

用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究*

温雪峰

范英宏

(中国矿业大学环境工程系,江苏徐州 221008)

(中国矿业大学北京校区,北京 100083)

赵跃民

曹亦俊 柴晓兰 段晨龙 王海峰

(中国矿业大学环境工程系,徐州 221008)

(中国矿业大学,江苏徐州 221008)

(美国肯塔基大学,列克星敦 KY40506)

摘要 对废弃电路板的特点进行了简要的概括,对金属在电路板中的存在状态进行了分析,并根据电路板的特点采用高效冲击破碎机实现金属与非金属的有效解离,通过调节滚筒静电分选机的参数,实现废弃电路板中金属富集体的有效回收。试验结果表明:插槽中的铝和铜在5 mm左右已经解离,电路板基板上的铜在0.5 mm左右基本获得解离;通过静电选,得到-2+0.5 mm粒级的金属富集体中,铜和铝的回收率分别达到95%和90%。

关键词 电路板 解离度 冲击破碎机 静电分选

1 前言

废弃的印刷电路板具有数量多、危害大、潜在价值高等特点。印刷电路板成分复,表1给出了电脑用1 t电路板中所含的部分物质及含量^[1]。可以看到,印刷电路板中含有大量的有色金属,仅铜的品位就在20%以上,还有少量的贵金属和稀有金属。印刷电路板中金属的品位相当于普通矿物中金属品位的几十倍至上百倍,因此其潜在的价值是高的。与此同时废弃的电路板如果堆放或填埋的话,所含的重金属如汞、铬、镉等,便会渗入地下水,造成潜在的危害;如果燃烧的话,电路板上含有卤族元素的阻燃剂会产生致癌物质。

表1 1 t电路板中所含的部分物质及含量

银	铝	铝 (液态)	砷	金	硫	钡	铍
3300g/t	4.7%	1.9%	<0.01%	80g/t	0.10%	200g/t	1.1g/t
铋	溴	碳	镉	氯	铬	铜	氟
0.17%	0.54%	9.6%	0.015%	1.74%	0.05%	26.8%	0.094%
铁	镓	锰	钼	镍	锌	锑	硒
5.3%	35g/t	0.47%	0.003%	0.47%	1.5%	0.06%	41 g/t
二氧化硅	锡	碲	钛	碘	汞	铈	
15%	1.0%	1 g/t	3.4%	200g/t	1g/t	10g/t	

*国家杰出青年科学基金资助(50025411)资助项目

从废弃的印刷电路板中回收金属的方法很多,但存在着成本高,可能产生二次污染等问题^[2-4]。

本研究介绍一种通过静电选从废弃印刷电路板中回收金属富集体的物理分选方法,具有操作简单、经济可行和无污染等优点。

2 电路板的破碎和金属的解离

2.1 电路板中金属的分布状态和预处理

电路板中含有大量的金属,但不同金属在印刷电路板中的分布状态是不同的,相同的金属在电路板不同位置其大小也是不同的。整体而言,基板通常采用覆铜箔层压板,即以铜箔安排走线,铜箔的厚度为十几 μm 到几 μm ,宽度为0.2~1 mm(积层法多层板基板材料的线宽<0.1 mm),并且铜箔通过胶粘剂与基本粘接,结合紧密;电路板上插槽(ISA、PCI、SICI插槽等)中的金属多以铝为主,其长度为10 mm左右,而集成电路中框架材料和外引线材料多在mm级,而内引线则为 μm 级。整体而言,大部分金属的粒径在0.074 mm以上,这为采用传统的静电选回收金属富集体提供了可能。

2.2 粗碎与细碎

想要分选,首先要实现金属与非金属的分离,试验通过破碎实现两者的分离(解离),在破碎之前,对印刷电路板进行必要的预处理,如除去一些容易污染或可能引起爆炸的组分,比如液体电容、电池;移去一些体

