

ASZM型防护用浸渍活性炭中金属组分形成机制及其对防护性能的影响

曹卓^{1,2*}, 王雅男^{1,2}, 薛燕^{1,2}, 赵婷^{1,2}, 武越^{1,2}, 金彦任^{1,2}

(1.山西新华防化装备研究院有限公司, 山西太原 030008;
2.滤毒与净化材料山西省重点实验室, 山西太原 030008)

摘要:采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)分析技术,明确了各金属活性组分铜、钼、锌、银在ASZM型浸渍活性炭中的具体存在形式,分析了干燥处理过程中活性炭表面官能团对各金属组分的还原情况,指明了干燥处理温度升高会增大活性炭表面官能团对铜组分的还原程度,进而降低浸渍炭的防护性能,为ASZM型防护浸渍活性炭的性能提升和广谱、高效浸渍活性炭的创新提供一定的理论指导。

关键词:ASZM型浸渍活性炭;金属活性组分;干燥处理;还原机制

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0229-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.042

Formation mechanism of metal components in ASZM-type impregnated activated carbon for protection and their influences on protection capabilities

CAO Zhuo^{1,2*}, WANG Ya-nan^{1,2}, XUE Yan^{1,2}, ZHAO Ting^{1,2}, WU Yue^{1,2}, JIN Yan-ren^{1,2}

(1. Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030008, China;
2. Shanxi Provincial Key Laboratory of Filtration and Purification Materials, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Specific existence forms of active metal components, such as copper, molybdenum, zinc and silver, in ASZM-type impregnated activated carbon are determined via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The reduction of various metal components by functional groups on the surface of activated carbon during the drying process is analyzed. It is clarified that the higher drying temperature will rise the reduction degree of copper components by the surface functional groups of activated carbon, and further reduce the protective properties of impregnated activated carbon, which provides a theoretical basis for improving the performance of ASZM-type impregnated activated carbon and innovating the development of broad-spectrum and efficient impregnated activated carbon.

Key words: ASZM-type impregnated activated carbon; active metal components; drying process; reduction mechanism

在第二次世界大战中,为了满足对大多数毒剂的防护需求,各国成功研制了以铜(A)、银(S)、铬(C)为活性组分的ASC型浸渍活性炭。应用初期,该类型活性炭满足了当时的防护要求,但ASC型浸渍活性炭组分中含有强氧化性和致癌性的六价铬,长期使用会损害人的身体健康,造成不可逆损伤^[1-3]。因此,无铬的ASZM型浸渍活性炭应运而生,逐渐成为目前世界各国配装最多的军用防护浸渍炭^[4-5]。ASZM型防护用浸渍活性炭采用优质椰壳活性炭作为载体材料,通过浸渍含铜(A)、银(S)、锌(Z)、钼(M)等活性组分的前驱体溶液,经干燥处理制备而成。该类型浸渍炭对氯乙烷、氢氰酸、氯化氰等毒剂均有较好的防护能力^[6-8],已经广泛应用于防毒面具与集体防护系统中。

目前,已有研究者对浸渍活性炭中活性组分的存在形式和其对毒剂的防护机理开展了部分研究。

Xu等^[9]采用氯化铜制备负载铜的浸渍活性炭,发现活性炭表面和内部孔隙结构中铜元素以氧化铜和氧化亚铜的形式存在,二价铜离子可以增加活性炭表面对于苯的吸附位点,Cu²⁺中的d轨道也可以与苯分子的π键发生络合反应,从而增强其对气态苯分子的吸附能力。Tong等^[10]对钼盐浸渍改性的活性炭进行表征分析发现,在活性炭中钼以六价的三氧化钼形式存在,可以通过活化苯环上的C—H键来增大对苯的吸附性能,同时,酸性含氧官能团含量的降低可以辅助苯的吸附过程。Wu等^[11]研究了浸渍活性炭对毒剂的防护机理:浸渍活性炭可以依靠其具有的表面力场来对HCN和CNCl等化学毒剂进行吸附,由于这些化学毒剂是带有孤对电子的极性物质,可以与活性炭表面的铜、铬离子(原子)发生化学反应,该反应生成的配位化合物可以对毒剂发生催化降解。

