

真空热解预处理对回收废线路板中铜的影响

龙来寿^{1,2}, 孙水裕¹, 钟胜¹, 刘敬勇¹, 邓丰¹, 李红军¹

(1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;
2. 韶关学院 化学与环境工程学院, 韶关 512005)

摘要: 先采用间歇式固定床真空热解中试装置对废线路板进行真空热解前处理, 然后利用剪切破碎和气流分选方法对真空热解渣中的金属铜进行回收, 着重分析与讨论真空热解过程中线路板的分层机理, 真空热解对破碎过程中铜单质解离度及破碎规律的影响, 真空热解对气流分选过程中铜品位及回收率的影响。结果表明: 真空热解强化线路板各材料层之间的分层效果显著, 增大了粗粒级破碎物料中铜单质的解离度及铜的质量分布率, 大幅度提高了分选产品中的铜品位及回收率, 铜的回收指标远远优于未经真空热解前处理的线路板。尺寸为 40 mm × 40 mm 的线路板先在升温速率 15 /min、反应温度 600 、绝对压力 20 kPa 及恒温时间 60 min 的条件下进行真空热解前处理, 再经剪切破碎, 对于粒级为 0.45 ~ 4.0 mm 的破碎产物, 铜单质的解离度大于 97.06%, 铜的质量分布率为 98.64%, 回收产品中铜品位为 99.50%, 铜的总回收率为 99.86%。

关键词: 废线路板; 铜; 真空热解; 气流分选; 回收

中图分类号: TF811; X705; X76 文献标志码: A

Effect of vacuum pyrolysis pretreatment on recovery of copper from scrap printed circuit boards

LONG Lai-shou^{1,2}, SUN Shui-yu¹, ZHONG Sheng¹, LIU Jing-yong¹, DENG Feng¹, LI Hong-jun¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: The vacuum pyrolysis pretreatment of scrap printed circuit boards (PCB) was carried out by the batch pilot-scale fixed bed reactor. The copper in the vacuum pyrolysis residues was recovered through shearing-crusher and pneumatic separator. The effects of vacuum pyrolysis pretreatment on the delamination mechanism of PCB, the liberation degree of copper and the crushing disciplinarians during the crushing process, the copper grade and recovery during the pneumatic separation process were studied. The results show that the vacuum pyrolysis intensifies the delamination of PCB, greatly improves the liberation degree of copper and the mass distribution rate of copper in the coarse products, and also significantly increases the copper grade and recovery in the pneumatic separation products. The copper recovery of PCB treated by vacuum pyrolysis is superior to that of untreated PCB. The scrap PCB with particle size of 40 mm × 40 mm was treated by vacuum pyrolysis under the conditions of heating rate of 15 /min, pyrolysis temperature of 600 , pyrolysis pressure of 20 kPa and constant temperature time of 60 min, and then crushed by shearing-crusher. The liberation degree of copper is higher than 97.06% and the mass distribution rate of copper is 98.64% for coarse products with grain size of 0.45–4.0 mm. The copper grade is 99.50% and the recovery of copper is 99.86% in the pneumatic separation product.

Key words: scrap printed circuit boards; copper; vacuum pyrolysis; pneumatic separation; recovery

废印刷线路板(Printed circuit boards, PCB)是有待再开发的一个重要再生资源。目前,废PCB合理处置和资源化利用受到了国内外的普遍关注^[1-3]。在废PCB中含有约40%的金属、30%的塑料及30%的惰性氧化物,其中金属部分有金、钯、铂、银、铑、硒、铜、铝、铁、镍、铅、锡和锌等金属,其中金属铜含量超过20%,可资源化程度高^[4-6]。

目前,废PCB的处理方法主要有火法冶金、湿法冶金、机械物理处理^[7]。传统的火法、湿法冶金以普通金属和贵金属回收为主,忽视其他材料的回收,容易造成严重的二次污染,越来越难适应当今社会资源回收和环境保护的要求。机械处理技术采用的主要是物理方法,PCB中各种材料特别是金属尽可能充分的单质解离是实现高效分选的前提^[8-9]。由于PCB是具有较高韧性的复合材料,机械处理破碎过程中存在破碎设备磨损严重、破碎效果不理想及能耗高等问题,因此,破碎过程成为PCB机械处理技术的瓶颈。目前,YUAN等^[10]采用低温破碎方法来改进PCB的破碎过程,虽然取得比较好的破碎效果,但是低温破碎成本相对较高,工业推广应用较困难。

