

碳酸钙存在下废旧电路板热解油的组成特征

彭绍洪^{1,2}, 陈烈强², 胡亚林², 姚晓青¹

(1. 茂名学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000;

2. 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:采用气相色谱-质谱(GC/MS)、高效液相色谱(HPLC)、等离子发射光谱(ICP)等调查了碳酸钙存在下废旧电路板热解油的组成特征,探讨了碳酸钙对热解油性能和组成的影响。结果表明碳酸钙不仅能吸附热解过程产生的溴化氢,还能有效降低有机溴化物、重金属等有毒有害组分在热解油中的浓度,并提高苯酚、对异丙基苯酚等有价值组分的含量。碳酸钙存在下的电路板热解油主要由这质量分数68%的酚、7.61%的溴代苯酚和溴代双酚A、16.32%的水以及2.07%氨和铵离子组成,其中苯酚和对异丙基苯酚的含量达到55.6%以上,具有很高分离回收价值。

关键词:热解油;碳酸钙;废旧电路板

中图分类号:TK16;X05

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)11-0044-04

Study on compositions of pyrolytic tar from waste printed circuit boards mixed with calcium carbonate

PENG Shao-hong^{1,2}, CHENG Lie-qiang², HU Ya-lin², YAO Xiao-qing¹

(1. College of Chemistry and Life Science, Maoming University, Maoming 525000, China;

2. Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The compositions and characteristics of the pyrolytic tar from the mixture of waste printed circuit boards and calcium carbonate are studied by GC/MS, HPLC, ICP and other analyses. The effects of calcium carbonate on the properties of pyrolytic tar are investigated, and the results show that calcium carbonate can not only adsorb hydrogen bromide, but also effectively reduce the contents of heavy metals and organobromine compounds in the pyrolytic tar, and increase the contents of phenol and 4-isopropylphenol. The quantitative analysis of pyrolytic tar shows that the pyrolytic tar contains 68% of phenol (as mass fraction), 7.6% of bisphenol A and their derivatives organobromine compounds, of 16.32% water and 2.07% of ammonia, the total content of phenol and 4-isopropylphenol is over 56%, so it has very high commercial value to separate and recover.

Key words: pyrolytic tar; calcium carbonate; waste printed circuit boards

废旧电路板是一种难以循环利用的危险固体废物,至今还没有较好的处理办法。目前广泛应用的机械处理技术只能分离回收废旧电路板中的金属部分,残余的树脂、玻璃纤维等非金属材料部分仍然要进行填埋处理,这种处理方式既浪费了资源又可能造成了环境污染。热解被认为是处理废旧电路板非金属部分的有效途径,经过热解处理后,非金属部分可以转化成热解油和玻璃纤维而分别获得回收^[1]。但在电路板的热解处理过程中,树脂中的溴化阻燃剂会形成大量的溴化氢^[2],导致热解设备的腐蚀和增加热解产品进一步利用的难度。为了防止热解设备被溴化氢腐蚀,通常可添加碱性物质进行吸附^[3-4]。强碱性吸附剂在吸附溴化氢的同时,也会对回收的金属、玻璃纤维等材料造成一定程度的

损坏,此外未反应的碱性吸附剂对热解残渣的后续处理也非常不利,因此很难在实际生产中推广应用。钙、镁的碳酸盐虽然碱性较弱,但因具有较大的比表面和发达孔径结构,仍能有效吸收气相中的溴化氢;碳酸钙是工业上应用最广泛的酸性气体吸附剂,在电路板热解回收工艺中采用碳酸钙吸附溴化氢,不仅可以避免损害玻璃纤维、金属等回收产品的性能,而且热解残余物的处理和溴化物的回收工艺也更简单,此外碳酸钙来源丰富,价格低廉,还有利于降低处理成本。笔者所在研究小组^[5-7]先后报道了碳酸钙吸附溴化氢的工艺以及碳酸钙对酚醛型电路板热解过程的影响,并采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对热解油进行了定性分析,初步确定了热解油的组成。但由于热解油存在大量难挥发、易分解的

收稿日期:2009-07-26

基金项目:粤港关键领域重点突破项目(2007A010701007)

作者简介:彭绍洪(1969-),男,博士,副教授,从事废旧塑料资源化利用的研究,sh-peng@tom.com。

组分,采用 GC-MS 一般很难获得热解油组成的准确信息,这些数据不能满足进行热解油的资源化利用开发研究的要求,因此有必要对热解油进行更详细深入的研究。本文根据电路板热解油难挥发、高温下易分解的特点,采用高效液相色谱(HPLC)、离子色谱、等离子发射光谱等技术对电路板热解油的组成进行了全面研究,定量测定了热解油中主要有有机物和无机物的含量,分析了碳酸钙对热解油组成和特性的影响,并在此基础上探讨了热解油的利用途径。

