

引文格式:袁勇涛,袁荣,李春雨,等. 废旧电路板综合回收利用及脱溴研究进展[J]. 中国有色冶金,2025,54(3):14-22.

YUAN Yongtao, YUAN Rong, LI Chunyu, et al. Research progress on product recycling and bromine removal of waste circuit boards[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(3):14-22.

# 废旧电路板综合回收利用及脱溴研究进展

袁勇涛<sup>1,3</sup>, 袁荣<sup>2</sup>, 李春雨<sup>1,3</sup>, 夏洪应<sup>1,3</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 云南金矿资源股份有限公司, 云南 昆明 650093;

3. 云南省特种冶金重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 废旧电路板(WPCB)中含有大量有价金属及有机物和玻璃纤维,其中铜含量占比较高,对WPCB中的铜进行回收不但能缓解铜资源短缺问题,还能解决WPCB的环境污染问题。目前的研究大多集中在WPCB中有价金属资源的回收,而对非金属部分中有机物关注较少。非金属组分中溴化阻燃剂是危险致癌物质,在金属回收过程中对溴进行固定或者回收利用尤为必要。WPCB的处理方法包括火法冶金工艺、机械处理法、湿法冶金工艺、热解法、微波处理技术和生物处理技术。其中,火法冶金工艺虽然应用最广,但回收过程中会产生有毒有害物质,工艺还需完善;机械处理法分离效果并不理想,常用于WPCB的预处理;湿法冶金工艺产生较多的废水,需配备相应的废水处理系统;热解法可以回收有机物和能量,有价金属资源回收率高,而且操作简单,可抑制二噁英等有害物质产生,应用前景较好;微波处理技术和生物处理技术仍处于实验室阶段,需要在工艺参数、浸出机理的研究、工程化应用方面深入研究,推进产业化应用。未来,提高非金属物质回收利用价值、简化工艺流程、降低回收过程中产生的污染物、深入研究溴的迁移机理是WPCB回收利用的研究方向。

[关键词] 废旧电路板(WPCB); 溴化阻燃剂; 铜回收; 溴分离; 资源化利用; 热解; 微波处理技术

[中图分类号] X758; TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0014-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.002

## 0 引言

近年来,随着我国铜应用领域的快速发展,铜需求量大增加,据《2024年铜行业研究报告》显示,我国2022年铜矿资源储备为2700万t,占世界铜矿探明储量比重不足4%,且低品位铜矿(0.2%~0.5%)资源占比达80%,铜矿资源匮乏问题凸显;与此同时,电子电气设备的需求日益增长,且产品更

新换代速度逐渐提升,使用寿命大幅缩减,导致了大量废旧电子产品被淘汰<sup>[1-3]</sup>,这些固体废弃物体量庞大且重金属含量超标,现有的填埋与焚烧处理方式只是起到了消除作用,没有对其中的有价值资源进行回收,不仅浪费资源,而且对城市的土地和水资源造成了巨大危害<sup>[4]</sup>。

废旧电路板(WPCB)是废旧电子电器的主要组成部分,WPCB的组成成分主要包括三部分:Cu、Fe、Sn、Pb、Zn等有价金属<sup>[5]</sup>;有机高聚合物<sup>[6]</sup>;由硅铝氧化物组成的玻璃纤维<sup>[7]</sup>。电路板是由有机物包裹金属走线经压制成型,其中有机高聚合物中含有大量的卤素阻燃剂。WPCB中的铜含量范围为16.57%~36.49%之间,个人电脑与电视使用单层基板电路板,手机使用多层基板电路板<sup>[8]</sup>,单层基板中铜含量范围为13.21%~22.98%<sup>[9]</sup>,多层基板中铜含量范围为16.00%~34.49%<sup>[10]</sup>,远高于矿石

[收稿日期] 2024-09-26

[第一作者] 袁勇涛(1999—),男,河北邯郸人,硕士,研究方向为资源综合利用。

[通信作者] 袁荣(1984—),男,江西人,硕士。

[基金项目] 云南省重大专项(202202AB080007);云南省“兴滇英才支持计划”产业创新人才(云发改人事[2019]1096号);昆明理工大学分析测试基金(2023M20222228017)。

中铜品位(0.56%),对WPCB进行有效的回收利用,不仅可以处理固体废弃物的问题,还可以有效的解决铜资源短缺的现状<sup>[11]</sup>。现阶段研究人员已探索出多种针对WPCB的回收方法,其中针对有价金属资源的回收关注度最高,对非金属部分关注较少。WPCB中非金属组分中的溴化阻燃剂是影响人体健康并致癌的危险物质,进行金属资源回收时溴的排除或以金属化合物形式固定尤为必要;另外,溴是一种贵重且与人类生活紧密联系的高价值资源,可对其金属溴盐进行提纯或制取液溴实现资源循环。

针对WPCB中资源利用问题,本文在阐述

WPCB中铜回收的各种工艺同时,介绍了溴的分离及回收方法,以期对未来WPCB的绿色可持续综合利用提供参考。

## 1 废旧电路板中的成分及回收现状

根据绝缘复合纤维层和导电薄铜箔层所用的材料等级来分类,大多数的通信设备和计算机使用FR-4型电路板,而家用产品则使用FR-2型电路板。由于各种电路板的作用不同,其组成及成分也不相同。表1整理了四种不同类型的电路板的组成成分<sup>[12,13]</sup>。

