

试验研究

废线路板等温热解能耗试验研究

李 冲, 宋珍珍, 崔 沐, 王晓丹, 徐小锋, 黎 敏

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 本文利用自行设计的管式热解炉进行废线路板等温热解实验,选择高精度电表及特殊的时间统计方法来提高测量精度,以精准获得废线路板热解能耗,试验结果表明:采用秒表记录热解过程中高精度电表每跳动0.01 kW·h所需时间,可以进一步提高测量精度,使其与废线路板热解能耗在同一数量级,减小误差至3%以内;废线路板单位热解反应热随温度升高而增大,最佳热解温度700℃时单位热解反应热为854.34 kJ/kg,随温度升高,热解反应耗时逐渐减少;热解所得热解气热值完全可满足线路板热解反应所需热量,若提高热解炉床能力,可实现废线路板热解完全自热。

[关键词] 废线路板;等温热解;热解能耗;自热回用;测量精度

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0123-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.019

随着中国电子信息产业高速发展,电子产品推陈出新,产生大量废线路板。线路板是热固型复合材料,主要由溴化环氧树脂黏结玻璃纤维和铜箔形成,有价金属成分占比约40%,是普通矿物中金属品位的几十倍至上百倍,具有很高回收价值^[1]。同时废电路板也被定义为工业危废,其中含有大量重金属、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,其中包括机械处理技术、焚烧法、火法冶金技术和湿法冶金技术、生物冶金技术等^[2],对废线路板中有价金属进行了充分回收,但对于经济价值较低的玻璃纤维和环氧树脂研究较少。

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试验研究^[3]。LIU Wei等^[4]、孙路石等^[5]进行了废线路板热解反应动力学研究;彭绍洪等^[6]、王小玲等^[7]、Chien等^[8]研究了热解过程中溴的迁移规律;王铭华等^[9]利用流化床进行了废线路板探索试验研究;龙来寿等^[10]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;李红军等^[11]、丘克强等^[12]对废线路板热解产物做了系统分析。诸多研究集中在热解机理分析、工艺探索和热解脱溴,对废线路板热解能耗及经济效益鲜有研究。郭晓娟等^[13]利用固定床热解炉测量废线路板热解能耗,相对于处理量为几十克的废线路板,其所用测量精度为0.1 kW·h的电表相对偏大,易造成较大误差。

本试验利用自行设计的管式炉热解装置测量废线路板热解能耗,选择高精度电表及特殊的时间统计方法,将测量精度进一步提高,从而实现废线路板热解能耗精准测量,为废线路板热解工艺设计及热解炉选择提供精准基础数据。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用废线路板为线路板生产过程中所产生

[收稿日期] 2022-05-26 [修订日期] 2022-06-29

[录用日期] 2022-07-03 [出版日期] 2022-08-28

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

[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)。

[引用格式] 李冲,宋珍珍,崔沐,等.废线路板等温热解能耗试验研究[J].中国有色冶金,2022,51(4):123-128.

的不合格废板,类型为 FR-4 环氧树脂板,厚度为 5 mm。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如表 1 和表 2 所示。

表 1 废线路板元素分析

Table 1 Elemental composition of waste printed circuit board %

成分	C	H	O	N	S	Br	Cu	Sn	Ca	Si	Al
含量	19. 82	2. 18	24. 63	0. 70	0. 38	9. 53	29. 56	2. 13	2. 42	7. 63	1. 02

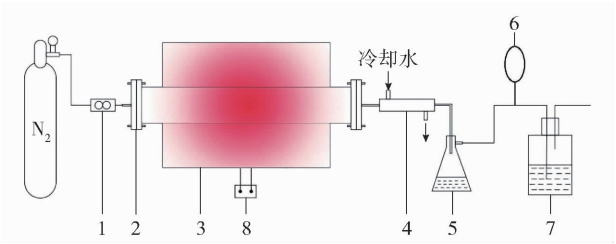
表 2 废线路板工业分析

Table 2 Industrial analysis of waste printed circuit board

分析项	空气干燥基水分(Mad)/%	干燥基灰分(Ad)/%	固定碳(FCd)/%	干燥基挥发分(Vd)/%	发热量(Q)/Kcal·kg ⁻¹
数值	0. 21	57. 24	12. 65	29. 90	2423. 51

