



废线路板破碎分选产物的工艺矿物学

刘伟锋, 胡晓丽, 张杜超, 陈霖, 杨天足

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 本文以废电视机线路板破碎分选的铜粉和纤维粉两种产物为原料, 采用化学分析和物相分析等, 研究了废线路板破碎分选产物的工艺矿物学。金属含量测定结果表明: 废线路板铜粉中铜含量的测定适合采用滴定法, 且经误差分析确定样品最佳取样量为5 g; 采用自动矿物分析仪(MLA)检测并确定了废线路板铜粉和纤维粉末中各金属的赋存形态: 铜以单质形式存在, 铅和锡则以焊锡形式存在, 镍和锌则以合金形式存在, 铝有单质铝和三氧化二铝两种存在形态; 废线路板破碎分选产物纤维粉中有机物含量远高于铜粉中的; 废线路板破碎分选时, 铜箔、焊锡和表面残余物等金属组分易于进入铜粉中, 而玻璃纤维布、黏结剂和阻焊油则主要进入纤维粉中。

关键词: 废印刷线路板; 铜粉; 工艺矿物学; 焊锡

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2703-11

中图分类号: TF811; X705

文献标志码: A

引文格式: 刘伟锋, 胡晓丽, 张杜超, 等. 废线路板破碎分选产物的工艺矿物学[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2703–2713. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42114

LIU Wei-feng, HU Xiao-li, ZHANG Du-chao, et al. Process mineralogy of waste printed circuit board crushing and sorting products[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2703–2713. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42114

近年来, 随着全球电子工业的发展, 电子电器设备的升级速度加快^[1-2], 相应地, 废电子电器设备(Waste electric and electronic equipments or E-waste, WEEE)已经成为增长最快的固体废弃物, 其增长速率为每年3%~5%^[3-5]。在过去的几十年中, 废电子电器设备的持续增长引发了一系列的环境问题^[6-7]。所以, 废电子电器设备的价值和危害正受到广泛关注, 其中, 占废电子电器设备比例3%的废印刷线路板(Waste printed circuit board, WPCB)的回收利用已成为当前的研究热点^[8-9]。

WPCB的主要来源有两方面, 一是线路板加工过程产生的边角废料, 线路板生产过程中大约产出30%~50%的废料; 二是WEEE拆解下来的线路板,

如家用电器电脑、电视和电话中的线路板, 其所占比例分别为23%、7%和11%^[10]。WPCB主要由金属、玻璃纤维和有机树脂组成, 各组分质量大约占线路板总质量的40%、30%和30%^[11]。金属类组分主要包括铜(约20%)、镍(约2%)、铅(约2%)、锡(约4%)、锌(约1%)、铝(约6%)、铁(约8%)、金、银、铂和钯等元素, 各金属含量根据废线路板种类不同略有变化^[12-13]。玻璃纤维包含二氧化硅和三氧化二铝等, 有机物则主要是聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、酚树脂和聚碳酸酯等^[14-16]。

可以看出, WPCB中金属的含量比常规精矿中的高, 贵金属的含量甚至是金精矿中含量的10倍

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901605)

收稿日期: 2021-07-30; 修订日期: 2021-08-24

通信作者: 刘伟锋, 副教授, 博士; 电话: 13548654403; E-mail: liuweifeng@csu.edu.cn

以上^[17]。废印刷线路板中含有多种有价元素,其中的重金属元素主要有铜、铅、镉、汞、 Cr^{6+} 等,如果不对其进行无害化处理,会给环境带来巨大危害,甚至会在生物体内富集,对人们的健康带来不利影响^[18-19]。所以,开展WPCB回收利用方面的研究,使WPCB得到资源化和无害化处理,无论是从废物处理、减少环境污染的角度,还是从回收有价金属、缓解资源供求矛盾的角度,均具有重要的现实意义。

WPCB的高效清洁资源化利用已成为资源循环领域研究的重点方向之一,WPCB处理的目的是回收其中的有价金属,根据分离回收原理将WPCB资源化处理的方法分为机械处理、火法处理和湿法处理^[20]。机械处理技术是WPCB回收利用最广泛的方法,主要包括拆解、破碎、分选等过程^[21-22]。线路板的破碎程度直接影响着金属与非金属的分离效果,破碎成为整个机械处理流程中的关键环节^[23]。由于WPCB是由多层玻璃纤维布、增强树脂和铜箔组成,具有很高的硬度和韧性,传统的破碎机无法获得良好的效果,采用具有剪切作用的破碎设备则可以达到较好的效果;由于机械处理仅能将WPCB的金属组分和非金属组分分离,无法实现不同金属间的进一步分离,因此,机械处理法常常作为其他处理方法的预处理手段^[24]。

WPCB在经过机械处理后会得到多金属粉末和非金属粉末,其中多金属粉末的回收价值较高。由于多金属粉末中铜含量最高,因此又称其为废线路板铜粉。废线路板铜粉的回收方法包括湿法和火法两种处理工艺,湿法处理技术主要是面向废线路板铜粉中铜和贵金属的回收,浸出是其中最为关键的步骤,湿法处理因所采用的浸出剂不同而分为酸浸法、氰化法和非氰化法^[25-29]。火法处理技术主要是采用熔炼的方式处理废线路板铜粉,由于废线路板铜粉中铜含量较高,往往能达到50%左右,因此,目前世界上大规模的废线路板铜粉回收通常在大型火法炼铜厂中进行^[30]。

