doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.016

典型废电路板熔炼工艺污染物排放特征及迁移规律

王芳[1],黄雪约[2],刘艳丽[1],童震松[1],赵志龙[1]

(1. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;
2. 广西壮族自治区固体废物和化学品环境管理中心,南宁 530028)

摘要:目前广泛使用的印刷电路板中,金属Cu的含量一般在20%~30%。废电路板熔炼企业从废电路板中回收Cu和其他金属元素,火法熔炼过程产生废气、废水和固废。选取典型火法废电路板熔炼企业,分析熔炼过程污染物排放特征,测算了主要大气污染物排放系数;对重金属的主要存在形式进行实测,揭示熔池熔炼火法工艺重金属污染物的迁移规律。确定Cu、Pb、Sn为重点控制的重金属污染物,并对不同赋存对象的占比进行比较。

关键词:废电路板;熔炼;污染物;重金属;排放特征;迁移规律

中图分类号:X758 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2022)08-0098-04

Pollutant Emission Characteristics and Migration Law of Typical Waste Circuit Board Smelting Process

WANG Fang[1], HUANG Xue-yue[2], LIU Yan-li[1], TONG Zhen-song[1], ZHAO Zhi-long[1]

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. Solid Waste and Chemical Environmental Management Center of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530028, China)

Abstract: Content of Cu in currently widely-used printed circuit board is 20%-30%. Waste circuit board smelting enterprises recycle Cu and other metal elements from waste circuit boards, and the smelting process generates waste gas, waste water and solid waste. The pollutant emission characteristics of a typical waste circuit board smelting enterprises were analyzed and the emission coefficients of main air pollutants were calculated. The main existing forms of heavy metals were measured to reveal the migration law of heavy metal pollutants in the molten pool smelting process. Cu, Pb and Sn were determined as the key heavy metal pollutants, and the proportions of different occurrence objects were compared.

Key words: waste circuit board; smelting; pollutant emission; heavy metals; emission characteristics; migration law

废电路板大多来源于电子废弃物拆解企业,废弃电路板主要来自废弃电视机、空调、洗衣机、电冰箱、手机、电脑机等废弃电器电子产品等拆解过程中产生的废印刷电路板。废电路板包括废覆铜板、废印刷线路板、带有集成电路和电子器件的印刷线路板卡(一般称为废电路板)。目前广泛使用的印刷电

收稿日期:2022-02-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903105)

作者简介:王芳(1983-),女,博士,正高级工程师;**通信作者:**黄雪约(1966-),女,本科,高级工程师

路板中,金属Cu的含量一般在20%~30%,根据使用行业的不同,金属Cu含量有较大的弹性。废电路板熔炼企业从废电路板中回收Cu和其他金属元素。

国内废旧印刷电路板处理大致包括机械分离—回收工艺、热裂解(又称干馏)工艺、等离子处理工艺、以拆解熔炼为主的工艺、以浸酸为主的湿法工艺。与机械分离工艺相比较,流态化熔炼炉工艺具有流程短、热能利用充分、环境污染小等优势。流态化熔炼炉工艺以富氧顶吹熔池熔炼为代表,是一种强化火法冶金工艺[1-3],本文对该工艺流程的污染物排放特征及迁移规进行研究。

1 废电路板熔炼过程污染物排放特征

典型废电路板熔池熔炼工艺流程如下:废电路板经破碎处理后,与石灰石等混合物料按配比运至流态化熔炼炉内。富氧空气从流态化熔炼炉炉顶吹入炉内,在炉中形成气-液-固三相间的传热介质,加速炉内物料的熔化,产生的Cu熔体经溜槽进入铜锭模块,冷却后获得铜锭,产生的烟气经急冷、除尘、碱液喷淋、活性炭吸附后经烟囱排放。余热锅炉、布袋除尘器收集的烟尘返回原料车间配料,最终进入炉渣。典型废电路板熔炼企业污染物排放类型及去向见表1。

由表1可见,废电路板熔炼企业产生的废水主要包括冷却塔循环定期排水、锅炉软化再生废水、蒸汽冷凝水、含溴废盐蒸发冷凝水、初期雨水和车间地面清洗废水,这些废水全部处理后回用,不外排。产生的固体废物主要有烟灰和水淬渣,烟灰回用于生产,不外排;水淬渣为一般工业固体废物,交由专业公司处置。废电路板熔炼企业向外环境排放的污染物主要为破碎粉尘和流态化熔炼炉排放的废气。

表1 典型废电路板熔炼过程污染物排放类型及去向

Table 1 Pollutant discharge types and destination of typical waste circuit board during smelting process

