

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.010

废线路板典型利用处置技术污染防控研究进展

刘晓静, 吴玉锋, 李彬, 虞璐

(北京工业大学 循环经济研究院, 北京 100124)

摘要:废线路板的利用处置可以创造可观的经济效益并有效缓解资源压力,但同时也存在较大的环境风险,尤其是重金属与有机物污染不容忽视。在简述了废线路板机械物理法、湿法冶金、火法冶金、热解法等典型利用处置技术的环境健康风险的基础上,重点分析了重金属、有机污染物、溴化污染物、浸出尾液等特征污染物的排放特性、防控技术及管理政策,并提出了规范提升废线路板利用处置行业污染防控水平的相关建议,有利于促进该领域绿色发展。

关键词:废线路板;利用处置;污染防控;重金属;有机污染物

中图分类号:X76

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)10-0071-10

Research Progress on Pollution Prevention and Control of Typical Utilization and Disposal Technology of Waste Printed Circuit Boards

LIU Xiao-jing, WU Yu-feng, LI Bin, YU Lu

(Institute of Recycling Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Utilization and disposal of waste printed circuit boards (WPCBs) can create considerable economic benefits and effectively alleviate pressure of resources, but there are also greater environmental health risks, especially heavy metal and organic pollution. Environmental health risks of typical utilization and disposal technologies of WPCBs, such as physical method, hydrometallurgy, pyrometallurgy, and pyrolysis, were briefly described. On this basis, emission characteristics, prevention and control technologies and management policies of characteristic pollutants such as heavy metals, organic pollutants, brominated pollutants and leaching tail liquor were analyzed. Relevant suggestions were put forward to standardize and improve pollution prevention and control level of waste printed circuit board utilization and disposal industry, which is conducive to promoting the green development in this field.

Key words: waste printed circuit board (WPCBs); utilization and disposal; pollution prevention and control; heavy metal; organic pollutants

线路板作为电子产品的核心部件,其生产量和报废量随着电子信息工业的高速发展而迅猛增加。废线路板(waste printed circuit boards, WPCBs)主要包括生产边角料和废电器电子产品拆解废料,仅

2019 年我国线路板产量达 6.99 亿 m²,实际拆解处理废弃电器电子产品达到 8 300 万台左右^[1]。WPCBs 利用处置符合战略性资源安全的要求并且经济效益可观,不仅富含高价金属和稀贵金属,而且占比 2/3

收稿日期:2021-06-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902803);国家自然科学基金资助项目(42007126);固废资源化利用与节能建材国家重点实验室项目(SWR-2019-004)

作者简介:刘晓静(1996-),女,河南安阳人,硕士研究生;**通信作者:**李彬(1982-),男,吉林通化人,博士,副研究员

的非金属材料可用于生产纳米材料、催化剂、复合材料等增值产品^[2]。WPCBs中含有大量持久性有毒物质,主要涉及重金属和卤素阻燃剂两大类^[3]。《国家危险废物名录》(2021版)中明确规定WPCBs(包括已拆除或未拆除元器件的WPCBs)和处置过程中产生的废树脂粉属于危险废物。在WPCBs利用处置过程中,重金属、有机污染物(如二噁英)及副产物会通过废气、废液、废渣逐步释放到环境中,对生态以及居民产生较大环境健康风险^[4]。

由于WPCBs回收行业各企业水平良莠不齐,工艺技术丰富多变,为了更有效地对WPCBs利用处置过程中的污染进行精准防控,需熟悉其处置过程中的特征污染物的理化特性与排放特性,有效避免二次污染。本研究简述了WPCBs典型处置技术机械物理法、火法冶金、热解法和湿法冶金的环境健康风险,分析了特征污染物如重金属、有机污染物、溴化污染物、浸出尾液的排放特性以及防控技术和管理政策,提出了相关建议以规范提升WPCBs回收处置行业污染防控水平,促进该领域绿色发展。

1 WPCBs利用处置过程污染特征分析

1.1 典型利用处置技术与排污节点

1.1.1 机械物理法

机械物理技术常作为WPCBs处置的预处理技术,通过拆解、破碎和分选回收电子元器件、基板、金属和非金属材料。由于拆解过程需加热,电子元器件含有的重金属Hg、Pb、Sn及多氯联苯(PCBs)等危险成分,会挥发产生大量废气和颗粒物,其不当处置和废气无组织排放存在环境和健康风险^[5]。破碎分选通过磁选、电选、风选、重选和浮选等物理方法分离富集金属和非金属材料,其中干法会产生大量含尘废气,湿法会消耗大量水资源并产生含重金属的有机废水。

1.1.2 火法冶金

火法冶金是一种通过烧结、熔炼、吹炼、精炼、熔盐电解等方法在高温环境下分离富集金属的技术。发达国家对WPCBs利用处置多采用协同冶炼技术,中节能、大冶、瑞林、恩菲等中国企业也相继开展WPCBs协同冶炼技术攻关。WPCBs冶炼装备主要包括回转窑、流化床炉、富氧顶吹炉(艾萨炉、奥斯麦特顶吹炉、NRTS富氧顶吹熔池)、富氧侧吹熔池(侧吹浸没燃烧熔池)和卡尔多炉等^[6]。在高温富氧氛围下,有机物充分燃烧分解并提供热能,玻璃纤维等无机非金属材料以浮渣形态分离,熔炼金属经电解精炼后回收稀贵金属和金属铜。冶炼烟气中含有

的HCl、HBr、二噁英等污染物是该技术主要面对的环境问题。

1.1.3 热解法

WPCBs热解是在缺氧或无氧条件下加热至使有机组分裂解,富集金属并回收热解油气技术,主要包含惰性气氛热解技术、真空热解技术、熔盐热解技术、微波热解技术和催化热解技术等^[7]。热解渣富集金属后经过破碎分选或冶炼提纯后进一步回收有价组分。有机物质分解后形成热解气,不燃组分冷凝后形成以苯酚类物质为主的热解油,是合成酚醛树脂的理想原料^[8]。由于WPCBs中的卤族元素易进入热解油气,且工业上热解油气的分离与提纯技术尚未成熟,其污染问题不容忽视。

