

改性钾长石的制备及其对 Ni^{2+} 的吸附研究

徐 曼 张 婷 李信用 李 玲*

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 通过在钾长石中掺加钙复合助剂对其进行焙烧改性制备 Ni^{2+} 吸附材料(MKf), 由正交试验得到最佳制备条件并对其进行表征, 考察 MKf 添加量、初始 pH、振荡时间、初始浓度对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的影响。结果表明: MKf 最佳制备条件为 CaSO_4 0.08g, CaCO_3 0.3g, 焙烧温度 900°C , 焙烧时间 3h; MKf 呈棒状结构, 并有新物相 CaSiO_3 生成; 在初始 Ni^{2+} 浓度为 200mg/L, MKf 添加量为 0.2g, 初始 pH 为 4, 室温吸附 24h 条件下, MKf 对 Ni^{2+} 的吸附率达到 99.3%; 吸附过程符合准一级动力学模型, 吸附速率主要受颗粒内扩散和吸附反应控制; Langmuir 等温模型能更好地描述 MKf 的吸附行为, 最大吸附量为 14.973mg/g, 较改性前提高了 4 倍左右。

关键词 钙复合助剂, 钾长石, Ni^{2+} , 吸附

Preparation of modified K-feldspar and Ni^{2+} adsorption

Xu Man Zhang Ting Li Xinyong Li Ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjing University, Urumqi 830046)

Abstract Ni^{2+} adsorbent(MKf) was prepared by calcining k-feldspar with calcium compound additive. The optimal conditions obtained by the orthogonal experiment and MKf were characterized. The effects of MKf on Ni^{2+} adsorption, including MKf addition, initial pH, oscillation time and initial concentration were discussed. The results indicated that the optimal preparation conditions were as follows: CaSO_4 mass of 0.08g, CaCO_3 mass of 0.3g, the roasting temperature of 900°C , the roasting time of 3h. MKF presented rodlike structure and showed new phase CaSiO_3 . The adsorption rate of MKF to Ni^{2+} could reach 99.3% under the conditions of initial Ni^{2+} concentration of $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, MKf addition of 0.2g, the initial pH of 4, the adsorption time of 24h under room temperature. The Adsorption process fitted the pseudo-first-order kinetic model and the adsorption rate was mainly controlled by intra-particle diffusion and adsorption reaction. The adsorption behavior of MKf can be adequately described by langmuir isothermal model. The maximum adsorption capacity was $14.973\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was improved about four times over that before modification.

Key words calcium compound additive, K-feldspar, Ni^{2+} , adsorption

镍污染主要来源于采矿、钢材、冶金、化工和电镀等行业所排放的废水^[1]。当废水中的 Ni^{2+} 与羰基化合物生成羰基镍时, 毒性更大, 会导致人体肿瘤爆发, 甚至致癌。目前去除重金属离子常采用离子交换法、化学沉淀法及膜分离法等^[2-4], 但仍存在治理效果不佳、易导致二次污染等问题。矿物材料吸附法具有原料来源丰富, 环境友好, 成本低廉等优点^[5-7], 如高岭石、蒙脱石、沸石、硅藻土等材料已应用于重金属污染处理^[8], 而钾长石(KAlSi_3O_8)作为矿物吸附材料的研究较少。

钾长石存储量大、分布广, 是由硅(铝)氧四面体通过顶角相连所构成的网络架状结构^[9], 具有独特的微孔和微裂隙及一定的离子交换特性^[10-11], 使其

在环境污染治理领域具有一定的潜能。但由于其自身吸附率及吸附性能较差, 因此, 如何提高吸附性能成为现今对钾长石进行改性研究的重点。本研究以熔盐离子交换理论为基础, 将钾长石与钙复合助剂掺合进行焙烧改性制备 Ni^{2+} 吸附材料, 探究了该吸附材料在环境重金属污染治理中对 Ni^{2+} 的吸附性能, 并对其物理、化学性能进行表征, 以为钾长石在重金属污染治理中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料: CaSO_4 , 湖北巨胜科技有限公司; 六水硝酸镍, 北京市化学试剂研究所; CaCO_3 , 石家庄中石

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21467029)

