

火电厂高镁硬度脱硫废水预处理技术研究

李飞^{1*}, 朱利明¹, 刘海洋¹, 杨春平², 武旭升³, 白玉勇¹, 荆亚超¹, 胡浩², 王慧卿³

¹大唐环境产业集团股份有限公司, 北京

²湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙

³大唐阳城发电有限责任公司, 山西 晋城

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月9日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

以高镁硬度脱硫废水为研究对象, 分析了药剂和反应条件等因素对其中Ca²⁺和Mg²⁺去除效果的影响。结果表明: 当草酸钠添加量为n(C₂O₄²⁻):n(Ca²⁺) = 1.4:1, pH为4, 陈化时间为8 h, 草酸钙晶种添加量为0.35%时, Ca²⁺的去除率高达91.2%, Mg²⁺的去除率仅为2.5%。本方法可在基本不影响Mg²⁺含量的同时, 实现对Ca²⁺的选择性去除。以本实验采用的废水为例, 相对于常规双碱软化法, 本方法可降低86.7%的沉淀量, 降低93.4%的软化剂投加量, 减少80.3%的软化剂成本, 具有显著的技术和经济优势。

关键词

高盐废水, 高镁硬度, 钙硬度, 预处理

Research on Pretreatment Technology of High Magnesium Hardness Desulfurization Wastewater from Thermal Power Plants

Fei Li^{1*}, Liming Zhu¹, Haiyang Liu¹, Chunping Yang², Xusheng Wu³, Yuyong Bai¹, Yachao Jing¹, Hao Hu², Huiqing Wang³

¹Datang Environment Industry Group Co., Ltd., Beijing

²College of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha Hunan

³Yangcheng International Power Generating Co., Ltd, Jincheng Shanxi

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 9th, 2024; published: May 31st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 李飞, 朱利明, 刘海洋, 杨春平, 武旭升, 白玉勇, 荆亚超, 胡浩, 王慧卿. 火电厂高镁硬度脱硫废水预处理技术研究[J]. 世界生态学, 2024, 13(2): 290-297. DOI: 10.12677/ije.2024.132038

Abstract

This study focused on the preferential softening of Ca^{2+} in high magnesium desulfurization wastewater. Effects of softener and reaction conditions on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} were investigated. When sodium oxalate was added as $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):\text{n}(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$, pH was 4, aging time was 8h, and calcium oxalate (seed crystal) was added as 0.35%, the removal rate of Ca^{2+} could reach up to 91.2%, while the removal rate of Mg^{2+} was merely 2.5%. The content of Ca^{2+} can be removed preferentially, with little Mg^{2+} being removed. In comparison with the common $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ softening process, the precipitation quantity, dosage of softener and cost of softener can be reduced by 86.7%, 93.4%, and 80.3%, respectively. The softening method proposed by this study has significant technological and economic advantages.

Keywords

High Salt Wastewater, High Magnesium Hardness, Calcium Hardness, Pretreatment

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

现阶段, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术是火电厂去除烟气 SO_2 的主要技术。然而, 该技术在去除 SO_2 的同时也产生了含盐量高和成分复杂的脱硫废水[1] [2] [3]。近年来, 随着《水污染行动计划》的发布, 工业废水的排放受到了日趋严格的限制。火电厂脱硫废水由于处理难度大和处理成本高, 引起了业内的广泛关注[4] [5] [6] [7]。在脱硫废水处理过程中, 往往需进行深度软化预处理, 防止其在后续浓缩过程中发生结垢。对于大多数脱硫废水, 工程中常采用“双碱法”的工艺进行软化, 该工艺通过向废水投加烧碱(或石灰)和纯碱, 可将其中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子有效去除[8] [9] [10]。

