

# 不同热固性复合废弃物热解特性分析及预测模型

宁 静, 朱南文, 胡晋文\*

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 热固性树脂基复合材料作为集成电路、风电和核能等领域广泛使用的重要支撑材料, 随着相关产业的快速发展, 其使用量与废弃量持续增加。为促进这类废物的资源化利用, 以废强酸性阳离子交换树脂为研究对象, 采用热解-高值化学品回收为手段, 对其热解特性进行了系统分析, 并构建了预测模型。研究结果表明: 废树脂在 415~505 °C 的热裂解阶段, 其苯乙烯-二乙烯苯骨架表现出较高的回收潜力, 可获得苯乙烯、乙苯和甲苯等高附加值化合物, 在 455 °C 时相对丰度超过 77%; 此外, 581 °C 以上温度段释放的 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体, 以及约 45% 的最终残碳率, 为气态和固态产物的回收利用提供了物质基础。基于多种热固性树脂基复合废弃物的热解实验数据及文献资料, 构建了能够预测废树脂热解特征参数(包括初始失重温度、最大失重速率温度、终止温度及失重率)的神经网络模型, 模型拟合效果优异, 决定系统( $R^2$ )达 0.992 7, 均值误差达 0.000 7。研究结果为热固性树脂基复合废弃物的固-液-气协同回收与基于人工智能的高值化资源利用提供了理论依据。

**关键词:** 废热固性树脂; 热解特性; 高价值回收; 人工神经网络; 预测模型

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Pyrolysis Characteristics and Prediction Models of Various Thermosetting Composite Wastes

NING Jing, ZHU Nanwen, HU Jinwen\*

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** With the continuous development of industries such as integrated circuits, wind power, and nuclear energy, the accumulation of spent thermosetting resin-based composites has emerged as an increasingly pressing environmental issue. Pyrolysis represents a promising technology for the resource recovery and value-added utilization of these wastes. To elucidate the pyrolysis characteristics of such wastes, spent ion-exchange resins based on a styrene-divinylbenzene backbone functionalized with sodium sulfonate groups were selected in order to systematically investigate their thermal decomposition behavior. In addition, artificial intelligence models were developed to predict key pyrolysis parameters across different types of thermosetting resin-based composite wastes. The mass-loss behavior and heat flow evolution during pyrolysis were analyzed using thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC). The composition and distribution of gaseous and liquid products were further characterized by thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results indicate that the cleavage of the styrene-divinylbenzene crosslinked backbone occurred predominantly within 415–505 °C. During this stage, the major pyrolysis products were styrene, ethylbenzene, and toluene—high-value chemicals that accounted for approximately 77% of the detected products at 455 °C. At temperatures above 581 °C,

收稿日期: 2026-01-26

修回日期: 2026-02-04

接受日期: 2026-02-06

DOI: 10.20078/j.ep.20260205

基金项目: 国家自然科学基金联合重点资助项目(U25A20368)

第一作者: 宁 静(1994—), 女, 山西运城人, 博士后, 主要研究方向为污水与固体废物处理及资源化。E-mail: jing.ning@sjtu.edu.cn

\*通讯作者: 胡晋文(1996—), 男, 广东梅州人, 助理研究员, 主要研究方向为固体废物处理及资源化。E-mail: jinwen.hu@sjtu.edu.cn

CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> became the dominant gaseous products, forming combustible gases with potential for energy recovery, while a char yield of approximately 45% was observed. An increase in heating rate led to a higher temperature corresponding to the maximum mass-loss rate, a broader temperature range for backbone cleavage, and a higher overall mass-loss rate. These changes collectively influenced the temperature window and yield of volatile products as well as the amount of residual char. Therefore, the heating rate is a key process parameter for the efficient recovery of gas, liquid, and char products from spent ion-exchange resins. Furthermore, regression models and artificial neural network (ANN) models were developed by integrating experimental results from this study with literature data on various thermosetting resin-based wastes. Based on feature importance analysis using the F-test, these models were trained using the industrial and elemental composition of spent resins to predict their pyrolysis parameters, including onset temperature, temperature of maximum mass-loss rate, termination temperature, and overall weight loss. Among all modeling approaches, the ANN trained using the Levenberg-Marquardt algorithm exhibited the best predictive performance, achieving a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.992 7 and a mean squared error of 0.000 7. In future research, emphasis should be placed on improving the purity of gaseous and liquid products, enhancing the performance of char materials, expanding the experimental database, and employing more advanced machine learning techniques. These efforts will further improve the generalization and predictive accuracy of models, thereby providing more reliable guidance for optimizing pyrolysis processes toward the efficient synergistic recovery of gas-liquid-char products from thermosetting resin-based composite wastes.

**Keywords:** Spent thermosetting resin; Pyrolysis characteristics; High-value recovery; Artificial neural network (ANN); Prediction models

## 0 引 言

热固性树脂是由单体交联形成、具有三维网络结构的高分子聚合材料,常用的热固性树脂为酚醛树脂、环氧树脂和部分离子交换树脂等<sup>[1]</sup>。由于热固性树脂具有强度高、绝缘性好、耐热性和耐腐蚀好等优点,热固性树脂基复合材料被广泛应用于电子、机械、航空和建筑等领域<sup>[1]</sup>。例如,环氧树脂是电路板和风力发电产业中风机叶片的主要材料;酚醛树脂不仅可作为电路板基材、插头和插座等绝缘电器零件和日用品,也可作为耐烧蚀材料的基体树脂,用于火箭发动机喷管和航天器的热防护系统;离子交换树脂可用于水的软化和除盐,以及去除核电站中放射性物质等<sup>[2-4]</sup>。随着电子、风电和航空等领域的快速发展,我国产生了大量废弃热固性树脂基复合材料,如退役风机叶片、废电路板和废离子交换树脂等。据统计,2020年我国产生约0.58万吨退役风机叶片,预计于2028年达7.40万吨<sup>[5]</sup>。由于废弃热固性树脂基复合材料属于不溶/不熔的高聚物,无法与线型或带支链型的热塑性树脂一样受热反复塑化成型,难以采用熔融-再造粒的方式回收,属于极难处理

的固体废弃物。因此,如何以低成本、无害化且资源化的方式处理产生量快速增长的热固性树脂基复合废弃物,是实现可持续发展的关键问题之一。

目前,热固性树脂基复合废弃物的主要处置方式为焚烧回收热能、填埋和化学回收法等。然而,这些技术存在产生有毒气体(如二噁英和呋喃类物质)、残留有毒物质导致严重环境污染和处理成本高等问题,限制了其可持续推广与应用<sup>[6]</sup>。热解技术是一种在无氧或缺氧条件下通过高温加热实现固体废弃物减量化与资源化的处理方法,近年来受到广泛关注<sup>[7]</sup>。该技术被应用于污泥和农业废弃物的高附加值碳材料转化,以及热塑性树脂向以烷烃、烯烃和芳烃为主的液态热解油回收<sup>[8-9]</sup>。已有研究表明,热固性树脂经热解碳化可转化为具有高导电性和优异电化学性能的多孔碳材料,在超级电容器、锂离子电池等电化学储能领域展现出良好的应用前景<sup>[10]</sup>。

尽管热解技术在热固性树脂资源化利用方面表现出良好的潜力,但现有研究主要集中于热固性树脂(尤其是酚醛树脂和环氧树脂)碳化制备固态碳材料,对液态产物的回收与利用关注度不高,导致整体资源回收价值偏低。研究表明,在热解

