

电选法回收废印刷线路板中金属 Cu 的研究

马俊伟¹, 王真真¹, 李金惠²

(1. 北京师范大学环境学院, 北京 100875; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用破碎机和高压电选机对废印刷线路板中金属 Cu 进行回收。结果表明, 破碎产物粒度 < 0.9mm 时金属的单体解离度较高, 可以作为分选的原物料。物料在电选过程中的动力学分析表明, 影响电选效果的主要因素为电极电压、滚筒转速、电晕电极距及物料粒度。经正交实验优化影响参数后, - 0.9 + 0.074mm 粒级的破碎产物一次电选所得精料中 Cu 的富集情况较好, Cu 品位由 32.0% 富集到 63.6%, 回收率为 78.7%。

关键词: 废印刷线路板; 破碎; 动力学分析; 电选

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)09-1895-06

Study on Recovery of Copper from Waste Printed Wiring Boards by Electrostatic Separation

MA Jun-wei¹, WANG Zhen-zhen¹, LI Jin-hui²

(1. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Recovery of Cu from waste printed wiring boards (PWBs) was studied by crushers and electrostatic separator. The results of pulverizing experiment show that liberation degree of metal is higher in grain size - 0.9 + 0.074mm, the product of this grain size can be used as raw material in electrostatic separation. The main factors that influence electrostatic separation are found by dynamic analysis of particles in course of electrostatic separation, it conclude electrode voltage, roller rotate speed, electric coronary polar distance and granularity of particles. The - 0.9 + 0.074mm pulverizing product is separated through single stage electrostatic separation after optimizing influence factors. Result shows that the enrichment condition of Cu in fine material is good, Cu could be concentrated from 32.0% to 63.6%, and recovery ratio is 78.7%.

Key words: waste printed wiring boards; pulverize; dynamics analysis; electrostatic separation

废印刷线路板中含有大量金属和有害成分, 若不进行妥善处置会严重污染环境; 若对其中含有的金属铜等有价值成分进行资源化回收利用, 则可以实现节省资源和减轻环境污染双重目的。相对于火法冶金、湿法冶金等废印刷线路板处理技术, 机械处理技术不需要考虑产品干燥和污泥处置等问题, 产生的残余物质少, 二次污染相对较小, 顺应目前市场和环境对回收处理技术的要求。因此机械技术从环境和经济角度来说是较好的处理方法。

机械处理技术采用的主要是物理方法, 首先通过破碎实现废印刷线路板中的金属与非金属的解离, 然后根据所含各金属和非金属材料的物理性能(密度、导电性和磁性等)的不同, 利用不同的分选方法将这些材料加以分离。废印刷线路板的机械处理方法包括拆解、破碎、风力分选、磁选、筛分、涡流分选、电选等^[1, 2]。本文采用破碎机和高压电选机对废印刷线路板中金属 Cu 的回收进行研究, 通过分析物料在电选过程中的动力学行为得到影响电选效果的参数, 并进行正交实验对电选的各个影响参数进

行优化。

1 材料与方法

1.1 试验设备及材料

破碎的目的—是使废印刷线路板中的金属与非金属在尽可能粗的粒度下实现单体解离, 这样可以避免过粉碎, 节省能耗, 降低成本, 利于后续分选过程^[3]; 二是为分选准备合适的物料。物料的解离情况显著影响着后续的分选过程和回收产品的质量, 破碎情况还会影响回收厂的能耗, 因此破碎是废印刷线路板机械分离技术中的关键。

本研究采用 SRC300 型辊式破碎机进行粗碎, HYD 型剪切式破碎机进行细碎, 采用 8411 型电动振筛机对破碎产物进行分级。

对于电子废物的电选处理工艺, 国内外应用较多的为高压滚筒型电选机^[3~8]。本研究采用

收稿日期: 2005-07-16; 修订日期: 2005-09-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644020)

作者简介: 马俊伟(1971~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废物的管理、处理处置与资源化, E-mail: jwma@bnu.edu.cn

YD3140-111 型电晕-静电复合电极高压电选机。

实验所用废印刷电路板主要是带有元器件的废计算机主板。

1.2 实验方法

首先将废印刷电路板中的有毒有害元器件拆解下来,目的是为了防止这些元器件产生的污染和保护刀具不使其过度磨损.然后将拆解后的废印刷电路板投入 SRC300 型破碎机进行粗碎,粗碎后产物投入 HYD 型破碎机中进行细碎,选用 4mm 出料筛网,破碎后的产物使用振筛机分为 5 个级别进行分析.选用单体解离度较高的粒级进行电选正交试验.