由于线路板种类的多样性,不同线路板中成分差异较大,不同电器电子产品所用的印制线路板的组成元件和所含物质的量都相差很大,因此,要对废印刷线路板进行回收利用以及无害化处理,就必

须先对废印刷线路板中的成分进行准确测定分析,以便了解废线路板的回收价值并确定最佳的回收处理方法。

线路板在检测过程中存在很多困难:废旧线路板品牌杂,品种多,大小不一,有单层板、多层板,没有统一的产品标准,所以每种线路板成分均不相同;线路板中金属含量不均匀,称取部分样品测定结果没有代表性,没有可参考价值;线路板中金属大部分被包裹,分解时很难与酸进行有效接触,分解不完全。目前,对于废弃线路板检测技术的研究较少,没有相关标准和规范可以参考,也没发现有关废弃线路板检测的技术文献。

基于此,本文以废电视机线路板经拆卸、破碎和分选产出的铜粉和纤维粉为原料,研究废线路板破碎分选产物的工艺矿物学。首先,对比了铜粉中各种金属元素的检测方法,研究并选取了最佳取样量;其次,分别对多金属粉末和纤维粉末进行了MLA分析,确定了两种分选产物各自所含物相并明确了其微观分布特征以及分布情况;再次,研究了废线路板铜粉和纤维粉中的非金属组分含量;最后,对废线路板铜粉和纤维粉的组分来源进行总结。本研究详细阐述了废线路板破碎分选产物的工艺矿物学,对相似研究有重要的借鉴意义。

1 实验

1.1 原料来源

实验原料以废电视机线路板为例,其经破碎和分选得到多金属粉末和纤维粉末两种产物,见图1。由于多金属粉末中主要含有金属铜,通常又被称为废线路板铜粉,其中还含有铁、铝、铅和锡等有价金属。而纤维粉末的主体是玻璃纤维布,属于非金属部分,但是会夹杂少量的有价金属。

1.2 物相表征

废线路板铜粉和纤维粉制样后采用MLA检测。MLA即自动矿物分析仪,主要用于对矿物属性、赋存状态等矿物学参数进行准确的测试。MLA主要由扫描电镜、能谱仪、MLA软件三部分组成,工作原理为利用背散射图像分辨不同物相,同时结

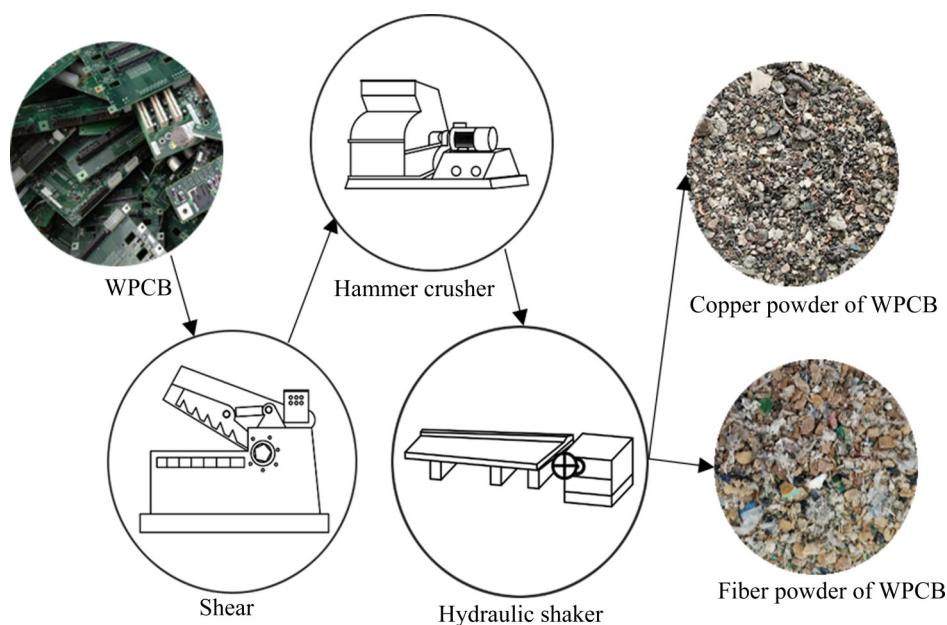


图1 废线路板破碎粉碎示意图

Fig. 1 Schematic diagram of crushing WPCB

合能谱仪采集和分析相关信息, 然后利用图像分析技术进行数据的计算和处理。

制样过程如下: 首先, 将样品干燥后平铺于镶嵌模具中, 加入环氧树脂和环氧树脂固化剂(质量比 2:1), 抽真空后于 40 ℃ 保温 2 h 左右使其固化; 其次, 将镶嵌好的样品用磨抛机经粗磨、细磨和精磨后抛光, 使样品平整且表面光滑; 最后, 将磨抛后的样品置于盛有无水乙醇的烧杯中, 放置于超声波清洗器中清洗 20 min, 以洗去样品表面残存的抛光液。

检测参数如下: 本研究主要利用 MLA 分析线路板分选产物中的金属的存在物相, 使用的型号为 MLA650, 测试方法采用 XBSE_STD 模式, 测试参数为 Spot 6.0, 电压 20 kV, 工作距离 10 mm, 放大倍数 200~5000 倍。

