

废弃印刷线路板非金属水热处理研究进展

李兰芳*, 王 华, 贺文智, 李光明, 黄菊文

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 简述了废弃印刷线路板中非金属资源化处置现状, 总结了近年来水热技术在废印刷线路板的回收处理工艺中的新动态, 分别就水热过程中的影响因素、产物分布及溴的迁移转化规律进行了讨论, 并指出了该技术未来的研究与应用方向。

关键词: 废弃印刷线路板; 非金属; 水热

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0041-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.010

Non-metallic hydrothermal degradation in printed circuit boards

LI Lan-fang*, WANG Hua, HE Wen-zhi, LI Guang-ming, HUANG Ju-wen

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The situation and problems of recycling the non-metallic materials in waste printed circuit boards are briefly introduced. The research progress of hydrothermal technology in recycling non-metallic materials in waste printed circuit boards is summarized. The influencing factors including the product distribution and debromination of the hydrothermal process are discussed. The development and application direction about hydrothermal degradation of waste printed circuit boards are proposed as well.

Key words: waste printed circuit boards; non-metallic material; hydrothermal

电子信息产业的飞速发展加快了电子产品的更新换代, 废弃电子电器(waste electrical and electronic equipments, WEEE)产品的累积量也随之逐年增加。据统计, 每年全球要产生 2 000 万~5 000 万 t 的电子废弃物^[1]。中国每年要产生 200 多万 t 的电子废弃物, 预计到 2015 年电子废弃物的产生量会攀升到 540 万 t。电子废弃物作为重金属和有机污染物的最大来源之一, 已经成为非常严重的问题^[2]。

据估计^[3], 废弃印刷线路板(printed circuit boards, PCBs.)在所有电子垃圾中所占的比重约为 4%。研究表明, 在废弃 PCBs. 中主要有 28% 的金属(主要是铜)和 72% 的非金属, 而非金属主要有玻璃纤维(65%)、环氧树脂固化物(32%)和杂质(铜 < 3%, 焊接物 < 0.1%)^[4]。目前, 对废弃线路板回收的主要目的是为了其中的金属, 非金属则通过焚烧或填埋处理, 但是焚烧会形成强致癌物质多溴代二苯并二噁英(polybrominated dibenzodioxins and dibenzofurans, PBDD/Fs)等物质, 而填埋会使重金属和溴代阻燃剂渗入地下水中造成二次污染^[5]。因此, 对废印刷线路板中非金属的资源化处理已经成为严重的问题, 开始受到国内外学者的广泛关注。

1 非金属处理处置现状

目前非金属材料资源化技术主要有 3 大类。

①物理法, 即用废弃 PCBs. 非金属粉末作为填料制备建筑材料和复合材料。如 Guo 等^[6]应用酚醛纸基电路板中非金属粉料代替木粉填充酚醛模塑料(phenolic molding compound, PMC), 分别研究非金属粉加入量和粒径对模塑料性能的影响; 并尝试利用非金属粉压制再生板材, 分析工艺参数和配方对再生板材成型效果的影响。研究表明, 将纸基非金属粉填充到酚醛模塑料中, 可以提高模塑料的缺口冲击强度和热变形温度, 但会降低酚醛模塑料的弯曲强度和拉西格流动性。在加入量为 20% 时, 模塑料的弯曲强度为 70 MPa, 缺口冲击强度为 2.4 kJ/m², 热变形温度为 168℃, 热电强度为 3.4 MV/m, 拉西格流动性为 103 mm, 完全满足模塑料标准要求。

②气化法, 即在高温下将有机废物气化, 产物主要为 CO、H₂, 副产物有 CO₂、H₂O、CH₄ 等, 该气化产物可用于发热和发电。如 Yamawaki 等^[7]研究含有溴代阻燃剂的电子废弃物所含的塑料的气化过程, 将物料置于高温反应器中, 在 1 150℃ 下停留 2.5 s, 再快速冷却至 200℃ 以下, 在这个过程中 99.99% 的多溴代二噁英类化合物(polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, PBDDs/DFs.)能够被降解, 从而减少氯化二噁英的排放, 生成的气体则可用作化工原料或燃料。