1.1.4 湿法冶金

湿法冶金是通过氧化还原、络合萃取等作用将目标金属转移至液相并分离提取的技术。湿法冶金技术适用于高价值电子产品的WPCBs以及含贵金属元器件的利用处置,主要回收Au、Ag、Pd、Pt等稀贵金属。常用方法包括氰化法、王水法、氨浸法、卤化法(碘化法、氯化法、溴化法)、硫代硫酸盐、硫脲法等^[9]。湿法冶金耗费大量水资源和化学试剂,浸出尾液成分复杂,包括酸/碱浸出液、精炼废水、重金属废液等,风险高且处置成本昂贵。

1.2 特征污染物与环境健康风险

1.2.1 重金属污染

重金属的元素密度大于 4.5 g/cm^3 ,其中Pb、Cd、Cr、Hg、As的生物毒性突出,是需优先控制的污染物。WPCBs中高含量的重金属Cu(20%)、Sn(4%)、Pb(2%)、Ni(2%)、Zn(1%)、Sb(0.4%)由于其形态分布、释放途径的差异表现出不同的环境风险。WPCBs中的Cu和Pb以酸溶/交换态为主要形式,在中性或酸性环境条件下容易释放,具有很高的环境活性^[10],加热拆解过程中PM₁₀中重金属含量 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd}$,其中Pb浓度可达到 $6.74\text{ }\mu\text{g/m}^3$ ^[11]。Pb和Sn属于强挥发性金属,加热脱锡易造成二次污染。Ni难以挥发且以残渣态存在于WPCBs中,处置后流向固相。在破碎及焚烧阶段,烟气颗粒的无组织排放和大气沉降导致重金属富集于空气、水体、河泥和土壤等环境介质中,造成WPCBs处置厂周边环境Cu、Ni、Pb及PAHs(多环芳烃)浓度严重超标^[12],对暴露在其中的职工与居民造成非致癌性健康风险^[13]。冶炼或热解处置WPCBs时,重金属通过迁移转化富集于冶炼灰渣及热解渣等固相中,致使其仍属危险废物,需妥善存放处置。

1.2.2 持久性有机物污染

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)因其高毒性、生物积累性、持久性以及远距离迁移性严重威胁环境安全和人体健康。在 WPCBs 热处置过程中以及场地环境中均能检测到 POPs 的释放,包括多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚、二噁英类似物等。

1) 多环芳烃

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种分子中含有两个及以上苯环以稠环形式相连的具有致癌致畸性的 POPs。WPCBs 不完全燃烧会导致 PAHs 排放,贵屿、清远和台州等电子垃圾拆解场地环境中均已检测到过高浓度 PAHs^[14],其居民致癌健康风险远高于平均水平。学者通过模拟加热拆解车间的 PAHs 排放时发现,WPCBs 烤板车间空气中大分子量 PAHs 浓度较低,主要以 3、4 环 PAHs 为主,PAHs 的释放量随温度升高而增大,可达到 96% 以上^[15-16]。

2) 多氯联苯

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是联苯上的氢原子被氯原子取代的二类 A 级致癌有机物,能干扰内分泌系统并具备神经毒性、生殖毒性和心血管毒性^[17]。PCBs 主要存在于颗粒相中释放,在 WPCBs 拆解工段污染较为严重。在正规 WPCBs 拆解场地,PCBs 的 32 种同系物均被检出,总体表现出高氯代 PCBs 浓度水平较低而低氯代(二至四氯)PCBs 浓度较高的排放特点^[18]。而在非正规 WPCBs 拆解场地,PCBs 污染严重,其周围居民暴露于 PCBs 的总致癌风险超过国际组织推荐的可接受风险水平^[19]。

3) 多溴联苯醚

多溴联苯醚(poly brominated diphenyl ethers, PBDEs)是线路板中应用最广的阻燃剂之一,可以干扰内分泌功能影响生殖发育,同时也是溴代二噁英等致癌物质的前驱物^[20]。WPCBs 在热处理过程中会释放 PBDEs,在典型电子废物拆解车间中,手工拆解颗粒相中 PBDEs 浓度达 57.7 ng/m³,而热拆解车间颗粒相中 PBDEs 浓度高达 156 ng/m³^[21]。在物理法中 PBDEs 主要流向为除尘灰和非金属材料,以非金属材料为原料制造的木塑增值产品中 PBDEs 浓度较原料有所增高;通过熔炼或热解处理,PBDEs 的去除率高达 95%,残余的 PBDEs 主要流向金属混料和热解产物^[22]。

