

钛渣熔炼及氯化工艺中废物的综合利用

刘邦煜¹, 刘涛泽², 叶春¹

(1. 贵州师范学院 地理与资源学院, 贵州 贵阳 550018;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 对钛渣熔炼及氯化两个工序排放的主要废物开展了综合利用的相关研究工作。钛渣熔炼过程中产生烟尘、过细钛渣、钛铁渣 3 种废料, 沸腾氯化过程中产生氯化炉渣、收尘渣、泥浆、副产稀盐酸 4 种废料, 企业都是采用碱中和处理后直接排放。全面分析了以上几种废物的产生过程及其物化特性, 并根据废物特点提出了相应的综合利用方案, 为实现钛工业无废少废清洁生产提供理论及技术参考。

关键词: 四氯化钛; 钛渣; 氯化; 工业废弃物; 综合利用

中图分类号: TQ 110.9; TQ 134.1 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2019)07-1744-05

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190523.077

Study on comprehensive utilization of waste from melting and chlorination process of titaniferous slag

LIU Bang-yu¹, LIU Tao-ze², YE Chun¹

(1. School of Geography and Resource, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Comprehensive utilization related work of waste from titaniferous slag melting and chlorination is studied. Three wastes have been produced in the titaniferous slag melting process, they are smoke dust, and carefully titanium slag, and titanium-iron slag. Four wastes have been produced in the titaniferous slag chlorination process, they are filter dust residue, and fluidizing chlorination slag, and chlorination mud, and by-product hydrochloric acid. Currently, these wastes is disposed in alkali neutralization and discarded directly. The composition and physical properties of waste yielded from melting process and chlorination process of titaniferous slag were comprehensive studied, the new method of waste comprehensive utilization is proposed. This paper puts forward the study thinking and study methods, which will promote clean production in titanium industry, and will be evaluated for use in future offering.

Key words: titanium tetrachloride; titaniferous slag; chlorination; industrial waste; comprehensive utilization

钛渣是钛精矿高温熔化分离其中铁后得到的高含量 TiO₂ 富集物, 是生产 TiCl₄、钛白粉和海绵钛的主要原料^[1]。电炉熔炼还原法生产钛渣, 具有工艺成熟、简单、高效、副产品易回收的优势, 而在国内外广泛应用^[2]。氯化冶金能较容易地达到原料中金属的分离、提纯、富集和精炼等目的, 是钛冶金主要应用的工艺方法^[3]。钛的氯化冶金工业中, 我国普遍存在原料杂质含量高、工艺技术水平低等问题, 产生大量含氯及氯化物高腐蚀性废料^[4-6]。对这些三废的处理方法, 企业都是通过碱中和后直接排放或

堆存处置, 不仅污染环境、占用土地, 还会造成其中有价资源的流失浪费^[7]。随着我国有色矿产资源日渐减少、贫化, 研发高效的废物处理新技术, 综合回收利用其中有价成分, 对促进冶金工业健康持续发展具有重要意义。本文从我国钛渣熔炼、氯化工艺原理入手, 全面分析两个工序运行过程中主要废物的产生及其组成特性, 针对目前废物处理处置方式存在的不足, 提出改进的综合利用新方法, 为实现钛冶金工业无废少废清洁生产提供理论及技术参考。

收稿日期: 2019-01-09 修改稿日期: 2019-02-01

基金项目: 贵州省科教青年英才培养工程项目(2012-459); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2010]2234 号)

作者简介: 刘邦煜(1982-), 女, 贵州遵义人, 贵州师范学院副教授, 博士, 主要从事固体废物资源化利用的研究。电话: 13984323616, E-mail: liubangyu1982@126.com

1 钛渣熔炼工艺及废物排放

我国钛矿资源中 98.9% 是钛铁矿, 仅 1% 左右是金红石矿^[8]。钛铁矿精矿可以直接制取金属钛和钛白, 但常常因为其品位低, 需经富集处理得高品位富钛料才能进行下一步操作^[9]。表 1 列出了我国主要钛产地砂矿精矿的化学组成, TiO₂ 含量在 50% 左右, 其余还含 Fe、Ca、Mg、Al、Si 等杂质元素。

