

廢棄物類

廢印刷電路板熱裂解轉換為能源之關鍵 技術回顧與評析

江康鈺*、魏君穎**

摘 要

因應國內每年衍生之廢印刷電路板去化問題，以及現有技術大多著重於提升金屬與貴重金屬分選、回收與純度，然對於回收金屬與貴重金屬後之廢印刷電路板，後續之處理處置或資源再利用，仍有待進一步尋求可行的處理技術。本文嘗試彙集國內外有關廢印刷電路板處理處置與再利用之相關文獻，分別針對廢印刷電路板處理現況及其溶出特性、廢印刷電路板前處理及熱處理特性，以及熱裂解處理技術應用等內容進行討論與分析。熱裂解處理技術為現階段可行的能源轉換技術之一，然後續殘餘物的資源再利用、能源產物的純化、精煉或合成轉化，以及污染物排放減量與控制等課題，仍有待進一步釐清與驗證。本文內容的彙整與分析，期可提供產官學研各界，重新思考廢印刷電路板妥善處理處置與資源再利用的技術參考，並進一步建置兼具廢棄物處理與再利用、污染物排放減量，以及能源轉換利用的多元化前瞻技術。

【關鍵字】廢印刷電路板、資源再利用、能源轉化技術、熱裂解

* 國立中央大學環境工程研究所 教授

** 國立中央大學環境工程研究所 碩士

一、前言

隨著科技與時俱進、資訊產業蓬勃發展，電子電器設備成為全球製造業發展最快產物之一，電子產品不斷的推陳出新，導致汰換速率增加，造成產品生命週期縮短，進而產生大量之電子及電器廢棄物(WEEE)。根據文獻資料顯示，全球電子及電器廢棄物產生量高達 2,000~5,000 萬噸(Ortuño et al., 2013)，其中歐盟預計 2020 年之電子及電器廢棄物年產生量將達到 1,230 萬噸(Muhammad et al., 2015)。印刷電路板是電子設備不可或缺之重要組成，隨著電子廢棄物快速增加，廢棄印刷電路板(Waste Printed Circuit Boards)數量也逐年提升，台灣每年約有超過 100,000 噸的廢棄印刷電路板產生(Chien et al., 2000)，近年來電子及電器廢棄物年回收量，甚至約達 600 萬件(行政院環保署，2017)。由於廢棄印刷電路板組成相當複雜，若無妥善的處理方式，容易衍生二次污染，造成嚴重之廢棄物處理處置與環境問題。因此，妥善處理廢棄印刷電路板，已成為現今各國極為重視的環境課題。

廢棄印刷電路板當中含有許多貴重金屬，具極高之回收價值，國內外許多研究已分別針對金屬及貴重金屬進行回收與純化，如金、銀、鈮、鐵、銅、鋁、錫等，並已有獲致相當良好之研究成果(Hall et al, 2007；Long et al, 2010；Xu et al, 2015；Stuhlpfarrer et al, 2016；李氏，2004；蔡氏，2008；李氏，2010；顏氏，2012；胡氏，2014)。然而，回收金屬及貴重金屬後之印刷電路板，其內含之玻璃纖維及塑膠等物質，仍須進一步處理處置或資源再利用。

廢棄印刷電路板的資源化技術目前可概分為化學處理、生物處理、機械分離及熱處理等方法，其中利用機械分離之前處理搭配熱裂解技術，將利用機械分離方法，將印刷電路板之金屬予以分離回收外，再以裂解技術將印刷電路板中有機物轉化為具經濟價值之生質油等產物，殘留之玻璃纖維則可進一步評估回收之可行性。然而，廢棄印刷電路板當中含有大量之溴化阻燃劑，應用熱裂解處理過程，阻燃劑中溴化物質將會分解而排放，致使熱裂解產物中受到含溴成分之影響。過去雖已有相關研究探討催化劑之孔徑大小及表面金屬，對熱裂解過程之溴化物排放特性之影響(Hall et al., 2008；Jie et al., 2012；Terakado et al., 2013；Muhammad et al., 2015；Ma et

at.,2017；葉氏，2013；藍氏，2018)，然研究中對於溴化合物之排放機制與探討，相關研究成果則付之闕如。本文蒐集國內外相關熱裂解技術文獻，分別針對印刷電路板之溶出特性、前處理技術、熱反應特性及熱裂解技術等進行彙整與說明，期能提供未來印刷電路板熱裂解處理技術之選擇，與含溴污染物排放控制策略的參考依據。

二、廢印刷電路板處理現況及其溶出特性

近年來，隨著電子及電器設備不斷地進步與發展，使人類生活更加便利，相關製造行業已成為現今全球成長最快的行業之一。而電子及電器設備中所含有的印刷電路板(PCBs)是電子工業的基礎，且是構成每個電子及電器設備最重要的部分之一，由於其具有緊密的尺寸及極高的性能，因此，印刷電路板被廣泛應用在汽車、洗衣機、冰箱、手機及所有的尖端技術設備。隨著產品廣泛的應用及其印刷電路板的大量使用，同時隨著電子及電器設備之不斷創新，以及產品促銷與使用週期的縮短，後續衍生之廢棄物處理處置問題，若無妥善之回收機制與再利用技術之發展，將會對環境造成極大的負荷。

根據行政院環境保護署(以下簡稱環保署)民國 97 年統計資料顯示，全台廢電子電器(廢家電)年回收量達 147 萬台，廢資訊物品 278 萬件，共約8萬餘公噸，其中 6 萬多公噸屬於可再利用物質，平均每人每年回收量約為 3.9 公斤，回收率約 32%(許氏，2017)。另根據環保署民國 108 年統計年報之數據顯示，該年度經稽核認證處理之廢電子電器設備及廢資訊物品，分別約有 12.5 萬餘公噸及 1.6 萬餘公噸，其中回收內含之微量貴重金屬後，將產生大量之廢棄印刷電路板(PCBs)，後續處理處置或資源再利用，應是當前重要的環境課題。另根據國際間對於電子廢棄物產量的推估研究結果顯示，民國 103 年(2014年)全球電子廢棄物已高達 4,180 萬公噸，並以每年 4%~5%之成長率持續增加，推估民國110年(2021年)全球電子廢棄物產量將達到5,880萬公噸以上(張氏等，2017)。若根據電子廢棄物的貴重金屬含量推估，2014 年全球電子廢棄物中，估計約有金 300 公噸、銀 1,000 公噸以及鈹 100 公噸，若再考量其他金屬，如銅、鐵、鋁等回收價值，總體回收與創造之循環經濟價值，將不可言喻。印刷電路板為電子廢棄物中重要的組成部分，其係由有機性強化樹脂、玻璃纖維、銅箔及電子元

