

镁铝二元水滑石的焙烧产物对染料废水酸性红 88 的吸附

王巧巧 倪哲明* 张 峰 毛江洪 姚 萍 刘晓明

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 研究了镁铝水滑石的焙烧产物(LDO)对阴离子染料废水酸性红 88(AR88)的吸附特征。分别考察了染料的初始浓度、吸附剂投加量、初始 pH 值、反应温度和竞争离子等因素的影响,并用 XRD、红外光谱对水滑石以及吸附前后的 LDO 进行了表征。实验结果表明:LDO 对高浓度的 AR88 具有良好的去除效果,在 15 °C、pH=10~11 下,1.0 g·L⁻¹ 的 LDO 对浓度为 2 000 mg·L⁻¹ 的 AR88 的去除率可高达 99.95%,吸附容量为 1 999.0 mg·g⁻¹。经 4 次回收重复利用的 LDO 对 AR88 的去除率仍为 90%以上。

关键词: 镁铝水滑石; 吸附; 酸性红 88; 再生

中图分类号: O614.22; O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2156-07

Adsorption of Acid Red 88 from Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides

WANG Qiao-Qiao NI Zhe-Ming* ZHANG Feng MAO Jiang-Hong YAO Ping LIU Xiao-Ming

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract: The removal of acid red 88(AR88), an anionic dye, from aqueous solution by calcined Mg/Al LDHs(LDO) was investigated. The effect on the decolorization rate of AR88 was studied of initial dye concentration, amount of adsorbent, initial pH values, temperature and competitive anions. The solid LDO, both fresh and after removal of AR88, was characterized by XRD and infrared spectroscopy. The results of adsorption indicate that LDO could be used to remove high concentration anionic dyes and the maximum capacity of AR88 at equilibrium (Q_e) and percentage of adsorption($\eta/\%$) with a fixed adsorbent dose of 1.0 g·L⁻¹ are found to be 1 999.0 mg·g⁻¹ and 99.95%, respectively, when AR88 concentration, temperature, pH value are 2 000 mg·L⁻¹, 288 K, and 10~11, respectively. The removal rate of AR88 is above 90% for LDO after four cycles indicating the feasibility of LDO regeneration.

Key words: Mg/Al layered double hydroxides; adsorption; acid red88; regeneration

染料废水由于其污染物浓度高、成分复杂、可生化性差^[1]而难以用常规方法处理。酸性红系染料废水中含偶氮键、芳香环的复杂有机化合物,具有耐日晒、稳定性强、抗氧化性好等特点,且在厌氧条件下酸性红的氮键降解产生芳香胺类化合物,这类物质具有毒性和致癌性^[2],给环境和人类健康带来很大危害,因此对染料废水进行有效的处理成为重要的课题。

目前处理染料废水可用传统的絮凝沉淀法^[3]、光化学氧化法^[4]、化学氧化、还原降解法^[5]、生物法^[6]等。但这些方法常有反应速度慢,运行和回收成本高等共同缺陷^[7]。而吸附法^[8,9]是一种有效去除染料的方法,无机吸附材料有活性炭、沸石类矿物等,但这两者的吸附性能普遍不是很高,又存在重复使用率低等弱点,而且活性炭成本昂贵^[10],因此寻找一种对阴离子污染物具有高效的吸附性能且价格低廉的吸附

收稿日期:2009-05-25。收修改稿日期:2009-09-08。

浙江省自然科学基金(No.Y406069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jchx@zjut.edu.cn,Tel:+86571-88320373

