

# 废弃线路板资源化分离过程研究

## **Study on the Separation Process of Discarded Printed Circuit Borad**

学科专业： 化学工程

研 究 生： 刘宏亮

指导教师： 干爱华 高工

曹宏斌 研究员

天津大学化工学院

二零零八年六月

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

# 摘 要

随着社会经济的迅速发展，电子产品的更新速度不断加快，给环境保护和资源回收带来了极大的压力。作为电子产品主要组成部分的线路板具有危害性和资源性的双重特点，开展有关废弃印刷电路板的回收处理技术的研究也就成为亟待解决的问题。

本论文以废弃线路板为研究对象，将废弃线路板破碎后，采用多种检测手段分析废弃线路板组成，确定其资源特性；在传统机械破碎法的基础上结合化学溶胀法，对定制的标准板和废弃线路板中金属与非金属基板的强化分离进行了研究。

实验过程中，使用溶剂 D、溶剂 F（溶剂 D 和 F 为实验室中自行配制的溶剂）和乙二醇等十种不同溶剂在一定温度和时间下浸泡定制的标准线路板，考察了不同溶剂浸泡条件对线路板铜箔与基板间剥离强度的影响，并筛选出四种有代表性的溶剂作为化学溶胀剂，即溶剂 D、溶剂 F、丙酮和水；比较了传统的机械破碎法和化学溶胀法处理线路板所需的破碎时间、颗粒的单体解离度、产品累计产率以及不同粒径下金属含量。研究结果表明：化学溶胀法能够大幅降低剥离强度，减少所需的破碎时间，在较短的时间内获得稳定的粒度分布，提高颗粒的单体解离度，溶胀剂的效果为：溶剂 D>溶剂 F>丙酮>水；浸泡时间越长，浸泡温度越高对剥离强度的降低越有利；使用溶剂 D 在 150℃，3h 或 140℃，5h 的浸泡工艺下，即可实现铜箔与基板的自动脱落。

本文所研究的化学溶胀法处理废弃线路板，实现了线路板中金属与非金属基板的高效分离，操作简单，环境污染小，能耗低，溶胀剂可以循环使用，为后续分选回收奠定了基础，是一种环境友好、经济可行的物理回收技术，具有较强的实用性。

**关键词：** 废弃线路板 化学溶胀 剥离强度 单体解离度

# ABSTRACT

Nowadays with the rapid development of social economy, electronic products are frequently upgraded, which continuously brings great pressure to the environmental protection and resource recovery. Discarded printed circuit boards (PCBs), as the main compositions of electronic products, have the double characteristics with harmfulness and resource. Therefore, the research on reuse, recycling and other forms of recovery of discarded PCBs is becoming an increasingly urgent task naturally.

In this thesis, discarded PCBs were comminuted and characterized by several analytical techniques to make sure of the composition. On the foundation of traditional mechanical treatment, the separation process of metal and nonmetal in discarded PCBs and the ordered standard boards was studied by chemical swellings.

In this experiment, PCBs were immersed in solvent D, solvent F (Solvent D and solvent F are both confected in the lab by ourselves.), ethylenediamine or other seven different solvents to study the effect of chemicals swelling on peel strength between the copper and main boards. Solvent D, solvent F, acetone, and water, were picked out as chemical swelling reagents in the experiment. The monomer liberation degree, the essential comminuting time aiming to get the certain size particles, accumulated yield and the contents of metal in particles with different diameters were all investigated after immersion using these four solvents respectively. It was shown that chemical swelling could significantly reduce the peel strength of metal and main boards, considerably reduce essential comminuting time, get a constant particle distributing in a short time and improve monomer liberation degree of the particles. The effect of these solvents in turn is solvent D, solvent F, acetone, and water. The longer the time and the higher the temperature, it was more beneficial to decrease steel strength. In the condition of 150°C & 3h or 140°C & 5h using solvent D to dip PCBs, the copper would fall away from the main boards spontaneously.

The disposals of discarded PCBs through the chemical swelling route depicted in the thesis exhibited high separating efficiency between metal and nonmetal boards, which laid foundation for latter sorting processes. In a word, the chemical swelling method is obviously characteristic of easier operation, less pollution, higher energy efficiency and recyclable solvents, which is an environmental benign, economically viable recovery technology with more practicability than traditional mechanical

process.

**KEY WORDS:** Discarded printed circuit boards, chemical swelling, peel strength, monomer liberation degree

# 目 录

第一章 文献综述 .....	1
1.1 研究背景及意义 .....	1
1.1.1 研究背景 .....	1
1.1.2 研究意义 .....	1
1.2 废弃线路板的组成 .....	2
1.2.1 部分元素分析 .....	2
1.2.2 环氧树脂 .....	3
1.2.3 固化剂 .....	4
1.2.4 固化剂促进剂 .....	4
1.3 废弃线路板的危害及应对措施 .....	5
1.3.1 废弃线路板的危害 .....	5
1.3.2 国内外的应对措施 .....	6
1.4 废弃线路板资源化回收方法简介 .....	7
1.4.1 机械法 .....	7
1.4.2 火冶法 .....	12
1.4.3 湿法冶金回收 .....	12
1.4.4 氨—硫代硫酸盐浸出法 .....	14
1.4.5 生物法 .....	14
1.4.6 液膜萃取法 .....	15
1.4.7 热解法 .....	16
1.5 我国电子电器废弃物处理处置存在的问题 .....	18
1.6 本文的主要研究内容 .....	18
第二章 实验原料及研究方法 .....	20
2.1 实验原料、试剂和仪器 .....	20
2.1.1 原料来源 .....	20
2.1.2 实验试剂 .....	21
2.1.3 实验仪器 .....	21
2.2 实验方法 .....	22
2.2.1 拆解 .....	22
2.2.2 化学溶胀 .....	22

2.2.3 破碎和筛分 .....	22
2.2.4 实验中的表征方法 .....	23
<b>第三章 废弃线路板的组成分析 .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 废弃线路板组成元素分析 .....</b>	<b>26</b>
3.1.1 X 射线荧光光谱分析结果 .....	26
3.1.2 原子发射光谱全扫描分析结果 .....	26
3.1.3 金属元素定量分析结果 .....	27
3.2 废弃线路板的 X 射线衍射分析结果 .....	27
3.3 废弃线路板的热重分析结果 .....	28
3.4 废弃线路板的傅立叶红外光谱分析结果 .....	29
3.5 废弃线路板的组成 .....	29
3.6 本章小结 .....	30
<b>第四章 机械法处理废弃线路板的研究 .....</b>	<b>31</b>
4.1 铜箔与基板间的剥离强度分析 .....	31
4.2 破碎时间的优化 .....	32
4.3 破碎产品累计产率分析 .....	33
4.4 破碎产品解离状况分析 .....	34
4.5 不同粒级下金属含量分析 .....	37
4.6 本章小结 .....	39
<b>第五章 化学溶胀法处理废弃线路板的研究 .....</b>	<b>40</b>
5.1 化学溶胀剂的筛选 .....	40
5.2 化学溶胀对剥离强度的影响 .....	41
5.2.1 浸泡温度对剥离强度的影响 .....	41
5.2.2 浸泡时间对剥离强度的影响 .....	44
5.3 化学溶胀对破碎时间的影响 .....	47
5.4 化学溶胀对破碎产品累计产率的影响 .....	48
5.5 化学溶胀对破碎产品解离状况的影响 .....	50
5.6 不同粒级下金属含量分析 .....	54
5.7 化学溶胀降低剥离强度机理性探索 .....	56
5.8 本章小结 .....	57
<b>第六章 结论与建议 .....</b>	<b>58</b>

6.1 结论 .....	58
6.2 建议 .....	58
参考文献 .....	60
附 录 .....	65
发表论文和科研情况说明 .....	66
致 谢 .....	67



## 第一章 文献综述

### 1.1 研究背景及意义

#### 1.1.1 研究背景

当今世界，电子制造业正以惊人的速度发展着。市场的扩大与技术创新进一步促使报废电子电器设备总量的增加。如何处理这些电子废物已经成为我们必须面对的棘手问题。发达国家平均每人每年产生14~20kg电子废料<sup>[1]</sup>，全世界每年产生上亿吨电子废料。从2003年起，我国每年至少有500万台电视机、400万台冰箱、500万台洗衣机报废。欧盟将电子废料分为十大类：大型家电、小型家电、IT和通信设备、音视频设备、照明设备、电动工具及玩具、休闲及体育设备、医疗设备、监控设备、自动贩卖机。据有关资料显示，已经淘汰和在未来三年即将淘汰和报废的电脑将达到10亿台之多，再加上大量的其它废弃的电器（如电视机、音响设备等）以及电子产品生产过程中产生的废弃物，构成了价值最高又最难处置的一类固体废弃物——电子垃圾，给固体废弃物的处置增加了新的课题<sup>[2, 3]</sup>。据了解，仅北京市，一年产生的电子废弃物就达5000吨。这些电子垃圾五花八门，包括各种各样的废弃电脑、电视机、复印机、传真机、打印机、电话机、蓄电池以及一些企业、事业单位淘汰的精密仪器仪表和通讯设施等等<sup>[4, 5]</sup>。

#### 1.1.2 研究意义

目前，电子废弃物在生活中的比例越来越大，原来的焚烧和掩埋的处理方法已不再适用，随着人们环保意识和能源意识的增强，合理的处置这些废弃物是当前一个重要问题。因此，无论从资源的持续发展综合利用还是从环境保护角度来说，寻求一种有效回收这些废弃物的方法已势在必行。

印制线路板是电子工业的基础，目前已经称为绝大多数电子产品达到电路互连的不可缺少的主要组成部件，从计算机、电视机到电子玩具等，几乎所有的电子产品中都有印制电路板。目前，线路板的生产呈急剧增长之势。世界印刷线路板工业的平均年增长率为81.7%，我国的年增长率为14.4%。迄今为止，全球约40%的线路板都在中国生产，我国已成为全球第二大线路板生产国<sup>[6]</sup>。过去，填埋是处理废弃线路板的主要方法，爱尔兰环境署1987年的一份报告表明<sup>[7]</sup>，91%的市政垃圾是通过填埋处理，其中电子废料对环境造成了很大的危害：塑料板难

以降解, 重金属污染环境等。随着垃圾与日俱增, 垃圾填埋场对环境的污染日益严重, 可用的垃圾填埋场越来越少。

对于我国来说, 形势更为严峻。目前, 我国废弃线路板的产生主要有三个来源: (1). 线路板生产加工过程产生的不良产品和边角料, 以及线路板安装过程中产生的瑕疵产品; (2). 来自废弃电子电器产品中的线路板; (3). 国际走私渠道 (包括通过一般贸易或加工贸易形式以旧机电产品进入国内的电子电器废物, 其中含有相当数量的废弃线路板)。不仅国内电子废料产生量急剧增加, 国外也大量输入, 电子废料产生量最大的美国对电子废料主要采取出口处理, 其中80%被运到亚洲, 其中90%丢弃在中国<sup>[8]</sup>。

废弃线路板数量大、潜在价值高和环境危害大等特点使得废弃线路板资源化具有重要的回收价值和环境保护意义<sup>[9]</sup>。国家发改委2004年组织实施的资源综合利用关键技术国家重大产业技术开发专项中, “印刷线路板回收利用与无害化处理技术”属于“再生资源综合利用技术”的重点开发内容之一。国家从政策上支持废弃线路板的资源化研究, 同时废弃线路板所含的潜在价值无形中也促成社会各界积极开展相关技术研究。

废弃线路板作为废料的同时也是一种宝贵的资源。据报道, 1吨废电路板可以分离出129.73kg铜、0.4536kg黄金、19.96kg锡。而且电子废弃物中的金属纯度非常高, 比如一些金元件的纯度可达到99.999%<sup>[10]</sup>。所以, 电子废弃物也被称为是一种“高品位的矿石”。但国内在电子电器生产过程中技术和管理落后, 回收项目窄、效率低, 二次污染比较严重, 所以有必要对目前电子废料的回收方法进行研究。

## 1.2 废弃线路板的组成

废弃线路板是玻璃纤维、强化树脂和多种金属的混合物, 属典型的电子废弃物。普通线路板中含有大量对人体有毒有害的化学物质, 比如个人电脑(PC)中, 制造一台PC需要700多种化学原料, 其中半数以上对人体有害。

### 1.2.1 部分元素分析

表1-1列举了PC中的集成印刷电路板部分元素组成及含量<sup>[11]</sup>。PC的显示器特别是CRT显示器中则含有大量的汞、铅、镉、铬等有毒或有害的物质。如果不妥善处理与处置, 不但会造成有用资源的大量流失, 而且其所含有镉和溴化阻燃剂等属致癌、致畸、致突变物质, 汞、铅等重金属也会对环境 and 人类健康产生严重的危害。

表1-1 电脑中印刷电路板中部分元素组成

Table 1-1 Composing elements in PCB of PC

元素成分	含量/%	元素成分	含量/%
Ag	0.33	Se	0.0041
Al	4.7	Fe	5.3
As	0.01	Ga	0.0035
Au	0.01	Mn	4.7
S	0.1	Mo	0.003
Ba	0.02	Ni	0.47
Be	0.00011	Zn	1.5
Bi	0.17	Sb	0.06
Br	0.54	Zr	0.003
C	9.6	Sr	0.001
Cd	0.015	Sn	1.0
Cl	1.74	Te	0.0001
Cr	0.05	Ti	3.4
Cu	26.8	Sc	0.0055
F	0.094	I	0.02

从表1-1结果可以看出，废弃线路板中仅铜的含量就高达20%以上，另外还有铝、铁等金属及微量的金、银等稀贵金属。因而废弃线路板具有比普通城市垃圾高得多的回收价值。根据金属含量的不同，有研究估计，每吨电子废弃物价值达几千美元<sup>[12]</sup>，甚至高达9193.4美元<sup>[13]</sup>。若再考虑到电子废弃物中有较高价值且仍可以继续使用的部分元器件，如内存条、微芯片等，电子废弃物具有很高的潜在价值，蕴藏着巨大的商机，回收利用的前景广阔。

## 1.2.2 环氧树脂

环氧树脂是构成电路板基板的主要组成部分之一，它是指在分子结构中含有2个或2个以上环氧基的一类高分子化合物。由于环氧基的化学活性，可借助固化剂使其开环、交联，生成体型网状结构化合物，因此环氧树脂归属于热固型树脂<sup>[14]</sup>。

一般常用的环氧树脂为双酚A型环氧树脂。其分子结构中的双酚A骨架赋予机械性和耐热性；羟基、醚键、环氧基赋予高粘合力；醚键赋予耐化学药品性；亚甲基赋予柔顺性。

为了满足印刷电路板安全防火要求，必须在环氧树脂体系中加入阻燃剂，这

就促进了溴化环氧树脂的广泛应用。但是,某些溴化结构在燃烧过程中会生成较多的遮蔽性烟雾,腐蚀性气体和某些有毒产物,如多溴二苯醚(一种阻燃剂)可生成多溴化二苯并二恶烷及多溴化二苯并呋喃。

### 1.2.3 固化剂

环氧树脂本身是一种热塑性高分子预聚物,单独存在时几乎没有使用价值,只有加入固化剂,发生固化反应,使之交联形成网状立体结构的化合物,才能体现出各项优良性能。因此,环氧树脂的应用及固化产物的性能对固化剂的依赖性很大。

环氧树脂固化剂是通过活基团—环氧基开环来实现交联固化的,固化物收缩小,具有较高的机械强度,优良的耐化学药品性能、介电性能。双氰胺是一种常用固化剂,不可燃,熔点207~209℃。

环氧树脂固化剂,种类繁多。环氧覆铜板常用的固化剂,主要有胺类固化剂、高分子类固化剂等。其中有双氰胺(Dicy)、二氨基二苯砜(DDS)及线型酚醛树脂(Novolac)。

### 1.2.4 固化剂促进剂

在配制环氧树脂胶液时,希望胶液相对稳定,有较长的贮存期,以便于胶液和粘结片的存放和管理。在覆铜板压制过程中,又希望树脂体系能够尽快地进行交联固化,以缩短时间,提高生产效率。因此,在配制环氧树脂胶液时,通常采用固化促进剂,通过促进剂的作用,加速环氧树脂和固化剂之间的交联反应。固化促进剂的用量,应根据工艺要求来确定和调整。在覆铜板生产中,通常采用咪唑类促进剂,如2-甲基咪唑、2-乙基,4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基,4-甲基咪唑等。

废弃线路板的特点是极大的多相性和相对高的复杂性。对集成废线路板而言,复杂程度更大一些。特别是无机物的水平是不同的,贵金属以及铜、焊锡、各种合金成分、有色金属和黑色金属的水平相对较低。所以,废弃线路板中存在的材料和元件的固有物理和化学性质存在很大的差异,而实际上电子废弃物作为一个整体,允许将它们分离成各自不同的部分的回收方法。诸如材料密度、导电性、聚合重整、游离尺寸、化学活性、阳电性和对磁场的响应等特点最终决定了使用的机械法和湿法冶金分离路线。目前,潜在的回收技术和设施已经逐渐被开发用于探索这些材料性质的差异。表1-2中给出了废弃线路板中存在的材料的密度范围。

表1-2 废PCB中材料的密度范围

材料	比重范围/(g·cm <sup>-3</sup> )
金、钨、钼	19.3~21.4
铅、银、铂	10.2~11.3
镁、铝、钛	1.7~4.5
铜、镍、铁、锌	7~9
玻璃增强塑料理GRP	1.8~2

### 1.3 废弃线路板的危害及应对措施

#### 1.3.1 废弃线路板的危害

在生产一台电脑所用的1000多种化学原料中,大约有40种原料是对人体有较大毒害和对环境有较大破坏作用的物质。电脑废弃后,这些物质如果没有得到合理处置,对环境的危害极大<sup>[15, 16]</sup>。废弃线路板中除了价值不菲的贵金属和稀有金属之外,也有一些对环境造成很大危害的重金属,如铅、铬、镉、汞等。此外,还有含卤族元素的阻燃剂等有害物质。这意味着:废弃线路板如果随意堆放或填埋,所含的重金属可能会渗入地下水,造成潜在危害;如果燃烧,线路板中的含卤族元素的阻燃剂会产生致癌物质,能放出大量有害废气,破坏臭氧层并能形成酸雨,对人类的健康和周围环境都会造成严重的威胁。例如,一台阴极射线管式的电脑显示器中含有约1kg铅,主要存在于显示器玻璃中,如果通过掩埋方式处置这些废玻璃,废玻璃中的铅等重金属元素将慢慢渗透到土壤中,从这些土壤中生长的各种植物(包括粮食)中的含铅量将大大增加。

目前废弃线路板对我国环境和生态及人类健康造成的危害已非常严重,主要原因是缺乏科学的合乎环保要求的技术,国内很多个体企业为了牟取暴利,采用简单的酸溶或简单的燃烧等方法从线路板中提取贵金属,产生的废水、废气和废渣不加处理直接排放,对周围的生态环境已经造成严重的危害。有关部门对长期非法处理电子废弃物的广东潮阳贵屿镇河岸沉积物抽样检测显示,对生物体有严重危害的重金属钡的浓度10倍于EPA认定土壤污染危险临界值、锡为152倍、铬为1338倍、铅为危险污染标准的212倍,而水中的污染物超过饮用水标准达数千倍<sup>[17]</sup>。另外由于发达国家环保法规较严格,处理电子废弃物的费用很高,通常安全处理1吨有毒废物需2000多美元,而向境外倾倒每吨有毒废只需要几十美元,所以某些发达国家和企业就不择手段地将垃圾转运到法规相对不严的发展中国

家和地区。据美国五个环境团体的报道称,美国西部50%~80%的电子废弃物最终转移到中国、巴基斯坦和其他发展中国家<sup>[18]</sup>,而我国则是最大的受害者。

目前,电子废弃物污染问题已成为一个全球性的课题。鉴于电子废弃物所具有的对环境潜在的污染大与资源化再生价值高的双重特性,各国制定出一系列有针对性的法律法规对废弃的电子电器进行管理。

### 1.3.2 国内外的应对措施

瑞典是最早立法实践和推动延伸生产者责任原则的国家之一<sup>[19]</sup>,在2000年制定了电子废弃物管理法,2001年开始实施,法规要求用户在产品废弃时送还零售商或指定的回收机构,处理费用由地方政府或生产者承担,同时禁止填埋、焚烧或非法处理电子产品;2000年4月,美国国家电子产品全程化服务活动项目(NEPSI)开始实施<sup>[15]</sup>,该项目的目标是,就美国废弃电子产品如何管理达成一致;日本于1998年制定并于2001年4月开始实施《家用电器回收利用法》,2003年10月通过实施《主动收回和循环利用个人计算机的政法规定》<sup>[20-22]</sup>。奥地利在20世纪90年代中期出台了针对灯具和白色家电的回收法案,1994年又提出了新的电子产品的法令草案;比利时1998年颁布了黑色家电和白色家电的回收处理法案;丹麦1999年出台了新的电子废弃物管理条例;意大利1997年制定了几类耐用家用电器的回收处理法案;荷兰1998年颁布实施了一项家电回收法;瑞士1998年开始实行电子废弃物管理法;此外,奥地利、丹麦、瑞典等国还出台了有关限制生产者在产品制造过程中使用铅、铬、汞等有害物质的法规。英国、法国、西班牙、葡萄牙等国虽然政府不打算立法强制厂商承担电子废弃物的回收处理责任,但是要求产业界按照资源原则协议组成国内电子废弃物管理的机构和执行办法。2004年8月13日,欧盟的《电子垃圾处理法》出台,并于1年后正式实施,它的出台是依据2002年欧盟的两个指令完成的,即2003年2月,欧盟正式颁布了《报废电子电器设备指令》(WEEE指令)和《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(RoHS指令)<sup>[23,24]</sup>。WEEE指令要求欧盟成员国确保到2005年8月13日,生产者对废弃后的家用电子产品承担部分回收、处理和处置的责任。RoHS指令要求欧盟成员国确保从2006年7月1日起,投放于市场的新电子电器设备不包括铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚和聚溴联苯等六种有害物质。

我国是家用电器生产、消费和出口大国,为积极推动废弃电子电器的资源化处理处置,也制定了相关的法律法规<sup>[25]</sup>,2004年初,信息产业部根据《清洁生产促进法》、《固体废物污染环境防治法》等有关法规,制定《电子信息产品污染防治管理办法》,并于2005年1月1日起施行。这被业内专家看作中国政府积极应对欧盟两个指令的最主要动作。另外,我国首个《电子废弃物污染环境防治管理

