

资源回收

废线路板等温热解实验研究

李冲 徐小锋 黎敏 霍芊羽

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 利用管式热解炉在氮气保护气氛下进行废线路板等温热解研究,考察了热解温度、保温时间对废线路板热解率及热解产物的影响规律,分析了热解产物中溴元素分布规律。实验结果表明:在热解温度为700℃、热解时间40 min条件下,废线路板可进行充分热解,热解率达到97.74%,固、液、气产物产率分别为72.67%、15.51%、11.82%,此时溴元素在固、液、气产物中的分布比例为15.02%、5.72%、79.26%。

[关键词] 废线路板;等温热解;热解率;热解油;溴;管式热解炉

[中图分类号] TN41

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2022)01-0001-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.001

0 前言

随着中国电子信息产业高速发展,电子产品推陈出新,伴随大量废线路板产生。线路板是由溴化环氧树脂粘结玻璃纤维和铜箔所形成的热固型复合材料,有价金属成分占比约40%,是普通矿物中金属品位的几十至上百倍,具有很高的回收价值^[1]。同时废电路板也被定义为工业危废,其所含的大量重金属、聚氯乙烯和溴化阻燃剂等有害物质,如果处理不当会造成环境污染。因此,废线路板的合理处置和资源回收对缓解社会资源及环境保护意义重大。国内外学者针对废线路板处置技术进行了大量研究,采用机械处理技术、焚烧法、火法冶金技术、湿法冶金技术和生物冶金技术等方法^[2],对废线路板中的有价金属进行充分回收,但对于废线路板中经济价值较低的玻璃纤维和环氧树脂研究较少,废线路板处置对环境造成的二次污染仍不可避免。

热解技术对于处理有机高分子材料具有减量化、无害化和资源化的明显优势,近年来被广泛应用于废线路板的实验研究。例如,刘维^[3]、孙路石^[4]等进行了废线路板热解反应动力学研究;彭绍洪^[5]、王小玲^[6]、CHIEN^[7]等研究了热解过程中溴的迁移规律;王铭华^[8]利用流化床进行了废线路板处理探索实验研究;龙来寿^[9]等在固定床中研究了热解条件对废电路板真空热解规律的影响;李红军^[10]、丘克强^[11]等对废线路板热解产物做了系统分析。虽然国内外针对废线路板热解做了大量的理论研究和工程实践,但多处于实验室阶段,尚未可见工业化报道。

在先前实验研究^[12]中,利用回转式移动床热解炉对线路板进行热解,中心轴螺旋叶片搅拌作用大大增加了热解反应速率。本文在前期工作基础上,利用自行设计的固定床管式热解炉,在氮气保护气氛下进行废线路板等温热解实验,考察不同热解条件对废线路板热解率及热解产物产率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用废线路板为线路板生产过程中所产的不良废板,类型为FR-4环氧树脂版废线路板,主要成分为双酚A溴化环氧树脂、玻璃纤维、无机填料及铜箔,其元素分析和工业分析结果见表1和表2。

[收稿日期] 2021-10-12

[基金项目] 国家重点研发计划资助项目“废线路板低温热解协同自热回用技术”(2018YFC1902504)

[作者简介] 李冲(1988—),男,辽宁鞍山人,博士,工程师,主要从事工业废弃物开发利用工作。

[引用格式] 李冲,徐小锋,黎敏,等.废线路板等温热解实验研究[J].有色冶金节能,2022,38(1):1-5.

实验原料厚度为 5 mm, 破碎至粒度 20 mm × 20 mm 左右待用。

表 1 废线路板元素分析

成分	C	H	O	Si	Ca	Br	Al	Cu	Mg	Sn	Pb	Ti	Fe
含量	20.14	2.00	29.24	17.22	7.66	9.91	4.28	7.16	1.59	0.14	0.12	0.26	0.28