第一作者:王巧巧,女,26岁,硕士研究生;研究方向:无机功能材料。

剂至关重要^[11]。

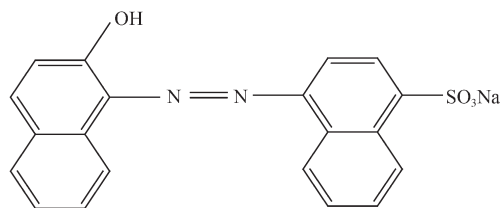
水滑石(Layered Double Hydroxides, LDHs)为典型的阴离子型层状材料^[12]。由于其特殊的层状结构,在一定条件下焙烧得到具有较大比表面积的复合氧化物。它在一定条件下可重新吸收水中阴离子从而恢复为层状结构的水滑石,这种独特的“记忆效应”结构使得水滑石可以作为高效阴离子吸收剂而应用^[13,14]。目前,水滑石及其焙烧产物作为无机和有机阴离子污染物的吸附剂已有不少报道^[13,15];用 LDHs 及镁铝水滑石的焙烧产物(LDO)吸附弱酸性染料亮蓝 R(BBR)^[16]、活性染料亮红 K-2BP(RBR K-2BP)^[17]、深红靛蓝(IC)^[18]、酸性铬蓝 K 模拟废水^[19]、活性深蓝 ST-2GLN^[20]、阴离子染料酸性蓝-80^[9]等染料,研究结果表明吸附效果较好。而使用水滑石焙烧产物对酸性红 88 染料废水吸附处理目前尚未见报道。本工作采用共沉淀法合成水滑石及其焙烧产物,用 AR88 模拟偶氮类染料废水,对 AR88 进行了吸附实验,并考察了多种因素对 LDO 吸附 AR88 效果的影响和 LDO 的回收利用实验。

1 实验部分

1.1 实验材料

采用双滴共沉淀法^[21],制得 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3$ 的镁铝水滑石(LDHs)。将上述样品在 450 °C 马弗炉中焙烧 5 h,冷却,破碎,过 60~80 目筛(177~250 μm),得水滑石焙烧产物(LDO)。保持干燥,备用。所用药品均为分析纯。

酸性红 88(AR88) $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ (杭州下沙恒升化工有限公司),其化学结构式如图 1



chemical formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$, molecular weight: 400.38

图 1 AR88 化学结构式

Fig.1 Chemical structure of Acid Red 88

1.2 吸附实验

将 50 mL 一定浓度的 AR88 溶液加到 250 mL 的三口烧瓶中,再加入一定量的 LDO,将反应体系放入恒温水浴槽,在不同的温度下,匀速搅拌一定时间,进行吸附实验,用 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 及 NaOH

调节起始溶液的 pH 值。溶液吸附前后 AR88 的浓度采用 Unico 2000 分光光度计在 503 nm 处测定。材料对溶液中 AR88 的吸附量 Q_e 用式(1)计算,即

$$Q_e = (C_0 - C_t)V / M \quad (1)$$

材料对溶液中 AR88 的去除率 η 用式(2)计算,即

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2)$$

其中, C_0 和 C_t 分别为起始的和处理后溶液 AR88 的浓度, V 为溶液的体积, M 为吸附剂的质量。

1.3 样品表征

LDHs、LDO 以及达到吸附平衡的 LDO (即 AR88-LDO)经过干燥处理后进行如下的表征:

采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418$ nm, 角度范围 $5^\circ\sim 80^\circ$)测定样品的晶体结构。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构(样品与 KBr 的质量比为 1:100)。

2 结果与讨论

2.1 吸附前后材料的表征

对前驱体 LDHs 及 LDO、AR88-LDO 的 XRD 表征见图 2。由图 2a 可见在低 2θ 角处存在的 3 个峰形尖锐、强度高且依次递减的特征衍射峰,分别对应于 LDHs 的(003)、(006)和(009)晶面,其所对应的 2θ 分别为 11.25° , 22.82° , 34.64° 。在高 2θ 角处($60^\circ\sim 65^\circ$)有 2 个强度较弱的衍射峰,分别对应于(110)和(113)晶面的特征峰。XRD 图的基线低平并且峰形尖锐,说明所合成的 LDHs 前驱体具有较良好的晶形且层间规整度较高,层间距为 0.786 nm。从图 2b 中可以看出,水滑石所特有的 003、006、009 特征峰已经消