办法》（简称《办法》）即将正式推出。按照该《办法》，环保部门将对已报废的电冰箱、洗衣机、电视机等电子垃圾的回收、贮存、拆解、利用及处置实施全程监控。一个由国家发改委会同有关部门起草的《废旧家电及电子产品回收处理管理条例》（征求意见稿）也已通过审查阶段，不久后也将正式公布。专家表示，两个法规的区别在于，前者侧重电子垃圾回收环节中的污染防治，后者则明确要求生产商、销售商及消费者负有回收废旧家电的义务和责任。

面对电子垃圾给环境和人类生活带来的压力，单凭借法律的约束力是不够的。目前各国的科研工作者都在探寻一种科学而经济的处理方法，一些具有潜在实用价值的回收方法不断被提出。

## 1.4 废弃线路板资源化回收方法简介

废弃线路板的资源化技术，就是将废旧线路板中的有用组分，根据各个组分的性质，把它们分离提纯出来。根据分离原理的不同，资源化技术分为机械物理处理技术、化学处理技术、热处理技术、生物处理技术等。化学方法通常指湿法冶金，比如酸洗法、溶蚀法。热处理方法比如高温裂解、焚化和冶炼法等。在实际操作中，为了得到不同的富集体，有些方法是反复交叉使用，通常不仅仅是某一个方法的单独使用，而只是以某种方法为主。

### 1.4.1 机械法

废弃线路板的机械回收法主要是指利用电子废弃物各组分间物理性质的差异对它进行拆解、破碎、分选等机械处理过程。近几年，随着科技的不断进步，人们对废弃线路板回收的要求不断提高，以求实现环境和经济的双重效益，最大限度回收金属的同时使用无毒试剂和尽量低的能量。废弃线路板具有金属含量高，解离度大，粒径大小适合得到高纯度金属等特性，通过对一些采矿行业中应用的矿石分选技术的改进，物理法不仅作为化学法的预处理方法，在直接回收方面也发展很快。物理方法由于成本低，操作简单，不易造成二次污染，易实现规模化生产等优势，因此得到了长足的发展<sup>[26, 27]</sup>。

但机械回收法只能得到含有一定杂质的金属或非金属的富集体，仍需进一步处理。回收时先将废弃线路板拆解，分类检测，选出可重新使用和需进一步回收的部分。然后根据物料的物理性质选择破碎的方法，将物料破碎到较小的粒径。最后根据材料间物理特性的差异，一些以密度、导电性、磁性、表面特性等作为分选手段。机械破碎法的常规步骤包括<sup>[28]</sup>：拆卸、破碎、分选和金属的后续处理。机械处理法中用到的机械设备主要有：(1).破碎设备，有锤破碎、锤磨机、切碎

机和旋转破碎机等；(2).分选设备（电选、磁选和比重分离设备），有涡流分选机、静电分选机、风力分选机、旋风分离器、风力摇床等。整体的流程如图 1-1 所示。

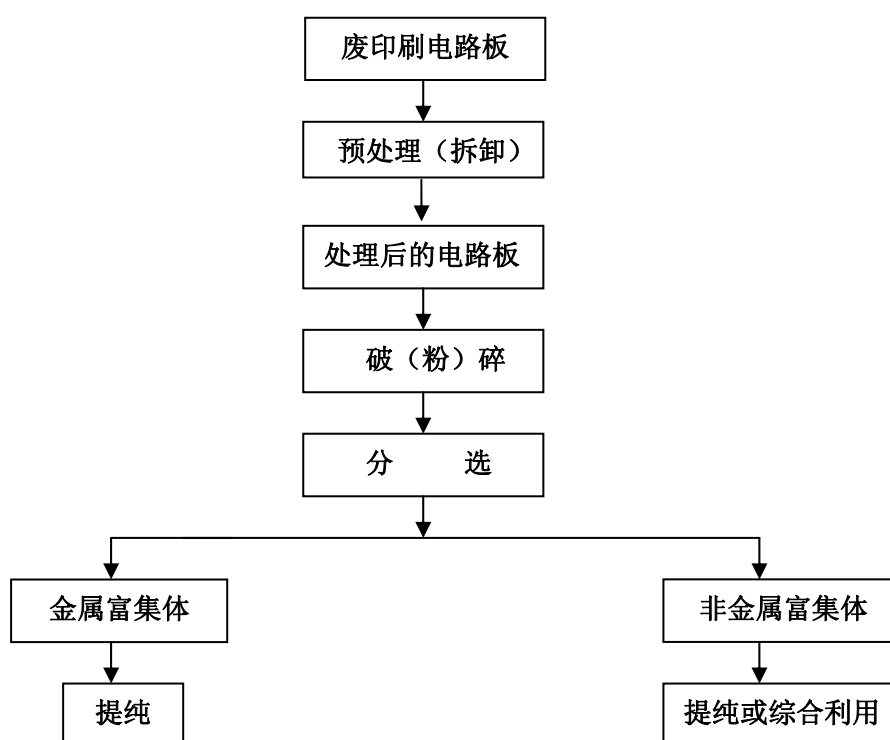


图 1-1 机械法处理废电路板的流程

Fig.1-1 Flow of mechanical recycling of discarded PCB

#### 1.4.1.1 拆卸

废弃线路板上附着多种电子元器件，如变压器、电池、电容、晶体管等，这些元器件中含有铅、汞、镉等多种重金属和有害物质，处理时可预先将其拆解下来单独进行处理，这样不仅能富集回收物质，还可以防止对后续工艺的污染，减少处理成本。目前，拆卸一般由手工完成，但随着废弃线板数量的日益增多，必须考虑拆卸的效率问题。另外，拆卸时还不能损坏电子元器件，因此采用自动拆卸的方法更符合机械化的发展要求。

日本 NEC 公司开发了一套自动拆卸废弃线路板中电子元器件的装置<sup>[29]</sup>，这种装置主要利用红外加热和两级去除的方式（分别利用垂直和水平方向的冲击力作用）使穿孔元件和表面元件脱落，不会造成任何损伤。然后再结合加热、冲击力和表面剥蚀技术，使线路板上 96% 的焊料脱焊，用作精铅和锡的原料。

德国的 FAPS 一直在研究废弃线路板的自动拆卸方法<sup>[30]</sup>，采用与线路板自动装配方式相反的原则进行拆卸，先将废线路板放入加热的液体中融化焊料，再用一种 SCARA 机械装置根据构件的形状分检出可用的构件。



现在,自动拆卸技术还处于可行性研究阶段,其发展受技术和经济两方面因素的制约。

#### 1.4.1.2 破碎

单体的充分解离是实现高效机械分选的前提,破碎是实现单体解离的有效方法。因此,根据物料的物理特性选择有效的破碎设备,进一步选择物料的破碎粒度范围,不仅可以提高破碎效率,减少能源消耗,而且还能为不同物料的有效分选提供前提和保证。

清华大学温雪峰等<sup>[31]</sup>比较了锤式粉碎机、振动磨和微粉碎机在常温条件下的粉碎效果,发现在高速冲击粉碎下,解离以脱离解离为主、分散解离为辅;采用剪切、摩擦粉碎时,以分散解离为主、脱离解离为辅。

常温下粉碎废弃电路板易产生许多问题,如冲击热解、有害气体产生和较低的粉碎效率等。清华大学邹亮等<sup>[32]</sup>以液氮低温冷冻粉碎系统,研究了不同温度、不同冷冻时间对破碎产品累积产率、颗粒表面形态和性质、解离度以及粉碎效果综合指标的影响,发现低温冷冻使线路板表现出脆性,在预冷温度为-120℃,冷冻时间为5min时,可以获得较多细粒级产品、较平滑的颗粒表面和较高的解离度。

由于线路板本身具有较强的韧性和硬度,常温下破碎对破碎机的损耗很严重,特别是使用剪切式破碎机时,刀片的使用寿命较小,使用液氮低温冷冻粉碎系统能够降低所需的破碎强度,但是液氮低温粉碎对粉碎设备的密封性要求较高,整套设备的经济成本较高,目前尚处于研究阶段。

#### 1.4.1.3 分选

废弃线路板的特征是成份的显著差异性。其有机物和无机物组成极端多样化。因废弃线路板多样的物种,提供了通过机械回收和分选的可能性。通过分选,可以得到各种物质的富集体,经后续精炼处理使其浓度性能等指标达到一定标准便可重新投入使用。机械分选主要利用物质间的物理性质差异(如密度、电性、磁性、形状及表面性质等)来实现不同物质的分离。目前常用的机械分选有密度分选、磁电分选和气流分选等。

##### (1).密度分选法

由于电子废料中各组分密度大小不同,因此可在一定设备中利用重力或水流、气流进行组分分离<sup>[33]</sup>。颗粒的运动不仅取决于物料的密度,还与颗粒的大小、形状等因素有关。一般来说,大颗粒运动受到的影响更大<sup>[34]</sup>。在这类处理技术的利用中,对于不同组成的电子废料,回收方法也不同。比如废弃电脑主要含有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)材料(密

度在 $1.0\sim 1.5\text{g/cm}^3$ ), 印刷电路板主要是环氧树脂加固的玻璃纤维(密度 $1.5\sim 2.0\text{g/cm}^3$ )。在使用浮选法分离时, 工艺就不尽相同。一般对粒径小于 $2\text{mm}$ 的金属颗粒可基本分离<sup>[35]</sup>。

Zhang等<sup>[36]</sup>提出的涡流分离法使用切割、造粒对电子废料进行预处理, 由于金属与非金属载体(塑料等)的连接并不像在自然界中的金属矿石中那样紧密, 预处理后金属和塑料可以基本分离, 进入涡流分离设备后, 金属和塑料颗粒被分入不同的收集盒, 可基本分离完全; 得到的金属颗粒经锤磨达到合适粒径, 通过进一步分离纯化可获得纯度较高的金属产品。他们指出, 金属颗粒的形态分布取决于破碎方式和分离方法, 分离方法的选择将直接影响回收效果。

清华大学<sup>[37]</sup>提出从富含铜的电子废料中回收金属和非金属材料的工艺: 首先用破碎机将富含铜的电子废料进行粗破碎, 再利用磨粉机进行破碎, 粗破碎和磨粉过程中加喷水或喷雾, 将电子废料制成粉体, 使得电子废料中的金属和非金属以微粒的形式析出; 将磨粉后的电子废料送入摇床中, 以水为介质进行重力分选, 将电子废料粉末中的金属和非金属分开; 最后采用转炉将分选后的金属粉末铸成电解阳极, 用电解法提纯铜, 采用湿法冶金技术提炼阳极泥中的金、银、铂、钯等贵金属。

Mohabuth等<sup>[38]</sup>提出了垂直振动分离方法: 利用密度的不同, 在水中将粒度相近的塑料和铜颗粒进行垂直振动分离, 可将二者分层。同时他们发现: 低频振动下, 铜颗粒会富集到塑料层的表面; 高频振动下, 铜颗粒会富集于两层塑料中间, 形成“三明治”结构。这种方法简单易操作, 但还停留在实验室研究阶段。

密度分离操作简单, 不易对周围环境造成二次污染。但是不能得到纯度较高的金属, 需要进一步处理。密度分离不仅取决于颗粒之间的密度大小, 同时也受到颗粒粒径和形状的影响, 对废弃物的预处理提出更高的要求。

## (2).磁电分离法

很早就有利用磁性来分离回收铁等磁性金属的应用研究。近10多年, 一种利用永磁体的分离技术在回收产业界迅速发展, 最早是用于汽车及市政固体废弃物的回收中, 继而发展到电子废料等各种废物的回收中。当导电的物料颗粒暴露在不断交互变换的磁场中时, 会产生感应电流, 形成与外加磁场相反的磁场。这种外加磁场与感应电流之间相互作用会产生电动力学运动, 利用电动力学运动进行分离。

Zhang等<sup>[39]</sup>用电动力学分离法处理含铜质量分数11%、铝质量分数7%的废料, 可将出料纯度提升到34%的铜和22%的铝, 回收率达到87%~99%。对大多数固体电子废弃物, 用该法能回收95%~99%的铜。

温学峰等<sup>[40]</sup>使用滚筒静电分选法：先让物料通过高压电场，再让所有颗粒与接地圆筒接触，这样导体物料所带的电荷很快就会消失，而非导体物料则能长时间地保留所带电荷，利用这一原理可实现金属与非金属的分离。经过粗破碎和细破碎后，印刷电路板中大部分金属与非金属基本解离，而且两类物质的导电性差别显著，十分适合于静电分选。通过静电分选，铜和铝的回收率分别达到95%和90%。对于细粒级物料，分选效果不好，他们建议改用摩擦电选或浮选的方法进行金属富集体的有效回收。

电磁分离法有较高的回收能力，对能量的需要较低，且不会造成二次污染。同时分离效率只与物料之间的导电性有关，与颗粒的形状无关。但是与密度分离相同，不能得到纯度较高的金属，需要进一步处理。

### (3).光学成像分离法<sup>[36]</sup>

光学成像分离是通过测量颗粒的颜色、材质、形态、传导性等性质借助电脑进行高质量的分类，从而将混合物料分离为高纯组分。随着CCD传感器、电脑、软件技术的发展，光学成像分离方法正逐渐用于回收和采矿业界。德国开发的此类设备通过装备10亿色的高速相机和电导传感器，可以识别出不同的金属，能以10吨/小时的速度处理大小为5~50mm或10~100mm的物料流。

#### 1.4.1.4 机械法存在的问题

机械法具有回收率高（一般达到80%以上）、环境友好等优点。但废弃线路板机械处理工艺依然存在着许多的问题：

##### (1).单体解离不充分

机械法回收废弃线路板有一个前提，就是在机械破碎的条件下可以保证充分的单体解离。要满足这个前提，破碎设备必须满足两个要求：

I.破碎充分、均匀。只有所有的颗粒都达到目标粒径，才能保证各金属单体充分解离，集中于各自的粒级内。这在实际中是很难实现的。通常金属分布于各粒度中，并没有得到充分的解离。

II.破碎能够破坏金属与非金属的结合，保证金属与非金属的解离。然而，非金属与金属分布类似，比较均匀，不能实现金属与非金属的分离。

##### (2).二次污染严重

在PCB的机械破碎过程中，很容易对物料进行过粉碎，从而产生大量含玻璃纤维和树脂的粉尘，并伴随有一定量有毒气体产生。在实际的PCB破碎过程中，冲击锤与物料迅速作用，物料局部范围内能量积累，局部温度将达到PCB的热解温度，局部发生复杂的热解反应，产生有毒气体，这些气体与破碎过程中产生的粉尘混合，如不妥善处理直接排入大气，将严重恶化破碎环节的工作环境。

## 1.4.2 火冶法

火法冶金技术是最早用于从电子废弃物中提取贵金属的技术,也是目前用于工业回收废电脑及其配件金属的技术,主要有焚烧熔出工艺、高温氧化熔炼工艺、浮渣技术、电弧炉烧结工艺等。

火法冶金的基本原理是利用冶金炉高温加热剥离非金属物质,贵金属熔融于其他金属熔炼物料或熔盐中,再加以分离。非金属物质主要是印刷电路板上的有机材料,一般呈浮渣物分离去除,而贵金属与其它金属呈含金态流出,再精练或电解处理。火法冶金有焚烧熔出工艺、高温氧化熔炼工艺、浮渣技术、电弧炉烧结工艺等。火法冶金提取贵金属具有简单、操作方便和回收率高的特点<sup>[41]</sup>,但是也存在以下缺点<sup>[42]</sup>:

(1).电子废弃物如印刷线路板上的粘结剂和其他有机物等经焚烧会产生大量有害气体形成二次污染;

(2).大量浮渣的排放增加了二次固体废弃物,同时浮渣中残存的一些有用金属也被弃掉;

(3).能耗大,处理设备昂贵,经济上获益不高。因此火法冶金的应用要从效益与经济方面综合考虑。

目前该方法已经逐渐被淘汰。

## 1.4.3 湿法冶金回收

湿法处理是一种相对较快的提取贵金属的方法。它将破碎后的电子废弃物颗粒浸入溶液中,借助于氧化、还原、中和、水解、络合、萃取等过程,对原料中金属或化合物进行提取和分离,得到金属或化合物。湿法与火法相比,具有废气排放少、提取贵金属后的残留物易于处理、经济效益显著、工艺流程简单等优点。目前的研究主要集中在:

(1).在一定的温度和压力下,选择合适的浸滤溶液;

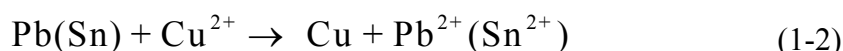
(2).优化萃取过程操作。目前主要应用于全湿法和回收贵金属两方面。

### 1.4.3.1 全湿法

全湿法<sup>[43]</sup>处理工艺利用原料中存在的元素,通过自身的氧化还原反应去除杂质。印刷电路板料中主体金属元素为铜,同时含有 Pb、Sn 等杂质元素。在一定条件下根据原料中 Pb、Sn 含量的不同,选择合适的氧化剂,浸出一定量的 Cu:



当溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  达到一定量时即可自动发生如下反应:



通过控制溶液中氧化剂的加入量,使得该反应的最终结果是 Pb、Sn 被溶解脱落,从而使 Cu 与 Pb、Sn 元素分离。得到的 Cu 屑经过虑、洗涤、烘干等操作,可以得到高纯度的铜。

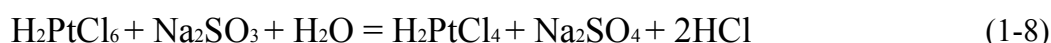
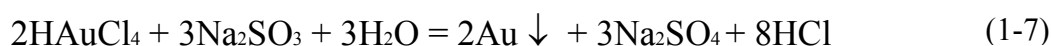
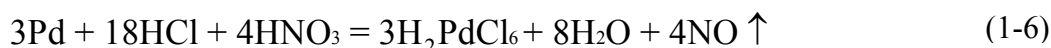
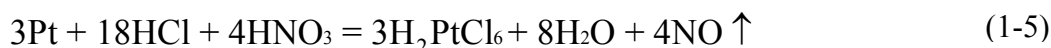
浙江省冶金研究院提出一种电子废料的贵金属回收再生方法<sup>[44]</sup>:先将废电子元件磨成粉状,经过磁选筛分得到含贵金属的粉料;然后在装有贵金属粉料的容器中依次加入盐酸、络合剂,在加热条件下滴加双氧水后浸出至少 15h,抽去上清液得到浸出液;在上述浸出液中加入铁粉,得到贵泥;最后对贵泥进行精提。

### 1.4.3.2 回收贵金属

目前发展的湿法浸出贵金属工艺主要有<sup>[45, 46]</sup>:

- (1).英国利物浦大学的 Sun, Elaine Y L 提出的浸出—电解提取贵金属技术;
- (2).前西德中央固体物理与材料研究所的 Gloe.K 等于 90 年代初研究退出的硝酸—盐酸/氯气联合浸出工艺;
- (3).周全法论文中提出的双氧水—硫酸湿法工艺;
- (4).鼓氧氰化工艺;
- (5).1996 年巴西圣保罗大学的 Soares Tenorio 等在前人研究的基础上改进推出的一项浸取工艺,该工艺针对影响贵金属浸取的其他有色金属采用有效的物理方法—重力分选、磁选和静电分选将他们有效分离,使后面的浸取工艺简化,浸取率提高,在生产实际中得到应用。

湿法冶金技术的基本原理主要是利用贵金属能溶解在硝酸—王水或其它溶金试剂(含硫试剂、卤素试剂等)溶液的特点,将贵金属与其他物质相分离并从溶液中予以回收。湿法冶金中最常用到的是硝酸—王水浸出工艺,硝酸—王水湿法冶金从废弃线路板中回收金发生的一系列主要化学反应如下:



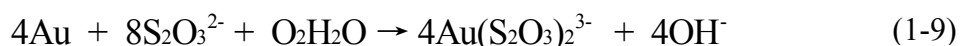
湿法冶金工艺包括预处理、浸金和沉淀三个步骤。挑选电子废弃物中含贵金

属的线路板，用破碎机破碎至一定粒度，然后加热至400℃左右除去有机物。将经与预处理的部件浸泡在一定摩尔浓度的热硝酸溶液中并加热，贵金属银、贱金属和金属氧化物溶解在热硝酸溶液中，过滤，得到含银及其它有色金属的硝酸溶液，用电解或电化学方法回收银。用王水继续浸泡线路板，金、钯和铂等溶于王水溶液中，过滤，滤液经蒸发浓缩后，用亚硫酸钠或草酸、甲酸、硫酸亚铁等还原剂沉淀滤液中的金，然后用萃取或氨水沉淀溶液中的钯和铂。

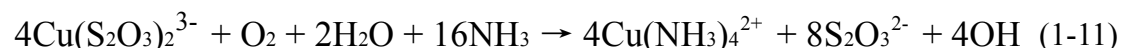
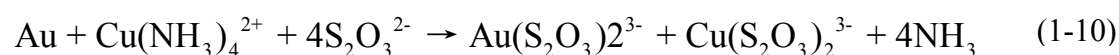
综上所述，湿法处理缺点包括处理前需将复杂的电子废弃物破碎成颗粒，不能直接处理；部分金属的浸出效率低，作用有限，如贵金属被耐腐蚀材料陶瓷等包裹，则很难被处理；处理用浸滤溶液普遍带有强腐蚀性，可与金属反应，使用后若不经处理而直接外排必将造成严重的环境污染。随着电子产品中的贵金属逐渐被贱金属取代，该法的处理效益将进一步降低。

#### 1.4.4 氨—硫代硫酸盐浸出法

有国外文献报道<sup>[47]</sup>，作为替代传统氰化法的新兴方法，氨—硫代硫酸盐浸出法具有毒性低，用药品量少和浸取速率快的优点，是一种较有前景的方法。在常规氰化法中，一些金属杂质（如铜、砷、锑、锌和镍）会降低氰化物对金的浸出率。而氨—硫代硫酸盐则降低了这些外来阳离子的干扰。在碱性或中性的环境中，金可以很容易发生下列反应：



值得一提的是，溶液中如有Cu(II)离子存在，且与氨呈适当比例时，会对第一个反应起强烈的催化作用。机理如下：



此法存在的主要缺点是从浸取后的溶液中回收金较为困难。原因是采用活性炭吸附法时，这种金的硫代硫酸盐络合物较难附着在活性炭表面<sup>[48]</sup>，这就限制了此法的应用与发展。

#### 1.4.5 生物法

利用细菌浸取金等贵金属是20世纪80年代开始研究的用于提取低含量物料中贵金属的新方法，基本原理是利用Fe<sup>3+</sup>的氧化性将贵金属合金中的其他金属氧化溶解，使贵金属裸露出来便于回收，还原的Fe<sup>2+</sup>被细菌再氧化后用于浸取<sup>[49]</sup>，近年来这类方法有了很大的发展。据相关文献报道<sup>[50]</sup>，现今研究中较具前景的是

