

利用298/77 K循环工艺回收PCB中铜组分

李蓬勃*, 张林楠#, 张 啸#, 李宣延, 李 赫, 高 彤

沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年5月19日; 录用日期: 2023年6月19日; 发布日期: 2023年6月28日

摘 要

面对日益复杂的废弃印制电路板(PCB)污染严重及金属组分难回收的实际问题, 引入298/77 K循环处理工艺, 首先分析温度改变对PCB内部结构所造成的影响和PCB自身力学性能变化, 进而通过比对静电分选和离心分选后的实际回收率, 验证了298/77 K循环处理工艺的可行性。在此基础上, 进一步引入磁选方式, 测试了经298/77 K循环处理后, PCB的铜组分实际回收率, 并测定回收后铜组分的实际纯度。结果表明, 298/77 K循环处理工艺对PCB内部结构造成了重要影响; 并使PCB的各项力学性能均实现明显下降; PCB金属组分实际产出量和铜组分回收率, 相比于传统处理方式实现了明显提升; 且回收纯度满足市场对于单质铜的要求。

关键词

废弃印制电路板, 内部结构, 金属组分, 循环处理, 铜元素

Recycling of Non-Metallic Components in PCB Based on 298/77 K Cycle Treatment

Pengbo Li*, Linnan Zhang#, Xiao Zhang#, Xuanyan Li, He Li, Tong Gao

School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

Received: May 19th, 2023; accepted: Jun. 19th, 2023; published: Jun. 28th, 2023

Abstract

Facing the increasingly complex practical problems of serious pollution of waste printed circuit board (PCB) and difficult recovery of metal components, 298/77 K recycling treatment process is introduced. First, the influence of temperature change on the internal structure of PCB and the

*第一作者。

#共同通讯作者。

change of mechanical properties of PCB itself are analyzed. Then, the feasibility of 298/77 K recycling treatment process is verified by comparing the actual recovery after static and centrifugal separation. On this basis, magnetic separation method was further introduced to test the actual recovery of copper components from PCB after 298/77 K cycle treatment and to determine the actual purity of copper components after recovery. The results show that 298/77 K cyclic treatment process has an important impact on the internal structure of PCB. The mechanical properties of PCB were significantly reduced. The actual output of PCB metal components and the recovery of copper components have been significantly improved compared with traditional treatment methods. And the purity of recovery meets the market demand for copper.

Keywords

Waste Printed Circuit Board, Internal Structure, Metal Components, Circulating Treatment, Copper

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球科学技术的不断进步，电子产品的迭代速度正在突飞猛进，而每年电子废弃物正在以惊人的指数型增长[1]。其中，废弃印制电路板(Printed Circuit Boards, 以下简称 PCB)是其中最复杂、最具有危害性的组成部分，如若处理不当，其对环境所造成的实际污染会更为严重[2]。以 PCB 中的铜组分为例，伴随着 PCB 生产过程中蚀刻工艺的优化和进步，铜组分在 PCB 中的实际占比已经突破 30%，成为 PCB 中占比最大的组成成分[3] [4]。根据我国工业和信息化部印发《“十四五”软件和信息技术服务业发展规划》中显示，印制电路板行业仍将会作为我国新一代电子信息产业技术的未来重要发展领域之一。因此，随着电子产业的高速发展，在未来必会有大量的 PCB 堆砌，如若弃之不理或只使用掩埋的方式，必然会造成大量铜元素的浪费，同时也会引发极其严重的铜污染事件，对人体和生态环境造成严重威胁。同时，由于 PCB 回收行业背后所蕴藏的巨大战略价值，如何从 PCB 中高效回收铜元素，且有效避免对环境造成二次污染，已经需要逐步的引起社会和市场的高度认知[5] [6]。