1.2 试验装置

热解试验装置示意如图 1 所示。该装置为自行搭建,管式热解炉为合肥科晶所产型号为 GSL-1700X-S 的带程序温控电阻炉,功率为 2.5 kW。热解过程有氮气作为保护气氛,热解油和热解气由装置 5 收油瓶和装置 6 气袋进行收集化验。装置 8 为电表,测量精度为 0.01 kW·h,用于测量热解炉总体能耗,并以此为依据分析获得热解能耗。



1-流量计;2-密封法兰;3-管式热解炉炉体;4-冷却管;5-收油瓶;6-气袋;7-碱液吸收瓶;8-电表

图 1 废线路板管式热解炉示意

Fig.1 Schematic diagram of waste circuit board tubular pyrolysis furnace

1.3 试验方法

试验所用原料为环氧树脂板,所用坩埚为高纯石英坩埚,具体试验过程如下所述。

1)测量热解炉空载条件下的散热损失。将管式热解炉以 10 ℃/min 的速率从室温升至指定温度,升温的同时通入流量为 300 mL/min 氮气充满炉管形成惰性气氛,待炉温升到指定温度 30 min 后开始读取电表读数,并用秒表记录每跳动 0.01 kW·h 所用时间,直到记录 10 个相邻 0.01 kW·h 能耗时间差小于1 s 的时间,计算此时单位时间热损失,即为此温度下热解炉散热损失。

2)测试试验方法准确性。将高纯空石英坩埚在高温下缓慢放入炉管内,迅速关闭法兰,期间持续记录单位能耗所用时间,通过对比石英升高指定温度理论能耗与实际能耗差值确定试验方法的准确性。

3)废线路板等温热解能耗测量。取出空坩埚,关闭法兰,待热解炉再次达到热平衡后放入装满废线路板的坩埚,记录电表每跳动 0.01 kW·h 所需时间直到热解炉再次热平衡。

此试验方法在高测量精度 0.01 kW·h 电表基础上,利用秒表记录每增加 0.01 kW·h 所用时间,使测量精度进一步提高,测量单位能耗与废线路板热解能耗在同一数量级。

1.4 能耗分析

将放试样前后的电表读数分别记为 W_1 、 W_2 ,线路板热解过程的总能耗记为 Q_a ,则 Q_a 包括 3 部分,表达式见式(1)。

$$Q_a = Q_1 + Q_2 + Q_3 \tag{1}$$

式中: Q_a 为总能耗,kJ, $Q_a = W_2 - W_1$; Q_1 为电阻炉散热损失,kJ; Q_2 为石英坩埚升温吸热,kJ; Q_3 为线路板热解需热量,包括物料升物理温吸热及热解反应热,kJ。

2 试验结果及讨论

2.1 热解炉散热损失 Q_1

热解炉散热损失随温度变化而变化,当空烧炉子时,加热炉子至某一温度下,使炉温保持此温度恒定。当达到此温度初始时刻,由于炉子的热容作用,需要吸收大量热量,这时电阻炉仍然具有较大输出功率,待一定时间后,系统与外界达到了热平衡,热解炉输出功率比较稳定。此时,电阻炉的耗电量就

是此温度下电阻炉保持炉膛恒温所消耗的能量,即散热损失,通过电表读数及所对应时间就可以得到电阻炉此温度下的热损失。从 400 ~ 800 ℃,每隔 100 ℃取一个测点,待热平衡后记录电表每增加 0.01 kW·h 所消耗时间。如图 2 所示,热平衡后,单位时间热损失保持恒定,时间随电耗呈现直线增加;随着温度增加,直线斜率逐渐变小,过高的温度使单位电耗所需时间变短。

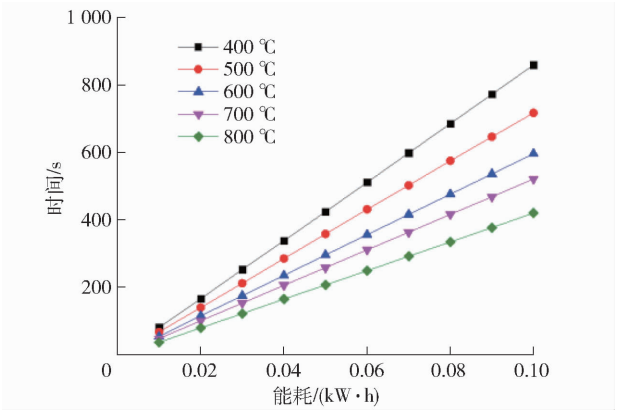


图 2 不同温度下热解炉能耗所用时间
Fig. 2 Time consumption of pyrolysis furnace at different temperatures