表1 四种不同类型电路板组成成分(质量百分比)

Table 1 Components of four different types of circuit boards (mass percent)

%

电路板类型	FR4-LCopper(铜和集成电路器件含量较少)	FR4-HCopper(铜和集成电路器件含量较多)	酚醛树脂(电视、显示器)	FR4-Sn-Ag-Bi合金(铜和集成电路器件含量较多,无铅焊料)
铜	7	27	36	27
铁	12	2	10.7	2
玻璃纤维和二氧化硅填料	24	15	13	15
塑料	23	5	7	5
铁	5	0	3	0
铬	0.002	0.1	—	0.1
铅	0.3	3	0.2	0
金	0.03	0.1	0	0.1
铋	0.005	0.05	—	3.45
锌	3	0.5	—	0.5
铝	7	1	22	1
镍	2.3	0.2	0.1	0.2
银	0.3	0.04	0	0.1
锡	0.3	3	0.2	2.5
环氧树脂	7	8	0	8
酚醛树脂	0	0	6	0

FR4-LCopper是指铜含量较低的电路板,常见的是用作刚性柔性电路板中的加强板;FR4-HCopper是指铜层或走线较多的电路板,具有良好的机械强度和电气性能,阻燃等级较高,通常用作导电基板;FR4-Sn-Ag-Bi合金是指采用无铅工艺的电路板,在PCB组装时选用如Sn-Ag-Bi合金焊料代替含铅焊料,提高了焊接稳定性的同时也符合现代环保要求。

由表1可知,WPCB中含有大量有价金属及玻璃纤维等资源,还含有树脂有机物,其中溴化物是目前导致WPCB回收困难的主要原因之一。因此,需

要一种高效除溴的WPCB回收方法。

## 2 废旧电路板的回收利用方法

目前,WPCB回收最为成熟的工艺是火法冶炼。火法冶炼工艺协同处理WPCB炼铜,应考虑对环境有害的溴化物及二噁英等有毒物质的消除;此外其他WPCB回收利用方法有机械处理法、湿法冶金技术、热解法、微波处理法、生物冶金法等<sup>[14-19]</sup>。

### 2.1 火法冶炼工艺

WPCB的火法冶炼工艺原理主要是WPCB与废杂铜、块煤、熔剂等炉料在通入空气或富氧空气的熔

池中,进行充分氧化还原等反应,冶炼工艺示意如图 1 所示。

国外有企业利用富氧顶吹熔池熔炼技术协同处置废线路板,例如优美科公司采用了艾萨顶吹熔炼技术<sup>[20,21]</sup>、瑞典的波立登公司采用卡尔多炉顶吹熔炼技术<sup>[22]</sup>、日本同和采用奥斯麦特顶吹熔炼技术<sup>[23]</sup>。中节能在国内首次将“熔池熔炼”技术<sup>[24]</sup>应用到了 WPCB 的火法冶金工艺,投料量从最初的 1.0 t/h 逐步达到 2.5 t/h (电路板处理量)。HUANG<sup>[25]</sup>考察了试验原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对铜直收率和烟气中二噁英含量的影响,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量小于 15% 时,铜直收率为 95% ~ 98%,烟气中二噁英含量达到《危险废物焚烧污染控制标准—2020》要求,可以实现产物资源的多方面利用,但该方法对原料配比及综合铜含量具有要求。郭鹏辉<sup>[26]</sup>采用富氧侧吹熔池熔炼技术将含铜污泥与 WPCB 协同处理,高效回收并得到高含铜的金属产品;烟气末端烟尘中含有吸附二噁英后的活性炭,活性炭虽常用作二噁英吸附剂,但只是将二噁英从气相转移到固相,属于危废,不仅难以处理,而且损失烟尘中溴资源且活性炭消耗巨大。

采用火法冶金工艺处理 WPCB,具有操作简便、处理量大等优势,但 WPCB 中的非金属组分并没有得到高效回收利用,且熔炼时工况复杂,回收过程中会产生有毒有害物质(二噁英和  $\text{HBr}$  等),即使使用活性炭吸附二噁英后仍难以处理。

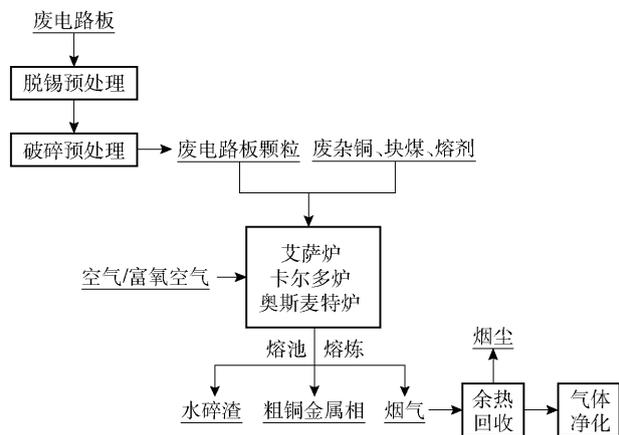


图 1 火法冶炼回收废电路板金属相冶炼工艺流程示意

Fig. 1 Metal phase smelting process for recycling waste circuit board by pyrometallurgy

