

# 废弃电路板的化学处理方法

林家骏, 刘宇艳, 戚美微, 韩佳亮

(哈尔滨工业大学化工学院高分子科学与工程系, 哈尔滨 150001)

**摘要:**随着电子产业的迅速发展, 印刷电路板的废弃量也在逐年增加。大量的废弃印刷电路板可能对环境造成严重的污染。废弃印刷电路板具有极高回收价值, 如果采用适当的方法对其进行回收, 不但可以节省我国日益紧缺的矿产资源, 而且对环境保护有着极大的意义。本文阐述了废弃电路板资源回收的经济意义和环境意义, 并详细介绍了湿法处理、热解法处理和超临界流法处理 3 种化学处理方法。

**关键词:**废弃电路板; 资源回收; 湿法处理; 热解法处理; 超临界流法

## 1 电路板回收的经济价值和环境意义

随着电子信息技术的飞速发展, 人们的生产生活对电子产品的需求日益增加, 电子产品更新换代的速度也逐渐加快, 这就导致了大量电子废弃物的产生。据统计, 世界上每小时就有 4000t 电子废弃物产生, 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<sup>[1]</sup>。据统计, 2006 年我国产生的电子废弃物高达 5.8 亿台(部), 而到 2010 年, 我国电子废弃物产量将翻一番, 达到 12.98 亿台(部)<sup>[2]</sup>, 同时, 世界上一些发达国家通过境外转移的电子废弃物有 70% 以上流入了中国<sup>[3,4]</sup>。印刷电路板(Printed circuit board, 简称 PCB)作为电子产品不可或缺的重要组成器件, 在电子废弃物中占有很大的比例。我国印刷电路板产量已连续三年位居世界第一, 每年仅是生产过程中产生的边角废料就有 10 万吨以上<sup>[5]</sup>。如何处理如此大量的“电子垃圾”, 是我国亟待解决的问题。

印刷电路板种类繁多, 结构复杂, 按绝缘材料可分为纸基板、玻璃布基板和合成纤维板; 按基材可分为酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚四氟乙烯和特殊热固性树脂等<sup>[6]</sup>。从材料组成看, 电路板中含有的金属、塑料、玻璃纤维等物质都具有回收价值。尤其是其中含有占较大比重的铜、铁、铝、铅、锌、锡等金属, 以及一定含量的贵金属如金、银、铂、钯等, 其金属品位是普通矿产的几十倍甚至几百倍<sup>[7]</sup>。研究表明, 1 吨随意搜集的电路板中, 就含有大约 210kg 塑料、128kg 铜、58kg 铅、40kg 锡、36kg 镍、20kg 锑、1kg 银、0.45kg 金, 还有铂、钯等贵金属, 有着非常高的回收利用价值<sup>[8,9]</sup>。我国各种矿产资源总量虽位居世界前列, 但人均占有量却十分落后, 如能有效地回收利用这些废弃电路板, 实现其中的有色金属的循环二次利用, 对提升我国有色金属的综合利用能力有着重要意义。

同时, 电路板中含有铅、汞、六价铬等多种重金属及卤素阻燃剂等有毒物质, 对环境的危害极大。如铅对人体内的大多数系统均有危害, 可以损伤血液系统、神经系统和肾脏; 六价铬会透过皮肤, 经细胞渗透, 微量便会造成严重过敏, 更可能引起哮喘, 破坏 DNA; 汞则会破坏脑部神经<sup>[10]</sup>。如此大量的废弃的电路板, 如果仅采用填埋法处理, 不仅会导致土地资源的紧张, 而且还会导致重金属元素渗漏到土壤甚至水系中, 威胁人类的生存环境<sup>[11,12]</sup>; 而如采用传统的焚烧法处理, 则其中含有的卤素阻燃剂及各种塑料燃烧会放出大量有毒有害气体, 造成严重的大气污染<sup>[13]</sup>。可见, 对电子废弃物的管理和回收, 也是环保工作者们的头等大事。

现在常用的对废弃电路板的回收方法可分为机械处理方法和化学处理方法两类。机械处理方法主

收稿: 2011-04-28; 修回: 2011-05-28;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973023);

作者简介: 刘宇艳: 哈尔滨工业大学化工学院高分子科学与工程系教授, 主要研究方向为空间环境下柔性复合材料设计与刚化技术研究、高分子材料的物质循环利用与资源化。E-mail: linyu@hit.edu.cn.

