doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.028

废旧手机电路板非金属回收及在塑料中的再利用进展

倪吉旭1,刘洪军1,2

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要:首先分析了废旧手机电路板非金属材料的存在形式和所含元素,然后综述了热解法、化学法和物理法等废旧手机电路板非金属材料的回收技术进展,分析了各种方法的工艺特点,最后重点介绍了废旧手机电路板中的非金属材料作为增强体应用于聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、尼龙等热塑性塑料和环氧树脂、不饱和聚酯等热固性塑料的研究现状。

关键词:废旧手机电路板;玻璃纤维;环氧树脂;塑料;再利用

中图分类号: TQ320.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2021)03-0150-06

Progress on Recovery and Reuse in Plastic of Nonmetal in Waste Mobile Phone Circuit Boards

Ni Jixu¹, Liu Hongjun^{1, 2}

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The existing forms and elements of non-metallic materials in used mobile phone circuit boards were analyzed firstly, and then the reuse technology progress of non-metallic materials in used mobile phone circuit boards, such as pyrolysis, chemical method and physical method, was mainly reviewed, and the process characteristics of various methods were analyzed. At last, the research status of non-metallic materials used as reinforced system for applying to thermoplastics such as polypropylene, polyvinyl chloride, polyethylene, nylon and thermosetting plastics such as epoxy resin and unsaturated polyester were emphatically introduced.

Keywords: waste mobile phone circuit board; glass fiber; epoxy resin; plastics; reusing

随着科技的迅速发展,手机的更新换代速度持续加快,与此同时,消费者对新功能的需求也使得手机的更换频率越来越快,导致手机的使用寿命大大缩短,从而产生了大量的废旧手机。据估计 2025 年我国手机总量将超 16.4 亿部,而每年废旧手机丢弃的数量还会持续增长 [1]。废旧手机的重要组成部件是废旧手机电路板,大量的非金属材料集中在电路板中,据统计,1 t随意收集的废旧手机电路板中大约含有272 kg 塑料 [2]。由于废旧手机电路板中的非金属材料价值低,并且其中的玻璃纤维和树脂难以加工并充分利用,使废旧手机电路板中的非金属材料很少被关注,往往进行简单的焚烧或者填埋,这样不但会造成资源的浪费,而且传统的焚烧会产生二恶英等有毒有害物质,同样填埋处理会使非金属材料中的有害物质进入土壤和水体,对环境和人体健康造成严重威胁,所以科学有效地回收和再利用废旧手机电路板中

的非金属材料对资源的循环利用和环境保护具有重要意义。

目前,废旧手机电路板非金属材料可回收作为塑料的填料,使其具有较高的回收价值。但是要实现有效的回收利用,需要对废旧手机电路板的结构进行了解,认识其组成物质的性质和特点。笔者首先分析了废旧手机电路板的结构,然后综述了废旧手机电路板非金属材料再利用技术的研究现状和工艺特点,最后重点介绍了废旧手机电路板非金属材料作为增强体应用于热塑性和热固性塑料的研究现状。

1 废旧手机电路板的非金属材料

1.1 结构组成

废旧手机电路板主要由铜箔、玻璃纤维、固化树脂等材料复合压制而成^[3],为了高效回收利用玻璃纤维和环氧树脂,了解废旧手机电路板的结构组成及非金属材料的存在形式非常重要。手机电路板结构示意图如图 1 所示,内部有多

基金项目: 沈阳材料科学国家研究中心 - 有色金属加工与再利用国家重点实验室联合基金项目 (18LHPY008)

通信作者: 刘洪军, 教授, 主要研究废旧电路板回收与再利用 E-mail: hongjun_liu@hotmail.com

收稿日期: 2021-01-18

引用格式: 倪吉旭, 刘洪军. 废旧手机电路板非金属回收及在塑料中的再利用进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 150-155, 165.

Ni Jixu, Liu Hongjun. Progress on recovery and reuse in plastic of nonmetal in waste mobile phone circuit boards[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 150–155, 165.

