

引用格式:徐洪傲,舒波,张鑫,等.废旧电脑电路板预处理及常规和微波热解特性研究[J].中国有色冶金,2024,53(1):153-160.

XU Hongao, SHU Bo, ZHANG Xin, et al. Pretreatment of waste computer circuit board and characteristics of conventional and microwave pyrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 153-160.

废旧电脑电路板预处理及常规和微波热解特性研究

徐洪傲¹, 舒波¹, 张鑫¹, 刘承飞², 余彬¹, 李江平¹, 夏洪应³

(1. 楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000; 2. 云南铜业股份有限公司, 云南 昆明 650093; 3. 昆明理工大学非常规冶金教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 废旧印刷电路板中含有丰富的金属及非金属资源,具有较高的资源回收价值与潜在环境危害性。在常规和微波热解条件下,对废旧电脑电路板脱锡预处理及相关热解条件对热解产物的分布规律及影响机制进行研究。结果表明:脱锡预处理对废旧电脑电路板的热解有正向影响,可以使废电路板中的有机材料热解更充分,脱锡预处理后 Sn 含量从 4.10% 降低至 1.54%, Sn 的回收率达 68.49%;在常规和微波热解条件下,升高温度可以获得更多的液体和气体产物,但相同温度下微波热解得到的固体产物更多,常规热解后铜含量从热解前的 19.17% 升高到 25.37%,微波热解后铜含量从热解前的 19.17% 升高到 23.32%,铜的回收率达到 99.22% 以上;热解后绝大部分的溴元素进入到热解油与热解气中,微波热解油中酚类物质含量大于常规热解,呋喃类物质少于常规热解,常规和微波热解气中 H₂、CO、CH₄ 总量分别达到 76.4% 和 80.7%,热解气体热值分别为 18.78 MJ/Nm³ 和 19.97 MJ/Nm³,热解气热值介于煤气与天然气之间,可作为燃气使用。综合对比常规热解与微波热解,微波热解金属回收率更高,热解气体中呋喃类物质更少、热解气热值更高,更有利于电子废弃物中有价金属的综合回收利用。

[关键词] 废旧电脑电路板; 常规热解; 微波热解; 热解特性; 脱锡; 铜回收; 热解气; 金属回收

[中图分类号] TF81 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0153-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.018

电子产品正成为城市垃圾中增长最快的固体废弃物之一,逐渐成为“城市矿山”的主要构成部分^[1]。电子产品种类多样、功能各异,导致废电路板中各种构件和物质含量差异较大,在未分类的情况下综合回收利用具有一定的难度。综合来看,组成废电路板的成分大体概括为三大类:约 30% 含卤素阻燃剂的有机树脂和塑料;约 30% 以硅、铝氧化物为主的陶瓷和玻璃纤维;约 40% 的有色和黑色金属材料^[2-3]。Yamane 等^[4]对废手机和废电脑电路板的组成进行了对比分析,研究发现手机含有 63%

金属、24% 陶瓷、13% 聚合物以及 34.5% 金属铜,电脑电路板含有 45% 的金属、28% 的陶瓷、27% 的聚合物及 20% 金属铜。Wang 等^[5]的研究表明,1 t 废电路板中除含有约 300 g Au, 5~10 kg Ag, 196.6 kg Cu, 39.3 kg Pb 和 36.8 kg Sn 外,还含有 Fe、Al、Zn、Ca、Mn、Ni、In 等 10 多种有价金属。以上研究均表明废电路板上含有大量可回收的金属资源。目前,电子废弃物回收的基本发展方向为以实现电子废弃物中有价金属、黑色金属、贵金属、陶瓷和高分子有机物等分类循环再利用为目标的综合性资源回收^[6]。

废旧电路板具有可回收利用的资源性和随意处置的环境污染风险性^[7],基于废旧电路板组成及特性的资源化研究已成为电子垃圾处理热点问题^[8]。近年来,热解技术以其低污染排放和高能源回收的优点在电子垃圾回收处理领域备受关注^[9-10]。热解工艺原理是使电路板在缺氧或无氧

[收稿日期] 2023-09-10

[第一作者] 徐洪傲(1993—),男,云南宣威人,硕士,助理工程师,主要从事铜冶金及过程控制研究。

[通信作者] 舒波(1979—),男,四川成都人,硕士,教授级高级工程师,主要从事有色金属冶金技术管理。

条件下受热分解,高温使电路板中的溴化环氧树脂等有机黏结材料发生热分解,而金属基质在热解温度下仍能保持较好的热稳定性,金属与有机材料的高温性能差异为电路板中不同材料层(金属、树脂和玻璃纤维)的分离回收提供了可能^[11-14]。常规热解与微波热解工艺相近,主要区别在于热源及加热方式的不同,常规热解过程中物料由外到内受热进行分解,而微波因其具有更容易穿透有机分子的特性可使物料内外同时受热,微波热解物料受热更加均匀。国内学者^[15-21]对废电路板热解回收技术及回收设备相继开展了大量研究,采用不同的分析手段对热解特性、热解动力学、热解产物组成及分布、分子结构等进行了分析研究,但对于微波热解和常规热解处理废弃电脑电路板的对比研究却鲜有报道。

