

文章编号:1000-582X(2009)02-0202-05

FR-4 型废旧线路板超临界 CO₂ 流体回收工艺分析

刘志峰¹, 张保振¹, 张洪潮²

(1. 合肥工业大学 机械与汽车工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 德克萨斯理工大学 先进制造中心, 美国 德克萨斯州 79409)

摘要: 建立回收工艺模型, 利用中心复和设计方法对 FR-4 型废旧线路板的超临界 CO₂ 流体回收工艺进行实验研究。分析温度和处理时间对线路板的分层率、玻璃纤维布的纬向抗拉强度及二者综合效应的影响; 建立回收工艺输出工艺参数的多元二次模型方程, 由此得到超临界 CO₂ 回收 FR-4 型线路板的最佳温度和处理时间, 并通过实验验证最佳温度和处理时间的准确性。

关键词: FR-4 型线路板; 回收工艺; 超临界二氧化碳流体; 中心复合设计

中图分类号: X705

文献标志码: A

Waste FR-4 printed circuit board recycling technology based on supercritical fluid carbon dioxide

LIU Zhi-feng¹, ZHANG Bao-zhen¹, ZHANG Hong-chao²

(1. Institute of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China; 2. Advanced Manufacturing Laboratory, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409, USA)

Abstract: To create a model for recycling technology, a waste FR-4 printed circuit board (PCB) recycling process employing supercritical fluid CO₂ (SCF-CO₂) is studied using central composite design. The influence of temperature and treatment time on the PCB delamination ratio, latitudinal tensile strength of glass fiber sheets, and their synthesized effect are analyzed. The optimal temperature and treatment time for FR-4 PCB recycling with SCF-CO₂ are found by building a quadratic polynomial equation model of output parameters in recycling technology. The accuracy of the derived optimal temperature and treatment time is validated by a series of experiments.

Key words: FR-4 printed circuit board; recycling technology; supercritical fluid CO₂; central composite design

超临界 CO₂ 流体法回收线路板具有回收工艺简单、材料回收率高、环境性能好等优点, 是一种有效的废旧线路板再资源化方法, 一些文献^[1-3] 已对这种废旧线路板的再资源化方法进行初步研究。

在前期研究的基础上, 综合考虑了线路板的分

层效果和其中玻璃纤维布的强度, 通过建立回收工艺模型, 对废旧 FR-4 型线路板(玻璃纤维布-环氧树脂覆铜箔基板型线路板)的超临界 CO₂ 流体回收工艺进行实验, 并得到回收 FR-4 型线路板的最佳温度和处理时间。

收稿日期: 2008-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50575066)

作者简介: 刘志峰(1963-), 男, 合肥工业大学教授, 博士, 主要从事机电产品的绿色设计与绿色制造、废旧产品回收过程建模与分析、回收工艺选择与优化、回收装备等方向的研究, (E-mail)zhfliuhfut@126.com。

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

1 回收工艺模型的建立

实验表明^[3],在超临界 CO₂ 流体回收线路板的过程中,温度、压力和处理时间是 3 个主要的工艺参数,而其中温度和处理时间的影响最大。因此,将温度、压力和处理时间作为回收工艺中的输入工艺参数,且将压力取为定参数。

超临界 CO₂ 流体回收线路板就是要实现线路板的分层,因此,线路板的分层效果是其回收后首要考察的目标,也是最重要的输出工艺参数。将表示铜箔层和增强材料层相互分离的分层率作为线路板分层效果的评价标准,其定义为

$$Y_1 = \frac{S_{分}}{S_{总}} \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中, Y_1 为分层率; $S_{分}$ 为铜箔层与增强材料层的分离面总面积; $S_{接}$ 为原始线路板中铜箔层与增强材料层的接触面总面积。

FR-4 型线路板中的玻璃纤维布一般为 E 玻璃纤维布,它的强度主要是经向和纬向的抗拉强度,而且纬向抗拉强度要小于经向抗拉强度^[4-5]。因此,在回收后,选择玻璃纤维布较小的纬向抗拉强度作为所要研究的输出工艺参数。玻璃纤维布纬向抗拉强度的测量按照《增强材料机织物试验方法》来进行,其中玻璃纤维布测量样品的尺寸为 80 mm × 20 mm。在分层后的线路板中每 2 层铜箔间随机取出 1 块玻璃纤维布作为测量样品,每块线路板共取 5 个测量样品,分别对这 5 个样品进行拉伸试验,并用 5 次测量值的平均值来代表整块线路板中玻璃纤维布的纬向抗拉强度。

