

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.09.010

废旧印刷电路板熔池熔炼技术节能降碳分析

丁银贵¹, 陈士朝¹, 黄文², 赵海², 朱彩飞¹, 邹结富¹

(1. 中节能工程技术研究院有限公司, 北京 100082;

2. 中节能(汕头)再生资源技术有限公司, 广东 汕头 515157)

摘要:分析了废旧印刷电路板主要种类的理化特性,结合顶吹熔池熔炼技术的优势,在控制入炉料热值为 8.5~9.5 MJ/kg 时,通过增加富氧空气使炉料中的有机质充分燃烧,基本能够实现自热熔炼。经过计算,粗铜能耗为 220 kgce/t,与矿铜相比可节约 2 520 kgce/t,减少 CO₂ 排放 6.60 t/t,与再生铜相比节约 170 kgce/t,减少 CO₂ 排放 459 kg/t。废旧印刷电路板熔池熔炼技术示范工程实际生产过程中,维持进料时间在 2.5~3.0 h 时,除停炉放渣及停炉期间需补加燃料外,正常生产时,超过 80% 生产时间能够实现自热熔炼。

关键词:废旧印刷电路板;熔池熔炼;热值;节能降碳

中图分类号:X76

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)09-0077-06

Analysis on Energy Conservation and Carbon Reduction of Bath Smelting Technology of Waste Printed Circuit Boards

DING Yin-gui¹, CHEN Shi-chao¹, HUANG Wen², ZHAO Hai², ZHU Cai-fei¹, ZOU Jie-fu¹

(1. CECEP Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China;

2. CECEP (Shantou) Recycling Resources Technology Co., Ltd., Shantou 515157, Guangdong, China)

Abstract: The main physical and chemical characteristics of waste printed circuit boards were analyzed. Combined with the advantages of top blow bath smelting technology, when the calorific value of the charge is controlled to be 8.5–9.5 MJ/kg, the organic matter in the charge can be fully burned by adding oxygen-rich air, and basically self-heating smelting can be realized. After calculation, the energy consumption of producing 1 ton of crude copper is 220 kgce/t, which can save 2 520 kgce/t and reduce CO₂ emission by 6.60 t/t compared with ore copper, and save 170 kgce/t and reduce CO₂ emission by 459 kg/t compared with recycled copper. In the actual production process of the demonstration project of waste printed circuit board melting technology, when the feed time is maintained at 2.5–3.0 h, the self-heating smelting can be realized over 80% of the production time in normal production, except for discharging slag and refueling during shutdown.

Key words: waste printed circuit boards; bath smelting; calorific value; energy conservation and carbon reduction

收稿日期:2022-04-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903103)

作者简介:丁银贵(1981-),男,博士,工程师

随着信息化的快速发展,电子产品更新换代周期逐年缩短,电子废弃物的产生量急剧增加。联合国最新报告指出,2019年全世界的电子废物超过5 000万吨,预计到2050年,全球每年的电子废物总量将超过1亿吨,而这些电子废物进入循环利用的只有20%^[1-3]。废旧印刷电路板(Printed circuit boards, PCBs)作为电子电气产品中的关键组成部分,也是电子废物中最复杂、最难处理的重要组成部分^[4-5]。废旧印刷电路板具有资源和污染的双重属性,其中有色金属、黑色金属、高分子材料和无机非金属材料,铜和金、银、钯等金属含量远高于矿石品位,同时含有一定量的镍、汞、铬、铅、溴化阻燃剂、多氯联苯等有毒有害物质^[6-8]。印刷电路板具有较高的回收利用价值,对其进行回收利用,既可以节省有限的资源,又可以避免其产生的环境问题。

中国节能环保集团是国内第一家将富氧顶吹熔池熔炼技术推广应用到废旧印刷电路板处理的企业。富氧顶吹熔池熔炼技术是联合国环境保护署推荐采用的工艺,具有技术先进、金属回收率高、能耗低等突出优点^[9-12]。关于废旧印刷电路板熔池熔炼技术的节能减排效果尚未详细报道,本文将通过分析废旧印刷电路板的理化特性和富氧顶吹熔池熔炼技术特点,对废旧印刷电路板富氧顶吹熔池熔炼过程中的节能降碳效果进行研究。

