

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.024

废旧线路板中塑料的回收及利用

李启胜

(同济大学材料科学与工程学院,上海 201804)

摘要:总结了废旧线路板中塑料的回收处置方法和废旧线路板中塑料的回收利用现状。重点介绍了废旧线路板中塑料的物理回收法、热解回收法和溶液回收法,在综合比较废旧线路板中塑料回收利用的各种方法的基础上展望了废旧线路板中塑料回收利用的发展趋势。

关键词:废旧线路板;塑料;回收;利用

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0097-04

Recycling and Reusing of Plastic in Waste Printed Circuit Board

Li Qisheng

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The recycling technology and comprehensive application-situation of plastic in waste printed circuit board were summarized, and the physical recovery method, pyrolysis recovery method and solution recovery method were mainly introduced. On the basis of comprehensive comparing of the recycling methods, the recycling trends of plastic in waste printed circuit board was prospected.

Keywords: waste printed circuit board ; plastic ; recycling ; reuse

目前,电子废弃物以每年 3%~5% 的速率增长,已成为增长速度最快的城市固体废物种类之一^[1]。数量庞大的电子废弃物,给全球的生态环境带来了巨大的威胁,成为困扰全球可持续发展的新环境问题。而作为电子废弃物的主要组成部分,废旧线路板的再资源化是电子废弃物回收处理及再利用的基础和难点。废旧线路板是玻璃纤维强化树脂和多种金属的混合物,成分复杂,不仅含有多种有价金属、塑料等可回收利用的资源,更含有大量的铅、多氯联苯、溴化物等化学危险物质,如果不妥善处理与处置,不但会造成有用资源的大量流失,还会对环境和人类健康产生严重的危害。废旧线路板中金属材料 and 塑料都具有较高的经济价值,特别是金属材料的利用一直是热点,相关研究也较为成熟,部分技术已经实现了商业化。瑞士 Result Technology 公司、德国 Der Grune Punkt 公司、日本 NEC 公司等都开发了相关的技术设备。而对于废旧线路板处置过程中塑料的资源化利用,国内外目前尚缺乏有效的经济手段,很大一部分被当作垃圾丢弃、焚烧或掩埋,不仅造成了严重的环境污染,而且导致有用资源的大量浪费。废旧线路板中塑料一般占 40% 以上,废旧线路板中的塑料主要是热固性的环氧树脂(EP),若能充分利用这些材料,不仅可以缓解废弃物处理压力,还可以降低材料成本,具有重要的经济价值和社会价值。

1 国内外对废旧线路板中塑料的资源化处理方法

1.1 物理回收法

采用机械破碎的方法造成废旧线路板中各种材料的解离,然后通过静电、磁力、重力等分选方式将金属材料和塑料等材料分开,再将塑料作为复合材料的填料,用于制备复合材料。小于 0.1 mm 的回收塑料颗粒,可以用作地砖、冲浪板的填充料;5 mm 粒径以下的回收塑料颗粒,可以用作人造木材,使用时将回收塑料颗粒与木屑或玻璃纤维混合均匀,然后添加适量的粘合固化剂冷压,冷压后再进行热压成型;25 mm 以下的回收塑料颗粒可用作混凝土替代材料。物理回收法因具有分选效果好、高效、成本低、易操作、环境友好、不产生二次污染等优势,开发应用前景广阔^[2]。

1.2 热解回收法

热解回收法是将废旧线路板在隔绝空气或者在少量氧气的条件下加热,使废旧线路板中塑料的化学键断裂,分解成有机小分子,回收得到热解气和热解油的方法。它是回收利用高分子复合材料的常用方法。这种方法可以减少废弃物的数量,所有的热解产物都能以多种形式得到利用。目前采用热解法回收废旧线路板中的塑料主要有两种处理工艺。

联系人:李启胜,主要从事高性能聚合物基复合材料及高分子改性和再生利用研究

收稿日期:2012-01-14

一种是将废旧线路板经简单处理后直接热解,再采用物理方法分离回收固体残渣中的金属成分;另一种是把物理回收废旧线路板中的金属材料 and 热解回收废旧线路板中的塑料两个过程串联起来,这样可以防止废旧线路板中的金属材料因被氧化而影响回收^[3-5]。

