

磺酰胺插层水滑石阻滞垃圾焚烧氯苯生成的研究

李杨, 李静, 李文涛*

(深圳信息职业技术学院交通与环境学院, 广东深圳518172)

摘要:以钙铝水滑石材料为基体,采用层间与层板调控技术制备了含硫、氮和羟基多功能基团的磺酰胺插层水滑石(*N,S*-LDH)抑制剂,用来阻滞二噁英前驱物氯苯的生成。抑制实验研究表明,*N,S*-LDH抑制剂对氯苯生成有明显的阻滞作用。惰性气氛下,*N,S*-LDH抑制剂可抑制90%以上氯苯,抑制作用主要是羟基活性基团起作用;空气气氛下,*N,S*-LDH抑制剂可抑制40%以上氯苯,硫和氮官能团起重要作用。

关键词:垃圾焚烧;抑制剂;二噁英;水滑石;氯苯

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0215-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.040

Sulfonamide intercalated LDH as an inhibitor for chlorobenzene formation during municipal solid waste incineration

Li Yang, Li Jing, Li Wen-tao*

(Institute of Traffic and Environment, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China)

Abstract: The emission of toxic dioxin during MSW incineration has attracted much attention. The usage of inhibitors can effectively block the formation of dioxin during MSW incineration. Thus, in this project, a sulfonamide compound is intercalated into Ca-Al layered double hydroxide (LDH) to produce a novel inhibitor (*N,S*-LDH) for blocking formation of chlorobenzene, which has sulfur-containing, nitrogen-containing and hydroxyl-containing functional groups in its structure. It is shown by inhibition experiments that *N,S*-LDH inhibitor has significant inhibition effect on chlorobenzene formation. Under inert atmosphere, *N,S*-LDH inhibitor is able to inhibit more than 90% of chlorine-containing benzene, mainly due to its hydroxyl active group. Under air atmosphere, *N,S*-LDH inhibitor can inhibit more than 60% of chlorine-containing benzenes, in which the sulfur-containing and nitrogen-containing functional groups play an important role. Therefore, this study is of great significance for the development of highly effective and inexpensive dioxin inhibitor.

Key words: MSW incineration; inhibitor; dioxin; layered double hydroxide; chlorobenzene

焚烧作为我国生活垃圾处理的重要方式在于其具有减容、减量和能量回收等显著优点,但存在的二次污染问题及其引发的“邻避效应”,使二噁英类物质的排放控制备受关注^[1-2],例如,2014年施行的《生活垃圾焚烧控制标准》(GB 18485—2014)^[3]与2001年修订版本(GB 18485—2001)^[4]相比,二噁英的排放限值从1.0 ng-TEQ/m³降低至0.1 ng-TEQ/m³。为满足排放要求,我国生活垃圾焚烧厂在改进烟气处理设备设施的同时,采用更先进的烟气处理工艺,在一定程度上降低了生活垃圾焚烧尾气中二噁英类物质的排放量^[5]。但是,末端控制还未能从根本上解决二噁英类物质的排放问题。由此,过程阻滞即阻滞二噁英类物质生成,取代末端控制成为解决二噁英类物质排放问题的研究热点^[6]。

添加抑制剂阻断二噁英前驱物生成途径,是阻滞二噁英类物质生成的重要方式^[7]。抑制剂中的功能基团可先于飞灰表面未燃尽的碳原子与含氯气体(HCl或Cl₂)或高活性重金属氯化物(如CuCl₂、FeCl₃等)发生反应,阻断二噁英前驱物(如氯苯、氯酚等)的生成途径,从而实现二噁英类物质生成的阻滞^[8-10]。

传统的抑制方式是添加碱金属氧化物,如氧化钙等,但抑制效能较低^[11]。近年来,研究发现含硫氮的功能基团对阻断二噁英前驱物生成途径有更强的效果。因此,开发了多种含氮和硫功能基团的抑制剂(如硫代硫酸铵、硫酸铵、硫脲等^[12]),这类抑制剂具有调控含氯气体和高活性重金属氯化物转化的双重功能。一方面,与含硫抑制剂抑制机制相似,