积较大、成分单一的组分,为后续的破碎创造条件^[5]。

在试验过程中,采用了两段破碎,即一段粗碎二段细碎。由于电路板的基板主要是由玻璃纤维和树脂构成的,具有一定的强度和很高的韧性。因此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;在细碎过程中采用冲击式破碎机,实现金属与非金属的分离。因为电路板属于复合板材,金属与非金属之间的结合主要通过胶接、焊接等方式连接起来的,不同于自然界中矿物之间的紧密结合。因此在众多的破(磨)碎设备中,能够利用金属与非金属的硬度、比重、结合强度等差别进行选择性的破碎,实现两者之间分离的理想设备应属于冲击式破碎机。其利用转子的高速冲击力将小块物料破碎成细料级物粒,粒度的大小以金属与非金属的解离程度为基准,通过调节排料口筛网的大小来实现。

2.2.1 解离度

为了定量地评价金属与非金属的分离效果,提出解离度的概念。单体解离度指的是某种矿物解离为单体的程度,在此指的是电路板中金属与非金属分离的程度,即:

$$LD = \frac{Nf}{Nf + NI} \times 100 \quad (1)$$

式中 LD ——金属的单体解离度 %;

Nf ——经破碎后的,从电路板中的其他组分中解离出来的呈单体状的金属颗粒的数量;

NI ——和其它组分连生在一起而未被解离的金属的数量^[6]。

经过预处理和粗破的电路板,进入冲击破碎机,在一定转速下,排料口筛网为 5 mm 的情形下得到的细碎物料,借助 MPV-SP 显微光度计观察计算金属铜、铝的解离度,结果如表 2 所示。结果表明:金属铝很容易解离,而金属铜特别是基板上走线,随着破碎物料粒度的减小,解离度逐渐增加,直至完全解离。基板上的铜在 0.5 mm 左右可以认为实现了完全的解离^[7]。

2.2.2 影响金属解离度及后续分选的因素

筛网 筛网的作用在于控制最终排除物料的上限,并确保破碎到符合粒度范围要求的物料及时排除破碎室,这样可以减少过粉碎现象的产生,对于降低能耗,提高后续物理分选的精度具有至关重要的作

用。通常静电选的分选范围为 $-2 + 0.074$ mm,因此通过调节筛网的大小做到在保证较高解离度的前提下,增大筛网的尺寸,将过粉碎现象减到最小。

冲击式破碎机的转速 在试验过程中,冲击式破碎机转速不同,电路板的受力情形也不同;速度越高,物料被粉碎的速度越快,过粉碎现象越容易发生;速度越低,破碎时间增加,能耗增加。通过试验获取转速与生产能力、粒级、功率和磨损的关系,对后续的分选至关重要。

表 2 不同粒级范围内金属的解离度

粒度范围/mm	重量百分比 %	铜的单体解离度 %	铝的单体解离度 %
- 5 + 2	11.67	20.00	100.00
- 2 + 1	29.73	30.00	100.00
- 1 + 0.5	22.10	85.42	100.00
- 0.5 + 0.25	14.03	98.65	100.00
- 0.25 + 0.125	5.77	100.00	100.00
- 0.125 + 0.075	2.93	100.00	100.00
- 0.075 + 0.045	6.67	100.00	100.00
- 0.045	7.10	100.00	100.00
总计	100.00		

注: +1 mm 基板上的铜几乎未解离,但插脚和插槽中的铜已解离。

3 静电分选

3.1 电选的原理

物料通过高压电场中的电晕电极荷电,当所有颗粒与接地圆筒接触后,导体物料所带的电荷很快就消失,而非导体物料则能长时间地保留所带电荷,滚筒静电分选就是利用这一原理实现金属与非金属的分离。印刷电路板经过粗破和细破后,金属与非金属基本解离,金属是以铜和铝为主的富集体(所含的铁磁性物料已通过磁选分离出来),非金属主要是玻璃纤维和树脂、热固性塑料、碳化硅等,绝大部分属于绝缘材料,因此破碎后的印刷电路板,两类物质的导电性差别显著,十分适合电选分选。