要是通过拆卸、破碎、分选等步骤对电路板进行直接回收。化学方法也需要一定的拆卸、破碎等步骤,但与机械方法不同的是,它使用各种化学手段来实现各种金属、纤维、树脂的分离和回收。与机械方法相比,化学处理方法所回收的金属等成分纯度更高,可直接用于更高标准的用途,同时回收率更大,对各种资源的回收更全面,成本也较低,同时不像机械方法那样易对环境造成较严重的粉尘和噪声污染,某些化学方法对环境造成的污染很小,或是产生的污染物比较容易控制。新型的绿色环保的化学处理方法应该是当前和未来废弃电路板回收技术发展的主流方向。本文将详细介绍湿法处理技术、热解处理技术和超临界流体处理技术这 3 种化学处理方法。

## 2 湿法处理技术

湿法处理又称湿法冶金,是目前应用较为广泛的回收废弃电路板中贵金属的技术,也是出现较早的化学处理方法之一。湿法处理的主要做法是将破碎后的废弃电路板颗粒以强酸或强氧化剂浸泡处理,得到贵金属的剥离沉淀物,再分别将其还原成金、铂、钯等进行回收,而含有高浓度离子的废液可回收铜等其它金属<sup>[8]</sup>。

对电路板中的金属进行回收一直是湿法处理技术研究的重点。Lin 和 Huang 提出了使用无毒的硫脲溶液作为溶剂,在酸性介质和氧化及存在的条件下,通过控制 pH 值溶解提取金的技术,溶解金的速度高,毒性小,避免了使用氰化物对环境造成的污染<sup>[14]</sup>。Adam 等提出了使用碱性多元醇溶液从废弃电路板中回收铜、银和铂的工艺。Gibson 等提出了使用含四价钛的酸液处理废弃电路板,使其中锡或含铅锡的合金溶解为二价铅和二价锡,还原后回收金属铅和金属锡的技术<sup>[15]</sup>。巫协森等提出了如下工艺处理废弃电路板:先通过加热和真空吸锡方式去除电路板表面的焊锡,再以剥锡液浸泡将电路板内层锡化物浸出,实现对锡化物的回收;然后以强酸溶液将焊点铜和贯穿孔电镀铜溶出,回收含铜离子酸液;将处理后电路板用熔融硝酸钠处理进行热裂解反应,产物进行水洗分离后分别回收其中的碳化玻璃纤维和铜箔,从而实现对电路板较全面的回收<sup>[16]</sup>。

湿法处理可获得较高品位及高回收率的金、银等贵金属及铜等有色金属,且通常成本较低,但主要存在以下几个缺点:对化学成分波动的适应性差,不能直接用于回收成分复杂的电子废弃物;处理过程中使用的浸出液和产生的残渣带有很强的酸性和腐蚀性,有些方法甚至使用氰化物作溶剂提金<sup>[17]</sup>,处理不当会造成严重的二次污染;对部分金属的浸出率低,尤其是对被焊锡覆盖或包裹的金属,且只能用于回收贵金属及铜等金属,不能回收其它金属成分<sup>[18]</sup>。而如今电路板制造业多倾向于使用更多的廉价金属代替贵金属,显然传统的湿法处理不能实现对废弃电路板的有效回收。

## 3 热解处理技术

热解,工业上又称为干馏,是利用电路板基体树脂的热不稳定性,在无氧或缺氧的条件下对废弃电路板加强热,使基体树脂转化为小分子化合物的过程。与焚烧法不同的是,热解法处理后的产物主要是燃料气、燃料油和炭黑等方便贮存和运输的能源<sup>[19]</sup>,同时由于是无氧或缺氧条件下分解,排气量小,硫元素和重金属成分多被固定在炭黑中,NO<sub>2</sub> 的产生量小,减少了二次污染。