1 实验部分

1.1 实验原料

碳酸钙为市售 120 目重质碳酸钙;分析所用标准样品由广州某公司提供,其他试剂均为分析纯试剂。废旧电路板取自广东某公司,是从家用电器、计算机、手机等多种报废电器拆解出来的混合电路板,实验前已去除所有的电子元器件、电线、接头等部件,并破碎至尺寸小于 5 cm × 10 cm,电路板元素分析:质量分数(%),C 22.26, H 3.56, N 1.65, S 0.07, Br 7.88, Cl 0.15;含量(g/kg), Cu 90.6, Ni 4.22, Pb 0.99, Sn 1.83, Zn 0.51, Sb 0.23, As 0.003, Cd 0.027, Cr 0.023。

1.2 电路板的热解油的制备

将 1 kg 已破碎的电路板样品与 1 kg 碳酸钙混合后,装入固定床热解反应器内,在氮气气氛中以 20℃/min 的升温速率加热至 500℃ 下再保温热解 0.5 h,热解后废旧电路板中的树脂转化为热解油和气体,热解油的产率约为电路板质量的 25% 左右,热解装置及控制系统与文献[8]相同。

1.3 分析表征方法

GC-MS 分析使用日本岛津公司 QP2010。C、H、N、S 等元素分析采用 Vario EL 元素分析仪测定,热解油中的 Cl 和 Br 采用 Na₂CO₃ 和 NaOH 熔融分解后再用离子色谱测定,热解油经 HNO₃ 和 HClO₄ 消化后用 ICP 分析重金属组分的含量。热解油中的水含量用蒸馏法[GB/T 260—77(88)]测定。热解油的酚类化合物用 Dionex 型高效液相色谱(配 P680UVD170U 紫外检测器)进行定量分析。无机溴离子和氨采用离子色谱测定。

2 结果与讨论

2.1 热解油的元素组成及物理化学特性

废旧电路板热解油中元素分析结果见表 1 和表

2,由分析结果可知,与纯电路板的热解油类似,碳酸钙存在下的电路板热解油也是由 C、H、O、N、Br 等元素组成,S 和 Cl 的含量较低,但加入碳酸钙后热解油中的卤素含量和重金属含量明显降低了,表明碳酸钙不仅能吸附热解过程中产生的卤化氢,对重金属元素也有一定吸附作用,可见碳酸钙具备清洁热解油的功能。

表 1 废旧电路板热解油的非金属元素组成

元素	质量分数/%						
	C	H	N	S	Br	Cl	O*
CaCO ₃ + 电路板热解油	54.26	8.75	2.98	0.07	3.53	0.05	30.36
电路板热解油	58.34	7.57	2.17	0.04	5.84	0.19	25.85

注:氧的含量由差额计算得到。

表 2 废旧电路板热解油的重金属元素组成 mg/kg

元素	Zn	Cu	Pb	Sn	Sb	Cr	Cd	As
CaCO ₃ + 电路板热解油	95	112	89	99	35	13	8	2
电路板热解油	209	149	182	326	96	49	26	8

热解油的主要理化性能参数见表 3,与电路板单独热解获得的热解油相比,添加碳酸钙后电路板热解油的密度、热值、沸点及黏度等指标都有所降低,这些性质的变化表明热解油中的重组分的比例有所下降,轻组分的比例有所增大,说明碳酸钙除了吸附溴化氢外,还在某种程度上影响了热解反应,改变了热解油的组成。

表 3 废旧电路板热解油的理化性能

性质	密度/ g·mL ⁻¹	黏度/ mPa·S	热值/ kJ·g ⁻¹	沸点/ ℃	pH	外观
CaCO ₃ + 电路板热解油	1.059	136	33.65	88	10.13	黑色
电路板热解油	1.086	166	35.24	92	3.21	黑色

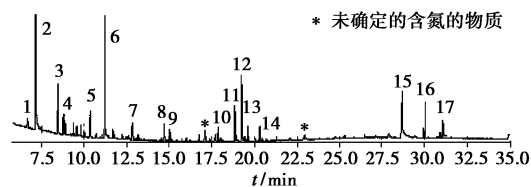
由于电路板中的溴化阻燃剂分解产生大量溴化氢,因此由废旧电路板热解得到的热解油和气体一般都呈酸性^[2,9-10],但从表 3 可以看到,在碳酸钙和电路板一起热解时,当溴化氢被吸附后,按理热解油应该转为接近中性的弱酸性,但检测结果显示碳酸钙存在时的热解油却呈明显的碱性。分析发现,碱性热解油在常温下能挥发出使湿的 pH 试纸变蓝的气体,而进一步用奈斯特试剂检验也证明热解油中确实有氨的存在,这就说明热解油呈碱性的原因是氨造成的。文献[11]表明电路板树脂中的含氮交联

