

龙来寿, 孙水裕, 钟胜, 等. 2009 热解条件对废电路板真空热解规律的影响[J]. 环境科学学报, 29(5): 1004– 1010
Long L S, Sun S Y, Zhong S, et al. 2009 Effect of pyrolysis conditions on vacuum pyrolysis of scrap printed circuit boards[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 1004– 1010

热解条件对废电路板真空热解规律的影响

龙来寿^{1, 2}, 孙水裕^{1*}, 钟胜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

收稿日期: 2008-07-29 修回日期: 2008-11-03 录用日期: 2009-03-18

摘要: 采用自行设计的间歇式固定床真空热解中试装置对废线路板进行了真空热解试验; 研究了物料尺寸、热解终温、升温速率、真空度及恒温时间等热解条件对热解产物产率分布的影响和废线路板真空清洁热解过程的规律. 试验结果表明, 热解条件决定废线路板的真空热解规律, 热解终温是影响热解产物产率分布的最重要的热解条件, 其它热解条件对热解产物产率分布也有一定影响. 在物料尺寸为 50 mm × 50 mm、热解终温为 550℃、加热速率为 10℃ min⁻¹、热解压力为 20 kPa 及恒温时间为 60 min 的热解条件下, 有利于降低热解固体产物产率, 同时有利于提高热解液体产物产率和减少处理费用.

关键词: 废线路板; 真空热解; 热解条件; 热解规律; 中试

文章编号: 0253-2468(2009)05-1004-07 中图分类号: X705 文献标识码: A

Effect of pyrolysis conditions on vacuum pyrolysis of scrap printed circuit boards

LONG Laishou^{1, 2}, SUN Shuiyu^{1*}, ZHONG Sheng¹, DENG Feng¹, LI Hongjun¹

1 Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006
2 Faculty of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005

Received 29 July 2008; received in revised form 3 November 2008; accepted 18 March 2009

Abstract Vacuum pyrolysis of scrap PCB (Printed Circuit Boards) was carried out using a home-designed batch pilot-scale fixed bed reactor. The effects of pyrolysis conditions such as particle size, pyrolysis temperature, heating rate, pyrolysis pressure and constant temperature time on the distribution of the pyrolysis products were investigated. The experimental results showed that the vacuum pyrolysis products of scrap PCB are decided by the pyrolysis conditions. Pyrolysis temperature is the key factor among all the pyrolysis conditions and other factors also influence the distribution of pyrolysis products. Lower yield of pyrolysis residue, higher yield of pyrolysis liquid and lower treatment costs can be obtained under the conditions of particle size 50 mm × 50 mm, pyrolysis temperature 550℃, heating rate 10℃ min⁻¹, pyrolysis pressure 20 kPa and constant temperature time 60 min.

Keywords scrap printed circuit boards; vacuum pyrolysis; pyrolysis conditions; pilot scale test

1 引言 (Introduction)

印刷线路板 (Printed Circuit Boards, PCB) 是由玻璃纤维和铜箔以溴化阻燃环氧树脂为粘结剂热压而成的一种热固性复合材料, 具有不溶和不熔的特点, 被广泛用于电子电器产品中. 随着电子电器产品的数量急剧增加且使用周期不断缩短, 导致当今世界正面临着前所未有的电子电器废弃物

(WEEE) 浪潮, 需要处理的废 PCB 越来越多. 目前废 PCB 处理方法主要是填埋、焚烧和机械物理法. 现有的回收方法都是侧重线路板中金属成分的回收, 较少涉及非金属成分的资源化和无害化. 废 PCB 的有效处理、处置和资源化对于保护环境, 防治污染和实现可持续发展具有重要意义. 因此, 研究新的废 PCB 安全有效处理技术, 合理回收处理废 PCB, 已成为废 PCB 资源化面临的新课题.