件等所組成，其中不僅內含銅、鐵、鋁、錫、鉛等有價金屬，亦含有微量的金、銀、鈀等貴金屬，如何開發妥善的資源化技術，有效回收有價的貴重金屬及金屬外，且能回收有機強化樹脂及玻璃纖維等，將是現階段重要技術開發與研究的時機。

歐盟長期以來關注電子廢棄物處理處置與資源化問題，許多國際措施及條例，如控制有害廢棄物越境轉移及其處置的巴塞爾公約、廢棄電子電器設備指令(WEEE Directive)、有害物質限制指令(RoHS Directive)等，均是規範或要求電子廢棄物管理的整個生命週期中，將污染預防作為主要原則，以便將對環境的負面影響降到最低，歐盟的指令中將廢棄物分為5個階段之分級結構進行管理，其中預防(prevent)是最佳的選擇，其次是再利用(reuse)、再循環(recycle)和其他形式的回收(如能源回收)，而掩埋處置(landfill)則為最後處置的手段；前述電子廢棄物的分級結構管理的目的，主要在於減少對環境及健康的負面影響，同時創造能源及資源節約型的循環經濟(Ma et al., 2016)。有鑑於廢棄電子電器廢棄物回收與再利用的重要性，以及目前面臨的環境及能源危機等議題，未來有關電子電器廢棄物的相關技術發展，除致力於回收電子電器廢棄物中之有價金屬及貴重金屬外，如何發展多元化資源或能源轉換技術，有效回收廢印刷電路板中有機強化樹脂及玻璃纖維，將是現階段重要的技術研究與發展方向。

廢棄電子及電器廢棄物之重金屬及 2 種廣泛使用的商業溴化阻燃劑，如多溴二苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)及四溴雙酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBP-A)，在不當處置的條件下，對環境負荷之累積影響，為近年來國際間關注的焦點。尤其是當廢印刷電路板在取得金屬或貴重金屬回收後，廢印刷電路板的殘餘物，大多被任意棄置或是運送至掩埋場處置，相關殘留之重金屬及溴化阻燃劑，將可能持續滲出，造成環境污染的累積影響。Zhou et al. (2013)利用各種溶出方法探討廢印刷電路板重金屬及溴化阻燃劑(多溴二苯醚(PBDEs)及四溴雙酚 A (TBBP-A))之溶出影響，研究結果顯示，雖然毒性溶出試驗的分析結果，對真正環境影響所代表的意義，尚存有相當多的爭論，但銅的平均溶出濃度可高達 8.6 mg/L，而鉛的平均溶出濃度亦在 6.2 mg/L，可見廢印刷電路板中銅及鉛的溶出，應是後續值得關注的污染物質。蔣氏等人(2013)針對印刷電路板拆解後，探討重金屬的溶出行為，研究藉由不同的溶出

條件，模擬當經由降雨之雨水浸漬及直接滲漏等各種環境情境下，印刷電路板及其電子零組件於環境之釋出或溶出污染物速率，研究結果顯示，印刷電路板及其電子零組件中，重金屬鉛之溶出風險最高。

阻燃劑係用於防止塑膠、紡織品、電子電路及其他材料起火之物質，阻燃劑的使用多年來的確可有效降低火災的危險，然也因為前述產品被廣泛使用，致使添加阻燃劑的產品廢棄後，由於阻燃劑與反應合成的塑膠產物形成共價鍵，因此，在後續處理處置及資源再利用過程，不容易進行分離。Kim et al. (2006)研究探討 20% 甲醇溶液和 1000 mg/L 有機碳的溶解腐植酸溶液，對印刷電路板含溴化合物的溶出影響，研究結果顯示，當使用甲醇及溶解腐植酸溶液時，含溴化合物之溶出，有顯著的變化，此係 PBDEs 與溶解的腐植質產生共同溶解反應，結果發現溶出液中含有七溴二苯醚(H7BDEs)、九溴二苯醚(N9BDEs)及十溴二苯醚(D10BDE)等。文獻結果亦指出，在實際的垃圾掩埋場中，滲出水之水力停留時間、液固比、pH 值以及廢印刷電路板與滲出水之接觸面積等，亦會影響溴化阻燃劑的溶出行為，文獻研究同時證明在垃圾掩埋場或傾倒電子廢棄物回收廠中，廢印刷電路板中溴化阻燃劑及重金屬的溶出，應是一個值得關注的排放來源(Ren et al., 2014)。

三、廢印刷電路板之前處理技術

3.1 物理破碎或機械處理法(Physical crushing or mechanical process)

主要是利用機械力拆卸或壓碎廢棄印刷電路板，將廢印刷電路板破碎成不同的組成及粒徑分布後，再根據其物理及化學性質的差異(如密度、導電性及磁性等)，進一步達成分類與回收的目的，其中具有價值之金屬及非金屬組成，可進一步達到回收及再利用的目的。本項技術的優點主要包括處理成本低及操作簡單，所收集的金屬可直接於部分工業製程中重複使用，然若欲回收純度較高的貴金屬，則不能使用物理破碎的前處理技術。文獻指出為獲得高純度的貴金屬，仍需整合破碎、剪切、篩分、高速旋渦、磁選、靜電分離、氣動渦流分離及渦流分離等技術，方能有效達到較高純度的貴重金屬回收的效果(Xu and Liu., 2015)。國內研究亦曾針對印刷電路板廢料，藉由

重力分選系統回收廢料中的重金屬銅，研究結果顯示，1 公噸廢料中約可回收印刷電路板廢料中 31.5 kg 之金屬銅(回收率約48.4%)及 439.5 kg 之玻璃纖維/環氧樹脂，若進一步將金屬銅研製為氧化銅，則可產出 40 kg 的氧化銅。此外，玻璃纖維/環氧樹脂經由 TCLP 試驗後，除符合環保署相關法規管制之認定標準外，同時可作為取代高嶺土，作為再生塗料之應用材料(江氏等，2006)。

3.2 化學處理法(Chemical process)

