

谢奕标. 废旧电路板热解动力学及产物分析[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 303-309.

XIE Y B. Research on pyrolysis kinetics and products analysis of waste circuit boards[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(2): 303-309.

废旧电路板热解动力学及产物分析

谢奕标

广东省石油化工职业技术学校

摘要 在氮气氛围下,利用热重分析(TGA)对废旧电路板(WPCB)非金属粉末进行热解动力学试验,并利用Py-GC/MS(pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrum)和TG(thermo gravimetric)/MS测试手段对热解产物进行分析。结果表明,WPCB粉末热解过程经历水分蒸发、分解和稳定3个阶段,其中分解阶段包含有机质挥发分解和残渣分解2个过程,其表观活化能分别为250.74和23.58 kJ/mol,指前因子分别为 1.35×10^{31} 和 $3\,428.92 \text{ min}^{-1}$ 。热解产物主要包括苯环取代的芳香族化合物和含溴化合物,此外还包括少量低分子量的碳氢化合物、苯并呋喃等。苯环取代的芳香族化合物主要包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯酚、异丙基苯酚;含溴化合物主要包括溴甲烷、溴乙烷、溴苯酚、二溴苯酚、溴化氢。

关键词 废旧电路板;热解动力学;热解产物

中图分类号:X705 文章编号:1674-991X(2020)02-0303-07 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20190099

Research on pyrolysis kinetics and products analysis of waste circuit boards

XIE Yibiao

Guangdong Petrol-Chemical Technology Vocational School

Abstract Under nitrogen condition, thermo gravimetric analysis (TGA) was used to test the pyrolysis characteristics and reaction kinetics of waste printed circuit boards (WPCB) powder. Py-GC/MS and TG/MS were used to analyze and discuss the pyrolysis products of WPCB. The results showed that the pyrolysis process of WPCB powder was divided into three stages, including evaporation of water, decomposition of organic matter and stabilization. The decomposition stage included volatilization and decomposition of organic matter and decomposition of residue, whose apparent activation energy was 250.74 and 23.58 kJ/mol, respectively, and the pre-exponential factors were 1.35×10^{31} and $3\,428.92 \text{ min}^{-1}$, respectively. The main products of the pyrolysis of the WPCB powder included aromatic compounds which mainly substituted by benzene ring-substituted aromatic compounds and bromine-containing compounds, and a small amount of low molecular weight hydrocarbons, benzofurans, etc. The benzene ring-substituted aromatic compounds mainly included benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, phenol, isopropyl phenol, while the bromine-containing compounds mainly included methyl bromide, ethyl bromide, bromophenol, dibromophenol and hydrogen bromide.

Key words waste printed circuit board; pyrolysis kinetics; pyrolysis product

热解法处理有机高分子聚合材料具有减量化、无害化和资源回收方便等优势,因此许多学者相继开展了废旧电路板(waste printed circuit boards, WPCB)热解处理的理论研究和工程实践。Iji等^[1]采用回转窑热解玻璃纤维增强的WPCB,得到的玻璃纤维纯度高,可回用于增强型环氧树脂和绝缘材料的生产中。Luda等^[2]认为WPCB中溴化环氧树脂热解过程包括2个步骤:1)环氧树脂中的溴化部

分发生热解反应,生成了一溴苯酚、二溴苯酚等溴代有机物;2)环氧树脂中未溴化的部分随着热解反应的进行,生成烷基苯酚类和双酚A物质。Gao等^[3]利用温控冷凝法分离WPCB热解油,能有效地去除有机物中的溴。Ma等^[4]利用搅拌式固定床热解装置研究了不同颗粒层在搅拌和不搅拌下的传热和热解特性,结果表明,搅拌可以改变印刷电路板层中热量从传导到对流的主要方式。Shen^[5]研究了碱、酸