收稿日期:2024-01-11;修回日期:2024-03-23

作者简介:曹卓(1994-),男,硕士,工程师,研究方向为炭基防护材料技术,通讯联系人,cao443181@126.com。

上述研究工作的进行,使得研究者们对浸渍活性炭中组分转变及其防护机制有了初步认识,为浸渍活性炭在防护领域的应用提供了有效的理论支撑。然而,随着研究的深入,因各方所用浸渍活性炭的组成、制备工艺与 ASZM 型防护用浸渍活性炭存在很大差别,使得浸渍活性炭中各金属活性组分的具体存在形式发生变化,由此带来防护性能的差异。因此,明确 ASZM 型浸渍炭中活性组分的转化机制及其对防护性能的影响因素,对于保持其防护性能的稳定和提高其防护功效具有重要意义^[12]。

基于此,本文重点开展了各金属活性组分在浸渍活性炭中的具体存在形式研究,分析其形成转化过程;同时结合该型浸渍活性炭对典型毒剂氢氰酸和氯化氰防护性能的变化,明确干燥处理温度对活性组分还原转化和浸渍活性炭防护性能的影响,以期对浸渍活性炭的性能提升和广谱、高效浸渍炭催化剂的创新发展提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂

椰壳活性炭,山西新华防化装备研究院有限公司自制;碱式碳酸铜、四水合钼酸铵、碱式碳酸锌、硝酸银、氨水、碳酸氢铵、无水乙醇,均为分析纯,国药化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 前驱体溶液的制备

按照一定配比将碳酸氢铵、碱式碳酸铜、四水合钼酸铵、碱式碳酸锌和硝酸银缓慢加入到一定体积的氨水溶液中,于 60℃ 下持续搅拌 1 h 至完全溶解,得到 ASZM 型浸渍活性炭制备过程中的前驱体溶液。随后,按照一定配比将碳酸氢铵缓慢加入到一定体积的氨水溶液中,搅拌均匀后分别单独加入碱式碳酸铜、四水合钼酸铵、碱式碳酸锌或硝酸银,于 60℃ 下持续搅拌至完全溶解,得到单金属活性组分的前驱体溶液。将未添加任何金属组分的溶液样品作为对照样。

1.3 浸渍活性炭的制备

按 1.2 中所述方法,将配制好的单金属和 ASZM 型浸渍活性炭的前驱体溶液分别加入到一定量的椰壳活性炭中,迅速搅拌至均匀。放置 2 h 后,将上述混合物转移至沸腾干燥炉中进行干燥处理,干燥温度设置为 140℃,时间设置为 30 min。为了便于识别,将单金属组分负载样品分别标记为 AC-Cu、AC-Mo、AC-Zn、AC-Ag 和 AC-NH₄HCO₃ (对照样)。

为了考察干燥处理温度的影响,对 ASZM 型浸渍活性炭进行不同干燥温度的处理,干燥温度分别设置为 100℃、140℃ 和 180℃,干燥处理时间均为 30 min,制备得到的浸渍活性炭样品分别标记为 AC-100、AC-140 和 AC-180。

2 表征与测试

扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)测试:采用日本 Hitachi 公司 Regulus 8100 场发射扫描电镜,并与德国布鲁克 Quantax 能谱仪(型号:XFlash 6160)联用,用于观察浸渍活性炭试样的表面形貌与元素分布情况。

X 射线光电子能谱(XPS)测试:采用美国物理电子公司的 X 射线光电子能谱仪(型号:PHI5700),表征浸渍炭样品表面的元素组成及其化学态。

浸渍活性炭样品防护性能测试:对浸渍活性炭样品进行氢氰酸和氯化氰防护性能测试,测试条件详见国军标 GJB 6239—2008^[13]。

3 结果与讨论

3.1 浸渍活性炭中金属活性组分的存在形式及转化过程分析

载体活性炭经前驱体溶液充分浸润后,在一定条件下(温度、系统压力等)经过干燥处理即可制备得到浸渍活性炭。在干燥处理过程中,相应金属的氨络合物会分解转化为具有反应活性的物质,沉积遗留在活性炭表面及孔道内。ASZM 型防护用浸渍活性炭的表面形貌及 EDS 元素分析如图 1 所示。