针对微波具有穿透力强、加热时间短、能耗低、清洁环保的优势,本研究通过分析废旧印刷电脑电

路板的元素组分和物相状态,结合微波工艺存在的优势,采用常规和微波热解2种方法,研究了废旧电脑电路板脱锡预处理、热解温度、氮气流速等条件对热解特性及热解产物的分布规律及影响机制。

1 试验

1.1 试验原料

本试验使用废旧电脑电路板为多层覆铜板,基板为玻璃纤维布基层。

废旧电脑电路板的主要金属元素组成见表1,其中主要金属元素Cu、Al和Sn含量分别达到16.9%、6.38%和4.1%,来源于电路板中的金属构件及焊点;Si、Ca和O含量分别达到18.70%、12.52%和4.519%,来源于玻璃纤维等无机材料;Br在电路板中含量较高,达到8.64%。总的来看,废电脑电路板是具有低热值、高金属含量的高价值回收资源。

表1 废旧电脑电路板(DN)中主要元素组成分析

Table 1 Analysis of main elements in waste computer circuit board (DN)

元素	Cu	Al	Sn	Fe	Ag	Si	Ca	Br	C	Br	O	H
含量	16.9	6.38	4.1	0.71	0.06	18.70	12.52	8.64	18.02	8.64	4.519	2.219

1.2 试验设备

常规热解设备为电阻加热式管式炉,额定功率1.5 kW,额定温度1 100 ℃;微波热解设备为微波箱式炉(昆明理工大学非常规冶金教育部重点实验室自主研发),可以产生0~2.4 kW连续可调的微波功率,设备连接示意如图1所示。

1.3 试验方法

1)为探究脱锡预处理对热解过程的影响,试验对电脑电路板进行了脱锡预处理。脱锡预处理过程是把去除表面元器件的电路板放进烘箱,250 ℃条件下保温10 min后,敲掉上面的金属针脚以及锡焊点。脱锡产物大致分为3类:金属锡颗粒、金属针脚、带针脚的塑料及芯片,锡脱落后以金属小球的形式分离回收,再对剩下的基板进行热解试验。

2)热解试验:试验前先打开循环冷却系统,保持冷凝水的温度在-2 ℃左右,再在管式炉中或微波箱式炉中放入装有废电路板的氧化铝坩埚或石英加热管,检查气密性是否合格。热解前,先通入10 min氮气,以保证热解在无氧条件下进行。升温,

保温1 h进行热解,热解产生的烟气经冷凝管冷凝为液体,未冷凝的气体经干燥管干燥后,液体和气体分别用两口收集瓶和20 L气体采样袋收集。试验结束后,将坩埚内剩余固体产物称重并收集,试验后得到的固-液-气三相热解产物质量及产率通过质量守恒定律进行计算。

1.4 主要元素走向

热解产物包括:固体产物主要为黑色块状颗粒,包含少量铜箔以及微量的其他金属;液体产物为黑褐色焦油状液体;气体产物为含有多种物质的混合气体。根据废旧电脑电路板中各元素特性,Sn的熔点为231.89 ℃,因此在脱锡预处理阶段便可有效回收。Cu、Fe、Al、Si、Ca、Ag等元素熔点较高且不易挥发,热解后将主要分布在固体产物中。构成电路板的树脂、塑料和玻璃纤维中的C、O、H、Br等元素由于自身反应特性,热解后将主要分布于液体和气体产物中。

