



移动扫码阅读

李霞, 黄荣, 胡婷, 等. 废旧印刷线路板与废汽车催化剂共熔炼过程有机污染物演化机制 [J]. 能源环境保护, 2026, 40(1): 166–176.

LI Xia, HUANG Rong, HU Ting, et al. Evolution of Organic Pollutants During Co-Smelting of Waste Printed Circuit Boards and Spent Automotive Catalysts [J]. Energy Environmental Protection, 2026, 40(1): 166–176.

废旧印刷线路板与废汽车催化剂共熔炼过程 有机污染物演化机制

李霞¹, 黄荣², 胡婷¹, 王蓉³, 舒建成¹, 罗星钰², 韩玉彬⁴, 陈梦君^{2,*}

(1. 四川长虹格润环保科技股份有限公司, 四川成都 621404; 2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010; 3. 西南科技大学国防科技学院, 四川绵阳 621010; 4. 成都仁新科技股份有限公司, 四川成都 610095)

摘要: 废旧印刷线路板(WPCBs)与废汽车催化剂(SACs)共熔炼技术, 通过利用废旧印刷线路板中的铜资源, 实现铜对金、银及铂族金属(PGMs)等关键战略金属的高效捕集与回收, 开创了“以废制废”的循环利用新路径, 为两类危险废物的资源化处理提供了有力支持。然而, 该过程中有机污染物的迁移与转化机理尚需深入研究。基于前期确定的共熔炼优化条件(熔炼温度为 1 400 ℃、保温时间 4 h、捕集剂配比(质量分数)25%、碱度 1.0), 系统分析了废线路板与废汽车催化剂共熔炼过程中有机物的组分特征, 深入探讨了污染物的生成途径与转化机理, 并对其毒性进行综合评价。结果表明, 共熔炼过程产生的液相组分主要为苯及苯酚同系物, 其中苯含量约为 35.77%, 苯酚约为 37.26%; 气相成分主要为 H₂、芳香烃、CO、CH₄ 和 CO₂ 等小分子物质; 体系中 PGMs 可降低有机物分解活化能; 液相和气相组分中毒性危害最显著的 5 类物质依次为 4-苯基苯酚、双酚 A、苯酚、萘及对甲苯酚。研究揭示了共熔炼过程污染物的生成与分解机制, 为该技术的污染控制提供了参考。

关键词: 废旧印刷线路板(WPCBs); 废汽车催化剂; 共熔炼; 金属回收; 有机污染物

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2026)01-0166-11

Evolution of Organic Pollutants During Co-Smelting of Waste Printed Circuit Boards and Spent Automotive Catalysts

LI Xia¹, HUANG Rong², HU Ting¹, WANG Rong³, SHU Jiancheng¹,
LUO Xingyu², HAN Yubin⁴, CHEN Mengjun^{2,*}

(1. Sichuan Changhong Gerun Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chengdu 621404, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. School of National Defense, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 4. Chengdu Loyalty Technology Co., Ltd., Chengdu 610095, China)

Abstract: The co-smelting of waste printed circuit boards (WPCBs) and spent automotive catalysts (SACs) represents an innovative "waste-to-resource" strategy for recovering resources from hazardous

收稿日期: 2025-05-17

修回日期: 2025-06-30

接受日期: 2025-07-03

DOI: 10.20078/j.eep.20250703

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276153)

第一作者: 李霞(1991—), 女, 四川成都人, 工程师, 主要研究方向为资源回收循环利用。E-mail: 1303527748@qq.com

黄荣(1998—), 男, 四川巴中人, 硕士研究生, 主要研究方向为固废碳污协同循环利用方面。E-mail: hr778019204@gmail.com

*通讯作者: 陈梦君(1981—), 男, 湖南湘潭人, 教授, 主要研究方向为固体废物污染控制与循环利用。E-mail: kyling.chen@gmail.com

wastes. Through metallurgical interactions, the copper in WPCBs acts as an efficient scavenger for enriching platinum group metals (PGMs), gold, and silver from SACs. Although this technology provides a sustainable treatment solution for these hazardous wastes through the synergistic recovery of metals, the transformation mechanisms of organic pollutants during the co-smelting process are not well understood. This study systematically investigated the transformation behavior of organic pollutants under optimized metal recovery conditions: a smelting temperature of 1 400 °C, a holding time of 4 h, a WPCBs-to-SACs ratio of 25%, and a basicity of 1.0. The chemical compositions of SACs and WPCBs was characterized using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Their elemental contents were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Subsequently, the liquid-phase and gas-phase products from the co-smelting process were collected to assess secondary pollution risks. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was employed to identify the composition of organic substances. The weight loss characteristics and pyrolysis mechanisms of the materials were further analyzed. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), and Friedman methods were used to study the kinetic mechanisms of organic substance decomposition during co-smelting. The reaction kinetic model equations were applied to fit different conversion rate intervals to explore the decomposition mechanisms of organic substances. Additionally, an equivalent weighting method was employed to comprehensively assess the product toxicity, bioaccumulation, persistence, and secondary pollution risks. Analysis of organic substance composition revealed that the liquid-phase products mainly consisted of benzene derivatives (35.77%) and phenolic derivatives (37.26%), with no halogenated pollutants detected. The gas-phase products were primarily composed of small molecules such as H₂, CO, CH₄, CO₂, and aromatics. Therefore, the co-smelting process resulted in the dehalogenation and molecular weight reduction of the products, reducing environmental risks. The metal components in the WPCBs-SACs co-smelting system catalyzed the decomposition of epoxy resins in WPCBs. The metals inherently present in the co-smelting system (e.g., Cu, Fe, and PGMs) significantly reduced the activation energy for organic substance decomposition, promoting the efficient cracking of complex pollutants. Within the temperature range of 600–800 °C, the activation energy for organic substance decomposition decreased by 221.64–286.64 kJ/mol. The comprehensive toxicity assessment identified 4-phenylphenol, bisphenol A, phenol, naphthalene, and p-cresol as the organic pollutants with the highest environmental risks in the gas and liquid phases. Building on previous research on the co-smelting recovery of PGMs from WPCBs and SACs, this study comprehensively elucidated the transformation mechanisms of organic pollutants during the smelting process.

