

试验研究

废旧光盘的热解实验研究及其回收利用

刘宪超^{1,2}, 燕璞^{1,2}, 唐道文^{1,2}, 高鹏^{1,2}, 陈伟斌^{1,2}

(1.贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2.贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:为了探索光盘的热解试验, 利用 TG/DTG 和 DSC 技术对废旧光盘的热解特性和热值进行试验研究。由废弃光盘得出的曲线与 PC 曲线相似, 说明光盘的主成分为聚碳酸酯, 聚碳酸酯的着火点低、燃尽温度高、燃烧热值高。废旧光盘中含有聚碳酸酯, 可以将其作为钢铁冶金或者火力发电等高能耗生产中的固体燃料。这样既减少废旧光盘造成的固体污染, 也使资源得到充分利用。由实验获得废旧光盘的热分解开始温度为 460 °C 终止温度 870 °C, 热值达到 19 258 J/g。

关键词:热解; TG/DTG 和 DSC 技术; 热值; 固体污染

中图分类号: TF831 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2016)04-0009-04

PYROLYSIS EXPERIMENTS AND RECYCLING OF OLD CD'S

LIU Xian-chao^{1,2}, YAN Pu^{1,2}, TANG Dao-wen^{1,2}, GAO Peng^{1,2}, CHEN Wei-bin^{1,2}

(1. Guizhou university school of material and metallurgy Guiyang 550025, China; 2. Guizhou province key laboratory of metallurgical engineering and process energy saving Guiyang 550025, China)

Abstract: To explore the pyrolysis experiment of CD, the both waste pyrolysis characteristics of and the calorific value of CD were studied using TG/DTG and DSC technology. Curve similar to PC curve obtained from waste disc, CD the main component of polycarbonate, low ignition of PC (polycarbonate), high burning temperature and burning high calorific value. Polycarbonate is contained in waste disc, it can be as iron and steel metallurgy or thermal power and high energy consumption in the production of solid fuel. Reduce waste solid pollution caused by the CD already so, also make full use of the resources. After the research, the pyrolysis starting temperature of old CD was 460 °C, terminated temperature was 870 °C, heating value reached 19 258 J/g.

Key words: pyrolysis; TG/DTG, and DSC technology; heating value; solid pollution;

不同种类的光盘反射层有价金属成分各不相同, 但是绝大多数光盘的反射层都是有价金属铝、银、金^[1-2]。光盘的大量废弃, 不仅会造成严重环境污染, 而且是一种巨大的资源浪费。对废旧光盘进行资源化回收利用研究, 只需要知道常见光盘中

有价金属的大致含量即可^[3-5]。使用 netzsch STA 409PC 型同步热分析仪, 采用热重分析法对 CD、DVD 光盘的热重(TG)、微分热重(DTG)和差示扫描量热法(DSC)特性进行实验研究, 获得了废旧光盘的几组热解特性参数、热重特性曲线、废旧光盘的发热值和不同光盘中的有价金属的大致含量。

1 实验条件

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 贵州省教育厅(黔教合 KY 字[2014]222 号)

第一作者简介: 刘宪超(1989-), 男, 硕士研究生, 冶金工程。

1.1 主要仪器与样品

1.1.1 实验仪器

德国 netsch 公司 STA409PC 型同步热分析仪,其主要性能参数如下:仪器规定温度:温度范围 25 °C~1 550 °C,最高温度 1 550 °C,最高工作温度 1 500 °C;加热速率:最大 50 K/min(理论),10~30 K/min(推荐);冷却时间:1 500 °C 到 100 °C 需要 45 分钟;电压:最大 75 V,功率:最大 900 W;

上海博迅实业有限公司医疗设备厂 GZX-9070MBE 型数显鼓风干燥箱 1 台;

上海第二天平仪器厂 AR1140 型分析天平 1 台。精度:0.0001 g;电压:8~14.5 V;功率:60 W;最大称量:110 g;频率:50~60 HZ。

高纯氧气(99.99 %)和高纯氮气(99.99 %)

1.1.2 实验样品

根据目前最广泛使用的光盘类型,选用了 CD-R、DVD 以及纯 PC、煤粉(下表 1.1)进行 TG/DTG、DSC 分析研究。

表 1.1 样品列表

编号	样品名称	主要成分	生产厂家
1	CD 光盘样品	聚碳酸酯、有价金属等	Sony 公司
2	DVD 光盘样品	聚碳酸酯、有价金属等	Sony 公司
3	光盘用 PC 样品	纯聚碳酸酯	Sony 公司
4	煤粉	碳、硫	贵州某煤矿