1.5 计算与分析

试验后盛放固体产物的坩埚质量减去坩埚自身质量为固体产物质量,装有液体产物的两口收集瓶

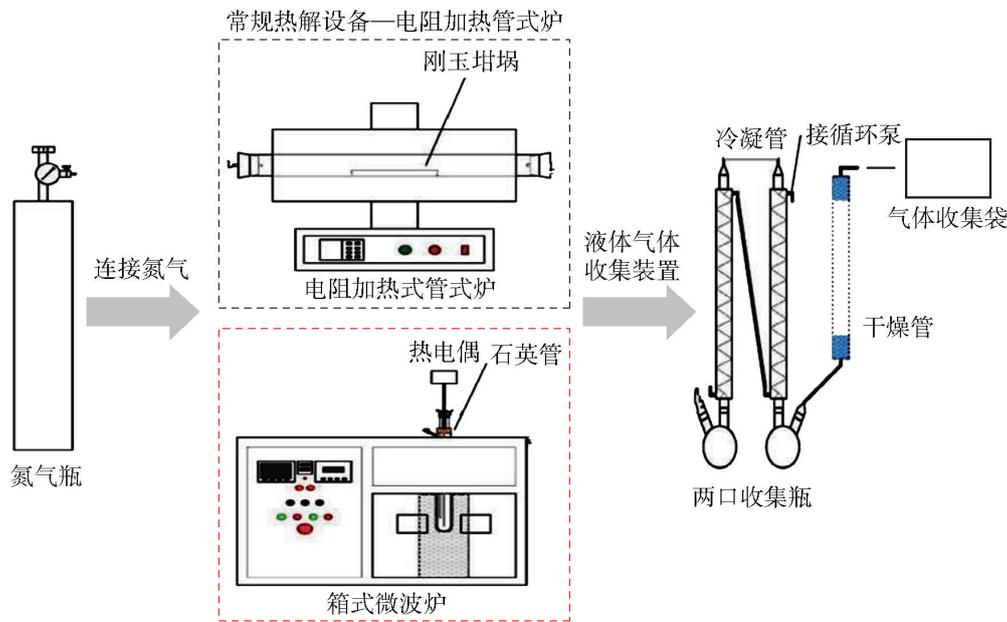


图1 常规和微波热解设备示意

Fig. 1 Schematic diagram of conventional and microwave pyrolysis equipment

质量减去收集瓶自身质量为液体产物质量。得到固体产物和液体产物产率后,气体产物产率通过质量守恒法进行推算。

2 结果与讨论

2.1 废电脑电路板脱锡预处理对热解的影响

取完整的废电脑电路板 482 g, 拆除元器件后电脑电路板(简称 DN)重 235.99 g, 其中 Sn 含量为 4.1% (脱锡前含锡 9.68 g)。在 250 °C、氮气流速 0.2 L/min 条件下进行脱锡处理, 脱锡后电脑电路板(简称 TXDN)重 198.01 g, 锡含量为 1.54% (脱锡后含锡 3.05 g), 脱锡预处理后回收锡 6.63 g, Sn 的回收率为 68.49%。

在 250 °C、氮气流速 0.2 L/min 条件下, DN 和 TXDN 常规与微波热解产物产率对比如表 2 所示,

表 2 DN 和 TXDN 常规热解与微波热解产物产率对比

Table 2 Comparison of yields of conventional pyrolysis and microwave pyrolysis products of DN and TXDN %

热解类型	物料种类	固体产率	液体产率	气体产率
常规热解	DN	79.4	8.8	11.8
	TXDN	77.95	12.35	9.7
微波热解	DN	82.8	9.6	7.6
	TXDN	81.8	10.75	7.45

从表中可以看出, 常规和微波热解条件下脱锡预处理后固体产率有所下降, 液体和气体的总产率逐渐提高, 表明脱锡预处理对废旧电脑电路板的热解有正向影响, 可以使废电路板中的有机材料热解得更充分, 产生更多的热解气和热解油。

脱锡预处理前、后部分元素的含量变化如表 3 所示。脱锡预处理后 Cu 含量略微增加, Sn 含量从 4.10% 降低至 1.54%, Sn 得到了有效回收。从 DN 和 TXDN 的 XRD 图谱(图 2)也可以看出, 脱锡预处理后 Sn 峰的强度明显减弱, 结果与元素分析一致。

表 3 脱锡电脑电路板中部分元素分析结果

Table 3 Analysis results of some elements in the circuit board of the tin removal computer %

元素	Cu	Sn	Ag	Br
DN	16.90	4.10	0.06	8.64
TXDN	17.17	1.54	0.059	8.64

2.2 废旧印刷电路板常规和微波热解试验

2.2.1 物料粒度对热解产物分布的影响

为考虑到废旧电脑电路板剪切和破碎后原料的粒度的影响, 故对粉末状(60 ~ 120 目, 即 0.245 ~ 0.125 mm) 和块状(1 cm²左右)废旧电脑电路板的热解效果进行了对比试验。试验条件为: 样品 20 g, 温度从室温 20 °C 升至 500 °C 后保温 1 h, 氮气流速 0.2 L/min。粉末状和块状电脑电路板常规热解条件下产物分布如表 4 所示, 从表中可以看出, 块状和