表 1 我国主要产地钛砂矿精矿成分组成

Table 1 Chemical constituents of titaniferous concentrate in the main places of origin in China

产地	TiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	FeO /%	CaO /%	MgO /%	Al ₂ O ₃ /%	P /%	S /%	SiO ₂ /%	V ₂ O ₅ /%
广西北海	58.68	27.88	5.50	0.1	0.11	1.09	0.034	0.01	0.73	-
广西东胜	51.18	12.31	35.13	0.533	0.126	0.994	0.075	0.007	1.297	0.168
海南乌场	49.03	10.71	36.03	1.00	0.10	1.13	0.016	0.01	0.50	-
海南沙老	50.21 ~ 52.24	7.52 ~ 10.22	34.16 ~ 37.28	0.14 ~ 0.18	0.13 ~ 0.15	1.05	0.018 ~ 0.027	0.01	0.70	-
云南富民	49.85	9.85	36.5	0.24	1.99	0.23	~0.01	~0.02	0.86	0.12

注: 全文表中数据均为质量分数。

钛渣作为钛氯化冶金的原料, 其氯化性能及对氯化过程的影响十分重要, 在采用相同的工艺条件下, 钛渣杂质含量越高, 氯耗增大, 单位产品排放的废渣量就越多, 恶化生产环境, 生产效率低^[14]。据估算, 氯化原料含 TiO₂ 低于 80% 时, 后续产品生产的经济性就不复存在, 钛产品生产使用高品位钛渣, 可以说是其工艺的必然要求^[15]。我国主要采用敞口式电弧炉进行钛渣熔炼, 在 1 600 ~ 1 900 °C 的高温下, 钛铁矿在电弧炉内以石油焦或无烟煤为还原剂进行选择还原, 矿中铁的氧化物被还原为金属铁, 而钛的氧化物富集在炉渣中, 经渣铁分离获得高钛渣和副产品金属铁^[16-17]。钛渣生产工艺流程图见图 1。这种敞口电炉熔炼工艺热耗大, 粉尘大, 采用中温煤沥青作为粘结剂, 毒性大。生产过程中还会产生大量的废料: 飞扬及挥发损失而收集下来的烟尘; 破碎取成品钛渣中产生的过细钛渣; 渣铁分离过程中夹杂在生铁块上、在生铁渣场逐渐富集下来的钛铁渣。各种废料化学成分分析见表 2。

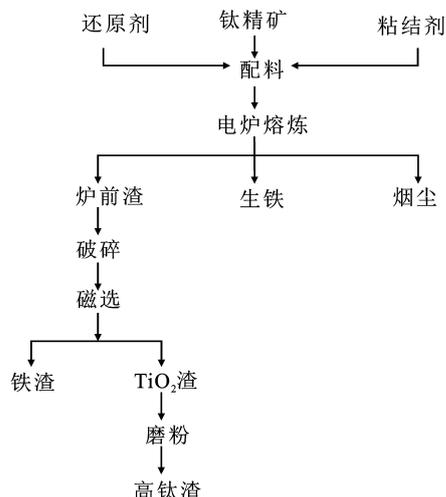


图 1 钛渣熔炼工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of titaniferous slag melting

目前主要的钛矿富集处理方法有电炉熔炼法、酸浸法和还原锈蚀法^[10-11]。电炉熔炼法制取的产品为钛渣, 通常把 TiO₂ 含量 > 90% 的钛渣称为高钛渣, 我国钛冶金中所用原料主要是高钛渣^[12]。而其他方法制取的产品为人造金红石, 人造金红石因其价格比高钛渣稍高, 应用范围较窄^[13]。