1.3 金属含量测定

金属元素含量的测定通常采用 ICP-AES 法或化学滴定法, ICP-AES 法可同时测定多种元素且灵敏度高, 但是测定高含量元素时误差较大, 化学滴定法适于高含量组分元素的测定, 该方法快速准确, 但是操作烦琐。

为了确定哪种检测方法测定废线路板铜粉和纤

维粉中的金属元素更具有准确性, 根据废线路板粉中金属的大体含量, 用分析纯级的铜、铁、铅、锡、锌和铝粉末用王水溶解并定容至 250 mL, 制备成标准液, 再分别稀释 50 倍和 500 倍后用 ICP-AES 法测定溶液中的金属含量, 其结果见表 1。

表1 标准液中金属含量测定结果

Table 1 Determination results of metal contents in standard solution

Element	Metal content/(g·L ⁻¹)			
	Standard solution	ICP results	Absolute error	Relative error
Cu	9	9.168	0.168	1.87
Fe	1.8	1.798	0.002	0.11
Pb	1	0.999	0.001	0.10
Sn	1.8	1.798	0.002	0.11
Zn	0.6	0.599	0.001	0.17
Al	0.5	0.499	0.001	0.20

由于溶液中铜含量较高, 导致 ICP 方法测定的误差范围较大, 因此, 选用碘量法对标准溶液中的铜进行滴定, 三次平均滴定结果为 8.982 g/L, 相对误差为 0.018 g/L, 绝对误差为误差为 0.20%。

由表 1 可以看出, 对比 ICP-AES 法和滴定法的测定结果, 对于低含量的铁、锡、铅、锌和铝等金

属,其相对误差 $<0.20\%$,可以满足测定要求;对于高含量的铜,相对误差达到 1.87% ,而滴定法的相对误差仅为 0.20% ,因此,对于高含量的铜金属,选用碘量法更有利于结果的准确性。

此外,本研究中的王水溶解渣还采用XRF对其进行半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 取样量对金属含量测定的影响

由图1可以看出,废线路板铜粉粒度分布广且难以细磨,确定样品取样量对金属含量检测尤为重要,取样量通常由Qeqott经验公式得出:

$$Q = Kd^2 \quad (1)$$

式中: Q 为试样最小质量, g; K 为原料性质系数; d 为试样中最大颗粒尺寸, mm。可见,取样量与 K 和 d 相关, K 值的大小与有价金属在原料中分布的均匀程度、颗粒大小、品位高低以及样品中是否含有有害成分等因素有关。通常采用经验法来确定 K 值,根据样品的分布均匀特点分为均匀、不均匀和极不均匀,对应的 K 值分别取 $0.1\sim0.3$ 、 $0.4\sim0.6$ 和 $0.7\sim1.0$ 。

由于废线路铜粉中金属种类较多,分布不均匀且含量差异较大,甚至有些金属被有机物所包裹,导致其浸出不均匀,因此应该选取较大的 K 值。铜含量较高,取 K 值为 0.5 ,其他金属取 K 值为 1 。废线路板铜粉的粒度分布见图2。由图2可知,废线路板铜粉中最大颗粒为 2 mm ,由Qeqott经验公式计算可得测定铜的最小取样量为 2 g ,其他金属为 4 g 。

为了验证废线路板铜粉的取样量预测是否准确,分别取废线路板铜粉 0.5 g 、 1 g 、 2 g 、 5 g 和 10 g 进行含量多次平行测定,结果见图3。

由图3可以看出,金属分析检测的误差与金属的含量和取样量的多少均呈反比例关系。随着取样量的增加,所有金属元素的测定误差都在减小,当取样量达到 2 g 时,铜含量的测定结果无论是精密度还是准确度都较好,说明其含量测定结果接近真实值,且重复性较好。当取样量超过 5 g 时,低含量金属的平行测定值变化不大,所以取样量越多,误差越小。增加取样量至 10 g ,所有金属的测量结

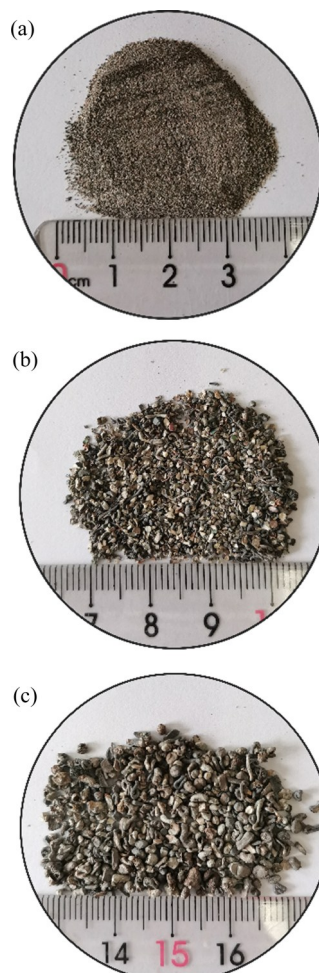


图2 电视机废线路板铜粉的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of copper powder in TV scrap circuit board: (a) Component with particle size $<1\text{ mm}$ after screening; (b) Component with particle size $1\sim2\text{ mm}$ after screening; (c) Component with particle size $>2\text{ mm}$ after screening