基金项目: 广东省科技计划项目 (No. 2006B36701002); 广州市科技计划项目 (No. 2007Z3-E0531)
Supported by the Science and Technology Plan of Guangdong Province (No. 2006B36701002) and the Science and Technology Plan of Guangzhou (No. 2007Z3-E0531)
作者简介: 龙来寿 (1975—), 男, 讲师 (博士生), E-mail: laishou1013@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: sysun@gdut.edu.cn
Biography: LONG Laishou (1975—), male, lecturer (Ph.D. candidate), E-mail: laishou1013@163.com; * **Corresponding author,** E-mail: sysun@gdut.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

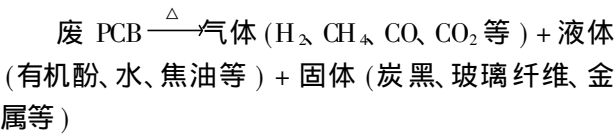
热解法对固体废物特别是有机高分子聚合材料处理具有减量化、无害化和资源回收等明显优势,是废 PCB 资源化和无害化的有效处理技术. 国内外许多学者相继开展了废 PCB 热解技术的基础研究,如 Chen等 (1999)、Chiang等 (2007)、孙路石等 (2001)、彭科等 (2004)及熊祖鸿等 (2006)研究了 PCB热解反应动力学, Chien等 (2000)调查了 PCB热解过程中含溴阻燃剂溴素的转化和迁移规律, Luda等 (2002)提出了 PCB基材溴化环氧树脂的三步热解机理, William等 (2007)对废 PCB热解产物进行了全面的分析鉴定,但这些研究大部分都是在氮气气氛下进行的. 氮气气氛下热解会导致气体产品中含有大量的氮气,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,真空热解技术处理废 PCB更具优越性 (陈烈强等, 2005). 目前国内已有学者开始废 PCB真空热解的基础研究,如甘舸等 (2006)研究了 PCB废渣在真空条件下的热解动力学,彭绍洪等 (2006)对废旧 PCB进行了低真空条件下的热分解实验,这些研究主要集中在废 PCB的真空热解动力学和热解产物的分析鉴定上. 鉴于目前利用真空热解技术处理和回收废弃 PCB的研究刚刚起步,要使该技术工业化应用,需深入了解废 PCB真空热解规律. 本研究中采用自行设计的废 PCB处理量每批次为 3 kg的间歇式固定床真空热解中试装置对废 PCB进行真空热解试验,研究废 PCB真空清洁热解过程的规律,并分别考查热解终温、升温速率、真空度、恒温时间及物料尺寸等热解条件对热解产物产率的影响. 旨在

为研制性能优良、处理效率高的废 PCB真空热解工业设备及工艺提供一定的试验基础.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验原理

废 PCB真空热解是废 PCB在隔绝空气和反应压力低于大气压力条件下的热分解过程. 废 PCB的真空热解是一个复杂的物理化学过程,包含环氧树脂粘结剂大分子的键断裂、异构化和小分子的聚合等反应. 废 PCB在真空热解过程中,环氧树脂粘结剂由于分子间化学键的断裂而生成分子量较低的分子,形成液态、气态及固态生成物,热解后的产物通常有气体、油、固及水四相. 热解后废 PCB中起粘结作用的有机物分解、挥发,废 PCB热解渣中各种组分分解离状态,易于以简单分选方法将各组分分选回收. 热解过程所产生的挥发气体经由反应器中的排气管排出,经过冷凝器冷凝成油和不可凝气体,油气经简单处理后可作燃料或化工原料回收利用. 废 PCB真空热解可用下式表示:



2.2 试验原料

试验所用的废线路板由广东东莞某电路板厂提供. 线路板的类型为 FR-4板边料,厚度为 4 mm,外表镀锡. 主要成分为双酚 A 溴化环氧树脂、玻璃纤维、无机填料及铜箔. 试验原料的元素分析和工业分析结果 (质量分数) 分别见表 1 和表 2

表 1 试验原料的元素成分

Table 1 Elemental composition of test materials

C	H	O	N	S	Br	Si	Cu	Sn	Ca
19.25%	2.16%	16.03%	0.67%	0.06%	5.12%	7.84%	34.26%	2.52%	2.63%