表 2 钛渣熔炼工艺产生废料的物质组成

Table 2 Chemical constituents of waste from titaniferous slag melting process

废料	TiO ₂ /%	C /%	ΣFe /%	MnO /%	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	CaO /%	MgO /%
烟尘	57.80	5.71	10.20	2.42	0.96	3.52	0.69	0.78
过细钛渣	88.50	-	5.63	2.13	1.76	1.35	0.20	0.32
钛铁渣	43.15	0.58	48.57	1.73	1.73	1.59	0.21	0.33

国家对高钛渣标注规定, 一级品中 TiO₂ ≥ 94%, 二级品中 TiO₂ ≥ 92%^[17]。然而在实际生产中, 由于原料质量波动以及熔炼工艺条件变化等因素都会造成产出的高钛渣质量下降, 实际上企业生产的钛渣中 TiO₂ 含量多在 89% ~ 91% (表 3), 含有 Fe、Ca、Mg、Al、Si 等元素氧化物。在钛渣熔炼过程中, 精矿所含的 CaO、MgO、Al₂O₃ 绝大部分富集在渣相中; MnO 有少量被还原入金属相, 大部分入渣相; SiO₂ 部分被还原入金属相或挥发逸出, 相当一部分入渣相; S、P 也有部分进入渣相。

表 3 某钛厂高钛渣物质组成

Table 3 Chemical constituents of high titaniferous slag in a titanium factory

样号	TiO ₂ /%	ΣFe /%	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	CaO /%	MgO /%	MnO /%	S /%
1	91.20	4.02	2.05	1.27	0.38	2.89	1.90	0.15
2	90.56	4.84	2.16	1.17	0.21	0.45	2.84	0.20
3	90.24	4.06	1.89	1.82	0.22	0.77	1.38	0.11
4	89.10	5.17	2.66	1.53	0.22	0.15	3.33	0.19
5	89.54	3.97	2.09	1.94	0.28	1.18	1.53	0.10
6	90.16	3.98	2.04	2.24	0.27	1.48	1.40	0.21

2 钛渣氯化工艺及废物排放

钛渣氯化是将高钛渣与石油焦混合, 与氯气反应生成 TiCl₄ 的过程, 目前有竖式电炉氯化、熔盐氯化法和沸腾氯化 3 种氯化方式^[18-19]。我国主要采用

的是沸腾氯化,其以生产效率高、产能大、易实现连续生产等优点被世界上大多数国家认同和采用^[20]。钛渣和石油焦经破碎和风选,按配比混合加入沸腾氯化炉中,在 850 ℃ 高温下通入氯气进行氯化反应,氯化炉出来的混合气体经收尘、淋洗、冷凝及过滤得到粗 TiCl_4 ^[17]。沸腾氯化工艺流程图见图 2。在氯化过程中,由于我国高钛渣普遍存在杂质含量过高、粒度范围大以及氯化技术不过关等原因,致使净氯耗量大,产生废料较多,主要包含氯化炉渣、收尘渣、泥浆、HCl 尾气 4 种。

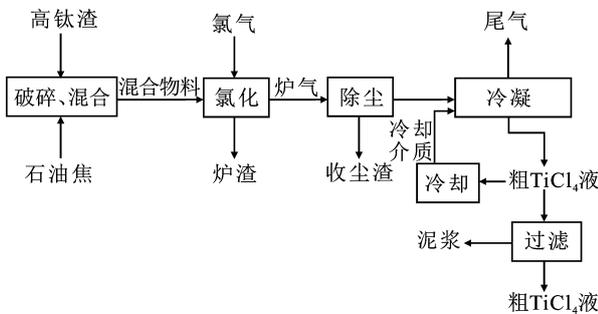


图 2 沸腾氯化工艺流程图

Fig. 2 Process flow diagram of producing titanium tetrachloride by fluidized bed chlorination

