

废弃印刷电路板超临界 CO₂ 回收实验研究

潘君齐, 刘光复, 刘志峰, 张洪潮, 戚赟徽

(合肥工业大学机械与汽车工程学院, 230009, 合肥)

摘要: 研究了以超临界 CO₂ 回收处理废弃印刷线路板的工艺过程, 实验表明在 270 °C、35 MPa 和 4 h 的反应条件下, 线路板各材料层分离效果明显, 金属材料层和玻璃纤维强化层可以很容易地实现各自的高效率回收再利用. 分析了温度、压力、反应时间对线路板分层效果的影响, 采用 ANSYS8.0 软件分析了超临界流体环境下印刷线路板内部的应力分布. 实验结果表明: 线路板分层的直接原因是由于高温高压产生的内部应力以及树脂层粘结材料被超临界流体破坏; 分层效果受温度影响较大.

关键词: 超临界流体; 废弃印刷线路板; 回收

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)05-0625-03

Recycling Experiments of Discarded Printed Circuit Boards Based on Supercritical Carbon Dioxide

Pan Junqi, Liu Guangfu, Liu Zhifeng, Zhang Hongchao, Qi Yunhui

(School of Mechanical & Automobile Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

近年来, 废弃电子电器产品的再资源化处理已成为各界共同关注的问题之一. 其中, 由于印刷电路板复杂的结构和众多的材料组成, 被认为是废弃电子电器产品再资源化中的难点之一^[1]. 目前, 我国已成为世界上第 2 大印刷电路板生产国, 并以平均每年超过 20% 的速度增长, 印刷电路板制造过程将产生大量的废边角料(约 24%), 因此目前我国废弃印刷电路板回收研究显得尤为迫切^[2]. 在现有的机械破碎法、化学溶剂法、热解及焚烧法等回收线路板的方法中存在着几个问题: 首先材料回收率低, 回收的材料富集物含有多种杂质, 纯度低; 其次再资源化工艺环境污染严重, 回收过程中产生二次污染. 因此, 开发新的印刷电路板回收技术和方法, 提高线路板回收利用率, 消除环境影响尤为重要^[3].

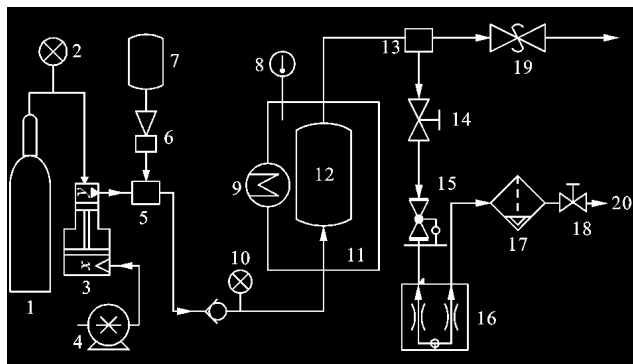
超临界流体技术是近年迅速发展的一种新技术, 人们利用超临界技术环境友好的性质, 在废水处理、废塑料回收处理等许多环境保护领域开展了研究和应用^[4]. 超临界 CO₂ 具有临界温度近于常温、

临界压力较低、对多数有机物溶解性能好、无毒、价廉易得等优点. 研究表明^[5], 超临界流体 CO₂ 具有从线路板中溴化阻燃剂成分萃取出线路板的能力, 从而可以破坏树脂层的粘结效果, 为实现线路板不同材料层的分离回收提供了可能. 本文研究了废弃印刷电路板各材料层在超临界 CO₂ 中的分层情况, 分析了不同材料层之间的应力与应变, 研究了分层效果与温度、压力、反应时间的关系.

