

电子废弃物资源化处理现状

王铭华, 孟 博, 郭庆杰, 刘会娥, 陈 爽

(中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘 要 伴随着信息技术的高速发展, 电子废弃物的种类和总量日益增多, 它具有数量多、危害大、潜在价值高、回收利用困难等特点。本文中分析了火法处理、湿法处理、机械处理、热裂解等电子废弃物资源化处理技术, 并指出了不同技术的优缺点, 重点介绍了机械处理、湿法处理及热裂解处理方法工艺特点, 同时对最新研究进展作了简要评述和展望。

关键词 电子废弃物 资源化; 处理技术 机械处理 热裂解

中图分类号 X76 **文献标识码** A

文章编号 1008-5548(2007)01-0033-05

Current Status of Waste Electrical and Electronic Equipments Reutilization

WANG Ming-hua, MENG Bo, GUO Qing-jie,

LIU Hui-e, CHEN Shuang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: With the development of information technologies, the amount of waste electrical and electronic equipments (WEEE) continues to increase rapidly, which is characterized by an abundance of quantity, hazard effect to health, high commercial value, and difficult recovery. The different recycling methods for WEEE were summarized, including incineration process, hydrometallurgical approach, mechanical separation, and thermal process. Advantages and disadvantages of various processing methods of WEEE were presented in detail. The attention was concentrated on processing characteristics of mechanical separation, hydrometallurgical approach, and thermal process. Finally, the new development trends of WEEE processing technologies are commented and predicted.

Key words: waste electrical and electric equipments; reutilization; processing technologies; mechanical separation; thermal pyrolysis.

随着经济发展及科技进步, 电子工业和信息高科技产业迅猛发展, 电子废弃物问题不可避免地摆在了我们面前。电子废弃物根据来源可划分为两类: 电子电器产品生产过程中产生的废弃物和达到使用寿命后废弃的电子电器设备。Leeg 指出^[1], 在生产计算机过程中, 平均每生产 0.454 kg 产品, 就会产生

1.362 kg 的电子废弃物。电子工业的高速发展使电子电器设备的更新换代周期不断缩短, 废旧电子产品的数量与日俱增。

美国环境保护署估计美国每年的废弃电子设备达 2.1 亿 t, 占城市垃圾的 1%。欧盟每年废弃电子设备更是高达 600~800 万 t, 占城市垃圾的 4%, 且以每 5 年 16%~28% 的速度增长, 比城市垃圾的增长速度快 3 倍^[2]。日本每年废弃的家电也可达 60 万 t, 占城市垃圾的 1%^[3]。

我国电冰箱、电视机和洗衣机的目前社会保有量均超过 1 亿台, 以后将以年均 400~500 万台的速度被淘汰。2000 年我国的覆铜板产量已达到 16.01 万 t, 2003 年我国印制电路板的产量位居世界第二, 并且‘十五’期间年均增长率保持在 22% 左右。我国电子产品的年报废量和印制电路板的生产能力, 都间接表明电子废弃物来源广泛、种类繁多、数量巨大, 同时给环境带来很大危害。

1 电子废弃物的特点

电子废弃物具有数量多、组分复杂、危害大、潜在价值高、处理困难等特点^[4], 如果不加处理, 或处理不当将给周围的环境带来严重威胁。另一方面由于金属元素等有价值成分富集度高, 具有可回收的潜在价值。因此电子废弃物的无害化和资源化处理成为研究的重要方向。

1.1 环境污染性

电子废弃物种类繁多而且危害严重, 如电脑、电视、洗衣机、电池等, 有大量有毒有害物质(表 1~3)。SVTC 的调研指出, 一台个人电脑需要 700 多种化学原料, 几十种金属、有机物, 其中 50% 以上对人体有害。显示器含有铅、镉、水银、六价铬、聚氯乙烯塑料和溴化阻燃剂等有害物质, 阴极射线管铅含量达 27%; 铁机箱中

收稿日期 2006-07-22, 修回日期 2006-09-29。

基金项目 教育部科学技术重点项目(编号 105106), 山东省科技攻关重点项目(编号 2004GG2207015)资助。

第一作者简介: 王铭华, (1982-), 男, 硕士研究生。通讯联系人, 郭庆杰, 教授, Tel 0546-8396753, E-mail: qjguo@mail.hdpu.edu.cn。

表 1 电子废弃物中的有害成分^[6]

污染物	来源
氯氟碳化合物	冰箱
卤素阻燃剂	线路板、电缆、电子设备外壳
汞	显示器
硒	光电设备
镍、镉	电池及某些计算机显示器
铅	阴极射线管、焊锡、电容器及显示屏
铬	金属镀层