两阶段生物浸取法：第一阶段，在不加电子废弃物的环境下，选择适当条件使细菌生长若干天数，之后加入电子废弃物，使细菌在其表面再生长若干天；第二阶段，第一阶段中细菌产生的有机糖类（如葡萄糖）和有机酸类物质（草酸和柠檬酸等）可分别与电子废弃物中各类金属反应，从而选择性浸出各类金属。

林种玉等<sup>[51]</sup>的研究发现，从生态环境中分离筛选出的巨大芽孢杆菌株具有较强的吸附和还原 $Pt^{4+}$ 的能力。该菌体通过细胞壁和活性基团的作用提供电子，将废液中的铂离子较快速地还原为 $Pt^{4+}$ ，继而缓慢地还原成单质铂。吸附率可达94%，吸附量达94mg/g。

此法优点在于：

- (1).生物与电子废弃物不会直接反应，因此生物可以被回收重复利用；
- (2).即使在电子废弃物缺乏情况下，产生的糖类和酸性物质也能尽可能的得到利用；
- (3).适用于任何浓度的含金属溶液中金属的提取。

利用生物法可以得到很高的金属回收率（通常95%以上）。同时，在相同产量下，生物浸出创造了降低原材料和能量消耗的机会，也创造了降低污染物和废物产生的机会。且生物技术具有工艺简单、费用低、操作方便、环境清洁的优点。不利之处主要是浸取时间长，浸取速率低。但它代表着未来的技术发展方向，而且在经济上也有竞争力。

#### 1.4.6 液膜萃取法

针对金属离子溶剂萃取中的高成本和反萃难等缺点，液膜法便应运而生。它是一种模拟生物细胞富集功能，具有连续化、自动化优点的新型化学分离技术。

早在1968年，液膜法就由美国登埃克森公司的美籍华人Norman. N. Li首次提出，随后便有大量文献<sup>[52, 53]</sup>记载了液膜萃取技术应用于冶金、医药、环保、原子能、石油化工、仿生化学等多种领域的不俗表现。

液膜由膜溶剂（成膜的基体物质）、表面活性剂（分子中含有亲水基和疏水基两个部分的化合物）、流动载体和内相试剂组成。

液膜分离机理：

(1).单纯迁移：单纯靠待分离的不同组分在膜中的溶解度和扩散系数的不同导致透过膜的速度不同来实现分离；

(2).滴内化学反应：在溶质的接受相内添加与溶质能发生化学反应的试剂，使溶质先溶解在膜溶剂中，之后扩散到膜表面与内相试剂反应。反应会生成一种不能逆扩散透过膜的产物；

(3).膜相化学反应：在膜相中加入一种流动载体，载体分子先在液膜的料液

(外相)侧选择性地与某种溶质发生化学反应,生成中间产物,然后这种中间产物扩散到膜的另一侧,与液膜内相试剂作用,并把该溶质释放出来,这样溶质就被从外相转入到内相。

目前国外研究液膜法提金的一个实例为<sup>[54]</sup>:以 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 为内部溶剂,利用LK-80(一种结构复杂的饱和脂肪酸醇酯,平均分子量为1200)作为表面活性剂,以MIBK为流动载体对含金废液进行提金。实验结果表明,通过选取合适的萃取条件,在不到25min内,原溶液中几乎所有Au(III)均被萃出,之后对乳化液进行破乳,从而得到富集后的含金液。

液膜法优点在于:

(1).提取和解吸是合并在一起同时完成的,大大提高了分离效率,特别适用于低浓度物质的分离提取;

(2).操作浓度的区间大,往往一次液膜分离就可达到有效的分离提取;

(3).液膜法中起分离作用的流动载体用量比溶剂萃取法中的萃取剂含量少得多,液膜分离过程中有机相的使用量和损失量也很小。

然而,液膜法的发展也存在着阻碍因素。因为用液膜法将金属离子萃入乳状液后,需进行乳液的破乳才能将金属离子完全分离出来,因此破乳对液膜技术的应用至关重要,而目前破乳的研究多数停留在实验室阶段<sup>[55]</sup>,因此尽快研制高效、低成本、便于操作、大处理量的破乳设备是液膜技术应用于金属提取,实现工业化生产的关键。

### 1.4.7 热解法

热解是在缺氧或无氧条件下将有机物加热至一定温度,使其分解生成气体、液体(油)、固体(焦)并加以回收的过程。近年来有机废弃物热解技术以其较低的污染排放和较高的能源回收率得到越来越多的应用<sup>[56]</sup>。采用热解技术处理废弃线路板,不仅能回收线路板中的金属,同时也能实现树脂、玻璃纤维等非金属成分的资源化,具有一定的吸引力。因此一些学者相继开展废弃线路板热解技术的理论研究与工程实践<sup>[57]</sup>。

废线路板热解的一般工艺流程如图1-2所示<sup>[58]</sup>。先拆除线路板上的元件,然后将板材破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,生成相对分子质量较低的物质。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。

线路板热解气体主要成分是 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HBr}$ 、低级脂肪烃和一些相对分子质



量较低的芳烃<sup>[59]</sup>。热解气体具有一定的热值，可对其进行热量回收，作为热解过程的热源。热解油成分复杂，沸点范围大，热值高，具有类似原油的性质。热解油含有许多有价值成分，如能得到合理回收利用，必将大大提高整个热解工艺的经济性。目前热解油的回收利用有以下两方面：其一是作为燃油使用；其二是提取高附加值物质作为化工原料。

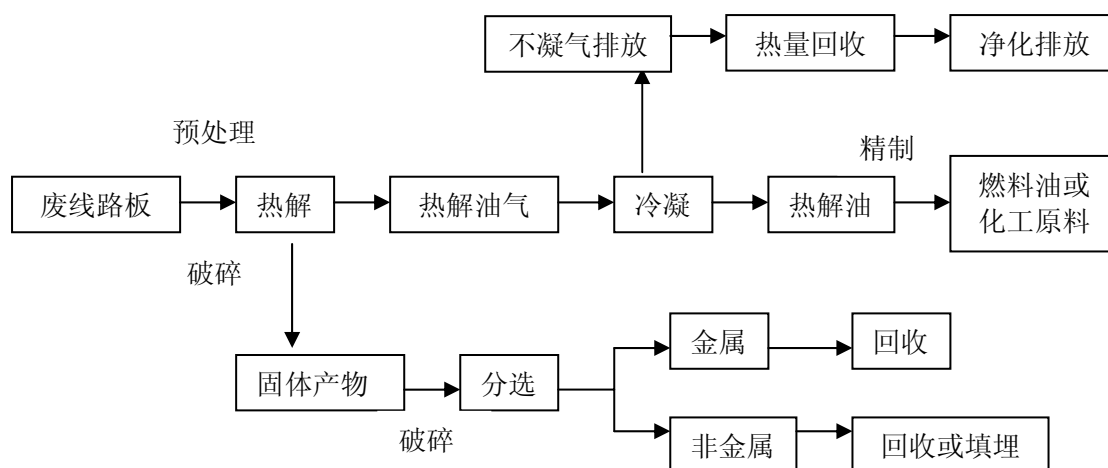


图 1-2 废线路板热解的一般工艺路线图

Fig.1-2 Technique route of discarded PCB pyrolysis

Iji 等<sup>[60]</sup>采用回转窑热解玻璃纤维增强环氧树脂废弃物，得到高纯度的玻璃纤维，并将其用作环氧树脂聚合物填料和绝缘材料回收使用，取得很好的效果。

Chen K S 等<sup>[61]</sup>在热重分析的基础上探讨了环氧树脂的热分解特性。但目前与废弃印刷电路板热解特性相关的基础性研究不多，而确切掌握对象的热解特性是设计合理热解系统的基础。

由于电子元件的阻燃要求，电路板基板树脂和塑料中往往加入溴阻燃剂。因此电路板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<sup>[62]</sup>。这些物质不仅污染环境，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电路板热解研究必须重视的问题。Iji等<sup>[60]</sup>利用二次燃烧方法处理溴化环氧树脂热解过程中产生的气体。在1100℃的高温下，不仅有机溴化物发生分解，浓度降至安全标准以下，烟气中由部分无机阻燃剂生成的 $\text{SbBr}_3$ 也转化成 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，便于后续干法回收。

Hornung等<sup>[63]</sup>以热解油成分2,6-二溴苯酚、四溴双酚A等物质作为研究对象，发现加入聚丙烯热解能脱除热解油中的溴，得到主要成分是苯酚和烷基苯酚的产物。在350℃，停留时间20min的条件下，脱溴效果最好。

目前废弃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，要真正实现工业化应用还有很多工作要做。确切掌握对象的热解特性是设计合理热

解系统的基础；探索各种工艺条件，实现产品的优化分布和合理回收利用，努力提高线路板热解工艺的经济性是今后的研究重点；热解过程中污染成分的转化机理和无害化控制技术的研究也是不可缺少的内容。

## 1.5 我国电子电器废弃物处理处置存在的问题

在我国，电子电器废弃物的大量出现只是近几年的事情，因此与发达国家相比，无论是法律法规的制定还是收集方式，以及电子电器废弃物处理处置等方面还存在很多不足之处，主要表现在：

(1).电子电器废弃物回收体系落后，回收再利用率低；

I.未从法律上明确产品制造商/进口商和消费者对废弃产品回收的责任，没有形成社会化的回收体系和渠道，废弃产品回收仅限于一些小商贩，回收数量小；

II.目前废弃电子产品回收利用规模小，多为一些乡镇企业和家庭小作坊，仅回收废弃电子产品中利用价值高的金属，如金、银、铈、钇、铜等以及部分塑料，总的回收率不超过废弃物总量的 30%。

(2).废弃电子产品再生利用处置水平低，工艺相当落后，污染严重。

对于大多数的旧家电，直接或者经过简单的维修后进入二手市场。对于全部废弃家电，主要通过手工拆解来回收原材料。对于那些不能直接通过手工拆解的部分，例如电路板和细电线，多采用酸溶、火烧等方式，提取废弃电子产品中的金银等贵金属，而将含铅、锡、汞、铬、镉等有毒重金属的废液排入周围的水体和土壤中，造成严重的环境污染。与日本电子电器废物处置技术设施相比<sup>[64]</sup>，还有很大的差距。

## 1.6 本文的主要研究内容

废弃线路板中金属与非金属基板的分离、多金属的分离回收和非金属材料的高值利用，是目前制约电子废弃物资源化处理技术的瓶颈问题。本文研究的主要内容为废弃线路板中金属与非金属基板的分离问题。

中国科学院过程工程研究所曹宏斌等使用化学溶胀法处理废弃线路板<sup>[65]</sup>，在以有机溶剂为主要介质的作用下，使线路板发生体积膨胀、变形、变软，定性的说明了通过化学溶剂的浸泡可以降低废弃线路板中金属层与非金属层之间的结合力，但未能提出一种定量的表征方法。本文首次将覆铜板主要性能指标——剥离强度引入废弃物的处理中，针对机械法处理废弃线路板时金属层与高分子基板剥离效果差以及破碎后颗粒单体解离效果差的特点，在机械破碎之前采用化学

溶胀剂浸泡线路板, 定量的说明了化学溶剂的浸泡可以降低金属层与非金属层的粘结力——剥离强度, 促进线路板中金属与高分子基板的剥离, 实现了大粒径下的解离, 从而可以降低所需的破碎强度以及对破碎设备的机械损耗, 也为后续的分选提供了便利的条件, 主要包括以下几方面:

(1). 废弃线路板的组成分析: 分析了线路板的物质及元素组成, 了解了线路板的基本物理属性;

(2). 机械法处理废弃线路板的研究: 线路板的拆解, 破碎 (粗碎和细碎), 筛分, 破碎时间的优化, 不同破碎时间下单体解离度和累积产率分析, 不同粒级下金属含量分析, 使用数码相机和光学显微镜观察不同粒径颗粒, 粒径大于 0.45mm 的颗粒用数码相机拍照并分析, 粒径小于 0.45mm 的颗粒用光学显微镜分析;

(3). 化学溶胀法处理废弃线路板的研究: 以剥离强度为量化指标筛选出四种效果不同的化学溶胀剂; 比较不同浸泡工艺下 (溶胀剂, 浸泡温度, 浸泡时间) 剥离强度; 考察化学溶胀对破碎时间、破碎产品累计产率、破碎产品解离状况以及不同粒级下金属含量的影响。

## 第二章 实验原料及研究方法

本章介绍在论文实验中使用的主要原料及来源、实验试剂、实验仪器和实验方法。具体的实验结果讨论和分析将在后面章节中详细描述。

### 2.1 实验原料、试剂和仪器

#### 2.1.1 原料来源

本实验用于测量线路板中金属与非金属剥离强度的原料为中国电子科技集团公司第十五研究所印制板与装联中心生产的标准线路板。主要材料为双酚A型环氧树脂，玻璃纤维增强材料，同时采用有机溴化物和 $Sb_2O_3$ 阻燃剂以及其它无机填料。样品规格为 $80\times 30$ 的双面板，基板两面均有4条长度为70mm，宽度为3mm的铜箔，如图2-1所示。

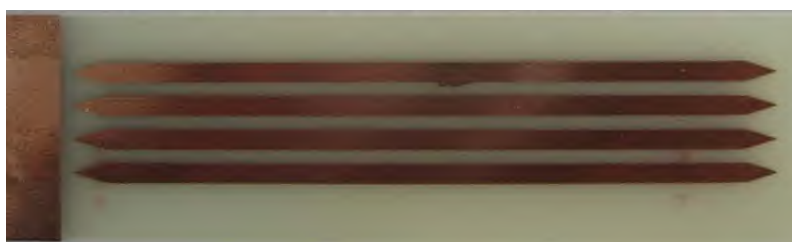


图 2-1 标准线路板

Fig.2-1 Sample of the standard PCB

实验所用废弃线路板由河北华玉电路板制作有限公司提供，主要材料为双酚A型环氧树脂，玻璃纤维增强材料，如图2-2所示。

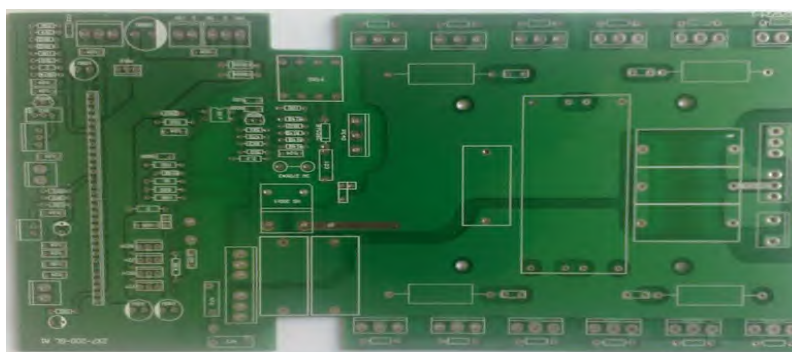


图 2-2 废弃线路板

Fig.2-2 Sample of the discarded PCB

### 2.1.2 实验试剂

实验所用溶剂 D 和溶剂 F 为实验室中自行配制，其它试剂见表 2-1。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Reagents used in the experiment

试剂名称	纯度	生产厂家
盐酸(37%)	AR	北京化工厂
硝酸(65%)	AR	北京化工厂
乙二胺	AR	北京益利精细化学品有限公司
甲酰胺	AR	北京益利精细化学品有限公司
丙酮	AR	北京北化精细化学品有限公司生产
丁酮	AR	北京北化精细化学品有限公司生产
环己酮	AR	北京北化精细化学品有限公司生产
甲醇	AR	北京益利精细化学品有限公司
苯甲醇	AR	北京益利精细化学品有限公司
氨水(25%)	AR	北京化工厂
氢氧化钾	AR	北京化工厂
无水乙醇	AR	北京化工厂
去离子水		Millipore 制备
铜、铁、铅、锡、锌、镍标 准溶液		钢铁研究总院

### 2.1.3 实验仪器

实验所用仪器见表 2-2。

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Instruments used in the experiment

实验仪器	生产厂家
聚四氟内衬水热釜	中科院过程所金属加工厂
SH-3 型双显恒温加热磁力搅拌器	北京市金紫光科技发展有限公司
DFT-200 型手提式高速破碎机	温岭市林大机械有限公司
DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱	上海一恒科技有限公司
标准筛	上海市五星冲压筛具厂
PL-202L 型便携式精密天平	瑞士梅特勒-托利多仪器公司
分析天平	瑞士梅特勒-托利多仪器公司

实验所用分析测试设备如下：

- (1).日本 Olympus 公司生产的 CX31 型光学显微镜；
- (2).美国 PERkinElmer 公司生产的 Spectrum-GX 型傅立叶变换红外光谱仪；
- (3).德国耐驰公司生产的 NETZSCH-STA499C 型 TG-DTA/DSC 综合热分析仪；
- (4).荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert MPD Pro 射线衍射仪 X 射线衍射仪(XRD)；
- (5).X 射线荧光光谱 (XRF)；
- (6).江苏省苏州市拓泓电子科技有限公司生产的 TH-128 型剥离强度试验机；
- (7).美国 PerkinElmer 公司 OPTIMA5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 拆解

由于所选破碎机的限制，破碎前的预处理是必不可少的。首先把废弃线路板上的一些电子元器件拆除，如电容、电阻等，然后用剪刀将废弃线路板剪成 20×20mm 大小的方块，待化学溶胀或破碎。

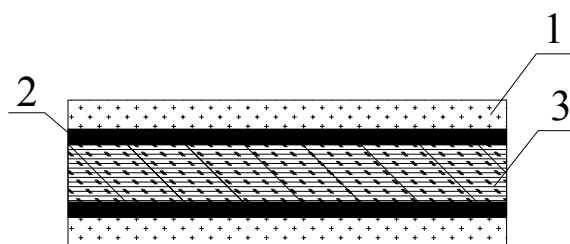
### 2.2.2 化学溶胀

将定制的标准线路板置于水热釜中，分别用溶剂D、乙二胺、甲酰胺、溶剂F、丙酮、丁酮、环己酮、甲醇、苯甲醇、水等十溶剂（其中溶剂D和溶剂F为配制的溶剂）在140℃下浸泡4h，冷却，烘干表面的溶剂，分析铜箔与基板之间的剥离强度，与空白（未用溶剂浸泡）作对比，筛选出浸泡效果最好、效果居中和效果最差的溶剂。用筛选出的溶剂考察不同工艺条件下（浸泡温度110~150℃，浸泡时间1~5h）的剥离强度；用筛选出的溶剂在最优工艺条件下浸泡拆解成20×20mm的废弃线路板方块，冷却、烘干、破碎、筛分，比较破碎时间、单体解离度、正负累积产率。

### 2.2.3 破碎和筛分

图 2-3 为线路板的结构图，由图中可以看出，线路板是一种铜箔与玻璃纤维缠绕形成的强化绝缘压板，其缠绕主要通过胶黏剂的作用实现。线路板具有硬度高、韧性好以及良好的抗弯曲性能等特点，很难通过简单的破碎而使其中的金属与非金属完全解离。线路板中含有大量的金属，但不同金属在印制线路板中的分

布状态是不同的，相同的金属在线路板不同位置其大小也是不同的。基板通常采用覆铜箔层压板，即以铜箔安排走线；线路板上插槽（ISA、PCI 插槽等）中的金属多以铝为主。整体而言，大部分金属的粒径在 0.074mm 以上<sup>[66]</sup>。



1-铜箔 2-粘结剂 3-增强材料

图 2-3 覆铜压层板的结构

Fig.2-3 Structure of PCB with copper

破碎，即通过人力或机械外力的作用，破坏物体内部的凝聚力和分子间作用力而使物体破裂变碎的操作过程。废弃电路板破碎的目的是使各种组分相互分离，当废弃线路板中各个组分之间的结合力较小时，破碎即可获得相当高的金属与非金属的单体解离度。

筛分，即使松散物料通过一层或数层筛网，按照筛孔的大小分成不同粒度级别产品的过程。在筛分过程中物料通过筛面按粒度分层和分离，小于筛孔尺寸的颗粒通过筛孔成为筛下产品；大于筛孔尺寸的颗粒留在筛面上成为筛上产品。

实验中破碎和筛分步骤如下：在拆卸和预处理结束后，将质量约为 60g 待破碎料放入高速万能破碎机内进行破碎，依次对原料进行 0.5min 到 4min 的不同破碎时间的试验，然后用标准筛进行筛分。筛分过程首先将所需筛孔的套筛组合好，将破碎料倒入套筛。整个套筛从上到下筛孔直径大小一次递减，每次筛分量以刚好覆盖筛面为准。筛下物倒入下一粒级中，各个粒级依次检查。筛分结束后，对各个不同破碎时间、各个粒径下的破碎料用电子天平进行称量，得到不同粒级下颗粒的质量，分析不同粒度范围内的废弃线路板的解离特性，计算可获得不同粒级的正负累积产率；同样方法处理经化学溶胀的块状废弃线路板。

## 2.2.4 实验中的表征方法

### 2.2.4.1 标准测试板的剥离强度分析

使用江苏省苏州市拓泓电子科技有限公司生产的 TH-128 型剥离强度试验机对标准测试版进行剥离强度分析。将定制的标准线路板（空白或化学溶胀后）上的铜箔试片先用小刀拨开 15mm 以上，然后夹于试验机的夹具上测试，在测试过程中可以随机的测量整个剥离过程十个点的剥离强度，统计剥离强度最小值，最

大值和平均值。

#### 2.2.4.2 废弃线路板元素组成定性分析

将废弃线路板破碎，筛分，取小于 200 目的颗粒做 XRF 荧光光谱分析，取 40~20 目的颗粒做 ICP-AES 全扫描，定性分析基板元素组成。

#### 2.2.4.3 废弃线路板的 X 射线粉末衍射分析

采用荷兰帕纳科公司生产的 X 射线粉末衍射仪 X'Pert MPD Pro, 对试样中由各种元素形成的具有固定结构的化合物（其中也包括各种单质和固溶体）即所谓物相，进行定性和定量分析，得出印刷电路板中部分组成成分的存在形式。将废弃线路板破碎，筛分，取 60~80 目、80~100 目的颗粒分别作 XRD 测试。分析中使用 Cu K $\alpha$  靶 ( $\lambda=1.5604\text{\AA}$ )，电压 40kV，电流 30mA。小角分析范围  $0.5^\circ\sim 5^\circ$ ，大角分析范围  $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