表 2 试验原料的工业分析

Table 2 Proximate analysis of test materials

M	V	FC	A	$Q / (MJ \cdot kg^{-1})$
0.17%	28.65%	11.35%	59.83%	10.14

2.3 试验装置

废 PCB真空热解试验在自行研制的间歇式固定床真空热解装置中进行,试验装置见图 1. 装置主要包括电热炉、不锈钢反应器、温控系统、冷凝系统、真空系统、不可凝气体处理及取样系统. 电热

炉使用数字温控仪设定并可控加热温度,最高加热温度可达 1050 $^{\circ}C$,反应过程物料升温曲线通过插入反应器中的热电偶记录. 不锈钢反应器 (直径 200 mm, 高 600 mm) 放置于电热炉中加热. 冷凝系统由 2个冷凝器串联组成,冷却介质分别为水和冰盐水,冰盐水温度为 -10~ -5 $^{\circ}C$. 真空系统由水环真空泵组成,系统最低压力可达 3 kPa. 真空度通过真空继电器对电磁阀的控制而实现. 不可凝气体处理系统由 5% NaOH 溶液组成.

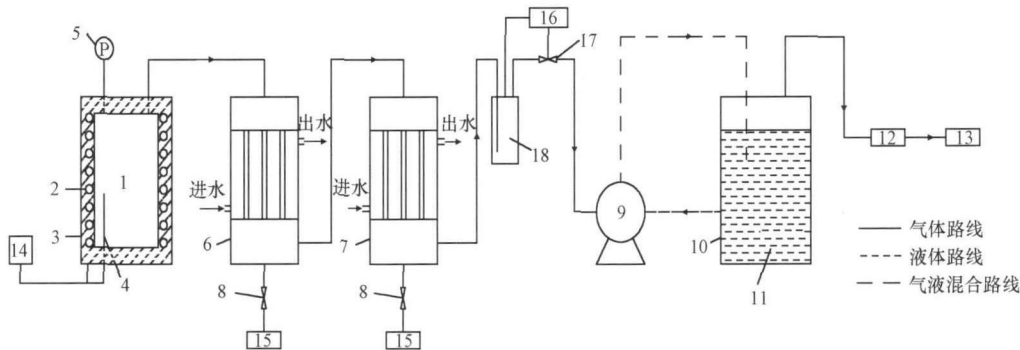


图 1 试验装置流程示意图 (1 热解反应器, 2 加热器, 3 控温炉, 4 热电偶, 5. 真空表, 6 水冷凝器, 7 冰冷凝器, 8. 球阀, 9. 水环真空泵, 10 水箱, 11 氢氧化钠溶液, 12 气体采样点, 13 气袋, 14. 温度控制器, 15 液体收集器, 16 真空继电器, 17. 电磁阀, 18 安全缓冲器)

Fig 1 Schematic diagram of experimental apparatus (1. Pyrolysis reactor 2 Heater 3 Temperature controlled furnace 4 Thermocouple 5 Vacuum meter 6 Water-cooled condenser 7 Ice-cooled condenser 8 Ball valve 9 Water ring vacuum pump 10 Water trunk 11 NaOH solution 12 Gas sampling point 13 Gas bag 14 Temperature controller 15 Liquid collector 16 Vacuum relay 17 Electromagnetic valve 18 Safe-buffer)

2 4 试验方法

将试验物料破碎成特大颗粒 (120 mm × 120 mm)、加大颗粒 (80 mm × 80 mm)、大颗粒 (50 mm × 50 mm)、中颗粒 (20 mm × 20 mm)、小颗粒 (10 mm × 10 mm) 及粉末 (0.3 mm) 6 种尺寸, 每次试验称取 3 kg 置于热解炉内, 启动真空泵, 将热解系统的压力降到 10~50 kPa, 然后以 5~25 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到 250~750 °C, 再恒温 20~100 min 直到试验完成. 热解过程所产生的挥发气体经由反应器中的排气管排出, 再经过冷凝器将气体冷凝成油和不可凝气体, 不可凝气体进入水环真空泵后被 NaOH 溶液去除 HBr 和 CO₂ 等气体, 净化后的气体进入气体收集处理系统. 气体产物使用岛津 GC-20B-1 气相色谱仪进行分析; 氢氧化钠溶液中 Br⁻ 采用 Dinex DX100 离子色谱进行分析; 液体产物采用岛津 GCMS-QP2010 气质联用仪进行分析; 固体产物中的炭黑及有机物采用灼烧实验测定.