破碎试验评价指标为金属的单体解离度和金属品位,电选试验评价指标为金属铜的品位和回收率.金属的单体解离度采用 XTZ-E1 型连续变倍体视显微镜通过颗粒计数法测定,金属品位用 ICP 法测定.

2 电选过程中物料的动力学分析

物料在电选机中的分选过程与其导电性有关.破碎后的废印刷电路板物料按照导电性可分为 3 种:金属(导体)、非金属(非导体)、金属与非金属的混合物.它们在电场中的受力方式、受力大小都不同,因而产生不同的运动轨迹,从而实现导电性不同物料的分选.分析电选过程中的物料动力学特性可以为物料的电选效果提供理论依据.由于金属与非金属的混合物运动轨迹介于导体和非导体之间,本文只进行导体和非导体颗粒的动力学分析.

2.1 导体颗粒在电选过程中的动力学行为

导体颗粒在静电-电晕复合电场中受力分析见图 1.

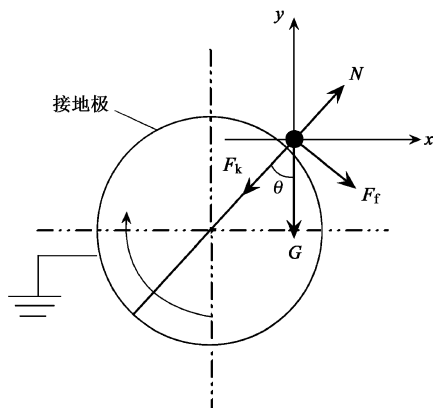


图 1 导体颗粒在静电-电晕复合电场中的受力分析

Fig. 1 Force analysis of conductor in electrostatic-corona field

图 1 中, F_k :库仑力; G :重力; N :支持力; F_f 摩擦力; α :库仑力与垂向的夹角.

根据受力分析图建立动力学方程(式 1).

$$\left. \begin{aligned} M \frac{d^2y}{dt^2} &= - (F_k \cos \alpha + G + F_f \sin \alpha - N \cos \alpha) \\ M \frac{d^2x}{dt^2} &= F_f \cos \alpha + N \sin \alpha - F_k \sin \alpha \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中: $F_k = Q_R E = \left[1 + 2 \frac{-1}{+2} \right] E^2 d^2 \mu(R)$

$$Q_R = \begin{cases} 1 + 2 \frac{-1}{+2} \\ 1 + 2 \frac{-1}{+2} \end{cases} E d^2 \mu(R)$$

$$= \begin{cases} 1 + 2 \frac{-1}{+2} \\ 1 + 2 \frac{-1}{+2} \end{cases} E d^2 \frac{nekt}{1 + nekt}$$

$$G = \frac{d^3}{6} g \quad F_f = \mu N$$

M :颗粒质量; Q_R :颗粒剩余电荷; $\mu(R)$:与颗粒电阻有关的系数,当 R 很小时, $\mu(R)$ 接近于 0, 当 R 很大时, $\mu(R)$ 接近于 1; ϵ :物料介电常数; E :物料所在点的电场强度; d :物料直径; k :离子迁移率; n :离子浓度; e :电子电量; t :物料颗粒在电晕电场中停留的时间.

由于电选机滚筒表面为镀铬镀层,非常光滑,因此可以忽略摩擦力的大小,即:

$$F_f = 0 \quad (2)$$

对物料进行另外一种方法的受力分析,忽略摩擦力做功,可得式(3):

$$\left. \begin{aligned} F_k + G \cos \alpha - N &= m \frac{v^2}{D} \\ \frac{1}{2} m v^2 &= mgD(1 - \cos \alpha) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中, m :物料质量; v :物料随滚筒运动的转动速度; D :滚筒半径.