热解技术是废 PCB 资源化和无害化的有效处理技术,国内外许多学者相继开展氧气存在下、惰性气体(如氮气)气氛下和真空条件下废 PCB 热解处理技术的基础研究,主要包括分解反应动力学、热解产物的分析鉴定、热解机理、溴素的转化和迁移规律以及含溴污染物的控制和脱除,但在真空条件下,对溴阻燃剂的控制和脱除尚未有报道。

在氧气气氛下,Chen 等<sup>[20]</sup>和孙路石等<sup>[21]</sup>对环氧树脂为基板的 PCB 的热解反应动力学进行了研究,一致认为,在氧气存在下,样品热解分为 2 个阶段,2 个阶段反应过程的表现活化能有很大差别,反应分别受不同的化学反应机理控制。熊祖鸿<sup>[22]</sup>等分别应用管式炉反应器、热重反应器、热重分析手段对废 PCB 的热解行为和热解动力学进行了实验研究,实验结果表明:PCB 热解气体的主要成分是 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>,气体的热值较低,PCB 不适合以气体产物为目标的能源利用方式;PCB 的热解表现活化能为

190.92 kJ/mol, 反应级数为 5.97, 指前因子  $\ln A = 47.14 \text{ min}^{-1}$ 。

在  $\text{N}_2$  气氛下, 陈烈强等<sup>[23]</sup>对酚醛树脂为基板的 PCB 进行了热解实验, 分析认为 PCB 热解过程主要有 2 个快速质量损失阶段 (270~350℃, 350~480℃)。孙路石等<sup>[24,25]</sup>在  $\text{N}_2$  气氛下热解环氧树脂为基板的 PCB, 得出气体主要由  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、溴苯及一些低级烃类 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ ) 组成, 液体油经过常压蒸馏后得到 14% 的轻石脑油 (120℃)、0.5% 的重石脑油 (120~180℃)、7.9% 的重石脑油 (180~195℃) 和沥青。王清<sup>[26]</sup>等针对 PCB 热解后的油产物进行精馏处理, 回收到了符合 GB307921997 标准的苯酚和含量不小于 90% 的异丙基苯酚。彭少绍等<sup>[27]</sup>通过热重-红外联用方法和管式炉热解实验, 研究得出  $\text{HBr}$  主要在 PCB 迅速失重阶段析出, 添加  $\text{CaCO}_3$  能有效地脱除热解产生的  $\text{HBr}$ , 同时不影响电路板的降解, 合适的热解条件可以较好地消除  $\text{HBr}$  的危害。彭科等<sup>[28]</sup>采用固定床和回转窑两种反应器, 在不同温度下对 PCB 进行热解, 分析固液产物中溴元素的含量实验得出, 回转窑固体产物中的溴元素含量远远高于固定床, 其主要原因是由于回转窑气相停留时间长, 从而导致热解产生的  $\text{HBr}$  气体与电路板中  $\text{Cu}$  发生了二次反应。

