

综合利用与环保

火法熔炼废旧印刷电路板回收有价金属的现状

杨冬伟, 陈 正, 郭键柄, 丁志广, 张亚东

(兰州有色冶金设计研究院有限公司, 甘肃 兰州 730000)

[摘 要] 废旧印刷电路板含有多种有害物质和可回收有价金属,其清洁、高效资源化处置是目前国内外研究人员的关注热点。相比于湿法工艺,火法处理废旧印刷电路板更具优势,但不同的炉型在投资、环保、能耗、金属收率等方面也各不相同。目前处理废旧印刷电路板常用的炉型包括鼓风炉、卡尔多炉、侧吹炉、顶吹炉等,综合来看,顶吹炉处理废旧印刷电路板具有原料适应性强、工艺灵活、贵金属回收率高、环境友好、能源消耗较低等优点,且国内已有成熟的工业化实践案例,应加快推广。

[关键词] 废旧印刷电路板; 有害物质; 有价金属; 资源综合利用; 贵金属回收率; 原料适应性; 火法处理; 顶吹炉

[中图分类号] TF803.11; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0070-05
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.012

电子类产品在不断更新的过程中,会产生大量的废旧印刷电路板(PCBs)。废旧印刷电路板成分复杂,既含有多种有害物质,如聚氯乙烯、溴化阻燃剂和铅、镉等一些重金属;同时,还含有大量可回收有价金属,如铜、锡、金、银等^[1]。因此,废旧印刷电路板不仅仅是一种电子垃圾,更是一种宝贵资源,其清洁、高效资源化处置正受到国内外研究人员的广泛关注^[2]。

1 印刷电路板的组成

不同用途电路板的内部结构和物质组成各不相同。一般来说,印刷电路板由铜箔、基板、黏合剂组成。铜箔位于基板的表面,由黏合剂牢固地粘覆在

基板上形成覆铜板,然后经蚀刻形成铜箔丝即导电线路。基板由纸板等增强材料和环氧树脂、酚醛树脂等合成树脂组成,合成树脂中还会添加少量含卤素类阻燃剂^[3]。瑞典 Ronnskar 冶炼厂曾分析了电脑电路板的物质组成^[4-5],结果见表1。从表1可以看出,印刷电路板中金属含量达50.2%,其中铜的含量为23.728%,同时含有金、银、铂等贵金属。

表1 电脑电路板的物质组成 %

成分	含量	成分	含量	成分	含量
塑料	49.799	铋	1.825	铍	0.015
铜	23.728	锌	0.747	硒	0.014
铁	7.467	银	0.083	铈	0.008
溴化物	4.646	金	0.083	铂	0.006
铅	4.480	镉	0.066	镧	0.005
锡	3.650	钽	0.032	汞	0.002
镍	3.319	钨	0.021		

[收稿日期] 2021-01-10 [修订日期] 2021-02-14

[录用日期] 2021-02-17 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 杨冬伟(1989—),男,山西运城人,硕士,工程师,从事有色金属冶金、废旧印刷电路板资源化回收、冶金固废处置、烟气治理等方面的研究工作。

[基金项目] 甘肃省青年科技基金计划(20JR5RA083)

[引用格式] 杨冬伟,陈正,郭键柄,等. 火法熔炼废旧印刷电路板回收有价金属的现状[J]. 中国有色冶金, 2021,50(3): 70-74.

2 火法处理废旧印刷电路板现状

由于铜矿石原料中的铜多以硫化铜或氧化铜类物质存在,在铜火法冶炼过程中需经氧化、还原等一

系列化学反应,才能得到粗铜。而废电路板中的铜多以单质形式存在,无需经过氧化、还原反应,仅需在高温状态下将铜熔化后,使铜得到富集即可。因此,与从矿石中冶炼铜的方式不同,在利用熔池熔炼技术处理废电路板时,应根据废电路板的特性,进行优化工艺操作方式,进而得到较好的熔铜效果^[6-7]。