Keywords: Waste printed circuit boards; Spent automotive catalysts; Co-smelting; Metal recovery; Organic pollutants

0 引 言

铂族金属(PGMs)包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、铑(Rh)、钌(Ru)。PGMs作为关键矿产,广泛应用于新能源、新材料、国防和高新技术等领域,对国家安全和经济安全至关重要。我国原产PGMs十分匮乏,2021年产量仅为3.8 t,99%的PGMs需求源于进口。回收PGMs已成为保障我国PGMs资源安全供给的关键举措,其中

从废汽车催化剂(SACs)中回收PGMs受到广泛关注。2023年,SACs中PGMs回收量约为133.9 t,约为总回收量的85%^[1]。传统PGMs回收方法主要分为湿法冶金和火法冶炼。湿法冶金包括生物冶金、绿色溶剂湿法冶金等^[2],一般通过氯化浸出、氰化浸出或碘化浸出SACs,将PGMs转入溶液后萃取分离回收,但强酸、强氧化剂的使用会产生废水,并存在环境风险^[3-5]。火法冶金包括金属捕集、氯化挥发、金属蒸汽挥发和加热淬火法^[6-7]。

氯化挥发工艺存在卤素环境污染、腐蚀性强等问题,金属蒸汽挥发法对设备要求高且技术不成熟,加热淬火法虽然在节能方面具有优势,但回收效率低^[8-10]。在 PGMs 捕集过程中,往往采用铜(Cu)、铁(Fe)、镍(Ni)、铅(Pb)等金属作为捕集介质的金属捕集剂。铜捕集技术因效率高、冶炼温度低且环境友好,在工业中广泛应用^[11-15]。然而,直接使用高纯铜或氧化铜作为捕集剂成本高昂,增加铜资源消耗^[16-19]。为此,学者提出将废旧印刷电路板(WPCBs)中的铜应用于捕集回收 SACs 中的 PGMs,同时回收 WPCBs 中的 Cu、金(Au)、银(Ag)等有价值金属和贵金属^[20-22]。已有研究发现,Pt、Pd、Rh、Cu、Au、Ag 的回收率分别为 96.31%、97.42%、85.28%、86.74%、90.06% 和 83.54%;同时,残渣实现玻璃化,WPCBs 和 SACs 中的重金属以残渣态固化在玻璃体中^[21]。然而,此过程中有机物污染物的迁移转化机理仍有待进一步明晰。

本研究搭建了 WPCBs 和 SACs 共熔炼平台,利用气相色谱质谱联用仪分析了二者共熔炼过程中有机物的组分特征,利用热重-差热分析(TG-DTA)共熔炼过程的失重特性,利用 KAS 法(Kissinger-Akahira-Sunose)、FWO 法(Flynn-Wall-Ozawa)和 Friedman 法研究了共熔炼过程中有机物分解反应的动力学机理,在综合考虑有机污染

物毒性、生物累积性、持久性和次生污染潜能的基础上利用当量加权法对共熔炼产生的有机污染物进行综合评价。本研究可提高 WPCBs 和 SACs 共熔炼过程中对有机污染物的认识,也可为环境管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

SACs 和无元器件的 WPCBs 由一家四川省具有资质的拆解企业提供。所有样品单独粉碎至小于 60 目,在 105 ℃ 下干燥至恒重后备用。若无特别说明,实验所用试剂均为分析纯。

图 1 为 SACs 和 WPCBs 的照片和 X 射线衍射(XRD)图谱,SACs 和 WPCBs 均呈土褐色。WPCBs 衍射峰主要为 Cu 峰,而 SACs 物相主要为堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$)和 ZrO_2 。图 2 展示了 WPCBs 原始样品的傅里叶变换红外光谱特征。3 300~3 800 cm^{-1} 范围内的宽泛吸收峰归属于羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动,其主要来源于环氧树脂固化过程中的开环反应以及 WPCBs 材料的表面氧化作用。2 970 cm^{-1} 和 2 927 cm^{-1} 处的特征峰对应饱和烷烃中 C—H 键的不对称伸缩振动模式;1 740 cm^{-1} 处的特征吸收峰为醛酮类化合物的羰基($\text{C}=\text{O}$)振动;1 610 cm^{-1} 和 1 460 cm^{-1} 处的特征峰则反映了芳香环骨架 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动特性;而 1 037 cm^{-1} 处的特