收稿日期:2024-05-21;修回日期:2024-12-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51808132);深圳市高等院校稳定支持计划项目(20220820003755001)

作者简介:李杨(1987-),男,博士,讲师,研究方向为环境功能材料的制备与应用,linziyi-ly@163.com;李文涛(1986-),男,博士,讲师,研究方向为污染物的处理与防治,通讯联系人,liwentao318@126.com。

含氮硫基团中的含氮基团可将 CuCl_2 转化为 Cu_2S 、 CuSO_4 和 CuO ^[13]; 另一方面, 与含氮抑制剂阻滞机制相似, 含氮硫抑制剂可分解 NH_3 捕集含氯气体^[13]。由阻滞机制可知, 含羟基基团与含硫氮基团存在协同阻滞作用。但是, 同时含硫、氮和羟基多功能基团抑制剂制备的研究鲜见报道。

水滑石材料是由多种化合物插层组装的超分子材料^[13-15], 其基本结构式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 代表二价金属离子, 包括 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等; M^{3+} 代表三价金属离子, 包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等; A^{n-} 代表简单阴离子或复杂阴离子基团等。单元层板中的 M^{2+} 被 M^{3+} 替代, 产生结构正电荷, 引入阴离子进入结构单元层间平衡结构正电荷。水滑石拥有层间阴离子种类的可调性和羟基结构, 为含氮、硫和羟基多功能基团抑制剂的制备提供了可能^[16-18]。此外, 在一定温度下, 水滑石的层板断裂, 双金属氢氧化物结构向双金属氧化物结构转化。

本研究以钙铝基水滑石 (LDH) 材料为基体, 采用层间与层板调控技术, 制备磺酰胺插层的钙铝型水滑石 (*N,S*-LDH) 抑制剂, 并将其用于阻滞垃圾焚烧过程氯苯的生成, 研究不同抑制剂和气氛对阻滞效果的影响, 探讨阻滞剂的抑制机理, 为固体废物焚烧过程二噁英类物质污染控制的研究拓宽思路。

1 实验部分

1.1 主要仪器

OTF-1200X-S 型管式炉 (合肥科晶材料技术有限公司); 7890B-5977B 型气相色谱质谱联用仪 (GC-MS, 美国安捷伦科技公司); Smartlap 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司); Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, 美国赛默飞世尔科技公司); TG209F3 型热重分析仪 (TG, 德国耐驰公司); UNICUBE 型元素分析仪 (EA, 德国艾利蒙塔公司)。

1.2 实验装置

焚烧实验采用管式炉为反应装置, 该装置由载气系统、管式炉 (内径 25 mm×400 mm)、烟气吸收系统 3 部分组成, 烟气采用 XAD-II 型吸收树脂 (20~60 mesh, 美国西格玛奥德里奇公司) 吸收, 该反应装置可以收集到固体废物焚烧后的两种产物 (底灰和烟气)。

1.3 实验试剂

活性炭 (AC, 80 mesh)、 SiO_2 、KCl、 CuCl_2 、NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 美国西格玛奥德里奇公司; 磺酰胺, 上海麦克林生化科技股份有限

公司。除活性炭外, 所用试剂均为分析纯。

2 实验方法

2.1 实验工况

反应物料为 2 g 模拟飞灰。模拟飞灰组成为: 活性炭作模拟飞灰的碳源, 需先在 600℃ 氮气气氛 2 h 下去除有机物杂质备用; KCl 作模拟飞灰的氯源; SiO_2 作模拟飞灰的惰性基质; CuCl_2 作焚烧过程生成二噁英类物质的催化剂。模拟缺氧气氛和空气气氛, 采用氧气标准气和氮气标准气配制, 比例分别为 0% 和 21%, 每组实验前通氮气 30 min, 反应温度为 300℃, 反应时间为 30 min。具体实验工况见表 1。工况 1 不添加抑制剂, 简称生成实验; 工况 2~4 简称抑制实验, 其中, 工况 2 添加 LDH 抑制剂; 工况 3 添加 *N,S*-LDH 抑制剂; 工况 4 添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 抑制剂。

