

分类号 .....

密级.....

UDC .....

编号.....

# 中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

## 硕士学位论文

论文题目 ..... 废弃电路板用环氧树脂真空热解及

..... 热解油成分分析的试验研究

学科、专业 ..... 物理化学

研究生姓名 ..... 吴倩

导师姓名及  
专业技术职称 ..... 丘克强 教授

## 原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在在论文中作了明确的说明。

作者签名： 吴倩 日期： 2009 年 5 月 27 日

## 关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名： 吴倩 导师签名 何克强 日期： 2009 年 5 月 27 日

## 摘 要

随着电子产品更新换代速度加快,电子废弃物已经成为继城市生活垃圾之后增长速度最快且最难处理的垃圾之一。如何有效处理废弃电路板,同时避免二次污染已成为当前研究的热点。

回收废弃电路板技术较多,从以前对金属的单一回收,逐渐发展到如对废弃电路板中所有资源的回收。热解技术处理电路板中的非金属组成,不仅能够实现其中金属的回收,而且能将树脂、玻璃纤维等非金属成分资源化,有着非常广阔的发展前景。真空热解技术是热解技术的一种扩展,它在应用于处理废弃电路板的研究能有更好的效果,本文应用真空技术处理废弃电路板,对真空热解废弃电路板的相关工艺条件及热解产物展开研究。

本文采用程序升温的管式炉反应器对废弃电路板环氧树脂进行了在真空条件下的热解实验,考查了热解终温、升温速率、真空度(压力)、保温时间及冷凝温度等因素对热解产物产率的影响,着重探讨了真空热解废弃电路板环氧树脂最佳工艺条件。研究表明,温度是对热解油产率的影响最重要因素。升温速率、真空度及保温时间对热解油产率也有重要影响作用。选择适当的热解温度(400~550℃)、升温速率(15~20℃/min)、真空度(压力 15kPa)、保温时间(30min)及冷凝温度(-25℃)有利于提高热解油的产率。

利用 FT-IR 分析、GC/MS、元素分析、SEM 等技术对真空热解液体、固体及气体产物进行了分析表征,研究了不同真空条件和热解终温对热解油产物理化特性及组成的影响。结果表明,液体产物的密度等理化性质会随着真空度的变化发生改变;在不同热解条件下,产物的组成相似但各组分含量不同。真空热解油主要由酚类及部分溴化物组成;真空热解废弃电路板所得固体产物主要由焦炭和玻璃纤维组成,气体产物主要由 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等组成。

关键词:废弃电路板;环氧树脂;真空热解;热解油;红外光谱;气相色谱-质谱

## ABSTRACT

Due to the rapid replacement of old model by latest advanced model time to time caused short average lifespan of electrical and electronic equipment(EEE) and consequently led to yield mass generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE).WEEE had become the fastest growing and the most difficult to be disposed solid waste following the city and industry waste.How to deal with the waste PCB while avoiding secondary pollution had become a hot research.

Several technologies had been applied to dispose of waste PCB, compared to just metal recovery, it had developed into recycling of all resources of waste PCB.One possible method of recycling printed circuit boards and recovering both the organic and non-organic fraction is pyrolysis. Pyrolysis is a thermal recycling technique that has been widely researched as a method of recycling synthetic polymers including polymers that are mixed with glass fibres,which has been the most widely studied. vacuum Pyrolysis is an extension of pyrolysis,which has a better effect on disposing waste PCB. Therefore,the present paper investigated the process and products of vacuum Pyrolysis.

The effects of vacuum pyrolysis conditions on the products yield of epoxy resin in waste printed circuit boards were studied using the pyrolysis oven heated by temperature controller. The effect of temperature,heating rate,pressure , hold time and condensing temperature on the yield of vacuum pyrolysis production were analyzed.Experimental results showed that temperature was the key factor during the vacuum pyrolysis process, at the same time, heating rate, pressure and hold time were not neglected factor on the product yield. Suggested the following optimisation conditions for the liquid yield from the vacuum pyrolysis process: temperature (400-550 °C), heating rate (15-20 °C/min), pressure (15 kPa), hold time (30 min), condensing temperature (-25°C).

The compositions of vacuum pyrolysis products were analyzed by FT-IR , GC/MS, Ultimate analysis and SEM. And the component's distribution of liquid yield on different pressure and pyrolysis temperature were studied in detail. Experimental results showed that the density of liquid yield changed with different pressure, component's distribution of liquid yield was different with different conditions. The vacuum pyrolysis liquid consisted of phenolic organic compound and bromic organic

compound. The solid of pyrolysis products main contained coke and glass fiber, and the pyrolysis gas main contained  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ .

**KEY WORDS:** waste printed circuit boards; epoxy resin; vacuum pyrolysis; liquid products; Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR); gas chromatograph/-mass spectrometry(GC/MS)

## 目 录

摘 要 .....	I
ABSTRACT .....	II
第一章 绪论 .....	1
1.1 课题的研究背景及研究意义 .....	1
1.2 废弃电路板回收技术的研究进展 .....	2
1.2.1 废弃电路板中金属部分的回收 .....	2
1.2.2 废弃电路板的树脂部分的回收工艺研究进展 .....	7
1.3 热解技术在 PCB 回收工艺中应用 .....	9
1.3.1 热解动力学与机理的研究 .....	10
1.3.2 电路板热解影响因素 .....	11
1.4 去除热解过程中有毒物质的研究 .....	13
1.4.1 含溴剧毒有机物的去除 .....	13
1.4.2 HBr 的脱除与回收 .....	14
1.5 真空热处置 .....	15
1.5.1 真空热解技术处理废弃电路板优势 .....	15
1.5.2 真空热解技术研究现状 .....	15
1.6 热解产物的研究 .....	16
1.6.1 热解油的分离与提纯 .....	16
1.6.2 热解油成分的的研究 .....	17
1.7 本课题研究前景及主要研究内容 .....	17
第二章 废弃印刷电路板的真空热解过程及影响因素 .....	18
2.1 实验部分 .....	18
2.1.1 实验样品及其数据分析 .....	18
2.1.2 实验装置与实验方法 .....	18
2.2 实验结果与讨论 .....	19
2.2.1 温度的影响 .....	19
2.2.2 升温速率的影响 .....	22
2.2.3 真空度的影响 .....	24
2.2.4 保温时间的影响 .....	27
2.2.5 冷凝条件的影响 .....	28

2.3 本章总结 .....	30
第三章 废弃印刷电路板真空热解产物及分析表征 .....	31
3.1 实验方法 .....	31
3.1.1 实验原料 .....	31
3.1.2 分析方法和仪器 .....	31
3.2 真空热解液体产物的分析表征 .....	32
3.2.1 热解油理化特性分析 .....	32
3.2.2 热解油的组成及分子结构特点 .....	34
3.2.3 不同热解条件对热解油组成成分的影响 .....	46
3.3 真空热解固体产物的分析表征 .....	49
3.4 气体产物的分析 .....	52
3.5 结论 .....	53
第四章 结 论 .....	54
参考文献 .....	55
致 谢 .....	62
攻读硕士学位期间主要研究成果 .....	63

## 第一章 绪论

### 1.1 课题的研究背景及研究意义

电子产品与其他消费类商品相比,电子产品淘汰和过时更快,由此产生大量电子废弃物。据有关参考数据估计,电子废弃物正以每年18%的速度增长,成为世界上增长最快的垃圾<sup>[1]</sup>。我国是电子电器生产和消费大国,有关机构预测<sup>[2]</sup>我国到2010年由此而产生的废弃电路板数量将达27万吨以上,如果加上其他类型的废弃电路板数量将会更大,另一方面,目前我国已经超过日本成为世界最大电路板制造生产国,而生产过程中产生的电路板边角余料是覆铜板总量30%<sup>[3-4]</sup>左右,是产生废弃电路板重要来源之一。因此目前我国废弃电路板如何环保有效的处理是我们面临巨大的挑战。

电子产品中几乎都包含有印刷电路板(PCB),它是电子电气产品的基础元件,种类繁多,数量巨大。PCB中包含元素周期表中几乎所有的元素<sup>[5-6]</sup>,其中的Cu、Ag、Pd、Au和Ta等都具有很高的价值,对这些材料的回收和利用可作为制造业的重要原材料来源。根据有关机构的研究、统计,在台式计算机所用主板中,主要含有的各个金属材料成分,其比例分别是:铜66.9%,锡10.7%,铁10.3%,铅7.61%,金0.11%,钯0.02%,其它金属成分占4.41%。在含有金、钯成分的原矿石中,它们的含有量只有 $10 \times 10^{-6}$ 以下,而金、钯在废弃PCB中含量是原矿石中此含量的2~20倍之多。如果对这些资源的回收和利用将会是有限矿产资源利用的有益补充。因此,废弃电路板的回收及循环利用会成为未来工业发展的趋势,有着广阔的应用前景。

在电路板(PCB)中除了有高价值的金属元素,它的组成中还含有阻燃材料和铅、镉等重金属,阻燃剂主要是含溴素化合物、氧化锑、磷化合物等。这些物质对环境和生物具有严重的危害,如果处理不当将会造成生态环境的破坏<sup>[7-8]</sup>。因此,废弃电路板在进行回收时,要尽量除去这些物质,以免造成对环境的污染。目前,处理废弃电路板的技术较多,如“机械破碎+湿法冶金”的技术来处理废弃电路板,尽管它解决了电路板中各元素的分离问题,但多级破碎、磨碎、分选和接收粉尘所须的设备多,投资大。此外,为了降低处理过程中产生的废液、废气、废渣给环境带来的危害,须配套大量“三废”的处理设备,极大地提高了废弃电路板回收利用的成本。因此,如何发展废弃电路板的高效、低成本、环保回收,并实现废弃电路板中包括铁磁性物质、有色金属、贵金属和有机物的全面



回收和再利用,是当今研究废弃电路板回收的发展方向。

## 1.2 废弃电路板回收技术的研究进展

废弃电路板的主要来源:

- (1) 废弃电器中的电路板,约占报废电器的8% ;
- (2) 印刷电路板生产过程中的报废品和加工切削边角料及粉末,约占成品板的3% ~7%<sup>[9-11]</sup>;
- (3) 进口的电子废品,估计每年有300~500万吨电子废品进入我国。

一台电脑主板的质量约0.27公斤左右,根据上述统计测算,每年国内电脑废弃电路板的产生量约1500吨,进口电子废品中电路板每年约1500吨,印刷电路板每年生产过程中的报废品及加工切削边角料约有7000吨,估计每年国内废电路板的产生量约有1万多吨.可见研究废弃PCB的综合回收意义非常重大。

PCB结构复杂、种类繁多,按绝缘材料可分为纸基板、玻璃布基板和合成纤维板;按基材可分为酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚四氟乙烯和特殊热固性树脂等;按用途可分为通用型和特殊型;按结构可分为单面印制板、双面印制板、多层印制板和挠性电路板等。日本生产的作为高度特殊应用(富士通公司的巨型计算机)的PCB已高达58层<sup>[12]</sup>。对废弃PCB的回收由初期的只回收金属发展为全方位的回收。如初期用简单的露天或简易冲天炉燃烧,简易酸浸出等方式从电子废物中提取金属,这些对大气和土壤、河流造成极大的危害的技术已经逐渐被取代或禁用。另外,资料表明<sup>[13]</sup>,废弃电路板中金属材料的使用量在逐渐减少,非金属材料的使用量则越来越多,因此废弃电路板的回收已经发展为对铁磁体、有色金属、贵金属和有机物质等的全面回收利用。

### 1.2.1 废弃电路板中金属部分的回收

20世纪90年代以前,国外在资源化处置废弃电路板主要采用高温冶金、化学湿法冶金以及电解沉淀等工艺方法,主要目标是回收其中的Au、Ag、Pb和Cu等贵金属。另外还出现了通过化学方法溶出金属的方法(此方法简称为湿式法)、生物法等其它回收方法。

#### (1) 干式法

采用金属冶炼法回收废弃PCB中的金属,在冶炼加工之前要实施前处理。它的前处理采用干馏或粉碎的手段,将金属和搭载在PCB上的电子元件等进行分离。这一拆解、分离、筛选的工程,是较为容易的。废弃PCB成分的分离与筛选可利用它们的粒度、相对密度的差异进行分离,也可以通过静电、磁力、风力等

加以筛选、分离。但总是以提高金属的回收率为主要目的。需要注意的是,采用干馏的方法,会产生一定量的气体。在这些气体中会有含溴阻燃剂的存在,因此需将它们在二次燃烧炉中得到完全的燃烧处理。为了避免在高温燃烧中可能产生的溴化物,燃烧后的气体要利用冷水进行迅速降温。在排放回收后的废水时,要特别注意实现所排出液体达到无公害的标准要求。

通过筛选、分离手段,将被回收物中的金属含有率提高后,再进行铜的精炼加工。首先将废弃PCB投入到自熔炉中,然后通过转炉、精炼炉进行熔炼,并利用电解将铜提取出来。在熔炼中得到的炉渣含有大量的玻璃纤维中存在 $\text{SiO}_2$ 成分,通过对它的回收,成为用于胶粘剂原料(填充材料)、铺路用材料等再生品。

当前,日本在废弃PCB回收再利用的研究工作中,其重点是放在回收的前处理工艺上。研究如何通过有效的手段将金属以外的成分去除,以提高金属回收的效率。在粉碎、破碎方法、筛选方法上,日本出现了不少研究成果。如日本NEC公司已开发出对废弃PCB可分类的分离电子部品、富铜粉、树脂、玻璃成分的装置<sup>[14]</sup>。其过程是首先对废弃PCB进行加热处理。它的加热温度要达到原存在的接合元器件的焊锡熔点温度以上。再用具有线切力的机械装置,将板上的元器件去除,然后通过表面研磨的方法将留在板上的焊料除掉,再利用微粉碎的手段,分离出富铜粉、树脂粉、玻璃粉。

## (2) 湿式法

湿法冶金:通过化学试剂的氧化、分解、络合、中和、还原等化学作用对原料中金属进行提取和分离的方法。首先将电路板中的金属转化为水溶性的金属化合物,然后经过分离、富集和电化学还原得到较纯的金属单质<sup>[15-16]</sup>。硝酸-王水是浸出贵金属最常用的浸取剂<sup>[17]</sup>除了能溶解Au、Pt、Pd等性能稳定的元素外,对Cu、Ni、Sn、Pb、Al、Fe等普通元素也有很好的溶解能力。硫酸+双氧水也可以浸出电路板的Cu、Ni、Au等<sup>[18]</sup>,控制适当条件时金的剥离率可达98.75%,铜的回收率达99.43%,所用试剂无毒,廉价易得,且设备简单,操作方便。焊锡可以用氟硼酸选择性溶解<sup>[19]</sup>,然后通过电解得到纯的金属单质并再生氟硼酸。

采用湿式法对废弃PCB中金属回收,主要适用于对贵金属含有率高的废弃电路板和元件的回收再利用。一项美国发明专利<sup>[20]</sup>提出用酸溶液使得PCB上的金属成为离子并溶出,再添加碱析出银等,达到回收的目的。在有关此方面研究专利(特开平9-324222)中,提出了将废弃PCB的破碎物浸入到无机酸和过氧化氢混合液中提取的金属物的方法。日本公司近期开发出一种可节省能源从废弃PCB中提取金属的方法(特开平8-85736)。它是利用配位剂选取铜金属,实现对它的回收。湿法冶金的主要问题是无法直接处理复杂的电子类废品<sup>[21]</sup>,如密封在陶瓷中的贵金属无法用酸滤出,且使用大量的有毒、腐蚀性过滤溶液,也存在严

重的环境问题。

冶金方法处理废弃电路板的过程通常会产生大量有毒危险的废渣、废液或废气，处理不当容易导致严重的二次环境污染。

### (3) 机械法

机械处理技术目前分为破碎、分级、分选、压缩及储存、破碎。这种流程的特点是处理过程中不必经过人工的选择和拆卸，全部的工作都是机械自动化处理，这样把废弃物直接进行粉碎后进行分离，可节约部分劳动力和处理费用。但由于全部粉碎后混杂在一起的成份较多，进行有效分离的难度较大。以资源化为主的工艺如图1-1所示：

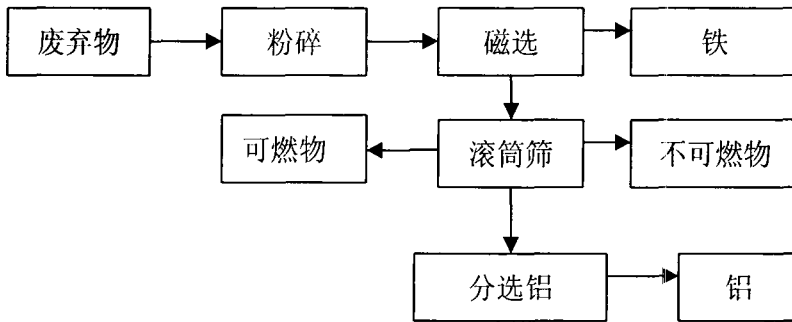


图1-1 以资源化为主的工艺流程

瑞典ScandinavianRecyclingAB (SR ) 是世界上最大的回收公司之一，一直致力于实施和开发电子废弃物的机械性护理技术和设备，处理的基本流程见图1-2<sup>[22]</sup>。该流程由于在破碎前进了预分类，分离效果比以资源化为主的工艺流程要好。

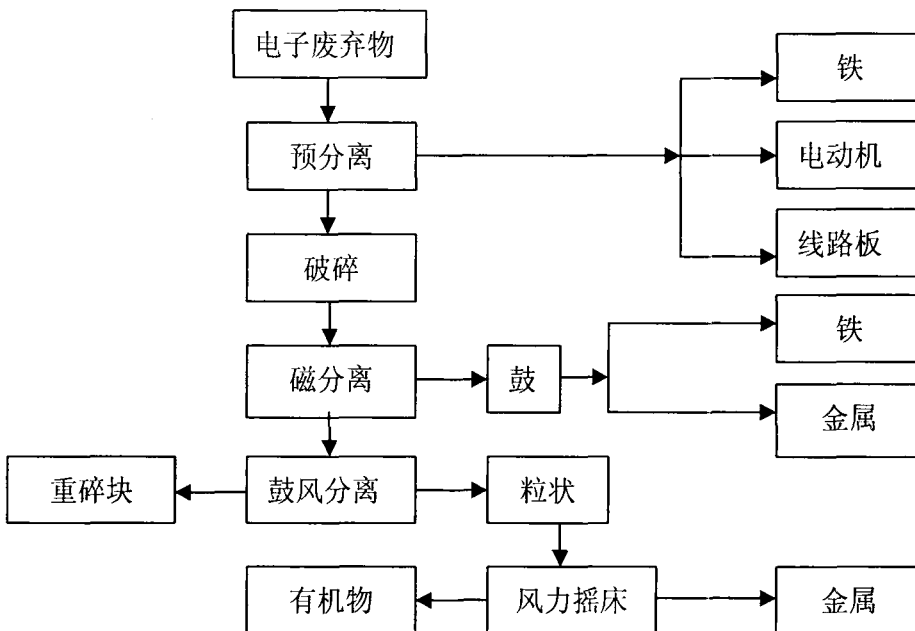


图 1-2 电子废弃物处理的基本流程

德国Daimler Benz Ulm Research Centre<sup>[23]</sup>在以前处理方法的基础上,开发了4段后处理工艺:预破碎、液氮冷冻后粉碎、分类、静电分选。这种方法的特点有:①液氮冷却有利于破碎;②破碎时会产生大量的热,在整个粉碎过程中持续通入-196℃的液氮可以防止塑料燃烧(氧化),从而避免形成有害气体;③以前的工艺在分离小于1mm的细粒时一般就达到极限,而该公司研制的电分选设备可以分离小于0.1mm的细粒,甚至可以从粉尘中回收贵金属。日本NEC公司开发的处理工艺<sup>[24]</sup>,其特点是采用两段式破碎法,利用特制破碎设备将废弃电路板粉碎成小于1mm的粉末,这时铜可以得到很好的分离,而且铜的尺寸远大于玻璃纤维和树脂。再经过分选可以得到铜含量约82%(质量)的铜粉,其中超过94%的铜得到了回收。树脂和玻璃纤维混合粉末尺寸主要在100~300μm之间,可以用作油漆、涂料和建筑材料的添加剂。瑞典Lulea大学的Shunli Zhang开发了一种智能型的离心破碎机<sup>[25-26]</sup>,在中间转筒周围安装一套能够自由旋转的压碎环,依靠压碎环与设备内壁之间的剪切作用破碎物料,用这种破碎机可以减少解离后的金属缠绕作用,并能获得外形、大小均一的颗粒,有利于金属的解离和随后的分选。中国矿业大学采用自行改造的剪切破碎机和卧轴式锤式破碎机破碎电路板时发现金属品位基本上随着粒度的减小而降低<sup>[27]</sup>,72.77%的金属主要分布在0.5~2mm粒级,金属的单体解离度随破碎细度的提高而逐渐而增大,当颗粒破碎到粒径低于0.25mm时可达到98%以上的金属解离度。瑞士Result<sup>[28]</sup>技术公司开发了一种在超音速下将电路板等多层复合制件破碎的新设备它利用各种层压材料的冲击和离心特性不同,将多层复合材料彼此分开。不同材料的变形情况不同,脆性材料碎成粉末,金属则形成多层球状物,因而金属和树脂较容易通过形状分选获得分离。