## 2.2 机械处理法

机械处理法是以机械力为主导,通过冲击、剪切等方式,能量直接施加到 WPCB 上,再针对其组分物理特性差异,采用相应方法进行金属与非金属的分离回收,处理工艺示意如图 2 所示。机械处理法的过程主要包括拆卸、粉碎或破碎,以释放金属和非金属<sup>[27]</sup>。

通过拆卸处理元器件、剪切基板、破碎研磨得到不同粒径的 WPCB 颗粒,可以达到更好的分离效果。分选可分为干分选和湿分选两种方式<sup>[28]</sup>。JIANG 等<sup>[29]</sup>设计出一种热振动工艺 WPCB 元件拆卸自动化设备,元件拆卸率达 98%。LIU 等<sup>[30]</sup>研究了铣削时间对机械处理过程中 Cu、Sn 和 Pb 的回收率。结果表明,经过 3 个球磨筛循环后,铜回收率高达 86.78%,金属相主要由纯 Cu、Sn、Pb 组成,在铣削过程中形成了 Cu-Sn 合金。所得金属相仍需进行分离纯化才可实现单一某金属富集,Cu-Sn 合金可能是在铣削过程中金属间碰撞摩擦产生的高温下生成,所得 Cu-Sn 合金或可成为 Cu-Sn 合金熔体原料。

溴化物主要存在于非金属组分中,分选后得到的非金属组分可与大理石污泥在行星球磨机共研磨脱溴(5 h,可实现 95% 脱溴)后填充于塑料或建筑材料中,或用作催化热解制溴盐与液态、气态产品的原料。

机械处理法可在较短时间内完成金属与非金属的分离回收,处理规模较大;但被包裹金属不易被回收,分离出的金属精矿纯度不稳定,过程中会产生金属合金,通常将该方法用于 WPCB 的前段处理。

## 2.3 湿法冶金技术

湿法冶金作为冶金的一个分支,其特点是利用水溶液和选择性化学反应从其原生矿石或二次资源中提取金属。该工艺多为溶解金属至浸出液中,后续工艺通过萃取、胶结或者电沉积等方法富集提取金属,其浸取工艺如图 3 所示。KUMARI 等<sup>[31]</sup>将分离后的金属精矿采用硝酸浸出,然后通过溶剂萃取和电沉积获得金属;该研究利用硝酸的强氧化性溶解 WPCB 中大部分金属,得到较高金属回收率,但并未介绍溶剂萃取与电沉积分离纯铜与镍金属的过程。使用强无机酸从 WPCB 中回收铜会对环境造成危害。BROEKSMAN 等<sup>[32]</sup>使用甘氨酸作为浸出剂处理废旧电路板,在温度 60 °C、1 mol/L 甘氨酸、氧

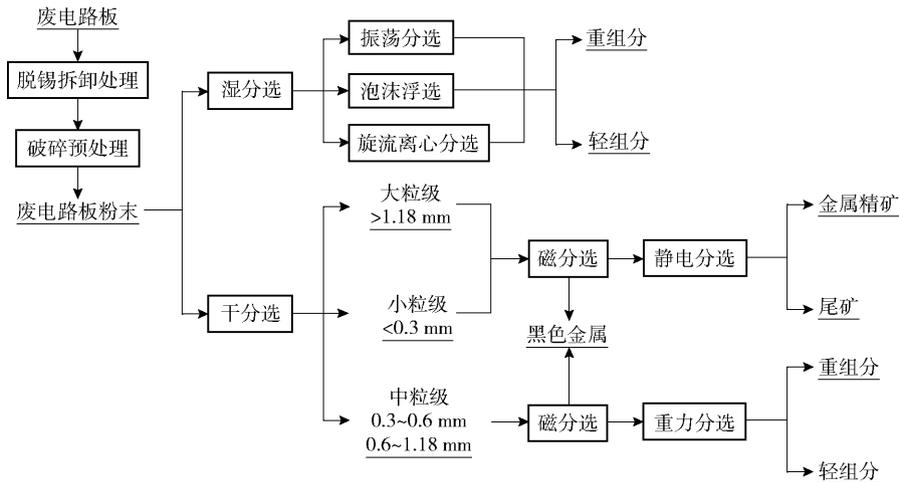


图2 机械分离回收废电路板金属相工艺示意

Fig. 2 Mechanical separation and recovery of metal phase process of waste circuit board

气作氧化剂的条件下铜浸出率为81.2%，证实甘氨酸浸出法具有可行性，但仍需进行深入研究以提高浸出效率；另外，有机酸浸出机理需进一步研究。

湿法冶金技术与生物冶金技术主体是针对金属回收，对非金属组分影响较小，含有溴化物的非金属组分可在机械预处理时分离或在反应后清洗干燥用于热解制液态、气态燃料的原料。

湿法工艺处理WPCB在金属回收率方面指标较好，且操作简单无废气产生；但该工艺对被包裹金属难以有效浸取，且涉及多种化学试剂，包括未反应的酸、中和剂和金属盐，产生较多废水，需配备废水处理设备，增加工业成本。