收稿日期:2019-06-04

作者简介:谢奕标(1971—),男,高级讲师,博士,主要从事固体废物的资源综合利用,xiyibiao@163.com

和碱土金属盐对 WPCB 热解过程的化学预处理,结果表明,在相对较高的温度下,塑料中的有机溴可以通过热解过程转化为溴化氢,采用热解法对氢氧化钠进行预处理,可使溴的固定率达到 53.6%。Chen 等^[6]研究了含溴阻燃剂在 WPCB 热解过程中的迁移规律。彭绍洪等^[7]在低真空条件下利用固定床热解反应器对 WPCB 进行热解试验,结果表明,真空条件下热解降低了 WPCB 的表观活化能,提高了热解产物的挥发性,降低了热解产物产生二次裂解的可能性。孙路石等^[8-10]对 WPCB 热解进行了研究,结果表明,随着温度的升高,热解进入到复杂而缓慢的反应过程。Long 等^[11]采用自行设计的间歇式固定床真空热解中试装置对 WPCB 进行真空热解试验,结果表明,液体产物的产率随着真空度的提高而增加,这说明真空热解比普通热解具有优越性,有利于 WPCB 的利用。彭绍洪等^[12]研究了真空热解 WPCB,发现真空热解所需时间比常压氮气气氛下热解明显缩短,有利于热解进行。马洪亭等^[13]利用热重法考察了 4 种典型家电(电脑、手机、废旧电视机和洗衣机)的 WPCB 热解特性,发现不同 WPCB 热解特性随升温速率的变化规律一致,并建立了热解动力学模型。张于峰等^[14]利用差热重分析仪对 2 种典型的 WPCB(FR4-型、PTFE 型)进行了热解试验,结果表明 FR-4 型 WPCB 热解温度为 300 ~ 400 °C,活化能和指前因子分别为 103.002 kJ/mol 和 $41.127 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ 。郭晓娟等^[15]的研究表明,FR-4 型 WPCB 表观动力学三因子活化能为 250.0 kJ/mol,指前因子为 $9.495 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$,反应级数约为 7.0。赵跃等^[16]采用热重分析(thermo gravimetric analysis, TGA)研究了 WPCB 的热解特性,通过热重/热重微分(thermo gravimetric/differential thermal gravity, TG/DTG)曲线,探讨了不同升温速率下 WPCB 的 TG 和 DTG 曲线变化规律,结果表明,FR-4 型 WPCB 的 TG 和 DTG 曲线随升温速率的增大,热解特性参数增大, TG 曲线移向高温区,说明反应更加剧烈。王芳等^[17]在氩气气氛下对防溴型环氧树脂 WPCB 进行热解,结果表明,其热解过程主要集中在 270 ~ 400 °C,热解残余为 56.34% ~ 60.13%。以上研

究主要集中在 WPCB 热解技术、热解条件、热解过程溴的迁移等方面。部分学者也进行了 WPCB 热解动力学的研究,其研究样品多采用未分离金属成分的小块 WPCB,研究大多集中于热力学方程的求解,且均基于 WPCB 主要热解区间为 1 个失重峰前提下进行。

笔者利用热重仪对 WPCB 非金属粉末进行 TG/DTA(differential thermal analysis)/DTG 热解特性分析,通过 Coats-Redfern 法构造热解动力学方程,对方程进行拟合,求出热解过程的动力学参数;利用 Py-GC/MS(pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrum)和 TG/MS 对 WPCB 粉末进行裂解,由裂解的质谱图解析了热解产物,以期对 WPCB 高值化综合利用及污染控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品及预处理

试验所用原料是广东东莞某电路板厂生产的 FR-4 型 WPCB,经过物理破碎和静电分选等物理分选过程分离出非金属粉末。其主要成分是双酚 A 溴化环氧树脂(brominated epoxy resin of bisphenol A, BER)、玻璃纤维和无机填料。BER 是以 4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-diaminodiphenyl sulfone, DDS)为固化剂,由作为共聚单体的四溴双酚 A 二缩水甘油醚[diglycidylether of bis(3,3',5,5'-tetrabromophenol) A, DGEBTBA]与双酚 A 二缩水甘油醚(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)反应获得。6%的粉末粒径为 0.38 ~ 0.85 mm,94%粒径为小于 0.38 mm。将 WPCB 粉末先用烘箱于 105 °C 下干燥至恒重,经小型粉碎机粉碎,再过 100 目(0.150 mm)筛后备用。