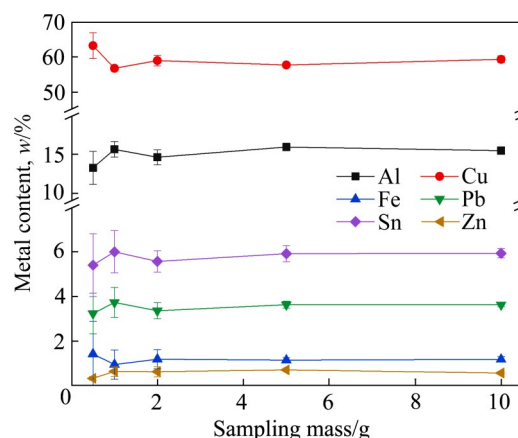


图3 废线路板铜粉取样量对金属元素测定的影响

Fig. 3 Effect of sampling amount of WPCB copper powder on determination of metal elements

果与取样量为 5 g 时相差不大, 可以认为取样量为 5 g 时的测量结果为真实值。废线路板铜粉和纤维粉的主要金属含量结果如表 2 所示。

2.2 废线路板铜粉的 MLA 检测

为探究废线路板铜粉中金属的存在物相, 对废线路板铜粉进行 MLA 分析, 结果见图 4。

表 2 废线路板铜粉和纤维粉的主要金属含量
Table 2 Main metal contents of WPCB copper powder and fiber powder

Powder	Mass fraction/%					
	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn	Al
Copper powder	44.64	9.84	5.09	9.22	3.69	2.49
Fiber powder	1.94	0.18	0.12	0.18	0.09	5.57

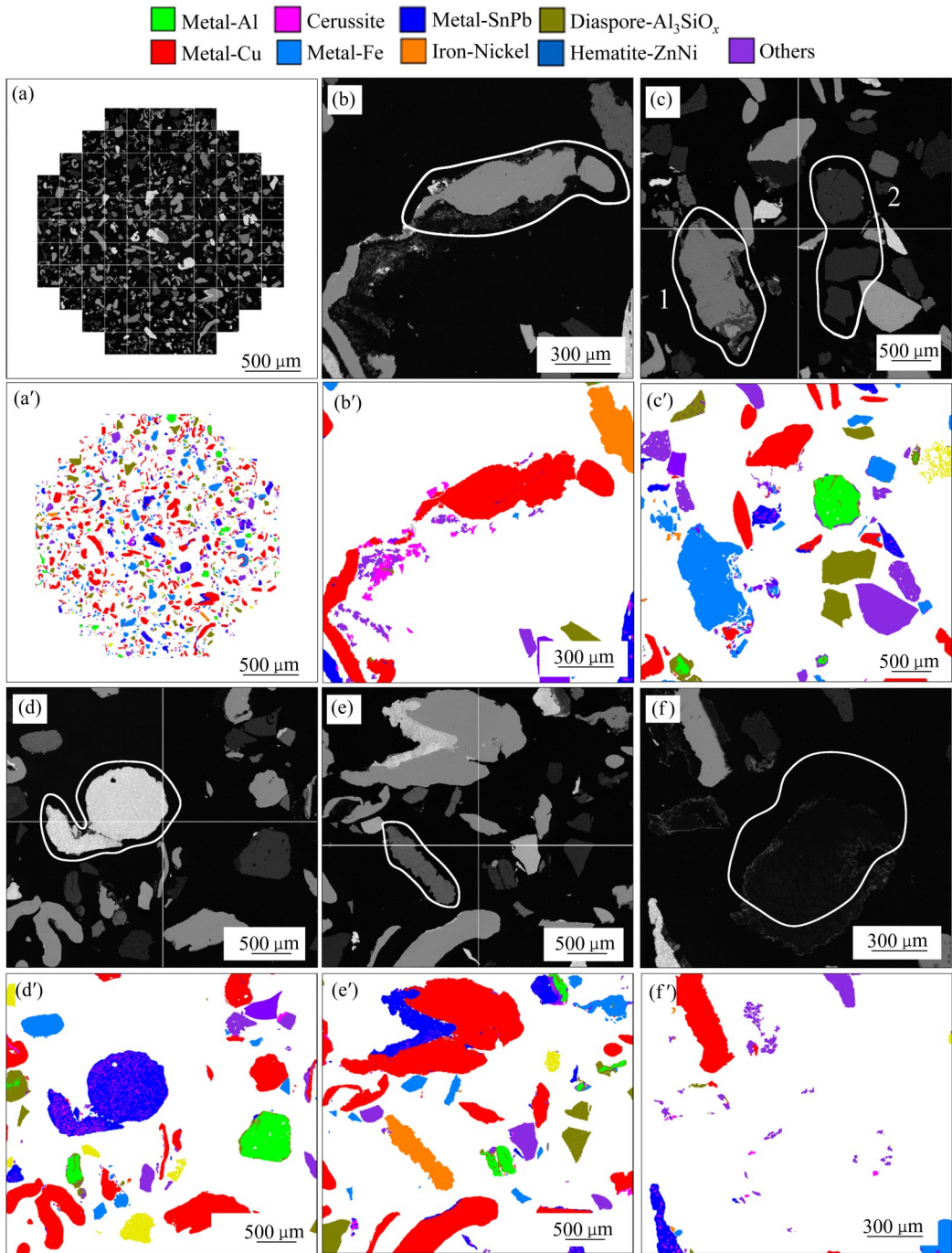


图 4 电视机废线路板不同物相形貌及相应元素分布图
Fig. 4 Morphologies of different phase in TV WPCB and corresponding element distribution: (a)–(f) Secondary electron backscatter diagram; (a')–(f') Map scanning distribution of element image; (a), (a') Total; (b), (b') Cu; (c), (c') Fe; (d), (d') Pb, Sn; (e), (e') Zn, Ni; (f), (f') Organic in TV WPCB