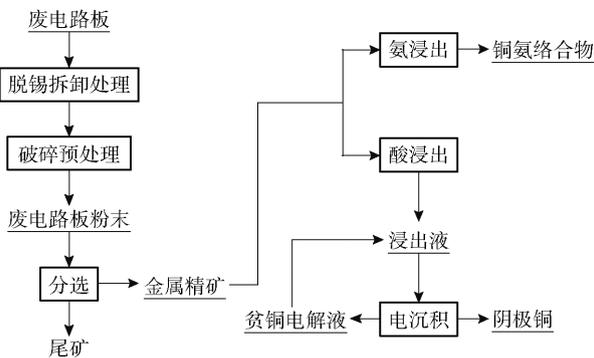


图3 湿法浸取废电路板金属铜工艺示意

Fig. 3 Wet leaching process of metal copper from waste circuit board

## 2.4 热解法

热解法是在缺氧或者无氧的环境中利用热化学

技术从WPCB中回收能量，通过热降解过程使有机材料分子键断裂、转化、消除，把金属富集在固体部分。有机材料化学键断裂后被转化为有价值的液体和气体馏分，经后续处理可用作化学制造的能源或原料<sup>[33]</sup>。

ZHU等<sup>[34]</sup>研究了WPCB热解过程中产物分布，研究表明，在500℃，持续时间60min时得到固体产物中铜回收率为91.46%，气体产物主要由CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>等组成，液体产品中包含酚类、芳香烃、酮类和呋喃衍生物。CHEN等<sup>[35]</sup>对WPCB非金属部分进行热解，在热解液体产物中，苯酚与烷基化苯酚含量占比较高，热解油中发现有溴化有机物存在；由于热解过程没有添加剂，导致有机溴无法有效转化为无机溴进而被固定或被吸收。LIU<sup>[36]</sup>、SHEN等<sup>[37]</sup>通过对WPCB进行催化热解，发现WPCB中有机溴通过热解过程转化为了HBr，固相中Br可以转移到液相和气相中。催化共热解WPCB可取得更有价值的产品，但固态产品中价值金属（如Cu）与价值资源（如溴盐）的分离仍需后续工艺来实现。无机溴与添加剂反应生成溴盐可用于溴素生产。

热解法可以回收有机物和能量并有效将有机物和无机物进行分离，而且操作简单，可抑制二噁英等有害物质产生，有价值金属资源的回收率高；但有机溴化物会造成环境污染，另处理规模较小。总体上，热解法应用前景较好，需进行深入研究。

## 2.5 微波处理法

微波具有穿透性与选择性加热的特性，相较于

传统热解,其可以从材料内部和外部同时进行。非金属组分具有很好的吸波性能,这为改善塑料等导热系数低的材料的加热过程提供了可能性,现在已经被应用于 WPCB 的热解<sup>[38]</sup>,工艺示意如图 4 所示。PENG 等<sup>[39]</sup>通过微波辅助热解 WPCB 回收重金属,热解后 Cu 含量得到提高,且保留率达 99.98%;这一结果与微波的穿透性、选择性加热性

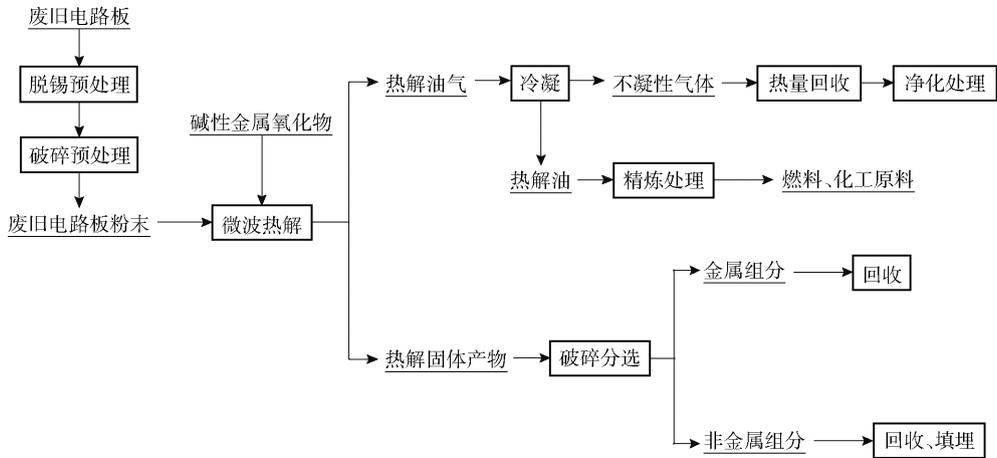


图 4 微波热解法回收利用废电路板工艺示意

Fig. 4 Microwave pyrolysis recycling waste circuit board process

微波处理技术可以对 WPCB 进行快速加热使热解更彻底,缩短工艺时长,降低能耗,减少有毒物质形成,金属回收效率得到提升;但是由于受设备规模限制导致处理量较少,另外存在微波泄露等问题。目前,该方法还处于实验室研究阶段。