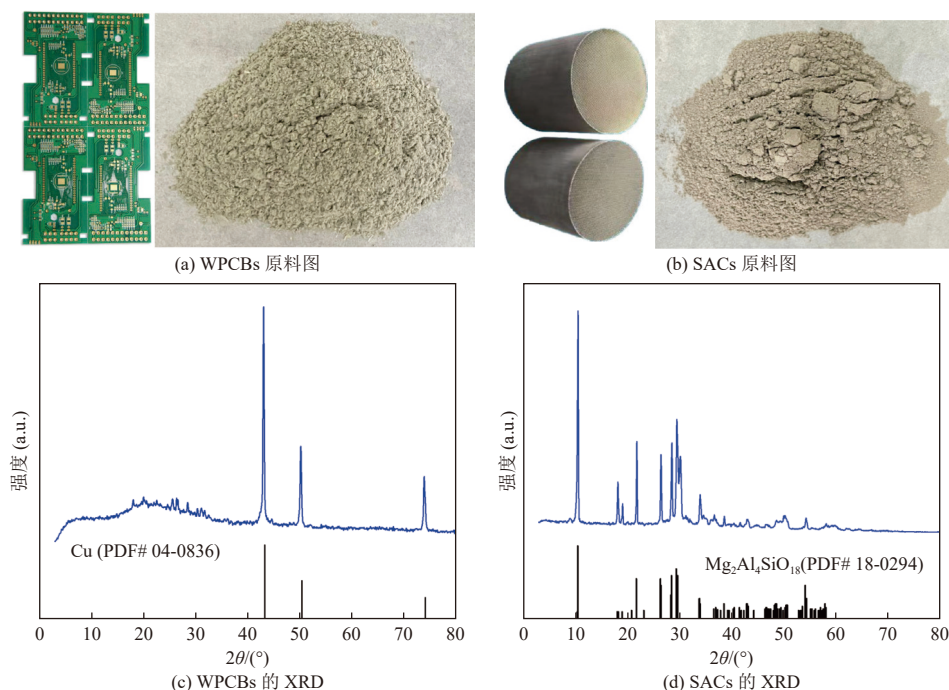


图 1 WPCBs 和 SACs 的原料图及 X 射线衍射图

Fig. 1 Digital images and XRD patterns of raw WPCBs and SACs

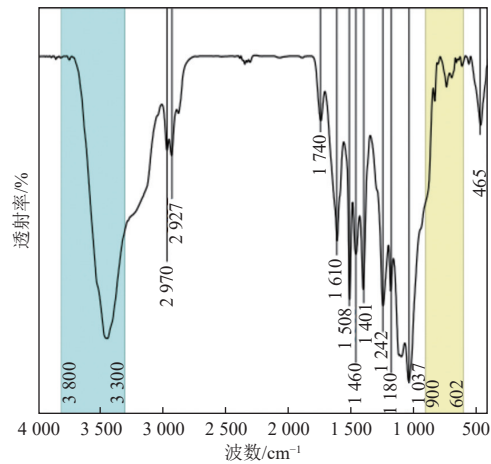


图2 WPCBs 原样红外图谱

Fig. 2 FITR spectra of the raw WPCBs

征峰归属于酚羟基的伸缩振动,上述特征峰均属于溴化环氧树脂^[23]。此外,1 000~1 300 cm⁻¹波数范围内的连续吸收峰来源于 WPCBs 基板中玻璃

纤维的 Si—O—Si 键伸缩振动。此外,利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)分析了 SACs 和 WPCBs 的化学组成和含量,结果见表 1^[23-24]。由图 1 和表 1 可知,SACs 除堇青石结构外,还有一部分 ZrO₂ 和 CeO₂,其主要用于储存和释放氧气,促进有害气体的氧化。SACs 中 PGMs 品位较高,Pt、Pd 和 Rh 含量分别为 1 600、310 和 520 mg/kg。WPCBs 中 Cu 的含量高达 250.2 mg/g;此外,Au 和 Ag 的含量为 110 mg/kg 和 200 mg/kg;同时含有 Si、Ca、Mg 和 Al 等无机组分。

1.2 共熔炼有机污染收集与表征

根据研究^[21],称取一定量 SACs 粉末与硼砂、Na₂CO₃、CaO 以及 WPCBs 粉末混合,经机械活化后置于刚玉坩埚中,随后置于管式炉,连接管式炉,如图 3 所示。

表 1 WPCBs 和 SACs 化学组成

Table 1 Chemical compositions of SACs and WPCBs

SACs	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	MgO	CeO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Pt	Rh	Pd
含量	40.24%	27.82%	9.83%	6.60%	4.14%	2.28%	0.89%	1 600.0 mg·kg ⁻¹	520.0 mg·kg ⁻¹	310.0 mg·kg ⁻¹
WPCBs	SiO ₂	CuO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Br	SnO ₂	Au	Ag	Cu
含量	33.90%	31.31%	13.82%	12.88%	6.60%	7.95%	1.34%	110.0 mg·kg ⁻¹	200.0 mg·kg ⁻¹	250.2 mg·g ⁻¹

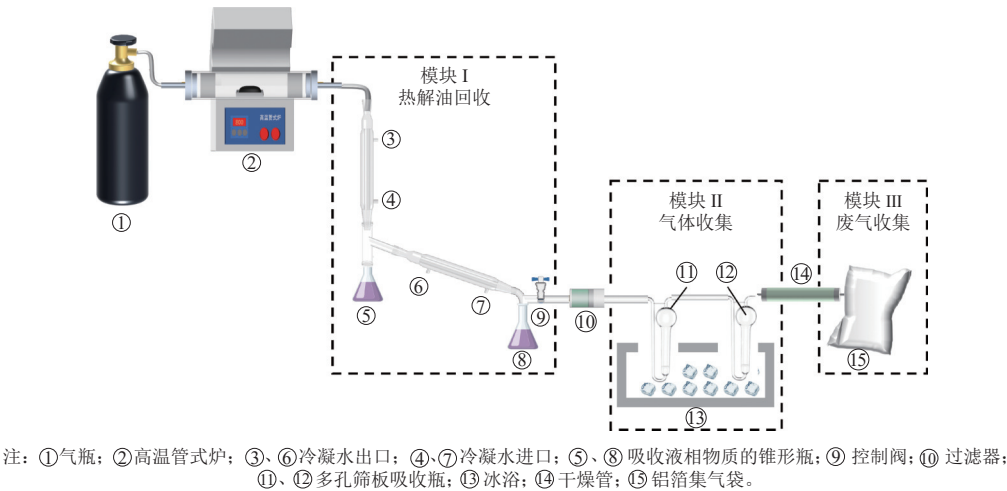


图3 WPCBs 与 SACs 共熔炼污染物收集系统

Fig. 3 Co-smelting pollutant collection system of WPCBs and SACs

实验载气为 N₂, 流速为 10 mL·min⁻¹, 升温至 1 400 ℃ 共熔炼 4 h。利用锥形瓶收集液相有机污染物, 利用 2 个玻璃筛板过滤共熔炼过程产生的废气, 每个筛板装有 25 mL 3.2 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 1.0 mmol·L⁻¹ 的 NaHCO₃。最后用铝箔袋收集

处理后的废气。利用气相色谱-质谱(GC-MS, Trace1300/ISQ 7000)对收集的样品进行检测。色谱条件: 30 m × 250 μm × 0.25 μm HP-5MS 柔性石英毛细管柱, 流速为 1 mL·min⁻¹, 分流比为 100 : 1, 载气为氦气。质谱条件: 离子源温度为 230 ℃, 界

面温度为 250 ℃, EI 源电子能量为 70 eV, 质量扫描范围为 10 ~ 500 Da。

1.3 综合生物毒性评价

有机污染物的环境风险评估通常受限于单一指标或总量评价, 并不能反映真实的综合毒性, 因此, 采用当量加权法对其进行综合生物毒性评价, 加权系数如图 4 所示。有机物综合毒性(L)由各物质的毒性、生物累积性、持久性和次生污染潜能加权组成, L 值越大, 说明该有机污染物综合污染毒性越强。计算方式如式(1):

$$L = W_{tox} + W_B + W_P + W_{SPP} \quad (1)$$

式中: L 为有机物的综合毒性值, W_{tox} 、 W_B 、 W_P 、 W_{SPP} 分别代表有机物的毒性、生物累积性、持久性和次生污染潜能加权系数。有机物毒性综合评价需要半数致死剂量(LD_{50})、半数致死浓度(LC_{50})、生物富集因子(BCF)、持久性和次生污染潜能等数据, 这些数据均来源于多个数据库和权威机构, 包括有机小分子生物活性数据库(PubChem)、有害物质数据库(Hazardous Substances Data Bank, HSDB)、毒素和毒素靶数据库(Toxin and Toxin Target Database, T3DB)和国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)。

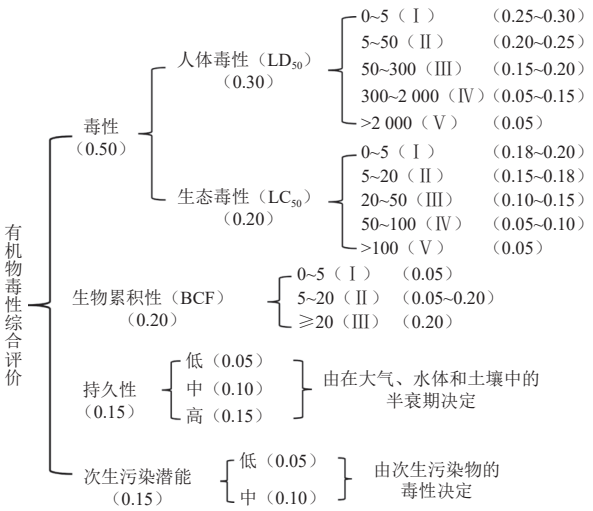


图 4 有机物毒性综合评价的加权系数

Fig. 4 Weighting coefficients for the comprehensive evaluation of organic matter toxicity