氯化炉渣主要含未反应完全的钛渣、石油焦以及少量金属氯化物等,主要成分分析见表 4。收尘渣是收尘器对高温炉气中的悬浮固体颗粒杂质进行除尘处理后产生的废渣。生产中通常采用 1#、2# 两个收尘器串联操作,1# 收尘器处于工艺流程前端,工作温度高于 2# 收尘器,收集的废渣分别是 1# 收尘渣和 2# 收尘渣,收尘渣物质组成见表 5。冷凝后的粗 TiCl_4 液中含有 FeCl_3 、 AlCl_3 、 MnCl_2 、 MgCl_2 等高沸点氯化物和固体颗粒杂质,经过浓密机重力沉降、过滤器处理,悬浮在 TiCl_4 液中的杂质逐渐沉积浓密机底部,呈泥浆状,通过卸料螺旋将其排出,这种泥浆渣约为 TiCl_4 液体总量的 3% ~ 5%,含 TiCl_4 50% ~ 60%,主要成分见表 6。据统计,每生产 1 t 粗 TiCl_4 液,要排出氯化炉渣 44.8 kg、收尘渣 68.7 kg、泥浆 75.8 kg^[21-22]。

表 4 氯化渣物质组成

Table 4 Chemical constituents of fluidizing chlorination slag

成分	含量 / %
TiO_2	33.2
C	42.5
CaO	0.14
MgO	0.19
Al_2O_3	1.29
FeCl_2	0.30
MnCl_2	2.45
MgCl_2	1.72
CaCl_2	0.68
SiO_2	1.65

表 5 收尘渣物质组成

Table 5 Chemical constituents of filter dust residue

项目	TiCl_4 / %	SiCl_4 / %	FeCl_3 / %	MnCl_2 / %	AlCl_3 / %	C / %
1# 收尘渣	14.9	30.8	24.8	9.8	12.8	4.2
2# 收尘渣	39.5	8.5	10.4	5.9	12.5	0.7

表 6 泥浆物质组成

Table 6 Chemical constituents of chlorination mud

成分	含量 / %
TiCl_4	50.37
TiO_2	4.01
FeCl_3	13.42
FeCl_2	2.07
AlCl_3	9.64
MnCl_2	2.18
MgCl_2	9.71
CaCl_2	0.51
C	1.03

氯化炉高温条件下,原料高钛渣、石油焦中所含的碳氢化合物、水分以及空气中的水分也一并被氯化,产生大量的 CO 、 CO_2 、 Cl_2 、 HCl 等气体,如果使用未煅烧的石油焦,则会产生更多的 HCl 气体。工业上常采用冷凝法进行分离,冷凝液采用冷却后的粗 TiCl_4 液,自冷凝塔顶喷淋而下,和底部上升的炉气逆向接触,炉气中的 TiCl_4 凝集成液体流入循环泵槽,大多数气体则从尾气中逸出,从而达到分离的目的。氯化炉尾气经过水洗、碱洗达标后排放,在水洗过程 HCl 溶于水得到副产稀盐酸。氯化尾气处理流程图见图 3。据测算,一个年产海绵钛 10 000 t 级的企业,每年可产生约 30 000 t 稀盐酸。

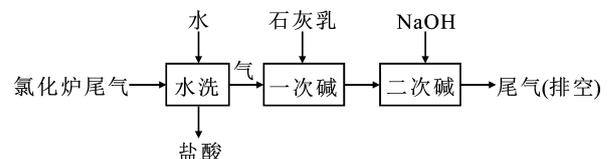


图 3 氯化尾气处理流程图

Fig. 3 Process flow diagram of chlorination exhaust gas treatment

3 废物综合利用研究

3.1 废物处理处置现状

钛渣熔炼过程产生的烟尘、钛铁渣、过细高钛渣主要含 Ti、Fe、Al、Si 等元素氧化物及少量 C,企业都是直接送堆场堆存处理,对环境危害大^[21]。氯化渣、收尘渣、泥浆的化学组成以钛、硅、铁、铝、锰的氯化物为主,在空气中易潮解发烟,遇水溶解形成酸性水溶液,同时伴随腐蚀性气体逸出^[23]。目前国内企业对这几种废渣的处理方式有如下几种:①用废水冲洗,产生的酸性污水用石灰中和后直接排放,冲洗现场环境湿滑、酸雾腾腾,存在安全隐患和环保风