由图4(a)和(a')可知,电视机废线路板中主要含有铜、铁、铝、铅、锡和锌等金属,其中铜的含量最高。具体每个金属的存在物相如下。

1) 由图4(b)和(b')可见,废线路板中铜主要以单质形式存在,主要来源于基板中的铜箔,由于铜的延展性较好,在废线路板进行破碎工序时难以充分破碎,常常以金属颗粒或者金属片的形式存在于分选后的废线路板铜粉中。

2) 由图4(c)和(c')的区域1可见,铁以单质形式存在于废线路板铜粉中,主要来源于废线路板上的跳线以及一些元器件。

3) 由图4(c)和(c')的区域2可见,铝在废线路板铜粉中以单质和氧化物两种形式存在:废线路板中一些发热量较大的元件常用铝片作为散热器;而氧化铝则是废线路板基板中玻璃纤维布的主要成分。

4) 由图4(d)和(d')可见,铅和锡主要以合金形式存在于废线路板铜粉中,来源于连接线路板中电子元件和基板的焊料。

5) 由图4(e)和(e')可知,废线路板铜粉中还含有少量锌镍合金,这部分锌镍合金被镀在铜箔、金属孔的表面用于提高电路的导电性和抗氧化性。

6) 对比图4(f)和(f')可知,图4(f)中有一部分物质亮度较低且没有在图4(f')中显示出来,由于背散射图中物质越轻亮度越低,说明这部分元素的原子序数较小,表明这部分可能是线路板中的环氧树脂和阻燃剂等有机成分。

采用MLA方法对废线路板铜粉进行金属物相含量分析,结果见表3。由表3可以看出,废线路板铜粉中所含金属种类与表2结果一致,但是金属物相含量比表2的数值高,主要是MLA检测时未能计算出有机物的含量,因此,各组分的测定结果偏高。

表3 电视机废线路板铜粉 MLA 物相含量分析

Table 3 MLA phase content analysis of WPCB copper powder (mass fraction, %)

Cu	Fe	PbSn	Diaspore
52.72	17.81	12.29	5.11
Cerussite	Al	ZnNi	Others
1.73	1.57	1.01	7.76

2.3 废线路板纤维粉的 MLA 检测

为探究废线路板纤维粉中金属的存在物相,对废线路板铜粉进行 MLA 分析,其结果见图5。

与废线路板铜粉图4相比,图5(a)和(a')中的黑色部分较多,原因是废线路板纤维粉中有大量的有机物,其中碳和氧元素无法显示,此外废线路板纤维粉还含有铜、铝、铁、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaCl_2 等。

由图5(b)和(b')可见,由于废线路板在分选工序中分选不彻底,少部分的铜被分到纤维粉中,区域1出现了较大颗粒的铜证实了这一点;由图5(b)和(b')中的区域2可见,铝仍以铝单质及 Al_2O_3 两种形式存在于废线路板纤维粉中,且其大部分为 Al_2O_3 ,表明废线路板中大部分铝是玻璃纤维布中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

图5(c)和(c')中,钙、铝、硅的化合物是玻璃纤维布的主要成分,其颗粒被有机物包裹(见图4(c)),表明废线路板在破碎后其中的玻璃纤维布与环氧树脂胶仍然黏结在一起。

由图5(d)和(d')可见,含溴有机物表面附着了一层铜单质,且内部有层状的钙、铝、硅的化合物;此外,图5(e)和(e')中区域1与区域2也出现了含溴有机物与其他物质黏结的现象,表明有机物中的溴元素主要存在于覆铜板中的溴化环氧树脂胶。

图5(e)和(e')中区域3为 SiO_2 , SiO_2 是玻璃纤维布的主要成分之一,经分选破碎后进入纤维粉,因此,纤维粉中含有较多的 SiO_2 。

采用MLA方法对废线路板纤维粉进行整体的物相含量分析,其成分见表4。由表4可以看出,废线路板纤维粉中所含金属种类与表2结果一致,但是金属物相含量比表2的数值高出很多,主要是MLA检测时未能计算出有机物的含量,因此,各组分的测定结果偏高。

表4 废线路板纤维粉 MLA 矿物含量分析

Table 4 Analysis of MLA mineral content in WPCB fiber powder (mass fraction, %)

Cu	Al	Al_2O_3	Fe	SiO_2
29.12	12.05	7.58	0.21	23.78
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_6$	Br-O	Hydrophilite	Others	
6.54	5.69	7.31	7.72	