过程中退役风机叶片和废电路板转化为固态碳材料的产率一般为 20%~80%，而其余 20%~80% 的气态、液态产物未得到充分关注<sup>[6, 11]</sup>。废热固性树脂的骨架结构拥有热解转化为高附加值化合物的潜力，为其实现高值化利用提供了热解这一可行途径。例如，阳离子交换树脂的苯乙烯-二乙烯苯骨架结构具有生成苯乙烯、乙苯、甲苯等高附加值芳烃化学物的潜力<sup>[12]</sup>。其中，苯乙烯是合成多种高分子材料的聚合单体，如聚苯乙烯塑料、丁苯橡胶、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂及不饱和聚酯树脂等，也是生产苯乙烯系离子交换树脂的关键原料<sup>[13]</sup>。乙苯可作为生产苯乙烯的专用中间体。甲苯既可作为油漆、胶黏剂和清洁剂的有机溶剂，也是用于生产苯和苯甲酸/苯甲醛等有机物的重要化工原料<sup>[14]</sup>。尽管已有研究对废风机叶片和废弃电路板等复合废弃物的热解特性进行探究，但针对热固性树脂基复合废弃物尤其是废离子交换树脂的热解资源化研究仍明显不足，对其热解行为特征尚缺乏系统认知。明晰废离子交换树脂的热解特性、热解产物及其分布，对实现多相产物的协同回收具有重要意义。

热固性树脂基复合废弃物种类较多、组成复杂，若能对其热解行为进行精准预测，将有助于科研和工程应用中对热解过程的预判，从而减少前期探索工作量并提高工艺设计效率。在热固性树脂基复合废弃物热解特性的预测研究中，人工智能方法无需明确复杂反应的内部机理，即可有效拟合数据间的非线性关系，为该领域提供了新的研究思路<sup>[15]</sup>。张子杭等<sup>[16]</sup>采用随机森林、梯度提升树和极限梯度提升树算法对 38 种工业有机固废的热解产物分布和热失重曲线进行预测，其  $R^2$  分别达到 0.70 和 0.97 以上。值得注意的是，人工智能方法在热固性树脂基复合废弃物热解特性研究中的应用仍鲜有报道。

本研究以热固性废离子交换树脂为研究对象，采用同步热分析(TGA-DSC)探究废离子交换树脂在热解过程中的热解特征；使用热重-四极杆气体质谱仪联用仪(TG-MS)和热解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)分析在热解过程中废离子交换树脂气液态产物的具体组成与分布特征，揭示其转化路径。同时，基于热解实验数据及不同种类热固性树脂基复合废弃物的相关文献资料数据，采用回归学习和神经网络方法构建预测模型，以升温速率、热解温度、工业成分及元素组成作为输

入变量，实现对热解过程的初始失重温度、最大失重速率温度、终止温度及失重率的预测。本研究解析了废离子交换树脂的热解行为，为其高值化资源回收及热解技术的科学研究和工程化应用提供了指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料的收集及理化性质分析

本研究使用的废离子交换树脂样品来自江苏某电子科技有限公司。该废树脂为钠型强酸性阳离子交换树脂，以苯乙烯-二乙烯苯共聚体为交联骨架，通过磺化反应引入磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )，热解前将废树脂置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h 以上。采用有机元素分析仪(德国, Elementar Unicube)测定废树脂中 C、H、N、S、O 含量，分析精度 <0.1%。依据《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)对原料进行工业分析，包括水分(M)、灰分(A)、挥发分(V)和固定碳(FC)(表 1)。

表 1 废离子交换树脂的基本性质

Table 1 Basic properties of spent ion-exchange resins

工业分析	
$M_{\text{ad}}/\%$	7.30 ± 0.15
$A_{\text{ad}}/\%$	33.54 ± 0.99
$V_{\text{ad}}/\%$	44.99 ± 0.18
$FC_{\text{ad}}/\%$	14.17 ± 1.14
有机元素分析	
$w(\text{C}_{\text{ad}})/\%$	44.38 ± 0.18
$w(\text{H}_{\text{ad}})/\%$	4.33 ± 0.04
$w(\text{N}_{\text{ad}})/\%$	0
$w(\text{S}_{\text{ad}})/\%$	13.42 ± 0.13
$w(\text{O}_{\text{ad}})/\%$	32.09 ± 0.25

注: ad为空气干燥基, 分析数值为质量百分比。

### 1.2 实验设置

废树脂干燥后，使用 TGA-DSC(瑞士, Mettler Toledo)同步进行热重分析与差示扫描量热分析。将约 8 mg 样品置于热重分析仪氧化铝坩埚中，使用高纯氮气( $\text{N}_2$ , 99.999%)作载气，吹扫流量为 30 mL/min。测试时分别以 10、15 和 25 °C/min 的升温速率将环境温度升至 900 °C。采用 TG-MS(德国, Pfeiffer Vacuum, GSD 320 T3)在 10 °C/min 的线性升温速率下对样品热解。热解过程中释放的

挥发性产物实时导入质谱离子源, 获得与温度/时间驱动的总离子流曲线及特征离子释放曲线, 从而分析各组分的释放温度区间。质谱仪的扫描速率为 50 amu/sec, 质量扫描范围为 2~150 m/z。此外, 采用 Py-GC/MS(日本, 岛津, GCMS-QP2020)定性分析关键温度点(如初始失重温度、最大失重速率温度和终止温度)的产物组成和含量。Py-GC/MS 的色谱柱采用安捷伦 HP-PLOTQ(30 m×0.32 mm×20 μm)。柱箱初始温度为 40 °C, 以 30 °C/min 的升温速率升至 250 °C, 保持 20 min; 随后以 10 °C/min 的升温速率升高至 265 °C。进样口温度、载气和分流比分别为 250 °C、氮气、10 : 1。质谱采用电子轰击离子源(EI), 离子源温度、接口温度和扫描范围分别为 220 °C、250 °C 和 33~500 m/z。

## 2 实验结果

### 2.1 废离子交换树脂热解特性研究

本节基于 TGA-DSC, 对废离子交换树脂热解过程中重量变化和热效应进行同步检测, 以分析其热解特性, 获取特征温度点、明晰热解过程温度区间、质量和热量变化范围。根据热重曲线可知, 废离子交换树脂的热解过程可划分为 4 个阶段(图 1)。

第一阶段失重温度区间为 30~200 °C, 在不同升温速率下, 树脂的失重率均约为 11%(表 2)。在该阶段, 热失重速率曲线出现第一个失重峰, 差示扫描量热表现为明显的吸热峰。在该阶段, 废离子交换树脂的质量损失主要来源于样品中残留水分的挥发<sup>[17]</sup>。第二阶段的失重温度区间为 415~505 °C, 随着升温速率的提高, 该阶段对应的最大失重速率温度从 430 °C 升高到 446 °C, 且在此温度区间内出现显著的吸热峰。同时, 随着升温速率的升高, 该阶段样品的失重率从 19% 升高到 23%。该阶段出现热解过程中最大失重速率, 是因为苯乙烯-二乙烯苯聚合物骨架发生热裂解生成苯乙烯、乙苯和甲苯等<sup>[2]</sup>。

第三阶段失重温度区间为 505~581 °C, 废树脂的失重率达到约 7%, 该阶段可能伴随固相碳化过程的发生(表 2)。第四阶段热解温度达到 900 °C, 在不同的升温速率下, 废离子交换树脂的固态残碳率均为约 45%。相比之下, 热塑性树脂在热解过程中产生的固态残碳率可低于 20%。造成该差异的主要原因可归纳为两点: 1) 热固性树脂高度交联的三维网络和富含芳香环的骨架使其在热解