热解技术是废PCB资源化和无害化有效处理技术,国内外许多学者相继开展惰性气体(如氮气)气氛下废PCB热解处理技术的基础研究,如热解产物的分析鉴定^[11]、热解机理^[12]、热解反应动力学^[13-15]及溴素的转化和迁移规律^[16]。氮气气氛下热解的缺点是导致气体产品含有大量的氮气,造成气体产品热值不高,对气体产品的回收利用不利,并且热解产物容易发生二次热解反应。同氮气气氛下热解技术相比,真空热解能缩短热解气在高温反应区的停留时间,从而减少二次裂解反应的发生几率,增加热解油的产率;另一方面由于不引入载气,提高了气体产品的纯度,因此,真空热解处理PCB具有优越性。目前,国内已有学者开始废PCB真空热解的基础研究,并主要集中在PCB的真空热解动力学^[5, 17]和热解产物的分析鉴定^[5],但有关真空热解前处理对回收PCB中金属铜的影响方面的报道很少。

本研究采用自制的每批次处理量为3 kg的间歇式固定床真空热解装置对废PCB进行真空热解前处理,并利用剪切破碎和气流分选组合工艺回收PCB真空热解渣中的金属铜,分别考察真空热解过程中线路板的分层机理、真空热解对破碎过程及分选过程的影响,旨在为废PCB中金属铜的清洁、高效回收提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

实验所用原料为广东某线路板生产厂家在制作线路板过程中产生的边角料(1#PCB),是FR-4型环氧玻璃纤维布覆铜板,共有32层,属于多层板结构;由溴化双酚A环氧树脂、玻璃纤维和高纯金属铜箔压制而成,主要组成见表1。

表1 1#PCB的组成

Table 1 Composition of 1#PCB (mass fraction, %)

Cu	Glass fiber	Epoxy resin
37.5	27.4	35.2

1.2 方法

首先在真空热解装置中对1#PCB进行真空热解处理,然后利用破碎机对真空热解处理后的PCB(2#PCB)进行破碎处理,筛分分级后利用气流分选方法回收破碎物料中的金属Cu。从PCB中回收Cu的流程示意图如图1所示。

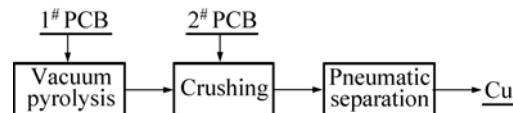


图1 回收PCB中金属铜的流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of copper recovery from PCB

1.2.1 真空热解实验

真空热解实验在自制的间歇式固定床真空热解中试装置中进行。真空热解前,将1#PCB试样线切割成40 mm × 40 mm,置于真空热解装置中,在升温速率15 /min、反应温度600 、绝对压力20 kPa及反应时间60 min的条件下进行真空热解实验。热解过程所产生的挥发气体经由反应器中的排气管排出,再经冷凝器将气体冷凝成液体油和不可凝气体,不可凝气体进入气体收集处理系统进行净化处理。真空热解实验结束后,装置系统在真空状态下自然冷却到室温,然后称所得2#PCB及真空热解油的质量,用差减法求出不可凝气体的质量。

1.2.2 破碎实验

利用天津华鑫仪器厂生产的FW100型高速万能破碎机进行破碎,使破碎物料全部通过4 mm标准筛网。破碎物料采用标准筛进行筛分分级,称各粒级物

料的质量并分析各粒级物料中金属 Cu 的含量。破碎实验评价指标为金属铜单质的解离度及铜在粗粒级破碎产物中的质量分布率。

1.2.3 气流分选实验

气流分选实验在自制的立式风力分选装置中进行。称取一定质量的筛分物料加入装置中, 由风机产生的气流经分布板流经床层使物料松动, 沉降速度小于操作气速的颗粒被上升气流带出装置, 由旋风分离器和袋滤器收集成为轻组分; 大部分金属铜颗粒落入装置底部, 成为重组分回收产品。