高镁硬度废水是一种较为特殊的脱硫废水, 其 Mg^{2+} 浓度高达 8~15 g/L, 而 Ca^{2+} 浓度只有 0.5~1.0 g/L。由于“双碱法”在去除钙硬度的同时也会去除镁硬度, 若采用该工艺处理高镁硬度脱硫废水, 大量的镁硬度会导致软化剂投加大、成本高和沉淀量大等问题, 严重时甚至会影响软化系统正常运行。在脱硫废水处理过程中, 钙硬度形成的硫酸钙是导致设备结垢的关键因素, 该垢体一旦形成便极难清洗, 会对设备造成严重的不良影响。废水镁硬度形成氢氧化镁垢体的过程可通过调节 pH 进行有效抑制, 此外, 该垢体形成后也可通过酸洗进行有效去除。因此, 对于高镁硬度脱硫废水, 去除钙硬度是软化的关键。若能在不影响 Mg^{2+} 含量的前提下选择性去除 Ca^{2+} , 则可大幅降低软化剂消耗量和沉淀量, 并降低软化剂成本。

由于草酸钙的溶度积远小于草酸镁[11], 所以草酸根离子在理论上会优先与钙离子结合生成沉淀。有研究表明, 草酸根对镁硬度相对较低废水中的 Ca^{2+} 有较好的选择性去除效果(Mg^{2+} 浓度为 3634~4800 mg/L, Ca^{2+} 浓度为 772~800 mg/L) [12] [13]。然而, 对于镁硬度更为极端的高镁硬度脱硫废水, 草酸根对 Ca^{2+} 的选择性去除效果尚有待进一步研究。本研究以高镁硬度废水为研究对象, 研究了草酸根软化剂、pH、陈化时间和晶种等因素对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响, 旨在得出对 Ca^{2+} 有选择性分离效果的软化剂, 并确定最优反应条件。

2. 材料与方法

2.1. 废水水质

参照燃煤电厂典型的高镁硬度脱硫废水水质特征,采用氯化镁、氯化钙、硫酸镁等药品配制了废水,其成分如表 1 所示:

Table 1. Components of the wastewater

表 1. 废水成分

项目	浓度(mg·L ⁻¹)
Mg ²⁺	10,210
Ca ²⁺	699
C ₂ O ₄ ²⁻	16,320
Cl ⁻	19,170

2.2. 仪器与试剂

本研究中用到的实验药品主要包括:氯化镁、氯化钙、硫酸镁、草酸、草酸钠、草酸钙和盐酸等,均为分析纯。实验仪器主要包括 FA2004 电子天平(舜守恒平),CJJ78-1 型磁力加热搅拌器(大地),pH 计(雷磁 PHS-3C),电感耦合等离子体光谱仪(ICP)。Ca²⁺和 Mg²⁺的浓度按照 GB 11905-89 中的方法通过 ICP 进行测定。

2.3. 实验步骤及方法

影响废水预处理效果的主要因素包括软化剂、药剂添加量、pH 值、陈化时间和晶种等,为了确定最佳预处理药剂与反应条件,采用单因素控制变量法进行实验。采用相同的实验条件,分别单独研究软化剂、药剂添加量、pH 值、陈化时间和晶种等对废水预处理效果的影响。具体实验步骤如下:

1) 软化剂种类的影响:分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$ 的比例分别添加草酸钠和草酸作为软化剂,搅拌反应 1 h 后,静置陈化 2 h,取上清液,过 0.45 μm 水相滤头,测定剩余 Ca²⁺、Mg²⁺浓度,确定最优软化剂。

2) 软化剂添加量的影响:分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.0:1$ 、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1 的比例分别添加最优软化剂,搅拌反应 1 h 后,静置陈化 2 h,滤取上清液,测定剩余 Ca²⁺、Mg²⁺浓度。

3) pH 的影响:分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$ 的比例添加最优软化剂,将 pH 分别调整为 4、6、8,搅拌反应 1 h 后,静置陈化 2 h,滤取上清液,测定剩余 Ca²⁺、Mg²⁺浓度。

4) 陈化时间的影响:分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$ 的比例添加最优软化剂,搅拌反应 1 h 后,分别陈化 0 h、2 h 和 8 h,滤取上清液,测定剩余 Ca²⁺、Mg²⁺浓度。

5) 晶种的影响:分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$ 的比例添加最优软化剂,分别添加 0.20%、0.35%和 0.50%的草酸钙作为晶种,控制 pH 为 4,搅拌反应 1 h 后,静置陈化 2 h,滤取上清液,测定剩余 Ca²⁺、Mg²⁺浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 软化剂种类的影响