在真空条件下, 甘舸等<sup>[29]</sup>对线路板废渣进行了热解动力学研究, 根据线路板废渣的热失重微分 (DTG) 曲线讨论了其三个失重反应阶段的情况。与氮气下线路板的热解相比, 真空下的热解反应活化能降低了 100 kJ/mol 左右。丘克强等<sup>[30]</sup>利用 FT-IR 分析、GC/MS、SEM 等技术对真空热解液体、固体及气体产物进行了分析表征, 结果表明, 液体产物的密度会随着真空度的变化发生变化, 不同真空条件下, 产物的组成也不同。李红军等<sup>[31]</sup>采用自行设计的间歇式固定床进行了 PCB 热解实验, 对热解产物进行了分析。在热解温度 550℃、热解压力为 20 kPa、恒温时间为 60 min 的条件下, 得到的热解产物分数为: 热解渣 70%; 热解油 3%~4%; 不可冷凝热解气 26%~27%。热解油中含有大量的酚类化合物, 还有少量含溴化合物和含氯化合物。热解渣经风选可实现铜与黏附有碳黑的玻璃纤维的分离, 其中铜质量分数约为 30%, 黏附有碳黑的玻璃纤维质量分数约为 70%。张齐等<sup>[32]</sup>针对热解油成分进行了研究, 采用气相色谱-质谱法从废 PCB 的真空热解油中分离并确认出 21 种化合物及相对含量。结果表明: 油中相对含量较高的主要成分为苯酚 (30.17%)、对异丙基苯酚 (10.29%)、对苯基苯酚 (13.93%)、对异丙烯基苯酚 (8.21%) 和双酚 A (15.46%)。龙来寿<sup>[33,34]</sup>等进行了真空热解废 PCB 的实验, 提出真空热解增大了粗粒维破碎物料中铜单质的解离度及铜的质量分布率, 大幅度提高了分选产品中的铜品位及回收率, 铜的回收指标远远优于未经真空热解前处理的 PCB; 并指出热解终温度是影响热解产物产率分的最重要的热解条件。

与传统的加热技术相比, 微波热解法处理废 PCB, 因具有非接触加热, 高效快速, 物料选择性加热, 整体性加热, 高安全性, 自动化便于控制等优点<sup>[35~37]</sup>, 受到了研究者的关注。Florida 大学的 Clark 和 Wicks 研究小组发明了利用微波能来破坏废 PCB 并回收金属的装置<sup>[38]</sup>。谭瑞淀<sup>[39]</sup>等进行了微波辐照热解废 PCB 产物的分析研究, 结果表明: 微波热解得到的所气体主要由  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  及有机烃组成, 可燃性气体占 70% 左右, 液体分为水相及油相, 经常压蒸馏后得到 120~250℃ 下馏分主要为单酚化合物, 苯酚高达 50% 左右, 甲基苯酚和邻甲基苯酚为 25% 以上, 固体中除炭外, 还含有许多金属如铅、锡和铜等。

## 4 超临界流体处理技术

超临界流体技术是通过单一或混合超临界流体的特殊性质来破坏 PCB 中的树脂粘结材料层, 使金属材料和其它强化材料各自分离开, 从而实现对 PCB 中物质的回收及再资源化。超临界流体 (简称 SCF) 是指温度和压强都高于临界参数时, 气体不会液化, 只是密度增大, 具有类似液态的性质, 同时还保留气体性能的流体。非极性  $\text{CO}_2$  超临界流体是目前应用最为广泛的流体之一。 $\text{CO}_2$  临界温度为 31.26℃, 临界压力为 7.4 MPa, 操作条件温和, 反应所需的能耗少, 本身无毒无害, 化学性质不活泼, 价格便宜, 纯度高, 还可循环再利用。极性超临界流体包括甲醇、丙酮、氨、水等。由于甲醇、丙酮等极性有机溶剂临界温度较高, 通常作为夹带剂加入到超临界流体的主溶剂中, 以改变超临界流体的极性, 提高其对溶质的溶解度和选择性<sup>[40]</sup>。水临界温度 374.15℃, 临界压力为 22.1 MPa, 对设备的耐压、耐温要求苛刻,

但水本身无毒无害,溶剂成本低,同时存在超临界氧化反应,对基板材料可进行一定程度的降解,受到大多数研究者青睐。与湿法冶金法和热解法相比,超临界流体技术回收过程中没有机械粉碎、化学溶解等过程,固体回收物都保持各自的原有形状<sup>[40]</sup>,简化了后续的回收工艺,提高了资源再利用率,同时,由于所使用的超临界流体为环境友好物质( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 等),工艺过程中无有害物质的产生和排放,具有高环保性。但该法在工业应用方面仍处于劣势,不及机械处理等方法应用广泛。