层玻璃纤维,玻璃纤维层一般由横向纤维和纵向纤维交织而成,多层玻璃纤维层之间用固化树脂粘结,纵横交错的多层玻璃纤维使电路板具有较高的强度、稳定性及耐磨性。导电性较强的铜箔位于电路板的表面,与玻璃纤维之间也用固化树脂粘结。

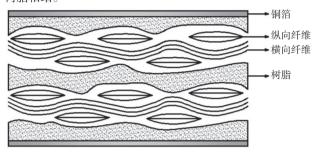


图 1 废旧手机电路板结构示意图

1.2 元素组成

组成废旧手机电路板的铜箔层、玻璃纤维层、环氧树脂 粘结剂和电子元件等,包含的元素种类较多,在进行回收处 理时,需要根据元素的分布和存在形式以及非金属材料的物 理化学特性选用合理高效的方法。笔者从市场中随机购买 废旧手机电路板,破碎后用 X 射线荧光光谱仪分析了破碎 产物的元素组成,结果如图 2 所示。由图 2 可见废旧手机电 路板中主要含有 Cu, Si, Br, Ca, Sn, Al 和 Zn, 另外还含有微 量的 Ba, Ni, Mg, Pb, Ti, Sb, Mn, Cl 和 Na 等。金属单质元 素主要是 Cu, Sn,含量分别是 28.62%,4.21%。 Si, Ca, Al 和 Mg 是构成电路板中玻璃纤维的主要元素,含量分别达到了 26.81%,14.78%,8.62%和0.95%,以氧化物的形式存在为主, 主要是二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化镁等,玻璃纤维比较 脆,容易破碎,但手机电路板中玻璃纤维层上下表面都与固 化后的环氧树脂粘结,破碎后玻璃纤维颗粒表面会残留大量 的环氧树脂。Br 元素含量为11.05%,主要来源于用于粘合 玻璃纤维层及玻璃纤维层与铜箔层的环氧树脂,其通常会与 胺类固化剂反应形成稳定的三维网状结构从而起到固化作

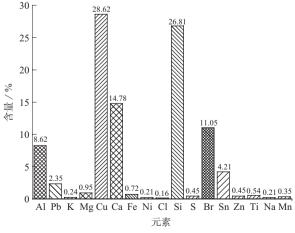


图 2 废旧手机电路板元素组成

用, Br 元素分布在一定程度上也代表了树脂粘合剂在破碎产物中的分布 ^[4]。蒋英 ^[5] 用能量色散型 X 射线荧光法检测废旧手机电路板中非金属粉末,表明非金属粉末中除 C, H, O 元素外,还有 Br, Cu, Si, Ca, Pb 和 Hg 等元素,其中 Br 含量占到了 33.1%。

2 废旧手机电路板中非金属回收技术

废旧手机电路板中非金属部分主要是玻璃纤维和环氧树脂,占总质量的 60%~70%^[6]。处理废旧手机电路板传统的方法是将其焚烧或者填埋,焚烧时环氧树脂等会产生二恶英等有毒物质,填埋时含卤素的阻燃剂和夹杂重金属可能通过地下水的浸出而造成二次污染^[7]。从另一角度,废旧手机电路板的非金属也具有再利用价值,比如作为填料制备各种复合材料,因此合理有效回收废旧手机电路板的非金属组分具有重要意义。目前废旧手机电路板非金属再利用技术主要有热解法、化学法和物理法等。

2.1 热解法

热解法是一种在真空或惰性环境下,在密封容器内高温高压、高温低压或者常压下使废旧手机电路板非金属部分中有机物质分解转变成油气进行再利用的方法。热解法的主要工艺流程如图 3 所示。热解产生的各组分中,热解油可以作为化工原料或燃料^[8],热解残渣中的金属和无机材料可进一步用于提取金属和制备复合材料等。此外,热解过程中残余油及热解气体都具有一定热值,这部分能量可以回收作为热解过程中的热源。

热解处理过程中,废旧手机电路板中溴化环氧树脂内 键能比较弱的 C—N 键、C—C 键断裂,导致其三维结构被破坏,环氧树脂的溴化部分首先分解,形成小分子热解气体、溴