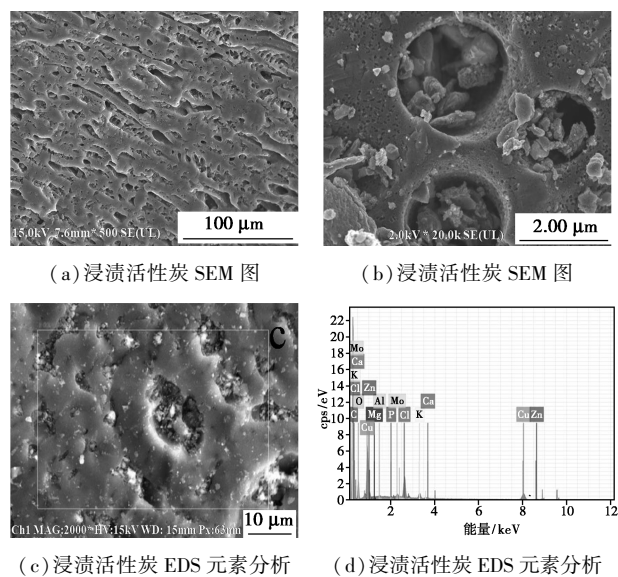


图 1 ASZM 型浸渍活性炭的表面形貌及 EDS 分析
浸渍活性炭的表面及孔隙中分布着形状、尺寸

不一的微小颗粒,在一定程度上会对活性炭表面及内部的孔隙结构造成阻塞[图1(a)和1(b)]。通过对选定区域进行元素分析可知,浸渍活性炭表面负载物中铜元素占比为17.2%,锌元素占比为1.23%,钼元素占比为1.07%[图1(c)和1(d)]。表明经溶液浸渍、干燥后,活性组分成功负载到活性炭表面及孔隙结构中^[14],铜元素组分的添加量最高,是该型浸渍活性炭的主要活性组分,而锌和钼元素组分的添加量较低,起辅助作用。由于银元素组分的添加量极低,所以元素分析未测出银元素的存在。因此,为了分析各金属活性组分在干燥处理过程中的转化机制,制备了单金属活性组分负载的浸渍活性炭样品,以便于研究各金属活性组分在浸渍活性炭中的存在形式和在干燥处理阶段的转化机制。

在研究过程中发现,当前工艺条件下制备的ASZM型浸渍活性炭中各金属活性组分的结晶度低、晶粒尺寸小,且在活性炭上高度分散,难以通过X射线衍射手段进行分析。因此,采用X射线光电子能谱(XPS)技术对不同单金属负载的浸渍活性炭样品进行分析。单金属负载浸渍炭样品的XPS谱图见图2。