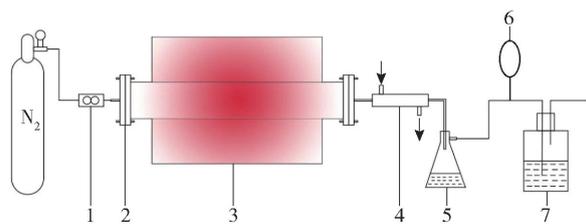
表 2 废线路板工业分析

项目	Mad	Ad	FCd	Vd	Q/kcal·kg ⁻¹
数值	0.21	57.24	12.65	29.90	2423.51

注: Mad - 空气干燥基水分; Ad - 灰分; FCd - 固定碳; Vd - 挥发分

1.2 实验装置与方法

热解实验装置示意图如图 1 所示。将热解炉以 10 °C/min 的升温速率加热到指定实验温度, 同时以 400 mL/min 的流量通入氮气, 排出热解炉内空气, 确保实验在无氧环境中进行。称取废线路板 60 g 置于刚玉瓷舟内, 然后在室温下直接放入炉膛中心处, 炉温快速升高至指定温度后开始计时, 保温至指定时间后高温取出, 热解渣隔绝空气冷却, 热解油用收油瓶收集, 热解气由气袋收集。

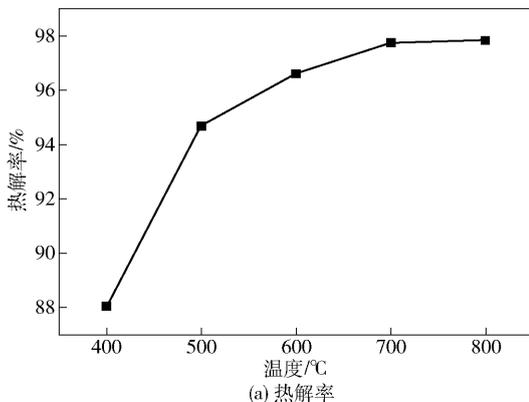


1 - 流量计; 2 - 密封法兰; 3 - 管式热解炉; 4 - 冷凝管; 5 - 收油瓶; 6 - 气袋; 7 - 碱液吸收瓶

图 1 热解实验装置示意图

1.3 分析方法

采用日本岛津公司 GCMS-QP2010 型气质联用仪对热解油及热解气进行物相组成定性分析; 采用微库仑总氯总硫分析仪测定热解渣及热解油中的溴含量, 每个样品测定 3 次, 取平均值; 用碳硫分析仪



(a) 热解率

及 ICP 软件分析热解渣中的主要成分含量。待热解产物冷却到室温后, 分别称量热解渣和热解油的重量, 热解气的重量由物料平衡计算求得。废线路板等温热解产物的产率分别由式(1)~(3)计算求得, 热解率按式(4)计算求得。

$$\eta_{s1} = \frac{m_{s1}}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_L = \frac{m_L}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_g = \frac{m_g}{m_0} \times 100\% = \frac{m_0 - m_{s1} - m_L}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

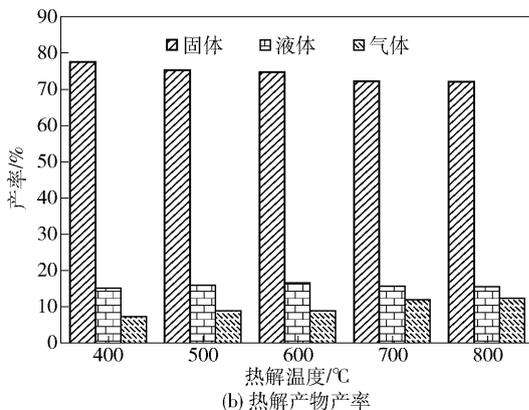
$$X = \frac{m_0 - m_{s1}}{m_0 - m_{s2}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, η_{s1} 、 η_L 、 η_g 分别为固体、液体、气体产率, %; m_0 为原料初始质量, g; m_{s1} 为热解固体残渣质量, g; m_L 为热解油质量, g; m_g 为热解气质量, g; X 为热解率, %; m_{s2} 为破碎后的热解残渣在 700 °C 无氧环境下再次热解 60 min 所得固体混合物的质量, g。

2 实验结果及讨论

2.1 热解温度对废线路板热解率及热解产物产率影响

热解温度决定了热解反应过程, 从而导致不同的热解率及固、液、气体产物产率分布。本实验考察了在热解时间 60 min 下, 不同热解温度对废线路板热解率及热解产物产率的影响, 其结果如图 2 所示。