4) 二噁英类似物

二噁英类似物(dioxin-like chemicals)由有机物

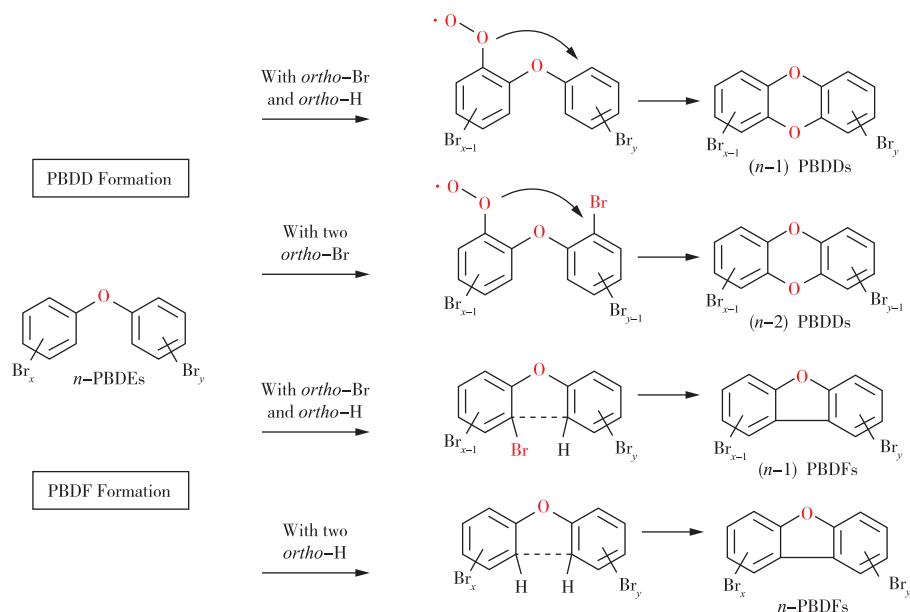
不完全燃烧产生,是具备二噁英活性的卤代芳烃化合物,包括二噁英(PCDD/Fs)、多溴代二苯并-对-二噁英(PBDDs)、多溴代二苯并呋喃(PBDFs)和其他混合卤代化合物。由于溴化阻燃剂的存在,WPCBs 处置过程中 PBDD/Fs 的释放浓度远高于 PCDD/Fs 浓度^[23]。PBDD/Fs 与 PCDD/Fs 相似且具有更强的生物富集性和致癌毒性,易引发心血管病、内分泌失调、免疫功能受损、精子异常等疾病^[24]。在加热拆解退锡阶段,无组织排放的 PCDD/s 浓度高于有组织排放。在燃烧过程中,当温度从 800 °C 升高到 1 200 °C 时,PPBD/Fs 总量呈先增加后减少的规律,1 200 °C 时基本保持不变;结合浓度变化,推测低溴取代的 PBDFs 主要由溴系阻燃剂的前驱物裂解反应得到,而高溴取代的 PBDFs 则主要由从头合成反应得到^[25]。学者通过热解试验发现,随着溴化程度的增加,多溴苯的产率增加,而 PBDD/Fs 的产率降低,高溴化 PBDEs 有利于打破醚键形成多溴苯,低溴化 PBDEs 则有利于转化为 PBDD/Fs^[26],生成途径如图 1 所示。

1.2.3 溴化物污染

WPCBs 中溴含量约为 5%~8% 左右,其溴化产物包括 HBr、金属溴化物等无机溴和 PBDD/Fs 等溴化有机物,存在腐蚀设备和危害环境健康的风险,是熔炼与热解的重点防控污染物。高温熔炼焚烧时溴的迁移转化特性和 PBDD/Fs 的生成排放特性之间并不存在明显的关联性^[27],经 1 200 °C 以上高温熔炼后几乎全部以无机溴的形态转移到烟气中,一定过氧系数下温度的提升有效驱动了 Br₂ 向 HBr 转变,不利于 PBDD/Fs 的产生^[28]。热解过程中,当温度低于 300 °C 时芳烃和石蜡是主要物质,占臭氧前体 VOCs 的 90%,热解温度的升高对应芳烃排放因子的比例降低;当温度超过 400 °C 时,溴化化合物(溴仿、溴苯酚和二溴苯酚)的排放因子更高^[29]。

1.2.4 浸出尾液污染

WPCBs 中的 Au、Ag、Pd、Pt 等稀贵金属主要通过湿法冶金的方式回收提纯,此过程消耗大量的酸、碱、萃取剂、络合剂等试剂,其浸出尾液表现出极强的酸性(或碱性),富含重金属、有机物、多种盐类等污染物,严重威胁生态环境安全。王水法利用硝酸盐酸的强氧化性剥离金属^[30]。氰化提金利用 CN⁻ 对稀贵金属离子超强的络合能力回收金属。氰化提金的尾液中含有 CN⁻、SCN⁻ 及各种金属的氰络合阴离子,难以低成本安全处置,对人体存在健康风险^[31]。

图1 PBDEs热解生成PBDD/Fs的途径^[26]Fig. 1 Formation pathways of PBDD/Fs from pyrolysis of PBDEs^[26]

2 WPCBs 处置污染防控技术

2.1 气体污染防控技术

2.1.1 颗粒物防控

重金属及有机污染物易赋存于颗粒物烟气中无组织排放,形成颗粒物污染。通过工艺创新可以在源头上有效避免颗粒物烟气产生。“无废城市”先进适用技术(第一批)指出,WPCBs低温物理削磨分离元器件技术通过喷水降温除尘,分离元器件破碎后通过水力摇床实现金属及非金属的分离回收,较常规破碎工艺PBDEs释放消减99.9%;WPCBs电子元器件自动拆解与资源化技术通过半自动化加料及多级破碎分选实现金属回收,通过PLC控制实现自动化操作并减少工人的职业暴露风险。

颗粒污染物末端控制需要配备合适的除尘装置,按捕集原理可分为过滤除尘器、电除尘器、机械除尘器和洗涤除尘器等。袋式除尘器利用纤维滤料捕集含尘气体中的固体颗粒物,除尘效率高且不受粉尘比电阻等特性的影响。活性炭吸附针对有机废气及重金属废气处理效果最好,但面临初期投资和运行成本相对较高以及吸附饱和和活性炭的处置问题。两者结合的活性炭吸附剂注射加袋过滤系统对VOCs吸附效果明显^[32]。WPCBs拆解破碎过程应配备负压气体收集装置,脱锡有机废气通过“消石灰喷吹+布袋除尘+活性炭吸附床”组合技术净化可达99%的脱除效率,干法破碎含尘废气可选用“旋

风除尘+脉冲袋式除尘”技术,效率可达99.5%^[33]。

2.1.2 熔炼烟气防控

先进工艺的选择有利于富含酸性气体(HCl、SO₂、HBr)、重金属烟尘和二噁英的熔炼烟气污染防控。重点行业二噁英污染防治技术政策规定再生有色金属生产鼓励采用富氧强化熔炼等先进工艺技术,宜采取机械分选等预处理措施分离原料中的含氯塑料等物质,鼓励利用煤气等清洁燃料。选择高温高级熔炉可减少污染物产生,高炉、袖珍熔炉(全封闭)、顶吹式转炉、密封埋弧电炉以及艾萨熔炉被认为是熔炼与还原工艺的最佳可行技术,吹炼最佳可行技术包括完全封闭的顶吹式转炉和卧式转炉。2020年国家先进污染防治技术目录中推荐富氧顶吹熔池熔炼技术为WPCBs处置示范技术。