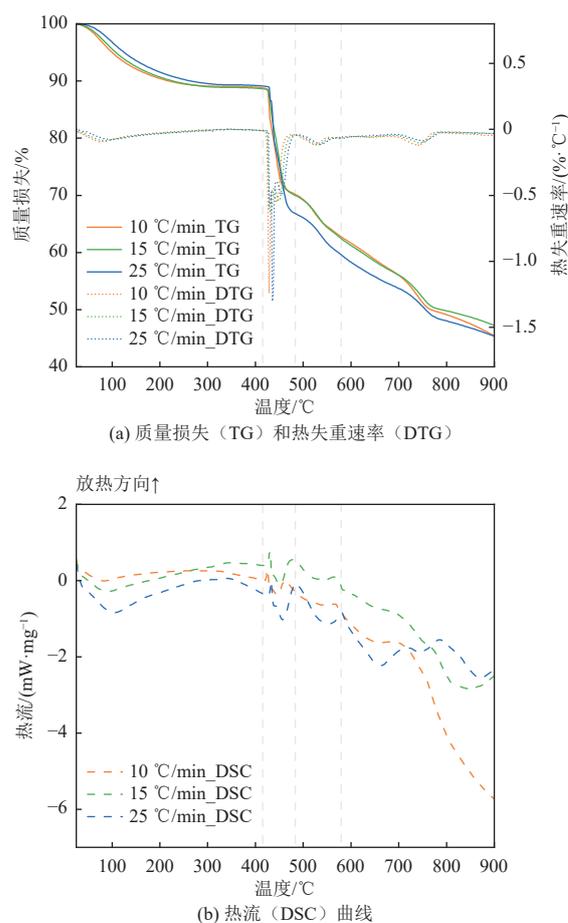


图 1 不同升温速率下, 废离子交换树脂的质量损失 (TG)、热失重速率(DTG)和热流(DSC) 曲线

Fig. 1 TG, DTG, and DSC curves of spent ion-exchange resins at different heating rates

过程中断裂化学键所需能量较高, 难以像热塑性树脂一样发生链式解聚, 而是通过随机断裂形成大分子片段并进一步缩聚生成碳质残留物<sup>[18]</sup>。2) 强酸性阳离子交换树脂的磺酸基团在热解中转化为砜基及硫键等结构, 与其聚合物骨架形成稳定的交联体系, 从而难以解聚为挥发性小分子(如苯乙烯、乙苯等), 促进碳化反应的发生<sup>[19]</sup>。综上所述, 热固性树脂基复合废弃物的热解目标不宜仅聚焦于液态油或固态碳的回收, 而应重视液态与固态产物的协同回收与同步资源化利用。

### 2.2 废离子交换树脂热解过程产物演化

本节基于 TG-MS 技术, 在 10 °C/min 升温速率下实时分析热解产物的离子流强度变化, 并结合 Py-GC/MS 对 455、525 和 725 °C 的热解产物进行定性和半定量分析(图 2、图 3)。TG-MS 结果显示, 树脂热解过程中共检测到 16 种特征碎片离子的信号峰, 包括 H<sub>2</sub>O, 与磺酸基热解产物相关的 HS<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>、SO<sub>2</sub><sup>+</sup>、SO<sup>+</sup>、CS<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sup>+</sup> 和 COS, 与聚合

表 2 在不同升温速率(10、15 和 20 °C/min)下, 废离子交换树脂的热解特征参数

Table 2 Pyrolysis characteristic parameters of spent ion-exchange resins at different heating rates (10, 15, and 20 °C/min)

阶段	热解特征参数	升温速率		
		10 °C/min	15 °C/min	25 °C/min
第一阶段	初始温度/°C	31	31	48
	最大失重速率温度/°C	75	82	95
	终止温度/°C	300	300	300
	失重率/%	11	11	11
第二阶段	初始温度/°C	418	417	416
	最大失重速率温度/°C	430	438	446
	终止温度/°C	491	495	503
	失重率/%	19	18	23
第三阶段	初始温度/°C	491	495	503
	最大失重速率温度/°C	520	527	536
	终止温度/°C	581	581	581
	失重率/%	7	7	7
第四阶段	初始温度/°C	581	581	581
	最大失重速率温度/°C	737	737	748
	终止温度/°C	900	900	900
	失重率/%	18	18	14

物骨架碎片相关的 $C_4H_3^+$ 、苯、甲苯、苯乙烯、乙苯/二甲苯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 轻质气体及其碎片 $CO_2$ 、 $CH_4^+$ 、 $CH_3^+$ 和 $H_2$ (图 2)。上述碎片信号的离子流总强度随温度的变化趋势与热重分析结果一致, 分别在 90、430、520、737 °C 附近呈现明显峰值, 表明产物的生成伴随体系质量的显著下降(图 2)。在 25~300 °C 区间, 仅检测到气相产物 $H_2O$ 的信

号峰, 表明该阶段树脂的失重率主要来源于物理脱水过程, 这与 DSC 曲线在约 100 °C 处出现的吸热峰相对应(图 2)。在 400~505 °C 区间, TG-MS 检测到丰富的芳香烃碎片, 包括苯环 $C_4H_3^+$ 、苯、甲苯、乙苯/二甲苯、苯乙烯及其衍生物 $C_9H_{10}$ , 证实了芳香骨架的裂解(图 2)。

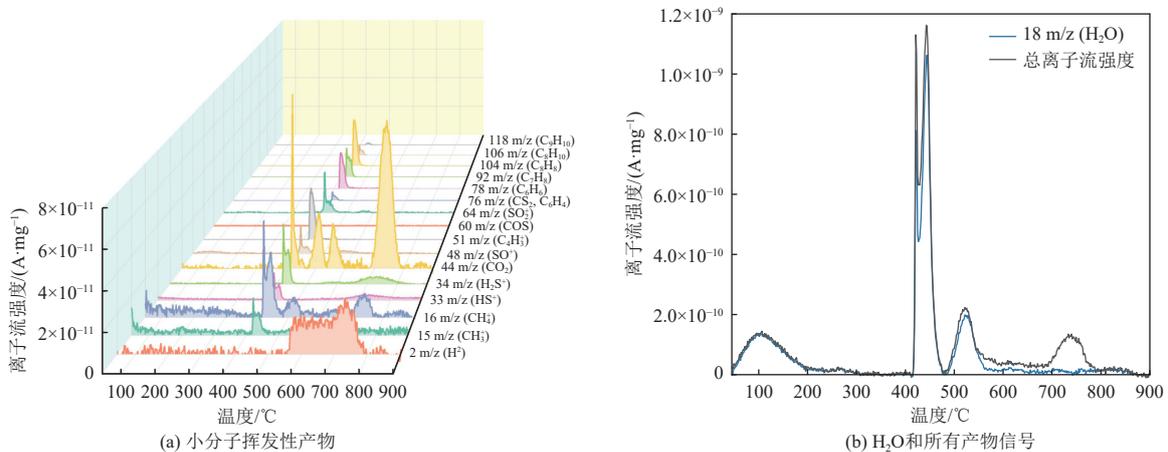


图 2 基于 TG-MS 的废离子交换树脂热解产物随温度变化的离子流强度

Fig. 2 Ion current intensities of pyrolysis products of spent ion-exchange resins versus temperature based on TG-MS