化學處理方法主要可分為酸洗及溶出 2 種方式。酸洗通常使用有機及無機酸，將廢棄印刷電路板中的金屬。藉由酸性溶液有效將金屬溶解至混合溶液，再進一步處理或回收溶解之金屬或其金屬衍生物。至於不溶於酸性溶液之貴重金屬，則可從電路板剝離，再藉由後續之回收技術，進一步回收金、銀、鈮等貴重金屬。然由於金屬及貴重金屬回收過程，可能衍生廢棄物(如殘渣)、廢氣或廢水等二次污染問題，因此，妥善規劃全回收的印刷電路板處理與資源化技術，當是重要的環境研究課題。至於溶出技術，則是透過加入有機溶劑、超臨界液體等方法，將溴化環氧樹脂溶出或分解，再從廢印刷電路板中回收金屬或貴重金屬的方法(Xu and Liu, 2015)。Zhu et al. (2013)使用二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)作為溶劑，探討溶解廢印刷電路板中之溴化環氧樹脂之可行性，改變之參數條件包括固液比、溫度、電路板尺寸及時間等，結果顯示有機溶劑不僅可有效溶解溴化環氧樹脂，同時不會與金屬、液態光阻焊劑及玻璃纖維反應，進而分離出具有價值的原料。Xing and Zhang (2013)利用亞臨界水及超臨界液體(sub- and supercritical water, sub/SCW)，在控制溫度、液固比及反應時間等操作條件下，不僅使廢棄印刷電路板中溴化環氧樹脂達到分離及去除之效果外，同時可回收銅。Stuhlpfarrer et al. (2016)研究利用苛性鈉及氫氧化鉀所組成的混合物，利用 200°C 操作溫度條件下，探討廢棄印刷電路板之有機化合物去除及貴重金屬回收之可行性，結果顯示不僅可有效回收銅及貴重金屬外，且可抑制有害廢氣的形成。然而，溶出技術需使用專門的溶劑或催化劑，或是使用的溶劑需操作在臨界溫度及較高的壓力條件，係屬高耗能及高操作維護成本的技術，致使部分研究學者建議仍應進一步尋找更適合的處理技術為佳(Hadi et al., 2015)。

3.3 生物溶出法(Biological leaching process)

近年來，生物冶金法也被應用於廢 PCBs 的金屬回收(Ghosh et al., 2015)，文獻指出利用微生物技術從 PCBs 廢棄物中提取 Cu、Ni、Zn、Cr 及貴金屬等金屬，主要係藉由細菌(如硫桿菌)及真菌等微生物，利用生物攝取及累積的方式，從電子廢棄物中回收相關金屬或貴重金屬。然而，由於微生物的反應速度較慢，且在較高的廢棄物濃度下，對微生物生長具有相當的毒性影響，因此，後續重金屬的回收成效，仍須進一步探討。Awasthi et al. (2017)指出生物溶出法可取代濕式冶金技術，研究藉由嗜酸性硫酸化菌及/或鐵氧化細菌，在室溫下回收電子廢棄物中金屬銅、鈷、鋰、鎳及鎘。生物溶出技術主要取決於微生物活性對廢印刷電路板中金屬的溶出影響，雖然生物溶出技術係屬對環境友善且具經濟可行性的方法之一，然而，生物溶出方法仍存有處理時間較長、可利用菌種有限以及培養微生物菌種困難等問題，致使未來商業發展與大規模市場應用，有相當大的阻礙與限制(Xu and Liu., 2015)。

3.4 焚化法(Incineration process)

焚化法為熱化學轉化技術，主要係利用高溫條件下，將廢印刷電路板中之有機及無機成分，在高溫下燃燒分解並產生殘餘物；由於廢印刷電路板在高溫下燃燒，樹脂將被破壞分解，進而可回收較具價值之玻璃纖維及金屬或貴重金屬。由於燃燒可以很快速完成樹脂的分解反應，然而，如果燃燒不完全，將會產生一些有毒物質，如鹵化氫、戴奧辛、呋喃及其他衍生污染物(Xu and Liu et al., 2015)。Jin et al. (2011)研究指出溫度、氧濃度及水氣含量，對燃燒過程溴之轉化影響，結果顯示隨著溫度的增加，從印刷電路板中的有機溴氣體轉化為無機溴氣體的轉化率會上升，亦即溴在氧化的條件下，主要會形成溴化氫及溴化合物，且在含氧濃度較高的條件下，溴化合物及溴化氫的比率也會相對地增加；研究同時指出水蒸氣的存在，會減少溴的形成。Zhang et al. (2016)研究發現廢印刷電路板中含溴物質，會影響溴化物(PBDD/Fs)及混合戴奧辛(PXDD/Fs, X=Br 或 Cl)的形成機制，同時研究指出在控制的燃燒條件，以及不受控制的燃燒或火災的發生，都可能導致 PBDD/Fs 及 PXDD/Fs 排放的機會。

表 1 為前述廢印刷電路板前處理處理技術之比較，過去對廢印刷電路板之資源回收及再利用技術，主要著重於金屬及貴重金屬的回收，然而剩餘大部分的非金屬成分，往往被隨意棄置掩埋或經由焚化處理。廢印刷電路板中非金屬成分(如玻璃纖維以有機聚合物等)，如何有效開發妥善之回收技術，應是未來亟待努力的研究課題。其中熱裂解技術被認為是可行的處理技術之一，主要係因熱裂解技術可將印刷電路板中塑膠物質，轉變成小分子之液體或氣體產物，可作為具經濟價值之化學原料或燃料使用，同時玻璃纖維也可以進一步的分離與收集。至於廢印刷電路板中所含有的溴化阻燃劑，亦可藉由熱裂解處理程序，及其後續空氣污染控制技術，將其衍生之含溴污染物予以去除。相關熱裂解技術之應用，將於下列章節中予以彙整與說明。

表 1 廢印刷電路板前處理技術之比較

技術名稱	原理及流程	適用範圍	特點
機械物理法	根據物理和化學性質之差異進一步分類	粗銅、貴重金屬	成本低、操作簡單
化學處理法	酸洗、腐蝕和溶出	粗銅、金	回收經濟效益顯著 二次污染、操作複雜等
生物溶出法	嗜酸性硫氧化菌及/或鐵氧化細菌	各類貴金屬及重金屬	處理成本、二次污染低 可利用菌種有限、難培養且不易放大
焚化法	高溫將樹脂破壞分解	裸露之金屬及玻璃纖維	產生空氣污染問題

參考資料：Awasthi et al., 2017; Xu and Liu., 2015

四、廢印刷電路板熱處理特性分析

文獻研究分別針對不同種類之廢印刷電路板，進行熱分解特性之探討，其中 Evangelopoulos et al. (2015)利用回收廠之廢印刷電路板作為試驗材料，其先經由預

先處理及機械破碎方式，將電池及塑膠插座予以分離，再將印刷電路板機械破碎後作為試驗樣品，結果顯示印刷電路板在缺氧氣氛條件下，主要的分解溫度在 250°C 及 370°C 間，同時印刷電路板的熱裂解，會產生不同的芳香族化合物，如苯酚、溴苯酚、苯乙烯、甲基苯乙烯和雙酚 A，以及非芳香族化合物的丙酮及溴甲烷，其與印刷電路板的初始化學組成有極大的相關性。此外，根據物種變化分析結果顯示，溫度的升高有利於芳香族碳氫化合物的產生，此外，苯酚會因進一步分解成更簡單的產物，而有減少的趨勢。溴化阻燃劑的分解過程中，將衍生含溴化合物，例如溴甲烷及溴苯酚。圖1為廢印刷電路板可能之熱裂解反應路徑。