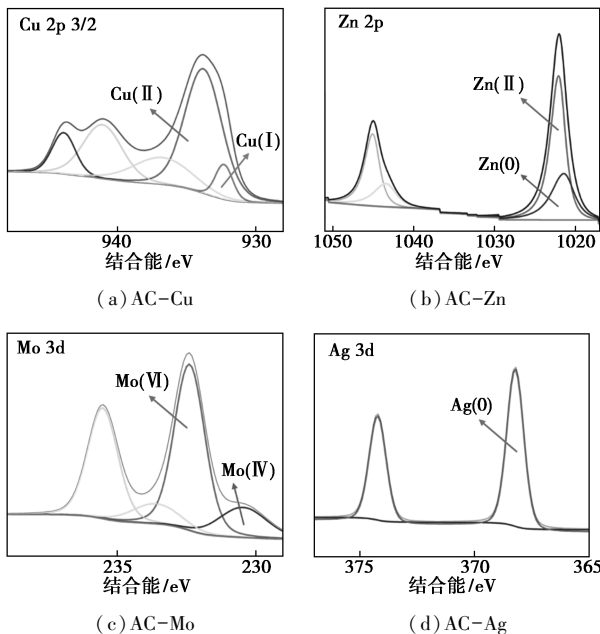
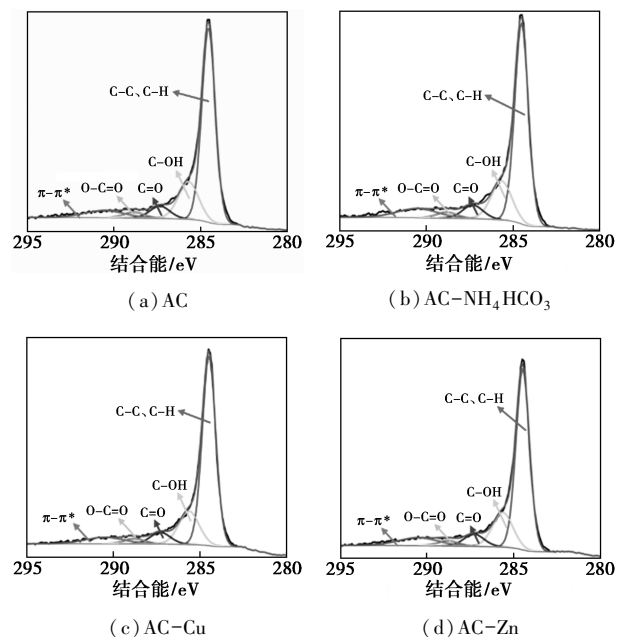


图2 单金属负载浸渍炭样品的XPS谱图

对于单独负载铜元素的浸渍炭样品,其Cu 2p谱峰[图2(a)]有明显的卫星峰信号,说明样品中存在二价态的Cu(II);与铜的标准物质谱峰对比,测试谱图与氧化铜具有较高的相似度。对Cu 2p 3/2部分进行拟合,通过定量分析得出CuO和Cu₂O

所占比例分别为90.3%和9.7%,说明在干燥处理过程中有部分CuO被还原为Cu₂O^[15],形成二者共存的活性组分体系。在单组分负载锌元素的浸渍活性炭样品的Zn 2p谱中[图2(b)],其Zn 2p 3/2的结合能位置分别为1022.1 eV和1021.4 eV,对应于ZnO和单质Zn。通过拟合峰面积定量关系,可得ZnO与Zn占比分别为67.5%和32.5%,说明在干燥处理过程中锌元素组分同样发生了部分还原。在单独负载钼元素组分的Mo 3d谱图中[图2(c)],存在位于232.4 eV处的Mo 3d 5/2(VI)和位于235.5 eV处的Mo 3d 5/2(IV)。钼酸铵的Mo 3d 5/2结合能为232.5±0.2 eV,低价Mo(IV)组分的出现说明部分钼组分发生了还原,通过拟合峰面积可得出Mo(VI)与Mo(IV)占比分别为79.1%和20.9%。钼酸铵的热分解研究表明,只有当温度高于300℃时,才会发生钼物种向氧化钼(MoO₃)的相转变^[16]。由此判断,在干燥处理过程中钼酸铵并未发生热分解,但有少部分被还原为四价态的Mo(IV)组分。在单独负载银的浸渍炭的Ag 3d谱中[图2(d)],银元素在368.2 eV和374.2 eV处的峰对应于Ag 3d 5/2及Ag 3d 3/2,这是由于自旋-轨道耦合能级分裂所致,分裂能量间距为6 eV,对应于单质银^[17],说明在干燥处理过程中硝酸银氨分解转化,被还原为单质银。综上所述,各金属活性组分在干燥处理过程中均发生了不同程度的还原,但仍需要对其还原机制做进一步明确。