#### 2.2.4.4 废弃线路板的热重分析

采用德国耐驰公司生产的 NETZSCH-STA499C 型 TG-DTA/DSC 综合热分析仪对样品进行热重分析，测试样品中环氧树脂的含量。在差热分析过程中，升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，氮气气氛，测试范围为  $30\sim 900^\circ\text{C}$ ，样品的重量为  $5\sim 15\text{mg}$ ；在热重分析过程中，样品的重量为  $5\sim 10\text{mg}$ ，升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试范围为  $200\sim 900^\circ\text{C}$ 。本试验的样品在  $200^\circ\text{C}$  时塑料开始发生反应，到  $800^\circ\text{C}$  时塑料完全分解，两温度间的含量差值即为塑料的含量。

#### 2.2.4.5 废弃线路板的红外光谱分析

采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum GX 型傅立叶红外光谱对样品进行红外光谱分析。将废弃线路板破碎，筛分，取小于 200 目的颗粒作红外分析。采用 KBr 压片法，溴化钾与样品比例为 100:1。扫描范围： $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，分辨率： $4\text{cm}^{-1}$ ；扫描步长  $1\text{cm}^{-1}$ 。

#### 2.2.4.6 废弃线路板的破碎解离分析

将废弃线路板破碎，筛分，称量分级，计算可获得不同粒级产物的正负累计产率，对于大于 40 目的颗粒直接用肉眼观察，统计单体解离度，对于小于 40 目的颗粒采用日本 Olympus 公司生产的 CX31 型光学显微镜观察金属的单体解离情况，对其进行显微观察分析，放大倍数为 40 倍或 16 倍。



#### 2.2.4.7 废弃线路板金属元素定量分析

采用美国 PerkinElmer 公司生产的 OPTIMA5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)，对样品进行金属元素定量分析。用 ICP-AES 对不同溶剂浸泡后、不同粒径下的物料中的各种金属进行测定，考察不同粒级下金属的解离和富集情况，主要考察以下几种金属：铜、铁、锌、镍、铅、锡。金属的分析测试方法如下：用电子天平准确称量 1.0000g 破碎后的样品于 100mL 都烧杯中，用少量蒸馏水湿润样品后，依次加入稀释比（硝酸与蒸馏水的体积比）为 1:1 的硝酸溶液 20mL，待反应停止后，将烧杯移至电热板上蒸至近干，冷却后，加入王水 10mL，加盖表面皿，继续加热至冒烟并蒸至近干，冷却后加入适量蒸馏水，用三角漏斗过滤，将滤液移至 100mL 容量瓶中，用蒸馏水定容至标线。取样测量铜的含量；稀释 25 倍后取样，测量铁、锌、镍、铅、锡等金属的含量。

## 第三章 废弃线路板的组成分析

### 3.1 废弃线路板组成元素分析

#### 3.1.1 X 射线荧光光谱分析结果

X 射线荧光光谱分析(XRF)废弃线路板中部分元素, 结果如下表 3-1 所示。

表 3-1 XRF 元素分析结果/%

Table 3-1 Elements analysis by XRF/%

Na	Al	Si	P	S	Cl	K
0.0713	1.88	8.22	0.0143	0.206	0.118	0.153
Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
9.77	0.323	1.11	0.173	5.16	0.166	1.94
Br	Sr	Zr	Mo	Ba	Zn	Pb
11.3	0.101	0.0185	0.0187	0.4	0.0214	0.597

由表3-1可知: 印刷线路板中元素种类较多, 其中Ca、Cu、Fe、Pb、Al、Br、Si、Cr等元素的含量较多, Mn、Ti、Sr、Zr、Na、S、Cl、K等元素含量较少。由此可知, 该物料组分中含有较多的有价金属和稀有金属, 是可贵的金属资源。与此同时, 也可知实验中所处理的线路板中有溴元素的存在, 这主要是因为线路板中添加了溴代阻燃剂, 处理过程中应加以注意。

#### 3.1.2 原子发射光谱全扫描分析结果

将废弃电路板破碎后溶解, 使用原子发射光谱(ICP-AES)作全谱扫描, 分析线路板中金属元素的种类, 结果见表 3-2 所示。

由表 3-2 可知: 本实验处理的废弃线路板所含金属种类较多, 其中铜、钙、铝等元素相对含量较高, 镁、锌、钡、铁等元素含量相对较少, 具有潜在的资源回收价值。

玻璃纤维是线路板的成分, 在玻璃纤维中富含铝硼硅酸盐, 因此本实验对于钙、铝等金属元素不作分析, 主要讨论铜元素的回收问题。

表 3-2 ICP-AES 全谱扫描分析结果

Table 3-2 Complete scanning analysis by ICP-AES

元素	超纯水 Intensity	样品 Intensity
Cu	-644.4	1548853.0
Ca	33.0	113335.4
Al	-39.8	61867.9
Mg	10.8	54136.0
Zn	498.2	16652.0
Ba	33.2	6571.3
Fe	173.9	5320.2
Mn	302.3	1021.5
Pb	46.1	247.0
Sn	-10.5	34.2

### 3.1.3 金属元素定量分析结果

ICP-AES 分析硝酸解后的废弃电路板，定量分析金属元素，结果如表 3-3 所示。

表 3-3 部分金属元素的 ICP-AES 定量分析结果

Table 3-3 Partial metal elements analysis by ICP-AES

元素	质量百分比/%
铜	8.437
铅	0.216
锡	0.083
锌	0.044
铁	0.028

由表 3-3 可知：在本实验处理的废弃线路板中部分金属元素含量较高，其中铜的含量最高，质量分数达到 8.437%，这说明废弃线路板具有较高的金属回收价值，是一种高品味的“矿石”。

### 3.2 废弃线路板的 X 射线衍射分析结果

为了对废弃线路板的原料组成进行分析，主要对金属的存在相态进行分析，线路板破碎后的X射线衍射分析(XRD)结果如图3-1所示。

由图 3-1 可知：废弃线路板中的 Cu、Pb 以单质形式存在，此外还有不定型的 SiO<sub>2</sub>。

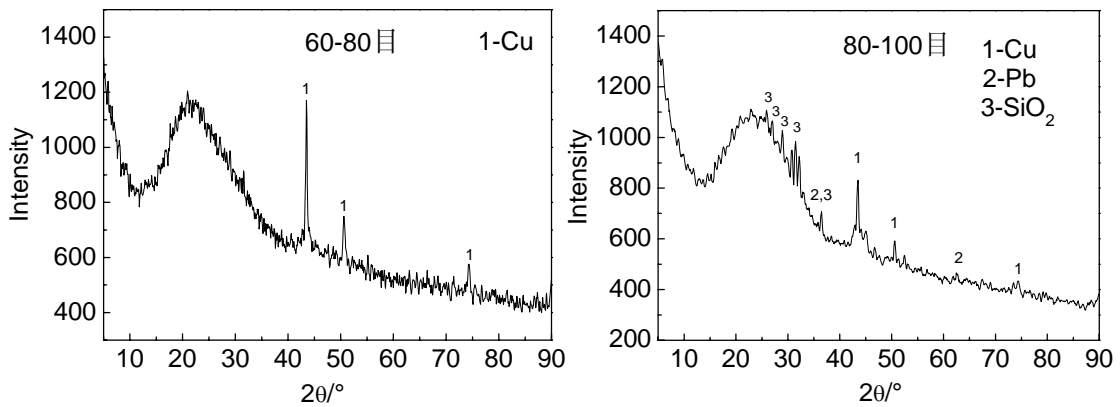


图 3-1 PCB 的 XRD 分析结果

Fig.3-1 XRD patterns of the discarded PCBs

### 3.3 废弃线路板的热重分析结果

图 3-2 是破碎后的废弃线路板的热重分析结果。

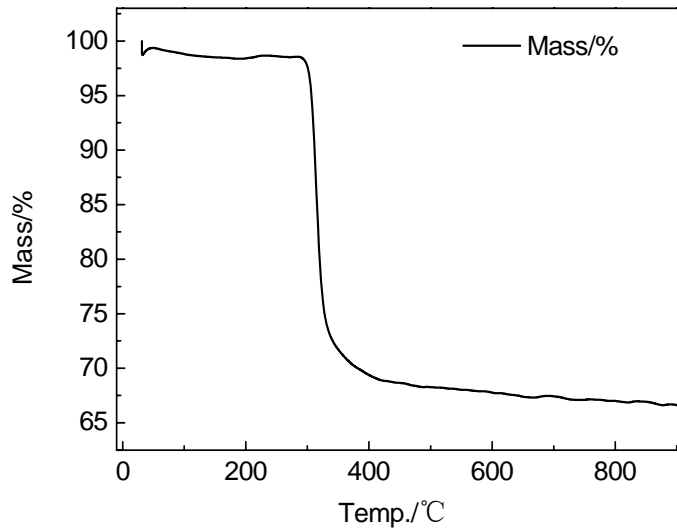


图 3-2 PCB 的热重分析结果

Fig.3-2 Analysis by DSC-TG of discarded PCB

由图3-2中可知，在废弃线路板中，部分物质从300℃左右开始挥发，到800℃左右基本全部挥发。由于线路板的主要成分是玻璃纤维，环氧树脂和各种金属（金属和玻璃纤维在900℃以下不发生热解），查阅相关文献<sup>[67]</sup>，对照环氧树脂的热重图谱，可以确定此时热解的是环氧树脂。由图3-2计算可知，组分中环氧树脂的含量约为34%。

### 3.4 废弃线路板的傅立叶红外光谱分析结果

红外光谱又称为分子振动旋转光谱，也是一种分析吸收光谱。红外光谱不仅能进行定性和定量分析，而且从分子的特征吸收可以鉴定化合物的分子结构。废弃线路板的红外光谱分析如图 3-3 所示。

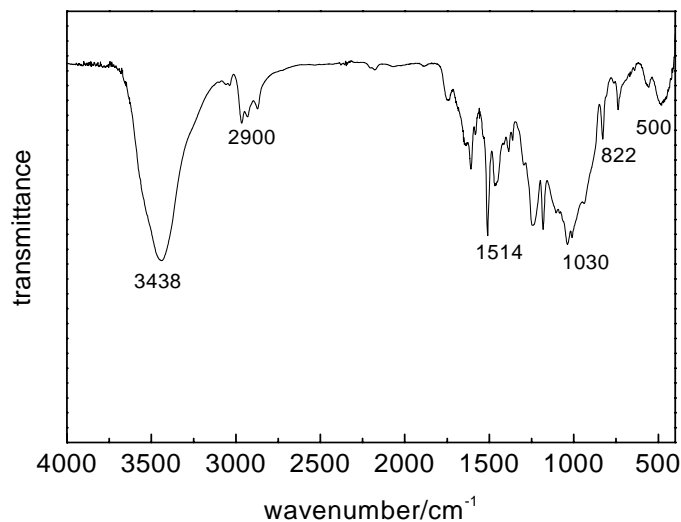


图 3-3 PCB 的红外分析结果

Fig.3-3 FT-IR spectrum of discarded PCB

由图 3-3 可知，废弃线路板中有较多的官能团，3000~3600cm<sup>-1</sup>之间的强宽吸收峰是 O—H 键的伸缩振动，2900cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰代表饱和碳氢键，1514~1463cm<sup>-1</sup>之间的几条谱带是苯环的骨架振动，822 和 1030cm<sup>-1</sup>附近是硅氧键的吸收峰，碳溴键的吸收峰在 500~600cm<sup>-1</sup>附近。废弃线路板中的非金属主要是环氧树脂和玻璃纤维，环氧树脂中含有羟基、饱和碳氢键、苯环、碳溴键，玻璃纤维中有硅氧键，这与文献中报道相一致。

### 3.5 废弃线路板的组成

从资源回收的角度考虑，PCB中可回收的资源可以分为无机材料与有机材料两大类。无机材料包括金属(贵金属和贱金属)以及玻璃纤维等难熔氧化物；有机材料主要是环氧树脂，通常包括双酚A型环氧树脂、溴化环氧树脂、酚醛环氧树脂、固化剂和固化促进剂等。通过热重分析可知组分中环氧树脂的含量约为34%，ICP-AES分析可知线路板中铜和其它金属含量约为9%，则线路板中的玻璃纤维和其它组分含量约为57%。本试验所使用废弃线路板中各种成分的含量如图3-4所

示。

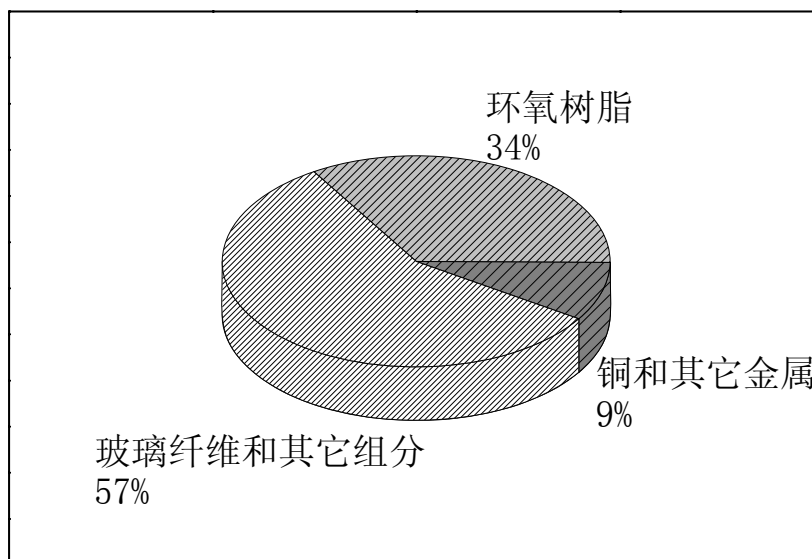


图 3.4 实验所用废弃线路板的组成

Fig.3-4 Composition of the discarded PCB in the experiment

### 3.6 本章小结

废弃线路板是一种资源性极高的固体废弃物：通过 XRF 和 ICP-AES 定性分析可知线路板中所含金属元素主要为：Cu、Ca、Al、Mg、Zn、Ba、Fe、Mn、Pb、Sn；通过 XRD 分析可知线路板的 Cu、Pb 以单质形式存在，此外还有不定型的 SiO<sub>2</sub>；通过热重分析可知组分中环氧树脂的含量约为 34%；通过 ICP-AES 分析可知线路板中铜和其它金属含量约为 9%。

## 第四章 机械法处理废弃线路板的研究

采用机械法处理废弃线路板，对环境污染小，操作简单，具有较高的处理效率和较好的经济效益，因而备受关注。本章主要围绕铜箔与基板间的剥离强度、破碎时间、破碎后的粒度分布、筛分后的累计产率、金属与基板间的单体解离度等指标研究机械处理法。

### 4.1 铜箔与基板间的剥离强度分析

在线路板中，主要通过粘结剂强粘力、链状结构的聚合分子的吸引能力将铜箔与非金属基板之间粘结在一起，这一吸附能力叫做剥离强度。在空白下（未使用化学溶胀剂浸泡），采用定制的标准板，在常温下实测的剥离强度如图 4-1 所示。

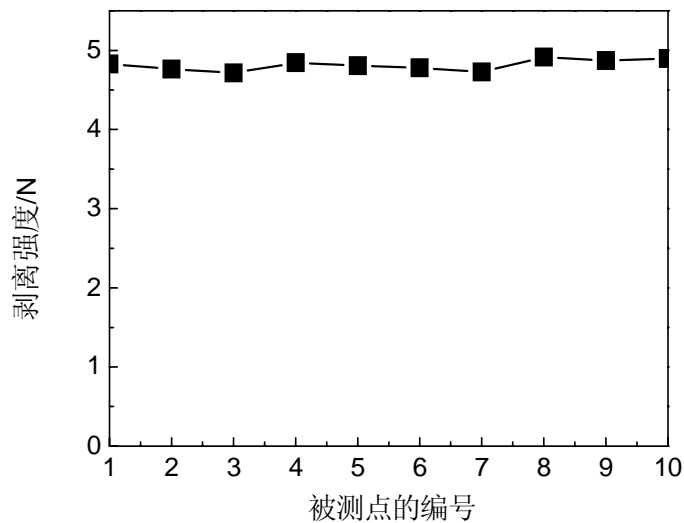


图 4-1 空白条件下铜箔与基板间的剥离强度

Fig.4-1 Peel strength in the condition of blank

从图 4-1 中可知，在空白条件下，铜箔与基板间的剥离强度瞬时值介于 4.5~5.0N，在拉升过程中的剥离强度最大值、最小值、平均值分析见表 4-1 所示。空白条件下，铜箔与基板间粘合紧密，具有较大的剥离强度，这使得线路板在破碎过程中难以实现金属与基板的解离。

表 4-1 空白下剥离强度分析

Table 4-1 Peel strength in the condition of blank			Unit: N
剥离强度	最大值	最小值	平均值
测量值	4.916	4.716	4.815

## 4.2 破碎时间的优化

实验所用破碎机为间歇式操作设备,利用其十字刀片的高速旋转与物料进行碰撞,达到破碎的目的。在破碎过程中,放入一定量的物料,以超过刀片为宜,若加料量过少,物料在破碎机内的运动空间相对较大,与刀片的碰撞几率较低,破碎效果不好;若加料量过多,物料在破碎机内过于拥挤,没有足够的空间使物料与刀片进行有效碰撞而破碎。经过初步实验,确定本实验中加料量为 50~60g 为宜,破碎时间 0.5~4.0min 变化,分析粒径大于 1mm 和小于 1mm 的质量含量,分析结果如图 4-2 所示。

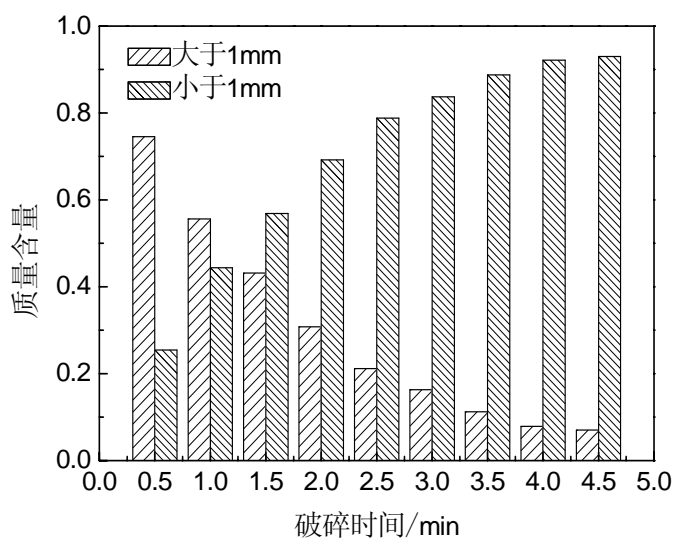


图 4-2 破碎时间对线路板破碎程度的影响

Fig.4-2 Effects of comminuting time on shredding extent

适宜的破碎是实现金属与非金属有效分离的前提。从图 4-2 中可知,随着破碎时间的增加,粒径大于 1mm 物料所占比例逐渐减小,粒径小于 1mm 的物料所占比例逐渐增加。破碎时间从 0.5min 到 3.0min 时,粒径大于 1mm 的物料减少比较明显,3.0min 后物料减少量趋于缓和,此时以耗费动力为代价破碎少量的物料已经得不偿失。故本实验中采用机械法处理废弃线路板时,优化的破碎时间为 3.0min。

破碎时间为 3.0min 时,其破碎物料的粒度分布如图 4-3 所示。粒径大于 3mm 物料占 10.5%, 2~3mm 的物料占 4.5%, 1~2mm 的物料占 1.2%, 其余 83.8% 的物



料都集中在小于 1mm 的粒径中。而且可以从图中发现, 0.9~1mm (-1+0.9mm 表示 0.9~1mm, 以下各图和表中表示方法均与之类似) 和 1~2mm 的物料在全粒径范围内所占比例较少, 大多数物料被破碎至粒径小于 0.45mm 的颗粒。较小粒径的颗粒在处理过程中很容易产生粉尘, 污染环境。

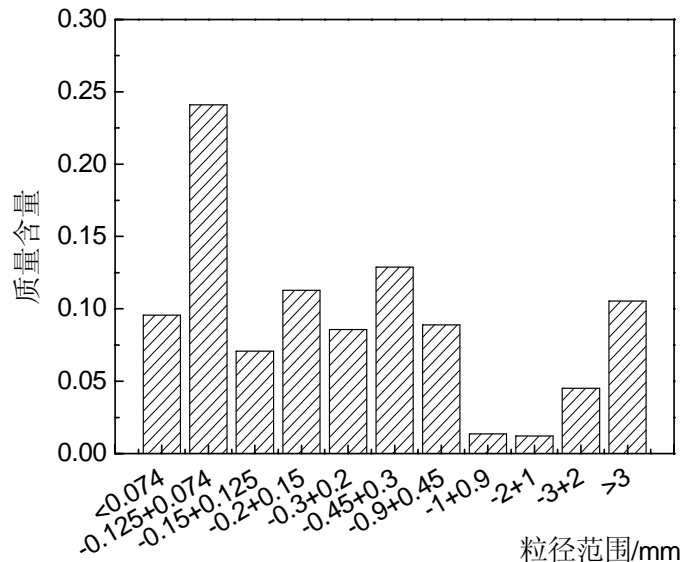


图 4-3 废弃线路板破碎物料的粒度分布图

Fig.4-3 Granularity distributing of shredded PCB

### 4.3 破碎产品累计产率分析

为了研究废弃线路板在破碎过程中的粒度分布规律, 将废弃线路板破碎后筛分, 对不同粒级的颗粒称重, 计算累计产率, 即筛上累计产率和筛下累计产率。通常将筛上物重量与入筛物料重量之比称为筛上累计产率, 将筛下物重量与入筛物料重量之比称为筛下累计产率<sup>[68]</sup>。以破碎产品粒径作为横坐标, 以某一筛孔直径的筛上或筛下物累积量作为纵坐标, 作废弃线路板在不同破碎时间下的筛上或筛下累计产率粒度特性曲线, 如图 4-4 和 4-5 所示。

由图 4-4 和图 4-5 可知, 随着破碎时间的增加, 筛上累计产率曲线不断下移, 筛下累计产率曲线不断上移, 且上移或下移幅度逐渐减小。这主要是因为, 在破碎初期较多的物料不断被破碎, 形成较小粒径的物料。在一定破碎时间之后 (2.5~3.5min) 破碎过程逐渐趋于稳定, 此时只有少量的物料被破碎。这也证实了破碎时间优化为 3.0min 的合理性。

图中也可知, 在相同粒级的颗粒随着破碎时间的不同, 筛上或筛下累计产率有所不同: 筛上累计产率随破碎时间的增加而逐渐减小, 筛下累计产率随时间的

减小而逐渐增大。这主要是因为，破碎时间的不同导致对同一粒级颗粒的破碎强度不同。破碎时间越久，破碎强度越大，使得筛上的颗粒逐渐被破碎成较小粒径的颗粒，从而使筛上累计产率将降低，而筛下累计产率增大。

