

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1037 - 05

废旧印刷电路板的粉碎性能及资源特征^①

顾帼华, 戚云峰

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用颚式破碎机或辊式破碎机均难以实现对废旧印刷电路板的充分粉碎, 从粉碎过程来看, 具有剪切和冲击作用的圆盘粉碎机或振动磨样机的粉碎效果要优越一些。废旧印刷电路板的资源组成包括 47% 的金属、27% 的塑料以及 26% 的玻璃、陶瓷等难熔氧化物。与天然资源相比, 废旧印刷电路板中的金属含量特别丰富, 1 t 中的金属含量分别达到了 300 g Au、5~ 10 kg Ag、19.66% Cu、3.93% Pb 和 3.68% Sn, 此外还含有 Fe、Al、Zn、Ca、Mn、Ni、In 等十多种有价金属, 具有重要的回收价值。

关键词: 电子废弃物; 印刷电路板; 粉碎; 回收

中图分类号: X 705

文献标识码: A

Crushing performance and resource characteristic of printed circuit board scrap

GU Guo-hua, QI Yun-feng

(School of Resource Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The crushing performance of printed circuit board (PCB) was studied with several crushers. The results show that it is difficult to crush PCB. The crushing performance of PCB with gyradisc crusher, especially vibration grinding, which have cut or impact action, is excelled that with jaw crusher or roller crusher. The PCB scrap is proved worthwhile to recycle by using variety of modern characterization methods. With comparing to the natural resources, this material stream remains to be rich precious metals and nonferrous metals. In PCB scrap, metals account for 47% the total material composition, in which there are 19.66% copper, 11.47% iron, 3.93% lead, 300 g gold and 5~ 10 kg silver in 1 t PCB. In addition, the PCB scrap contains 27% plastics and 26% refractory oxides.

Key words: electronic scrap; printed circuit board; crushing; recycling

随着社会的发展, 报废电子器件的数量正以惊人的速度增长^[1~4], 印刷电路板 (Printed Circuit Board, 简称 PCB) 作为电子产品的重要组成部分, 其数量的增长给环境带来了极大的压力, 成为一个亟待解决的问题^[5~7]。

PCB 中含有大量有价值物质, 但由于其材料组成和结合方式复杂, 目前有关其回收利用的研究还处于起步阶段^[8~12]。为了对 PCB 中有用资源的分离及

回收利用提供必要的依据, 本文作者研究了 PCB 在常规破碎机中的粉碎性能, 并采用发射光谱、X 射线衍射、热重分析和化学多元素分析等测试手段, 对 PCB 的资源特征进行了详细研究。

1 实验

1.1 材料

实验用废旧 PCB 购买于湖南汨罗废品市场, 大

① 基金项目: 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目(2002); 湖南省杰出中青年专家科技专项计划资助项目(02JJYB007)

收稿日期: 2003 - 10 - 23; 修订日期: 2004 - 01 - 02

作者简介: 顾帼华(1968 -), 女, 教授, 博士。

通讯作者: 顾帼华, 教授; 电话: 0731 - 8830545; E-mail: guguo-hua@126.com

多数是从20世纪90年代报废的电器中拆卸的,包括废旧电视机、收音机、录音机、电脑及小型控制仪表中的印刷电路板,具有一定的代表性。样品质量40 kg,最大尺寸为300 mm×200 mm×25 mm,最小尺寸为20 mm×14 mm×12 mm。

1.2 研究方法

废旧PCB在去除危险物及导线之后,放入PE125×100型鄂式破碎机中粉碎,粉碎产品分为两部分,一部分进入XPS-250×150型辊式破碎机,另一部分进入MQ-Φ175型圆盘粉碎机。先对两部分粉碎产品取样,将样品合并,在XZM100型振动磨样机中粉碎到适当的细度后,再进行光谱半定量分析及X射线衍射分析;其余部分分别在XSB-70BΦ200型标准振动筛机上进行筛分分析,筛分粒度选择大于12.00 mm、9~12 mm、6~9 mm、3~6 mm、1.5~3 mm、0.75~1.5 mm、0.5~0.75 mm、0.3~0.5 mm、粒度小于0.3 mm。确定完产率之后,对两破碎机中相同粒级的产品进行合并,并对各粒级取样,经振动磨样机粉碎后进行化学分析及热重分析。除振动磨样机外,粉碎操作均是在各粉碎设备的最小排料口情况下进行4次循环粉碎(连续给料,待粉碎腔内物料完全通过排料口后,进入第二次循环),中间不进行筛分。实验研究方案如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 PCB在常规破碎机中的粉碎性能