目前，现有的传统处理模式都是从传统物理处理工艺和化学处理工艺上衍生而来，而新型的生物冶金和超临界流体技术仍然处于实验室阶段。对于市场而言，面对复杂的 PCB 污染问题，亟需一种高效且符合市场需求的全新处理模式，因此，超低温处理模式最为符合现阶段的市场需求。超低温处理模式最早出现在美国和日本等发达国家，且随着科技的进步，在欧洲市场已逐步成为主流[7] [8]。德国 DBURC 公司所开发的四段式机械处理工艺，即预破碎、液氮冷冻后粉碎、筛分、静电分选工艺，其整体回收效率相较于之前的低温处理模式，已经有较为明显的提高，同时该处理工艺在破碎 PCB 时，也能够一定程度上防止有害气体和二次污染产生，但该处理模式目前所使用到的最低温度仅有 -100°C ，所以对于超低温处理模式而言，仍然有较大的提升空间[9] [10]。因此，本研究提出了一种全新的超低温处理工艺，即在单一超低温处理基础上，引入室温 298 K 与超低温 77 K 之间的循环处理工艺，首先探讨了 298/77 K 循环处理技术所引起的温度变化，对于 PCB 内部结构所造成的实际影响，进而测试了 PCB 内部结构发生变化之后的力学性能变化趋势，并研究了静电分析和离心分选对于 298/77 K 循环处理工艺的实际回收率影响，之后引入磁选工艺流程，完成对于 PCB 中铜组分的回收和资源化研究。

2. 实验部分

2.1. 实验材料和仪器

为保证实验数据的严谨性, 实验所使用的标准实验仪器, 全部按照或参照性能测试项目的标准进行测试, 基本参数如下表 1 所示:

Table 1. Name of main experimental instruments

表 1. 主要实验仪器名称

实验仪器名称	型号	生产厂家
PCB	羿龙系列	美国超威半导体公司(AMD)
破碎机	SS-1022	武义海纳电器有限公司
高能球磨机	SPEX Sample Prep 8000 M	青岛佳鼎分析仪器有限公司
高压电选机	XDF 250×200	石城县国邦矿山机械有限公司
离心机	MC-15 K	上海精胜科学仪器有限公司
环境试验箱	FT-DW 系列	苏州菲唐检测设备有限公司
电子万能试验机	E 44 型	美国 MTS 公司
扫描电镜	Apreo 2 C	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
简支梁冲击试验机	JBW-750 H	济南普业机电技术有限公司
ICP 电感耦合光谱仪	YK-DG 300	山东云科智能科技有限公司

2.2. 性能表征

为保证实验的严谨性, 采用 thermo scientific Apreo 2 C 型扫描电镜对 PCB 样品内部结构进行 SEM 表征。之后分别在 298 K、210 K、180 K、120 K、77 K、298/77 K (298/77 K 处理模式: 即先将 PCB 浸泡在液氮内 15 天, 之后取出等待 PCB 温度升至室温 298 K 后, 再放置于液氮中等待 PCB 温度降至 77 K 后取出, 反复循环共计 30 次为止)共 6 种处理模式下测试 PCB 的力学性能变化, 并确定最佳处理方式。

2.3. 金属粉末回收实验

对 PCB 进行预处理之后, 放入金属研钵进行粗碎, 之后进一步使用破碎机进行破碎, 再转入高能球磨机细碎, 之后使用符合泰勒筛制 100 目和 200 目的筛网进行筛分, 并筛分为 6 组: A₁A₂ 组为尺寸大于 0.147 mm 的粉末样品, B₁B₂ 组为 0.147 mm~0.074 mm 的粉末样品, C₁C₂ 组为小于 0.074 mm 的粉末样品, 将 A₁、B₁ 和 C₁ 组粉末样品进行静电分选, 将 A₂、B₂ 和 C₂ 组进行离心分选, 分别筛分出金属粉末。

2.4. 铜组分回收实验

针对 PCB 中铜组分的回收和资源化处理, 可以利用不同组分的磁性差异, 选择使用磁选的方式来回收。其中, 磁选实验所使用的 PCB 试样, 取自经上述实验所确定的最佳处理条件后, 所分选获得的 PCB 粉末样品。将 PCB 金属粉末首先使用低温超导磁选机, 并利用菱形钢棒介质网作为分选材质, 经 0.8 T 中磁场去除铁杂质后, 继续将磁场强度提升至 5 T 后, 进行一次初步扫选(粗选), 之后提高磁选机的磁场强度至 7 T, 进一步扫选(磁选)分离铜组分, 流程如图 1 所示[11]。

