

印刷线路板废弃物的热解与动力学实验研究

熊祖鸿 李海滨 吴创之 陈勇

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要 分别应用管式炉反应器和热重分析手段对印刷线路板废弃物的热解行为和热解动力学进行了实验研究。在管式炉中, 研究不同的热解温度: 700~950 °C, 对产物分布和气体成分分布的影响。实验结果表明: PCB 热解气体的主要成分是 H_2 和 CO_2 , 气体的热值较低, 仅为 $2.09 \sim 5.41 \text{ MJ/m}^3$, PCB 不适合以气体产物为目标的能源利用方式。应用 Friedman 方法对 PCB 的热解动力学进行了研究, 求得 PCB 的热解动力学参数分别是: 表观活化能 190.92 kJ/mol , 反应级数 5.97, 指前因子 $\ln A 47.14 \text{ min}^{-1}$ 。

关键词 印刷线路板 废弃物 热解 动力学

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2006)10-0047-04

A study on pyrolysis and kinetics of printed circuit boards wastes

Xiong Zuhong Li Habing Wu Chuangzhi Chen Yong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract A tubular furnace and thermogravimetry analysis (TGA) was used to investigate the characteristics of printed circuit boards (PCB) pyrolysis and its kinetics, respectively. The effect of different temperatures 700~950 °C on the products distribution and gas composition of PCB pyrolysis was explored. The results indicate that the main components of the gas derived from PCB are H_2 and CO_2 and the gas has a lower heating value (LHV): $2.09 \sim 5.41 \text{ MJ/m}^3$. It can be concluded that PCB is not favorable for energy application directed at gas production. Friedman method was utilized to analyze the pyrolysis kinetics of PCB. The kinetic parameters obtained were: apparent activation energy 190.92 kJ/mol , reaction order 5.97, pre-exponential factor $\ln A 47.14 \text{ min}^{-1}$.

Key words printed circuit boards wastes pyrolysis kinetics

印刷线路板 PCB (printed circuit boards) 是一种热固性复合材料, 主要由覆铜薄板压制而成, 主要组成为: 环氧树脂, 玻璃布基和铜卷等^[1]。印刷线路板可广泛用于电子工业、自动控制等领域, 如小到电子手表、计算器、通用电脑, 大到计算机、通讯电子设备、军用武器系统, 只要有集成电路等电子元器件, 就有印刷线路板的应用。据统计, 印刷线路板在 1994 年的全球销售额达到了 200 亿美元, 其中用于计算机的销售占 46.6%^[1]。由于印刷线路板生产商的激烈竞争和计算机更新速度的加快, 印刷线路板的使用寿命越来越短, 随之产生的印刷线路板废弃物数量也在急剧增长。因此, 如何有效处理 PCB 废弃物, 并避免二次污染已成为当前研究的一个热点问题^[1~6]。

热解是一种适合回收塑料物质的技术, 同样也比较适合无法重铸的热固性复合材料^[7]。目前用于热解技术的装置有真空管、熔融盐、流化床、回转

窑、输送床、固定床和移动床等^[2]。Chen 等^[1]和孙路石等^[4]对氧气气氛下的 PCB 化学反应动力学进行了研究, 一致认为: 在氧气存在条件下, 样品热解反应分为 2 个阶段, 并分别给出了 2 个阶段的反应动力学参数。关于印刷线路板废弃物的实验研究, 总体来说还比较少, 还有许多待研究的课题, 比如本文将要讨论的印刷线路板废弃物能源利用特性等。

本研究利用管式炉反应器研究了不同的热解温度对 PCB 热解产物分布和气体成分分布的影响, 以研究印刷线路板废弃物的能源利用特性。同时, 还利用 Friedman 热动力学分析方法对 PCB 的热分解

基金项目: 广东省环保局科技研究开发基金项目 (2001-13); 广东省自然科学基金团队项目 (003045)

收稿日期: 2005-07-31; 修订日期: 2005-10-16

作者简介: 熊祖鸿 (1975~), 男, 工程师, 热能工程专业, 研究方向为固体废弃物能源利用。E-mail: xiongz@ms.giec.ac.cn

动力学特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验样品及其元素与工业分析

试验样品取自广东惠州某电子厂的各种印刷线路板的混合物,混合物被磨成 60~80 目的粉末状,其元素和工业分析数值见表 1。

表 1 试验物料的工业和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of test materials