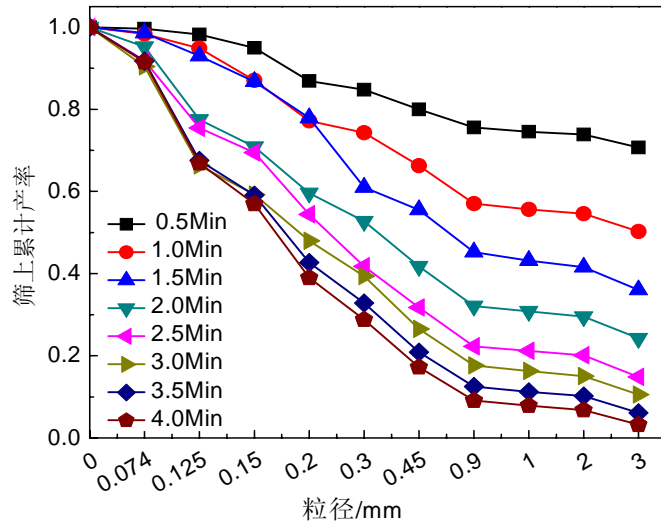


图 4-4 不同破碎时间筛上累计产率分析

Fig.4-4 Accumulating productivity on the sieve in different comminuting time

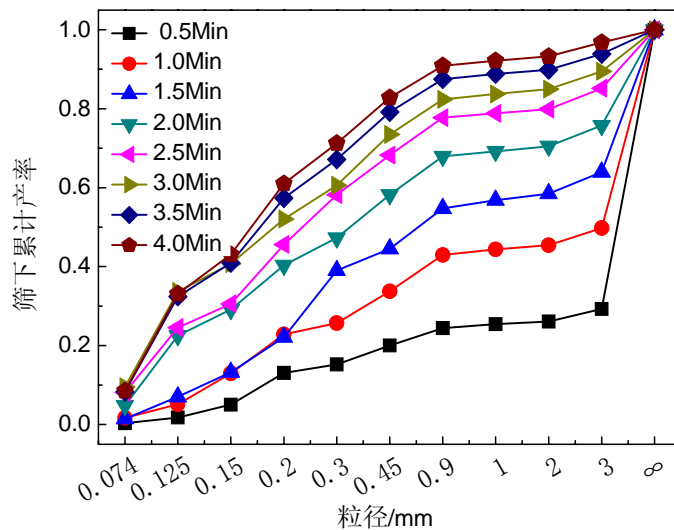


图 4-5 不同破碎时间筛下累计产率分析

Fig.4-5 Accumulating productivity under the sieve in different comminuting time

#### 4.4 破碎产品解离状况分析

单体解离度是考察线路板破碎后产品解离状况的一个重要的指标。单体解离度是指废弃电路板中单体金属量与单体金属量及金属与树脂或玻璃纤维形成的连生体的总量的比值，用式(4-1)表示为<sup>[69, 70]</sup>：

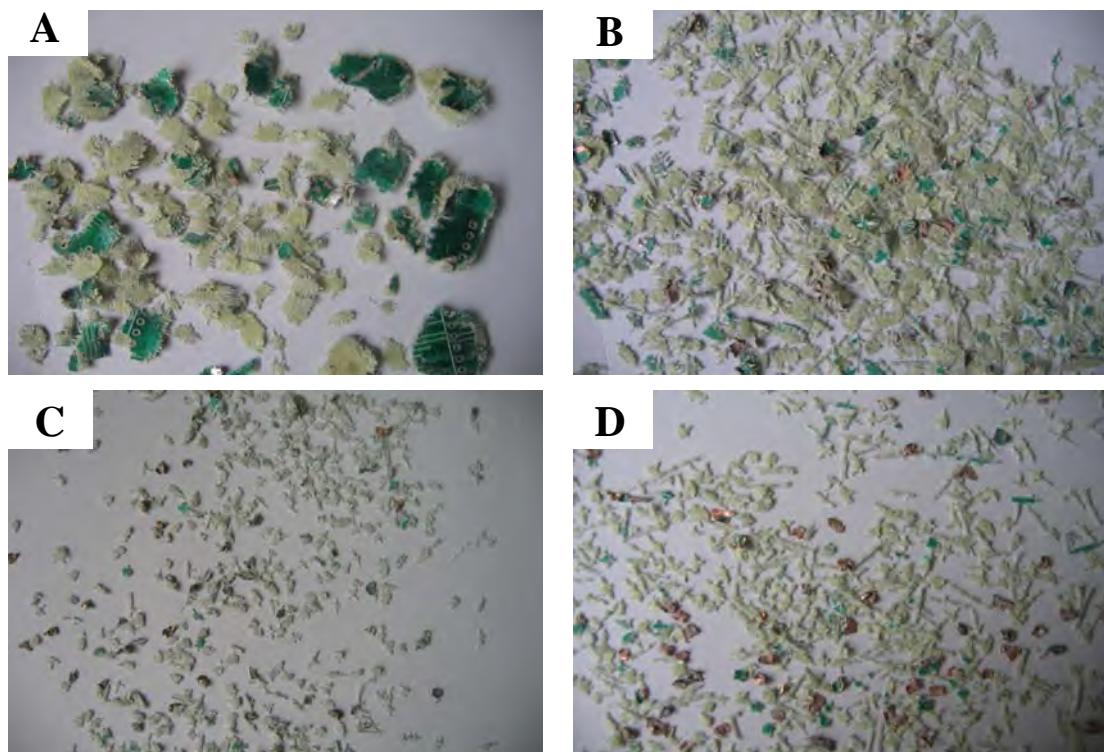
$$F = \frac{f}{f + \sum f_i} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中： $F$ 为废弃电路板中金属的单体解离度； $f$ 为废弃电路板中金属单体颗粒的量； $f_i$ 为废弃电路板中连生体中金属颗粒的量。

废弃线路板主要由金属（铜箔）与非金属（环氧树脂和玻璃纤维）组成，以增强材料作为基材，浸以树脂为主体的粘结剂，经加热干燥，制成半固化状态的粘结片，单面或双面覆上铜箔，经加热加压制成复合材料。线路板中的非金属主要是呈无色透明或白色的玻璃纤维和环氧树脂，破碎后多呈针状、片状；金属主要以铜为主，破碎后呈亮紫色，其它金属很少，和非金属混杂在一起不易分辨。通过观察破碎后金属与非金属的形状、颜色等，便可初步判断废弃线路板的破碎解离情况。

本实验使用数码相机和光学显微镜对破碎后的产品进行观察并拍照，观察颗粒的形态及其破碎解离情况。粒径大于0.45mm的颗粒用数码相机拍照，并用肉眼直接观察其破碎解离情况；粒径小于0.45mm的颗粒用光学显微镜观察并拍照，其中粒级为小于0.074mm和0.074~0.125mm的颗粒用40倍放大观察，粒级为0.125~0.15mm、0.15~0.2mm、0.2~0.3mm和0.3~0.45mm的颗粒用16倍放大观察。

图4-6和图4.7分别为数码相机和光学显微镜拍摄的一组破碎时间为3.0min，粒径范围为0.074~3mm的颗粒照片。



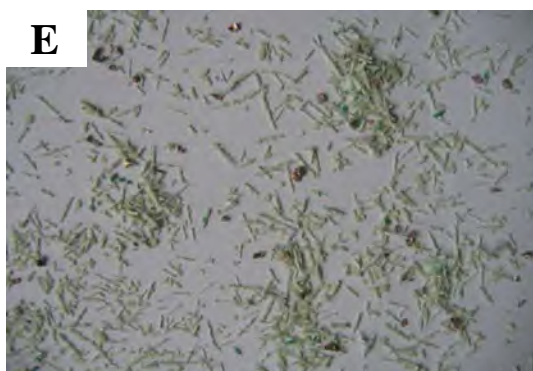


图 4-6 破碎产品在数码相机下的形态分析

Fig.4-6 Digital photo of the shredded products

A: >3mm; B: 2~3mm; C: 1~2mm; D: 0.9~1mm; E: 0.45~0.9mm

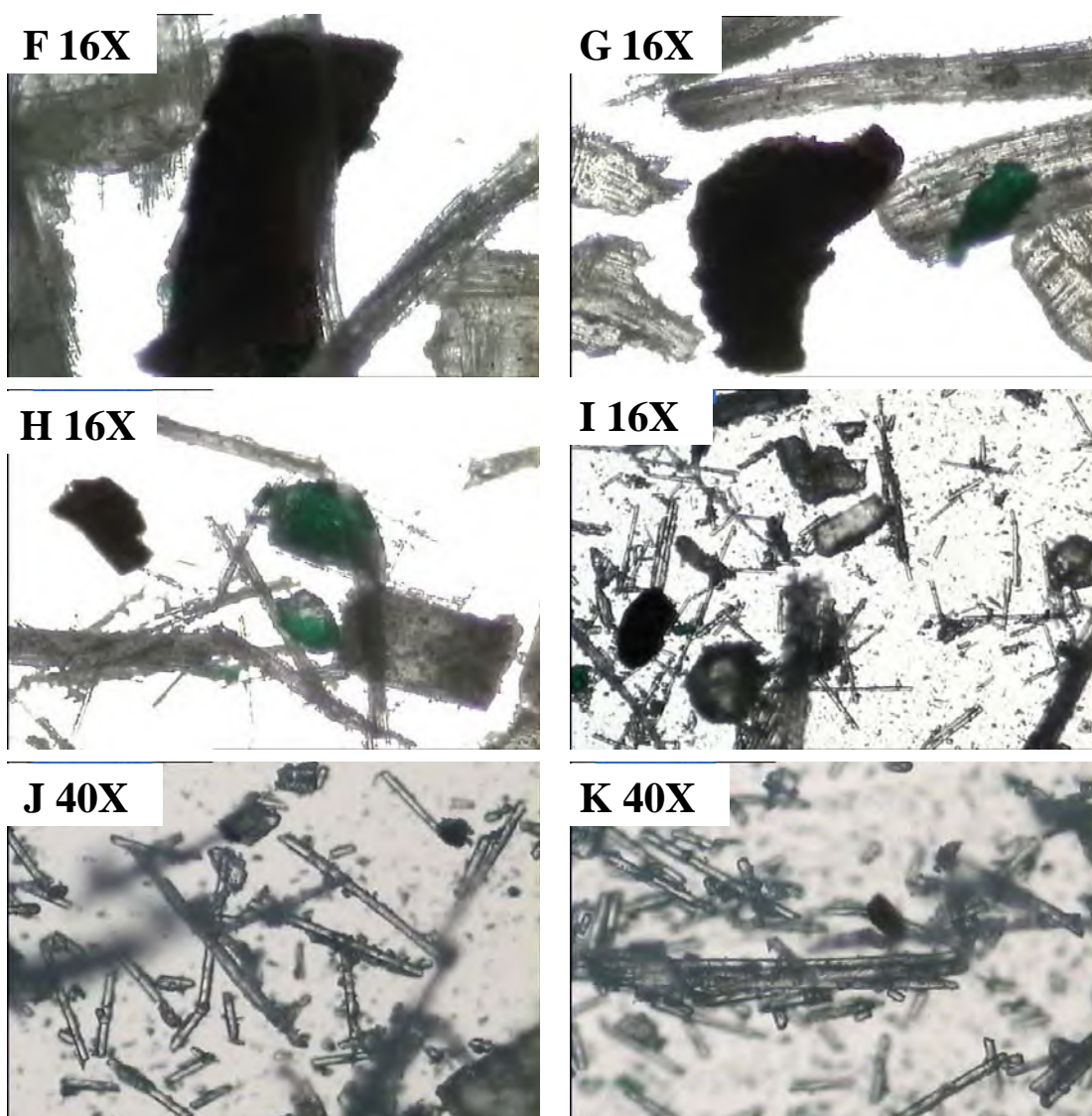


图 4-7 破碎产品在光学显微镜下的形态分析

Fig.4-7 Photo of shredded products in optical microscope

F: 0.3~0.45mm; G: 0.2~0.3mm; H: 0.15~0.2mm; I: 0.125~0.15mm; J: 0.074~0.125mm;

K: <0.074mm



由图4-6和图4-7可知，粒径大于3mm的物料，从整体上看颗粒多呈片状，未解离的线路板呈绿色片状，大多数非金属颗粒也呈片状存在，在这个粒径范围内金属与非金属的解离效果较差；2~3mm、1~2mm的颗粒呈片状和块状，且片状的物料有所减少，部分金属与非金属解离；0.9~1mm的颗粒出现针状物，并且块状物有所减少，金属与非金属的解离效果也有所提高；在0.45~0.9mm的颗粒中，肉眼下观察块状物基本消失，物料主要呈针状，大多数金属与非金属发生解离；在光学显微镜下观察0.3~0.45mm、0.2~0.3mm、0.15~0.2mm和0.125~0.15mm的颗粒，物料主要呈针状，有少数的块状物（这些块状物是多根针状物粘结在一起所形成），金属与非金属解离彻底；在小于0.074mm和0.074~0.125mm的颗粒中，破碎更加彻底，物料呈针状，金属与非金属解离彻底。

为了描述破碎时间对颗粒中金属与非金属解离情况的影响，对不同破碎时间下各个粒径下的物料的解离度作了统计，统计结果如图4-8所示。

从图4-8中可知：随着颗粒粒度的减小，颗粒的单体解离度逐渐增加，直至完全解离。从大于3mm的完全未解离（单体解离度为0）到小于0.074mm的完全解离（单体解离度为1）。破碎时间过短时（小于0.5min），物料来不及解离，解离度很低。随着破碎程度的深入，各粒级的颗粒单体解离度迅速增加；1.0min之后的破碎，随着破碎时间的增加，单体解离度变化不够明显，此时解离度受破碎时间的影响不大。线路板中铜箔与基板主要通过胶黏剂连接，较大粒径不易实现金属与非金属分离，较小粒径时易实现金属与非金属的分离。在统计单体解离度的实验中，发现破碎时间的增加能提高已解离单体的数量，同时也增加了金属与非金属连生体的数量，而不能明显改变颗粒的单体解离度。

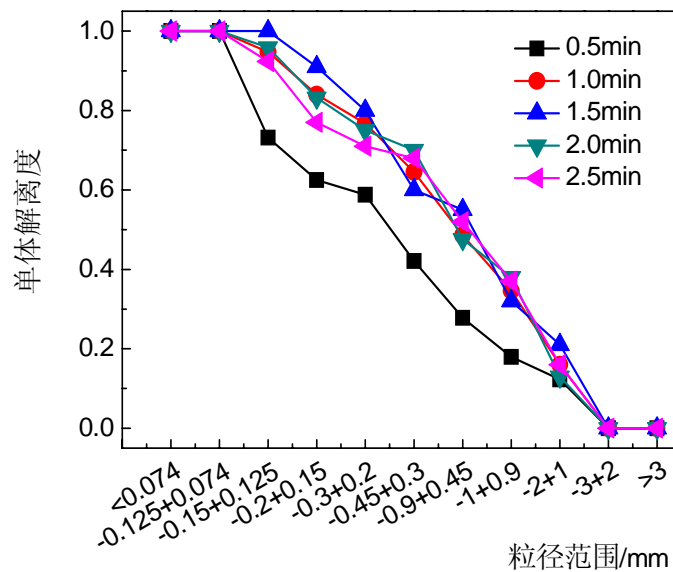


图 4-8 破碎时间对颗粒单体解离度的影响

Fig.4-8 Effects of comminuting time on monomer liberation degree

#### 4.5 不同粒级下金属含量分析

由第三章废弃线路板组成分析可知，本实验所用的线路板中的金属主要为铜，占到 8%左右，实验主要考察铜的含量。实验中，对废弃线路板破碎 3.0min 后筛分，以 ICP-AES 为分析手段，分析不同粒级的物料，结果见表 4-2 所示。（铜的含量指某粒径范围下颗粒中的铜与该粒级下颗粒的质量比）

表 4-2 不同粒级颗粒中铜含量分析

Table 4-2 Content of copper in the particles of different diameters

粒级/mm	颗粒质量/g	铜的含量
>3	6.04	0.1166
-3+2	2.59	0.1430
-2+1	0.69	0.1158
-1+0.9	0.78	0.2003
-0.9+0.45	5.09	0.1445
-0.45+0.3	7.38	0.1245
-0.3+0.2	4.91	0.0700
-0.2+0.15	6.46	0.0165
-0.15+0.125	4.05	0.0070
-0.125+0.074	13.8	0.0051
<0.074	5.48	0.0050

由表 4-2 可知，不同粒级的颗粒中铜的含量不同，在大于 0.3mm 的各个粒级中铜的含量比较大且数值相近，其中 0.9~1mm 粒级中铜的含量最高，达到 0.2003。但这并不意味着废弃线路板中的大多数金属铜都分布在大于 0.3mm 的各个粒级中。因为之前的实验（4.2 破碎时间的优化）发现，线路板破碎后的产品在 0.9~1.0mm 和 1.0~2.0mm 这两个粒级下的富集比较少。为了考察铜在破碎后的产品中分布情况，结合线路板破碎后不同粒级下颗粒质量，分析铜的分布情况，如图 4-9 所示。

由图 4-9 可知，金属铜主要富集在一个较粗粒级即大于 2mm 和一个较细粒级即 0.2~0.45mm 中。在较细的粒级中，颗粒的单体解离度较高，但是获得这样细粒级的颗粒所需的破碎能量是巨大的；在较粗的粒级下，颗粒的单体解离度比较差，这对后续的分选是不利的。因而，如何使颗粒在较粗粒级下实现较好的单体解离以及更多的获得较粗粒级的产品是今后实验的研究重点。

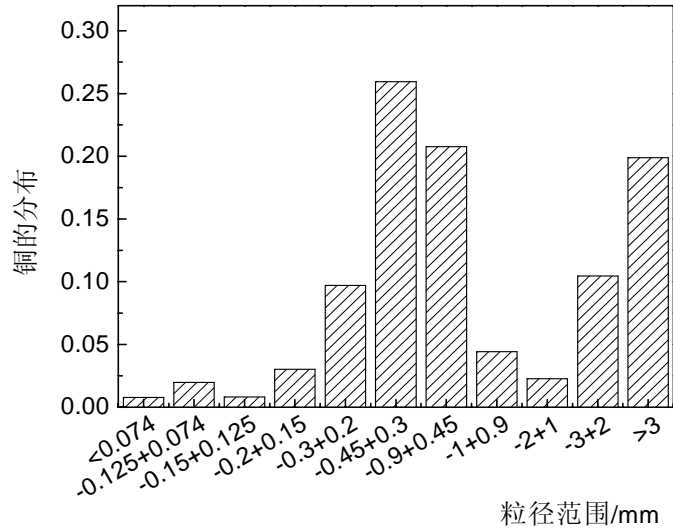


图 4-9 铜在不同粒径颗粒中的分布情况

Fig.4-9 Distribution of copper in the particles of different diameters

## 4.6 本章小结

废弃线路板上的金属层与基板粘结紧密，剥离强度最大值达到 4.916N，所需要的破碎时间大于 3.0min，传统的机械破碎很难将金属与非金属彻底分开。因而，金属与非金属的解离效果也比较差，金属分布于各粒度中，并没有得到充分的解离。破碎能耗以及对破碎设备的机械损耗均很大，后续的分选工艺复杂。针对这一难点，下一章将研究采用化学溶胀法处理废弃线路板。

## 第五章 化学溶胀法处理废弃线路板的研究

化学溶胀法处理废弃线路板,是指在有机溶剂为主的介质的作用下,使废弃线路板发生体积膨胀、变形、变软,可以降低线路板中金属层与非金属层的粘结力,实现颗粒在较粗粒径下的较好解离,降低对破碎设备的损耗,为后续的分选提供便利的条件。本文以化学溶胀前后的剥离强度为分析指标从十种溶剂中筛选出四种效果各具代表性的溶剂,并以这四种溶剂为化学溶胀剂考察不同工艺(温度和时间)下的溶胀效果,对比传统机械破碎法,来考察化学溶胀法对铜箔与基板间的剥离强度、破碎时间、破碎后的粒度分布、筛分后的累计产率、金属与基板间的单体解离度等的影响。

### 5.1 化学溶胀剂的筛选

以溶胀前后的剥离强度为评价指标,筛选本实验所用的化学溶胀剂,实验如下:空白(未发生化学溶胀),直接测量标准板的剥离强度;分别使用溶剂 D、乙二胺、甲酰胺、溶剂 F、丙酮、丁酮、环己酮、甲醇、苯甲醇、水等十种溶剂浸泡标准板,浸泡温度为 140℃,浸泡时间为 4h,之后测量剥离强度。在溶剂浸泡过的线路板上随机取 10 个点进行测量,取其中最大值、最小值和平均值列于表 5-1。实验中考察了热场对线路板剥离强度的影响,发现在没有溶剂的情况下,剥离强度与空白时基本相同,单独的高温加热并不能减低剥离强度。

表 5-1 化学溶胀后的剥离强度分析

Table 5-1 Peel strength after chemical swelling											Unit: N
溶剂	空白	溶剂 D	乙二胺	甲酰胺	溶剂 F	丙酮	丁酮	环己酮	甲醇	苯甲醇	水
最大值	4.916	0.532	2.641	2.878	0.955	2.196	2.079	2.663	3.296	3.103	3.787
最小值	4.716	0.379	2.368	2.481	0.606	1.835	1.819	2.493	3.094	2.907	3.312
平均值	4.815	0.449	2.466	2.666	0.836	2.042	1.967	2.579	3.170	3.000	3.480



由表 5-1 可知:化学溶胀可以降低剥离强度,溶剂 D 和溶剂 F 的效果最明显,剥离强度较空白时降低 80%以上;丙酮、丁酮的效果次之,剥离强度降低 50%以上,且二者差别不明显;其次是环己酮、苯甲醇、甲醇和水,其中水的效果最差。综上,筛选出具有代表性的溶剂为溶剂 D、溶剂 F、丙酮和水。

## 5.2 化学溶胀对剥离强度的影响

化学溶胀可以降低铜箔与基板的剥离强度。浸泡工艺不同,对剥离强度的影响不同。上述筛选溶剂时,考察了溶剂种类对剥离强度的影响。为了更好的说明浸泡工艺对剥离强度的影响,以下考察浸泡温度和浸泡时间对剥离强度的影响。

### 5.2.1 浸泡温度对剥离强度的影响

为了考察浸泡温度对剥离强度的影响,分别用溶剂D、F、丙酮和水,浸泡标准板,浸泡时间均为3h,浸泡温度分别为110℃、120℃、130℃、140℃、150℃,分析铜箔与基板间剥离强度,浸泡温度对剥离强度瞬时值的影响如图5-1所示。