由式(3)可得:

$$N = F_k + 3 G \cos \alpha - 2 G \quad (4)$$

将式(1)、(2)、(4)联立,同时根据物料的初始运动状态,可得出导体颗粒在 x 轴方向的运动轨迹和导体颗粒脱离滚筒时的角度(导体脱离滚筒时, $N = 0$),分别见式(5)和式(6).

$$x = \frac{3 \left[1 + 2 \frac{-1}{+2} \right] E^2 \mu(R)}{2 d^2 n^2} (\sin 2 nt - \cos 2 nt) + \frac{24 t^2 - 3 \cos 4 nt + 16 \cos 2 nt}{32^2 n^2} \quad (5)$$

$$= \arccos \left[\frac{2}{3} - \frac{\left[1 + 2 \frac{-1}{+2} \right] E^2 d^2 \mu(R)}{3 G} \right] \quad (6)$$

由于导体颗粒脱离滚筒后几乎不带电荷,很少受库仑力的作用,因此导体的脱离角度 $\arccos \frac{2}{3} \approx 48^\circ$ 。

2.2 非导体颗粒在电选过程中的动力学行为

非导体颗粒通过静电场和电晕电场的时候会带有大量的电荷,因此在复合电场中,非导体颗粒除受上述导体颗粒所受的力外,还受到镜像力的作用。非导体颗粒在静电-电晕复合电场中受力分析见图 2。

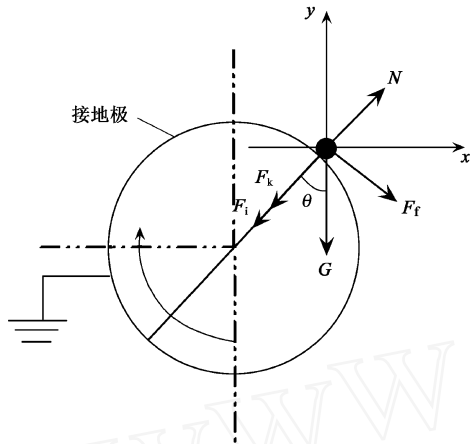


图 2 非导体颗粒在静电-电晕复合电场中的受力分析

Fig. 2 Force analysis of non-conductor in electrostatic-corona field

F_i : 镜像力,其余符号意义同图 1。

根据受力分析图建立动力学方程(式 7),同样忽略摩擦力的大小,经过相似的推导过程,得出非导体颗粒在 x 轴方向的运动轨迹以及不使非导体物料在 时脱离滚筒时最小电场强度,分别见式(8)和式(9)。

$$\left. \begin{aligned} M \frac{d^2 y}{dt^2} &= - (F_k \cos \theta + F_i \cos \theta + G + F_f \sin \theta - N \cos \theta) \\ M \frac{d^2 x}{dt^2} &= F_i \cos \theta + N \cos \theta - F_k \sin \theta - F_f \sin \theta \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中: $F_i = \frac{Q^2}{r^2} = \left(1 + 2 \frac{-1}{+2} \right)^2 E^2 d^2 \mu^2 (R)$

$$x = \frac{3 \left[1 + 2 \frac{-1}{+2} \right] E^2 [\mu (R) + \mu^2 (R)]}{2 d^2 n^2} \times \left(\sin 2 nt - \cos 2 nt \right) + \frac{24 t^2 - 3 \cos 4 nt + 16 \cos 2 nt}{32^2 n^2} \quad (8)$$

$$E = \sqrt[6]{ \frac{(2 - 3 \cos \theta) d}{6 \left(1 + 2 \frac{-1}{+2} \right)^2} } \quad (9)$$

由式(9)可以看出,根据非导体物料颗粒大小以及设备的一些参数,可以通过调整电场强度来调整非导体物料脱离滚筒的最适合的角度;另外可以看出 $2 - 3 \cos \theta > 0$,即 $\theta > 48^\circ$,说明非导体物料脱离滚筒表面的轨迹和导体物料是分离的。

比较式(5)与式(8),由于不管是导体还是非导体,在物料未脱离电场时 $\mu(R)$ 均接近 1,因此在脱离滚筒前物料不论是导体还是非导体,其 x 方向的运动轨迹比较相似。 x 受电场强度,物料粒度,滚筒转速等影响较大。其中电场强度通过调节电极电压和电极距来调节,因此电选中影响物料分选效果的主要因素有:电极电压、电极距、滚筒转速和物料粒度等。

3 结果与分析

3.1 破碎实验结果与分析

破碎实验各粒级产物中金属的单体解离度和品位见表 1。

表 1 各粒级产物的产率、品位和金属单体解离度

Table 1 Productivity, grade and liberation degree of each grade

粒级/mm	金属单体解离度/%	金属的品位/%
- 4 + 2	0	—
- 2 + 0.9	57.18	41.23
- 0.9 + 0.45	78.60	32.43
- 0.45 + 0.074	81.28	26.04
- 0.074	96.41	9.33