作者简介: 徐曼(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属废水治理。

联系人: 李玲(1965-), 女, 副教授, 主要研究方向为重金属污染与控制。

恒达矿产品有限公司; Na_2SO_4 , 山东九重化工有限公司; HCl , 成都市科农化学试剂厂; HNO_3 , 成都市科农化学试剂厂; NaOH , 天津市恒兴化学试剂制造有限公司, 以上试剂均为分析纯。钾长石采自新疆哈密, 其成分及含量如下: SiO_2 , 73.92% (wt, 质量分数, 下同); Al_2O_3 , 12.78%; K_2O , 5%; Na_2O , 3.96%; Fe_2O_3 , 2.87%; CaO , 0.62%; MgO , 0.25%。

仪器: 箱式电阻炉 (SX2-10-12), 台湾斯特仪器设备有限公司; 气浴恒温振荡器 (THZ-82B), 江苏金坛市医疗仪器厂; 火焰原子吸收仪 (AAS, Rack Mount PC-610 AA7000w), 北京三雄科技公司; 电感耦合等离子体质谱仪 (XKSY-SB-194), 深圳华普通用科技有限公司; X 射线荧光光谱仪 (XKSY-SB-075), 深圳天润仪器 ROHS 检测有限公司; pH 离子酸度计 (Delta320), 每特勒-托利多仪器有限公司; 台式离心机 (DL-40B), 上海棱光技术有限公司; 扫描电镜 (SEM, SU8000), 日本日立公司; X 射线衍射仪 (XRD, D/max 2500), 日本日立公司; 比表面积测定仪 (ASAP 2020MC), 美国康塔仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 改性钾长石的制备

将钾长石磨碎至 200 目后用蒸馏水洗净、烘干, 记为 RKf; 再用 15% 稀 HCl 浸泡 3h, 用蒸馏水洗涤至无 Cl^- 后烘干。

称取酸洗钾长石 1.0000g 于坩埚中, 分别加入一定量的 CaSO_4 和 CaCO_3 ; 然后加入 4% Na_2SO_4 作为助熔剂, 再加入 10% 的蒸馏水使其均匀混合; 烘干后碾碎, 混匀放入马弗炉中以一定温度焙烧一定时间, 冷却后经抽滤、烘干, 得到产品 MKf。

1.2.2 吸附实验

首先用 0.1mol/L HNO_3 和 0.1mol/L NaOH 调节 Ni^{2+} 溶液的 $\text{pH}=4$ 、初始浓度为 200mg/L, 然后移取 10mL Ni^{2+} 溶液到装有 0.2g MKf 的离心管中, 在室温下振荡 24h 后进行离心分离, 用火焰原子吸收仪 (AAS) 测溶液中残余 Ni^{2+} 浓度。用吸附量 (q) 和吸附率 (f) 作为 MKf 与 RKf 吸附性能的评价标准, 计算公式分别为式 (1) 和式 (2)。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$f = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为 Ni^{2+} 的初始和平衡时浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; f 为吸附率, %; m 为 RKf 或 MKf 的添加量, g。

1.2.3 初始 pH 和添加量的影响

分别改变 Ni^{2+} 的初始 pH (2~8) 和 MKf 的添

加量 (0.05~0.8g), 经吸附试验后, 用 AAS 测溶液中残余 Ni^{2+} 浓度。

1.2.4 吸附时间的影响

分别移取 10mL 200mg/L 的 Ni^{2+} 溶液到称有 0.2g MKf 的离心管中, 在室温下分别振荡 0.5、1、3、5、7、9、11、15、20、22、24、30h 后离心, 再用 AAS 测溶液中残余 Ni^{2+} 浓度。

1.2.5 MKf 与 RKf 吸附性能比较及初始浓度的影响

分别移 10mL 一定浓度的 Ni^{2+} 溶液 (Ni^{2+} 浓度为 50~2000mg/L) 到称有 0.2g MKf 或 RKf 的离心管中, 在室温下振荡 24h 后进行离心分离, 再用 AAS 测溶液中残余 Ni^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 MKf 最佳制备条件的确定

为确定 MKf 最佳制备条件, 以 CaSO_4 (A)、 CaCO_3 (B)、焙烧时间 (C) 和焙烧温度 (D) 为影响因子, Ni^{2+} 吸附率为评价指标设计了 L_{18} (3^5) 正交试验, 见表 1。