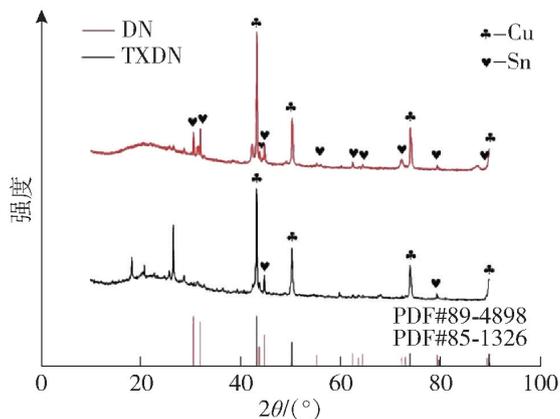


图2 DN 和 TXDN 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of DN and TXDN

粉末状电路板的液体产率差别不大,400 ~ 500 °C 下块状物料得到的固体产率相对较少,400 °C 时块状物料气体产率高于粉状物料,500 ~ 600 °C 下两种物料的气体产率接近。

表4 物料粒度对热解产物分布的影响

Table 4 Effect of material particle size on pyrolysis product distribution

形态	热解温度/ °C	固体产率/ %	液体产率/ %	气体产率/ %
粉末状	400	81	13.85	5.15
	500	77.95	14.45	9.7
	600	73.35	16.35	10.3
块状	400	77.9	13.6	8.5
	500	74.8	14.75	9.1
	600	74.35	16.55	10.45

原因是金属的破碎程度远低于非金属组分,因此破碎后金属颗粒和非金属粉末均匀混合程度相对较差,热解过程中虽然粉末状原料升温速率相对较好,但热解残余物易结成焦块,分离困难。其次,粉末原料容易被氮气吹扫到热解液体中,不利于液体产物的回收利用。而块状固体产物在石英管中的黏附相对较松,容易取出,且与粉末状原料相比,块状原料液体产率相对较高,故综合考虑采用块状原料进行试验。

2.2.2 热解温度对常规和微波热解产物分布的影响

为研究热解温度对常规和微波热解产物分布的影响,在氮气流速 0.2 L/min 条件下对 TXDN 电路板开展不同热解温度 (400 °C、500 °C、600 °C、700 °C) 试验,结果如图 3 所示。

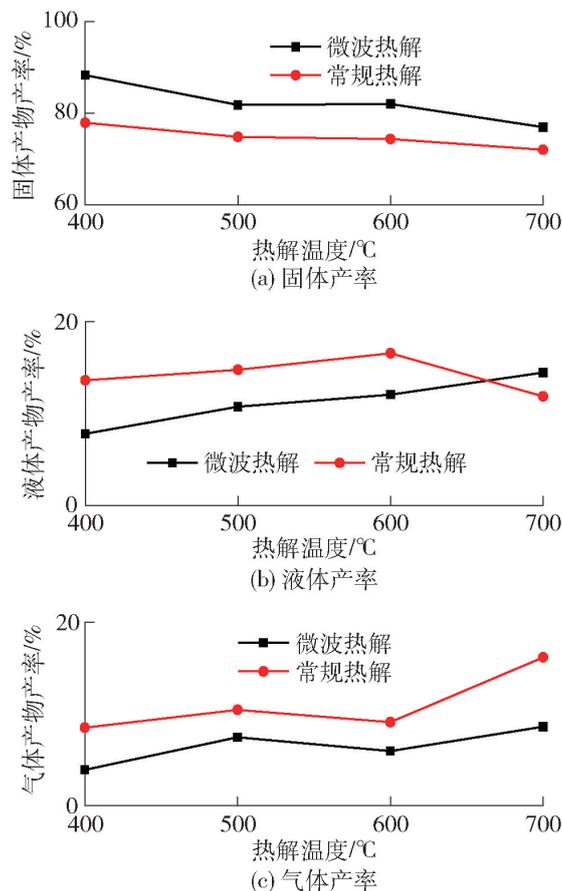


图3 热解温度对常规和微波热解产物分布的影响

Fig. 3 Effect of pyrolysis temperature on the distribution of conventional and microwave pyrolysis products

在常规和微波热解条件下,升高温度可以使电路板中的有机材料热解更充分,获得更多的液体和气体产物。固体产物产率均随温度的升高而降低,微波热解固体产率从 88.3% 降低至 76.95%,常规热解固体产率从 77.9% 降低至 72%,相同温度条件下微波热解得到的固体产物产率更大。微波热解条件下液体产率随着温度的上升而缓慢增加,700 °C 时达到最大值 14.45%;常规热解条件下液体产率呈先增大后降低的趋势,在 600 °C 时达到最大值 16.55%。随着温度的升高气体产率逐渐增大,700 °C 时微波热解气体产率达到最大值 14.45%,相同温度下常规热解气体产率达到最大值 18.6%。常规热解为缓慢加热,有机物的热解更为充分,而微波热解升温较快,相同温度下得到的热解中间产物热解油和热解气更少,这也是微波热解固体产物更多的原因。综合考虑热解后固体-液体-气体产率,微波热解适宜的温度为 500 °C,常规热解适宜的温度为 600 °C。