废旧PCB经鄂式破碎机、辊式破碎机和圆盘粉碎机粉碎后的粒度分布曲线如图2所示。从图2可

以看出,鄂式破碎机对废旧PCB的粉碎效率较低,经4次循环粉碎后,大于9 mm粒级含量仍然在90%左右;辊式破碎机对PCB具有一定的粉碎效果,但粉碎产品中还存在20%以上的粒度大于12 mm大块电路板;圆盘粉碎机对大块电路板具有很好的剥磨效果,使得产品中粒度小于12 mm含量达到了100%。与岩石、矿物等其它物料相比,PCB具有自己的粉碎特征,在鄂式破碎机、辊式破碎机、圆盘粉碎机中粉碎产品的细粒级含量很低,很难达到使回收物料充分解离的效果。

在粒度分析的基础上,经化学分析得到了Cu、Fe、Pb、Sn、Al、Zn、Ca、Mn、Ni等金属元素在各粒级中的分布情况(见图3)。研究表明,对辊式破碎机或圆盘粉碎机而言,由于粉碎产品中细粒级含量太低,金属主要呈粒度大于1.50 mm粒级分布,如Cu、Fe、Pb、Mn主要呈3~6 mm粒级分布,Sn、Zn、Ca、Ni主要呈6~9 mm粒级分布,Al主要呈9~12 mm粒级分布。而在3~6 mm粒级的细粒中,Cu、Fe、Pb含量分别达到23.42%、15.24%和3.19%。

从粉碎过程来看,振动磨样机对废旧PCB的粉碎效果比上述三类粉碎机要好一些,在给料量合适的情况下,粉碎效率明显提高,细粒级含量明显增多。将辊式破碎机和圆盘粉碎机对比发现,要实现对废旧PCB的高效粉碎,应尽量选用带剪切作用和冲击作用的粉碎机,如冲击式粉碎机、搅拌磨、行星磨等。

2.2 废旧PCB的资源特征

从资源回收的角度考虑,PCB中可回收的资源分为无机材料与有机材料两大类^[13]。无机材料主要

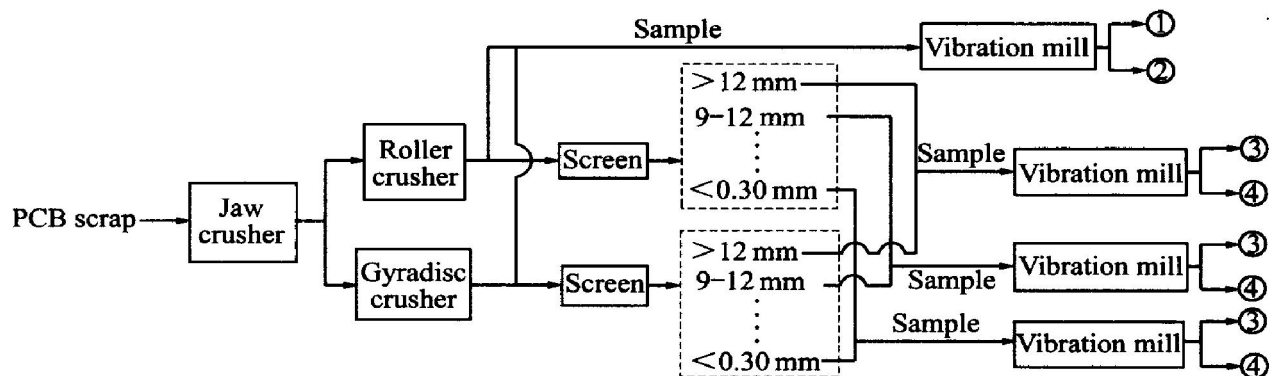


图1 实验研究方案

Fig. 1 Project of experiment research

1—Semiquantitative analysis by optical spectroscopy; 2—X-ray diffraction analysis(XRD);
3—Chemical analysis; 4—Thermogravimetric analysis(TGA)