表 2 几种典型电子设备的成分^[8]

设备类型	黑色金属 /%	有色金属 /%	塑料 /%	玻璃 /%	线路板 /%	其它 /%
电脑	32	3	22	15	23	5
电话	<1	4	69		11	16
电视	10	4	10	41	7	8
洗碗机	51	4	15		<1	30

表 3 电脑电路板中所含的物质成分及比例^[9]

物质名称	塑料	铜	铁	溴化物	铅	锡	镍
比例 /%	49.799	23.728	7.467	4.646	4.480	3.650	3.319
物质名称	锑	锌银	金	镉	钽	钼	
比例 /%	1.825	0.747	0.083	0.083	0.066	0.032	0.026
物质名称	钽	铍	镱	铈	铂	镧	汞
比例 /%	0.021	0.015	0.014	0.008	0.006	0.005	0.002

含有镉 开关及位置传感器中含有汞 印刷电路板上含有铜和溴化阻燃剂；电线和包装物均含有聚氯乙烯 芯片和磁盘驱动器含有汞和铬^[5]等等。

若再考虑到电子废弃物中具有较高价值且仍可继续使用的部分元器件,如内存条、微芯片等,电子废弃物具有更高的潜在价值,经济效益可观。

2 电子废弃物回收技术

废弃电子设备的资源化过程分 3 步 (1)修理或升级后的整机再利用 (2) 拆解的元器件回收利用 (3) 物料的回收利用^[10]。通过修理或升级后的整机重新使用以及元器件的回收利用,可以充分利用电子废弃物,减少环境污染。物料回收是在电子废弃物无法再利用的情况下通过回收其有用成分达到电子废弃物资源化的目的。电子废弃物的材料组成和结合

方式复杂,处置起来困难。目前回收技术主要有火法处理、湿法处理、机械处理等方法。

2.1 火法处理

火法处理是借助焚烧、熔炼、烧结、熔融等手段,去除电子废弃物中的塑料和其他有机成分,以富集金属的方法。该法的优点是可以处理所有形式的电子废弃物,具有非常高的金属回收率。缺点是焚烧过程造成有毒气体逸出,对环境产生严重的危害;同时电子废弃物中的陶瓷及玻璃成分使熔炼炉的炉渣量增加,金属元素熔融到炉渣中,造成金属的损失,废弃物中高含量的铜增加熔炼炉中固体粒子的析出量,减少贵重金属的直接回收。随着电子工业的发展,电子产品中贵金属的用量正在逐渐减少,回收价值相应降低,此方法难以推广。

2.2 湿法处理

湿法处理是一种相对较快的提取贵金属的方法。它将破碎后的电子废弃物颗粒浸入溶液中,借助于氧化、还原、中和、水解、络合、萃取等过程,对原料中金属或化合物进行提取和分离,得到金属或化合物。湿法与火法相比,具有废气排放少、提取贵金属后的残留物易于处理、经济效益显著、工艺流程简单等优点。目前的研究主要集中在:(1)在一定的温度和压力下,选择合适的浸滤溶液;(2)优化萃取过程操作。

李运清等^[11]研究了硫酸浸取废旧碱性二氧化锰电池干粉中的锌的适宜条件。将废旧电池破解后,用 X 射线衍射仪和原子吸收分光光度计测定其粉末。结果表明,粉末中锰(以 MnO₂ 计)的含量为 44.2%,锌(以 ZnO 计)为 25.6%,铁(以 Fe₂O₃ 计)为 1.4%,钾为 5.5%,并有少量的铅、镉和汞等。当硫酸浓度为 0.25 mol/L,浸取时间为 3 h,温度为 50 ℃,固液比(固体样品质量 / 浸取液质量)为 1/6,适合浸取粉末中的锌。同时实验证明了废旧电池中的锌以 ZnSO₄ 形式存在时可以被 100% 浸取。

魏金秀^[12]用原子吸收法对某种废弃印刷线路板中二十多种金属元素进行了分析测定,针对该类板中铜、铝、铁等贱金属含量高且其所含金较容易浸出的特点,提出用氧化酸浸预处理法浸出废弃印刷线路板中铜、铝、铁、锌等贱金属,再用低毒性浸金药剂浸出滤渣中金的回收工艺。试验结果表明:用氧化酸浸预处理工艺在一定条件下,能有效地浸出铜、铝、铁和锌等贱金属元素,用低毒性的硫脲、硫代硫酸钠