2.2.3 氮气流速对常规和微波热解产物分布的影响

在热解温度 500 °C、保温 60 min 的条件下,考察氮气流速(0.1 ~ 0.3 L/min)对 TXDN 常规和微波热解产物分布的影响,结果如图 4 所示。随着氮气流速增大,常规和微波热解条件下固体-液体-气体产物分布变化趋势不明显,但在相同氮气流速条件下,微波热解得到的固体产物更多,气体和液体产物相对较少。从整体结果来看,氮气流速对常规热解和微波热解产物产率的影响不大。考虑到试验过程中氮气流速低时石英管内会堆积较多的结焦和热解油,故氮气流速选用 0.2 L/min 为宜。

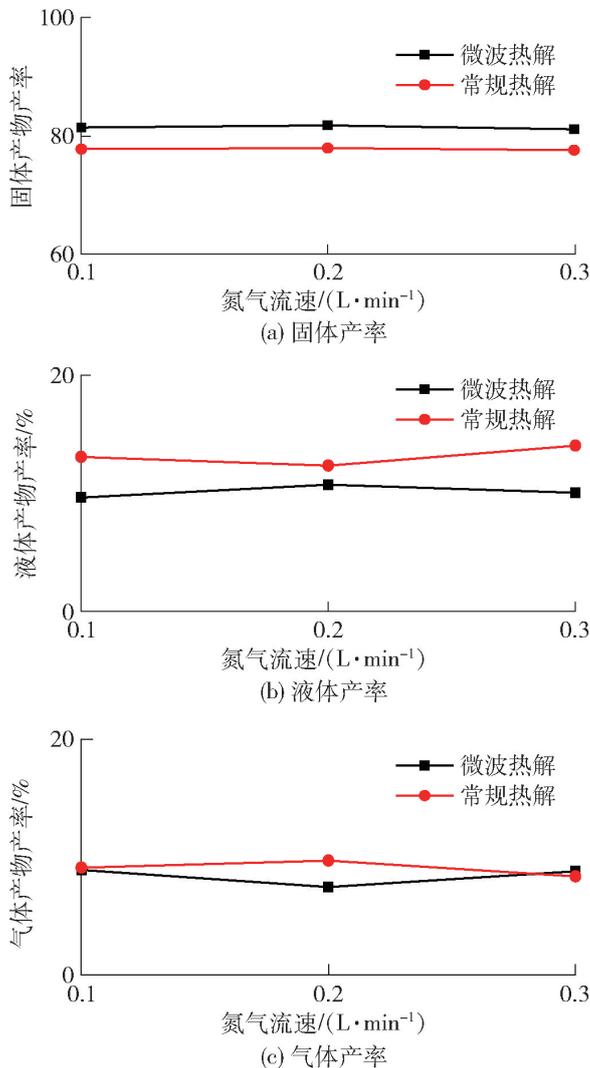


图 4 氮气流速对常规和微波热解产物分布的影响

Fig. 4 Effect of nitrogen flow rate on the distribution of conventional and microwave pyrolysis products

2.3 热解方式对产物成分的影响

2.3.1 热解方式对固体产物成分的影响

TXDN 在常规热解最优条件(600 °C、氮气流速 0.2 L/min 和保温 60 min)和微波热解最优条件

(500 °C、氮气流速 0.2 L/min 和保温 60 min)下得到的固体产物为黑色块状颗粒,包含少量铜箔以及微量的其他金属。最优条件下不同热解方式对固体产物成分的影响如表 5 所示。从表 5 中可以看出, TXDN 电路板经常规和微波热解后,固体产物中的铜得到了一定程度的富集,常规热解后铜含量从热解前的 19.17% 升高到 25.37%,微波热解后铜含量从热解前的 19.17% 升高到 23.32%。绝大部分锡在预处理阶段得到有效回收,热解前后锡含量变化不大,银含量略微升高。热解前后溴元素含量变化明显,绝大部分的溴元素进入到热解油与热解气中。常规热解产物中溴元素含量明显低于微波热解,原因在于微波热解穿透力强、物料升温速率较快,相同条件下提高升温速率有利于让电路板中的易挥发物质充分热解。

表 5 常规热解与微波热解对固体产物成分的影响

Table 5 Effect of conventional pyrolysis and microwave pyrolysis on the composition of solid products