从过程控制看,阻滞剂的投放可以抑制二噁英的生成。焚烧过程中将23 μm(600目)钙基阻滞剂喷入750℃烟气中二噁英类总量可降低78.7%^[34],钙基复合氧化物(CaO、MgO、CeO₂、BaO、γ-Al₂O₃)均是碱性物质,能与酚类前驱体发生中和反应,从而阻滞Ullman反应,减少二噁英的生成。1200℃高温燃烧可避免二噁英生成,为防止末端再合成要保证二燃室出口烟气温度不低于850℃,出口尾气残氧含量为6%~8%^[35]。从末端治理看,WPCBs处置的熔炼炉、精炼炉等应配备覆膜袋式等高效除尘设施和脱硫设施。烟气经二燃室燃烧后可采用“骤冷+布袋除尘+两级碱液喷淋+活性炭吸附”的方

式净化排放。二噁英与重金属经布袋除尘捕捉和活性炭吸附后,烟气污染得到有效控制。

2.1.3 热解气防控

溴化有机物和 HBr 是热解气中的主要污染物,固溴技术是热解气污染防控的研究重点。在 WPCBs 热解回收过程中,加入催化剂或者与其他物料共同热解对于溴的固定有明显效用。在 FR4 型 WPCBs 热解过程中,金属氧化物 ZnO 和 La₂O₃ 的添加可以有效抑制溴化有机物和 HBr 的合成^[36]。HAO 等^[37]发现,在 WPCBs 热解气中存在明显的溴化特征吸收峰,但添加 40%煤粉共同热解后溴化物的吸收峰不明显。另外,合理的预处理技术有助于固定重金属和溴:酸浸后热解产物中重金属铜显著减少 92.4%;NaOH 预处理后热解,固溴效率高达 53.6%^[38]。从末端控制角度看,热解气可就地回收热能并冷凝回收热

解油,热解不凝气进入烟气处理系统经过二燃、脱硝、换热、除酸、除尘和碱液喷淋等工艺后达标排放。

2.1.4 酸性废气防控

酸性废气(NO_x,SO₂,卤化氢)的污染防控技术主要包括 SCR/SCRN 脱硝、干法脱硫、碱液喷淋、活性炭吸附等(表 1)。吸附法包括物理吸收和化学吸收,典型吸收设备包括喷淋塔、湍流塔、气泡塔、板式塔等^[39]。根据烟气中 S 或 Br 含量的不同,WPCBs 熔炼烟气经脱硝二级碱液喷淋后,生成 H₂SO₄ 或 NaBr 并进入副产品制备系统,环保经济可行。针对 NO_x 废气,一般采用“三级还原吸附—活性炭吸附—达标排放”处理工艺,还原吸附法可使用 NaOH、NaS、弱酸性尿素等。针对湿法冶金的氰化氢废气,可选用次氯酸钠和氢氧化钠混合液或硫酸亚铁作为吸收液净化处理^[40]。

表 1 WPCBs 处置气体污染防控技术

Table 1 Prevention and control technology of gas pollution in WPCBs disposal

技术类型	防控技术	防控对象	技术特点
源头控制	工艺创新	颗粒物、烟气	清洁生产,减少污染产生
	富氧熔炼	二噁英	富氧避免二噁英生成
	阻滞剂	二噁英	脱除效率高,经济可行
过程控制	固溴技术	溴化污染物	共热解协同处置固废
	布袋除尘	颗粒物	高效除尘,不适合高温高湿废气
	电除尘	颗粒物	高效除尘,要求粉尘电阻,投资大
末端治理	SCR 脱硝	酸性废气	高效脱硝,工作温度低,成本高
	碱液喷淋	酸性废气	经济高效,具有副产品收益
	活性炭吸附	有机重金属废气	净化吸附效果好,成本低

2.2 液体污染防控技术

2.2.1 热解油防控

WPCBs 热解油是芳香烃类有机物混合物,60%以上的成分为苯酚及其同系物。但由于热解油中含有 N、S、Br 会危害环境并影响后续资源化产品的安全性,需对热解油进行脱卤除溴。添加合适的催化剂或金属氧化物有利于热解油脱溴轻质化,显著提升其燃烧性能。在 600 ℃热解条件下,添加投料比为 1~1.5 的活性 Al₂O₃ 可获得轻质油的最佳收率,加氢后可做燃料使用;投料比为 2.0 时脱溴效果良好,轻质油含高比例苯酚可用作生产酚醛树脂等化学品^[41]。在 WPCBs 热解过程中加入 Fe₃O₄ 和 4A 沸石(碱金属硅铝酸盐),热解油产率可提高 30%,有机溴含量可降至 10.45 mg/g,燃烧性能大幅提高,其热值达 33.27 MJ/kg^[42]。KIM 等^[43]将 WPCBs 与热塑性塑料、高密度聚乙烯和聚丙烯在 HZSM-5 和 HY 催化下共热解,HY 较 HZSM-5 有更好的脱溴效果。纳米零价铁与金属 Ni 对 WPCBs

热解产物产量具有协同作用,500 ℃下 Ni 颗粒可将热解油产率从 50.1%降至 29.1%并增加气产率 9.6%;纳米零价铁与 Ni 颗粒有利于芳香族化合物生产并促进溴化物向 HBr 转变,脱溴性能优异^[44]。

