

废弃印刷电路板热解含溴产物分布预测研究

张文明¹, 张弘锦¹, 马博文², 郑博沅¹, 胡斌^{1,*}, 刘吉¹, 陆强¹

(1. 华北电力大学 新能源发电国家工程研究中心, 北京 102206;

2. 中央民族大学 信息工程学院, 北京 100081)

摘要: 随着电子设备的更迭加速, 电子废弃物的资源化处理愈发重要。热转化是其主流处置手段, 但其中的溴代阻燃剂易诱发二噁英等污染风险, 因此精准预测含溴产物的演变规律至关重要。以废弃印刷电路板(WPCBs)为研究对象, 整合了 76 篇文献中的 653 条实验数据, 采用极端梯度提升回归(XGBoost)、随机森林(RF)、多层感知器(MLP)、高斯过程回归(GPR)及支持向量回归(SVR)5 种机器学习模型, 以热解参数(温度、时间、升温速率)与原料特性(溴含量、无机组分等)为输入, 对溴代酚、溴化双酚 A、溴代多环芳烃、溴化氢及脂肪族产物的分布进行预测。结果表明, 在数据量有限且特征空间复杂的工况下, XGBoost 等集成模型表现最优, 各目标的测试集相关系数(R^2)均超 0.8, 均方根误差(RMSE)均低于 3.0%。特征重要性分析揭示, 热解温度与停留时间是影响有机溴向无机溴转化的核心因素; 原料中碳含量显著驱动溴代酚类的生成, 而高溴含量则诱导溴代多环芳烃的产生。研究证实了机器学习在电子废弃物处理中的应用潜力, 为热解工艺优化与污染物定向调控提供了参考。

关键词: 废弃印刷电路板; 热解; 含溴产物; 机器学习; XGBoost 回归

中图分类号: X705

文献标识码: A

Brominated Product Distribution Prediction in Waste Printed Circuit Board Pyrolysis

ZHANG Wenming¹, ZHANG Hongjin¹, MA Bowen², ZHENG Boyuan¹,

HU Bin^{1,*}, LIU Ji¹, LU Qiang¹

(1. *National Engineering Research Center of New Energy Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;* 2. *School of Information Engineering Department, Minzu University of China, Beijing 100081, China*)

Abstract: The widespread use and continual upgrading of electronic devices have generated a large amount of electronic solid waste. As devices are upgraded and replaced, the quantity of discarded electronic products has increased year by year. Thermal conversion processes are an important route for valorizing electronic solid waste; however, brominated flame retardants present in such waste can readily transform into pollutants, including dioxins. Accurately predicting the formation of brominated products during thermal conversion is therefore crucial for controlling pollutant emissions. This study focused on the pyrolysis of waste printed circuit boards, a representative type of electronic solid waste. We compiled 653 pyrolysis data points from 76 research articles published since 2000 and applied five common machine learning models—extreme gradient boosting regression (XGBoost), random forest (RF), multilayer perceptron (MLP), Gaussian process regression (GPR), and support vector regression

收稿日期: 2026-01-22

修回日期: 2026-03-17

接受日期: 2026-03-19

DOI: 10.20078/j.eep.20260317

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52436009, 52376182)

第一作者: 张文明(1999—), 男, 山东临沂人, 博士研究生, 主要研究方向为机器学习辅助有机固废热解调控。

E-mail: zhanglwenming1@163.com

*通讯作者: 胡斌(1992—), 男, 河北保定人, 副教授, 主要研究方向为有机固废高效转化利用。E-mail: binhu@ncepu.edu.cn

(SVR)—to predict the relative content of brominated phenols, brominated bisphenol A (Br-BPA), brominated polycyclic aromatic hydrocarbons (Br-PAHs), hydrogen bromide (HBr), and aliphatic compounds in the pyrolysis products. Key input variables included pyrolysis parameters (e.g., temperature, heating rate, and residence time), feedstock parameters (e.g., elemental composition), and characteristics of inorganic components (e.g., average atomic properties). The hyperparameters were optimized by grid search combined with five-fold cross-validation. The prediction results showed that ensemble models, particularly XGBoost, achieved superior performance in this multi-feature, data-limited setting: for all targets on the test set, the coefficient of determination (R^2) exceeded 0.8 and the root mean square error (RMSE) was below 3.0%. The XGBoost model provided the best predictive accuracy for the relative content of aliphatic compounds, whereas its performance was least satisfactory for Br-BPA; for the latter, the test-set R^2 and RMSE were 0.820 and 2.247%, respectively. Feature-importance analysis was then used to explore the mechanisms of bromine migration and removal. Pyrolysis parameters such as temperature and residence time strongly influenced the bromine content in liquid pyrolysis products: high temperatures and long residence times promoted the removal of organic bromine and its conversion to inorganic bromine. Feedstock properties, notably carbon content, affected the types of brominated compounds formed: high carbon content favored the production of brominated phenols and Br-BPA, while high bromine content facilitated the formation of Br-PAHs. Inorganic components had a significant influence on HBr formation. Non-brominated aliphatic products were only weakly affected by debromination conditions and exhibited trends similar to pyrolysis products from conventional organic polymers. These findings demonstrate the potential of machine learning methods for electronic solid waste treatment and provide predictive guidance for process optimization and for directional control of pollutant formation during thermal conversion of electronic solid waste.

Keywords: Waste printed circuit boards; Pyrolysis; Brominated products; Machine learning; XGBoost regression

0 引 言

电子设备已经成为当今人类生活的必备物品,废弃后的电子设备称为电子废弃物^[1]。我国每年产生大约 800 万吨的电子废弃物,并呈现逐年增长趋势^[2]。废弃印刷电路板(Waste Printed Circuit Board, WPCB)是典型的电子废弃物,WPCB 含有多种金属组分^[3-5],从中回收高价值金属是发展循环经济的必然要求。热转化是其主要的回收处置技术之一,具有快速高效、规模可控等优点。

热解法使 WPCB 中的有机组分在惰性氛围下受热分解生成固液气三相产物^[6],同时快速分离其中的金属组分^[7]。尽管近年来对于环保的重视,已减少含卤素高分子聚合物的使用,但仍有部分 WPCB 生产过程中会利用高分子溴化环氧树脂(Brominated Epoxy Resin, BER)作阻燃剂,并且现阶段报废的电子产品中仍主要使用 BER 阻燃剂。BER 在 WPCB 热解过程中会分解生成溴代烷烃、溴代苯酚等各类含溴产物^[8-9],它们会对热