险^[24]; ②石灰水冲洗废渣, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与氯化物生成相应的不溶物, 残渣直接排放, 会存在渣场浸出液有害元素浓度和 pH 值超标的问题^[24]; ③先用过量石灰中和, 后装入水泥浇注的矩形弃块中密封, 送渣场分区堆存, 若水泥块破裂, 会造成废渣直接暴露环境^[25]。氯化尾气处理副产的稀盐酸, 由于浓度低(质量浓度不到 20%), 致使销售困难, 一般均视为废物处理, 企业都是利用碱中和后直接排放, 对水环境影响大。鉴于以上处理处置方式均存在二次污染风险, 同时也会造成大量有价资源浪费的问题, 应积极探索适合各种废物特性的资源化无害化处理处置的新方法新技术。

3.2 废物综合利用探讨

电炉烟尘、过细钛渣、钛铁渣 TiO_2 含量高, 铝、硅、锰、钙、镁等杂质氧化物含量都相近或低于钛铁精矿中这些杂质氧化物的含量, 这部分废渣完全可以返回电炉熔炼钛渣处理。由于烟尘和过细钛渣粒度较细, 过量配入会使炉料的透气性变差, 炉内反应不良、粘度增大, 恶化炉况, 应严格控制配入比例。钛铁渣中铁含量较高, 主要以单质铁存在, 可以改善炉内的受电情况, 同时钛铁渣粒度较粗, 配入钛铁渣可改善炉料的透气性, 使熔炼过程塌料、翻渣减少, 电流平稳易调。

氯化炉渣通过摇床水洗将固态的 TiO_2 、C 和可溶氯化物分离, TiO_2 配入氯化炉料中生产粗 TiCl_4 , C 烘干后返回使用或用作其它燃料, 废水加石灰中和处理后排放。这种方法能够实现大部分 TiO_2 和 C 的回收利用, 但也存在劳动强度大、部分碳流失以及氯化物废水排放处理的问题。有文献提出氯化炉渣直接返回电炉熔炼生产高钛渣的方法, 氯化炉渣与钛铁矿的比例控制在 5% ~ 10% 较为理想^[26]。

氯化收尘渣主要为钛、铁、铝、硅等元素氯化物和少量石油焦, 粒度极细、成分复杂, 其中金属元素回收难度较大。可考虑利用氯化炉尾气燃烧产生的热能对收尘渣进行高温水解, 回收水解产物 HCl 气体和金属氧化物。将收尘渣加水调制成泥浆状, 送入尾气燃烧炉, 完全水解后可回收 HCl 制备盐酸, 残渣为金属氧化物, 可返回钛渣熔炼工序, 回收钛和铁。另一种方法, 将收尘渣加水调浆后用石灰乳中和至中性, 利用压滤机进行压滤, 滤液回用, 滤饼中含大量金属氢氧化物及氧化物, 这些滤饼与黏土按一定比例混合后可以烧制建筑材料, 但使用量很有限。

氯化泥浆中除含有高沸点金属氯化物、少量 TiO_2 和 C 等固体物外, 还含有大量 TiCl_4 , 再生利用价值高。回收泥浆中 TiCl_4 最简单的方法, 是将其返回氯化炉, 使 TiCl_4 蒸发回收, 但会引起炉况运行