根据不同温度下热解炉能耗所用时间计算瞬时散热损失,即散热功率 P_t 。如表 3 所示,随着温度升高,散热所耗功率逐渐增大,将表中数据进行拟合,可得散热功率 P_t 与炉温 T 间的函数关系 $P_t = f(T)$,拟合曲线见图 3 所示。

表 3 热解炉在不同温度下克服散热所耗功率

Table 3 Power consumed by pyrolysis furnace to overcome heat dissipation at different temperatures

T	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
P_t/W	417.00	497.79	594.47	684.50	848.34

由拟合结果得拟合公式,见式(2)。

$$P_t = 245.76 + 0.27 \frac{e^{0.0022T} - 1}{0.0022} \quad (2)$$

热解炉散热损失公式见式(3)。

$$Q_1 = P_t \times t = \left(245.76 + 0.27 \frac{e^{0.0022T} - 1}{0.0022} \right) \times t \quad (3)$$

2.2 石英坩埚升温吸热 Q_2

将热解炉在空载及氮气保护下加热到指定温度,达到热平衡后放入空石英坩埚,并立即记录电表

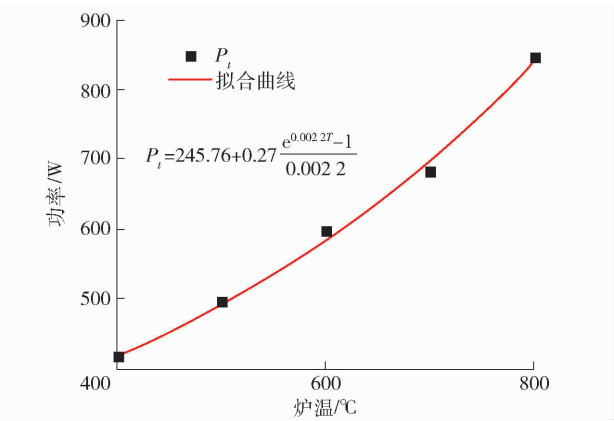


图 3 所耗功率 P_t 随炉温 T 变化
Fig. 3 Variation of consumed power P_t with furnace temperature T

每增加 0.01 kW·h 所消耗时间,当热解炉再次达到热平衡时停止记录。试验记录结果如图 4 所示,当电表能耗为 0.2 kW·h 时,不同温度下热解炉均再次达到热平衡状态。

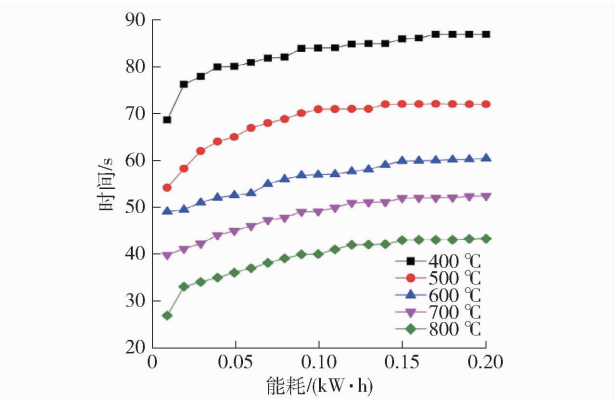


图 4 加热空坩埚时散热损失变化规律
Fig. 4 Variation law of heat loss when heating an empty crucible

统计不同温度下能耗为 0.2 kW·h 时所消耗总时间,并根据式(3)计算出不同温度下所记录总时间热解炉散热损失,其与热解炉实际能耗的差值即为石英坩埚吸热值。试验结果与纯石英坩埚理论吸热值对比如表 4 所示,不同温度下热解炉加热石英坩埚实际能耗与理论值误差小于 3%,表明用该方法测量废线路板热解能耗具有一定准确性。