火法处理废旧印刷电路板是对废线路板资源综合利用的一种传统技术。国外利用先进的熔池熔炼技术协同处理废旧印刷电路板,金属回收率高,烟气实现达标排放,如瑞典波立登采用卡尔多炉,日本同和采用奥斯麦特炉顶吹熔炼技术处理手机和计算机线路板,比利时 Umicore 公司采用艾萨顶吹炉处理废旧印刷电路板和废杂铜等^[8]。相比于湿法工艺,火法处理废旧印刷电路板整体来说更具优势,但不同的炉型在投资、环保、能耗、金属收率等方面也各不相同。

3 火法处理废旧印刷电路板炉型比较

3.1 鼓风炉

鼓风炉熔炼是传统的火法处理废旧印刷电路板的主要方法,其工艺流程如图 1 所示。电路板经过脱锡后与焦炭、熔剂等从鼓风炉的加料口分批次加入,空气从炉体下部的鼓风口鼓入,鼓入的空气与上部不断垂直向下移动的物料接触并在高温下发生化学反应。鼓风炉处理废旧印刷电路板炉内区域划分如图 2 所示。电路板在 1 200 ~ 1 300 ℃ 下进行还原熔炼,最终形成粗铜锭,含铜量一般为 80% ~ 90%,由于金属铜能很好地捕集贵金属,所以在熔炼过程中贵金属熔于铜液最终产出含贵金属的粗铜锭。熔炼后的炉渣为硅酸盐渣,经过水碎处理后,形成水碎渣,直径约 5 ~ 10 mm。

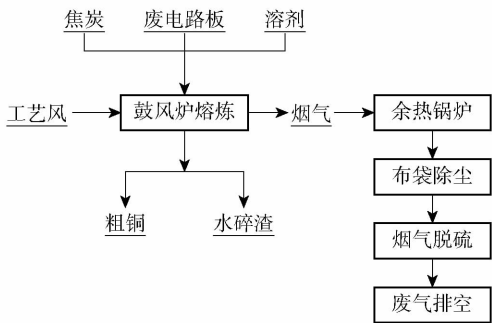


图 1 鼓风炉处理废旧印刷电路板的工艺流程

鼓风炉处理废旧印刷电路板优点是投资省、工

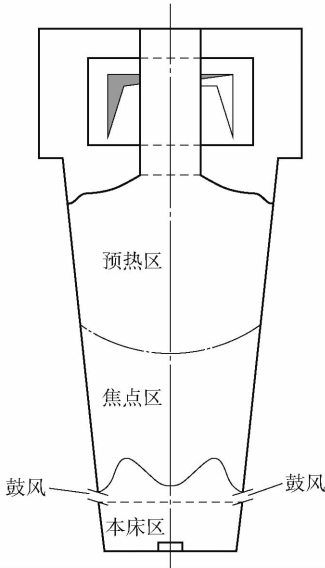


图 2 鼓风炉处理废旧印刷电路板炉内区域划分图

艺相对简单,粗铜和水淬渣成分相对稳定。其缺点是:①配料中必须使用二次能源焦炭作为料柱骨架,导致能耗偏高;②当炉内温度低于 800 ℃ 时会产生二噁英,由于炉体上部存在冷料区,烟气在上升经过冷料区时,必然会重新生成二噁英^[9];③由于鼓风炉内反应主要集中在本床区,反应强度小,使得金属回收率低。整体来看,鼓风炉处理废旧印刷电路板的弊大于利,而且随着国家环保形势越来越严峻,采用火法鼓风炉熔炼工艺处理废旧印刷电路板正逐步被淘汰。

3.2 卡尔多炉

卡尔多炉处理废旧印刷电路板主要包括加料设备、卡尔多炉本体、除尘系统、环保烟罩、集烟罩以及其他辅助设备,工艺流程如图 3 所示。卡尔多炉炉体包含喇叭状的炉口和位于下部的圆桶状炉缸两部分,炉体由电机、减速机驱动,并可沿炉缸的轴作回转运动,如图 4 所示。在正常作业倾角的区域,设有烟罩和烟道,将卡尔多炉的烟气引入收尘系统,输送废旧印刷电路板的加料喷枪和输送油或天然气的燃烧喷枪从炉口插入炉内。熔炼过程中,废旧印刷电路板及燃料燃烧产生的烟气进入烟气系统,烟气系统环保设施完善,使高温烟气能在瞬间冷却至 400 ℃ 以下,有效降低了二噁英的污染^[9]。