不稳定, 影响正常作业。为此, 尝试了一些其他蒸发干燥方式, 如回转窑干燥、离心干燥、微波干燥, 由于 TiCl_4 具有易水解、水解产物黏度大、导热性差、附着性极强等特殊性质, 以上干燥方法都存在一些问题, 无法满足工业生产需求。 TiCl_4 生产设备——氯化收尘器工作温度可达 300 ~ 400 °C, 将泥浆加入搅拌泵槽内, 使用液下泵喷入收尘器中, 泥浆含的 TiCl_4 在高温环境下气化成蒸汽随生产烟气进入冷凝淋洗系统, 经低温粗 TiCl_4 液喷淋液化, 得液态 TiCl_4 产品。 FeCl_3 、 MnCl_2 、 AlCl_3 等高沸点杂质形成干燥的粉状颗粒, 落入沸腾炉尘罐中, 随沸腾炉尘一起进行处理。利用氯化收尘器处理泥浆回收 TiCl_4 , 工艺简单, 操作成本低, 同时对收尘器有一定降温作用, 利于生产线产能释放。

氯化尾气净化副产的稀盐酸具有浓度低、含杂质成分多的特点, 利用途径很有限。可考虑与铝酸钙、铝矾土等铝材为原料制备氯化铝净水剂的方法进行回收利用。在稀盐酸浸出铝过程中, 副产稀盐酸中含量较多的钛、硅化合物主要是以沉淀存在, 基本不会进入酸浸出液中; 其它的钒、铁、磷等杂质, 部分会进入酸浸液中, 但在氯化铝结晶阶段也会得到较好的分离, 对最终的结晶氯化铝产品影响不大。

4 结束语

国内钛氯化法冶金存在废物排放多、环境污染大、资源浪费严重等问题, 严重制约该行业的可持续发展。对处于氯化冶金前端的钛渣熔炼及氯化两个工序排放的主要废物, 开展了废物综合利用的相关研究工作。电炉熔炼钛渣过程中主要产生收尘渣、过细钛渣、钛铁渣 3 种废料, 沸腾炉氯化过程中产生氯化炉渣、收尘渣、泥浆、副产稀盐酸 4 种废料。由于我国钛渣普遍存在杂质含量高、粒度范围大以及氯化技术不过关等原因, 产生废料较多, 目前企业都是经过碱中和处理后达标排放, 存在二次污染隐患, 同时还造成有价资源流失浪费。

全面分析了钛渣熔炼、氯化两个工序运作过程中主要废物的产生及其物化特性, 根据废物特点提出了相应的综合利用方案: 电炉烟尘、过细钛渣、钛铁渣中 TiO_2 含量高, 可严格控制比例返回电炉熔炼处理; 氯化炉渣通过摇床水洗回收 TiO_2 和 C, 废水加石灰中和处理后排放; 利用氯化炉尾气燃烧产生的热能对收尘渣进行高温水解, 回收水解产物 HCl 气体和钛、铁等金属氧化物, 另也可用碱处理后, 残渣作建材烧制配料; 氯化泥浆含有大量 TiCl_4 , 将其喷入高温收尘器中, 使 TiCl_4 蒸发回收; 副产稀盐酸可与铝酸钙、铝矾土等铝材为原料制备氯化铝净水剂。

工业生产中排放废物的特性与工艺条件、原矿来源等因素密切相关,废物的综合利用应根据其特殊的物化性质及组成制定科学、合理、经济的处理处置方案,既能解决废物排放难的问题,还能回收其中的有价值组分,提高资源利用率,全面促进企业无废少废清洁生产工艺的实施。

参考文献:

- [1] 邓国珠. 富钛料生产现状和今后的发展[J]. 钛工业进展, 2000(4): 1-3.
- [2] 胡克俊, 锡淦, 姚娟, 等. 全球钛渣生产技术现状[J]. 世界有色金属, 2006(12): 26-32.
- [3] 邓国珠. 钛冶金的发展和方向探讨[J]. 稀有金属, 2002, 26(5): 391-396.
- [4] Kudryavskii Y P. Physicochemical principles and technology of processing and neutralization of titanium production wastes[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77(5): 701-707.
- [5] Powslen E R, Hall J A. Extractive metallurgy of titanium: a review of the state of the art and evolving production techniques[J]. Metals, 1983(6): 60-62.
- [6] 吴全兴. 我国钛工业技术的进展[J]. 稀有金属快报, 2004(9): 1-4.
- [7] 蒲灵, 兰石, 田犀. 海绵钛生产工艺中氯化物废渣的处置研究[J]. 中国有色冶金, 2007(4): 59-62.
- [8] 吴贤, 张健. 中国钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006, 23(6): 8-12.
- [9] 蒙钧, 韩明堂. 高钛渣生产现状和今后发展的看法[J]. 钛工业进展, 1998(1): 1-3.
- [10] 周林, 雷霆. 世界钛渣研发现状与发展趋势[J]. 钛工业进展, 2009, 26(1): 26-29.
- [11] 谭若斌. 高钛渣的制取方法和利用途径[J]. 钒钛, 1995(3): 27-31.
- [12] 胡克俊, 锡淦, 姚娟, 等. 国内钛渣科研及生产现状[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(3): 7-15.
- [13] 韩明堂. 如何发展我国的富钛料生产[J]. 钛工业进展, 2001(1): 4-7.
- [14] 邓国珠. 我国海绵钛生产技术现状和改进措施[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(2): 1-4.
- [15] 杨绍利, 盛继孚. 钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [16] 贺道中. 高炉高钛渣冶金物化性能的研究[J]. 湖南冶金, 1994(5): 13-18.
- [17] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [18] 张健, 吴贤. 国内外海绵钛生产工艺现状[J]. 钛工业进展, 2006, 23(2): 7-14.
- [19] Xu C, Yuan Z F, Wang X Q. Preparation of $TiCl_4$ with the titanium slag containing magnesia and calcic in a combined fluidized bed[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(3): 281-288.
- [20] 徐宝强, 戴永年, 宋宁, 等. 海绵钛制备方法的研究现状[J]. 材料导报, 2004, 18(7): 52-54.
- [21] 余代权. 四氯化钛生产中废渣的回收利用实践[J]. 钛工业进展, 2002(1): 42-46.
- [22] 袁登发. 沸腾氯化炉制取四氯化钛的泥渣处理新工艺设备探析与应用[J]. 轻金属, 1993(2): 50-52.
- [23] 马海青, 张素超. 四氯化钛生产过程中废渣处理工艺研究[J]. 金川科技, 2014(4): 6-8.
- [24] 张志铭, 孟喜堂. 加强氯化“三废”治理, 调高环境质量[J]. 钛工业进展, 2001(4): 10-12.
- [25] 李亮, 周兰花. 固化氯化残渣有害成分实验研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(8): 69-71.
- [26] 江虹. 氯化炉渣的电炉熔炼回收利用[J]. 轻金属, 2001(5): 64-66.
- [39] Lü T, Huang S Q, Liu E T, et al. Tribological and machining characteristics of an electrostatic minimum quantity lubrication (EMQL) technology using graphene nano-lubricants as cutting fluids[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 34: 225-237.
- [40] Fujita N, Kimura Y. Plate-out efficiency related to oil-in-water emulsions supply conditions on cold rolling strip[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2013, 227(5): 413-422.
- [41] Wu Y L, Zeng X Q, Ren T H, et al. The emulsifying and tribological properties of modified graphene oxide in oil-in-water emulsion[J]. Tribology International, 2017, 105: 304-316.
- [42] Yang J, Xia Y F, Song H J, et al. Synthesis of the liquid-like graphene with excellent tribological properties[J]. Tribology International, 2017, 105: 118-124.
- [43] Gong P, Ji S, Wang J. Fluorescence-switchable ultrasmall fluorinated graphene oxide with high near-infrared absorption for controlled and targeted drug delivery[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 438-446.
- [44] Fan K, Liu J, Wang X, et al. Towards enhanced tribological performance as water-based lubricant additive: Selective fluorination of graphene oxide at mild temperature[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 138-147.
- [45] 张姗姗, 赵建国, 张进, 等. 褶皱石墨烯球对润滑油摩擦性能的影响[J]. 化工学报, 2018, 69(10): 4479-4485.