2 结果与讨论

2.1 气相有机污染物特征解析

2.1.1 液相有机物解析

WPCBs 和 SACs 在 1 400 ℃ 共熔炼后, 气相

和液相物质的产率分别为 26.47% 和 11.26%。GC-MS 对液相产物成分进行分析, 总离子流如图 5 所示。通过 NIST(美国国家标准与技术研究院)图谱库对比和归一化处理, 液相物质的主要成分见表 2。结果表明, 与 WPCBs 直接热解相比, 共熔炼过程产生的液相产物更简单, 主要为苯、苯酚、甲苯、对甲基苯酚、间甲酚、1-亚甲基-1H-茚和萘等物质。苯、苯酚和苯酚的衍生物含量相对较大, 苯相对含量为 35.77%, 苯酚相对含量为 37.26%, 具有一定的回收价值。

共熔炼液相物质不含卤代污染物, 如 2, 6-二溴苯酚($C_6H_4Br_2O$)、4-氯-4-氧丁酸甲酯($C_5H_7ClO_3$)、

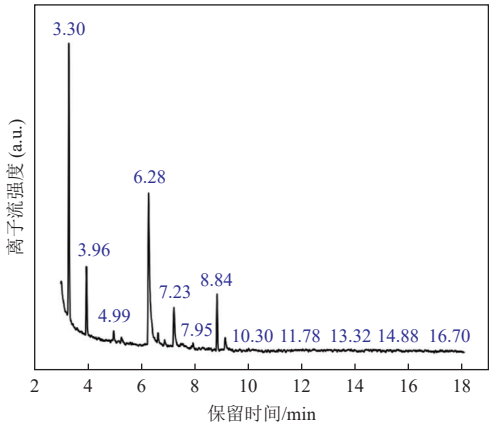


图 5 WPCBs 与 SACs 1 400 ℃ 共熔炼液相物质的离子流图

Fig. 5 Ion chromatogram of the liquid-phase substances from co-smelting of WPCBs and SACs at 1 400 ℃

表 2 WPCBs 与 SACs 1 400 ℃ 共熔炼液相主要产物及含量

Table 2 Main liquid-phase products and contents from co-smelting of WPCBs and SACs at 1 400 ℃

产物	分子式	含量/%
苯	C ₆ H ₆	35.77
苯酚	C ₆ H ₆ O	37.26
甲苯	C ₇ H ₈	8.62
对甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	3.71
间甲酚	C ₇ H ₈ O	3.11
苯并环丁烯-1(2H)酮	C ₈ H ₆ O	0.51
二甲苯	C ₈ H ₁₀	1.10
1-亚甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₈	4.41
萘	C ₁₀ H ₈	2.67
1-苯基-1-环己烯	C ₁₂ H ₁₄	0.22
4-联苯	C ₁₂ H ₁₀ O	0.14

2-溴苯酚(C_6H_5BrO)和荧光蒽($C_{16}H_{10}$)等大分子物质。溴在环氧树脂热解过程中不可避免地迁移到气相,同时,混合物的迁移率和溴含量主要由温度和热解气氛决定^[23]。SACs 和 WPCBs 的高温共熔炼有利于 C—Br 键解离,释放溴自由基(Br^*)。这些自由基可以与 SACs 和 WPCBs 中的原位金属相互作用,进一步削弱 C—Br 键。此外,金属催化了 Ullmann 交叉偶联反应,促进了芳香型 Br 转化为 Br_2 ^[25]。这一过程有助于减轻与共熔炼油和尾气相关的卤素风险。

利用 FTIR 对液相产物进行分析,结果如图 6 所示。液相组分在 623 cm^{-1} 和 879 cm^{-1} 具有显著的苯环骨架的面外变形振动和芳环上 $=C-H$ 的面外变形振动,即苯取代特征吸收峰。位于 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 处的最大伸缩振动峰属于酚类物质,位于 $1\,379\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰属于脂肪族和芳香族的 $C=C$ 的伸缩振动峰。此外,位于 $2\,882\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,972\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是饱和烷烃的不对称伸缩振动峰。因此, WPCBs 和 SACs 共熔炼的液相产物主要是苯和苯酚类物质,这与 GC-MS 的结果一致。此外,共熔炼产生的油热值为 $23.42\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。直接热解 WPCBs 获得的液相组分热值介于 $10\sim 25\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间^[26],这表明 SACs 和 WPCBs 共熔炼产生的油分具有较高的热值。

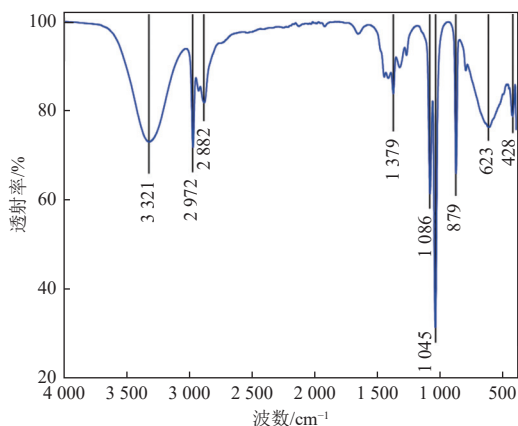


图 6 WPCBs 与 SACs $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 共熔炼液相物质的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of liquid-phase from co-smelting of WPCBs and SACs at $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.1.2 气相有机物解析

气相物质 GC-MS 分析的总离子流如图 7 所示,经归一化处理后的结果见表 3。

气相组分的主要成分包括 H_2 、芳香烃、 CO 、

CH_4 和 CO_2 等小分子物质。其中, H_2 的相对含量高达 60.05% , CO 的相对含量为 13.21% , CH_4 的含量为 6.44% , 这些高含量的还原性气体能够有效还原 PGMs。此外,还存在少量的乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等物质,这些物质主要源于环氧树脂高分子的完全分解。

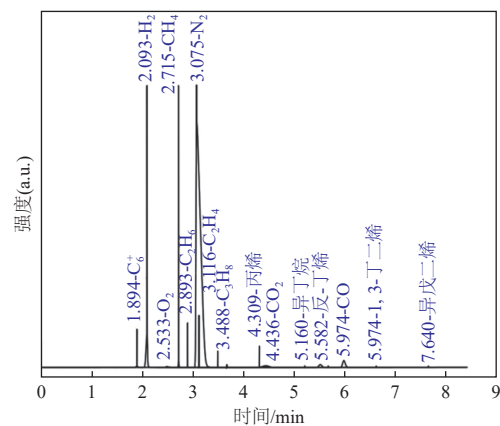


图 7 WPCBs 与 SACs $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 共熔炼气相物质的总离子流图