污染物	工序	主要污染因子	去向	
废气	破碎粉尘	电路板撕碎、石灰石破碎工序	颗粒物	处理后达标排放
	流态化熔炼炉烟气	流态化熔炼工序	颗粒物(包括Cu、Pb、Sn金属类)、SO_2、NO_x、HCl、二噁英	处理后达标排放
废水	冷却塔循环定期排水	冷却塔	—	回用于水淬工序
	锅炉软化再生废水	锅炉软化器再生	Ca^{2+}、Mg^{2+}和pH	回用于水淬工序
	蒸汽冷凝水	余热锅炉	—	回用于锅炉
	蒸发冷凝水	冷却	—	回用于水淬工序
	初期雨水	—	COD、BOD、SS、氨氮、石油类、铜	处理后回用
	车间地面清洗废水	地面清洗		处理后回用
固废	烟灰	布袋除尘器捕捉的飞灰(烟尘、金属)	—	回用于生产
	水淬渣	水淬工序	—	交由专业公司处置

破碎粉尘主要污染物为颗粒物和重金属。流态化熔炼炉烟气成分复杂,含有多种有害物质:颗粒物、重金属、酸性气体(HCl、SO_2)、NO_x、二噁英和VOCs等。烟气中的酸性气体,采用NaOH作碱性吸收剂,以液/固态的形式与酸性气体发生化学反应。使用布袋除尘器对颗粒物进行净化,除尘器采用气动脉冲清灰,其除尘效率超过99.9%。对二噁英和重金属的净化主要采用布袋除尘技术捕捉颗粒物,再经过活性炭吸附。另外,控制烟气排放温度对二噁英的重合成及重金属由气态变成便于捕捉的液态和固态也非常重要。

通过调查和现场实测,根据历史数据、调查数据及现场监测数据,结合产排污节点及污染物的含量等实测数据,得到典型工艺废气污染物产排量,测算了各排放节点的污染物排放系数。初步确定的废电路板熔炼工艺废气污染源排放清单见表2、表3。

表2 废电路板熔炼工艺废气污染物排放系数

Table 2 Pollutant emission coefficient of waste circuit board smelting process

排放节点	污染物	排放系数(按1 t铜锭计)/kg
破碎工序收尘设施出口	颗粒物	0.101
熔炼炉废气处理设施出口	二氧化硫	1.920
	氮氧化物	5.174
	颗粒物	0.233
	氯化氢	0.712
	铅及其化合物	0.010 3
	铜及其化合物	0.077 7
	锡及其化合物	0.041 6
	非甲烷总烃	0.065

表3 废电路板熔炼工艺废气中二噁英排放清单
Table 3 Dioxin emission in waste circuit board smelting process

排放节点	污染物	排放系数(按1 t铜锭计)/mgTEQ
熔炼炉废气处理设施出口	二噁英	0.008 63

2 废线路板熔炼工艺中重金属的迁移规律

废电路板熔炼过程中,原料中的重金属主要有几种存在形式:废气、废渣和产品。排放的废气主要为破碎粉尘和熔炼烟气两部分。破碎粉尘的主要污染因子为颗粒物,其中夹带微量重金属。熔炼烟气的主要污染因子为颗粒物(包括Cu、Pb、Sn等重金属)、SO_2、NO_x、HCl、二噁英和VOCs。废电路板熔炼过程中,产生的固废主要为烟灰和水淬渣,其中烟尘返回生产工序,熔炼的最终产物为水淬渣。其余的重金属进入产品铜锭中。生产过程中会产生一部分损失的重金属,本研究中忽略不计。废电路板熔炼生产过程中的重金属来源及特征情况见表4。

表4 废电路板熔炼工艺重金属的赋存形式
Table 4 Forms of heavy metals in waste circuit board smelting process

重金属的存在形式	工序
破碎粉尘	电路板撕碎、石灰石破碎工序
熔炼烟气	流态化熔炼工序
烟灰	布袋除尘器捕捉的飞灰(烟尘、金属)
水淬渣	水淬工序
铜锭	最终产品

2.1 重金属含量测试

目前广泛使用的印刷电路板中重金属元素分析检测结果(%):Cu 20.8、Pb 0.48、Sn 1.06、Zn 0.15、Ni 0.18、Sb 0.39。未检测到Cr、Hg、As、Cd(低于仪器检测限),此外还有少量的贵金属和稀有金属。可以看出,含量最高的重金属为Cu、Sn和Pb,其次为Sb、Ni和Zn。参考原料成分检测结果和查阅相关文献资料,结合废气中重金属排放特征,经综合分析,确定Cu、Pb、Sn作为重金属排放源清单和迁移转化规律研究的主要成分分析对象。对原料、烟灰、水淬渣和产品中相关的重金属成分进行检测分析,结果见表5。

表5 原料、烟灰、水淬渣和产品中相关重金属的含量
Table 5 Contents of concerned heavy metals in raw materials, soot, water quench slag and products

/%

测试元素	原料	烟灰	水淬渣	产品
Cu	20.8	12.7	0.57	91.02
Pb	0.48	20.6	0.2	4.48
Sn	1.06	3.6	0.48	0.48