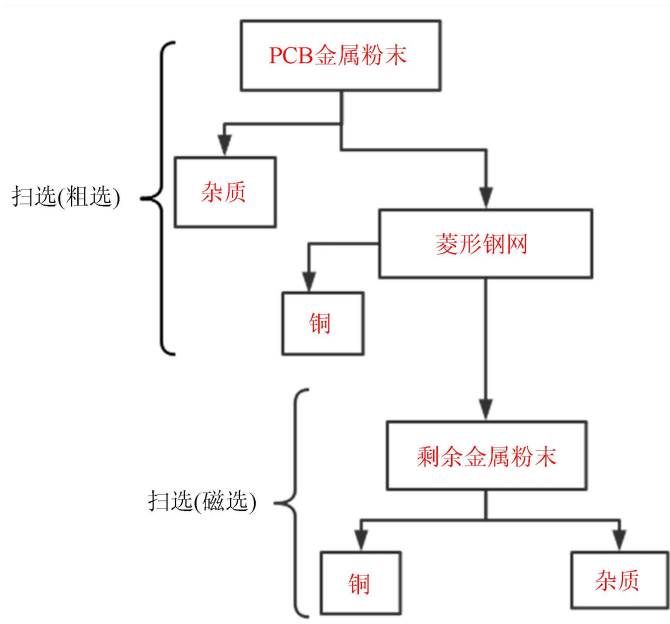


Figure 1. Magnetic separation process of copper
图 1. 铜的磁选流程

3. 结果与讨论

3.1. 温度对 PCB 内部结构的影响和力学性能变化趋势

选择在 298/77 K 循环处理模式下, 使用扫描电镜对 PCB 内部结构进行表征, 并引入 298 K、77 K 处理模式进行对比。

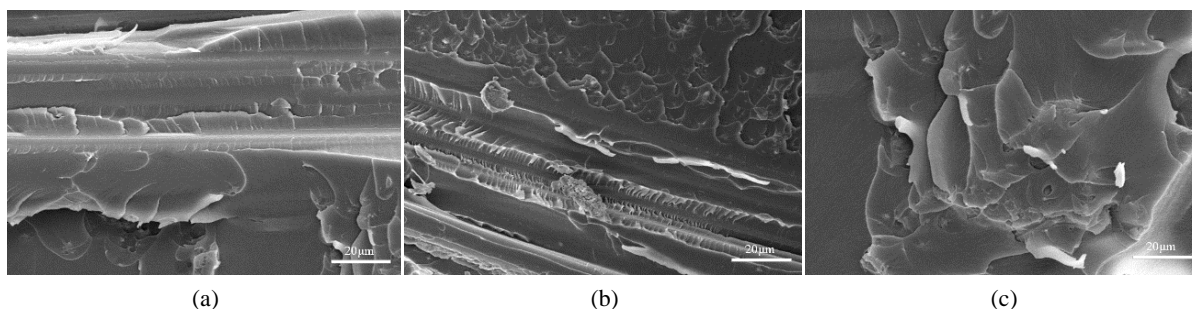


Figure 2. Microstructure of PCB in different modes: (a) Microstructure at 298 K; (b) Microstructure at 77 K; (c) Microstructure under 298/77 K cyclic treatment

图 2. PCB 在不同模式下的内部结构微观形貌: (a) 298 K 条件下的微观形貌; (b) 77 K 条件下的微观形貌; (c) 298/77 K 循环处理条件下的微观形貌

如图 2 所示, PCB 试样在 298/77 K 循环处理的条件下, 可以呈现出更加错综杂乱的“块斑状”裂纹形貌。另引入热膨胀系数对比, 如图 3 所示, 当 PCB 的处理模式发生改变时, 频繁的温度变化可以使 PCB 内部结构自身体积膨胀变化增大, 更易增加 PCB 内部结构的偏转和扭曲。因此, 综合考虑其原因在于 PCB 在极限低温状态下, 其内部结构中分子链会被加速冻结, 分子运动速率出现下降, 从而导致脆性状态增加, 同时在测试过程中, 利用液氮作为降温介质时, 在摩擦过程中产生的热量会被介质带走, 加速了对分子链运动的抑制[12]。