不同软化剂对废水中 Ca²⁺和 Mg²⁺的去除效果如图 1 所示。由图 1 可知,两种软化剂对 Ca²⁺的去除率

均高于 85.0%，对 Mg^{2+} 的去除率均低于 12.0%，表明草酸根可以优先与 Ca^{2+} 发生反应，对 Mg^{2+} 的影响较小。这与黎新等[12]和 Xia 等[13]对较低镁硬度废水(Mg^{2+} 浓度为 3634~4800 mg/L)的软化结果相符。图 1 结果进一步表明，对于 Mg^{2+} 浓度超过 10,000 mg/L 的高镁硬度脱硫废水，草酸根仍能有效实现对 Ca^{2+} 的选择性分离。

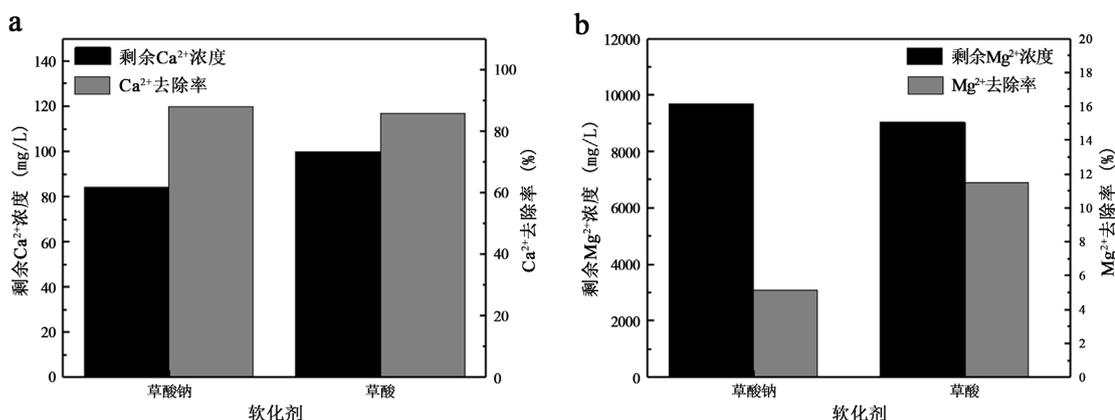


Figure 1. Effects of softener on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}
图 1. 软化剂对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响(a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

从图 1 可以看出，草酸钠和草酸对 Ca^{2+} 的去除率分别为 87.9%和 85.7%，对 Mg^{2+} 的去除率分别为 5.1%和 11.5%。草酸钠对钙硬度的去除效果略优于草酸，而草酸则会与废水中更多的 Mg^{2+} 发生反应，增大软化剂消耗量与沉淀物生成量，因此本实验选取草酸钠为最优软化剂。

3.2. 软化剂添加量的影响

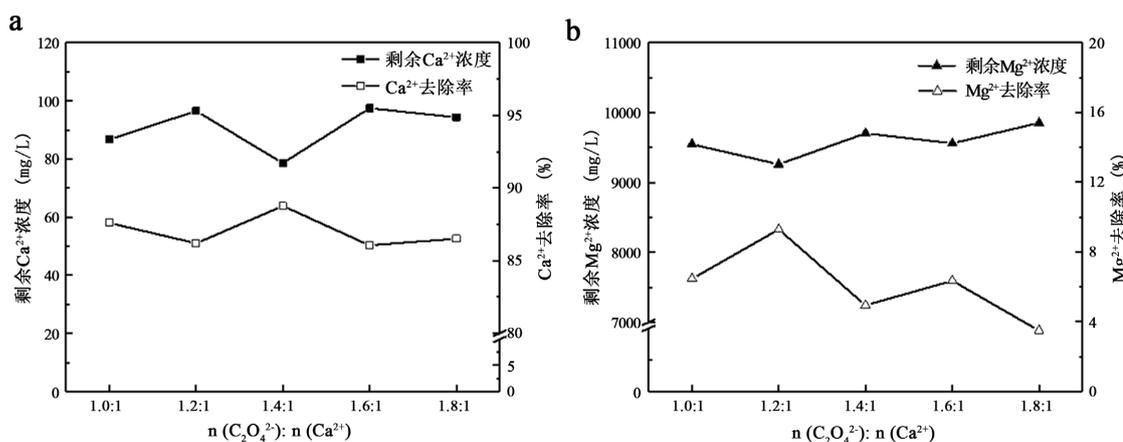


Figure 2. Effects of softener dosage on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}
图 2. 软化剂添加量对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响(a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