2.2.2 浸出尾液防控

传统湿法冶金毒害性污染较大,探索新型浸金体系,寻找合适的氧化剂与络合剂对浸出尾液污染防控至关重要。近年来,部分学者针对该领域进行了系统研究,取得了突破。王志科等^[45]通过硫氰酸盐—双氧水浸金体系回收 WPCBs 中的 Au 和 Ag,其浸出率分别超过 90%和 79%,Pb 浸出率为 9.7%。LI 等^[46]使用环境友好的甘氨酸溶液对 WPCBs 进行浸出,并研究了肼还原、硫化物沉淀和溶剂萃取三种方式对 Cu 和稀贵金属的回收率。CHOI 等^[30]使用微波辅助的方法在双相王水—离子液体系统中选择性分离 WPCBs 中的金,Au(Ⅲ)和 Cu(Ⅱ)的萃取率分别为 95.50%和 1.26%,硫脲对金反萃回收率达 96.74%±2.19%。XIU 等^[47]

采用“超临界预处理+酸浸”方式回收 WPCBs 中多种金属,经超临界水氧化预处理后,Cu 和 Pb 回收率显著提升,分别达到 99.8%和 80%;经超临界水解聚法预处理后,所有金属回收率提高,440℃下可回收 90%以上的 Sn、Zn、Cr、Cd、Mn。

对于成分复杂的浸出废液和其他废水,其末端处置的方法主要包括化学沉淀法、离子交换法、全膜法、电化学氧化法、MVR 蒸发等。化学沉淀法通过投加化学药剂与废液中的金属离子生成不溶于或难溶于水的化合物沉淀析出,常见沉淀剂包括石灰、硫化物、钡盐等^[48]。离子交换树脂对 Cu^{2+} 等金属离子具有选择吸附特性,故离子交换法适用于富含

Cu^{2+} 和其他重金属废液的净化^[49]。全膜法将不同的膜工艺(超滤、微滤、RO 反渗透、EDI 等)结合在一起,无需酸碱再生,适合 WPCBs 企业综合废水和络合废水的处置,提高中水回用率,保证浓水达标排放。WON 等^[50]研究比较了混凝沉淀、离子交换、反渗透 RO 技术对氢氟酸废水的处理效果,表明“石灰预处理+RO 技术”为最佳可行性技术。电化学氧化法依据其超强氧化还原能力可清洁有效地处理有机废水和铜络合废水^[51]。MVR 蒸发技术对废液进行蒸发结晶,回收盐类并提高冷凝水质量。WPCBs 处置废液污染防治技术如表 2 所示。

表 2 WPCBs 处置液体污染防治技术

Table 2 Prevention and control technology of liquid pollution in WPCBs disposal

技术类型	防控技术	防控对象	技术特点
过程控制	催化剂/共热解	溴化物污染	热解油脱溴轻质化,便于深加工
	浸出体系优化	浸出液污染	绿色环保,浸出率和应用有待提高
末端治理	改性再生	热解油	资源化,产品性能有待提高
	化学沉淀	重金属酸碱废水	重金属去除效果高,操作简单成本低
	离子交换法	重金属废水	选择性净化富集金属,存在二次污染
	全膜法	络合废水	浓缩盐分,分离有机物
	电化学氧化	重金属有机废水	污染降解彻底,清洁友好
	MVR 蒸发	综合废水	蒸发结晶回收盐,冷凝水生产回用

2.3 固体污染防治技术

2.3.1 非金属材料防控

WPCBs 处置过程中产生的非金属材料主要包括玻璃纤维、热固性环氧树脂、各种阻燃物和添加剂。废树脂粉属于 HW13 类危险废物,但已经进入运输填埋的豁免清单,并且有越来越多的单位开始利用废树脂粉制备脂塑型复合材料、建筑材料、催化剂、粘合剂等产品^[52],但再生产品的使用性能和安全性有待进一步提高。郑炯莉等^[53]将废树脂粉和玻璃纤维作为增强材料,采用熔融共混方法制备聚丙烯复合材料,其产品拉伸强度和弯曲强度大幅增加,但韧性有所下降。HU 等^[54]使用 WPCBs 溴化环氧树脂粉末为原料,配合二硫化碳和氢氧化钠制备的新型螯合树脂对重金属离子具有良好的吸附作用。WPCBs 中的玻璃纤维可替代部分造渣剂进入粗铜熔炼工序,形成稳定的硅酸盐炉渣。炉渣经炉前水淬后形成成分稳定的水淬渣,可作为水泥活性混合料、添加剂、除锈剂外售。

2.3.2 重金属尾渣防控

WPCBs 典型处置技术均会产生不同污染程度的重金属尾渣,其无害化处置与资源化技术日益应用广泛。尾渣中的重金属在堆放填埋条件下容易浸出,存在环境风险,可通过高温热处理、水热法、固化/稳定

化、生物/化学浸提等技术进行无害化处置^[55]。提取过稀散金属的尾渣在高温下水淬急冷后出现玻璃体结构,具备火山灰活性,可用于混凝土和砂浆的活性掺合料;尾渣中 Fe_2O_3 等金属氧化物含量相对较高,可用作煅烧水泥熟料。冶炼渣中硅含量约为 20%,将尾渣与氢氧化钠混合并低温冶炼后,尾渣中的硅生成可溶解在水中的硅酸盐,是制备二氧化硅的理想来源^[56]。氰化尾渣富含稀贵金属和氰,具有二次回收价值,通过酸浸法、氯化法、磁化焙烧法、熔炼法等技术可有效回收金和铁并实现无害化处置。WAN 等^[57]在设计的高温 SO_2 烟气热力学条件下,对冶炼渣进行硫酸化焙烧和水浸提取回收了 Co、Ni 和硫酸铜盐,同时分离氧化铁。WPCBs 处置固体污染防治技术如表 3 所示。

表 3 WPCBs 处置固体污染防治技术

Table 3 Prevention and control technology of solid pollution in WPCBs disposal

技术类型	防控技术	防控对象	技术特点
	冶炼造渣	玻璃纤维	固废再利用,经济可行
	产品再生	废树脂粉	固废资源化,产品性能有待提高
末端治理	无害化处置	重金属尾渣	固废无害化,二次污染或成本高
	建材再生	重金属尾渣	固废资源化,经济可行
	焙烧浸出	重金属尾渣	金属再回收,但易造成二次污染