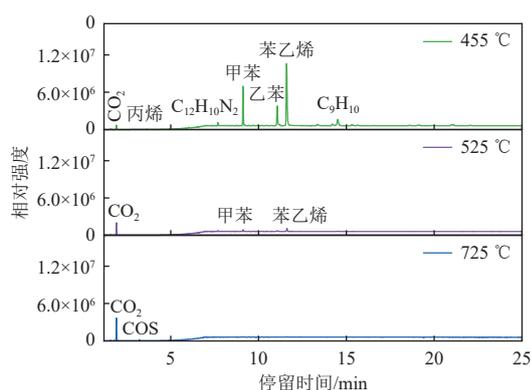


图3 废离子交换树脂在不同温度(455、525和725 °C)下的Py-GC/MS热解产物组成对比

Fig. 3 Composition of pyrolysis products from spent ion-exchange resins at different temperatures (455, 525, and 725 °C) based on Py-GC/MS

采用Py-GC/MS联用技术于455 °C热解条件下采集热解挥发分,其成分以苯乙炔、乙苯和甲苯为主,验证了废树脂在该阶段的失重主要源于苯乙炔-二乙烯苯交联骨架的C—C键随机断裂、支链断裂和解聚反应<sup>[18]</sup>(图3)。基于色谱峰面积归一化法计算,其中苯乙炔(45.26%)、乙苯(13.9%)和甲苯(18.62%)含量占总检测产物的77%以上,这些有机物均为重要的基础化工原料。此外,C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>相对含量为6.99%;其余组分含量均低于2%。在525 °C的热解条件下,由于残余骨架结构的进一步解聚,Py-GC/MS检测到甲苯和苯乙炔的信号峰显著低于455 °C,此阶段约18%的失重归因于二次反应和芳构化生成的小分子挥发物质。同时,强酸性阳离子交换树脂的苯乙炔-二乙烯苯聚合物骨架上磺酸基团(—SO<sub>3</sub>Na)分解,生成SO<sup>+</sup>、SO<sub>2</sub><sup>+</sup>、HS<sup>+</sup>和H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>。另外,本阶段检测到CS<sub>2</sub>与COS,这源于硫元素在高温气相中参与了二次反应(如2C+S<sub>2</sub>→CS<sub>2</sub>或CO+S→COS),Py-GC/MS结果同样证实了COS的生成<sup>[20]</sup>。伴随上述裂解反应,该阶段检测到高强度H<sub>2</sub>O的信号峰,其主要源于—SO<sub>3</sub>Na的分子内脱水、含氧碎片的缩合以及吸附有机物的焦化过程。这些反应共同促进树脂在该阶段达到最大失重速率,并呈现明显的吸热峰。

在505~581 °C区间,气相产物趋于简化,主要为H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>及CH<sub>4</sub><sup>+</sup>,这源于残炭中不稳定含氧官能团(如羧基、酚羟基)的吸热脱羧与脱水反应(图2)。同时,炭化过程中的脱氢缩合反应的产物H<sub>2</sub>信号逐渐增强。这表明在此阶段,树脂热解从以释放挥发性有机物为主导的阶段,过渡到固

相碳化阶段。另外,此阶段仍检测到SO<sup>+</sup>和SO<sub>2</sub><sup>+</sup>,这表明仍有部分含硫氧化物释放。

当温度高于581 °C时,H<sub>2</sub>O信号峰消失并检测到H<sub>2</sub>信号峰,表明脱水及含氧基团热解反应基本结束,体系进入脱氢碳化阶段。同时,该阶段仍有H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>信息峰,这可能源于树脂中C—S结构的断裂,仍有待进一步研究。TG-MS中CH<sub>4</sub><sup>+</sup>和CO<sub>2</sub>,以及Py-GC-MS在725 °C检测到的CO<sub>2</sub>峰,可能源于废树脂中金属离子(如Fe<sup>3+</sup>和Na<sup>+</sup>等)催化甲烷化反应(CO+3H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)和强吸热的水煤气反应(CO+H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)<sup>[14]</sup>。

综上所述,废强酸性阳离子交换树脂的热解过程可划分为4个阶段:低温脱水阶段(30~300 °C)、交联骨架和磺酸基裂解阶段(415~505 °C)、碳化过渡阶段(505~581 °C)、脱氢碳化阶段(581~900 °C)。其中,第二阶段的主要产物为苯乙炔、乙苯和甲苯,具有回收液态高附加值化学品的潜力。在900 °C的热解温度下,树脂热解体系中仍有45%残碳,为其用于制备碳材料提供了物质基础。此外,升温速率的增加提高了该树脂的最大失重速率温度,以及第二阶段的温度范围和失重率。这表明升温速率能够调控挥发性产物的释放温度区间和释放量,以及残碳量,是实现废离子交换树脂中液态高附加值化学品与固态碳材料协同回收的关键工艺参数。

## 2.3 预测模型构建

在热解过程中,初始温度、最大失重速率温度、终止温度及失重率等热解特征参数是制定升温程序、热解温区及停留时间等工艺条件的关键依据。人工智能模型对上述热解参数的预测,可为复杂热固性树脂基复合废弃物的热解工艺参数的快速筛选提供可量化、可预判的参考。因此,本节构建模型的数据库整合了上述热解实验数据,并收录了来自文献的以多种热固性树脂基复合废弃物(包括废风机叶片、废电路板、废酚醛树脂、废阳离子交换树脂等)为原料的63组热解数据。模型以升温速率、热解温度、工业分析(灰分、固定碳、水分和挥发分)及元素分析组分(C、H、O、N和S)作为输入变量,预测热解过程中的初始失重温度、最大失重速率温度、终止温度和失重率。

### 2.3.1 数据集描述性统计分析

本节对数据集中各变量进行描述性统计分析,包括平均值、标准差、最小值、四分位数(Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>和Q<sub>3</sub>)和最大值,以了解其总体分布特征(表3)。

本数据集的升温速率和热解温度的分布范围分别为 5~40 °C/min 和 600~1 000 °C。对于原料的工业成分,灰分、固定碳、水分和挥发分的分布范围分别为 0.07%~77.19%、0.08%~43.08%、0~14.05% 和 21.56%~96.67%。工业成分在统计上呈现合理的

质量守恒关系,其加和趋近 100%,体现了数据的内部一致性。其中固定碳和水分的分布呈现均值大于中位数的特征,最大值远高于  $Q_3$ ,表明数据中存在部分高值样本,本数据集的热固性树脂复合废弃物在元素组成上呈现差异性。

表 3 数据集描述性统计分析  
Table 3 Descriptive statistical analysis of the dataset

	参数	平均值	标准差	最小值	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	最大值
输入数据	升温速率/(°C·min <sup>-1</sup> )	15.83	9.67	5.00	10.00	12.50	20.00	40.00
	热解温度/°C	833.33	111.40	600.00	800.00	800.00	900.00	1 000.00
	A/%	46.59	22.27	0.07	40.66	48.28	60.46	77.19
	FC/%	7.63	10.27	0.08	1.99	6.15	8.50	43.08
	M/%	1.97	3.26	0	0.23	0.76	1.85	14.05
	V/%	44.64	16.22	21.56	32.29	41.87	55.10	96.67
	w(C)/%	32.84	13.92	13.87	25.49	26.73	42.08	69.47
	w(H)/%	3.47	1.68	1.19	2.36	2.60	4.41	8.43
	w(O)/%	15.38	12.01	1.96	7.54	11.31	22.55	65.49
	w(N)/%	2.55	6.55	0.02	0.66	0.88	1.59	32.09
	w(S)/%	1.74	4.83	0	0.05	0.19	0.37	17.51
输出数据	初始温度/°C	254.40	70.24	98.40	207.40	253.00	300.00	418.65
	最大失重速率温度/°C	363.40	51.66	297.10	319.30	344.00	400.00	469.00
	终止温度/°C	476.86	100.53	304.00	383.00	477.29	530.00	702.06
	失重率/%	31.46	15.74	9.71	22.15	25.76	39.68	91.65

