

天然气管网压力能用于回收废旧 PCB 工艺

徐文东*, 朱 军, 熊凡凡

(华南理工大学强化传热节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了一种管网天然气调压过程中压力能用于回收废旧 PCB 工艺技术。该工艺包括天然气膨胀做功降温系统、冷媒循环供冷系统和常低温二级粉碎系统;利用了天然气膨胀提供机械能,天然气膨胀后的冷量,实现了废旧 PCB 在常低温下的二级粉碎;粉碎后的废旧 PCB 粉体通过磁选、旋风分离和高压静电分离逐一将各种金属及纤维塑料回收。

关键词:印刷电路板;天然气;压力能;粉碎;回收;粉体;污染

中图分类号:TE992;F416.22

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0139-05

Waste PCB recovery with pressure energy recovered from natural gas pipeline

XU Wen-dong*, ZHU Jun, XIONG Fan-fan

(Key Lab of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A process for the waste PCB (WPCB) recovery with pressure energy recovered from natural gas pipeline as power is introduced. The process includes the natural gas expansion system, refrigerant cycle cooling systems and two-stage crushing system. The high-pressure gas is expanded to lower pressure to produce mechanical and cold energy, which could succeed in a two-stage crushing of WPCB at normally and lower temperatures. The metals, fiber and plastic can be sequentially recovered by magnetic, cyclone and high voltage electrostatic separation from the crushed WPCB powders. The process can realize recovering about 95% of metal from the WPCB, and the energy consumption is only 5% - 10% of the traditional process. The annual energy-saving efficiency can save up to 350 000 Yuan, when the processing of waste PCB at 1 ton per hour. The process can not only recover the pressure energy of high-pressure gas, but also reduce the cost for the WPCB recovery and deal with the environment pollution of WPCB.

Key words: PCB; natural gas; pressure energy; crushing; recovery; powders; pollution

目前,废旧印刷电路板(PCB)的无污染处理已经成为全球关注的焦点。随着电子产品行业的迅速发展,废旧 PCB 的产生来源也日益剧增。全球每年产生电子垃圾约 4 000 万 t,正以 3 倍于其他城市垃圾的速度增加^[1]。电子废弃物已成为城市垃圾的主要来源之一。根据有关资料显示,英国每年有超 5 万 t 的废弃 PCB 被淘汰,其中仅有 15% 以一定方式回收,剩下被填埋处置,国内每年废旧 PCB 的产生量约有 1 万 t^[2-4]。如果废旧 PCB 处置不当,不仅会引起新的环境污染,而且会造成资源的严重浪费。

废旧印刷电路板的无害化处理,不仅可以极大地减小其对环境的危害,还可以使大量宝贵的资源得到重新利用,实现资源循环使用和可持续发展。

1 废旧 PCB 性质

国内外主要研究回收废旧 PCB 中的铜、金和银等有色贵金属。根据现有的低温粉碎回收废旧 PCB 的回收实验,废旧 PCB 粉末中金属质量分数为

89.85%,设计金属回收率高达 90.11%。研究表明,200 目以上的 PCB 粉末可实现金属 90% 以上的分离,再经后续的风力分选、磁分离、高压电场分离后可实现各类金属的分离^[5]。根据瑞典 Rönnskär 冶炼厂^[6]分析的个人计算机中使用的 PCB,其典型主要元素组成如表 1 所示。废旧 PCB 的循环再生不仅能够实现零污染地处理废旧 PCB 带来的环境问题,而且还能带来巨大的经济效益。

表 1 废旧 PCB 中主要元素含量

成分	含量	成分	含量	成分	含量	成分	含量
Ag	3300 g/t	Fe	5.30%	Bi	0.17%	Sr	10 g/t
Al	4.70%	Cn	35 g/t	Br	0.54%	Sn	1.00%
Mg	1.90%	Mn	0.47%	C	9.60%	Te	1 g/t
As	0.01%	Mo	0.00%	Cd	0.02%	Ti	3.40%
Au	80 g/t	Ni	0.47%	Cl	1.74%	I	200 g/t
S	0.10%	Zn	1.50%	Cr	0.05%	Hg	1 g/t
Ba	200 g/t	Sb	0.06%	Cu	26.80%	Zr	30 g/t
Be	1.1 g/t	Se	41%	F	0.09%	SiO ₂	15%