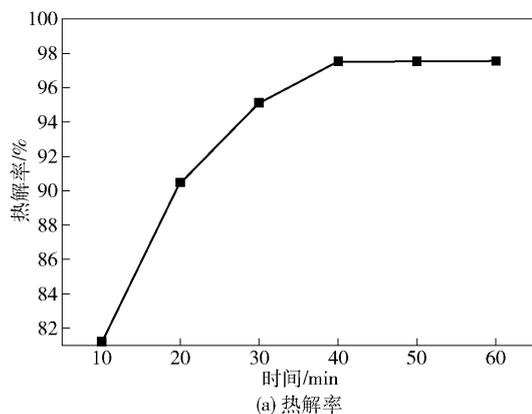


(b) 热解产物产率

图 2 热解温度对废线路板热解率及热解产物产率的影响

由图2可知,废线路板在温度400℃下热解率仅为88.04%;随着温度升高,热解率不断增加;到700℃时,热解率达到极限值97.74%,此时固、液、气体产物产率分别为72.26%、15.74%、11.99%;继续增加热解温度到800℃,热解率增长不明显。

热解固体产物产率随着温度升高逐渐降低。在温度700℃时,废线路板热解率达到极值,此时固体产物产率达到最小,进一步升高温度,固体产物产率无变化。液体产物产率随着温度升高逐渐增加,在温度600℃时,液体产率达到最大值16.52%,继续升温,液体产率下降。同样,气体产物产率随着温度升高不断增加,其原因是温度高于600℃后,高温使



部分热解挥发分发生二次裂解,大分子有机物再次分解成小分子气体,而在冷却过程中小分子气体不冷凝,呈气态形式逸出。

2.2 热解时间对废线路板热解率及热解产物产率影响

在热解温度700℃下,不同的保温时间对废线路板热解率及热解产物产率分布的影响如图3所示。

由图3可知,随着热解时间增加,热解率逐渐变大,固体产物产率逐渐降低,液体和气体产物产率逐渐升高;当热解时间为40 min时,热解率达到极值97.74%,此时固、液、气体产物产率分别为72.67%、15.51%、11.82%;进一步增加热解时间,热解率及固、液、气体产物产率基本保持不变。

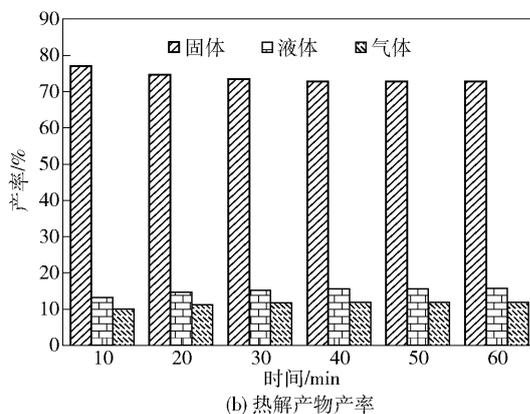


图3 保温时间对热解率及热解产物产率的影响

热解时间控制热解反应程度,从而影响热解率及热解产物产率分布。本实验中,当保温时间小于40 min时,原料中仍有大量有机物残留,热解反应尚未完成;当保温时间延长至40 min时,热解反应基本完成,热解率及固、液、气体产物产率接近极值,继续增加保温时间对实验结果影响不大。

3 热解产物组分分析

3.1 固体产物分析

表3为废线路板不同热解温度下所得固体产物的成分分析。随着热解温度升高,反应程度不断提高,碳、溴元素含量降低,同时高温下低熔点金属铅、

表3 固体产物元素分析

样品	C	O	Si	Ca	Br	Al	Cu	Mg	Sn	Pb	Ti	Fe
原料	20.14	29.24	17.22	7.66	9.91	4.28	7.16	1.59	0.14	0.12	0.26	0.28
400℃	8.91	30.96	20.19	12.34	5.69	6.84	10.97	2.42	0.52	0.41	0.38	0.37
500℃	7.09	35.32	20.68	11.03	4.39	7.12	11.02	2.12	0.30	0.33	0.29	0.31
600℃	6.77	31.71	21.53	13.70	2.14	7.73	12.93	2.61	0.15	0.14	0.28	0.31
700℃	7.44	31.47	21.71	13.46	2.06	7.59	12.78	2.67	0.12	0.05	0.31	0.34
800℃	6.25	31.38	22.18	14.11	1.75	7.98	13.32	2.30	0.08	0.03	0.31	0.31

