

溶剂法回收废弃印刷线路板中环氧树脂的试验研究

马林转^{1,2}; 李 韬²

(1. 云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031; 2. 昆明理工大学 冶金与能源学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 目前废弃印刷线路板的数量与日俱增, 虽然对其中金属的提取和回收技术已经成熟, 但是大量非金属材料提取和回收则没有合适的技术. 文中介绍废弃印刷线路板的危害以及环氧树脂的回收方法. 利用溶剂法对环氧树脂的回收进行了试验研究, 得到了溶剂法回收环氧树脂的最佳实验条件为: 反应温度 80℃, 反应时间 3 h, 硝酸浓度 8 mol/L, 其中废弃线路板质量: 硝酸体积 = 10 g: 50 mL

关键词: 废弃印刷线路板; 环氧树脂; 溶剂法; 回收技术

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)04-0085-04

Recovery of Epoxy Resin in Waste Printed Circuit Boards by Solvent Method

MA Lin-zhuan^{1,2}, LI Tao²

(1. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650031, China)

(2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract At present, the number of the waste printed circuit boards (WPCB) is increasing gradually. The technology of extraction and recovery of metal has been used widely, while the technology of extraction and recovery of a great deal of nonmetallic material is not viable. This paper briefly introduces the damage of WPCB and the recovery method of epoxy resin. The solvent method is adopted for the recovery of WPCB. The optimal conditions are defined as follows: The reaction temperature is 80℃, the reaction time 3 h, the concentration of nitrate acid 8 mol/L, and the amount of nitrate acid 50 mL when the amount of WPCB is 10 g.

Key words waste printed circuit boards (WPCB); epoxy resin; solvent method; recovery technology

0 引言

电子线路板又称印刷电路板 (PCB), 是各类电子产品中不可缺少的关键电子互连件. 目前, 我国已成为全球第 2 大线路板生产国, 世界上约有 40% 的线路板在中国生产. 与此同时, 废弃印刷线路板的数量与日俱增, 虽然对于废弃印刷线路板中金属的提取和回收技术已经比较成熟, 但是对提取金属后剩余的大量非金属材料的开发利用则由于没有合适的技术成为回收利用的难题. 这些非金属材料占到了印刷线路板组成的 70% ~ 80%, 主要由环氧树脂、玻璃纤维和溴化阻燃剂构成^[1-3]. 传统的填埋或焚烧处理法, 不但占用了大量的土地资源, 而且还由于这些废弃物中含有很多有毒有害物质, 容易对周围环境造成潜在危害, 而且还造成了资源的浪费^[4-5]. 目前环氧树脂的回收方法有热解回收法、物理回收法、超临界流体法^[6-7]. 这些方法, 或由于 2 次污染、或由于经济效益、或由于一些技术方面的问题的而难于推广. 化学溶剂法由于能量消耗较少, 处置过程不会有粉尘、烟雾、二恶英和二苯呋喃等有毒有害物质产生, 从而倍受关注. 本文重点介绍了利用溶剂法回收环氧树脂的研究结果.

收稿日期: 2010-03-19 基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06232); 云南省教育厅项目 (08Y0260); 云南民族大学青年基金 (09QN09).

作者简介: 马林转 (1974-), 女, 博士, 副教授. 主要研究方向: 固体废弃物处理与处置. E-mail: malinzhuan@126.com

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

研究中试验样品为线路板厂提供的废弃 FR-4 型线路板. 主要成分是双酚 A 型环氧树脂、玻璃纤维、含有机溴化物和 Sb_2O_3 的阻燃剂、无机填料和铜等部分金属.

实验前将实验样品切割成 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的块状固体. 经过分析, 实验所用废弃线路板的元素分析和工业分析如下表 1 所示.

表 1 废弃线路板的元素分析和工业分析

Tab 1 Ultimate Analysis Parameter and Proximate Analysis Parameter of WPCB

元素分析 /%					工业分析 /%				
$W_{C, ad}$	$W_{H, ad}$	$W_{O, ad}$	$W_{N, ad}$	$W_{S, ad}$	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$Q_{h, ad} / (kJ \cdot kg^{-1})$
31.36	3.94	15.52	0.31	0.12	1.05	47.7	43.28	7.97	12 796

1.2 试验方法和流程

将预处理后的废弃印刷线路板放入硝酸溶液中, 置于恒温水浴中浸泡, 一定反应时间后, 溶液变成黄色, 进行抽滤, 取滤液, 向黄色滤液中加入乙酸乙酯进行萃取, 将萃取物除去溶剂, 室温干燥后, 得到一种黄褐色高粘度分解生成物, 称为萃取物, 然后把萃取物重新溶于乙酸乙酯中, 在搅拌的同时加入碳酸钠溶液, 同时调节 pH 值至 7 时, 分离乙酸乙酯层, 再移去溶剂, 在室温下至少干燥 24 h 则最后得到了中和的萃取物, 然后测量其中环氧树脂的含量.