卡尔多炉熔炼处理废旧印刷电路板是一种强化冶炼的方法,具有以下优点。

1) 反应充分,气氛易控。由于卡尔多炉采用了

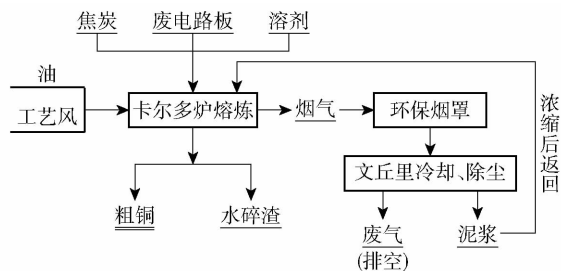
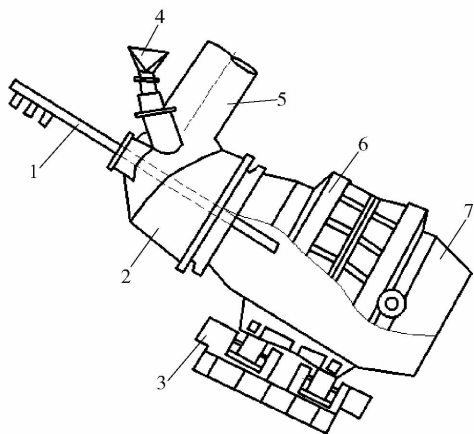


图3 卡尔多炉处理废旧印刷电路板的工艺流程



1-喷枪；2-烟罩；3-旋转驱动马达；4-水冷加料斗；5-烟道；6-导轨轮；7-炉体

图4 卡尔多炉结构图

顶吹方式和可旋转炉体结构,增强了熔池搅拌效果,提高了物料固-液-气之间的反应速度。另外在处理废旧印刷电路板过程中,可借助喷枪控制炉内的气氛,视不同炉况完成不同冶金过程。

2)原料适应性强,渣含铜低。由于卡尔多炉冶炼强度较大,因此该炉型可处理不同品位的废旧印刷电路板。此外,由于炉体旋转使得熔池内物料搅拌效果较好,金属和渣分离彻底,熔炼后卡尔多炉可一次性产出弃渣,通常渣含铜 $<0.5\%$ ^[10]。

3)密封良好,环保效果好。卡尔多炉炉型结构紧凑,密封性好,可有效阻止排放物向周围环境逸散,具有良好的环保效果。

4)烟气量少,热效率高。由于卡尔多炉的烟气量相对较少,使得散热量减少,热效率较高;若使用富氧或纯氧熔炼,热效率会进一步提高。

尽管卡尔多炉处理废旧印刷电路板优点很多,但因为卡尔多炉是间断作业,操作过程频繁,导致烟气成分及烟气量呈周期性变化,一定程度上缩短了炉子的使用寿命。此外,由于卡尔多炉设备投资大,

导致设备折旧费用较高,因此卡尔多炉仅适用于较大规模的废旧印刷电路板处理,在中国现有国情下,很难用于电子废料处理^[9]。

3.3 侧吹炉

侧吹浸没燃烧熔池熔炼是一种强化熔池熔炼技术,富氧空气和燃料通过侧吹炉两侧的喷枪喷入熔池,熔池中的金属相和渣相在鼓风的作用下剧烈搅动,加入的物料则快速熔于侧吹炉内熔体中,完成一系列物理化学反应。侧吹炉结构简图如图5所示。在侧吹炉处理废旧印刷电路板过程中,废旧印刷电路板中的可燃物质在上部炉膛和下部熔池内燃烧,为熔炼提供热量。熔炼产生的炉渣由于密度较轻浮于上层,金属铜以及金、银等有色金属由于密度较大而沉于炉体下部形成金属相,并与渣相分离。熔炼过程中温度超过 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$,高温环境的保证有效降低了有机物在燃烧过程生成二噁英的风险^[8]。