由表 1 可见,破碎产物粒度大于 0.9mm 时金属解离度很小,同时这部分物料的金属品位较高,需要返回破碎机再次进行破碎。粒度小于 0.074mm 的物料金属品位较低,且产率极小,可以作为塑料富集体直接进行资源再利用。粒级为 - 0.9 + 0.074mm 的破碎产物单体解离度较高,可以作为分选的原料。

3.2 电选实验结果与分析

由物料在电选过程中的动力学分析可知,电选受物料粒度影响较大,粒度越均匀,分选效果越好,因此电选一般要求窄级别分选,但级别过窄,生产成本也会增加,尤其是细粒筛分不仅效率低,而且会带来诸如除尘等一系列问题。实际生产中,在物料粒度基本符合要求的条件下,应尽可能减少分级或不分级^[8]。本研究采用 - 0.9 + 0.074mm 粒级的物料实验,固定物料粒度,主要考察滚筒转速、电极电压和电极电晕距的改变对电选效果的影响。

为了全面考察这 3 个因素对电选效果的综合作用,并找出这 3 个因素的最优值,本研究采用正交实

验法.

进行正交实验前先对各影响参数进行粗调,确定各因素的大致变化范围.

3.2.1 正交实验结果与分析

采用正交实验表 $L_{16}(4^5)$ 进行正交实验,实验结果见表 2.

电极电压、滚筒转速和电晕电极距的变化对精料中金属 Cu 品位和回收率的影响分别见图 3~5.

表 2 - 0.9 + 0.074mm 物料正交实验结果

Table 2 Result of orthogonal experiment

实验号	电压 / kV	滚筒转速 / $r \cdot \min^{-1}$	电极距 / cm	进料 Cu 品位 / %	精料产率 / %	精料 Cu 品位 / %	精料 Cu 回收率 / %	尾料产率 / %	尾料 Cu 品位 / %	尾料 Cu 回收率 / %
1	20	54.60	5.2	26.64	31.13	61.29	71.63	61.79	9.18	21.29
2	20	69.16	6.0	36.49	40.38	60.43	66.89	52.88	18.20	26.38
3	20	83.72	6.8	31.90	44.71	56.07	78.59	46.15	8.48	12.27
4	20	98.28	7.6	32.10	48.80	51.77	78.71	39.71	7.93	9.80
5	22	54.60	6.8	29.97	30.29	63.21	63.89	63.94	14.22	30.33
6	22	69.16	7.6	30.91	38.94	60.56	76.29	54.81	9.85	17.46
7	22	83.72	5.2	32.40	39.61	62.68	76.64	54.11	10.23	17.08
8	22	98.28	6.0	30.39	40.87	58.15	78.19	49.52	7.48	12.19
9	24	54.60	7.6	30.00	32.21	63.58	68.27	61.54	12.42	25.48
10	24	69.16	6.8	32.38	38.76	61.10	73.12	55.50	12.33	21.14
11	24	83.72	6.0	30.17	38.83	60.31	77.62	54.85	8.84	16.06
12	24	98.28	5.2	27.05	35.58	59.78	78.63	56.73	6.52	13.68
13	26	54.60	6.0	27.04	28.10	62.08	64.50	66.67	12.27	30.26
14	26	69.16	5.2	30.27	34.93	62.69	72.33	59.81	11.34	22.4
15	26	83.72	7.6	29.62	38.83	59.89	78.53	53.88	7.80	14.19
16	26	98.28	6.8	30.43	40.87	58.74	78.87	50.48	7.52	12.47