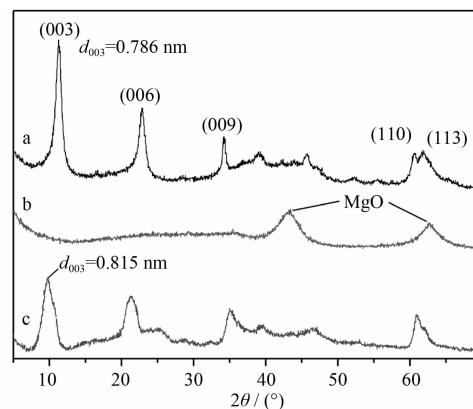


图 2 (a) LDHs(b)LDO(c)AR88-LDO 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) LDHs, (b) LDO, (c) AR88-LDO

失,说明水滑石的层板已经坍塌,图中只有 MgO 所对应的特征峰,由于 XRD 扫描范围的限制,并没有发现 Al_2O_3 所对应的特征峰,这与文献^[22,23]的报道是一致的。从图 2c 可以发现由于水滑石所具有的特殊结构“记忆效应”^[24],经过焙烧后的水滑石又恢复了原来的层状结构。同时,与图 2a 相比较,图 2c 所对应的 003,006 特征峰有所加宽,峰的衍射强度相对减弱,这主要是由于经过焙烧复原后水滑石的晶形结构的规整性有所下降。同时,从图 2c 中 003 所对应的复原后水滑石的层间距为 0.815 nm,这表明有部分 AR88 插层到了水滑石的层间。

对 LDHs, LDO, AR88 和 AR88-LDO 的 FTIR 表征如图 3 所示。图中 3a 为 LDHs 的红外吸收谱图,在 3483 cm^{-1} 处存在着较明显的吸收,主要与层间羟基中氢键的伸缩振动有关;在 1635 cm^{-1} 处出现结晶水中 $-\text{OH}$ 的弯曲振动峰,在 1384 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的振动峰。低波数区 $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 M-O 的晶格振动,以及 M-O-M 和 O-M-O 的弯曲振动。图 3b 为 LDO 的红外吸收谱图,与图 3a 相比较,有比较明显的差别。在 3464 cm^{-1} 处出现层中 $-\text{OH}$ 的氢氧键伸缩振动峰;在 1384 cm^{-1} 出现 CO_3^{2-} 的振动峰;在 660 cm^{-1} 峰宽消失^[25]。可以看出层间结晶水中 $-\text{OH}$ 和 CO_3^{2-} 中 C-O 引起的振动峰强度减弱,这说明,经过焙烧,水滑石结构已破坏。图 3c 为 AR88 的红外谱图,在 3444 cm^{-1} 为 AR88 中酚 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1619 cm^{-1} 由萘环的振动引起, 1450 cm^{-1} 是属于 $-\text{N}=\text{N}-$ 的振动峰, 1192 和 1066 cm^{-1} 为 $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ 中 SO_2 的弯曲振动和伸缩振动, $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 为 S-O 的振动峰。图 3d 是 AR88-LDO

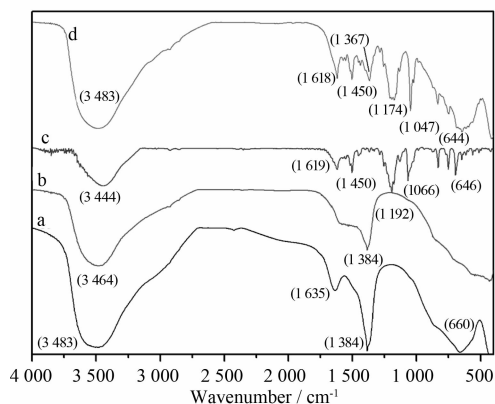


图 3 (a)LDHs(b)LDO(c)AR88(d)AR88-LDO 的红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of (a) LDHs, (b) LDO, (c) AR88, (d) AR88-LDO

的谱图可以发现出现了 $3483, 1367\text{ cm}^{-1}$ 水滑石所对应的特征峰,说明水滑石又恢复了其层状结构;同时发现,在 1618 和 1450 cm^{-1} 处有萘环和 $-\text{N}=\text{N}-$ 的振动峰,在 1174 和 1047 cm^{-1} 有 SO_2 的弯曲振动和伸缩振动峰。从红外分析结果更加证明了已经有部分 AR88 插层进入了水滑石的层板间。