以草酸钠为软化剂，其添加量对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响如图 2 所示。由图 2 可知，草酸钠添加量对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率均有显著的影响。当 $n(C_2O_4^{2-}):n(Ca^{2+}) = 1.4:1$ 时，剩余钙离子浓度最低为 78.6 mg/L，草酸钠对钙离子的去除率高达 88.8%，对镁离子的去除率低于 5.0%。草酸钠添加量的进一步降低或升高均会导致 Ca^{2+} 去除率的下降，不利于 Ca^{2+} 的去除。

Xia 等[13]用草酸钠对镁离子含量为 4800 mg/L 的脱硫废水进行了软化研究，其结果表明当 n

($C_2O_4^{2-}$): $n(Ca^{2+}) = 1.4:1$ 时, 草酸钠对 Ca^{2+} 的去除效果最佳, 去除率高达 96%。本文得到的最优投药比与 Xia 等[13]的研究相符, 然而在高镁硬度的脱硫废水中, 草酸钠对 Ca^{2+} 的去除率相对略低, 这可能是由于废水中含量很高的强电解质对草酸钙存在盐溶效应, 导致其溶解度增大的原因[14] [15]。

3.3. pH 的影响

pH 值对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 pH 的增加, 钙离子的去除率呈现先降低再升高的趋势。当 $pH = 4$ 时, 剩余 Ca^{2+} 浓度最低为 82.4 mg/L, 去除率为 88.2%。随着 pH 的升高, 剩余 Mg^{2+} 浓度显著降低, 其去除率从 6.0% 增加至 13.4%, 这可能是因为随着 pH 值的增加, 废水中的 $C_2O_4^{2-}$ 、 OH^- 与 Mg^{2+} 生成了难溶物。在实际应用中, 由于脱硫废水本身为弱酸性, 在酸性环境下草酸钠对 Ca^{2+} 的去除率较高, 故可不对废水 pH 进行大幅调整。

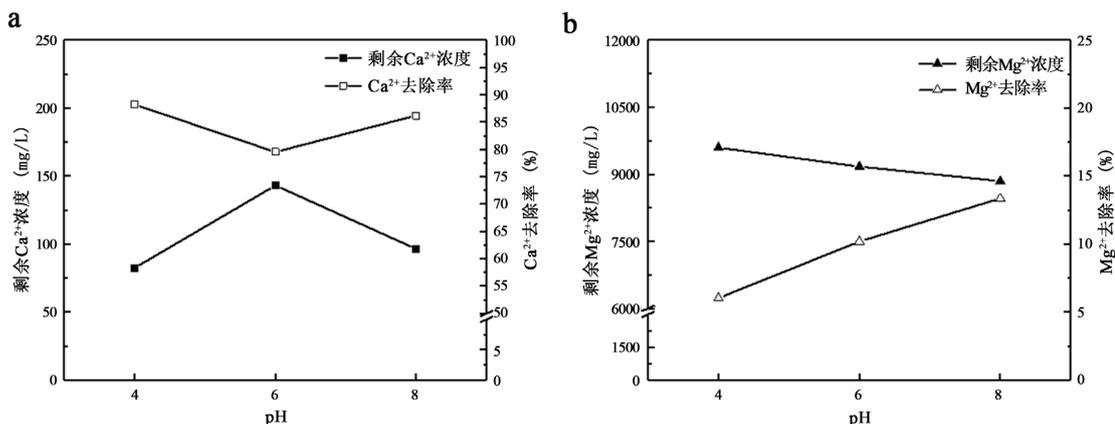


Figure 3. Effects of pH on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

图 3. pH 对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响 (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