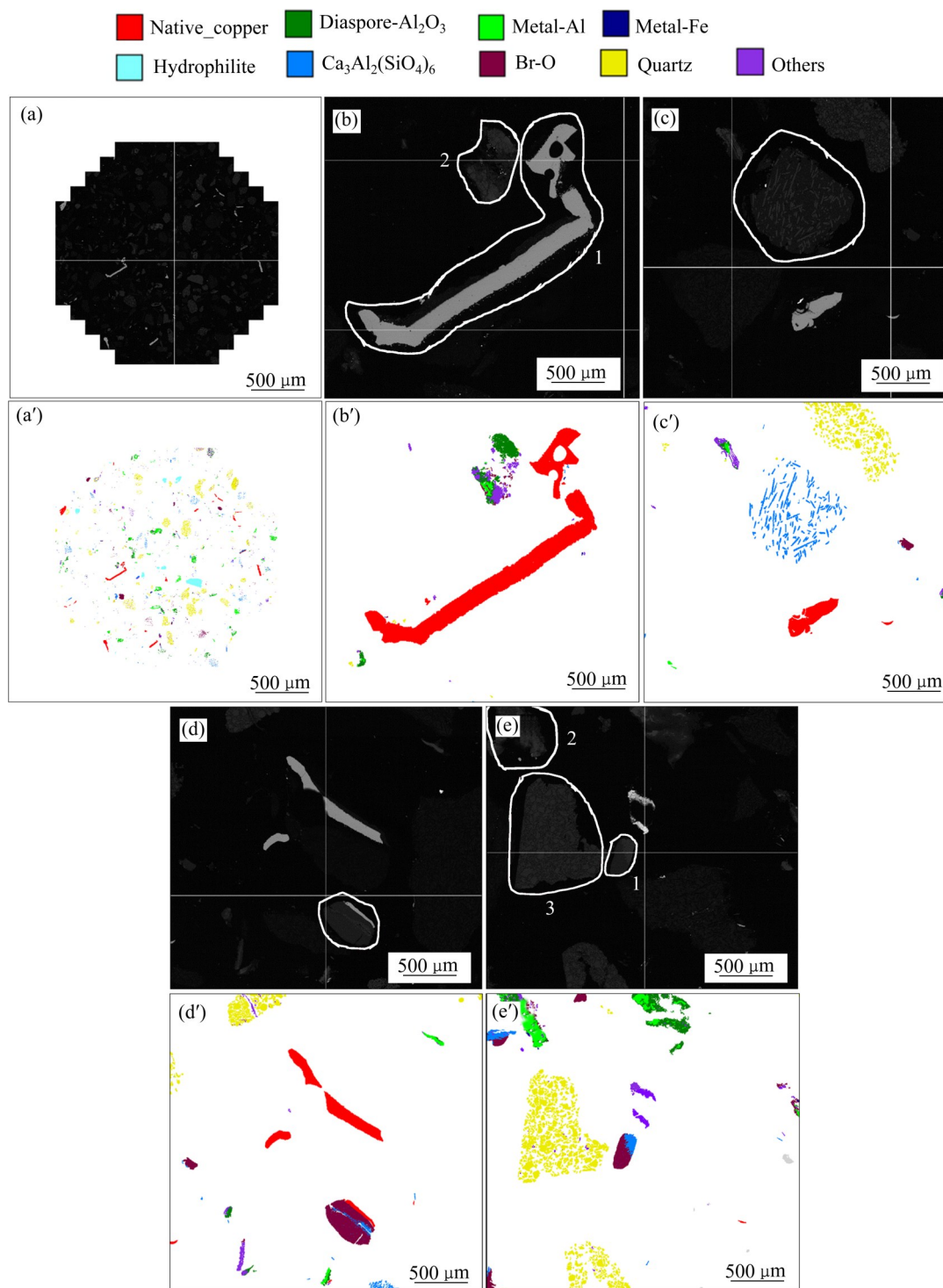


图5 废线路板纤维粉中不同物相形貌及元素分布图

Fig. 5 Morphologies of different phases in WPCB fiber powder and corresponding element distribution: (a)–(f) Secondary electron backscatter diagram; (a')–(f') Map scanning distribution of element image; (a), (a') Total; (b), (b') Cu, Al; (c), (c') Ca, Al, Si; (d), (d') Br, Sn; (e), (e') SiO₂ in TV WPCB

2.4 废线路板铜粉和纤维粉中非金属组分测定

为了测定废线路板铜粉和纤维粉中的非金属组分质量, 采用王水溶解法溶解两种组分中的金属, 溶解渣的形貌如图6所示。

由图6可见, 废线路板铜粉和纤维粉采用王水溶解后, 两个溶解渣的形貌类似, 铜粉溶解渣颜色偏白, 纤维粉溶解渣颜色偏黄, 两个溶解渣中均存在白色颗粒、黄色颗粒、黑色颗粒和绿色碎片等,

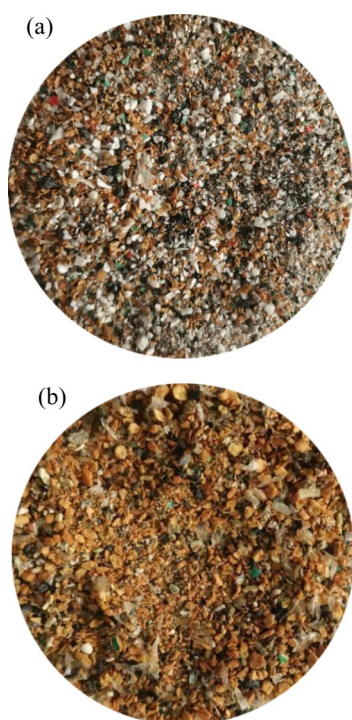


图6 废线路板铜粉和纤维粉用王水溶解后的形貌

Fig. 6 Morphologies of WPCB copper powder and fiber powder dissolved in aqua regia: (a) WPCB copper powder dissolving residue; (b) WPCB fiber powder dissolving residue

