

文章编号: 1000-1964(2005)06-0730-05

废弃电路板破碎中热解气体的研究

段晨龙¹, 赵跃民², 温雪峰³, 叶瑾玲², 王全强²

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008;
3. 清华大学 环境科学和工程系, 北京 100084)

摘要: 为了有效解决废弃印刷电路板在破碎过程中的二次污染问题, 应用热重-红外(TG-FTIR)分析系统测定了电路板热解行为以及相应的气体产物。分析了线路板在冲击破碎过程中有害气体的迁移规律和产生机理。研究表明印刷电路板破碎过程中受冲击作用的局部区域, 温度急剧升高, 可达到250℃以上, 发生了复杂的热解反应。印刷电路板热解过程中, 非溴化树脂发生O—CH₂, C—C, C—N键断裂, 生成苯酚和芳香/脂肪醚; 环氧树脂溴化部分热解发生C—Br, C—C, N—CH₂, O—CH₂键的断裂, 产生1, 2-溴苯酚。

关键词: 电子废弃物; 印刷电路板; 热解; 破碎; 环氧树脂

中图分类号: TD 921 **文献标识码:** A

Research on the Gas from Pyrolysis During Crushing of Discarded Printed Circuit Boards

DUAN Chen-long¹, ZHAO Yue-min², WEN Xue-feng³, YE Jin-ling², WANG Quan-qiang²

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China;

3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to solve the problem of secondary pollution during crushing of discarded printed circuit boards (PCB), pyrolysis behavior and corresponding pyrolysis products of discarded PCB were measured using TG-FTIR analysis system. The mechanisms of transport and generation of irritant gas formed during crushing of PCB were analyzed. Research results show that the local temperature of PCB rapidly increases due to impacting and reaches over 250℃ during crushing, and a related theory explaining the pyrolytic transformation is discussed. O—CH₂, C—C, C—N bonds in the non-brominated part of the epoxy resin fragment to produce phenol and aromatic/aliphatic ethers. In addition, C—Br, C—C, N—CH₂, O—CH₂ bonds in the brominated part of the epoxy resin cleave to make 1, 2-bromophenol.

Key words: electronic scrap; printed circuit boards; pyrolysis; crushing; epoxy resin

随着高新技术的迅猛发展, 电子产品更新换代的周期越来越短, 由此而产生的电子废弃物每年更是以18%的速度增长, 成为世界上增长最快的垃圾^[1]。因此, 开展电子废弃物资源化研究具有十分

重要的意义。电子废弃物资源化研究的内容很广泛, 其中废弃电路板的资源化研究是重点和难点。废弃电路板的资源化研究始于上世纪60年代末, 当时美国矿业局尝试从废弃军事设备(包含废

收稿日期: 2005-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50574094); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20030290015)

作者简介: 段晨龙(1978-), 男, 内蒙古锡林浩特市人, 博士研究生, 从事固体废弃物处理及资源化方面的研究

E-mail: lladuan@etang.com Tel: 0516-3995505



弃电路板)中提取贵金属^[2],至今已有40多年的历史。现在主要的回收技术有化学方法(湿法浸出、火法冶炼)和物理方法(机械分选)等^[3-5]。物理方法采用拆解、粉碎、分选等处理过程实现废弃电路板资源化,具有环境友好、运行成本低和资源综合回收等优点,其金属产品可通过精炼加工进一步富集。随着废弃电路板中贵金属使用的逐渐减少和社会对环境保护的重视,废弃电路板的资源化逐渐由回收贵金属向铁磁性物质、有色金属、贵金属和稀有金属及有机物质等材料的回收转变。物理回收方法在废弃电路板资源化研究中逐渐占据主导优势^[6-8]。

破碎解离是废弃电路板机械处理技术中必不可少的环节,因为它决定着后续分离作业的效率、金属的回收率和纯度。但废弃电路板在破碎过程中产生了大量的粉尘和有害气体,恶化了工作环境。如何有效解决废弃电路板机械破碎过程中产生的二次污染问题,是当前研究的重点之一^[8-10]。为了考察废弃印刷电路板在破碎过程中产生的有害气体,应用热重-红外分析系统测定了电路板的热解行为以及相应的气体产物。通过对废弃电路板的热解分析,推断出电路板破碎过程中的化学变化,为废弃电路板破碎过程如何有效控制有害气体的释放提供了理论依据和技术支持。