1.2 实验工作条件

反应压力为常压,升温速率 10 k/min,升温范围从 30 °C 升温至 900 °C 采用动态升温方式,用流动的氮气和氧气模拟空气气氛, N_2 气流速率为 40 ml/min, O_2 气流速率为 10 ml/min。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品准备

首先将整张光盘切取 1/6 出来,用小刀轻刮下小细丝 25 mg 左右,然后放入研钵中磨碎,称取样 15 mg 放入坩埚内,将洁净坩埚放入仪器内,参比物选择洁净的空坩埚。同时,实验前需要将若干个洁净的空坩埚在 STA409PC 型同步热分析仪中升温到本实验的终点温度,保证实验的精度。

1.3.2 基线测试(浮力效应修正)

首先准备一对重量相近的干净的空坩埚,分别作为参比坩埚与样品坩埚放到支架上。坩埚是否加盖视后面的样品测试需要而定,关闭炉体。根据实验工作条件,设定实验参数,测试获得标准实验基线。

1.3.3 样品的测定

基线文件生成后,其后的一系列相同实验条件的样品都可沿用该基线文件,即将样品在相同的实验工作条件下,测定废旧光盘的热解特性参数、热重特性曲线和不同光盘中的有价金属的大致含量。

2 废旧光盘热重(TG/DTG)实验结果分析

2.1 废旧光盘样品的热失重/微分(TG/DTG)曲线分析

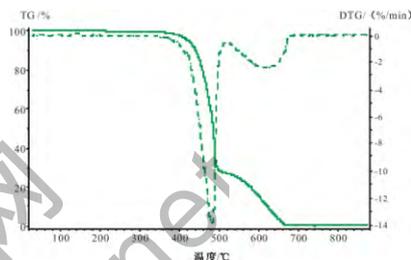


图 2.1 CD 光盘样品热失重/微分曲线

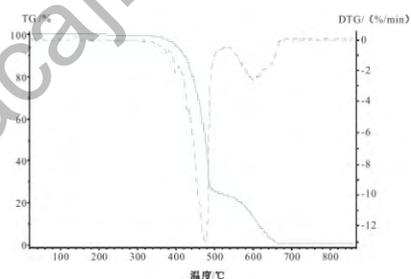


图 2.2 DVD 光盘样品的热失重/微分曲线

如图 2.1 所示。废弃的 CD 光盘失重过程大致为:469.2 °C 失重开始,495.1 °C 时失重速率最大,温度超过 495.1 °C 后失重速率显著降低,直至 510.7 °C,此间质量减少 73.82 %,之后经一小段平缓过程后,失重速率又出现一次小高峰,温度区间为 578.5 °C~871.7 °C,最后残余量 mb 为 0.37 % 时失重结束。全过程中 CD 的失重率为 99.49 %,减少的成分包括:印刷层、染料层、主成分聚碳酸酯,金属则为固态残留于坩埚底,印刷层和染料层含量都很小,总和不会超过 1 %,通过实验可以得出 CD 光盘中 PC 含量在 98 % 以上。

图 2.2 所示,DVD 光盘在 465.7 °C 时开始失重,到 495.5 °C 后失重速率突然降低,曲线起伏明显,从 465.7 °C 到 509.5 °C 光盘质量减少 76.21 %。第二次失重从 595.5 °C 到 876.4 °C,最后残余量 mb 为 0.48 %,失重结束。残余质量比 CD 大 0.11 %。通过计算,DVD 光盘在全过程中失重率为 99.48 %,比 CD 的失重率小 0.01 %。

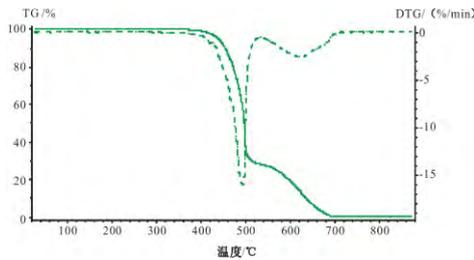


图 2.3 光盘用纯 PC 样品的热失重/微分(TG/DTG)曲线

由图 2.3 可知: 纯 PC 粉在 462.5 °C 时开始失重, 到 495.5 °C 失重速率达最大, 温度超过 508.2 °C 后失重速率又显著降低, 此间质量变化为 71.74 %, 经一小段平缓过程后, 失重速率出现一个小高峰, 温度区间从 593.2 °C 到 874.5 °C, 最后至残余量 mb 为 0.19 %, 失重结束。

对比三种样品的热重分析曲线可知其主要热重参数如表 2.1 所示。

表 2.1 不同样品的热特征参数(°C)

样品名称	分解起始温度 T_0	DTG 峰值温度 T_1	分解终止温度 T_2
CD 光盘样品	469.2	495.1	871.7
DVD 光盘样品	465.7	495.5	876.4
光盘用 PC 样品	462.5	508.2	874.5