1.2 试验方法

工业分析:采用 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》中规定的方法。元素分析:原料中 C、H、O、N、S 浓度由元素分析仪(Bruker X)测定;Fe、Cu 浓度用原子吸收分光光度法(Hitachi Z-2000)测定;Br 浓度采用氧弹燃烧(SHR-15 恒温热量计),淋洗液吸收后通过离子色谱法(Metrohm 882 compact IC plus)测定。样品的元素分析和工业分析见表 1。

表 1 样品元素分析和工业分析

Table 1 Element analysis and industrial analysis of samples

											%	
C	H	O	N	S	Br	Fe	Cu	水分	灰分	挥发分	固定碳	
28.22	2.40	7.36	0.83	0.04	4.65	0.03	0.45	0.69	43.16	51.80	4.35	

TGA 采用综合热分析仪(HCT-3,北京恒久科学仪器厂),其热天平精度为 0.1 mg,每次样品质量约为 10 mg,气氛为氮气,流量为 30 mL/min,升温速率为 10、20、30 和 40 °C/min,温度从室温升至 700 °C。

Py-GC/MS 测试:首先将经过预处理的 BER 样品装入样品杯中,固定在进样杆上,推入双击式纵型微型炉裂解器(PY-2020iD,日本 Frontier),此时样品的温度接近室温;待裂解器温度升到设定温度(300、400、500、600 和 700 °C)时,立即按进样杆进行瞬间进样,同时按设定的条件采用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS,Agilent 5890/5972,美国安捷伦公司)进行分析。色谱条件:色谱柱采用美国 Varian CP-Sil24CB 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱箱升温程序为初始温度 60 °C,保持 1 min,以 20 °C/min 升到 100 °C,保持 2 min,再以 20 °C/min 升至 260 °C,保持 10 min;进样口温度为 280 °C;载气为氮气,分流比为 100:1,流量为 1 mL/min。质谱条件:采用电子轰击(EI)离子源,离子源温度为 230 °C,电子能量为 70 eV,接口温度为 250 °C,扫描范围为 10 ~ 500。Py-GC/MS 总离子流色谱通过谱库 NIST11.lib 检索,当相似度大于 90% 时认为鉴定正确。

TG/MS 测试:仪器采用 Thermo Mass Photo(日本 Rigaku)和 PI(光电离源);样品取 50 mg,气氛为 100% 氮气,流量为 40 mL/min;升温程序为以 10 °C/min 从室温分别升至 400、500、600 和 700 °C,各保持 30 min。

2 结果与讨论

2.1 废旧电路板热解动力学

图 1 为氮气气氛和不同升温速率下 WPCB 非金属粉末热解的 TG/DTG 曲线。TG 曲线是质量随温度变化的曲线,DTG 曲线表示质量随时间的变化率,由热重差对时间求微商所得。由图 1 可知,热解可分为 3 个阶段:Ⅰ水分蒸发阶段,温度小于 280 °C,质量变化小于 1%,表示 WPCB 粉末含水率很低,这与其工业分析结果相符合;Ⅱ分解阶段,温度为 280 ~ 500 °C,质量变化为 18% ~ 26%;Ⅲ稳定阶段,温度大于 500 °C,质量变化小于 2%。

第Ⅱ阶段存在 2 个失重峰,依次代表有机质挥发分解(330 ~ 380 °C)和残渣分解(460 ~ 500 °C),其中有机质挥发分解比残渣分解更为明显;而第Ⅰ、Ⅲ阶段没有出现失重峰,表示 WPCB 热解挥发分解过程主要发生在第Ⅱ阶段。

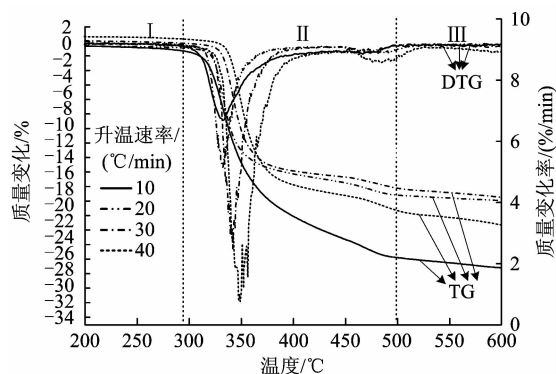


图 1 不同升温速率下 WPCB 非金属粉末热解 TG/DTG 曲线

Fig. 1 TG/DTG curves of pyrolysis of non metallic powder of WPCB at different heating rates