1 实验方法与过程

1.1 实验方法分析

破碎过程中冲击锤连续作用于印刷线路板上,使印刷电路板局部温度升高,从而导致有毒气体的产生。由于破碎过程为开路系统,对破碎过程中产生的物质及后续产物的检测存在一定的困难,我们采用研究环氧玻纤布覆铜板(FR4)热分解机制以及卤(氯)成分在热解过程中的变化行为,对破碎过程进行模拟,从而间接推断废弃电路板的破碎热解情况。通过控制热解条件,分析印刷电路板热解生成的气体产物,考察印刷电路板热解过程中溴化环氧树脂的热分解行为,为废弃印刷电路板破碎解离过程实现无害化提供依据。

1.2 实验条件确定

资料表明^[11],样品的热解终温不同,热解过程不同,热解产物的产率也不同。表1给出了不同终温条件(200~800)下印刷电路板废弃物(颗粒尺寸8 mm × 8 mm)样品在管式加热装置中的热解实验结果。

表1 印刷线路板在不同终温下热解产物的产率
Table 1 The yield of pyrolysis production of PCB at different temperatures

| 温度 $t/$ | 200 | 300 | 400 | 600 | 800 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 固体/% | 99.67 | 64.78 | 65.79 | 64.22 | 60.51 |
| 液体/% | 0 | 14.99 | 19.42 | 20.79 | 19.63 |
| 气体/% | 0.33 | 20.22 | 14.79 | 14.99 | 19.86 |

由表1可知,热解终温为300 时气体产率相当高,但液体产率低,热解不完全;800 时,气体、液体的产率都很高,热解反应进行较彻底。此外,颗粒粒度也是影响热解反应的一个重要的因素,因为颗粒的大小影响热解过程中颗粒径向的传热传质及产物的逸出速度,从而引起产物分布不同。表2给出了相同热解终温下,颗粒大小对热解产物分布的影响^[11]。

表2 颗粒尺寸对热解产物产率的影响
Table 2 Effect of particle size on yield of pyrolysis products

| 产物 | 大颗粒/ (15 mm × 15 mm) | 小颗粒/ (8 mm × 8 mm) | 粉末/ (0.2 mm) |
|------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
| 固体/% | 64.24 | 63.34 | 57.05 |
| 液体/% | 24.23 | 19.23 | 19.28 |
| 气体/% | 11.63 | 17.43 | 23.67 |

由表2可看出,粉末颗粒的气体产率明显高于块状大颗粒。这是因为粉末状颗粒径向温度均匀,热解进行得比较彻底,挥发分几乎全部析出,而且固定碳高温下也较多地参与了还原反应,生成 H_2 、CO 等气体,使气体产量增加。

依据上述分析,确定如图1所示的实验流程:将废弃电路板破碎,取0.5~0.074 mm 和小于0.074 mm 物料各2 g 左右置于石英样品舟中,然后放入石英管中加热。加热采取程序升温,升温速率15 /min,温度范围为室温至800 。实验中通入流量为200 mL /min,纯度为99.9% 的氮气作为载气,温度升高到设定值后,系统恒温30 min,再冷却2 h。石英管出口连接冷凝装置收集高沸点液。

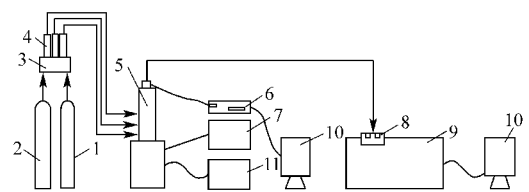


图1 废弃电路板的热重-红外分析系统

Fig. 1 The TG-FTIR analysis system of discarded PCB
1. 氮气罐; 2. 氧气罐; 3. 气流控制阀; 4. 气体流量计;
5. 热重; 6. 温控系统; 7. 传感器; 8. 热重-红外接口;
9. 红外光谱仪; 10. 数据记录系统; 11. 冷却系统