气流分选实验评价指标为重组分回收产品中金属铜的品位及回收率。

1.3 检测方法

金属铜的单质解离度采用光学显微镜通过颗粒计数法测定^[18]; 金属铜品位用原子吸收分光光度法测定; 1#PCB 中环氧树脂及 2#PCB 中炭黑的采用灼烧实验测定。

2 结果与讨论

2.1 真空热解

1#PCB 物料经过真空热解处理后, 外形基本保持原物料的形状, 但线路板中的金属铜箔与玻璃纤维布等材料各层之间自然分离开, 且能观察到 2#PCB 物料表面粘附有焦炭状黑色物质(见图 2)。PCB 真空热解产物组分的分析结果如表 2 所列。由于真空热解过程是在真空及还原气氛下进行的, 因此, 金属铜箔在处理过程中没有被氧化成铜氧化物, 仍然保持金属铜单质状态。

由图 2 可知, 线路板经过真空热解处理后各材料层之间出现分离现象, 这是各材料层在真空热解过程中发生复杂的物理化学反应变化所导致的结果。一方面是在线路板中各材料层间起粘结和阻燃作用的环氧树脂发生了化学键断裂而生成小分子量的物质^[19], 从而使得线路板各材料层之间失去粘附力, 导致各材料层发生自然分离; 另一方面, 相互粘结组成的不同材料层由于具有不同的导热系数、热膨胀系数、泊松比及弹性模量等物理性能, 在外界施加的高温作用下, 各层之间会产生不同的形变, 从而产生不同的应力和位移变化。沿层向的水平应力对不同材料层之间产生剪切作用, 而垂直于线路板层面的正应力会对线路板层与层之间产生剥离作用, 从而也造成线路板各材料层的分离效果。

2#PCB 物料表面粘附焦炭状黑色物质的主要原因

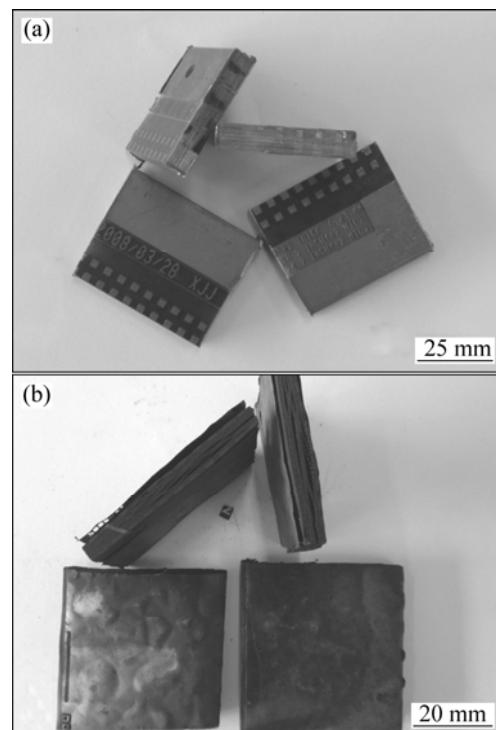


图 2 真空热解前、后的 PCB 的照片

Fig.2 Photos of PCB before (a) and after (b) vacuum pyrolysis

表 2 PCB 真空热解产物组分分析结果

Table 2 Analysis results of vacuum pyrolysis products of PCB (mass fraction, %)

Pyrolytic residue (2#PCB)	Pyrolytic oil	Pyrolytic gas	Pyrolytic residue (2#PCB)		
			Cu	Glass fiber	Pyrolytic carbon
74.7	15.0	10.3	50.6	36.9	12.5

是热固性环氧树脂聚合物由于在真空热解过程中化学键断裂生成的不饱和小分子物质在挥发的同时也在发生环化和聚合等碳化化学反应^[12, 16], 从而形成热稳定性高的焦炭物质, 使得物料表面及内部呈现黑色。