试验结束后, 热解系统在真空状态下自然冷却到常温, 然后分别称重热解渣和热解油的重量, 热解气的重量由物料平衡计算求得. 废 PCB 真空热解产物的产率分别由式 (1)、式 (2) 及式 (3) 计算求得.

$$\eta_s = \frac{W_s}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$\eta_L = \frac{W_L}{W_0} \times 100\% \tag{2}$$

$$\eta_G = \frac{W_G}{W_0} \times 100\% = \frac{W_0 - W_s - W_L}{W_0} \times 100\% \tag{3}$$

式 (1)、(2) 及 (3) 中, η_s 、 η_L 、 η_G 分别为固体、液体、

气体产率; W_0 为原料初始质量 (kg), W_s 为热解固体残渣质量 (kg), W_L 为热解油质量 (kg), W_G 为热解气质量 (kg).

3 结果 (Results)

3 1 热解终温对热解产物产率的影响

大颗粒物料在加热速率 10 °C·min⁻¹、热解压力 20 kPa 和恒温时间为 60 min 的热解条件下, 不同的热解终温对热解产物产率分布的影响见图 2 由图 2 可知, 热解温度是影响热解产物产量和分布的最主要的因素之一. 在 250 °C 时真空热解反应基本没有发生, 固体产率为 98%, 没有收集到液体产物, 气体产率为 2%. 在 250~450 °C 间, 随着热解终温的提高, 固体产物产率减少, 液体产物和气体产物的产率增加. 在 450~750 °C 间, 随着终温的升高, 固体产物产率基本不变, 保持在 78% 左右, 液体产物的产

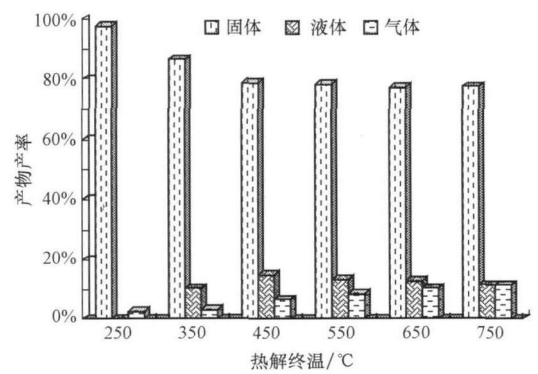


图 2 热解终温对热解产物产率的影响

Fig 2 Effect of vacuum pyrolysis temperature on distribution of pyrolysis products

率出现减少, 由 15% 降到 11%, 而气体产率保持增加, 由 7% 升到 11%.

3 2 升温速率对热解产物产率的影响

大颗粒物料在热解终温为 550 ℃、热解压力 20 kPa和恒温 60 m in的热解条件下, 不同的升温速率对热解产物产率分布的影响见图 3 由图 3可知, 随着升温速率的增大, 固体和气体产物的产率都提高, 而液体产物的产率降低, 但各产物产率的变化幅度都比较小.

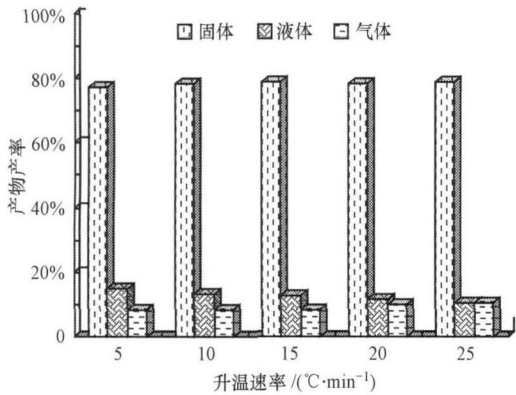


图 3 升温速率对热解产物产率的影响

Fig 3 Effect of heating rate on distribution of pyrolysis products

3 3 真空度对热解产物产率的影响

对大颗粒物料, 在热解终温为 550 ℃、加热速率 10 ℃ m in⁻¹和恒温时间为 60 m in的热解条件下, 不同的真空度对热解产物产率分布的影响见图 4 由图 4可知, 固体和气体产物的产率随着真空度的降低而提高, 但液体产物的产率随着真空度的降低而减少.