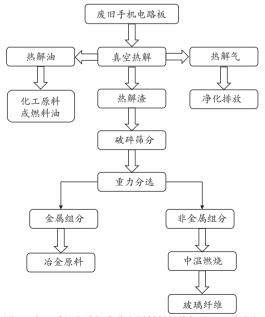


图 3 废旧手机电路板中非金属材料的热解处理工艺流程

化芳香类化合物等 ^[9]。湛志华 ^[10]分别探究了在真空条件和惰性条件下废旧手机电路板非金属材料的热裂解特性,得到了最佳的热裂解工艺条件(热解密封容器压力 15 kPa、升温速率 30℃/min、热解终温 500℃、保温时间 30 min、冷却温度 -25℃),结果表明环氧树脂在真空条件下热裂解所需的活化能比常压惰性条件下低,并且最终在真空条件下热解固态产物是玻璃纤维和热解碳,热解碳和玻璃纤维容易分离,回收的玻璃纤维比较完整可以作为复合材料的原料。彭绍洪等 ^[11]利用热解法处理废旧电路板,发现热解过程中溴化阻燃剂会分解产生 HBr,因而提出用 CaCO₃ 吸附分离 HBr的处理工艺,这种工艺不会产生有害物质,最终得到溴化钙水溶液,产率高达 86%,在合适的吸附条件下,这种工艺可使废旧手机电路板中溴的回收率高于 80%。

热解法处理废旧手机电路板中的非金属材料,可以进行热解气体和液体的再利用,有效减少二恶英等有毒物质的产生,并且有较高的回收纯化率,在废弃物的减量化和资源化回收方面具有一定的优势。但是热解法对处理设备耐高温和耐腐蚀的要求高,能量消耗大,投资成本较高。另外,如果热解过程中废气处理不当,将会产生溴化物等有毒物质,对环境造成不必要的危害。

2.2 化学法

化学法是一种主要利用离子液体或超临界流体等溶剂对废旧手机电路板中的非金属材料进行再利用的方法。离子液体含有大量的有机阳离子和少量有机或无机的阴离子,构成了惰性极性溶剂^[12],对有机物溶解能力强,具有较好的稳定性,能实现环氧树脂和玻璃纤维的分离。分离后的环氧树脂(有机化合物)可用于再生树脂复合材料的制备,玻璃纤维(无机化合物)可作为填料用于建筑材料的制备,从而达到资源化再利用的目的^[13]。超临界流体是一种新型有机溶剂,其温度和压力高于物质的热力学临界点,可以破坏废旧手机电路板中的环氧树脂层,并且可以使其分解为小分子实现金属和非金属非分离^[14],其一般流程如图 4 所示。

化学法使用有机溶剂处理废旧电路板具有稳定性好、溶解能力强等特点。Zhu Ping等[15]采用有机溶剂二甲基亚砜 (DMSO) 作为溶解剂分离处理废旧手机电路板,研究发现这种有机溶剂可溶胀废旧手机电路板,将废旧电路板放置在60℃的 DMSO 溶解剂中浸泡 45 min 后,通过金相显微镜观察到废旧电路板发生了分层,浸泡 210 min 后,溴化环氧树脂完全溶解,铜箔和玻璃纤维完全分离。H. R. Verma 等[16]研究了二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMAc) 对废旧手机电路板的溶解过程,当温度由 120℃升高到 140℃时,DMAc 显示出比 DMF 高的树脂溶解度,DMAc 可使玻璃纤维和铜箔完全分离,并且 DMAc 这类有机溶剂可循环使用,

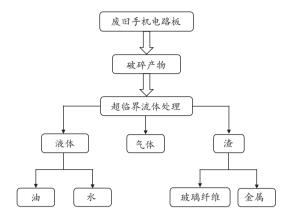


图 4 废旧手机电路板中非金属材料的超临界流体处理工艺流程

不会对环境造成危害。超临界流体同样可以高效溶解废旧电路板。Xing Mingfei 等 [17] 利用 200~400℃的超临界水溶解废旧电路板,使溴化环氧树脂快速有效地分解,其 97.7%的 Br 以 HBr 的形式在水中富集,同时获得了无 Br 油,其主要成分是 58.5%的苯酚和 21.7%的 4-(1-甲基乙基)-苯酚,剩余残渣中的玻璃纤维和铜箔可以非常容易地解离和再利用。

化学法可以有效处理废旧手机电路板中的非金属材料,处理过程中能量消耗较少,并且可以通过化学反应将有机物组分中的溴化环氧树脂转化,有效去除有毒物质,不会产生二次污染。但是化学法处理时间较长,而且需对不同的有机物使用不同的溶剂,溶剂使用量较大,一些溶剂的价格较高。因此,用化学法对废旧手机电路板中非金属材料进行再利用,未来需要进一步开发环保、高效、低价且可循环使用的化学溶剂。

