

废印刷电路板的静电分选实验研究*

胡利晓¹ 温雪峰¹ 刘建国¹ 李金惠¹ 聂永丰¹ 喻子达²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 海尔集团, 山东 青岛 266101)

摘要 金属与非金属材料的分离是回收利用废印刷电路板的关键环节。对废印刷电路板物料的静电分选进行了实验研究。实验以电压、辊筒转速、电晕电极与辊筒之间的距离、静电极位置、电晕电极位置、电晕电极数量等为考察因素, 研究各因素对电选效果的影响规律。结果表明, 影响金属与非金属材料分离的主要因素是电压、辊筒转速和电晕电极与辊筒之间的距离, 对于-0.9+0.45 mm的破碎物料, 当电压为24 kV, 辊筒转速为15 Hz(54.6 r/min), 电晕电极与辊筒之间的距离为5.2 cm时, 得到最大静电分选综合效率67.37%。

关键字 废印刷电路板 静电分选 解离度 综合效率

废印刷电路板主要有两个来源: 废弃电子电器设备中的印刷电路板; 印刷线路板制造业产生的废板。在过去的十年中, 电子电气产品的消耗总量(按重量计)每年增长3%^[1], 同时, 电子电气产品更新换代速度加快, 导致产品的平均使用年限越来越短, 如电脑的平均使用寿命预计从1992年的4.5年缩短为2005年的2年^[2]。这使得电子废物产生量快速增长, 如欧洲电子废物产生量以每年3%~5%的速度增长^[1], 相应地, 废印刷电路板的量也迅速增长。印刷电路板制造业产生的废板是由电子电气产品的高精密度要求所决定的, 在生产过程中产生大量的不合格产品。据报道, 台湾每年生产过程中仅废弃的印刷电路板就高达10万t^[3]。

废印刷电路板由塑料(约30%)、惰性氧化物(约30%)和金属(约40%)组成^[4]。金属主要包括两大类: ①基本金属: 铜、铁、镍、铅、锡、铝和锌等, 其中铜的量超过20%; ②贵金属和稀有金属: 金、银、

钡、铯、硒等, 其含量都较低^[4]。金属大多以单质的形态存在, 有部分的铝、稀土金属和压电体(如钛酸钡)以难溶氧化物的形态存在^[5]。

废印刷电路板所含材料有显著的导电性差异, 适合用静电分选实现金属和非金属材料的分离^[1]。Zhang等^[6]采用Carpeo实验室高压电选机, 以纯金属和纯非金属的混合物为实验材料, 研究了静电分选现象, 并将所得优化参数应用到废印刷线路板等电子废物的电分选上; 温雪峰等^[7]曾用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体, 研究了一2+0.5 mm和-0.5+0.074 mm两个粒级的废印刷电路板破碎物料中铜和铝的电选富集情况, 表明静电选富集电路板中的金属是有效的。本研究系统地考察了各个电选影响因素, 通过单因素实验和正交实验, 总结了各因素对电选的影响规律, 确定了主要影响因素, 研究了一0.9+0.074 mm废电路板破碎物料中铜、铁、铝、镍、锡5种金属的电选富集情况, 并

第一作者: 胡利晓, 男, 1978年生, 硕士研究生, 从事废弃物资源化研究。

* 国家“863”计划项目“废旧家电资源化综合利用成套技术”子课题(No. 2002AA644020)。

高于118.4 mg/L时, 就已不是ANAMMOX的理想状态。从而证实在处理低氨废水中, 高浓度的NO₂⁻-N对ANAMMOX也存在明显的抑制作用, 但是, 此时ANAMMOX细菌仍存在较高的活性; 而从ANAMMOX滤池总体脱氮效果考虑, 推荐进水中适宜的NO₂⁻-N: NH₄⁺-N为1.3:1。