## 2.6 生物冶金法

生物冶金工艺通过微生物代谢产物与 WPCB 中金属反应,将附着在 WPCB 层间中金属从元素状态转化为可溶金属离子,浸取工艺示意如图 5 所示。在 WPCB 生物浸出过程中添加化学物质(如铁和硫)可促进细菌生长和氧化剂的产生<sup>[41]</sup>。

MADHAVAN 等<sup>[42]</sup>采用异养碱菌 *Alcaligenes aquatilis* 从 WPCB 中浸出铜,发现在最佳浸出条件下,连续分批浸出 12 d,铜回收率提高到 80%。BANIASADI 等<sup>[43]</sup>采用纸浆做生物培养基进行嗜酸细菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 培养,并成功提取到多种金属,通过直接电沉积生物渗滤液方式,获得纯度大于 99% 的铜箔;该研究同时指出 WPCB 中环氧树脂和溴化阻燃剂对细菌的生长和活性具有一定的毒性作用; $Fe^{2+}$  充当细菌的电子供体,电子凭借质子流入细菌时产生的能量逆着氧化还原电势梯度穿

等特性紧密联系。SURIAPPARAO 等<sup>[40]</sup>通过向 WPCB 中添加微波吸收剂进行热解试验,发现添加石墨可使热解油中酚类化合物和苯基磷酸盐含量增加,当石墨含量为 83% 时,苯酚含量最大为 91.5%;石墨作为良好的吸波剂使得原料热解时温度快速升高,挥发物分子键断裂更迅速更彻底,但  $C=C$  键具有较强的稳定性,从而苯基化合物得到富集。

过细菌膜。XIE 等<sup>[41]</sup>使用黄铁矿作为培养基驯化 IOMs 和 SOMs 细菌混合物研究发现矿浆浓度、氮源比例以及培养时长对铜的浸出影响都很大,通过电沉积浸出液可得到阴极铜;黄铁矿中含有较高含量的 Fe 元素 (34.73%) 与 S 元素 (42.51%),可以被铁氧化微生物 (IOM) 和硫氧化微生物 (SOM) 氧化分别生成  $Fe^{3+}$  和  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$  不仅作为氧化剂实现 WPCB 中  $Cu^{2+}$  的释放,也可作用于黄铁矿产生  $Fe^{2+}$  和 S 促进生物浸出反应,氮源为细菌的生长提供营养物质。该工艺的溴化物处理同湿法冶金技术溴化物处理。

生物冶金法可最大限度降低对环境的危害,具有更清洁、环保和经济可行性优势,但是试验周期太长、浸出率不高、需要特定菌落等问题目前无法改变,还需要更加深入研究。

## 3 废旧电路板的脱溴处理方法

WPCB 中卤素大部分以溴化阻燃剂形态集中在有机聚合物中,处理不当会释放出剧毒且致癌的二噁英和呋喃类物质,并导致溴化阻燃剂渗滤液的浸出,使得回收过程中产生各种含溴的污染物,腐蚀设

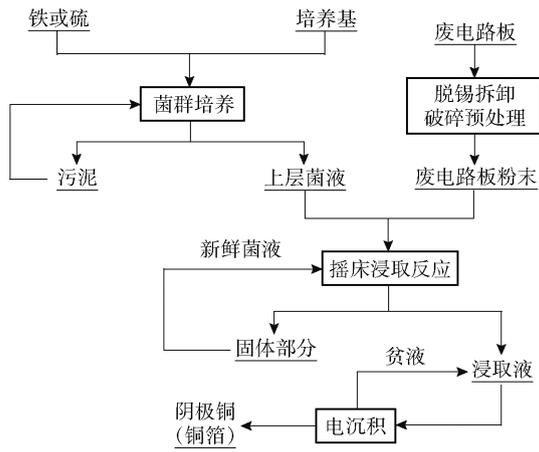


图5 生物冶金浸取废电路板金属铜工艺示意

Fig. 5 Biometallurgical leaching process of copper from waste circuit board metal

备与污染环境,威胁人体健康。因此,WPCB的回收必须考虑溴的处理问题。热解法在WPCB回收上不仅可以减少污染物排放,高效率回收资源,还可回收增值化学品。已有研究人员探究了催化剂对WPCB热解过程产品特性和脱溴性能的影响。

ANDOOZ等<sup>[44]</sup>认为热解技术可以与其他技术相结合或加以改进,从而减少有害溴化阻燃剂(BFRs)热解产生的有机卤化物的数量。SHEN<sup>[45]</sup>、MA等<sup>[46]</sup>利用碱、酸和碱土金属盐对NMF-WPCB热解进行化学预处理研究;结果证明,NMF-WPCB中的有机溴可以在相对较高的温度下通过热解过程转化为HBr;通过添加Fe、Ni颗粒,采用NaOH预处理后再热解,Br固定效率更高。TERAKADO等<sup>[47]</sup>研究表明,添加ZnO和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可显著抑制溴化氢和溴化有机化合物的形成,对比惰性气氛与氧化性气氛下的溴分布,氧化性气氛下会有更多的单质Br<sub>2</sub>生成;但La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>价格昂贵且氧化性气氛易产生多溴二苯并呋喃等有毒物质。CHEN等<sup>[48]</sup>通过WPCB与催化剂共热解试验,结果表明,与Cu颗粒相比,氧化物CuO与Cu<sub>2</sub>O的除溴效果更高,Cu<sub>2</sub>O颗粒固溴率达到74%;该研究缺少对催化热解的反应机理进行分析,无法准确判断CuO与Cu<sub>2</sub>O生成阶段与含量。SHEN等<sup>[49]</sup>使用HCl和NaOH对WPCB预处理后与稻壳共热解,结果表明,在高效降低重金属含量同时也将Br以NaBr富集在生物炭中,生物质中的矿物质增强了Br的稳定性;通过利用生物质中微量金属元素与预处理时的碱液催化证明了生物质

