互作用是提高复合板材力学性能的关键。论文选择了聚丙烯树脂作为基体树脂，后续研究如果能扩展到其它废旧塑料的物理回收利用的话，更有实际环保意义和经济回收价值。在满足力学性能条件下，尽可能提高非金属粉末的填充量以降低材料成本、提高成品的档次和附加值，在经济和技术上拓宽应用领域是今后物理回收利用研究需重点关注的内容。此外需要加强对复合板材的环境风险评价研究，采取积极措施消除非金属粉末作为填料可能带来的环境风险对复合材料的使用所造成的影响，如溴阻燃剂和残余金属的扩散问题。

(4) 废弃线路板基材树脂的水热分解机理和产物分离利用研究

论文对基材树脂在水热条件下的分解行为做了初步研究，对树脂的降解本征动力学、降解机理以及介质的作用等方面的研究还远不够，需要加强这方面的基础物性研究和设备研发，同时对水热产物的后续分离与回收利用也应该逐步开展。

从当前的实际情况来看，电子产品及废弃物的减量化、资源化和再利用应该贯穿于产品的整个生命周期，所以仅仅靠回收技术的创新不能从根本上解决电子废弃物问题。电子产品的回收处理很大程度上取决于产品的设计，如果能在产品设计阶段进行绿色设计，考虑到产品的环境属性-可重复使用和可回收性，尽量减少使用有毒有害材料和难以回收的材料，就能从源头上减少电子废弃物的产生量。对于线路板生产来说，焊料无铅化工艺已势在必行，无卤化基板材料的研制还在进行中。印刷线路板向高密度、高精度和多层化发展的趋势也给

回收处理带来了机遇与挑战。

对电子产品及其废弃物的有效回收是实现资源化和再利用的重要保证。回收的关键在于一个完善的从回收、拆解到再制造、再循环利用的一体化网络及其相关的法律法规和配套政策。然而由于多种原因，回收环节的不畅通成为制约我国电子废弃物回收产业发展的瓶颈问题。因此建立规范化、市场化、畅通有效的电子废弃物回收物流体系势在必行。

电子废弃物资源化是一项庞大的社会系统工程，必须以社会大系统为背景对电子产品生命周期中存在的问题进行系统研究和分析，在这个系统工程中政府的重视、政策的支持、法律法规的保障至关重要，而全民环保意识的提高、资金的支持、技术创新的集成也是必不可少的。我国作为一个发展中国家，应该借鉴发达国家经验，加快立法进程，建立和完善适合我国国情的电子废弃物回收处理体系，研发环境友好且经济可行的资源化回收工艺和技术设备，推动我国电子废弃物处理产业健康发展。

致谢

本文是在恩师李光明教授悉心指导下完成的。导师严谨的治学态度、高瞻远瞩的科学远见、循循善诱的育人风范，为我树立了为人和治学的优秀榜样，令我受益匪浅。三年来导师不仅在学业上对我们尽心指导，而且在生活上也对我们关心备至，在此首先向导师致以崇高敬意和衷心感谢。

深深感谢贺文智老师在课题的实验研究和理论分析方面给予的指导和启发，贺老师对科研的热忱和敬业精神时刻感染我，不断鼓励我克服困难，永往前进。同时也非常感谢和我在同一科研小组的殷进硕士、黄春洁硕士和李卉硕士，论文的研究工作离不开他们付出的辛勤劳动。

感谢课题组的黄菊文老师、赵修华老师、王华老师、徐竟成老师、胡惠康老师、周仰原老师为我们的实验和学习提供帮助和便利。感谢师兄何毅、李宁、张志刚；师姐邓黛青、胡晨燕、张芳；同学王炜亮、马海娟、邢美燕和黄游；师弟陶润先、恽俊、熊尚凌、孔令照、陈文召、王奇、齐贺、陈骁飞、张骁君；师妹盛怡、凌芳、王倩、周萍、杨蕾等多年来的苦乐相伴与相互鼓励。与你们的相识和交往使我的求学生涯变得充实而精彩，你们踏实勤奋的工作作风和求实创新的探索精神是我今后学习和研究工作的榜样。