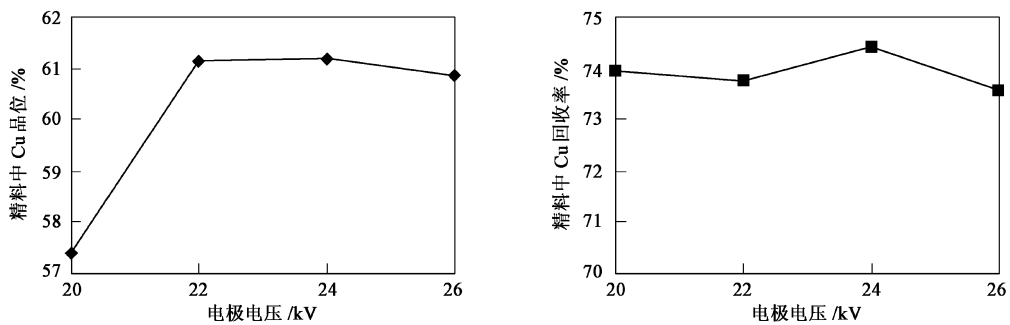


图 3 电极电压对精料中 Cu 回收率和品位的影响

Fig. 3 Effect of electrode voltage on productivity and grade of copper

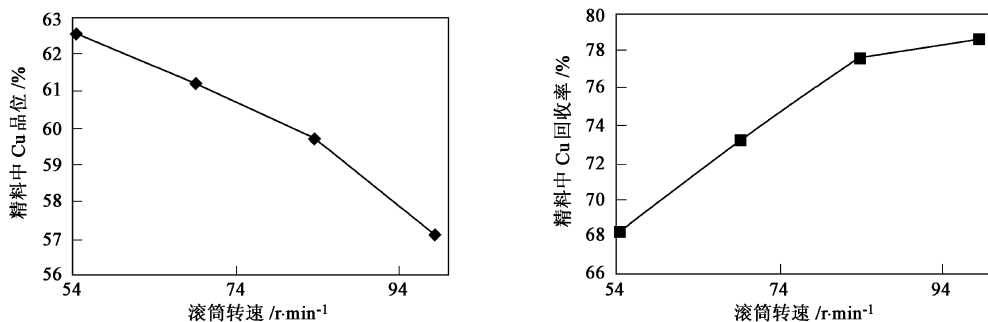


图 4 滚筒转速变化对精料中 Cu 回收率和品位的影响

Fig. 4 Effect of drum rotational speed on productivity and grade of copper

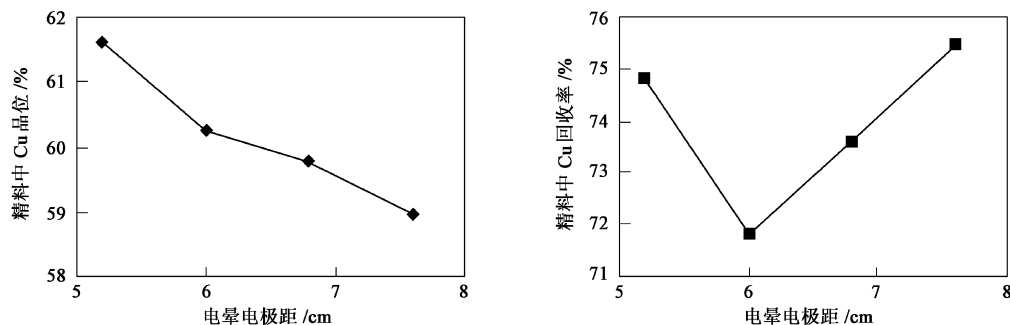


图 5 电晕电极距对精料中 Cu 回收率和品位的影响

Fig. 5 Effect of corona electrode space on productivity and grade of copper

随着电极电压增高(图 3),精料中 Cu 品位有所提高,当电压增至 26kV 时精料中 Cu 品位开始下降,这是由于电极电压过高引起放电现象,干扰分选的正常进行;电极电压增高对精料中 Cu 的回收率影响没有明显规律.综合电极电压对精料中 Cu 品位和回收率的影响,可以看出电极电压在 24kV 时电选效果较好.

随着滚筒转速提高(图 4),精料中 Cu 的品位降低,回收率升高.这是由于滚筒转速提高,离心力增大,造成部分非导体颗粒混入精料中,使精料中 Cu 的品位降低,但产率增加,因而精料中 Cu 回收率提高.当滚筒转速为 69.16 ~ 83.72 r/min 时,精料中 Cu 的品位和回收率都较高.

随电晕电极距的增加(图 5),精料中 Cu 品位逐渐降低,回收率呈先减小后增加的趋势.电晕电极距的改变会影响电晕电流,从而改变电场强度影响分

选效果.综合考查 2 个指标,当电晕电极距在 5.2cm 时,精料中 Cu 的品位和回收率都较高.

综合品位和回收率 2 个指标对电选效果的影响,对正交实验结果进行直观分析表明:3 个因素对于精料中 Cu 品位和回收率的影响顺序是:滚筒转速 > 电晕电极距 > 电极电压.

理论上精料中的 Cu 获得较好品位和回收率的实验条件是,电极电压为 24kV,滚筒转速为 83.72 r/min,电晕电极距为 5.2cm.

通过对正交结果的方差分析(表 3、表 4)可以看出,滚筒转速对精料中金属 Cu 的品位和回收率的影响都比较显著,尤其对 Cu 的回收率为高度显著影响;其它因素(电极电压和电晕电极距)及各因素间的交互作用对精料中 Cu 的回收率影响较大,这与直观分析的结果相符.