和次氯酸钠浸金均可使金浸出率达到 90% 以上。同时,通过对浸金过程中产生的废水和废渣进行适当处理后,可以满足有关要求,不会对环境造成二次污染,达到资源回收且无害化的双重目的。

Abdel Mnim Altwaiq^[13]研究了从不同聚合体材料提纯溴化阻燃剂的过程。这些过程包括了超临界二氧化碳萃取、改进的超临界二氧化碳萃取,溶剂萃取和索格利特萃取法。超临界二氧化碳萃取法用 CO₂ 作溶剂,没有毒性,减少了对环境的污染,操作温度较低,比较安全,但是由于较低的萃取压力,效率较低,在 6%~20% 之间。溶剂萃取能够在不完全溶解聚合体的情况下将阻燃剂提纯,速度较快,但由于溴化阻燃剂之间有不同的极性和溶解度,很难找到一种溶剂萃取所有物质。实验发现,将甲苯、乙腈和四氢呋喃作为超临界二氧化碳萃取的改进剂可以提高阻燃剂的提纯效率,效率的增加主要是来自于溶剂的加入。索格利特萃取法的萃取效率高,用正丙醇作为索格利特萃取法的溶剂可以得到高纯度的四溴双酚、八溴醚和十溴二苯醚(浓度达到 93%~100%),然而溶剂的消耗量很大。

综上所述,湿法处理缺点包括处理前需将复杂

的电子废弃物粉碎成颗粒,不能直接处理,部分金属的浸出效率低,作用有限,如贵金属被耐腐蚀材料陶瓷等包裹则很难被处理,处理用浸滤溶液普遍带有强腐蚀性,可与金属反应,使用后若不经处理而直接外排必将造成严重的环境污染。随着电子产品中的贵金属逐渐被贱金属取代,该法的处理效益将进一步的降低。

2.3 机械回收

电子废弃物的机械回收主要是指利用电子废弃物各组间的物理性质的差异对它进行拆解、粉碎、物料的分选等机械处理过程。其主要优点在于可对电子废弃物中的金属及非金属等各种成分综合回收利用,成本低,操作简单,不易造成二次污染,易实现规模化生产等优势。但只能得到含有一定杂质的金属或非金属的富集体,仍需进一步处理。回收时先将电子废弃物拆解,分类检测,选出可重新使用和需进一步回收的。然后根据物料的物理性质选择破碎的方法,将物料粉碎到较小的粒径。最后利用破碎后的物料的密度、电性和磁性的差异进行分选。电子废弃物机械回收流程见图 1。



图 1 电子废弃物机械回收流程

2.3.1 拆解

电子废弃物中含有多种电子元器件,如变压器、电池、电容、晶体管等,这些元器件中含有铅、汞、镉等多种重金属和有害物质,处理时可预先将其拆解下来单独进行处理,这样不仅能富集回收物质,还可以防止对后续工艺的污染,减少处理成本。

2.3.2 破碎

单体的充分解离是实现高效机械分选的前提,破碎是实现单体解离的有效方法。因此,根据物料的物理特性选择有效的破碎设备,进一步选择物料的破碎粒度范围,不仅可以提高破碎效率,减少能源消耗,而且还能对不同物料的有效分选提供前提和保证。

2.3.3 分选

电子废弃物的特征是成份的显著差异性。其有有机物和无机物组成都是极端多样化的。因电子废弃物中多样的物种,提供了通过机械回收和分选的可能性。通过分选,可以得到各种物质的富集体,经后续精炼处理使其浓度性能等指标达到一定标准便可重新投入使用。机械分选主要利用物质间的物理性质差异(如密度、电性、磁性、形状及表面性质等)来实现不同物质的分离。目前常用的机械分选有气流分选、电选和磁选等。

(1)按密度差异分选

由于电子废弃物中各组分密度的不同,可通过密度分离法使其分离。密度分离是指由于颗粒密度

的不同,在流体中分别受到的不同重力和其它外力,颗粒间产生相对运动,从而使颗粒分离。Nusruth Mohabuth^[14]发现以水为分离介质,采用垂直振动技术可以分离的塑料和青铜混合物,分离出电子废弃物中的金属组分。当等粒径的塑料和青铜混合物被垂直振动时,它们常常被分成两层。在较低的振动频率下,富集的青铜在塑料层的上面,在较高频率下,青铜被夹在两层塑料层中间。

选择两个不同的混合比率进行分离实验,结果发现高密度的物料在质量含量为 25% 时,仍然可以分离。在经过 2 min 垂直振动之后混合物中高密度物质的含量超过了 50%。当颗粒粒径较大时,水可以作为一种提高分离效果的媒介。在密度不同的颗粒间的动量传递和动量差异是分离过程的主要推动力。