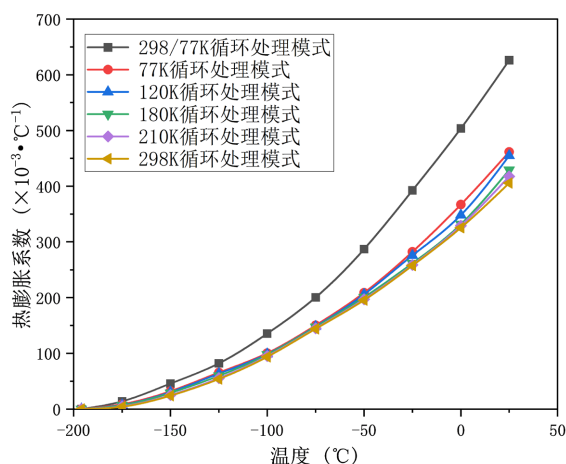


Figure 3. PCB thermal expansion coefficient comparison
图 3. PCB 热膨胀系数对比

为保证实验严谨性, 继续选择在环境试验箱中喷淋液氮, 维持温度并进行力学测试实验。

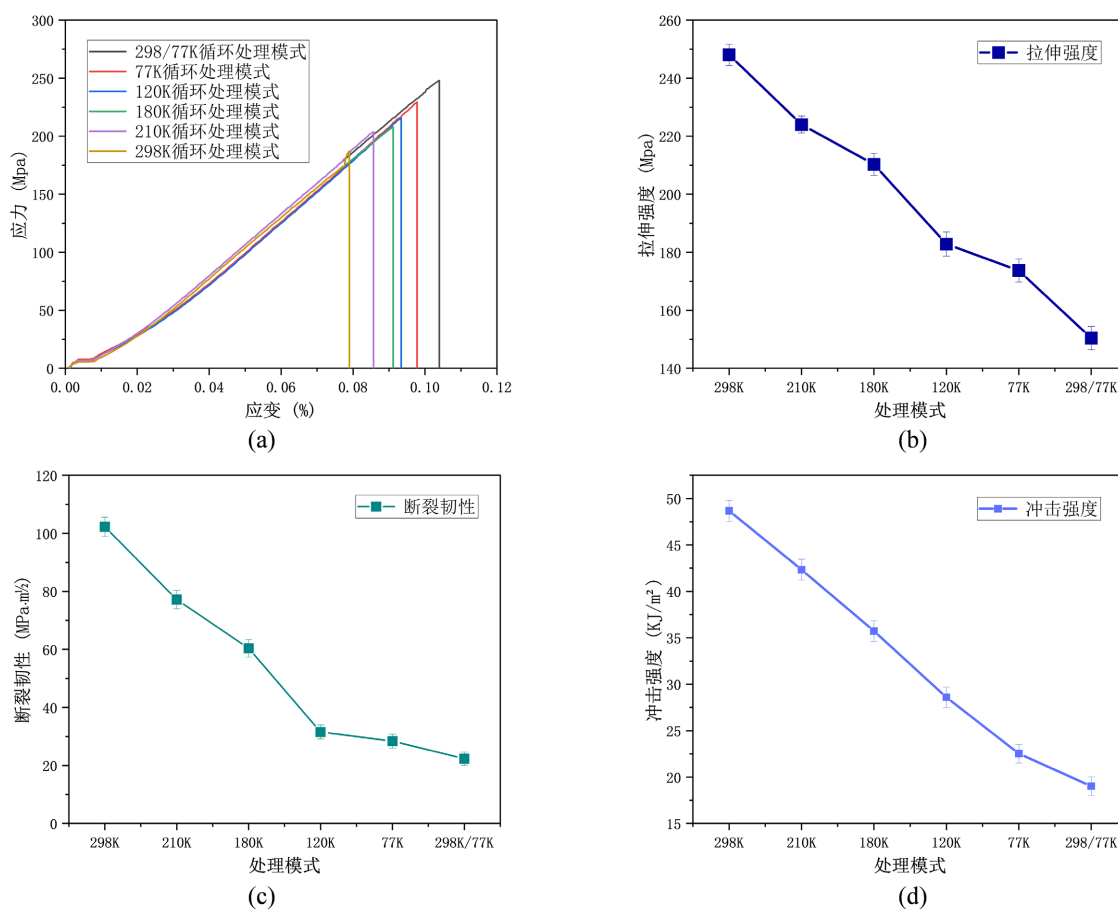


Figure 4. Characterization of mechanical properties of PCB: (a) stress-strain curves in different modes; (b) tensile strength in different modes; (c) fracture toughness in different modes; (d) impact strength in different modes