在废弃电路板回收技术中,机械处理技术以其环境污染小,操作简单,具有较高的处理效率和较好的经济效益而备受关注,并在过去20年中得到广泛的发展。在机械处理技术中最关键的是破碎步骤,因为它直接决定着后续分离步骤的效率、金属的产量和纯度。电路板基板通常带有大量热固性树脂,这些树脂聚合物具有硬而强、耐高温的特性,常温下呈一定的韧性,不能被一般的冲击和直接挤压破碎方式所粉碎。因而常温下粉碎回收存在各种问题,如冲击热解,有害气体产生,干式粉碎中的粉尘污染,产品颗粒形状不均一,以及设备长时间运转易产生大量热量,引起设备局部过热,物料粘结、堵塞设备等问题,这些问题会引起环境污染,降低粉碎效率,导致后续分选效率的降低。典型的解决方法是把这些非脆性物质通过冷冻变为脆性物质,再加以粉碎<sup>[29]</sup>,因此低温粉碎技术在废弃电路板的处理中具有十分广阔的研究应用前景。

低温粉碎是指将冷却到脆化点温度的物质在外力作用下破碎成粒径较小的

颗粒或粉体的过程。低温粉碎技术并非新技术,早在1948年便已经实现工业化,在废橡胶、塑料、食物等的回收利用方面已有相当长的研究历史,并具备较为成熟的技术和工艺<sup>[30]</sup>。但将低温粉碎技术应用在废弃电路板回收中是近十年来才开始的,国外在这方面已具有一定的实践经验。如德国Daimler Benz U lm 研究中心的废电路板机械处理工艺<sup>[31-32]</sup>,尽管增加了液氮的投入,但由于金属回收率较高以及对塑料进行了再利用,这个工艺仍能获得较好的经济效益。此外,美国Air Product公司(德国Microtec 公司在美国分部)的低温研磨系统,可以将坚韧物料在低温下脆化后粉碎至0.075 mm,令金属与非金属完全解离。

我国低温粉碎废电路板的研究刚刚开始。引进国外先进技术和设备不但需要大量资金,而且由于国情不同,如废物处理费用和液氮费用不同,即使引进国外设备后在运行费用上也未必可行,在工艺路线及选用设备上都需要进行不同程度的调整。因此,开展低温粉碎工艺研究十分必要而且有意义。

邹亮等<sup>[33]</sup>设计并建立了实验室液氮低温冷冻粉碎系统,研究了不同温度、不同冷冻时间对破碎产品累积产率、颗粒表面形态和性质、解离度以及粉碎效果综合指标的影响。结果表明,低温冷冻使电路板表现出脆性,在预冷温度为-120℃,冷冻时间为5 min 时,可以获得较多细粒级产品、较平滑的颗粒表面和较高的解离度。

#### (4) 微波处理废弃电路板

微波加热是一种与传统加热根本不同的加热方式,它通过高频电磁波在物质内部能量损耗所产生的热效应来直接加热物料。因此这种能量转换的方式使得可能在废弃电路板回收处理中通过利用废弃电路板中各组分的电磁性能的差别,来选择加热废弃电路板中基体或各种组分,使废弃电路板中的金属物质得以迅速加热而使废弃电路板中的非金属物质不被直接加热,造成废弃电路板温度的不均匀,使得有用物质和基体之间产生热应力,促进有用物质和基体的单体解离,从而有效分离和提取金属,实现废弃电路板回收过程的高效、节能和无污染。

佛罗里达大学和Savannah River 技术中心开发了一套使用微波能破坏电路板并回收其中贵金属的装置<sup>[34]</sup>。一般采用两级焚烧/熔炼处理工艺,在实验室处理中,废弃电路板被压碎,然后放入一个熔融硅石坩埚中,在一个内壁衬有耐火材料的微波炉中加热30~60 min。其中的有机物,如苯和苯乙烯等先挥发出来,被一股压缩空气载气带出第一个微波炉。余下的废料在1 000℃以下被烧焦处理。然后将微波炉功率升高,余下的物料(绝大多数为玻璃和金属)在1 400℃高温下熔化,形成一种玻璃态物质。在冷却这种物质后,金、银和其它金属就以小珠的形式分离出来,可回收作重新冶炼用。余下的玻璃质物质则可回收作建筑材料。在一级微波炉处理步骤中产生的有机挥发物和可燃性气体被载气带入二级微波

炉后,在这里它们在渗过微波加热下红热的碳化硅床时被分解。排出气体中有机物种在在经过第二级微波炉后可下降1~2个数量级,有时可能下降3个数量级。研究表明:微波处理能处理许多种类电子废物;所有处理均在一个单元装置中进行,微波可直接加热废弃物料,而无需使用庞大的焚烧炉和耐火材料;处理后废物体积减少50%,能减少埋埋体积;不需任何添加剂就可形成玻璃态产物将有害成分固定化,不会造成二次污染,能很好地符合环境排放标准。微波处理工艺简单、明显的废物减容、贵金属和废物有效分离、处理成本低、具有更好的环境适应性。

但目前微波处理技术尚在实验室研究阶段,还未应用于实际工厂生产中。

### (5) 电化学法<sup>[35-37]</sup>

电化学提炼一般是在水溶的电解质中或熔盐中实现。如果金属用湿冶金法浓缩,可以用电解沉淀方法直接使它们附着在水溶液中的惰性阳极上。高温冶金得到的掺杂 Cu 阳极包含有贵金属,通常用电解法使阳极 Cu 溶解并在阴极上沉淀析出纯铜,而贵金属则在阳极上富集,然后用湿式冶金或电解沉淀的方法得到 Au、Ag、Pb 或 Rh。主要方法有:高温熔盐电解法、酸滤。

电化学方法处理废弃电路板等电子类废品虽工艺比较简单,但需要消耗较多的能量,必须严格控制氯化物、氟化物气体的排放,电解质具有的高温、腐蚀性和易挥发性也限制了该方法的使用。

## 1.2.2 废弃电路板的树脂部分的回收工艺研究进展

从PCB的组成能够看出,树脂塑料等高分子材料占废弃电路板重量的30%左右,加上与树脂粘结在一起的玻璃纤维等增强材料,其重量达到电路板总重量的60%以上,对基板而言则占到80%以上。电路板的增强材料主要是玻璃纤维布,具有很高的回收利用价值,而用作增强材料粘结剂的树脂部分多是热固性塑料,如环氧树脂、酚醛树脂等,这些树脂来源于石油化工产品,因此如果能以石油燃料和化工原料的形式回收树脂同时分离出玻璃纤维等增强材料,将具有经济和环境的双重吸引力。但目前采用物理机械、冶金、焚烧等处理办法均无法有效回收这部分材料,而且由于废弃电路板组成中的一些有毒有害成分的存在,如果处理不当还会对环境造成严重的二次污染。聚合物材料的回收方法一般有物理再生、化学分解、高温热分解等。

### (1) 树脂部分的物理再生技术研究现状

废弃电路板经破碎分离金属后的树脂玻璃纤维部分是一种强度和韧性非常好的颗粒材料,具有无机粒子(如碳酸钙、硅石粉等)类似的特征和性能,因此树脂部分的物理再生一般是通过代替无机填料用于聚合物的填充来实现的。

日本NEC公司的S.YOKOYAMA 和M.IJI 在1995 年就提出了将环氧树脂玻璃纤维粉末代替碳酸钙、硅石粉、滑石粉用于环氧树脂的填料的回收方案<sup>[38-39]</sup>, 他们进行了三种不同平均粒径(0.013mm、0.020mm、0.044mm)的环氧树脂玻璃纤维粉末作为填料的实验, 当添加相当于整个树脂重量30%的玻璃纤维树脂粉到一个新的环氧树脂体系中, 固化后树脂的机械强度和热膨胀性能优于碳酸钙、硅石粉和滑石粉填充的树脂, 粘结强度改变不大, 但树脂的粘度相对提高较大。进一步的研究发现由于树脂玻璃纤维粒子表面结构类似环氧树脂, 并且这些表面基团具有一定活性, 在固化过程中能够与环氧树脂反应, 所以能够很好地与树脂结合。玻璃纤维树脂粉可以作为填料用于环氧树脂模塑件、建筑材料和装饰材料等。随后他们还利用电子元件封装材料固化后的残余废料, 经粉碎后重新用于电子元件的制造, 或用于丙烯酸树脂的填充制造建筑装饰板, 获得了类似的效果。

我国清华大学也开展了分离金属后的树脂粉末的物理再生利用实验<sup>[40]</sup>, 玻璃纤维树脂粉末的粒径在0.038~0.18mm 之间的占70%的粉末, 实验表明可以代替石膏用于塑像的模型材料、水泥混合料、或制作结构模板材料用于玩具、下水道的盖子等。上海交通大学公开的一项专利表明用0~10%电玉粉、废旧聚乙烯塑料作为固化剂与90%重量的电路板树脂粉末混合后<sup>[41]</sup>, 在20~70MPa 的压力下, 150~300℃热压10~15分钟, 可以制成再生板材用于地板砖、家具、建筑材料等。

实现树脂部分物理再生的主要困难是树脂粒子的粒径较大, 粒径分布较宽, 如果直接填充会使体系不够均匀, 力学性能下降, 环氧玻纤材料的破碎很难, 进一步破碎处理成本较高; 其次树脂中仍然存在大量金属颗粒, 填充后金属与新树脂的界面往往会成为材料最薄弱的部位, 影响树脂的整体机械力学性能, 因此需要尽量去除其中的残余金属颗粒; 此外由于树脂中含有有毒有害的重金属、阻燃剂, 制造的产品应用范围也受到限制, 这些产品再次废弃时, 由于没有标识, 处理不当很容易造成环境污染。因此目前有关树脂的物理技术方面的研究和应用还不多。

## (2) 化学分解法

废弃电路板的树脂主要是环氧树脂, 化学分解回收是将环氧树脂分解成单体一级再利用的方法。树脂部分的化学分解一般采用有机试剂, 如酸、醇、胺等, 在一定压力和催化剂的存在下进行, 化学分解树脂可获得较高的液体产品和化工单体原料的产率, 较低的气体和固体产品的产率, 回收的玻璃纤维布由于没有受到高温作用, 因此能保留较好的机械力学性能, 回收价值较高。但化学分解对树脂类型的适应性差, 不同试剂对不同树脂的分解能力差别很大, 而且分解时间较长, 此外还需增加试剂回收系统, 因此成本不低。

在供氢物质四氢化萘、二氢蒽的作用下<sup>[42]</sup>, 废弃电路板中的环氧树脂在340℃可以发生氢解液化反应生成苯酚、对异丙基苯酚、双酚A 等单体成分, 液化产率在99%以上; 加入乙醇胺到反应体系中可以进一步将反应温度降低到280℃。如果在供氢溶剂中加入Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S、CaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等催化剂<sup>[43]</sup>, 可以明显提高双酚A的产率, 同时苯酚和异丙基苯酚的收率也可以提高到40%以上。在乙二醇中<sup>[44]</sup>, 胺固化的环氧树脂中解聚条件更加温和, 常压245℃下回流就可以发生环氧树脂的分解, 降解产品也是苯酚、烷基酚、双酚A等。

### 1.3 热解技术在 PCB 回收工艺中应用

目前已有的工艺技术大都不回收PCB中的塑料和陶瓷物质而将其直接进行填埋处理, 但是这一部分物质对环境具有潜在的不利影响。世界各国对WEEE的回收率的要求越来越高, 而金属类物质在PCB中的质量含量一般至多不超过50%, 这使得对PCB中的非金属物质特别是塑料物质进行回收利用的要求越来越迫切。热解技术被普遍认为在塑料物质的资源化回收方面具有优势, 能同时从废弃电路板中回收化学烃类和混合物中的金属<sup>[45]</sup>。但目前关于PCB热解处理的研究多处在实验室研究阶段, 尚未见有可投入商业使用的装置<sup>[45]</sup>的报道。

热解技术被认为是一种较新型有效的塑料物质回收方法, 使用热解技术回收电子电气产品中的塑料物质的相关研究在上世纪末开始起步, 发展较快。在试验流化床热解废塑料和橡胶回收石蜡和其他烃类获得成功<sup>[46-47]</sup>。最初的研究对象主要是纯度较高的塑料加工边角余料或塑料和玻璃纤维的混合物, 但关于PCB中塑料的热解回收的研究则发展稍晚。这主要是由于: (1) PCB 中还含有大量金属物质, 成分更复杂, 塑料回收难度更大; (2) PCB 中使用的塑料物质绝大多数含有含溴阻燃剂(目前广泛应用于PCB中的阻燃剂主要有四溴双酚A、十溴联苯醚等), 这些含溴阻燃剂在回收处理过程中容易生成较多的遮蔽性烟雾、腐蚀性气体和溴代多环芳烃等有毒产物<sup>[48]</sup>, 热解回收是在一个没有氧气的密闭体系中进行, 因而抑制了二噁英、呋喃类物质的形成, 同时还原性焦炭的存在有利于抑制金属的氧化物和卤化物的形成, 整个回收过程向大气排放的有毒有害物质比燃烧要低得多。热解是一项比焚烧更环保、更有前途的回收技术。

与其他类型的塑料废物不同, 电子废物中的工程塑料、增强塑料、改性塑料等专用塑料占有很大比例, 这也决定了电子塑料废物的热解处理目的有所区别, 一般塑料废物主要以获取燃料油和燃气为主, 而电子塑料的热解研究多以生产化工原料、单体为目标。有研究表明: PS、HIPS 在适当的碱催化热解条件下, 液态产品中苯乙烯及其二聚体的比例可达90%以上, 而干裂解主要是商业价值不大



的气体。加拿大国家科学研究委员会一项关于电子塑料废物热解试验报告指出,在700℃~900℃的热解温度下,ABS的热解产品以苯乙烯为主PC以苯酚及其衍生物为主,POM的热解液体产品中甲醛的含量更多达90%以上。电子电路板热解产物中酚的含量也很高,大部分为苯酚和异丙基苯酚。因此电子塑料废弃物的热解产品比单纯的燃料有更高的商业利用价值,这些产品提纯、分离、利用是有待解决的新课题。

热解技术在PCB金属回收工艺中最直接的应用是在完成机械破碎和金属回收之后,将剩余残渣进行热解,把其中的塑料部分转化为气体或液体燃料从而回收部分能量,以德国Daimler Benz Ulm Research Centre开发的废弃PCB处理工艺为代表<sup>[49]</sup>。这类工艺路线实际上就是把机械破碎回收金属和热解废塑料回收能量两个过程简单地串联起来,并没有能够充分发挥热解技术的优势来解决金属回收过程中存在的一系列问题。事实上,为了防止连续破碎导致升温并造成有毒有害气体逸出,该工艺不得不采取液氮冷却破碎的方式,造成了成本的增加<sup>[50]</sup>。

孙路石等<sup>[51]</sup>应用分析热解方法,在固定床反应器中进行溴化环氧树脂PCB的热解实验,采用GC/MS和FTIR等方法确定热解产物的性质。考察了PCB热解过程中溴化环氧树脂的热分解行为。推断:样品中的溴化环氧树脂结构在热解过程中发生键断裂以及环化重整反应。环氧树脂中非溴化树脂结构在热分解过程中发生O-CH<sub>2</sub>、C-C、C-N键断裂,从而生成苯酚和芳香/脂肪醚。环氧树脂溴化部分的热分解中产生1,2-溴苯酚,且脂肪链上包含1或2个溴原子的芳香/脂肪醚,证明了C-Br、C-C、N-CH<sub>2</sub>、O-CH<sub>2</sub>键的断裂。

### 1.3.1 热解动力学与机理的研究

废弃电路板热解是一个包含无数基元反应的复杂反应。多数学者利用热重分析法,研究废弃电路板及其主要成分环氧树脂的热解动力学,并结合热解产物提出相应的热解机理。Chen等<sup>[52-53]</sup>在热重分析基础上探讨了废弃电路板主要成分环氧树脂的热分解特性。结果表明环氧树脂在氮气气氛下的热解反应级数为0.4,平均活化能为172.5 kJ/mol。Barontini等<sup>[54]</sup>认为氮气气氛下,废弃电路板在260~300℃范围内的热解符合简化的一级反应动力学模型,计算出升温速率为10℃/min下的活化能为146.3 kJ/mol。孙路石等<sup>[55]</sup>研究了废弃电路板粉末在氮气气氛中的热重曲线,认为热解反应的总反应速率受化学反应速度控制。Blazso<sup>[56]</sup>用热解方法对废弃电路板中阻燃聚合物的热解动力学行为与脱除反应进行了研究分析,探讨了控制和去除这些成分的可能性。孙路石等<sup>[57]</sup>还研究了样品在有氧气氛中的热解行为。初期阶段的表观活化能 $E_a$ 较小,认为此阶段反应受传热传质等物理过程控制,而在第二阶段反应表观活化能明显高于第一阶

段,认为这阶段反应受化学反应控制。Luda等<sup>[58]</sup>提出了溴化环氧树脂的三步热解机理。首先是树脂溴化部分的热解,生成溴代烷烃和溴酚、二溴酚;第二步是树脂的非溴化部分热解,生成烷基苯酚、双酚A等物质;第三步是前两步过程中生成的不饱和物质经过环化、聚合等反应后形成焦炭。Balabanovich<sup>[59]</sup>详细讨论了胺类固化剂在溴化环氧树脂热解过程中的作用。认为胺类固化剂使得溴代环氧树脂的热解温度比无溴环氧树脂低100℃左右。利用这一性质可分段热解混合树脂,使得溴代环氧树脂中的溴原子在加热初期以HBr形式脱去,剩余无溴树脂在高温下进一步分解生成燃油和燃气。欧盟一些研究机构联合研发了一个称为“Haloclean”的热解工艺来回收处理电子废弃物就是基于两段式的热解<sup>[60]</sup>。该工艺被用于处理废弃电路板中,原料经两段裂解(热解温度分别为350℃和450℃)后得到含酚类物质80%的裂解油。目前这一工艺已经被德国一家工厂采用。

彭科等<sup>[61]</sup>进行了类似的实验,发现废弃PCB的热解可以分为3个阶段:300℃以下质量基本不变化;300~360℃时质量急剧减少;360~1000℃时质量减少比较缓慢。动力学回归发现:在300~360℃的区间,一级反应的动力学模型能比较好地表征其结果,在360~1000℃的区间难以用简单的反应动力学模型进行回归,可认为在300~360℃的区间是某种单一成分的物质发生了分解反应,而在360~1000℃的区间内发生的是一系列复杂反应。

反应机理研究有助于了解热解过程,为热解技术提供理论指导。现有的研究成果多数建立在热重分析基础上,而实际热解过程远比热重工况复杂。只有在了解化学反应的基础上,充分考虑到传热、传质因素的影响,得到的参数才能全面地反映复杂的变化过程,才能为优化反应器设计和反应操作提供依据。因此,对热解反应机理进行深入研究将会是今后研究工作的重点。

### 1.3.2 电路板热解影响因素

热解是一个受传热、传质与化学反应共同影响的过程。温度、加热速率、颗粒大小、热解气氛、催化剂等因素都会影响产物的产量和分布。

#### (1) 温度

热解温度是影响热解产物产量和分布的最主要因素。热解是个吸热过程,提高温度能加速热解反应。Chien等<sup>[62]</sup>在固定床上考察了温度对废弃电路板树脂热解产物的影响,研究表明提高热解温度能使气相和液相产物产量增加,固体产物减少。然而到达一定温度后,温度继续升高会使液相产物发生二次分解,出现气体产量增加、液相产量减少的趋势。因此针对目标产物选择合适的热解温度相当重要。

孙路石<sup>[63]</sup>研究了在管式加热装置中样品在多种热解终温条件(200℃~800

℃) 下的热解试验。如表1-1:

表1-1 印刷电路板热解产物的产率

Temperature/℃	200	300	400	600	800
Solid W/%	99.67	64.78	65.79	64.22	60.51
LiquidW/%	0	14.99	19.42	20.79	19.63
Gas W/%	0.33	20.22	14.79	14.99	19.86

由表1-1可得出: 出400℃、600℃时液体产率保持在20%左右, 而300℃时液体产量较低(≈15%), 原因是热解不完全。800℃时气体的产量相当高(19.86%)。

孙路石<sup>[64]</sup>研究样品的热解试验分别在热天平(NETSCH, STA409)和固定床反应器上进行。在N<sub>2</sub>气氛条件下, 样品在热天平和固定床反应器中300~350℃温度范围内均存在一个剧烈的失重阶段, 约30%质量的样品在该阶段分解。在热失重(TG)实验中, 10%质量的样品在400~1000℃之间缓慢分解, 残余质量在60%左右。而在固定床反应器上, 由于树脂基体的扩散限制, 样品的热分解转化程度略低。

## (2) 加热速率

加热速率提高, 热解的特征温度(起始温度、反应终温等)都相应提高, 主反应区间增加。达到相同温度, 低加热速率下的试样反应时间延长, 反应物转化率增高, 反应进行更加完全。

李爱民等<sup>[65]</sup>考察了快、慢两种加热方式对废弃电路板的热解焦油产率的影响, 发现在550℃热解终温以下, 慢加热比快加热方式焦油产率高。但随着温度的升高, 由于快加热能使物料分子在极短时间内获得大量热能而加快其分解, 焦油产率会有稍许增多。

彭科<sup>[66]</sup>研究了不同升温速率对热解的影响, 在360℃以前几乎不影响。但在360~1000℃之间, 升温速率对热解的影响是显著的。升温速率越快, 第一个质量急剧减少的过程(300~360℃这个阶段)延续的温度范围越宽, 并导致在360℃之前, 剩余的质量越少。而在600~1000℃之间, 升温速率越快, 质量减少的速率越慢, 达到最终质量的温度也越高。但是, 升温速率的变化对于样品热解最终残余质量的影响不大。