为研究其主要成分，将它们磨细后采用X射线荧光检测(简称XRF)分析其主要成分，其结果如表5所示。

由表5可以看出，废线路板铜粉溶解渣中主要存在的三氧化二铝和二氧化硅等物相，而纤维粉溶解渣中主要存在二氧化硅和大部分氯，由于这两种产物中的有机物未能被检测出来，导致这些元素的含量大幅度偏高，因此，有对王水溶解渣进行碳含量检测，铜粉溶解渣和纤维溶解渣中碳含量分别为3.52%和41.34%。结合王水溶解过程的渣产率，可以反向计算出废线路板铜粉和纤维粉的主要组成，结果如表6所示。

2.5 废线路板破碎分选过程各组分的走向

根据前面对废线路板破碎分选产物的分析，对废线路板各组分在破碎分选过程的走向进行归纳，其结果如图7所示。

由图7可以看出，废线路板仍然保持原有的层状结构，主要由玻璃纤维布、黏结树脂、铜箔、阻焊油和电子元件组成，玻璃纤维布的主要成分是 α 型 Al_2O_3 和 SiO_2 ，黏结材料一般为溴化双酚A环氧

表5 废线路板铜粉和纤维粉王水溶解后残渣的XRF结果

Table 5 XRF results of residues of WPCB copper powder and fiber powder after dissolution by aqua regia

Residue	Mass fraction/%							
	Al	Si	Fe	Cl	Pb	Br	Mg	Zn
Copper powder	16.12	14.49	12.03	6.90	4.01	0.98	2.56	1.92
Fiber powder	1.13	10.99	0.78	59.31	0.30	21.83	0.39	0.18

表6 电视机废线路板铜粉和纤维粉的组成

Table 6 Composition of copper powder and fiber powder of WPCB

Residue	Mass fraction/%								
	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn	Al	Al_2O_3	SiO_2	Organics
Copper powder	44.64	9.84	5.09	9.22	3.69	2.49	12.52	10.74	1.77
Fiber powder	1.94	0.18	0.12	0.18	0.09	5.57	1.04	11.44	79.44

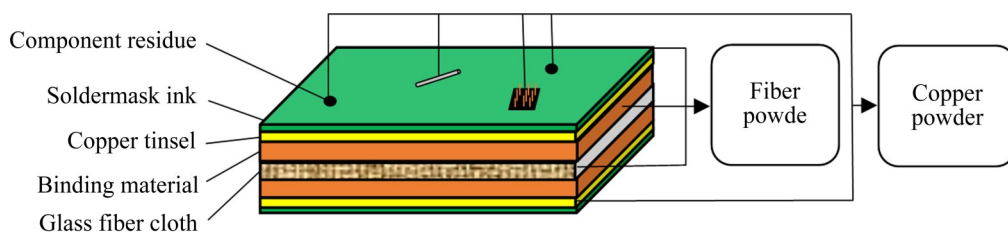


图7 废线路板破碎分选过程各组分的走向示意图

Fig. 7 Schematic diagram of each component in crushing and sorting process of WPCB

树脂,铜箔是导电的主体,阻焊油主要是丙烯酸低聚物,表面残余物有未拆解完全的元器件和焊锡等,由铁、铝、铅和锡等金属组成。通常首先采用切除或热熔方式回收电子元件后再进行破碎分选。在废线路板破碎分选时,铜箔和焊锡及表面残余物等密度较大组分易于进入铜粉中,而玻璃纤维布、黏结材料和阻焊油等密度较小组分则主要进入纤维粉中,但由于破碎粒度等客观条件限制,两者会相互夹杂。

3 结论

1) 对比 ICP-AES 法和滴定法对金属测定的影响发现,为了确保相对误差 $<0.2\%$,对于低含量的铁、锡、铅、锌和铝等金属可以采用 ICP-AES 法测定;对于高含量的铜则需要采用滴定法测定。根据切乔特经验公式,金属含量分析的误差与金属的含量和取样量的多少均呈反比例关系。当取样量为 5 g 时,主要金属含量检测结果最准确。

2) 废线路板铜粉主要含有铜、铁、铝、铅和锡等金属组分,来源于废线路板铜箔和焊锡及表面残余物,其中各金属的存在物相如下:铜和铁分别以单质形式存在,铝以单质和氧化铝两种形式存在,铅和锡以焊锡形式存在,锌和镍以合金形式存在,铜粉中会夹杂一定量的纤维粉和环氧树脂。