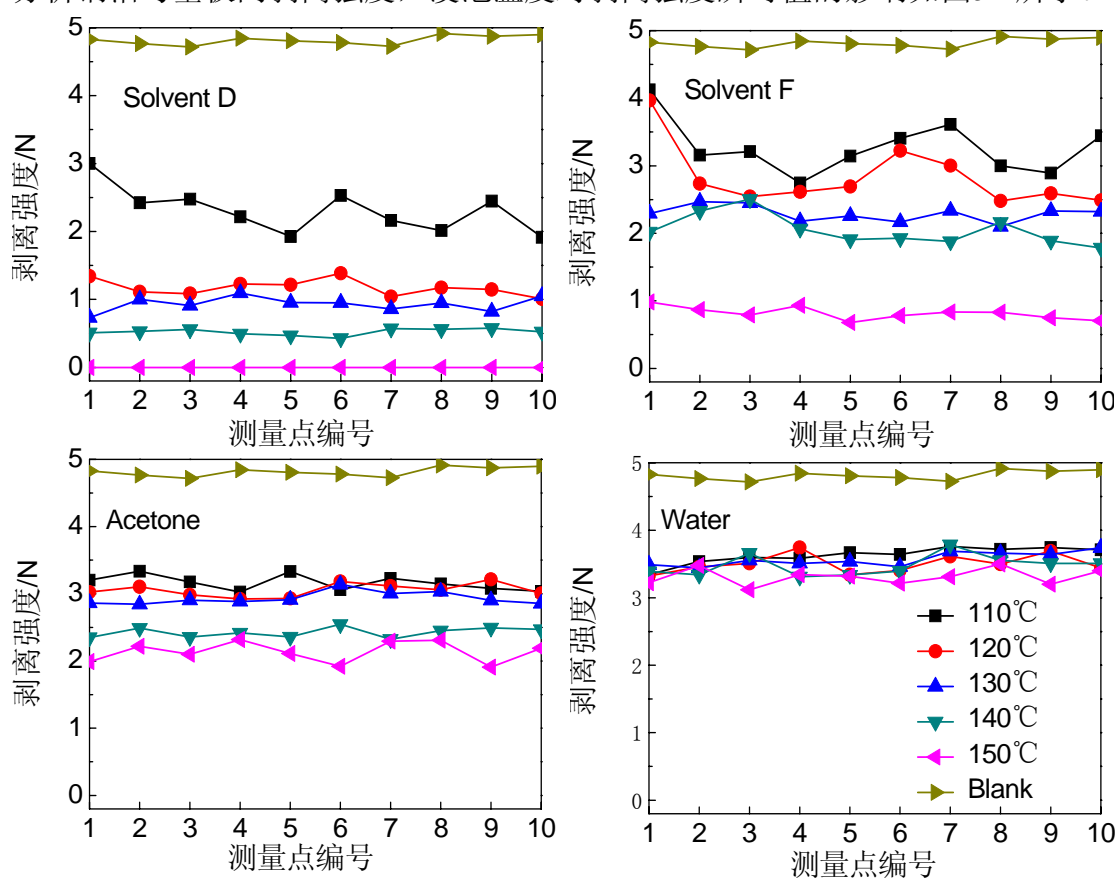


图 5-1 浸泡温度对剥离强度的影响

Fig.5-1 Effects of soaking temperature on peel strength

## 第五章 化学溶胀法处理废弃线路板的研究

表 5-2 不同浸泡温度下的剥离强度分析

浸泡时间: 3h

Table 5-2 Peel strength at different soaking temperature

浸泡 温度 /°C	剥离强度/N											
	溶剂D			溶剂F			丙酮			水		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
空白	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815
110	3.002	1.916	2.312	4.123	2.744	3.273	3.335	3.026	3.163	3.761	3.345	3.631
120	1.385	1.008	1.174	3.965	2.479	2.833	3.216	2.922	3.055	3.744	3.323	3.503
130	1.093	0.733	0.932	2.466	2.100	2.290	3.139	2.844	2.935	3.740	3.444	3.572
140	0.578	0.428	0.523	2.505	1.785	2.048	2.545	2.323	2.426	3.787	3.312	3.480
150	0	0	0	0.982	0.678	0.815	2.318	1.909	2.136	3.501	3.119	3.311

由图5-1可知，空白时（未发生化学溶胀时），线路板中铜箔与基板的剥离强度比较大，数值高达4.9N，化学溶胀后可以不同程度的降低铜箔与基板的剥离强度。浸泡温度的升高对剥离强度的降低是有利的。其中，溶剂D的效果最为显著：浸泡温度为130℃时，剥离强度已经明显减小；140℃时，线路板中的铜箔与基板部分脱落，剥离强度约为0.5N；150℃时，线路板中的铜箔与基板彻底脱落，剥离强度记为0N。其它三种溶剂的效果均次于溶剂D。不同浸泡温度下的剥离强度最大值、最小值、平均值的分析见表5-2。

在覆铜线路板制造过程中，铜箔与基板间剥离强度的最小值是考核线路板是否合格的一个重要质量指标。然而，在废弃线路板的处理过程中，我们更关心剥离强度的最大值。这个最大值越小，越有利于使铜箔与基板的脱落，也越有利于在破碎过程中实现铜、铅、锡等金属与非金属的较好解离。以浸泡温度为横坐标，剥离强度最大值为纵坐标，不同溶剂浸泡后剥离强度最大值分析如图5-2所示。

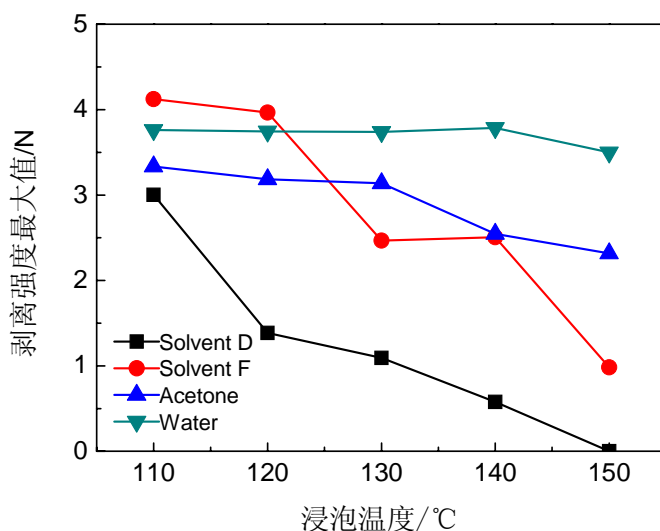


图 5-2 浸泡温度对剥离强度最大值的影响

Fig.5-2 Effects of soaking temperature on max peel strength

由图5-2可知，浸泡时间一定，随着浸泡温度的增加，线路板中铜箔与基板剥离强度的最大值均不断降低。溶剂不同，剥离强度最大值的降低量也不同。浸泡温度为110℃时，分别用四种溶剂作为化学溶胀剂，差别不够明显；随着浸泡温度的增加，差别趋于明显。浸泡时间控制在3h，使用溶剂D浸泡标准板，浸泡为150℃时即可实现铜箔和基板的彻底脱落，剥离强度记为0N，而其它三种溶剂效果次之，均不能实现铜箔与基板的脱落。

为了更直观的表述化学溶胀对标准板中铜箔与基板剥离强度的影响，定义剥离强度最大值的降低量为：化学溶胀前后剥离强度的最大值之差与化学溶胀前剥离强度最大值的比值的百分数。

不同浸泡温度下处理线路板3h，剥离强度最大值的降低量的分析见表5-3。

表 5-3 浸泡温度对剥离强度最大值降低量的影响

浸泡时间: 3h

Table 5-3 Effects of soaking temperature on the decrease of max of peel strength

温度 /°C	剥离强度最大值的降低量/%			
	溶剂D	溶剂F	丙酮	水
110	38.93	16.13	32.16	23.49
120	71.83	19.34	35.23	23.84
130	77.77	49.84	36.15	23.92
140	88.24	49.04	48.23	22.97
150	100.00	80.02	52.85	28.78

### 5.2.2 浸泡时间对剥离强度的影响

为了考察浸泡时间对线路板中铜箔与基板间剥离强度的影响, 分别用溶剂 D、F、丙酮和水, 浸泡标准板, 浸泡温度均为140°C, 浸泡时间分别为1h、2h、3h、4h、5h, 分析铜箔与基板间剥离强度, 浸泡时间对剥离强度瞬时值的影响如图5-3所示。

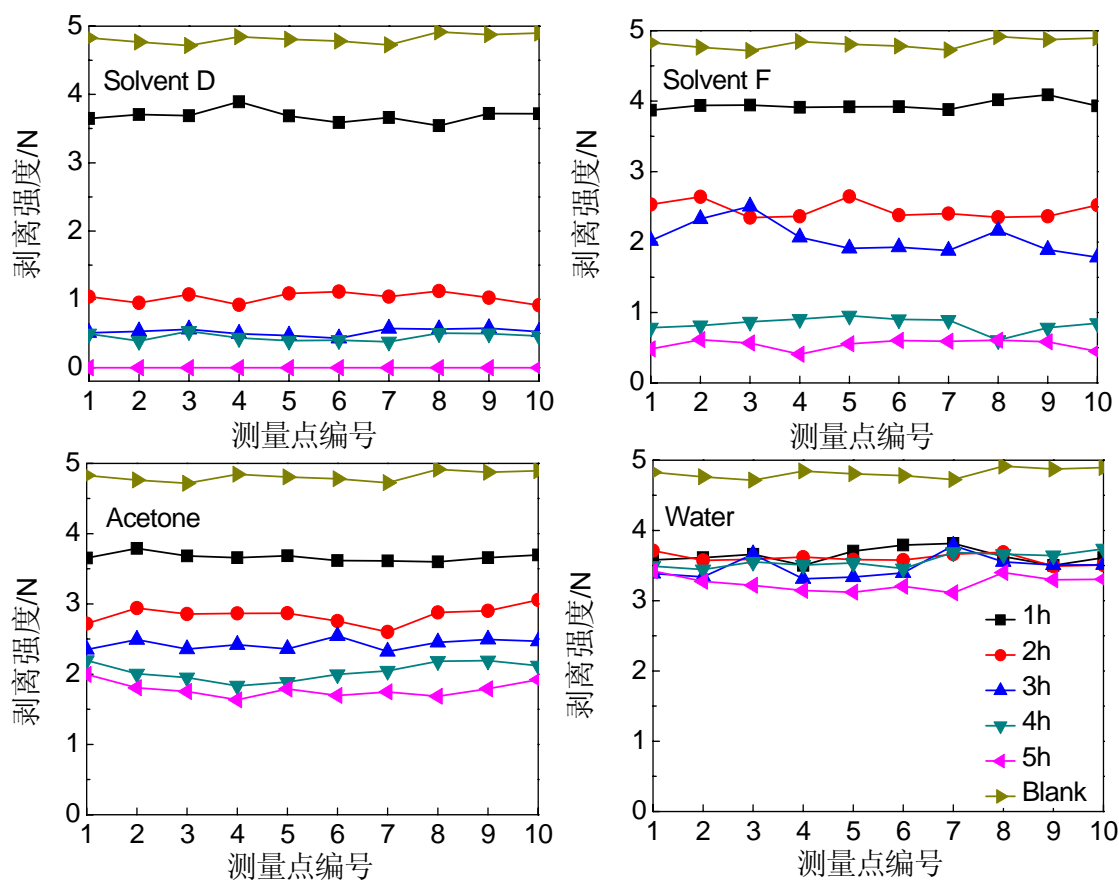


图 5-3 浸泡时间对剥离强度的影响

Fig.5-3 Effects of soaking time on peel strength

## 第五章 化学溶胀法处理废弃线路板的研究

表 5-4 不同浸泡时间下的剥离强度分析

浸泡温度: 140℃

Table 5-4 Peel strength in different soaking time

浸泡 时间 /h	剥离强度/N											
	溶剂D			溶剂F			丙酮			水		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
空白	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815	4.916	4.716	4.815
1	3.893	3.543	3.685	4.091	3.872	3.943	3.788	3.599	3.665	3.815	3.502	3.641
2	1.121	0.914	1.027	2.645	2.347	2.4561	3.056	2.601	2.844	3.713	3.492	3.602
3	0.578	0.428	0.523	2.505	1.785	2.048	2.545	2.323	2.426	3.787	3.312	3.480
4	0.532	0.379	0.449	0.955	0.606	0.836	2.196	1.835	2.042	3.74	3.444	3.572
5	0	0	0	0.614	0.408	0.546	1.996	1.635	1.782	3.424	3.113	3.251

由图5-3可知，空白时的线路板中铜箔与基板的剥离强度比较大，数值高达4.9N，化学溶胀可以不同程度的降低剥离强度。浸泡时间的增加对剥离强度的降低也是有利的。其中，溶剂D的效果最为显著：浸泡时间为1h时，剥离强度降低的较少；浸泡时间为2h时，剥离强度从3.5N以上降低到1N以下；之后，随着浸泡时间的延长，剥离强度仍然不断降低，直到5h时，铜箔与基板彻底脱落，剥离强度计为0N。其它三种溶剂的效果要次于溶剂D。溶剂浸泡前后剥离强度最大值、最小值、平均值的分析见表5-4。

140℃时使用不同溶剂浸泡线路板，浸泡时间对剥离强度最大值的影响如图5-4所示。

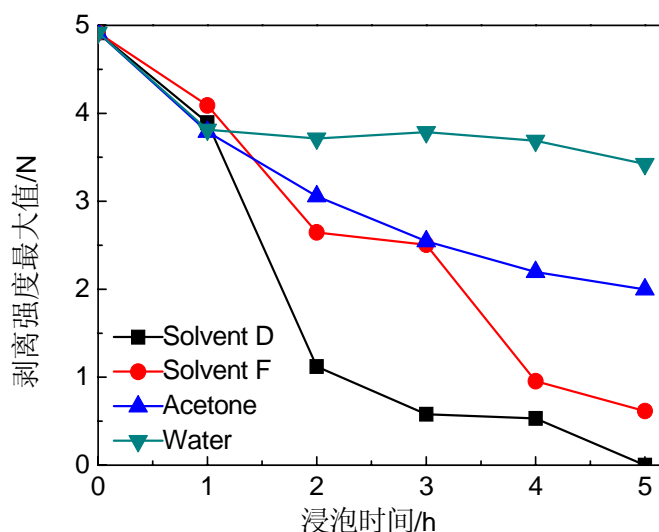


图 5-4 浸泡时间对剥离强度最大值的影响

Fig.5-4 Effects of soaking time on max of peel strengt

由图5-4可知，在一定的浸泡温度下，随着浸泡时间的增加，铜箔与基板剥离强度的最大值均不断降低。溶剂不同，剥离强度最大值的降低量也不同。浸泡时间为1h时，分别用四种溶剂作为化学溶胀剂，差别不明显；随着浸泡时间的增加，差别趋于明显，140℃下使用溶剂D浸泡标准板，浸泡5h时即可实现铜箔和基板彻底脱落，剥离强度最大值记为0N，而其他三种溶剂效果次之，且均不能使铜箔与基板脱落。140℃下，浸泡时间对剥离强度最大值降低量的影响见表5-5。

溶胀，是高聚物吸收液体而体积增大的现象。溶胀是否发生，决定于高聚物和液体的性质。线型高聚物先溶胀而后溶解，体型高聚物只溶胀而不溶解，如明胶能在水中溶胀，但在有机溶剂中却不溶胀；橡胶能在苯中溶胀，但在水中却不溶胀。实验中所使用的线路板是经过环氧树脂固化剂固化后的体型高分子聚合物，在水和丙酮中溶胀效果差，在溶剂D和F中溶胀效果较好，且溶胀效果受浸泡时间和浸泡温度的影响。化学溶胀之后的线路板表现为铜箔与基板剥离强度降低，基板变软、膨胀。

表 5-5 浸泡时间对剥离强度最大值降低量的影响

浸泡温度: 140°C

Table 5-5 Effects of soaking time on decrease of max of peel strength

时间 /h	剥离强度最大值的降低量/%			
	溶剂D	溶剂F	丙酮	水
1	38.93	16.13	32.16	23.49
2	71.83	19.34	35.23	23.84
3	77.77	49.84	36.15	23.92
4	88.24	49.04	48.23	22.97
5	100.00	80.02	52.85	28.78

综上,不同浸泡工艺对剥离强度的影响不同,其中溶剂D的效果最明显,为了说明溶剂D在不同工艺下的浸泡效果,总结了铜箔与基板的脱落情况,见表5-6。

表 5-6 使用溶剂 D 浸泡后铜箔与基板脱落情况统计

Table 5-6 Copper falling off the main board or not with Solvent D

温度/°C	时间/h				
	1	2	3	4	5
110	▲	▲	▲	▲	▲
120	▲	▲	▲	▲	▲
130	▲	▲	▲	▲	■
140	▲	▲	▲	▲	■
150	▲	▲	■	■	■

■代表铜箔与基板彻底脱落 ▲代表铜箔与基板未脱落

### 5.3 化学溶胀对破碎时间的影响

在机械处理技术中最关键的步骤是破碎,通过破碎可以实现金属与非金属的解离。由于线路板的韧性和硬度较大,采用传统的破碎方法不易破碎(未使用溶剂浸泡线路板),获得一定粒径分布的颗粒所需要的破碎时间比较长,且对破碎设备的磨损较大,能耗较高。化学溶胀法处理废弃线路板,基板与溶剂接触后,在外场强化作用下溶剂分子会被基板吸收,进入大分子的三维网状结构中,使高分子基板出现体积膨胀,韧性降低等现象。

为了研究化学溶胀对所需破碎时间的影响,实验中空白和化学溶胀后(浸泡温度 130°C,浸泡时间 4h)的废弃线路板为原料进行破碎实验,筛分,以粒径大于 1mm 和小于 1mm 颗粒为研究对象,天平称重,分别计算粒径大于 1mm 和小于 1mm 颗粒的质量含量,分析结果如图 5-5 所示。

由图 5-5 可知, 化学溶胀后的废弃线路板更易于破碎。空白时, 破碎 3.0min 或更多的时间才能形成 80%以上小于 1mm 的颗粒。虽然在 3.0min 之后的破碎仍然能够使小于 1mm 的颗粒增加, 但是增加量已经很少, 相比所消耗的能量已经不可取。化学溶胀后, 使用溶剂 D、F、丙酮和水浸泡后, 所需的破碎时间分别为 1.0min、1.5min、2.0min 和 3.0min。可见化学溶胀的效果比较明显, 溶剂的效果排序为溶剂 D>溶剂 F>丙酮>水。

化学溶胀后的电路板韧性和硬度均有不同程度的减小。其中经溶胀剂 D 浸泡后, 基板变得柔软, 易变形, 易弯曲, 破碎起来不仅所需的破碎强度大幅度减小, 而且破碎时所产生的噪音及对刀片和破碎机器产生的磨损也极大的减小。

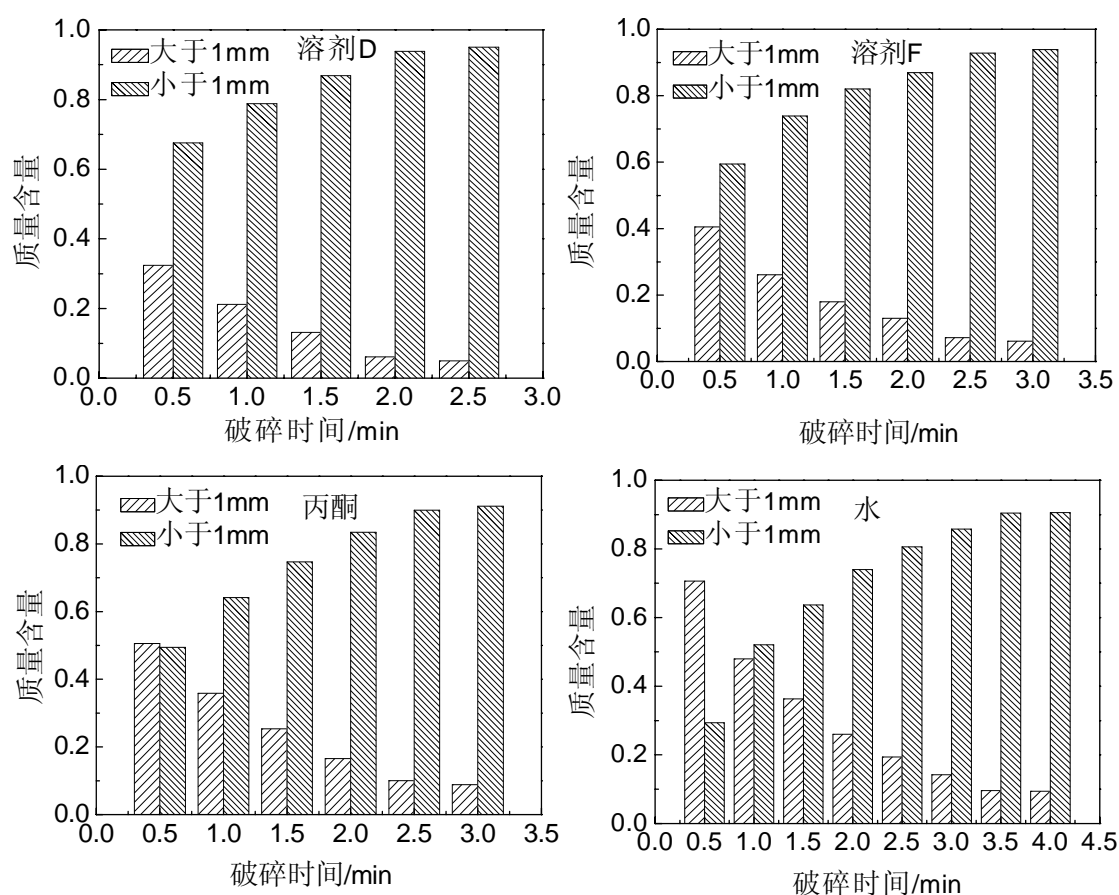


图 5-5 化学溶胀后破碎时间对电路板破碎程度的影响

Fig.5-5 Effects of comminuting time on shredding extent after chemical swelling

#### 5.4 化学溶胀对破碎产品累计产率的影响

实验中以化学溶胀后(浸泡温度 130℃, 浸泡时间 4h)的电路板为原料进行破碎实验, 破碎时间在 0.5~4.0min 变化, 筛分, 分析破碎产品的筛上或筛下累计产率, 不同溶胀剂处理后的结果如图 5-6、5-7、5-8、5-9 所示。