表 1 正交试验结果

序号	因素					$f/\%$
	A/g	空白	B/g	C/℃	D/h	
1	0.13	1	0.4	1000	3	84.6
2	0.13	2	0.5	900	5	89.7
3	0.13	3	0.3	950	4	82.8
4	0.08	1	0.4	900	5	89.7
5	0.08	2	0.5	950	4	90.8
6	0.08	3	0.3	1000	3	96.3
7	0.18	1	0.5	1000	4	80.1
8	0.18	2	0.3	900	3	89.6
9	0.18	3	0.4	950	5	88.0
10	0.13	1	0.3	950	5	85.6
11	0.13	2	0.4	1000	4	80.9
12	0.13	3	0.5	900	3	96.1
13	0.08	1	0.5	950	3	96.4
14	0.08	2	0.3	1000	5	91.1
15	0.08	3	0.4	900	4	96.5
16	0.18	1	0.3	900	4	94.6
17	0.18	2	0.4	950	3	88.3
18	0.18	3	0.5	1000	5	81.7
L_1	86.61	88.49	88.01	85.78	91.87	
L_2	93.47	88.42	89.13	92.71	87.64	
L_3	87.05	90.22	90.00	88.64	87.63	
R (极差)	6.86	1.80	1.99	6.93	4.24	

从表 1 可得, MKf 最佳制备条件为 CaSO_4

0.08g、 CaCO_3 0.3g、焙烧温度 900°C 、焙烧时间 3h。经验证,在最佳制备条件下,MKf 对 Ni^{2+} 的吸附率达到 99.3%。此外,从 R (极差)大小判断各因子对 Ni^{2+} 吸附率的影响程度:焙烧温度 $>$ CaSO_4 质量 $>$ 焙烧时间 $>$ CaCO_3 质量。

2.2 钾长石性能表征

2.2.1 SEM 分析

图 1 为 RKf 和 MKf 的 SEM 图,由图可见,RKf 表现为粒径较大的完整颗粒,表面粗糙并附着许多细小颗粒;MKf 形貌与改性前截然不同,表面光滑并表现为有序排列的细长圆柱棒状结构,使 MKf 的比表面积增大,从而提高了吸附能力。

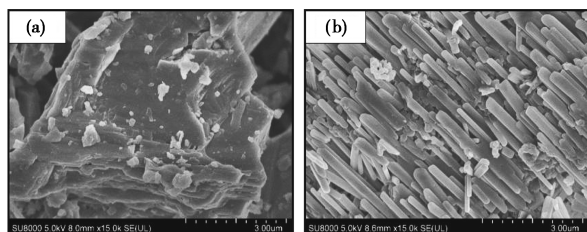


图 1 RKf(a)和 MKf(b)的 SEM 图

2.2.2 XRD 分析

图 2 为 RKf 和 MKf 的 XRD 谱图,由图可见,RKf 因属于天然矿石,晶型复杂,杂峰较多。MKf 晶体单一,杂峰变少,强度降低,可能是由于 RKf 与钙复合助剂进行焙烧后使产物 MKf 的结晶度降低,减弱了衍射峰强度,但 RKf 和 MKf 主要出峰位置基本一致。经物相分析表明,RKf 主要衍射峰为 SiO_2 和 KAlSi_3O_8 ,而 MKf 主要衍射峰为 SiO_2 和新物相 CaSiO_3 ,其中 CaSiO_3 主要是原料中 SiO_2 和 KAlSi_3O_8 高温分解出的 SiO_2 与熔融钙离子结合生成。

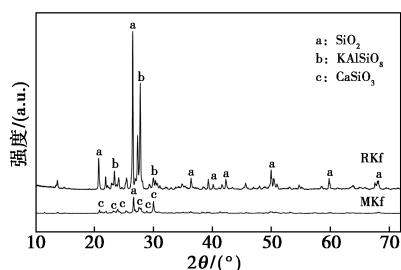


图 2 RKf 和 MKf 的 XRD 谱图

2.2.3 比表面积分析

RKf 和 MKf 的孔结构性质列于表 2。由表可知,MKf 比表面积和总孔体积明显增大,其中比表面积为 RKf 的 3.6 倍。这是由于 RKf 在进行酸浸洗和焙烧时,原料孔道疏通去除了孔内杂质和结晶