此外,线路板的分层率和玻璃纤维布的纬向抗拉强度的综合效应也是需要研究的重点。最优综合效应要求回收后的线路板不但有很好的分层效果,还要使其中玻璃纤维布有很高的剩余强度,因此,用分层率和纬向抗拉强度的剩余率之和来表示分层率和玻璃纤维布的纬向抗拉强度的综合效应,其中纬向抗拉强度的剩余率是指处理后的玻璃纤维布具有的平均纬向抗拉强度与原始玻璃纤维布纬向抗拉强度的比值,当二者之和达到最大时,综合效应也就为最优。参考相关文献资料和对实验数据分析后得到综合效应的表达式(2)。

$$Y = \alpha \cdot Y_1 + \beta \cdot Y_2, \quad (2)$$

其中: α 为分层率的权重; β 为纬向抗拉强度的剩余率的权重; Y 为综合效应; Y_1 为分层率; Y_2 为纬向抗拉强度的剩余率; $Y_2 = \frac{f_w}{f_{w0}}$, f_w 为处理后的玻璃纤维布具有的平均纬向抗拉强度, f_{w0} 为处理前的玻璃纤维布具有的纬向抗拉强度。

综上所述,回收工艺的输入工艺参数有温度、压力和处理时间,输出工艺参数有线路板的分层率和玻璃纤维布的纬向抗拉强度,同时包括这两者的综合效应,据此,可建立图 1 所示的超临界 CO₂ 流体回收 FR-4 型线路板的工艺模型。

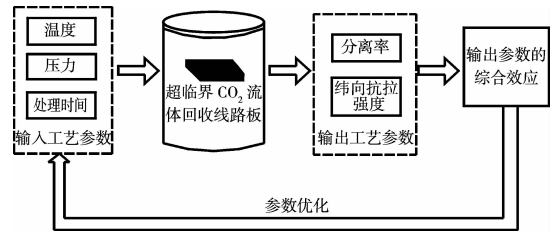


图 1 FR-4 型线路板的超临界 CO₂ 流体回收工艺模型

2 实验设计及结果

根据回收工艺模型,利用超临界 CO₂ 流体对 FR-4 型线路板进行回收实验,线路板实验样品的尺寸为 80 mm × 20 mm,并且样品的长度方向为玻璃纤维布的纬向方向。

利用中心复和设计方法^[6-7]安排实验,选择温度和处理时间作为实验因素(分别以 X_1 、 X_2 表示),每个因素取 5 个水平(见表 1),根据表 1 的因素和水平进行实验,实验中压力统一为 10 MPa,表 2 是相应的实验结果。

表 1 实验因素和水平表

水平	温度 X_1 / °C	处理时间 X_2 / min
-1.414	260	120
-1.000	263	129
0	270	150
1.000	277	171
1.414	280	180

表 2 中心复合设计实验结果

实验号	X_1	X_2	玻璃纤维布的平均纬向抗拉强度 $f_w / (\text{N} \cdot \text{mm}^{-1})$	分层率 $Y_1 / \%$	纬向抗拉强度的剩余率 $Y_2 / \%$	综合效应 $Y / \%$
1	-1.000	-1.000	220.71	9.5	88.3	97.8
2	-1.000	1.000	206.82	25.6	82.7	108.3
3	1.000	-1.000	155.75	90.3	62.3	152.6
4	1.000	1.000	82.35	100.0	32.9	132.9
5	-1.414	0	238.20	8.7	95.3	104.0
6	1.414	0	87.63	100.0	35.1	135.1
7	0	1.414	139.85	95.4	55.9	151.3
8	0	-1.414	202.07	72.8	80.8	153.6
9	0	0	182.19	86.8	72.4	159.2
10	0	0	181.10	87.2	72.7	159.9
11	0	0	180.12	86.3	72.0	158.3
12	0	0	181.36	86.7	72.5	159.2
13	0	0	182.03	87.5	72.9	160.4