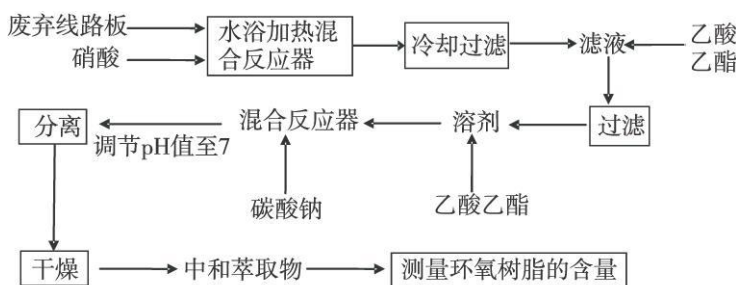


图1 回收环氧树脂试验流程图

Fig.1 Schematic diagram of the recovery of epoxy resin

1.3 萃取物中环氧树脂的含量测定

将少量制取的萃取物置于样品瓶中, 用玻璃棒沾取少量样品于溴化钾涂片上, 然后放在样品架上, 在红外分光光度计上扫描. 并用红外光谱法测定其吸光度 A . 根据朗伯比尔定理 $A = kbc$ 而 $A = \lg(1/T)$ 对照标准曲线计算其组成和含量. 得到环氧树脂含量标准曲线如图 2 所示. 根据标准曲线方程, 即可计算出环氧树脂的含量.

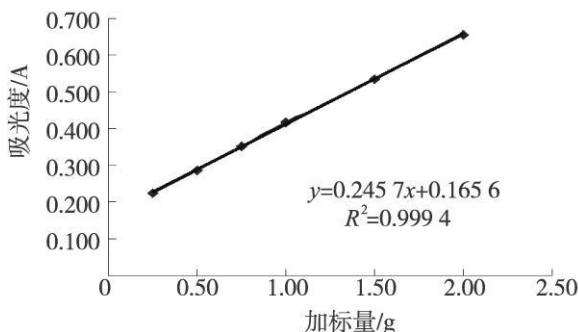


图2 环氧树脂标准曲线

Fig.2 The standard curve of epoxy resin

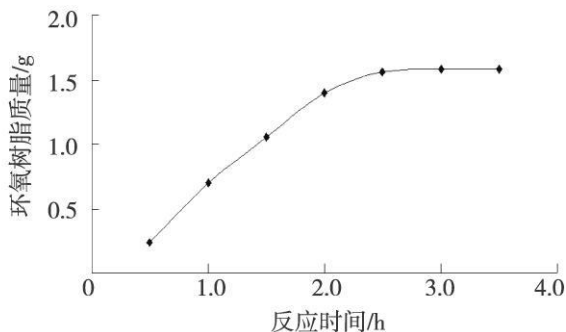


图3 反应时间对环氧树脂产率的影响

Fig.3 The reaction time vs. the yield of epoxy resin

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对环氧树脂产率的影响

在线路板质量为 10 g HNO_3 浓度为 8 mol/L , HNO_3 体积为 50 mL , 反应温度为 80°C 的反应条件下, 研究反应时间对环氧树脂得率的影响. 实验过程中分解生成物和萃取物在浸泡一开始就出现, 并

且逐渐增加, 残留物的收率大约在 2 h 时趋于稳定, 萃取物在 3 h 左右达到最大收率. 从图 3 中也可看出, 随着反应时间的延长, 环氧树脂的得率增加, 在反应时间为 3 h 后, 环氧树脂的产率不再增加, 基本保持水平. 其中环氧树脂质量为 1.58 g. 综合考虑加热条件和经济因素, 确立 3 h 为最佳反应时间.