2.3 废线路板热解反应热 Q_3

将热解炉空载加热到指定温度,试验条件如表 5 所示。热解炉达到热平衡后,放入装满废线路板的石

表 4 热解炉加热石英坩埚实际能耗与理论值对比

Table 4 Comparison between actual energy consumption and theoretical value of quartz crucible heated by pyrolysis furnace					
温度	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
石英坩埚重/g	82.78	82.78	84.14	82.78	82.84
实际能耗值/kJ	29.84	39.61	51.64	58.62	67.91
理论吸热值/kJ	30.01	39.68	51.53	60.11	69.70
误差/%	0.57	0.18	0.21	2.48	2.57

表 5 废线路板热解试验条件

Table 5 Pyrolysis test conditions of waste circuit board					
温度	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
石英坩埚重/g	80.84	82.28	83.98	82.24	82.84
物料重/g	131.03	127.96	130.80	119.53	136.24

英坩埚,并立即记录电表每增加 0.01 kW·h 所消耗的时间,当热解炉再次达到热平衡时停止记录,试验记录结果如图 5 所示。当电表能耗为 0.32 kW·h 时,不同温度下热解炉均再次达到热平衡状态。根据式(1)及式(3)可算出废线路板在不同温度下热解所需能耗,结果如图 6 所示。

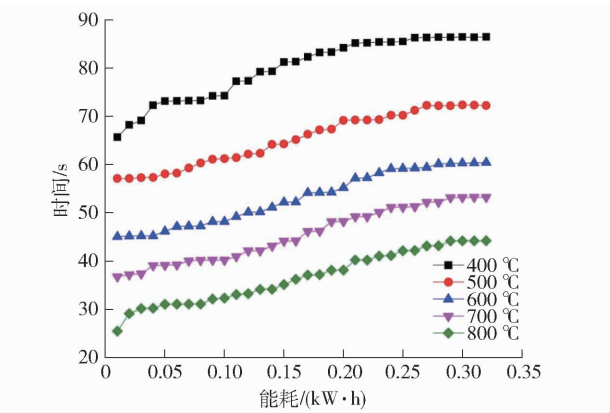


图 5 热解废线路板时散热损失变化规律
Fig. 5 Variation Law of heat loss during pyrolysis of waste circuit board

由图 6 可知,400 ℃时单位废线路板热解能耗值为 458.32 kJ/kg,随着温度升高,热解能耗值增大,800 ℃时单位废线路板热解能耗值高达 903.39 kJ/kg。温度升高使废线路板物理吸热增大,同时热解反应更加充分,部分挥发分发生二次裂解,因此所需热解反应热也随之增加,最佳热解温度

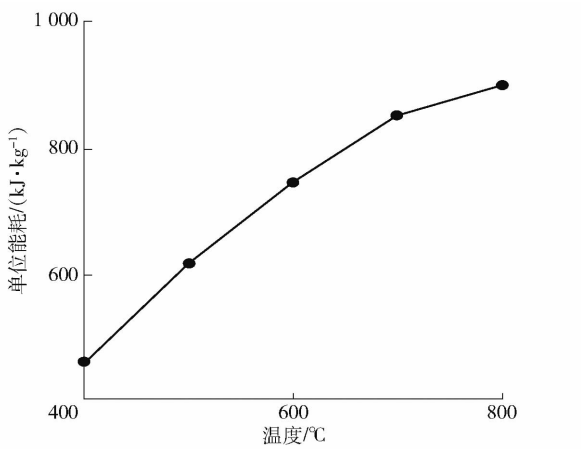


图 6 不同温度下单位废线路板热解能耗
Fig. 6 Pyrolysis energy consumption of waste circuit board at different temperatures

700 ℃时^[13],单位热解反应热为 854.34 kJ/kg。

根据图 5 中数据可以得出不同温度下废线路板热解耗时趋势,计算结果如图 7 所示,约 130 g 废线路板在 400 ℃管式热解炉中热解 26.75 min 后系统再次达到热平衡,表明在此时间内热解反应已经完成,随着温度升高热解速率增加,温度为 800 ℃时热解炉再次热平衡时间减小到 15.05 min。