3.2 静电分选结果

通过调节静电分选机的操作参数,在电晕电极的形状为导线状,电晕极和圆筒垂直轴的夹角为 30°,静电极与圆筒垂直轴的夹角为 60°,根据不同粒径范围,调节滚筒转速、电压等参数,得到印刷电路板破碎物料的静电分选结果,见表 3^[8]。

表3 印刷电路板破碎物料的静电分选结果

粒径范围/mm	滚筒转速/ $r \cdot \min^{-1}$	电压/ kV	产品	产率 %	铜品位 %	铜回收率 %	铝品位 %	铝回收率 %
- 2 + 1	86	18	原 样	100.00	30.31	100.00	16.96	100.00
			金属富集体	46.76	61.55	94.95	32.60	89.87
			中间产品	9.52	9.44	2.96	12.54	7.04
			非金属富集体	43.72	1.45	2.08	1.20	3.09
- 1 + 0.5	78	22	原 样	100.00	25.47	100.00	9.48	100.00
			金属富集体	33.60	72.88	96.14	24.70	87.51
			中间产品	2.40	17.9	1.69	20.00	5.06
			非金属富集体	64.00	0.86	2.17	1.10	7.42
- 0.5 + 0.074	70	30	原 样	100.00	11.80	100.00	2.37	100.00
			金属富集体	7.99	84.67	57.33	14.90	51.70
			中间产品	10.00	38.99	33.04	6.20	26.93
			非金属富集体	82.01	1.38	9.63	0.60	21.37

从表3滚筒静电分选结果可以看出,通过滚筒静电分选机从废弃电路板中回收金属富集体是有效的。采用静电分选, - 2 + 0.5 mm 物料中95%左右的铜和90%左右的铝的金属富集体得到回收; - 0.5 + 0.074 mm物料中金属富集体的回收率较低,但加上中间产品的回收率,绝大部分金属也得到回收,此外这一部分的物料也可以通过分级分选(如分成 - 0.5 + 0.125 mm, - 0.125 + 0.074 mm 2部分)和优化工艺参数,增加金属富集体的产率,减少中间产品的产率来进一步提高金属的回收率;对于 - 0.074 mm 物料,由于金属含量少,非金属主要以玻璃纤维和树脂为主,形状多为长条形,物料之间团聚现象严重,在滚筒上很难分散开来,采用静电分选几乎没有效果。对于细粒级物料应该改用摩擦电选或浮选的方法进行金属富集体的有效回收。

4 结论

采用静电选从废弃电路板中回收金属富集体是一种高效、经济和环境友善的物理分选方法。采用冲击破碎可以实现金属与非金属的有效解离,插槽中的铝和铜在5 mm左右已经解离,电路板基板上的铜在0.5 mm左右基本获得解离;通过静电选,得到 - 2 + 0.5 mm粒级的金属富集体中,铜和铝的回收率分别达到95%和90%; - 0.5 + 0.074 mm粒级中的绝大部分金属也得到了回收。

参考文献

- ehner Theo. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. IEEE international symposium on Electronics & the Environment, 1998. 42 ~ 47.
- Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann. computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy, 2001. 59:319 ~ 326.
- YI-CHI CHIEN, H-PAUL WANG, KUEN-SONGLIN, et al. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. Water Reseruation, 2000. 34(17):4279 ~ 4283.
- Haffmann James E. Recovering Precious Metals from Electronic Scrap. JOM, 1992. 7(44):43 ~ 48.
- G. Fröhlich and U. Kramer. Configuration of a dismantling and processing plant for the recycling of electrical equipment and electronic scrap. Proceeding of the XX IMPC, 1997. Sep 21 - 26:253 ~ 260.
- ZHAO Yuenin, et al. Recovery of Metal from Waste Printed Circuit Board. Proceedings of International Symposium on Pollution control & Reutilization of Solid Wastes. ChangShai China, 2001.
- 温雪峰. 废弃线路板的资源化研究. 中国矿业大学硕士论文, 2001. 7.
- 曹亦俊. 废弃线路板的资源化研究. 中国矿业大学博士后出站报告, 2002. 12.