Fig. 7 Ion chromatogram of gas-phase substances from co-smelting of WPCBs and SACs at $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 3 WPCBs 与 SACs $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 共熔炼气相主要产物及其含量

Table 3 Composition of gas-phase products from co-smelting of WPCBs and SACs at $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$

产物	分子式	含量/%
芳香烃	—	13.21
氢	H_2	60.05
氧	O_2	0.49
甲烷	CH_4	6.44
乙烷	C_2H_6	0.57
乙烯	C_2H_4	0.69
丙烷	C_3H_8	0.17
丙烯	C_3H_6	0.22
二氧化碳	CO_2	4.81
一氧化碳	CO	13.21

2.2 共熔炼过程失重特性及有机物分解机理

图 8 为氮气气氛下共熔炼体系与 WPCBs 单独热解的热重分析(TG)、微分热重分析(DTG)和差热分析(DTA)对比图。

由图 8(a)的 TG 曲线可知, WPCBs 单独热解可分为 3 个阶段:第 I 阶段($<263\text{ }^{\circ}\text{C}$)主要与表面

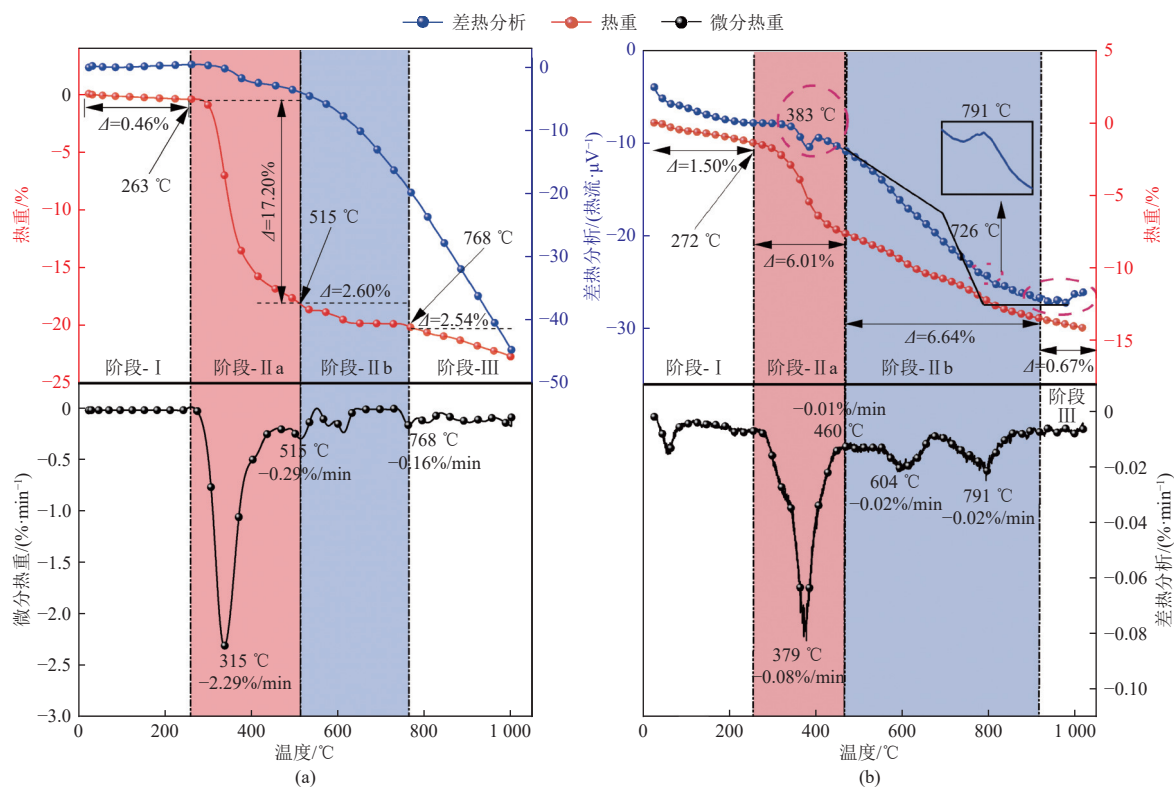


图8 WPCBs (a) 热解与 (b) 共熔炼体系 TG、DTG 和 DTA

Fig. 8 TG, DTG, and DTA of (a) pyrolysis and (b) co-smelting of WPCBs

油墨的挥发和脱水反应有关,失重率为0.46%,表明WPCBs含水率较低;第Ⅱ阶段(263~768 °C)为WPCBs主要失重阶段,在这一阶段可根据失重速率分为a、b阶段,第Ⅱa阶段(263~515 °C)环氧树脂发生解聚,产生大量的双酚A,双酚A随后随机断裂为各种酚类和芳香烃^[27],失重率为17.20%,失重速率最大;第Ⅱb阶段(515~768 °C)主要为难挥发成分的分解,包括固体残渣的进一步脱氢和碳化反应;第Ⅲ阶段(>768 °C)主要为稳定阶段,失重率为2.54%,该阶段失重变化不明显。

图8(b)为共熔炼体系的热重曲线,与WPCBs单独热解差异显著。共熔炼体系的失重也可以分为3个阶段,第Ⅰ阶段(<272 °C)除WPCBs的油墨分解和水分挥发外,还存在Na₂CO₃、硼砂等物质的分解。因此,失重率略高于WPCBs热解。第Ⅱa阶段(272~460 °C)失重率为6.01%,这一阶段与WPCBs的DTA曲线相比,共熔炼体系中的原位金属(如PGMs、Cu、Fe等)通过降低环氧树脂的分解活化能来催化环氧树脂的分解,有利于环氧树脂向液态转变。因此,在383 °C时,DTA曲线上可以观察到明显的相变放热峰。第Ⅱb阶段(460~915 °C),酚类和芳香烃等物质进一步热解。在该阶段,金属通过降低环氧树脂的分解活化能

催化环氧树脂的分解,产生更多小分子,如苯酚、CH₄、CO₂等。此外,PGMs的强化脱溴也主要发生在该阶段。随着温度的升高,高温环境促进有机物的广泛分解,导致形成碳原子较少的有机化合物。共熔炼过程第Ⅲ阶段(>916 °C)失重率仅为0.67%,DTA曲线结果显示,体系在791 °C开始发生了相变^[28]。

为了更深入地探究共熔炼过程中有机物分解反应的动力学机理,基于KAS法、FWO法和Friedman法(式(2)~(4)),研究了5、10、15、20 °C·min⁻¹升温条件下,不同转化率下的活化能变化规律,如图9所示。

KAS法:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_a R}{E_a G(\alpha)} - \frac{E_a}{R T}\right) \quad (2)$$