1 废旧印刷电路板特性分析

1.1 废旧印刷电路板的分类

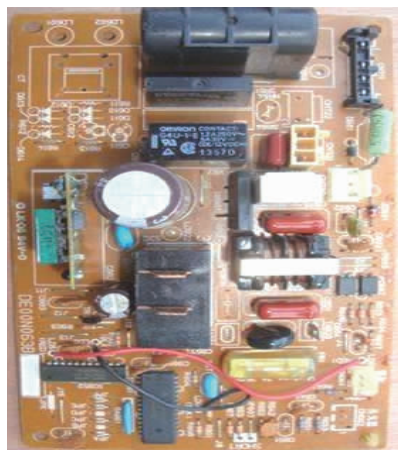
废旧印刷电路板由于功能不同,其导电结构也存在差异,可以分为单层板、双层板和多层板^[13-14],如图1所示。

1)单层电路板:其中元器件全部分布在一面,导线则集中在另一个面上,结构比较简单,金属含量较低,主要在洗衣机,电冰箱这样的家用日常电器中使用,如图1a所示。

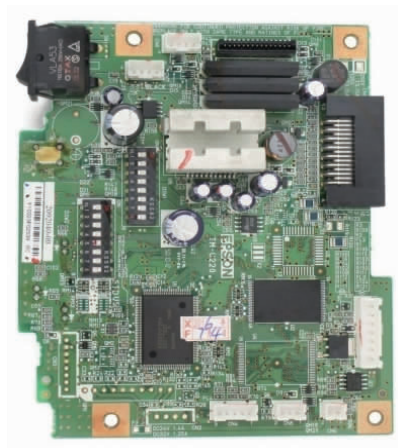
2)双层电路板:在双面板上会存在很多导孔,导孔在电路板中有着非常重要的作用,连接电路板两面的元器件,具体见图1b。双面板应用广泛,主要用在一些比较复杂的电器设备上,比如电视机、汽车等。

3)多层电路板:主要应用于较复杂的电路连接,其电路可以被布置成多层的结构并压合在一起,并在层间布建通孔电路来连通各层电路,主要应用在计算机、平板电脑和智能手机等复杂的家用电器设

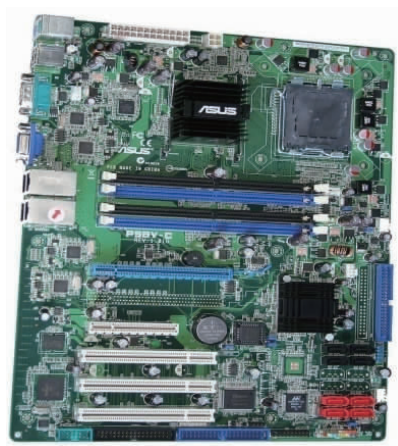
备上,见图1c。为了满足电脑、手机等电器设备对于性能的要求,会在多层电路板的接口或表面镀金、银、钯等贵金属,所以多层电路板中回收价值最高。由于多层电路板的结构复杂和表面电子元器件较多,基板又具有高强度高韧性的特点,导致其处理难度大。



(a)单层电路板



(b)双层电路板



(c)多层电路板

图1 废旧印刷电路板种类

Fig. 1 Types of waste PCBs

1.2 废旧印刷电路板的特征分析

对电视机、冰箱、空调、洗衣机、电脑、手机、电话机和机顶盒等 8 种常见的电子产品中的电路板进行

取样分析,测定了有价金属含量,结果见表 1。选取具有代表性的废旧印刷电路板,进行了燃烧热值分析和工业分析,结果见表 2。

表 1 不同种类废旧印刷电路板金属含量

Table 1 Metal contents of different types of waste PCBs										
种类	铜/%	铝/%	铁/%	锡/%	铅/%	镍/%	锌/%	金/(g·t ⁻¹)	银/(g·t ⁻¹)	钯/(g·t ⁻¹)
电视机	17.49	1.87	0.17	0.18	0.12	0.04	0.16	4.63	449.93	0.14
冰箱	13.02	1.42	0.53	1.25	1.45	0.06	1.59	7.15	326.30	0.17
空调	17.20	3.22	0.41	0.09	0.04	0.07	0.28	1.78	15.73	0.88
洗衣机	4.58	0.50	0.43	0.40	0.46	0.03	0.42	4.71	9.57	0.07
电脑	17.70	1.61	0.16	0.10	0.08	0.04	0.14	204.90	524.12	18.25
手机	16.69	2.29	1.61	2.22	3.16	0.36	1.12	305.69	518.98	12.43
电话机	20.38	2.16	0.30	0.05	0.05	0.05	0.32	0.17	3.19	0.12
机顶盒	14.71	2.15	0.44	0.08	0.07	0.06	0.19	1.71	17.98	0.24