利用超临界流体所具有的特殊性能,超临界流体技术在废弃 PCB 的回收处理中得到了应用。潘君齐等<sup>[41]</sup>研究了以超临界  $\text{CO}_2$  回收处理废弃 PCB 的工艺过程,实验表明在  $270^\circ\text{C}$ 、 $35\text{MPa}$  和  $4\text{h}$  的反应条件下,PCB 各层分离效果明显,可实验  $80\%$  以上材料的有效回收。尹凤福等<sup>[42]</sup>利用超临界流体技术,采用混合介质丙酮: $\text{CO}_2=3:1$ (质量比),添加 Lewis 酸(PCB 质量的  $10\%$ ),在  $200^\circ\text{C}$  条件下反应  $1\text{h}$ ,获得了  $90\%$  的金属回收率。胡张喜等<sup>[43]</sup>研究了使用超临界  $\text{CO}_2$  回收处理整块废弃电路板的工艺,并从材料回收率、工艺难易度、环保能耗以及工业应用几个方面分别对该方法与其它方法进行了比较分析;实验数据证明使用超临界  $\text{CO}_2$  回收电路板对铜、玻璃纤维等材料  $100\%$  的回收以及对其它成分的高效回收,而且具有工艺流程简单,环境友好,能耗低等特点。

超临界水由于其成本低廉清洁环保的特点,一直深受研究者们的青睐。Chien 等<sup>[44]</sup>用超临界水氧化处理废弃 PCB,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。徐敏等<sup>[45]</sup>研究了临界水条件下对废弃电路板微粒的分解情况,使用粒径小于  $0.2\text{mm}$  的废弃电路板非金属粉末在近临界水( $240\sim 400^\circ\text{C}$ )条件下分解,并对液相和固相产物进行了分析和表征。作者在近临界水条件下直接对未经粉碎的废弃电路板进行了分解,实验表明在反应温度  $300^\circ\text{C}$ ,试样电路板尺寸为  $2\times 2\text{cm}^2$  时,添加盐酸作催化剂下反应  $1\text{h}$ ,基本树脂分解率可达  $98.5\%$ 。

## 5 总结

废弃 PCB 的回收与资源化已经成为摆在我国乃至全世界的严峻问题。电路板中金属的回收一直是湿法处理技术研究的重点,而可处理的 PCB 成分简单化,回收到的金属偏贵重化是其面临的主要问题。热解技术在 PCB 金属回收工艺中发挥重要的辅助作用,以热解技术为基础的废弃 PCB 非金属回收处理工艺具有很好的发展前景。超临界流体技术具有后续工艺简节化,资源利用高效化,环境友好化的特点,为废弃 PCB 回收处理工艺的资源化和无害化提供了新思路。

## 参考文献:

- [1] 阮培华.高科技与产业化,2007(05),66~69.
- [2] 梁波,王景伟,徐金球.环境科学与技术 2007(01),47~52.
- [3] 宋倩,杨秋红,吕航,但德忠.环境工程 2010(S1),19.
- [4] 梁晓辉,李光明,贺文智,黄菊文.环境污染与防治 2009(7),021.
- [5] 温雪峰,李金惠,朱芬芳.矿冶.2005, 14(3),58~61.
- [6] 祝大同.电子工艺技术,1997,18(4),133~138.
- [7] Ehner T. IEEE International Symposium on Electronics & the Environment 1998,42~47.
- [8] 周全法,尚能明.北京:化学工业出版社,2003.
- [9] 朱经发,林辉东,王德汉.土壤与环境,2002,11(3),307~310.
- [10] 查建宁.污染防治技术,2002(9),35~37.
- [11] Hall W J, Williams P T. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 51, 691~709.
- [12] Cocero M J, Martinez J L. J Supercrit Fluids, 2004, 31(1), 41~55.
- [13] Mattila H, Virtanen T, Ruuskanen J. Chemosphere, 1992, 25, 1599~1609.
- [14] LIN J. C., HU ARNG J. J. J Appl Electrochem, 1994, 24(2), 157~165.
- [15] Gibson R W, Goodman P D, Holt L, Dalrympleim, Fray D J. USP 6641712. 2003-11-04.
- [16] 巫协森. CN 101007313A. 2007. 8.
- [17] 张俊艳. 电子废弃物提金技术研究及其效益分析探讨. 上海: 东华大学. 2005.
- [18] 丘克强, 顾彬, 陈少纯. 中国有色金属学报, 2008, 6(18), S1.