2.3 物理法

物理法是一种将废旧手机电路板机械粉碎为细小颗粒,再利用重力分选或泡沫浮选回收再利用非金属材料的方法。对于重力分选法,是利用废旧手机电路板不同破碎产物存在明显的密度差进行回收;对于泡沫浮选法,是基于废旧手机电路板破碎产物中金属物料一般具有亲水性而非金属具有疏水性的原理,通过水基泡沫浮选,合理制定浮选工艺,还可以根据目标回收物料添加捕收剂、起泡剂等添加剂,提高浮选效率,从而高效回收废旧手机电路板中的非金属材料。物理法主要工艺流程如图 5 所示。用物理法得到的非金属材料主要由热稳定性较好的聚合物和玻璃纤维等构成,可以作为填料用于再生复合材料的制备 [18]。

重力分选操作简单,成本较低。废旧电路板破碎产物需要采用水、重液或重悬浮液进行分选,而破碎颗粒在液体中沉降行为与其本身颗粒大小和密度大小有着极为紧密的关联。破碎产物中区别不同物料的最明显物理性质是密度,废弃电路板中金属单质 Cu 的密度为 8.96 g/cm³,金属单

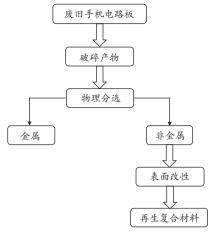


图 5 废旧手机电路板中非金属材料的物理法处理工艺流程

质 Sn 的密度为 7.168 g/cm³,固化后的环氧树脂的密度为 1.6~2.3 g/cm³,玻璃纤维的密度为 2.4~2.76 g/cm³,因此可以利用破碎产物中不同物料的密度差制订合理的密度分选工艺,有效分离出金属富集体。有研究者采用了 Falcon 高效离心分选机分离出了废旧电路板中的金属材料和非金属材料 [4], Falcon 离心分选机的转鼓有分层区和分选区,当转鼓以一定转动频率转动时,产生较大的离心加速度,能达到重力加速度的 300 倍,破碎产物会通过分层区到达分选区,在反冲水的作用下,密度小的非金属物质会与密度大的金属物质分离。

泡沫浮选法可以利用废旧电路板破碎产物中不同物料的亲水疏水特性进行非金属的回收,是一种非常具有发展前景的机械物理回收方法。废旧电路板破碎产物中解离的金属物料一般具有亲水性,而非金属具有疏水性,因此可以通过将破碎物料分散在水中,合理利用破碎产物的亲水疏水特性有效分离金属物料和非金属物料。为了强化不同种类物料颗粒的表面特性差异,还可以添加捕收剂、起泡剂等添加剂,疏水颗粒选择性的吸附在气泡上并上浮,亲水性物料则由于自身重力大于浮力而下沉,从而可以通过浮选工艺回收金属富集体^[8]。C. R. Flores 等^[19] 研究表明,废旧电路板非金属物料的接触角与体系温度和起泡剂的浓度有关,升高体系温度或增加起泡剂的浓度都可以增加非金属的接触角,有效回收废旧手机电路板中的非金属材料。

机械物理法主要优点是污染小、成本低,分选系统操作简单等,这种方法对不同物料的高效分离有助于降低后续处理的难度。但是机械物理法很难使废旧电路板中的非金属完全分离和提纯,这种回收方法大多只能回收得到非金属富集体,经常还含有一些经济价值较高的金属,直接用于再生产品的制备会造成一定的经济损失,而且非金属富集体的团聚效应不利于再生产品制备过程中的分散,影响产品性能。因此,如何有效地分离金属富集体和非金属富集体以及提高

再生产品制备过程中微细非金属粉末的分散性是物理法目 前需要解决的问题。

3 废旧手机电路板中非金属材料再利用

根据上述方法可以回收得到废旧手机电路板中的非金属材料,其主要含有玻璃纤维和环氧树脂,可以作为塑料和建筑材料中的增强体 [20]。如谢俊等 [21] 将废旧电路板中的非金属材料作为增强体掺入到混凝土和砂浆中,当添加量为 16.5%时,混凝土的 3 d早期强度为 7.25 MPa,提高了22%,对砂浆 28 d抗压强度也有所提高。回收的废旧手机电路板中的非金属材料更广泛的应用是作为增强填料应用到塑料中。电路板非金属材料中的玻璃纤维是一种良好的高分子补强材料,可以显著改善塑料的力学性能,而环氧树脂具有良好的化学惰性,另外,少量的固化剂等材料添加到高分子基体中,也会赋予材料良好的热稳定性、阻燃性、成核性等 [22]。废旧手机电路板中的非金属材料可以作为增强体加入聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE)、尼龙 (PA) [23]等热塑性塑料和环氧树脂、不饱和聚酯 [24]等热固性塑料中,有效提高塑料材料的性能。