体和焦油产物,低沸点气体产物用气袋收集,固体残渣从样品舟中收集

2 结果与讨论

2.1 热解过程分析

样品在热解过程中,进行TG-FTIR同步跟踪测试以观测样品的失重情况。应用傅立叶红外光谱仪同步分析不同阶段的热解气体产物的主要成分。图2和图3分别为小于0.074 mm和0.5~0.074 mm印刷线路板的热解失重曲线。从图中可得,在氮气条件下,样品在热天平中260~390 °C温度范围内存在一个剧烈的失重阶段。热失重(TG)试验中,失重质量分布情况:约30%的样品在260~390 °C温度范围内分解;约10%的样品在390~1000 °C之间缓慢分解;残余质量为60%左右。

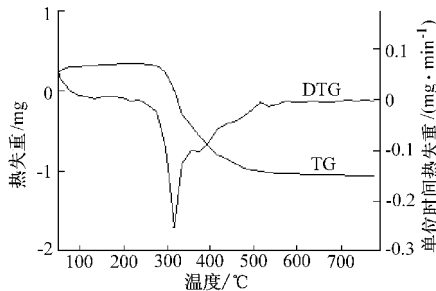


图2 < 0.074 mm 物料热重曲线

Fig. 2 The TG curves of < 0.074 mm particles

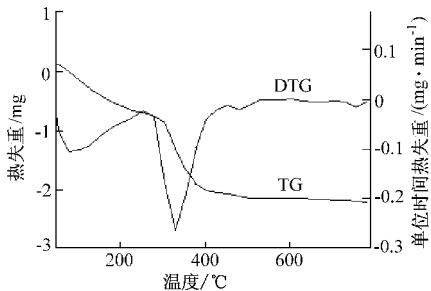


图3 0.5~0.074 mm 物料热重曲线

Fig. 3 The TG curves of 0.5~0.074 mm particles

2.2 热解产物分析

图4是FR-4典型红外光谱图,图5是250 °C时小于0.074 mm废弃电路板热解气体产物的FTIR光谱图^[8]。从图5可见,气体产物主要由CO₂和CO(2400~2100 cm⁻¹吸收峰),H₂O(1700~1500 cm⁻¹,3700~3400 cm⁻¹吸收峰),烃类(3200~2800 cm⁻¹)组成。此外在1650~1450 cm⁻¹之间的谱带表明苯环的骨架振动,800~700 cm⁻¹之间的谱带表明苯取代物的存在。通过分析可以推断溴化物从高(低)溴化环氧树脂中释放的途径为图6所示。

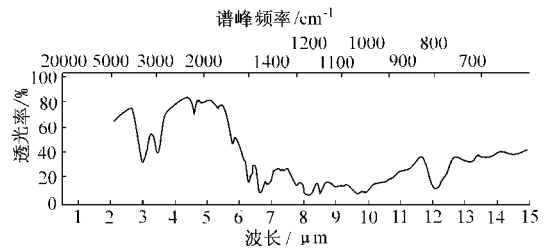


图4 FR-4典型红外光谱图

Fig. 4 The infra-red spectrogram of FR-4

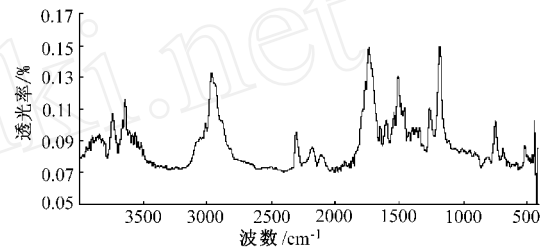


图5 250 °C时废弃电路板燃烧析出物质的红外光谱

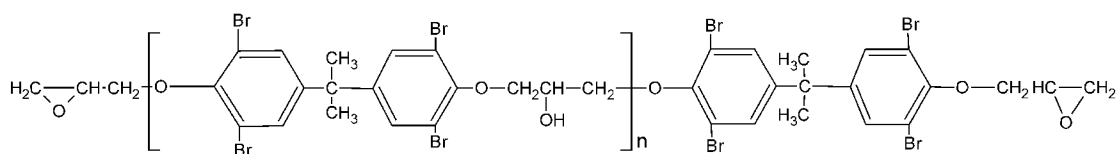
Fig. 5 The infra-red spectrogram of pyrolysing discarded PCB at 250 °C