固体热解反应动力学微分方程和积分方程如下:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (1)$$

$$G(x) = \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

式中: β 为升温速率, °C/min; T 为热力学温度, K; E 为反应表观活化能, kJ/mol; A 为指前因子, min^{-1} ; n 为反应级数; R 为普适气体常数, 8.314 J/(mol · K)。 E 是热解动力学中的一个重要参数, E 的求解方法有很多种, 最常用的是微分(KAS)法、积分(FWO)法和 Coats-Redfern 法^[19]。殷进等^[20]对 WPCB 非金属材料进行热解试验, 分别运用 KAS 法、FWO 法及 Freeman-Carroll 法对动力学参数 E 、 A 、 n 进行了求解, 得出 E 为 125.875 kJ/mol, A 为 $3.825 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ 。熊祖鸿等^[10]利用 TGA 对 WPCB 进行热解试验, 发现热解反应过程只存在 1 个活化能, 应用 Friedman 方法求得 WPCB 的热解动力学参数 E 为 190.92 kJ/mol, n 为 5.97, $\ln A$ 为 47.14 min^{-1} 。马洪亭等^[13]用 Kissinger 法和形状因子法分别求解了 4 种典型家用电器 WPCB 的 E 、 A 和 n , 由动力学模型计算出的转化率与试验值之间能够较好地吻合。张于峰等^[14]利用 Kissinger 法求得 FR-4 型 WPCB 的 E 和 A 分别为 103.002 kJ/mol 和 $41.127 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ 。王芳等^[17]采用 Kissinger 法得到热解动力学 E 为 166.39 kJ/mol; FWO 法得到热解动力学 E 为 160.62 kJ/mol, 迭代 E 与实际计算 E 相差甚小, 表明 FWO 法所得结果更接近真实值。

然而, Kissinger 法假设 $n(1-x)^{n-1}$ 与 β 无关,

其值近似等于 1, 这可能会导致误差的产生; 而且该方法不容易求解 n ; FWO 法温度积分近似式省略了高阶项, 常给热解模型的求解带来误差^[13]。Coats-Redfern 法在研究有机化合物热解动力学方面应用较为广泛^[21]。如郝娟等^[22]利用 Coats-Redfern 法求出了煤粉与 WPCB 单独和混合燃烧反应动力学参数, 认为混合燃烧过程基本分为 2 个主要反应阶段, n 为 1.00 ~ 3.33, E 为 73.1 ~ 346.0 MJ/mol; 陈楠纬等^[23]利用 Coats-Redfern 方程对咖啡渣的燃烧特性及反应动力学进行计算, 得出有机质燃烧阶段 3 个过程的 E 分别为 82.43、8.81 和 12.49 kJ/mol, 均取得较好的效果。

Coats-Redfern 方程如下:

$$\text{若 } n = 1, \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\text{若 } n \neq 1, \ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

$$\alpha = (M_0 - M)/(M_0 - M_\infty) \quad (5)$$

式中: M_0 为样品初始质量, mg; M 为某一时刻样品的剩余质量, mg; M_∞ 为最终残渣质量, mg; α 为质量变化与最大质量变化之比。

$$\text{令 } y = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] (n = 1) \text{ 或}$$

$$y = \ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] (n \neq 1);$$

$$k = -\frac{E}{R}; x = \frac{1}{T}; b = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$$

则式(1)和式(2)可简化为 $y = kx + b$, 以 $1/T$ 为 x 坐标, 以 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 或 $\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 为 y 坐标, 用 Excel 作图, 再利用最小二乘法进行一元线性方程拟合, 求出 $y = kx + b$ 方程的斜率, 从而得到 E 。

采用 Coats-Redfern 法对 WPCB 非金属粉末热解过程中有机质分解阶段(第 II 阶段)进行动力学参数求解。第 II 阶段分为有机质挥发分解和残渣分解 2 个过程, 因反应方程式不同, 须分别求解。 β 分别取 10、20、30、40 °C/min, 选取不同 n 对各过程的数据进行线性拟合, 表 2 为升温速率为 10 °C/min 时的热解过程动力学参数。