对于元素组成,样品中 C 含量的分布范围宽泛,为 13.87%~69.47%; H 含量较低,分布范围为 1.19%~8.43%。O 和 S 含量呈现显著的右偏分布, $Q_3$  分别为 22.55% 和 0.37%,远低于其最大值 65.49% 和 17.51%,揭示了样本间含氧基团与磺酸基团含量的显著差异。其中,高 S 含量来源磺酸型强酸性阳离子树脂,O 含量则来源于离子交换树脂因磺酸基、酚醛树脂的羟基和醚键以及环氧树脂醚键和羟基。N 含量的分布范围为 0.02%~32.09%,主要来源于树脂的含氮固化剂,如用于酚醛树脂中的六亚甲基四胺以及用于环氧树脂的聚酰胺、脂肪胺或芳香胺类<sup>[21-22]</sup>。元素组成的广泛差异扩展了模型训练的数据空间,也为提升模型对复杂热固性树脂基复合废弃物热解特征温度的泛化预测能力提供了数据基础。

热解特征温度参数中,初始温度和终止温度的分布范围宽泛,分别为 98.40~418.65 °C 和 304~702.06 °C,进一步证实了树脂分解行为的复杂性,

其初始解聚温度和高温下的碳化或深度脱气反应受树脂的化学结构、交联程度以及所含功能基团影响。最大失重速率温度集中分布在相对较窄范围 297.10~469.00 °C,均值为 363.40 °C,可见大多数热固性树脂基复合废弃物样品的聚合物主链在此温度区间发生断裂解聚。失重率的分布范围为 9.71%~91.65%,反映了不同热固性树脂基废弃物体系在热解过程中质量损失的整体趋势。

Pearson 线性相关性结果表明,固定碳、水分、挥发分、灰分、C、S 和 N 与废树脂的 4 个热解特征温度呈现不同程度的相关性,而升温速率、热解温度和 O 与这些参数之间相关性不显著(图 4)。初始温度与水分、N 具有显著正相关,与挥发分成显著性负相关。最大失重温度与固定碳、C 和 N 呈现显著正相关;终止温度与固定碳、水分、N 和呈现显著正相关;失重率与挥发分、C、H 呈现显著正相关,与灰分呈现显著负相关。

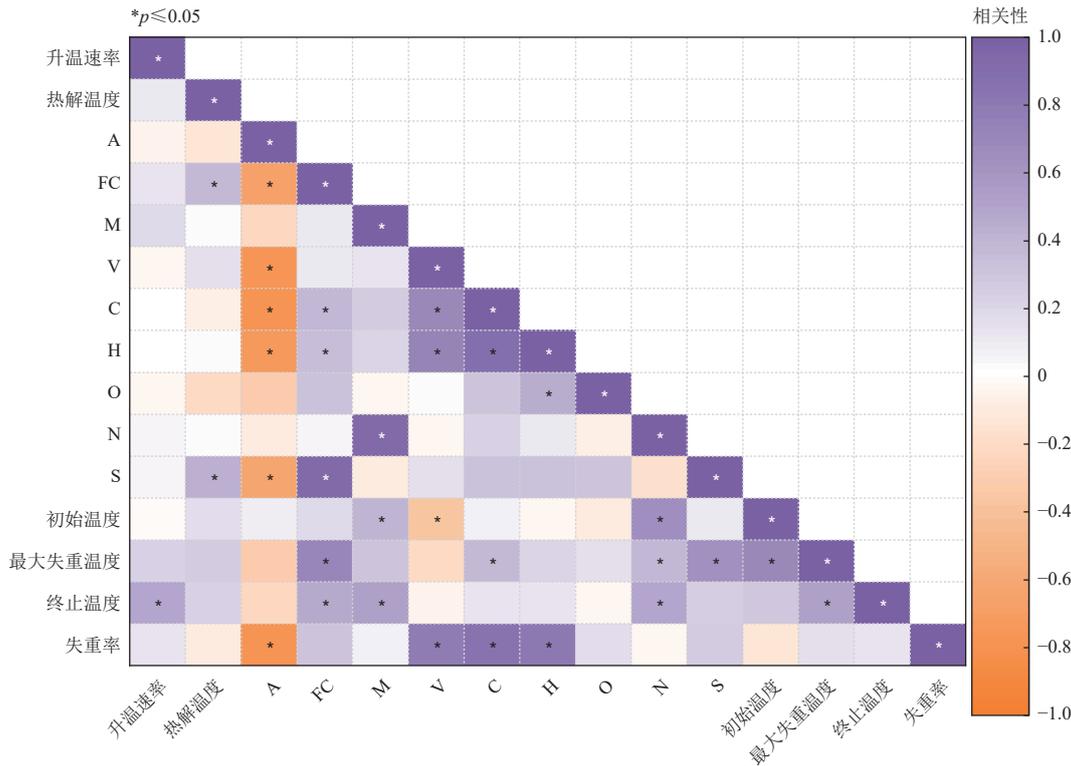


图 4 目标热解参数与原料特性及反应条件的 Pearson 线性相关性分析

Fig. 4 Pearson linear correlation analysis between target pyrolysis parameters and feedstocks/reaction conditions

### 2.3.2 人工神经网络模型预测结果分析

本研究基于实验获得的 3 组数据和文献收集的 63 组数据构建数据集<sup>[3, 6, 17, 23-43]</sup>。考虑到树脂热解数据的稀缺性,为了样本利用率最大化并保持数据分布的完整性,采用  $k$  最邻近法对数据集的缺失值进行填充,设定相邻行数  $k=6$ ,距离函数选用欧几里得距离。输入变量和输出变量采用 Z-Score 标准化的方法进行归一化,在此基础上建立预测模型。首先,基于输入变量对 4 个输出变量的预测结果影响程度依次进行特征选择。根据 F-test 的特征重要性分析结果,升温速率和热解温度对输出变量的重要性指数较低, Pearson 线性相关性也展示出相似的结果(图 4、图 5)。虽然升温速率在动力学上影响热解过程,但在本研究的数据集范围内,为了更聚焦于“原料组分(工业分析/元素分析)”对热解特性的内因影响,且 F-test 显示其统计显著性相对较低,因此模型构建主要侧重于化学组成变量(图 5)。最终,选取对 4 个输出变量相对重要性较高的 9 个特征作为输入变量,即样品的工业分析(灰分、固定碳、水分和挥发分)和元素分析(C、H、O、S 和 N)。

将数据集按 9 : 1 比例划分为训练集和测试集,并借助 MATLAB 2025 回归学习器分别对

4 个输出变量进行回归建模。采用  $R^2$ 、RMSE 和 MSE 等参数对模拟结果进行性能评估,4 个输出变量最优模型的关键评估参数列于表 4。另外,本研究亦以 8 : 1 : 1 的比例随机划分数据库为训练集、验证集和测试集,采用神经网络模型同时预测 4 个输出变量。采用的 BP 神经网络结构包含一个隐含层,神经元节点数设定为 10 个,激活函数选用 Sigmoid/Tan-sigmoid,以防止过拟合并有效处理非线性关系。采用 Levenberg-Marquardt 算法进行训练,性能评估参数  $R^2$  和 MSE 见表 4。其中,  $R^2$  越趋近 1、MSE 越小,表明模型预测精度越高。