- [19] 朱能武. 固体废物处理与利用. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [20] Chen K S, Chen H C, Wu C H. *J Environ Eng*, 1999, 125(3): 277~283.
- [21] 孙路石, 陆继东, 曾丽. 华中科技大学学报, 2001, 29(12): 40~42.
- [22] 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 陈勇. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 47~50.
- [23] 陈烈强, 周文贤, 黄华杰, 刘晓丹. 化学工程, 2009, 37(5): 18, 21.
- [24] 孙路石, 陆继东, 王世杰, 曾丽, 张娟. 燃料化学学报, 2002, 30(03): 285~644.
- [25] 孙路石, 陆继东, 王世杰, 周琥. 华中科技大学学报(自然科学版), 2003, 31(08): 50~52.
- [26] 王清. 山东科学, 2000, 13(3): 57~60.
- [27] 彭绍洪, 陈烈强, 蔡明招. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 15~19.
- [28] 彭科, 李水清, 陈波, 姚强. 燃烧科学与技术, 2009, 15(2): 114~118.
- [29] 甘舸, 陈烈强, 蔡明招, 彭绍洪. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(3): 20~22, 33.
- [30] 丘克强, 吴倩, 湛志华. 功能材料, 2009, 3(40): 515~518.
- [31] 李红军, 孙水裕, 龙来寿, 钟胜, 邓丰. 化工环保, 2009, 29(6): 567~570.
- [32] 张齐, 蔡明招, 彭绍洪, 陈烈强. 理化检验-化学分册, 201~203.
- [33] 龙来寿, 孙水裕, 钟胜, 邓丰, 李红军. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1004~1010.
- [34] 龙来寿, 孙水裕, 钟胜, 刘敬勇, 邓丰, 李红军. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 795~800.
- [35] Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D. *Resource Conservation and Recycling*, 2002, 34: 75~90.
- [36] Haque K E. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 57(1): 1~24.
- [37] 吴正嫻. 微波原理. 武汉: 武汉大学出版社, 1995.
- [38] Dagani R. *Chemical and Engineering News*, 1997, 75(6).
- [39] 谭瑞淀, 王同华, 檀素霞, 贺新展, 吴涛. 环境污染与防治, 2007, 29(8): 599~601.
- [40] 潘君齐. 基于超临界流体技术的印刷线路板资源化工艺与方法研究. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [41] 潘君齐, 刘光复, 刘志峰. 西安交通大学学报, 2007, 41(5): 625~627.
- [42] 尹凤福, 李金惠, 张光明. 环境科学学报, 2008, 28(7): 1370~1374.
- [43] 胡张喜. 基于超临界流体技术的印刷线路板回收实验及机理研究. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
- [44] Chien Y C, Wang H P, Lin K S. *Water Research*, 2000, 34(17): 4279~4283.
- [45] 徐敏. 废弃印刷线路板的资源化回收技术研究. 上海: 同济大学, 2008.

## Chemical Recycling Methods of Waste Printed Circuit Boards

LIN Jia-jun, LIU Yu-yan, QI Mei-wei, HAN Jia-liang

(Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** With the rapid development of electronic industry, the quantity of abandoned printed circuit board also increases year by year. This great amount of waste printed circuit boards may cause serious pollution to the environment. Waste printed circuit boards are of high recycling value. If appropriate methods of its recovery are adopted, it's of great significance not only to solve our country's increasingly shortage of mineral resources, but also to the environment protection. This paper expounds the economic and environmental significance of recycling waste printed circuit boards, and introduces in details three chemical recovery methods as hydrometallurgy method, pyrolysis method and supercritical fluid method.

**Key words:** Printed circuit boards (PCB); Resource recycling; Hydrometallurgy; Pyrolysis; Supercritical fluid.