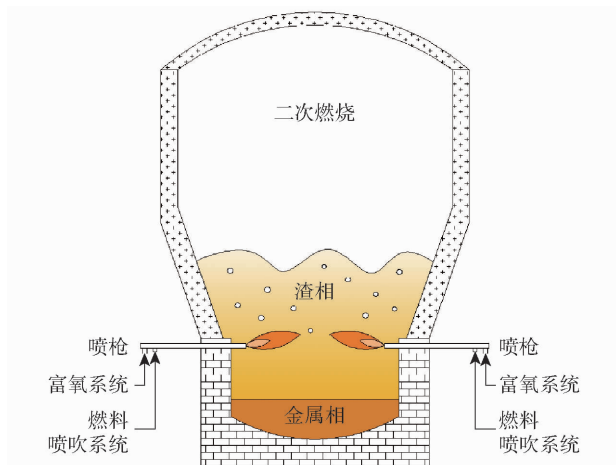


图5 侧吹炉结构简图

侧吹炉处理废旧印刷电路板的工艺流程见图6,优点如下所述。

1)侧吹炉的喷枪布置于熔炼区的侧壁下半部,两侧喷枪以对吹的方式进行工作,很大程度上降低了喷枪对对面侧墙的冲刷。

2)燃料从喷枪直接喷入熔池内部,使燃料在熔体内部燃烧,燃烧放出的热绝大多数被熔体吸收,使熔池温度容易调节。另外,侧吹炉可通过调节燃料和空气(或氧气)量来调节炉内气氛,进而减少喷炉、泡沫渣等不利情形的发生。

3)侧吹炉设置了水冷隔墙从而实现分区熔炼及沉淀,使沉降区处于相对静止的状态,有利于渣相和金属相的分离;此外设置水冷隔墙能够使炉渣挂

在隔墙上,使得高温熔体和隔墙分离,减缓了熔体对隔墙的侵蚀^[10-11]。

另外,侧吹炉炉墙从内到外依次为耐火砖和铜水套,铜水套在炉墙上形成一个冷却强度极强的冷却层,这样虽然使炉墙耐火材料处于低温下工作,保护了耐火材料,但不可避免的是,铜水套会带走相当大一部分热量,导致能耗相对较高,对于处理废旧印刷电路板这样的小炉型,热稳定性难以维持。

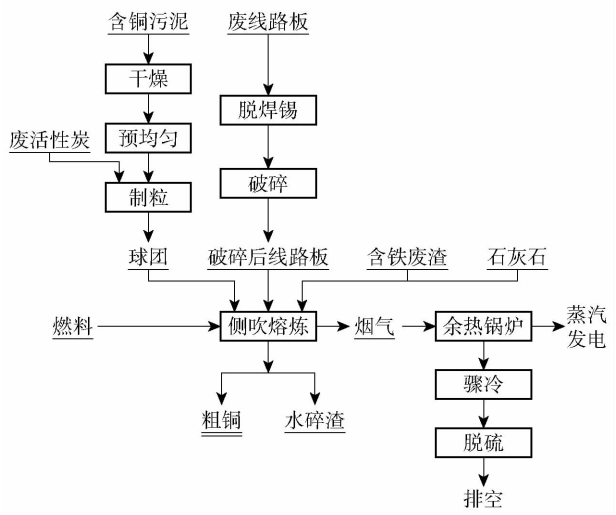
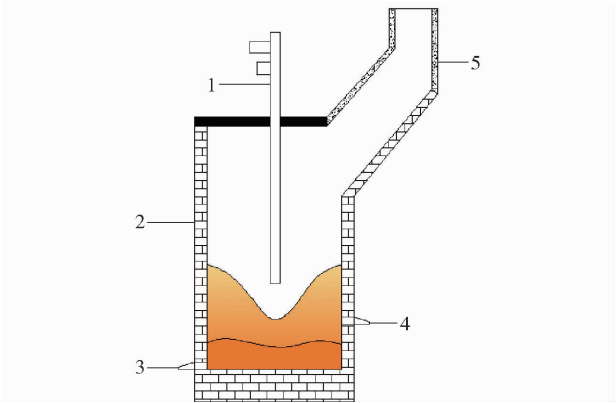