2.2 破碎

破碎物料的目的就是使线路板中金属 Cu 在尽可能粗的粒度下实现单质解离, 避免破碎过程出现过粉碎, 为后续高效分选回收铜创造有利条件。由于破碎物料中金属铜的解离特性及物料的粒级分布特性显著影响着物料后续的分选过程和回收产品的质量及回收率, 因此, 破碎是废线路板机械分离中的关键技术步骤之一。

2.2.1 真空热解对 PCB 破碎物料中金属 Cu 单质解离度的影响

1[#]PCB 和 2[#]PCB 破碎物料经筛分分级后不同粒级破碎物料中金属 Cu 单质的解离结果如图 3 所示。

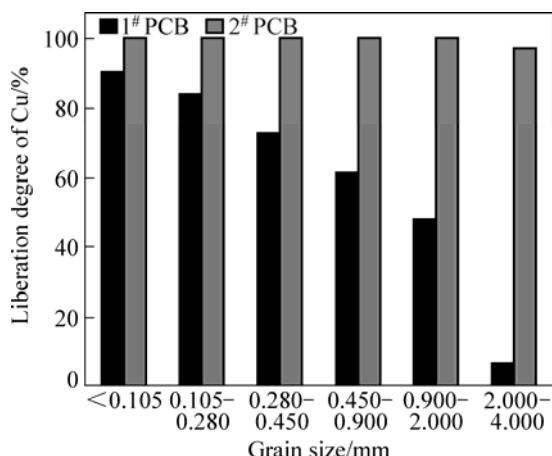


图 3 PCB 破碎物料中金属 Cu 单质的解离度

Fig.3 Liberation degree of Cu in crushed PCB

由图 3 可知，金属 Cu 单质的解离度随着粒度减小而增大，但是 2[#]PCB 物料中 Cu 单质的解离度比 1[#]PCB 物料的大。对于 1[#]PCB 物料，粒径小于 0.105 mm 的物料，Cu 的解离度刚达 90%；粒径为 0.9~2.0 mm 物料，Cu 的解离度不到一半，只有 48.16%；粒径为 2.0~4.0 mm 的物料，金属 Cu 基本上和非金属材料粘附在一起，Cu 单质基本没有解离，解离度只有 6.25%。但是对于 2[#]PCB，粒径为 2.0~4.0 mm 的物料，Cu 和非金属基本分离，解离度达到 97.06%；对于粒径小于 2 mm 的物料，Cu 与非金属材料已经完全解离，解离度为 100%。由此可见，在同等破碎条件下，2[#]PCB 物料的金属铜的解离度远远优于 1[#]PCB 物料的，其原因主要是：1[#]PCB 是一种热固性片状复合材料，具有较高硬度、较大韧性和良好的抗弯性，再加上由于金属铜箔和基板各层通过环氧树脂胶黏剂连接而结合紧密，使得铜箔和基板的结合强度比较牢固，因此在破碎过程中，铜箔与基板不容易解离^[20]，从而造成 1[#]PCB

物料的解离效果不好；而 2[#]PCB 是经过真空热解处理的产物，在真空热解处理过程中，一方面金属铜与玻璃纤维呈现自然分离状态；另一方面，粘结材料环氧树脂发生了热分解反应，使韧性较大的环氧树脂生成脆性较大的焦炭类物质，可大大提高 2[#]PCB 物料中铜的解离度。因此，真空热解有利于提高 PCB 破碎物料中金属铜单质的解离度，同时，由于真空热解使得 PCB 物料变脆，使得真空热解也有利于提高破碎机的破碎效率。

2.2.2 真空热解对 PCB 破碎规律的影响

1[#]PCB 和 2[#]PCB 破碎物料各粒级产物的质量分布率、各粒级产物中金属 Cu 的品位及金属 Cu 在各粒级产物中分布率的结果如表 3 所示。

由表 3 可知，破碎物料各粒级产物质量分布情况是：1[#]PCB 破碎产物主要分布在 0.105~0.9 mm 范围内，占总物料的 80.48%，粒级小于 0.105 mm 的产物只占总物料的 3.33%，粒级 0.9~4.0 mm 的产物占总物料的 16.19%，因此，1[#]PCB 破碎物料主要集中在中间粒级，在粗粒级及细粒级范围内分布较少。而 2[#]PCB 破碎产物主要分布在 0.45~4.0 mm 以及小于 0.28 mm 的粒级范围内，占总物料的 90.98%，在 0.28~0.45 mm 的粒级范围内只占 9.02%，因此，2[#]PCB 破碎物料主要分布在粗粒级及细粒级，在中间粒级范围分布较少，与 1[#]PCB 破碎物料的分布情况恰好相反。