## (3) 颗粒大小

颗粒大小不仅意味着电路板预处理时的粉碎程度的不同, 而且还影响热解过程中颗粒的传热传质及产物的逸出速度, 从而引起产物分布不同。孙路石等<sup>[67]</sup>比较了大颗粒(15 mm×15 mm)、小颗粒(8 mm×8 mm)、粉末(0.2 mm)在

相同热解终温（600 °C）下的产物分布。结果表明，粉末状颗粒径向温度均匀，热解进行较彻底，挥发组分几乎全部析出，因而气体产率较高。随着颗粒尺寸增大，热解易产生较长分子链化合物，大颗粒热解获得较高的产油量。所以对于以液体油为目标产物的热解，适当增大颗粒尺寸有利于液体油的生成。但颗粒增大会导致温度分布不均易结焦，因此应将颗粒尺寸控制在合适的范围内。

#### (4) 其他

氧气的存在对热分解反应程度影响不大，但Chen 等<sup>[68]</sup>发现氧气的存在影响热解反应的活化能。催化剂既可以降低热解活化能，又可提高目的产物的产量和质量。美国一家工厂采用催化热解方法处理废弃电路板、机箱外壳、电线等电子废弃物，不仅缩短了反应时间，热解温度比传统热解温度低得多，副反应减少，对副产品玻璃纤维的损伤也小<sup>[69]</sup>。

## 1.4 去除热解过程中有毒物质的研究

为了获得良好的阻燃效果，电路板中常添加阻燃剂，其中最常用的阻燃剂有多溴化二苯醚、溴苯酚、六溴环十二烷等。阻燃剂的添加使废弃电路板中溴的质量分数超过20%。在热解条件下，高含量的溴不仅能形成剧毒的多溴代苯并噁英(PBDD) 和多溴代二苯并呋喃(PBDF)，同时生成的HBr会对设备造成严重的腐蚀。另一方面，热解油中存在高浓度的溴代酚类物质，限制了热解油作为燃料或化工原料的使用范围。因此，热解过程中研究抑制PBDD和PBDF的形成及有机溴化合物和HBr的脱除及回收方法，是应用热解技术处理废弃电路板实现全面资源化过程中必须解决的问题。

### 1.4.1 含溴剧毒有机物的去除

Chieh等<sup>[70]</sup>研究发现：热解过程中产生的PBDD和PBDF总量随温度的升高（由850 °C升高到1 200 °C）减少了约50%；另外，添加CaO可减少PBDD和PBDF的生成量，其机理可能是CaO与HBr发生反应而将溴转变成固态的CaBr<sub>2</sub>，从而有效地抑制了PBDD和PBDF的产生，同时也防止了酸性气体对设备的腐蚀。

Federica等<sup>[71]</sup>在固定床反应器中利用热重-红外技术对含溴阻燃剂的废弃电路板进行热解研究，测定了在不同加热速率和不同反应条件时热解产物的分布状况。研究表明，在不同实验条件下，都会有部分溴出现在热解油中，但溴主要存在于热解的气体产物中。氧的存在，会增加热解气体产物中溴的含量，另外PBDD和PBDF也在热解产物中被检测到。实验还表明加热速率提高，会产生较多的

HBr, 使热解油中溴含量降低。

Cornelia等<sup>[72]</sup>利用氢化催化剂如DHC-8或M-Ac氢化催化热解反应, 可使废弃电路板热解油中溴的有毒化合物转化成HBr, 从而达到去除热解油中有毒物质得到较洁净热解油目的。

对于添加型阻燃塑料, 可以选择适当的溶剂通过萃取的方法把阻燃剂从塑料中溶解并分离出来, 达到脱卤的目的。超临界CO<sub>2</sub> (SC-CO<sub>2</sub>)具有极好的溶解性和渗透性。Hongtao等<sup>[73]</sup>利用超临界CO<sub>2</sub>对废弃电路板中的阻燃剂进行萃取脱除。研究了CO<sub>2</sub>流量、温度、压力及试样颗粒大小对阻燃剂脱除效果的影响。实验结果表明, CO<sub>2</sub>流量、温度及压力较高时, 对阻燃剂的脱除效果较好; 试样颗粒越小, 阻燃剂脱除效果越好。同时脱除得到的阻燃剂也具有较高的回收价值, 而脱除阻燃剂后的废弃电路板继续热解, 可得到含有毒物质较少的热解产物。由于不同阻燃剂在SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度差别很大, 因而SC-CO<sub>2</sub> 萃取并不对所有的阻燃剂都有效, 尤其当压力低于10MPa, 脱卤效果更不理想。Alwaiq 的研究表明<sup>[74]</sup>虽然在CO<sub>2</sub> 中加入甲苯、1-丙醇等改性剂可以在一定程度上提高阻燃剂的分离效果, 但单独使用这些溶剂进行萃取则有更好的脱卤效果, 他们发现甲苯在60℃、大气压力下对大多数阻燃剂都能获得满意的萃取效果, 萃取条件比SC-CO<sub>2</sub> 萃取温和得多。不足是甲苯具有一定毒性, 因此必须首先解决甲苯的回收以及尽可能减少塑料中甲苯残留问题。不管使用什么溶剂, 萃取脱卤只能对添加型阻燃塑料有效, 而不能用于反应型阻燃塑料的脱卤。

#### 1.4.2 HBr 的脱除与回收

废弃电路板中溴的质量分数超过20%, 在热解条件下, 气体产物中的溴主要以HBr的形式存在。彭绍洪等<sup>[75]</sup>研究了废弃电路板热解过程中HBr的生成和脱除, 实验结果表明: HBr主要在废弃电路板热解快速失重阶段(300~360℃)析出, 与聚合物的降解同时发生。实验中添加CaCO<sub>3</sub>对HBr进行脱除, Br与CaCO<sub>3</sub>或Cu等发生反应, 从而达到与其他热解产物分离的目的。此方法虽然简单易行, 成本较低, 但处理过程中流失了大量有价值的溴。有研究开始采用碱液中和法, 即将含HBr的气体通入碱溶液中(NaOH效果最佳), 生成盐溶液, 再将其中的溴循环利用。Luda<sup>[76]</sup>等在热解前添加NaOH(质量分数17% NaOH 38% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>)与废弃电路板一起热解, 将热解废弃电路板产生的热解油和气体中的HBr脱除在热解产生的固态物质中, 然后对固态物质进行洗涤, 回收其中的溴。但此法在处理过程中溴损失依然较严重, 且操作工序复杂。

## 1.5 真空热处置

### 1.5.1 真空热解技术处理废弃电路板优势

真空热解是在反应压力（一般10~20 kPa）低于大气压下进行的热裂解反应，由于塑料的热解是一个从液相或固相转变成气相的过程，因此真空有利于反应的进行。真空热解不仅大幅降低反应温度，减少二噁英类物质的形成，而且缩短产物在高温热解区停留时间，减少二次反应，有利于提高液体产品产率。此外体系密闭并存在一定负压，可防止体系中的有毒物质扩散。真空热解的引入为电子废弃物热解处理引起的二次污染提供了有效解决的方法和思路<sup>[77]</sup>。真空热解开始是被用于废旧轮胎<sup>[78-79]</sup>和聚四氟乙烯胶片<sup>[80]</sup>的处理，之后，Christian Roy又将其应用于聚异戊二烯橡胶的回收处理，发现在低压下可得到碳黑和热解油。其中热解油中含有相当数量有价值的柠檬油精，并且热解产品中柠檬油精浓度随热解压力的降低而升高<sup>[81]</sup>。

### 1.5.2 真空热解技术研究现状

真空热解技术已经在废弃轮胎的处理中获得工业应用。电子废物的真空热处置目前主要有真空热解和真空熔炼。与前面提到的热解技术相比，真空热解技术处理电子塑料更具优越性，真空条件缩短了热解产物在高温反应区的停留时间，减少了二次热解反应的发生，尤其降低了卤化氢发生二次反应生成卤代烃的几率，依靠真空机械的动力避免了引入惰性气体提高了气体产品的纯度。真空热解还有利于提高化工原料的产率，减少气体的产量，如废PS的在真空（10 kPa）下热解，苯乙烯、苯、甲苯的收率大大高于常压氮气下的收率。混合废电缆在20 kPa、450℃下热解，低分子蜡和碳黑产量高达90%，而常压氮气气氛下的热解产品主要是价值不高的燃油和燃气。电子废物中除了金、银、钯、铜等有价值金属外，还有多种有毒有害金属组分，主要有铅、汞、铬、镉、锑、铍等，它们一般存在于阴极射线管、电路板、各种电子元件以及电池中，这些金属物质虽然含量不高，但危害性大、污染强，而且分散在塑料、半导体和金属材料中，因而难于分离。采用真空熔炼，高温下首先将其中的有机部分气化，然后根据金属的挥发性不同依次蒸发、冷凝，可获得比较纯的金属，留下的残渣形成玻璃体。德国ACCUREC公司采用真空熔炼技术处理废电池获得很好的效果，在真空状态，高温下汞、铅、镉等能依次挥发，通过对烟气的冷凝处理不但能获得这些有毒金属成分的纯物质，还可以做到烟气达标排放，虽然真空（约10kPa）可以将熔炼温度从常压的8

00℃降到648℃，但蒸发这些金属仍要耗费20小时以上的较长时间。瑞士里希泰克公司开发的真空熔炼-电解回收金属的专利技术，由于只需热解其中的有机部分，熔炼温度只需550℃左右，熔炼压力为2666~6666 Pa，热解气体先冷凝分离其中的大部分金属成分，再用电解液氟硼酸洗涤，然后洗液与残渣一起进行电解，由于采用电解分离提纯金属组分，因而能缩短熔炼时间，该技术适合于电路板、电子器件及电池混合物的处理。真空熔炼过程清洁、安全、环保，是从电子废物中分离提取金属物质的理想技术。

彭绍洪等<sup>[82]</sup>研究了电路板的真空热解，表明：真空能够提高废弃电路板热解产物的挥发性，减少热解产物在高温热解区的停留时间，降低二次裂解反应的发生。因而可以提高液体产品的产率，降低固体和气体产品的产率。同时提高液体产品中苯酚、双酚A、对异丙基苯酚、对苯基苯酚、溴化双酚A等化工单体的浓度，因此液体产品用于分离提取化工原料具有很高的价值。

## 1.6 热解产物的研究

### 1.6.1 热解油的分离与提纯

废弃电路板的热解油组成非常复杂，其中大部分是C、H、O 化合物，热解油中含有大量有利用价值的燃料及化工原料，其中酚类化合物的质量分数高达80%左右<sup>[83]</sup>，主要是苯酚、对异丙基苯酚、对苯基苯酚和双酚A等<sup>[84]</sup>。另外热解油中含有少量的卤素及金属物质，极大地限制了热解油的利用，故需要对热解油进行分离和提纯。

王清等<sup>[85]</sup>将废弃电路板热解油在反应釜中加热气化，气体在精馏塔内经过多次气化-冷凝后，回收得到苯酚和异丙基苯酚，其中苯酚符合GB3079-1997标准（《海水水质标准》即结晶点不少于31.0℃，中性油含量不大于0.5%，吡啶碱不大于0.3%，水分不大于1.5%。），异丙基苯酚质量分数不小于90%。

Balabanovich 等<sup>[86]</sup>研究发现，加入含胺固化剂使含溴化合物热解温度比不含溴化合物的热解温度降低，因此来分离出热解油中被溴化合物污染的部分，在较低温度下获得的热解油可在较高温度进一步热解以获得较清洁的燃料油。

Hornung等<sup>[87]</sup>采用还原剂如聚丙烯脱除废弃电路板热解油中的含溴化合物，在350℃热解20 min时，可使含溴化合物消失，而热解油中最普遍存在的溴苯酚含量也大幅度下降，同时形成有回收价值的HBr，有效地纯化了热解油。

## 1.6.2 热解油成分的研究

从电路板热解油组成分析结果来看,大部分成分与固化了溴化环氧树脂的热解产物非常接近<sup>[88-90]</sup>,但与四溴双酚A<sup>[91-92]</sup>、环氧树脂<sup>[93]</sup>的热解产物有较大的差别。热解油的蒸馏实验表明<sup>[94-95]</sup>通过热解油的常压蒸馏得到轻石脑油、重石脑油、轻质油和重质油四种馏分以及沥青质残渣。但由于有机溴化物在蒸馏分离过程会迁移到各个馏分,因此除非经过脱卤处理,否则这些馏分不宜直接用于燃料。

## 1.7 本课题研究前景及主要研究内容

目前,在我国大量废弃电子产品亟待处理,但我国还没建立完善健全的电子废弃物回收体系,相应的回收设备和技术也不成熟,虽然国外有专业的回收电子废弃物的设备,但因其设备费用昂贵和运作方式等原因,不适合我国投入使用。为此我国积极开发研究适合我国电子废弃物处理的工艺。

热解技术处理废弃电路板是一种较新型有效的回收方法,由于其具有环保及能源利用的双赢性,被认为具有较好的应用潜力。而真空热解比常压热解技术具有更多的优越性,值得深入研究。开发适宜分离和提纯热解油的工艺将提高热解油的使用价值。总之,废弃电路板的回收利用具有集环境、经济和技术于一体的综合功效,加强该领域的研究,为废弃电路板的资源循环利用提供更好的技术支撑,意义深远。

本课题采用去除电子元件后的废弃电路板和电路板生产过程中产生的边角、废板为研究对象,进行电路板的真空热解工艺相关理论研究以及热解产物成分分析等方面的研究。主要包括以下内容:

(1) 以20g/次的实验规模,在管式炉反应器中(由程序升温炉控制加热)研究真空热解温度、升温速率、压力及保温时间等不同操作条件对热解过程热解产物的产率、组成及特性的影响。分析实验中热解废弃电路板得到固、液、气之间比例关系,以期优化工艺条件,使热解油产率最高。

(2) 利用真空热重分析仪、红外仪(FTIR)以及气相色谱/质谱仪(GC/MS)等先进技术手段,研究废弃电路板在各种条件下的热解特性,对热解产物的组成特点及性质进行深入分析,探讨不同产物的资源化回收途径。



## 第二章 废弃印刷电路板的真空热解过程及影响因素

废弃电路板中由树脂热解而得到的热解油既可以作为燃油使用,能量利用效率比直接燃烧高的多,同时由于热解油的主要成分为苯酚和异丙基苯酚,又可提取高附加值物质作为化工原料。为了实现废弃电路板全面的资源化,废弃电路板的热解处理就是将其中的树脂降解形成有用的小分子化工原料或燃油的过程,同时获得金属与无机增强材料的相互分离,达到能够全面回收废弃电路板的目的。因此,废弃电路板中树脂的热解值得关注,从反应原理上看,热解反应是在高加热速率下物质发生分子裂解,分子数显著增加,体积显著增大。真空条件下,有利于热解反应,且有利于一次热解反应产生的挥发物迅速从颗粒内部和表面离开,更容易实现“闪速热解”,限制二次裂解反应发生,特别是能降低卤化氢发生二次反应生成卤代烃的几率,提高热解油的产率。由于真空热解技术不引入惰性气体,可降低处理成本和显著提高气体产物的纯度。

本章利用程序升温电炉反应器对废弃印刷电路板进行了真空热解实验,探讨了废弃电路板的热解规律及不同因素对真空热解过程的影响。

### 2.1 实验部分

#### 2.1.1 实验样品及其数据分析

真空热解所用废弃电路板是由长沙煤炭研究所电路板厂提供。电路板类型为FR4光板。切割成大约1cm×1cm大小的碎片。原料的工业分析及元素分析见表2-1。

表 2-1 试验原料的工业分析和元素分析

元素分析 (w <sub>ad</sub> %,干基)					工业分析 (wt%,干基)			
C	H	O	N	S	挥发分	灰分	固定碳	水分
25.70	2.43	14.72	0.94	0.06	36.26	55.81	8.33	0.4

#### 2.1.2 实验装置与实验方法

实验装置见图 2-1。真空热解在石英管中进行,采用程序升温电阻炉加热,最高温度可达 1100℃,石英管长 13cm,内径 4cm。每次实验加入废弃电路板样

品约 20g, 一定压力下, 以设定的升温速率加热到实验设定温度, 保温一定时间, 真空热解气体经过两级冷凝后进入酸性气体吸附器 (装有 20%NaOH 水溶液), 不凝气中的溴化氢、二氧化碳等气体被吸附下来, 净化后的气体经真空泵进入气体收集处理系统。在每次实验中通过称重可得到真空热解废弃电路板的液体和固体产物的质量, 样品原始质量与固体、液体产物重量的差值可视为气体产物的产量。真空热解产物产率计算公式如公式 (1) (2) 所示:

$$\text{固体 (液体) 产物产率 (wt\%)} = \frac{\text{固体 (液体) 产物重量}}{\text{样品原始重量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{气体产物产率 (wt\%)} = \frac{\text{样品原始产物重量} - (\text{固体} + \text{液体}) \text{产物重量}}{\text{样品原始重量}} \times 100 \quad (2)$$

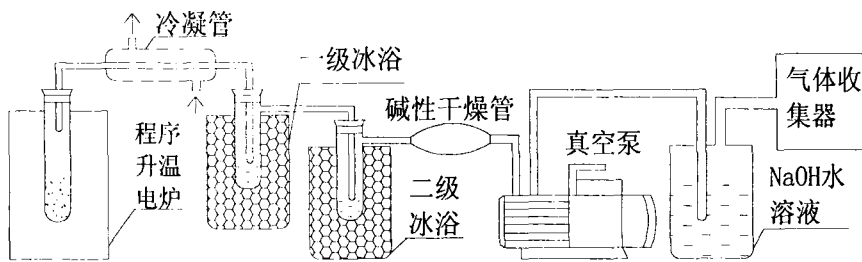


图 2-1 真空热解实验图

## 2.2 实验结果与讨论

热解是一个受传热、传质与化学反应共同影响的过程。温度、加热速率、真空度、保温时间等因素都会影响产物的产量和分布。上述影响因素并非独立作用于热解过程, 而是相互作用制约的。本实验研究了不同终温、加热速率、真空度及保温时间对热解产物的影响。

### 2.2.1 温度的影响

不同的热解终温意味着物料不同的升温过程和解热过程, 从而决定了不同的气体、液体和固体产品的产率分布。

实验条件: 保温 30min, 加热速率 10°C/min, 压力 5KPa, 实验控制不同的终温温度。温度是影响热解的主要因素, 由图 2-2 结合图 2-3 可看出, 热解终温较低时, 废弃电路板的热解油产率也较低。400°C 开始热解油产率与气体产率之和与工业分析中挥发分含量也基本接近 (略微低于挥发分含量, 其原因可能是废弃中

有机物并不能够完全裂解为气体或液体,挥发分中的一小部分有机物在热解过程中转化为焦炭或在焦炭上结积或积炭.)。故热解终温为400℃时热解基本完全。由表2-2可知,400-550℃时液体产率保持在35%左右,而200-300℃为20%-30%左右,可知热解终温对热解产品产率的影响较大。较低的温度热解液体产率较低,有大量固体残余,这是因为低温下只发生了部分热解。而随着终温的提高使得环氧树脂等高分子聚合物容易断裂为长链化合物,从而得到更多的液体产物,但如果温度过高,气体在抽出反应器之前会部分发生二次裂解反应,长链进一步裂解成短链,气体产物增多,液体产率则减少。因此真空热解废弃电路板较适中的终温为400-550℃之间比较合适。与A. Chaala研究结果基本相符<sup>[96]</sup>。

表 2-2 真空热解终温对热解产品产率的影响

温度/℃	固体产率/%	液体产率/%	气体产率/%
200	77.18	21.67	1.15
250	70.88	27.23	1.89
300	67.63	30.52	1.85
350	64.24	33.62	2.14
400	63.18	34.92	1.9
450	63.30	34.86	1.84
500	62.33	34.78	2.89
550	62.24	35.11	2.65
600	62.12	34.38	3.5
650	61.71	34.45	3.84
700	62.3	34.8	2.9