图 6 侧吹炉处理废旧印刷电路板的工艺流程

3.4 顶吹炉

顶吹炉外观主体为圆柱形,采用锅炉钢板焊接而成。炉顶设有加料口、喷枪口、检查口和排烟口,炉身下部设有出铜口和出渣口,炉顶与焚烧炉主体采用螺栓连接,以方便检修。顶吹炉结构简图如图 7 所示。



1 - 喷枪; 2 - 炉体; 3 - 放铜口; 4 - 放渣口; 5 - 烟道

图 7 顶吹炉结构简图

顶吹炉处理废旧印刷电路板是目前较为先进的

火法处理工艺,其工艺流程如图 8 所示。由于其优异的冶金性能,德国、比利时、日本、韩国均采用了顶吹式熔池熔炼炉,其中比利时和德国采用的是艾萨炉,日本和韩国采用的是澳斯麦特炉。顶吹炉处理废旧印刷电路板时,电路板中的可燃物质在熔池内迅速燃烧,玻璃纤维、熔剂、金属等迅速熔化,各种反应过程在瞬间完成。在熔炼过程中,喷枪直接插入熔池,在喷枪搅拌作用下,物料在熔池内剧烈翻滚沸腾,使传质、传热过程大大改善,提高了化学反应速度。主要优势如下所述。

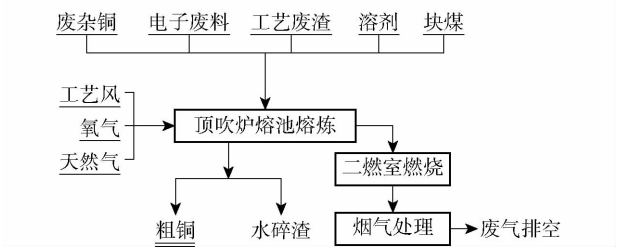


图 8 顶吹炉处理废旧印刷电路板的工艺流程

1) 处理规模可调,原料适应性强。跟处理原矿相比,电路板的处置规模一般都较小,由于顶吹炉冶炼强度大、热量比较集中,因此顶吹炉炉型可根据电路板处理规模的不同而进行调整,非常灵活。由于熔池内反应温度高,可处理不同类型的电路板或废杂铜。

2) 热效率高,冶炼强度大。顶吹炉整体上呈圆柱形结构,电路板和燃料在熔池内进行燃烧,热量集中,热效率高。熔炼时由于空气或氧气直接由喷枪鼓入熔池,熔体剧烈搅动,加大了氧气与熔体的接触,加快了物理化学反应。据报道,采用空气冶炼时,顶吹炉床能力可达到 $60 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,处理能力高于鼓风炉、侧吹炉等,若采用富氧冶炼,冶炼效果会进一步提高^[12]。

3) 渣含铜低,贵金属回收率高。熔池内的熔体只有上半部分沸腾反应激烈,下半部分相对平静,有利于金属和渣的分离。汕头某顶吹炉处理废旧印刷电路板生产线试生产时,炉渣含铜为 $0.2\% \sim 0.5\%$,铜回收率可达 98.5% ^[12]。同时,熔炼过程中贵金属在铜液中不断富集,贵金属回收率较高。

4) 环保效果好。顶吹炉处理废旧印刷电路板时,炉内保持微负压,烟气基本无泄漏。炉内温度通过喷枪和燃料控制在 $1200 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$,电路板中的有机物在该温度下彻底分解,烟气经急冷后降至

150 ℃,控制残氧为 7% ~9%,大幅度降低了二噁英的产生。另外,对烟气进行集中除尘和脱溴处理,从根本上解决了对环境的污染^[13]。

3.5 不同炉型火法处理废旧印刷电路板效果比较

不同炉型火法处理废旧印刷电路板效果对比见表 2。

表 2 不同炉型火法处理废旧印刷电路板效果对比

对比项	鼓风炉	卡尔多炉	侧吹炉	顶吹炉
粗铜品位/%	80 ~ 90	~ 94	< 95	85 ~ 95
铜回收率/%	~ 97	~ 98	~ 98.5	~ 98.5
贵金属回收率/%	~ 93	> 94	> 95	> 95
渣含铜/%	< 0.8	< 0.8	< 0.5	< 0.5
投资	小	大	小	较小
环保效果	差	好	良好	良好