各粒级产物中金属 Cu 的品位的情况是：对于 1[#]PCB 破碎物料，在粒级小于 0.105 mm 的产物中，金属 Cu 的品位为 2.70%，其余粒级的物料中金属 Cu 的品位在 31.19%~47.18% 的范围内。而对于 2[#]PCB 破碎物料，在粒级小于 0.45 mm 的产物中，金属 Cu 的品位小于 0.90%，在 0.45~4.0 mm 的粒级范围内，金属 Cu 的品位相当高，在 84.03%~96.52% 的范围内。

金属 Cu 在各粒级产物中分布情况是：对于 1[#]PCB 破碎物料，金属 Cu 主要分布在 0.105~2.0 mm 粒级范围内，占总金属 Cu 的 93.14%；而在 2[#]PCB 破碎物料

表 3 PCB 破碎结果

Table 3 Crushing results of PCB

Grain size/mm	Distribution rate of crushed PCB/%		Cu grade/%		Distribution rate of Cu/%	
	1 [#] PCB	2 [#] PCB	1 [#] PCB	2 [#] PCB	1 [#] PCB	2 [#] PCB
< 0.105	3.33	14.57	2.70	0.04	0.24	0.01
0.105~0.28	45.43	22.46	31.19	1.04	37.85	0.45
0.28~0.45	18.32	9.02	44.75	5.05	21.90	0.90
0.45~0.9	16.73	13.26	47.18	84.03	21.07	21.86
0.9~2.0	10.18	28.49	45.36	95.01	12.34	53.50
2.0~4.0	6.01	12.20	41.27	96.52	6.62	23.28

中金属 Cu 主要分布在 0.45~4.0 mm 的粒级范围内, 占总金属 Cu 的 98.64%。

由此可知, 1#PCB 和 2#PCB 的破碎指标相差较大, 2#PCB 的破碎指标远远优于 1#PCB 的。这是由于 PCB 在真空热解处理过程中, 粘结材料环氧树脂发生热裂解反应, 使韧性和延展性较大的环氧树脂生成脆性较大的焦炭类物质, 使得 2#PCB 中非金属部分的抗压、抗拉、剪切和抗弯等强度发生改变, 降低了 2#PCB 非金属部分的抗破碎性能, 使得 2#PCB 在破碎过程中发生明显的选择性破碎, 从而造成 2#PCB 破碎物料主要分布在粗粒级及细粒级, 在中间粒级范围较少。在破碎过程中, 由于金属铜的延展性好, 在冲击力和剪切力等的作用下, 易发生弯曲, 较难断裂破碎, 使得金属铜在破碎过程中趋向于较粗粒级产品分布, 从而使得粗粒级物料中 Cu 的品位及分布率较高。而脆性较大的玻璃纤维和焦炭类物质, 趋向分布在较细的粒级产品中, 使得细粒级物料中 Cu 的品位及分布率较低。从破碎结果可知, 真空热解提高了 2#PCB 的选择性破碎性能, 对 PCB 的破碎规律有显著影响, 并有利于后续分选过程和提高回收产品的质量。

2.3 气流分选

气流分选是以空气为分选介质, 利用颗粒在气流中沉降的速度差或运动轨迹的不同, 使颗粒按密度和粒度差异进行分选。因此, PCB 破碎物料中各种材料特别是金属尽可能充分的单质解离是高效分选的前提。