3.4. 陈化时间的影响

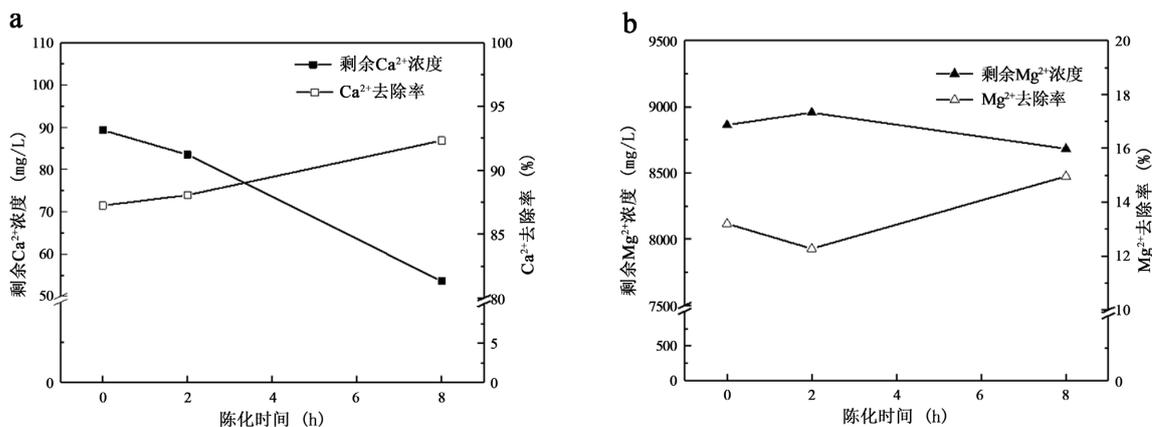


Figure 4. Effects of aging time on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

图 4. 陈化时间对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响 (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

陈化时间对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响如图 4 所示。由图 4 可知, Ca^{2+} 浓度随陈化时间延长而下降, 当陈化 8 h 时, Ca^{2+} 的去除率高达 92.3%。当陈化时间达到 2 h 时, Mg^{2+} 的去除率降至最低, 随着陈化时间延长到 8 h, Mg^{2+} 的去除率进一步增大至 15.0% 左右。

在化学沉淀过程中,生成的沉淀一般要经过晶核形成和晶体生长的过程[15][16]。初生成的沉淀为亚稳定晶型,随着陈化时间的延长,反应进一步进行,沉淀由亚稳定晶型沉淀转为晶型沉淀[17],导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度最终的降低。同时,陈化时间的延长也会使废水中更多的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在晶核表面析出[15],导致剩余硬度离子浓度的降低。从本实验结果来看,去除 Ca^{2+} 的最佳陈化时间为 8 h,然而此时 Mg^{2+} 的去除率也达到最高,不利于 Ca^{2+} 的选择性去除。

3.5. 晶种的影响

以草酸钙为晶种,晶种添加量对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响如图 5 所示。由图 5 可知,当晶种添加量为 0.35% 时,废水剩余 Ca^{2+} 浓度最低为 54.2 mg/L, Ca^{2+} 的去除率高达 92.2%, Mg^{2+} 的去除率为 5.4%。从图 4 可以看出,在同样陈化 2 h 时,若不添加晶种, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率分别为 88.1% 和 12.3%。由图 4 和图 5 可知,适量的草酸钙可有效促进草酸钙的形成,并降低 Mg^{2+} 的析出,有利于实现 Ca^{2+} 的选择性去除。这是由于适当的晶种可有效诱导晶核的形成,提高晶体析出速率[18][19]。黎新等的实验结果表明,当草酸钙添加量低于 0.3% 时,草酸根对稀土废水钙离子的去除效果与晶种添加量呈正相关[12]。从图 5 可以看出,过高的晶种添加量会导致 Ca^{2+} 去除率的降低,不利于钙硬度的去除。因此,尽管增大晶种量可进一步抑制 Mg^{2+} 的析出,本实验选择 0.35% 为最优晶种添加量。