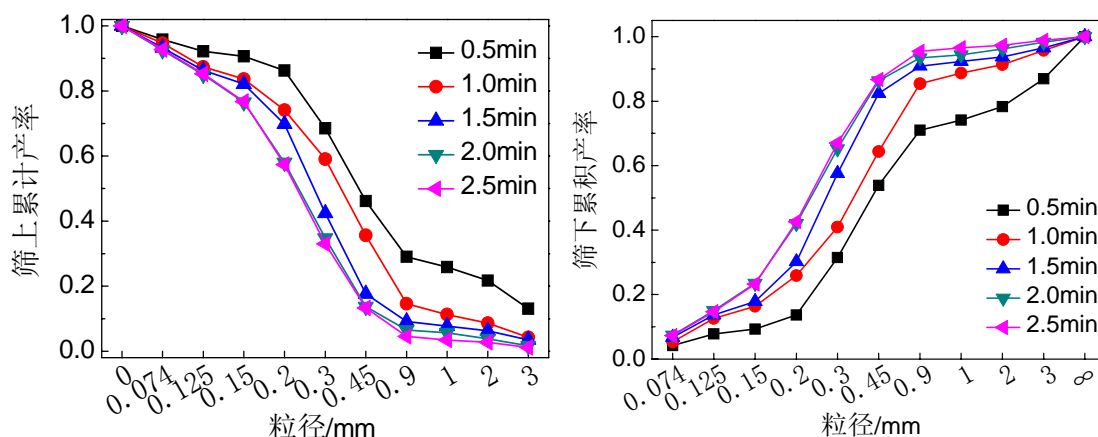


图 5-6 溶剂 D 浸泡后累计产率分析

Fig.5-6 Accumulating productivity after disposal by solvent D

由图5-6可知,使用溶剂D作为化学溶胀剂浸泡废弃线路板,破碎后筛上和筛下累计产率较空白时有明显区别:化学溶胀后可以在较短的时间(1.0min)内获得稳定的粒径分布;空白时需要较长的时间(3.0min)才能获得一个稳定的粒径分布。这主要是因为使用溶剂D作为化学溶胀剂浸泡线路板后,基板的特性较空白时明显改变:基板膨胀且韧性降低,变的更容易破碎,其破碎过程主要发生在1.0min内。而空白时,其破碎过程主要发生在3.0min之内。这也验证了上文优化的破碎时间为1.0min的合理性。

同理分析图5-7、5-8、5-9可知,使用溶剂F、丙酮和水作为化学溶胀剂,破碎后获得稳定的粒径分布所需时间分别为:2.0min,2.5min和3.0min,这也与上文优化的破碎时间相似。这主要是因为溶胀剂不同,浸泡后基板的特性不同。溶剂F、丙酮和水能在一定程度上使基板的韧性降低,但与溶剂D相比效果较差。

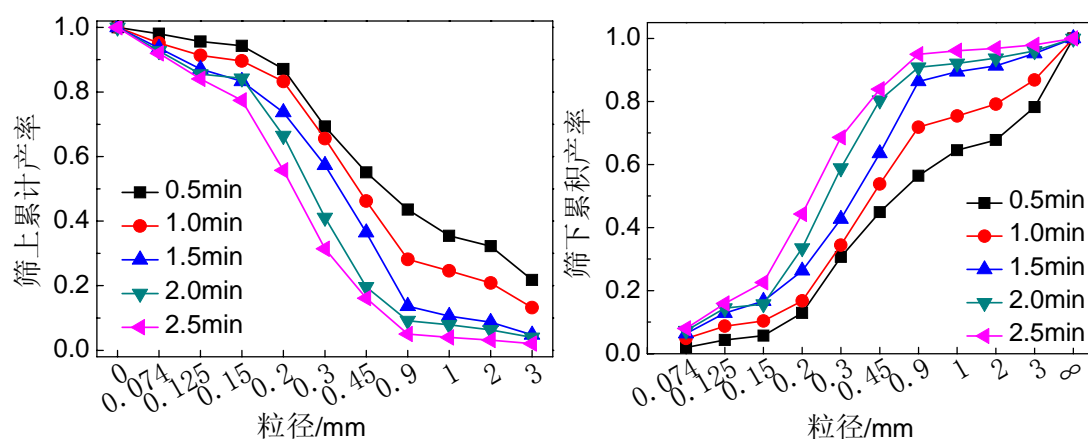


图 5-7 溶剂 F 浸泡后累计产率分析

Fig.5-7 Accumulating productivity after disposal by solvent F

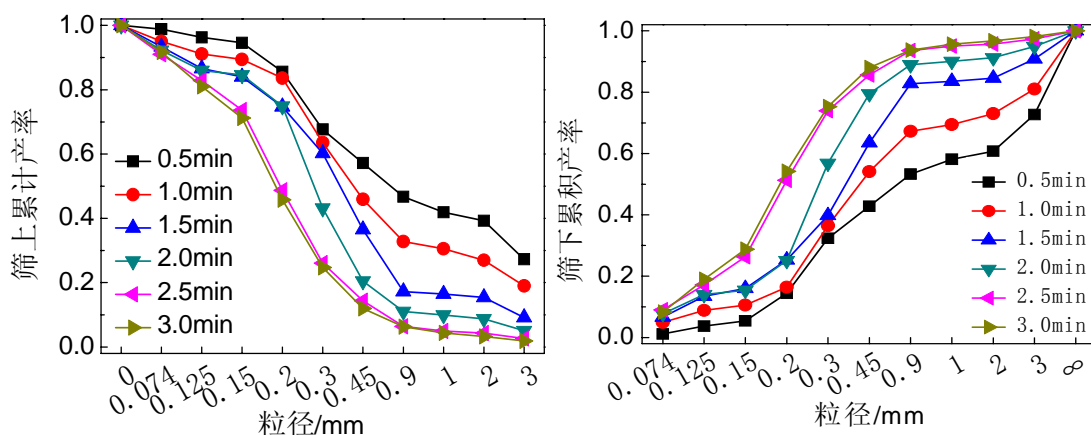


图 5-8 丙酮浸泡后累计产率分析

Fig.5-8 Accumulating productivity after disposal by acetone

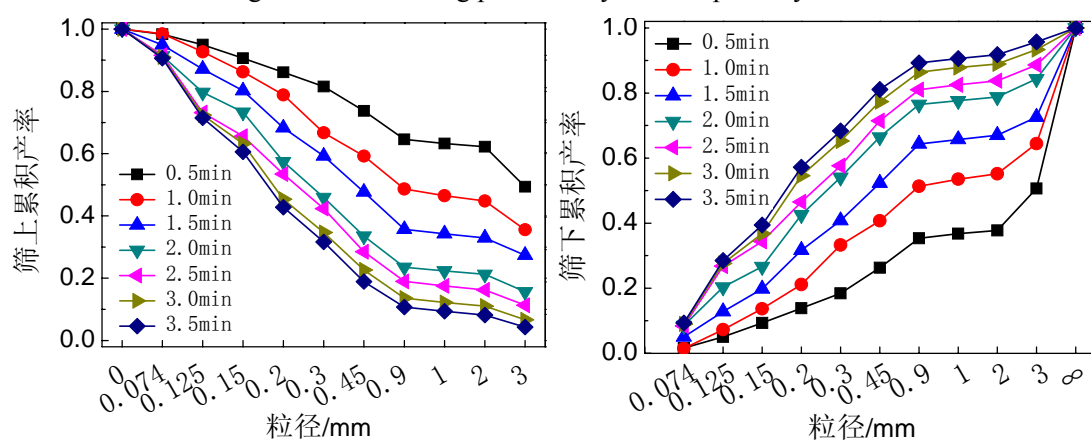


图 5-9 水浸泡后累计产率分析

Fig.5-9 Accumulating productivity after disposal by water

## 5.5 化学溶胀对破碎产品解离状况的影响

为了考察化学溶胀对破碎产品单体解离度的影响,实验中对化学溶胀后的废弃线路板(浸泡工艺:130℃&4h),进行破碎,破碎时间均控制在1.0min,之后筛分,统计不同粒级下颗粒的单体解离度。粒径大于0.45mm的颗粒用肉眼观察颗粒形态和单体解离情况,并用数码相机拍照;粒径小于0.45mm的颗粒借用光学显微镜观察颗粒形态和单体解离情况,对不同粒级的颗粒进行观察并拍照。其中粒级为小于0.074mm和0.074~0.125mm的颗粒用40倍放大观察,粒级为0.125~0.15mm、0.15~0.2mm、0.2~0.3mm和0.3~0.45mm的颗粒用16倍放大观察。不同溶胀剂对颗粒单体解离度的影响如图5-10所示。

由图5-10可知,空白破碎(第四章所研究的传统机械法)废弃线路板时,随着破碎粒径的不断减小,颗粒的单体解离度逐渐变大,最终实现彻底解离;当破碎粒径小于0.2mm时,可以得到0.8以上的单体解离度;若要实现金属与非金属的

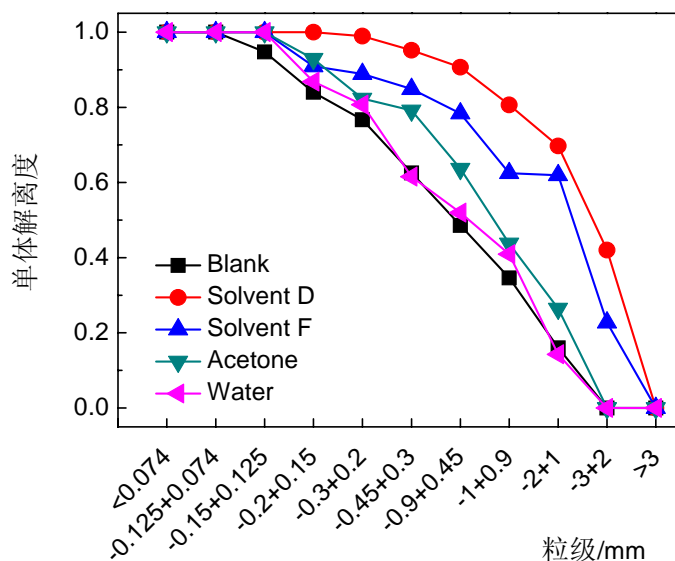
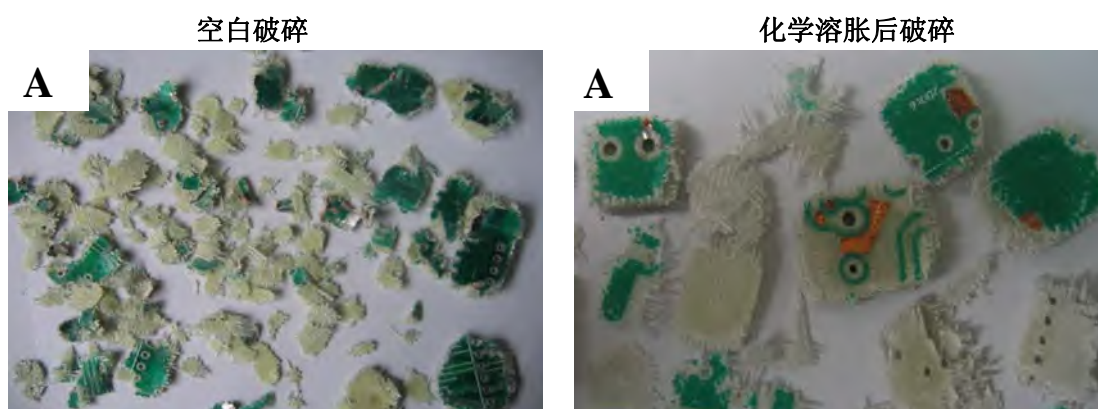


图 5-10 化学溶胀对单体解离度的影响

Fig.5-10 Effects of chemical swelling on monomer liberation degree

彻底解离（即单体解离度为 1），需将基板破碎至 0.125mm 或更小粒径的颗粒。不同的溶胀剂浸泡线路板，对颗粒的单体解离度有不同的影响。溶剂 D 和 F 的影响最为显著，破碎粒径小于 2mm 时即可获得 0.6 以上的单体解离度；而使用丙酮和水时，粒径小于 2mm 的颗粒单体解离度不足 0.3；空白时，粒径小于 2mm 颗粒单体解离度低于 0.2。

为了对空白破碎和化学溶胀后破碎的颗粒进行宏观比较，用数码相机对破碎后的颗粒拍照。图 5-11 是所拍摄的一组颗粒照片，左侧是空白破碎所得不同粒径的产品（破碎时间 3.0min），右侧是化学溶胀后破碎所得不同粒径的产品（溶剂 D，浸泡工艺：130℃&4h，破碎时间 1.0min）。





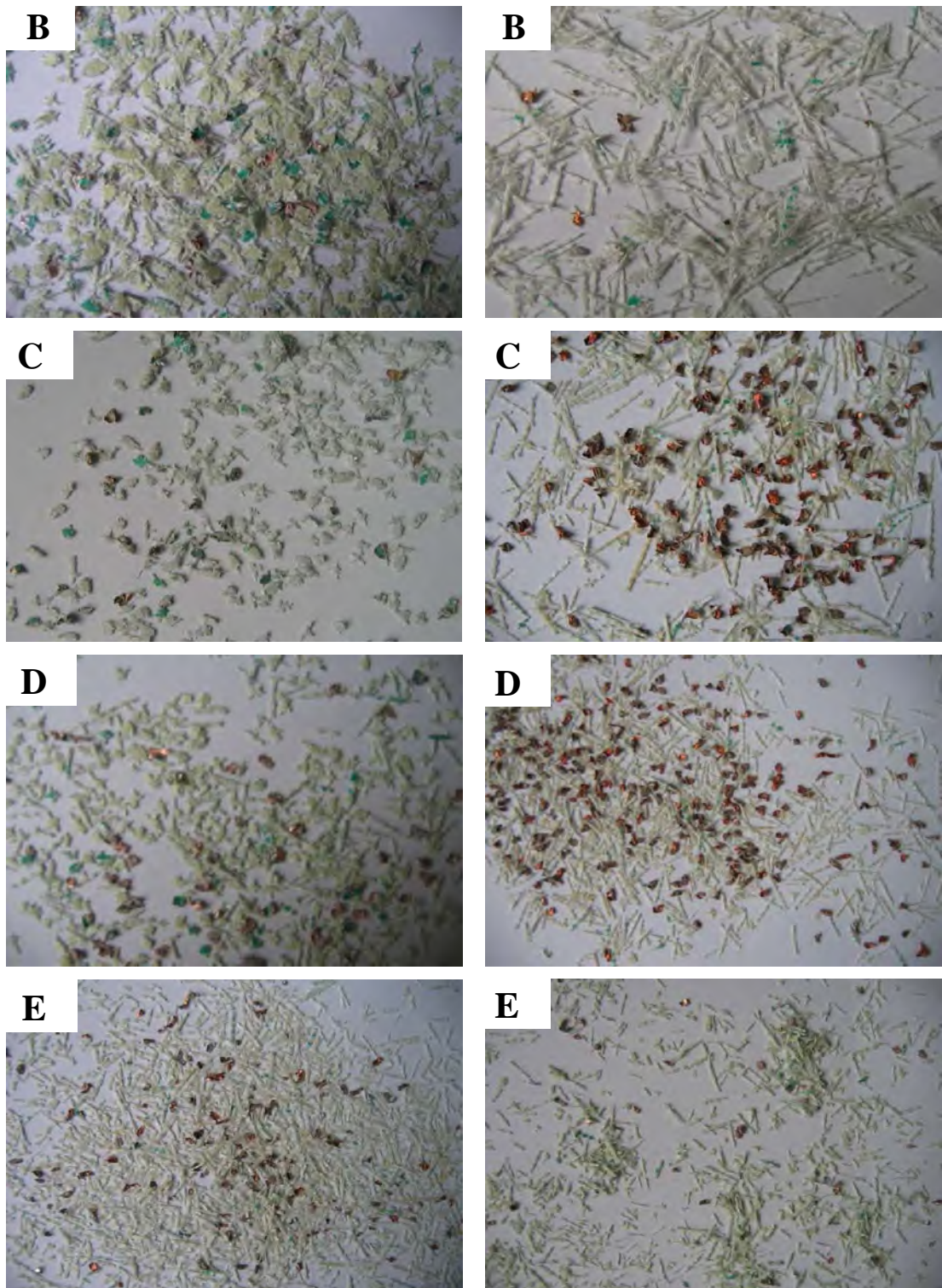


图 5-11 空白破碎和化学溶胀后破碎产品在数码相机下的形态比较

Fig.5-11 Configuration contrast of shredded products by digital camera in the condition of blank and shredding after chemical swelling

A: >3mm; B: 2~3mm; C: 1~2mm; D: 0.9~1mm; E: 0.45~0.9mm

由图5-11可知，对于传统破碎和化学溶胀后破碎，共同点是：其一，粒径大

于3mm的颗粒，从整体上看多呈片状，片状颗粒的铜箔未能与基板表面层完全剥离，并且以纤维状存在的部分非金属与铜箔相连，这个粒级下的金属与非金属解离效果较差，这对后期的分选相当不利；其二，粒径越小，颗粒的解离效果越好。

不同点是：其一，化学溶胀后破碎能使金属与非金属颗粒间变得更容易解离，在破碎后的颗粒中，小于3mm的颗粒均呈针状，且小于3mm时即可获得较好的解离效果；传统破碎需要在更小的粒径下（小于0.45mm）才能获得较好的解离效果；其二，化学溶胀能够使解离后的金属更多的富集在大粒径的颗粒中，这既可降低破碎强度，也对后期的分选也有利。

为了比较传统方法和化学溶胀法在相同破碎时间下的破碎程度，对破碎后的粒径小于0.074mm和0.074~0.125mm的产品在光学显微镜下观察并拍照，如图5-12所示。由图5-12可知，化学溶胀后破碎，在相同的破碎时间下较传统方法相比，其破碎更加彻底，破碎后的产品呈现彼此分离的针状，而传统方法破碎后部分针状物仍然粘结在一起，破碎的不够彻底。

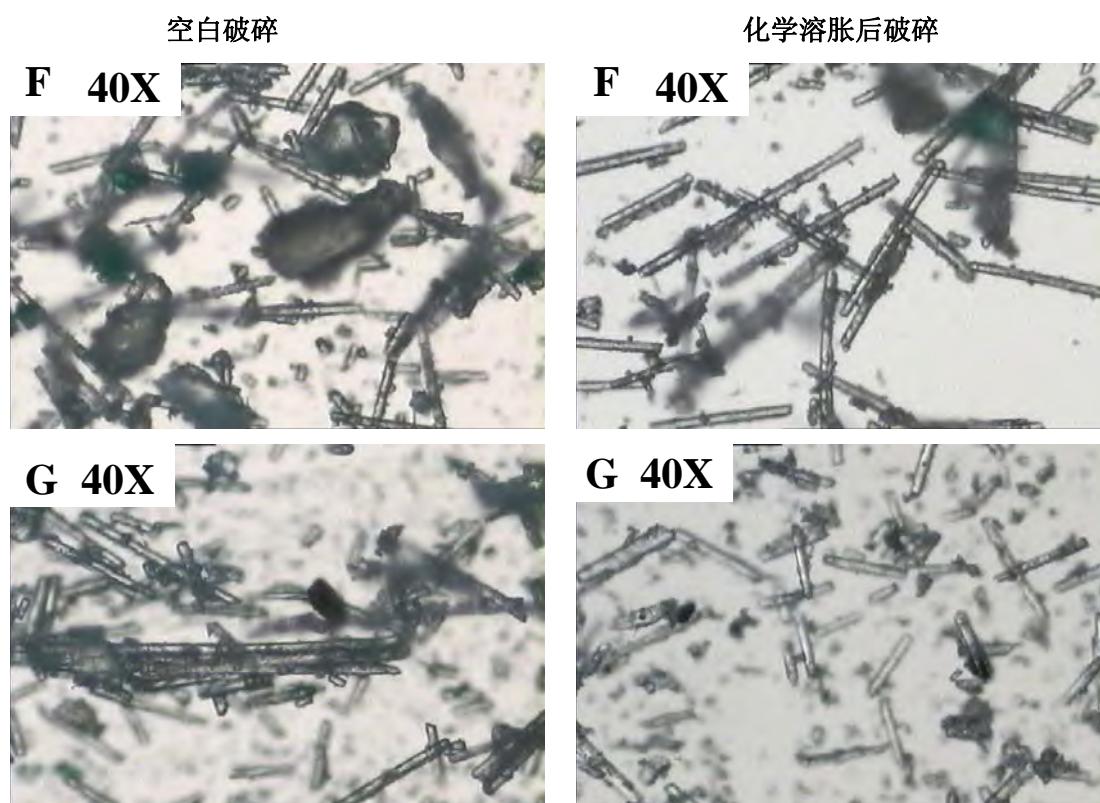


图 5-12 空白破碎和化学溶胀后破碎产品在光学显微镜下的形态比较

Fig.5-12 Configuration contrast of shredded products by optical microscope in the condition of blank and shredding after chemical swelling

F: 0.074~0.125mm; G: 小于 0.074mm;

## 5.6 不同粒级下金属含量分析

机械法和化学溶胀法处理废弃线路板的一个共同点是都需要对线路板进行破碎，经筛分后形成不同粒级的颗粒，且金属以一定规律分布于不同粒级的颗粒中。以上对不同粒级颗粒中的金属富集问题作了宏观的定性分析，本节以 ICP-AES 为主要分析手段，对空白和化学溶胀后（浸泡温度 130℃，浸泡时间 4h）的废弃线路板破碎（破碎时间为 1.0min），筛分，获得不同粒级的颗粒。硝解后测量不同粒级颗粒中的铜含量，从而获得金属铜在不同粒级颗粒中的分布规律。分析结果见表 5-7。

表 5-7 化学溶胀后不同粒级下铜含量分析

Table 5-7 Content of copper in the particles of different diameters after chemical swelling

粒级/mm	空白	溶剂 D	溶剂 F	丙酮	水
>3	0.1166	0.0170	0.0309	0.0441	0.1017
-3+2	0.1430	0.0210	0.0430	0.0511	0.1521
-2+1	0.1158	0.3108	0.2886	0.2069	0.0946
-1+0.9	0.2003	0.2466	0.2418	0.2613	0.2221
-0.9+0.45	0.1445	0.2434	0.2374	0.2751	0.1865
-0.45+0.3	0.1245	0.0438	0.0379	0.0362	0.0921
-0.3+0.2	0.0700	0.0366	0.0096	0.0250	0.0521
-0.2+0.15	0.0165	0.0140	0.0045	0.0084	0.0134
-0.15+0.125	0.0070	0.0060	0.0044	0.0079	0.0076
-0.125+0.074	0.0051	0.0071	0.0087	0.0068	0.0064
<0.074	0.0050	0.0056	0.0057	0.0053	0.0067