在垂直上升气流作用下, 颗粒的沉降末速度同时与颗粒的密度、粒度及形状等因素有关, 颗粒在空气中的沉降末速率(v_0)为

$$v_0 = \sqrt{\frac{\pi d \rho_s}{6 \psi \rho}} g \quad (1)$$

式中: d 为颗粒的直径; ρ_s 为颗粒的密度; ρ 为空气的密度; ψ 为阻力系数; g 为重力加速度。

由式(1)可知, 当颗粒直径一定时, 密度大的颗粒沉降末速大; 当颗粒密度相同时, 直径大的颗粒沉降末速大。但在同一介质中, 密度、粒度和形状不同的颗粒在特定的条件下, 会出现相同的沉降速度, 相应的颗粒称为等降颗粒, 密度小的颗粒粒度(d_{r1})与密度大的颗粒粒度(d_{r2})之比称为等降比, 以 e_0 表示, 即

$$e_0 = \frac{d_{r1}}{d_{r2}} = \frac{\psi_1 \rho_{s2}}{\psi_2 \rho_{s1}} \quad (2)$$

由式(2)可知, 等降比(e_0)随颗粒的密度差($\rho_{s2}-\rho_{s1}$)的增大而增大, 随颗粒粒度变小而减小。由于 PCB 的破碎产物粒度分布较宽, 为了提高分选效率, 在分选

前需要将物料进行窄分级, 实现按密度差异为主导的分选。

PCB 破碎产物中金属 Cu 的密度(8.9 g/cm³)远大于碳黑、环氧树脂及玻璃纤维等非金属的密度(1.8~2.5 g/cm³), 因此, 由式(1)可知, 在垂直上升气流作用下, 金属与非金属颗粒的沉降速度存在较大差异, 容易实现金属 Cu 的富集分离。1#PCB 和 2#PCB 破碎物料的气流分选结果如表 4 所列。

表 4 印刷线路板破碎物料的气流分选结果

Table 4 Winnowing results of crushed PCB

Grain size /mm	Cu grade/%		Recovery rate of Cu/%	
	1#PCB	2#PCB	1#PCB	2#PCB
< 0.105	15.71	37.23	58.22	53.26
0.105~0.28	65.24	60.37	65.83	82.75
0.28~0.45	64.12	95.66	71.96	95.63
0.45~0.9	61.38	99.31	73.15	100
0.9~2.0	53.62	99.64	73.31	100
2.0~4.0	42.56	99.58	100	100

由表 4 可知, 在各粒级分选中, 2#PCB 分选回收产品的金属 Cu 的品位及回收率等分选指标远远优于 1#PCB 的, 但随着破碎物料粒径变小, 各分选指标呈现下降趋势。这主要是由于 PCB 经过真空热解处理后, 在破碎过程中一方面提高金属 Cu 的单质解离度, 另一方面提高破碎过程中对非金属部分的选择性破碎, 使得每个粒级范围内的破碎物料中非金属部分的粒径比金属 Cu 的粒径小很多。由式(1)可知, 真空热解增大了金属 Cu 与非金属部分的沉降末速度的差, 强化了分选效果。但是随着物料粒径变细, 由式(2)可知, 等降比(e_0)也随着减小, 因此, 实际物料中非金属颗粒的粒度与金属颗粒 Cu 的粒度之比更接近等降比(e_0), 造成轻、重组分的沉降末速度差变小, 短时间在有限装置内很难分离, 随着物料粒径的变细, 其分选效果变差。由此可知, 真空热解处理是通过提高金属铜在粗粒级范围上的铜单质的解离度和分布率两条途径来提高分选回收产品中铜的品位和回收率。

3 结论

1) 真空热解预处理破坏 PCB 中环氧树脂的粘结作用, 使 PCB 中的金属铜箔与玻璃纤维布等材料层自然分离, 且在真空热解过程中金属铜没有被氧化成铜氧化物, 仍然保持金属铜单质状态。

2) 真空热解预处理提高了粗粒级 PCB 破碎物料

中金属 Cu 单质的解离度。当物料粒径为 2.0~4.0 mm 时, Cu 的解离度为 97.06%; 当物料粒径小于 2 mm 时, Cu 解离度为 100%。