3 WPCBs 污染防控相关法规

早在1990年我国就签署了《巴塞尔公约》,参与到全球危险废物跨境转移污染控制中,电子废物以及WPCBs的污染转移受到关注。2004年我国履约《斯德哥尔摩公约》,WPCBs处置行业的POPs开始受到关注管控。中国版RoHS在2006年出台,并于2016年修订发布2.0版本《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》,全面限制Pb、Hg、Cd、Cr、多溴联苯(PBB)、PBDE等有害物质在电子产品中的使用。2008年出台的《废弃电器电子产品回收处置管理条例》明确提出,国家鼓励和支持电子废弃物的再生资源化研究,减少或者消除其危害成分。同期,《废弃家用电器与电子产品污染防治技术政策》《电子废物污染环境防治管理办法》《废弃电器电子产品处理资格许可管理办法》等一系列电子废物处置指导文件与污染防治管理办法相继出台实施,电子废物的污染防治日益受到国家重视。

随着2018年全面禁止电子废物作为原料进口,京津冀大气污染传输通道“2+26”城市及特殊地区的企业执行污染物特别排放限值等一系列环保措施的实施,以及进行《排污许可管理办法(试行)》、《环境保护税法》等环保改革,我国环境污染防治力度再次加码,WPCBs利用处置行业的污染防治受到挑战。但由于目前WPCBs处置行业工艺复杂多变,目前尚未有针对性的WPCBs污染防控政策标准。WPCBs再生铜回收及稀贵金属冶炼的污染防治仍执行《重点行业二噁英污染防治技术政策》和《再生铜、铝、铅、锌工业污染排放标准》(GB 31574—2015)等有色金属冶炼、危险废物处置、电镀等相近行业的污染控制标准。

4 总结与展望

WPCBs利用处置资源化经济效益可观,其污染防控有助于提升环境效益与社会效益,对于社会可持续发展以及2060年实现碳中和愿景目标具有重要意义。先进处置技术如协同冶炼、热解可以有效实现碳的固定和能源投入的减少,大幅度减少温室气体排放;污染控制及绿色化学品的使用缩短优化了工艺全流程,最终实现碳减排。今后应重点从污染机理研究、技术装备研发及环境管理多方面提升WPCBs利用处置污染防控水平,促进其绿色发展。

1) 深入污染机理研究,加强污染监测控制

WPCBs处置过程污染物种类繁多,其污染防控首先需要重点关注研究重金属、POPs、溴化物等典型污染

物的形成机理与迁移转化规律,从而控制反应条件在源头扼制污染产生。其次要加强污染物检测与监测能力。WPCBs处置过程中应设置自动监控设备,智能控制全流程关键点,实现重要指标的可视化。部分污染物如溴代二噁英不易检测分析且存在不确定性风险危害,其机理研究与检测技术研发是今后的研究重点。

2) 加快技术筛选升级,提升污染控制装备

WPCBs资源化产物丰富多样,包括电子元器件、树脂粉、锡块、溴盐、粗铜、精铜、稀贵金属等,与此相对应的工艺技术复杂多变,水平良莠不齐。基于此,应加快对WPCBs处置技术的筛选升级,从经济效益、环境污染、社会影响多个维度进行综合评价,淘汰落后污染工艺,鼓励高水平技术的研发升级。污染控制方面应依据《产业结构调整指导目录》加强环保装备技术的研发与提升,针对工艺特点研发应用多污染物联合治理技术装备,实现SO₂、NO_x、粉尘、重金属及二噁英等废气的协同治理,优先考虑固废、污液的资源化处置并最终达到安全减量化。

3) 制定技术规范标准,加强环境监督管理

目前尚无针对性的WPCBs回收处置及污染防控技术标准,有关部门及组织应结合实际情况积极完善相关技术标准,对WPCBs的处置工艺、装备参数、污染排放等提出要求以规范行业发展;加强监督管理,对WPCBs的污染进行动态追踪记录;扩大监管范围,将不在基金补贴范围内、只淘金不治污的中小公司及作坊纳入监管范围,督促技术升级或整改取缔以消除灰色地带。

参考文献

- [1] 中国家用电器研究院. 中国废弃电器电子产品回收处理及综合利用行业白皮书2019[R]. 北京:中国家用电器研究院,2020.
CHEARI. White paper on WEEE recycling industry in China 2019[R]. Beijing:CHEARI,2020.
- [2] ZENG X L, GONG R Y, CHEN W Q, et al. Uncovering the recycling potential of “new” WEEE in China[J]. Environmental Science & Technology,2016, 50(3):1347-1358.
- [3] 毛佳迪,马维宇,吴军莲,等. 废线路板处理工艺中持久性有毒物质环境释放征[J]. 环境监控与预警,2019,11(3):6-11.
MAO J D, MA W Y, WU J L, et al. Environmental release characteristic of PTS in waste circuit board treatment process[J]. Environmental Monitoring and Forewarning,2019,11(3):6-11.
- [4] 周启星,林茂宏. 我国主要电子垃圾处理地环境污染与人体健康影响[J]. 安全与环境学报,2013,13(5):122-128
ZHOU Q X, LIN M H. Environmental pollution and