1.3 溶液回收法

溶液回收法是用有机或无机溶剂,将废旧线路板中塑料的网状交联高分子基体分解或水解成低分子量的线性有机化合物,再将回收的有机化合物作为原料使用或重新合成新的树脂复合材料。Dang Weirong 等^[6]用硝酸将胺类交联的热固性 EP 分解成线性低分子量有机化合物,回收的有机化合物用于制备新的热固性 EP。性能测试发现,EP 再生产品的质量分数小于 30% 时,对新 EP 复合材料的性能没有影响,而且某些性能还优于完全用新的 EP 合成的复合材料。目前,采用溶液法回收废旧线路板中塑料的研究很少,国内尚未有相关的报道。国外对溶液回收法的研究侧重于热固性 EP 的耐溶剂性,研究所用的热固性 EP 复合材料都是实验室合成的具有明确的结构和交联剂的材料,而不是废旧线路板,但这些研究给人们指出了回收废旧线路板的方向,具有很好的参考价值。

物理回收法不需要改变废旧线路板中成分的化学状态,操作简单,废弃物全部得到利用,能缓解焚烧、填埋带来的环境压力。但是由于废旧线路板中塑料的成分和性质不完全相同,在一定程度上会影响再生产品的性能。热解回收法被普遍认为在废旧塑料的资源化回收方面具有优势,但热解处理的研究还未成熟,尚不具备推广条件。溶液回收法思路新颖,但离工业应用还有一定的距离。目前废旧线路板中塑料的回收主要采用物理回收法,热解回收法的应用较少,溶液回收法还停留在实验研究阶段。

2 国内外对废旧线路板中塑料的利用现状

2.1 物理回收法回收废旧线路板中塑料的综合利用

复合材料是目前材料领域最具有应用和发展前景的领域之一,也是塑料废弃物回收利用的主要途径。以聚合物为基体材料、废旧线路板中回收得到的塑料为填料制备的复合材料可根据聚合物基材的不同分为两种不同技术方法:热塑性聚合物基复合材料和热固性聚合物基复合材料。

(1) 热塑性聚合物基复合材料

沈志刚等^[7]以废旧线路板中的回收塑料填充 PP,通过传统的挤出成型工艺来制备复合片材并对其力学性能进行研究,结果表明回收塑料颗粒的加入可以很大程度地改善材料的拉伸和弯曲性能。拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量的最大增加值分别为 28.4%、62.9%、87.8% 和 133.0%。王新杰等^[8]采用废旧线路板中的回收塑料和

PP 制备聚合物复合材料并对其性能进行研究,结果表明废旧线路板中的回收塑料能有效提高复合材料的弯曲强度和维卡软化温度,增加复合材料的阻燃性能。徐敏^[9]以废旧线路板中的回收塑料作为填料,与 PP 共混模压制得复合板材并对其力学性能进行测试,结果表明选用 250 μm 以下的废旧线路板的回收塑料颗粒为填料,当填充量为 20% 时,加入 2.5% 马来酸酐接枝 PP 可使复合板材的拉伸和冲击性能分别提高 41% 和 46%。另外 Wang Xinjie^[10]研究了废旧线路板中的回收塑料填充聚氯乙烯(PVC)基复合材料的性能,结果表明机械粉碎的回收塑料颗粒在无需表面处理的条件下就可以有效地提高 PVC 的拉伸强度和弯曲强度。回收塑料颗粒的粒径越小,改善效果越好。当回收塑料颗粒的质量分数为 20%、平均粒径为 0.08 mm 时达到最好的效果,拉伸强度与弯曲强度分别达到 22.6 MPa 和 39.83 MPa,与纯 PVC 相比增加了 107.2% 和 123.1%,断裂伸长率也达到了 151.94%。实验表明,用废旧线路板中的回收塑料填充热塑性树脂可以实现废旧线路板中塑料的再利用。袁海兵等^[11]研究了废旧线路板中的回收塑料对高密度聚乙烯(PE-HD)的改性,结果表明,废旧线路板中的回收塑料对 PE-HD 有很好的增强效果,当质量分数为 50% 时,弯曲弹性模量达到 1915 MPa,增加了 243%,弯曲强度增加了 32%。将废旧线路板中的回收塑料作为填料应用于热塑性聚合物基复合材料是一种可行的方法。废旧线路板中的回收塑料的加入不仅提高了热塑性聚合物基复合材料的力学性能,而且降低了热塑性聚合物基复合材料的成本。同时也有研究表明将废旧线路中的回收塑料作为填料应用于木塑复合材料也可以达到同样的效果。