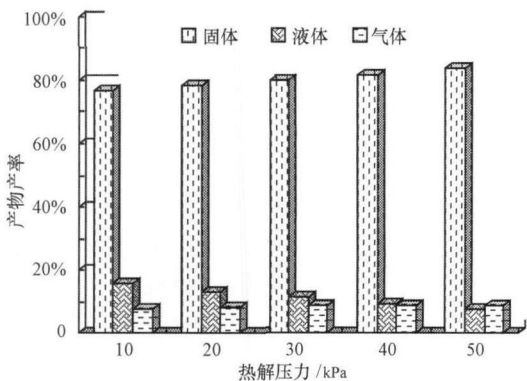


图 4 真空度对热解产物产率的影响

Fig 4 Effect of pressure on distribution of pyrolysis products

3 4 恒温时间对热解产物产率的影响

对大颗粒物料, 在热解终温为 550 ℃、加热速率

10 ℃ m in⁻¹和热解压力 20 kPa的热解条件下, 不同的恒温时间对热解产物产率分布的影响见图 5 由图 5可知, 在恒温时间少于 60 m in阶段, 随着恒温时间的增加, 固体产物的产率降低, 液体和气体产物的产率提高. 当恒温时间超过 60 m in时, 固体、液体及气体产物的产率基本不变.

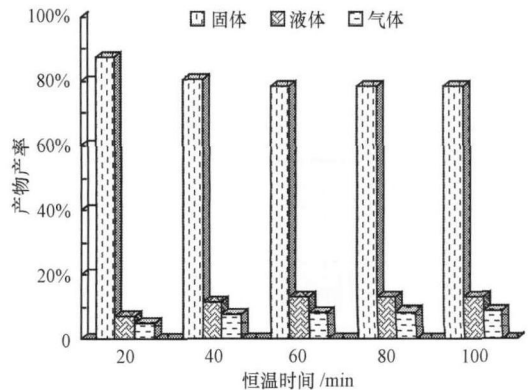


图 5 恒温时间对热解产物产率的影响

Fig 5 Effect of reaction time on distribution of pyrolysis products

3 5 物料尺寸对热解产物产率的影响

在热解终温为 550 ℃、加热速率 10 ℃ m in⁻¹、热解压力 20 kPa和恒温时间为 60 m in的热解条件下, 不同的物料尺寸对热解产物产率分布的影响见图 6 由图 6可知, 随着物料尺寸变小, 固体产物的产率下降, 液体产物的产率先增加后降低, 而气体产物的产率则提高.

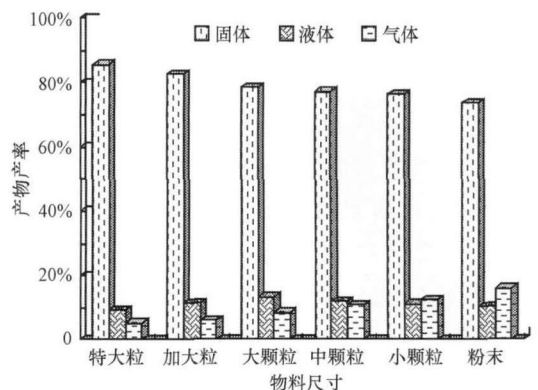


图 6 物料尺寸对热解产物产率的影响

Fig 6 Effect of particle size on distribution of pyrolysis products

3 6 真空热解产物组分分析

在热解终温为 550 ℃、加热速率 10 ℃ m in⁻¹、热解压力 20 kPa和恒温时间为 60 m in的热解条件下, 对大颗粒废 PCB进行真空热解, 得到热解渣固体、热解油液体及热解气气体 3种形态产物. 其主要

组分分析结果见表 3

表 3 列出了从真空热解油中鉴定出的 16 种化合物及相对含量, 从表 3 中可知液体产物主要由苯酚及其取代物组成, 其中苯酚和对异丙基苯酚是液体产物中含量最高的组分. 主要含溴化合物有 2-溴苯酚和 2,6-二溴苯酚, 含溴化合物来源于 PCB 中溴化环氧树脂阻燃剂的降解.