参考文献

- 1 Mulder A, Van de Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecol.*, 1995, 16: 177~184
- 2 Van de Graaf A A, Mulder A, Debruijn P, et al. Anaerobic oxida-

tion of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(4): 1246~1251

- 3 Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature. *Z. Allg. Mikrobiol.*, 1997, 17(6): 491~493
- 4 Christian F, Boethler M, Philipp H, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *Biotechnology*, 2002, 99: 295~306
- 5 Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 3248~3250
- 6 Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1998, 50: 589~596

责任编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2005-05-25)

优化电选操作参数,得到最大电选综合效率。

1 印刷电路板静电分选实验

1.1 实验设备

实验选用 YD3040-11I 型高压电选机(外形尺寸 900 mm×872 mm×2 000 mm, 辊筒直径 30 cm, 处理能力 0.05~0.20 t/h, 传动功率 0.6 kW), 其主要原理是: 高压电场中的电晕电极对物料荷电, 带有电荷(负电荷)的颗粒与接地辊筒接触后的放电特性是不同的。金属颗粒放电速度快, 所带的电荷很快通过辊筒被转移走, 而容易与辊筒分离, 进入金属性产品(精料)中。非金属颗粒放电速度慢, 所带的电荷不容易被转移走, 而随着辊筒旋转, 直到被卸料毛刷刷离辊筒, 进入非金属性产品(尾料)中。导电性介于两者之间的物料进入中间产品中。如图 1 所示。

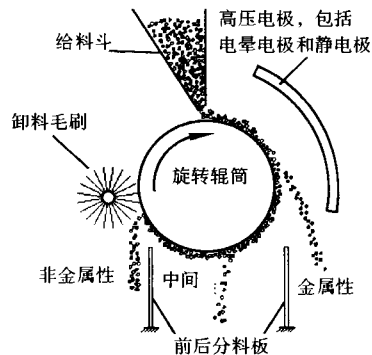


图 1 静电分选示意图

1.2 实验材料

1.2.1 实验材料的制备

实验使用的废印刷电路板, 主要来自废弃的电视机、个人电脑、手机, 采用双齿辊破碎机和角切式破碎机(排料口筛网孔径为 4 mm)两级破碎。相比于天然矿石, 印刷电路板上的元器件以及插脚与基板的结合度是较低的, 很容易实现材料的分离; 而基板里的铜箔层通过胶粘剂与基板结合紧密, 不容易实现材料分离^[8]。解离度可以用来定量评价废印刷电路板中金属和非金属的分离情况, 一般来说, 解离度是通过颗粒计数法而简单地确定的^[9]。破碎物料的颗粒越小, 金属解离度越大, 解离情况越好, 有利于金属和非金属材料分离。

废印刷电路板解离良好是实现辊筒静电分选的关键, 对于元器件、插脚和插槽来说, 破碎粒度达到 2 mm 时, 就能够解离完全。而对于基板层间的铜箔来说, 大于 0.9 mm 的基板颗粒, 解离度约为 50%。随着破碎粒度的减小, 基板解离度逐渐增大, Cu 的解离度从 -0.9 mm(20 目)+0.45 mm(40

目)的 75% 到 -0.074 mm(200 目)的 100%。粒径小于 0.074 mm 的物料是完全解离的, 但是电选效果不好, 由于: 粒径小于 0.074 mm 的颗粒在电选辊筒表面离心力较小, 不容易甩离辊筒, 致使辊筒静电分选效果较差; 颗粒粒径小, 容易在辊筒表面形成多层入料, 容易层间夹带金属, 也会使辊筒静电分选效果变差; 粒径小于 0.074 mm 的颗粒, 少于总物料的 3.5%, 且仅有 2%(质量分数)的 -0.074 mm 颗粒能溶于王水, 表明金属含量很少。