结果显示,神经网络模型预测准确率优于各独立回归模型,其 MSE 为 0.000 7,训练集、验证集、测试集和全部数据集的  $R^2$  分别为 0.998 4、0.968 6、0.995 5 和 0.992 7(表 4、图 6)。如图 6 所示,训练集、验证集、测试集和全部数据集的真实值和模型预测值之间均呈现良好的拟合趋势,表明该神经网络模型对热固性树脂基复合废弃物热解特征温度具有较高的预测精度。然而,除本研究涉及的主要输入参数外,热固性树脂复合废弃物还具有诸多复杂特性,如特定聚合单体组成、交联结构的差异、复合材料中其他组分(如风机叶片中的玻璃纤维增强体)以及可能存在的重金属等

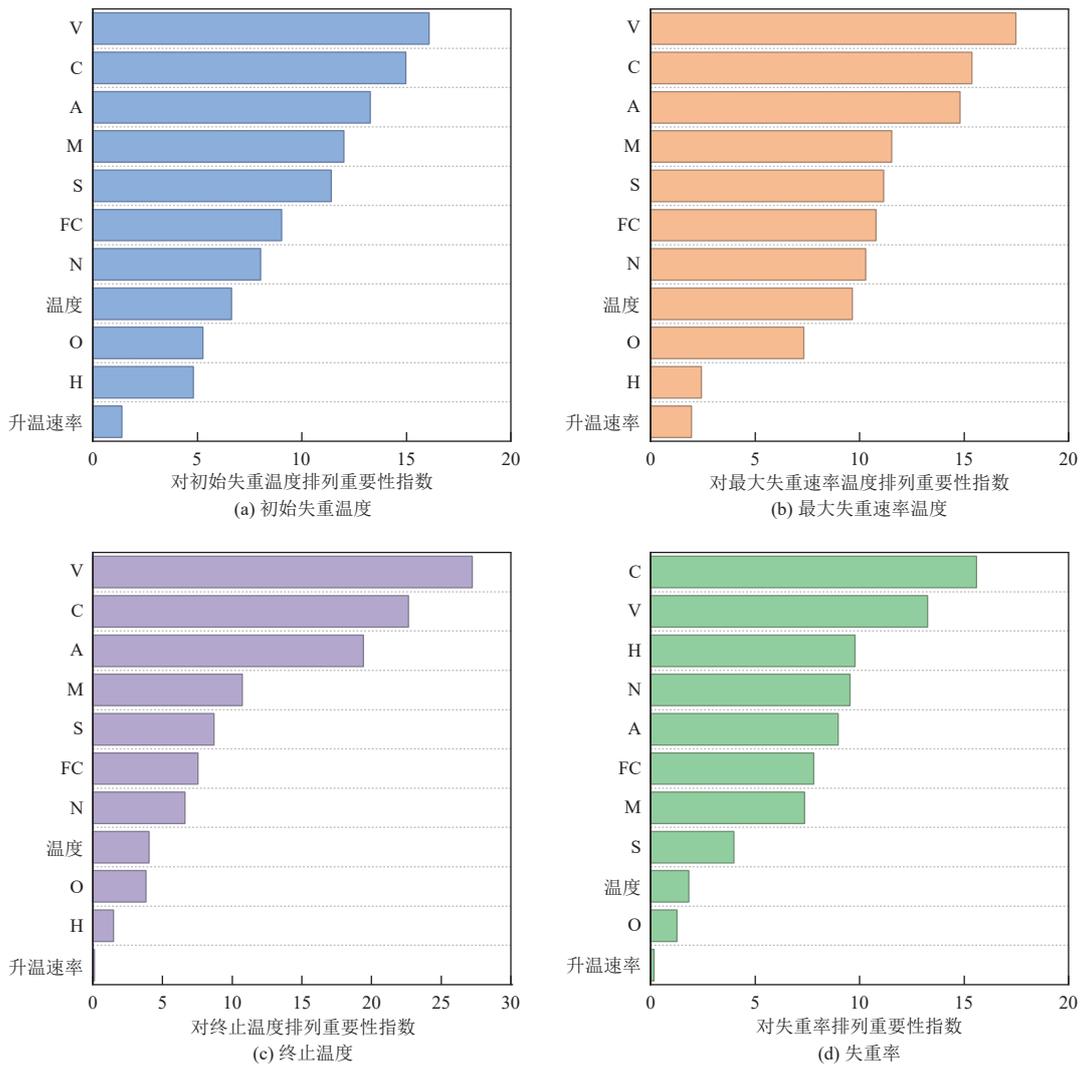


图 5 输入变量对输出变量的特征重要性对比图

Fig. 5 Comparison of input variable importance for different output variables

表 4 回归学习模型性能评估参数

Table 4 Performance evaluation metrics of regression models

输出变量	模型名称	$R^2$	RMSE	MSE
初始失重温度	高斯过程回归-平方指数GPR	0.85	0.403 2	0.162 6
	高斯过程回归-Matern 5/2 GPR	0.84	0.412 0	0.169 8
	精细高斯SVM	0.81	0.447 7	0.200 4
	集成-提升树	0.72	0.547 7	0.300 0
最大失重速率温度	高斯过程回归-平方指数GPR	0.76	0.520 5	0.270 9
	高斯过程回归-二次有理 GPR	0.76	0.525 1	0.275 7
	精细高斯SVM	0.72	0.559 2	0.312 8
	SVM核	0.69	0.593 5	0.352 3
终止温度	精细高斯SVM	0.80	0.453 1	0.205 3
	高斯过程回归-平方指数GPR	0.78	0.478 8	0.229 3
	集成-提升树	0.72	0.533 4	0.284 6
	中等高斯SVM	0.67	0.585 4	0.342 7

续表

输出变量	模型名称	$R^2$	RMSE	MSE
失重率	线性SVM	0.72	0.523 2	0.273 7
	高效线性最小二乘	0.69	0.544 9	0.296 9
	高校线性SVM	0.67	0.566 1	0.320 4
	集成-装袋树	0.66	0.577 0	0.333 0
4个热解特征参数综合	神经网络	0.99	—	0.000 7