感谢学生曾东明和孟昭寿热心提供的线路板原料和文献资料，是你们让我切身感受到曾经作为一名教师的幸福。感谢大学同学赵永和材料学院的王长明研究生在复合板材制备方面的指导和热心帮助。衷心感谢如今远在东瀛求学的师弟恽俊在水热研究方面的指导和热心帮助，祝福他早日学业有成。感谢重点实验室的袁园、张超杰老师以及程静博士、刘易博士在液相色谱使用和分析方面的指导。

由衷地感谢好朋友孙玲、桑元顺夫妇在我离家在外的求学期间对我家人的照顾，感谢大学同学李荷华、刘亚辉对我学习和生活上的照顾，您们的情谊我将永存心间。

由衷感谢父母对我多年的养育之恩，谨以此论文献给我的母亲和外婆，祝病中的父亲早日康复，你们的健康是我最大的期望。

最后，感谢各位评委在百忙之中评阅论文并参加我的答辩。

徐 敏
2008 年元月

参考文献

- [1] 阮培华. 电子信息产品步入强制环保时代[J]. 高科技与产业化, 2007, 5: 66-69
- [2] EU. Directive 2002/96/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) — joint declaration of the European parliament, the council and the commission relating to article 9. Official Journal of the European Union, L037: 24-39
- [3] 国家环境保护总局第 40 号令, <http://www.zhb.gov.cn/info/gw/juling/>
- [4] Widmer R, Krapf H O, Khetriwal D S, et al. Global perspectives on e-waste[J]. Environmental Impact Assessment Review, 2005, 25: 436-458
- [5] 阎利, 刘应宗, 黄文雄. 废旧家用电器的机械破碎与分选技术[J]. 中国工程科学, 2005, 7 (12): 24-30
- [6] ETC/RWM. European Topic Centre on Resource and Waste Management (Topic Centre of the European Environment Agency) part of the European Environment Information and Observation Network (EIONET); 2003, <http://waste.eionet.eu.int/waste/6>.
- [7] 王景伟, 施德汉, 陈须连. 美国电子废弃物资源化产业现状分析[J]. 上海环境科学, 2003, 22 (12): 1034-1037
- [8] 刘小丽, 杨建新, 王如松. 中国主要电子废物产生量估算[J]. 中国人口·资源与环境, 2005, 15 (5): 113-117
- [9] The Basel Action Network (BAN), Silicon Valley Toxics Coalition (SVTC). Exporting harm: the high-tech trashing of Asia[R]. 2002.2
- [10] 王建中. 电子垃圾, 亟待挖掘的金矿[J]. 中国投资, 2006, 7: 113-115
- [11] 沈东升, 朱荫涓. 进口废电器拆解残余固体废物中污染物的溶出试验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21 (3): 382-384
- [12] 郑良楷, 霍霞, 齐宗利. 电子垃圾拆解区儿童铅污染现状调查[J]. 汕头大学医学院学报, 2006, 19 (4): 233-235
- [13] 丘波, 彭琳, 徐锡金等. 电子废弃物回收拆解业工人健康调查[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22 (6): 419-421
- [14] EU. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). Official Journal of the European Union, L037: 19-23
- [15] EU. Directive 2005/32/EC of the European Parliament and of the Council of 6 July 2005 on establishing a framework for the setting of ecodesign requirements for energy-using products and amending Council Directive 92/42/EEC and Directives 96/57/EC and 2000/55/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union, L191:29-58
- [16] 毛欣, 刘菁, 李彦. 德国电子废弃物循环利用体系的调查与思考[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2006, 16 (2): 64-67