解设备产生腐蚀作用,影响设备的正常运行,还可能衍生成二噁英等污染物^[10]。

目前,学界对热解过程中含溴产物的生成规律已有一定认知。在 260~300 °C 范围内,WPCB 中的高分子 BER 开始发生热分解,此时主要生成小分子气相产物及短链烃类产品;当反应温度提高到 300 °C 以上时,有机组分发生更明显的分解,出现含有碳桥的酚类中间产物,部分中间产物还会继续分解,最终挥发分中大量出现溴苯酚与溴代烃类产品^[11-12]。对热解产物的定性分析结果表明,溴元素在气相热解产物中主要以溴化氢的形式存在,还可能存在溴气与溴化烷烃^[13-14]。若提升检测精度,也可检测到多溴代二苯并二噁英和呋喃(PBDD/Fs)等含溴二噁英类产品^[15-17]。液相热解产物中溴元素主要以溴苯酚的形式存在,最常见的分布形态有 2-溴苯酚、4-溴苯酚及 2,6-二溴苯酚,且随着热解温度的改变,液相产物中含溴产物的赋存形态会产生变化,部分溴苯酚类物质可转化为 1-(3-溴-4-羟基苯基)乙酮等其他含溴产

物^[18-19]。固相热解产物中溴元素主要与热解碳结合,生成含有大量芳香环的重质有机溴化物^[20],少量溴元素存在于未分解的 BER 中。由于 WPCB 中含有铜等金属元素,部分溴元素还会与其发生反应,生成对应的含溴金属盐。此外,由于液相产物中含有不同类型的有机产物,热解后生成的溴化氢、溴甲烷等含溴气相产物可能会溶解于液相产物中,使得热解油中溴元素含量显著提升^[21-22]。

尽管热解实验阐述了不同原料在不同条件下的热解组成,但由于众多潜在因素与复杂反应产生复杂影响网络,难以精准调控热解产物组成,同时,产物中可能的有毒物质释放具有潜在的环境污染风险,因而建立准确有效的产物预测模型极为重要。然而,WPCB 热解过程中影响因素众多,部分因素作用机制复杂且耦合其他因素作用,传统线性拟合方式难以捕获非线性关系并实现准确预测。机器学习方法能够预测不同条件下的产物组成,减少实验试错次数,降低实验风险,特别是对于危险废物处置污染排放的预测。本研究利用机器学习方法构建 WPCB 热解含溴产物预测模型,基于原料组分特征(如元素组成、无机组分比例等)与反应热工参数(如热解温度、升温速率等),预测 WPCB 热解产生的溴代酚类、溴化双酚 A、溴代多环芳烃、溴化氢、脂肪族化合物等产物相对含量。结合特征重要性等方法探索 WPCB 热解过程中各因素的影响机制。本研究首次建立 WPCB 热解多组分产物数据库,对比不同机器学习算法在含溴产物预测上的表现,解析热解过程中溴迁移与脱除机制,为 WPCB 含溴产物生成调控提供数据支撑。

1 实验方法

1.1 数据收集与处理

WPCB 热解数据来源于 2000 年至今 WPCB 与 BER 及其模型化合物为原料的热解实验工作。WPCB 主要包括废旧家电、手机、计算机中拆解的 WPCB 等。根据实验工作确定影响热解结果的因素作为输入特征,包括热解装置、热解温度、升温速率、反应压力、停留时间、原料种类、原料质量、无机组分种类、无机组分质量等,收集热解产物中溴代酚类、溴化双酚 A、溴代多环芳烃、溴化氢、脂肪族化合物的相对含量作为预测目标,上述预测目标除溴化氢外均代指一类产物。溴代酚类包含 2-溴苯酚、3-溴苯酚、4-溴苯酚、2-

溴-4-甲基苯酚、2,6-二溴苯酚、2,4-二溴苯酚、2,4,6-三溴苯酚、2,3,5-三溴苯酚、2-溴-4-异丙基苯酚、2-溴-4-异丙基苯酚、2,6-二溴-4-异丙基苯酚、2,6-二溴-4-(1,1-二甲基乙基)苯酚、2-溴-4,6-二叔丁基苯酚、单溴双酚 A、二溴双酚 A、四溴双酚 A 等在内的溴代苯酚产物。需要说明的是,单溴双酚 A、二溴双酚 A、四溴双酚 A 产物是双环的溴代酚,为 BER 的结构单体,也是其热解的典型产物,因此,本文还将上述物质单独归为溴化双酚 A 进行单独预测。溴代多环芳烃包含 5-溴萘、溴茚、溴代萘、溴代蒽、溴代菲等。脂肪族化合物包括乙烷、丙烷、戊烷、乙烯、丙烯、辛烷、丙酮、乙酮等。

对收集的热解实验数据进行以下数据处理。编码并转化为非数值类参数,其中热解装置类型采用独热编码,即热解装置参数划分为微型热解仪、流化床、固定床、微波热解装置以及反应釜等输入特征,并采用 0 或 1 表示是否使用;原料种类采用原料元素组成,即采用原料碳、氢、氮、硫、氧、溴元素含量进行表征;无机组分采用其对应模型化合物的晶格参数与平均原子性质进行表征,平均原子性质主要指模型化合物的平均原子序数、平均配位数、平均键长。由于数据来源于实验工作,不同工作提供的实验参数与原料参数并不完全等同,根据缺失数据类型进行取舍。缺少实验装置、热解温度与原料类型数据不予采用,缺少原料质量、升温速率、停留时间数据根据同类热解装置平均实验数据进行补充。

经数据处理后,总计收集 76 篇文献报道的 653 条实验数据(https://github.com/Grdeen/WPCB_pyrolysis2Brproduct)。在进行机器学习模型训练时,数据经过随机打乱后采取前 80% 作为训练集,剩余数据作为测试集。

1.2 机器学习方法

本研究采用了 5 种经典的机器学习回归模型进行对比分析,包括极端梯度提升回归(XGBoost)、随机森林(RF)、多层感知器(MLP)、高斯过程回归(GPR)和支持向量回归(SVR)。XGBoost 模型是一种高效、灵活且广泛使用的梯度提升集成学习算法,RF 模型是基于决策树的装袋集成学习算法,MLP 是前馈神经网络的基础模型,GPR 与 SVR 则是基于核方法的贝叶斯概率模型和结构风险最小化的回归模型。