元素	Cu	Sn	Ag	Br
热解前	19.173 8	1.540 1	0.031 6	8.640
常规热解	25.367 6	1.626 8	0.040 9	3.190 4
微波热解	23.310 3	1.498 4	0.034 9	3.951 7

常规和微波热解固体产物中 Cu、Sn、Ag 的回收率如表 6 所示,在常规热解和微波热解条件下,金属铜均较好地富集在固体产物中,铜的回收率均在 99% 以上,锡的回收率达到 79% 以上,银的回收率达到 90% 以上。虽然微波热解条件下 Cu 和 Sn 的元素含量略低于常规热解,但微波热解条件下得到的固体产物多,气体和液体产物少,因此 Cu 和 Sn 的回收率均高于常规热解。

表 6 Cu、Sn、Ag 的热解回收率

Table 6 Pyrolysis recovery rate of Cu, Sn and Ag

元素	Cu	Sn	Ag
常规热解	99.227 6	79.222 1	97.103 5
微波热解	99.447 2	79.585 7	90.371 0

2.3.2 热解方式对液体产物成分的影响

TXDN 在最优热解条件下热解得到的液体产物

为黑褐色焦油,常规热解与微波热解对液体产物成分的影响如表 7 所示。从表 7 中可以看出,电脑电路板微波热解条件下热解油中主要成分为 C_6H_6O 、 $C_9H_{12}O$,所占含量达 82.37%,其他成分含量较少。常规热解条件下热解油中主要成分为 C_6H_6O 、 $C_9H_{12}O$ 、和 $C_9H_{10}O$,3 种物质总含量达 77.23%,其中 C_6H_6O 的含量在 2 种热解方式下均超过 50%。微波条件下热解油中的酚类含量相较常规热解有所增加,而呋喃类含量明显减少,表明微波热解有利于降低呋喃类物质(致癌物)的生成,更有利于减少热解过程中有害物质的生成。热解油可作为燃料油或化工品加工原料使用,本文对试验产生的热解油用途未开展深入研究。

表 7 2 种热解方式对液体产物成分的影响

Table 7 Effect of two pyrolysis methods on the composition of liquid products %

化合物名称	分子式	微波热解	常规热解
苯酚	C_6H_6O	62.62	51.04
2-溴苯酚	C_6H_5BrO	1.69	0
4-甲基苯酚	C_7H_8O	2.46	2.01
4-乙基苯酚	$C_8H_{10}O$	2.04	1.48
2-甲基苯并呋喃	C_9H_8O	1.23	1.8
2,3-二氢-2-甲基苯并呋喃	$C_9H_{10}O$	1.71	4.74
4-异丙基苯酚	$C_9H_{12}O$	19.75	21.45
2,6-二甲基苯并呋喃	$C_{10}H_{10}O$	0.19	0
2-叔丁基苯酚	$C_{10}H_{14}O$	0.4	0
邻环戊基酚	$C_{11}H_{12}O$	0.88	0.59
2,6-二苯酚	$C_{12}H_{14}O$	1.19	0.99
3-溴-4-羟基苯乙酮	$C_8H_7BrO_2$	0.64	0.77
3-叔丁基-5-乙基甲苯	$C_{13}H_{20}$	0.21	0
5-甲基-2,4-二异丙基苯酚	$C_{13}H_{20}O$	0.21	0
对苯基苯酚	$C_{12}H_{10}O$	1.04	1.2
2,3,5,6-四甲基苯酚	$C_{10}H_{14}O$	0.40	0
1-甲基-2-苯氧基苯	$C_{13}H_{12}O$	0.10	0.3

2.3.3 热解方式对气体产物成分的影响

TXDN 在最优热解条件下得到的气体产物为含氢气、少量甲烷、二氧化碳和乙烯的混合气体,常规热解与微波热解对气体产物成分的影响如表 8 所示。从表 8 可以看出,废旧电脑电路板热解产生的不凝气体中含有 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、

表 8 优化条件下电脑电路板热解后的气体产物成分含量对比

Table 8 Comparison of composition of gas products from conventional/microwave pyrolysis of computer circuit boards under optimal conditions %

气体组成及热值	常规热解	微波热解
H_2	59.5	66.2
CO	6.5	9.2
CH_4	10.4	5.3
CO_2	18.8	12.8
C_2H_2	1.84	1.89
C_2H_4	2.07	2.43
C_3H_6	0.89	1.34
C_3H_8	—	0.84
热值/(MJ/Nm ³)	18.78	19.97

