

废印刷电路板(PCBs)处理技术

文摘: 新的立法鼓励回收电子废物，并在电子制造业进一步实施可持续发展，该立法已经关注到大量的被运往填埋场的印刷电路板（PCB）。而且，在最近的英国贸易与工业部进行的一项调查中，对处理废电路板的高新技术的需求被认为是首要问题。在英国国内，估计目前每年产生约50000吨的废印刷电路板，调查指出，只有约15%的PCB受到了任何形式的回收，剩余的均运往填埋场。本文报告了研究结果，该研究的目的是为了确认可用于从废印刷电路板中回收材料的技术和工艺。

1. 引言

对电子废物总量的担忧日益增加，事实是，大部分电子废物被运往填埋场。可利用的填埋场的有限性以及消耗材采取更可持续的方法的需要，已经导致对电子废物相关的问题给予了越来越大的关注。此外，出现的立法如报废电气电子设备（WEEE）指令，对增加电子废物中材料的回收和再利用提出强制要求。在最近的一项研究中，一个突出的问题是，废印刷电路板的处置及缺乏能够应对产生的不断增加的总量的有效方法和基础设施。目前，只有那些具有固有的价值废电路板才被回收，（因为它们含有贵金属），而这仅限于通过熔炼回收。随着回收越来越多的废印刷电路板的压力不断增加，显然必须开发并实施综合的回收方法。本文所报告的工作，是为了确认并评价可用于回收废电路板及其元件的现有的及潜在的技术。

2. 现状综述

2.1 概述

尽管电子回收工业委员会(ICER)公布了产生的电子废物总量的信息，但专门针对废印刷电路板的具体数字却不易得到，而且定量的差别很大。从与回收工业的重要人士讨论，似乎可以认为目前英国国内每年产生约50000吨废印刷电路板，其中每年约40000吨是由普通集成电路板组成的。其余的10000吨或者是非集成电路板，或者是相关的板制作的。在50000吨废电路板中，进一步的估算为，只有约15%的电路板受到了任何形式的回收，而剩余的均被运往填埋。主要是填埋的部分中有一定的比例被通过海上运到中国进行拆解和热解。

2.2 回收

普通集成印刷电路板一般都有如表1所示的各种成分，而且通常的回收路线包括通过拆解回收元件、通过机械加工、火法冶金、湿法冶金（或这些方法的组合）回收材料。

表 1: 普通PCB的成分

非金属（如环氧-玻璃等）	>70%
铜	~16%
焊料	~4%
铁、纯铁（来自变压器芯）	~3%
镍	~2%
银	0.05%
金	0.03%
钯	0.01%
其它(铋、锑、钼等)	<0.01%

从PCB中回收元件的专业市场是存在的。然而，尽管机械人技术为成本有效地识别和拆解提供了能力，但制造新元件的低成本和高技术可能限制了回收的可行性。然后，还是不断出现了用于拆解的新技术，如那些通过开发剪切辊采用热方法除掉焊锡的技术，。

高温热解处理涉及通过射入空气将磨碎原料在约1200°C熔炉中点燃和熔化。在这些温度下有机成分被破坏，并且通过后燃烧炉处理有毒排放物。产生的烟尘 鸚魯是富含铜的，并可进行电精炼处理。最终通过滤取、熔化和沉淀路线将贵金属从阳极淤渣中回收出来。目前进入回收路线（主要是为了回收其中的贵金属）的绝大多数PCB废物或冗余PCB组件，都要通过一个初级机械处理之后进行高温热解处理（熔化）。然而，为了实施真正的回收，还有强化的机械处理方法能够在热解前增加价值，并产生一个分离的聚合成分。在德国，例如，Fuba已经从废弃非集成PCB中商业化生产出92%-95%的金属流，采用的机械工艺路线包括破碎、粒化、磁分离、分类和静电分离。从该厂生产出的聚合物流已经在挤出铸塑方面找到了应用，以及作为建筑材料的填充剂。分离出来的塑料部分的这些下游应用最近已被Fuba自己开发的新应用所取代，将它们组合用在耐化学性聚合物基垫片中。现在他们还提供商用机械回收系统，作为一缆子工厂提供，采用精磨、磁和涡流分离（对于铁类金属和铝金属部分）、分类、静电分离和二次处理，以便从废弃PCB组件中生产出金属部分、非导电的和铁类部分。尽管废弃层压板材料可以更准确地定义为相关的PCB废物（并且可以进行热解最终回收铜，或产生铜灰用于肥料的生产），湿法冶金在美国已经商业化。