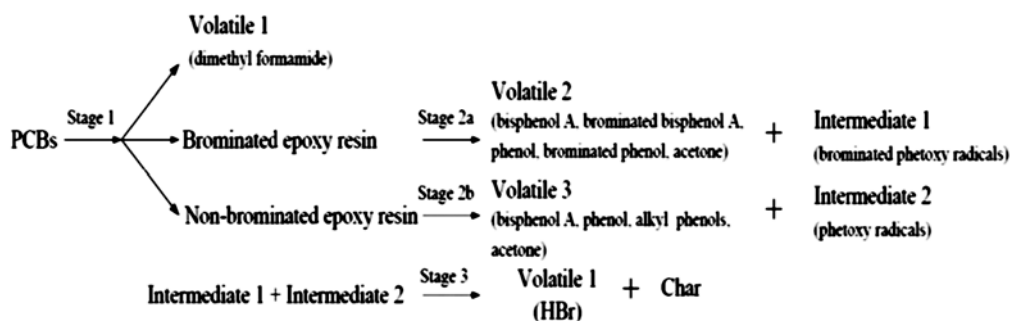


圖 1 廢印刷電路板熱裂解之反應路徑 (Kim et al., 2013)

Ortuño et al. (2014)研究發現在氧存在的情況下，含有金屬的 PCB 樣品，會呈現金屬化合物的氧化反應，同時金屬及其他化合物的存在，亦會催化有機物的分解，至於去除金屬後之 PCB 樣品，則並無相關催化促進有機物分解的反應發生。Evangelopoulos et al. (2015)指出，印刷電路板上的銅及鎳含量，可能會影響熱裂解之反應，同時亦可能發生戴奧辛的形成反應，研究同時指出印刷電路板在缺氧氣氛條件下，熱分解主要發生在兩個區域，分別在 250°C 及 370°C，根據不同溫度下，熱裂解產物的分析結果，主要產物的形成機制如下。

- 聚合物鏈的熱分解，形成酚及溴酚類物質；
- 芳香族碳氫化合物熱分解後，形成雙酚 A；
- 苯呋喃結構脫氫反應，形成酚類物質。

根據熱分解產物分析結果顯示，低溫條件下的熱裂解，有利於形成苯酚、溴化合物及雙酚 A，而較高的溫度條件，有利於芳香族碳氫化合物的形成，此外，在高溫條件下，亦會形成苯呋喃的結構。蔣氏(2005)及汪氏(2012)分別研究探討氮氣環境下，廢手機(塑膠殼、電路板、螢幕)轉化為裂解油之可行性，根據熱重分析結果顯示，二階段反應模式較適用於手機塑膠、電路板及螢幕之熱裂解反應。

元素週期表之鹵素-溴，屬於高反應性的元素，主要以鹼金屬及鹼土金屬的無機鹽類形式存在，在過去幾十年裡，全球溴的年產量一直在增加，為了防止火災意外的發生，阻燃劑被廣泛應用於塑膠、紡織品、家具、床墊及電子電器設備(EEE)等多種商品。阻燃劑的添加，可降低材料的易燃性、起火及傳播的可能性，目前市場上有超過 175 種不同類型的阻燃劑，而溴化阻燃劑(BFRs)至少有 75 種。目前為止，大多數 BFRs 研究主要集中於 3 種產品或產品類別，分別為 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)、tetra-bromobisphenol A(TBBP-A) 及 hexabromocyclododecane (HBCD)，圖 2 為前述產品之主要化學結構。

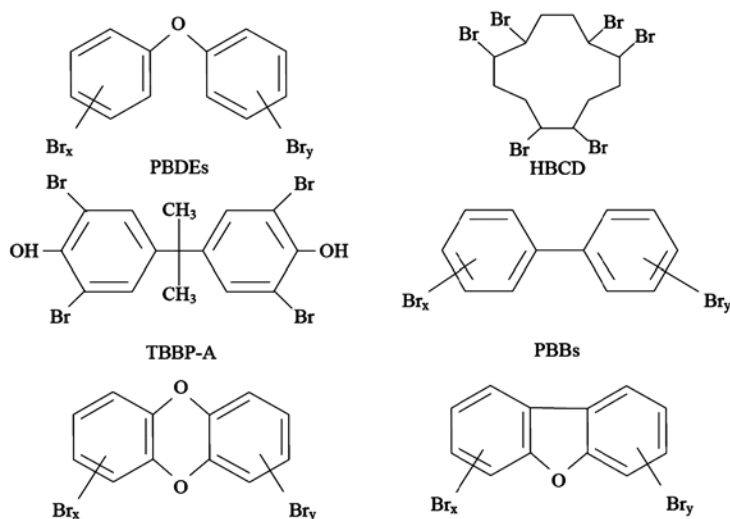


圖 2 4 種 BFRs(PBDEs、TBBP-A、HBCD、PBBs) 及 PBDD / Fs 之化學結構
(Zhang et al., 2016)

鹵素在燃燒過程中，可有效捕捉產生的自由基(高反應性)，因此，可消除火焰傳播的能力，BFRs 緩和加熱後，排放出 HBr，透過緩慢及反應性較小的 Br 自由基，在自由基鏈反應中，取代高反應性的 H• 和 •OH 自由基，有效地抑制火勢蔓延，通常會以 Sb_2O_3 作為增效劑，使阻燃效果進一步的增強。4 種鹵素都能有效地消除 H 和 OH 經基自由基，這可以從一些氟化和氯化聚合物的不良可燃性中推斷出來。然而，自由基捕捉效率隨著鹵原子的大小($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$)而增加，由於含氟化合物的高穩定性，及碘化合物在普通火焰溫度下的低穩定性，目前多以有機氯及有機溴化合物作為阻燃劑，其中又以有機溴化合物使用最為頻繁，因其具有較高的捕捉效率及較低的操作溫度(Zhang et al., 2016)。

現階段許多研究著重於多溴二苯醚(PBDEs)、四溴雙酚 A (TBBPA)及六溴環十二烷(HBCD)為主，PBDEs 通常用於生產熱固性樹脂、聚酯、聚氨酯泡沫和紡織品，某些聚氨酯泡棉塑膠中的 PBDEs 含量為 10 wt.%-30 wt.%，不同的電視機殼樣品中的 PBDEs 含量亦達到 25 mg/g。四溴雙酚 A (TBBPA)為目前應用最廣泛的溴化阻燃劑，約 90% 用於生產環氧樹脂及聚碳酸酯樹脂，被用於製造印刷電路板，其中溴含量可達到 10 wt.%。HBCD(六溴環十二烷)的溴含量為 74.7 wt.%，主要用於聚苯乙烯泡棉塑膠或用於家具、紡織品及建築材料等產品。由於溴化阻燃劑對環境釋放、生物濃縮及排放行為的影響，因此，部分研究對於溴化阻燃劑的反應，可藉由簡單的縮合(condensation)或其他消除步驟，直接轉化為 PBDD/Fs，以 PBDEs 為例，其結構中的 Br 或 H 原子斷鍵之後，經由 ring-closure 形成 PBDD/Fs，其反應機制如圖 3 所示。