FWO法:

$$\log \beta = \log \frac{E_a A_a}{R G(\alpha)} - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{R T} \quad (3)$$

Friedman法:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[A_a f(\alpha)] - \frac{E_a}{R T_a} \quad (4)$$

式中: β 为升温速率, °C·min⁻¹; α 为转化率, 无量纲; A_a 为指前因子, min⁻¹; E_a 为活化能, kJ·mol⁻¹;

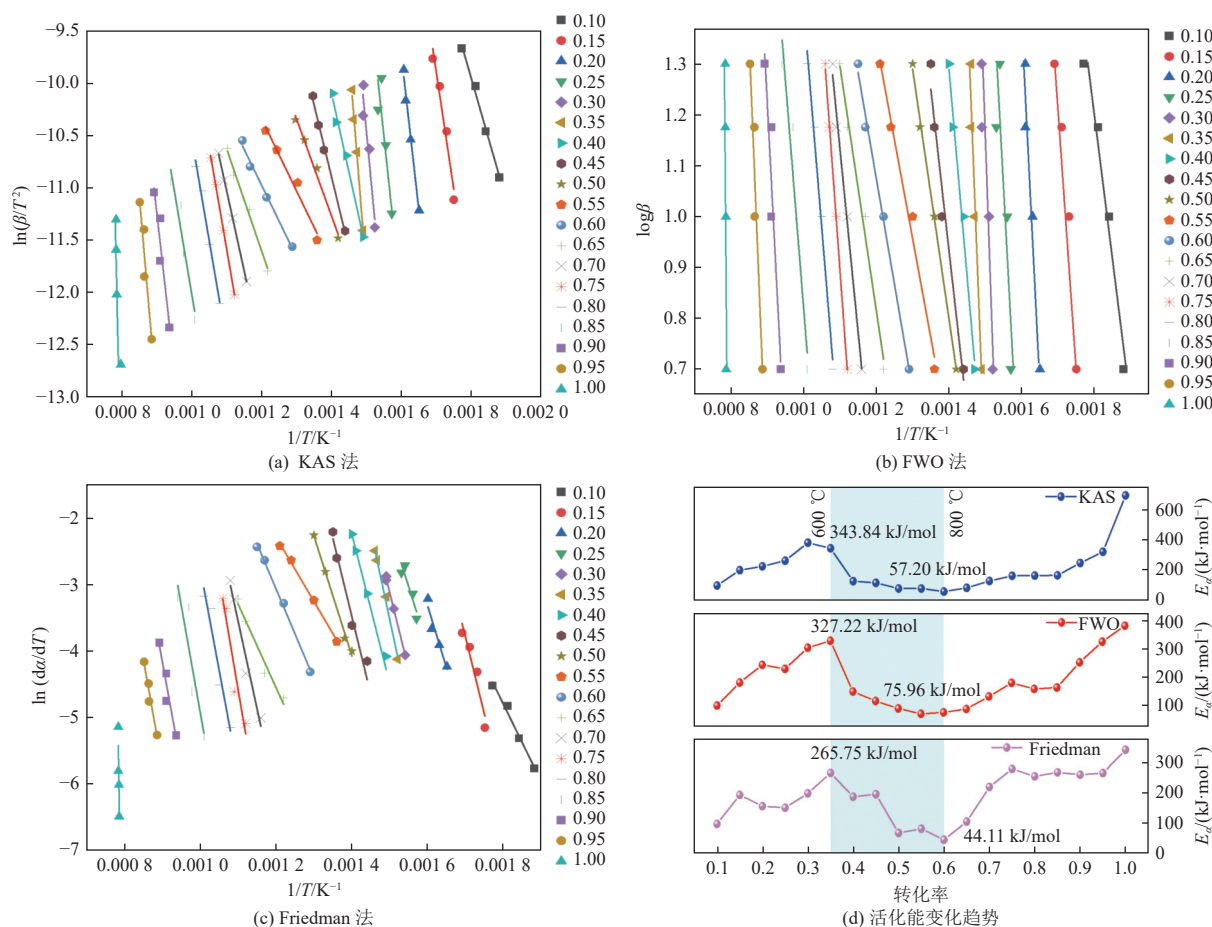


图9 KAS法、FWO法和Friedman法的有机物分解表观活化能推算图及活化能随转化率变化趋势

Fig. 9 Calculated apparent activation energy of organic matter decomposition based on KAS, FWO, and Friedman methods, and the corresponding activation energy change trend with conversion rate

R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K 。

由图9可知, 3种方法计算的活化能随转化率变化的规律几乎相同。KAS、FWO和Friedman这3种方法计算的活化能范围分别为 $57.20 \sim 343.84$ 、 $75.96 \sim 327.22$ 、 $44.11 \sim 265.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当转化率为 $0.10 \sim 0.35$ 时, 有机物热解的表观活化能随转化率的增加而增加; 当转化率为 $0.35 \sim 0.60$ 时, 有机物热解的表观活化能随转化率的增加而减小; 当转化率 > 0.60 时, 表观活化能随转化率的增加而增加。WPCBs单独热解时, 其活化能始终随转化率的增加而增加^[29-30]。共熔炼体系中, 活化能在转化率为 $0.35 \sim 0.60$ 时出现降低。这是因为SACs中的PGMs金属具有优异的催化活性。在 $600 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, SACs与WPCBs可以通过降低反应活化能来促进有机物的分解, 分解活化能较WPCBs单独热解下降了 $221.64 \sim 286.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这与失重特性分析结果一致。

利用Coats-Redfern法计算恒定升温速率下的热解反应动力学, 对于大多数反应温度而言,

$E_a/RT \gg 1$, $1 - 2RT/E_a \approx 1$ ^[31], 因此反应动力学模型方程如式(5):

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

综合考虑常见的反应机理, 在转化率 $\alpha = 0.10 \sim 0.35$ 、 $0.35 \sim 0.60$ 和 $0.60 \sim 0.90$ 区间分别对 $\ln(G(\alpha)/T^2) - 1/T$ 进行了线性拟合, 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下不同模型的拟合结果见表4。

由表4可知, 当转化率 α 在 $0.10 \sim 0.35$ 范围内, A1/2、A2/3和A3/2的拟合度均超过 0.990 , 表明在低转化率条件下, 成核与生长模型的拟合效果较好。当转化率 α 在 $0.35 \sim 0.60$ 范围内, P1、A1/2和F1的拟合度最高, 但A1/2和F1的 R^2 仅为 0.96786 和 0.98307 。这可能是在这个阶段, 有机物的分解主要受成核反应模型控制, 同时也可能受到二次反应和原位金属催化等多种综合作用的影响, 从而导致误差的增加。当转化率 α 在 $0.60 \sim 0.90$ 范围时, P1、D3和R1的拟合度最高, 表明在转化率较高时, 有机物的分解主要受成核反