- [17] 《瑞典德国废旧家电回收利用体系考察报告》，<http://www.sx.xinhuanet.com/qyzz/> (2004-03/31)
- [18] 佚名. 国外废旧家电处理纵览[J]. 中国资源综合利用, 2004, 3: 40-43
- [19] 顾列民. 日本电子垃圾回收产业近况[J]. 电器, 2007, 5: 28-29
- [20] 贺文智, 李光明, 马兴发等. 电子与电器废弃物资源化处理技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(7): 109-113
- [21] 阎明. 实行阶梯利用, 加快废旧电器回收利用产业化进程[J]. 节能与环保, 2006, 4: 7-12
- [22] 阎明. 适合我国国情废家电回收处理技术的研究[J]. 家电科技, 2004, 9: 55-56
- [23] Goosey M, Kellner R. Recycling technologies for the treatment of the end life of the printed circuit boards[J]. Circuit World, 2003: 29(3): 33-37
- [24] Chien Y C, Wang H P, Lin K S, et al. Oxidation of printed circuit board waste in supercritical water[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4279-4283
- [25] 王龙基. 环保工作是线路板行业的重中之重[J]. 印刷电路信息, 2007, 3: 11-12
- [26] 辜信实主编. 印制电路用覆铜箔层压板[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [27] Menad N, Björkman B, Allain E G. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1998, 24: 65-85
- [28] 曹亦俊, 赵跃民, 温雪峰. 废弃电子设备的资源化研究发展现状[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 289-292
- [29] Li J, Shrivastava P, Gao Z, et al. Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the Art Survey[J]. IEEE, 2004: 33-41
- [30] Feldmann K, Herbert S. Disassembly of electronic products[J]. IEEE, 1994:81-86
- [31] Yokoyama S, Ikuta Y, Iji M. Recycling system for printed wiring boards with mounted parts[C]. in Proceeding First International Symposium. Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, 1999, 814-817
- [32] 刘志峰, 李辉, 胡张喜等. 废旧家电中印刷电路板元器件脱焊技术研究[J]. 家电科技, 2007, 1: 32-34
- [33] 徐敏, 李光明, 贺文智等. 废弃印刷电路板热解回收研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 297-300
- [34] 杨强. 微波技术在环境保护中的应用[J]. 环境保护, 2001, 1: 41-43
- [35] 黄建军, 施嘉标, 孟月东等. DC arc disposal of printed circuit board[J]. Plasma Science & Technology, 2004, 6(4): 2423-2426
- [36] 何亚群, 段晨龙, 王海峰等编著. 电子废弃物资源化处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [37] 任彦斌, 夏志东, 雷永平等. 废弃印刷电路板回收处理技术简析[J]. 有色金属再生与利用, 2004, 8: 10-12
- [38] Veit H M, Diehl T R, Salami A P, et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap[J]. Waste Management, 2005, 25: 67-74
- [39] Yokoyama S, Iji M. Recycling of printed wiring board waste[C]. Proceedings of 1993

- IEEE/Tsukuba International Workshop on Advanced Robotics, Washington DC, USA, 1993, 53-58
- [40] 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): 58-61
- [41] Mou P, Wa L, Xiang D, et al. A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards[J]. IEEE, 2004, 237-242
- [42] Brandl H, Bosshard R, Wegmann M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 319-326
- [43] 周培国, 郑正, 彭晓成等. 氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中铜的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7 (12): 126-128
- [44] 潘君齐, 刘光复, 刘志峰等. 废弃印刷电路板超临界 CO₂ 回收实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2007, 41 (5): 625-627
- [45] 白庆中, 王晖, 韩洁等. 世界废弃印刷电路板的机械处理现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (1): 84-89
- [46] Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003: 243-263
- [47] 欧育湘, 赵毅, 房小敏. 溴系阻燃塑料的回收再利用[J]. 化工进展, 2006, 25 (4): 362-365
- [48] 张家亮. 印制线路板中二恶英探究[J]. 印制电路信息, 2003, 10: 26-29
- [49] 刘德勤. 热固性 SMC 综合处理技术与再生技术[J]. 建材工业信息, 2002, 9: 9-11
- [50] 陈峰. 废弃印制线路板中的环氧树脂回收处置技术[J]. 污染防治技术, 2006, 19 (5): 44-46
- [51] Mou P, Xiang D, Pan X. New solutions for reusing nonmetals reclaimed from waste printed circuit boards[J]. IEEE, 2005, 205-209
- [52] Iji M, Ikuta Y. Pyrolysis-based material recovery from molding resin for electronic parts[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(9): 821-828
- [53] 孙路石, 陆继东, 王世杰. 印刷线路板废弃物的热解及其产物分析[J]. 燃料化学学报, 2002, 30 (3): 285-288
- [54] Balabanovich A I, Hornung A, Merz D, et al. The effect of curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85: 713-723
- [55] Tange L, Drohmann D. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants-from legislation to separate treatment-thermal processes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 35-40
- [56] Dang W, Kubouchi M, Sembokuya H, et al. Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid[J]. Polymer, 2005, 46(6): 1905-1912
- [57] 刘宇艳, 孟令辉, 黄玉东等. 溶剂法回收玻璃纤维/环氧复合材料的试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37 (4): 470-472
- [58] 李健民编译. 用常压溶解法回收再利用热固性树脂复合材料[J]. 粘接, 2006, 27 (4):