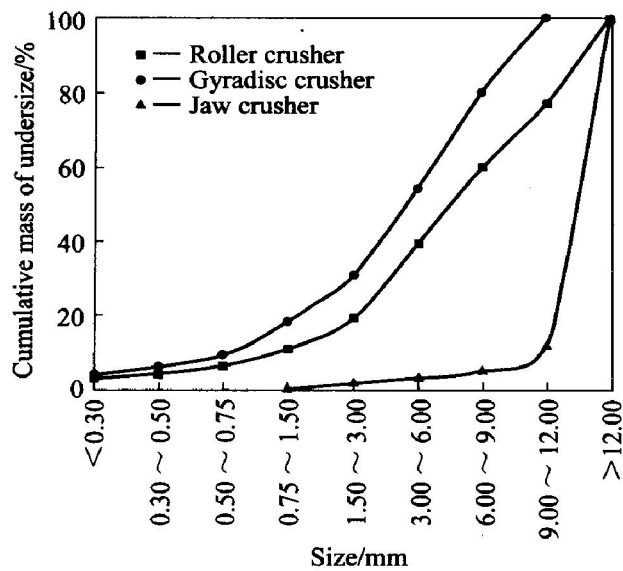


图 2 废旧 PCB 经常规破碎机粉碎后的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of PCB scrap crushed by conventional crushers

包括金属(黑色金属、有色金属、贵金属)、玻璃和陶瓷等难熔氧化物;有机材料主要是塑料,通常是聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、酚醛树脂(PF)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)等^[14, 15]。

综合各粒级产率及其中的金属含量,结合发射光谱的分析结果,废旧 PCB 中的金属元素含量见表 1。

废旧 PCB 样品的 X 射线衍射分析结果如图 4 所示。由图中可看出,PCB 中的金属元素绝大多数以金属形式存在。与天然资源相比,PCB 中的金属元素含量达到了 47%,且贵金属、Cu、Pb、Sn 等有色金属含量特别丰富,具有重要的回收价值。

图 5 是粒度小于 0.30 mm PCB 在进行 TGA 分

表 1 废旧 PCB 中的金属元素含量

Table 1 Content of metal element in PCB scrap

Element	Content/ %	Element	Content/ %
Cu	19.66	Mg	0.1
Fe	11.47	Ti	0.1
Pb	3.93	In	0.05
Sn	3.68	Co	0.03
Al	2.88	Cr	0.005
Zn	2.10	Ge	0.001
Ca	1.13	Au	0.03
Mn	0.97	Ag	0.5~ 1
Ni	0.38		

析时的失重曲线。塑料在 200 ℃左右发生分解反应,质量开始减少,直至 800 ℃左右分解完全,从失重曲线可以判断废旧 PCB 中的塑料含量^[8]。粉碎产品各粒级中的塑料含量列于表 2 中。与金属分布类似,6~ 9 mm 粒级中塑料含量也较高,表明废

表 2 粉碎产品各粒级中的塑料含量

Table 2 Content of plastic in various particle size ranges of crushing product

Size/ mm	Content/ %
< 0.30	24
0.3~ 0.5	30
0.5~ 0.75	19
0.75~ 1.5	40
1.5~ 3	24
3~ 6	12
6~ 9	56
9~ 12	24
> 12	14