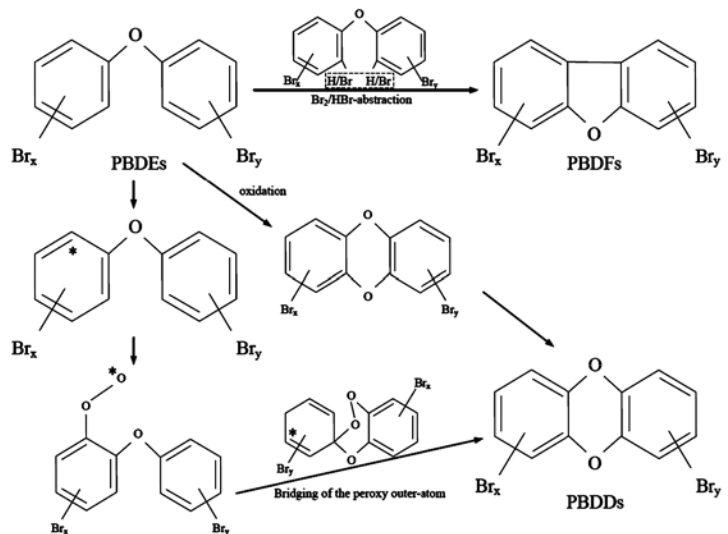


圖 3 PBDEs 的形成途徑 (Zhang et al., 2016)

以 TBBPA 為例，PBDD/Fs 的形成，主要包括 2 個反應步驟：(1) TBBPA 透過熱分解產生前驅物質(溴酚和苯酚)；(2) 前驅物質的縮合(condensation)，如圖 4 所示。而在溴酚的部分，由於溴-碳鍵的結合能力較氯-碳鍵低，因此，溴酚比氯酚形成 PBDD/Fs 更具潛力，導致酚環上溴的位置容易被取代，來自溴酚的 PBDD/Fs 前驅物機制，可以分為 2 個不同的中間步驟：(1)含鄰-溴原子的溴化酚透過溴化苯氧基苯酚生成 PBDDs；(2)鄰-氯透過溴化二羥基聯苯生成 PBDFs，如圖 5 所示。圖 6 為溴化阻燃劑熱裂解過程，形成 PBDDs/PBDF 之反應機制，藉由溴化阻燃劑的遷移及轉化行為之探討，未來可進一步提供一些基本訊息，期於熱裂解反應過程中減少 PBDD/Fs 的形成。

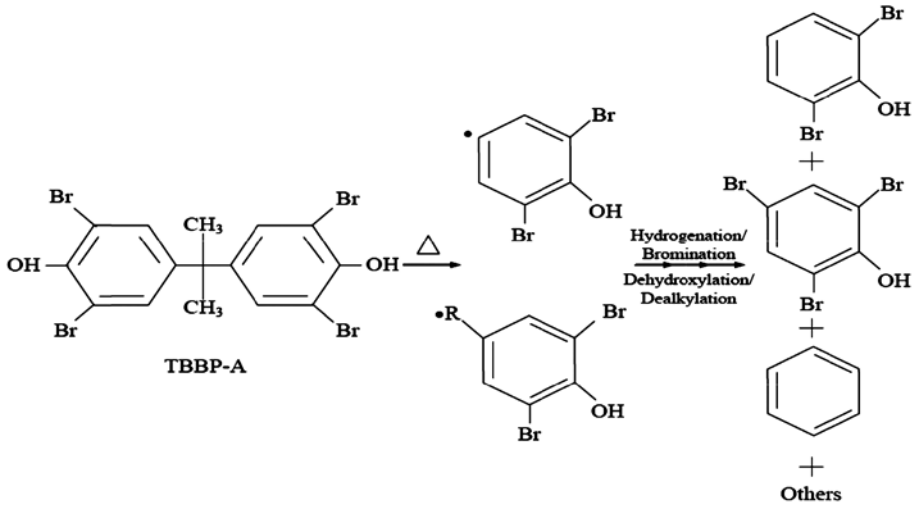


圖 4 TBBPA 的 2 階段形成途徑 (Zhang et al., 2016)

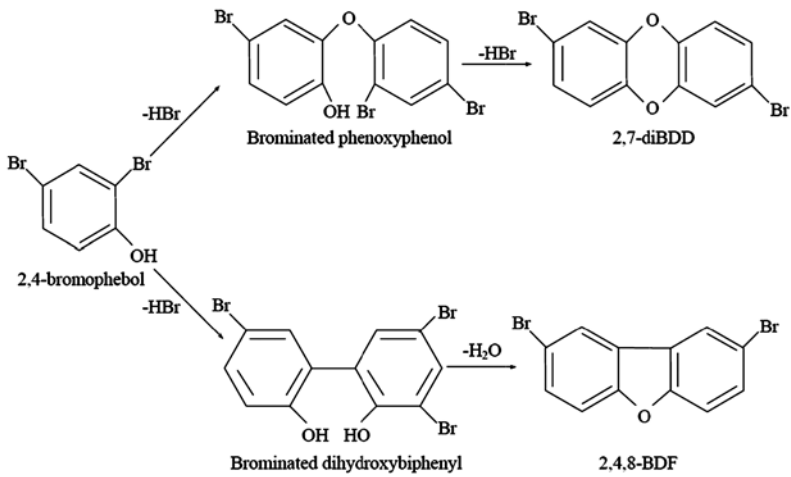


圖 5 溴酚形成機制 (Zhang et al., 2016)