郭玉文^[12]利用废旧线路板中的回收塑料、木粉和 PVC 制备复合材料,研究了复合材料的力学性能,结果表明,随着复合材料中废旧线路板中的回收塑料替代量的增加,复合材料的内结合强度总体呈上升趋势,当废旧线路板回收塑料与木粉的质量比为 30:20 时,静曲强度和内结合强度分别为 31.74 MPa 和 2.10 MPa,满足相应的国家标准和行业标准,同时复合材料的 24 h 吸水厚度膨胀率和 24 h 吸水率分别优于硬质纤维板国家标准和地板基材用纤维板行业标准要求值。另外万绿达井盖公司^[13]加入废旧线路板中的回收塑料代替部分木粉的 PE 复合托盘比普通木塑托盘的关键指标,如韧性、抗冲击性等有很大的提高。废旧线路板中的回收塑料主要是已固化了的 EP,因此它和新的塑料基体有着良好的相容性。将废旧线路板中的回收塑料添加到木塑制品中,不仅简单地代替了木粉,而且在降低产品成本的同时,还找到了一种提高产品性能的有效途径。

(2) 热固性聚合物基复合材料

废旧线路板中的回收塑料的主要成分是已固化的 EP, 将废旧线路板中的回收塑料用于制作玻璃钢复合材料时, 既可减少添加剂的用量, 又可作为改善玻璃钢复合材料性能的一种添加组分。向东等^[14]研究了以废旧线路板中的回收塑料制作的玻璃钢制品的性能, 结果表明, 废旧线路板中的回收塑料能提高玻璃钢的机械物理综合性能, 抗压强度提高了 35%, 很好地满足了玻璃钢制品在技术、经济和绿色环保方面的要求, 工艺简单、成本降低。周玉敬^[15]研究了废旧线路板中的回收塑料填充不饱和聚酯复合材料的性能, 结果表明, 用废旧线路板中的回收塑料与短切玻璃纤维作为组合增强体制得的不饱和聚酯复合材料的力学性能远大于仅用回收塑料作为增强体的力学性能, 其弯曲强度和冲击强度可达 150 MPa, 18 kJ/m²。康云霞等^[16]利用废旧线路板中的回收塑料作为填料制作复合板, 并按相同工艺制作分别以硅石粉和滑石粉为填料的复合板, 然后对三种复合板的成型性能、力学强度等特性进行比较和分析。结果表明, 填充了废旧线路板中的回收塑料的复合板的机械性能优于填充了硅石粉和滑石粉的复合板。当废旧线路板回收塑料的质量分数为 25% 时, 复合板能达到较好的力学性能和较优的经济效益。Guo Jie^[17]将废旧线路板中的回收塑料用于生产酚醛树脂复合材料。废旧线路板中的回收塑料的质量分数为 40% 时, 酚醛树脂复合材料的弯曲强度、缺口冲击强度、热变形温度和介电强度分别为 82 MPa, 2.4 kJ/m², 175℃ 和 4.8 MV/m。经济学家分析表明, 废旧线路板回收塑料的加入可以有效降低酚醛树脂复合材料的生产成本, 用这种方法回收利用废旧线路板中的塑料可以获得环境和经济的双重效益。刘勇等^[18]将废旧线路板中的回收塑料与 EP、其他的添加剂按照一定的比例混合加热固化得到新的产品。当废旧线路板中的回收塑料与 EP 的体积比为 70% 时得到的制品易切割、易加工成不同形状的产品。