2.2 不同影响因素对吸附的影响

2.2.1 初始 pH 值

通常情况下,体系的初始 pH 值对于水滑石吸附污染物有很大的影响。在 $50\text{ mL } 2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR88 溶液中加入 50 mg LDO,在 $15\text{ }^\circ\text{C}$,改变 pH 值 (2~13), 吸附时间为 150 min 下进行吸附实验, LDO 的去除率变化见图 4。从图 4 中发现,去除率随着初始 pH 值的增加先增加后趋于平衡,当再增加 pH 值时去除率又开始下降。对于 LDO 处理 AR88 染料,适宜的 pH 值应控制在 3~11 之间,此时去除率达到 99.9% 以上。AR88 染料初始 pH 值与平衡 pH 值的关系如图 5, LDO 对 AR88 染料溶液的酸碱度有很好的缓冲作用,从图 5 可发现平衡溶液的 pH 值都

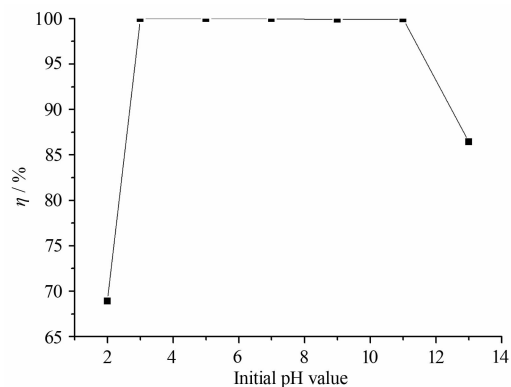


图 4 初始 pH 对去除率 η 的影响

Fig.4 Effect of initial pH on the percentage of adsorption

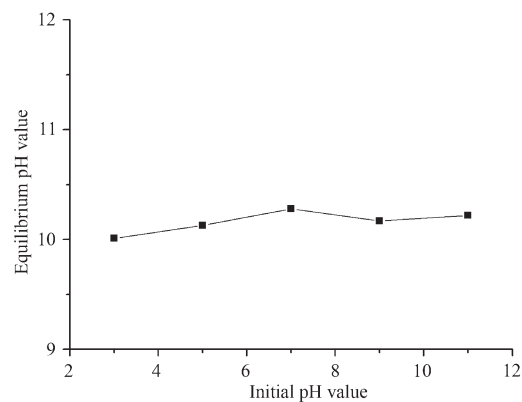


图 5 初始 pH 与平衡 pH 的关系

Fig.5 Effect of initial pH on equilibrium pH

维持在 10~10.5 之间。这是因为当初始 pH 值较低时,部分水滑石在酸性条件下溶解,消耗部分溶液中的氢离子,导致了溶液 pH 值的升高;当初始 pH 值较高时,水滑石吸附溶液中的部分氢氧根离子,使初始溶液中的 pH 值有所下降^[18]。水滑石焙烧产物在染料溶液中吸附阴离子和水分子而发生结构重组,释放出氢氧根离子^[26],使焙烧产物对溶液的 pH 值有一定的缓冲作用。又鉴于 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR88 溶液的 pH 值约为 11,因此在实验过程中工作 pH 值控制为 11。

2.2.2 吸附剂用量

在 $50\text{ mL } 2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR88 溶液中加入不同用量的 LDO(30~70 mg),在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH=11, 吸附时间为 150 min 下进行吸附实验, LDO 的单位吸附量和去除率变化分别见图 6 和图 7。从图 6 中可以看出,随着吸附剂用量的增加,它对 AR88 的单位吸附量减少。但又从图 7 中可以发现去除率随着添加剂用量的增加而增加,当添加剂用量为 50 mg 时去除