3.1 在热塑性塑料中的应用

常用的热塑性塑料主要有 PP, PVC 和 PE 等,可以将回 收的废旧手机电路板非金属材料加入这些材料中起到填充补强作用。

PP 具有低毒性、优良的电绝缘性和化学稳定性,而力学 性能一般, Zheng Yanhong 等[25] 将废旧手机电路板中的非 金属材料经过偶联剂改性后加入到 PP 中,探究了加入不同 粒径和不同添加份数的电路板非金属材料对 PP 力学性能 的影响,结果表明,随着电路板非金属材料粒径减小, PP 复 合材料的力学性能逐渐提高,随着电路板非金属材料添加份 数的增加,力学性能也进一步改善,其中,拉伸强度、拉伸弹 性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量的最大增量分别为28.4%, 62.9%,87.8% 和 133.0%。 邵单单等 [26] 将废旧电路板非金 属材料加入到 PP 中,并且将马来酸酐作为相容剂,制备出了 PP 复合材料,研究了其热分解过程,结果表明,马来酸酐的 加入使 PP 复合材料的热失重率降低且分解缓慢,提高了 PP 复合材料的热稳定性,并且,随着废旧电路板非金属材料含 量的增加, PP 复合材料的最大分解速率温度逐渐增加。熊 煦等[27] 将废旧电路板非金属材料加入到 PP 中制备了 PP 复 合材料,研究了 PP 复合材料的热分解动力学,结果表明,废 旧电路板非金属材料的加入可以明显提高 PP 复合材料的 热稳定性,当废旧电路板非金属材料用量为 50% 时, PP 复 合材料的热分解速率温度 (472.7°C) 与纯 PP (451.4°C) 相 比提高了 21.3℃, PP 复合材料的活化能与纯 PP 相比提高了 44.8%。Tian Shenghui 等 [28] 将废旧电路板非金属材料作为 增强填料制备 PP 复合材料,研究表明当废旧电路板非金属材料添加量为 30% 时, PP 复合材料的活化能最高。并且暴露在紫外线的纯 PP 表现出最差的耐候性,其拉伸强度和缺口冲击强度的保留率仅为 70.6% 和 59.6%,而暴露在紫外线下,加入废旧电路板非金属材料可以有效提高 PP 复合材料的力学性能。

PVC 具有防腐、阻燃、抗化学腐蚀及较好的综合力学性能,将废旧手机电路板中的非金属材料加入到 PVC 中可以提高其拉伸强度和弯曲强度。罗玮等 [29] 将废旧电路板中的非金属材料加入到 PVC 中,采用熔融共混的方法制备了PVC 复合材料,研究了电路板非金属材料的用量、环氧树脂用量和电路板非金属材料粒径大小对 PVC 复合材料力学性能的影响,结果表明,添加 30 份的电路板非金属材料,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度分别增大了 12%, 26%,19%;同时添加 30 份的电路板非金属材料和 5 份的环氧树脂,复合材料的的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度分别增大了 18%,29%,20%。R. K. Das 等 [30] 将废旧电路板中的非金属材料作为填料应用到 PVC 中,分析了 PVC 复合材料的力学性能和热性能,结果表明, PVC 复合材料的硬度、刚度、耐磨性和热稳定性得到了显著提高。

PE 无毒无味且化学稳定性好, Yang Shuangqiao 等 ^[31] 将废旧手机电路板中的非金属材料作为增强填料加入到高密度聚乙烯 (PE-HD) 中,研究了 PE-HD 复合材料的断面形貌、力学性能和热氧老化性能,结果表明,电路板非金属材料可以提高 PE-HD 复合材料的力学性能和耐热性能,而电路板非金属材料对 PE-HD 复合材料的老化有恶化的影响,因为电路板非金属材料中残留了少量金属铜,可以加速 PE-HD 的老化降解,但残余的少量阻燃剂等可以起到防老化效果。田生慧 ^[32] 将废旧电路板非金属材料作为填料用于改性 PE-HD,研究了电路板非金属材料粒径和用量对 PE-HD 塑料结构和性能的影响,结果表明,电路板非金属材料粒径为250 μm (60 目)时,复合材料的各项力学性能均保持在平均值以上,综合性能较优,电路板非金属材料的质量分数为20%、次磷酸铝质量分数为30%时, PE-HD 复合材料的阻燃性能明显改善。