3) 真空热解预处理提高了 PCB 的选择性破碎性能, 使金属铜的分布趋向于粗粒级产品, 而非金属部分趋向分布在细粒级产品中。在粒径为 0.45~4.0 mm 的破碎物料中, 金属 Cu 的品位在 84.03%~96.52%, 占总金属 Cu 质量的 98.64%; 当物料粒径小于 0.45 mm 时, 金属 Cu 的品位小于 0.90%, 占总金属 Cu 质量的 1.36%。

4) 真空热解预处理通过提高金属铜在粗粒级范围上的铜单质的解离度和分布率两条途径来提高破碎物料的气流分选指标。回收产品中金属 Cu 的品位为 99.50%, 总的回收率 99.86%。

REFERENCES

- [1] LU Hong-zhou, LI Jia, GUO Jie, XU Zhen-ming. Movement behavior in electrostatic separation: Recycling of metal materials from waste printed circuit board[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1/3): 101~108.
- [2] 彭绍洪, 陈烈强, 甘 航, 蔡明招. 废旧电路板真空热解[J]. 化工学报, 2006, 57(11): 2720~2726.
PENG Shao-hong, CHEN Lie-qiang, GAN Ge, CAI Ming-zhao. Vacuum pyrolysis of waste printed circuit boards[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(11): 2720~2726.
- [3] OISHI T, KOYAMA K, ALAM S, TANAKA M, LEE J C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89: 82~88.
- [4] LI Jia, LU Hong-zhou, GUO Jie, XU Zhen-ming, ZHOU Yao-he. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(6): 1995~2000.
- [5] HINO T, AGAWA R, MORIYA Y, NISHIDA M, TSUGITA Y, ARAKI T. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2009, 11(1): 42~54.
- [6] VEIT H M, BERNARDES A M, FERREIRA J Z, TENÓRIO J A S, MALFATTI C D F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1704~1709.
- [7] VEIT H M, DIEHL T R, SALAMI A P, RODRIGUES J S, BERNARDES A M, TENÓRIO J A S. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap[J]. *Waste Management*, 2005, 25(1): 67~74.
- [8] ZHANG S L, FORSSBERG E. Mechanical recycling of electronics scrap—The current status and prospects[J]. *Waste Management & Research*, 1998, 16(2): 119~128.
- [9] CUI Ji-rang, FORSSBERG E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 99(3): 243~263.
- [10] YUAN C Y, ZHANG H C, MCKENNA G, KORZENIEWSKI C, LI J. Experimental studies on cryogenic recycling of printed circuit board[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2007, 34(7/8): 657~666.
- [11] HALL W J, WILLIAMS P T. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, 51: 691~709.
- [12] LUDA M P, BALABANOVICH A I, CAMINO G. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2002, 65(1): 25~40.
- [13] CHIANG H L, LIN K H, LAI M H, CHEN T C, MA S Y. Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 151~159.
- [14] CHEN K S, CHEN H C, WU C H, CHOU Y M. Kinetics of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 125(3): 277~283.
- [15] 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 陈 勇. 印刷线路板废弃物的热解与动力学实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 47~50.
XIONG Zu-hong, LI Hai-bin, WU Chuang-zhi, CHEN Yong. A study on pyrolysis and kinetics of printed circuit boards wastes[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(10): 47~50.
- [16] CHIEN Y C, WANG H P, LIN K S, HUANG Y J, YANG Y W. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(4): 383~387.
- [17] 甘 航, 陈烈强, 蔡明招, 彭绍洪. 线路板废渣的真空热解动力学[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(3): 20~22, 33.
GAN Ge, CHEN Lie-qiang, CAI Ming-zhao, PENG Shao-hong. Pyrolysis kinetics of waste print circuit board in vacuum condition[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 34(3): 20~22, 33.
- [18] ZHANG S L, FORSSBERG E. Intelligent liberation and classification of electronic scrap[J]. *Powder Technology*, 1999, 105(1/3): 295~301.
- [19] BLAZSÓ M, CZÉGÉNY Z, CSOMA C. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 64(2): 249~261.
- [20] ZHANG S L, FORSSBERG E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1997, 21: 247~269.

(编辑 李艳红)