图 4. PCB 力学性能表征: (a) 在不同模式下的应力 - 应变曲线; (b) 在不同模式下的拉伸强度; (c) 在不同模式下的断裂韧性; (d) 在不同模式下的冲击强度

如图 4 所示, 在 6 种不同处理模式中, PCB 在经过 298/77 K 循环处理后, 应力 - 应变曲线呈现出更加明显的脆性性质。因此, 继续测试 PCB 内部结构改变后的力学性能, 其中, 拉伸强度降为 150.3932 Mpa, 断裂韧性降为 22.3428 MPa·m^{1/2}, 冲击强度降为 19.0248 KJ/m², 相较于 298 K 传统处理模式分别降低 29.98%、78.15% 和 60.92%。所以可以证明, PCB 内部结构发生变化后, 其自身多项力学性能均实现大幅降低[13] [14]。因此, 最佳处理条件可以设置为 298/77 K 循环处理模式。

3.2. 静电分选和离心分选对产出率的影响

结合上述实验所确定条件, 结合静电分选和离心分选, 分别对 6 组 PCB 粉末进行筛分。

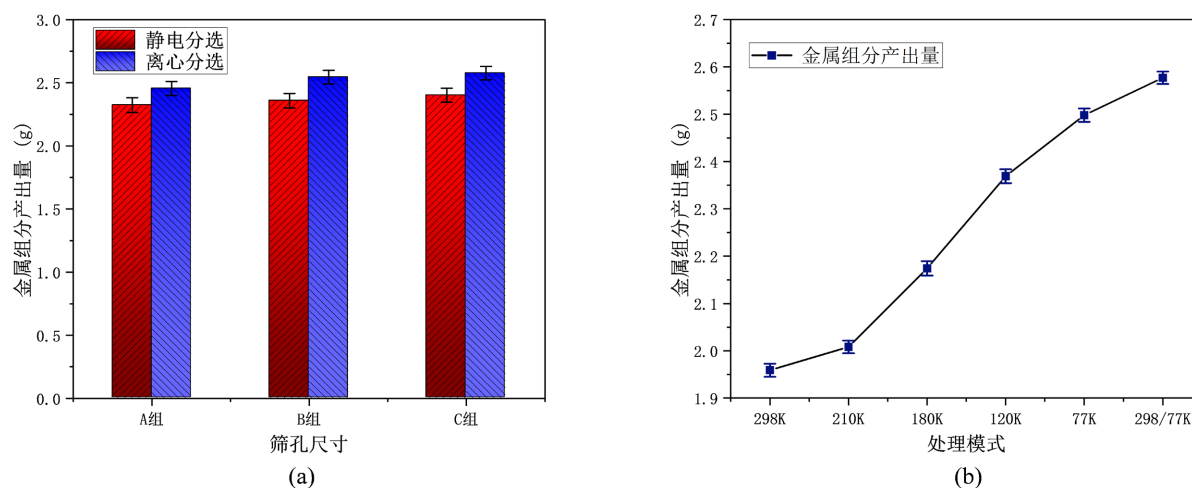


Figure 5. (a) Actual metal component output; (b) Output of metal components in different modes

图 5. (a) 实际金属组分产出量; (b) 不同模式下的金属组分产出量

如图 5 所示, C 组 PCB 金属粉末的回收量达到 2.577 g, 实际回收率最高, 且离心分选的回收效率也高于静电分选, 结合内部结构和力学性能变化趋势, 分析其主要原因在于: 第一, PCB 经过频繁且急剧的温度变化后, 内部塑性变形积累; 第二, PCB 内部结构呈现玻璃态, 脆性增强, 进而易于破碎回收。因此可知, PCB 在经过 298/77 K 循环处理后, 继续选择使用 200 目筛网筛分, 并利用离心分选方式, 可获得最佳细碎效果[15] [16] [17]。