2.2 反应温度对环氧树脂产率的影响

在线路板质量为 10 g HNO_3 浓度为 8 mol/L, HNO_3 体积为 50 mL, 反应时间为 3 h 不断的升高反应温度, 考察反应温度对环氧树脂产率的影响. 实验过程中看到, 随着反应温度越高, 线路板的溶解加快, 但由于硝酸为易挥发性物质, 温度过高挥发出 NO_2 属大气污染物且对人体有致癌作用. 从图 4 中可以看出, 在水浴加热过程中, 当温度升高到 80°C 以上时, 环氧树脂的质量下降, 经分析认为可能是由于硝酸的易挥发性而使硝酸的实际浓度降低而造成的. 整体分析认为反应温度为 80°C 时最利于线路板中环氧树脂的溶解.

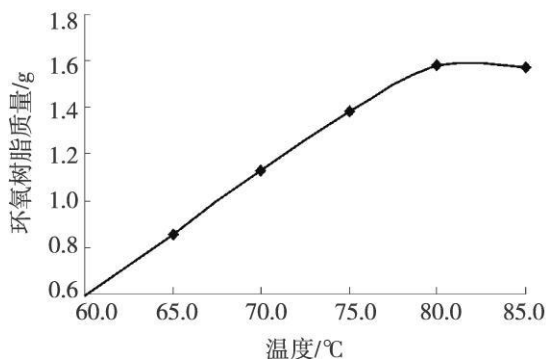


图4 反应温度对环氧树脂产率的影响
Fig.4 The reaction temperature vs. the yield of epoxy resin

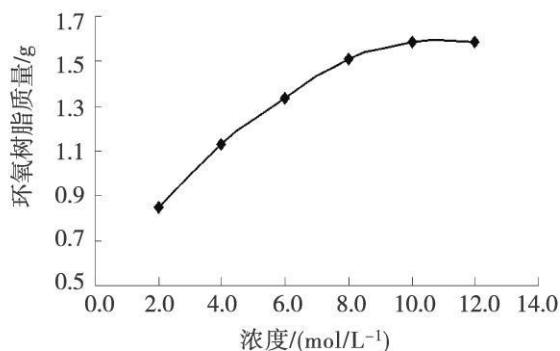


图5 硝酸溶液浓度对环氧树脂产率的影响
Fig.5 The concentration of HNO_3 vs. the yield of epoxy resin

2.3 硝酸溶液浓度对环氧树脂产率的影响

在线路板质量为 10 g HNO_3 体积为 50 mL, 反应时间为 3 h 反应温度为 80°C 时, 不断改变硝酸的浓度, 研究硝酸浓度对环氧树脂产率的影响. 从图 5 中分析可知, 当硝酸浓度增加的时候, 线路板中环氧树脂的产率随着硝酸浓度的增加而增加, 但到 8 mol/L 时环氧树脂的析出量虽然有所增加, 但都基本稳定. 经分析认为可能是由于硝酸浓度过高, 使萃取物中溶解了大量的金属离子, 阻碍环氧树脂的析出, 因此选择合适的硝酸浓度为 8 mol/L.

2.4 硝酸用量对环氧树脂产率的影响

在线路板质量为 10 g HNO_3 浓度 8 mol/L, 反应时间 3 h 反应温度 80°C 时, 不断改变硝酸的用量, 研究硝酸用量对环氧树脂产率的影响. 实验中在其它反应条件不变的情况下, 硝酸浓度不变, 硝酸用量增加, 线路板的溶解是不断增加的, 这从图 6 中也可看出. 但是环氧树脂的析出量达到一定饱和后, 虽然线路板的溶解质量在增加, 但是萃取出的环氧树脂的质量不再增加. 经分析认为是由于大量的硝酸溶解了线路板的其他物质, 导致了对环氧树脂的干扰. 而且还可以避免实验用品的浪费和对环境的污染, 根据实验结果选取最佳用量 $M_{\text{板}}:M_{\text{酸}} = 10 \text{ g}:50 \text{ mL}$