王海锋等^[15]采用阻尼式脉动气力分选装置研究电子废弃物中可回收组分的回收,试验采用自制的气流分选装置,分选装置法兰联接的多节柱状体,阻尼块安装在法兰处,即阻尼式脉动气流分选的加速减速区域可以通过调节改变。实验发现对于加入阻尼块的装置,有效分选的气流流速范围是 8.4~10.2 m/s,与传统气流分选装置(10.1~11.1 m/s)相比,加入阻尼块的装置不仅使有效分选流速的操作范围变宽,而且降低了有效分选流速。

密度分离操作简单,不易对周围环境造成二次污染。但是不能得到纯度较高的金属,需要进一步处理。密度分离不仅取决于颗粒之间的密度大小,同时也受到颗粒粒径和形状的影响,对废弃物的预处理提出更高的要求。

(2) 根据磁电差异性分选

电子废弃物包含铁磁体和有色金属或合金。电子废弃物破碎后,可以将金属物质从碎料混合物中分离出来。金属磁选是利用电子废弃物中各组分的磁性差异来实现分选,多用于除去废弃电路板中的铁磁性物质。静电分选是利用物质在高压电场中的电性差异实现分选的,对废弃物再生处理十分有效。物料通过高压电场中的电晕电极荷电,当所有颗粒与接地圆筒接触后,导体物料所带的电荷很快就消失,而非导体物料则能长时间地保留所带电荷。

印刷电路板经过粗破和细破后,金属与非金属基本解离。金属是以铜和铝为主的富集体(所含的铁

磁性物料已通过磁选分离出来),非金属主要是玻璃纤维和树脂、热固性塑料、碳化硅等,绝大部分属于绝缘材料,因此十分适合静电分选。

温雪峰等^[16]对金属在电路板中的存在状态进行了分析,并根据电路板的特点采用高效冲击破碎机实现金属与非金属的有效解离,通过调节滚筒静电分选机的参数,实现废弃电路板中金属富集体的有效回收。试验结果表明,插槽中的铝和铜在 5 mm 左右已经解离,电路板基板上的铜在 0.5 mm 左右基本获得解离,通过静电选,得到的 2 mm 粒级的金属富集体中,铜和铝的回收率分别达到 95% 和 90%,0.5 mm 粒级中的绝大部分金属也得到了回收。

静电分离有较高的回收能力,对能量的需要较低,且不会造成二次污染。同时分离效率只与物料之间的导电性有关,与颗粒的形状无关。但是与密度分离相同,不能得到纯度较高的金属,需要进一步处理。

3 热裂解

热裂解是指有机物在隔氧或缺氧的条件下加热分解的过程,是目前广泛应用于固体废弃物处理的一种有效方法。在热解过程中,将发生下述反应:(1)解聚,产生单体;(2)分子链断裂,产生低分子质量的材料;(3)饱和化合物产生,聚合物交链。最终生成 3 种产物:气体(不可凝的挥发物)、液体(可凝的挥发物)和固体(炭),3 种产物的相对比例在很大程度上取决于热裂解的反应方法和反应条件。

Lein Tangea^[17]报道了 Haloclean 热裂解过程。Haloclean 热裂解过程的目的是从电子废弃物的惰性和有价值的碎片中分离出溴添加剂。一个两级热化学处理装置将含有卤素的电子废弃物转化成清洁燃料和富含贵金属的残渣。温度从 250~450 °C,停留时间在 1~4 h 之间。产品的溴含量与裂解的温度有关,可以回收溴和产品油。

李飞^[18]选取电子废弃物塑料原料中的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚苯醚(PPO)、聚甲醛(POM)和印刷电路板为实验研究对象,对塑料原料进行元素分析和工业分析实验。结果表明电子废弃物塑料挥发分含量很高,占干基的 90% 以上,灰分很少,燃烬性好,含氧量差别很大。ABS 含氧量最少,仅为

2.82%; PPO 次之, 为 12.75%; POM 中氧含量很高, 达 55.11%。实验发现温度的提高有助于产气量的增加, ABS 和 POM 在 750 °C 到 850 °C 间产气量提高最快。而 PPO 则在 850 °C 到 950 °C 之间提高最快。950 °C 下, ABS、PPO、POM 的产气量分别为 391.15、418.43、497.08 mL/g。随着温度的提高, ABS、PPO 的单位体积产气的低位热值呈现减少的趋势, 但 POM 单位体积产气的低位热值却随着热解终温的升高而增加, 而且 3 种塑料的产气热值差别较大。在 850 °C 的热解终温下, ABS、PPO、POM 的单位体积产气的低位热值分别为 41500、22 350、17 300 kJ/m³。温度升高提高了产气量和气体转化率, 3 种塑料的单位质量的塑料产气低位热值都随着热解终温的升高呈现增加的趋势。