- the influence on human health of major e-waste recycling and treating sites in China[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(5): 122-128
- [5] 纪昂, 王建波, 郭杰, 等. 废旧电路板加热拆解过程中颗粒物的排放及其在人体呼吸系统的沉积特征[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(6): 583-587.
- JI A, WANG J B, GUO J, et al. Particulate matter emission and deposition characteristics in human respiratory system during waste printed circuit boards heating and disassembling process[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(6): 583-587.
- [6] 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 C, XU X F, LI M, et al. Technology and equipment of waste printed circuit board treat by side-blown bath smelting process[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(9): 87-91.
- [7] 黎敏, 李冲, 徐小锋, 等. 废线路板热解处理技术和装置发展现状[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(9): 18-27.
- LI M, LI C, XU X F, et al. Development status of waste circuit board pyrolysis treatment technology and equipment [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(9): 18-27.
- [8] GUO J, LUO X M, TAN S F, et al. Thermal degradation and pollutant emission from waste printed circuit boards mounted with electronic components[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121038. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2019. 121038.
- [9] MISHRA G, JHA R, RAO M D, et al. Recovery of silver from waste printed circuit boards (WPCBs) through hydrometallurgical route: A review [J]. *Environmental Challenges*, 2021, 4: 100073. DOI: 10. 1016/j. envc. 2021. 100073.
- [10] 赵国华, 罗兴章, 黄卓辉, 等. 废弃线路板中重金属形态分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 2798-2803.
- ZHAO G H, LUO X Z, HUANG Z H, et al. Speciation distribution characters of heavy metals in waste printed circuit boards[J]. *Environment Science*, 2009, 30(9): 2798-2803.
- [11] 谭淑妃, 郭杰, 许振明. 废电路板热拆解过程中颗粒污染物的排放特征[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(12): 74-80.
- TAN S F, GUO J, XU Z M. Emission characteristics of particulate pollutants from the thermal disassembly of waste printed circuit boards[J]. *Environment Science & Technology*, 2019, 42(12): 74-80.
- [12] 周啸宇. 印刷电路板生产、回收拆解及废弃堆置过程中重金属与溴系阻燃剂的污染、释放规律及人体暴露研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- ZHOU X Y. Pollution, occurrence and emission of heavy metals and brominated flame retardants in printed circuit board production, recycling and disposal processes and human exposure assessment [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [13] 姚敏, 吴俊锋, 冷湘梓, 等. 电子废物拆解企业污染物排放的污染特征及风险评估[J]. *环境工程*, 2018, 36(11): 127-132.
- YAO M, WU J F, LENG X Z, et al. Characteristics and risk assessment of pollutants in electronic waste disassembling enterprises[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(11): 127-132.
- [14] 顾卫华, 姚海燕, 白建峰, 等. 浙江台州典型电子废弃物无序拆解区土壤多环芳烃污染风险评估[J]. *中国环境管理*, 2019, 11(1): 67-71.
- GU W H, YAO H Y, BAI J F, et al. Risk assessment of soil polycyclic aromatic hydrocarbons pollution at a typical informal e-waste dismantling site in Taizhou, Zhejiang [J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2019, 11(1): 67-71.
- [15] 银梦思, 李英顺, 杨义晨, 等. 电子废弃物受热过程中多环芳烃(PAHs)的释放机制研究[J]. *环境工程*, 2018, 36(6): 140-144.
- YIN M S, LI Y S, YANG Y C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons emission from electronic waste during thermal process[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(6): 140-144.
- [16] CHEN H J, MA S T, YU Y X, et al. Seasonal profiles of atmospheric PAHs in an e-waste dismantling area and their associated health risk considering bioaccessible PAHs in the human lung[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683: 371-379.
- [17] PENG F J, HARDY E M, MEZZACHE S, et al. Human exposure to PCBs, PBDEs and bisphenols revealed by hair analysis: A comparison between two adult female populations in China and France [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 225425. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2020. 115425.
- [18] 穆熙, 李尧捷, 曹红梅, 等. 中国西部某规模化电子垃圾拆解厂多氯联苯排放污染特征及职业呼吸暴露风险[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2800-2810.
- MU X, LI Y J, CAO H M, et al. Pollution characteristics and occupational inhalation exposure risks of PCBs in a formal and scaled e-waste dismantling plant, Western China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(8): 2800-2810.
- [19] 杨彦, 于云江, 李定龙, 等. 电子废弃物拆解场多氯联苯含量及健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(4): 727-735.
- YANG Y, YU J Y, LI D L, et al. Concentration and

- health risk assessment of PCBs in e-waste dismantling field[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(4): 727-735.
- [20] GUO J, ZHANG R, XU Z M. PBDEs emission from waste printed wiring boards during thermal process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 2716-2723.
- [21] CHEN Z Y, LUO X J, ZENG Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers in indoor air from two typical e-waste recycling workshops in Southern China: Emission, size-distribution, gas-particle partitioning, and exposure assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123667. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123667.
- [22] 张迪. 废旧印刷电路板资源化过程中的 PBDEs 排放特征研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- ZHANG D. Study on emission characteristics of PBDEs in the process of recycling waste printed circuit boards[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [23] ZHOU Y X, LIU J S. Emissions, environmental levels, sources, formation pathways, and analysis of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25: 33082-33102.
- [24] WU G L, SUN Y Z, XIE J H, et al. Research on pollution prevention and control BAT of PCDD/Fs in secondary copper industry [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 308-311.
- [25] 谷超. 印刷线路板焚烧过程中含溴污染物的排放试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- GU C. Experimental study on brominated pollutants emission in waste printed circuit board combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [26] LIANG J H, LU G N, WANG R, et al. The formation pathways of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) from pyrolysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Effects of bromination arrangement and level[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123004.
- [27] 闫鹏. 废弃印刷线路板高温燃烧时溴的迁移转化特性和溴代二噁英的排放特性试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- YAN P. Experimental study on the transformation and conversion characteristics of bromine and PBDD/Fs emission in waste printed circuit boards combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [28] NI M J, XIAO H X, CHI Y, et al. Combustion and inorganic bromine emission of waste printed circuit boards in a high temperature furnace [J]. *Waste Management*, 2012, 32(3): 568-574.
- [29] LIN K H, CHIANG H L. Liquid oil and residual characteristics of printed circuit board recycle by pyrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 258-265.
- [30] CHOI J W C, BEDIAKO J K B, KANG J H, et al. In-situ microwave-assisted leaching and selective separation of Au(III) from waste printed circuit boards in biphasic aqua regia-ionic liquid systems [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117649. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117649.
- [31] 李历铨, 郑洋, 李彬, 等. 我国再生铜产业污染排放识别与绿色升级对策[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(1): 133-138.
- LI L S, ZHENG Y, LI B, et al. The identification of pollution emission for China's secondary copper industry and upgrading green countermeasures [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(1): 133-138.
- [32] MA X W, LV H, YANG L J, et al. Removal characteristics of organic pollutants by the adsorbent injection coupled with bag filtering system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124193. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124193.
- [33] 苏伟健, 徐绮坤, 黎碧霞, 等. 工业源重点行业 VOCs 治理技术处理效果的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(增刊 1): 518-522, 451.
- SU J W, XU Q K, LI B X, et al. Research on effects of key industrial VOCs treatment methods[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(S1): 518-522, 451.
- [34] 杨帆, 黎烈武, 童东革, 等. 钙基复合氧化物对五氯酚生成二噁英的阻滞作用[J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1439-1445.
- YANG F, LI L W, TONG D G, et al. Inhibition of calcium-based composite oxide on PCDD/Fs formation from PCP[J]. *Environmental chemistry*, 2015, 34(8): 1439-1445.
- [35] 刘风华, 黄文, 丁勇, 等. 富氧顶吹熔池熔炼处理废线路板初探[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(9): 92-96.
- LIU F H, HUANG W, DING Y, et al. Study on treatment of waste printed circuit board by oxygen enrichment top blowing bath smelting[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(9): 92-96.
- [36] TERAOKA O, OHASHI R, HIRASAWA M. Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103: 216-221.
- [37] HAO J, WANG H F, CHEN S H, et al. Pyrolysis characteristics of the mixture of printed circuit board scraps and coal powder[J]. *Waste Management*, 2014, 34(10): 1763-1769.
- [38] SHEN Y F. Effect of chemical pretreatment on pyrolysis of non-metallic fraction recycled from waste printed circuit boards[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 537-543.
- [39] 王治民, 孙建薇, 张吉, 等. 废旧线路板回收的污染防治技术综述[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(8): 61-64, 111.