模型超参数调试采用网格搜索与五折交叉验

证,使用均方误差(MSE)对超参数组合下的性能进行评估。其中 XGBoost 模型主要考虑模型最大决策树数量、决策树深度、学习率以及随机采样比例等超参数。RF 模型考虑决策树数量、决策树深度、节点分割所需最小样本数、叶节点所需最小样本数。MLP 模型考虑不同神经网络结构、正则化强度以及初始学习率。GPR 模型考虑不同的核函数、噪声水平、重启次数等。SVR 模型考虑不同核函数,确定最优参数进行后续模型训练与测试,模型训练与测试使用相关系数(R^2)与均方根误差(RMSE)进行评估。

为探索不同特征对热解产物的影响,采用沙普利解释(SHAP)进行机器学习预测分析,计算每个特征对于预测结果的边际贡献的平均值作为 SHAP 值。SHAP 值为正值时代表对预测目标数值有正向贡献,反之则为负向贡献。同时,采用部分依赖图探索个别特征的影响规律。

2 结果与讨论

2.1 预测结果

模型预测结果见表 1~表 5。由此可知,BER 热解特征多以及相关数据有限的情况下,集成模型表现更为优秀,其中 XGBoost 在正则化机制的助力下,表现最佳,表 1 展示了 XGBoost 模型预测结果,测试集预测 R^2 均高于 0.800, RMSE 均低于 3.000%,表现优异。具体来说, XGBoost 模型对于溴代多环芳烃、溴化氢和脂肪族化合物相对含量的预测结果较为优秀,测试集 R^2 均高于 0.930。尽管对于溴代酚类以及溴化双酚 A 相对含量的预测结果稍有逊色,但测试集 R^2 也达到了 0.882 与 0.820, RMSE 为 2.290% 与 2.247%。这对于以实验数据为基础的产物预测模型而言,是较为不错的预测效果^[23]。

表 1 XGBoost 模型训练结果

预测目标	训练集 R^2	训练集 RMSE/%	测试集 R^2	测试集 RMSE/%
溴代酚类	0.993	0.440	0.882	2.290
溴化双酚A	0.995	0.199	0.820	2.247
溴代多环芳烃	0.974	0.761	0.939	1.083
溴化氢	0.877	1.880	0.937	1.042
脂肪族化合物	0.968	0.025	0.941	0.014

表 2 RF 模型训练结果

预测目标	训练集 R^2	训练集 RMSE/%	测试集 R^2	测试集 RMSE/%
溴代酚类	0.935	1.305	0.630	4.280
溴化双酚A	0.970	0.569	0.930	1.224
溴代多环芳烃	0.936	1.019	0.735	3.344
溴化氢	0.751	2.690	0.962	0.787
脂肪族化合物	0.642	0.066	0.622	0.117

表 3 MLP 模型训练结果

预测目标	训练集 R^2	训练集 RMSE/%	测试集 R^2	测试集 RMSE/%
溴代酚类	0.980	0.812	0.507	3.501
溴化双酚A	0.963	0.763	<0	1.750
溴代多环芳烃	0.960	0.876	0.727	2.905
溴化氢	0.994	0.382	0.230	4.912
脂肪族化合物	0.698	0.080	<0	0.164

表 4 GPR 模型训练结果

预测目标	训练集 R^2	训练集 RMSE/%	测试集 R^2	测试集 RMSE/%
溴代酚类	0.995	0.070	0.585	0.584
溴化双酚A	0.987	0.112	0.777	0.517
溴代多环芳烃	0.962	0.196	0.077	0.604
溴化氢	0.995	0.069	0.834	0.274
脂肪族化合物	0.999	0.010	0.136	2.191

表 5 SVR 模型训练结果

预测目标	训练集 R^2	训练集 RMSE/%	测试集 R^2	测试集 RMSE/%
溴代酚类	0.661	3.100	0.335	5.342
溴化双酚A	0.922	0.954	0.820	1.776
溴代多环芳烃	0.483	3.037	0.183	5.484
溴化氢	0.470	3.949	0.295	3.328
脂肪族化合物	0.005	0.114	<0	0.183

同为集成模型, RF 在溴化双酚 A 相对含量预测上表现突出(测试集 R^2 为 0.930, RMSE 为 1.224%), 优于 XGBoost。然而,在溴代酚类、溴代

多环芳烃以及脂肪族化合物的预测上, RF 的泛化能力明显下降, 其训练集 R^2 分别为 0.935、0.936 与 0.642, RMSE 为 1.305%、1.019% 与 0.066%, 测试集 R^2 为 0.630、0.735 与 0.622, RMSE 为 4.280%、3.344% 与 0.117%。这一现象可能与这些产物的数据分布特征有关, RF 基于袋装法 (Bagging) 策略, 通过自助采样 (bootstrap sampling) 构建多样化的决策树并取平均输出, 虽然能降低方差, 但当原始数据有限且分布偏态时, 各决策树容易过度拟合训练集中的局部模式, 导致平均后的模型在新数据上偏差增大。特别是在脂肪族化合物预测中, 训练集 R^2 本身较低 (0.642), 表明模型难以捕捉其内在规律, 进一步放大了泛化误差。

MLP 作为浅层神经网络, 对数据量与特征尺度较为敏感。其在溴代多环芳烃预测上训练集 R^2 高达 0.960 但测试集仅为 0.727, 呈现明显过拟合, 表明在现有数据量下, 模型容量过大, 难以泛化。此外, MLP 在溴化双酚 A 和脂肪族化合物上测试集 R^2 为负值, 表明模型完全无法捕捉真实规律, 这反映出 BER 热解过程的复杂性, 当前数据难以使 MLP 获得有效的映射关系。

GPR 表现则介于 MLP 与 RF 模型之间, 在溴化双酚 A 与溴化氢相对含量预测上有不错表现, 训练集 R^2 分别为 0.987 与 0.995, RMSE 为 0.112% 与 0.069%, 测试集 R^2 为 0.777 与 0.834, RMSE 为 0.517% 与 0.274%。在溴代酚类、溴代双酚 A 以及脂肪族产物的相对含量上表现不佳, 且其测试集 R^2 均低于 0.600, 劣于 RF 模型。