2.3 目前的处置体系

废弃PCB来源于原始设备制造商（OEM）、PCB制造商、最终用户（单位或个人）和设备拆解商。从这些来源产生出的废弃PCB或者直接送到回收商、或者送到专业回收运作厂、或者通过处置承包商接间到回收商。元件的拆解可以由OEM实施（在供应链内重新销售或重新使用），或者由回收商实施，但一律是靠手工拆解的。手工拆解的成本使元件的回收只有在回收高价值的元素时才是可行的，或者在回收商的情况，元件的存在可能有损于熔炼厂最终的剩余价值，或者阻止任何破碎、颗粒化过程。较大的回收商一般都承担一定程度的废PCB拆解，接着进行分选、分级、破碎操作。利用磁和涡流分离除掉铁和铝成分，这样可增加最终磨碎的产品价值。回收商的输出物，或者送到填埋场，或者送到熔炼厂，只有被转送到熔炼操作的电路板才是那些含有足够数量贵金属使回收可行的部分。所有含非贵金属的废电路板被运送到填埋场。目前，填埋场的输入占到产生的所有PCB废物的85%，一般是来源于回收商、处置承包商或专业回收运作厂的综合。废PCB一般被分成三类：与其内部贵金属的含量是相对应的。这些分等是指H（高）、M（中）和L（低）级废物，甚至低级材料趋于含有非常少量的贵金属。在英国，少量的废PCB确实经过了可以称为专业回收运作厂的机构的回收。然而，在德国除FUBA外，这些废PCB也是被限于仅仅与贵金属回收有关的操作。也有将废PCB出口到中国进行回收。在欧洲，在一个三级水平基础上，废PCB的最新价格达到每吨5000欧元。在中国所采取的方法是，使用便宜的劳动力以不受控的方式拆解，随后对集成减少的板组件进行熔炼。

2.4 回收的经济性

为了对回收废PCB中所涉及的经济驱动力进行评价，表2列出典型的中等集成的电路板废物的近似固有价值：（金属价值基于2002年6月伦敦金属交易水平）。

表 2:中等PCB废物中近似含量和金属价值

元素	重量百分比	每千克价值 (£)	固有价值 (£/kg)	固有价值 (%)
金	0.025	6500	1.63	59.4
钯	0.010	8000	0.8	29.2

银	0.1	70	0.07	
铜	16	0.8	0.13	
锡	3	3	0.01	
铅	2	0.3	-	
镍	1	5	0.05	
铝	5	0.9	0.05	
铁	5	0.1	-	
锌	1	0.8	-	
合计			£2.74	

从这种分类细目及相关的成本因素可以看出以下几点：

- 废电路板约90%的固有价值是在金和钯成分上。
- 商业化熔炼厂运作一般能提取到样品贵金属价值的92% - 98%。
- 被商业熔炼厂所征收的基本费用将在每吨400欧元 -1000欧元，包括取样和运输成本。

显然，对于含有低于这些含量水平的贵金属（被分类为低级）的废PCB而言，通过熔炼进行处理是不经济的。同样重要的是，必须牢记回收商不得不购买废PCB组件，它们尽可能最大限度地回收所含的贵金属。这最好通过电路板的破碎而不使用任何附加的精磨和分类（以减小体积）来实现。

3. 出现的技术和最新发展

3.1 概述

高温热解法回收废电路板组件的成本有效性，（除那些具有相对高含量的贵金属外），再加上对生态的日益关注，已经对这种方法的长期可行性产生了怀疑，并为开发更具有可持续性的方法（包括机械和湿法冶金技术）提供了动力。为了实施高水平的回收，显然任何一种方法都必须包含贵金属电路板以外的废电路板组件的处理。新方法应更加实际地针对整个回收问题，包括再利用和为废电路板的GRP成分而开发的下游应用。所有现有的和潜在的处理方法都涉及机械或机械/湿法冶金方法。由于输入材料的本质，甚至是最复杂的湿法冶金处理模式都涉及一定程度的机械处理。机械处理系统目前已实现了比湿法冶金系统更大程度的发展，尽管这些系统的输出一律都是在商业熔炼炉内进行最终的高温热解处理，但在加强型机械处理系统的操作中仍然存在诸多优点。机械系统的主要优点在于它们的掘萁模式操作，不使用任何化学成分，而在湿法冶金系统中化学成分是必需的。使用化学方法将带来下游环境要求，或者是液体污染或者是气体污染。然而，应当注意，湿法冶金方法确实是熔炼的真正的替代处理方法，并可能实现较高的金属回收量。在涉及到高价值废PCB时，这一点特别重要；贵金属从工艺过程中的损失可能在机械回收路线内是存在的。最终，必须应对成本有效性和生态担忧问题；通过输入材料（输入材料主要还是金属的，而且通过为下游应用而预先除掉聚合物部分而得以优化了），提到的这两种方法可以从根本上得以改善。通过开发适用于高价值废电路板的湿法冶金方法，同时对低级废电路板完全利用机械方法，这样将能更好地解决总体回收的限制。