3.2.2 验证实验

表 3 精料中 Cu 品位的方差分析

Table 3 Variance analysis of copper grade in concentration

方差来源	偏差平方和	自由度	方差估计值	F 值	$F_{0.01}$	$F_{0.05}$	显著性
电极电压	40.78	3	13.59	3.46	9.78	4.76	不显著
滚筒转速	64.86	3	21.62	5.51	9.78	4.76	显著
电晕电极距	14.87	3	4.96	1.26	9.78	4.76	不显著
误差	23.54	6	3.92				
总和	133.24	15					

表 4 精料 Cu 回收率的方差分析

Table 4 Variance analysis of copper recovery in concentration

方差来源	偏差平方和	自由度	方差估计值	F 值	$F_{0.01}$	$F_{0.05}$	显著性
滚筒转速	349.21	3	116.40	218.26	29.46	9.28	高度显著
电极电压 × 滚筒转速	36.59	3	12.20	22.87	29.46	9.28	显著
电晕电极距	30.86	3	10.29	19.29	29.46	9.28	显著
电极电压 × 电晕电极距	18.46	3	6.15	11.54	29.46	9.28	显著
误差	1.6	3	0.53				
总和	436.72	15					

为了验证正交实验结果的可靠性,选用正交实验得到的最优实验条件即电极电压为 24kV,滚筒转速为 83.72 r/min,电晕电极距为 5.2cm 进行实验.实验结果见表 5.

表 5 验证实验的结果

Table 5 Result of confirmatory test

产物	产率/ %	Cu 品位/ %	Cu 回收率/ %
进料	100.0	32.0	100.0
精料	39.6	63.6	78.7
尾料	53.9	8.8	14.8

由表 5 可以看出,精料中 Cu 品位由 32.0% 富集到 63.6%,回收率为 78.7%,效果较好,且验证了正交实验的分析结果.

4 结论

(1) 使用 SRC300 型辊式破碎机和 HYD 型剪切式破碎机对废印刷电路板进行破碎,破碎产物粒度大于 0.9mm 时金属解离度很小,同时这部分物料的金属品位较高,需要返回破碎机再次进行破碎.粒度小于 0.074mm 的物料金属品位较低,且产率极小,可以作为塑料富集体直接进行资源再利用.粒度为 - 0.9 + 0.074mm 的破碎产物单体解离度较高,可以进行分选.

(2) 物料在电选过程中的动力学分析表明,影响电选效果的主要因素为:滚筒转速、电极电压、电晕电极距及物料粒度.导体物料一般会在 48° 左右脱离滚筒,非导体物料可以根据设备的具体情况和要求,通过调节电场强度控制物料脱离滚筒的角度,导

体颗粒的运动轨迹和非导体颗粒的运动轨迹是分离的.

(3) 电选可以有效地回收废印刷电路板中的 Cu. 正交实验表明,3 个因素对精料中 Cu 品位和回收率的影响顺序为:滚筒转速 > 电晕电极距 > 电极电压.

(4) - 0.9 + 0.074mm 粒级的物料经一次电选,精料中 Cu 的富集情况较好,Cu 品位由 32.0% 富集到 63.6%,回收率为 78.7%.

参考文献:

- [1] Zhang Shunli, Forssberg Eric. Mechanical recycling of electronics scrap—the current status and prospects [J]. Waste Management & Research, 1998, 16(2): 119 ~ 128.
- [2] Cui Jirang, Forssberg Eric. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B99: 243 ~ 263.
- [3] 温雪峰,赵跃民,曹亦俊,等. 物理法回收废弃电路板中金属富集体的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学,2004.
- [4] Zhang Shunli, Forssberg Eric. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap [J]. Resource, Conservation and Recycling, 1998, 22: 143 ~ 162.
- [5] Schubert G, Warlitz G. Sorting metal / nonmetal mixtures using a corona electrostatic separator [J]. Aufbereitungstechnik, 1994, 35(9): 449.
- [6] 温雪峰,等. 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(2): 78 ~ 80.
- [7] 马俊伟. 废电路板资源化回收利用研究[D]. 北京: 清华大学,2002.
- [8] Iuga A, Morar R, Samuila A, et al. Electrostatic separation of metals and plastics from granular industrial wastes [J]. IEE Proc.-Sci. Meas. Technol., 2001, 148(2): 47 ~ 54.