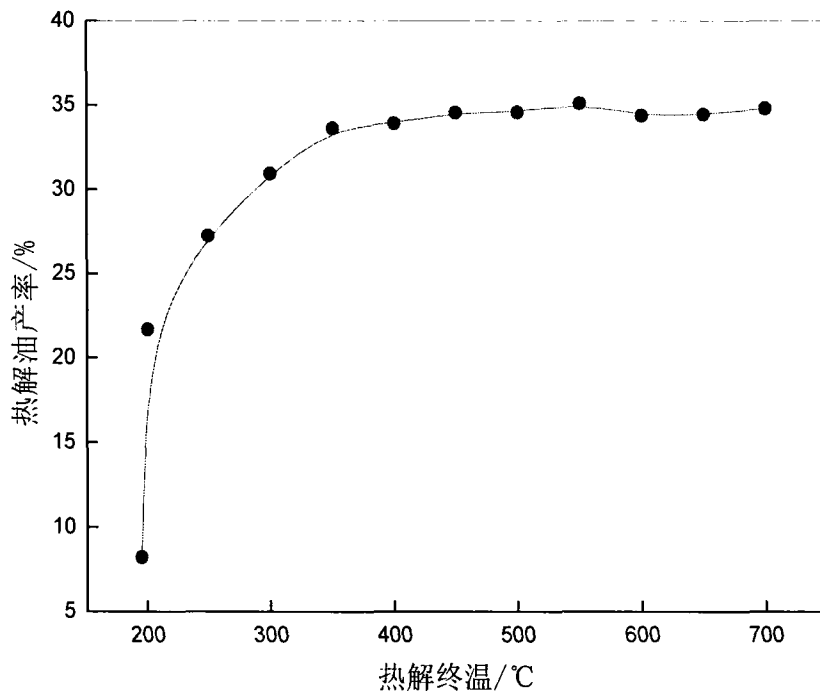


图 2-2 终温对热解油产率的影响

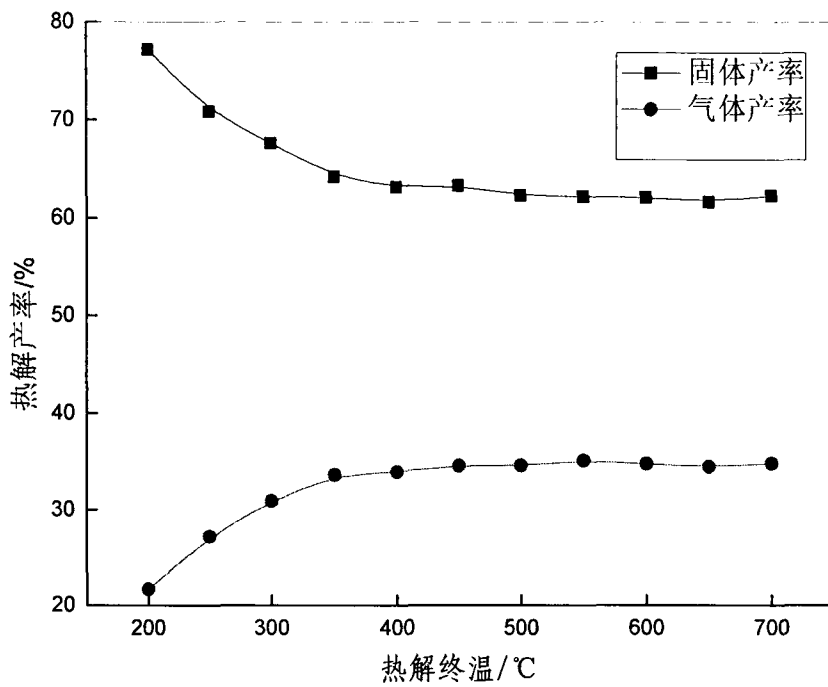


图 2-3 终温对热解固体及液体产率影响比较

### 2.2.2 升温速率的影响

实验条件：终温 400℃，保温时间 30min，压力 15KPa，控制不同的升温速率实验。

表 2-3 列出了不同升温速率时所得热解产品的百分含量。图 2-4 比较了升温速率对真空热解油的影响。由图 2-4 可以看出，真空条件下，随着升温速率的提高，热解油的产率先升高后下降，升温速率 20℃/min 时最高，为 34.37%。

PCB 的 TG 和 DTG 曲线分别如图 2-5 和图 2-6 所示。由图可以看出 TG 和 DTG 曲线都随着升温速率的增加都移向高温区，可以认为样品的最大分解速度随加热速率的提高而后移，且最大热分解速度也有所下降。随升温速率的提高温度滞后现象越严重，导致热解特征温度  $T_0$ （反应起始温度）、 $T_{max}$ （最大失重速度  $dW/dt_{max}$ ）、 $T_f$ （反应终止温度）都相应提高，从而使得反应时间缩短（ $t = (T_f - T_0)/\beta$ ）。由于随着升温速率的增加，热量传递延时，使得样品在某一温度下的停留时间减少，导致样品在某一温度下的分解量减少。因此，随升温速率的提高，在相同的失重重量下，所需的热解温度也越高；相同的热解终温下，升温速率越低，热解越充分。

但在相同的热解终温下，升温速率越低，反应过程中二次反应的发生几率大，挥发分析出量越多，这是因为当升温速率较低时，样品在某一特定温度下的停留时间相对增加，有机物中较弱的氧桥键和苯环上的侧链断裂发生几率增加，形成自由基，使得液体产品产率减少。而随着升温速率的提高，样品开始分解的温度略有增加，因为随着升温速率的增加，热量传递延时，使样品在某一温度下的停留时间减少，导致样品在某一温度下的分解的量减少。故可提高热解液体产品产率。但若升温速率持续升高，反应器内在极短时间内可达较高的温度，可能会导致热解出的短链热解油有机物重新聚合为长链聚合物成为焦炭，使得固体产率提高，也有可能因为短时间内达到较高的温度，使得环氧树脂的 Br 对高分子碳链进行加成和脱 HBr 反应，从而促进了缩合和环化反应的发生，有利于形成牢固的碳骨架结构，导致固体产率提高。因此真空热解废弃电路板也应该选择适中的升温速率。

表 2-3 不同升温速率时所得热解产品的百分含量

升温速率/°C/min	固体产率/%	液体产率/%	气体产率/%
5	64.40	32.35	3.25
10	62.65	34.26	3.09
15	62.89	34.32	2.79
20	62.58	34.37	3.05
25	63.48	33.83	2.69
30	63.54	33.67	2.79

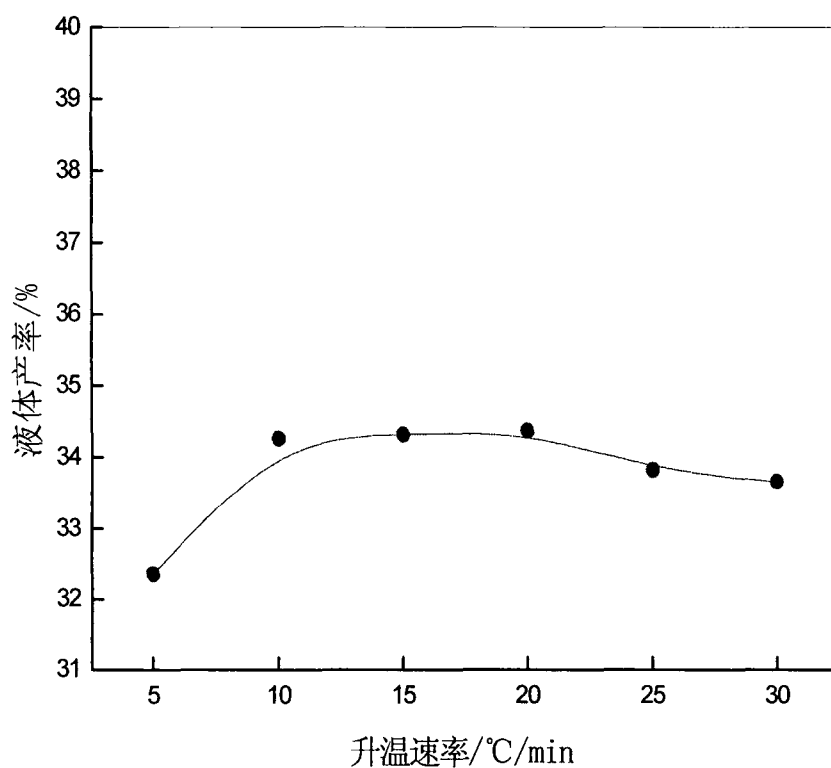


图 2-4 升温速率对热解油产率的影响

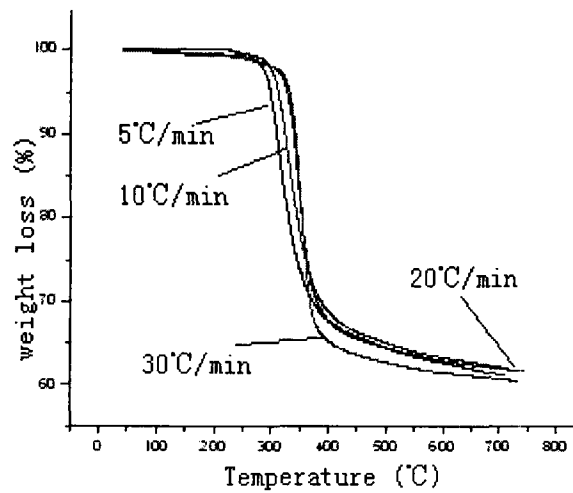


图 2-5 不同升温速率下的失重曲线

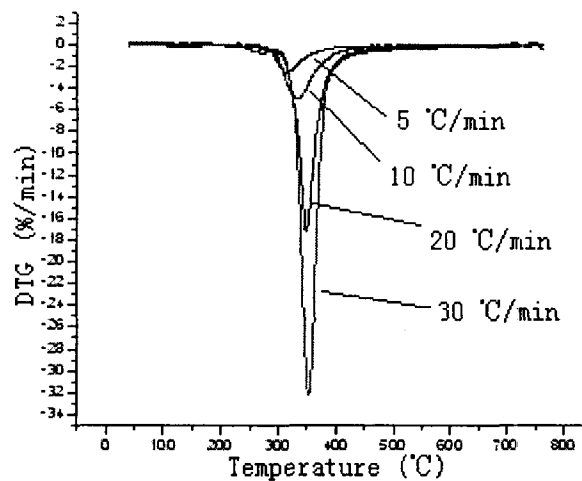


图 2-6 不同升温速率下的 DTG 曲线

### 2.2.3 真空度的影响

实验条件：终温 400℃，加热速率 20℃/min，保温时间 30min，控制不同的真空度。真空热解废弃电路板时，合适的真空度对热解油产率是有利的，可提高热解油的产率，但并不是真空度越高越好。图 2-7 表明了当真空度为 15KPa 左右时，可得热解油产率最高。

真空度不够高时，不利于热解过程产生挥发份及时离开反应石英管，而导致

部分热解油发生二次裂解,由表 2-4 可知,在较低真空度下,随着真空度的提高,固体产率几乎不变,而气体产率下降,热解油产率的提高是通过热解气体转化成液体而实现的。与彭绍洪<sup>[97]</sup>所做的废弃电路板真空热解实验相符。当真空度过高时,热解过程中的挥发份由于真空泵的抽力过大而很快速离开冷凝管得不到充分冷凝,从而使热解油产率下降。氮气气氛下废弃电路板的常压热解所得液体产率明显低于真空条件下的液体产率,固体产率明显提高,原因即由于常压下热解气不能及时离开反应管,致使热解气发生二次反应一方面重新结焦成焦炭从而使热解残余固体产率增高,由图 2-8 可明显看出,氮气条件下,所得固体残余物中,焦炭产量明显提高。另一方面热解气发生二次裂解生成小分子量气体使得不凝气含量升高。当真空度过高时,热解油产率有所下降,我们认为其原因是在真空泵的作用下,热解过程中的挥发份过快离开冷凝管得不到充分冷凝,并且在高真空下产物的沸点降低,冷凝强度却没有提高,从而导致热解油产率有所下降。

表 2-4 不同真空度下热解废弃电路板所得产品百分含量

热解压力/KPa	固体产率/%	液体产率/%	气体产率/%
3	62.58	34.37	3.05
10	63.08	34.67	2.25
15	62.81	35.05	2.14
20	63.40	34.36	2.24
25	63.46	34.25	2.29
30	63.61	34.05	2.34
常压	69.06	26.32	4.62



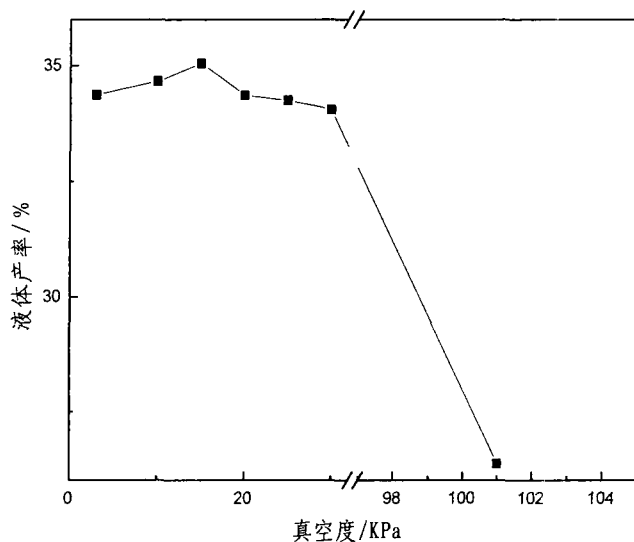


图 2-7 真空度对热解油产率的影响

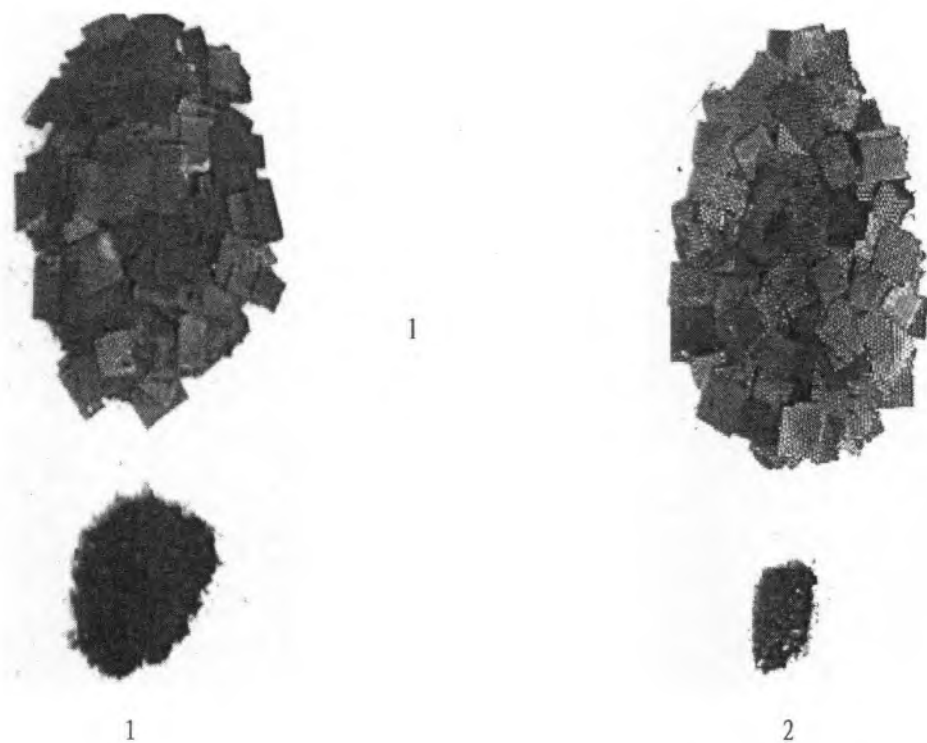


图 2-8 (1) 氮气条件 (2) 真空条件的废弃电路板热解残余物

从图 2-9 可知，两种热解条件下，样品失重的起始温度基本一致，真空条件下的失重曲线相对氮气气氛下的整体往高温区移动，在相同的升温速度下，达到相同转化率所需要的时间延长。这是两种条件下热传导效率所致，真空条件下热滞后现象相对明显。真空条件下的  $w_{\infty}/w_0$  (热解最终固体剩余物质量与物料原始质量比) 比氮气气氛下的小，即真空热分解残余量少，说明真空条件下，有利于

减少固体产物的产生, 增加挥发性产物生成, 如图 2-8 所示。因此, 真空条件对热解油的产率提高有利。

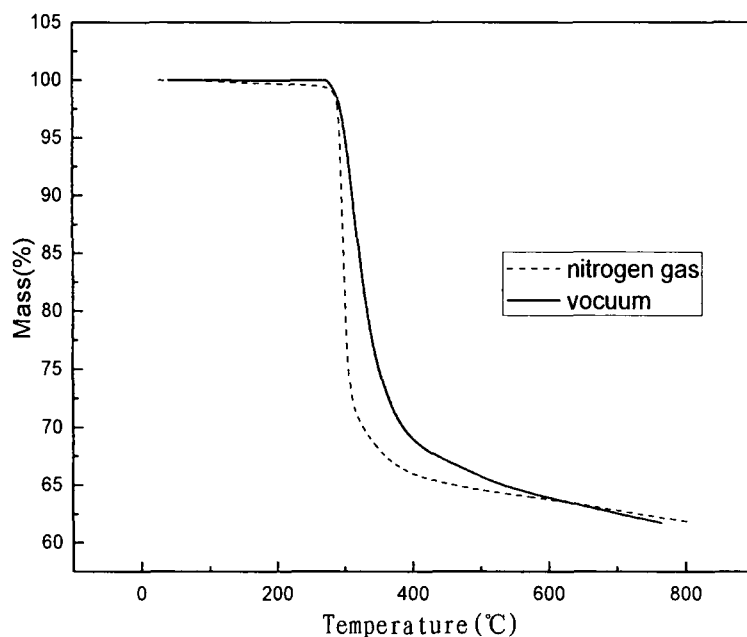


图 2-9 不同裂解条件下的失重曲线

#### 2.2.4 保温时间的影响

实验条件: 终温 400°C, 加热速率 20°C/min, 压力 5KPa, 控制不同的保温时间实验。

理论上一定温度下, 保温时间越久, 废弃电路板热解的越充分, 真空条件下, 所得热解油产率越高, 实验情况并非如此。表 2-5 列出了不同保温时间下真空热解所得个热解产品的百分含量。由图 2-10 可知, 保温时间为 30min 时, 热解油产率最大。随着保温时间的延长, 热解油产率呈现下降趋势, 且保温时间越久下降的越明显。究其原因可能如下: 由于产生的热解油挥发性较强, 而冷凝条件有限, 致使二次挥发的热解油得不到冷凝。因此随保温时间的增长, 挥发出去的量比因为保温时间延长而增加的热解油产率更多, 从而导致总产率的下降。

表 2-5 不同保温时间下热解废弃电路板所得产品百分含量

保温时间/min	固体产率/%	液体产率/%	固体产率/%
10	63.48	33.77	2.75
30	62.81	35.05	2.14
60	63.81	34.05	2.14
90	63.69	34.77	1.54
120	63.11	34.68	2.21
150	63.43	34.14	2.43

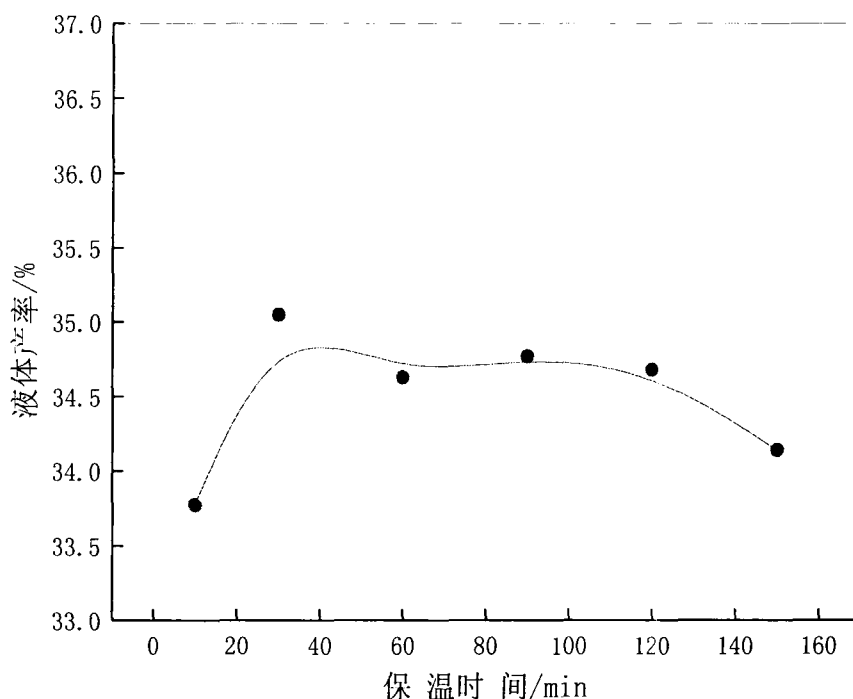


图 2-10 保温时间对热解油产量的影响

### 2.2.5 冷凝条件的影响

实验条件：终温 400℃，加热速率 20℃/min，压力 5KPa，保温时间 30min，控制不同的冷凝条件。

表 2-6 为不同冷凝条件下热解废弃电路板所得产品的百分分布。图 2-11 为

不同冷凝条件下热解获得的液体产物产率。实验表明，冷凝条件对液态产物和气态产物的产率影响非常明显，以液态产物产率为工艺选择标准的实验，需要较强的冷凝条件。在实验室的既定热交换路线情况下，冷阱温度为 $-25^{\circ}\text{C}$ 时的液态产物产率比冷阱温度为 $-10^{\circ}\text{C}$ 时高 2.5%；而提供 $-25^{\circ}\text{C}\sim-35^{\circ}\text{C}$ 冷凝温度在提高液态产物的产率的贡献并不明显，要通过加强冷凝条件来使气态物质冷凝从而提高液态产物的产率，则需要很高的冷凝成本。因此，将冷凝温度控制在 $-25^{\circ}\text{C}$ 左右。

表 2-6 不同冷凝条件下热解废弃电路板所得产品百分含量

冷凝条件/ $^{\circ}\text{C}$	固态产物产率/%	液态产物产率/%	气态产物产率/%
-10	63.6	29.2	7.2
-15	65.0	29.4	5.6
-20	63.5	30.7	5.8
-25	65.2	32.7	2.1
-30	65.6	32.7	1.7
-35	65.9	32.4	1.7