3.2 废PCB的特点

废PCB的特点是极大的多相性和相对高的复杂性，对集成废电路板而言复杂程度更大一些。特别是无机物的水平是不同的，贵金属以及铜、焊锡、各种合金成分、有色金属和黑色金属的水平相对较低。所以，废PCB中存在的材料和元件的固有物理和化学性质上存在着太多的差异，而实际上电子废物作为一个整体，允许将它们分离成各自不同的部分的回收方法。诸如材料密度、导电性、聚合重整、游离尺寸、化学活性、阳电性和对磁场的响应等特点最终决定了使用的机械和湿法冶金分离路线。目前及潜在的回收技术和设施已经被开发用于探索这些材料性质的差异。表3中给出废PCB中存在的材料的密度范围。

表 3: 废PCB中材料的密度范围

材料	比重范围 (g.cm ⁻³)
金、钨、钨	19.3 - 21.4
铅、银、钨	10.2 - 11.3
镁、铝、钛	1.7 - 4.5
铜、镍、铁、锌	7 - 9
玻璃增强塑料理GRP	1.8 - 2

3.3 机械方法

所有机械系统都有增强分离各部分材料的产量的目标，特别是所含有的贵金属。对原材料加工行业使用的基础机械技术，进行了调整或采用，精炼法已经寻求解决产量限制及成本有效性问题。产量问题从一开始建立处理所有类型电子废物的方法模型时就是显然的，直到上个世纪九十年代以后才对机械处理方法进行了有意义的开发工作，当时瑞士的斯堪维的亚回收AB公司实施了一个处理电子废物的机械概念。这不是专门针对废PCB的处理，而是作为预分选阶段的一部分，将PCB拆除进行专业处理。德国和瑞士最新的工作进展已经看到，实施基于机械的方法用于电子废物的处理和分离，其中FUBA在处置废PCB方面的工作是最突出的。1996年，德国的Noell Abfall and Energietechnik公司开设了一个年处理能力21000吨的工厂，能够处理范围很广的电子废物，但主要以冗余通讯电子废物为重点。该系统也涉及到预先手工拆解出废PCB和固有的贵金属。整个方法采取了一个三阶段释放和后续分离路线，通过上方安装的永久磁铁和涡流技术实现电磁分选。采用了空气台技术用来分别分离5-10 mm、2-5mm和小于2 mm范围的颗粒部分。还可以使用机械和物理机械方法处理废PCB，作为单独的处理阶段，即磨碎、磁分离或结合成一个成套的处理系统，输出是金属和非金属部分。输出材料将在二手塑料市场找到应用，或被用在专门开发的应用场合。据报导，FUBA已经开发了它们的整体机械处理系统，目前仅用于废非集成电路板或者辅助的层压板。处理广泛的电子废物材料的一揽子机械系统（包括集成的和非集成的废PCB）商业上是可得到的。其中一个德国Hamos公司开发的自动化综合机械系统，由以下几个阶段组成：

- 粗料尺寸的主要减小这是通过破碎机实现的，该破碎机具有多用途的回转切刀
- 粗料黑色金属分离利用安装在上方振荡型进给传送带的稀土磁铁实现的，能够高效分离一定范围尺寸的黑色金属颗粒
- 磨碎在一个锤磨机机内，利用高耐磨锤和内衬和专利的格栅，对电路板进行磨碎，磨机的作用还包括对金属颗粒的球形化效应。
- 分类利用自清洁筛
- 静电分离通过对中等范围颗粒部分的回流再循环，真正地完全分离了金属部分
- 尺寸的进一步减小对尺寸过大的颗粒进行二次磨碎，从而进一步减小尺寸。