表 1 实验工况

工况	添加量/g				
	AC	KCl	CuCl_2	SiO_2	抑制剂
1	0.0600	0.3976	0.0084	1.5340	—
2	0.0600	0.3976	0.0084	1.5140	0.0200
3	0.0600	0.3976	0.0084	1.5140	0.0200
4	0.0600	0.3976	0.0084	1.5140	0.0200

2.2 *N,S*-LDH 抑制剂的制备

采用共沉淀法制备磺酰胺插层的 *N,S*-LDH。首先, 将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 和磺酰胺按摩尔比 2:1:4 溶于 200 mL 的去离子水, 并在搅拌过程中滴加 NaOH 溶液, 使 pH 达到 10 以上, 结晶保持 10 h, 最后用去离子水洗涤, 过滤后的固体在 65℃ 的烘箱烘干 24 h; 普通 LDH 抑制剂采用相同的方法制备。

2.3 测试方法

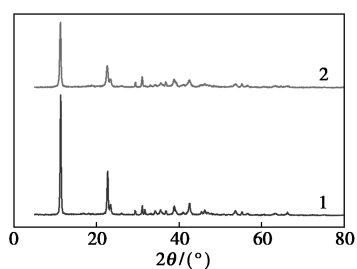
取粉末状样品 1.0 g 至反应管, 加入 10 mL 二氯甲烷, 密闭超声萃取 20 min, 静置待粉末沉底; 取上清液, 以 PTFE 滤膜过滤, 用 GC-MS 测试。按照中国国家标准《固定污染源废气氯苯类化合物的测定气相色谱法》(HJ 1079—2019) 中的测定分析氯苯类化合物, 设备检出限为 10 ng/mL, 低于此值显示 ND。

3 结果与分析

3.1 *N,S*-LDH 表征分析

3.1.1 XRD 和 FT-IR 分析

图 1 是 LDH 与 *N,S*-LDH 的 XRD 曲线。

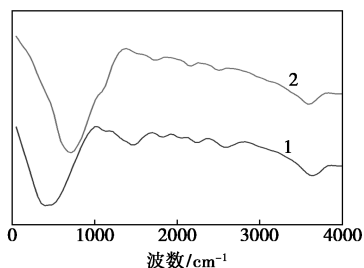
1—LDH;2—*N,S*-LDH图1 LDH与*N,S*-LDH的XRD曲线

如图1所示,在LDH中,11.4°、23.6°和31.2°处分别呈现出典型水滑石的(003)、(006)和(009)3个晶面的特征衍射峰^[19],这些峰值分别对应于水滑石结构的不同晶面。根据布拉格方程计算,得到LDH层板间距 d_{003} 为0.85 nm。

N,S-LDH图谱同样呈现出明显的水滑石特征衍射峰,表明其基本结构仍保留水滑石的特征。尽管磺酰胺插层到LDH中后,层板间距并未有显著变化,说明插层过程未明显改变层间距离,但衍射峰强度显著降低。这种衍射峰强度的降低表明,磺酰胺插层对水滑石晶型产生了一定影响,可能导致晶体内部某些无序度增加或晶体缺陷的引入,进而使得衍射峰的强度减弱。