表 4 常见固体反应机理的 $\ln(G(\alpha)/T^2)-1/T$ 线性拟合的相关系数
Table 4 Correlation coefficients of $\ln(G(\alpha)/T^2)-1/T$ linear fitting for common solid reaction mechanisms

反应机理		G(α)	反应机理	拟合结果		
				α=0.10~0.35	α=0.35~0.60	α=0.60~0.90
化学反应	F1	−ln(1−α)	n=1 reaction	0.881 27	0.983 07	0.888 20
	F3/2	2[(1−α) ^{−1/2} −1]	n=1.5 reaction	0.911 07	0.797 52	0.884 29
	F2	(1−α) ^{−1} −1	n=2 reaction	0.907 18	0.796 74	0.896 46
	F3	1/2(1−α) ^{−2} −1	n=3 reaction	0.903 26	0.886 91	0.903 01
扩散反应	D1	α ²	一维扩散, Parabolic law	0.941 78	0.704 15	0.856 13
	D2	(1−α) ln(1−α) + α	二维扩散, Valensi方程	0.940 05	0.766 17	0.949 76
	D3	((1−α) ^{−1/3} −1) ²	三维方程, Jander方程	0.938 23	0.814 67	0.996 39
有界反应	ZH	((1−α) ^{−1/3} −1) ²	三维方程, Zhuravlev-Lesokin-Tempelman方程	0.934 67	0.872 63	0.944 92
	R1	α	1D	0.914 77	0.804 94	0.966 64
	R2	1−(1−α) ^{1/2}	2D, shrinking cylinder	0.912 94	0.795 74	0.813 79
	R3	1−(1−α) ^{1/3}	3D, shrinking sphere	0.912 32	0.712 48	0.843 54
成核与生长	A1/2	(−ln(1−α)) ^{1/2}		0.995 54	0.967 86	0.922 60
	A2/3	(−ln(1−α)) ^{2/3}		0.996 85	0.905 23	0.801 92
	A1	1−α	随机成核, Avrami-Erofeev方程	0.981 06	0.811 63	0.818 82
	A3/2	(−ln(1−α)) ^{3/2}		0.994 10	0.784 16	0.931 94
	A2	(−ln(1−α)) ²		0.936 45	0.847 91	0.951 64
成核反应	P1	α ^{1/4}	成核反应, Power law	0.781 27	0.998 37	0.997 59

应、有界反应和化学反应模型共同控制。

2.3 共熔炼过程有机污染物综合毒性评价

本文采用当量加权法对 22 种有机污染物进行综合毒性评价,结果见表 5。在这些物质中,有 15 种被认为具有毒性。综合毒性评价前 5 位的物质分别为 4-苯基苯酚(0.765 0)、双酚 A(0.697 0)、苯酚(0.601 0)、萘(0.595 0)和对甲苯酚(0.532 0)。这些高毒性的物质主要属于苯酚类,其毒性特点包括刺激性、腐蚀性以及高度的化学反应性,会直

接影响皮肤和黏膜,引发刺激和伤害。此外,高毒性物质的高度化学反应性使得它们能够与生物分子发生反应,损害细胞和生物体。这种损害可能包括蛋白质失活、基因突变以及细胞死亡。国际癌症研究机构的研究发现,苯和丁二烯被认定具有致癌性,萘、1-苯基-1-环己烯和异戊二烯可能具有致癌性,因此这些物质存在严重的暴露风险。尽管这些具有致癌风险的有机污染物在混合物中的相对含量相对较低,但仍然需要高度关注。

表 5 WPCBs 与 SACs 1 400 ℃ 共熔炼有机污染物毒性综合评价
Table 5 Comprehensive toxicity assessment of organic pollutants from co-smelting of WPCBs and SACs at 1 400 ℃

化学物质	人体毒性	生态毒性	生物累积性	持久性	次生污染潜能	致癌性	综合毒性值
	$LD_{50}/(mg \cdot kg^{-1})$	$LC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$	BCF				
4-苯基苯酚	150.00	3.660	20.0	高	低	—	0.765 0
双酚 A	3 250.00	0.806	67.7	高	中	—	0.697 0
苯酚	400.00	17.000	20.0	低	低	—	0.601 0
萘	490.00	17.000	692.0	低	低	可能致癌	0.595 0
对甲苯酚	207.00	13.510	2.0	低	中	—	0.532 0

续表

化学物质	人体毒性	生态毒性	生物累积性	持久性	次生污染潜能	致癌性	综合 毒性值
	LD ₅₀ /(mg·kg ⁻¹)	LC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	BCF				
丁二烯	3.21	71.500	3.0	低	低	一级致癌	0.511 6
3-甲基-1-丁烯	—	—	25.0	中	低	—	0.450 0
反-2-戊烯	—	—	19.0	中	低	—	0.440 0
苯	3 306.00	18.400	10.0	低	低	一级致癌	0.403 0
异戊二烯	2 210.00	180.000	14.0	低	中	可能致癌	0.400 0
反-2-丁烯	425.00	135.000	2.0	低	低	—	0.393 0
2-甲基-1-丁烯	400.00	—	2.0	低	低	—	0.344 0
甲苯	5 000.00	313.000	13.0	低	低	—	0.330 0
4-异丙基苯酚	875.00	—	—	低	低	—	0.316 0
正丁烯	—	—	2.0	低	低	—	0.300 0
异丁烯	620.00	—	1.0	中	低	—	0.300 0
甲烷	—	—	1.0	中	低	—	0.300 0
苯并环丁烯-1(2H) 酮	—	—	—	—	—	—	0.250 0
1-亚甲基-1H茚	—	—	—	—	—	—	0.250 0
1-苯基-1-环己烯	3 482.00	—	—	低	低	可能致癌	0.250 0
顺-2-丁烯	420.00	—	2.0	低	低	—	0.250 0
乙烷	—	—	1.3	低	低	—	0.250 0

3 结 论

SACs 与 WPCBs 在 1 400 ℃ 共熔炼体系下的液相有机物主要为苯及苯酚同系物,其中苯相对含量为 35.77%,苯酚相对含量为 37.26%;气相主要组分为 H₂、芳香烃、CO、CH₄ 和 CO₂ 等小分子物质。共熔炼体系中的原位金属如 Cu、Fe、PGMs 等可催化分解环氧树脂,在 600~800 ℃ 范围内,共熔炼体系中有有机物分解活化能较 WPCBs 热解下降了 221.64~286.64 kJ·mol⁻¹。采用当量加权法对 22 种有机污染物进行综合毒性评价,结果表明共熔炼液相和气相组分中毒性危害最大的 5 类物质是 4-苯基苯酚、双酚 A、苯酚、萘、对甲苯酚。相较于 WPCBs 直接热解,共熔炼体系通过调控温度和热解气氛,实现轻质化与脱溴的同步完成,因此降低了环境污染风险。