SVR 模型表现与 MLP 模型相似, 在多数目标的预测上均不理想。在溴化双酚 A 含量预测表现最佳, 测试集 R^2 为 0.820, RMSE 为 1.776%; 在其他产物预测中测试集 R^2 均低于 0.400。除脂肪族化合物预测外, 其余产物 RMSE 均高于 3.000%。SVR 在脂肪族产物预测最差, 测试集 R^2 为负值, 表明拟合模型不适于脂肪族产物含量预测。

对比上述模型在 5 种产物相对含量预测上的表现, XGBoost 模型表现最佳, 其超参数训练结果见表 6。分析图 1 发现, 溴代酚类预测偏差样本多集中在 0~10.0% 范围内, 且 XGBoost 预测值多数高于实际值, 溴化双酚 A 相对含量预测偏差样本则集中在高于 10% 的区间。

XGBoost 对于其他热解产物的预测较为理想, 预测脂肪族化合物相对含量最佳, 测试集 R^2 为 0.941, RMSE 为 0.014%, XGBoost 预测溴代

表 6 XGBoost 模型最佳超参数

Table 6 Optimal hyperparameters of the XGBoost model

预测目标	树数量	树深度	学习率	采样比例	MSE/%
溴代酚类	3 000	6	0.01	0.8	10.674
溴化双酚 A	1 000	6	0.01	0.6	2.199
溴代多环芳烃	500	10	0.005	1.0	5.852
溴化氢	400	10	0.005	0.6	8.789
脂肪族化合物	400	10	0.01	0.6	0.010

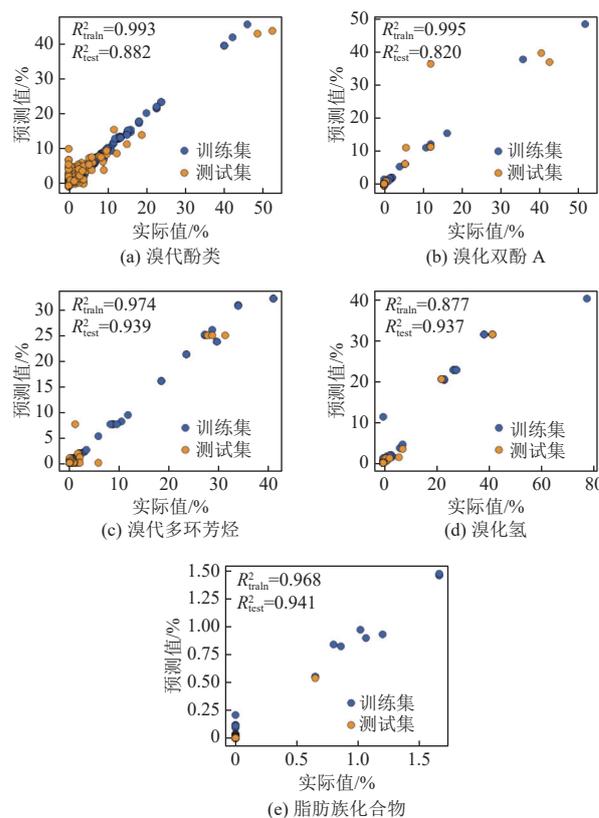


图 1 XGBoost 模型预测结果散点图

Fig. 1 Scatter plots of the XGBoost model prediction results

多环芳烃以及溴化氢产物含量的测试集 R^2 均高于 0.930, RMSE 均低于 1.10%, 表明预测结果接近实际结果。

2.2 特征重要性结果

2.2.1 溴代酚类与溴化双酚 A

溴代酚类与溴化双酚 A 的特征重要性结果具有一致性。如图 2 所示, 热解过程中有机组分质量、有机组分的碳含量、氮含量、热解过程的升温速率、热解温度在溴代酚类与溴化双酚 A 相对含量预测中均表现出重要影响, 其中高碳含量意味着更长的碳链结构与更多的芳香环结构, 因而通

常对应于更高相对含量的溴代酚类产物与溴化双酚 A 产物。SHAP 值分析证明该结果, 高碳含量样本集中在 SHAP 正值区域, 较高碳含量对应较高溴代酚类与溴化双酚 A 相对含量, 同时上述其余重要特征在溴代酚类与溴化双酚 A 预测中产生的影响也较为相似, 有机组分碳含量与产物相对含量呈正相关,

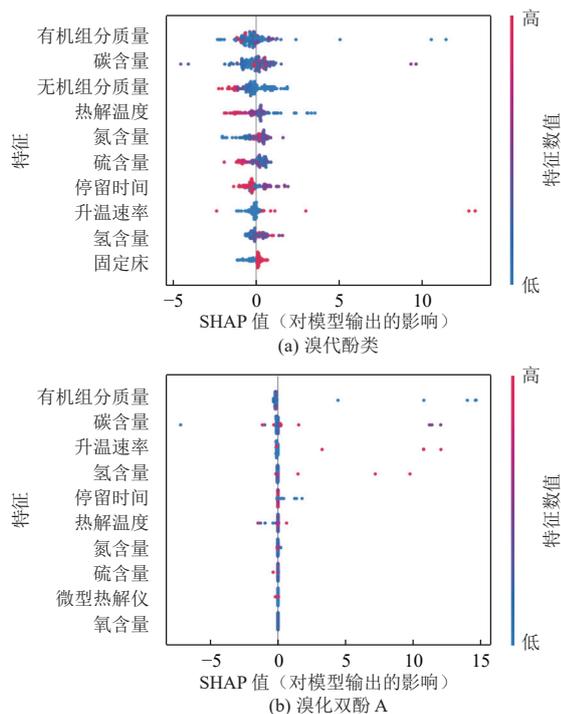


图 2 溴代酚类与溴化双酚 A 的特征重要性结果

Fig. 2 Feature importance results for brominated phenols and Br-BPA

除有机组分元素含量的直接影响外, 热解参数(如升温速率、停留时间与热解温度)也发挥着显著作用。特征重要性显示高热解温度下, 溴代酚类相对含量较少, 部分研究表明, 高温促使溴代酚类产物进一步脱溴从而降低比例^[24-25]。然而热解温度对含溴双酚 A 的影响有待考证, 从结果分析, 高温会增加液相产物中含溴双酚 A 的相对含量, 这与相关实验结果一致。一般认为高温促进聚合物中碳氧键断裂, 而该步骤是形成四溴双酚 A 的决定步骤^[26-27]。升温速率对于溴代酚类与溴化双酚 A 均为正向影响, 高温升温速率避免了有机组分的进一步降解, 从而增加其含量^[28]。类似地, 更长的停留时间也会促使溴代酚类与溴化双酚 A 进一步降解, 因此高停留时间样本通常位于 SHAP 负值区域。