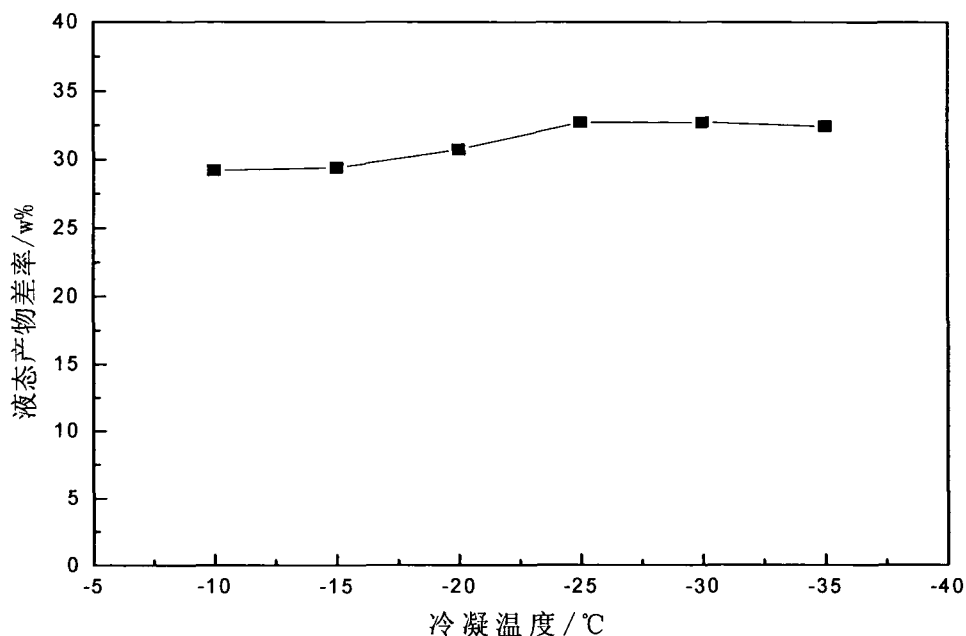


图 2-11 冷凝温度对电路板裂解油产率的影响

## 2.3 本章总结

(1) 真空热解可提高废弃电路板树脂热解油产率,降低固体和气体产品的产率。且可降低热解的终温温度。

(2) 热解温度、升温速率、真空度、保温时间及冷凝条件对真空热解产品的产率有一定影响。热解终温温度的影响最为明显。选择适当的热解温度(400-550℃)、升温速率(15-20℃/min)、真空度(压力 15KPa)、保温时间(30min)及冷凝温度(-25℃)有利于提高热解液体产品的产率。

## 第三章 废弃印刷电路板真空热解产物及分析表征

以上章节对废弃电路板热解工艺进行了研究,从试验结果可知,在真空热解条件下,可得约35%左右的热解油,2%-4%左右的气体,及63%左右的固体残渣。本章采用多种分析测试技术对真空热解废弃电路板所得的三种产物进行分析表征,并在此基础上,对产物的资源化回收特性进行评价。

### 3.1 实验方法

#### 3.1.1 实验原料

实验所用热解油是在真空条件下,控制不同终温所得的液体产物,及在相同终温条件下,控制不同真空度所得的液体产物。实验所用固体及气体产物均为真空热解所得。实验所用的化学试剂均由长沙某化学试剂公司提供。

#### 3.1.2 分析方法和仪器

##### (1) 红外光谱 (FTIR) 分析

热解油成分的红外分析试验在美国Nicolet Magna 公司AVATAR-360傅立叶变换红外光谱仪上进行,样品直接涂在KBr压片上,测定范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ,扫描时间为32s,分辨率为 $4\text{cm}^{-1}$ 。

##### (2) 色谱-质谱联用分析 (GC/MS)

GC/MS分析在美国Thermo-Finnigan公司Trace GC/Polaris Q GC/MS气-质联用仪上进行。色谱条件: DB-1  $30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ 弹性石英毛细管柱,柱始温 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持2min。升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,柱终温 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持20min;进样口温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;流量为 $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,采用Splitless进样方式,不分流。质谱条件: EI源电子能量为70 eV,电子倍增器电压1.42V,离子源温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,扫描间隔0.43s,质量扫描范围 $40\sim 650\text{ u}$ 。

##### (3) 元素分析,采用德国Elementar的Vario EL元素分析仪。

(4) SEM分析,采用EM-SM型电子探针对热解残余固体产物的表面形貌及成分进行分析。

## 3.2 真空热解液体产物的分析表征

热解液体产物, 又称热解油, 是有机物质热解的主要产品, 具有广泛的用途。热解油中含有很多有价值的成分, 如果能够详尽研究解析各种成分, 对其性质进行深入分析, 必将为热解油更加合理有效的应用提供了理论基础, 从而提高了废弃电路板回收的整体经济性。

### 3.2.1 热解油理化特性分析

从废弃环氧树脂电路板中热解得到的油, 既可以作为燃油(能量利用效率比直接燃烧高), 又可分离出高附加值物质苯酚和异丙基苯酚作为化工原料。因此, 废弃的环氧树脂电路板热解油具有极大的应用价值。热解油的实际利用不仅要求其“产量”最大化, 更要求热解油的“品质”最优化, “品质”的优劣将直接影响热解油的应用范围和利用价值, 因而对热解油相关特性的研究尤为重要。对热解产品的品质做了深入分析, 为热解油的应用提供参考依据。选择的热解工艺条件: 热解温度(550-500℃)、升温速率(15-20℃/min)、真空度(压力 15KPa)和保温时间(30min)。

#### (1) 热解油的密度分析及 pH 值分析

表3-1为不同条件下所得热解油的密度。从表中可看出, 随着热解压力的提高, 热解油的密度随之相应降低。这主要是由于随着热解压力增加(真空度减少), 热解过程中二次反应的几率增加, 挥发分发生二次聚合结焦为焦炭, 产生水分, 从而降低热解油的密度。但与传统燃料相比, 热解油的密度比轻燃油(850 kg/m<sup>3</sup>)要大<sup>[98]</sup>。热解油pH介于1~2之间, 有较强的酸性。图3-1为不同真空度条件下所得热解油实物图。

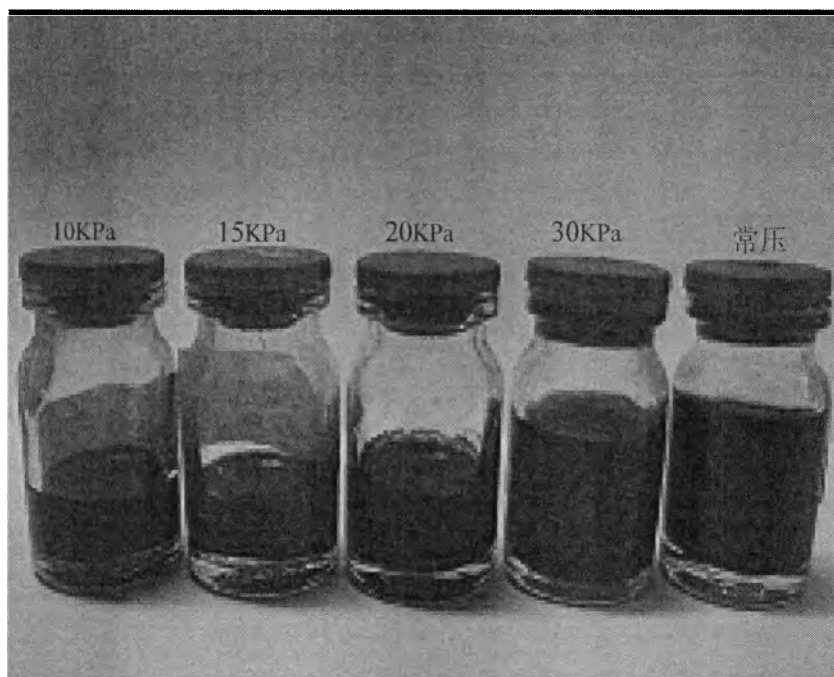


图3-1 不同真空度条件下所得热解油

表 3-1 不同真空度条件下热解油密度

热解压力/KPa	10	15	20	30	常压 (氮气氛围)
密度/ $\times 10^3 \text{kg/m}^3$	1.4151	1.3184	1.1746	1.1265	0.9789

## (2) 热解油的 C/H 分析

碳/氢比 (C/H) 是反映热解油化学组成与结构和评价油品性质的一个重要参数, 烷烃的 C/H 最小, 环烷烃次之, 芳香烃最大。表 3-2 给出不同热解真空度条件所得热解油的 C/H 值。从表 3-2 可看出, 不同压力的热解条件下所得热解油的 C/H 比值都在 0.8 左右, 表明液体油中芳香类化合物为主要成分。另外, 不同热解压力时所得热解油的 C/H 值比较接近, 说明热解压力对油的化学组成的影响不明显。



表 3-2 热解油的 C/H 分析

热解压力/ KPa	C/%	H/%	C/H
10	64.22	6.321	0.8466
30	63.58	6.408	0.8268
常压 (氮气氛围)	66.49	6.659	0.8320

### (3) 真空热解油的元素分析

电路板的热解油从外观看, 类似于煤焦油, 为一种含水的有机黑色液体, 具有强烈的焦油气味。采用Varil 元素分析仪测定热解油的元素组成, 表3-3给出了废弃电路板真空或氮气中制备的热解油的元素组成。

表3-3 热解油的元素组成 (wt%)

热解压力/ KPa	C/%	H/%	C/H	S%	N%
10	64.22	6.321	0.8466	0.257	1.287
30	63.58	6.408	0.8268	0.263	1.692
常压 (氮气氛围)	66.49	6.659	0.8320	0.214	2.205

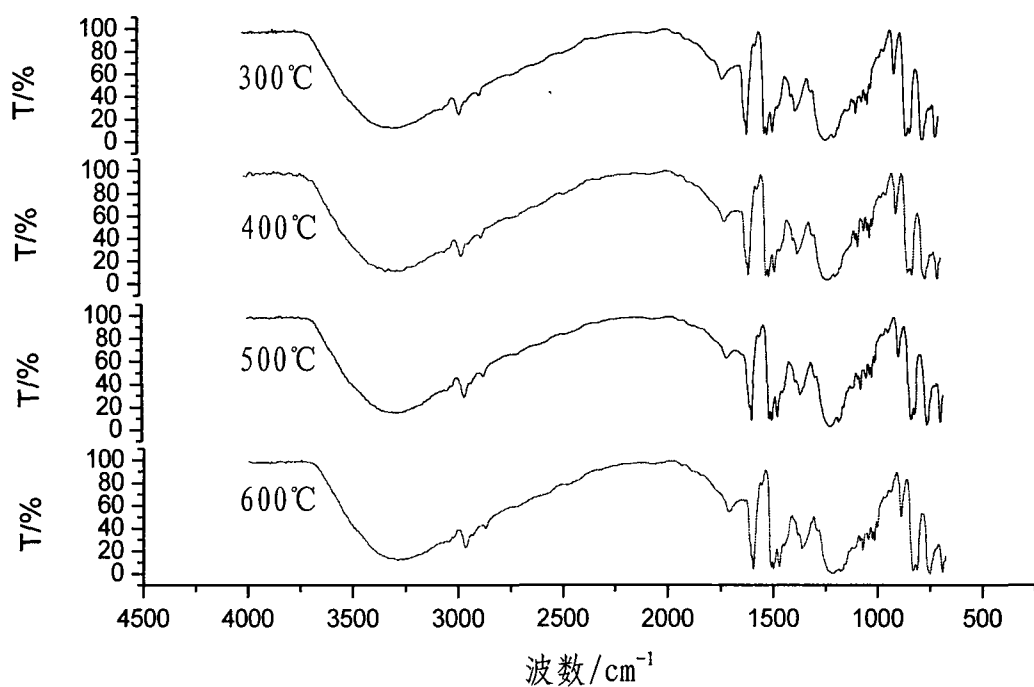
由表3-3分析结果可知, 热解油主要由C、H、O 组成, 氧的含量非常高, 这些氧除了一部分来源于水外, 大部分是属于酚类化合物中的酚羟基。从C、H、O 的比例来看, 电路板热解焦油的元素组成与以碳氢化合物为主的燃料油有明显的不同。液体中的S、N元素含量也较高, 一定程度上影响了热解油使用范围。

## 3.2.2 热解油的组成及分子结构特点

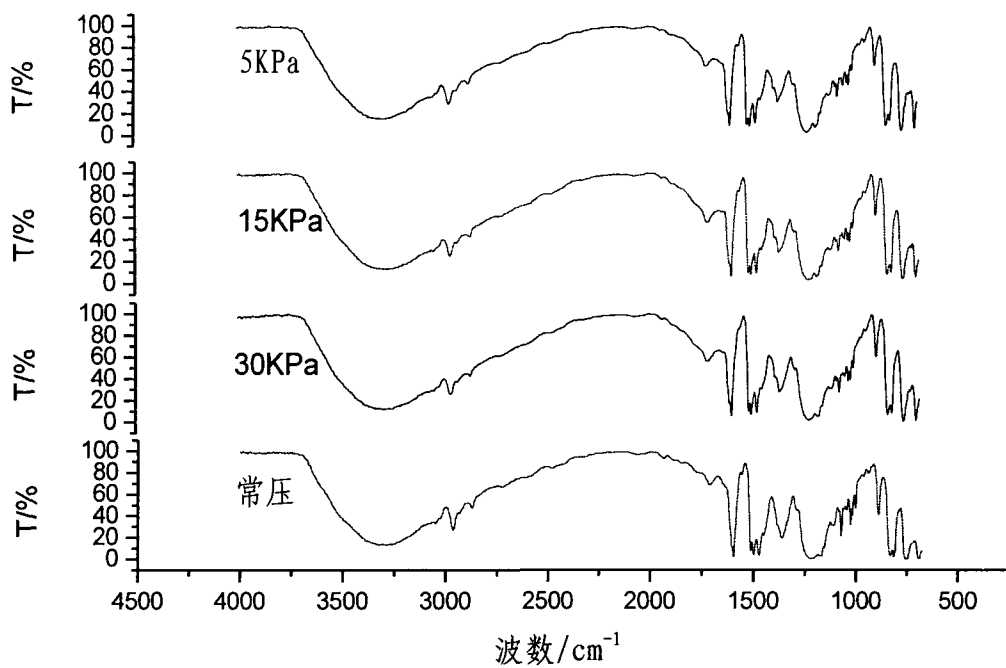
### (1) 红外光谱分析

红外光谱分析是全面直接了解热解油化学结构最简单的方法, 通过对热解油的 FT-IR 分析, 可以对真空热解油的官能团的存在形式有大致了解。

本文采用AVATAR-360型傅立叶红外光谱议 (FT-IR) 对热解油产物的有机分子结构进行分析, 主要分析了不同热解终温、热解氛围 (氮气/真空) 及不同真空度下所得到的热解液体产物的主要官能团组成。



(1)



(2)

图 3-2 不同条件下热解所得热解油的红外谱图:

1 : 压力为 5Kpa, 不同的热解温度产物 2: 热解温度 500℃, 不同的压力下产物

如图 3-2 所示, 比较不同条件下的红外谱图基本相似, 表明不同条件下所得热解油中有机物的组成基本相似。不同条件下所得热解油均在  $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$  之间出现宽而强的吸收峰, 主要为酚羟基的 O-H 伸缩振动峰、水分的 O-H 及 N-H 的伸缩振动吸收峰。 $2850\text{cm}^{-1}$  和  $2964\text{cm}^{-1}$  为甲基和亚甲基的 C-H 伸缩振动, 由谱图可知该峰仅为两小峰, 表明热解油中长链烷烃的含量较少。 $1710\text{cm}^{-1}$  为酯羰基吸收峰, 表明了酯羰基的存在, 同样由于峰较小可知热解油中酯类物质含量较少。 $1470\sim 1600\text{cm}^{-1}$  之间四个吸收峰为苯环的骨架 C=C 伸缩振动,  $1220\sim 1370\text{cm}^{-1}$  之间两个吸收峰为酚中 O-H 的弯曲振动, 由于所处化学环境不同, 导致吸收峰不同程度的向低波偏移。 $1177\text{cm}^{-1}$  附近为双酚 A 分子中的  $(\text{CH}_3\text{-C-CH}_3)$  结构与对异丙基结构  $(\text{CH}_3\text{-C-CH}_3)$  的变角振动。 $990\sim 1100\text{cm}^{-1}$  之间的小吸收峰为脂肪 C-N 的伸缩振动, 产生于环氧树脂交联剂的裂解产物。 $690\sim 890\text{cm}^{-1}$  之间的吸收带为单烷芳烃 C-H 面外变形振动吸收峰, 其中  $690\text{cm}^{-1}$  为苯酚的吸收峰,  $754\text{cm}^{-1}$  主要为邻位和邻对位取代酚的吸收信号,  $810\sim 830\text{cm}^{-1}$  为对位取代酚的吸收信号, 此区间的吸收信号表明热解油中存在大量的苯酚及邻、对位取代酚。 $886\text{cm}^{-1}$  为间位二取代酚的弱吸收峰, 说明热解油中邻位和对位三个位置都被取代的酚很少。

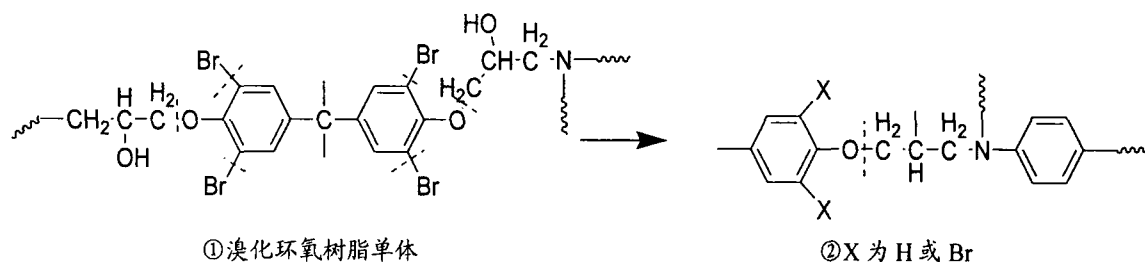
以上分析表明, 不同条件下所得热解油主要由酚及取代酚等芳香化合物构成, 链烷烃较少。

## (2) 气相色谱-质谱分析结果

通过元素分析和官能团的分析, 可以初步了解热解油的宏观组分分布, 为了进一步弄清热解油的组成, 采用 GC/MS 对热解油进行了全面定性分析。图 3-3 给出了不同热解终温条件下的总离子流色谱图。

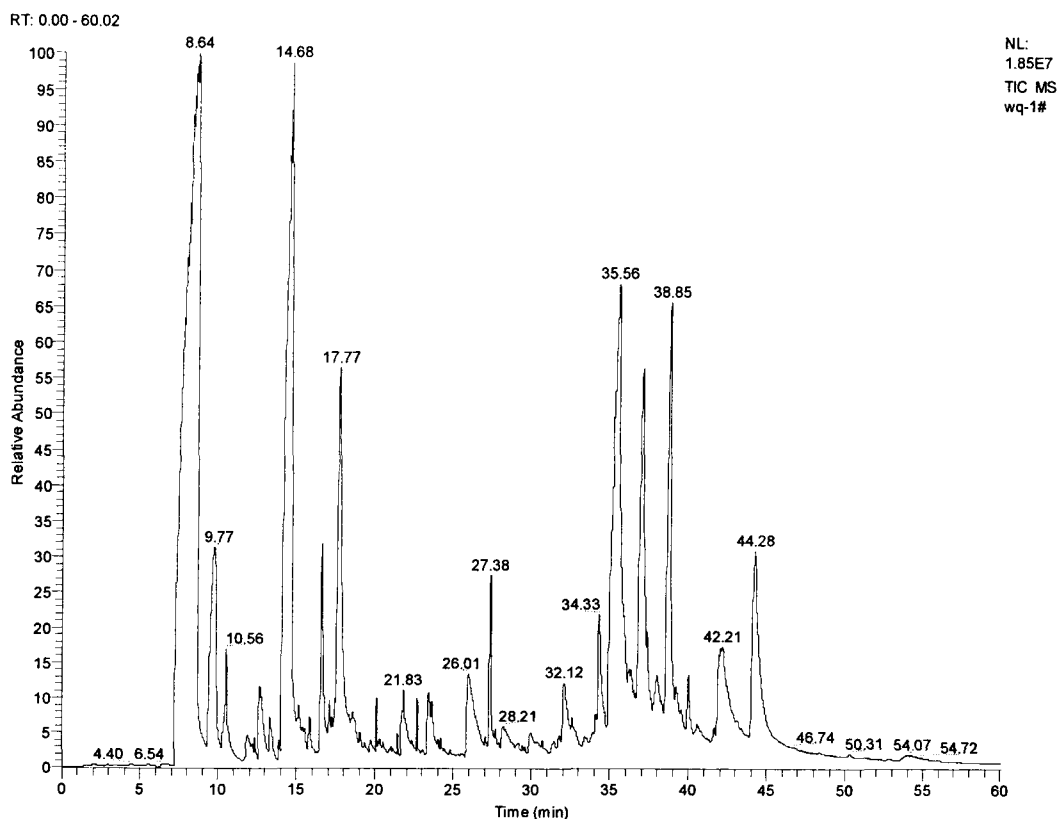
表 3-4 给出了升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、真空度为  $15\text{KPa}$ 、热解终温为  $500^\circ\text{C}$ 、保温时间  $30\text{min}$  时所得热解油的主要组成成分及含量(此条件下热解废弃电路板得到的热解油产率最高)。由表 3-4 可知, 热解油主要由苯酚、取代苯酚、双酚 A 及他们的溴化物组成, 图 3-4 是其质谱图, 其生成途径可能如图解 3-1 所示, 热解过程中不同位置的断链导致生成不同的有机物质, 环氧树脂的主要结构形式导致其热解生成主要化合物类型。其碳原子数在 6-21 之间。在检测到的成分中苯酚相对含量为  $28.42\%$ , 2,3,5 三甲基苯酚相对含量为  $13.14\%$ , 双酚 A 为  $13.71\%$ , 1,1,1-三对羟基苯基乙烷为  $7.77\%$ , 酚类物质总相对含量为  $84.08\%$ , 主要来自环氧树脂中非溴化部分的热解。由表 3-4 可知, 热解油中含有不少数量的同分异构物, 产生原因可能由于热解过程中外部环境差异导致断链位置不同而出现同分异构现象。而热解油中含溴化合物含量高达  $15.34\%$ , 分别为: 4-溴酚 ( $3.6\%$ )、2,