工业分析 (w%, 干基)			元素分析 (w _{ad} %, 干基)					Q _{av} ^{ad} (MJ/kg)
挥发分	固定炭	灰分	C	H	N	S	O	
61.70	10.10	28.20	47.61	9.72	0.90	0.37	13.20	10.32

气体分析采用岛津 GC-2010 气相色谱仪,以氦气作载气,由毛细管色谱柱 GS-Carbonplot (30 m × 0.530 mm × 3.00 μm) 将气体中 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、C₂H₂、C₂H₄ 和 C₂H₆ 等成分进行分离。

2 结果与讨论

2.1 热解试验结果

在管式炉不同温度下,PCB 热解产物和气体成分的分布分别如表 2 和表 3 所示。由表 2 可看出如下规律:挥发分含量随温度升高而增加,但增加幅度较小,产气量从 69.84 mL/g 增加到 95.30 mL/g 固定炭和焦油含量随温度升高而减小,在 700~950 °C 范围内,焦油减少的幅度较小。表 2 所显示的一个重要现象是:灰含量随温度升高而增加,这可能是由于 PCB 中所含的金属在较高的温度下更容易发生氧化反应,生成金属氧化物,使灰质量增加。

表 2 热解温度对 PCB 热解产物分布的影响

Table 2 Effect of temperature on products distribution of PCB pyrolysis

温度 (°C)	挥发分 (w%)	固定炭 (w%)	灰分 (w%)	焦油 (w%)	气体 (mL/g)
700	17.54	9.87	31.75	40.84	69.84
800	17.93	9.76	32.78	39.53	83.11
850	19.78	7.72	35.08	37.42	84.71
900	21.26	6.78	35.96	36.00	91.27
950	23.13	4.26	37.60	35.01	95.30

由表 3 可看出如下规律: PCB 热解的主要气体成分是 H₂ 和 CO₂, 由于大量 CO₂ 的存在,使气体的

1.2 实验装置与分析方法

PCB 热解实验采用电控温的管式炉进行。PCB 热重实验采用德国 NETZSCH STA 409PC 热重分析仪,以不同的升温速率: 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min 将试样从室温加热至 900 °C, 相应的热重 (TG) 曲线、热重微分 (DTG) 曲线及数值由计算机输出。

热值较低,仅为: 2.09~5.41 MJ/m³。随着热解温度升高, H₂、CH₄、CO 含量增加; CO₂、C₂H₆ 含量降低。出现这种现象是由于随着温度升高,焦炭与水蒸气、CO₂ 之间的还原反应增强,使 H₂、CO 含量增加;而 C₂H₆ 等大分子基团裂解趋势也增强,使 C₂H₆ 含量减少。表 2 和表 3 表明: PCB 的气体产量和气体热值较低, PCB 不适合以气体为目标产物的能源利用方式。

表 3 热解温度对气体成分的影响

Table 3 Effect of temperature on gas composition of PCB pyrolysis

温度 (°C)	气体组分 (vol%)						低位热值 Q (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
700	34.22	10.95	13.03	38.84	1.06	1.9	2.09
800	40.47	11.13	12.8	32.68	1.18	1.83	2.83
850	40.34	11.95	14.17	30.51	1.2	1.82	3.44
900	45.75	11.22	15.33	24.6	1.35	1.76	4.33
950	46.34	12.34	16.85	21.80	1.15	1.52	5.41

2.2 PCB 热重动力学分析

根据是否需要应用 $f(a)$, 现代热分析动力学方法可分为模型拟合 (model fitting) 和非模型拟合 (model free) 2 种方法。与模型拟合法相比,非模型拟合法可以在缺乏反应模型资料的情况下,估算 E 和 A , Friedman^[8] 为代表的等转化率法在非模型拟合法中最为常见。本研究即是采用 Friedman 方法对 PCB 的热解动力学行为进行探讨。

PCB 的 TG 和 DTG 曲线分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 可以初步判断: PCB 的 DTG 曲线