由表 2.1 可知, 三个曲线均存在两个明显的热失重区间, 且曲线基本闭合, 即 PC 在空气气氛中裂解过程为两次失重。第一阶段(300 °C~500 °C), 端基断裂, 裂解产物为少量 CO、CO₂ 及易挥发组分苯酚, 失重不明显, 曲线比较平缓; 然而随着温度的升高, 光盘的基材材料 PC 的高分子主链部分断裂, 长链高分子断裂为小的链段, 此时失重加剧, 曲线出现突降的过程; 第二阶段(500 °C 以上), 小分子链段继续断裂及氧化挥发。

综上可知, 废弃光盘得出的曲线与 PC 曲线相似, 这也说明光盘的主成分为聚碳酸酯。由图 2.1 和图 2.2 知, DVD 光盘的残留量 mDVD 比 CD 的高 0.11 %。经分析, 这是由两种光盘结构和成份不同所致, DVD 光盘比 CD 光盘多了一个保护层, 其主成分为 ZnS-SiO₂, 它们的熔点和分解温度远高于本实验提供的温度, 以固态留在坩埚中, 造成残留量的增加。

2.2 光盘的热值(DSC)曲线分析

从图 2.4 中的 DSC 曲线看出, 当温度在 379 °C 时, 为煤粉的挥发燃烧放热温度。在 630 °C 时, 为煤粉的燃烧放热温度。在 DTG 曲线上, 当温度到达 630 °C 时失重率最快, 并且很快就达到了最大值。温度到达 720 °C 之后的 DSC 曲线和 TG 曲

线均趋于平缓, 整个过程中的综合 DSC 面积为 -16 566 J/g。

由图 2.5 中, 在温度为 456 °C 时 DTG 曲线显示失重速率开始变快, 此时的温度为光盘中聚碳酸酯开始吸热熔融, 当温度达到 478 °C 时出现第一个吸热峰, 此温度是聚碳酸酯的玻璃化转换温度, DSC 面积为 -1154.54794 J/g。在温度到达 525 °C 是出现一个放热峰。温度达到 550.5 °C 时出现第二个吸热峰, DSC 面积为 -5494357.30923 J/g。综合峰 DSC 面积为 19 258 J/g。温度升高到 735 °C 之后 DSC 曲线和 TG 曲线均趋于平缓。

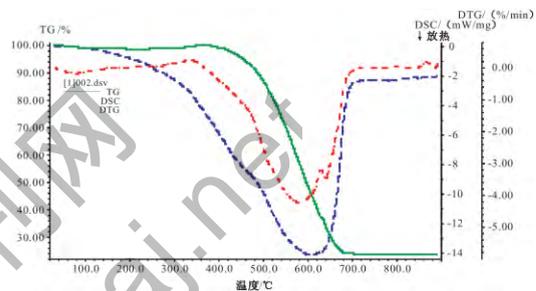


图 2.4 煤粉的热重曲线

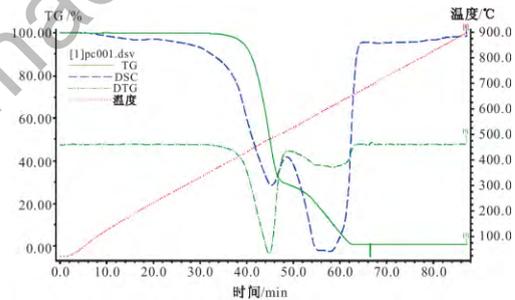


图 2.5 光盘的热重曲线

通过图 2.4 和图 2.5 对比分析煤粉的着火点及燃尽温度和热值比较, 热分析着火点越高说明着火越困难。本文中煤的着火点比聚碳酸酯的开始燃烧温度高 23 °C; 完全烧尽的温度比聚碳酸酯低 15 °C; 经过两种物质完全燃烧的 DSC 面积分析, 聚碳酸酯的热值为 -19 258 J/g, 也比煤的 -16 566 J/g 高出许多^[6-8]。由于聚碳酸酯的着火点低、燃尽温度高、燃烧热值高等优点, 所以利用废旧光盘中聚碳酸酯作为钢铁冶金或者火力发电等高能耗的生产中作为固体燃料也是很好的选择, 这样既减少废旧光盘造成的固体污染, 也使资源得到充分利用。