3.3. 298/77 K 循环处理对 PCB 中铜组分回收率的影响

如图 6(a)所示, 低温超导磁选机在 0.8 T 的中磁场环境中, 首先去除的杂质为铁, 其总量为 24.7206 g, 约占 PCB 金属组分总量的 15.98%, 而在磁选机磁场强度继续提升至 5 T 后, 在 PCB 金属粉末中, 铜组分的粗选产出量为 79.8396 g, 约占 PCB 金属组分总量的 51.64%。因此, 通过初步扫选(粗选)可以有效去除 PCB 金属粉末中的大部分的杂质铁, 可以为后续二次扫选(磁选)回收铜组分提供便利。

同时, 经过初步扫选(粗选)后, 铜组分的实际产出率已经超过 50%, 基本符合常规 PCB 在实际生产过程中常见的铜组分占比, 但考虑到为进一步提升分离效率, 避免 PCB 中铜组分的浪费, 因此将磁选机的磁场强度继续提升至 7 T, 并进一步分离剩余 PCB 金属粉末中的铜组分, 实际分离效果如图 6(b)所示。在进一步扫选(磁选)阶段中, 剩余 PCB 金属粉末中的二次出铜量为 9.3313 g, 结合初步扫选(粗选)阶段, 两次扫选共计出铜量为 89.1709 g, 约占 PCB 金属粉末总质量的 56.67%, 即占 PCB 总质量的 29.49%, 同常规 PCB 在实际生产过程中所使用的铜组分占比基本相似。而在二次扫选(磁选)过程中, 杂质铁的二

次产出量为 0.0789 g，结合初步扫选(粗选)阶段，两次扫选共计出铁量为 24.7995 g，约占 PCB 金属粉末总质量的 16.04%，同样也符合常规 PCB 在实际生产过程中所使用的铁组分占比[18] [19]。同时，为保证实验的严谨性，同样引入 298 K、210 K、180 K、120 K 和 77 K 处理模式所获得的 PCB 金属粉末作为对比，获得六种处理模式的实际出铜量，如图 7 所示。

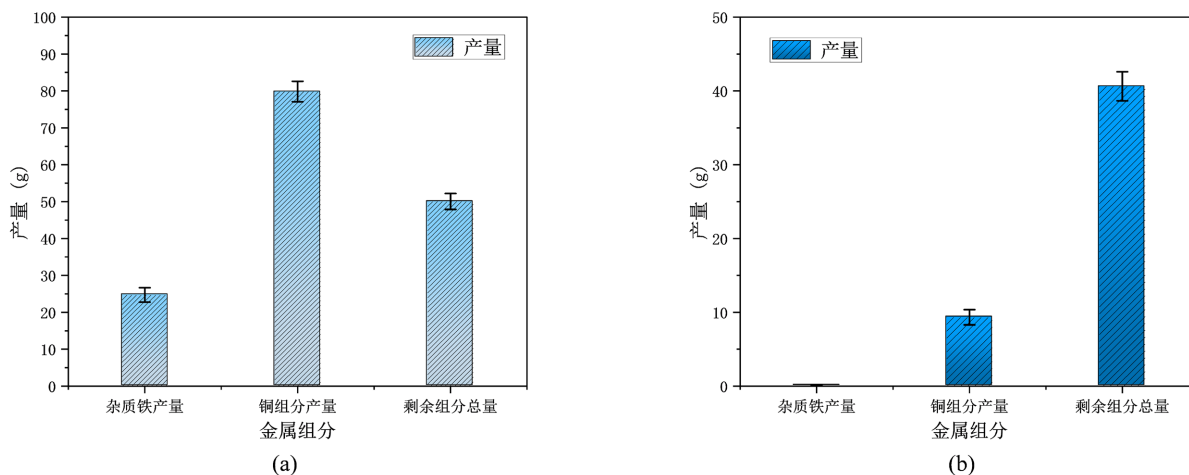


Figure 6. (a) Roughly select the amount of copper; (b) Magnetic separation of copper content