PA 无毒质量较轻,耐磨性极好,郑夏莲等^[33] 对废旧电路板中的非金属材料表面处理后,通过双螺杆熔融共混制备了 PA6/玻璃纤维 (GF) 复合材料,研究了不同电路板非金属材料含量下, GF含量对 PA6/GF 复合材料性能的影响,结果表明,电路板非金属材料与 PA6质量比为 1/10, GF含量为 PA6质量的 20% 时, PA6/GF 复合材料拉伸强度为116 MPa,弯曲强度为 205 MPa,缺口冲击强度为 18 kJ/m²。

3.2 在热固性塑料中的应用

热固性塑料复合材料具有较高的比强度和比模量、良 好的尺寸稳定性和耐腐蚀性,其性能不仅与热固性树脂基体 的物理化学性质有关,也与增强体的种类和性能密切相关。 Guo Jie 等 [34] 将废旧电路板中的非金属材料利用热压成型 机加入到不饱和聚酯中,制备了一种非金属板材 (NMP),研 究了废旧手机电路板中非金属材料的粒径和添加量对 NMP 复合材料性能的影响,结果表明,当电路板非金属材料的粒 径小于 0.07 mm、质量分数为 20% 时, NMP 复合材料的弯 曲强度达到了68.8 MPa,冲击强度达到了6.4 kJ/m²,可用 于公园桌椅等制品。胡德超[35]将废旧电路板中的非金属材 料应用于室温固化的不饱和聚酯树脂中,研究了电路板非金 属材料粒径和用量对不饱和聚酯树脂复合材料性能影响,结 果表明, 电路板非金属材料粒径减小可以提高复合材料的力 学性能,随着电路板非金属材料添加份数的增加,不饱和聚 酯树脂复合材料体系的黏度逐渐增加,力学性能先增加后降 低,而热稳定性得到了提升。Peng Mou等[36]将废旧电路板 中的非金属材料应用到环氧树脂中,制备了 NMP 复合材料, 研究了电路板非金属材料用量对 NMP 复合材料性能影响, 结果表明, 当电路板非金属材料质量分数为 15% 时, NMP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度都优于滑石粉作为填料所 制备的板材,并且弯曲强度提高了近50%。柴颂刚[37]使用 废旧电路板非金属材料增强环氧树脂制备了 NMP 复合材 料,研究了非金属材料的用量对 NMP 复合材料性能的影响, 结果表明, 当电路板非金属材料的质量分数为 30% 时, NMP 复合材料的径向弯曲强度提高了17.2%。

综上所述,将废旧手机电路板中的非金属材料作为填料制备塑料可以显著提高其力学性能,并且具有独特的优点:(1)实现废旧手机电路板中的非金属材料的高值化利用,减少了对资源的浪费;(2)减少了塑料的用量,降低了塑料的成本;(3)废旧手机电路板的非金属材料含有大量的玻璃纤维,控制合适的添加量可以对塑料起到显著的增强作用;(4)废旧手机电路板的非金属材料中含有部分较活泼的环氧基、羟基等,可以与其它填料进行反应从而赋予塑料优异的性能。

4 结语

废旧手机电路板中非金属材料含量较高,目前非金属材料的回收技术主要有热解法、化学法和物理法等,热解法可以将废旧手机电路板中的非金属材料热解转变成油气和残渣进行再利用,可以有效减少有毒有害物质的产生,但是回收过程中能量消耗大投资成本高;化学法可以有效溶解废旧手机电路板中的非金属材料,不会产生二次污染,但是溶剂的使用量较大,一些溶剂价格较高,并且需要处理回收过

程中产生的废水废渣;物理法回收废旧手机电路板中的非金属是一种绿色环保的再利用工艺,并且分选系统简单,能源消耗少处理量大,但是分选回收只能得到非金属的富集体,会含有部分有价金属,用于制备再生复合材料会造成一定的经济损失。废旧手机电路板非金属材料作为填料可以制备低成本高性能的塑料,作为塑料的增强体可以显著提高塑料的各项性能,目前已广泛应用于热塑性塑料和热固性塑料中,为废旧手机电路板的绿色回收和高值化利用提供了一条新思路,对环境保护和资源循环利用具有重要意义。