2 废旧 PCB 传统回收处理工艺

目前,回收废旧 PCB 常用的技术有机械破碎、湿法冶金、火法冶金、高压静电粉碎回收、生物分解或几种技术相结合^[7],其中高压静电粉碎技术和生物分解还未见实用报道。

国内有关机械破碎处理回收 PCB 的发明专利相关报道,采用常温下循环机械粉碎的方法,其设备投资大,消耗的能量大,且在常温破碎和磨碎过程中不但金属物质黏附氧化严重,而且容易产生有毒气体,污染环境;若采用液氮制冷,进行低温粉碎。这种方式液氮制冷和电力驱动极大地增加了系统工艺的能耗。

相对于传统的热处理 PCB 的相关报道,采用机械破碎后再热解进一步分离,其处理过程能耗较高,氮气气氛下热解电路板易发生二次热解,产生大量含卤气体,且需消耗大量氮气,前期粗碎时也会产生有害气体污染环境^[8];采用真空条件下热裂解后回收废旧 PCB 不仅对操作条件要求严格,同时热解能耗也相对较高,很难实现大规模生产。

德国 Daimler—Benz Ulm Research Centre 公司开发的四段式处理工艺——预破碎、液氮冷冻后粉碎、分类、静电分选,先将废弃电路板拆卸后进行预破碎,然后进行磁选,液氮冷冻再粉碎,筛分,静电分选后使得金属与非金属分离。该公司^[9]研制的电

分选设备可以分离尺寸小于 0.1 mm 的颗粒。用低温破碎的方法减少了有害气体的产生并使得废弃电路板更易破碎,解决了传统的机械破碎产生有毒气体的问题,但这种工艺流程长,并且对设备要求极高,制冷过程消耗能量大,成本高。

上述一系列方法对废弃 PCB 组分进行分离回收方法和装置,其回收过程均难以避免能耗高、易污染环境、操作条件苛刻难实现等缺点。其存在的主要问题是,要在不造成液气等污染情况下实现低温粉碎,并且要求实现较高的金属回收率(本设计要求在 95% 以上),需要消耗更多的机械能,因此提高了回收成本。因此笔者在目前国内天然气盛行的前提下,提出了将天然气压力能用于回收废旧 PCB 的工艺思路。

3 新型处理工艺研究

3.1 新型回收处理工艺的提出

随着天然气在能源结构中的地位逐步提升和“西气东输”工程的逐步推进^[10],我国天然气管网的输送压力也不断提升,如“西气东输”一线输送压力为 10 MPa,二线输送压力提高至 12 MPa^[11]。天然气在逐级降压的过程会产生巨大的压力能,当管网压力能为 10 MPa 时^[12],天然气从管网进入不同压力用户端所产生的最大压力能经 Aspen Plus 模拟后如图 1 所示。

(上接第 138 页)

综上所述,温度对苯酚废水的催化湿式氧化影响显著,均相催化反应在 220℃ 较为适宜。

3 结论

(1) 不同金属盐在苯酚废水的催化湿式氧化中的催化性能顺序为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnSO}_4 > \text{MnSO}_4$ 。

(2) 催化湿式氧化适用于较宽的初始 COD 浓度范围(20 000 ~ 60 000 mg/L)。

(3) 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂的均相催化湿式氧化的最佳工艺条件为:220℃、2.5 MPa、pH 6.0,最终的 COD 去除率可达到 97.2%。

参考文献

[1] 张威,张文卿.国内外含酚废水处理技术的研究与进展[J].环境保护与循环经济,2008,28(2):29-31.

[2] 钱延龙,廖世健.均相催化进展[M].北京:化学工业出版社,1990.

[3] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B, et al. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1): 2-48.

[4] 吴越.催化化学(上)[M].北京:科学出版社,1990.

[5] 村上幸夫.合成有机化合物废水の湿式酸化処理の研究[J].水处理技术,1978,19(10):901-909.

[6] Imamura S. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by copper salts[J]. Japan Petrol Inst, 1982, 25(2): 74-80.