③水热法, 即利用高温高压水为反应介质, 使有机废物在一定温度和压力条件下发生

降解,生成小分子化合物或单体。水在常温常压时,水的氢键数量、密度不会随温度和压力的变化而变化。但在高温高压条件下水的氢键数量、介电常数和离子积显著降低,且温度越高,氢键数量越少,表明水开始具有非极性水溶液的性质^[8]。这些性质使得高温高压水成为水解、氧化、加氢和热分解等反应的理想介质。

上述 3 种方法均可资源化回收废印刷电路板中的非金属,但也都存在一些不足之处。就物理法而言,废印刷电路板中的金属与非金属难以完全分离,且其中所含的镉和溴化阻燃剂等大量致畸、致突变、致癌物质可能会从复合材料中溶出,对环境 and 人类健康产生严重的危害^[9]。就气化法而言,能耗过高,不经济,很难应用于工业生产中。而在水热反应中,水的温度和压力对非金属的降解具有重要的意义,温度与压力越高,越有利于非金属的降解,但这样的反应条件能耗过高,且对反应器也是一个挑战。除此之外,空气可作为氧化剂促进聚合物的降解,但过多的空气会使聚合物彻底降解为 CO_2 和 H_2O ,而不具有回收的意义,因此,选择合适的反应参数是目前水热法面临的主要问题。

比较这 3 种技术发现,前 2 种方法的不足在当前技术水平下很难克服,而对水热法的进一步研究,可以优化反应参数,高效绿色地回收废印刷电路板中的非金属。因此,本文将针对废印刷电路板中的非金属水热技术展开相关论述与总结。

2 水热处理工艺及产物

2.1 水热工艺分析

传统处理废弃印刷电路板的工艺流程是先将拆

除元器件的线路板粉碎,然后将其中的金属与非金属分离富集,对金属富集体进行冶炼或精制,剩余非金属材料则进行水热分解,生成小分子有机物或单体,可用作化工原料。但将金属与非金属粉碎并分离富集的过程能耗大,不经济环保,不利于大规模地投入使用。且有研究表明^[10],废印刷电路板中的金属在水热反应中可能起到催化作用,有利于非金属的降解。

相比较而言,将废印刷电路板中的金属与非金属同时水热处理,既可以解决分离富集过程能耗大的问题,又可以因为金属的催化作用加快反应的进行,不仅简化了工艺流程而且降低了能耗。水热反应后剩余残渣主要是金属和玻璃纤维等,根据其不同特性,采用简单的方法即可回收。主要的技术路线如图 1 所示。Xiu 等^[11]将粉碎后的废印刷电路板先进行水热处理,然后将固相产物电离,根据金属的特性不同,铜将在阴极析出,而铅作为浓缩液在阳极与阴极区域都有存在,以此完成后续金属与非金属的水热分离。Xing 等^[12]将废印刷电路板水热处理后的固相产物放入高速粉碎机中粉碎并过筛,根据金属与非金属的不同尺寸与密度可轻易地将其分离回收。

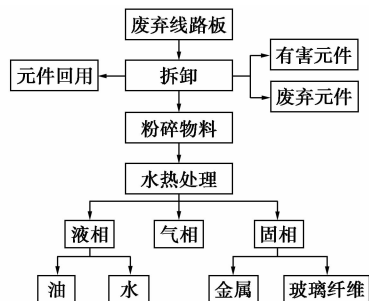


图 1 废线路板水热一般工艺路线图

(上接第 40 页)

- [18] 田生友,梅华.表面改性活性炭吸附 CS_2 及微波场中再生的研究[J].现代化工,2012,32(1):41-45.
- [19] 王洪涛,姚伯元,张永钊.载碘活性炭微波再生研究[J].现代化工,2007,27(s2):406-410.
- [20] 李洋.四氯吡啶腈活性炭微波再生及其应用[D].湘潭:湘潭大学,2013.
- [21] 王三反.超声波再生活性炭的初步研究[J].中国给排水,1998,14(2):24-26.
- [22] 朱金凤.超声波再生吸附饱和活性炭的试验研究[D].兰州:兰州交通大学,2013.
- [23] 华正韬,李鑫钢,隋红,等.溶剂萃取法修复石油污染土壤[J].现代化工,2013,33(8):31-35.
- [24] 陈皓,刘勇弟.超临界二氧化碳萃取再生吸苯活性炭的研究[J].化工环保,2001,21(2):66-69.