图 6. (a) 粗选出铜量; (b) 磁选出铜量

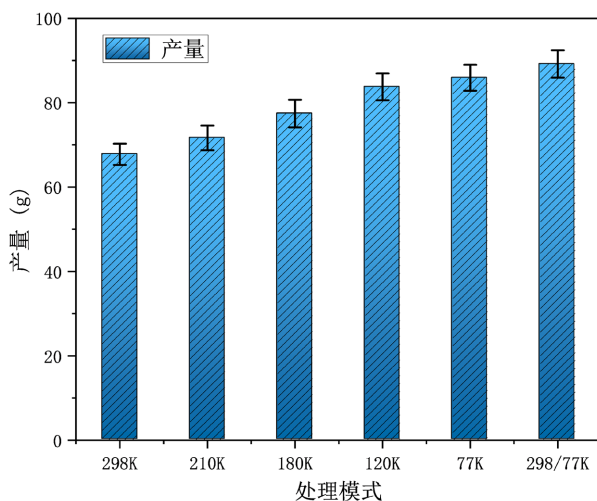


Figure 7. Copper output under different treatment modes

图 7. 不同处理模式的出铜量

由图中可见，温度频繁且急剧的变化，对 PCB 内部结构造成了实际的影响，也影响到后续 PCB 中各组分的实际回收情况。当 PCB 经过 298/77 K 循环处理和离心分选之后，其 PCB 金属粉末中实际出铜量，相比其余五种模式，均实现了不同幅度的增长，尤其是相比于 298 K 常温处理模式和 77 K 超低温处理模式，分别同比增长了 31.59% 和 3.81%，达到了较为理想的铜组分回收效果[20] [21]。另，根据 SEM 表征结果和结合现有理论，分析其回收率提升的主要原因在于，第一，PCB 在经过 298/77 K 循环处理和离心分选之后，其金属粉末的实际产出量增高；第二，PCB 在经过液氮浸泡 15 天和 298/77 K 循环处理之后，由于其内部结构中所存在的大量微裂纹，因此对磁选过程起到了一定的帮助作用，更加利于后续

回收[22]。

针对 PCB 中铜组分的资源化处理, 考虑到当下市场的实际需求, 即市场对单质铜的需求较高, 因此在结合市场实际需求和保证实验的严谨性的前提下, 引入 ICP 电感耦合等离子体发射光谱仪, 对经磁选后所获得的铜组分进行分析, 如图 8 所示。

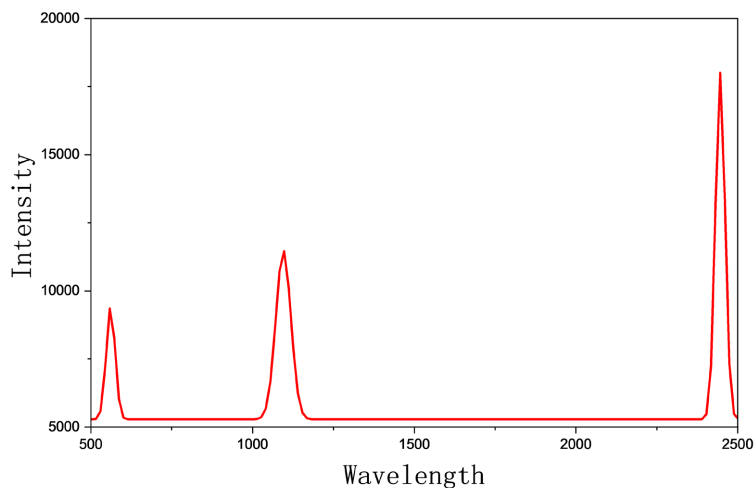


Figure 8. Analysis results
图 8. 分析结果

由图中可见, 经过初次扫选(粗选)和二次扫选(磁选)后所获得的铜组分, 考虑到误差范围的影响, 其基本符合单质铜的相关标准, 能满足单质铜的实际市场使用需求, 因此实现了对于 PCB 金属粉末中铜组分的回收和资源化处理[23] [24] [25]。

4. 结论

从各项指标变化来看, PCB 内部结构受温度影响较大, 且力学性能改变较为明显, 而在 PCB 金属组分回收过程中, 使用离心分选且筛孔尺寸越小, 所得金属组分产出量也越高, 同时, 在引入初次扫选(粗选)和二次扫选(磁选)回收铜组分时, 也有不错的效果。但该处理模式在许多方面仍有不足之处。例如, 若在 77 K 的基础上继续突破最低温度, 或可进一步提升实际效果; 除此之外, 该处理模式的研究仍处于实验室阶段, 对于推向于市场仍需进一步的确定。