[7] 唐文伟,王贞贞,曾新平,等.乳化液废水的均相催化湿式氧化[J].环境污染与防治,2006,28(8):595-597.

[8] 曹宇.湿式氧化技术处理氟磺胺草醚农药废水的研究[D].北京:中国地质大学,2012:25-26.

[9] 唐文伟,赵建夫,顾国维.废水处理中湿式氧化技术研究进展[J].上海环境科学,1999,18(5):220-222.

[10] Devlin H R, Harris I J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1984, 23(4):387-392. ■

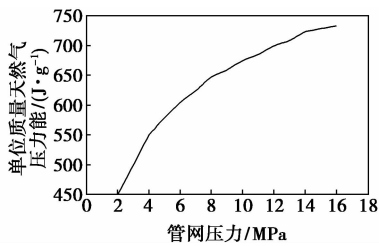


图1 不同压力等级的管网的最大可用压力能

由图1可见,10 MPa下天然气含有的675 J/g的压力能,相当于45 kW发电量。如果能够将这部分压力能进行回收,不仅可以提高能源的综合利用效率,而且可以带来巨大的经济效益^[13]。同时随着天然气膨胀做功后,自身温度降低,膨胀后的压降越大,天然气膨胀后所获得的冷量也会增加^[14]。如图2所示,10 MPa下天然气当压降为5 MPa时候,通过Aspen Plus模拟分析所释放的冷能为278.25 J/g,相当于18.55 kW的电制冷冷量。

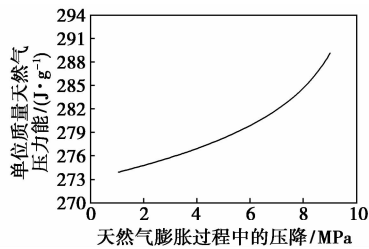


图2 天然气不同压降所释放的冷能

针对废弃PCB的低能耗、无污染、高效节能回收,提出结合目前对清洁能源天然气自身的压力能回收利用,设计综合利用回收的这部分压力能和过程中释放的冷量对废旧PCB进行常低温下二级机械粉碎,精制成粉末并进行分离对废旧PCB进行回收再利用。本文中提出利用天然气门站调压过程中丰富的压力能进行处理废旧PCB,将其精制成细粉末($D=0.075\sim 0.147\text{ mm}$),再通过磁选、沉降、旋风分离、高压静电等分离手段,将各种金属以及塑料纤维一一分离回收。

3.2 新型工艺方案设计

如图3所示,工艺中通过对废旧PCB的手工拆卸,将PCB上的部分元件与PCB初步分离。手工初步拆卸后的废旧PCB通过工艺设计的利用天然气压力能对废旧PCB初步粉碎,之后进行初步磁选,形成废旧PCB粗料。再经低温高速粉碎,将废旧PCB精制成粉。最后经分离回收利用废旧PCB,工艺的核心两步为利用天然气压力能对废旧PCB进行常低温二级粉碎,也是本工艺节能和提高回收利

用率的关键。

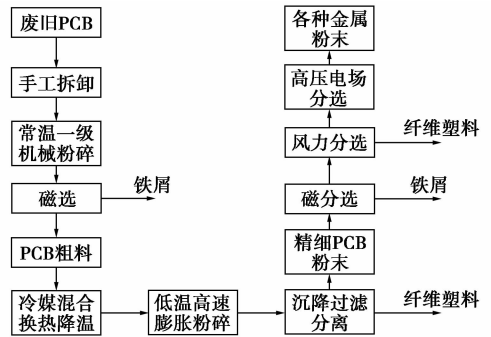
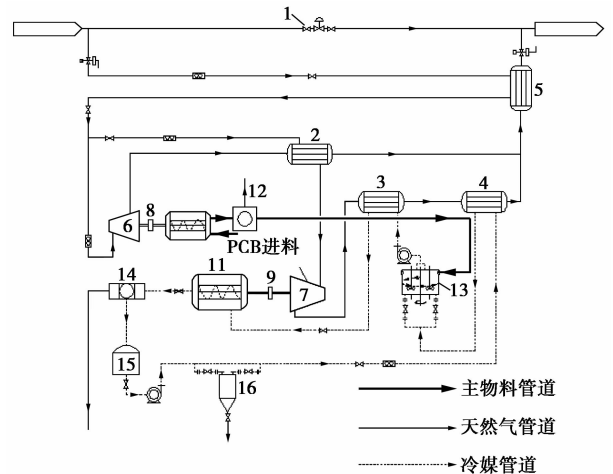