表 2 不同种类废旧印刷电路板热值及工业分析

Table 2 Calorific value and industrial analysis of different types of waste PCBs					
种类	高位热值/(MJ·kg ⁻¹)	低位热值/(MJ·kg ⁻¹)	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%
冰箱	21.36	20.16	20.58	55.35	24.06
电视机	18.35	17.08	23.93	60.86	15.20
电脑	12.13	11.47	52.13	42.29	5.58

从表 1 可以看出,由于不同种类的电路板所承载的功能不同,电路板上的元器件的种类和数量存在差异,所以废旧印刷电路板的金属含量有较大的差别,以铜、金、银、钯为例,铜含量为 4.58%~20.38%,电话机板中铜含量最高,为 20.38%,洗衣机板中铜含量最低,为 4.58%;手机板中金含量最高,为 305.69 g/t,电话机板中金含量最低,为 0.17 g/t;电脑板中银和钯含量最高,分别为 524.12 g/t 和 18.25 g/t。

从表 2 可以看出,不同种类的废旧印刷电路板热值差别较大,低位热值为 11.47~20.16 MJ/kg,其中冰箱板低位热值为 20.16 MJ/kg,电视机板低位热值为 17.08 MJ/kg,电脑板低位热值为 11.47 MJ/kg,在熔炼炉内,废旧印刷电路板中可燃物燃烧能够放出大量的热,可以通过调节各种原料的配比,减少燃料用量,进而实现自热熔炼。电脑板中灰分最高,为 52.13%,冰箱板中灰分最低,为 20.58%;电视机板中挥发分最高,为 60.86%,电脑板中挥发分最低,为 42.29%。

2 废旧印刷电路板熔池熔炼技术特点

2.1 工艺路线

废旧印刷电路板熔池熔炼处理工艺流程见图 2。

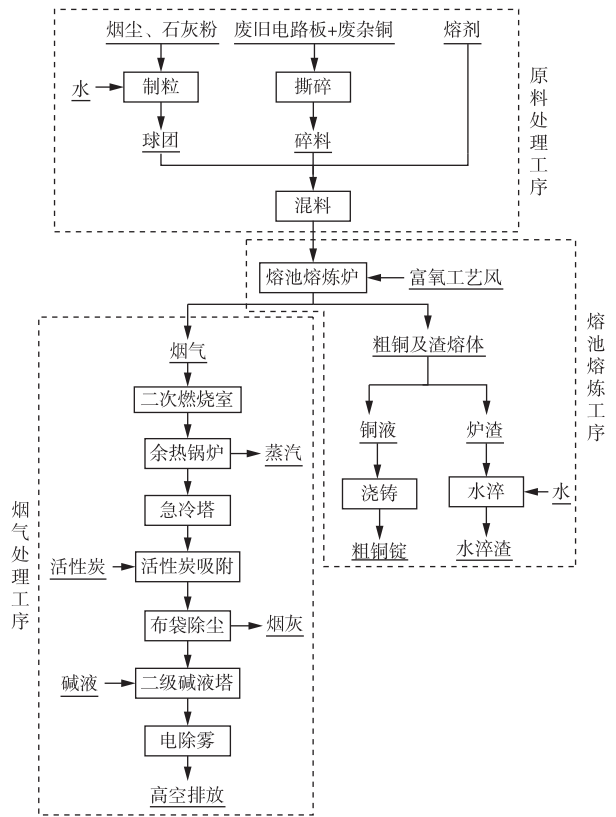


图 2 废旧印刷电路板熔池熔炼技术工艺路线图

Fig. 2 Process route of bath melting technology of waste PCBs

2.2 技术特点

废旧印刷电路板由撕碎机撕碎至 20~30 mm, 依据废旧印刷电路板的成分特征, 与石灰石、石英砂、球团矿等辅料混合投入顶吹熔池熔炼炉。熔池温度为 1 250~1 350 ℃, 混合炉料进入熔池后迅速发生剧烈氧化还原反应。炉料中的可燃物快速燃烧放出热量, 铜液捕集金、银、钯等贵金属并沉积在熔炼炉底部, 玻璃纤维与石灰石、石英砂和球团矿等辅料反应生成炉渣浮于铜液之上, 铜液与熔渣分别从铜口和渣口定期排出。