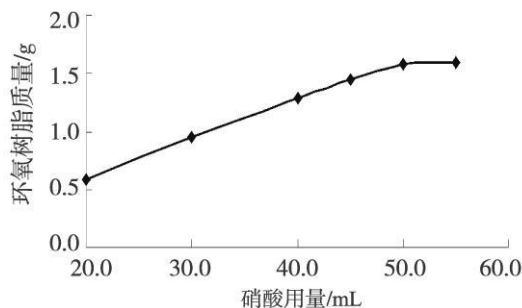


图6 硝酸用量对环氧树脂溶解产率的影响
Fig.6 The quantity of HNO_3 vs. the yield of epoxy resin

3 结 论

经实验分析:采用溶剂法回收废弃印刷线路板中环氧树脂是可行的.其中从线路板中得到环氧树脂的比率为 15.37%.回收环氧树脂的最佳反应条件是:反应温度 80℃,反应时间 3 h,硝酸浓度 8 mol/L,投料比为废弃线路板质量 $M_{\text{板}}$:硝酸体积 $M_{\text{酸}} = 10 \text{ g}:50 \text{ mL}$.

参考文献:

- [1] Jiuyong Guo, Jie Guo, Zhenming Xu. Recycling of Non-Metallic Fractions from Waste Printed Circuit Boards: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 567-590.
- [2] Jae-Min Yoo, Jinki Jeong, Kyoungkeun et al. Enrichment of the Metallic Components from Waste Printed Circuit Boards by a Mechanical Separation Process Using a Stamp mill [J]. *Waste Management*, 2009, 29(3): 1132-1137.
- [3] Guan Hua Xing, Janet Kit Yan Chan, Anna Oi Wah Leung et al. Environmental Impact and Human Exposure to PBCs in Guiyu, an Electronic Waste Recycling Site in China [J]. *Environment International*, 2009, 35(1): 76-82.
- [4] 程果锋, 路书玉, 罗丽娟. 废弃印刷线路板中环氧树脂的资源化技术 [J]. *再生资源与循环经济*, 2008, 1(9): 30-33.
- [5] 久保内, 昌敏, 党伟荣, 等. 胺类固化剂固化的双酚环氧树脂回收再利用的研究 [J]. *纤维复合材料*, 2002, 1(19): 58-60.
- [6] 庄燕, 陆文雄, 李小亮, 等. 废弃线路板中非金属材料的回收和利用 [J]. *上海化工*, 2008, 6(33): 1-5.
- [7] 周翠红, 路迈西. 废旧电路板的组成与解离特性研究 [J]. *环境污染治理与设备*, 2005, 4(4): 28-31.

(上接第 79 页)

以理解用户的自然语言,用户可以计算机进行真正的人机交流,从而使搜索引擎明白检索怎样的文档.而引入相似度和对立度的概念,可以增加检索信息,同时为网页文档排序提供了一个更好的检索结果.所以,从用户的角度考虑问题,从人的思维方式的角度考虑问题,结合人工智能的研究成果,是智能搜索引擎的必经之路.

参考文献:

- [1] 吴晓辉, 宋萍萍. 中文智能搜索引擎分析和框架模型的设计 [J]. *情报科学*, 2008, 26(12): 1814-1815.
- [2] 陈魁. 智能搜索引擎系统的分析与开发 [D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- [3] 陈林, 杨丹, 赵俊芹. 基于语义理解的智能搜索引擎研究 [J]. *计算机科学*, 2008, 35(6): 152-154.
- [4] 吴晨, 张全, 缪建明, 等. 语义理解下的自然语言处理及信息检索模型 [J]. *计算机科学*, 2008, 35(5): 113-117.
- [5] 麦范金, 赵子强, 岳晓光. 基于语义相似度的主观题阅卷系统模型设计 [J]. *微计算机信息*, 2009(6-3): 255-256.
- [6] 蔡雷. 语料库技术在英语教学中的应用与研究 [J]. *宿州学院学报*, 2008, 23(5): 159-161.
- [7] 李玉梅, 陈晓, 姜自霞, 等. 分词规范亟需补充的三个方面的内容 [J]. *中文信息学报*, 2007, 21(5): 3-7.
- [8] 麦范金, 王挺. 语义对立度及其计算模型的研究 [J]. *中文信息学报*, 2008, 22(4): 39-42.
- [9] 严良达. 基于 Lucene 搜索引擎的设计与实现 [J]. *宁波职业技术学院学报*, 2009, 13(2): 57-60.
- [10] 李占波, 廖继东, 李华. 基于 DotLucene 的垂直搜索引擎的研究 [J]. *微计算机信息*, 2007, 23(8): 194-195.
- [11] 杨倩晨. 浅析搜索引擎的运行机制 [J]. *大众科技*, 2009, 117(5): 41-42.