52-54

- [59] 祝大同. 日本在废弃 PCB 回收、再利用方面的研究新进展[J]. 家电科技, 2005, 10: 65-67
- [60] 李建军, 黄险波, 蔡彤芝. 阻燃苯乙烯系塑料[M]. 北京: 科学出版社, 2003
- [61] 欧育湘, 韩廷解. 溴系阻燃剂与环境保护及人类健康[J]. 塑料助剂, 2005, 5: 1-4.
- [62] Tange L, Drohmann D. Waste management of plastics containing brominated flame retardants[C]. Proceedings of Flame Retardants 2002, London: Interscience Communications, 2002, 259-266.
- [63] Akiya N, Savage P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. Chemical Reviews, 2002, 102: 2725-2750
- [64] Masaru W, Takafumi S, Hiroshi I, et al. Chemical reactions of C₁ compounds in near-critical and supercritical water[J]. Chemical Reviews, 2004, 104:5803-582
- [65] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T, et al. Mechanism and kinetics of cellobiose decomposition in sub- and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 357-361
- [66] Karagoz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 108: 127-137
- [67] Karagoz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2005, 84: 875-884
- [68] Okajima I. Plastic recycling with supercritical fluids[J]. IEEE, 2001: 986-990
- [69] Park Y, Hool J N, Curtis C W, et al. Depolymerization of styrene-butadiene copolymer in near-critical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40, 756-767
- [70] 王知彩, 水恒福, 张德祥等. 水热处理对神华煤质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34 (5): 526-528
- [71] 韩布兴编著. 超临界流体科学与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005
- [72] 候彩霞, 马沛生, 樊丽华. 超临界水降解聚乙烯及聚乙烯/聚苯乙烯混合塑料的研究[J]. 环境化学, 2005, 24 (1): 47-50
- [73] 阿尻雅文, 佐藤修, 町田胜彦等. 超临界水を反应溶媒とするの PET 高速分解テレフタル酸回收[C]. 化学工学论文集, 1997, 23 (4): 505-511
- [74] Tagaya H, Katoh K, Kadokawa J, et al. Decomposition of polycarbonate in subcritical and supercritical water[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64: 289-292
- [75] Suzuki Y, Tagaya H, Asou T. Decomposition of prepolymers and molding materials of phenol resin in subcritical and supercritical water under an Ar atmosphere[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38:1391-1395
- [76] 管田孟. プラスチックからの纤维強化纤维回收再利用方法[P]. 特开平 10-87872
- [77] 孟令辉, 黄玉东, 吴国华. 超临界水对碳纤维酚醛复合材料的分解作用[J]. 复合材料学报, 2002, 19 (3): 37-41
- [78] 袁兴中, 曾光明, 李彩亭等. 废塑料裂解制取液体燃料新技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004