烟气在引风机作用下, 从熔炼炉进入二次燃烧室, 控制温度 1 250 ℃ 以上, 烟气停留时间超过 3 秒, 有机成分底彻分解。烟气进入余热锅炉降温回收部分热量, 然后急冷至 200 ℃ 以下, 越过二噁英的再生温度区间, 避免二噁英的生成, 烟气中二噁英低于 0.2 ng-TEQ/m³。在布袋收尘器前向烟气中喷射活性炭粉, 确保烟气中残留的二噁英进一步被活性炭吸附。急冷降温后的烟气进入布袋收尘器, 在

滤袋的作用下烟气中的烟尘被拦截收集。净化除尘后的烟气进入喷雾冷却塔进一步降温至 80 ℃ 以下, 冷却后的烟气进入两级碱液喷淋塔喷淋, 喷淋液经过沉淀、蒸发结晶、离心脱水后, 获得含有 30%~50% NaBr 溴盐副产品。

3 顶吹熔池熔炼技术节能降碳分析

3.1 自热熔炼控制条件

通过顶吹熔池熔炼处理一吨废旧印刷电路板进行热力学平衡计算, 结果如表 3 所示。由表 3 可见, 废旧印刷电路板燃烧热占比为 87.52%, 燃料燃烧热占比仅为 1.41%, 依靠废旧印刷电路板和废树脂粉中有机物的燃烧放热基本可以实现自热熔炼。在控制入炉料热值为 8.5~9.5 MJ/kg 时, 通过增加富氧浓度使废旧印刷电路板有机质充分燃烧, 基本能够维持系统内热平衡, 仅在炉内温度偏低时补充少量燃料就能够实现自热熔炼, 通过分析, 生产 1 吨粗铜能耗为 220 kgce。

表 3 顶吹熔池熔炼技术处理 1 t 废旧印刷电路板热平衡计算

Table 3 Heat balance calculation of 1 t waste PCBs treated by bath smelting technology

序号	收入			支出		
	名称	MJ	%	名称	MJ	%
1	废旧印刷电路板燃烧热	12 490.55	87.52	烟气带走热	10 893.4	76.33
2	助燃风物理热	976.55	6.84	炉渣带走热	1 811.58	12.69
3	炉渣生成热	564.13	3.95	粗铜带走热	621.08	4.35
4	燃料燃烧热	201.58	1.41	炉子热损失	416.67	2.92
5	炉料物理热	21.25	0.15	炉水套带走热	348.33	2.44
6	炉料中金属氧化热	11.96	0.12	石灰石分解热	94.2	0.66
7				水分蒸发热	85.76	0.60
8	合计	14 271.02	100.0		14 271.02	100.0

在生产过程中, 首先根据生产组织需要及物料组成进行配比计算。在进料初始阶段, 需要结合实际炉况调节工艺参数, 使渣型、熔炼温度、燃烧气氛等达到合理的范围。炉况平稳后, 按照自热熔炼进料参数开始进料生产, 当熔炼温度偏高时, 可定期定量加入少量冷铜物料使熔炼温度维持在正常范围; 当熔炼温度下降时, 在确保渣型稳定前提下可适当增加高发热值物料配入比例或加少量燃料维持反应热平衡。

3.2 自热熔炼减污降碳对比

1) 与采用矿石冶炼粗铜能耗比较

根据《GB 21248—2014 铜冶炼企业单位产品能源消耗限额》和《YS/T 693—2009 铜精矿生产能源消耗限额》计算。铜矿石采矿能耗为 6.5 kgce/t, 选矿工艺能耗 6 kgce/t, 以铜矿品位 0.5% 计算, 选

5 吨品位为 20% 的精矿需要 200 吨铜矿石, 以精矿铜品位 20% 计算, 冶炼 1 吨粗铜需要 5 吨精矿, 冶炼 1 吨粗铜采矿和选矿工艺能耗为:

$$(6.5 \text{ kgce/t} + 6 \text{ kgce/t}) \times 200 \text{ t} = 2\,500 \text{ kgce}$$