3.1.2 FT-IR 分析

图2为LDH与*N,S*-LDH的FT-IR图。

1—LDH;2—*N,S*-LDH图2 LDH与*N,S*-LDH的FT-IR图

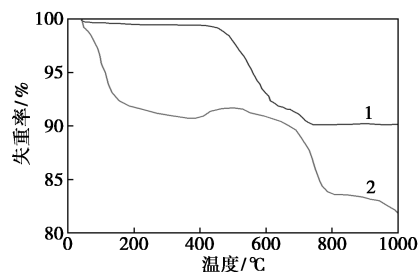
FT-IR图谱显示,LDH和*N,S*-LDH在3640 cm^{-1} 和3480 cm^{-1} 处均有吸收峰,归属于结构水中O—H的伸缩振动。在1620 cm^{-1} 处吸收峰对应层间水的振动。789 cm^{-1} 和532 cm^{-1} 处的吸收峰则归因于层板中金属氧的振动(Al—O和Al—OH)。

特别值得注意的是,*N,S*-LDH的谱图在1144 cm^{-1} 和1299 cm^{-1} 处出现了S=O的特征吸收峰,而在1402 cm^{-1} 处则出现了N—H的吸收峰^[20]。这些特征峰明确证明了磺酰胺的成功插层。这些新增吸收峰与磺酰胺分子中的磺酰基(—SO₂—)和氨

基(—NH—)相关,表明磺酰胺分子已成功嵌入到LDH的层间结构中。通过FT-IR表征,确认了磺酰胺在LDH中的插层,并揭示了其在层间的存在形式和相互作用。这些结果为*N,S*-LDH的成功合成提供了有力证据,进一步验证了磺酰胺插层对材料结构的影响。

3.1.3 TG 分析

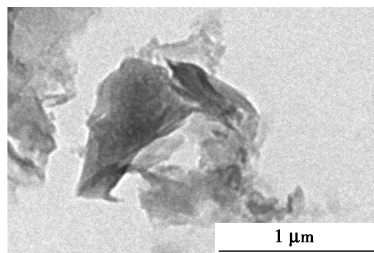
抑制剂的TG分析结果如图3所示。对于*N,S*-LDH,从TG曲线上可以观察到3个显著的失重平台。根据文献分析,147℃左右的失重对应于层间水的脱除。在238℃左右,磺酰胺插层开始相变吸热,随后在267℃处发生燃烧放热,并伴有少量失重。

1—LDH;2—*N,S*-LDH图3 LDH与*N,S*-LDH的TG图

随着温度进一步升高,TG曲线显示出持续的失重,这是由于LDH在高温下晶型转变和进一步分解引起的。高温下LDH的层板结构可能发生坍塌或重排,导致显著的失重。通过TG分析,揭示了*N,S*-LDH的热稳定性和分解步骤。

3.1.4 TEM 分析

由图4可见,*N,S*-LDH表现出块状结构,表面存在不同程度的交联现象,且晶粒尺寸相对较小。这种块状和交联的形貌表明磺酰胺插层对LDH的纳米结构有显著影响。TEM图像显示,*N,S*-LDH的晶粒尺寸较小,这可能是由于磺酰胺插层过程中对晶体生长的抑制作用所致。插层过程中,磺酰胺分子与LDH层板相互作用,限制了晶体的生长,导致较小的晶粒和不规则的形貌。

图4 *N,S*-LDH抑制剂的TEM图

3.1.5 EA 分析

抑制剂中氮和硫含量用元素分析仪进行分析。如表 2 所示,LDH 中少量的氮归因于制备过程中硝酸根的残留;而 *N,S*-LDH 中硫和氮的比例与磺酰胺的比例相近,进一步表明磺酰胺存在于 LDH 中。

表 2 LDH 和 *N,S*-LDH 中氮和硫的含量

名称	硫含量/%	氮含量/%
LDH	—	0.13
<i>N,S</i> -LDH	3.90	1.44

3.2 抑制剂对氯苯浓度的影响

氯苯的产生量和不同氯代数目的氯苯分布随温度变化情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出,不同温度下氯苯的产生量存在显著差异。在惰性气氛下,300℃ 时固相中氯苯的生成量可以达到 140 ng/g 左右,而温度上升到 350℃ 时,氯苯的生成量下降到 20 ng/g 以下。