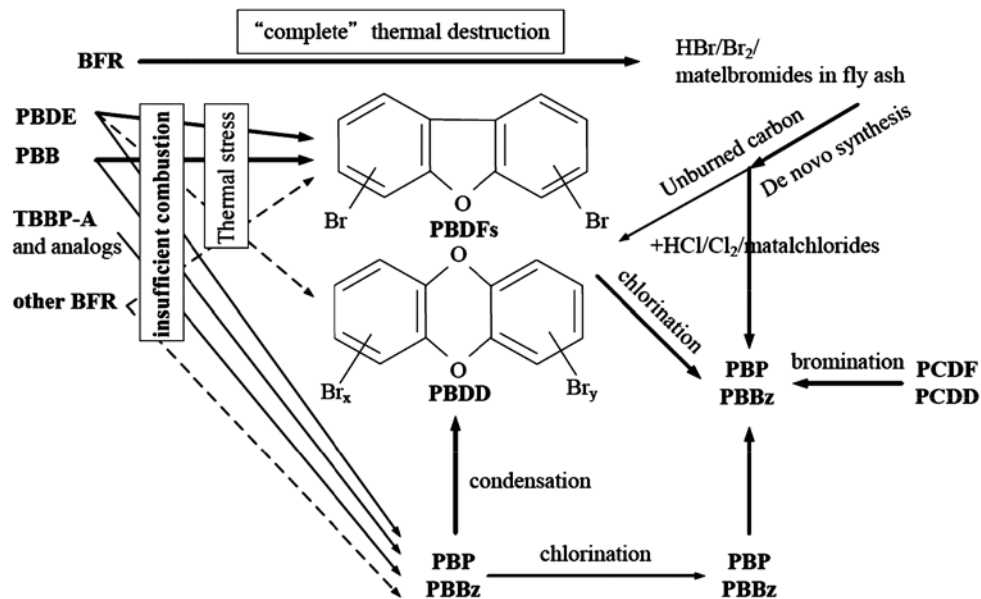


圖 6 熱處理過程 PBDDs / PBDFs 及 PXDDs / PXDFs 形成機制 (Ma et al., 2016)

五、廢印刷電路板熱裂解技術的應用

熱裂解(Pyrolysis)技術係熱化學轉換技術之一，技術原理係利用還原狀態，將廢棄物中之有機物加熱進行化學分解之程序，有機物因加熱分解及凝縮反應(Condensation Reaction)形成氣態、液態與固態等三相產物，其中包括 HC、CO、H₂等可燃性氣體、生質油及焦碳(Char)等。熱裂解技術屬於吸熱程序，與焚化之放熱反應相反，因此有時又稱為乾餾或分解乾餾(Destructive Distillation)。早期研究將熱裂解技術視為與碳化技術(Carbonization)相似，均以產生焦炭為其主要技術之產品。然而，近年來熱裂解技術之產品，則以生質油為其代表性產物。

一般而言，熱裂解溫度增加，可促進裂解反應釋放出更多的焦油氣體及合成氣，同時生質油在較高操作溫度下，會發生二次裂解反應並產生易揮發物質，致使合成氣之產氣量增加，導致生質油品產量減少。文獻亦指出在較高之熱裂解溫度，焦炭產量降低，此係焦炭受熱進行二次裂解反應，致使產氣量有上升之趨勢，同時有助於非冷凝性氣體產物之形成。Pedroza et al.(2014)研究指出較高熱裂解溫度(約

500°C~600°C)，可促進有機固相化合物(油品、腐植酸、蛋白質)及焦炭，進行液化及部分氣化反應。因此，下水污泥於熱裂解過程之氣相產物產量，將隨著裂解溫度之增加而增加，而固相及液相產物產量則隨之降低。熱裂解溫度對於生質油中之化學物質變化，主要在於當溫度持續增加，生質物之組成主要進行脫氫及芳香化反應，隨著裂解溫度增加，芳香族化合物將分解為烷基團化合物。文獻研究亦指出生質油中之化學物質，可藉由熱裂解過程之加熱條件改變或利用催化劑進行改質，達到降低分子量及提高分餾程度之效果，期達到更多生質油或更多氣體之產生。

利用熱裂解技術處理廢印刷電路板，能將有機物質轉變成具有經濟價值之產物，而當中所含有之玻璃纖維、金屬等物質，可以輕易地被分離，達到城市礦山的目標，以熱裂解技術處理廢棄物可處理廢棄物大量產生之問題，同時亦可產生具經濟價值之產物。因此，近十年來，許多研究應用熱裂解技術處理廢印刷電路板(蔣氏，2005)，Hall and Williams (2006)使用具有砂床的流體化床，探討阻燃耐衝擊級聚苯乙烯(HIPS)熱裂解反應之變化，研究結果顯示，阻燃的耐衝擊級聚苯乙烯在 450°C~550°C 的溫度下，可有效達成快速熱裂解，隨著熱裂解溫度升高，產生的氣體量亦增加，然溴化氫及溴的排放量則有減少的趨勢，同時增加熱裂解的溫度，將使熱裂解油中輕質有機化合物(如乙苯及苯乙烯)的濃度增加。研究同時指出，溴化 HIPS 在流體化床反應器的快速熱裂解，至少將 89.9% 的塑膠轉化為熱裂解油，其中裂解油的組成主要包括苯、甲苯、乙苯、苯乙烯及異丙苯等；此外，裂解油中亦含有溴化鎂及溴化有機物(如 1,2-二溴苯、4-溴苯酚及 1-溴乙基苯等成分，後續如何有效去除溴化有機物，亦是另一重要的研究課題。

Muhammad et al. (2015)研究探討耐衝擊級聚苯乙烯(HIPS)及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)，在沸石催化熱裂解條件下，前述商業用廢電子及電器設備之塑膠原料，催化熱裂解後將可產生含有苯乙烯之油品。Ortuño et al. (2014)研究含金屬或不含金屬之印刷電路板，熱裂解之排放特性，結果顯示除碳氧化物之外，溴化氫(HBr)為主要的分解產物，其次是甲烷、乙烯、丙烯、苯酚及苯，研究同時證實排放特性主要受到操作條件(如溫度及氧氣比)及金屬存在與否的影響，其中金屬的存在可能會促使有害氣體的形成。Kim et al. (2017)將環氧印刷電路板(e-PCB)及熱塑性塑

膠、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)進行催化共熱裂解，結果指出 HDPE 或 PP 與 e-PCB 共同熱裂解，其涉及 e-PCB 熱裂解產物與熱塑性塑膠之間的分子間反應，此結果達到一定的脫溴效果，也產生芳香族碳氫化合物及酚類，可用作燃料或化學原料產品。Ma et al. (2017)研究耐衝擊級聚苯乙烯(Br-HIPS)的催化熱裂解，在應用催化劑條件下，可有效降低熱裂解油中溴含量，研究結果證實溴化耐衝擊聚苯乙烯(Br-HIPS)的催化熱裂解及脫溴性能，與催化劑的結構性質有極大的相關性。