- [79] 郭廷杰. 日本的超临界技术在资源综合利用等方面的利用开发现状[J]. 资源节约和综合利用, 2000, 4: 15-19
- [80] 郭廷杰. 超临界技术在日本节能、环保方面的利用[J]. 节能与环保, 2002, 3: 36-38
- [81] Söderström G, Marklund S. PBCDD and PBCDF from incineration of waste-containing brominated flame retardants[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 1959-1964
- [82] 赵跃民, 王全强, 焦红光等. 废弃电路板选择性破碎基础研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34 (6): 683-687
- [83] 温雪峰, 李金惠, 邹亮等. 废印刷线路板的常温粉碎特性研究[J]. 矿冶, 2005, 14 (4): 57-61
- [84] 周翠红, 潘永泰, 路迈西等. ZKB 剪切破碎机及其性能分析[J]. 选煤技术, 2004 (6): 21-23
- [85] Zhao Y, Wen X, Li B, et al. Recovery of copper from waste printed circuit boards[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2004; 21(2): 99-102
- [86] Melchiorre M, Jakob R. Electronic scrap recycling[J]. IEEE, 1996, 28: 8-10
- [87] 王淀佐, 卢寿慈, 陈清如等. 矿物加工学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2003
- [88] Zhang S, Forssberg E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap[J]. Powder Technology, 1999, 105: 295-301
- [89] 谢广元, 张明旭, 边炳鑫等. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001
- [90] 赵明, 李金惠, 于可利等. 废印刷线路板粉碎处理中热解污染的试验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46 (12): 1995-1998
- [91] 张家亮. 耐热型环氧布基覆铜板的生产技术[J]. 印制电路信息, 2000, 10: 16-18
- [92] Webb M, Last P M, Breen C. Synergic chemical analysis the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS 1. The determination of the gases released during the thermal oxidation of a printed circuit board[J]. Thermochimica Acta, 1999: 151-158
- [93] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65: 25-40
- [94] 马俊伟, 王真真, 李金惠. 电选法回收废印刷线路板中金属 Cu 的研究[J]. 环境科学, 2006, 27 (9): 1895-1900
- [95] Li J, Lu H, Guo J, et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41, 1995-2000
- [96] Zhang S, Forssberg E, Menad N, et al. Metals recycling from electronic scrap by air table separation theory and application. The TMS Annual Meeting[C]. EPD Congress 1998, San Antonio, USA, 1998, 16-19
- [97] 陈泉源, 柳欢欢, 朱凌云. 电子废弃物回收利用的物理分选技术[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24 (11): 6-9
- [98] 《化学工程手册》编辑委员会编. 化学工程手册第 20 篇 流态化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [99] 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华主编. 资源加工学[M]. 北京: 科学出版社, 2005
- [100] 张济宇, 彭辉. 流化床二组分混合物的适宜分离气速[J]. 化学反应工程与工艺, 1996,

12 (3) : 271-280

[101] 罗国华, 张济宇, 张碧江. 气固流化床中颗粒分离研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 1995, 11 (2) : 107-119

[102] Wu S Y, Baeyens J. Segregation by size difference in gas fluidized beds[J]. Powder Technology, 1998, 98: 139-150

[103] Hoffmann A C, Janssen L, Prins J. Particle segregation in fluidized binary mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(9): 1583-1592

[104] Nienow A W, Chiba T. Fluidization[M]. 2nd Edition. London: Academic Press, 1985

[105] 金涌, 祝京旭等. 流态化工程原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001

[106] Oshitani, J, Tani, K, Kiyoshima K, et al. Separation of automobile shredder residue by gravity separation using a gas-solid fluidized bed[J]. Kona, 2003, 21: 185-194.

[107] Sekito T, Tanaka N, Matsuto T. Batch separation of shredded bulky waste by gas-solid fluidized bed at laboratory scale[J]. Waste management, 2006, 26: 1246-1452

[108] Kinoshita T, Okamoto K, Yamaguchi K, et al. Separation of plastic mixtures using liquid-fluidized bed technology[J]. Chemosphere, 2006, 63: 893-902

[109] 廖正品. 中国废弃塑料基本现状与回收处置原则初探[J]. 塑料工业, 2005, 33 (增卷): 1-7

[110] R.盖希特(德)等编. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.

[111] 王经武编著. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[112] 王顺亭编著. 树脂基复合材料[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1997

[113] Iji M. Recycling of epoxy resin compounds for moulding electronic components[J]. Journal of Materials science, 1998, 33: 45-53

[114] 赫丽华, 宁荣昌, 孔杰. 纳米粒子在聚合物增强增韧中的应用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30 (4) : 53-55

[115] 王善元著. 纤维增强复合材料[M]. 上海: 东华大学出版社, 2003

[116] 仇荣花, 朱雨田, 曾宪标等. 马来酸酐接枝聚丙烯的分子结构及反应机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1) : 67-70

[117] 杜仕国. 硅烷偶联剂的性能与应用[J]. 河北化工, 1994, 4: 35-39

[118] 普鲁特曼(美)等著. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987

[119] 戴自璋, 陆平主编. 材料性能测试[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2002.