4 结语

随着环保形势愈发严峻,火法处理废旧印刷电路板逐渐成为行业大趋势。本文对几种火法处理废旧印刷电路板炉型优缺点进行比较分析。综合来看,鼓风炉处理废旧印刷电路板环保不能达标,终会淘汰。卡尔多炉由于造价较高,在中国现有国情下,很难用于电子废料处理。侧吹炉和顶吹炉效果差别不大,但侧吹炉铜水套会带走一大部分热,不宜处理小规模废旧印刷电路板。综合考虑,顶吹炉处理废旧印刷电路板规模可调,原料适应性强,炉内反应剧烈,适合处理各种规格的废旧印刷电路板,且国内

已有成熟的工业化实践案例,应加快推广。

[参考文献]

[1] 周益辉,曾毅夫,叶明强. 废弃电路板的资源特点及回收处理技术[J]. 资源再生, 2010(11): 48-51.

[2] 郭键柄,张琪,陈正,等. 废旧印刷电路板回收利用的研究进展[J]. 有色金属冶金(冶炼部分), 2015(7): 66-69.

[3] 王旭. 新兴污染物质溴代阻燃剂的环境问题[J]. 中国科技信息, 2011(12): 38-38.

[4] 洪大剑,张德华,邓杰. 废印刷电路板的回收处理技术[J]. 云南化工, 2006, 33(1): 31-34.

[5] LU M X, ZHOU C H. Recover metals from electronic scrap by dry separation[C]//Dry Separation Science and Technology. College of Chemical and Environment Engineering China University of Mining and Technology Beijing 100083 Beijing, P. R. China, 2002: 259-262.

[6] 刘杰,李德忠,刘风华,等. 熔池熔炼技术处理废电路板的工业化应用[J]. 资源再生, 2017(1): 54-56.

[7] 李勇,付国燕,丁剑,等. 国内废线路板无害化处置现状及技术进展[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(5): 7-9, 48.

[8] 李冲,徐小锋,黎敏,等. 侧吹熔池熔炼废线路板工艺及装置[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 87-91.

[9] 张希忠. 废电路板处理技术评析[J]. 资源再生, 2008(3): 46-49.

[10] 朱烨,刘万灵. 卡尔多炉处理废杂铜技术[J]. 有色金属, 2000, 52(1): 72-74.

[11] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 5-10, 29.

[12] 张鹏,殷小炜. 侧吹熔炼处理含铜危废技术开发与应用研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(9): 191-193.

[13] 曾磊,刘风华,张鹏丽. 顶吹炉处理废旧印刷电路板的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 20-22.

Analysis on the characteristics of several furnace types for recovering valuable metals from waste printed circuit boards by pyrometallurgy

YANG Dong-wei, CHEN Zheng, GUO Jian-bing, DING Zhi-guang, ZHANG Ya-dong

Abstract: Waste printed circuit boards contain a variety of hazardous substances and recyclable valuable metals, and their clean and efficient resource disposal is currently a hot spot for domestic and foreign research scholars. Compared with the hydrometallurgy process, the pyrometallurgy process has more advantages in the treatment of waste printed circuit boards, but different furnaces are also different in terms of investment, environmental protection, energy consumption, and metal yield. At present, the commonly used furnace types for processing waste printed circuit boards include blast furnace, Kaldor furnace, side blow furnace, top blow furnace, etc. The top-blowing furnace for processing waste printed circuit boards has the advantages of strong raw material adaptability, flexible process, high precious metal recovery rate, little environmental pollution, and low energy consumption. Moreover, there are mature industrialization practice cases in China, and the process should be promoted.

Key words: waste printed circuit boards; hazardous substance; valuable metals; resource comprehensive utilization; recovery of precious metals; the adaptability of raw materials; pyrometallurgical treatment; top-blowing furnace