2.2 热解法回收废旧线路板中塑料的综合利用

近年来有机废弃物热解回收技术以其较低的污染排放和较高的能源回收率得到越来越多的应用。德国 Daimler Benz Ulm Research Centre 研究开发出了基于破碎预处理的电路板废料热解资源化工艺^[19]。陈烈强^[20]在真空条件下采用分步加热的方法回收废旧线路板中的塑料, 并将废旧线路板中的固化剂、阻燃剂与真空裂解油分离出来。经检测, 最终排放的气体不含剧毒物质 Br, 热解气经碱洗成可用热解油, 气体产物和液体产物合计达 80% 以上, 实现了无害化工艺和最大资源化回收的目的。彭科等^[21]研究了废旧线路板中塑料在氮气氛围的热解反应及其动力学, 表明废旧线路板在 300~360℃ 时质量急剧减少, 发生明显热裂解, 最后废渣的质量稳定在原始质量的 62% 左右。孙路石等^[22]在氮气

气氛下热解废旧线路板, 可回收得到 15%~21% 的液体油、15%~20% 的气体以及 60% 左右的固体残渣。

热解气和热解油的合理利用, 将会大大提高整个热解回收工艺的经济性。废旧线路板中塑料的热解气主要有 CO, HBr, 低级脂肪烃和一些低分子量的芳烃。热解气具有一定的热值, 可以热源的形式就地回收。废旧线路板中塑料的热解油具有类似原油的性质。常压蒸馏热解油可得到轻石脑油、重石脑油、轻质油气和重质油气 4 种馏分^[23-24]。具有较高热值的重石脑油和重质油气可作为低级燃油回收使用, 经过化学处理的石脑油和轻质油气可作为汽油和柴油的主要成分回收使用。A.I.Balabanovich 等^[25]研究了废旧线路板中溴化 EP 的热解过程, 发现胺类固化剂可使溴化 EP 的热解温度比无溴 EP 低 140℃ 左右。利用这一性质可分段热解混合树脂, 使得溴化 EP 中的溴原子在加热初期以 HBr 形式脱去, 剩余无溴 EP 在高温下进一步分解生成燃油和燃气。欧盟一些机构合作开发了名为“Halo clean”的两段热解工艺回收处理废旧线路板中的塑料, 原料经两段裂解后得到含酚类物质 80% 的热解油, 在裂解油中加入 PP 进行脱溴, 可得到高质量的热解油清洁燃料^[26]。另外有研究表明, 提取热解油中附加值较高的组分制备化工原料是可行的。热解油的主要成分苯酚、邻甲酚、对甲酚和对异丙基苯酚都是重要的有机化工原料, 广泛应用于塑料、医药、农药、染料涂料等领域。王清等^[27]研究了热解油中苯酚、异丙基苯酚和水的分离工艺条件。分离得到的产品中异丙基苯酚的质量分数大于 90%, 苯酚含量符合 GB 3079-1997 标准。另外彭绍洪等^[28]发明了一种用废旧线路板热解油制备酚醛树脂的方法, 能够利用热解油的各组分制备工业上有用的酚醛树脂。该方法工艺过程简单, 工艺条件易控制, 而且能 100% 的回收利用热解油中的组分, 并能将热解油中的有害组分全部转化成酚醛树脂的一部分, 消除了对环境的危害。

2.3 溶液法回收废旧线路板中塑料的综合利用

溶液回收法是用有机或无机溶剂, 将废旧线路板中塑料的网状交联高分子基体分解或水解成低分子量的线性有机化合物, 使塑料各组分易于分离和回收的一项技术。W. Dang 等^[29]用硝酸将废旧线路板中的热固性 EP 分解成线性低分子量有机化合物, 回收的有机化合物用于制备新的热固性 EP。刘宇艳等^[30]采用溶剂法在 90℃, 8 mol/L 的硝酸条件下反应 12 h, 将废旧线路板中的 EP 基体分解为低分子含苯环有机物。日立化成工业公司将废旧线路板置于含有机溶剂和碱金属的处理液中, 在加大气压及 250℃ 条件下, 对 EP 固化物分解, 得到可再利用品^[31]。日本住友电木公司在发表的专利中将废旧线路板中的热固性树脂在超临界或亚临界状态下所得到的树脂分解物, 制成可生产热固性树脂