剂在热解时会生成氨,当电路板单独热解时,由于形成溴化氢分子数多于氨分子数,因此氨分子一经产生就能与溴化氢生成溴化铵,而多出的溴化氢使热解油最终呈酸性。但是当碳酸钙大量存在时,大部分溴化氢更可能与碳酸钙反应生成稳定的溴化钙留在热解残渣中,结果热解气中的氨分子数反而多于溴化氢的分子数,最终导致热解油呈明显的碱性。

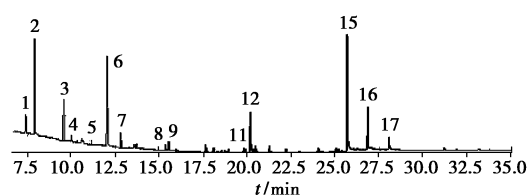
从上可知,在电路板热解过程中添加碳酸钙,不仅可以吸附溴化氢,减少酸性气体对设备的腐蚀,还可以降低热解油中其他有毒有害元素的含量,并能在一定程度上改变热解油的组成和性质。

2.2 热解油的定性分析结果

电路板热解油是一种多组分的复杂混合物,图 1 为 GC-MS 分析 2 种热解油获得的总离子流图。



(a) 电路板 + 碳酸钙



(b) 电路板

图 1 废旧电路板热解油的总离子流图

碳酸钙存在时电路板热解油的出峰数量明显多于电路板单独热解获得的热解油,但从质谱鉴定出结果来看,2 种热解油的主要成分仍然相同,都是由苯酚及双酚 A 类物质组成。通过对离子流峰面积的归一化计算,可获得各组分相对峰面积的数据,所鉴定出的 17 种成分的计算结果见表 4。

表 4 电路板热解油的主要成分

峰号	组分名称	相对峰面积/%	
		电路板热解油	碳酸钙 + 电路板热解油
1	甲苯	0.46	0.18
2	苯酚	39.62	49.37
3	甲酚	1.73	0.55
4	2-溴苯酚	0.51	1.85
5	乙酚	0.35	0.13
6	对异丙基苯酚	15.92	17.30
7	喹啉	1.06	0.79
8	2H-1-苯并咪唑-3-醇	0.22	0.75

9	2,6-二溴苯酚	0.85	0.53
10	苯并咪唑	—	0.62
11	苄基苯酚	0.26	5.88
12	对苯基苯酚	7.33	3.04
13	苄基苯氨基甲酸酯	—	0.99
14	3-(2,4-二甲苯)吡啶	—	1.43
15	双酚 A	17.07	6.07
16	一溴双酚 A	9.52	4.57
17	二溴双酚 A	2.51	0.89
*	未确定的含氮化合物	—	—

GC-MS 结果显示,碳酸钙存在时,获得的热解油主要由苯酚、对异丙基苯酚、对苯基苯酚、苄基苯酚、双酚 A 以及一、二溴双酚 A 等酚类化合物组成,有机溴化物除了 2 种溴代双酚 A 外,还有 2-溴苯酚和 2,6-二溴苯酚等,这些组分也同时存在于纯电路板的热解油中,说明碳酸钙的加入,并未改变热解油的主要组成。此外还在碳酸钙与电路板混合物的热解油中检出了 3-(2,4-二甲苯)吡啶、喹啉、苄基苯氨基甲酸酯、咪唑等多个含氮化合物以及多种结构复杂、未知类型的含氮化合物,而在纯电路板的热解油中发现的含氮化合物只有喹啉和 2H-1-苯并咪唑-3-醇等少数几种,可见碳酸钙的存在促进了含氮有机物的形成,其原因可能是由于热解气中氨分子的相对浓度提高,增加了氨分子与其他小分子化合物发生反应的几率。

比较 2 种热解油的组成及其相对峰面积还可以发现,虽然二者的主要成分基本相同,但各组分分布比例却有明显的差距。与纯电路板的热解油相比,加入碳酸钙后热解油中的苯酚、甲酚、乙酚、对异丙基苯酚等沸点相对较低的组分比例明显增多,而双酚 A 和溴化双酚 A 等沸点相对高、难挥发的组分的比例明显变低,这主要是添加碳酸钙后,反应器内的样品更加密实,阻碍了热解气的挥发,延长了热解产物在高温反应器内的停留时间,增加了发生二次热解反应的几率。因此碳酸钙存在时,溴化双酚 A 类等难挥发组分可能进一步降解苯酚、溴代苯酚,结果导致这些组分在热解油中的浓度提高。

2.3 热解油的定量分析结果

GC-MS 分析结果一般只能定性或半定量表征热解油的组成,而热解油中高沸点、易分解的组分在样品气化过程中容易发生各种化学反应,影响 GC-MS 定量分析结果的准确性。针对电路板热解油高温易分解的特点,本文采用液相色谱、离子色谱以及蒸馏技术对热解油进行了定量测定,15 种主要成分