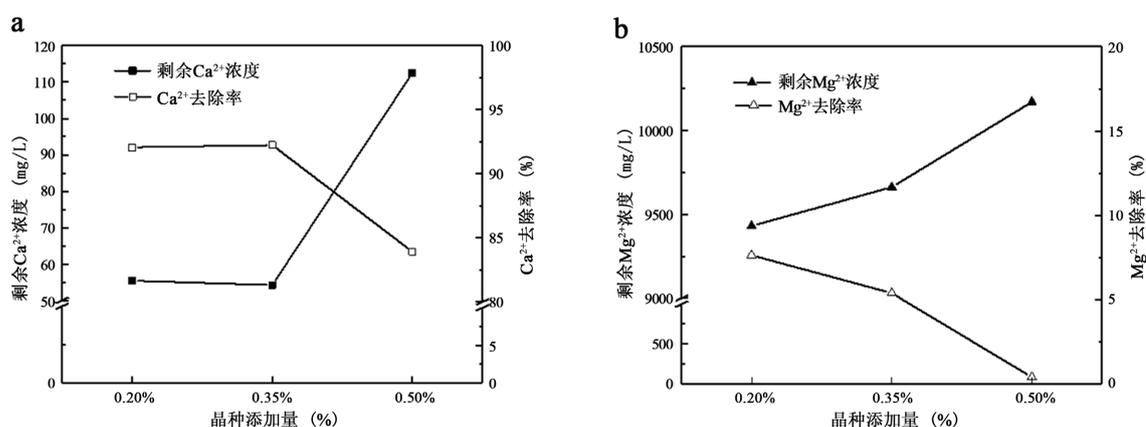


Figure 5. Effects of seed crystal on the removal of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the wastewater (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}
图 5. 晶种对废水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除效果的影响 (a) Ca^{2+} ; (b) Mg^{2+}

3.6. 最优反应及经济性分析

Table 2. Results of the most efficient reaction

表 2. 最优反应结果

项目	剩余浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率
Mg^{2+}	9960	2.5%
Ca^{2+}	61.3	91.2%

分别取 200 mL 废水,按 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1.4:1$ 的比例添加草酸钠软化剂,添加 0.35% 的草酸钙作为晶种,控制 pH 为 4,搅拌反应 1 h 后,静置陈化 8 h,滤取上清液,测定剩余 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在添加 0.35% 的草酸钙晶种陈化反应 8 h 后, Ca^{2+} 的去除率高达 91.2%,与图 4 和图 5 中的最高去除率相比无显著差异,剩余的 Ca^{2+} 浓度仅为 61.3 mg/L,可满足绝大多数浓缩设备的进水

要求; Mg^{2+} 的去除率仅为 2.5%, 相对于图 4 (陈化 8 h, 不添加晶种, 去除率为 15.0%) 和图 5 (添加 0.35% 的草酸钙晶种, 陈化 2 h, 去除率为 5.4%) 的最优条件有大幅的下降。延长陈化时间和添加草酸钙晶种可确保 Ca^{2+} 的高效选择性去除, 并显著降低软化反应沉淀物(草酸镁)的生成量。

采用草酸钠对脱硫废水进行软化的主要化学反应为式 1 与式 2, 在最优反应条件下, 91.2% 的 Ca^{2+} 参与反应式 1, 仅有 2.5% 的 Mg^{2+} 参与反应式 2。



采用常规双碱法软化脱硫废水的主要化学反应式为式 3 与式 4。



表 3 对草酸钠软化法和双碱法[20][21]的软化剂投加量、成本和沉淀量进行了对比分析, 从表中可以看出软化每吨废水仅需投加 3.3 kg 的草酸钠, 软化剂投加量比常规的双碱法降低了 93.4%; 草酸钠的加药成本为 19.7 元/t, 比双碱法降低了 80.3%; 每吨废水约产生 3.2 kg 的沉淀, 沉淀量比双碱法降低了 86.7%。此外, 由于沉淀量的大幅降低, 相应的污泥处理成本也会显著降低。相比之下, 草酸钠软化法具有显著的技术和经济优势。

Table 3. Comparison between performances of softening methods

表 3. 软化方法性能对比

软化方法	软化剂投加量(kg·t ⁻¹)	软化剂成本(元·t ⁻¹)	沉淀量(kg·t ⁻¹)
草酸钠法 ^a	3.3	19.7	3.2
双碱法 ^b	50.2	100.0	24.1