2.3 讨论

根据溴化环氧树脂的化学结构和实验结果并参照文献[12-13],可以推断: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解过程中发生O—CH₂、C—C、C—N键断裂,从而生成苯酚和芳香/脂肪醚,环氧树脂溴化部分在热分解中产生1,2-溴苯酚,而且脂肪链上包含1或2个溴原子的芳香/脂肪链,证明C—Br、C—C、N—CH₂、O—CH₂键在热解过程中发生了断裂。可以看出,印刷电路板热解试验气体产物成分复杂。这些产物,一部分是线路板本身在高温(高于250 °C)下发生热解反应生成;另一部分是由于印刷电路板制造过程中的一些有机溶剂在不太高的温度区(低于100 °C)从基板上挥发,而后在高温区发生热分解反应所致。印刷电路板表现出了比较明显的热不稳定性。

在印刷电路板破碎过程中,如果冲击速度较高,使局部温度达到250 °C左右,废弃电路板中含溴环氧树脂将会发生部分热解。同时线路板制造过程中的固化剂及促进剂等有机物质受热挥发或分解,这些有机气体与破碎产生的粉尘随气流排出破碎腔,从而造成环境二次污染。因此,在破碎操作单元中一方面可以通过调节操作参数,减小或者防止破碎热解的发生,比如适当降低冲击速度,采取液氮冷冻处理等方式,另一方面可以采取通风或对有害气体进行吸附、吸收处理,从而避免环境污染。

高溴化环氧树脂化学结构式为:



低溴化环氧树脂化学结构式如图6所示.