水,而平均孔径变小可能是因为焙烧过程使晶体结构改变所致。

表 2 RKf 和 MKf 的孔结构性质

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
RKf	3.836	0.007	17.071
MKf	13.717	0.022	17.059

2.3 吸附实验

2.3.1 初始 pH 的影响

不同初始 pH 对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的影响见图 3。由图可见,当初始 pH 在 2~4 之间时,MKf 对 Ni^{2+} 的吸附率和吸附量均随 pH 的增大而增加,其中吸附率从 40.2% 上升到 90.6%,吸附量从 4.0mg/g 增到 9.1mg/g;再继续增大 pH 时吸附效果变化不大,但在 pH 为 8 时,吸附效果略有增加,可能是有部分 Ni^{2+} 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀使溶液中平衡浓度降低。以上现象表明,初始 pH 是影响 MKf 吸附 Ni^{2+} 的关键因素,原因在于 pH 能改变 MKf 表面的带电性质。在强酸条件下,MKf 表面容易被质子化而带正电,与 Ni^{2+} 因电性相同而相互排斥,同时溶液中 H^+ 和 Ni^{2+} 发生竞争吸附;与此相反,随 pH 的增大, H^+ 和 Ni^{2+} 的竞争变缓, Ni^{2+} 依靠静电引力不断向 MKf 表面靠拢。所以,最佳初始 pH 在 4.0~7.0 之间。

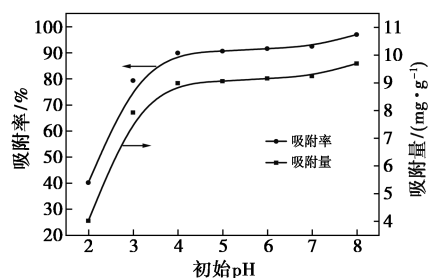


图 3 初始 pH 对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的影响曲线图

2.3.2 添加量的影响

MKf 不同添加量对 Ni^{2+} 的吸附影响见图 4,由图可见,当 MKf 添加量从 0.05g 增加到 0.1g 时,MKf 对 Ni^{2+} 的吸附率从 71.7% 增至 94.3%;再继续增加添加量时,吸附率稳定在 96.7% 左右,这是由于随 MKf 添加量的增加其提供的吸附表面及有效吸附位点增加,而随后吸附达到饱和。此外,在整个吸附过程中,MKf 单位质量的吸附量随添加量的增加在不断下降,从 28.7mg/g 骤减到 2.4mg/g,这是由于当溶液 Ni^{2+} 含量一定,MKf 添加量足够多时,MKf 提供的有效吸附位点会过量。所以 MKf

最佳添加量在 0.2g 为宜。

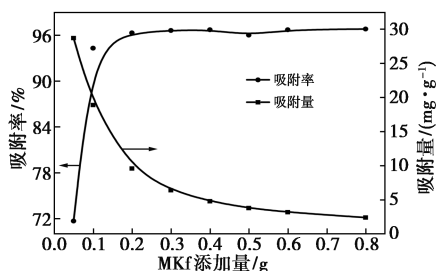


图 4 MKf 添加量对吸附 Ni^{2+} 的影响曲线图

2.3.3 吸附时间的影响

不同吸附时间对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的影响见图 5, 由图可见, 在前 15h 内, MKf 对 Ni^{2+} 的吸附率和吸附量均随吸附时间的增加而快速增加, 随后增长速率变缓, 在 24h 时达到了吸附平衡, 吸附率和平 衡吸附量分别为 99% 和 9.9mg/g。这是由于在最初阶段 MKf 表面的吸附活性空位多, 浓度差大, 推动力大, 使吸附过程容易进行; 但随着时间的延长, MKf 表面的吸附活性位逐渐被占满, Ni^{2+} 离子需借助微细孔道进入内表面发生吸附, 阻力增大, 因而吸附时间较长。