作者通讯处 温雪峰 221008 江苏徐州中国矿业大学环境工程博
2001
电话 (0516) 3995505

2003 - 05 - 06 收稿

50 % ~ 55 % for using this device ,and the higher the moisture content ,the lower the pile temperature and the more adverse effect on degrading organic matter.

Keywords sludge treatment , aerobic composting device , moisture content and primary ferment

STUDY ON APPLICATION OF MBR PROCESS TO TREATMENT OF REFUSE LEACHATE

..... *Luo Yu et al (69)*

Abstract It has been found that heavy metal ions concentrate in a denitrification reactor ,which will affect the result of a treatment using a normal MBR process to treat a refuse leachate ,according to the characteristics of the refuse leachates in China. Therefore ,proper methods shall be used during operation of MBR to reduce the influence of the heavy metal ions as possible. The leachate treated by a modified MBR process can meet the first-order of national discharge standard.

Keywords leachate , MBR process and heavy metal ion

APPLICATION OF VERTICAL MEMBRANE-PAVING TECHNOLOGY IN REFUSE TREATMENT

..... *Zhang Ning et al (72)*

Abstract A sanitary landfill is the final treatment of solid wastes that are used internationally. The separation of refuse leachate by vertical geomembrane-paving in a refuse treatment field is proposed according to the scientific achievements of geotechnical circles. The technical demonstration shows that this technology will have an extensive market when it is used for landfill of solid wastes.

Keywords sanitary landfill ,geomembrane and vertical membrane-paving technology

STUDY ON THE RECOVERY OF RESOURCE FROM SPENT ETCHING SOLUTION

..... *Wang Xiaojun et al (75)*

Abstract The recovery of copper sulfate and making a regenerated etching solution from spent etching solution were studied. About 90 % copper can be removed from the spent etching solution by neutralization. The optimum pH for $\text{Cu}(\text{OH})_2$ settling was 5.6 ~ 6.0. For making the regenerated etching solution the copper can be removed further by hydrazine hydrate as reducing agent or sodium sulfide settling method. The experimental results showed the recovery rate of copper sponge can reach 98 % when pH is 6.0 ,reaction temperature is 40 and the dosage of hydrazine hydrate is 3 %. More than 99 % copper can be removed by the sodium sulfide settling method. The sodium sulfide settling method has the advantage of cost-saving.

Keywords copper sulfate , etching solution , hydrazine hydrate and sodium sulfide

STUDY ON THE METAL RECOVERY FROM DISCARDED PRINTED CIRCUIT BOARDS BY ELECTROSTATIC SEPARATOR

..... *Wen Xuefeng et al (78)*

Abstract A high effective method of metal recovery from discarded printed circuit boards (PCBs) by electrostatic separator was introduced. The characteristics of discarded PCBs were summarized and the metal distributing status in the PCBs were also analyzed. Metals integrated with non-metals closed by bond or mechanical methods in the PCBs were liberated from non-metals by impact crusher and then recovered by adjusting the parameters of electrostatic separator. Experiment results showed that copper and aluminum metals distributed in the slot have liberated from nonmetals around 5 mm ,copper metal around 0.5 mm in the copper clad laminate was liberated from non-metals. About 95 % copper metal and 90 % aluminum metal of $-2 + 0.5$ mm particle size and other metals were recovered in the metal concentrate by electrostatic separator.

Keywords PCBs , liberation degree , impact crusher and electrostatic separator

Manager : Central Research Institute of Building and Construction of
MCC Group

Editor and Publisher : The Editorial Department of Environmental Engineering
(33 ,Xitucheng Road ,Haidian District ,Beijing 100088 ,China)

Telephone : (010) 82227637 ,82227677

Fax : (010) 82227677

Chief Editor : Weng Zhongying

Domestic : All Local Posts

Distributor : China International Book Trading
Corporation (P. O. Box 399 ,Beijing
China)

Journalistic Code : ISSN1000 - 8942
CN11 - 2097/X

E- mail Address : hjgc @ hjgc .com .cn

WWW Address : http ://www . hjgc .com .cn