与WPCB共热解固溴的可行性。ZHANG等<sup>[50]</sup>通过微波辅助催化热解WPCB,结果表明大量含溴挥发物(如溴化酚)在320~520℃范围内释放;添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>可有效抑制含溴污染物排放(减少50%)并促进溴的固定(增加34%);微波辅助催化使得得到更多比表面积的热解炭,可能对溴在热解固体产物中固定产生有利影响。CHEN等<sup>[51]</sup>使用铁和镍金属改性MCM-41催化剂对含有溴化阻燃剂(BFR)的计算机外壳塑料废物进行热解,研究了不同铁镍比的催化剂催化性能;铁和镍共存促进了有价值单环烃的形成,对油的组成显示出协同效应;Fe-Ni/MCM-41的脱溴过程可以通过以下不同机制实现:有机溴的催化裂解,负载金属氧化物与HBr/SbBr<sub>3</sub>的反应,有机溴在催化剂表面的沉积。现有针对WPCB热解脱溴研究采用的添加剂以碱金属氧化物为主,通过降低分解溴化有机分子的活化能、削弱聚合物链分子间(如C-H键和C-Br键)的相互作用,加速多孔结构的形成,使得挥发物的扩散和释放得到增强,碱性金属氧化物通过中和反应捕获HBr,也可吸附有机溴化物。

采用催化剂对WPCB进行热解回收,可以有效固定溴,为WPCB除溴提供了一种思路,但后续产物的分离、催化剂的循环利用及工业化生产还需进一步优化完善。

## 4 结论及展望

废旧电路板中有价资源丰富,具有很高的回收利用价值。火法冶金工艺是目前工业应用最广泛的方法,但该方法危险系数较高,需深入研究完善。机械处理法的分离效果并不理想,常用于废旧电路板回收利用的前段处理方法。湿法冶金技术易产生较多的废水,需配备相应的废水处理系统。废旧电路板与催化剂进行共热解,固溴产物的分离及催化剂的循环利用有待研究。目前微波处理技术和生物处理技术仍处于实验室阶段,需要在工艺参数、浸出机理的研究、工程化应用方面深入研究,推进产业化应用。

当前废旧电路板的回收处理工艺存在非金属物质回收率低、易产生污染物、溴迁移难以控制等问题。除火法冶炼工艺可大规模处理废旧电路板外,热解法亦有望实现工业化生产,对该工艺的动力学深入研究可为实现工业化做准备。在利用WPCB