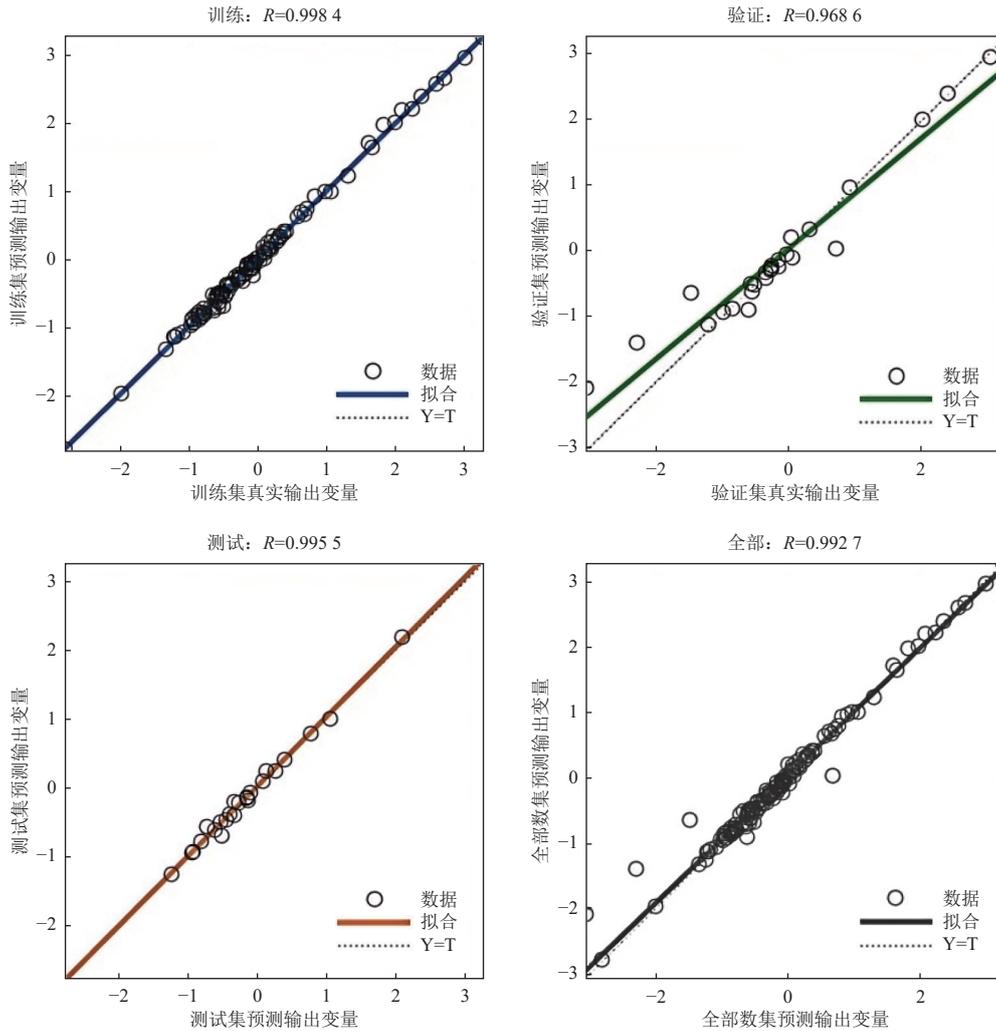


图 6 多因素神经网络预测结果

Fig. 6 Prediction results of the multi-factor neural network

杂质, 均可能显著影响其热解行为。目前, 受限于热固性树脂复合废弃物热解特性, 相关文献的匮乏及实验数据不完善, 可用于模型训练的数据规模有限, 导致所构建的神经网络模型未能达到最优拟合状态。未来有必要针对此类复杂体系开展更为系统深入的研究, 积累更全面、高质量的热解特征数据, 从而进一步提升模型预测精度与泛化能力, 为热固性树脂复合废弃物的热解工艺优化与工程应用提供更可靠指导。本研究初步验证了

神经网络模型在此类废弃物热解特性预测中的可行性, 为该类废弃物的热解研究提供了一种可供借鉴的方法路径。

### 3 结 论

本研究探究了废强酸性阳离子交换树脂的热解特性和产物组成与分布规律。结果表明, 在废强酸性阳离子交换树脂热解过程中, 苯乙烯-二乙烯苯交联骨架裂解是芳香族高价值化学品(包括

苯乙烯、乙苯和甲苯)生成的关键阶段。提高升温速率并在最大失重速率温度下热解,有望同时提升废树脂中液态和固态残碳的产率。未来还需进一步优化液态产物的纯度和残碳材料,以实现液-固产物的高效协同回收。

基于本研究实验数据和文献数据构建数据集,建立了热固性树脂基复合废弃物热解特征参数的人工神经网络模型。该模型能够基于废弃物的工业分析和元素组成对关键热解特征参数进行高精度预测,其 $R^2$ 和均值误差MSE分别为0.9927和0.0007。本研究为热固性树脂基复合废弃物热解工艺的参数预测与运行优化提供了可行建模思路。未来研究应进一步揭示复合废弃物的特征参数(如重金属和交联度等)与热解过程之间的关系,扩展数据库并提升预测模型的泛化能力和预测性能。

#### 参考文献 (References):

- [1] LIU Jingkai, WANG Shuaipeng, PENG Yunyan, et al. Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 113: 101353.
- [2] ZHANG Shuchang, CHEN Meiqian, LI Bingyang, et al. Thermal degradation of spent cation exchange resin with fixatives or metal ion catalysts: Insights from experiments, thermodynamics and kinetics[J]. *Thermochimica Acta*, 2025, 754: 180174.
- [3] CEBECI H H, AÇIKALIN K, FIGEN A K. Recycling of printed circuit board e-wastes: A combined study of pyrolysis characteristics, kinetics and evolved gas analyses at various particle sizes[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(4): 2205–2221.
- [4] 陈臻, 胡传伍, 姜占坤, 等. 阳离子交换树脂在吸附去除水中金属离子的应用进展 [J]. *广州化工*, 2025, 53(11): 12–15.  
CHEN Zhen, HU Chuanwu, JIANG Zhankun, et al. Application of cation exchange resins for adsorption and removal of metal ions from water[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2025, 53(11): 12–15.
- [5] 陈云燕, 张翔, 陈阳, 等. 废弃风机叶片非金属粉末热解产物增强环氧树脂复合材料的制备与性能探究 [J]. *环境工程学报*, 2024, 18(5): 1415–1424.  
CHEN Yunyan, ZHANG Xiang, CHEN Yang, et al. Preparation and investigation properties of epoxy resin composites reinforced with non-metallic powder pyrolysis products from waste wind turbine blades[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2024, 18(5): 1415–1424.
- [6] JIANG Qihao, WANG Hanlin, LIU Jingxin, et al. Nonisothermal pyrolysis kinetics of waste printed circuit boards and product characterization using TG-MS[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(6): 2151–2161.
- [7] BIEN D, CHOUHAN A P S, SARMA A K, et al. Thermogravimetric analysis of rice husk and low-density polyethylene co-pyrolysis: Kinetic and thermodynamic parameters[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 31798.
- [8] 李学琴, 刘鹏, 王玲玲, 等. 焦油模型物与木屑共热解产物分布规律研究 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(2): 136–144.  
LI Xueqin, LIU Peng, WANG Lingling, et al. Study on the distribution law of co-pyrolysis products of tar models and sawdust[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(2): 136–144.
- [9] LI Houqian, WU Jiayang, JIANG Zhen, et al. Hydroformylation of pyrolysis oils to aldehydes and alcohols from polyolefin waste[J]. *Science*, 2023, 381(6658): 660–666.
- [10] MA Yan, ZENG Peng, MA Yan, et al. N/O/B-doped phenolic resin-based high-performance porous carbon materials for supercapacitor applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 996: 119434.
- [11] YAO Zhitong, REINMÖLLER M, ORTUÑO N, et al. Thermochemical conversion of waste printed circuit boards: Thermal behavior, reaction kinetics, pollutant evolution and corresponding controlling strategies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2023, 97: 101086.
- [12] 宋琦. 放射性废树脂流化裂解和核素矿化包容技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 11–13.  
SONG Qi. Fluidized pyrolysis and nuclide mineralized immobilization technology of radioactive spent resin[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 11–13.
- [13] SUN Daoxuan, SUN Laizhi, HAN Dong, et al. Enhanced aromatics production via co-pyrolysis of biomass and plastic by Zn modified ZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 189: 107086.
- [14] YANG Yanyu, ZHOU Kun, WU Boran, et al. Waste to resource: Developing red mud as low-cost catalysts to enhance catalytic co-pyrolysis of tobacco waste and low-density polyethylene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 130938.
- [15] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIUGAS N, et al. Co-pyrolysis of waste wind turbine blades and biomass and their kinetic analysis using artificial neural network[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106495.
- [16] 张子杭, 邢博, 马中青, 等. 多源有机固废热解特性研究与预测分析 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(5): 135–146.  
ZHANG Zihang, XING Bo, MA Zhongqing, et al. Research and predictive analysis of pyrolysis characteristics of multi-source organic solid wastes[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(5): 135–146.
- [17] WEI Zhigang, DONG Lulu, WANG Wei, et al. Pyrolysis characterization of simulated radioactive solid waste: Pyrol-