表 2 升温速率为 10 °C/min 时热解过程动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for pyrolysis process at heating rate of 10 °C/min

热解过程	n	拟合方程	R^2	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}
有机质挥发分解	0.5	$y = -22\ 099.9x + 22.3$	0.968 3	183.73	1.07×10^{15}
	1.0	$y = -22\ 780.9x + 23.5$	0.966 1	189.40	3.66×10^{15}
	1.5	$y = -23\ 361.7x + 24.7$	0.963 3	194.23	1.08×10^{16}
	2.0	$y = -24\ 061.6x + 25.8$	0.960 9	200.05	3.78×10^{16}
	平均值				191.85
残渣分解	0.5	$y = -618.47x - 12.06$	0.967 8	5.14	0.04
	1.0	$y = -1\ 772.20x - 10.07$	0.997 0	14.73	0.75
	1.5	$y = -3\ 210.39x - 7.56$	0.998 4	26.69	16.73
	2.0	$y = -4\ 967.11x - 4.55$	0.997 4	41.30	525.14
	平均值				21.97

E 是实现热解所需的单位能量, 是活化分子的平均单位能量与所有分子平均单位能量的差值。 E 越小, 表示热解所需单位能量越小, 反应越容易进行; 反之, 越难以进行^[24]。不同升温速率热解过程动力学参数平均值见表 3。由表 3 可以看出, 有机质挥发分解的平均 E 为 250.74 kJ/mol, 残渣分解的平均 E 为 23.58 kJ/mol, 说明有机质挥发分解比残渣分解更难以进行, 其原因可能是样品粉末粒度较大, 温度低于 500 °C 时还不能完全分解, 当温度超过 500 °C 后, 残渣很快分解完成, 在这种临界温度条件

下, 分解活化能较小。

表 3 不同升温速率热解过程动力学参数平均值

Table 3 Average values of kinetic parameters for pyrolysis process at different heating rates

热解过程	$E/(kJ/mol)$	A/min^{-1}
有机质挥发分解	250.74	1.35×10^{31}
残渣分解	23.58	3 428.92

2.2 废旧电路板热解产物

300 °C 时, Py-GC/MS 只鉴定出 8 种物质, 包括

苯酚、溴甲烷、双酚 A 等,这是由于 300 °C 时,WPCB 还没有充分分解,所以产生的物质种类较少,但此时已经出现某些化学键的断裂反应。图 2 为 500 °C 时 Py-GC/MS 的总离子流色谱。从图 2 可以看出,WPCB 热解的产物非常复杂,由谱库检索出来的物

质有 80 多种,主要由苯环取代的芳香族化合物组成,包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯酚、异丙基苯酚,含溴化合物包括溴甲烷、溴乙烷、溴苯酚、二溴苯酚、溴化氢,另外还有低分子量的碳氢化合物、苯并呋喃等。