4-2 溴酚 (3.31%)、1-(3-溴-4-羟苯基)-乙酮 (1.86%) 4,5-二溴苯基-9-氯-吡啶 (6.57%)，是由阻燃剂溴化环氧树脂的降解得到，没有检测出有 HBr 的存在，可能由于 HBr 含量太少不在检测范围内而没检测出。实验中只检测出三种含氮化合物，含氮成分来自电路板中含氮交联剂裂解产物。除酚类、含溴氮类化合物外，热解油中含有痕量的酮类、酯类及醚类有机物，其来源可能为环氧树脂中的醚片段裂解断裂而生成<sup>[99]</sup>。链烷烃类有机物几乎没有。

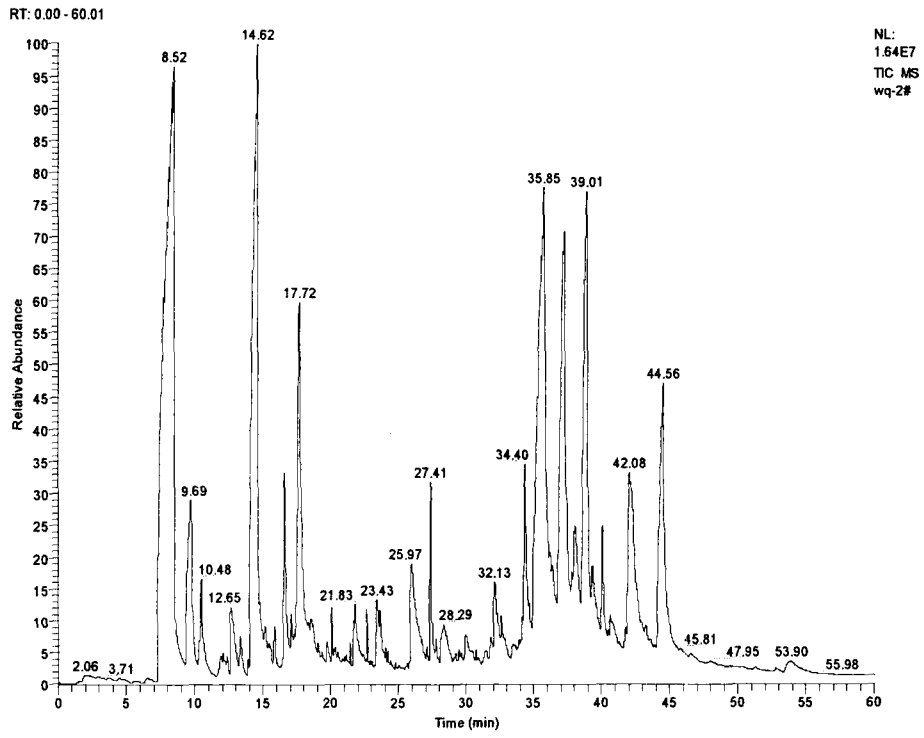


图解 3-1 环氧树脂单体的裂解

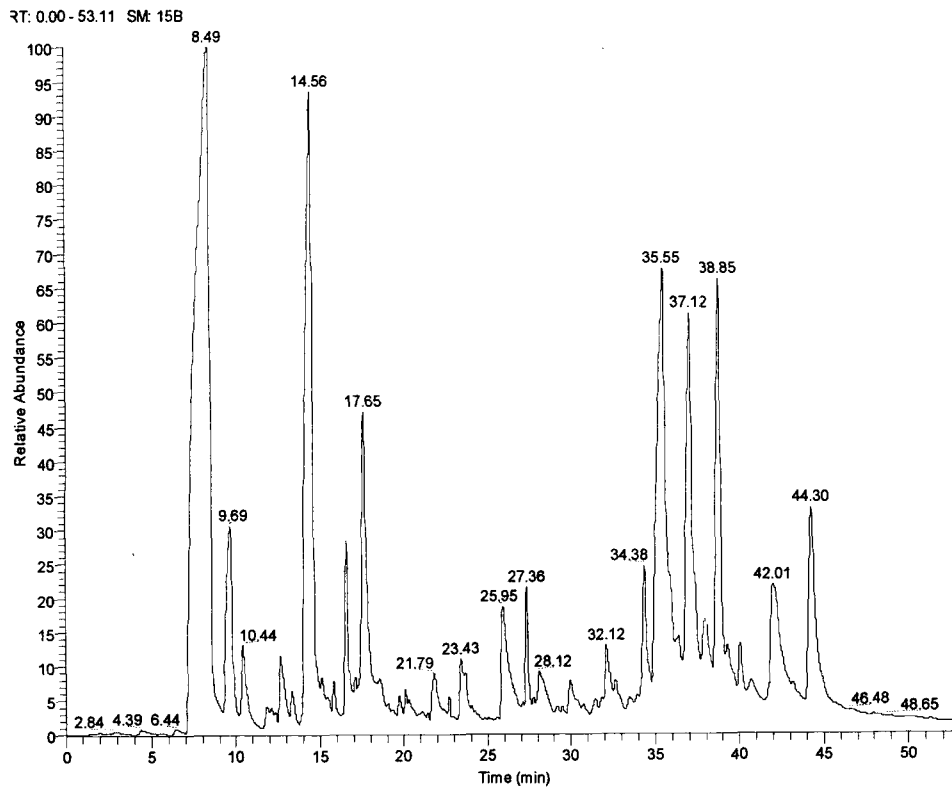
(溴化环氧树脂第一分解过程是水分的释放和不饱和结构的形成，则由①产生②结构片段；②中伴随 H 的提取，导致苯酚的生成，同时伴随有 2-溴苯酚及 2,6-二溴苯酚的生成；当单体①结构两侧同时发生 C-O 及 C-Br 键断裂即产生双酚 A。)



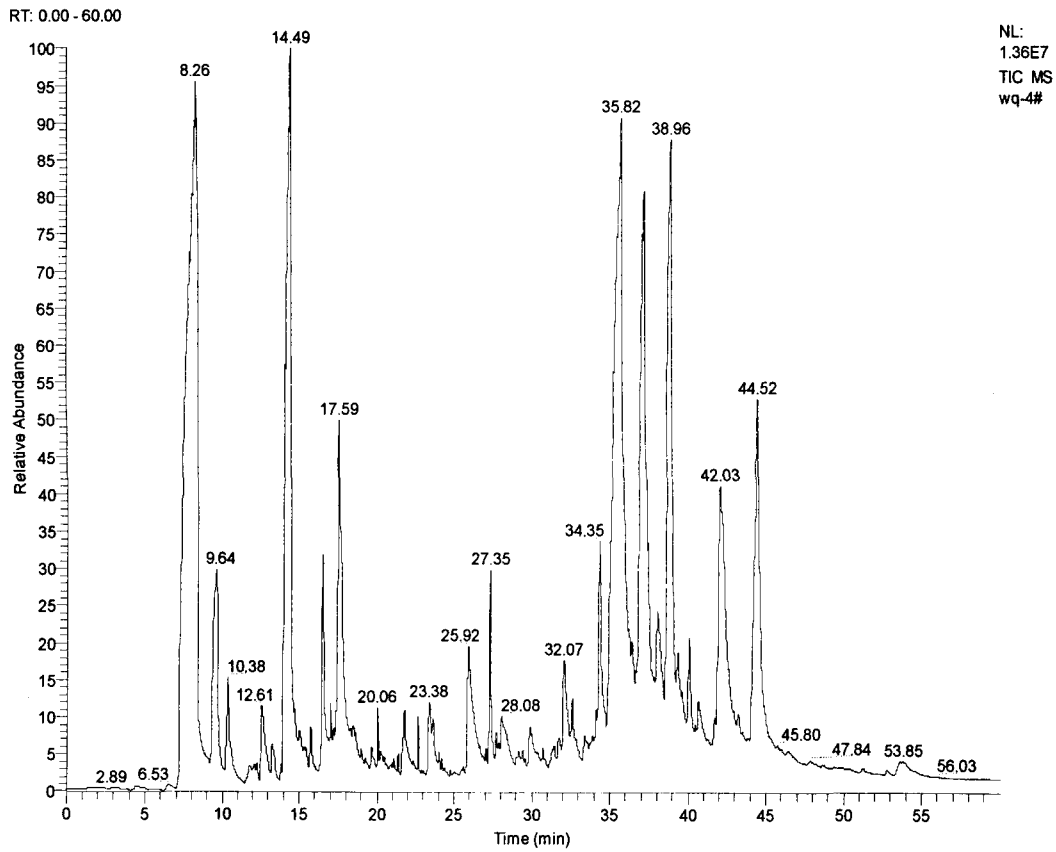
(1)



(2)

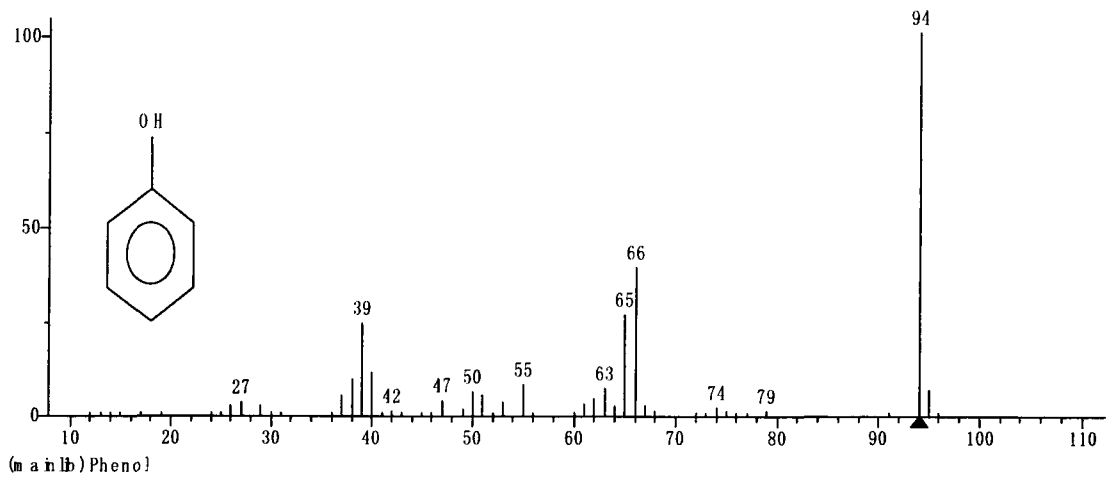


(3)

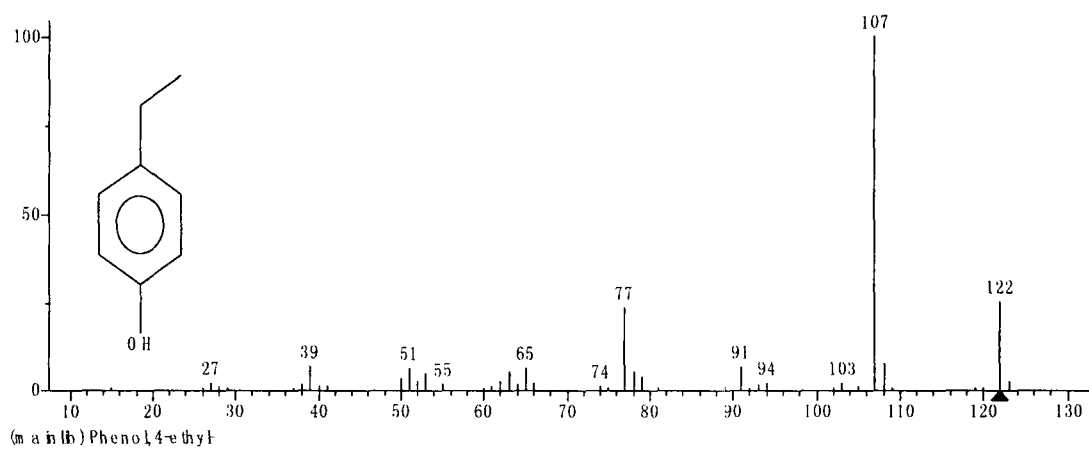


(4)

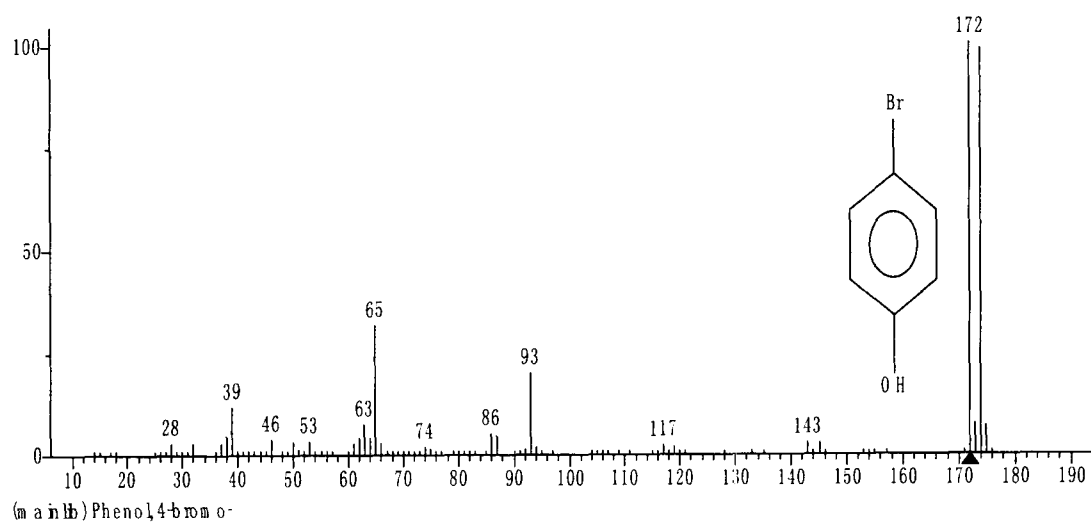
图 3-3 热解终温为(1)300℃(2) 400℃ (3)500℃(4) 600℃所得油的总离子流色谱图



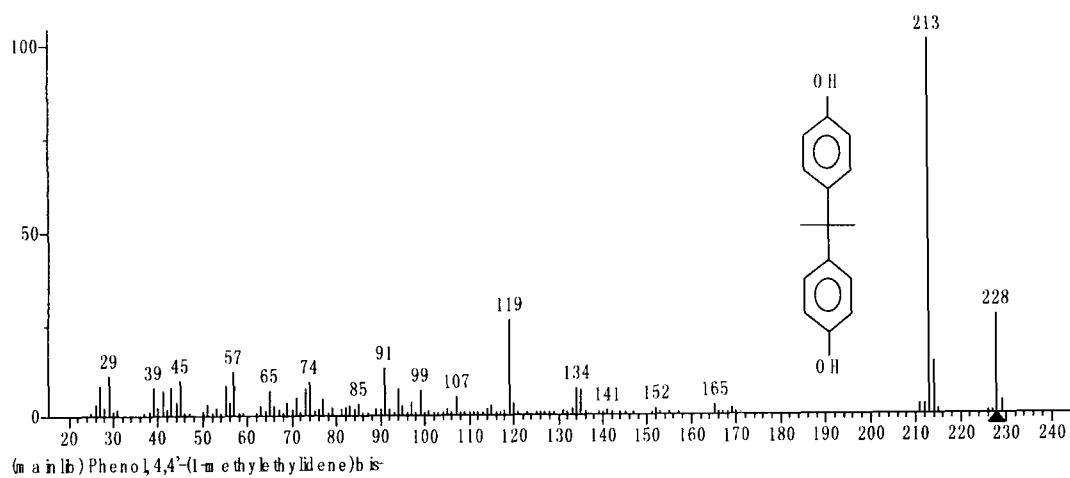
(1) 苯酚



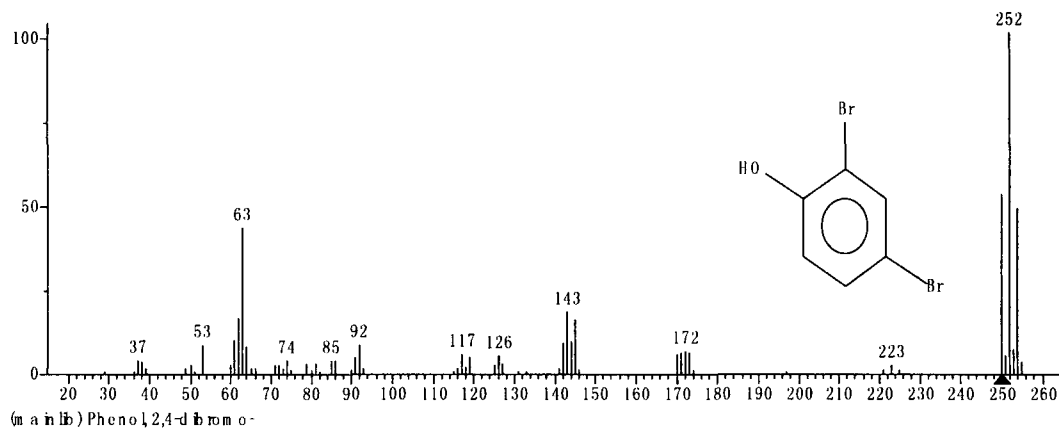
(2) 4-乙酚



(3) 对溴苯酚



(4) 双酚 A



(5) 2,4-二溴苯酚

图 3-4 热解油部分主要成分质谱图

表 3-4 500℃时废弃电路板热解油中主要化学成分及含量

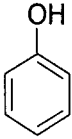
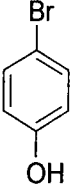
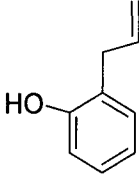
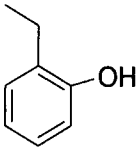
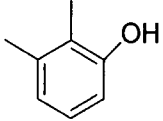
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	结构式	相对含量/%
1	8.44	苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		34.68
2	9.71	对溴苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrO		3.72
3	10.47	2-烯丙基苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O		0.92
4	11.83	2-乙酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		0.20
5	12.09	2,3-二甲基苯酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		0.16



表 3-4 (接上表)

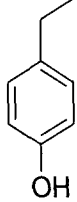
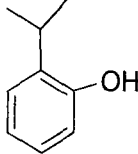
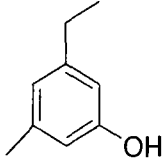
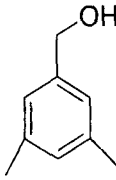
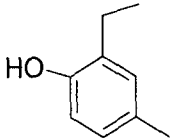
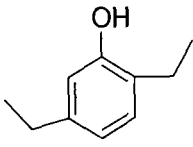
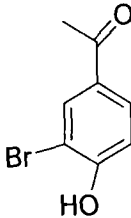
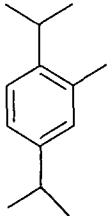
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	结构式	相对含量/%
6	12.64	4-乙酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		1.06
7	13.30	2-异丙基苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O		0.32
8	14.57	3-乙基-5-甲基-苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O		13.56
9	15.11	3,5-二甲基-苯甲醇	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O		0.12
10	15.53	2-乙基-4-甲基-苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O		0.06
11	15.82	2,5-二乙基苯酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O		0.27
12	16.60	3-溴-4-羟基苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>2</sub>		1.81
13	17.10	2-甲基-1,4-二异丙基苯	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>		0.10

表 3-4 (接上表)

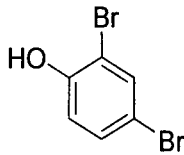
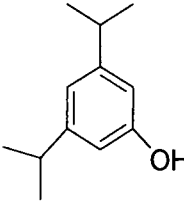
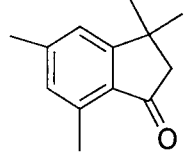
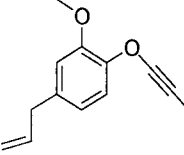
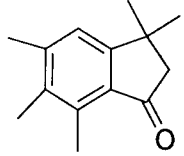
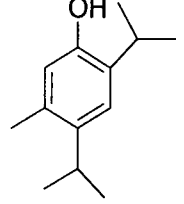
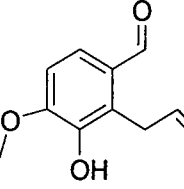
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	结构式	相对含量/%
14	17.67	2,4-二溴苯酚	$C_6H_4Br_2O$		3.90
15	18.55	3,5-二异丙基苯酚	$C_{12}H_{18}O$		0.17
16	20.10	2,3-二氢-3,3,5,7-四甲基-1H-1-茚满酮	$C_{13}H_{16}O$		0.18
17	20.25	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-1-(1-丙炔氧基)苯	$C_{13}H_{14}O_2$		0.19
18	21.82	3,3,5,6,7-五甲基-1-茚满酮	$C_{14}H_{18}O$		0.68
19	23.42	5-甲基-2,4-二异丙基苯酚	$C_{13}H_{20}O$		0.65
20	23.64	3-羟基-4-甲氧基-2-(2-丁烯基)-苯甲醛	$C_{11}H_{12}O_3$		0.29

表 3-4 (接上表)