两级破碎后, 过筛, 取 -0.9(20 目)+0.074 mm(200 目)废印刷电路板破碎物料作为实验材料。

1.2.2 实验给料量

固体物料的特性决定了破碎后的印刷电路板是不均一的, 为了使实验给料有代表性, 就必须有一定的给料量。具有足够代表性的样品的最低可靠重量, 按照切乔特公式(1)进行计算:

$$Q = Kd^2 \quad (1)$$

式中: Q 为样品的最低可靠质量, kg; K 为根据物料特性确定的系数, kg/mm^2 ; d 为样品中最大颗粒的直径, mm。

铜是废印刷电路板里的主要金属和主要的回收对象, 且相比于矿石, 破碎印刷电路板比较均匀, 因此取 K 值为 $0.2 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 。实验的最大给料粒径是 0.9 mm, 根据切乔特公式计算得到, 最低可靠质量为 0.162 kg, 所以每次实验的给料量必须大于 0.162 kg, 本研究每次实验的给料量均为 300 g。

1.3 实验方案

根据高压电选机的工作原理和结构, 确定影响静电分选的较重要设备因素: 辊筒转速、高压、电晕电极与辊筒之间的距离、静电极位置、电晕电极位置、电晕电极数量等。而进料速度、辊筒温度、前后分料板位置等因素, 不作为研究重点。这是因为: 进料速度要保证在辊筒上形成薄层进料而避免团聚现象; 辊筒加热是为了预热物料, 使物料有一定的活性, 荷电前后分料板位置的影响很容易通过调整辊筒转速来清除。这些非重点研究的因素, 经过简单的调整就能达到电选要求。

首先通过单因素实验考察静电分选过程中各个因素对总金属品位、总金属回收率、综合效率的影响规律, 再根据单因素实验结果, 确定对废印刷电路板静电分选影响较大的因素, 然后对这些因素设计正交实验, 通过 ICP-AES(电感耦合等离子体-原子发射光谱)测定 Cu、Fe、Ni、Sn、Al 5 种主要金属在金属性产物中的品位和回收率, 进而确定静电分选综

合效率,优化设备参数。

2 实验结果及分析

2.1 静电分选效果评价指标

主要使用以下三个指标评价静电分选效果:金属的品位、金属的回收率、静电分选综合效率。综合效率根据公式(2)计算:

$$E = \frac{(\alpha - \theta)(\beta - \alpha)100}{\alpha(\beta - \theta)(100 - \alpha)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: α 为进料金属百分含量; β 为精料金属百分含量; θ 为尾料金属百分含量。

虽然高金属品位并不意味着高金属回收率和高综合效率,最高综合效率也不意味着最高金属品位和最高金属回收率,但是综合效率能够体现品位和回收率,比较全面的反映静电分选效果。最大综合效率意味着最佳的金属品位和金属回收率组合。

2.2 单因素实验

2.2.1 辊筒转速对静电分选综合效率的影响

固定电压为24 kV、电晕电极与辊筒之间的距离为6.0 cm,随着辊筒转速从5.52 Hz(20.1 r/min)至30.36 Hz(110.5 r/min)逐渐增大,金属品位逐渐提高,当辊筒转速增大到15 Hz(54.6 r/min),金属品位达到最高,之后金属品位回落。随着辊筒转速的增大,精料的产率和金属回收率也都是增大的。辊筒转速较低的时候,金属品位的提高是回收率增大的主要原因,而辊筒转速较高的时候,辊筒上物料受到的离心力较大,更多的物料脱离辊筒而进入精料,也会使得回收率增大,但是金属品位是减小的。在实验区间,最大的综合效率(63.0%)是最小的综合效率(31.3%)的2.01倍,如图2所示。