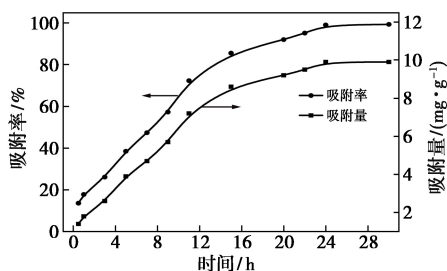


图 5 吸附时间对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的影响曲线图

2.3.4 吸附动力学分析

根据吸附量在不同时间内的变化情况, 采用准一级[式(3)]、准二级[式(4)]动力学模型对 MKf 吸附 Ni^{2+} 的动力学实验数据进行线性拟合, 结果见表 3。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为 Ni^{2+} 平衡时和 t 时的吸附量, mg/g; k_1 为准一级的速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

表 3 动力学参数拟合

实验值	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (h^{-1})	R^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/[\text{g} \cdot$ ($\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}]$	R^2
9.924	11.911	0.154	0.959	13.271	0.075	0.878

由表 3 可知, 准一级动力学模型能较好地描述 MKf 对 Ni^{2+} 的吸附过程, 求出的平衡吸附量 (11.911mg/g) 与实验值 (9.924mg/g) 较接近。

为了更加明确 MKf 对 Ni^{2+} 吸附时的速率控制步骤, 采用动边界模型的液膜扩散、颗粒内扩散、吸附反应进行拟合, 结果见表 4。从速率常数 (k) 值大小可知速率控制快慢程度为: 液膜扩散 $>$ 吸附反应 $>$ 颗粒内扩散, 说明 MKf 对 Ni^{2+} 的吸附速率主要受颗粒内扩散与吸附反应控制, 导致平衡时间较长。

表 4 速率控制步骤参数拟合

参数	液膜扩散模型	颗粒内扩散模型	吸附反应模型
R^2	0.958	0.959	0.922
$k/(\text{h}^{-1})$	0.154	0.037	0.040

2.3.5 MKf 与 RKf 吸附性能比较及初始浓度的影响

最大吸附量是表示吸附材料对吸附质的吸附能力强弱的关键标志。不同初始 Ni^{2+} 浓度对 RKf 和 MKf 吸附 Ni^{2+} 的能力比较见图 6。当 Ni^{2+} 浓度在 50~2000mg/L 内时, 随 Ni^{2+} 初始浓度的增加, RKf 的吸附量由 1.18mg/g 增至 3.76mg/g, MKf 的吸附量从 2.39mg/g 增到 14.973mg/g, 增加速率均是先快后慢。比较两者的最大吸附量, MKf 对 Ni^{2+} 的吸附能力显著提高, 是 RKf 的 4 倍左右, 主要原因是由于 RKf 改性后形貌结构发生改变导致比表面积增加使吸能力能提高。

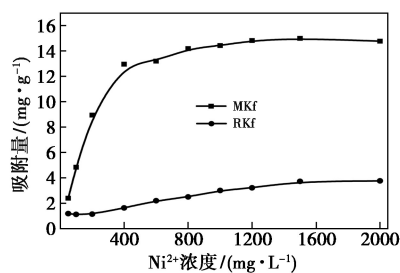


图 6 RKf 和 MKf 对 Ni^{2+} 吸附能力比较曲线图

2.3.6 等温吸附模型拟合

在恒温固-液吸附体系中, MKf 吸附 Ni^{2+} 的平衡吸附量与平衡浓度的关系可用 Langmuir 等温模型[式(5)]和 Freundlich 等温模型[式(6)]进行拟合, 结果见表 5。

$$\frac{c_e}{q_t} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{c_e}{Q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (6)$$

式中, c_e 为 Ni^{2+} 的平衡浓度, mg/L; Q_m 为

Ni^{2+} 的最大吸附量, mg/g ; b 为吸附能, L/mg ; n 为吸附强度, 常数; k_f 表示吸附容量大小, mg/g 。

表 5 等温吸附参数拟合 (25°C)

实验值		Langmuir 模型		Freundlich 模型		
$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b	R^2	$k_f/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	R^2
14.973	14.979	0.051	0.999	3.145	4.258	0.852