只出现一个失重速率峰, 反应过程可能只有一个活化能。

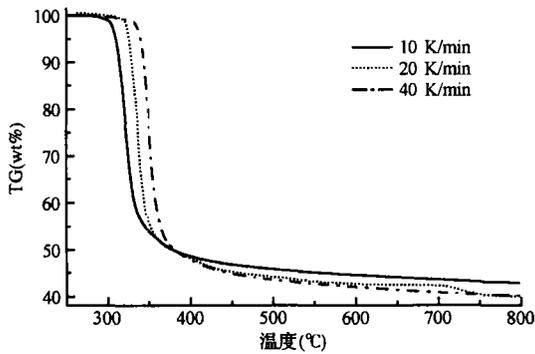


图 1 PCB 不同升温速率下的热解 TG 曲线

Fig 1 TG curves of PCB pyrolysis at different heating rates

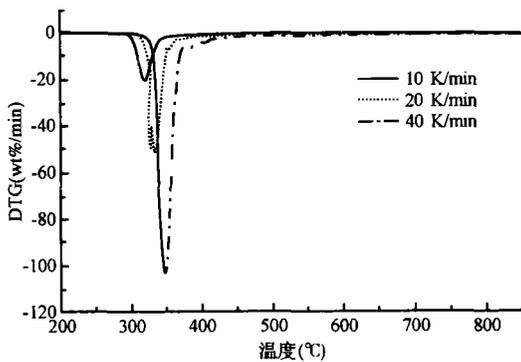


图 2 PCB 不同升温速率下的 DTG 曲线

Fig 2 DTG curves of PCB pyrolysis at different heating rates

根据质量作用定律可知:

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (1)$$

式中:

k ——反应速率常数;

a ——反应过程中的失重率。

假设服从 Arrhenius 方程:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

式中:

A ——频率因子 (min^{-1});

E ——活化能 (kJ/mol);

R ——气体常数 ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$);

T ——反应温度 (K)。

将 (2) 式代入 (1) 式, 并对 (1) 式两边取对数得:

$$\ln(da/dt) = \ln A + \ln f(a) - E/RT \quad (3)$$

由 Friedman^[8] 方法, 对一给定的 a 值, 对应不同的升温速率, 得到不同的 T 值和 da/dt 值, 而 (3) 式

右边第一、二项是恒定的。由此, 选择一系列 a 值, 作 $\ln(da/dt) \sim 1/T$ 图, 应用最小二乘法拟合直线, 由直线斜率可求出表观活化能 E 值, 直线截距为 $\ln Af(a)$ 。

图 3 所示为 a 从 0.05 以增幅 0.05 增加到 0.90 共 18 个数值的 Friedman 图。图 4 所示为由图 3 求得的 E 和 $\ln Af(a)$ 随反应程度 a 的变化曲线, 取 18 个活化能数值的平均值, 得到整个过程活化能的值为: 190.92 kJ/mol 而 Chen 等^[1] 求出的值为 181.59 kJ/mol 。由图 4 可以看出如下规律: 当反应程度 $a > 0.6$ 时, 反应活化能有较显著的增加, 这说明在印刷线路中存在一种较难分解的物质, 其含量大约为 40%。观察图 4 可以发现: E 和 $\ln Af(a)$ 遵循相同的变化趋势, 这表明 PCB 整个热解过程的热力学方程较为一致, Chomet 等^[9] 发现了同样的现象, 并将这种现象解释为: E 和 A 2 个值的变化存在补偿效应, 当 E 增大使反应速率降低时, A 也增大使反应速率加快, 反之亦然, E 和 A 的协同作用使整个过程的反应动力学保持在一个较稳定的水平。