为进一步探索热解温度对于溴化双酚 A 的影

响, 图 3 展示了溴代酚类与溴化双酚 A 的一维部分依赖图。由图可知, 热解温度低于 300 °C 时, 溴化双酚 A 与溴代酚类的产物含量均随温度升高而升高, 溴代酚类相对含量从 3% 上升至 5%, 溴化双酚 A 从 0.292% 上升至 0.387%, 此阶段, 热解温度升高促进高聚物裂解, 因而更有利于 2 种产物产生。温度继续上升, 溴代酚类相对含量缓慢下降。温度从 350 °C 上升到 400 °C, 溴化双酚 A 则急速降低, 其对应的相对含量从 0.387% 快速降低至 0.275%, 代表着温度继续升高引起进一步降解。溴代酚类包含产物类型更多, 部分酚类产物, 如溴化双酚 A 断裂碳碳键形成的溴代苯酚, 仍属于溴代酚类。在 400~600 °C 温度范围内, 溴化双酚 A 含量再次升高, 与实验结果一致。

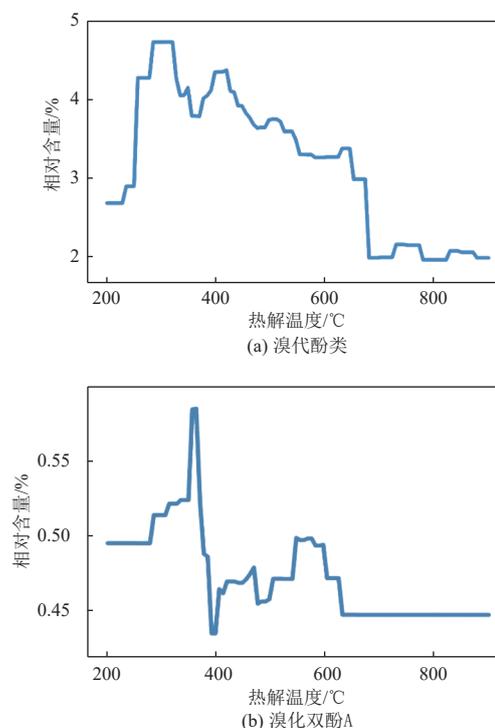


图 3 溴代酚类与溴化双酚的部分依赖图

Fig. 3 Partial dependence plots for brominated phenols and Br-BPA

2.2.2 溴代多环芳烃

溴代多环芳烃相对含量预测的特征重要性结果如图 4 所示, 部分依赖如图 5 所示。

热解停留时间发挥着最重要的影响, 其次为有机组分的溴含量、热解装置类型、升温速率、有机组分的氢含量等特征。停留时间作为预测溴代多环芳烃影响最大的特征, 由部分依赖图结果可知, 停留时间高于 647 s 后, 溴代多环芳烃相对含量从 1.96% 快速降低至 0.23%, 提高停留时间促

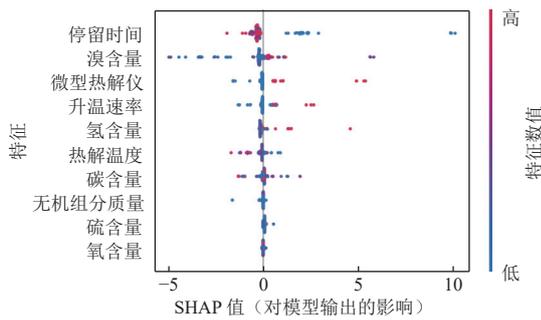


图 4 溴代多环芳烃的特征重要性结果

Fig. 4 Feature importance results for Br-PAHs

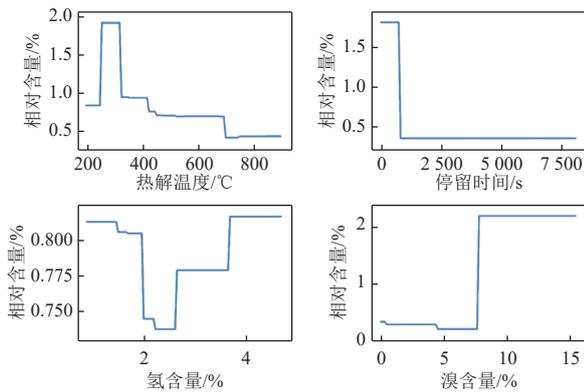


图 5 溴代多环芳烃的部分依赖图

Fig. 5 Partial dependence plots for Br-PAHs

进了产物进一步脱溴,因而降低含溴产物组分含量^[29-30]。

与之类似的,高热解温度也促使含溴组分脱溴,因而高热解温度样本也多表现为 SHAP 负值。根据部分依赖图所示,热解温度为 300 °C 时预测平均溴代多环芳烃含量达到 2.0%;随温度继续升高至 350 °C,其平均含量快速降低至 1.0%;温度继续升高至 440 °C,其平均含量继续降低至 0.68%。低升温速率会促进多环芳烃焦化,形成焦炭^[31-32],而更高的升温速率有助于溴代多环芳烃产生,因而提高升温速率有利于提高其相对含量。

特征重要性结果表明,对于原料特征来说,溴含量与氢含量高有利于溴代多环芳烃产生,这是由于有机高分子原料热解会产生大量芳烃产物^[33],高溴含量促使溴代多环芳烃产生^[34-35]。根据部分依赖图,溴含量对溴代多环芳烃含量影响的临界值在 8% 左右,WPCB 中溴含量通常为 5%~10%^[36-38]。同时,高氢含量也有助于溴代多环芳烃产生,在部分依赖图中,氢含量在 2.0%~2.6% 时,预测所得的溴代多环芳烃平均含量在 0.74% 左右,更高氢含量则会使溴代多环芳烃平均含量快速升高至 0.81%,这表明在调控原料组成中,适当增加碳含