- [25] 郑南,闻岳,李剑波,等.天然沸石生物再生途径机理研究[J].中国环境科学,2009,29(5):506-511.
- [26] 张爱丽,杨桦,金若菲,等.吸附苯胺饱和颗粒活性炭生物再生特性研究[J].大连理工大学学报,2010,50(1):32-36.
- [27] 张婷婷.活性炭吸附-生物再生处理高盐高浓度苯胺废水[D].大连:大连理工大学,2006.
- [28] Kaushik Nath, Mathurkumar S. Bhakhar. Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: Mechanism, efficiency, and kinetic models [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(4): 534-546.
- [29] 翁元声.活性炭再生及新技术研究[J].给水排水,2004,30(1):86-91.
- [30] 周明华,戴启洲,雷乐成,等.活性炭吸附-电化学高级氧化再生法处理难降解有机污染物[J].科学通报,2005,50(3):303-304. ■

除了上述2种工艺技术,还有其他的处理办法,也能达到不错的分离回收效果。如Xiu等^[13]将废印刷线路板与聚氯乙烯在亚临界水中联合氧化,以期达到降解溴代阻燃剂和回收铜铅的目的,其中,废印刷线路板作为金属的二次来源和中和剂,中和聚氯乙烯中产生的盐酸,而聚氯乙烯产酸用以浸出印刷线路板中的金属。同时,废印刷线路板中的溴代阻燃剂也能被安全降解。在适宜的反应条件下,脱溴率与铜铅的浸出率均可达到较好的效果。

2.2 水热产物分析

除了上述对废印刷线路板水热处理工艺的改进之外,水热产物的品质能否达到工业化生产应用的要求也是需要考虑的问题。环氧树脂的降解产物会随着温度发生变化,在温度低于250℃时,环氧树脂基本不发生降解^[12],在250~300℃,树脂的降解率可达到80%~90%,主要降解产物是苯系物,如二甲苯、苯酚、取代苯酚、绣花芳烃等物质,其中对异丙基苯酚、双酚A和苯酚的量最大。此外产物还检测出含氮有机物,如1-甲基-2-吡咯烷酮,液相中的氮素主要是来自固化双氰胺及促进剂二甲基甲酰胺等物质的分解^[11,14]。在300~400℃,树脂降解率继续增加,最高可达98%,主要产物依旧是酚和取代苯酚类物质。但随着反应温度的增加,各种取代酚类物质含量明显增加,而苯酚则呈现出下降的趋势。这一现象表明,随着温度的增加,水热降解过程基本完成,二次聚合反应增多^[14-16]。当反应温度超过400℃时,超临界水展现出优良的氧化活性,可在无催化剂的条件下将有机聚合物彻底降解为小分子物质,如CO₂和H₂O^[17-18]。

3 水热处理工艺的影响因素

水热过程是一系列化学反应的总和,包括了氧化、水解、脱水、热分解等反应。因此,影响上述过程的工艺条件,如温度、时间、水的添加量、催化剂类型等因素,都会对产物的产量、特性和分布情况产生影响。深入研究水热过程条件对废印刷线路板水热产物的各种影响是进行水热工艺优化的前提和基础。

3.1 水热温度

实验研究表明^[19-20],温度是影响有机物水热降解的重要因素。徐敏等^[19]研究了邻溴苯酚在250~350℃高温液态水中的降解行为。结果表明,升高温度有利于提高反应的脱溴率,温度越高,脱溴率越快,到达平衡所需时间越短。在250℃条件下