锡含量也同样降低,剩余硅、钙、铝、铜等金属含量则相应提高。废线路板热解固体产物的金属品位高,产物中残碳可以作为冶炼还原剂及燃料,二氧

化硅、氧化钙及氧化铝等可用于熔剂造渣,是良好的冶金原料,同时脱除有机物减轻了后续烟气处理成本。

3.2 热解油分析

图4为不同热解温度所得的热解油GC/MS图,对应的热解油组分及体积分数含量见表4。热解油主要成分有酚类化合物、烷氢类化合物、含溴类化合物、呋喃类化合物以及酮、酸、醛、酯、醇类化合物,化学组成复杂。热解温度为400~700℃时得到的液体产物的组分基本相似,但含量稍有变化。随着热解温度升高,烷氢、呋喃、酸、酮、醇类、含溴类化合物含量逐渐降低,炔、烯类化合物含量逐渐增加。

3.3 热解气分析

热解气体产物成分组成见表5,不同热解温度所得气体组分大致相同,但组分含量略有不同。气

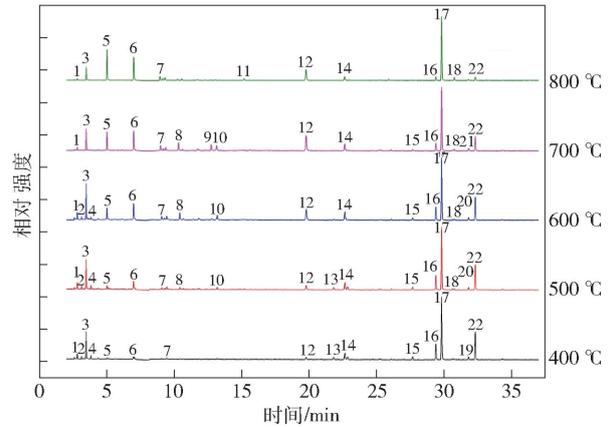


图4 不同热解温度所得热解油GC/MS图

表4 不同热解温度所得热解油组分及体积分数

序号	组分	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
1	溴甲烷	1.87	2.04	2.09	0.87	0.61
2	3-环己烯-1-甲醛	0.95	1.13	0.72	—	—
3	丙酮	11.33	11.25	11.33	7.38	5.13
4	1-溴-丙烷	1.45	1.49	0.86	—	—
5	1,5-己二炔	0.48	1.40	4.09	7.12	13.90
6	2-甲基-1,5-己二烯-3-炔	1.35	3.28	6.51	8.18	11.72
7	5-甲基-1,6-七烯-3-炔	0.53	2.12	3.28	4.50	5.52
8	7,7-二甲基-1,3,5-环庚烯	—	1.26	3.08	3.32	—
9	1,3,5,7-环辛四烯	—	—	—	2.97	—
10	异丙基甲苯	—	0.99	2.04	2.47	—
11	溴苯	—	—	—	—	1.01
12	3-羟基苯乙炔	1.46	2.93	6.76	10.67	9.42
13	2-烯丙基苯酚	1.62	1.72	—	—	—
14	3-甲基苯并呋喃	6.72	6.08	4.68	4.29	2.70
15	1-[4-(1-甲基-2-丙烯基)苯基]-乙酮	1.84	1.57	1.02	0.58	—
16	4-溴苯酚	8.68	7.22	5.72	3.47	2.02
17	氨基甲酸苯酯	37.03	33.43	28.92	30.76	38.14
18	3-甲基苯酚	—	0.20	0.44	0.71	1.6
19	4-甲基苯甲醇	1.56	—	—	—	—
20	3-(3-羟基苯基)丙酸	—	1.03	0.97	—	—
21	2,3-二甲基-苯酚	—	—	—	1.02	—
22	3-(1-甲基乙基)-苯酚	14.85	12.31	9.79	5.88	2.39

体产物中含有大量甲烷、乙烯、乙烷等气体能源,热值高、回收利用价值大;同时气体产物中还含有溴甲烷有害酸性气体,对燃烧尾气处理系统要求较高。

3.4 热解产物溴含量分析

图5为不同热解温度下热解产物溴含量分布。随着温度升高,溴在固体、液体中溴含量逐渐降低,在气体中含量逐渐升高。在最佳热解温度700℃、热解时间40min条件下,溴元素在固、液、气产物中的分布分别为15.02%、5.72%、79.26%。

4 结论

1)废线路板等温热解最佳温度为700℃,最佳热解时间为40min,此时废线路板热解率高达97.74%,固、液、气体产物产率分别为72.67%、15.51%、11.82%,溴元素对应在固、液、气产物中的分布为15.02%、5.72%、79.26%。