铜精矿到粗铜工艺能耗为 170 kgce/t, 则使用铜矿生产 1 吨粗铜能耗共计为 2 670 kgce。

按照 1 吨标煤排放 2.7 吨二氧化碳计算, 通过计算, 每冶炼 1 吨粗铜可节约 2 450 kg 标煤, 减排二氧化碳 6.60 吨。

2) 与再生铜冶炼相比

再生铜根据含铜量变化, 从冶炼工艺也会不同。紫杂铜、黄杂铜、电解残极等铜品位超过 98%, 采用直接加入精炼炉内精炼成阳极铜, 再经过电解生产阴极铜。对于铜品位低于 98% 的废杂铜, 需要首先在熔炼炉内进行熔化, 然后吹炼成粗铜, 再经过精炼

炉—电解精炼,产出阴极铜。对于铜品位较低的废杂铜及含铜废料,经鼓风炉熔炼—转炉吹炼—阳极精炼—电解,产出阴极铜,铜品位可以低至含铜1%^[15]。根据《DB 36/772—2013 再生铜冶炼企业单位产品能源消耗限额》,使用含铜15%低品位废料,经鼓风炉还原熔炼生产铜含量>70%的黑铜产品^[16],工艺能耗390 kgce/t。则采用废旧印刷电路板自热熔炼技术,冶炼1 t黑铜可节约170 kg标煤,减排二氧化碳459 kg。

4 示范工程实际生产情况

2021年7~10月,废旧印刷电路板熔池熔炼技术示范工程开展了包含熔炼炉、二燃室、骤冷塔等关键设备设施的改造升级工作,烟气系统处理能力由4 000 m³/h左右提升至10 000 m³/h(标态,下同)以上,废旧印刷电路板能力由1.4 t/h提升至2.0~3.5 t/h。解决了烟气系统设备故障率高、布袋入口温度高导致停炉等问题,通过2021年9~12月的生

产调试,基本实现了稳定运行。随着示范工程处理能力提升及生产作业率的增加,为废旧印刷电路板的自热熔炼创造了更好的条件。

在示范工程实际生产过程中,根据来料情况将废旧印刷电路板、废电子元器件、废杂铜等分别按照最优渣型及热平衡规律进行配料。进料时将进料量控制在2.0~3.5 t/h。废旧印刷电路板中所含有的有机组分和玻璃纤维与辅料一同进入熔池后快速进行高温化学反应,工艺参数详见表4。从表4可以看出,在进料初始阶段,熔炼炉熔池温度偏低,先按照低料量进料参数控制,并向熔池内供应70 L/h左右的燃料,待熔体搅拌正常后,稳步提升料量,并根据炉体显示温度及炉口监测温度缓慢将燃料量降低至零,正常进料初期,需要供应燃料20~30 min。现阶段因顶吹熔池熔炼炉放渣作业为停炉排渣方式,且每次连续进料时间基本维持在2.5~3.0 h。因此,除停炉放渣及停炉期间需补充燃料外,正常生产组织阶段自热熔炼时间占比超过80%,基本实现自热熔炼。

表4 废旧印刷电路板熔池熔炼工艺参数

Table 4 Process parameters of waste PCBs treated by bath smelting technology

序号	工艺参数名称	数值
1	进料量/(t·h ⁻¹)	2.0~3.5
2	燃料量/(L·h ⁻¹)	0~70
3	焦炭量/(kg·h ⁻¹)	0~100
4	主喷枪风量/(m ³ ·h ⁻¹)	2 500~3 000
5	工艺风含氧量/%	25~35
6	熔体温度/℃	1 200~1 350
7	粗铜温度/℃	1 200~1 250
8	排放渣含铜/%	<1
9	渣率/%	<40
10	渣速/(t·min ⁻¹)	0.07~0.14
11	渣温/℃	1 180~1 250

5 结论

1)不同种类废旧印刷电路板的金属含量差别较大,铜含量为4.58%~20.38%,其中电话板中铜含量最高,为20.38%,洗衣机板中铜含量最低,为4.58%;手机板中金含量最高,为305.69 g/t,电话板中金含量最低,为0.17 g/t。

2)不同种类的废旧印刷电路板热值差别较大,低位热值为11.47~20.16 MJ/kg,其中冰箱板、电视机板、电脑板低位热值分别为20.16、18.35、12.13 MJ/kg。