反应40 min,脱溴率仅为17%;而当温度升至300℃以上时,反应的脱溴率明显提高。325℃时,反应15 min的脱溴率达到为83.9%,30 min时的脱溴率增至98%;温度升至350℃,20 min的脱溴率接近100%,基本完成脱溴。

3.2 水热压力

Fromonteil等^[20]考察了压力对环氧树脂降解的影响。控制反应压力为15~24 MPa,其余条件均保持一致,并以COD与TOC的变化率体现反应压力的影响。实验结果表明,反应压力在15~19 MPa时,随着压力的增加,COD变化量从80%升至90%;但当压力超过19 MPa后,COD和TOC基本保持不变。推测原因是水热压力与氧气的溶解性有关,反应器中的氧气在20 MPa时完全溶解,而在15 MPa时只能部分溶解。

3.3 反应时间

水热反应在一定范围内会随着时间的增加而加快,超过一定时间后,则对反应影响较小。Xing等^[21]采用水热反应对废印刷线路板中的溴代阻燃剂脱溴。控制反应温度为400℃,改变反应时间,考察反应的脱溴效率。结果表明,脱溴率会随着反应时间的增加而增加,并在开始的30 min内,脱溴率能迅速达到97.49%,当反应时间超过30 min后,脱溴率变化缓慢,在240 min时达到最大值98.5%。

3.4 添加剂

在反应中加入酸或碱,能使反应物转变为离子型活化了了的过渡状态,从而促进反应的进行。Yin等^[22]使用NaCl/HAc和NaOH作为添加剂,研究废印刷线路板中溴代环氧树脂的水热降解过程。结果表明,相比去离子水,添加氯化钠对树脂的分解效率影响不大,但添加醋酸或氢氧化钠会提高树脂的分解率,尤其是氢氧化钠可使脱溴率提高20%。王彦民等^[23]在超/亚临界水中加入NaOH、Na₂CO₃和Ca(OH)₂,探究在碱液中四溴双酚A的水热脱溴情况。通过对比可知,加碱可以明显促进溴的脱除,3种碱的脱溴率均比纯水(57.3%)的高,其中NaOH的脱溴率最高,为83.6%。

4 水热脱溴

溴化阻燃剂(brominated flame retardant, BFR)具有低廉的价格和卓越的阻燃性能,目前已经成为世界上产量最大的阻燃剂之一^[23],虽然它可用于防止火灾方面,避免不必要的损失,但对其毒理

学^[24-26]研究表明,它是一种免疫毒物、细胞毒物、内分泌干扰物。随着溴化阻燃剂的用量在不断地增加,对溴化阻燃剂的无害化处理已经成为亟待解决的问题。

溴化阻燃剂的传统热分解过程可以归纳为以下 3 步:首先是在温度低于 297℃ 时,产生 H₂O 与 CO₂ 并释放;然后在 297 ~ 400℃,溴化阻燃剂分解产生 HBr 和溴化芳烃;最后在温度大于 400℃ 时,树脂分解并且形成碳^[27]。对聚合物的解聚与分解来说高温高压水是一种优良的反应媒介,它既作为反应物又作为溶剂,能够在没有催化剂的条件下轻松将溴化阻燃剂降解为小分子单体^[28]。在次临界水中的离子积常数要高于在常温常压水中,意味着在次临界状态下,水可以作为酸/碱催化剂前体;在超临界状态下,水具有较高的活性且由于此时的介电常数较低,使有机分子与气体可以溶解^[29]。因此相对于传统的热降解过程,水热状态下降解溴化阻燃剂的温度要低很多。溴化阻燃剂的主要降解产物是油,油的颜色随着温度的升高逐渐由无色变为黄色最后变为棕色。利用 GC/MS 对油的成分分析,不同温度下油的主要成分如表 1 所示^[12]。