载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品的C 1s精细谱图见图3,拟合分析结果见表1。



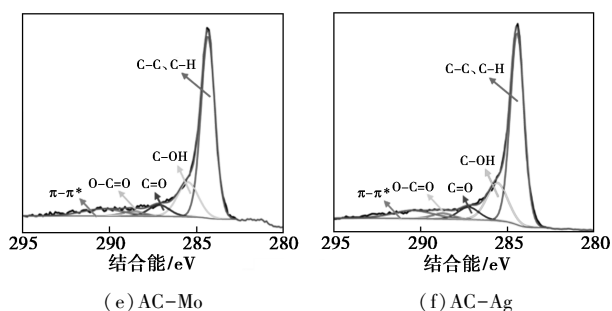


图 3 载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品的 C 1s 精细谱图

表 1 载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品 C 1s 谱拟合分析结果

样品号	C(I)	C(II)	C(III)	C(IV)	C(V)	%
AC	62.79	20.31	8.18	2.46	6.26	
AC-NH ₄ HCO ₃	61.41	20.52	7.45	2.87	7.75	
AC-Cu	66.49	16.59	6.19	3.84	6.89	
AC-Zn	63.85	17.39	6.46	3.78	8.52	
AC-Mo	64.94	17.54	6.15	3.70	7.67	
AC-Ag	64.99	16.92	6.18	3.85	8.06	

由图 3 及表 1 发现,载体活性炭及各浸渍炭样品中均存在 5 种碳组分^[18],按结合能由高到低分别为 C(V)(石墨层间 π 键的伴随峰)(290.4 eV)、C(IV)(O—C=O)(288.7 eV)、C(III)(C=O)(287.2 eV)、C(II)(C—OH 及 C—O—C)(285.6 eV)和 C(I)(C—C 及 C—H)(284.4 eV)^[19-20]。在负载单金属活性组分后,浸渍炭表面 C(II)和 C(III)含量下降,C(I)和 C(IV)组分含量升高,说明在干燥处理过程中金属活性组分可能被活性炭表面具有还原性的含氧官能团还原,从而形成部分低价态组分^[21]。

载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品的 O 1s 谱如图 4 所示。

载体活性炭中只有 2 种含氧物种,分别为 O(I)(533.2 eV)和 O(II)(531.9 eV);结合表面

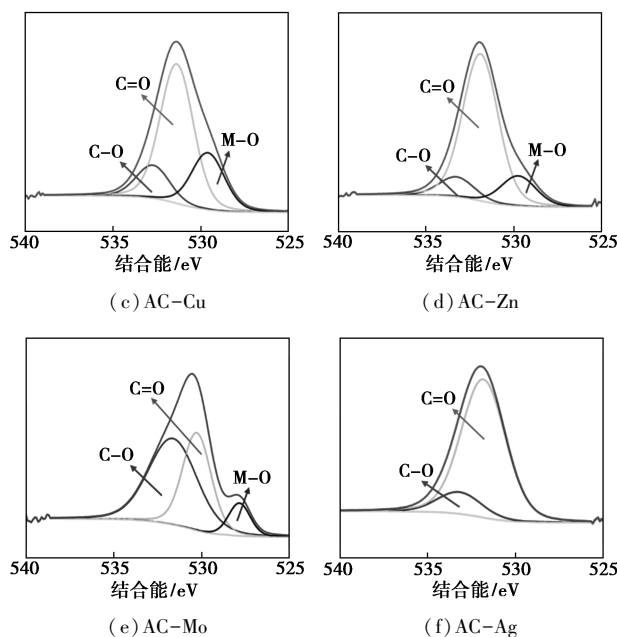
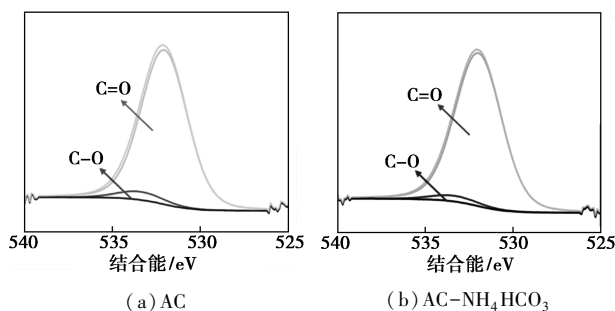