3)在控制入炉料热值为8.5~9.5 MJ/kg时,通过增加富氧浓度使废旧印刷电路板有机质充分燃烧,基本能够维持系统内热平衡,仅在炉内温度偏低

时补充少量燃料就能够实现自热熔炼,粗铜能耗为220 kgce/t,与矿铜相比可节约2 520 kgce/t,减少CO₂排放6.60 t/t,与再生铜相比节约170 kgce/t,减少CO₂排放约459 kg/t,减污降碳效果明显。

4)废旧印刷电路板熔池熔炼技术示范工程实际生产过程中,正常生产组织阶段自热熔炼时间占比超过80%,基本实现自热熔炼。

参考文献

[1] RAJESH R,KANAKADHURGA D,PRABAHARAN N. Electronic waste: A critical assessment on the unimaginable growing pollutant, legislations and environmental impacts[J]. Environmental Challenges, 2022:100507. DOI:10.1016/j.envc.2022.100507.

- [2] ANNAMALAI M, GURUMURTHY K. Characterization of end-of-life mobile phone printed circuit boards for its elemental composition and beneficiation analysis[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2021, 71(3): 315-327.
- [3] LIU Y B, ZHANG J L, YANG X, et al. Efficient recovery of valuable metals from waste printed circuit boards by microwave pyrolysis[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 40(12): 262-268.
- [4] 王芳芳, 赵跃民, 张涛, 等. 废弃线路板中金属资源的物理回收[J]. 矿产综合利用, 2017(2): 1-7.
WANG F F, ZHAO Y M, ZHANG T, et al. Adaptation of mechanical recycling operations for metal resource in waste printed circuit board [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 1-7.
- [5] WU C B, SHI G M, YAN C P, et al. Study on wet treatment process of waste printed circuit boards[J]. Advanced Materials Research, 2012, 518-523; 3621-3626.
- [6] 刘晓静, 吴玉峰, 李彬, 等. 废线路板典型利用处置技术污染防控研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(10): 71-80.
LIU X J, WU Y F, LI B, et al. Research progress on pollution prevention and control of typical utilization and disposal technology of waste printed circuit boards[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(10): 71-80.
- [7] CHEN Z Q, YANG M, SHI Q, et al. Recycling waste circuit board efficiently and environmentally friendly through small-molecule assisted dissolution [J]. Scientific Reports, 2019, 9: 17902. DOI: 10. 1038/s41598-019-54045-w.
- [8] 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 and Biomass Valorization, 2021, 12: 3125-3136.
- [9] 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(冶炼部分), 2015(7): 66-69.
GUO J B, ZHANG Q, CHEN Z, et al. Research progress of recycling of waste printed circuit boards[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(7): 66-69.
- [10] 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.
ZENG L, LIU F H, ZHANG P L. Plant practice on treating waste printed circuit boards in top-blown furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(12): 20-22.
- [11] 邹结富, 刘风华, 丁勇, 等. 熔池熔炼工艺处理废线路板关键技术探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 83-86.
ZOU J F, LIU F H, DING Y, et al. Study on the key technology of wasted printed circuit board processing by bath smelting method [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(9): 83-86.
- [12] 刘风华, 周立杰, 邹结富, 等. 富氧顶吹熔炼炉炉体结构研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 45-48.
LIU F H, ZHOU L J, ZOU J F, et al. Study on structure of oxygen-enriched top-blowing smelting furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(9): 45-48.
- [13] 王宏伟. 废旧电路板拆解与不同组分分选的设备研制及工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
WANG H W. Research on high efficiency separation process of different components and equipment development in discarded PCB[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [14] NARAYANASAMY M, DHANASEKARAN D, VINOTHINI G, et al. Extraction and recovery of precious metals from electronic waste printed circuit boards by bioleaching acidophilic fungi [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(1): 119-132.
- [15] 周俊. 废杂铜冶炼工艺及发展趋势[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(4): 20-26.
ZHOU J. Smelting process and development trend of scrap copper[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(4): 20-26.
- [16] 王茂强, 寇丁桀, 胡子涵, 等. 四川省再生铜物质流分析[J]. 中国矿业, 2021, 30(10): 38-45.
WANG M Q, KOU D J, HU Z H, et al. Material flow analysis of recycled copper in Sichuan province[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(10): 38-45.