由表 5-7 可知，经化学溶胀后，在相同粒级的颗粒中铜含量较空白时有所不同。经化学溶胀后，特别是经溶剂 D 处理之后，在 0.45~0.9mm、0.9~1mm 和 1~2mm 的粒级中铜的含量比较高，均达到 0.24 以上；而空白时，在大于 0.3mm 的各个粒级中铜的含量相似。化学溶胀可以使某些较大粒级颗粒中铜的含量有所提高，这为后期有针对性的分选提供了指导。

由于破碎、筛分后所获得的各个粒级产品质量不同（见表 5-8），因此考察铜在破碎产品中的分布情况时，需结合废弃线路板破碎后不同粒级产品的质量。产品中铜的分布情况如图 5-13 所示。

表 5-8 空白破碎和化学溶胀破碎后不同粒级产品的质量比较  
Table 5-8 Particle Mass of different diameters in the condition of blank  
and shredding after chemical swelling

粒级/mm	颗粒质量/g	
	空白	溶剂 D
>3	6.04	2.35
-3+2	2.59	3.36
-2+1	0.69	0.58
-1+0.9	0.78	5.16
-0.9+0.45	5.09	10.81
-0.45+0.3	7.38	11.18
-0.3+0.2	4.91	11.11
-0.2+0.15	6.46	4.03
-0.15+0.125	4.05	3.21
-0.125+0.074	13.8	2.74
<0.074	5.48	2.39

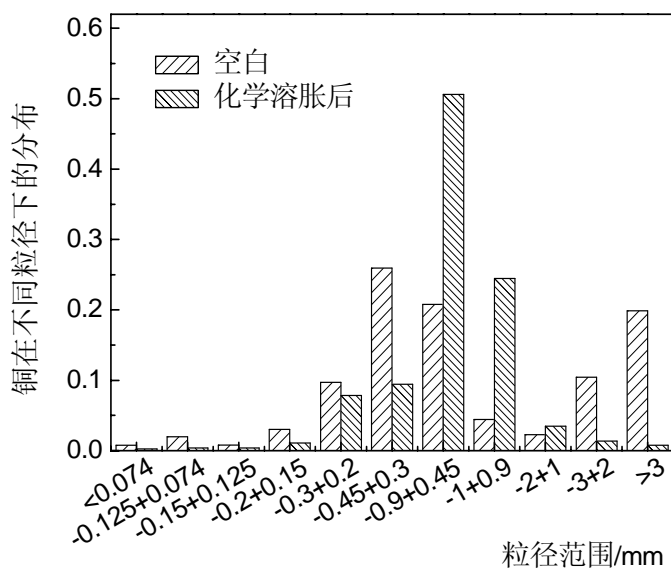


图 5-13 空白和化学溶胀后铜在不同粒级下的分布情况

Fig.5-13 Distribution of copper in the particles of different diameters in the condition of blank and shredding after chemical swelling

由图5-13可知,化学溶胀后破碎,金属铜主要富集在0.45~0.9mm和0.9~1mm两个粒级中,在这两个粒级下,颗粒的单体解离度比较好,对后续的分选是有利的,这也验证了金属与非金属在较大粒径下解离并富集金属的思想的实现。为了获得多金属混合物,化学溶胀法处理所得的颗粒需要送入分选机进行分选,由于



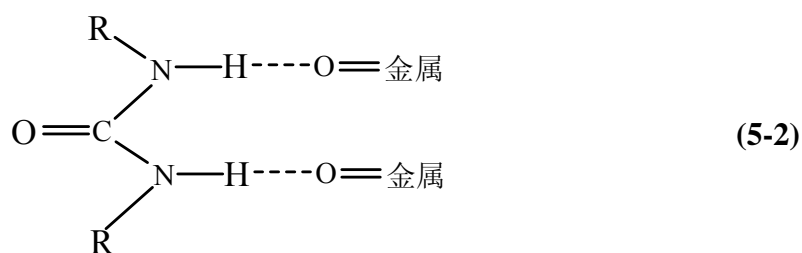
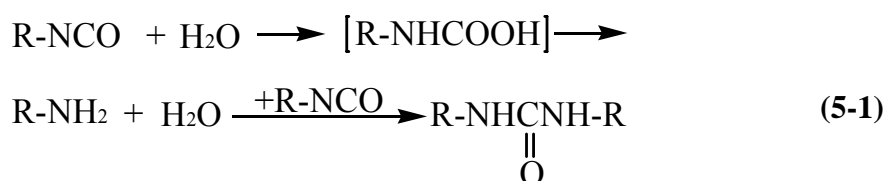
实验条件所限，且目前分选技术较为成熟，本论文就不再进行讨论。

## 5.7 化学溶胀降低剥离强度机理性探索

线路板基板是一种具有交联结构的高分子材料，在适当的溶剂中可以溶胀，出现体积膨胀等现象。这是因为基板与溶剂接触后，溶剂分子也会被吸收，并进入大分子的三维结构之中，溶剂分子无法瓦解破坏高分子网状结构，导致体积膨胀。

线路板中铜箔与基板剥离强度主要取决于两个力：其一，是金属与胶黏剂之间的作用力；其二，是非金属基板与胶黏剂之间的作用力。通过剥离强度试验机的测试发现，金属与胶黏剂之间的作用力更容易破坏，在剥离实验过程中直接破坏的应该是金属与胶黏剂之间的力。

金属表面一般有吸收水，当胶黏剂中含有一NCO基时，能与水反应生成脲键，见式(5-1)，与金属氧化物与氢键整合形成酰脲，见式(5-2)，脲类化合物极性大，并生成牢固的氢键。此外，金属的表面张力很高，属于高能表面，胶黏剂中所含有内聚能较高的聚酯键和脲键，能在粘接表面形成高表面张力胶黏层。



当胶黏剂中无一NCO时，金属表面水合物及金属原子与氨基键及脲键之间产生范德华力和氢键，并且以甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷异氰酸酯(MDI)为基础的聚氨酯胶黏剂含苯环，具有 $\pi$ 电子体系，能与金属形成配价键和其它化学键。

玻璃、陶瓷等无机基材一般由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等成分构成，表面也含有吸附水和羟基，粘结机理与金属大致相同。胶粘剂和分子基板都是具有能够运动的长链大分子聚合物，胶粘剂和基板接触后形成大分子之间的内聚力。

本实验中，使用溶剂D和溶剂F浸泡线路板，可以实现线路板较好的溶胀，这是因为化学溶胀使金属原子与胶粘剂中N、O等原子的距离加大，从而破坏了



金属原子与 N、O 等原子间的配价键；与此同时，溶剂 D 和溶剂 F 的分子扩散到基板与黏合剂所形成的高分子网状结构中，使大分子间的内聚力不断减小。实验结果也证实化学溶胀可以大幅度的降低金属铜箔与基板间的剥离强度，提高单体解离度，降低所需的破碎强度。

## 5.8 本章小结

本章主要研究了化学溶胀法处理废弃线路板，较传统机械破碎法有以下特点：

(1).化学溶胀法处理废弃线路板，操作简单，环境污染小，能耗低，溶剂可以多次反复使用，是一种环境有好、经济可行的物理回收技术，具有较强的适用性；

(2).化学溶胀法可以降低铜箔与基板间的粘结力，大幅降低铜箔与基板间的剥离强度。使用溶剂D和溶剂F时候，浸泡温度140℃浸泡时间为3h时，即以使铜箔与基板间的剥离强度降低80%以上，且随着浸泡温度升高和浸泡时间增加，剥离强度会降至0N；

(3).化学溶胀法处理废弃线路板，破碎的时间较传统机械破碎法大幅减少，由3min降低至1min；

(4).采用化学溶胀法处理废弃线路板，破碎后可以在大粒径下（0.9~2mm）获得较高的单体解离度，为后续获得较高的分选效率提供条件；

(5).溶剂浸泡效果为：溶剂D>溶剂F>丙酮>水。

## 第六章 结论与建议

### 6.1 结论

研究有效的废弃线路板资源化处理技术对环境保护和资源回收利用有重大意义。文本在传统机械法研究的基础上,筛选了几种化学溶胀剂,使用化学溶胀法处理废弃线路板,比较得出化学溶胀法在处理废弃线路板中的优势,主要结论如下:

(1).以实验所用的废弃线路板为研究对象,通过 XRF、ICP-AES、XRD 和 DSC-TG 等表征手段,确定废弃线路板中所含主要金属元素为铜、铅、锡、锌和铁等元素;线路板中金属含量为 9%,其中铜占多数,环氧树脂占 34%,玻璃纤维和其它组分占 57%。

(2).以机械破碎法为手段处理废弃线路板的研究表明:线路板中铜箔与基板间剥离强度最大值可达4.916N,所需的破碎时间大于3.0min。金属铜主要富集在粒径大于2mm和0.2~0.45mm粒级中,且大于2mm的颗粒单体解离效果较差,小于0.45mm的颗粒单体解离效果较好。

(3).标准板经化学溶胀剂浸泡后,剥离强度明显减小,韧性和硬度大幅降低,变得更易破碎。使用溶剂D浸泡标准板,浸泡温度在130℃以上,时间在5h以上,剥离强度可以降到0N,铜箔与基板脱落。废弃线路板经溶胀剂D浸泡后所需的破碎时间仅为1.0min,粒径小于2mm时就可以获得60%以上的单体解离度。溶胀剂可以循环使用。

(4).化学溶胀法处理废弃线路板,较机械破碎法破碎更加容易,降低了设备磨损,缩短了破碎时间,且颗粒可以在较大粒径下获得高的单体解离度,为后续获得较高的分选效率提供条件,是一种环境友好、经济可行的物理回收技术,具有较强的适用性。

### 6.2 建议

(1).将化学溶胀的浸泡工艺优化到更低的温度和更短的时间,将显著降低能耗,在能源危机日渐突出的今天显得尤为重要。

(2).化学溶胀时,溶胀剂的夹带损失较为严重。在溶胀过程中,线路板会夹带

一定量的溶剂，应对这部分溶剂加以回收利用，一个连续的蒸发、冷凝、回收装置应该被考虑。

(3).实验中发现，破碎和浸泡是个相互促进的过程，即破碎的粒径越小，浸泡起来所需的条件越温和，如果能够将破碎和浸泡在一个工序中同时进行，可能带来更好的效果。

## 参考文献

- [1] EU. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)[J]. Official Journal of the European Union, 2003, 46: 24~38.
- [2] 周全法, 蒋心亚, 刘玉海. 废电脑及配件的回收利用现状[J]. 有色金属再生与利用, 2003, (3): 9~10.
- [3] 蒋莉. 浅谈废旧电脑的综合治理[J]. 环境技术, 2004, 22(2): 28~30
- [4] 林逢春, 王珏. 中国废旧电脑产生量预测及对策研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(7): 479~485.
- [5] 韩洁, 聂永丰, 王晖. 废印刷电路板的回收利用[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(6): 11~13.
- [6] 吴宏富. 首条年处理万吨级废旧线路板生产线通过鉴定[J]. 中国资源综合利用, 2005, (1): 1~2.
- [7] Irish EPA. National waste database summary 1998[R/OL]. Ireland: Irish EPA, 1998 [2006-01-15]. <http://www.epa.ie/pubs/docs/Nat.%20Waste%20Summary.pdf>
- [8] Puckett J, Bvster L. Exporting harm: The high-tech trashing of Asia[R]. Seattle: Basel Action Network(BAN), 2002-02-25.
- [9] 温雪峰, 李金惠, 朱雪梅, 等. 我国废弃电路板资源化现状及其对策[J]. 矿冶, 2005, 14(1): 66~69.
- [10] Holliday R, Corti C, Goodman P. Gold-the cost effective, recyclable electronic material [R/OL] [2006-01-15]. [http://www.gold.org/discover/sci\\_indu/presentations/](http://www.gold.org/discover/sci_indu/presentations/).
- [11] 黄菲, 吴文伶. 电子废弃物资源化现状与展望[J]. 化工时代, 2006, 20(3): 62~67.
- [12] Legarth J B, Alting L, Baldo G L. Sustainability issues in circuit board recycling[J]. IEEE, 1995: 126~131.
- [13] Reimer B, Sodhi M S, Knight W A. Optimizing Electronics End-of-life Disposal Costs[J]. IEEE, 2000: 342~347.
- [14] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2002: 154~162.
- [15] 陈张健, 董灵平. 废旧电脑的处置现状与绿色电脑概念的普及[J]. 环境污染

- 与防治, 2003, 25(3): 147~149.
- [16] 张敦信, 吕锋, 彭秀丽. 废旧电脑的环境污染与防治[J]. 城市管理与科技, 2004, 6(1): 28~30.
- [17] 陈韩晖. 评论: 电子垃圾科学回收不可缓行[N]. 科技日报, 2002-03-04.
- [18] Puckett J, Byster L, Westervelt S, et al. Exporting Harm: the Techno-trashing of Asia[R]. The Basel Action Network(BAN) & Silicon Valley Toxics Coalition(SVTC). 2002-02-25. <http://www.ban.org/E-waste/technotrashfinalcomp.pdf>
- [19] 王景伟, 徐金球. 欧盟电子废弃物管理法立法简介[J]. 中国环保产业, 2004, 10: 42~43.
- [20] 郭廷杰. 日本《家电再生法》实施状况简介[J]. 再生资源研究, 2002, 38(3): 79.
- [21] 白庆中, 王浑, 韩洁, 等. 世界废弃印刷电路板的机械处理技术现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 20(1): 84~89.
- [22] 卢登峰. 电子废弃物环境管理与回收利用的对策研究[J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(7): 12~15.
- [23] 田民波, 马鹏飞. 欧盟 WEEE/RoHS 指令介绍[J]. 中国环保产业, 2003, 11: 34~37.
- [24] Ingenthron R. WEEE 回收运作示例[J]. 电机电器技术, 2003, 1: 7~8.
- [25] 吴少鹰. 我国立法治理电子废弃物污染自议[J]. 厦门科技, 2004, 5(4): 16~19.
- [26] Wilson R J, Veasey T J, Squires D M. The application of mineral processing techniques for the recovery of metal from post-consumer wastes[J]. Minerals Engineering, 1994, 7(8): 975~984.
- [27] Cui J R, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 99(3): 243~263.
- [28] 柴晓兰, 曹亦俊, 王春彦, 等. 机械处理废弃印刷线路板[J]. 中国资源综合利用, 2003, (2): 23~26.
- [29] Yokoyama S, Iji M. Recycling of printed wiring board waste[C]. In: Proceedings of 1993 IEEE/Tsukuba International Workshop on Advanced Robotics, IEEE. 1993: 55~58.
- [30] Feldmann K, Scheller H. Disassembly of electronic products[C]. Proceedings of the 1994 IEEE international symposium on electronic and environment, IEEE. 1994: 81~86.
- [31] 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.
- [32] 邹亮, 白庆中, 李金惠, 等. 废弃线路板的低温粉碎试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(2): 220~224.
- [33] Wills B. Mineral processing technology[M]. 4th ed. Oxford: Pergamon Press, 1988: 377~381.

- [34] Cui Jirang. Mechanical recycling of consumer electronic scrap[D]. Lulea: Lulea University of Technology, 2005.
- [35] Zhang S L, Forssberg E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap resources[J]. Conservation and Recycling, 1997, 21(4): 247~269.
- [36] Zhang S L, Forssberg E. Intelligent Liberation and classification of electronic scrap[J]. Powder Technology. 1999, 105: 295~301.
- [37] 清华大学. 从富含铜的电子废料中回收金属和非金属材料的工艺[P]: 中国专利, 1396281. 2003-02-12.
- [38] Mohabuth N, Miles N. The recovery of recyclable materials from waste electrical and electronic equipment(WEEE) by using vertical vibration separation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2005, 45(1): 60-69.
- [39] Zhang S L, Forssberg E. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap[J]. Resources, Conservation and Recycling 1998, 22(3/4): 143~162.
- [40] 温学峰, 范英宏. 用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究[J]. 环境工程, 2004, 22(2): 78~80.
- [41] Elchiorre M, Jakob R. Neuartiges Verfahren zur Aufbereitung von Electronicschrott-Ein Beitrag zur wirtschaftlichen Rohstoffgewinnung[J]. Galvanotechnik, 1996, 87(12): 4136~4140.
- [42] 胡天觉, 曾光明, 袁兴中. 从家用电器废物中回收贵金属[J]. 中国资源综合利用, 2001, (7): 12~15.
- [43] 姚洪, 林桂燕. 拆解电路板中的铜回收及其化工产品的制备[J]. 中国物资再生, 1998, (12): 17.
- [44] 姚洪, 王洪涛, 傅昌荣, 等. 电子废料的贵金属再生回收方法[P]. 中国专利, 1458291. 2003-11-02.
- [45] Elaine Y L. Recovery of Metals from Electronic Scrap[J]. JOM, 1991, 43(4): 53~61.
- [46] 周全法, 朱雯. 废电脑及其配件中金的回收[J]. 中国资源综合利用, 2003, 7: 31~35.
- [47] Aylmore M.G, Muir D.M. Thiosulfate Leaching of Gold: A Review[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 135~174.
- [48] Gallagher N P, Hendrix J L, Milosavljevic E B. Affinity of Activated Carbon Towards Some Gold(I) Complexes[J]. Hydrometallurgy, 1990, 25(3): 305~316.
- [49] He F, Fu Q, Lu Y. Degilding of waste gilded electronic parts by bacterial leaching[J]. Min Met(China), 1987, 1: 26~30.
- [50] Brandl H, Boss R. Computer-munching microbes: Metal leaching by bacteria[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2~3): 319~326.

- [51] 林种玉, 周朝晖, 吴剑鸣, 等.  $Pt^{4+}$ 生物吸附作用的谱学表征[J]. 厦门大学学报, 2003, 42(5): 612~616.
- [52] Elzinga E R, Li N N. Liquid separation through a permeable membrane in droplet form[P]. US Patent, 3389078. 1968.
- [53] Li N N, Separating hydrocarbons with liquid membranes[P]. US Patent, 3410794. 1968.
- [54] Kargari A, Kaghazchi T, Sohrabi M, et al. Batch extraction of gold(III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport[J]. Journal of Membrane Science, 233(1~2): 1~10.
- [55] 沈江南, 黄万抚. 乳状液膜技术提取金属离子的研究进展[J]. 南方冶金学院学报, 2002, 23(1): 4~7.
- [56] 王雷, 罗国华, 李强. 废塑料裂解技术进展[J]. 化工进展, 2003, 22(2): 130~134.
- [57] Busselle L D, Moore T A, Shoemaker J M, et al. Separation processes and economic evaluation of tertiary recycling of electronic scrap[C]. 1995~2005: 192~197.
- [58] 徐敏, 李光明. 废弃印刷线路板热解回收研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 297~300.
- [59] 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, 326 (1~2): 151~158.
- [60] Iji M, Ikuta Y. Pyrolysis-Based Material Recovery from Molding Resin for Electronic Parts[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(9): 821~828.
- [61] Chen K S, Yeh R Z, Wu C H. Kinetics of Thermal Decomposition of Epoxy Resin in Nitrogen-Oxygen Atmosphere[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(10): 1041~1046.
- [62] Mattila H, Virtanen T, Ruuskanen J. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in flue gas from co-combustion of mixed plastics with coal and bark[J]. Chemosphere, 1992, 25(11): 1599~1609.
- [63] Hornung H, Donner S, Balabanovich A, et al. Polypropylene as a reductive agent for dehalogenation of brominated organic compounds[J]. Journal of Cleaner Production, 2005, 13(5): 525~530.
- [64] Hirasawa E. A recycling plant for home electric appliances [DB/OL]. <http://global.mitsubishielectric.com/pdf/advance/vol87/87tr3.pdf>. 1999.
- [65] 曹宏斌, 李玉平, 张懿, 袁方利. 一种化学溶胀强化机械破碎线路板的方法 [P]. 中国专利, 200810056272.8.2008-1-16.

- [66] 温雪峰, 范英宏, 赵跃民, 等. 用静电的方法从废弃线路板中回收金属富集体的研究[J]. 环境工程, 2004, 22(2): 78~80.
- [67] 肖卫东, 何培新, 何本桥. 热重法研究环氧树脂粘合剂[J]. 化学与粘合, 2003, 2: 54~56.
- [68] 温雪峰. 物理法回收废弃电路板中金属富集体的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学环测学院环境工程系, 2004.
- [69] 赵跃民, 王全强, 焦红光, 等. 废弃线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.
- [70] Wen X F, Zhao Y M, Duan C L, et al. Study on metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods. 2005 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment & the IAER Electronics Recycling Summit[C]. New Orleans, LA, 2005, 121~128.



附 录

筛子目数与筛孔直径对照表

Mesh sieve VS. diameter of sieve pore

筛孔/mm	目数/目
3	—
2	—
1	—
0.9	20
0.45	40
0.28	60
0.180	80
0.154	100
0.125	120
0.105	140
0.098	160
0.09	180
0.074	200
无孔筛	底盖

## 发表论文和科研情况说明

**发表的论文：**

化学溶胀法分离废弃线路板中金属与高分子基板 《环境工程学报》（审稿中）

**参与的科研项目：**

废弃线路板资源化研究

（中国科学院知识创新重要方向性项目（KZCX2-YW-412））

## 致 谢

本论文的工作是在干爱华老师和曹宏斌老师的关心和指导下完成的。干老师严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢二年来干老师对我的学习和生活的关心和指导。在此，学生祝导师身体健康、工作顺利、万事如意。

在中国科学院过程工程研究联合培养期间，曹宏斌老师及其领导的课题小组给予了大力支持和热心帮助，他们无偿的提供了实验场所和实验仪器。实验期间，曹老师为本课题的研究提出了很多宝贵意见和指导，他严谨的治学态度、一丝不苟的敬业精神、渊博的知识和活跃的学术思想是我受益匪浅。在此，我祝愿曹老师及其课题小组在今后勇攀科研高峰。

天津大学精馏技术国家工程研究中心的李鑫钢老师、徐世民老师、韩振为老师，姜斌老师、孙津生老师、黄国强老师等在我的课题研究进展中给予了很多帮助，在此表示感谢。

在实验室工作及撰写论文期间，刘晨明、李俊宁、洪涛、宁朋歌、薛天艳、林晓、盛宇星、李海波、张小娟、游志敏、董金路、潘家川、李海涛、于婷婷、曹雨、周清、王嵩等同学对我论文的研究工作给予了热情帮助，在此向他们表达我的感激之情。

另外也感谢我远在大同的父母，他们的理解和支持是我顺利完成学业的动力和保证。

刘宏亮