图 4 载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品的 O 1s 精细谱图

碳物种组成,其分别归属于 C=O 和 C—O。在负载金属组分铜、锌、钼后,O 1s 谱中均出现了 O(III),其对应于金属-氧之间的结合键;而负载银的样品其 O 1s 谱中未出现金属-氧的结合峰,这也印证了经过干燥处理后,浸渍炭中铜、锌、钼为氧化结合物形态,而银组分以单质形式存在,其相对含量对比见表 2。

表 2 载体活性炭及各单金属负载浸渍炭样品 O 1s 谱拟合分析结果

样品号	O(I)	O(II)	O(III)	%
AC	5.03	94.97	0	
AC-NH ₄ HCO ₃	3.59	96.41	0	
AC-Cu	14.41	60.78	24.81	
AC-Zn	10.09	74.71	15.20	
AC-Mo	54.40	36.36	9.24	
AC-Ag	13.59	86.41	0	

此外,负载有各金属组分的浸渍活性炭表面 O(I)含量大幅升高,O(II)含量大幅下降,同样说明了活性炭表面的部分含量官能团被氧化,可能是部分金属组分发生还原的内在原因。

综合以上分析,明确了各金属活性组分在 ASZM 型浸渍活性炭制备过程中的形成转化机制,转化机制示意图如图 5 所示。

铜、锌、银原料溶解于前驱体溶液中形成相应的

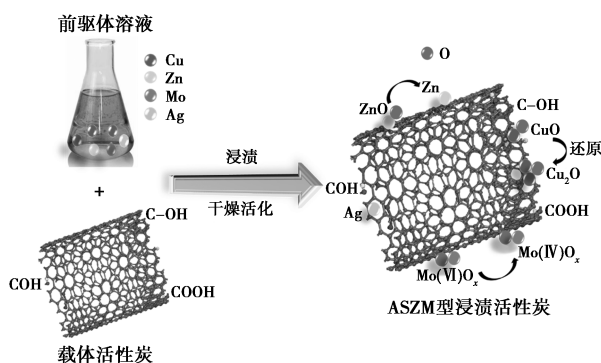


图 5 ASZM 型浸渍活性炭中金属活性组分转化机制示意图

氨络合物,而钼酸铵不发生变化;在之后的干燥处理过程中,钼酸铵由于分解温度高不发生热分解,而铜、锌、银对应的氨络合物分解转化为相应的氧化物,并在此过程中被活性炭表面具有还原性的含氧官能团部分还原至低价态组分,最终形成 CuO、Cu₂O、ZnO、Zn、Mo(VI)、Mo(IV)和 Ag 共存的活性组分体系。

3.2 干燥处理温度对铜元素活性组分转化过程及浸渍活性炭防护性能的影响

干燥处理是 ASZM 型浸渍活性炭制备的重要步骤,在前述分析中各金属活性组分在干燥处理阶段均发生了不同程度的还原,其还原程度可能受到干燥处理温度的影响。基于此,本文还研究了干燥处理温度对铜元素组分还原程度的影响(铜元素组分为主活性组分,对毒剂的防护起主要作用);同时结合浸渍活性炭对氢氰酸和氯化氰防护时间的变化,明确了干燥处理温度对铜元素活性组分转化过程及浸渍活性炭防护性能的影响。

不同干燥温度条件下 ASZM 型浸渍活性炭的 Cu2p 谱如图 6 所示。

由图 6 可知,随着干燥温度从 100℃ 升高到 140℃,Cu 组分的相对含量变化很小;进一步升高到 180℃ 时,Cu₂O 比例从 8.30% 升高到 9.67%,说明在此范围内干燥处理温度的升高会增大活性炭或其表面官能团对铜组分的还原度^[22-23]。从其防护性