林氏(2014)探討金屬銅對廢手機熱裂解的影響，並且透過添加反應劑(Ca(OH)_2 、 CaCO_3)進而改變溴在產物中的分佈，結果顯示，添加 Ca(OH)_2 及 CaCO_3 明顯改變印刷電路板中溴裂解之分佈特性，當添加反應劑後，將增加溴被留在固體殘餘物中的比例，且添加 Ca(OH)_2 比 CaCO_3 具有較好的除溴效果。Terakado et al., (2013)將含有溴化阻燃劑之廢棄印刷電路板，與金屬氧化物(如 ZnO 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 CaO 及 CuO)共同熱裂解，研究結果顯示不同金屬氧化物對溴具有不同的固定能力，亦即添加金屬氧化物有助於印刷電路板熱裂解過程之除溴效果。Long et al., (2010)利用真空熱裂解及機械加工技術回收廢印刷電路板，本項研究的第一階段，廢印刷電路板在批次的固定床反應器，在操作溫度 550°C 條件進行真空熱裂解，可將廢印刷電路板之有機樹脂，轉換為氣體及液體燃料；第二階段研究過程，將第一階段之殘餘物，經由破碎、篩分和重力分離等機械處理方式，分離回收殘餘物中之銅，其中銅含量可達 99.50% 等級；玻璃纖維則可藉由 600°C 鍛燒程序予以回收。

六、結論與建議

1. 囿於廢印刷電路板中所含之金屬(如銅)或貴重金屬，為國內重要之十大關鍵物料之一，發展有效及環境友善之回收與再利用技術，應是國內未來重要的研究與應用方向。為確保國內相關產業未來不會受限於資源不足，而失去國際競爭力，建議應結合產官學研各界之力量，建置與整合國內印刷電路板之動脈與靜脈產業，促進循環經濟的發展。
2. 經回收金屬後之廢印刷電路板，利用熱裂解處理技術，可將電路板內含之有機樹脂經熱分解轉換為生質油、氣體產物及殘餘物，根據文獻指出裂解油之組成主要包括苯、

甲苯、乙苯、苯乙烯及異丙苯等成分；此外，裂解油中亦含有溴化銻及溴化有機物(如 1,2-二溴苯、4-溴苯酚及 1-溴乙基苯等物質，後續如何有效去除裂解油之溴化有機物，亦是另一重要的研究課題。

3. 廢印刷電路板之熱裂解氣體組成，會因其本身之組成不同而有些微的改變，其中氣體組成，除包括 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等主要氣體外，乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烯、丁二烯及丁烷等次要組成氣體，亦會於熱裂解氣體中產生。此外，廢印刷電路板內含溴化阻燃劑，於熱裂解過程中將衍生微量的溴化合物氣體，後續如何有效控制與去除溴化合物氣體排放，以減少熱裂解過程所衍生對環境及人體健康之危害，將是熱裂解技術發展之關鍵問題。
4. 考量國內每年衍生之廢印刷電路板去處之窘境，現有廠商應即早規劃妥適的處理處置與資源再利用的應用途徑，其中除精進與提昇金屬與貴重金屬分選與回收設備之效能，增加回收物質的回收率及純度外，後續對於回收金屬後之廢印刷電路板，相關處理處置或資源再利用，應積極尋求可行的處理技術，方能解決現階段產業所面臨去化管道不足的問題。本文所介紹的熱裂解技術，或許可提供政府、研究單位與產業界可資選擇的能源轉換技術，然未來仍有賴政府與相關單位，持續研擬長遠可行的國家廢棄物處理與能源發展政策，鼓勵研發本土化之能源轉化應用技術，以及制訂合理可行的環境品質相關法令，或許可進一步帶動廢棄物處理與再利用之循環經濟龐大的商機。
5. 熱裂解處理技術為現階段可行的能源轉換技術之一，然後續能源產物的純化、精煉或合成轉化等，仍有待進一步釐清與驗證相關技術之可行性；此外，經濟與環境可行性之效益分析，亦應列入評估考量，以期建立本土技術的推動與應用時之重要參考依據。因此，建議相關業者對於回收金屬後之廢印刷電路板殘餘物，應積極參考先進國家對於相關能源轉換技術選用，與未來市場性之發展歷程，即早建置兼具廢棄物處理與再利用、污染物排放減量，以及能源轉換利用的多元化前瞻技術。

參考文獻

- 王愷懃、張添晉，廢電子電器物料供應與循環利用之研究，中華民國環境工程學會 2010 廢棄物處理技術研討會，屏東，2010。
- 李清華、李文成、劉冠廷、郭碧芳、柯秀靜、李孟謙，含銅電子廢棄物經電漿熔融處理後之銅回收，第十三屆海峽兩岸環境保護學術研討會，重慶，2010。
- 李慈蘋、陳宏達、蕭宏原、吳俊毅、黃鈺軫、蔡敏行，以針鐵礦法回收印刷電路板污泥中鐵之研究，中華民國環境工程學會 2004 廢棄物處理技術研討會，臺南，2004。
- 汪敬祐、吳照雄、林育德、劉華昕、鄭翰翔、陳威豪，廢手機熱裂解動力學之研究，中華民國環境工程學會 2012 廢棄物處理技術研討會，桃園，2012。
- 林明輝，應用高溫淨化技術去除稻稈氣化共乘衍生焦油之評估研究，逢甲大學碩士論文，2011。
- 姚彥丞、江康鈺、呂承翰，塑膠廢棄物催化裂解產能效率與裂解油物種特性變化之評估研究，中華民國環境工程學會 2017 廢棄物處理技術研討會，臺北，2017。
- 黃于峯、張宇翔、夏瑋念、駱尚廉，微波加熱技術應用於電子廢棄物資源回收之初探，中華民國環境工程學會 2018 廢棄物處理技術研討會，臺南，2018。
- 許景翔，電子廢棄物貴金屬回收再利用之綠循環經濟產業，台灣大學碩士論文，2017。
- 黃文星、付建勛、林偉凱，台灣金屬資源再生技術之現況與展望，科學發展月刊，pp.92-96，2011。
- 葉日浩、吳照雄、戴政立、江敬祐，廢手機添加觸媒熱裂解之研究，中華民國環境工程學會2012廢棄物處理技術研討會，高雄，2013。
- 蔡宗育、黃宇、方鴻源，印刷電路板業廢酸液之銅金屬回收，中華民國環境工程學會

2008 廢棄物處理技術研討會，臺北，2008。

蔣立中、王怡靜，廢電子零件廢棄物環境溶出風險探討，中華民國環境工程學會 2012 廢棄物處理技術研討會，高雄，2013。

蔣岳峰、吳照雄，廢電腦塑膠物質添加觸媒熱裂解之研究，大葉大學碩士論文，2005。

戴政立、吳照雄、林京樺、葉日浩，操作條件對廢手機熱裂解之影響，中華民國環境工程學會 2014 廢棄物處理技術研討會，臺中，2014。

簡碩賢、張添晉，電子廢棄物循環利用與經濟效益，環境工程會刊，2017。

藍宸鑾、林國雄、江鴻龍，廢印刷電路板熱裂解處理及資源化污染特性分析，中華民國環境工程學會 2018 廢棄物處理技術研討會，臺南，2018。

顏余真、徐志昆、陳韻潔、賴怡潔、葉華光、王雅玢，超臨界技術於廢棄印刷電路板資源回收之研究，中華民國環境工程學會 2012 廢棄物處理技術研討會，桃園，2012。

蘇紹亘、江右君、鄭文鋒，印刷電路板鑽孔廢料資源化之可行性研究，中華民國環境工程學會 2006 廢棄物處理技術研討會，臺中，2006。

張富欽，廢印刷電路板之有用金屬回收，中華民國環境工程學會 2008 廢棄物處理技術研討會，臺北，2008

Atasever, Ş., Bozkurt, P.A., Canel, M., 2015. Pyrolysis of waste printed circuit board particles. *International Journal of Energy Optimization and Engineering (IJE OE)* 4, 70-75.