利用二次静电分离机，Hamos系统还可以加入密度分离（用于铝的提炼）和（来自的任何排出物的）灰尘处理。这个基于传送带的成套系统是在负压下工作的，消除了任何空气污染，目前可得到的处理能力达到每小时4吨。该系统所有的产物都自动装入袋内运走。在增强机械处理系统的有效性方面已经做了大量的工作。例如，采用多个磨碎转子和涂陶瓷系统的新型磨碎工艺技术的开发，能够产生不到一毫米的颗粒的精磨。这又能使后续的离心式分离技术的效率实现97%铜回收产量。通过采用双磨碎阶段，提高了磨碎过程的效率：一个是压碎过程，一个是精细磨碎过程。压碎过程结合了切削和剪切作用力，而精细磨碎过程结合了剪切和冲击作用力。利用这种有效的颗粒精磨，研究了过筛分离和重力分离，得出的结论是，最有效的方法是利用带有一个高空气涡旋系统的离心分类机进行的重力分离。德国Daimler-Benz in Ulm的研究人员已经开发出一种机械处理方法，有能力提高金属分离效率，甚至能从废PCB组件处理过程的颗粒粗磨工序后产生的残余细粉尘中分离出金属。他们认为纯机械的方法是成本最有效的方法，他们工作的主要目的是增加回收金属的纯度，以便在后续的熔炼过程中使可能产生的污染排放最小。他们的工艺过程包括：将粗料尺寸初步减小到~2 cm x 2 cm部分，然后磁分离出铁类成分，之后进行低温研磨阶段。在内进行研磨时，发现聚合物成分在小于70°C温度下的脆化，增强了聚合物从有色金属成分中的分离。在操作中，在锤磨机中填入-196°C的液氮，液氮的作用既能使塑料成分发生脆化，又能使过程冷却。此外，在惰性环境中对材料进行研磨，消除了塑料产生氧化副产品（如二恶英和呋喃）的可能性。在这个增强的研磨阶段后，通过筛分和静电过程将金属和非金属部分分离。Daimler-Benz的工程师进行的成本分析已经指出，这样的过程是经济上可行的，甚至在处理相对低级的（含有极少量贵金属的）废PCB时。正在进行的一些研究活动都是涉及开发分离出的聚合物部分的处理过程，为此三菱重工已经建立了一个气化和甲醇厂。对空气台分离系统进行了研究，目的是利用电磁分离法实现从经粉碎的7 mm废PCB颗粒输入中分离出金属和塑料成分。铜、金和银的回收率分别为76%、83% 和 91%，这些数据可说明该方法有效，但仅仅是对低级废PCB或一般的电子废物。

3.4 湿法冶金方法

已经开发出许多湿法冶金技术，并已达到工厂中试阶段，初步成本研究表明所有材料（分立的元件除外）的潜在回收的运作利润约在每吨200美元左右。在美国，已经开发了基于溶剂分解作用的方法，既能更有效地回收金属又能回收塑料材料（如环氧衍生物）而且回收材料质量高，同时还有一个附加的好处是能够提取卤素和溴化碳氢衍生物。在相对小的规模上，已经有许多湿法冶金方法传统上用来专门从印刷板插座中回收黄金。在分立的印刷板插座和镀金组件上常使用这样的方法，这些组件是利用空气切刀等手工从废电路板上分离出来的。这些方法或者通过铜基材的酸性溶液以金属屑的形式释出黄金，或者黄金在氰化物或硫脲中的溶解，接着对镀锌进行电泳或化学沉淀。利用非选择性的滤取液溶解废PCB中的非贵金属，也已经受到了关注。对使用稀释矿物酸的可行性以及基于浓度和分离的金属回收技术（如溶剂提取、离子交换、吸附和置换沉淀）已经进行了各种研究。在英国，在湿法冶金回收废PCB方法上有两个潜在重要的开发项目，这两个项目在预工厂中试阶段均证实了可行性。其中一个剑桥大学牵头的研究小组，利用选择性溶解/电解回收路线，回收单个的金属成分。焊料回收阶段采用一种基于氟硼酸的焊料选择性（非铜酸洗）可再生滤取液。这可能或不可能在机械预处理厂使用，被溶解的焊料能够以纯金属形式被电解回收。然后进行对铜及PMG金属的选择性滤取。在机械精磨前选择性地除掉焊料的能力，在拆解和元件完整性及回收方面具有优势。剑桥小组所采用的机械预处理方法包括了破碎、磁分离、涡流分离和分类。第二个开发项目是伦敦帝国学院小组的项目，采用一种单一的滤取液路线，通过氯化物离子的活动在水性酸溶液中产生氯气，对小于4mm的集成废PCB进行破碎和分类。这样生成了多金属滤取电解质（含有可得到的所有金属成分），溶解的氯气与受控的质量转移速率有关。该项目也证明了通过电解质薄膜对单个的金属进行金属回收的可行性。