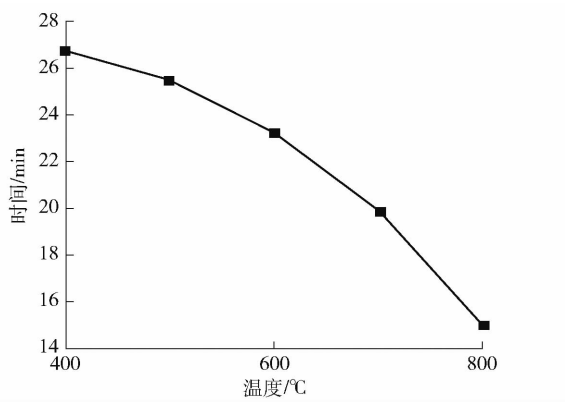


图 7 不同温度下废线路板热解耗时
Fig. 7 Pyrolysis time of waste circuit board at different temperatures

3 热解能耗分析结果

前期研究表明^[14],废线路板在 700 ℃下热解所得固、液、气体产物产率分别为 72.67%、15.51%、11.82%,其中热解油热值为 39.12×10^3 kJ/kg,根据成分百分比计算热解气热值为 29.61×10^3 kJ/kg。表 6 为 100 g 废线路板 700 ℃热解 40 min 能量数据

分析表,总电耗为 1 376. 61 kJ,其用于热解炉散热、坩埚吸热和线路板热解反应热分别为 1 231. 1 kJ、60. 10 kJ、85. 41 kJ,能耗主要用于弥补系统散热损失。100 g 废线路板热解所得热解气 11. 82 g,其燃烧热值为 350 kJ;所得热解油 15. 51 g,其燃烧热值为 463. 45 kJ。若将废线路板热解所得热解气自热回用,其热值远高于废线路板本身热解反应热,但不足以弥补系统散热损失,若增加热解炉床能力,其热解气热量势必可完全满足线路板热解系统所需热量,此时将不需依靠其他热源来维持系统热平衡,实现废线路板低温热解 100% 自热。

表 6 废线路板 700 ℃热解 40 min 能量数据
计算一览表

Table 6 List of energy data of waste circuit board
pyrolysis at 700 ℃ for 40 min

线路板 质量/ g	能耗 Q/kJ	散热 损失 Q ₁ /kJ	热解 反应热 Q ₃ /kJ	坩埚 吸热 Q ₂ /kJ	热解气 热值/ kJ	热解油 热值/ kJ
100. 0	1 376. 61	1 231. 1	85. 41	60. 10	350. 0	463. 45

4 结论

本试验利用自行设计的管式炉热解装置测量废线路板热解能耗,选择高精度电表及特殊的时间统计方法,以期废线路板热解工艺设计及热解炉选择提供精准基础数据。

1) 采用秒表记录高精度电表每跳动 0. 01 kW·h 所需时间,进一步提高测量精度,使其与废线路板热解能耗在同一数量级,测量误差小于 3%。

2) 废线路板单位热解反应热随温度升高而增大,最佳温度 700 ℃时单位热解反应热为 854. 34 kJ/kg;同时热解反应随温度升高,耗时逐渐减小。

3) 热解所得热解气热值完全可满足线路板热解反应所需热量,若提高热解炉床能力,可实现废线路板热解完全自热。

[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.
LIU Ping, PENG Xiaochun, YANG Renbin, et al. Study on the overseas electronic waste[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2010, 3(2): 41-44.

[2] 刘旸,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(2): 44-49.

LIU Yang, LIU Jingxin, GUO Xueyi. Progress of electronic waste treatment[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2014, 42(2): 44-49.

[3] 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.
LI Chong, XU Xiaofeng, LI Min, et al. Experiment study on iso-thermal pyrolysis of waste PCB[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022,38(1):1-5.

[4] 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.

[5] 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.
SUN Lushi, LU Jidong, ZENG Li, et al. Kinetic study on thermal degradation of printed circuit boards[J]. Journal of Huazhong U-niversity of Science and Technology (Natural Science Edition), 2001(12):40-42.

[6] 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.
PENG Shaohong, CHEN Lieqiang, CAI Mingzhao. Forming and scavenging of hydrogen bromide during pyrolysis of waste printed circuit boards[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(10):15-19.

[7] 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.
WANG Xiaoling, ZHAO Zengli, LI Haibin, et al. Experimental study on bromine conversion during pyrolysis of printed circuit boards[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2011, 5(6):1375-1380.

[8] Chien Y C, Wang H P, Lin K S, et al. Fate of bromine in pyroly-sis of printed circuit board wastes [J]. Chemosphere, 2000, 40(4):383-387.