图3 废旧PCB回收处理生产步骤流程

本工艺设计的核心是利用高压天然气压力能回收废旧PCB的工艺,包括天然气膨胀降温系统、冷媒循环供冷系统和常低温二级粉碎系统;常低温二级粉碎系统利用天然气膨胀降温系统中膨胀过程的机械能和冷媒循环供冷系统中提供的冷量实现了废旧PCB二级处理过程,其工艺流程如图4所示。



1—原天然气调压设备;2—第一换热器;3—套管换热器;4—第二换热器;5—第三换热器;6—第一透平膨胀机;7—第二透平膨胀机;8—第一减速联轴器;9—第二减速联轴器;10—常温机械粉碎设备;11—低温高速旋转粉碎设备;12—磁选分离器;13—旋转自动加料混合设备;14—过滤设备;15—冷媒储罐;16—空气换热提纯分离设备

图4 一种利用天然气压力能处理废旧PCB的工艺

根据原门站天然气的量从原调压设备前端输入20℃、1.6 MPa下的天然气,其他的量及其用气波动通过原调压设备稳定。将高压天然气进第一换热器2回收利用余冷第一步降温,换热之后的高压天然气按体积流量分成2部分。其中一部分高压天然气经第一透平膨胀机6后压力、温度降低到0.4 MPa、-80℃,第一透平膨胀机6驱动常温机械粉碎设备

10 将废旧 PCB(20℃)初步常温粉碎至废旧 PCB 粗料,并且利用经第一透平膨胀机 6 膨胀降温后的天然气预冷另一部分天然气;另一部分天然气温度降至 -70℃ 附近,实现第二步降温。常温粉碎后的粗料进行初步磁力分选,除去粗料中的铁。被预冷的天然气经第二透平膨胀机 7 后压力降至 0.4 MPa,温度降低至 -135℃,实现第三步降温,第二透平膨胀机 7 驱动低温高速旋转粉碎设备 11 粉碎废旧 PCB 粗料,并且由三步降温后的天然气作为冷源提供冷量。冷媒(-30℃,0.1 MPa)与三步降温后的天然气经第三换热器 21 初步换热后温度降低至 -90℃,再在自动转化调节缓冲罐中与粗料混合,混合后冷媒和粗料混合物温度在 -80℃ 左右。混合后的冷媒及物料经管套式换热器 3 与低温天然气换热,温度下降至 -110℃ 之后进入低温高速粉碎设备 11 进行粉碎。粉碎后的物料基本可实现 200 目以上的颗粒化,再经过滤分离出废旧 PCB 粉末物料和冷媒。将冷媒通过泵再循环使用,并在固定的周期 1 个月或 1 星期内对循环冷媒与空气换热气化提纯冷媒,同时分离出更细的废旧 PCB 粉末物料。从 0.075~0.147 mm 的粒径粉末,废旧 PCB 中各成分之间最终可达到 98% 的解离度。

本设计粉碎后的 200 目以上的废旧 PCB 粉末根据后续的工艺流程,对粉末进行再一次磁选,进一步分离出其中的铁粉。结合风力分选或者液体浮选的方式分离出其中的塑料纤维粉末。最后通过高压电场分选,根据各金属及其他非金属物质在高压电场不同的分布情况实现一一分离。分别可分离出铁、塑料纤维、非金属固体粉末、各种有色金属及贵金属粉末,最终能实现 95% 以上的金属资源回收。

3.3 新型工艺特点分析

本文中提出天然气压力能处理废旧 PCB 的工艺,突破了传统工艺的能耗高、对环境污染大等问题。不仅降低了 PCB 处理过程中的能耗问题和环境问题,而且综合回收利用了天然气的压力能和冷量,提高了天然气的能源利用率。其创新点和技术优势如下。