回收金属过程中,提高非金属物质回收利用价值、简化工艺流程、降低回收过程中产生的污染物、深入研究溴的迁移机理是未来研究的热点方向。

### [参考文献]

- [1] QUAN C, LI A M, GAO N B. Combustion and pyrolysis of electronic waste: thermogravimetric analysis and kinetic model [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 776–782.
- [2] FORTI V, BALDE C P, KUEHR R, et al. The global e-waste monitor 2020 [J]. *Quantities, flows, and the circular economy potential*, 2020; 1–119.
- [3] LIU B, GAO R, XU Z. Fabrication of super-hydrophobic surfaces utilizing pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118727.
- [4] HSU E, BARMAK K, WEST A C, et al. Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: a review of metal extraction and recovery technologies [J]. *Green chemistry*, 2019, 21(5): 919–936.
- [5] PERKINS D N, DRISSE M N B, NXELE T, et al. E-waste: a global hazard [J]. *Annals of Global Health*, 2014, 80(4): 286–295.
- [6] ALENEZI R A, AL F M. Thermal degradation kinetics of waste printed circuit boards [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 130: 87–94.
- [7] ZENG X, ZHENG L, XIE H, et al. Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 590–597.
- [8] WILLIAM J. H, PAUL T. W. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, 51(3): 691–709.
- [9] 丁银贵, 黄文, 陈士朝, 等. 废电路板金属含量及经济价值研究 [J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2025(2): 178–184.  
DING Yingui, HUANG Wen, CHEN Shichao, et al. Research on metal content and economic value of waste printed circuit boards [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2025(2): 178–184.
- [10] LUCIANA H Y, VIVIANE T D M, DENISE C R E, et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers [J]. *Waste Management*, 2011, 31(12): 2553–2558.
- [11] ZHAO X, LIU H, DING L. Decomposition analysis of the decoupling and driving factors of municipal solid waste: Taking China as an example [J]. *Waste Management*, 2022, 137: 200–209.
- [12] XIA Y, XIE X. Reliability of lead-free solder joints with different PCB surface finishes under thermal cycling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1–2): 174–179.
- [13] PARSONS D. Printed circuit board recycling in Australia [C]// 5th Australian Conference on Life Cycle Assessment, Melbourne, Australia. 2006, 22(24): 12.
- [14] ZHOU L, XU Z M. Response to waste electrical and electronic equipments in China: legislation, recycling system, and advanced integrated process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4713–4724.
- [15] LI J, XU Z. Environmental friendly automatic line for recovering metal from waste printed circuit boards [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1418–1423.
- [16] LU Y, XU Z. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 113: 28–39.
- [17] ZHAO C, ZHANG X, SHI L. Catalytic pyrolysis characteristics of scrap printed circuit boards by TG–FTIR [J]. *Waste Management*, 2017, 61: 354–361.
- [18] BARNWAL A, DHAWAN N. Recycling of discarded mobile printed circuit boards for extraction of gold and copper [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00164.
- [19] ANDERSSON M, WEDEL M K, FORSGREN C, et al. Microwave assisted pyrolysis of residual fractions of waste electrical and electronics equipment [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 29: 105–111.
- [20] 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.  
YANG Dongwei, CHEN Zheng, GUO Jianbing, et al. Analysis on the characteristics of several furnace types for recovering valuable metals from waste printed circuit boards by pyrometallurgy [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(3): 70–74.
- [21] KLEMETTINEN L, AVARMAA K, TASKINEN P. Slag chemistry of high-alumina iron silicate slags at 1300 °C in WEEE smelting [J]. *Sustain. Metall*, 2017(3): 772–781.
- [22] LENNARTSSON A, ENGSTRÖM F, SAMUELSSON C, et al. Large-scale WEEE recycling integrated in an ore-based Cu–extraction system [J]. *Sustain. Metall*, 2018(4): 222–232.
- [23] 陈振洋. 废旧钽电容中有机物的热解去除及钽的氯化提取 [D]. 上海交通大学, 2018.  
CHEN Zhenyang. Pyrolysis removal of organics and chlorination extraction of tantalum from waste tantalum capacitors [D]. Shanghai Jiao Tong University, 2018.
- [24] 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.  
LI Chong, XU Xiaofeng, LI Min, et al. Technology and equipment of waste printed circuit board treated by side-blown bath smelting process [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(9): 87–91.
- [25] 黄荣智. 熔池熔炼工艺处理废电路板关键技术研究 [J]. *世界有色金属*, 2023(24): 214–216.  
HUANG Rongzhi. Research on key technology of waste circuit board treatment by melting pool melting process [J]. *World Nonferrous Metals*, 2023(24): 214–216.
- [26] 郭鹏辉. 含铜污泥与废线路板协同处理及综合利用技术 [J].