草酸钠、烧碱和纯碱单价分别按 6000 元/t、2000 元/t 和 1800 元/t 计算; 软化剂过量投加系数取 1.4; ^a Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率分别取 91.2% 和 2.5%; ^b Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去除率均取 91.2%。

4. 结论

1) 本实验研究了适用于高镁硬度脱硫废水的软化预处理方法, 当草酸钠添加量为 $n(C_2O_4^{2-}):n(Ca^{2+}) = 1.4:1$, pH 为 4, 陈化时间为 2 h, 草酸钙晶种投加量为 0.35% 时, 该方法对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的去除率分别为 91.2% 和 2.5%, 可在基本不影响 Mg^{2+} 含量的同时, 实现对 Ca^{2+} 的选择性去除。

2) 草酸钠软化法可显著降低软化剂投加量、成本和沉淀物生成量。以本废水为例, 相对于常规的双碱法工艺, 本方法可降低 93.4% 的软化剂投加量, 减少 80.3% 的软化剂成本, 降低 86.7% 的沉淀量, 具有显著的技术和经济优势。

基金项目

中国大唐集团有限公司重点科技攻关项目(脱硫废水新型高效预处理关键技术研究, DTEG-KY-2018-007; 新型脱硫废水烟气旋转雾化干燥器示范应用研究, DTEG-KY-2018-022)。

参考文献

- [1] 杨跃伞, 苑志华, 张净瑞, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术研究进展[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 29-33.
- [2] 白璐, 陈武, 王凯亮, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 16-20.

- [3] 李飞, 陈海杰, 刘峰均, 等. 脱硫废水旋转喷雾蒸发特性实验研究[J]. 中国电力, 2021, 54(1): 188-195.
- [4] 王晋权, 赵周明, 张志华. 低温余热闪蒸脱硫废水处理系统设计及应用[J]. 中国电力, 2020, 53(8): 151-157, 181.
- [5] Ma, S.C., Chai, J., Chen, G.D., *et al.* (2016) Research on Desulfurization Wastewater Evaporation: Present and Future Perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **58**, 1143-1151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.252>
- [6] 陈武, 王凯亮, 罗天翔, 等. 脱硫废水旋转雾化及其干燥蒸发特性试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(11): 3295-3302.
- [7] Ma, S.C., Chai, F., Wu, W.L., *et al.* (2015) Experimental Research on Influencing Factors of Flue Evaporation Treatment for Desulfurization Wastewater. *Environmental Science & Technology*, **2**, 297-301.
- [8] 李飞. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术应用与研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 17-24.
- [9] 王兴俊, 周永春, 安德欣, 等. 高镁脱硫废水软化和镁回收实验与机理分析[J]. 化工进展, 2019, 38(z1): 252-258.
- [10] 刘海洋, 徐小生. 脱硫废水零排放预处理试验研究[J]. 山东工业技术, 2017(16): 31-32.
- [11] Dean, J.A. (1985) *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York.
- [12] 黎新, 孙长顺, 赵建军, 等. 分步沉淀法去除稀土废水中钙镁的研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 88-92.
- [13] Xia, M., Ye, C.S., Pi, K.W., *et al.* (2017) Ca Removal and Mg Recovery from Flue Gas Desulfurization (FGD) Wastewater by Selective Precipitation. *Water Science and Technology*, **76**, 2842-2850. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.452>
- [14] 陈浩. 含盐废水 CaSO_4 结垢倾向及其软化工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 浙江理工大学, 2017.
- [15] 刘爱琴. 高硬高盐高硫酸根水处理方案研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2004
- [16] 谢占金, 石文建, 金翠霞, 等. 晶种及晶型助长剂对磷石膏制备硫酸钙晶须的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1348-1352.
- [17] 孔艳萍. 硫酸钙介稳区性质研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2010
- [18] 戴友芝, 肖利平, 唐受印, 等. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [19] 赵俊海, 吴显明, 陈上, 等. 晶种控制沉淀法制备重质碳酸锰 [J]. 应用化工, 2013, 42(11): 2039-2041.
- [20] 徐小生. 基于纳滤技术深度处理燃煤电厂脱硫废水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 邯郸: 河北工程大学, 2017
- [21] 赵志军. 药剂法海水软化研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2008.