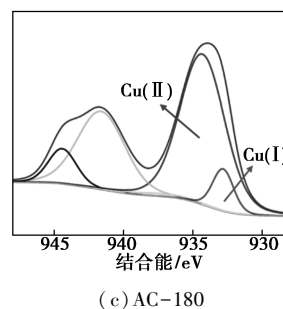


图 6 不同干燥处理温度下浸渍炭样品的 Cu2p 精细谱图

能的影响来看,CuO/Cu₂O 间组分比例的变化并不会影响氢氰酸(HCN)的防护时间,但会对氯化氰(CNCl)的防护性能产生影响。这是由于浸渍活性炭对 HCN 的防护主要有赖于其上所负载的碱金属氧化物与 HCN 的酸碱中和反应,而对 CNCl 的防护则有赖于特殊结构氧化物的催化水解。

不同干燥温度条件下浸渍活性炭中铜组分含量及防护性能变化见表 3。

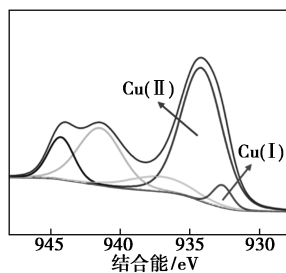
表 3 不同干燥温度条件下浸渍活性炭中铜组分含量及防护性能变化

样品号	干燥温度/℃	CuO/%	Cu ₂ O/%	HCN 防护时间/min	CNCl 防护时间/min
AC-100	100	91.63	8.37	38	31
AC-140	140	91.70	8.30	36	32
AC-180	180	90.33	9.67	38	27

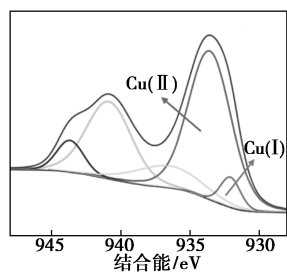
从表 3 中相关拟合分析结果来看,ASZM 型浸渍活性炭的干燥处理温度应控制在 100~140℃ 范围内,以保证相对较高的 CuO 含量,从而使其对氯化氰具有较高的防护能力。

4 结论

借助扫描电子显微分析和 X 射线光电子能谱表征,明确了 ASZM 型防护浸渍活性炭中各金属活性组分的存在形式和形成转化机制,表明铜、锌、钼、银元素组分在干燥处理过程中被活性炭表面具有还原性的含氧官能团部分还原,形成了氧化铜、氧化亚铜、氧化锌、锌、钼酸铵、四价钼氧化物、银的活性组分体系;同时,该型浸渍活性炭中的主活性组分氧化铜被还原的程度会随着干燥处理温度的升高而增大,从而降低 ASZM 型浸渍活性炭对氯化氰的防护性能,干燥处理温度应控制在 100~140℃ 范围内,以保证浸渍活性炭具有较高的防护性能。ASZM 型浸渍活性炭各金属活性组分形成机制及其对防护性能