量,降低溴含量并调控氢含量有助于溴代多环芳烃控制。

由于溴代多环芳烃通常具有毒性,通过上述特征重要性结果可知,可以通过调整热解参数,如提高热解温度、延长停留时间、降低升温速率等,来降低其在产物中的相对含量。

2.2.3 溴化氢

溴化氢是热解处理的理想产物,通常作为气体产物被释放并捕获,少量会溶解于液相产物中。图 6 展示了液相产物中溴化氢相对含量预测的特征重要性结果,升温速率是其预测过程最重要的特征。升温速率是调控热解三相产物分布的重要因素,提高升温速率有助于原料降解形成气相产物,因此,提高升温速率促进了溴化氢等气体含溴产物产生^[39],溶解于液相的溴化氢含量也相对提升。高热解温度也有助于溴组分以溴化氢等气态产物脱离^[40],因而特征重要性结果显示,高热解温度样本 SHAP 值位于正值区域,图 7 部分依赖图展示了热解温度对溴化氢相对含量影响并非线性,热解温度 600 °C 左右其相对含量发生突变。

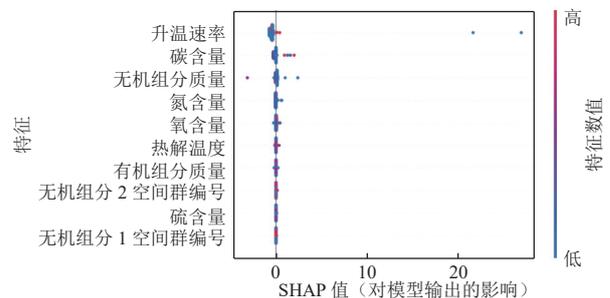


图 6 溴化氢的特征重要性结果

Fig. 6 Feature importance results for HBr

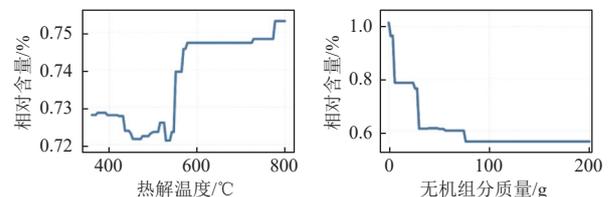


图 7 溴化氢的部分依赖图

Fig. 7 Partial dependence plots for HBr

与含溴有机产物相比,溴化氢的产生容易受无机组分的影响。图 6 中无机组分质量较低的样本分布特征并不明显,部分高无机组分特征表现为 SHAP 负值。图 7 的部分依赖图结果更明显,随无机组分质量增加到 5、30、75 g,所预测的溴化氢平均含量呈阶梯状下降至 0.78%、0.61%、0.56%,部分研究发现钙、铁等无机组分后有利于

液相产物中无机溴脱除^[27, 41]。

综上所述,液相产物溴化氢含量升高与有机液相产物脱溴有关,由此可知,提高升温速率、热解温度,适量减少无机组分可以控制溴元素转化为溴化氢等无机产物。

2.2.4 脂肪族化合物

脂肪族产物相对含量预测的特征重要性结果如图 8 所示。脂肪族产物是预测目标中不含溴的产物,各因素对其含量的影响与脱溴过程无关。脂肪族产物相对含量预测中,有机组分与无机组分质量是重要特征。脂肪族产物是有机高分子热解的典型产物^[42],因而高有机组分会伴随着高脂肪族产物产生,同时含溴有机组分的脱溴过程往往会伴随有机组分降解或焦化^[43-44]。

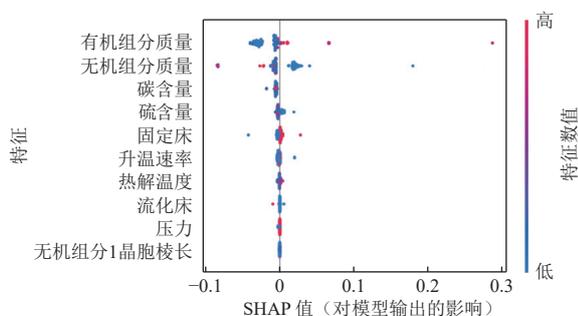


图 8 脂肪族化合物的特征重要性结果

Fig. 8 Feature importance results for aliphatic compounds

图 9 展示了热解温度与碳含量对脂肪族产物相对含量预测的部分依赖图。其中脂肪族产物随碳含量与热解温度升高而阶段式升高,碳含量低于 27% 时,脂肪族产物平均含量维持在 0.018%;碳含量高于 27% 时,平均含量上升至 0.022%,热解温度在 600 °C 时,脂肪族产物相对含量显著提高,从 0.024% 上升至 0.028%,该热解温度对应于高聚物热解液化温度^[45],因此,各因素对脂肪族化合物含量影响与常规有机高聚物热解过程相似。更高有机组分含量、高热解温度与适中的升温速率,有利于生成更多脂肪族产物。

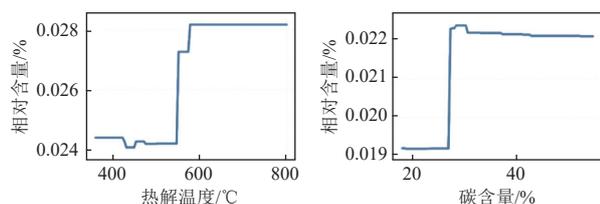


图 9 脂肪族化合物的部分依赖图

Fig. 9 Partial dependence plots for aliphatic compounds

3 结 论

针对 WPCB 热解生成的液相产物组成复杂的问题,采用 XGBoost、RF、MLP、GPR 以及 SVR 等 5 种机器学习方法预测 WPCB 热解含溴产物相对含量,分析热解条件、原料特征等因素对于热解产物的影响。结果显示,在 WPCB 多维度有限数据下集成模型表现优秀,其中 XGBoost 模型综合表现最佳。XGBoost 模型能够有效预测 WPCB 热解产物中溴代酚类、溴化双酚 A、溴代多环芳烃、溴化氢以及脂肪族化合物的相对含量,其测试集 R^2 均高于 0.8, RMSE 均低于 3.0%。该模型对脂肪族化合物的相对含量表现出最佳的预测准确性 (R^2 为 0.941, RMSE 为 0.014%),对溴化双酚 A 的预测效果最不理想 (R^2 为 0.820, RMSE 为 2.247%)。RF 模型在溴化双酚 A 预测上表现更优,但在数据分布差异较大的溴代酚类、溴代多环芳烃以及脂肪族化合物的预测上稍逊一筹。