参考文献

- [1] Guo Xueyi, et al. Science of the Total Environment, 2017, 575:321–329
- [2] Cao Jian, et al. Journal of Cleaner Production, 2016, 127:311–324.
- [3] 刘冯永政.基于表面处理优化废旧手机线路板反浮选的研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2018.
 - Liu Fengyongzheng. Research on the recovery of waste mobile phone printed circuit boards via reverse floatation based on surface preparation[D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology, 2018.
- [4] 王一鹏.废弃线路板中金属的强化重力分选研究 [D]. 徐州:中国矿业大学,2019.
 - Wang Yipeng. Study on strengthening gravity separation of metal in waste circuit board[D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology, 2019.
- [5] 蒋英.废弃电路板中非金属粉再利用的环境风险评价 [D].上海:上海交通大学,2011.
 - Jiang Ying. Assessment on the environment risk of the recycling of nonmetallic materials from waste printed circuit boards[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [6] Barnwal A, et al. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(4):519–527.
- [7] Wang Ruixue, et al. Waste Management, 2014, 34(8):1 455–1 469.
- [8] 董小强,等. 现代化工,2011,31(S1):61-67.

 Dong Xiaoqiang, et al. Modern Chemical Industry,2011,
 31(S1):61-67.
- [9] 赵春虎. 废旧印制电路板中非金属的热解处理及金的回收技术研究 [D]. 广州: 华南理工大学,2017.
 - Zhao Chunhu. Research on the pyrolysis processing of non-metals and gold recycling technology from waste printed circuit boards[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [10] 湛志华.废弃电路板环氧树脂真空热裂解实验及机理研究 [D]. 长沙:中南大学,2012.
 - Zhan Zhihua. Vacuum pyrolysis and the mechanism research on waste epoxy printed circuit boards[D]. Changsha:Central South University, 2012.
- [11] 彭绍洪,等.安全与环境学报,2010,10(1):64-67.
 Peng Shaohong, et al.Journal of Safety and Environment,2010,

- 10(1):64-67.
- [12] Wath S B, et al. Chemical Engineering Journal, 2015, 280:391–398.
- [13] 黄祝泉,等. 再生资源与循环经济,2016,9(10):33-36. Huang Zhuquan, et al. Recyclable Resources and Cyclular Economy,2016,9(10):33-36.
- [14] 刘芳. 再生资源与循环经济,2014,7(7):35-41. Liu Fang. Recyclable Resources and Cyclular Economy,2014,7(7):35-41.
- [15] Zhu Ping, et al. Journal of Environmental Engineering, 2013, 139(8):1128-1131.
- [16] Verma H R, et al. Journal of Cleaner Production, 2017, 142(4): 1721–1727
- [17] Xing Mingfei, et al. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 131-136.
- [18] 郑炯莉,等.环境工程,2018,36(9):112-118.

 Zheng Jongli, et al. Environmental Engineering,2018,36(9):112-118
- [19] Flores C R, et al. Waste Management, 2017, 69:400–406.
- [20] 刘旸,等. 有色金属科学与工程,2016,7(2):1-7. Liu Yang, et al. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016,7(2):1-7.
- [21] 谢俊,等. 水资源与水工程学报,2014,25(5):155–159.

 Xie Jun, et al. Journal of Water Resources and Water Engineering,
 2014,25(5):155–159.
- [22] Xiu Furong, et al. Journal of Hazardous Materials, 2016, 315:102–
- [23] Muniyandi S K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015.133(11). DOI:10.1002/APP.43110.
- [24] Beauson J, et al. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2016, 90:390–399.
- [25] Zheng Yanhong, et al. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2-3):600-606.
- [26] 邵单单,等.广州化工,2019,47(17):70-72. Shao Dandan, et al. Guangzhou Chemical Industry,2019, 47(17):70-72.
- [27] 熊煦,等. 塑料,2020,49(2):60-63. Xiong Xu, et al. Plastics,2020,49(2):60-63.
- [28] Tian Shenghui, et al. Materials, 2019, 12(6). DOI:10.3390/ ma12060876.
- [29] 罗玮,等. 精细化工中间体,2015,45(3):53-57. Luo Wei, et al. Fine Chemical Intermediates,2015,45(3):53-57.
- [30] Das R K, et al. Waste Management &Research, 2019, 37(6):569–577.
- [31] Yang Shuangqiao, et al. Waste Management, 2016, 57:168–175.
- [32] 田生慧. 废旧印刷电路板非金属粉改性聚烯烃塑料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学,2018.