率达到了 99.9% 以上,并且再增加添加剂的用量去除率不变化。因此综合 2 种因素,选择 LDO 的用量为 50 mg。

2.2.3 染料初始浓度

在 50 mL 不同浓度 ($1\,000\sim 2\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 AR88 溶液中加入 50 mg LDO,且在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH=11, 吸附时间为 150 min 下进行吸附实验, LDO 的单位吸附量和去除率分别见图 8 和图 9。从图 8 中可以看出,随着初始浓度的增加,(1)吸附剂对 AR88 的单位吸附量增加;(2)达到平衡的时间也相应增加。对于高浓度染料而言($2\,000$ 和 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)很明显在最初的 100 min 内单位吸附量急剧增加,100 min 后基本达到平衡,结合图 9 可以发现在初始浓度小于 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率达到了 99.9% 以上,但在浓度大于 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后去除率只能维持在 96%。结合图 8 和图 9,选择 AR88 的初始浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时的单位吸附量为 $1\,999.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此 LDO 对高浓度的染料具有较好的去除效果。

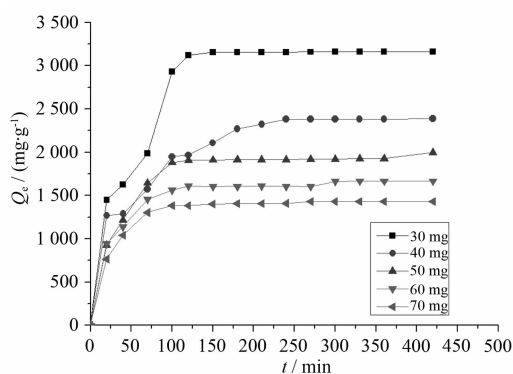


图 6 吸附剂用量对单位吸附量的影响

Fig.6 Effect of adsorbent dosage on the maximum capacity of AR88 at equilibrium

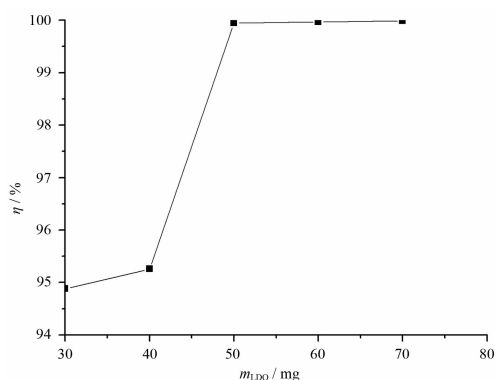


图 7 吸附剂用量对去除率的影响

Fig.7 Effect of adsorbent dosage on the percentage of adsorption

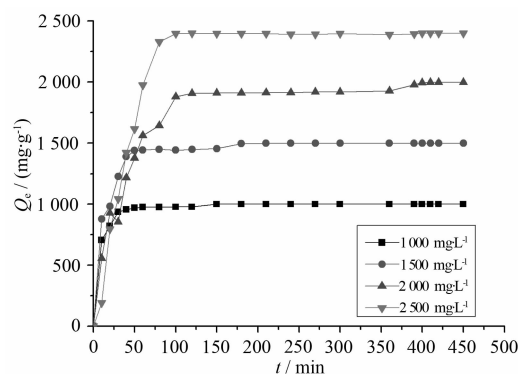


图 8 染料的初始浓度对单位吸附量的影响

Fig.8 Effect of initial dye concentration on the maximum capacity of AR88 at equilibrium

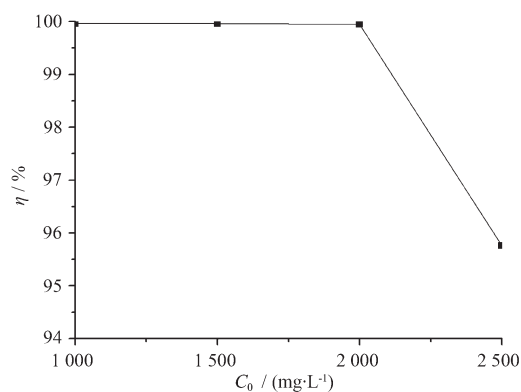


图 9 染料的初始浓度对去除率的影响

Fig.9 Effect of initial dye concentration on the percentage of adsorption

2.2.4 温度

在吸附过程中,温度是一个非常重要的参数。在 50 mL, 2 000 mg·L⁻¹ 的 AR88 溶液中加入 50 mg LDO, 在 pH=11, 改变温度(15~55 ℃), 吸附时间为 150 min 下进行吸附实验, LDO 的去除率变化见图 10。从图 10 中可知, 吸附剂对 AR88 的去除率随着温度的升高而逐渐降低。