4 对已有研究的评价和前景展望

目前对于电子废弃物资源化的研究已经比较深入, 资源化方法包括火法处理、湿法处理、机械处理、热裂解等方法。火法回收和湿法回收适应的范围小, 效率低, 会对环境造成更加严重的二次污染, 需要结合其它技术应用。电子废弃物的机械处理方法包括电子废弃物的拆解、粉碎、物料的分选等处理过程。其主要优点在于污染小, 且可对电子废弃物中的金属及非金属等各种成分综合回收利用, 实现电子废弃物资源化的目的。近年来随着对环境保护的重视及电子产品中贵金属的使用逐渐减少的趋势, 电子废弃物的机械回收方法在电子废弃物资源化研究中逐渐占据主导地位。热裂解主要针对电子废弃物中的有机物。它是在一定的温度、压力和缺氧的条件下, 将有机物分解成气体、液体和固体, 回收过程污染性小, 产物具有很高的热值, 同时也可以继续生产相关的化学产品, 是一种环保和经济的方法, 该方法需要进一步研究完善。

由于电子废弃物数量多、组分复杂、处理困难, 应该利用流态化工程和粉体技术的基础理论, 研究开发电子废弃物超细颗粒的多级流化床高效分离方法。同时, 急需研究电子废弃物的大规模回收应用集

成技术, 特别应该重视资源回收利用与环境保护的有机结合, 以期切实有效地将这类危险废物变成二次资源, 减少其对环境的危害。

参考文献(References):

- [1] LEEG Goldberg. The advent of "green" computer design [J]. Computer, 1998(9): 16-19.
- [2] DIRK Boghe. Electronic scrap a growing resource [J]. Precious Metals, 2001 (7): 21-24.
- [3] ONORATO Danielle. Japanese recycling law takes effect [J]. Waste Age, 2001, 32(6): 25-26.
- [4] 段晨龙, 王海峰, 何亚群, 等. 电子废弃物的特点 [J]. 江苏环境科技, 2003, 16(3): 31-33
- [5] 毛玉如, 李兴. 电子废弃物现状与回收处理探讨 [J]. 再生资源研究, 2004(2): 11-14.
- [6] WINTER De, COURENEY K. From here to eternity: recycling hi-tech junk [J]. Waste Age, 2001, 32(3): 186-190.
- [7] JENS Brobeck Legarth, LEO Alting, GIAN Luca Baldo. Sustainability issues in circuit board recycling [J]. IEEE, 1995: 126-131.
- [8] JURGEN Ertel. Current technologies for the valorisation of PCB's and electronic waste [J]. IEEE, 1994: 279-282.
- [9] 王卓雅, 温雪峰, 赵跃民. 电子废弃物资源化现状及处理技术 [J]. 能源环境保护, 2004(5): 19-22.
- [10] 曹亦俊, 赵跃民, 温雪峰. 废弃电子设备的资源化研究发展现状 [J]. 环境污染与防治, 2003 (25): 289-292.
- [11] 李运清, 秦政萍, 席国喜. 废旧碱性二氧化锰电池特点和湿法再资源化研究 [J]. 环境科学与技术, 2006(29): 82-85.
- [12] 魏金秀. 废弃印刷线路板中金回收的试验研究 [D]. 上海: 东华大学, 2005.
- [13] ABDEL Mnim Altwaiq, MARION Wolf, RUDI van Eldik. Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 491: 111-123.
- [14] NUSRUTH Mohabuth, NICHOLAS Miles. The recovery of recyclable materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by using vertical vibration separation resources [J]. Conservation and Recycling, 2005, 45: 60-69.
- [15] 王海峰, 段晨龙, 温雪峰, 等. 电子废弃物资源化处理现状及研究 [J]. 中国资源综合利用, 2004 (3): 7-9.
- [16] 温雪峰, 范英宏. 用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究 [J]. 环境工程, 2004(22): 78-80.
- [17] LEIN Tangea, DIETER Drohmann. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants from legislation to separate-treatment thermal processes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, (88): 35-40.
- [18] 李飞. 电子废弃物处理技术与生命周期评价 [D]. 广州: 华南理工大学, 2004.