(a) AC-100



(b) AC-140

的影响研究将为该型浸渍炭的性能提升和广谱、高效的浸渍炭催化剂创新发展提供理论基础。

参考文献

- [1] 尹维东, 乔惠贤, 栾志强. ASZM-TEDA 浸渍活性炭在化学防护器材中的应用 [C]. 2008 中国活性炭学术研讨会论文集, 2008: 157-159.
- [2] Kibong K, Olga G T, David A A, *et al.* Destruction and detection of chemical warfare agents [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(9): 5345-5403.
- [3] Hincal F, Erkekoglu P. Toxic industrial chemicals (TICs)-chemical warfare without chemical weapons [J]. *Scientific Review*, 2006, 31(4): 220-228.
- [4] Lodewyckx P. Adsorption of chemical warfare agents [M]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006: 475-528.
- [5] Krishnan P N, Katz S A, Birenzve A, *et al.* The role of chromium in ASC wheatleyite [J]. *Carbon*, 1988, 26(6): 914.
- [6] Lata S, Singh P K, Samadder S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(4): 1461-1478.
- [7] 王馨博, 苏茹月, 栗丽, 等. 铅基金属-有机骨架呼吸道防护材料研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(23): 23121-23130.
- [8] 崔洪, 金彦任, 韩万飞. 防护浸渍炭的再生和资源化利用 [J]. *化工环保*, 2021, 41(4): 410-417.
- [9] 徐州, 李伟, 刘守新. 载铜活性炭的制备及其气相苯吸附性能的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2022, 42(3): 1-9.
- [10] 佟国宾, 徐州, 李伟. 载钼活性炭的制备、表征及其苯吸附性能 [J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(3): 33-40.
- [11] 吴宁安, 蒲大全. 防化滤毒用浸渍活性炭的防护原理 [J]. *当代化工研究*, 2019, 14: 35-36.
- [12] 黄振兴. 活性炭技术基础 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 449-455.
- [13] 中国人民解放军总装备部陆军装备科研订购部. GJB 6239—2008 军用活性炭和浸渍活性炭通用规范 [S]. 北京: 总装备部军标出版发行部, 2008.
- [14] Wang T, Zhang X X, Zhu X J, *et al.* Hierarchical CuO@ZnCo LDH hetero structured nanowire array toward enhanced water oxidation electrocatalysis [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(9): 5359-5362.
- [15] Bridgette J D, Khadar D, Anthony J S, *et al.* The solvation of Cu²⁺ with gas-phase clusters of water and ammonia [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(24): 5158-5165.
- [16] 朱伯仲, 林钰, 尚雪亚, 等. 钼酸铵的热分解机理研究 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1997, 33(3): 72-76.
- [17] Li Y Y, Ding Y. Porous AgCl/Ag nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3175-3179.
- [18] 冒爱琴, 王华, 谈玲华, 等. 活性炭表面官能团表征进展 [J]. *应用化工*, 2011, 40(7): 1266-1270.
- [19] Jansen R J J, Bekkum H Van. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon [J]. *Carbon*, 1995, 33(8): 1021-1027.
- [20] Wang S B, Zhu Z H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(2): 306-314.
- [21] Qiao W M, Song Y, Seong H Y, *et al.* Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures [J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(3): 198-204.
- [22] Grunwaldt J D, Atamny F, Gobel U, *et al.* Preparation of thin silver films on mica studied by XRD and AFM [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 99(4): 353-359.
- [23] Liu S W, Huang W O, Chen S G, *et al.* Synthesis of X-ray amorphous silver nanoparticles by the pulse sonoelectrochemical method [J]. *Journal of Non-Crystall Solids*, 2001, 283(1-3): 231-236. ■

(上接第 228 页)

参考文献

- [1] 马双忱, 陈嘉宁, 万忠诚, 等. 高盐脱硫废水水泥化固定技术的研究现状与发展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 4275-4283.
- [2] 熊日华, 何灿, 马瑞, 等. 高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析 [J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(9): 42-48.
- [3] 王靖宇, 陈成, 高志刚, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术路线选择分析 [J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 44-49.
- [4] 何灿, 刘兆峰, 熊日华. 膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 42-45, 50.
- [5] 李静, 鲍东杰, 田云阁, 等. 磁混凝处理垃圾渗滤液的絮凝效果与絮凝机理研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(5): 57-61, 66.
- [6] 徐应星, 徐峰, 金志伟, 等. 一体化高效澄清法处理脱硫废水的实验研究 [J]. *当代化工*, 2023, 52(1): 44-49.
- [7] 刘楚玉, 黄自力, 袁晨光, 等. 磁分离技术在水处理中的应用 [J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 72-76.
- [8] 王磊, 俞健, 张敏君. AA/RPIR+磁混凝工艺在城市污水处理厂扩能改造中的应用 [J]. *净水技术*, 2023, 42(12): 154-161.
- [9] 钟克师, 徐少华, 王俊, 等. 磁混凝沉淀技术在印染废水深度处理中的应用 [J]. *印染*, 2023, 49(11): 74-76, 80.
- [10] 房燕, 贾伯林, 朱忠华, 等. 磁混凝技术在造纸废水处理厂气浮池改造中的工程应用 [J]. *广东化工*, 2022, 49(24): 183-186. ■