2.2 重金属元素的迁移规律

金属Cu的熔点为1 083.4 ℃,沸点为2 562 ℃;Pb的熔点为327.5 ℃,沸点为1 749 ℃;Sn的熔点为231.89 ℃,沸点为2 260 ℃。熔炼炉的炉膛温度保持在1 200~1 250 ℃,因此,Cu、Pb、Sn均呈液态存在,它们的沸点均远高于炉膛温度,气化进入烟气的极少。在冶炼过程中,沸点低的金属会气化,部分物料以烟尘形式进入烟气系统,被布袋除尘器捕集后落入飞灰,剩余以气态污染物的形式排放。剩余的金属熔化,由于金属密度大,金属元素均在炉的下方,金属进入铜锭,其余进入水淬渣中。进入烟气处理系统的金属,大部分被布袋除尘器捕捉,进入烟尘仓,在加料过程中会有少量金属散逸,被布袋除尘器捕捉后,极少部分通过排气筒进入大气,其余进入制粒系统,最终回到流态化熔炼炉内重新进入生产工序,进入产品铜锭中。

本项目收集了某典型废电路板熔炼企业基准年的物料投入和产出数据,对主要节点物料中的重金属进行实测。

2.2.1 Cu元素的迁移规律

根据调查统计和实测结果,物料中的Cu有80.34%进入产品中,18.44%的Cu进入飞灰中,捕集后返回熔炼工序,最终进入产品,0.007%的Cu通过烟气排放,1.22%的Cu进入水淬渣中,详见表6。

表6 Cu元素投入产出表
Table 6 Input and output of Cu

投入/($t\cdot a^{-1}$)	产出		
	类型	Cu含量/($t\cdot a^{-1}$)	占比/%
2 061.68	产品	1 656.30	80.34
	水淬渣	255.05	12.373
	烟气排放	0.144	0.007
	飞灰	150.186	7.28

2.2.2　Pb 元素的迁移规律

根据调查统计和实测结果,物料中的 Pb 有 35.29%进入产品中,48.06%的 Pb 进入飞灰中,捕集后返回熔炼工序,最终进入产品,0.077%的 Pb 通过烟气排放,16.57%的 Pb 进入水淬渣中,详见表 7。

表 7　Pb 元素投入产出表

Table 7　Input and output of Pb

投入/(t·a^{-1})	产出		
	类型	Cu 含量/(t·a^{-1})	占比/%
24.74	产品	8.73	35.29
	水淬渣	4.10	16.57
	烟气排放	0.019	0.077
	飞灰	11.891	48.06

2.2.3　Sn 元素的迁移规律

根据调查统计和实测结果,物料中的 Sn 有 60.99%进入产品中,23.03%的 Sn 进入飞灰中,捕集后返回熔炼工序,最终进入产品,0.053%的 Sn 通过烟气排放,15.93%的 Sn 进入水淬渣中,详见表 8。

表 8　Sn 元素投入产出表

Table 8　Input and output of Sn

投入/(t·a^{-1})	产出		
	类型	Sn 含量/(t·a^{-1})	占比/%
54.63	产品	33.32	60.99
	水淬渣	8.70	15.93
	烟气排放	0.029	0.053
	飞灰	12.581	23.03

3　结论

1)废电路板熔炼企业向外环境排放的污染物主要为破碎粉尘和流态化熔炼炉排放的废气。通过调查和现场实测,得到典型工艺废气污染物排放系数,需重点关注的污染物包括 SO_2、NO_x、颗粒物、HCl、Pb、Cu、Sn、非甲烷总烃和二噁英。

2)废电路板熔炼过程中,原料中的重金属随生产过程迁移,最终存在于烟气、水淬渣、飞灰和产品中。其中飞灰返回生产工序,最终产物为水淬渣。

3)废印刷电路板中,金属 Cu 的含量一般在 20%左右,参考原料成分检测结果和查阅相关文献资料,结合废气中重金属排放特征,经综合分析,确定 Cu、Pb、Sn 作为废电路板熔炼过程重点控制的重金属污染物。

4)对主要节点物料中的重金属进行实测。根据调查统计和实测结果,物料中的 Cu 有 80.34%进入产品中,其次是水淬渣和飞灰,0.007%的 Cu 通过烟气排放。物料中的 Pb 在飞灰中赋存比例最大,其次是产品、水淬渣和大气排放。物料中的 Sn 在产品中赋存比例最大,其次是飞灰、水淬渣和大气排放。

参考文献

[1]　周立杰,刘风华,邹结富. 废线路板富氧顶吹熔池熔炼技术与实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):35-38.
ZHOU L J, LIU F H, ZOU J F. Practice of WPCBs oxygen-enriched top-blowing bath smelting technology[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(9):35-38.

[2]　刘风华,黄文,丁勇,等. 富氧顶吹熔池熔炼处理废线路板初探[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(9):92-96.
LIU F H, HUANG W, DING Y, et al. Study on treatment of waste printed circuit board by oxygen enrichment top blowing bath smelting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2019(9):92-96.

[3]　刘杰,李德忠,刘风华,等. 熔池熔炼技术处理废电路板的工业化应用[J]. 资源再生,2017(1):54-56.
LIU J, LI D Z, LIU F H, et al. Industrial applications of the bath smelting technology in processing wasted printed circuit boards[J]. Resource Recycling,2017(1):54-56.