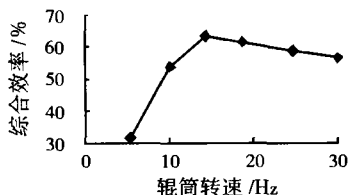


图2 辊筒转速-综合效率关系

2.2.2 电压对静电分选综合效率的影响

选定辊筒转速为15 Hz(54.6 r/min),电晕电极与辊筒之间距离为6 cm,随着电压的升高,金属品位迅速提高,直到电压达到26 kV后,品位趋于平稳并略有下降。精料的产率和金属回收率随着电压的升高,迅速下降,至20 kV后,渐渐趋于平稳。在实验区间上,最大综合效率(68.7%)是最小综合

效率(27.9%)的2.46倍,如图3所示。当电压达到28 kV时,电晕电极对辊筒频繁放电,放电不利于高压电选机持续有效的工作,因此不再提高电压。

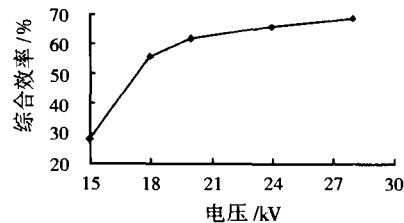


图3 电压-综合效率关系

2.2.3 辊筒到电晕电极距离对静电分选综合效率的影响

选定电压为24 kV,辊筒转速为15 Hz(54.6 r/min),随着电晕电极与辊筒之间的距离的增大,金属品位、回收率、综合效率都按照“W”型曲线变化,这是由电选机的静电极、电晕电极和辊筒相互作用确定的电磁场决定的。在实验区间上,最大综合效率(61.8%)是最小综合效率(51.0%)的1.21倍,其变化规律如图4所示。当辊筒到电晕电极的距离小于5.1 cm时,放电频繁发生,所以不再缩短辊筒到电晕电极的距离。

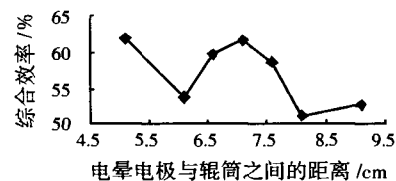


图4 电晕电极与辊筒之间的距离-综合效率关系

2.2.4 静电极位置、电晕电极位置、电晕电极数量等因素对静电分选综合效率的影响

选定电压24 kV、辊筒转速15 Hz、电晕电极与辊筒之间的距离为6.0 cm,沿着高压电极固定架顺次下移静电极,或者用一根电晕电极并顺次下移,或者将电晕电极的数量由1根依次增加到7根(电选机最多可以安装7根电晕电极),金属品位、金属回收率、综合效率都有波动,但是幅度很小。在各自的实验区间上,最大综合效率和最小综合效率的比值略大于1。

2.3 静电分选主要影响因素的确定

根据各个因素对金属品位、金属回收率和静电分选综合效率的影响规律,可以知道若不从根本上改变整个高压电极结构,静电极位置、电晕电极位置、电晕电极数量这几个因素对辊筒静电分选的效果影响很小。

因为各个因素的计量单位是不同的,所以仅仅比较最大综合效率和最小综合效率的比值是不能完

全反映各个因素的重要性的。

通过考察综合效率变化率和因素变化率两者的比值,可以知道因素的取值变化 1%,相应的综合效率变化百分率。以辊筒转速 5.52 Hz (20.1 r/min)、电压 15 kV、电晕电极到辊筒距离 5.1 cm 作为计算基准,综合效率变化率和因素变化率的比值如表 1 所示。

表 1 综合效率变化率/因素变化率

因素	最大值	最小值	均值
辊筒转速/(r·min ⁻¹)	0.81	0.18	0.45
电压/kV	4.98	1.69	3.15
电晕电极到辊筒距离/cm	-0.68	-0.006 3	-0.22

注:值的大小以绝对值判定;“-”表示相比基准点,综合效率是变小的。

综合效率变化率与因素变化率的比值越大,说明该因素的变化能引起辊筒静电分选效果的较大变化。如电压每升高 1%,在实验区间上,综合效率最多能提高 4.98%。对于同一因素,取不同变化间隔,综合效率的变化也会不同,使得综合效率变化率与因素变化率的比值不同,但是就总体而言,该因素所表现的规律是基本一致的。根据综合效率变化率与因素变化率的比值,可以知道:电压、辊筒转速、电晕电极与辊筒之间的距离对辊筒静电分选效果影响依次减小。