溴代酚类与含溴双酚 A 的特征重要性结果相似,受有机组分特征影响显著,碳含量越高,其形成量越大。此外,热解温度与停留时间对上述产物含量表现出抑制作用,更高的热解温度与更长停留时间能够抑制产物中溴代酚类与含溴双酚 A 的相对含量。溴代多环芳烃也受到停留时间等热解操作参数的显著影响,可以通过提高热解温度、延长停留时间、降低升温速率等手段抑制溴代多环芳烃生成。无机溴化产物溴化氢的规律与有机溴化产物不同,特征重要性结果表明,高无机组分含量不利于溴化氢的产生。脂肪族产物则主要受原料组成影响,与脱溴行为关系薄弱,高有机含量、高热解温度和适中的加热速率共同促进了脂肪族产物的生成。

参考文献 (References):

- [1] 彭志铿, 沈文洁, 黄彦俊, 等. 中国电子垃圾拆解地土壤中得克隆人体暴露风险评估 [J]. 河北省科学院学报, 2025, 42(2): 22-27.
PENG Zhikeng, SHEN Wenjie, HUANG Yanjun, et al. Assessment of human exposure risk to Dechlorane Plus in soils from electronic waste dismantling sites in China [J]. Journal of the Hebei Academy of Sciences, 2025, 42(2): 22-27.
- [2] 中国废弃电器电子产品回收处理及综合利用白皮书(2024) [J]. 资源再生, 2025(8): 40-59.
White paper on recycling and comprehensive utilization of

- waste electrical and electronic products in China(2024) [J]. *Resource Recycling*, 2025(8): 40–59.
- [3] ZHANG Yingwen, ZHOU Chunbao, LIU Yang, et al. Product characteristics and potential energy recovery for microwave assisted pyrolysis of waste printed circuit boards in a continuously operated auger pyrolyser[J]. *Energy*, 2022, 239: 122383.
- [4] 袁勇涛, 袁荣, 李春雨, 等. 废旧电路板综合回收利用及脱溴研究进展 [J]. *中国有色冶金*, 2025, 54(3): 14–22. YUAN Yongtao, YUAN Rong, LI Chunyu, et al. Research progress on product recycling and bromine removal of waste circuit boards[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2025, 54(3): 14–22.
- [5] 唐晶, 孙文涛, 袁延华, 等. 电子垃圾热解技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44(4): 79–83. TANG Jing, SUN Wentao, YUAN Yanhua, et al. Advances in pyrolysis technologies for electronic wastes[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(4): 79–83.
- [6] 刘承飞, 李江平, 刘大方, 等. 废旧电脑印刷电路板的热解特性及动力学分析 [J]. *有色金属科学与工程*, 2022, 13(1): 38–43. LIU Chengfei, LI Jiangping, LIU Dafang, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of waste computer printed circuit board[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2022, 13(1): 38–43.
- [7] 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.
- [8] TIAN Meng, LIU Zihé, REN Dongyin, et al. Research on the migration and transformation patterns of volatile pyrolysis products of WPCB by an online pyrolysis-mass spectrometry method[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(47): 39417–39430.
- [9] 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.
- [10] WU Yunfei, WANG Bo. Insight into pyrolysis behavior of waste printed circuit boards using in-situ Py-TOF-MS combined with Py-GC/MS: Primary volatiles evolution and catalytic effect of coated copper[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 120: 102080.
- [11] CHEN Zhenyu, HOU Huiliang, ZHAN Lu, et al. Autogenous water in-situ coke suppression and induced polarization catalytic debromination during calcifying pyrolysis of waste printed circuit boards[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 186: 106971.
- [12] 蔡灿, 许佳琦, 杨聪仁, 等. FR4 环氧树脂覆铜板热解动力学及产物组成 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(7): 2284–2294. CAI Can, XU Jiaqi, YANG Congren, et al. Pyrolysis kinetics and pyrolysate composition of FR4 epoxy resin copper-clad laminate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(7): 2284–2294.
- [13] MA Chuan, KAMO T. Two-stage catalytic pyrolysis and debromination of printed circuit boards: Effect of zero-valent Fe and Ni metals[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 614–620.
- [14] XU Jiaqi, LIU Wei, JIAO Fen, et al. Pyrolysis characteristics of waste printed circuit boards and distribution pattern of their valuable liquid products[J]. *Journal of Central South University*, 2023, 30(5): 1523–1538.
- [15] NIE Chunchen, SUN Qianyun, LI Xiguang, et al. An innovative enhanced flotation approach of non-metallic components in waste printed circuit boards: Application of pyrolysis oil as self-generated collector[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 190: 175–184.
- [16] 倪吉旭, 刘洪军. 废旧手机电路板非金属回收及在塑料中的再利用进展 [J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(3): 150–155+165. NI Jixu, LIU Hongjun. Progress on recovery and reuse in plastic of nonmetal in waste mobile phone circuit boards[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(3): 150–155+165.
- [17] WANG Jiahui, XI Zhen, GAO Ruitong, et al. Catalysis pyrolysis debromination from waste printed circuit boards: Catalysts selection, parameter effects, products, and mechanisms[J]. *Waste Management*, 2025, 191: 191–202.
- [18] ZHU Yifei, WEN Xiaoping, ZHANG Weiwei, et al. Pilot study on pyrolytic utilization of WPCB based on rotary kilns[J]. *Fuel*, 2025, 400: 135717.
- [19] CHEN Weifang, CHEN Yanjun, SHU Yongkai, et al. Characterization of solid, liquid and gaseous products from waste printed circuit board pyrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127881.
- [20] GAO Botao, GUO Shenghui, HAN Tianrui, et al. Microwave absorbent enhancement of multi-thermal field effect: Pyrolysis of waste printed circuit boards[J]. *Waste Management*, 2025, 200: 114769.
- [21] ZHANG Yingwen, ZHOU Chunbao, LIU Yang, et al. Synergistic interaction of char-volatile/volatile-volatile on PAHs formation during waste printed circuit boards pyrolysis: Evolution pathway and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158377.
- [22] CHEN Weifang, SHU Yongkai, LI Yonglun, et al. Copyrolysis of waste printed circuit boards with iron compounds for Br-fixing and material recovery[J]. *Environmental Science*