表 1 不同温度下油的主要成分(相对峰面积) %

组成	250℃	300℃	350℃	400℃
苯酚	83.3	71	56.4	58.5
4-异丙基苯酚	7.6	21.9	22.6	21.7
2-溴苯酚	5.2	—	—	—
2-甲基苯酚	—	—	5.5	5.7
2-甲基苯并呋喃	—	—	4.8	5.2
9-十八烯酰胺	0.8	4.7	2.7	1.9

在 250℃ 时,油的主要产物是苯酚和 4-异丙基苯酚,其相对峰面积分别为 83.3% 和 7.6%,此外液相中还有溴化物,主要成分是 2-溴苯酚,相对峰面积为 5.2%。当温度到达 300℃ 时,苯酚和 4-异丙基苯酚依旧是主要产物,但是苯酚的含量有所降低(71%),而 4-异丙基苯酚的含量提高至 21.9%,且此时在液相产物中已检测不到溴化物,说明此时有机溴已经分解完全,以 HBr 形式存在于水相中。在 350 ~ 400℃,苯酚与 4-异丙基苯酚仍为主要产物,苯酚相对峰面积降至 57% 左右,而 4-异丙基苯酚的相对峰面积则与 300℃ 时差不多,保持在 22%,并且在此温度范围下,检测出了更多的有机物如 2-甲基苯酚、2-甲基苯并呋喃等。利用离子色谱法测定不

同温度下溴在不同产物中的分布如表 2 所示^[21]。

表 2 不同温度下溴的分布规律(相对含量) %

温度/℃	固相	水相	油
200	100	0	0
250	59.29674	35.00829	5.69497
300	21.83779	78.04467	0.11754
350	6.63825	93.36175	0
400	2.26173	97.73827	0

由表 2 可知,200℃ 时,溴化阻燃剂不发生反应,待温度升高至 250℃ 时,溴化阻燃剂开始发生降解,有 35% 以 HBr 的形式存在于水相中,但并不能分解完全,仍有 5.6% 以有机溴的形式存在于油中,还有 59% 的溴化阻燃剂未分解。随着温度的升高,固相、油中溴量逐渐减少,而水相中的溴含量逐渐增大,直至反应温度升至 400℃ 时,约有 98% 的溴以 HBr 的形式存在于水相中,剩下的存在于固相中约 2.2%。

5 结论与展望

通过上述讨论可知,水热技术以其温和的反应条件和高效的降解效率在废弃印刷线路板的非金属回收工艺中发挥重要作用,并且将水热技术应用于工业应用具有较好的发展前景。有资料表明^[30],在印刷线路板的制备过程中,非金属材料将逐渐替代金属材料,使得非金属材料所占比重越来越大,而金属材料的使用量则越来越少,从经济效益的角度来看,非金属材料的回收再利用将变得很重要。但目前对于废印刷线路板水热技术的研究仍处于初步阶段,尚有许多不甚理解的地方,为此,对未来水热技术的研究方向提出以下几点建议。

(1) 在废弃线路板的回收过程中不仅要考虑经济指标,更要考虑环境影响,因此在制定工艺路线时,不应该只考虑贵重金属的回收,而应该提高整体的回收效益。

(2) 印刷线路板中含有的溴化阻燃剂是水热过程中影响水热产物的重要因素,有机溴化物的含量与水热产物的品质息息相关,因此对溴化阻燃剂在水热过程中的发展、控制和消除机理需要进一步研究。