从表 3 可知, 热解气中主要成分为 H₂、CO、CO₂

及一些低级烷烃, 此外还含有溴化氢、溴化甲烷等含溴化合物, 因此热解气作为燃料利用时必须考虑溴素对燃烧设备及环境的影响.

热解渣固体表现出易碎特性且各组分呈现解离状态, 经简单破碎后易于分选回收各组分 (质量分数) 物质, 其主要由 42% 左右的金属铜箔、3% 左右的金属锡、30% 左右的玻璃纤维布及 25% 左右的炭黑和有机物组成.

表 3 废 PCB 真空热解产物主要组分

Table 3 Main composition of pyrolysis products resulting from the vacuum pyrolysis of scrap PCB

液体产物*		气体产物*		固体产物**	
化合物	Area	化合物	Area	化合物	Area
Acetone	2.68%	H ₂	5.1%	Cu	42%
Toluene	1.22%	CO	28.6%	Sn	3%
Ben zofuran	1.20%	CO ₂	50.4%	Fiberglass	30%
2-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran	2.17%	CH ₄	7.6%	Carbon & organics	25%
2-Methylbenzofuran	1.86%	C ₂ H ₄	0.7%		
Benzophenone	1.02%	C ₂ H ₆	1.5%		
2,3-Dimethylbenzofuran	1.00%	Propene	1.9%		
2-Bromophenol	4.34%	Propane	1.2%		
Phenol	37.99%	Butene	0.8%		
2-Ethylphenol	1.46%	Butane	0.3%		
4-Methylphenol	5.66%	HBr	0.8%		
2-(1-Methylethyl)phenol	1.46%	CH ₃ Br	1.1%		
3-Ethylphenol	6.89%				
Thymol	0.80%				
4-(1-Methylethyl)phenol	23.81%				
2,6-Dibromophenol	0.17%				

注: * 其面积为色谱峰面积百分比; ** 其面积为质量面积百分比.

4 讨论 (Discussion)

废 PCB 真空热解是一个复杂的物理化学过程, 同时受传热、传质及化学反应等因素的影响. 不同的热解条件影响着真空热解过程的传热传质方式和化学反应速率, 影响废线路板真空热解规律, 这些将直接影响真空热解产物的产量和分布.

4.1 热解终温的影响

废 PCB 真空热解是一个吸热过程, 不同的热解终温意味着物料不同的升温过程和解热过程, 从而决定了不同的气体、液体和固体产品的产率分布. 由图 2 可知, 当热解终温达 450℃时, 随着终温继续升高, 固体产物产率基本不变, 液体产物的产率出现减少, 而气体产物产率保持增加. 造成这种现象主要是由于终温为 450℃时, 热解已基本完全, 因此继续提高终温对固体产物产率影响较少, 但随着热

解终温的提高, 物料热解反应温度移向相对高的温度区域, 造成液相产物发生二次热分解几率提高 (彭绍洪等, 2006), 从而出现固体产率基本不变、液体产率减低和气体产率增加的真空热解规律; 这种热解产物产率分布趋势与 Chien 在氮气条件下的试验结果基本相符 (Chien *et al.*, 2000), 但液体产物产率的变化没有氮气下热解大. 因此, 根据热解终温与废 PCB 真空热解规律的关系, 对不同目标产物应选择合适的热解终温. 由图 2 可知, 虽然终温高于 450℃时, 固体产率基本不变, 在真空热解过程中为了适当提高废线路板的真空热解反应速率, 应适当提高终温, 但终温过高, 对设备不利, 因此, 热解终温控制在 550~650℃之间较适宜.