2.4 正交实验

确定了电压、辊筒转速、电晕电极与辊筒之间的距离是优化高压电选机操作参数过程中主要考虑的因素,设计 3 因素 4 水平的正交实验,水平选取如表 2。

表 2 正交实验水平设计

因素名称	电压/kV	辊筒转速/Hz	电晕电极与 辊筒之间的距离/cm
水平 1	20	11	5.2
水平 2	22	15	6.0
水平 3	24	19	6.8
水平 4	26	23	7.6

正交实验主要考察了 Cu、Fe、Ni、Al、Sn 等 5 种金属在精料中的品位、回收率以及静电分选综合效率。实验材料中 Cu、Fe、Ni、Sn、Al 的品位分别是 29.99%、0.79%、0.42%、4.10%、1.44%,5 种金属总品位为 36.74%。

通过正交实验及其追加验证实验表明:当电压为 24 kV,辊筒转速为 15 Hz (54.6 r/min),电晕电极与辊筒之间的距离为 5.2 cm 时,达到最大综合效率 67.37%;精料中的 Cu、Fe、Ni、Sn、Al 的品位分别为 67.54%、1.51%、0.95%、9.67%、0.75%,5 种金属的总品位为 80.42%;Cu、Fe、Ni、Sn、Al 的回收率分别为 80.62%、87.31%、90.24%、88.65%、

35.87%,5 种金属的总回收率为 80.54%。虽然精料中这 5 种金属的总品位最大可以达到 84.39%,但是总回收率仅为 74.06%,综合效率仅为 65%。

3 结论

实验材料选取是由物料的破碎解离状况和电选机的人料粒度要求决定的。大于 0.9 mm 的基板颗粒,需要进一步破碎,才能进行有效的静电分选。小于 0.074 mm 的物料更适合用离心分选机或者选矿摇床富集金属。

电压、辊筒转速和电晕电极与辊筒之间的距离是辊筒静电分选过程的主要影响因素。对于 -0.9 + 0.074 mm 的废印刷电路板物料,电压 24 kV、辊筒转速 54.6 r/min、电晕电极与辊筒之间的距离 5.2 cm 时,综合效率最高,Cu、Fe、Ni、Sn、Al 等 5 种金属的总品位达到 80.42%,总回收率达到 80.54%。金属表面附有细小的玻璃纤维和塑料,限制了金属品位和回收率提高,需要在破碎解离方面作进一步研究。在破碎物料中,大量的铝以铝箔和非金属的形态存在,使得 Al 的回收率比较低。

不同种类的印刷电路板,金属均以铜为主,其静电分选的总体规律是相同的。给料粒度越小,达到最佳辊筒静电分选效果所需的辊筒转速越大。

静电分选产物有较高的回收率和金属品位,是高效的分选方法;静电分选是低能耗的,处理耗电量少于 0.1 kW·h/kg,是经济的分选方法;静电分选过程不会产生二次污染,是环境友好的分选方法。

参考文献

- Cui J R, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment; a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B99: 243~263
- Arensman R. Ready for recycling. *Electronic Business*, 2000, 26 (12): 108~115
- 柴晓兰,赵跃民,王春彦. 电子废弃物机械回收的研究现状与发展. *污染防治技术*, 2003, 9, 16(3): 49~53
- Elaine Y L S. The recovery of metals from electronic scrap. *JOM*, 1991, 4: 53~60
- James E H. Recovering precious metals from electronic scrap. *JOM*, 1992, 7: 43~48
- Zhang S L, Forssberg E. Optimization of electrodynamic separation for metals recovery from electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, 1998, 22: 143~162
- 温雪峰,范英宏,赵跃民,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. *环境工程*, 2004, 22(2): 78~80
- Zhang S L, Forssberg E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, 21: 247~269
- Zhang S L, Forssberg E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technology*, 1999, 105: 295~301