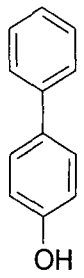
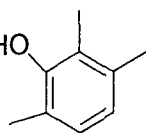
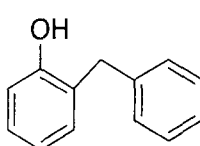
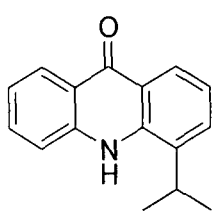
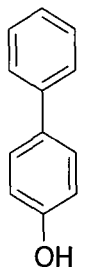
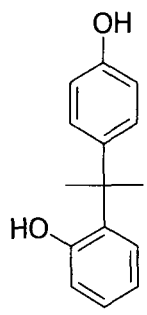
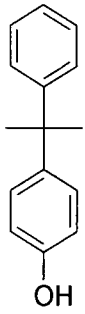
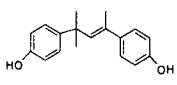
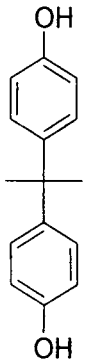
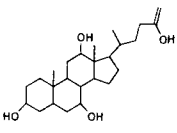
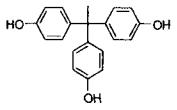
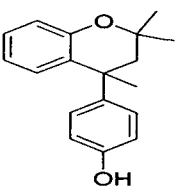
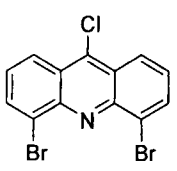
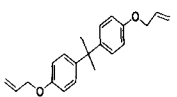
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	结构式	相对含量/%
21	25.94	对苯基苯酚	$C_{12}H_{10}O$		1.65
22	27.37	2,3,6-三甲基-苯酚	$C_9H_{12}O$		1.12
23	28.10	2-(苯基)-苯酚	$C_{13}H_{12}O$		0.60
24	29.47	4-异丙基-10H-氮蒽酮	$C_{16}H_{15}NO$		0.03
25	31.47	4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯酚	$C_{15}H_{16}O$		0.12
26	32.11	2,4'-异亚丙基二苯酚	$C_{15}H_{16}O_2$		0.77

表 3-4 (接上表)

序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	结构式	相对含量/%
27	33.44	4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯酚	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O		0.07
28	34.37	2,4-二(4-羟苯基)-2-甲基-3-戊烯	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>		1.78
29	35.56	双酚 A	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>		8.68
30	36.40	胆酸	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>		0.19
31	37.13	1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>		7.25
32	38.00	4-(3,4-二氢-2,2,4-三甲基-2H-苯并吡喃)-苯酚	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>		0.87
33	38.87	4,5-二溴-9-氯-吡啶	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> Cl N		6.26
34	40.04	2,2-二-(4-烯丙氧基苯基)丙烷	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>		0.53

### 3.2.3 不同热解条件对热解油组成成分的影响

热解油是一种复杂的有机成分混合物,为了进一步了解热解油的组成,采用GC/MS对热解油进行全面定量分析。由表3-5、3-6列出不同热解条件下所得热解油组分及其相对含量。从表3-5、3-6可看出,不同条件下所得热解油所含成分相似,热解油主要由苯酚、取代苯酚、双酚A及它们的溴化物组成,酚类物质来自环氧树脂中非溴化部分的热解,是由阻燃剂溴化环氧树脂的降解的得到。由于热解过程中外部环境差异导致断链位置不同,出现了同分异构现象,因此在热解油中含有不少数量的同分异构物。检测出两种含氮化合物,它来源于电路板中含氮交联剂裂解产物。除酚类、含溴氮类化合物外,热解油中含有痕量的酮类、酯类有机物,其来源可能为环氧树脂中的醚片段裂解断裂而生成<sup>[99]</sup>。

#### (1) 温度对热解油成分的影响

不同的热解终温对热解油的成分组成影响不大,但对各成分含量影响显著,如苯酚、双酚A等酚类化合物及溴类化合物在不同热解终温条件下所得热解油中百分含量有明显差异,其中苯酚随着热解终温的升高其相对百分含量呈减少趋势,双酚A则随热解终温的升高其相对百分含量升高。且不同热解油主要组成成分相对含量上大多表现出相同趋势。如苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、双酚A、对-(2,2-二苯基-乙基)苯酚、4-乙酚、4,5-二溴-9-氯-吡啶、2-溴苯酚、2,6-二溴苯酚等在每种热解油中都占有很大的比例。结合表3-7中不同热解终温条件下所得热解油产率的大小可知,热解终温300℃时热解油产率较低,热解终温600℃时耗费更多的能源费用却与400℃及500℃时的热解油产率几乎相近,针对废弃电路板热解油的回收而言,选择400-500℃即可达到回收目的。

表 3-5 不同热解终温对热解油成分的影响

化合物	300℃/%	400℃/%	500℃/%	600℃/%
苯酚	37.03	27.97	34.68	25.65
2-溴苯酚	3.97	3.15	3.72	3.02
2-烯丙基苯酚	0.77	0.78	0.92	0.75
2-乙酚	0.39	0.17	0.20	0.16
2,3-二甲基苯酚	/	0.19	0.16	0.11

表 3-5 (接上表)

化合物	300°C/%	400°C/%	500°C/%	600°C/%
4-乙酚	1.03	0.95	1.06	0.96
2-异丙基苯酚	0.34	0.30	0.32	0.28
2,3,5-三甲基苯酚	14.35	13.44	13.56	11.54
2-乙基-4-甲基-苯酚	0.13	0.10	0.12	0.08
2,6-二乙基苯酚	0.20	0.26	0.27	0.23
3-溴-4-羟基苯乙酮	1.85	1.75	1.81	1.42
2,6-二溴苯酚	4.62	4.36	3.9	3.48
3,3,5,6,7-五甲基-1-茚满酮	0.74	0.73	0.68	0.57
5-甲基-2,4-二异丙基苯酚	0.61	0.67	0.65	0.63
p-羟基联苯	1.20	1.63	1.65	1.55
2,3,6-三甲基苯酚	1.24	1.30	1.12	1.09
N-苄基苯酚	0.32	0.72	0.60	0.59
4-甲基-2-苄基苯酚	0.32	0.42	0.55	0.52
2-[1-(1-羟基苯基)-1-甲乙基]苯酚	0.78	1.04	0.77	0.98
2,4 二(4-羟基苯基)-2-甲基-3-戊稀	1.41	2.02	1.78	1.86
双酚 A	9.14	11.36	8.68	14.38
对-(2,2-二苯基-乙基)苯酚	5.83	7.45	7.25	8.37
4,5-二溴-9-氯-吡啶	5.34	7.17	6.26	8.17

## (2) 真空度对热解油成分的影响

表 3-6 是不同真空度条件下所得热解油成分组成及其含量,从表 3-6 中可知,较小的真空度下,小分子物质相对含量增大,大分子物质相对含量减少,这主要因为随着热解压力的增大(真空度降低),二次裂解反应的几率增大,使得大分子物质进一步裂解成小分子而提高小分子物质相对含量。与真空条件相比,常压条件下所得的热解油中大分子含量明显减少,其中某些大分子物质如可作为化工

原料用的双酚 A 含量的减少,影响了热解油的利用价值,且 3,5-二溴-4-羟苯酸、联苯的相对含量明显增大。另一方面,从表 3-7 可看出,常压下热解油产率明显低于真空条件下的液体产率。综上所述,体现了真空热解废弃电路板的优越性。

表 3-6 热解终温 500℃时不同真空度对热解油成分的影响

化合物	5KPa/%	15 KPa /%	30 KPa /%	常压/%
苯酚	34.68	28.42	34.97	36.83
2-溴苯酚	3.72	3.6	4.68	5.76
2-烯丙基苯酚	0.92	0.82	0.90	1.22
2-乙酚	0.20	0.22	0.22	0.48
2,3-二甲基苯酚	0.16	0.13	0.11	/
4-乙酚	1.06	1.09	1.13	1.56
2-异丙基苯酚	0.32	0.32	0.39	0.49
2,3,5-三甲基苯酚	13.56	13.14	15.27	20.42
2-乙基-4-甲基-苯酚	0.12	0.19	0.33	0.70
2,6-二乙基苯酚	0.27	0.23	0.25	0.40
3-溴-4-羟基苯乙酮	1.81	1.86	2.47	4.37
2,6-二溴苯酚	3.9	3.31	3.44	2.53
3,3,5,6,7-五甲基-1-茚满酮	0.68	0.66	0.69	0.38
5-甲基-2,4-二异丙基苯酚	0.65	0.54	0.40	0.43
p-羟基联苯	1.65	1.96	2.16	3.17
3,5-二溴-4-羟苯酸	/	/	0.34	0.47
2,3,6-三甲基苯酚	1.12	0.99	0.86	0.98
N-苄基苯酚	0.60	0.87	0.70	1.11
4-甲基-2-苄基苯酚	0.55	0.61	0.67	0.96
2-[1-(4-羟苯基)-1-甲基]苯酚	0.77	1.25	0.81	0.45
2,4 二 (4-羟苯基) -2-甲基-3-戊稀	1.78	1.66	1.41	0.95
双酚 A	8.68	13.71	10.10	6.9
对-(2,2-二苯基-乙基)苯酚	7.25	7.77	6.37	3.30
4,5-二溴-9-氯-吡啶	6.26	6.57	4.54	2.04

表 3-7 不同条件下热解废弃电路板所得产品百分含量

热解终温/°C	300	400	500	600
热解油产率/%	30.52	34.92	34.78	34.38
热解压力/KPa	5	15	30	常压
热解油产率/%	34.37	35.05	34.05	26.32

### 3.3 真空热解固体产物的分析表征

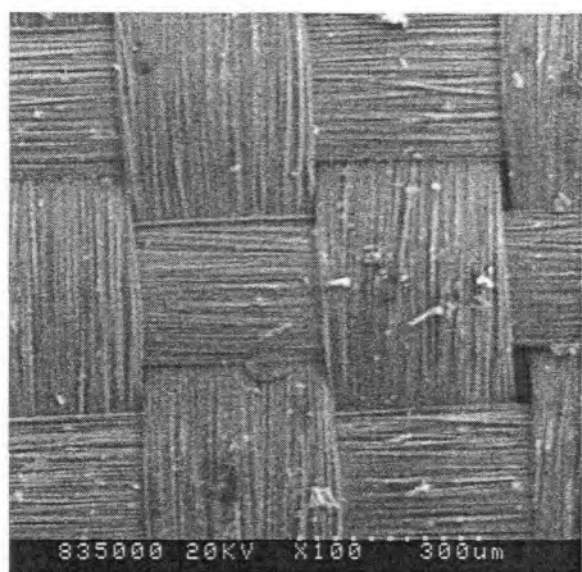
废弃电路板的真空热解一般会产生约60%左右的残渣。残渣主要由玻璃纤维、金属及树脂热解形成的焦炭等组分构成。热解后有机物被炭化变脆，很容易将金属和玻璃纤维布分离开，灼烧除去玻璃布表面的碳黑，获得清洁的白色玻璃纤维布可重新回收利用。

用电子探针观察不同条件下所得固体产物的微区形貌及个元素的分布。从图中可看出：

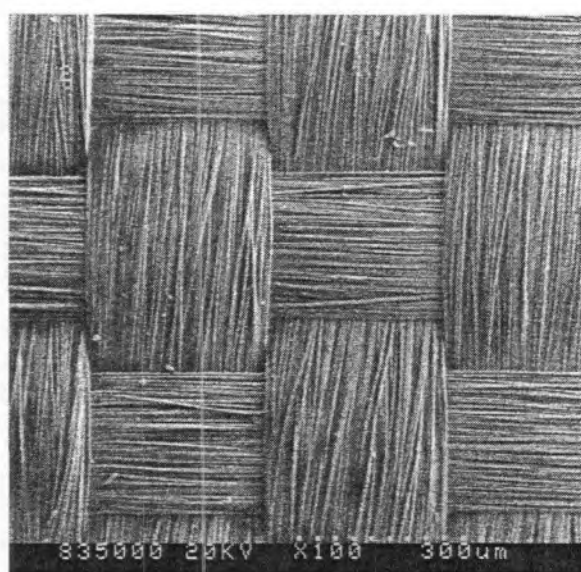
真空热解产生的固体产物主要由焦炭和玻璃纤维组成。图 3-5 是 SEM 观察到的固体产物的微区形貌。(1) 中可看到玻璃纤维表面有较多颗粒状的物体，是因为残渣中有较多的焦炭。从图中可看出氮气条件热解时固体表面残余焦炭较多，温度越高固体表面残余焦炭越少，分离越容易。

图 3-6 为真空热解样品及分离出热解中产生的焦炭后的热解残余物，其主要成分为玻璃纤维。从图 3-6 可看出热解后玻璃纤维结构完好无损，可重新回收使用。而目前采用的机械破碎法处理废弃电路板时其中的玻璃纤维因被破碎掉而无法回收利用，也是其处理方法的弊端之一。

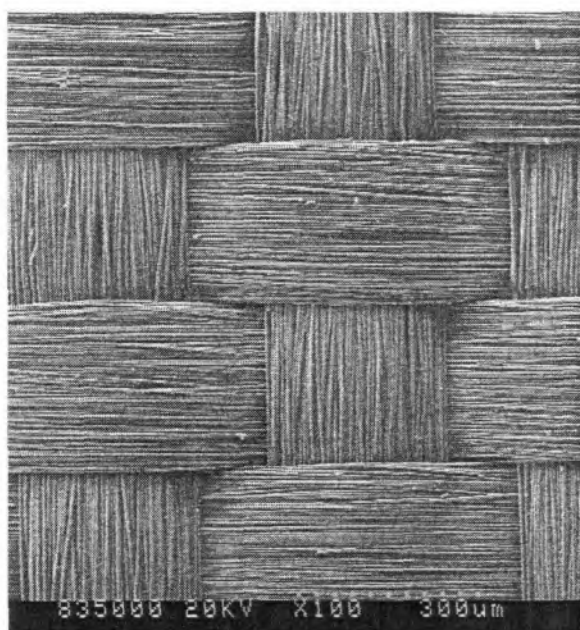




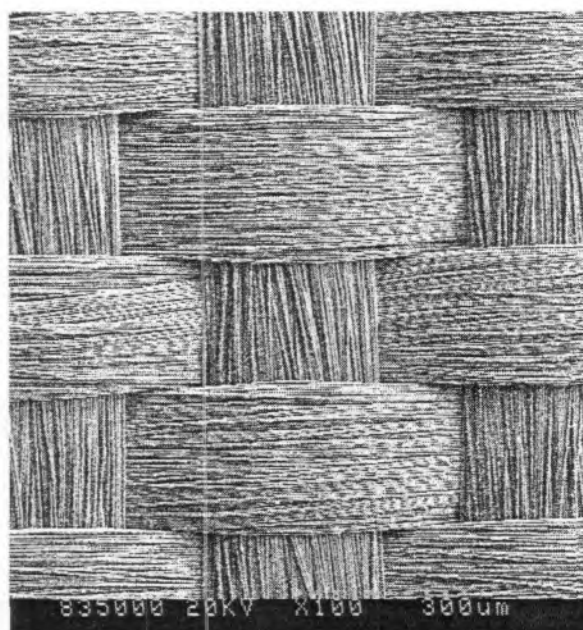
(1)



(2)

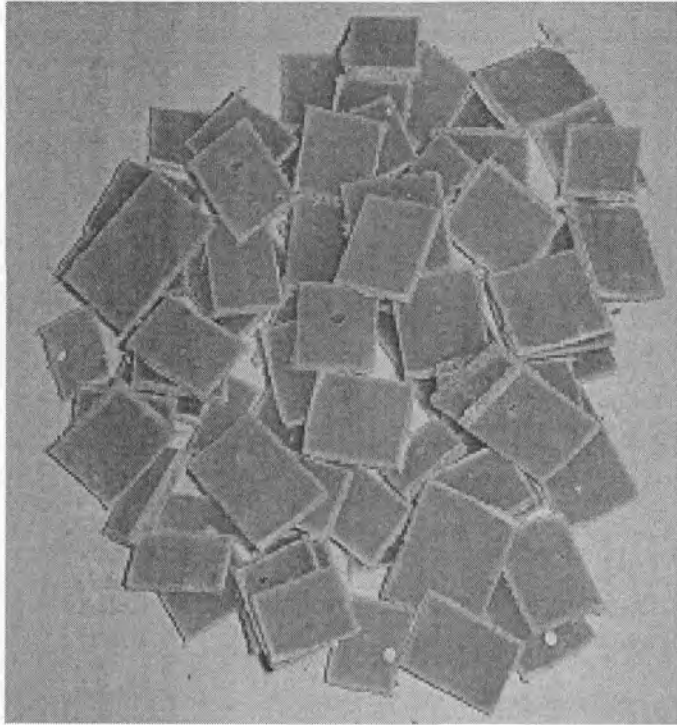


(3)

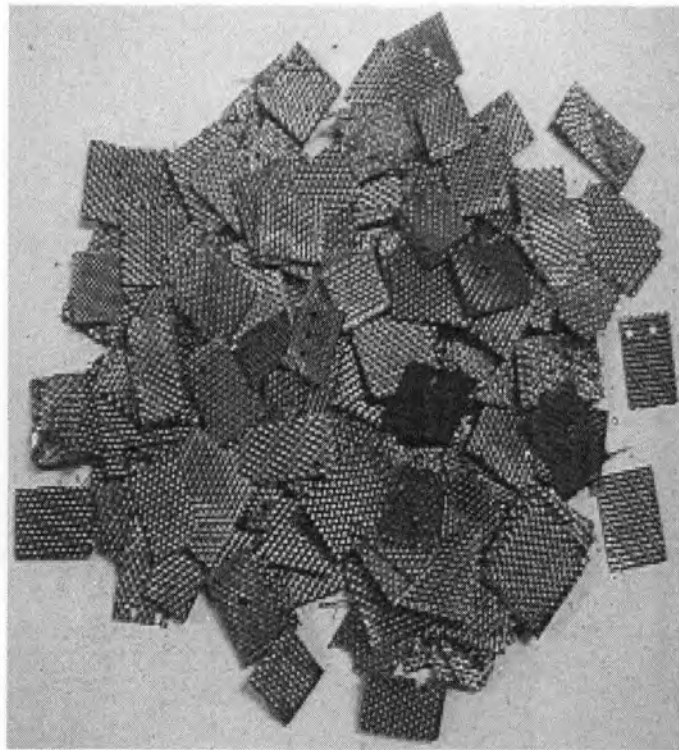


(4)

(1)—— 氮气条件 400℃ (2)—— 真空 400℃ (3)—— 真空 500℃ (4)—— 真空 600℃  
图 3-5 固体残余物 (分离出焦炭后) SEM 图



(1)



(2)

图 3-6 真空热解样品及热解后固体残余物:(1)为热解前样品(2)为热解后固体残余物

### 3.4 气体产物的分析

本试验所得气体产物的产率较低，约在 2%-4%之间，与孙路石研究结果<sup>[100]</sup>有所差别，其原因为真空条件下，大大降低了不可凝气体产物生成的几率，也是真空热解废弃电路板的优越性所在。

废弃电路板热解产生不凝低沸点气体即为真空热解的气体产物。对气体产物的分析主要采用气相色谱进行测试分析。色谱图如图 3-7，通过分析可知，气体产物的组成主要含有 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等。

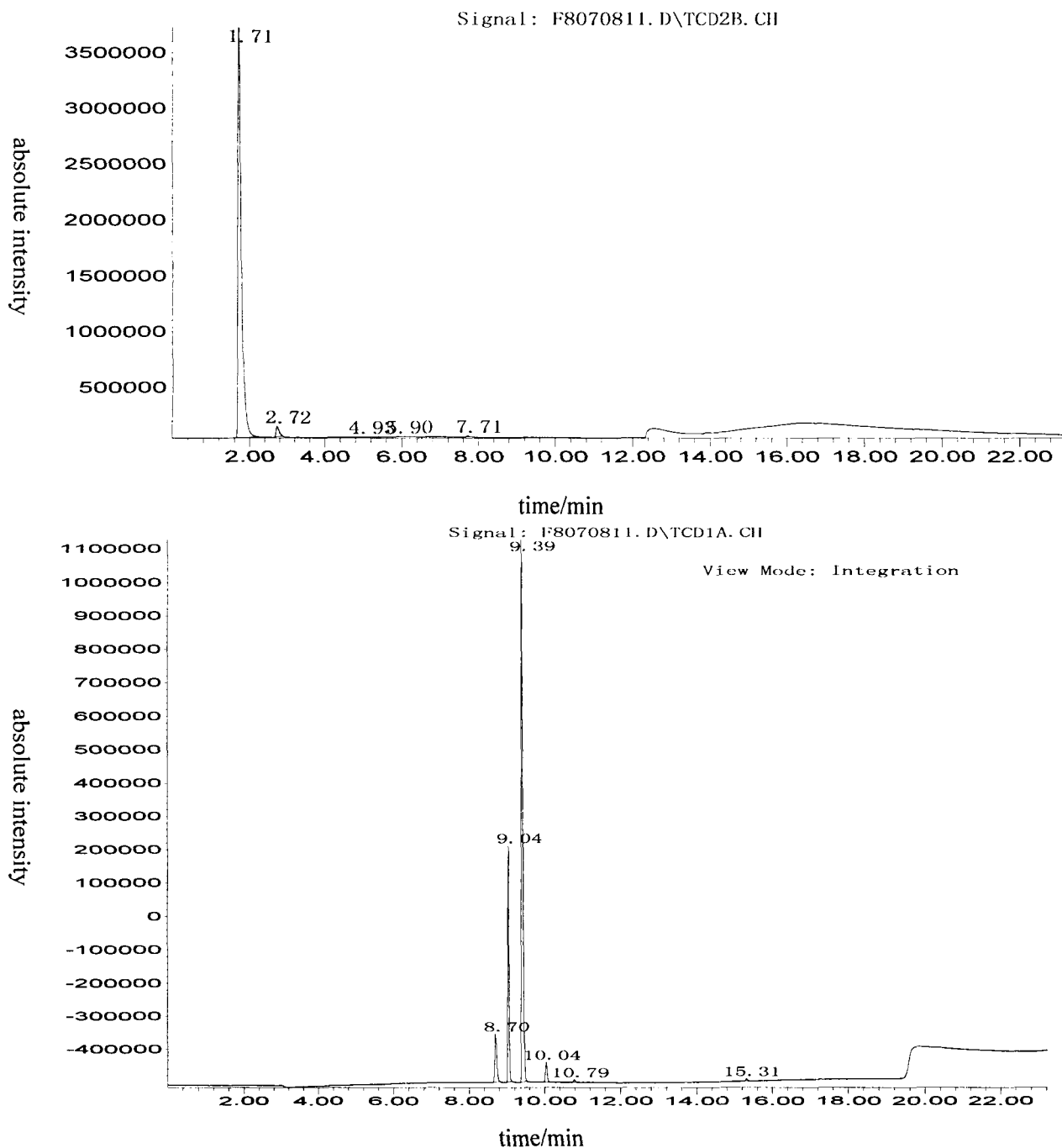


图 3-7 热解不凝气体气相色谱图

### 3.5 结论

(1) 废弃电路板真空热解所得热解油密度在  $1.1 \times 10^3 \text{kg/m}^3 \sim 1.4 \times 10^3 \text{kg/m}^3$  之间, 比轻燃油( $850 \text{kg/m}^3$ ) 要大。热解油 pH 介于 1~2 之间, 有较强的酸性。热解油的 C/H 比值都在 0.8 左右, 表明了芳香类化合物为液体油的主要成分。热解油中主要由苯酚、取代苯酚、双酚 A 及它们的溴化物组成, 不同真空度及热解终温对热解油组成成分没有显著的影响, 但对各组分的相对含量有明显影响, 真空热解更有利于废弃电路板的回收。