- and Pollution Research, 2021, 28(45): 64642–64651.
- [23] RAJPUROHIT N S, KAMANI P K, LENKA M, et al. Predictive modeling of product yields in microwave-assisted co-pyrolysis of biomass and plastic with enhanced interpretability using explainable AI approaches[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 188: 107021.
- [24] ZHU Yunfeng, LI Bo, WEI Yonggang, et al. Catalytic pyrolysis of waste printed circuit board with copper slag for the production of H₂-rich gas[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129704.
- [25] WANG Jiahui, XI Zhen, NIU Bo, et al. Catalytic pyrolysis of waste-printed circuit boards using a Cu/Fe bimetal synergistic effect to enhance debromination[J]. *Sustainability*, 2024, 16(7): 3009.
- [26] 高兰, 雷源, 李占圣, 等. 氧化锌对十溴联苯醚热解的污染控制机理分析 [J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2022, 42(1): 29–37.
- GAO Lan, LEI Yuan, LI Zhansheng, et al. Pollution control mechanism analysis of thermal degradation of decabromodiphenyl ether by zinc oxide[J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2022, 42(1): 29–37.
- [27] LIU Ji, ZHANG Hongjin, XIA Yuangu, et al. An integrated experimental and computational study of waste printed circuit boards pyrolysis: The fate of bromine and the influence of copper[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 166695.
- [28] CAO Rui, ZHOU Ruishi, LIU Yongqi, et al. Research on the pyrolysis characteristics and mechanisms of waste printed circuit boards at fast and slow heating rates[J]. *Waste Management*, 2022, 149: 134–145.
- [29] YU Mengyan, ZHANG Changfa, LI Xiangtong, et al. Products and bromine migration characteristics of non-metallic components of waste printed circuit boards pyrolysis in a fluidized bed pyrolyzer[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 250: 107898.
- [30] SUN Lushi, WAN Gan, CHEN Tao, et al. Study on slow pyrolysis mechanism of non-metallic fractions in waste printed circuit boards using TG-FTIR-MS analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 396: 128177.
- [31] ZHU Yunfeng, LI Bo, WEI Yonggang, et al. Pyrolysis of waste printed circuit boards: Parametric effects on product distribution, characterization and gas emissions[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 178: 1083–1093.
- [32] ABDOU T R, BOTELHO A B J, ESPINOSA D C R, et al. Recycling of polymeric composites from industrial waste by pyrolysis: Deep evaluation for carbon fibers reuse[J]. *Waste Management*, 2021, 120: 1–9.
- [33] LI Xiguang, NIE Chunchen, LI Guyue, et al. Critical review of the green comprehensive utilization of NMFs-WPCBs: Efficient separation and clean recovery of bromine resources[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130816.
- [34] TIAN Meng, ZHANG Xianglan. High-efficiency and environmentally friendly copper recovery from waste copper clad laminate and its pyrolysis behavior through a novel low-temperature rotary furnace process[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(56): 48498–48508.
- [35] CHEN Tao, MA Chuan, WANG Ben, et al. Kinetics and debromination studies on the pyrolysis of waste printed circuit boards with the addition of copper and copper oxides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 443: 141141.
- [36] 李江平, 陈习堂, 舒波, 等. 废旧电视电路板的热解研究 [J]. *有色金属工程*, 2021, 11(10): 130–135.
- LI Jiangping, CHEN Xitang, SHU Bo, et al. Study on pyrolysis of waste TV circuit board[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(10): 130–135.
- [37] 刘欣, 柯义虎, 王银, 等. 添加剂对 WPCB 非金属组分树脂分离物热解脱溴的影响 [J]. *化工学报*, 2012, 63(12): 4028–4033.
- LIU Xin, KE Yihu, WANG Yin, et al. Influence of additives on pyrolysis-debromination of NMFs resin in WPCB[J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(12): 4028–4033.
- [38] YU Jiajun, WU Kai, HONG Longfei, et al. Study on plasma pretreatment of lignin to inhibiting pyrolysis intermediate polymerization and promoting Mo/ZSM-5 catalytic pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, 194: 107574.
- [39] TIAN Lu, LIU Tingting, YANG Jinzhong, et al. Investigation on the characteristics and interaction of co-pyrolysis of organic hazardous wastes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122854.
- [40] 方贵琳, 陈维芳, 舒永开, 等. 废弃印刷线路板共热解影响因素及热解产物表征 [J]. *能源研究与信息*, 2022, 38(4): 210–217.
- FANG Guilin, CHEN Weifang, SHU Yongkai, et al. Factors that affects co-pyrolysis of waste printed circuit board and characterization of pyrolysis products[J]. *Energy Research and Information*, 2022, 38(4): 210–217.
- [41] 杨帆, 叶子玮, 孙水裕, 等. Ca、Fe 系添加剂对废线路板热解油脱溴改质效果的影响 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6): 2468–2474.
- YANG Fan, YE Ziwei, SUN Shuiyu, et al. Effect of Ca and Fe additives on debromination and lightweight of waste oil from waste circuit board[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(6): 2468–2474.
- [42] KURNIAWAN K, LEE J C, BAE M, et al. Highly efficient and eco-friendly process for selective recovery of copper from waste printed circuit boards via pyrolysis and ammoniacal solvleaching[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 470: 143229.

- [43] LIN K H, TSAI J H, LAN C L, et al. The effect of microwave pyrolysis on product characteristics and bromine migration for a non-metallic printed circuit board[J]. [Waste Management](#), 2022, 153: 147–155.
- [44] ZHU Yunfeng, LI Bo, WEI Yonggang, et al. Research on high-temperature fast pyrolysis of waste printed circuit boards for gas release and carbon structure evolution[J]. [Waste Management](#), 2025, 193: 84–94.
- [45] 孟海鱼, 李丹婷, 吴志强, 等. 蘑菇菌渣与聚乙烯废塑料共热解动力学、热力学及协同效应研究 [J]. [中国塑料](#), 2026, 40(1): 98–106.
- MENG Haiyu, LI Danting, WU Zhiqiang, et al. Study on co-pyrolysis kinetics, thermodynamics, and synergistic effects of mushroom residue and polyethylene waste plastic[J]. [China Plastics](#), 2026, 40(1): 98–106.