采用两个常用的吸附模型 Langmuir (方程 3) 和 Freundlich(方程 4)^[13]对 LDO 吸附 AR88 的数据进行拟合。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \text{ or } \lg Q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (4)$$

$Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示 AR88 的平衡吸附量, $Q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 表示单层理论最大吸附量, $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 溶液中 AR88 的平衡浓度, K_F, n 和 K_L 为经验常数。从表 1 所给的拟合结果可以发现, 发现 $b(b=K_L Q_m)$ 值会随着温度的

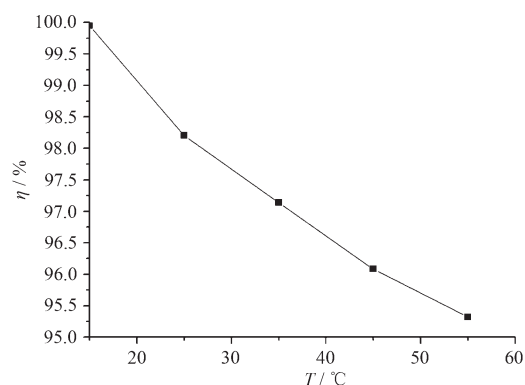


图 10 温度对去除率的影响

Fig.10 Effect of temperature on the percentage of adsorption

升高而下降。这主要是由于随着温度的升高, LDO 的吸附能力有所下降, 同时结合两方程的 R^2 来看, Langmuir 吸附等温式对吸附数据有较好的拟合结果。

表 1 LDO 吸附 AR88 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of AR88 by LDO

Temperature / °C	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
15	2 500.02	0.028 4	0.940 6	0.249 7	76.22	0.807 5
25	2 393.86	0.029 3	0.938 2	0.293 4	65.18	0.739 5
35	2 330.83	0.029 8	0.941 4	0.280 3	63.36	0.709 8
45	2 316.11	0.029 6	0.930 3	0.276 9	56.35	0.595 4
55	2 172.08	0.031 4	0.942 3	0.272 3	51.96	0.537 9

2.2.5 竞争离子

在染料废水中会存在着不同种类的无机阴离子, 有些情况下这些阴离子的存在会严重影响水滑石焙烧产物对阴离子染料废水的处理效果。本工作研究了 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等无机阴离子的存在对染料 AR88 处理的影响。在染料废水溶液中加入与 AR88 等质量的无机盐, 进行吸附实验, 结果

如表 2 所示。从实验结果可知竞争离子的存在会降低 LDO 对 AR88 的单位吸附量, 影响大小顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。相对于一价和二价离子, 三价离子 PO_4^{3-} 的存在会更大的影响吸附的效果。这主要是由于水滑石与电荷密度较高的阴离子有更强的相互作用力, 因此, 价态较高的阴离子对吸附效果有着更大的影响作用。

表 2 竞争离子对 AR88 吸附的影响

Table 2 Effects of competitive anions on the adsorption of AR88

Anion added	η / %	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
None	99.95	1 999.0
Cl^-	96.02	1 920.4
NO_3^-	90.43	1 808.6
CO_3^{2-}	88.12	1 762.4
SO_4^{2-}	85.41	1 708.2
PO_4^{3-}	73.09	1 461.8

2.3 吸附机理的探讨

吸附机理的探讨对于理解在废水处理过程中吸附质和吸附剂之间的相互作用是非常重要的。本工作中的机理可推测如下: 碳酸根类水滑石经过高温处理, 层间碳酸根几乎全部脱除, 转化为镁铝复合氧化物, 且 CO_3^{2-} 分解会释放出气体, 这样焙烧水滑石

的比表面积比其母体 LDHs 的更大, 从文献和我们的研究可推知 LDO 在废水处理过程中由于其本身比表面积大、吸附能力强的特点, 使得表面吸附占了绝对的优势。另外我们从 XRD 图中可以发现层间距有了一定的增加, 推测层间的进入可能还是存在的, 具体示意图如下:

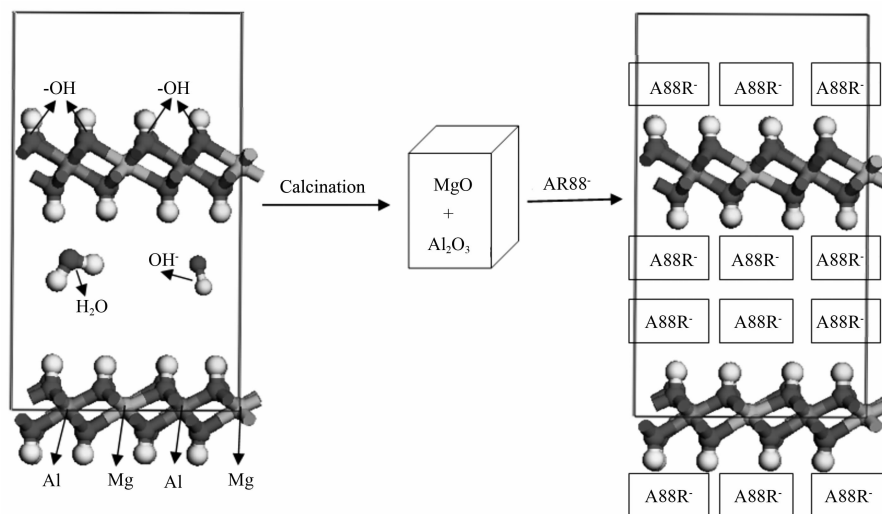


图 11 AR88 在 Mg/Al-LDO 上的吸附机理示意图

Fig.11 Mechanism of AR88 adsorption on Mg/Al-LDO

综上所述, 推测 LDO 主要通过表面吸附和插层反应两种作用机理来去除水溶液中的 AR88。

2.4 水滑石的再生利用

抽滤饱和吸附染料后水滑石的悬浮液, 滤饼在真空中干燥 2 h, 后放入马弗炉中, 在 450 °C 条件下焙烧 2 h, 再生处理。所得回收产物按照上述步骤进行吸附实验, 考察再生次数与去除率的关系。经过高温热处理再生的 LDO 对 AR88 吸附的去除率如图 12 所示。从图 12 可以发现, 焙烧态水滑石 4 次回收后对 AR88 的去除效果依然很好, 均保持在 90% 以

上的去除率, 吸附剂损失较少。这表明 LDO 是一种可重复使用且性能良好的吸附材料。

3 结 论

通过 LDO 吸附染料废水 AR88 表明: LDO 对高浓度的 AR88 染料具有良好的去除效果, 其结论如下:

(1) LDO 吸附 2 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AR88 溶液的最优条件为: 在 15 °C, pH=11, 投加量为 1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LDO, 吸附时间为 150 min 下完全达到吸附平衡, 平衡吸附量和最大去除率分别为 1 999.0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 99.95%。吸附量大, 去除率高。

(2) 杂质阴离子的存在会使 LDO 对 AR88 的吸附能力降低, 影响的顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。

(3) Mg/Al-LDO 重复回收 4 次, 对 AR88 去除率依然较高, 可达 90% 以上, 是一种可循环利用的性能良好的环保吸附材料。

参考文献:

- [1] LI Jia-Zhen(李家珍). *Dyes and Dyeing Industrial Wastewater Treatment*(染料、染色工业废水处理). Beijing: Chemical