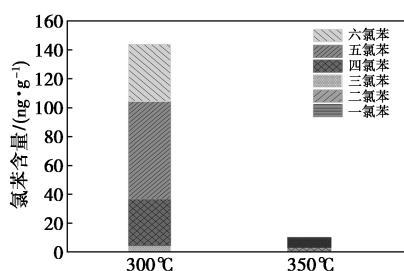


图 5 不同温度下氯苯生成总量分布

进一步分析氯苯分布模式可以发现,随着温度的变化,氯代苯的种类和相对含量也随之变化。在较低温度下,四氯苯、五氯苯和六氯苯比例均较高,而在较高温度下,六氯苯比例降低,四氯苯和五氯苯为主要产物。

不同氯代数目的氯苯分布随气氛变化情况如图 6 所示。结果显示,不同气氛下氯苯的分布模式存在差异。在 10% 和 21% 氧气两种气氛条件下,五氯苯的生成比例最高,分别为 38.4% 和 47.1%;六氯苯

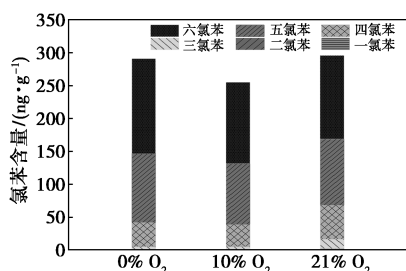


图 6 不同气氛下氯苯生成总量分布

的生成比例分别为 20.9% 和 27.1%。氧气的增加显著促进了五氯苯和六氯苯的生成。

具体分析表明,在富氧气氛下,高氯代数氯苯(五氯苯和六氯苯)的生成比例显著增加,表明氧气在反应过程中促进了低氯代氯苯向高氯代氯苯的转化。氧气作为氧化剂,促进氯化反应的进行,提高了高氯代氯苯的生成效率。结果表明,富氧环境下,五氯苯和六氯苯的生成比例分别达到 47.1% 和 27.1%,显著高于惰性气氛条件。这表明氧气不仅促进了氯化反应,还影响了反应路径和产物分布,增加了高氯代数氯苯的生成。通过调控反应气氛,可以有效控制氯代程度。

惰性气氛、300℃ 下,分别按照不同工况的参数完成模拟焚烧实验。通过对工况 2(LDH 作为抑制剂)和工况 3(*N,S*-LDH 作为抑制剂)的计算可知,固相中氯苯的抑制率均达到 90% 以上;而在工况 4 中,使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为抑制剂抑制率仅约为 40%。LDH 表现出高效的氯苯抑制能力,而插层 LDH 并未显著提升对氯苯的抑制能力。这表明在惰性气氛下,抑制作用主要是由羟基活性基团发挥作用,并且 LDH 的抑制能力优于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这归功于 LDH 抑制剂具有较强的吸附能力。

另外,根据数据显示,未被抑制的氯苯主要为五氯苯和六氯苯。这表明在这种环境下,氯化反应产生了高氯代数的氯苯,LDH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的抑制效果相对有限。这可能是因为氯苯的高氯代数形式具有更强的稳定性和惰性,不易被抑制剂有效阻止。

3.3 不同气氛对氯苯浓度的影响

在空气气氛下,固相中氯苯的抑制率呈现明显差异(见图 7)。LDH 作为抑制剂不仅未能抑制氯苯的生成,反而促进了其生成,表明在这一过程中,羟基活性基团并没有发挥作用。而 *N,S*-LDH 抑制剂则能够阻滞氯苯的生成,抑制率达到 40% 以上,这说明在空气气氛下硫和氮官能团起到了重要作用。