4.2 升温速率的影响

升温速率主要通过影响热解的特征温度 (热解初始反应温度、最大热解失重率温度及热解结束反

应温度等)来影响热解产物产率的分布. 随着升温速率的增大, 热解的特征温度都相应提高, 并且反应的温度范围也随着升温速率的提高而加大(甘舸等, 2006), 同样造成液体产物二次热解概率的增加; 但由于热解过程受传热传质的影响较大(孙路石等, 2001), 因此造成气体产物产率轻微提高, 液体产物产率微小降低. 在热解过程中, 热解反应的总反应速率不但受传热传质控制, 还受化学反应速率控制(孙路石等, 2001; 2003), 随着升温速率的提高, 促进了热解过程中生成的不饱和物质环化、聚合等化学反应(Chien *et al.*, 2000; Luda *et al.* 2002), 从而形成热稳定性高的焦炭物质, 导致固体产物产率提高. 因此, 升温速率小有利于液体产物的生成, 升温速率大则有利于气体产物产率的提高. 考虑到设备性能, 同时为了缩短升温时间, 提高热解效率, 由图 3 可知, 热解升温速率控制在 $10 \sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 为宜.

4.3 真空度的影响

热解压力通过影响热解产物在热解反应区的停留时间来影响热解产物产率的分布. 废 PCB 在热解过程中, 由于化学键断裂, 热固性环氧树脂聚合物首先分解成许多小分子物质(Blazso *et al.*, 2002), 出现“液化现象”(Yang *et al.*, 1995), 这些“液体物质”的熔点、沸点及挥发性等物理特性随着真空度的改变而发生变化. 热解真空度提高时, “液体物质”的沸点降低、挥发性提高; 反之, 真空度降低, “液体物质”的沸点升高、挥发性减弱. 因此, 在热解过程中, 提高真空度, 缩短了热解“液体物质”在高温反应区的停留时间, 减少了二次热解反应的发生, 同时也减少了环化、聚合等碳化化学反应的发生, 使得固体和气体产物的产率随着真空度的提高而降低, 液体产物的产率随着真空度的提高而提高. 但是, 真空度越高, 液体产物中沥青质含量也越多, 给进一步利用带来不便, 同时设备投资费用和运行费用都相应增大. 根据试验结果图 4 可知, 热解压力控制在 $10 \sim 20\text{ kPa}$ 较合适.

4.4 恒温时间的影响

恒温时间是通过控制热解反应的程度来影响热解产物产率的分布. 由于热解过程受传热传质的影响较大(孙路石等, 2001), 因此热解反应需要一定的时间来完成, 当恒温时间小于 60 min 时, 热解反应尚未结束, 故延长反应时间, 热解程度不断加深, 导致固体产物的产率降低, 液体和气体产物的

产率提高. 当恒温时间大于 60 min 时, 热解反应基本结束, 故继续延长反应时间, 热解产物的产率基本不变. 由图 5 可知, 恒温时间为 60 min 即可满足工艺要求.

4.5 物料尺寸的影响

物料颗粒尺寸大小影响到热解过程中颗粒径向的传热传质及产物的逸出速度, 从而引起不同的气体、液体以及固体产物的分布. 物料尺寸减少时, 热解过程中物料的粒径向温度更均匀, 热解进行更彻底, 挥发组分更易析出, 导致气体产物的产率提高, 固体产物产率降低. 随着颗粒尺寸的增大, 热解过程中易产生较长分子链的化合物(孙路石等, 2002), 导致液体产率提高. 但当物料尺寸过大时, 物料内部产生的液体产物由于不能及时离开物料, 部分液体产物发生化学反应(Chien *et al.*, 2000; Luda *et al.*, 2002), 形成热稳定性高的焦炭物质, 导致液体产物产率的降低. 所以, 对于以液体产物为目标, 并兼顾减少物料破碎操作费用的热解工艺流程, 应适当增大物料的尺寸. 由图 6 试验结果可知, 真空热解物料尺寸采用大颗粒($50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)即可.

5 结论 (Conclusions)

1) 热解条件决定废线路板真空热解规律, 热解终温是影响热解产物产率分布的最重要的热解条件, 其它热解条件对热解产物产率分布也有一定影响.