首次提出回收利用天然气的压力能处理废旧 PCB,将其在常低温下二级粉碎精制成粉再分离回收。不仅降低了能耗,提高了能源综合利用率,而且零污染地处理了废旧 PCB,同时带来了巨大的经济效益。

能耗低,无须外界供冷。利用高压天然气膨胀驱动常低温二级粉碎设备,无须外界电力驱动,并且

同时通过冷媒回收膨胀后天然气温度降低带来的巨大冷量,无须外界制冷剂,实现低温高速机械粉碎废旧 PCB 粗料。

高效分离,无损耗。采用常低温二级粉碎,有效地防止了化学性质活跃的金属氧化,同时也能很好地回收塑料纤维及贵金属。

系统无污染,冷媒循环使用。废旧 PCB 的整个低温高速机械粉碎过程均在冷媒中进行,冷媒循环使用降低了冷媒的消耗,并且一定周期内对冷媒与空气进行换热气化提纯,基本实现零污染;同时冷媒混合废旧 PCB 粗料的低温粉碎过程,可有效防止溴代物阻燃剂的污染,使得工艺安全清洁连续生产。

系统操作弹性大,使用范围广。本工艺可根据处理的 PCB 的量来控制系统的规模,控制天然气的流量,随着天然气门站的增加,可实现本工艺大中小型化多地点分布;同时高压天然气也可以用工业中的其他高压气体的压力能代替回收制冷。

3.4 主要构筑物及设备

为实现系统在低温和高压的情况下安全平稳地运行,工艺中所涉及的主要设备的规格类型列于表 2。

表 2 主要构筑物及设备

项目名称	规格类型	数量
透平膨胀机	深冷油润滑透平膨胀机	2 台
减速联轴器	齿轮减速机	3 台
粉碎设备(常温)	粗碎鄂式破碎机	1 套
粉碎设备(低温)	自主设计设备	1 套
混合设备	SHR 系列混合机	1 台
换热器 1	铝钎板翅式换热器	2 套
换热器 2	套管换热器	2 套

工艺中所涉及的主要构筑物和设备中,所述的膨胀、换热、混合以及减速联轴器等设备均为行业内应用成熟的设备。而在工艺中核心设备(低温粉碎设备)为根据粉体加工设备专利 CN201632298U 基础上进行改进,其中,在高速旋转主轴上安装多刀头,腔体上安装多锤块的高密封设备,设备将由电驱动改为联轴驱动,并选用奥氏体钢作为材质设计设备腔体,能保证较好地低温运行。

3.5 技术经济分析

目前,废旧 PCB 的回收方法众多,主要有机械物理法、湿法冶金、火法冶金、高压静电粉碎回收、生物分解法等。本文中提出的新型利用天然气压力能

对废旧PCB进行常低温二级粉碎回收方法,其投入适中、运行成本小、资源化效果好、二次污染低、综合效益较好。因此,该新型回收方式将加速推进废旧PCB回收产业化。表3为各种PCB资源化技术的对比分析。

表3 各种回收方法对比

	初期投资	运行成本	资源化效果	二次污染
机械物理法	中	中	高	低
湿法冶金	中	中	中高	高
火法冶金	中	中	中	高
高压静电粉碎回收	高	高	高	低
生物分解法	中	中	中	中
新型工艺	中高	低	高	低

以1 t/h废旧PCB处理量为例,新工艺相对于传统的电力驱动的机械粉碎工艺将节约105.74 kW的电量,相对于压缩制冷低温粉碎将节约78 kW的电制冷量。以年工作时间为2 400 h计算,全年将节约电量为440 976 kWh,节电效益约为35万元。

工艺能耗为传统电驱动及液氮制冷工艺的5%~10%,冷量由高压天然气膨胀三步降温提供,突破了传统工艺液氮制冷高成本的瓶颈。废旧PCB粉碎后至0.075~0.147 mm的精细粉末,PCB解离度达到98%以上,其中金属回收率达到95%以上。