3.5 拆解

拆解被认为是实现废PCB组件的固有价值的一个组成部分。因而，它可以在多个层次上进行：由OEM（原始设备制造商）或设备制造商自己从次品或过剩产品中回收元件，用于重新使用或更换；由为制造商执行上述功能的专业承包商，或者回收商或拆解商进行，用于二手元件市场的销

售。拆解的程度也可以作为主要升级操作的准备阶段，例如拆除变压器芯等。这样的拆解操作实际上都是靠手工进行的，由于涉及的成本对拆解操作产生了限制。手工拆解必须借助于工具才能进行，如凿子、螺丝刀、老虎钳、钳子等，但可以采用电动或气动方式。显然非常重要的一点是，PCB及电子设备的设计对废弃时回收方便的程度，大大影响了拆解过程。在提供低成本元件的市场，自动化的低成本拆解方法是一个日益重要的领域。拆解还可以被认为是对未来的整个回收战略产生影响。已经注意到，纯机械工艺路线的限制与贵金属从电路板上元件结构上的损失有很大关系，（由金属/非金属界面的性质决定的），而且一种有效的自动化拆解方法可以很好地扩大对所有等级废PCB的进行一揽子机械处理的潜力。在降低成本和保证安全方面，已经考虑了机械拆解和自动化及机械人拆解技术。在澳大利亚，SAT机构已经开发一种自动化元件拆解技术，用于从废弃、冗余或故障的PCB组件上拆解元件。尽管现有的生产设施是针对来自德国、匈牙利和奥地利OEM的次品及过剩制造的产品上拆解相对昂贵的元件，但却有潜力扩大这种技术应用到全部的元件拆解中。SAT认为，利用任何手工方式进行的元件拆解既是时间密集型的也是成本密集型的，在废PCB的总体处理上未来几乎没有应用性，（SAT目前在欧洲预计每年拆解400000吨）。SAT的技术包括自动化元件扫描和双束激光脱焊，以及真空除下选择性元件。

日本的NEC集团也已经寻求应对通过机械方法进行自动化的拆解。已经开发出设备以传送带模式经过红外线加热和剪切，拆除元件；同时作为一项独立的开发，通过采用冲击辊进行压碎，具有更高的生产率。尽管这些方法都使剩下的裸板保持完好，但前一种方法在拆除表面安装及焊接的元件时不破坏完整性。NEC研究小组还扩展了加热冲击设备，通过自动的输送带砂磨实现残余（约4%）的焊料的去除。

4. 总结

废弃电子设备中最大的材料固有价值是包含在PCB中，这导致了商业设施的发展，基于它们的专门收集和后续的分等，以便那些含有大量贵金属成分的PCB通过熔炼厂进行处理。绝大部分（约85%）废PCB被运送到填埋场，或者直接以PCB形式送去或者在它们的原始设备内。这代表了不可持续的有限材料资源的损失，而且这种做法对填埋造成越来越大的压力。对废弃PCB（事实上是废弃电子产品）问题的解决方案就是回收。这将减少对填埋处置的需求，并鼓励有价值材料的回收以及元件的再使用。总体回收方法将为黑色金属、有色金属和贵金属以及非金属聚合材料提供一个可持续发展的资源。

5. 结论

从本研究的结果，可以得出下述结论：

- 开发的处理方法必须是成本有效地对除含有贵金属以外的电子废物进行回收；
- 必须更实际地应对整个回收，尤其是在GRP的回收及其下游应用上。
- 机械回收方法在应用于非集成、集成度减少或含贵金属少的废PCB时应是可行的，只要存在回收的成本有效性。这只有通过立法、激励机制或适当的收费体系才能有效地实现。
- 在最大限度地回收固有价值（特别是贵金属）方面，湿法冶金提供一种可行的方法。
- 任何单一的处理方法都不能完全满足所有废PCB，由于它们的多样性和固有价值的不同。相反，将需要一种综合的方法体系，包括拆解、机械方法和湿法冶金。

6. 参考文献

[1] M.T. Goosey和J.R. Kellner，英国印刷电路板工业可持续性发展项目。

7. 鸣谢

本文所报告的工作，是在项国贸易工业部和Shipley欧洲有限公司（现在的罗门哈斯电子材料欧洲有限公司）的支持下进行的。

Figure 1 Unpopulated PCB scrap