参考文献

- [1] 刘重伟, 徐志峰, 陈清, 熊民, 严康, 王瑞祥, 刘丽萍. 废旧电路板回收技术研究进展[J]. 萍乡学院学报, 2020, 37(6): 57-63.
- [2] 陈斌. 废旧电路板金属资源分级分离回收及过程控制研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020. <https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzkju.2020.001453>
- [3] 邱明建, 陈士朝. 贵屿循环经济园区废电路板精细资源化技术展望[J]. 再生资源与循环经济, 2021, 14(6): 31-33.
- [4] 马堂文. 废电路板的资源化利用与污染防治[J]. 当代化工研究, 2022(4): 54-56.
- [5] 郭键柄, 张琪, 陈正, 杨高天. 废旧印刷电路板回收利用的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(7): 66-69.
- [6] 邢征. 电路板蚀刻废液循环回用与铜回收的过程研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [7] 宗磊. 废旧电路板中有色金属的机械物理回收技术[J]. 造纸装备及材料, 2021, 50(9): 64-65.
- [8] 孟齐, 闫晓慧, 李桂春. 废旧电路板中金属的回收技术研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1447-1450+1468.

- <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190523.051>
- [9] 闫晓慧, 李桂春, 孟齐. 废旧电路板中铜的回收技术研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(9): 2193-2197. <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.09.013>
- [10] 祁正栋. 废旧手机电路板中铜的浮选回收工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
- [11] 郭键柄, 陈正, 张琪, 杜文江. 废旧印刷电路板中铜的回收生产现状[J]. 甘肃冶金, 2016, 38(3): 144-146. <https://doi.org/10.16042/j.cnki.cn62-1053/TF.2016.03.041>
- [12] 朱永琪, 李红轩, 吉利, 等. 超低温摩擦学研究进展[J/OL]. 摩擦学学报, 2023: 1-28. <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022173>, 2023-01-13.
- [13] 吴诚, 潘皖江, 沈默, 等. 低温环氧树脂增韧改性与性能研究[J]. 绝缘材料, 2018, 51(12): 11-15+22.
- [14] Tan, Q.Y., Liu, L.L., Yu, M. and Li, J.H. (2020) An Innovative Method of Recycling Metals in Printed Circuit Board (PCB) Using Solutions from PCB Production. *Journal of Hazardous Materials*, **390**, Article ID: 121892. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121892>
- [15] Kaya, M. (2019) *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9>
- [16] Kaya, M. (2016) Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *Waste Management*, **57**, 64-90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- [17] Ghosh, B., Ghosh, M.K., Parhi, P. and Mishra, B.K. (2015) Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status. *Journal of Cleaner Production*, **94**, 5-19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
- [18] 王群迎, 刘观发, 黄万抚, 夏青, 王泽凯. 超导磁选铜钼分离试验研究[J]. 中国钨业, 2021, 45(3): 23-26. <https://doi.org/10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2021.03.006>
- [19] 赵立民. 栾川小庙岭铜钼二次资源超导磁分离-浮选回收试验研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2020. <https://doi.org/10.27623/d.cnki.gzkyu.2020.002100>
- [20] 刘磊, 吕良, 马瑛, 李文军, 王双玉. 含铜钼精矿超导磁分离试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(1): 55-58. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.01.010>
- [21] 王鹏程, 王帅, 包玉玲, 赖春华, 王朝, 朱贤文. 低品位铜镍矿石高效分选及综合回收试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10): 92-99.
- [22] 刘后传, 李丽敏, 吕照辉, 李嘉琪, 戚健剑, 汤宇峰, 于少明. 碱性含铜蚀刻废液再生处理及回收铜技术研究现状与发展趋势[J]. 山东化工, 2021, 50(3): 68-69+71. <https://doi.org/10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.03.028>
- [23] 刘镇权, 邬通芳, 吴培常. 一种 PCB 板制作中铜回收工艺[J]. 印制电路信息, 2017, 25(8): 48-51.
- [24] 马浩博, 朱明伟, 何杰, 陈斌, 张丽丽, 江鸿翔, 孙小钧, 赵九洲. 废旧电路板的低温熔融混碱处理和有色金属提取[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 443-452.
- [25] 赵睿, 杨文君, 张敏. 大学分析化学新实验设计——废旧印制电路板中回收铜的新工艺试验[J]. 广州化工, 2013, 41(9): 121-123+155.