2)废线路板热解固体产物金属品位高,是良好的冶金原料;液体产物含有酚、烷氢、呋喃、酮、酸、

表5 热解气体产物主要成分 %

组分	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
甲烷	40.48	26.55	30.51	29.74	30.14
二氧化碳	21.05	19.53	14.95	14.25	12.49
乙炔	1.21	1.15	0.84	0.15	0.68
乙烯	13.14	14.21	12.41	11.31	12.51
乙烷	16.25	17.24	12.59	12.59	14.03
氢氰酸	1.23	1.06	0.94	0.76	0.85
溴代甲烷	5.17	6.07	6.11	6.15	7.23
1-丙烯	1.23	12.85	18.08	18.09	16.75
丙烷	0.24	1.34	3.57	6.96	5.32

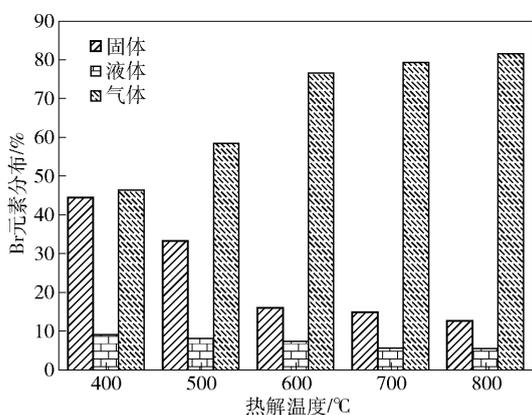


图5 不同热解温度下热解产物溴含量分布

醛、酯、醇类等多种化合物,化学组成复杂;气体产物含有大量可燃性气体,可进行燃烧回收热能。

[参考文献]

[1] 刘平,彭晓春,杨仁斌,等. 国外电子废弃物资源化概

述[J]. 再生资源与循环经济,2010,3(2):41-44.

[2] 刘咏,刘静欣,郭学益. 电子废弃物处理技术研究进展[J]. 金属材料与冶金工程,2014,42(02):44-49.

[3] LIU Wei, XU Jiaqi, HAN Junwei, et al. Kinetic and mechanism studies on pyrolysis of printed circuit boards in the absence and presence of copper [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019.

[4] 孙路石,陆继东,曾丽,等. 印刷线路板热分解动力学特性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2001(12):40-42.

[5] 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[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(10):15-19.

[6] 王小玲,赵增立,李海滨,等. 印刷线路板热解过程中溴的迁移实验研究[J]. 环境工程学报,2011,5(6):1375-1380.

[7] CHIEN Y C, WANG H P, LIN K S, et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes [J]. Chemosphere, 2000, 40(4):383-387.

[8] 王铭华,郭庆杰,刘宝勇,等. 废弃电路板塑料颗粒流化床热解实验研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(2):238-243.

[9] 龙来寿,孙水裕,钟胜,等. 热解条件对废电路板真空热解规律的影响[J]. 环境科学学报,2009,29(5):1004-1010.

[10] 李红军,孙水裕,龙来寿,等. 废印制线路板真空热解产物分析[J]. 化工环保,2009,29(6):567-570.

[11] 丘克强,吴倩,湛志华. 废弃电路板真空热解产物特性分析[J]. 功能材料,2009,40(3):515-518.

[12] 徐小锋,李冲,黎敏. 废线路板回转式低温热解实验研究[J]. 中国有色冶金,2021,50(4):7-12.

Experimental Study on Isothermal Pyrolysis of Waste PCB

LI Chong, XU Xiao-feng, LI Min, HUO Qian-yu

Abstract: Isothermal pyrolysis of waste PCB (printed circuit board) was studied by using tubular pyrolysis furnace under nitrogen protective atmosphere to explore the law of effect of pyrolysis temperature and holding time on pyrolysis rate and pyrolysis products of waste PCB, and analysis was made for the pattern of distribution of bromine in pyrolysis products. The results of the experiment show that the waste PCB can be fully pyrolyzed at the temperature of 700 °C with a pyrolysis time of 40 min. The waste PCB can be fully pyrolyzed with a pyrolysis rate of 97.74%, and the solid, liquid and gas product yields are 72.67%, 15.51% and 11.82% respectively, and the distribution proportion of bromine in the solid, liquid and gas products are 15.02%, 5.72% and 79.26%, respectively.

Key words: waste printed circuit board; isothermal pyrolysis; pyrolysis rate; pyrolysis oils; bromine; tubular pyrolysis furnace