由表 5 可知, Langmuir 等温模型比 Freundlich 等温模型能更好地描述 MKf 对 Ni^{2+} 的吸附行为, 求出的最大吸附量 (14.979mg/g) 与实验值 (14.973mg/g) 相近, 说明此过程主要以单分子层进行吸附。另外, 分配因子 $R_L = 1/(1 + bC_0)$ 是 Langmuir 等温模型用于判断吸附进行的难易程度^[12] 的参数。 $R_L > 1$ 时, 难于吸附; $R_L = 1$ 时, 为线性吸附; $0 < R_L < 1$ 时, 易于吸附; $R_L = 0$ 时, 为不可逆吸附^[13-14]。图 7 为 R_L 与 C_0 的关系图, 由图可见, 在初始 Ni^{2+} 浓度范围内, MKf 吸附 Ni^{2+} 的 R_L 全部小于 1, 说明 MKf 有利于 Ni^{2+} 的吸附。再根据 Freundlich 等温模型, 当 $2 < n < 10$ 时, 易于吸附; 当 $n < 0.5$ 时, 难于吸附^[15]。从表 5 可知 $n = 4.258$, 同样也说明 Ni^{2+} 易在 MKf 表面吸附。

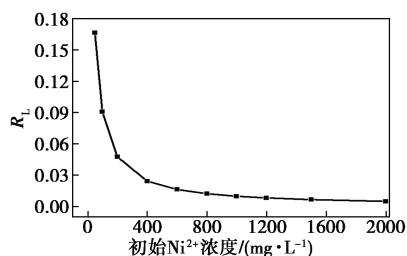


图 7 R_L 与 C_0 的关系图

3 结论

(1) 通过正交试验得出 MKf 最佳制备条件: CaSO_4 为 0.08g , CaCO_3 为 0.3g , 焙烧温度为 900°C , 焙烧时间为 3h 。从表征结果可知: 在钾长石中掺合钙复合助剂进行焙烧, 使其晶体形貌发生改变, 比表面积和总孔体积增大, 并有新物相 CaSiO_3 生成。

(2) 当 $\text{pH} = 4$ 、MFf 添加量为 0.2g , 室温吸附 24h 时, MFf 对 10mL 浓度为 200mg/L Ni^{2+} 溶液的吸附率达到 99.3% ; 吸附过程符合准一级动力学模型, 吸附速率慢, 主要受颗粒内扩散和吸附反应控制; Langmuir 等温模型能更好地描述 MFf 的吸附行为, R_L 全部小于 1 和 $n = 4.258$ 均说明 MKf 有利于 Ni^{2+} 的吸附。

参考文献

- [1] Bhatnagar A, Minocha A K. Biosorption optimization of nickel removal from water using punica granatum peel waste[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 76(2): 544-548.
- [2] 刘俊劭, 徐婕, 林美娟, 等. 竹活性炭的制备及其改性研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(07): 184-186, 193.
- [3] 李红玑, 周孝德, 张建民, 等. 活化 ATP 对重金属离子 Cr^{6+} 的吸附动力学性能研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(07): 164-167.
- [4] Runtti H, Tuomikoski S, Kangas T, et al. Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron (II), copper (II) and nickel (II) ions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 4: 12-24.
- [5] Saxena S, D'Souza S F. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral[J]. Environment International, 2006, 32(2): 199-202.
- [6] Ja G D R, Morando P J, Cicerone D S. Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments[J]. Journal of Environmental Management, 2004, 71(2): 169-177.
- [7] Hui K S, Chao C Y H, Kot S C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1): 89-101.
- [8] 何欣, 王玉荣, 喻杏元, 等. 羟基磷灰石/壳聚糖复合材料对六价铬离子的吸附性能研究[J]. 五邑大学学报: 自然科学版, 2013, 27(4): 27-30.
- [9] 张雪梅, 姚日生, 邓胜松. 不同添加剂对钾长石晶体结构及钾熔出率的影响研究[J]. 非金属矿, 2001(6): 13-14.
- [10] 鲁安怀. 无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 503-510.
- [11] Farquhar M L, Vaughan D J, Hughes C R, et al. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(15): 3051-3064.
- [12] 王丹, 许仕荣, 陈益清, 等. 水铁矿纳米带的低成本合成及其去除 Cr(VI) 的研究[J]. 环境工程, 2017, 35(1): 69-72, 77.
- [13] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, 5(2): 212-223.
- [14] Saltali K, Sari A, Aydin M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizli) zeolite for environmental quality[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 258-263.
- [15] Tseng R L, Wu F C. Analyzing a liquid-solid phase counter-current two- and three-stage adsorption process with the Freundlich equation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 237-248.

收稿日期: 2017-10-28