- WANG Z M, SUN J W, ZHANG J, et al. Review of pollution prevention technology for waste printed circuit board recycling [J]. *Environment Science and Management*, 2014, 39(8): 61-64, 111.
- [40] 王超, 王宗雄. 浅谈电镀废气的治理[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(1): 24-28.
- WANG C, WANG Z X. Discussion on treatment of waste gases discharged from electroplating [J]. *Electroplating & Finishing*, 2014, 33(1): 24-28.
- [41] WANG Y, SUN S Y, YANG F, et al. The effects of activated Al_2O_3 on the recycling of light oil from the catalytic pyrolysis of waste printed circuit boards[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 98: 276-284.
- [42] YE Z W, YANG F, LIN W X, et al. Improvement of pyrolysis oil obtained from co-pyrolysis of WPCBs and compound additive during two stage pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 135: 415-421.
- [43] KIM Y M, HAN T U, KIM S, et al. Catalytic co-pyrolysis of epoxy-printed circuit board and plastics over HZSM-5 and HY[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168: 366-374.
- [44] 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.
- [45] 王治科, 郭翔, 叶存玲. 硫氰酸盐—双氧水体系回收废电路板中的金[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015(1): 57-61.
- WANG Z K, GUO X, YE C L. Recovery of gold from waste circuit board by thiocyanate-oxygen water system[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2015(1): 57-61.
- [46] LI H, ORABY E, EKSTEEN J. Recovery of copper and the deportment of other base metals from alkaline glycine leachates derived from waste printed circuit boards (WPCBs) [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 199: 105540. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105540.
- [47] XIU F R, QI Y Y, ZHANG F S. Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process[J]. *Waste Management*, 2013, 33(5): 1251-1257.
- [48] 王瑶, 朱佳, 赖柳树. 絮凝工艺处理线路板重金属废水优化研究[J]. *给水排水*, 2013, 49(3): 143-146.
- WANG Y, ZHU J, LAI L S. Study on optimization of flocculation process for treatment of circuit board heavy metal wastewater [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, 49(3): 143-146.
- [49] 邱胤轩, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 协同萃取法分离和回收废水中重金属离子的研究现状[J]. *稀有金属*, 2015, 39(8): 749-758.
- QIU Y X, YANG L M, HUANG S T, et al. Progress in separation and recycle of heavy metals from wastewater by synergistic solvent extraction method [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(8): 749-758.
- [50] WON C H, CHOI J, CHUNG J. Evaluation of optimal reuse system for hydrofluoric acid wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239-240: 110-117.
- [51] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 677-696.
- HU C Z, LIU H J, QU J H. Research progress of electrochemical technologies for water treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(3): 677-696.
- [52] NEKOU EI R K, TUDELA I, SAHAJWALLA F P A V. Current trends in direct transformation of waste printed circuit boards (WPCBs) into value-added materials and products [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2015, 24: 14-24.
- [53] 郑炯莉, 李颖, 苑文仪, 等. 废电路板再生材料制备聚丙烯复合材料性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(2): 196-201.
- ZHENG J L, LI Y, YUN W Y, et al. Study on properties of polypropylene composites prepared from waste printed circuit board recycled materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(2): 196-201.
- [54] HU X Y, BU J Q, YUAN L, et al. A new chelating resin from waste printed circuit board powder [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 199(3): 935-939.
- [55] 李文瀚. 危险废物焚烧过程中重金属与氟的迁移转化及污染控制机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- LI W H. Mechanism study on the transfer and pollution control of heavy metals and fluorine in the incineration of hazardous wastes [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [56] WANG Q M, LI Z C, LI D, et al. A method of high-quality silica preparation from copper smelting slag [J]. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 2020, 72: 2676-2685.
- [57] WAN X B, PEKKA T, SHI J J, et al. A potential industrial waste-waste co-treatment process of utilizing waste SO_2 gas and residue heat to recover Co, Ni, and Cu from copper smelting slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125541. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125541.