3 有价金属回收

采用 NaClO+NaOH 溶液对光盘的反射层金属

进行溶解和分离,在单因素实验和正交试验的基础上,确定了在光盘大小 1/16 盘片下的,最佳工艺条件为 NaClO 浓度为 15 %、NaOH 浓度为 8 %、反应温度为 80 ℃、搅拌强度 400 r/min,在此工艺条件下进行验证实验,结果表明光盘中有价金属的溶解速度达到 $2.41 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$,基盘的透光率为 82 %,实现了聚碳酸酯较小腐蚀的情况下,有价金属的快速溶出和分离,金的浸出率可达 80 % 以上。实验过程中总共回收了 0.21 g 银、0.11 g 金、5.12 g 氢氧化铝,验证了该工艺是可靠的。

4 小结

对废旧光盘进行了热重实验研究,为废旧光盘的再利用提供一种新的思维方法,利用它的发热值在冶金上的应用,减少废旧光盘造成的固体污染,使资源得到充分利用。

利用 TG/DTG 和 DSC 技术对废旧光盘的热解特性和热值进行了试验研究,获得了废旧光盘的热分解开始温度为 460 ℃ 终止温度 870 ℃,热值达到 $-19\ 258 \text{ J/g}$,可作为冶金工业的辅助燃料使

用;

工艺条件为 NaClO 浓度为 15 %、NaOH 浓度为 8 %、反应温度为 80 ℃、搅拌强度 400 r/min,金的浸出率可达 80 % 以上。

参考文献

- [1] 李登新,赵庆.废弃光盘的综合回收利用[J].贵州环保科技,2006;12(2):25-28.
- [2] 赵庆.废弃光盘综合利用的基础研究[D].上海:东华大学,2005:43-100.
- [3] 唐道文,储春利,罗军君.废旧光盘中金回收的实验研究[J].现代机械,2013;(3) 66-68
- [4] 孟慧娟.机械合金化法制备 Mg-Cu 非晶合金及其结构性能表征[D].天津:天津大学,2008:45-48.
- [5] 余建民.贵金属分离与精炼工艺[M].北京:化学工业出版社,2006:112-113.
- [6] 邹艳华.金属络合偶氮类光盘染料的合成与性能研究[D].辽宁:大连理工大学,2007:56-60.
- [7] 杰文.CD-R 盘片选择三步曲[J].计算机世界,2002(05):6-13.
- [8] 王雪.若单宁蓝光份菁染料的合成及光谱性质研究[D].陕西:西北大学,2009:13-18.

(上接第 30 页)

图 3 为不同铁铜配比的 ZSM-5 催化剂活性图,图中可以看出,铁铜摩尔比为 2:5 的催化剂拥有最好的脱硝活性,在 120 ℃ 时即拥有 80 % 的脱硝活性。铁的含量主要影响催化剂的高温活性,催化剂中铁含量增加时,240~330 ℃ 的脱硝活性明显增加;铜的含量主要影响催化剂的低温活性,催化剂中铜含量增加时,120~180 ℃ 的脱硝活性明显增加。

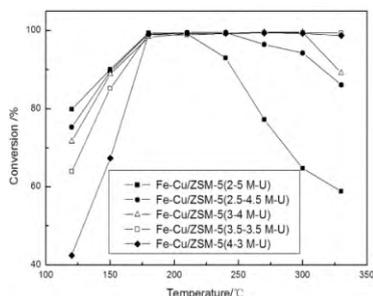


图 3 不同配比的 ZSM-5 分子筛催化剂活性

3 结论

铁和铜负载 ZSM-5 分子筛催化剂拥有良好

的脱硝活性,Fe-Cu/ZSM-5 催化剂在低温段和高温段分别拥有优于 Fe/ZSM-5 和 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂的脱硝性能,其中铁铜配比为 2:5 的 Fe-Cu/ZSM-5 催化剂拥有最佳反应活性,在低温段表现优秀,120 ℃ 时脱硝率即超过 80 %。XRD 测试表明,铁和铜同时负载在 ZSM-5 分子筛表面时会产生相互作用,促进活性组分在分子筛表面的分散,增大活性组分与氮氧化物的接触面积,从而提高脱硝效率。

参考文献

- [1] Yoshikawa, Yasutakea, Mochidai. Catal Today. 1990, 7: 157
- [2] Machidam, Kijm A T. Chem Mater. 2000, 12: 3158
- [3] Zhihang Chen, Furong Wang, Hua Li, Qing Yang, Lefu Wang, Xuehui Li. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 202-212
- [4] Xu R, Yang C, Wei W, Li W H, Sun Y H, Hu T D. J Mol Catal A Chem, 2004, 221: 51
- [5] Xu R, Ma Z Y, Yang C, Wei W, Sun Y H. React Kinet Catal Lett, 2004, 81: 91
- [6] Dantsin G, Suslick K S. J Am Chem Soc, 2000, 122(21): 5214