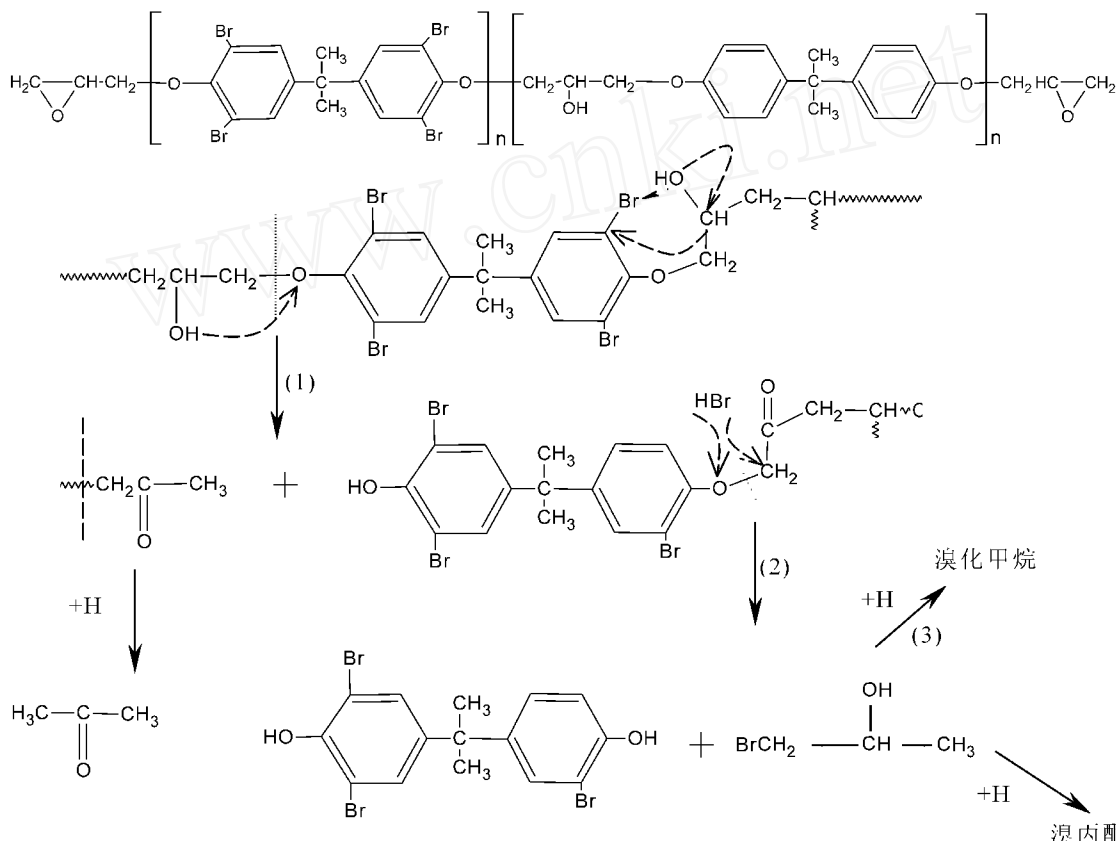


图6 溴化物从溴化环氧树脂中释放途径

Fig 6 The releasing methods of bromide from ethoxyline resin

3 结论

1) 印刷电路板破碎过程中受冲击作用的局部区域, 温度急剧升高, 可达到250 以上, 发生复杂的热解反应

2) 印刷电路板热解过程中, 非溴化树脂发生 O—CH₂, C—C, C—N 键断裂, 生成苯酚和芳香/脂肪醚, 环氧树脂溴化部分热解发生 C—Br, C—C, N—CH₂, O—CH₂键的断裂, 产生1,2溴苯酚

3) 在线路板破碎环节中, 可通过适当降低冲击速度或采用低温深冷破碎、湿法破碎等处理方式减小或防止破碎过程中热解的发生, 同时可对有害气体进行吸附或吸收处理, 避免环境污染

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[R] 2002

[2] Drage D J. Method and apparatus for crushing and separating scrap material[P] U. S. Patent: 3885744, 1975-07-27.

[3] Brandl H, Bosshard R, Wegmann M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi [J]. Journal of Hydrometallurgy, 2001, 59(2-3): 319-326

[4] Rubenstein, Julius Method of processing and recovery of electronic and electric scrap [P] U. S. Patent 5547134, 1996-08-20

[5] Cui Jirang, Forsberg Eric Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 99 (3): 243-263

[6] 段晨龙, 何亚群, 王海锋, 等 阻尼式脉动气流分选机装置分选机理的基础研究[J]. 中国矿业大学学报,

- 2003, 32(6): 725-728
- Duan C L, He Y Q, Wang H F, et al Separation mechanism of passive pulsing air classifier[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(6): 725-728
- [7] 何亚群,王海锋,段晨龙,等. 阻尼式脉动气流分选装置的流场分析[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(5): 574-578.
- He Y Q, Wang H F, Duan C L, et al Numerical simulation of airflow patterns within passive pulsing air classifiers [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005, 34(5): 574-578
- [8] 温雪峰 物理法回收废弃电路板中金属富集体的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学化工学院, 2004
- [9] 叶瑾玲 废弃印刷电路板的低温破碎的基础研究[D]. 徐州: 中国矿业大学化工学院, 2005
- [10] Zhao Y M, Wen X F, Li B B, et al Recovery of copper from waste printed circuit board[J]. Journal of Minerals & Metallurgical Processing, 2004, 21(2): 99-102
- [11] 孙路石,陆继东,曾丽,等. 溴化环氧树脂印刷线路板热解产物的分析[J]. 华中科技大学学报, 2003, 31(8): 50-52
- Sun L S, Lu J D, Zeng L, et al Analysis of the products from pyrolysis of brominated epoxy printed circuit board[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2003, 31(8): 50-52
- [12] Bockhom H A, Homung U. Dehydrochlorination of plastic mixture [J]. Anal Appl Pyrol, 1999, 49(1): 97-106
- [13] Blazso M, Czegeny Z. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electric scrap studied by analytical pyrolysis [J]. Anal Appl Pyrol, 2002, 64(2), 149-261.

(责任编辑 骆振福)

(上接第729页)

- [5] Nemati N, Harrison S T L, Hansford G S, et al Biological oxidation of ferrous sulphate by Thiobacillus ferrooxidans: a review on the kinetic aspects [J]. Biochem Eng J, 1998, 1: 171-190
- [6] Manisha G D, Anushree M, Pradip K. Bidesulphurization of Indian (Assam) coal using thiobacillus ferrooxidans (ATCC 13984) [J]. Energy Conversion & Management, 2000, 41: 375-388
- [7] Karamanev D G, Nikolov L N, Matarkova V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions [J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 341-346
- [8] Anders B, Jensen W. Ferrous sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans: a review [J]. Process Biochemistry, 1995, 30(3): 225-236
- [9] Helmut T. Direct versus indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 177-185
- [10] Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelectron spectroscopic studies of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 4667-4679
- [11] Stott M, Watling H, Fransmann P, et al The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10): 1117-1127.

(责任编辑 骆振福)