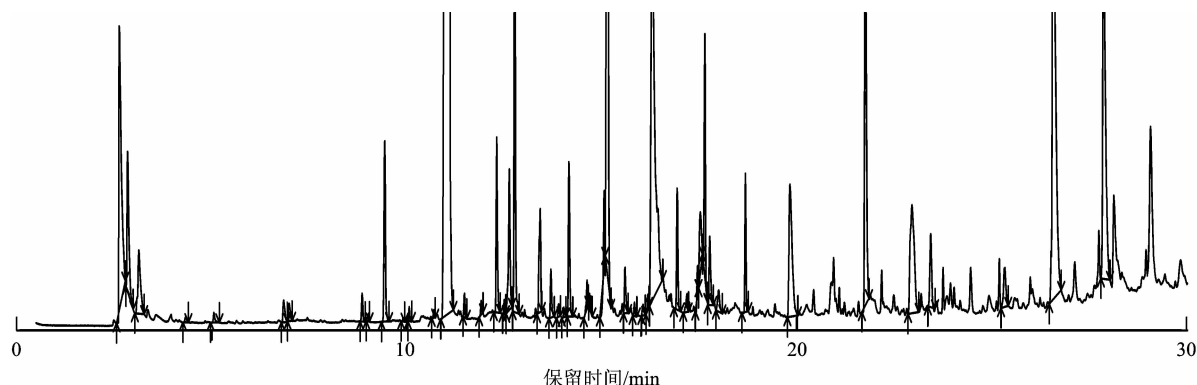


图 2 500 °C 时 Py-GC/MS 总离子流色谱

Fig. 2 Total ion chromatogram by Py-GC/MS at 500 °C

700 °C 时检测出的主要物质及其最高丰度见表 4。

表 4 700 °C 时 TG/MS 检测的主要物质及其最高丰度

Table 4 Maximum abundance of identified main substances at final temperature of 700 °C by TG/MS

质荷比	名称	最高丰度/ 10^{-10}
57	2-溴-2-甲基-丙烷	20.2
92	苯	21.4
94	苯酚	1 060.0
104	苯乙烯	94.8
105	1-异丙基苯	15.9
108	2-甲基苯酚	61.2
118	苯并呋喃	16.5
122	2,6-二甲基苯酚	25.7
134	<i>p</i> -异丙烯基苯酚	83.2
136	2,4,6-三甲基苯酚	44.0

图 3 是 700 °C 时几种主要物质丰度随温度的分布情况。从图 3 可以看出,苯酚是最主要的物质,其丰度的峰值对应的温度也最低,在 330 °C 时就出现了峰值,随后丰度呈下降趋势,当温度超过 500 °C 时,其丰度维持不变,说明此时 WPCB 粉末中的苯酚已释放完毕;苯、苯乙烯、2-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚丰度的峰值出现在 440 ~ 480 °C,随后趋于不变,说明该温度范围是这几种物质产生量最大的区

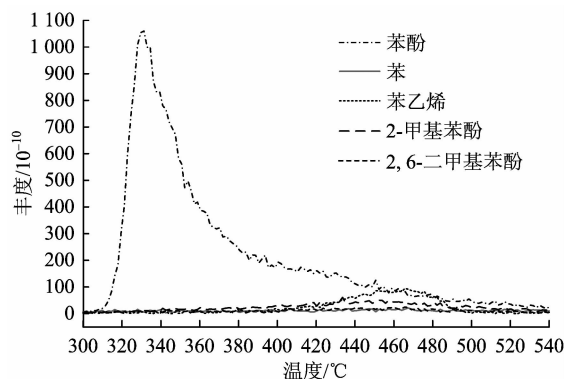


图 3 700 °C 时主要物质的丰度随温度分布

Fig. 3 Temperature distribution of main substances at the final temperature of 700 °C

域。当温度超过 500 °C 时,TG/MS 热解产生的物质丰度不再发生变化,说明热解已经完成。

从 Py-GC/MS 和 TG/MS 鉴定结果对比可以看出,TG/MS 热解鉴定出来的物质种类不如 Py-GC/MS 多,这可能是仪器的原理不同造成的,TG/MS 没有具备 Py-GC/MS 的色谱柱,导致有些物质不能分开。不同终温下 TG/MS 鉴定出的裂解物质见表 5。从表 5 可见,随着温度的升高,TG/MS 鉴定出来的物质种类有所增加,但超过 500 °C 后,基本没有变化,说明此时热解已经充分进行,物质的种类不会再增加。WPCB 真空热解是一个复杂的化学反应过程,包括分子内脱水反应、环化反应、分子重排反应、自由基取代反应、化学键断裂等过程。苯系物生成主要是由于