Awasthi, A.K., Zlamparet, G.I., Zeng, X., Li, J., 2017. Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review. *Waste Management & Research* 35, 346-356.

Blazsó, M., Czégény, Z., Csoma, C., 2002. Pyrolysis and debromination of flame

- retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 249-261.
- Burwell Jr, R.L., 1977. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II Heterogeneous Catalysis*, *Advances in Catalysis*. Elsevier, pp. 351-392.
- Chien, Y.C., Wang, H. P., Lin, K. S., Huang, Y. J. and Yang, Y. W., 2000. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes. *Chemosphere*, 40: 383-387.
- Coats, A.W., Redfern, J., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201, 68.
- Evangelopoulos, P., Kantarelis, E., Yang, W., 2015. Investigation of the thermal decomposition of printed circuit boards (PCBs) via thermogravimetric analysis (TGA) and analytical pyrolysis (Py-GC/MS). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, 337-343.
- Evangelopoulos, P., Kantarelis, E., Yang, W., 2017. Experimental investigation of the influence of reaction atmosphere on the pyrolysis of printed circuit boards. *Applied Energy* 204, 1065-1073.
- Galvagno, S., Fortuna, F., Cornacchia, G., Casu, S., Coppola, T., Sharma, V., 2001. Pyrolysis process for treatment of automobile shredder residue: preliminary experimental results. *Energy Conversion and Management* 42, 573-586.
- Ghosh, B., Ghosh, M., Parhi, P., Mukherjee, P., Mishra, B., 2015. Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production* 94, 5-19.
- Hadi, P., Ning, C., Ouyang, W., Xu, M., Lin, C.S., McKay, G., 2015. Toward environmentally-benign utilization of nonmetallic fraction of waste printed circuit boards as modifier and precursor. *Waste management* 35, 236-246.

- Hall, W.J., Williams, P.T., 2006. Pyrolysis of brominated feedstock plastic in a fluidised bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77, 75-82.
- Hall, W.J., Williams, P.T., 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 691-709.
- Hall, W.J., Williams, P.T., 2008. Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 81, 139-147.
- Jie, G., Min, X., Wu, W., Zhang, C., Wang, J., Bai, J., 2012. Suppressing effect of calcium-based waste on control of bromine flux during the pyrolysis of printed circuit boards. *Waste Management & Research* 30, 1145-1150.
- Jin, Y.Q., Tao, L., Chi, Y., Yan, J.H., 2011. Conversion of bromine during thermal decomposition of printed circuit boards at high temperature. *Journal of hazardous materials* 186, 707-712.
- Kim, Y.J., Osako, M., Sakai, S.I., 2006. Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics. *Chemosphere* 65, 506-513.
- Kim, Y.M., Han, T.U., Kim, S., Jae, J., Jeon, J.K., Jung, S.C., Park, Y.K., 2017. Catalytic co-pyrolysis of epoxy-printed circuit board and plastics over HZSM-5 and HY. *Journal of Cleaner Production* 168, 366-374.
- Kim, Y.M., Kim, S., Lee, J.Y., Park, Y.K., 2013. Pyrolysis reaction pathways of waste epoxy-printed circuit board. *Environmental Engineering Science* 30, 706-712.
- Kumar, A., Holuszko, M.E., Janke, T., 2018. Characterization of the non-metal fraction of the processed waste printed circuit boards. *Waste Management* 75, 94-102.
- Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J., Song, W., 2010. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 177, 626-632.

- Ma, C., Yu, J., Wang, B., Song, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., Sun, L., 2016. Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61, 433-450.
- Ma, C., Yu, J., Wang, B., Song, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., Sun, L., 2017. Catalytic pyrolysis of flame retarded high impact polystyrene over various solid acid catalysts. *Fuel Processing Technology* 155, 32-41.
- Muhammad, C., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2015. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 332-339.
- Ni, M., Xiao, H., Chi, Y., Yan, J., Buekens, A., Jin, Y., Lu, S., 2012. Combustion and inorganic bromine emission of waste printed circuit boards in a high temperature furnace. *Waste management* 32, 568-574.
- Ortuño, N., Conesa, J.A., Moltó, J., Font, R., 2014. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. *Science of The Total Environment* 499, 27-35.
- Ortuño, N., Moltó, J., Egea, S., Font, R., Conesa, J.A., 2013. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 103, 189-200.
- Ren, Z., Xiao, X., Chen, D., Bi, X., Huang, B., Liu, M., Hu, J., Peng, P.a., Sheng, G., Fu, J., 2014. Halogenated organic pollutants in particulate matters emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of Southern China. *Chemosphere* 94, 143-150.
- Stuhlpfarrer, P., Luidold, S., Antrekowitsch, H., 2016. Recycling of waste printed circuit boards with simultaneous enrichment of special metals by using alkaline melts: A green and strategically advantageous solution. *Journal of hazardous materials* 307,

17-25.

Terakado, O., Ohhashi, R., Hirasawa, M., 2013. Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 103, 216-221.

Xing, M., Zhang, F.-S., 2013. Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments. *Chemical engineering journal* 219, 131-136.

Xu, Y., Liu, J., 2015. Recent developments and perspective of the spent waste printed circuit boards. *Waste Management & Research* 33, 392-400.

Xue, Y., Zhou, S., Brown, R.C., Kelkar, A., Bai, X., 2015. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel* 156, 40-46.

Zhang, M., Buckens, A., Li, X., 2016. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *Journal of hazardous materials* 304, 26-39.

Zhou, X., Guo, J., Lin, K., Huang, K., Deng, J., 2013. Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. *Journal of hazardous materials* 246, 96-102.

Zhu, P., Chen, Y., Wang, L., Zhou, M., Zhou, J., 2013. The separation of waste printed circuit board by dissolving bromine epoxy resin using organic solvent. *Waste management* 33, 484-488.