3) 废线路板纤维粉末主要含有氧化铝、二氧化硅和环氧树脂等非金属组分,主体来源于玻璃纤维布、黏结剂和阻焊油,但是其中会夹杂少量的金属。

REFERENCES

- [1] GHOSH B, GHOSH M K, PARHI P, et al. Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 94: 5–19.
- [2] YANG Tian-zu, ZHU Peng-chun, LIU Wei-feng, et al. Recovery of tin from metal powders of waste printed circuit boards[J]. *Waste Management*, 2017, 68: 449–457.
- [3] RAHMANI M, NABIZADEH R, YAGHMAEIAN K, et al. Estimation of waste from computers and mobile phones in Iran[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2014, 87: 21–29.
- [4] WANG Fang-fang, ZHAO Yue-ming, ZHANG Tao, et al. Mineralogical analysis of dust collected from typical recycling line of waste printed circuit boards[J]. *Waste Management*, 2015, 43: 434–441.
- [5] YOSHIDA A, TERAZONO A, BALLESTEROS F C, et al. E-waste recycling processes in Indonesia, the Philippines, and Vietnam: A case study of cathode ray tube TVs and monitors[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 106: 48–58.
- [6] WANG J B, XU Z M. Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 721–733.
- [7] PARAJULY K, HABIB K, LIU G. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Denmark: Flows, quantities and management[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2017, 123: 85–92.
- [8] LIU W, LIANG C, QIN W Q, et al. A new technology for recovery of metals from waste printed circuit boards[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 675/677: 698–703.
- [9] NING C, LIN C S K, HUI D C W, et al. Waste printed circuit board (PCB) recycling techniques[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375(2): 43. DOI 10.1007/s41061-017-0118-7.
- [10] LI H, EKSTEEN J, ORABY E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives—A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 139: 122–139.
- [11] 郭学益, 严康, 张婧熙, 等. 典型电子废弃物中金属资源开采潜力分析[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 365–376.
- [12] GUO Xue-yi, YAN Kang, ZHANG Jing-xi, et al. Exploitation potentiality analysis of metal resources in typical electronic waste[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 365–376.
- [13] CHOUBEY P K, PANDA R, JHA M K, et al. Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded printed circuit boards (PCBs)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156(9): 269–275.
- [14] GU Y F, WU Y F, XU M, et al. The stability and profitability of the informal WEEE collector in developing countries: A case study of China[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 107: 18–26.
- [15] ZHANG M M, BUEKENS A, LI X D. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,

- 304: 26–39.
- [15] PENG Y Q, CHEN J H, LU S Y, et al. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 398–414.
- [16] ZHANG M M, BUEKENS A, LI X D. Dioxins from biomass combustion: An overview[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(1): 1–20.
- [17] HE J F, DUAN C L. Recovery of metallic concentrations from waste printed circuit boards via reverse floatation[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 618–628.
- [18] AWASTHI A K, ZENG X L, LI J H. Environmental pollution of electronic waste recycling in India: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 259–270.
- [19] LI J H, HE X, ZENG X L. Designing and examining e-waste recycling process: Methodology and case studies[J]. *Environmental Technology Letters*, 2017, 38(6): 652–660.
- [20] ROCCHETTI L, AMATO A, BEOLCHINI F. Printed circuit board recycling: A patent review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 814–832.
- [21] VANEGAS P, PEETERS J R, CATTRYSSSE D, et al. Ease of disassembly of products to support circular economy strategies[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 135: 323–334.
- [22] PARK S, KIM S, HAN Y, et al. Apparatus for electronic component disassembly from printed circuit board assembly in e-wastes[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 144: 11–15.
- [23] ZHANG L G, XU Z M. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 127: 19–36.
- [24] WANG R X, XU Z M. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review[J]. *Waste Management*, 2014, 34(8): 1455–1469.
- [25] 刘伟锋, 贾 锐, 朱鹏春, 等. 基于选冶联合的废印刷线路板铜粉源头除杂的技术路线[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(5): 1182–1191.
- LIU Wei-feng, JIA Rui, ZHU Peng-chun, et al. Technical route for removing impurities from copper powder of waste printed circuit boards using combination method of beneficiation and metallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(5): 1182–1191.
- [26] ZHANG Y H, LIU S L, XIE H H, et al. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16(4): 560–568.
- [27] AKCIL A, ERUST C, GAHAN C S, et al. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants: A review[J]. *Waste Management*, 2015, 45: 258–271.
- [28] BIRLOAGA L, VEGLIO F. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 20–29.
- [29] HA V H, LEE J C, HUYNH T H, et al. Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 118–126.
- [30] GHODRAT M, RHAMDHANI M A, BROOKS G, et al. Techno-economic analysis of electronic waste processing through black copper smelting route[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 126: 178–190.

Process mineralogy of waste printed circuit board crushing and sorting products

LIU Wei-feng, HU Xiao-li, ZHANG Du-chao, CHEN Lin, YANG Tian-zu

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this study, the process mineralogy of the copper powder and fiber powder broken and sorted by waste printed circuit board(WPCB) was studied by means of chemical analysis and phase analysis. The results of metal content testing show that the titration method is suitable for the analysis of copper in WPCB copper powder due to its high content. The error analysis results of sampling mass show that the optimal sampling mass is 5 g. The MLA results of copper powder and fiber powder of WPCB show that copper exists as metal, the lead and tin exist in the form of solder, nickel and zinc exist in the form of alloy, and aluminum exists in the form of metal and oxide. The content of organics in the fiber powder of WPCB crushing and sorting products is much higher than that of copper powder. In the process of crushing and sorting of WPCB, metal components, such as copper foil, solder and surface residue, are easy to enter the copper powder, while the glass fiber, binder and solder resistance oil mainly distribute into the fiber powder.

Key words: waste printed circuit board; copper powder; process mineralogy; soldering

Foundation item: Project(2018YFC1901605) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-07-30; **Accepted date:** 2021-08-24

Corresponding author: LIU Wei-feng; Tel: +86-13548654403; E-mail: liuweifeng@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)