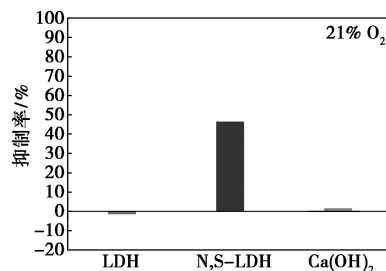


图 7 不同抑制剂的抑制率

综上所述,在惰性气氛下,LDH 表现出了明显的氯苯抑制效果,主要归因于其强大的吸附能力。然而,插层 LDH 并未带来额外的抑制效果,这可能是因为抑制作用主要受到羟基活性基团的影响。另外,未被抑制的氯苯主要为高氯代数的氯苯种类,这表明在此条件下氯化反应趋向于生成高氯代数的产物。而在空气气氛下,*N,S*-LDH 抑制剂的作用表明硫和氮官能团在抑制氯苯中具有一定的效果。

3.4 抑制机理推测

N,S-LDH 中的氮、硫、羟基 3 种功能基团共同发挥作用,是其抑制机理的重要组成部分(图 8)。具体而言,*N,S*-LDH 层板上的羟基基团具有多重功能:首先,它们能够捕集含氯的酸性气体(如 Cl_2 或 HCl),从而降低氯化物在反应体系中的浓度;其次,羟基基团还能够将催化活性高的重金属氯化物(例如 MCl_2)转化为非催化性的金属氧化物,进一步抑制了氯化反应的进行。另外,*N,S*-LDH 在高温条件下能够释放 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{SO}_2(\text{g})$,其中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 能够将 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 或 $\text{HCl}(\text{g})$ 转化为 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$,而 $\text{SO}_2(\text{g})$ 则能将催化活性高的重金属氯化物转化为非催化性的硫酸盐。

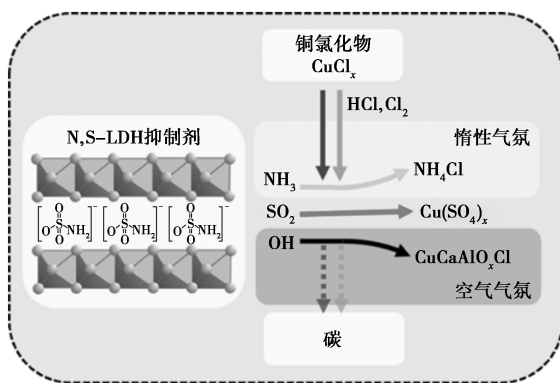


图 8 氯苯的抑制机制

N,S-LDH 中的氮、硫、羟基 3 种功能基团共同协作,对二噁英前驱物的生成产生了抑制作用。在惰性气氛下,羟基基团发挥重要作用,有效地捕获含氯酸性气体,降低氯化物的浓度。而在空气气氛下,氮和硫基团的作用更为显著,通过释放 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{SO}_2(\text{g})$,将含氯气体转化为相对稳定的化合物,从而有效抑制了氯化反应的进行。这一抑制机理为 *N,S*-LDH 在不同气氛条件下对氯苯的抑制提供了合理解释,为进一步优化抑制剂设计提供了重要的启示。

4 结论

本文制备了 *N,S*-LDH 抑制剂,用于阻滞垃圾焚烧过程二噁英前驱物氯苯生成。抑制实验研究表明,*N,S*-LDH 抑制剂对氯苯生成有明显的阻滞作用。惰性气氛下,抑制作用主要来自羟基活性基团,未能抑制的氯苯种类主要为五氯苯和六氯苯;而空气气氛下,硫和氮官能团起重要作用。此研究为高效、廉价二噁英类物质抑制剂的开发提供了理论支持。