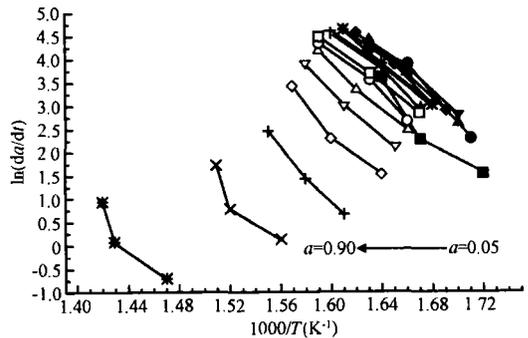


图 3 PCB 热解的 Friedman 图

Fig 3 Friedman plot of PCB pyrolysis

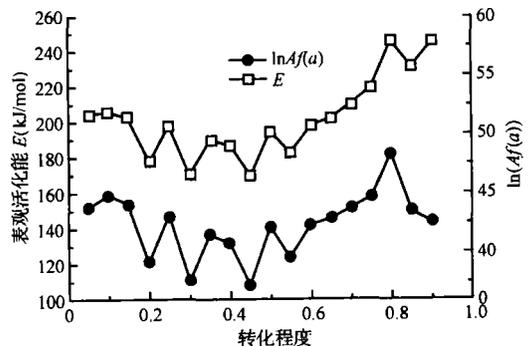


图 4 E 和 $\ln(Af(a))$ 随转化程度的变化曲线

Fig 4 Variation of E and $\ln(Af(a))$ with conversion degree

假定 $f(a)$ 具有如下形式:

$$f(a) = (1-a)^n \quad (4)$$

将 (4) 式代入 (2) 式, 得:

$$\ln(da/dt) = \ln A + n \ln(1-a) - E/RT \quad (5)$$

作 $\ln(da/dt) \sim \ln(1-a)$ 图, 由直线斜率和截距可求出 n 和 A , 表 4 所示为由 3 个加热速率求出的动力学参数。

表 4 PCB 热解反应动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of PCB pyrolysis

加热速率 (K/min)	反应级数 n	指前因子 $\ln A$ (min^{-1})	温度 (K)
10	5.86	46.89	598~691
20	6.38	47.67	612~715
40	5.66	46.87	626~714
平均	5.97	47.14	

3 结论

应用管式炉和热重对 PCB 的热解产物特性和动力学进行了分析。管式炉实验结果表明: 在 700~950 °C 范围内, PCB 产气量从 69.84 mL/g 增加到 95.30 mL/g。由于 PCB 中所含的金属在较高的温度下更容易发生氧化反应, 生成金属氧化物, 使灰含量随温度升高而增加。PCB 热解的主要气体成分是 H_2 和 CO_2 , PCB 气体的热值较低, 仅为 2.09~5.41 MJ/m³。随着热解温度升高, H_2 、 CH_4 、 CO 含量增加; CO_2 、 C_2H_6 含量降低。PCB 热解实验表明: PCB 的气体产量和气体热值较低, PCB 不适合以气体为目标产物的能源利用方式。

应用 Friedman 方法对 PCB 的热解动力学进行了研究, 结果表明: PCB 的整个热解过程可以用一个

动力学方程表示。得到 PCB 的热解动力学参数分别是: 表观活化能 190.92 kJ/mol, 反应级数 5.97, 指前因子 $\ln A$ 47.14 min^{-1} 。

参考文献

- [1] Chen K. S., Chen H. C., Wu C. H., et al Kinetics of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards. *Journal of Environmental Engineering* **1999**, 125(3): 277~283
- [2] Chien Yi-Chih Wang H. P., Lin K. S., et al Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. *Chemosphere* **2000**, 40: 383~387
- [3] Blazsó M., Czégyé ny Zs, Csoma Cs Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2002**, 64: 249~261
- [4] 孙路石, 陆继东, 曾丽, 等. 印刷线路板热分解动力学特性. *华中科技大学学报*, **2001**, 29(12): 40~42
- [5] 孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 溴化环氧树脂印刷线路板热解产物的分析. *华中科技大学学报*, **2003**, 31(8): 50~52
- [6] 孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 印刷线路板废弃物的热解及其产物分析. *燃料化学学报*, **2002**, 30(3): 285~288
- [7] Torres A., de Marco I., Cabalero B. M., et al Recycling by pyrolysis of thermoset composites. Characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained. *Fuel* **2000**, 79(8): 897~902
- [8] Friedman H. L. Kinetics of thermal degradation of carbon-forming plastics from thermogravimetry-application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science* **1964**, 6: 183~195
- [9] Chornet E., Roy C. Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials. *Thermochim Acta* **1980**, 35(3): 389~393