BER 经过分子内脱水产生不饱和物质,形成的烯丙基键断裂降解;苯酚类物质的生成是由于不饱和物质发生环化反应;C—OPh 键和 C—NPh 键断裂反应形成

了丙酮和溴化双酚 A;C—Ph 键断裂反应生成了烷基取代苯酚类物质;甲基溴、溴丙烯、溴代苯、溴代苯酚类物质及溴化氢是由 Br—Ph 键断裂反应生成的。

表 5 不同终温下 TG/MS 鉴定出的裂解物质

Table 5 Identified pyrolytic substances by TG/MS at different final temperatures

质荷比	名称	温度/℃			
		400	500	600	700
42	2,5-二甲基吡嗪	*	*	*	*
43	1-溴-2-丙酮	—	*	*	*
57	2-溴-2-甲基-丙烷	—	*	*	*
83	2,2',6,6'-四甲基-4-嘧啶酮	*	—	—	—
92	苯	*	*	*	*
93	2-甲基吡啶	*	*	*	*
94	苯酚	*	*	*	*
104	苯乙烯	*	*	*	*
105	1-异丙基苯	*	*	*	*
106	对二甲苯	*	*	*	*
108	2-甲基苯酚	*	*	*	*
118	苯并呋喃	*	—	—	—
122	2,6-二甲基苯酚	*	*	*	*
132	2-甲基苯并呋喃	—	*	*	—
133	2-甲基苯并噁唑	—	—	—	*
134	<i>p</i> -异丙烯基苯酚	—	*	*	*
135	2(1,1-二甲基乙基)-苯酚	—	*	*	*
136	2,4,6-三甲基苯酚	*	*	*	*
150	3,4-二氢-1-苯并吡喃-3-醇	—	—	*	—
163	异丙酚	—	—	—	*
168	氧芴	*	—	—	—
172	2-溴化苯酚	*	—	*	*
174	1,2,3,4-四甲基-5-(1-异丙基)苯	—	*	*	*

注: * 表示检出;—表示未检出。

3 结论

(1) WPCB 粉末热解过程分为 3 个阶段: I 水分蒸发阶段,温度小于 280 ℃,质量变化小于 1%,表示 WPCB 粉末含水率很低,这与其工业分析结果相符合;II 分解阶段,温度为 280 ~ 500 ℃,质量变化为 18% ~ 26%;III 稳定阶段,温度大于 500 ℃,质量变化小于 2%。最大的失重发生在第 II 阶段,说明热解过程主要发生在第 II 阶段,其包含 2 个过程:有机质挥发分解(330 ~ 380 ℃)和残渣分解(460 ~ 500 ℃),其表观活化能分别为 250.74 和 23.58 kJ/mol,指前因子分别为 1.35×10^{31} 和 $3.428.92 \text{ min}^{-1}$,有机

质挥发分解比残渣分解更难。

(2) 500 ℃ 时,Py-GC/MS 鉴定出来的裂解产物达 80 多种,但 300 ℃ 时,只鉴定出 8 种物质,包括苯酚、溴甲烷、双酚 A 等,这是由于 300 ℃ 时,WPCB 还没有充分分解,所以产生的物质种类较少,但此时已经出现某些化学键的断裂反应。TG/MS 热解结果表明,随着温度的提高,鉴定出来的物质种类有所增加,但超过 500 ℃ 后,基本没有变化,这是因为此时热解已经充分进行,物质的种类不会再增加。

(3) WPCB 粉末热解的主要产物包括苯环取代的芳香族化合物和含溴化合物,此外还有少量分子量的碳氢化合物、苯并呋喃等。苯环取代的芳香

族化合物包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯酚、异丙基苯酚,含溴化合物包括溴甲烷、溴乙烷、溴苯酚、二溴苯酚、溴化氢。