参考文献

- [1] 国家统计局.中国统计年鉴中国统计年鉴—2022[M].北京:中国统计出版社,2022.
- [2] 章骅,何晶晶,李国建,等.生活垃圾焚烧飞灰中的二噁英检测[J].同济大学学报(自然科学版),2004,32(12):1655-1659.
- [3] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.生活垃圾焚烧污染控制标准:GB 18485—2014[S].北京:中国标准出版社,2014-07-01.
- [4] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.生活垃圾焚烧污染控制标准:GB 18485—2001[S].北京:中国标准出版社,2002-01-01.
- [5] 罗阿群,刘少光,林文松,等.二噁英生成机理及减排方法研究进展[J].化工进展,2016,35(3):910-916.
- [6] 严密.医疗废物焚烧过程二噁英生成抑制和焚烧炉环境影响研究[D].杭州:浙江大学,2012.
- [7] Mckay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration; Review[J]. Chem Eng J, 2002, 86(3): 343-368.
- [8] Fujimori T, Nakamura M, Takaoka M, et al. Synergetic inhibition of thermochemical formation of chlorinated aromatics by sulfur and nitrogen derived from thiourea; Multielement characterizations[J]. J Hazard Mater, 2016, 311(5): 43-50.
- [9] Gullett B K, Bruce K R, Beach L O. Effect of sulfur-dioxin on the formation mechanism of poly-chlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(10): 1938-1943.
- [10] Wang S J, He P J, Lu W T, et al. Comparison of Pb, Cd, Zn, and Cu chlorination during pyrolysis and incineration[J]. Fuel, 2017, 194(15): 257-265.
- [11] Liu W B, Zheng M H. Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide[J]. Chemosphere, 2005, 60(16): 785-790.
- [12] Samaras T P, Blumenstock M, Lenoir D, et al. PCDD/F prevention by novel inhibitors; Addition of inorganic S- and N-compounds in the fuel before combustion[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(24): 5092-5096.

(下转第 224 页)

耐冲击 50 cm, 柔韧性 1 mm, 硬度 3 H, 实部阻抗 $2.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 阻抗模数达 $4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

(3) 通过红外光谱分析、扫描电镜、X-射线粉末衍射分析、X 射线光电子能谱仪及电化学阻抗测试表征涂层与锈层作用的产物及其防腐性能。经分析, 涂膜表面平整、结构紧密, 各元素的分布及含量发生了明显变化, 能够有效对锈层进行转化, 形成稳定的络合物, 涂层的容抗弧直径变大, 涂层实部阻抗和低频阻抗模量均提升了 2~3 个数量级, 可以有效阻止锈蚀, 涂层成膜性能良好、环保、防腐效果好。