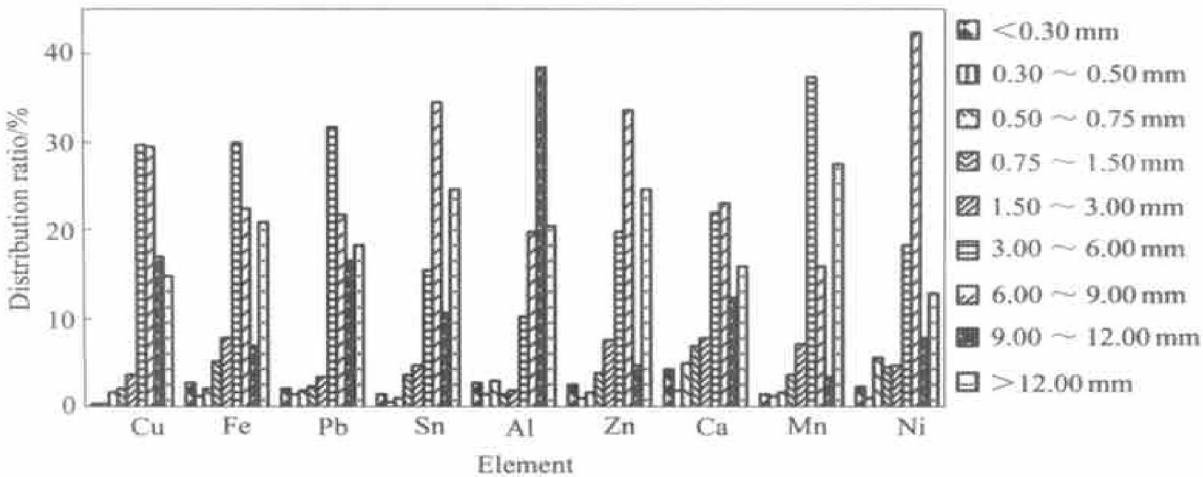


图 3 金属元素在各粒级中的分布情况

Fig. 3 Metal distribution in various particle size ranges of PCB scrap

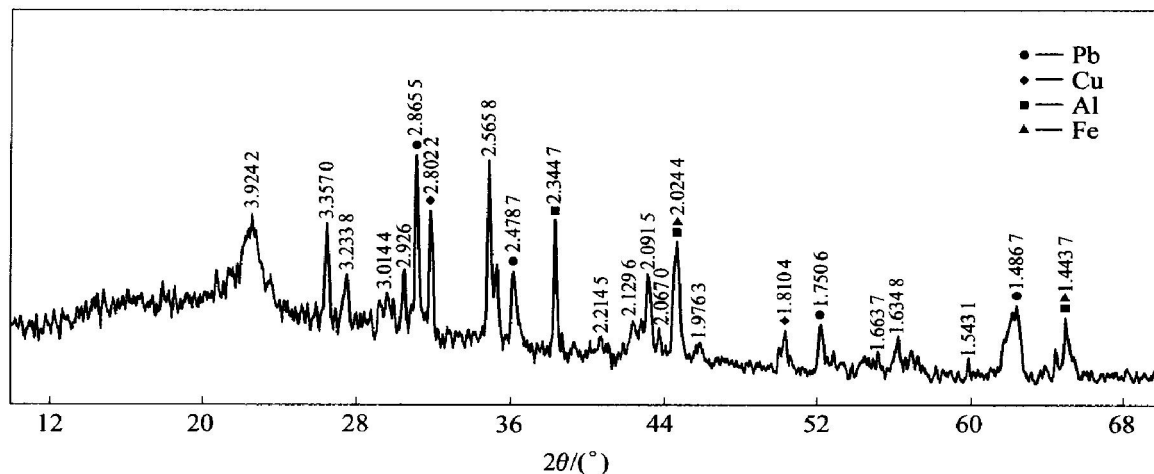


图 4 废旧 PCB 样品的 X 射线衍射分析结果
Fig. 4 X-ray diffraction pattern of PCB scrap

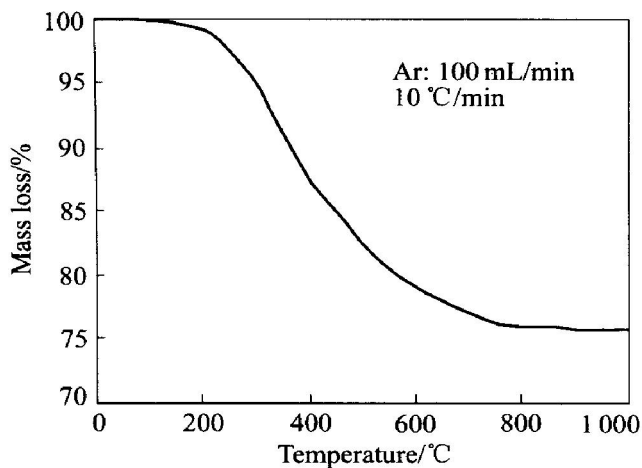


图 5 粒度小于 0.30 mm PCB 的 TGA 分析
Fig. 5 Thermogravimetric analysis (TAG) of particle size smaller than 0.30 mm PCB scrap