参考文献

- [1] IJI M, IKUTA Y. Pyrolysis-based material recovery from molding resin for electronic arts [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, 124(9): 821-828.
- [2] LUDA M P, BALABANOVICH A I, CAMINA G. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 65(1): 25-40.
- [3] GAO R T, XU Z M. Pyrolysis and utilization of nonmetal materials in waste printed circuit boards; debromination pyrolysis, temperature-controlled condensation, and synthesis of oil-based resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 1-10.
- [4] MA H T, DU N, LIN X Y, et al. Experimental study on the heat transfer characteristics of waste printed circuit boards pyrolysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 264-270.
- [5] SHEN Y F. Effect of chemical pretreatment on pyrolysis of non-metallic fraction recycled from waste printed circuit boards [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 537-543.
- [6] CHEN 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.
- [7] 彭绍洪, 陈烈强, 甘舫, 等. 废旧电路板真空热解 [J]. *化工学报*, 2006, 57(11): 2720-2726.
PENG S H, CHEN L Q, GAN G, et al. Vacuum pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. *CIESC Journal*, 2006, 57(11): 2720-2726.
- [8] 孙路石, 陆继东, 曾丽, 等. 印刷电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, 29(12): 40-42.
SUN L S, LU J D, ZENG L, et al. Kinetic study on thermal degradation of printed circuit boards [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2001, 29(12): 40-42.
- [9] 彭科, 奚波, 姚强. 印刷电路板基材的热解实验研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(5): 34-37.
PENG K, XI B, YAO Q. An experimental research on pyrolysis of printed circuit board backing [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(5): 34-37.
- [10] 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 等. 印刷电路板废弃物的热解与动力学实验研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(10): 47-50.
XIONG Z H, LI H B, WU C Z, et al. A study on pyrolysis and kinetics of printed circuit boards wastes [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(10): 47-50.
- [11] LONG L S, SUN S Y, ZHONG S, et al. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 626-632.
- [12] 彭绍洪, 陈烈强, 胡亚林, 等. 碳酸钙存在下废旧电路板热解油的组成特征 [J]. *现代化工*, 2009, 29(11): 44-47.
PENG S H, CHEN L Q, HU Y L, et al. Study on compositions of pyrolytic tar from waste printed circuit boards mixed with calcium carbonate [J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(11): 44-47.
- [13] 马洪亭, 王明辉, 王芳超, 等. 典型废旧家电印刷线路板热失重特性和热解动力学模型 [J]. *天津大学学报*, 2011, 44(7): 602-606.
MA H T, WANG M H, WANG F C, et al. Thermogravimetric characteristics and kinetic modes of printed circuit boards from typical waste life electro-equipments [J]. *Journal of Tianjin University*, 2011, 44(7): 602-606.
- [14] 张于峰, 郝斌, 郭晓娟, 等. 废弃印刷线路板热重分析和动力学模型 [J]. *燃烧科学与技术*, 2008, 14(6): 506-510.
ZHANG Y F, HAO B, GUO X J, et al. Thermogravimetric analysis and kinetic models on pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2008, 14(6): 506-510.
- [15] 郭晓娟, 张于峰, 秦贯丰. 废弃印刷线路板热解表观动力学模型研究 [J]. *化工进展*, 2012, 31(11): 2395-2399.
GUO X J, ZHANG Y F, QIN G F. Kinetic model study on pyrolysis of waste printed circuit board [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(11): 2395-2399.
- [16] 赵跃, 薛勇, 黄强, 等. 废旧印刷线路板的热重分析及热解动力学模型 [J]. *化工环保*, 2011, 31(6): 482-485.
ZHAO Y, XUE Y, HUANG Q, et al. Thermo gravimetric analysis and pyrolysis kinetics models of waste printed circuit board [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2011, 31(6): 482-485.
- [17] 王芳, 刘玉卿, 海热提. 防溴型环氧树脂电路板热解动力学分析 [J]. *化工学报*, 2011, 62(10): 2945-2950.
WANG F, LIU Y Q, HAI R T. Pyrolysis kinetics of anti-Br printed circuit boards made epoxy resin [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(10): 2945-2950.
- [18] 孙立, 张晓东. 生物质热解气化原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [19] HALL W J, WILLIAMS P T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2007, 51(3): 691-709.
- [20] 殷进, 李光明, 贺文智, 等. 废弃印刷线路板非金属热解动力学 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3947-3950.
YIN J, LI G M, HE W Z, et al. Pyrolysis kinetics of non-metallic in waste printed circuit boards [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9): 3947-3950.
- [21] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [22] 郝娟, 张洪, 王兴涌, 等. 煤粉与废线路板混合燃烧特性 [J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41(3): 493-503.
HAO J, ZHANG H, WANG X Y, et al. Combustion characteristics of the mixture of coal powder and printed circuit board scraps [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(3): 493-503.
- [23] 陈楠纬, 孙水裕, 任杰, 等. 咖啡渣燃烧特性及动力学研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2942-2947.
CHEN N W, SUN S Y, REN J, et al. Combustion characteristics and kinetics of coffee industrial residues [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9): 2942-2947. □