参考文献 (References) :

[1] FUJITA M, BROWN S, COLE L, 等. 2023 庄信万丰铂族金属市场报告 [N]. Johnson Matthey, 2023.
FUJITA M, BROWN S, COLE L, et al. 2023 Market analysis of platinum group metals by Johnson Matthey [N]. Johnson Matthey, 2023.
[2] 张安迎, 童昕, 曾现来. 中国报废汽车中铂族金属回收潜

力估算 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(11): 4821-4830.
ZHANG Anying, TONG Xin, ZENG Xianlai. Recycling potentials of Platinum-group metals from end-of-life vehicle in China[J]. China Environmental Science, 2020, 40(11): 4821-4830.
[3] 刘亚. 含钯固体废弃物中钯的熔融捕集富集-控电位电沉积分离与纯化研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2022: 45-47.
LIU Ya. Fusion collection enrichment and controlled-potential electrodeposition for separation and purification of palladium from solid waste [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2022: 45-47.
[4] HARJANTO S, CAO Yucai, SHIBAYAMA A, et al. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions[J]. Materials Transactions, 2006, 47(1): 129-135.
[5] YAKOUMIS I, MOSCHOVI A, PANOU M, et al. Single-step hydrometallurgical method for the platinum group metals leaching from commercial spent automotive catalysts[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020, 6(2): 259-268.
[6] GE Tao, HE Jindong, XU Liang, et al. Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy[J]. Rare Metals, 2023, 42(4): 1118-1137.
[7] CHEN Jing, HUANG Kun. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3-4): 164-171.
[8] KARIM S, TING Y P. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 170: 105588.

- [9] PATEL A, DAWSON R. Recovery of platinum group metal value via potassium iodide leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 219–225.
- [10] NGUYEN V T, BINNEMANS K, RIAÑO S. Refining of palladium, platinum, and rhodium from a pregnant leach solution of spent automotive catalysts by continuous counter-current solvent extraction with ionic liquids in mixer-settlers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(24): 9549–9562.
- [11] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 铜捕集法回收铂族金属的理论及实验研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2819–2825.
- ZHAO Jiachun, CUI Hao, BAO Simin, et al. Theory and practice on recovery of platinum group metals from spent auto catalysts by reduction-smelting copper trapping method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2819–2825.
- [12] ZHANG Linggen, SONG Qingming, LIU Ya, et al. An integrated capture of copper scrap and electrodeposition process to enrich and prepare pure palladium for recycling of spent catalyst from automobile[J]. *Waste Management*, 2020, 108: 172–182.
- [13] DING Yunji, ZHENG Huandong, ZHANG Shengen, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: 104644.
- [14] TANG Huimin, PENG Zhiwei, LI Zhizhong, et al. Recovery of platinum-group metals from spent catalysts by microwave smelting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128266.
- [15] 张腾, 张善辉, 姜学利, 等. PbO 高温还原法捕集铂族金属的试验研究 [J]. *铜业工程*, 2022(5): 62–66.
- ZHANG Teng, ZHANG Shanhuai, JIANG Xueli, et al. Experimental study on platinum group metals capture by PbO high-temperature reduction method[J]. *Copper Engineering*, 2022(5): 62–66.
- [16] 解雪, 曲志平, 张邦胜, 等. 氯化焙烧法从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属 [J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(7): 19–21.
- XIE Xue, QU Zhiping, ZHANG Bangsheng, et al. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by chloridizing roasting method[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(7): 19–21.
- [17] KIM C H, WOO S I, JEON S H. Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(5): 1185–1192.
- [18] TANINOUCHE Y K, OKABE T H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using iron chloride vapor treatment[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(4): 1781–1793.
- [19] LIU Gangfeng, TOKUMARU A, OWADA S. Separation of PGMs bearing alumina phase from cordierite in spent automobile catalyst by thermal shock[J]. *Resources Processing*, 2013, 60(1): 28–35.
- [20] CHEN Shuyu, SONG Qingming, XU Zhenming. Mechanism of PGMs capture from spent automobile catalyst by copper from waste printed circuit boards with simultaneous pollutants transformation[J]. *Waste Management*, 2024, 186: 130–140.
- [21] HUANG Rong, ZHOU Songshan, CHEN Jiaming, et al. A novel method for efficiently recycling platinum group metals and copper by co-smelting spent automobile catalysts with waste-printed circuit boards[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 447: 141517.
- [22] WANG Zhe, LIU Yudong, MENG Long, et al. Extraction of precious metals by synergetic smelting of spent automotive catalysts and waste printed circuit boards[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 175: 554–564.
- [23] 田生慧. 废旧印刷电路板非金属粉改性聚烯烃塑料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 47–49.
- TIAN Shenghui. The research on modification of polyolefin plastics using non-metallic powder from waste printed circuit boards [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 47–49.
- [24] 赵健. 电解盐酸产氯浸出废印刷电路板铜、锡、锌、铅、铝等金属的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2022: 95–96.
- ZHAO Jian. Research on the recovery of Cu, Sn, Zn, Pb and Al from waste printed circuit boards through electrolytic chlorine generation in hydrochloric acid solution [D]. Nanning: Guangxi University, 2022: 95–96.
- [25] DU Na, MA Hongting, YANG Xiaochen, et al. Investigation on the heat transfer and product characteristics of waste PCB recycled by a novel pilot-scale pyrolysis furnace[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 910–920.
- [26] LIU Jiangshan, ZHAN Lu, XU Zhenming. Debromination with bromine recovery from pyrolysis of waste printed circuit boards offers economic and environmental benefits[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(9): 3496–3504.
- [27] 刘辉. 微波辅助控制热解废印刷电路板的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 37–43.
- LIU Hui. Study on microwave-assisted controlled pyrolysis of waste printed circuit boards [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 37–43.
- [28] LIU Wei, XU Jiaqi, HAN Junwei, et al. Kinetic and mechanism studies on pyrolysis of printed circuit boards in the absence and presence of copper[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 1879–1889.
- [29] HUA Zejia, WANG Qing, JIA Chunxia, et al. Pyrolysis kinetics of a Wangqing oil shale using thermogravimetric analysis[J]. *Energy Science & Engineering*, 2019, 7(3): 912–920.
- [30] 杜娜. 废弃印刷线路板热解机理及热解油提质试验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021: 28–31.
- DU Na. Mechanism of pyrolysis of waste printed circuit boards and experimental study on upgrading of pyrolysis oil [D]. Tianjin: Tianjin University, 2021: 28–31.
- [31] 王琬丽. 有机固废协同热转化机理与实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 58–60.
- WANG Wanli. Mechanism and experimental study on co-thermal conversion of organic solid waste [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022: 58–60.