C_3H_6 、 C_3H_8 等,除 CO_2 外均为可燃气体。微波热解得到的热解气中 H_2 、 CO 、 CH_4 总量达到 80.7%,常规热解得到的热解气中 H_2 、 CO 、 CH_4 总量达到 76.4%,从热解气体产物来看,微波热解提高了热解气体中 H_2 和 CO 的含量,这有利于后续对热解气的进一步利用。在最优条件下微波与常规热解得到的气体产品热值分别为 19.97 MJ/Nm³ 和 18.78 MJ/Nm³,热解得到的混合气可回收作为燃气使用。

3 结论

1) 探索了废旧电脑电路板预处理过程对热解的影响,脱锡预处理对废旧电脑电路板的热解有正向影响,可以使废电路板中的有机材料热解得更充分;脱锡预处理后 Cu 含量从 16.90% 增加到 19.17%, Sn 含量从 4.10% 降低至 1.54%, Sn 的回收率达 68.49%。

2) 采用块状原料进行试验,在常规和微波热解条件下,当温度从 400 °C 升高到 700 °C 时,微波热解固体产率从 88.3% 降低至 76.95%,常规热解固体产率从 77.9% 降低至 72%,升高温度可以获得更多的液体和气体产物,但相同温度下微波热解得到固体产物更多。

3) 常规和微波热解后,金属铜较好地富集在固体产物中,铜含量从热解前的 19.17% 分别升高到 25.37% 和 23.32%,铜、锡、银的回收率分别达到 99.44%、79.58%、97.10%,热解后绝大部分的溴元素进入到热解油与热解气中。

4) 常规和微波热解油中主要成分为酚类物质,

其中 C_6H_6O 在 2 种热解方式下均大于 50%, 微波热解油中的酚类含量大于常规热解, 呋喃类含量少于常规热解。热解得到的气体中含有大量可燃气体, 常规和微波热解气中 H_2 、 CO 、 CH_4 总量分别达到 76.4% 和 80.7%, 热解气体的热值分别为 18.78 MJ/Nm³ 和 19.97 MJ/Nm³, 可作为燃气使用。

5) 综合对比常规热解与微波热解, 微波热解最优热解温度更低、金属回收率更高, 热解得到的固体产物更多、热解气体中呋喃类物质更少、热解气热值更高。因此, 在金属回收率及环境保护方面, 微波热解更有利于电子废弃物中有价金属的综合回收利用。

[参考文献]

- [1] 曹亦俊, 赵跃民, 温雪峰, 等. 废弃电子设备的资源化研究发展现状[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 289-292.
CAO Yijun, ZHAO Yuemin, WEN Xuefeng, et al. Development status of waste of electric and electronic equipments reutilization [J]. Environmental Pollution & Control, 2003, 25(5): 289-292.
- [2] LINTON J. Electronic products at the end-of-life: options and obstacles[J]. Electron Manuf, 2000(9): 29-40.
- [3] 陈波. 废旧印刷电路板的热解脱溴实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
CHEN Bo. Experimental study on debromination of waste printed circuit board[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008.
- [4] YAMANE L H, MORAES V T D, ESPINOSA D C R, et al. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers [J]. Waste Management, 2011, 31: 2553-2558.
- [5] WANG H, GU G H, QI Y F. Crushing performance and resource characteristic of printed circuit board scrap[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12: 552-555.
- [6] 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[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1): 84-89.
BAI Qingzhong, WANG Hui, HAN Jie, et al. The status of technology and research of mechanical recycling of printed circuit board scrap [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(1): 84-89.
- [7] 赵良庆, 潘利祥, 李朝晖, 等. 废 PCB 处理技术探讨[J]. 环境工程, 2014(S1): 753-757.
ZHAO Liangqing, PAN Lixiang, LI Zhaohui, et al. Review on treatment technology of waste PCB [J]. Environmental Engineering, 2014(S1): 753-757.
- [8] 王松涛. 电子废弃物热处理过程产物分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.
WANG Songtao. Analysis of the products for thermal treatment of waste electrical and electronic equipment [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2009.
- [9] 李勇, 付国燕, 丁剑, 等. 国内废线路板无害化处置现状及技术进展[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(5): 7-9, 48.
LI Yong, FU Guoyan, DING Jian, et al. Present status and technical progress of harmless disposal of waste circuit board in China [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2020, 36(5): 7-9, 48.
- [10] 全翠, 李爱民, 栾敬德, 等. 废电路板热解特性及其动力学分析[J]. 安全与环境学报, 2008(5): 55-58.
QUAN Cui, LI Aimin, LUAN Jingde, et al. Study on the pyrolysis features and the kinetic analysis of the printed circuit board wastes [J]. Journal of Safety and Environment, 2008(5): 55-58.
- [11] 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. Experimental study on isothermal pyrolysis of waste PCB [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(1): 1-5.
- [12] 周强, 蔡金玲, 黎敏, 等. 废线路板连续无氧热解系统的改造优化[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 21-26.
ZHOU Qiang, CAI Jinling, LI Min, et al. Modification and optimization of continuous anaerobic pyrolysis system for waste circuit boards [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(5): 21-26.
- [13] 郝娟, 王海锋, 宋树磊, 等. 废线路板热解处理研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2008(6): 30-33.
HAO Juan, WANG Haifeng, SONG Shulei, et al. Status of recycling scrap printed circuit boards by pyrolysis [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2008(6): 30-33.
- [14] PAN J Q, LIU Z F, ZHANG H C, et al. Study on the recovery process of discarded printed circuit boards based on supercritical fluid [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2007.
- [15] 吕伟. 废电路板的热预处理及其电解提铜的研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
LYU Wei. Waste circuit board heat pretreatment and electrolytic copper extraction research [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [16] 彭绍洪, 陈烈强, 甘舰, 等. 废旧电路板真空热解[J]. 化工学报, 2006, 57: 2720-2726.
PENG Shaohong, CHEN Lieqiang, GAN Ge, et al. Vacuum pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, 57: 2720-2726.
- [17] 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[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
SUN Lushi. Experimental study on the pyrolysis characteristics and resource recycling of the products of printed circuit board scrap [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2004.
- [18] 宋珍珍. 废旧线路板搭配含铜固废处理新工艺[J]. 有色设备, 2019(3): 25-27, 89.
SONG Zhenzhen. A new process for the treatment of waste circuit board with copper-containing solid waste [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2019(3): 25-27, 89.
- [19] 郭晓娟. 热解技术处理废弃印刷线路板的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.