2) 在物料尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 、热解终温为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、热解压力为 20 kPa 及恒温时间为 60 min 的热解条件下: 有利于降低热解固体产物产率, 固体产物产率降低到 78% 左右; 同时有利于提高热解液体产物产率, 液体产物产率达到 13% 左右; 且有利于减少处理费用.

责任作者简介: 孙永裕 (1965—), 男, 教授, 博士生导师. 主要从事“资源清洁利用”与“环境保护”的教学与科研工作.

参考文献 (References):

- Blazso M., Czegeny Z., Csoma C. 2002. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64(2): 249—261
- Chen K. S., Chen H. C., Wu C. H., *et al.* 1999. Kinetics of thermal and oxidative decomposition of printed circuit boards[J]. *Journal of Environmental Engineering* 125(3): 277—283

- 陈烈强, 彭绍洪, 甘舸, 等. 2005. 废旧电子电气设备的资源化与无害化技术 [J]. 环境科学与技术, 28(3): 90—92
- Chen L Q, Peng SH, Gan G, *et al*. 2005. Techniques for recycling and disposal of scrape electrical and electronic equipment [J]. Environmental Science and Technology, 28(3): 90—92 (in Chinese)
- Chiang H L, Lin K H, Lai M H, *et al*. 2007. Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 149: 151—159
- Chien Y C, Wang H P, Lin K S, *et al*. 2000. Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes [J]. Chemosphere, 40(4): 383—387
- 甘舸, 陈烈强, 蔡明招, 等. 2006. 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), 34(3): 20—23
- Gan G, Chen L Q, Cai M Z, *et al*. 2006. Pyrolysis Kinetics of Waste Printed Circuit Board in Vacuum Condition [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 34(3): 20—23 (in Chinese)
- Luda M P, Balabanovich A I, Canino G. 2002. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 65(1): 25—40
- 彭科, 奚波, 姚强. 2004. 印刷电路板基材的热解实验研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 5(5): 34—37
- Peng K, Xi B, Yao Q. 2004. An experimental research on pyrolysis of printed circuit board backing [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 5(5): 34—37 (in Chinese)
- 彭绍洪, 陈烈强, 甘舸, 等. 2006. 废旧电路板真空热解 [J]. 化工学报, 57(11): 2720—2726
- Peng SH, Chen L Q, Gan G, *et al*. 2006. Vacuum pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 57(11): 2720—2726 (in Chinese)
- 孙路石, 陆继东, 曾丽, 等. 2001. 印刷线路板热分解动力学特性 [J]. 华中科技大学学报 (自然科学版), 29(12): 40—42
- Sun L S, Lu J D, Zeng L, *et al*. 2001. Kinetic study on thermal degradation of Printed Circuit Boards [J]. J Huazhong Univ of Sci & Tech (Natural Science Edition), 29(12): 40—42 (in Chinese)
- 孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 2002. 印刷线路板废弃物的热解及其产物分析 [J]. 燃料化学学报, 30(3): 285—288
- Sun L S, Lu J D, Wang S J, *et al*. 2002. Experimental Research on Pyrolysis of Printed Circuit Board Wastes and Analysis of Characteristics of Products [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 30(3): 285—288 (in Chinese)
- 孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 2003. 印刷线路板废弃物热解实验研究 [J]. 化工学报, 54(3): 408—412
- Sun L S, Lu J D, Wang S J, *et al*. 2003. Experimental research on pyrolysis characteristics of printed circuit board wastes [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 54(3): 408—412 (in Chinese)
- William J H, Paul T W. 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards [J]. Resources Conservation and Recycling, 51: 691—709
- 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 等. 2006. 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, 7(10): 47—50
- Xiong Z H, Li H B, Wu C Z, *et al*. 2006. A study on pyrolysis and kinetics of printed circuit boards wastes [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 7(10): 47—50 (in Chinese)
- Yang J, Tangguy P T, Roy C. 1995. Heat transfer mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle [J]. Chemical Engineering Science, 50(12): 1909—1922