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2005-04-20)

**Fluorine and arsenic removal by
coal-cleaning technology**

Wu Daishe^{1,2} Li Ping³ Wang Mingshi⁴
Peng Xilong¹

(1. Key Lab of Poyang Lake Ecology and Bio-resource Utilization, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330029; 2. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101; 3. College of Architectural Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330029; 4. Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang Guizhou 550002)

Raw coal and clean coal samples were collected from 17 coal washeries distributed over three provinces and one municipality of south-western China. Ash yield, Fluorine and Arsenic were determined, and their removal efficiencies achieved through conventional coal cleaning were discussed. Although there is variability in Fluorine and Arsenic reductions, the data suggest that coal cleaning techniques may be useful in reducing trace element concentrations in selected coals.

Keywords: Coal cleaning
Fluorine reduction
Arsenic reduction

Effects on performance of ANAMMOX process by Nitrite

Zhang Shude^{1,3} Li Jie² Yang Hong¹
Zgang Jie¹

(1. Key Lab of Water Quality Science & Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150008; 3. College of Architecture and Civil Engineering, Hebei Polytechnic University, Tangshan Hebei 063009)

An ANAMMOX biofilter was employed to investigate the effects of nitrite on the performance of ANAMMOX process. The results showed that the increase of nitrite concentration was in favor of ammonia removal velocity, and the velocity reached a climax with the nitrite concentration of 118.4 mg/L. Beyond the concentration, the increase of nitrite concentration would inhibit ANAMMOX process. At the same time, the ANAMMOX bacteria still kept a relatively high activity. Moreover, the data indicated that the ratio of influent $\text{NO}_2^- \text{-N} : \text{NH}_4^+ \text{-N}$ should be 1.3 : 1 for excellent total nitrogen removal effect.

Keywords: Domestic wastewater

Advanced treatment
ANAMMOX
Biofilter
Nitrite

**High-tension electrostatic separation of printed circuit
board scrap**

Hu Lixiao¹ Wen Xuefeng¹ Liu Jianguo¹
Li Jinhui¹ Nie Yongfeng¹ Yu Zida²

(1. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. Haier Group, Qingdao Shandong 266101)

The separation between metal and non-metal materials is the key process for the recycling of printed circuit board (PCB) scrap. A study on electrostatic separation of PCB scrap is conducted. Voltage, rotor speed, distance from corona electrode to rotor, position of static electrode, position of corona electrode and quantity of corona electrode, etc., on the separation are explored. The results of experiments indicate that voltage, rotor speed and distance from rotor to corona electrode are the significant factors. For $-0.9+0.45$ mm size of crushed PCB scrap, 67.37% total efficiency can be achieved, with a voltage at 28 kV, rotor speed at 54.6 r/min, distance from corona electrode to rotor at 5.2 cm.

Keywords: Printed circuit board scrap
Electrostatic separation
Liberation degree
Integration efficiency

**Solidification of heavy metals in municipal solid waste
incineration (MSWI) fly ash during melting process
and leaching characteristic of its melting products**

Zhang Xiaoxuan¹ Xi Beidou² Wang Qi²
Wang Jinggang¹ Jiang Yonghai¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012)

Solidification mechanism of main heavy metals in MSWI fly ash generated in China during melting process was studied. Solidification ratio was used for justification of the solidification effects. Extraction procedure of China and United States were used to determine characteristic of fly ash and its melting residues. The results showed that solidification ratio could well represent the solidification efficiency of heavy metals in different temperature phases during melting process. According to the Identification Standard for Hazardous Wastes in China and USA, melting residues of fly ash is not