[9] 王铭华,郭杰庆,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.
WANG Minghua, GUO Qingjie, LIU Baoyong, et al. Pyrolysis of scrap printed circuit boards particles[J]. Journal of Fuel Chemis-try and Technology,2009, 37(2):238-243.

[10] 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.
LONG Laishou, SUN Shuiyu, ZHONG Sheng, et al. Effect of pyrolysis conditions on vacuum pyrolysis of scrap printed circuit boards [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(5): 1004-1010.

[11] 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.
LI Hongjun, SUN Shuiyu, LONG Laishou, et al. Analysis of Vacuum Pyrolysis Products from Waste Printed Circuit Board[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(6):

- 567 – 570.
- [12] 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.
- QIU Keqiang, WU Qian, ZHAN Zhihua. The analyses of characteristics of products from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(3): 515 – 518.
- [13] 郭晓娟, 左远志, 秦贯丰, 等. 废弃印刷线路板热解能耗实验研究[J]. 节能技术, 2013, 31(3):205 – 208.
- GUO Xiaojuan, ZUO Yuanzhi, QIN Guanfeng, et al. Experimental study on pyrolysis energy consumption of waste printed circuit board[J]. Energy Conservation Technology, 2013, 31(3): 205 – 208.
- [14] 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):5.
- LI Chong, XU Xiaofeng, LI Min, et al. Experimental study on isothermal pyrolysis of waste PCB[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(1):5.

Test on isothermal pyrolysis of waste printed circuit board

LI Chong, SONG Zhen-zhen, CUI Mu, WANG Xiao-dan, XU Xiao-feng, LI Min

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The isothermal pyrolysis test of waste PCB was carried out by using a self-designed tubular pyrolysis furnace. High-precision electric meter and a special time statistical method were used to improve measurement accuracy and accurately obtain the pyrolysis energy consumption of waste PCB. The test results showed that the measurement accuracy can be further improved by using stopwatch to record the time required for high-precision ammeter to beat 0.01 kW·h in pyrolysis process, and make it in the same order of magnitude as the pyrolysis energy consumption of waste PCB so that the error can be reduced to within 3%. The unit pyrolysis heat of waste PCB increased as temperature rose. The unit pyrolysis reaction heat under the optimum pyrolysis temperature of 700 °C was 854.34 kJ/kg. And the pyrolysis time gradually decreased with the increase of temperature. The heat value of pyrolysis gas from pyrolysis can fully meet the heat required by PCB pyrolysis reaction. If the capacity of pyrolysis hearth is increased, the waste PCB can be completely self-heated by pyrolysis.

Key words: waste printed circuit board (PCB); isothermal pyrolysis; pyrolysis energy consumption; self-heat recycling; measurement accuracy

中铝几内亚铝土矿赤泥选铁综合利用工业试验成功

日前,中铝郑州有色金属研究院有限公司(以下简称郑州研究院)与广西华昇新材料有限公司(以下简称广西华昇)共同承担的中铝股份重大科技研发项目“几内亚铝土矿赤泥选铁综合利用技术开发”工业试验,经过连续运行后取得圆满成功。这标志着难以常规磁选的高铁赤泥变废为宝将成为现实。

几内亚铝土矿低温溶出赤泥中铁含量比较高,其中铝针铁矿占含铁矿物的50%以上,采用常规磁选方法无法选出。郑州研究院针对该技术难题开展了大量实验室研究,终于探索出一条新技术路线。经过一个多月的调试与试运行,该工业试验线于5月份开始正式试验。面对试验中遇到的装备、下料、温度、风力等诸多难题,项目组多次召开技术研讨会,解放思想,调整思路,克难攻坚,为项目的顺利开展奠定基础。通过工业试验,所得铁精矿TFe含量为56.40%,综合产率为34.41%,全部达到项目考核指标要求。

“几内亚铝土矿赤泥选铁综合利用技术开发”工业试验的成功,初步形成了具有中铝自主知识产权的新型赤泥选铁技术原型。该技术推广实施后,不仅能为几内亚低温溶出赤泥经济利用提供一种可产业化的技术,也为中铝集团提高绿色发展能力,走绿色化、高质量、可持续发展之路提供技术支撑。

(资料来源:中国有色金属报)