- 中国资源综合利用, 2019, 37(10): 71 - 73.
- GUO Penghui. Co-treatment and comprehensive utilization of copper-containing sludge and waste circuit board [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(10): 71 - 73.
- [27] 汪锐. 废旧电路板破碎过程中污染物的生成释放及转化机理研究[D]. 上海交通大学, 2020.
- WANG Rui. Study on the formation, release and conversion mechanism of pollutants in process of crushing waste printed circuit boards[D]. Shanghai Jiao Tong University, 2020.
- [28] YAO Y K, HE J F, YANG B, et al. Study on particle characteristics and metal distribution of waste printed circuit boards based on a shear crusher[J]. *Powder Technology*, 2023, 415: 118103.
- [29] JIANG Y X, ZHAO M, ZHAO L T, et al. Research on the Disassembly Process and Model of Waste Mobile Phone Circuit Board Components[J]. *Processes*, 2023, 11(7): 2052.
- [30] LIU F F, CHEN W P, WAN B B, et al. Recovery of high-grade copper from metal-rich particles of waste printed circuit boards by ball milling and sieving[J]. *Environmental Technology*, 2022, 43(4): 514 - 523.
- [31] KUMARI S, PANDA R, PRASAD R, et al. Sustainable process to recover metals from waste PCBs using physical pre-treatment and hydrometallurgical techniques[J]. *Sustainability*, 2024, 16(1): 418.
- [32] BROEKSMAN C P, DORFLING C. Evaluating glycine as an alternative lixiviant for copper recovery from waste printed circuit boards[J]. *Waste Management*, 2023, 163: 96 - 107.
- [33] XU J Q, LIU W, JIAO F, et al. Pyrolysis characteristics of waste printed circuit boards and distribution pattern of their valuable liquid products[J]. *Cent. South Univ*, 2023, 30: 1523 - 1538.
- [34] ZHU Y F, LI B, Wei Y G, et al. Pyrolysis of waste printed circuit boards: Parametric effects on product distribution, characterization and gas emissions [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 178: 1083 - 1093.
- [35] CHEN W F, CHEN Y J, SHU Y K, et al. Characterization of solid, liquid and gaseous products from waste printed circuit board pyrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127881.
- [36] LIU J S, ZHAN L, XU Z M. Debromination with bromine recovery from pyrolysis of waste printed circuit boards offers economic and environmental benefits[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(9): 3496 - 3504.
- [37] SHEN Y F, CHEN X M, GE X L, et al. Thermochemical treatment of non-metallic residues from waste printed circuit board: pyrolysis vs. combustion [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 1045 - 1053.
- [38] ANDERSSON M, WEDEL M, FORSGREN C, et al. Microwave assisted pyrolysis of residual fractions of waste electrical and electronics equipment [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 29: 105 - 111.
- [39] PENG Z W, WANG J, ZHANG X, et al. Enrichment of heavy metals from spent printed circuit boards by microwave pyrolysis [J]. *Waste Management*, 2022, 145: 112 - 120.
- [40] SURIAPPARAO D, BATCHU S, JAYASURYA S, et al. Selective production of phenolics from waste printed circuit boards via microwave assisted pyrolysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 525 - 533.
- [41] XIE Z X, MAHMOOD Q & ZHANG S H. Copper recovery from waste printed circuit boards using pyrite as the bioleaching substrate [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2024, 31: 34282 - 34294.
- [42] MADHAVAN M, SHETTY KODIALBAIL V & SAIDUTTA M B. Performance of fluidized-bed bioreactor in copper bioleaching from printed circuit boards using *Alcaligenes aquatilis* [J]. *Waste Biomass Valor*, 2024, 15: 1213 - 1224.
- [43] BANIASADI M, GRAVES J. E., RAY D. A., et al. Closed-loop recycling of copper from waste printed circuit boards using bioleaching and electrowinning processes [J]. *Waste Biomass Valor*, 2021, (12): 3125 - 3136.
- [44] ANDOOZ A, EQBALPOUR M, KOWSARI E, et al. A comprehensive review on pyrolysis of E-waste and its sustainability [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021: 130191.
- [45] SHEN Y F. Effect of chemical pretreatment on pyrolysis of non-metallic fraction recycled from waste printed circuit boards [J]. *Waste Management*, 2018, 10(9): 606 - 615.
- [46] MA C, KAMO T. Two-stage catalytic pyrolysis and debromination of printed circuit boards: effect of zero-valent Fe and Ni metals [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 614 - 620.
- [47] TERAOKADO O, OHASHI R, HIRASAWA M. Thermal decomposition of printed circuit board in the presence of zinc oxide under inert and oxidative atmosphere; emission behavior of inorganic brominated compounds [J]. *Engineering*, 2018, 103: 216 - 221.
- [48] CHEN T, MA C, WANG B, et al. Kinetics and debromination studies on the pyrolysis of waste printed circuit boards with the addition of copper and copper oxides [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 443: 141141.
- [49] SHEN Y F, YUAN R, CHEN X M, et al. Co-pyrolysis of e-waste nonmetallic residues with biowastes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9086 - 9093.
- [50] ZHANG Y W, ZHOU C B, LIU Y, et al. The fate of bromine during microwave-assisted pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. *Waste Management*, 2024, 173: 160 - 171.
- [51] CHEN T, YU J, MA K, et al. Catalytic performance and debromination of Fe-Ni bimetallic MCM-41 catalyst for the two-stage pyrolysis of waste computer casing plastic [J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125964.

## Research progress on product recycling and bromine removal of waste circuit boards

YUAN Yongtao<sup>1,3</sup>, YUAN Rong<sup>2</sup>, LI Chunyu<sup>1,3</sup>, XIA Hongying<sup>1,3</sup>

(1. College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Jinxun Resources Co., Ltd., Kunming 650093, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Special Metallurgy, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Waste circuit boards (WPCB) contains a large number of valuable metals and organic matter and glass fiber, of which the copper content accounts for a relatively high proportion of copper recovery in WPCB can not only alleviate the problem of shortage of copper resources, but also solve the problem of environmental pollution of WPCB. Currently, most of the research focuses on the recovery of valuable metal resources in WPCB, and less attention is paid to the organic matter in the non-metallic part. Brominated flame retardants in non-metallic components are dangerous carcinogens, and it is especially necessary to immobilize or recycle bromine in the metal recycling process. The treatment methods of WPCB include pyro-metallurgical process, mechanical treatment, hydrometallurgical process, pyrolysis, microwave treatment technology and biological treatment technology. Among them, although the pyrometallurgical process is the most widely used, the recycling process will produce toxic and hazardous substances, and the process needs to be improved; the separation effect of the mechanical treatment method is not ideal, and it is often used in the pre-treatment of WPCBs; the hydrometallurgical process produces more wastewater, and it needs to be equipped with the corresponding wastewater treatment system; the pyrolysis method can recycle the organic matter and energy, and the recovery of valuable metal resources is high, and it is simple, and it can suppress the production of harmful substances, such as dioxin, and the application prospect is more promising. and other harmful substances, the application prospect is better; microwave treatment technology and biological treatment technology is still in the laboratory stage, need to be in the process parameters, leaching mechanism research, engineering application of in-depth research, to promote the industrialization of the application. In the future, improving the recycling value of non-metallic substances, simplifying the process, reducing the pollutants generated in the recycling process, and studying the migration mechanism of bromine are the research directions for the recycling of WPCB.

**Key words:** waste circuit boards (WPCB); brominated flame retardants; copper recycling; bromine separation; resources utilization; pyrolysis; microwave processing technology