3 实验结果分析及参数的优化

3.1 综合效应 Y 的回归分析

表 3 是综合效应的方差分析表,式(3)是综合效应的回归方程。由表 3 可知,回归方程的一次项和二次项对综合效应的影响显著,而交互项的影响不显著,这也说明了温度和处理时间对综合效应的影响不是线性关系;失拟项的 $F=2.325 < F_{0.05}(5,7)$,说明回归方程的拟合程度好,可用方程(3)来表示综合效应与自变量之间的关系。

$$Y = 159.4 + 16.773X_1 + 12.129X_2 - 19.581X_1^2 + 10.25X_1X_2 - 15.306X_2^2 \quad (3)$$

表 3 综合效应的方差分析表

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值	
一次项	X_1	1	2 250.614	21.676	0.002 3
	X_2	1	1 176.864	11.335	0.019 7
二次项	X_1^2	1	2 667.310	25.690	0.001 5
	X_2^2	1	1 629.778	15.697	0.005 4
交互项	X_1X_2	1	316.467	3.048	0.084 1
失拟项		3	72.601	2.325	0.172 5
纯误差		4	31.226		

说明:显著水平 $\alpha=0.05$ 。

图 2 是温度和处理时间对综合效应的响应面图。由图可知,随着温度的升高和处理时间增长,综合效应都是先增大后减小,而且温度对综合效应的影响要比处理时间显著。

3.2 平均纬向抗拉强度 f_w 的回归分析

平均纬向抗拉强度的方差分析表(表 4)表明,回归方程的一次项、二次项及交互相对平均纬向抗拉强度的影响都非常显著,因此,平均纬向抗拉强度与温度和处理时间之间的关系并不是线性的,失拟

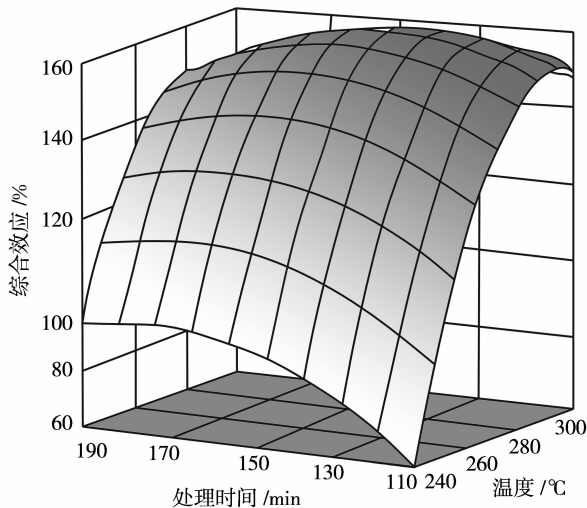


图 2 温度和处理时间对综合效应的响应面图

项的 $F=6.246 < F_{0.01}(5,7)$,说明平均纬向抗拉强度回归方程的拟合成都较好,可以用回归方程(4)来表示玻璃纤维布的平均纬向抗拉强度与温度和处理时间之间的关系。

$$f_w = 181.36 - 50.296X_1 - 21.910X_2 - 9.355X_1^2 - 14.878X_1X_2 - 5.333X_2^2 \quad (4)$$

表 4 平均纬向抗拉强度的方差分析表

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值	
一次项	X_1	1	20 237.500	955.421	0.000 10
	X_2	1	3 840.485	371.082	0.000 10
二次项	X_1^2	1	608.804	58.825	0.000 12
	X_2^2	1	885.360	85.546	0.000 10
交互项	X_1X_2	1	197.812	19.113	0.002 37
失拟项		3	19.901	6.246	0.085 90
纯误差		4	3.168		

说明:显著水平 $\alpha=0.01$ 。

图 3 是温度和处理时间对平均纬向抗拉强度的响应面图。图 3 表明,随着温度的升高或处理时间的增长,平均纬向抗拉强度都会减小;而且,温度越高,处理时间对平均抗拉强度的影响越大,处理时间越长,温度对平均抗拉强度的影响越大,总体上来看,温度对平均抗拉强度的影响比处理时间稍微大一些。