4 总结

废旧PCB的有效回收对保护环境、实现资源的优化配置和社会可持续发展具有十分重要的意义。随着信息化以及电子产品的增加,废旧PCB的数量急剧增加,带来的环境污染也日益加剧,而目前的方式都很难做到无污染。本文中提出通过综合利用天然气的压力能来处理废旧PCB,不仅提高了天然气本身的能源利用率,而且大大节约了处理能耗和成本。通过回收膨胀后的冷量成功地低温机械粉碎提供了足够的冷量,并通过采用的冷媒混合低

温处理有效地解决了一般机械粉碎所造成的环境问题。结合政府对处理废旧PCB的大力支持,本工艺设计方案将给全球的废旧PCB污染解决带来一次新的革命。

参考文献

- [1] Zhan L, Xu Z. Separating and recycling metals from mixed metallic particles of crushed electronic wastes by vacuum metallurgy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (18): 7074 - 7078.
- [2] 张明,彭瑾,曹燕燕. 废旧电池的回收处理技术进展 [J]. *环境卫生工程*, 2008, (2): 18 - 21.
- [3] 于宁涛,铁占续,王发挥. 废旧印刷电路板资源化研究综述 [J]. *中国资源综合利用*, 2011, (7): 21 - 24.
- [4] 刘云兴,迟晓德. 中国电子垃圾危害与处理技术研究 [J]. *环境科学与管理*, 2013, 38 (5): 57 - 60.
- [5] 白庆中,王晖,韩洁,等. 世界废弃印刷电路板的机械处理技术现状 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2 (1): 84 - 89.
- [6] Birloaga I, De Michelis I, Ferella F, et al. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery [J]. *Waste Management*, 2013, 33 (4): 935 - 941.
- [7] 陈烈强,谢明权. 废旧印刷电路板回收处理技术的研究进展 [J]. *广东化工*, 2008, 35 (9): 100 - 103.
- [8] 王芳,刘玉卿,海热提. 防溴型环氧树脂电路板热解动力学分析 [J]. *化工学报*, 2011, 62 (10): 2945 - 2950.
- [9] Behnamfar A, Salarirad M M, Veglio F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation [J]. *Waste Management*, 2013, 33 (11): 2354 - 2363.
- [10] 熊永强,华贵,罗东晓,等. 天然气管网压力能用于废旧橡胶粉碎的制冷装置 [J]. *现代化工*, 2007, 27 (1): 49 - 52.
- [11] 郑志,王树立,王婷,等. 天然气输配过程流体压力能回收技术现状与展望 [J]. *天然气与石油*, 2009, (1): 11 - 15.
- [12] 闻菁,徐明仿. 天然气管网压力能的回收及利用 [J]. *天然气工业*, 2007, 27 (7): 106 - 108.
- [13] 郑志,王树立,王帮华. 天然气城市门站调压过程的焓分析 [J]. *天然气工业*, 2009, (5): 104 - 106.
- [14] 樊栓狮,陈玉娟,郑惠平,等. 利用管网压力能制备天然气水合物的调峰新技术 [J]. *天然气工业*, 2010, (10): 83 - 86. ■

非洲最大规模炼油厂采用霍尼韦尔 UOP 技术

2015年5月20日,霍尼韦尔UOP宣布尼日利亚将采用UOP专利工艺技术、催化剂和设备打造非洲境内最大规模的炼油厂,降低其对进口燃料和石化产品的依赖性。丹格特炼油公司(Dangote Oil Refining)将在尼日利亚首都拉各斯附近的莱基自贸区内采用UOP技术建造1座世界级的炼油化工一体化生产基地。根据石油天然气杂志(Oil & Gas Journal)资料显示,尼日利亚石油探明储量位居非洲第2,约372亿桶。然而,由于尼国内缺少

炼油能力,目前大部分的成品油仍然需要进口。“一个多世纪以来,UOP始终致力于设计最前沿技术的现代化炼油厂和化工厂。我们非常有信心帮助尼日利亚打造这一全新的大型联合生产装置”,霍尼韦尔UOP流程和装备业务高级副总裁兼总经理裴彼得(Pete Piotrowski)表示:“丹格特项目能够改善尼日利亚现有的炼油产能,降低进口依赖,为尼日利亚的经济发展和转型注入新的活力。”(许晓晨)