- ysis behavior, kinetics, and product distribution[J]. *Energies*, 2025, 18(9): 2341.
- [18] NOGUEROLES LANGA I, GE Yuzhen, SALAH C, et al. Polyethylene hydrogenolysis to liquid products over bimetallic catalysts with favorable environmental footprint and economics[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 9791.
- [19] 徐卫, 张禹, 褚浩然, 等. 放射性废离子交换树脂高温裂解处理技术研究 [J]. *辐射防护*, 2019, 39(5): 396–402.  
XU Wei, ZHANG Yu, CHU Haoran, et al. Study on pyrolysis treatment technology of radioactive spent ion exchange resin[J]. *Radiation Protection*, 2019, 39(5): 396–402.
- [20] JIA Xin, WANG Qinhuai, CEN Kefa, et al. Sulfur transformation during the pyrolysis of coal mixed with coal ash in a fixed bed reactor[J]. *Fuel*, 2016, 177: 260–267.
- [21] 王绪彬, 林佳宝, 胡凯, 等. 聚酰胺酸改性高导热环氧树脂复合材料性能研究 [J]. *复合材料学报*, 2025: 1–8.  
WANG Xubin, LIN Jiabao, HU Kai, et al. Study on the properties of polyamidoacid-modified high thermal conductivity epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025: 1–8.
- [22] DENG Xingguo, LI Jingchao, LIU Mengmei, et al. Activated porous carbon derived from ethynyl phenyl azo phenol-biphenylene resin for high-performance supercapacitor[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(10): 11107–11119.
- [23] XU Ziming, CHENG Can, ZHONG Jian, et al. Co-pyrolytic interactions and products of brominated epoxy resin and polyethylene terephthalate: TG-FTIR analysis and machine learning prediction[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 175: 106223.
- [24] 刘志远. 核电站阳离子交换树脂废弃物热解/气化特性实验研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2022: 21–34.  
LIU Zhiyuan. Experimental study on pyrolysis/gasification characteristics of cation exchange resin waste in nuclear power plant[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2022: 21–34.
- [25] LIU Kunyuan, FAN Honggang, NIE Liubao, et al. Kinetics, product distribution and synergistic effects on the co-pyrolysis processes for epoxy resins and balsa wood[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 187: 106995.
- [26] CHEN Liyan, LIU Qian, JIANG Yinsheng, et al. Gasification mechanism and product analysis of resin wastes: An integrated study of TG-FTIR-MS and kinetic modeling[J]. *Thermochemica Acta*, 2026, 755: 180197.
- [27] 全翠. 废电路板热解特性及其热解油的资源化研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012: 40–67.  
QUAN Cui. Pyrolysis characteristics of printed circuit board waste and recovery of its pyrolysis oil[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012: 40–67.
- [28] 丁桂珍, 郑刘根, 吴盾, 等. 基于非等温法的废弃环氧树脂电路板热解动力学分析 [J]. *过程工程学报*, 2022, 22(5): 680–688.  
DING Guizhen, ZHENG Liugen, WU Dun, et al. Kinetics analysis of pyrolysis of waste epoxy printed circuit boards by non-isothermal method[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(5): 680–688.
- [29] 阳宇, 夏勇, 王君, 等. 热重分析法对废旧电路板热解过程动力学和热力学分析 [J]. *有色金属科学与工程*, 2024, 15(1): 43–50.  
YANG Yu, XIA Yong, WANG Jun, et al. Kinetics and thermodynamics during pyrolysis of scrap printed circuit board by TGA[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2024, 15(1): 43–50.
- [30] 宋佳星, 韩志江, 张佩云, 等. 退役风机叶片热解资源化实验研究与技术经济性分析 [J]. *锅炉技术*, 2025, 56(6): 40–49.  
SONG Jiaying, HAN Zhijiang, ZHANG Peiyun, et al. Experimental study and techno-economic analysis of pyrolytic resource recovery from decommissioned wind turbine blades[J]. *Boiler Technology*, 2025, 56(6): 40–49.
- [31] ZHANG Yili, ZHANG Z, MA Wenjing, et al. Pyrolysis and oxidation characteristics and energy self-sustaining process design of retired wind turbine blades[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 185: 106872.
- [32] ZHANG Dongwang, HUANG Zhong, SHI Xiaobei, et al. Experimental study and process simulation on pyrolysis characteristics of decommissioned wind turbine blades[J]. *Energies*, 2024, 17(13): 3229.
- [33] BAŞAKÇILARDAN KABAKCI S, ŞENLIK A. End-of-life wind turbine blades as a resource: A comparative study of pyrolysis and combustion[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 192: 107308.
- [34] XU Mingxin, JI Haiwen, MENG Xiangxi, et al. Effects of core materials on the evolution of products during the pyrolysis of end-of-life wind turbine blades[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 175: 106222.
- [35] JADHAO P R, VUPPALADADIYAM A K, PRAKASH A, et al. Co-pyrolysis characteristics and kinetics of electronic waste and macroalgae: A synergy study based on thermogravimetric analysis[J]. *Algal Research*, 2022, 61: 102601.
- [36] PRAJAPATI S B, GAUTAM A, GAUTAM S. Non-isothermal kinetic study by TGA analysis of printed circuit boards and cotton stalk[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2023, 172: 106746.
- [37] WU Yufeng, TAO Ran, LI Bin, et al. New insights into brominated epoxy resin type WPCBs pyrolysis mechanisms: Integrated experimental and DFT simulation studies[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169610.
- [38] GE Lichao, LI Xi, FENG Hongcui, et al. Analysis of the pyrolysis process, kinetics and products of the base compo-

- nents of waste wind turbine blades (epoxy resin and carbon fiber) [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105919.
- [39] LIU Haoyun, LI Pei, ZHOU Yonggang, et al. Evolution of characteristic components from retired wind turbine blades in multiple thermal atmospheres: Thermal decomposition characterization and kinetic behavior[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 391: 126341.
- [40] PRAJAPATI S B, GAUTAM A, GAUTAM S, et al. Copyrolysis behavior, kinetic and mechanism of waste-printed circuit board with biomass[J]. *Processes*, 2023, 11(1): 229.
- [41] CHEN Siqu, LIU Jingyong, LIN Ziting, et al. Atmosphere-dependent pyrolytic transformability of glass fiber/epoxy resin composites in waste wind turbine blades[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159675.
- [42] 丁桂珍. 废弃拆解电路板树脂粉热动力学性质研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2022: 17-39.
- DING Guizhen. Study on thermodynamic properties of resin powder for disassembling waste circuit boards[D]. Hefei: Anhui University, 2022: 17-39.
- [43] 李春雨. 废旧电路板热解溴的转化分离研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024: 18-23.
- LI Chunyu. Study on the conversion and separation of bromine from waste circuit boards through pyrolysis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024: 18-23.