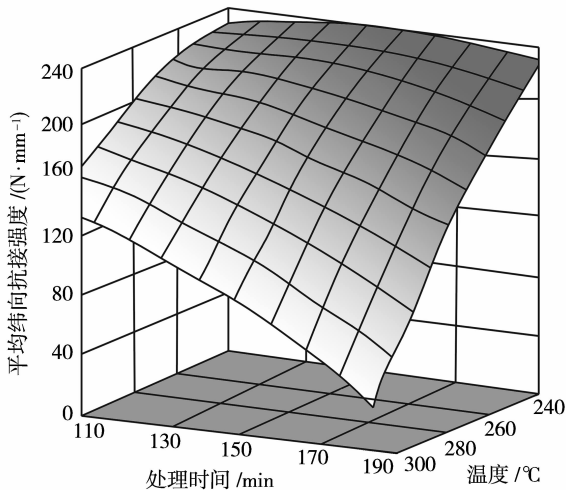


图 3 温度和处理时间对平均纬向抗拉强度的响应面图

3.3 分层率 Y₁ 的回归分析

表 5 是分层率的方差分析表。由表可知,一次项和二次项对线路板分层率的影响比较显著,而交互项的影响不显著,因此,温度和处理时间对线路板分层效果的影响不是线性的;失拟项的 $F=3.181 < F_{0.05}(5,7)$,因此,回归方程(5)的拟合程度好,可以用其描述线路板的分层率与温度及处理时间之间的关系。

$$Y_1 = 86.9 + 31.45X_1 + 6.22X_2 - 19.494X_1^2 - 1.6X_1X_2 - 4.619X_2^2 \quad (5)$$

表 5 分层率的方差分析表

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值	
一次项	X ₁	1	1 010.459	16.755	0.001
	X ₂	1	417.046	6.915	0.034
二次项	X ₁ ²	1	643.533	10.671	0.003
	X ₂ ²	1	348.402	5.771	0.039
交互项	X ₁ X ₂	1	10.240	0.170	0.693
失拟项		3	100.101	3.181	0.161
纯误差		4	31.465		

说明:显著水平 $\alpha=0.05$ 。

图 4 是温度和处理时间对线路板分层率的响应面图及等高线图。由图可知,随着温度的升高或处

理时间增长,线路板的分层效果越好,但温度对分层效果的影响要远远大于处理时间。

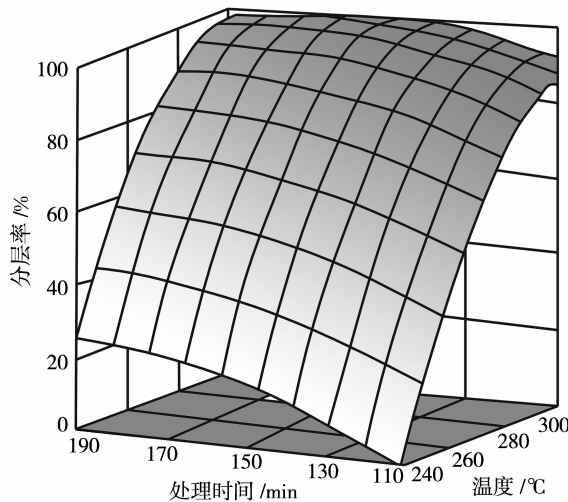


图 4 温度和处理时间对分层率的响应面图

3.4 参数的优化和验证

由图 2 可知,响应面中存在响应值(综合效应)达到最大的点,根据前面的定义,综合效应越大也就说明线路板的回收效果越好,因此,这一点便是回收工艺中的最佳点,即最佳温度和最佳处理时间所在的点。对综合效应的回归方程求最大值得: $X_1 = 0.5759$, $X_2 = 0.5890$,由于回归方程中的 X_1 和 X_2 是温度和处理时间的编码值,因此,根据编码值与实际值之间的关系,可求得此时的实际温度和处理时间分别是 $274.03\text{ }^\circ\text{C}$ 和 162.37 min 。

图 4 表明,存在使分层率达到最大的点。对分层率的回归方程求最大值得: $X_1 = 0.7846$, $X_2 = 0.5374$,由此可求得实际的温度和处理时间分别是 $275.49\text{ }^\circ\text{C}$ 和 161.29 min 。可以发现,最大分层率处的温度和处理时间与最大综合效应处的温度和处理时间非常接近,这也从侧面反映了用综合效应来评价线路板的分层效果是准确的。

综上所述,考虑到玻璃纤维布的强度,选择最大综合效应处的温度和处理时间作为最优回收工艺,即最优的回收工艺为:温度 $274.03\text{ }^\circ\text{C}$,处理时间 162.37 min ,利用式(3)、(4)可求得此时线路板的分层率和玻璃纤维布的平均抗拉强度分别为 100% 和 129.49 N/mm 。