1 实验

1.1 实验装置

设计并建立了结构如图 1 所示的实验装置, 该装置是一种高温高压的超临界间歇式反应装置. 反应釜釜体材质为不锈钢 1Cr18Ni9Ti, 容积为 2 L, 最高工作压力可达 80 MPa, 最高温度可达 500 °C. 装置主要由增压、加热、测量、反应釜这 4 部分组成. 通过空气压缩机提供动力推动增压泵工作, 通过手动计量泵将夹带剂加入反应釜中, 通过热风循环实现升温.



1:CO₂ 钢瓶;2:压力表;3:增压泵;4:空气压缩机;5:锥形密封三通;6:手动计量泵;7:夹带剂量杯;8:温度计;9:加热器;10:压力表;11:加热箱;12:反应釜;13:锥形密封三通;14:开关阀;15:减压阀;16:冷却器;17:分离器;18:开关阀;19:安全阀;20:排气口

图1 超临界 CO₂ 处理印刷电路板实验系统示意图

1.2 实验设计

实验主要输入参数为反应温度、反应压力和反应时间,实验效果以线路板分层效果来衡量。采取三因素四水平的正交实验表 $L_{16}(4^3)$ 来设计实验,温度最低值为 220 °C,最高值为 280 °C;压力最低值为 25 MPa,最高值为 40 MPa;反应时间最小值为 2 h,最大值为 5 h。实验样本取自线路板制造企业成品的废弃边角料,经过全部制造工艺,为 6 层结构,粘结材料层为目前使用量最多的溴化环氧树脂,强化材料层为玻璃纤维。实验试样尺寸为厚度 2.87 mm、宽度 20 mm、长度 60 mm。

2 实验结果分析

2.1 材料层分离效果

线路板各材料层的分离效果通过实验前后的线路板样本质量减少百分比 W_P 、厚度增加百分比 T_P 、抗弯曲强度变化百分比 B_P 、抗冲击强度变化百分比 I_P 、抗剪切强度变化百分比 C_P 等参数值做出综合评价,最终的分离效果可以通过这几项参数的综合加权平均计算得出,计算式如下

$$D = \lambda_W W_P + \lambda_T T_P + \lambda_B B_P + \lambda_I I_P + \lambda_C C_P \quad (1)$$

式中: D 表示线路板分层效果; λ_i 表示加权系数,其大小通过计算各参数的变化对印刷电路板分层效果的影响得出。通过实验发现,废弃印刷电路板在一定温度、压力和反应时间的超临界 CO₂ 中,线路板中的粘结材料树脂层在流体环境应力以及热分解等综合作用下致密的结构被破坏,失去粘结能力,金属导电材料层与玻璃纤维强化材料层可以很容易地分离

开,并保持各自原始的形状和性质,从而为实现各自的材料高效回收提供可能。实验参数及实验结果如表 1 所示。

表 1 实验参数及结果

序号	$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	t/h	综合分层效果
1	220	25	2	12.57
2	220	30	3	16.72
3	220	35	4	20.81
4	220	40	5	22.69
5	240	25	3	21.35
6	240	30	2	18.23
7	240	35	5	22.29
8	240	40	4	28.49
9	260	25	4	45.18
10	260	30	5	46.42
11	260	35	2	22.12
12	260	40	3	30.04
13	280	25	5	65.74
14	280	30	4	68.33
15	280	35	3	50.50
16	280	40	2	30.91

2.2 过程参数对结果的影响

反应温度、反应压力和反应时间是影响印刷电路板在超临界流体中分层的重要参数。通过 SPSS 软件对正交实验分层效果进行方差分析,可以得出温度对分层效果的极差最大,压强的极差最小。由此说明温度对综合效应影响最大,时间的影响次之,压强的影响最小。通过初步实验后,选择反应 4 h 时线路板各材料层的分离效果作为实验效果的评价标准。在实验所得出的参数下进行单因素分析,图 2 和图 3 是温度和压力对实验效果影响的拟合曲线。