参考文献

- [1] 宋轶涵, 徐大伟, 刘斌. 钢铁低表面处理防腐蚀涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2023, 53(11): 78-88.
- [2] 陈肖寒, 白杨, 王志超, 等. 低表面处理环氧防腐底漆的制备及其耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(5): 1126-1132.
- [3] 侯保荣. 腐蚀成本与经济发展[J]. 中国科技产业, 2020, 2: 21-22.
- [4] Assad H, Fatma I, Kumar A. An overview of the application of graphene-based materials in anticorrosive coatings [J]. Materials Letters, 2023, 330: 133287.
- [5] Cao Y, Wang J, Chen K, et al. A comparative study of chloride adsorption ability and corrosion protection effect in epoxy coatings of various layered double hydroxides [J]. Coatings, 2022, 12(11): 1631.
- [6] 高学珍, 李柱, 卫琳, 等. 植酸改性水性环氧乳液的制备及其应用研究[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2024, 40(4): 378-384.
- [7] 李宏远, 韩忠智, 白凤祥, 等. 低表面处理水性丙烯酸涂料技术研究[J]. 涂层与防护, 2024, 45(9): 37-43.
- [8] 黄婷, 张彦, 刘冠宏, 等. 低表面处理涂料用锈转化剂的研究进展[J]. 中国涂料, 2024, 39(4): 28-35, 55.
- [9] 王侨, 郭常青, 邵亚诗, 等. 环保型低表面处理环氧通用底漆的研制及应用[J]. 现代涂料与涂装, 2021, 24(7): 7-9, 16.
- [10] 高新华, 方倩, 杨凯. 高适应性防腐涂料的研制与应用[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 215-217.
- [11] Xu H, Lu G, Liu S, et al. Anticorrosive properties and rust conversion mechanism of phytic acid-based surface tolerant coating [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, 16(1): e2584.
- [12] 张芷豪, 韩东山, 张爱黎. 高铬钢低表面处理涂料制备研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(3): 47-51.
- [13] Guo X, Xu H, Pu J, et al. Corrosion performance and rust conversion mechanism of graphene modified epoxy surface tolerant coating [J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 767776.
- [14] 史美慧, 刘宏宇, 吴井龙, 等. 环保型高固含低表面处理容忍性环氧涂层的制备及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(2): 70-74.
- [15] 贾路路, 裴锋, 田文明, 等. 没食子酸与磷酸复配比例对带锈涂料耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(18): 63-69.
- [16] 李艳华, 刘迎新, 许焯. 新型水性带锈防锈涂料的研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(7): 45-50.
- [17] Srivastava R, Srivastava D. Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol-furfural-based novolac resin for application in green coatings [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2): 303-311.
- [18] 安倩, 吴小雨, 闫保蕊, 等. 无醛腰果酚改性胺环氧树脂固化剂的制备及其固化性能[J]. 热固性树脂, 2023, 38(6): 34-38.
- [19] 乔星明, 魏铭, 刘传奇, 等. 硅/漆酚复合改性无溶剂环氧涂料的制备与性能[J]. 塑料科技, 2022, 50(9): 58-63.
- [20] 李苏睿. 石墨烯/2024Al 基复合材料的制备及性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- [21] Wu Y, Jiang F, Qiang Y, et al. Synthesizing a novel fluorinated reduced graphene oxide-CeO₂ hybrid nanofiller to achieve highly corrosion protection for waterborne epoxy coatings [J]. Carbon, 2021, 176: 39-51.
- [22] 张国明, 王榕茂, 刘娅. 陶瓷机械转锈剂的研究[J]. 佛山陶瓷, 2012, 22(11): 5-8.
- [23] 张光华, 徐凤. 水性转锈防腐乳液的合成与性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(11): 51-57.
- [24] 岳华东. 新型转锈剂及水性带锈防锈涂料的制备[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [25] 梁根生, 肖雯雯, 牟云飞, 等. 绿色锈转化涂层的制备及其性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(9): 60-65, 71. ■
- [13] Chang M B, Cheng Y C, Chi K H, et al. Reducing PCDD/F formation by adding sulfur as inhibitor in waste incineration processes [J]. Sci Total Environ, 2006, 366(2): 456-465.
- [14] Jiang S D, Bai Z M, Tang G, et al. Synthesis of mesoporous sili-ca@Co-Al layered double hydroxide spheres; Layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 14076-14086.
- [15] Shao Z B, Cui J, Lin X B, et al. In-situ coprecipitation formed Fe/Zn-layered double hydroxide/ammonium polyphosphate hybrid material for flame retardant epoxy resin via synergistic catalytic charring [J]. Compos Part A-Appl S, 2022, 155: 106841-106851.
- [16] 倪哲明, 夏盛杰, 王力耕, 等. 诺氟沙星插层镁铝水滑石新型药物-无机复合材料的超分子结构、热稳定性和缓释性能[J]. 高

(上接第 219 页)

- [17] Yin Q, Liu M, Li Y, et al. Computational study of phosphate adsorption on Mg/Ca modified biochar structure in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2021, 269: 129374.
- [18] Wang Q, Hare O D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. Chem Rev, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [19] Nagendra B, Rosely C, Leuteritz A, et al. Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites; Influence of LDH intralayer metal constituents on the properties of polypropylene [J]. ACS Omega, 2017, 2(1): 20-31.
- [20] Missau J, Bertuol D A, Tanabe E H. Highly efficient adsorbent for removal of crystal violet dye from aqueous solution by CaAl/LDH supported on biochar [J]. Appl Clay Sci, 2021, 214: 106297. ■