为了检验上述最优工艺,对 5 种不同用途的 FR-4 型线路板进行回收实验。在上述五种线路板上切下一部分作为验证实验的样品(分别用 a、b、c、d、e 表示),分别用超临界 CO₂ 流体在温度为 $274.03\text{ }^\circ\text{C}$ 、处理时间为 162.37 min 、压力为 10 MPa 的条件下对其

进行回收处理,实验结果见表6。由实验结果可知,每个实验样品都达到了很好的分层效果,且其中玻璃纤维布的平均纬向抗拉强度与相同工艺下的理论值相差很小,这说明最佳回收工艺是准确的。

表6 验证实验结果

实验样品	分层率/%		玻璃纤维布的平均 纬向抗拉强度/(N·mm ⁻¹)	
	实验值	理论值	实验值	理论值
a	100		135.12	
b	100		127.61	
c	97	100	131.09	124.49
d	95		136.83	
e	100		129.85	

4 结论

1)在考虑了线路版中玻璃纤维布强度的条件下,以温度、压力和处理时间为输入工艺参数,以线路板的分层率、玻璃纤维布的纬向抗拉强度及其二者的综合效应为输出工艺参数,建立了FR-4型线路板的超临界CO₂流体回收工艺模型。

2)根据回收工艺模型,利用中心复合设计方法进行了实验。实验表明,随着温度的升高,处理时间的延长,线路板的分层率增大,而玻璃纤维布的纬向抗拉强度下降,分层率和纬向抗拉强度的综合效应则是先增大后减小,并且温度对输出工艺参数的影响要比处理时间显著。

3)通过建立输出工艺参数的多元二次模型方程,得到了超临界CO₂回收FR-4型线路板的最佳温度和处理时间分别为274.03℃和162.37min,验证实验表明所得到的最佳温度和处理时间是准确的。

参考文献:

[1] 刘志峰,胡张喜,李辉,等.印刷线路板回收工艺与方法研究[J].中国资源综合利用,2007,25(2):17-21.
LIU ZHI-FENG, HU ZHANG-XI, LI HUI, et al. Researching on recycling process and method of printed circuit board [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2007,25(2):17-21.

[2] 潘君齐,刘光复,刘志峰,等.废弃印刷线路板超临界CO₂回收实验研究[J].西安交通大学学报,2007,41(5):625-627.
PAN JUN-QI, LIU GUANG-FU, LIU ZHI-FENG, et al. Recycling experiments of discarded printed circuit boards based on supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2007,41(5):625-627.

[3] 刘志峰,胡张喜,孔祥明,等.基于超临界技术的印刷线路板资源化方法研究[J].环境工程学报,2007,1(12):114-119.
LIU ZHI-FENG, HU ZHANG-XI, KONG XIANG-MING, et al. Research on the method of PCB recycling based on supercritical fluid [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007,1(12):114-119.

[4] 辜信实.印制电用覆铜箔层压板[M].北京:化学工业出版社,2002.

[5] 葛敦世.增强型玻璃纤维应用指南[M].北京:中国标准出版社,2000.

[6] 胡雅琴.响应曲面二阶设计方法比较研究[D].天津:天津大学,2005.

[7] 廖传华,黄振仁.超临界CO₂流体萃取技术[M].北京:化学工业出版社,2005.

[8] 漆新华,庄源益.超临界流体技术在环境科学中的应用[M].北京:科学出版社,2005.

[9] 陈占勋.废旧高分子材料资源及综合利用[M].北京:化学工业出版社,1997.

[10] MONLONOMERY D C. Design and analysis of experiments [M]. New York: JohnWiley, 1984.

[11] HINO T, NARAHARA D, AGAWA R, et al. Pulverization of waste printed circuit boards [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2003,5(2):137-142.

[12] LU H Z, LI J, GUO J, et al. Movement behavior in electrostatic separation; recycling of metal materials from waste printed circuit board [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008,197(1/3):101-108.

[13] LI J, LU H Z, GUO J, et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(6):1995-2000.

[14] LEGARTH J B, ALTING L, BALDO G L. Sustainability issues in circuit board recycling [C] // Proceedings of the 1995 IEEE International Symposium on Electronics and Environment, May 1-3, 1995, Orlando, Florida, USA. Orlando, Florida: Electronics and Environment, 1995: 126-131.

[15] CHEN K S, CHEN H C, WU C H, et al. Kinetics of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999,125(3):277-283.

[16] BLAZSO M, CZEGENY Z, CSOMA C. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,64(2):249-261.