GUO Xiaojuan. Experimental study on pyrolysis of waste printed circuit boards[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

[20] 黎敏, 李冲, 徐小锋, 等. 废线路板热解处理技术和装置发展现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9):18-27.

LI Min, LI Chong, XU Xiaofeng, et al. Development status of waste circuit board pyrolysis treatment technology and equipment

[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(9):18-27.

[21] QUAN C, LI A, GAO N, et al. Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89: 102-106.

Pretreatment of waste computer circuit board and characteristics of conventional and microwave pyrolysis

XU Hongao¹, SHU Bo¹, ZHANG Xin¹, LIU Chengfei², YU Bin¹, LI Jiangping¹, XIA Hongying³

(1. Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co. Ltd., Chuxiong 675000, China; 2. Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650093, China;

3. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy of Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Waste printed circuit boards are rich in metal and non-metal resources, which have high resource recovery value and potential environmental hazards. In this study, under the conventional and microwave pyrolysis conditions, the influence of the detinning pretreatment and related pyrolysis conditions on the distribution and mechanism of pyrolysis products were studied. The results show that detinning pretreatment has a positive effect on the pyrolysis of waste computer circuit boards, which can make the organic materials in the waste circuit boards pyrolyze more fully. After detinning pretreatment, the Sn content is reduced from 4.10% to 1.54%, and the recovery rate of Sn can be reached 68.49%. Under conventional and microwave pyrolysis conditions, more liquid and gas products can be obtained with the temperature increasing, but more solid products can be obtained by microwave pyrolysis at the same temperature. After conventional pyrolysis, the copper content increased from 19.17% before pyrolysis to 25.37%, and after microwave pyrolysis, the copper content increased from 19.17% before pyrolysis to 23.32%. And the recovery rate of copper is over 99.22%. After pyrolysis, most of the bromine element enters the pyrolysis oil and pyrolysis gas. The content of phenolic in microwave pyrolysis oil is greater than that of conventional pyrolysis, and the content of furans is less than that of conventional pyrolysis. The pyrolysis gas contains a large amount of combustible gas. The total amount of H₂, CO and CH₄ in the conventional and microwave pyrolysis gas reach 76.4% and 80.7%, respectively. The heating value of the pyrolysis gas is 18.78 MJ/Nm³ and 19.97 MJ/Nm³, respectively. The calorific value of pyrolysis gas is between coal gas and natural gas and can be used as gas. Comprehensive comparison between conventional pyrolysis and microwave pyrolysis, microwave pyrolysis has a higher metal recovery rate, less furans in the pyrolysis gas, and a higher calorific value of the pyrolysis gas, which is more conducive to the comprehensive recovery of valuable metals in electronic waste use.

Key words: waste computer circuit board; conventional pyrolysis; microwave pyrolysis; pyrolysis characteristic; detinning; copper recovery; pyrolysis gas; metal recovery