(下转第 165 页)

.....

- [24] 李星宇,等. 高分子材料科学与工程,2020,36(4):157-160. Li Xingyu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2020,36(4):157-160.
- [25] Pielichowska K, et al. Applied Energy, 2016, 162:1024-1033.
- [26] Du Weining, et al. Industrial & Engineering Chemistry, 2018, 57(21):7 146–7 155.
- [27] 穆泊源.高导热还原氧化石墨烯定型相变材料的制备及表面吸附行为研究[D].南京:东南大学,2019.
 - Mu Boyuan. Preparation and surface adsorption behavior of high thermal conductivity reduced graphene oxide (GO) shaped phase change materials[D]. Nanjing:Southeast University, 2019.
- [28] 赵梁成.三维石墨烯/聚氨酯复合材料构效特性研究[D].昆明: 昆明理工大学,2019.

- Zhao Liangcheng. Study on structure and properties of 3D graphene / polyurethane composites[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [29] Dreyer D R, et al. Angewandte Chemie:International Edition, 2015,49(49):9336–9344.
- [30] 刘运学,等. 聚氨酯工业,2020,35(4):22-23. Liu Yunxue, et al. Polyurethane Industry,2020,35(4):22-23.
- [31] 孟竹,等. 合成材料老化与应,2017,46(6):95-99,111.

 Meng Zhu, et al. Synthetic Materials Aging and Application,
 2017,46(6):95-99,111.
- [32] 李成磊,等. 化学工程与装备,2020(5):4-8. Li Chenglei, et al. Chemical Engineering and Equipment, 2020(5):4-8.

(上接第 155 页)

Tian Shenghui. Study on the modification of polyolefin plastics with waste printed circuit boards powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.

- [33] 郑夏莲,等. 工程塑料应用,2020,48(10):29-34.

 Zheng Xialian, et al. Engineering Plastics Application,2020,
 48(10):29-34.
- [34] Guo Jie, et al. Encieonmental Science & Technology, 2008, 42(14):5 267–5 271.
- [35] 胡德超.废印刷电路板非金属粉改性不饱和聚酯复合材料的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2017.
 - Hu Dechao. Preparation and properties of unsaturated polyester composites modified with waste printed circuit board powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [36] Peng Mou, et al. Tsinghua Science & Technology, 2007, 12(3):276-283.
- [37] 柴颂刚 . 塑料工业 , 2013 , 41(6):32–34. Chai Songgang. China Plastics Industry , 2013 , 41(6):32–34.

(上接第 160 页)

- [36] 韩亚萍 . 聚氨酯泡沫的 VOC 及气味研究 [C]//2017 聚氨酯材料 汽车应用大会论文集 . 北京: 中国聚氨酯工业协会,2017:30-36. Han Yaping. VOCs and odor of polyurethane foam[C]// The proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association.2017:30-36.
- [37] 阳霞.聚氨酯工业,2017,32(5):45-48. Yang Xia. Polyurethane Industry,2017,32(5):45-48.
- [38] 郭毅,等. 新型聚氨酯添加剂 G-330 在车用高回弹泡沫中的应用研究 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京: 中国聚氨酯工业协会, 2017:135-139.
 - Guo Yi, et al. Application of a novel PU additive G–330 on high resilience foam for automobile [C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2017:135 –139.

- [39] 傅华康,等 . 塑料工业,2020,48(10):20–24. Fu Huakang, et al. China Plastics Industry,2020,48(10):20–24.
- [40] 宛延,等. 汽车聚氨酯材料低味化初探[C]//2017 聚氨酯材料 汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:178– 181.
 - Wan Yan, et al. A preliminary study on the low flavor of automobile polyurethane materials[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2017:178–181.
- [41] 赵澄海 .CN110305436A[P]. 2019-10-08.

 Zhao Chenghai. CN110305436A[P]. 2019-10-08.
- [42] Nakamura M, et al. US11 / 300927[P]. 2006-12-15.
- [43] Haas P, et al. US12 / 487137[P]. 2009-06-18.
- [44] Grigsby J, et al. US12 / 919817[P]. 2010-08-27.
- [45] Haas P, et al. US13 / 498979[P]. 2012-03-29.
- [46] Miyazaki Y. US12 / 396539[P]. 2009-06-18.