旧 PCB 的粉碎主要是要解决金属和塑料的分离问题。结合各粒级产率可知, 废旧 PCB 中的塑料含量为 27%。

由此可见, 废旧 PCB 中金属元素含量为 47%, 塑料含量为 27%, 剩余的 26% 为玻璃、陶瓷等难熔氧化物的含量。

3 结论

1) 废旧 PCB 具有与岩石、矿物等物料不同的粉碎特征, 在颚式破碎机和辊式破碎机、圆盘粉碎机中粉碎很难达到使回收物料充分分解离的效果。要实现废旧 PCB 的高效粉碎, 应尽量选用带剪切作用和冲击作用的粉碎机。

2) 废旧 PCB 中金属元素含量为 47%。1 t PCB 中含贵金属 Au 和 Ag 分别为 300 g 和 5~10 kg, 有

色金属 Cu、Pb 和 Sn 分别为 19.66%、3.93% 和 3.68%。此外, 废旧 PCB 中还含有 Fe、Al、Zn、Ca、Mn、Ni、In 等十多种黑色金属和有色金属, 具有重要的回收价值。

3) 废旧 PCB 中的塑料含量与玻璃、陶瓷等难熔氧化物的含量基本相当, 分别占 27% 和 26%。

REFERENCES

- [1] Scheidt L G, Abdoolcader N, Stadlbauer H, et al. Electronics recycling another dimension [A]. Proceeding of the 1995 IEEE international Symposium on Electronics and Environment [C]. Piscataway, NJ, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Incorporated, 1995. 290-294.
- [2] De F T L, Delchambre A, De L P. Disassembly for recycling of office electronic equipment [J]. European Journal of Mechanical Engineering, 1997, 42(1): 25-31.
- [3] Bertram M, Graedel T E, Rechberger H, et al. The contemporary European copper cycle: waste management subsystem [J]. Ecological Economics, 2002, 42(1-2): 43-57.
- [4] Macauley M, Palmer K, Shih J S. Dealing with electronic waste: modeling the costs and environmental benefits of computer monitor disposal [J]. Journal of Environmental Management, 2003, 68(1): 13-22.
- [5] 白庆中, 王 晖, 韩 洁. 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, 2(1): 84-89.
BAI Qing-zhong, WANG Hui, HAN Jie. The status of technology and research of mechanical recycling of printed circuit board scrap [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(1): 84-89.
- [6] Menad N. Cathode ray tube recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, 26(3-4): 143-154.

- [7] Legarth J B. Environmental decision making for recycling options[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1997, 19(2): 109 - 135.
- [8] Zhang Shun-li, Forssberg E. Electronic scrap characterization for materials recycling[J]. Journal of Waste Management & Resource Recovery, 1997, 3(4): 157 - 167.
- [9] Zhang Shun-li, Forssberg E. Mechanical recycling of electronics scrap—the current status and prospects [J]. Waste Management & Research, 1998, 16(2): 119 - 128.
- [10] Lee Ching-Hwa, Chang Ssu-Li, Wang King-min, et al. Management of scrap computer recycling in Taiwan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(3): 209 - 220.
- [11] Cui Jirang, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 99(3): 243 - 263.
- [12] Brandl H, Bosshard R, Wegmann M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2 - 3): 319 - 326.
- [13] 王 晖, 顾帼华. 报废电子器件处理技术进展[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 218 - 221.
WANG Hui, GU Guo-hua. Current status and prospects of recycling of electronic scrap[J]. Environmental Pollution & Control, 2003, 25(4): 218 - 221.
- [14] Menad N, Björkman B, Allain E G. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1998, 24(1): 65 - 85.
- [15] Blazsó M, Czégény Z, Csoma C. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 64(2): 249 - 261.

(编辑 李艳红)