(3) 在废印刷线路板的水热处理过程中,金属对树脂的降解有促进作用^[17],但金属在其中的具体作用,促进树脂降解反应的机理都不清楚,需要对其进一步研究。

参考文献

- [1] Herat S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment[J]. *The Environmentalist*, 2008, 28(4): 348 - 357.
- [2] Chi X, Martin Streicher-Porte, Mark Y L Wang, *et al.* Informal electronic waste recycling: A sector review with special focus on China [J]. *Waste Management*, 2011, 31(4): 731 - 742.
- [3] Richter H, Lorenz W, Bahadir M. Examination of organic and inorganic xenobiotics in equipped printed circuits [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(1/2): 169 - 179.
- [4] He Wenzhi, Li Guangming, Ma Xingfa, *et al.* WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 502 - 512.
- [5] Guo Jiuyong, Guo Jie, Xu Zhenming. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168(2/3): 567 - 590.
- [6] Guo Jie, Li Jia, Rao Qunli, *et al.* Phenolic molding compound filled with nonmetals of waste PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 624 - 628.
- [7] Yamawaki T. The gasification recycling technology of plastics WEEE containing brominated flame retardants [J]. *Fire and Materials*, 2003, 27(6): 315 - 319.
- [8] 王俊飒. 超临界水在废水处理中的应用 [J]. *山西科技*, 2015, 30(1): 84 - 86.
- [9] 施达彬, 尹凤福, 刘振宇, 等. 废旧印刷电路板资源化技术 [J]. *中国科技信息*, 2006, (4): 22 - 23.
- [10] Matsumoto Y, Oshima Y. Au and Cu recovery from printed boards by decomposition of epoxy resin in supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 95: 462 - 467.
- [11] Xiu F R, Zhang F S. Recovery of copper and lead from waste printed circuit boards by supercritical water oxidation combined with electrokinetic process [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 165(1/2/3): 1002 - 1007.
- [12] Xing M, Zhang F S. Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 131 - 136.
- [13] Xiu F R, Qi Y, Zhang F S. Co-treatment of waste printed circuit boards and polyvinyl chloride by subcritical water oxidation: Removal of brominated flame retardants and recovery of Cu and Pb [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 242 - 249.
- [14] 殷进, 李光明, 贺文智, 等. 废弃印刷线路板中环氧树脂的水热降解研究 [J]. *广州化工*, 2013, 40(22): 1 - 5.
- [15] Chien Yi-Chi, Wang H Paul, Lin Kuen-Song, *et al.* Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water [J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4279 - 4283.
- [16] Wang Y, Zhang F S. Degradation of brominated flame retardant in computer housing plastic by supercritical fluids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205: 156 - 163.
- [17] Li K, Xu Z. Application of supercritical water to decompose brominated epoxy resin and environmental friendly recovery of metals from waste memory module [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(3): 1761 - 1767.
- [18] Marrone P A, Hong G T. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 51(2): 83 - 103.
- [19] 徐敏, 李光明, 关杰, 等. 邻溴苯酚在高温碱水中的脱溴和降解动力学研究 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2010, 27(4): 272 - 277.
- [20] Fromonteil C, Bardelle P, Cansell F. Hydrolysis and oxidation of an epoxy resin in sub- and supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 922 - 925.
- [21] Xing M, Zhang F. A novel process for detoxification of BERs in waste PCBs [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 491 - 494.
- [22] Yin Jin, Li Guangming, He Wenzhi, *et al.* Hydrothermal decomposition of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 131 - 136.
- [23] 王彦民, 张付申. 超/亚临界水中四溴双酚 A 的脱溴降解特性研究 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(1): 285 - 291.
- [24] Kuiper R V, Brandhof E J van den, Leonards P E G, *et al.* Toxicity of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in zebrafish (*Danio rerio*) in a partial life-cycle test [J]. *Archives of Toxicology*, 2007, 81(1): 1 - 9.
- [25] Jansson B, Asplund L, Olsson M. Brominated flame retardants—ubiquitous environmental pollutants? [J]. *Chemosphere*, 1987, 16(10): 2343 - 2349.
- [26] Mariussen E, Fonnum F. The effect of brominated flame retardants on neurotransmitter uptake into rat brain synaptosomes and vesicles [J]. *Neurochemistry International*, 2003, 43(4): 533 - 542.
- [27] Li Jinhui, Duan Huabo, Yu Keli, *et al.* Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010, 54(11): 810 - 815.
- [28] Broell D, Kaul C, Kramer A, *et al.* Chemistry in supercritical water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(20): 2998 - 3014.
- [29] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 39(3): 362 - 380.
- [30] 梁新宇. 废弃电子线路板中湿法回收金的实验研究 [D]. 上海: 东华大学, 2007. ■