的质量分数列在表5中。

表5 电路板热解油中主要成分的质量分数 %

化合物名称	碳酸钙 + 电路板热解油	电路板热解油
苯酚	44.13	35.21
对异丙基苯酚	11.61	8.42
双酚 A	4.62	10.95
对苯基苯酚	3.56	5.08
邻苯基苯酚	2.76	1.20
甲酚	0.96	2.06
乙酚	0.72	0.24
2-溴苯酚	2.86	0.95
2,6-二溴苯酚	0.46	0.78
一溴双酚 A	3.41	5.16
二溴双酚 A	0.60	2.74
四溴双酚 A	0.28	1.06
水	16.32	14.27
NH ₃ + NH ₄ ⁺	2.07	1.18
Br ⁻	0.14	2.06
总计	94.40	92.62

表5表明,碳酸钙存在时电路板热解油中15种组分的总质量分数占其总量的94%以上,质量分数大于1%的7种酚类化合物占到热解油总量的70%以上,其中比较有经济价值的苯酚和对异丙基苯酚2种组分的质量分数就达到了55.7%,远高于纯电路板热解油的43.6%,因此碳酸钙可以改变热解油的组成、提高其经济利用价值。在GC-MS的分析中没有检测到四溴双酚A,但在液相色谱中借助标准样确定了四溴双酚A的存在,三溴双酚A由于没有获得标样,因而无法确定。3种溴代双酚A的总浓度质量分数为4.29%,与纯电路板热解油的8.96%相比,降低了一半以上,可见碳酸钙也可以降低热解油中的有机溴化物浓度。热解油中的无机组分主要有水、氨、溴化铵等,其中水质量分数高达16%,比纯电路板的热解油的含水量高出2%左右,多出的水分主要来源于HBr和CaCO₃的反应。热解油中的无机氨主要以NH₃和NH₄⁺存在,两者总质量分数达到2.07%(以NH₄⁺计),纯电路板中的氨主要以溴化铵存在,其含量明显低于碳酸钙存在下的电路板热解油。

由热解油组成特点可知,热解油富含C—H—O化合物,与以C—H化合物为主的燃料油组成有很大的差别,此外由于含有较多的有机溴化物,使得电路板热解油不能进行直接燃烧。如果一定要作为燃

料利用,将涉及到复杂的有机物脱卤过程,这将增加不少处理成本;另一方面高浓度的酚类化合物又赋予了它较高的经济价值,因此分离提取这些化工原料是利用废旧电路板热解油更好的途径。

3 结语

采用碳酸钙吸附废旧电路板热解产生的溴化氢,研究了碳酸钙对电路板热解油组成和性质的影响,发现添加碳酸钙后,热解产生的溴化氢被吸附转化为稳定的溴化钙留在热解残渣中,避免了处理设备被溴化氢腐蚀的危险,但随着溴化氢浓度降低,氨的浓度相应增加,热解油从酸性转变为碱性。碳酸钙不仅可以吸附溴化氢,还可以减少热解油中的有机溴化物和重金属浓度,同时提高了更有经济价值的苯酚和对异丙基苯酚的浓度。热解油含有较多的有机溴化物,不宜用于燃料直接燃烧,采用适当的技术从热解油分离提纯各种酚类化合物可以获得更高的经济价值。

参考文献

- [1] 徐敏,李光明,贺文智,等.废弃印刷线路板热解回收研究进展[J].化工进展,2006,25(3):297-300.
- [2] Chien Yichi, Wang H P, Lin Kuensong, et al. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit boards[J]. Chemosphere, 2000, 40(4): 383-387.
- [3] Blazsó M, Czégény Z, Csoma C. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2002, 64(2): 249-261.
- [4] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2002(65): 25-40.
- [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,2006,34(10):15-19.
- [6] 美国强,周文贤,陈烈强,等.碳酸钙强化酚醛型线路板热解脱溴[J].化工学报,2009,60(1):216-222.
- [7] 周文贤,陈烈强,美国强,等.废旧电路板与碳酸钙共热解脱卤的研究[J].环境工程学报,2009,3(1):169-174.
- [8] 彭绍洪.废旧电路板的热解及热解油制备酚醛树脂的工艺研究[D].广州:华南理工大学,2006.
- [9] Barontini F, Cozzani V. Formation of hydrogen bromide and organo-brominated compounds in the thermal degradation of electronic boards[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77(1): 41-55.
- [10] Barontini F, Marsanich K, Petarca L, et al. Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, (12): 4186-4199.
- [11] Balabanovich A I, Hornung A, Merz D, et al. The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins[J]. Polym Degrad Stabil, 2004(85): 713-723. ■