[120] Yokoyam S, Iji M. Recycling of thermosetting plastic waste from electronic component production processes[J]. IEEE, 1995: 132-137

[121] 田宜灵, 冯季军, 秦颖等. 超临界水的性质及其在化学反应中的应用[J]. 化学通报, 2002, 65 (6) : 396-402

[122] 吕秀阳, 何龙, 郑赞胜等. 近临界水中的绿色化工过程[J]. 化工进展, 2003, 22 (4) : 477-481

[123] 孙曼灵主编. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002

[124] 朱自强编著. 超临界流体技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

[125] 潘才元主编. 高分子化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997

- [126] 施纳贝尔(德)著. 聚合物降解原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988
- [127] McMillen D F, Golden D M. Hydrocarbon bond dissociation energies[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1982, 33:493-532
- [128] Barontini F, Cozzani V, Marsanich K, et al. An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 72: 41-53
- [129] Borojovich E, Aizenshtat Z. Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds II: Pyroproducts of brominated phenols as mechanistic tools[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 63: 129-145
- [130] Hunter S E, Savage P E. Kinetics and mechanism of p-isopropenylphenol synthesis via hydrothermal cleavage of bisphenol A[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69: 4724-4731
- [131] Evans C S, Dellinger B. Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature pyrolysis of 2-bromophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 5574-5580
- [132] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant 1. Properties and synthesis reactions[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 39: 362-380
- [133] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 41: 361-379
- [134] Nose K, Hashimoto S, Takahashi S, et al. Degradation pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 120-125
- [135] Akimoto M, Ninomiya K, Takami S, et al. Hydrothermal dechlorination and denitrogenation of municipal waste plastics derived fuel oil under sub-and supercritical conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 5393-5400
- [136] Okajima I, Sugeta T, Sako T. Decomposition and debromination of flame-resistant polymers containing bromine atoms with subcritical water[J]. *Kobunshi Ronbunshu*, 2001, 58(12): 692-696
- [137] Brebu M, Bhaskar T, Muto A, et al. Alkaline hydrothermal treatment of brominated high impact polystyrene (HIPS-Br) for bromine and bromine-free plastic recovery[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 1021-1025
- [138] Lee G, Nunoura T, Matsumura Y. Effects of a sodium hydroxide addition on the decomposition of 2-chlorophenol in supercritical water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41, 5427-5431
- [139] Uchida M, Furusawa M, Okuwaki A. Decomposition of 2-bromophenol in NaOH solution at high temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003: 231-238
- [140] Sun Z, Takahashi F, Odaka Y. Effects of potassium alkalis and sodium alkalis on the dechlorination of o-chlorophenol in supercritical water[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 151-157

个人简历 在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

徐敏, 女, 1976年5月生。

1997年毕业于南京化工大学化学工艺专业, 获学士学位。

2000年毕业于南京化工大学化学工程专业, 获硕士学位。

2000年8月至2004年8月 江苏科技大学材料学院, 教师。

2004年10月进入同济大学环境学院攻读博士学位。

已发表论文:

[1] 徐敏, 李光明, 贺文智等. 废弃印刷线路板热解回收研究进展. 化工进展, 2006, 25(3): 297-300

[2] 徐敏, 李光明, 贺文智等. 废弃电子设备中塑料的回收利用. 塑料工业, 2006, 34(4): 62-65

[3] 徐敏, 李光明, 殷进等. 废弃线路板的破碎解离和气流分选研究. 环境科学与技术, 2007, 30(5): 72-74

[4] XU Min, LI Guangming, HE Wenzhi LI Hui Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Fluidization Technique. Process in Environmental Science and Technology (VOL.1), 1410, 2007 International symposium on environmental science and technology. Beijing, China, November 13-16, 2007 (ISTP 收录)

[5] 李光明, 徐敏, 杨桂兴. 建立科学规范的电子废弃物回收体系. 科学决策, 2005, 11: 46-47

[6] 黄春洁, 徐敏, 贺文智等. 电子废弃物资源化与电子产品的污染预防. 上海市化学化工学会 2005 年度学术年会论文

[7] 殷进, 李光明, 徐敏. 我国废弃塑料回收再利用的现状与对策. 江苏环境科技, 2006, 19(2): 138-141

待发表论文:

[8] 徐敏, 李光明, 李卉. Recovering metals from printed circuit boards scraps by mechanical recycling. 重庆大学学报(英文版), 已录用

专利

贺文智, 李光明, 王华, 徐敏. 印刷电路板的多侧线固体流态化气力输送分离装置及方法. 发明专利 CN100998979, 2007.07.18

书籍编写:

编写《生活垃圾处理与资源化技术手册》第五章, 冶金工业出版社出版, 2007年5月

研究报告:

《电子废弃物资源化利用项目可行性研究报告》, 2005年7月