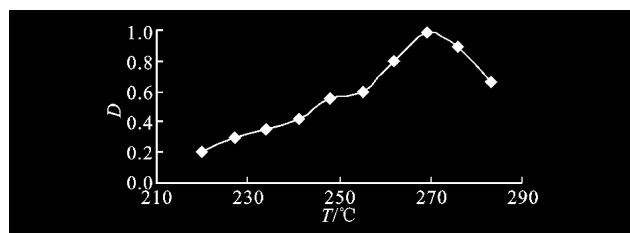


图2 35 MPa 时温度与分层效果关系的拟合曲线

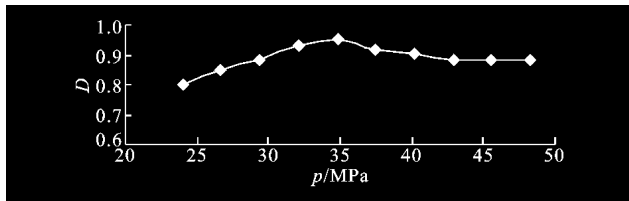


图3 270 °C时压力与分层效果关系的拟合曲线

2.3 线路板内应力分析

在 ANSYS8.0 软件中,模拟超临界高温高压环境分析在外界参数变化的条件下,线路板内部剪切应力分布及对线路板分层作用的效果.分析结果表明,当不考虑线路板组成材料强度变化的情况下,线路板内部各层之间剪切应力随着温度和压力的升高而增大.线路板中最大剪切应力与实验参数的关系如表2所示.

在剪切应力的作用下,线路板边缘各层之间最先产生裂缝,粘结树脂材料层的致密结构被破坏,从而为超临界流体的进入,实现印刷电路板不同材料层的分离提供了可能.

表2 最大剪切应力与实验参数的关系

外界压力/ MPa	最大剪切应力/MPa					
	0 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C
0	0.0	52.6	105.2	157.8	210.5	263.1
10	13.2	65.8	118.4	171.0	223.7	276.3
20	26.4	79.0	131.6	184.2	236.9	289.5
30	39.6	92.2	144.8	197.4	250.1	302.7
40	52.8	105.4	158.0	210.6	263.3	315.9
50	66.0	118.6	171.2	223.8	276.5	329.1

3 结 论

在超临界流体环境下,印刷电路板由于内部应力,层与层之间产生分层,由于树脂等高分子粘结材料的热分解,进一步带动线路板各材料层分离.在

270 °C、35 MPa、4 h 的参数条件下,印刷电路板中的不同材料层自动地分离开,实现了金属材料 and 玻璃纤维强化材料的各自回收.与现有的几种废弃印刷电路板回收处理方法相比,超临界 CO₂ 方法具有两方面优势:① 更高的材料回收率,超过总质量 80% 以上的材料可以得到有效回收,金属和玻璃纤维回收纯度高;② 良好的环境性能,处理工艺不会向周边环境释放有害气体和废水,所用的 CO₂ 和 H₂O 都是环境友好的材料,并且可以循环使用.

参考文献:

- [1] Li Jianzhi, Puneet S, Gao Zong, et al. Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2004, 27(1):33-42.
- [2] Wang Jingwei, Xu Jinqiu. Environmental implications of PCB manufacturing in China[C]// Proceedings of the 2004 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. Piscataway, USA: IEEE, 2004: 156-158.
- [3] 韩洁,聂永丰,王晖. 废印刷电路板的回收利用[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(6):11-13.
Han Jie, Nie Yongfeng, Wang Hui. Study of the value for recycling printed circuit board scraps [J]. Urban Environment and Urban Ecology, 2001, 14(6): 11-13.
- [4] 咎元峰,王树众,张钦明,等. 污泥的超临界水氧化动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(1):104-110.
Zan Yuanfeng, Wang Shuzhong, Zhang Qinming, et al. Study on kinetics of supercritical water oxidation of municipal sludge[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(1):104-110.
- [5] Wang H T, Maya H, Motonobu G, et al. Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29 (3): 251-256.

(编辑 荆树蓉)