的原料^[32]。

对于废旧线路板中的塑料来说,物理回收法不需要改变基材树脂的化学状态,操作简单方便,能耗低且产生的污染物质较小,废弃物全部得到利用。但回收塑料的成分和性质的差异以及杂质的存在会造成再生产品性能的下降。热解回收法被普遍认为在废旧线路板的减量化和资源化回收方面具有优势,但是对环境有二次污染的风险,尚不具备推广条件。相对于热解回收法,溶液回收法要温和得多,不需要太高的温度,也不会产生二次污染。但溶液回收法目前尚处于起步研究阶段,研究过程中还有许多技术难题需要克服。综合比较废旧线路板中塑料回收利用的各种方法,认为无论从技术可行性还是实用性来看,物理回收法比较适合我国目前的经济技术水平。热解回收法和溶液回收法技术难度较大且工艺尚不成熟,普遍处于实验研究阶段,可以作为科学研究的新方向。

3 结语

废旧线路板中塑料的综合处理和资源化利用具有重大的经济价值和社会意义。从废旧线路板中塑料的回收利用的国内外研究现状可以看出,将废旧线路板中的回收塑料作为填料用于复合材料中是可行的,但现有的处理工艺还需进一步完善和改进。热解回收法虽然在废旧塑料的资源化回收方面具有优势,但目前热解回收法的研究还未成熟,尚不具备推广条件。而溶液回收法尚处于起步研究阶段,还有许多技术难题需要克服。因此,面对国内越来越多的废旧线路板,如何最大限度地对其进行资源化利用,做到既节约资源,又保护环境,将是我们面临的具有社会、环境和经济效益的重大课题。

参考文献

- [1] Davis G, et al. Resources Conservation and Recycling, 2008, 52 : 1031-1039.
- [2] 刘昆仑,等. 中国资源综合利用, 2007, 25 (6) : 10-13.
- [3] 郝娟,等. 中国资源综合利用, 2008, 26 (6) : 30-34.
- [4] 熊祖鸿,等. 环境污染治理技术与设备, 2006, 10 (17) : 47-50.
- [5] 叶瑾玲,等. 中国资源综合利用, 2004, 12 (6) : 7-11.
- [6] Weirong Dang, et al. Polymer, 2005, 46 (6) : 1905-1912.
- [7] 沈志刚,等. 复合材料学报, 2009, 26 (2) : 60-65.
- [8] 王新杰,等. 化工学报, 2010, 61 (3) : 795-800.
- [9] 徐敏. 上海第二工业大学学报, 2009, 26 (1) : 17-20.
- [10] Wang XinJie. Journal of Environmental Management, 2010, 91 (12) : 2505-2510.
- [11] 袁海兵,等. 塑料制造, 2009 (9) : 48-50.
- [12] 郭玉文. 环境科学研究, 2010, 23 (2) : 227-231.
- [13] 张杜杜,等. 再生利用, 2009, 2 (10) : 38-41.
- [14] 向东,等. 一种利用废弃线路板的非金属粉末制作玻璃钢制品的方法: 中国, 200510101243.x [P]. 2005-12-13.
- [15] 周玉敬. 化工新型材料, 2008, 36 (12) : 100-102.
- [16] 康云霞,等. 交通工程, 2009, 20 (4) : 82-85.
- [17] Guo Jie. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1/2) : 728-734.
- [18] 刘勇,等. 中国资源综合利用, 2009, 27 (3) : 11-13.
- [19] 吕凡,等. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (8) : 46-50.
- [20] 陈烈强,等. 废旧线路板真空裂解回收方法: 中国, 200510101269.x [P]. 2005-11-17.
- [21] 彭科,等. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5 (5) : 34-37.
- [22] 孙路石,等. 燃料化学学报, 2002, 30 (3) : 285-288.
- [23] Chen Y, et al. Chemosphere, 2000, 40 (4) : 384-387.
- [24] 何亚群. 电子废弃物资源化处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [25] Balabanovich A I, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85 : 713-723.
- [26] Tange L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 : 35-40.
- [27] 王清,等. 山东科学, 2000, 13 (3) : 57-60.
- [28] 彭绍洪,等. 用废旧线路板热解油制备酚醛树脂的方法: 中国, 10034965.8 [P]. 2006-10-11.
- [29] Dang W, et al. Polymer, 2005, 46 (6) : 1905-1912.
- [30] 刘宇艳,等. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37 (4) : 470-472.
- [31] 李健民. 粘接, 2006, 27 (4) : 52-54.
- [32] 祝大同. 家电科技, 2005, 10 (3) : 65-67.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市天桥区田庄东路3号 邮编: 250031