(2) 真空热解废弃电路板所得固体产物主要由焦炭和玻璃纤维组成。相比常压氮气热解, 真空条件下热解固体产物中产生更多的焦炭。真空热解条件下玻璃纤维几乎无损害, 可重新回收利用。

(3) 气体产物主要由  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等组成。

## 第四章 结 论

本文针对废弃电路板的回收技术所面临的问题,利用真空热解技术对废弃电路板的回收进行了研究。试验中选择电路板中目前应用最多的FR-4为试验研究的对象,探讨了废弃电路板的真空热解工艺并利用多种分析仪器对热解产物理化特性及成分组成等方面的进行深入剖析,其主要的研究成果有:

(1) 利用真空热解程序升温炉对废弃电路板的热解影响因素进行了研究,结果发现热解温度、升温速率、真空度、保温时间及冷凝条件对真空热解产品的产率有不同程度影响,其中热解终温温度影响最为明显。选择适当的热解终温温度(400-550℃)、升温速率(15-20℃/min)、真空度(压力 15KPa)、保温时间(30min)及冷凝温度(-25℃)有利于提高热解液体产品的产率。

(2) 废弃电路板真空热解所得热解油密度在  $1.1 \times 10^3 \text{kg/m}^3 \sim 1.4 \times 10^3 \text{kg/m}^3$  之间,比轻燃油( $850 \text{kg/m}^3$ )要大。热解油 pH 介于 1~2 之间,有较强的酸性。热解油的 C/H 比值都在 0.8 左右,表明了芳香类化合物为液体油的主要成分。热解油中主要由苯酚、取代苯酚、双酚 A 及它们的溴化物组成。

(3) 研究不同热解条件对热解油成分组成影响,结果表明不同真空度及热解终温对热解油组成成分没有显著的影响,但对各组分的相对含量有明显影响,因此实际应用时,针对真空热解油不同的用途对其品质有不同的要求而选择合适的热解条件对废弃电路板进行全面回收。

(4) 真空热解废弃电路板所得固体产物主要由焦炭和玻璃纤维组成。真空热解条件下玻璃纤维几乎无损害,可重新回收利用。气体产物主要由  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等组成。

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局.国家环境保护总局关于报废电子电器产品环境管理情况的通报. 2002.
- [2] 刘小丽,杨建新,王如松.中国主要电子废物产生量估算.中国人口·资源与环境.2005,15(5):113-117.
- [3] 危良才.当前我国覆铜板与电子玻纤市场发展趋势.印制电路信息.2006,(1):23-26.
- [4] CCLA 秘书处. 2004 年度覆铜板行业调查统计分析报告.覆铜板资讯.2205,(4):1-9.
- [5] Brodersen K.,Tartler D.,Danzer B.Scrap of electronics A challenge to recycling activities,IEEE International Symposium on Electronics and the Environment,1994,174-176.
- [6] Linton J.Electronic products at their end of life:option and obstacles.J.Electron. Manuf.2000,9:29-40.
- [7] Zong Gao, Jiangzhi Li, Hong C. Zhang. Printed circuitboard recycling: A state of art survey. IEEE Transaction on Electronic PackagingManufacturing, 2004: 27 (1) : 33-42.
- [8] Richter H.,Lorenz W.,Bahadir M. Examinnation of organic and inorganic xenobiotics in equipped printed circuits.Chemosphere,1997,35:169-179.
- [9] 孙路石,陆继东,王时杰等.印刷线路板废弃物热解实验研究.化工学报, 2002, 54 (3) : 408-412.
- [10] 危良才.当前我国覆铜板与电子玻纤市场发展趋势.印制电路信息.2006,(1):23-26.
- [11] CCLA 秘书处. 2004 年度覆铜板行业调查统计分析报告.覆铜板资讯.2205,(4):1-9.
- [12] 祝大同. 亚洲印制电路板业的现状与发展(待续).电子工艺技术,1997, 18 (4): 133 ~ 138.
- [13] 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,环境污染治理技术与设备,2001,2 (1) : 84-89.
- [14] Masatoshi Iji, Yuji Ikuta.Pyrolisis-based material recovery from molding resin for electronic parts. Journal of Environmental Engineering,1997,124(9):821-828.
- [15] Reddy R.G.,Mishra R.K. Recovevy of precious metals by pyrometallurgical processing electronic scrap. Precious Metals,1987,135-146.

- [16] Jianzhi Li, Shrivastava P., Zong Gao, et al. Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. , IEEE Transactions on Packaging and Manufacturing Technology, Part C: Manufacturing. 2004, 27(1):33-42.
- [17] 周全法, 尚通明. 废电脑及配件与材料的回收利用. 化学工业出版社, 2003年, 北京.
- [18] 朱萍, 古国榜. 从印刷电路板废料中回收金和铜的研究. 稀有金属. 2002, 26(3):214-216.
- [19] Dunning B.W. Precious metals recovery from electronic scrap and solder used in electronics manufacture. Precious metals recovery low grade resource, IC9059, 1986, 44-56.
- [20] Lobel J., Ziegenbalg S., Kroll H., Schlosser L., Metall, 1981, b228:21-36.
- [21] Kamimura, Rikiya, Nakamura, et al. Method and apparatus of recycling printed circuit boards. United States Patent: US20040111854, 2004-6-17.
- [22] Shunli Zhang, Eric Forsberg. Mechanical Separation-oriented Characterization of electronic scrap. Resources, Conservation and Recycling, 1997, 21: 247- 289.
- [23] Elchiorre M, Jakob R. Neuartiges Verfahren zur Aufbereitung von Electronicschrott-Ein Beitrag zur wirtschaftlichen Rohstoffgewinnung. Galvano technik, 1996, 87 (12) : 4136~ 4140.
- [24] Bernd E Langner. Recycling von Elektronikschrott. Metall, 1990, 48: 880-885.
- [25] Shunli Zhang, Eric Forsberg. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. Resources, Conservation and Recycling. 1997, (21): 247 - 269.
- [26] Shunli Zhang, Eric Forsberg. Intelligent liberation and classification of electronic scrap. Powder Technology, 1999, 105 : 295 -301.
- [27] 约翰·沙伊斯著. 纪奎江, 陈占勋译. 聚合物回收—科学、技术与应用. 化学工业出版社. 2004, 北京. 55-56.
- [28] 赵跃民, 王全强, 焦红光等. 废弃电路板选择性破碎基础研究. 中国矿业大学学报. 2005, 34(6):683-687.
- [29] WENN ERSTRUM S, KENDRICK T, TOMAKAJ, et al. Size reduction solutions for hard-to-reduce materials. Powder and Bulk Engineering, 2002(1) : 125.
- [30] 何永锋. 胶粉生产及其应用. 北京: 中国石化出版社, 2001: 72-78.

- [31] MELCH IORRE M , JA KOB R. Electronic scraprecycling. *Microelectronics Journal*, 1995, 28 (8-10) : 22-24.
- [32] JA KOB R, M ELCH IORREM. Method for recycling waste from printed circuit board assemblies from electrical and electronic devices.
- [33] 邹 亮, 白庆中, 李金惠等. 废弃线路板的低温粉碎试验研究. *中国矿业大学学报* 2006,35 (2) ,220-224.
- [34] 林 强. 微波技术在环境保护中的应用. *环境保护*,2001 ,1 :41-43.
- [35] Scott K.,Chen X.,Atkinson J.W., etal.Armstrong R.D.Electrochemicalrecycling of tin,lead and copper from stripping solution in the manufacture of circuit boards.*Resources,Conservation and Recycling*,1997,20(1):43-55.
- [36] Sokirko A.V.,Kharkats Y.I.A possible mechanism for the increase in limiting current of copper electrodeposition from nitrate solutions.*Soviet Electrochem.*,1990,26(1):36-40.
- [37] Madkour L.H.Electrideposition of lead and its dioxide from Egyptian carbonate ore residuum.*Bull.Electrchem.*,1996,12(2):234-236.
- [38] S.Yokoyama,M.Ijj. Recycling of thermosetting plastic waste from electronic componentproduction processes. *Proceedings of the 1995 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*. 1995, 132-137.
- [39] M Ijj. recycling of epoxy resin compounds for moulding electronic components.*Journal of Materials Science*. 1998, 33(1):45-53.
- [40] Mou Peng; Xiang Dong; Pan Xiaoyong; etal.New solutions for reusing nonmetals reclaimed from waste printed circuit boards .*Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on Electronics and theEnvironment*. 16-19 May 2005, Page(s):205-209.
- [41] 许振明,李佳. 废旧印刷电路板的基板材料颗粒再生板材的制造方法. *中国专利* 2005-10023786.X.
- [42] D. Braun, W. von Gentzkow,A. P. Rudolf. Hydrogenolytic degradation of thermosets.*Polymer Degradation and Stability*, 74(1):25-32.
- [43] Yoshiki Sato, Yasuhiko Kondob, Koji Tsujitac, etal. Degradation behaviourand recovery of bisphenol-A from epoxy resin and polycarbonate resin by liquid-phase chemical recycling. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 89(2):317-326.
- [44] K. El Gersifi, N. Destais-Orvoën, G. Durand, G. Tersac. Glycolysis of epoxide-amine hard ened networks. I. Diglycidylether/aliphatic amines model networks. *Polymer*. 2003, 44 (14) :3795-3801.



- [45] Masuda Y., Miyabayashi R., Yamaguchi H., Japan Kaho Tokkyo Koho, JP 63 11,627[8811,627](CI.C22B11/02),1998.
- [46] Williams P.T., Williams E.A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feed stock. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, 51(1-2):107-126.
- [47] Li A.M., Li S.Q., Ren y., et al. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *J. Anal. Appl. pyrolysis*, 1999, 50(2):149-162.
- [48] Yasunori Saotome, Yoshinori Nakazawa, Yasuhiko Yama-da. Disassembling and materials recovering process of alkaline manganese dry batteries by vacuum-aided recycling systems technology. *Vacuum*, 1999, 53: 101-104.
- [49] J. PWiaux, J. P. Waefler. Recycling zinc batteries: Ane-conomical challenge in consumer waste management. *Jour2nal of Power Sources*, 1995, 57: 61-65.
- [50] 蓝嗣国, 殷惠民. 废旧干电池的几种综合利用方法. *环境科学动态*, 2000, (4): 30-33.
- [51] 孙路石, 陆继东. 溴化环氧树脂印刷线路板热解产物的分析. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2003, 31(8): 50~52.
- [52] Chen K S, Yeh R Z.. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 49(2-3): 105-113.
- [53] Chen K S, Chen H C, Wu C H, et al. Kinetic of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards. *Journal Environmental. Engineering-ASCE*, 1999, (3): 277-283
- [54] Barontini F, Marsanich K, Petarca L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(12): 4186-4199.
- [55] 孙路石, 陆继东, 王世杰等. 印刷线路板废弃物热解研究. *化工学报*, 2003, 54(3): 419-423.
- [56] Blazso M., Czegeny Zs., Csoma Cs. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by anrol ysis, *J. Anal. Pyrolysis*, 2002, 64(2): 249-261.
- [57] 孙路石, 陆继东, 曾丽. 印刷线路板热分解动力学特性. *华中科技大学学报*, 2001, 29(12): 40-42.
- [58] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 65(1): 25-40.
- [59] Balabanovich A I, Hornung A, Merz D, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1): 713-723.

- [60] Tange L,Drohmann D.Polymer Degradation and Stability,2005,88(1): 35 - 40.
- [61] 彭科,奚波,姚强.印刷电路板基材的热解实验研究.环境污染治理技术与设备, 2004, 5 (5): 34-37.
- [62] Chien Y,Wang H,Lin K,et al.Chemosphere,2000,40(4): 383 - 387.
- [63] 孙路石,陆继东.印刷线路板废弃物的热解及其产物分析.燃料化学学报,2002, 30 (3) : 285-288.
- [64] 孙路石,陆继东.溴化环氧树脂印刷线路板热解产物的分析.华中科技大学学报(自然科学版),2003,31(8): 50-52.
- [65] 李爱民,高宁博,李凤彬等.有害固体废物热解焦油特性研究.重庆环境科学,2003, 25(5): 21-23.
- [66] 彭科,奚波,姚强.印刷电路板基材的热解实验研究.环境污染治理技术与设备,2004,5 (5) :34-37.
- [67] 孙路石,陆继东,王世杰.印刷线路板废弃物的热解及其产物分析.燃料化学学报,2002,30(3):285-288.
- [68] Chen K S,Chen H C,Wu C H,etal.Journal of Environmental Engineering,1999,125(3): 277 - 283.
- [69] Busselle L D,Moore T A,Shoemaker J M,etal. Separation processes and economic evaluation of tertiary recycling of electronic scrap [C].1995 - 2005: 192 - 197.
- [70] Yi C L, Lee W J, Hsing W L. Inhibition of polybrominated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran formation from the pyrolysis of printed circuit boards. Environ Sci Technol.,2007, 41 (3): 957 -962.
- [71] Federica B, Valerio C. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards . J Anal Appl Pyrolysis, 2006, 77(1): 41-55.
- [72] Cornelia V, Mihai A B, Tamer K,et al. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractionsof used computers. II. Pyrolysis oil upgrading. Fuel, 2007,86(4):477-485.
- [73] Wang Hongtao, Maya H, Motonobu G,etal. Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide. J Supercritical Fluids, 2004,29 (3) : 251-256.
- [74] Abedl mnim Alwaiq,Marion Wolf,Rudi van Eldik, Extraction of brominated flame retardant polymeric waste material using different solvent and supercritical carbon dioxide . Analytica Chemica Acta, 2003, 491:111-123.

- [75] 彭绍洪,陈烈强,蔡明招.废旧电路板热解过程中溴化氢的生成及脱除. 华南理工大学学报,2006,34 (10) :15-19.
- [76] Luda M P, Euringer N, Moratti U ,etal. WEEE recycling: Pyrolysis of fire retardant model polymers. Waste Management, 2005,25(2):203-208.
- [77] 陈烈强,彭绍洪,甘舸等. 废旧电子电气设备的资源化与无害化技术.环境科学与技术,2005,8(3): 90-92.
- [78] J Yang , P A Tanguy , ROY . Heat transfer , mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle.Chemical Engineering Sciences ,1995 ,50 (12) :1909-1922.
- [79] C Roy , A Chaala , H Darmstadt . The vacuum pyrolysis of used tiresEnd - uses for oil and carbon black products . Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,1999 ,51 :201-221.
- [80] John J Morelli , T C Sandreczki. The vacuum pyrolysis and thermal degradation in air of irradiated poly (ethylene2co2tetrafluoroethylene)films . Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,1995,35 :121-141.
- [81] Christian Roy , Hans Darmstadt , Belhocine Benallal , etal.Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber. Fuel processing technology ,1997,50 :87-103.
- [82] 彭绍洪,陈烈强,甘舸等.废旧电路板真空热解.化工学报.2006,57(11): 2720-2726.
- [83] Federica Barontini, Valerio Cozzani. Formation of hydrogen bromide and organo-brominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006, 77(1):41-55.
- [84] Lein Tangea, Dieter Drohmann. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants e from legislation to separate treatment e thermal processes. Polymer Degradation and Stability. 2005, 88 (1):35-40.
- [85] 王清,王绪科,王伯勇等. 从电路板废料中回收苯酚及异丙基苯酚.山东科学,2000,13(3): 57~60.
- [86] Balabanovich A I, Hornung A, Merz D,etal. The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins .Polym Degrad Stab,2004,85(1): 713~723.
- [87] Hornung A, Donnera S, Balabanovichb A, etal.Polypropylene as a reductive agent for dehalogenationof brominated organic compounds. J Cleaner Production,2005,13 (5) :525~530.

- [88] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, (65): 25 - 40.
- [89] Balabanovich A I , Hornung A, Merz D, et al. The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, (85): 713-723.
- [90] Piotr Król, Bo ena Król, Euzebiusz Dziwi ski. Study on the synthesis of brominated epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, 90(11): 3122 -3134.
- [91] M.P. Luda, A.I. Balabanovich, A. Hornung, et al. Thermal degradation of a brom inated bisphenol a derivative. *Polymers for Advanced Technologies*. 2003,14(11-12):741-748.
- [92] Federica Barontini, Katia Marsanich, Luigi Petarca, et al. The Thermal Degradation Process of Tetrabromobisphenol A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(9):1952-1961.
- [93] Dyakonov Tania, Mann Patrick J, Yan Chen, et al. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems--II: Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 1996, 54(1):67-83.
- [94] Chien, Y.C., Wang, H.P., Lin, K.S., et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit boards. *Chemosphere*, 2000, (40):383-387.
- [95] 孙路石,陆继东,王世杰等.印刷线路板废弃物热解实验研究. *化工学报*. 2003, 54(3):408-412.
- [96] A. Chaala , O.G. Ciochina , C. Roy. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues: use of the pyrolytic oil as a modifier for road bitumen. *Resources, Conservation and Recycling* 26 (1999) 155–172
- [97] 彭绍洪,陈列强,甘舸等.废旧电路板真空热解. *化工学报*, 2006, 57 (11) : 2720-2726.
- [98] 刘荣厚,王 华.生物质快速热裂解反应温度对生物油产率及特性的影响. *农业工程学报*, 2006, 22 (6) :138-143.
- [99] Blazso´ M. Studies on diol modified epoxy resins by analytical pyrolysis . *Polymer* 1991, 32 (4): 590–596.
- [100] 孙路石.废弃印刷线路板的热解机理及产物回收利用的试验研究: [博士学位论文].武汉: 华中科技大学, 2004.

## 致 谢

本文是在导师丘克强教授的悉心指导下完成的。攻读硕士学位的三年时间里，丘老师严谨的治学态度、渊博的知识、慎密的科学思维、执着的科研精神、诲人不倦的师德及高尚的做人原则将使我受益终生；让我深感师从丘老师的荣幸，又体会到了科研之路的艰辛，使我对一个真正的科研工作者有了更深刻的理解：知识和能力固然重要，但无私的奉献精神，锲而不舍的追求，严谨求实的态度和勇于创新的精神才是最重要的。同时，在生活和学习上，丘老师给予我无私的关怀与鼓励，让我终生难忘。在此，谨向辛勤的导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

在实验以及论文的完成过程中，物化所为我提供了学习和生活的平台，物化所的各位老师给予我很多帮助和支持，在此深表谢意！

实验室是我研究生阶段拥有最美好回忆的地方，在这里我不仅收获了知识还收获了友谊。感谢杨素文师姐、彭穗师兄、湛志华师兄、龙桂花、周益辉、杨春玉等同学在实验过程中给予的大力协助和建议，真诚地祝你们在今后的学习和工作中取得更大的进步。另外要感谢李文章师兄、丁治英师姐、陈小兰、胡久刚、余勇、余超、林德强、吴文彪、杨娟及所有陪伴我度过研究生生活的同学和朋友们，正是由于你们的帮助和支持，我才能克服一个一个的困难和疑惑，直至本文的顺利完成。

最后，我要感谢我的家人。在这近二十年来的求学生涯中，正是他们的鼓励与支持才使我走到了今天。

吴倩

2009.05

## 攻读硕士学位期间主要研究成果

1. 吴倩, 丘克强, 李庆仁. 热解技术处理废弃电路板的研究进展. 化工环保, 2008, 28(4) :312-316.
2. 吴倩, 丘克强, 湛志华. 废弃电路板中环氧树脂真空热解规律的研究. 环境污染与防治. 2008, 30(12):17-19.
3. 丘克强, 吴倩, 湛志华. 废弃电路板真空热解产物特性分析. 功能材料, 已录用.
4. 丘克强, 吴倩, 湛志华. 废弃电路板中环氧树脂真空热解及产物分析. 中南大学学报(自然科学版). 已录用.