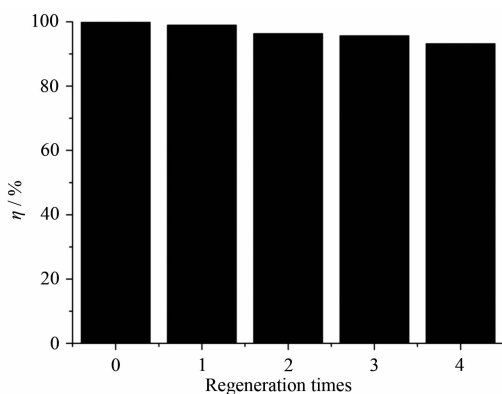


图 12 再生次数对 AR88 吸附去除率的影响

Fig.12 Effect of regeneration times on adsorption

- Industry Press, **1999**, 71~75
- [2] LI Ye(李 烨), REN Hai-Jing(任海静), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). *Chinese J. Environ. Eng. (Huanjing Gongcheng Xuebao)*, **2008**, **2**(3):362~365
- [3] YANG Shuang-Chun(杨双春), YOU Hong-Jun(由宏军), PAN Yi(潘 一). *Text. Auxiliaries (Yinran Zhuji)*, **2006**, **23**(8):34~37
- [4] LIU Ying(刘 颖), ZHANG Gao-Ke(张高科), ZOU Xi(邹 曦), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**, **33**(3):375~379
- [5] GU Xiao-Yang(顾晓扬), WANG Xiao-Jun(汪晓军), LIN De-Xian(林德贤), et al. *Dyest. Color. (Ranliao Yu Ranse)*, **2006**, **43**(1):34~36
- [6] Hardin L R, Cao H T, Wilson S S. *Text. Chem. Color. Am. Dyest. Rep.*, **2000**, **32**(11):38~42
- [7] DONG Yong-Chun(董永春), HUANG Ji-Dong(黄继东). *J. Text. Res. (Fangzhi Xuebao)*, **2003**, **24**(5):453~455
- [8] LI Shi-Ping(李仕平), TIAN Yu(田 雨), YAO Lei(姚 磊). *Chem. Eng. (Huaxue Gongchengshi)*, **2004**, (11):19~21
- [9] El Gaini L, Lakraimi M, Sebbar E, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **161**(2~3):627~632
- [10] Bouraada M, Belhafaoui F, Ouali M S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **163**(1):463~467
- [11] YAO Ming(姚 铭), DU Li-Zhen(杜莉珍), WANG Kai-Xiong(王凯雄), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2005**, **25**(8):1034~1040
- [12] SUN De-Ben(孙德本). *Chinese New Drugs J. (Zhongguo Xinyao Zazhi)*, **2000**, **9**(7):494~495
- [13] Crepaldi E L, Tronto J, Cardoso L P, et al. *Colloid Surf. A*, **2002**, **211**(2~3):103~114
- [14] REN Zhi-Feng(任志峰), HE Jing(何 静), ZHANG Chun-Qi(张春起), et al. *Fine Chem. (Jingxi Huagong)*, **2002**, **19**(6):339~342
- [15] Lü L, He J, Wei M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(25):8623~8628
- [16] Zhu M X, Li Y P, Xie M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2005**, **120**(1~3):163~171
- [17] SHEN Zhen(申 震), TANG Xian-Jin(唐先进), LIU Chao(刘 超), et al. *Environ. Sci. Technol. (Huanjing Kexue Yu Jishu)*, **2006**, **29**(3):89~91
- [18] WANG Li-Qiu(王立秋), WANG Hai-Zeng(王海增), LI Dong-Mei(李冬梅), et al. *Acta Mineral. Sinica (Kuangwu Xuebao)*, **2007**, **27**(2):115~120
- [19] ZHU Mao-Xu(朱茂旭), WANG Zheng(王 征), LI Yan-Ping(李艳苹), et al. *Environ. Chem. (Huanjing Huaxue)*, **2007**, **26**(3):371~375
- [20] Li Y J, Gao B Y, Wu T, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **164**(2~3):1098~1104
- [21] NI Zhe-Ming(倪哲明), YU Wei-Hua(俞卫华), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *J. Chem. Eng. Chinese Univer. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2005**, **19**(2):223~227
- [22] Nakagawa K, Namba A, Mukai S R, et al. *Water Res.*, **2004**, **38**(7):1791~1798
- [23] Goh K H, Lim T T, Dong Z. *Water Res.*, **2008**, **42**(6~7):1343~1368
- [24] Zheng J H, Tian X K, Yu K C, et al. *Acta Chim. Sinica*, **2006**, **64**(22):2231~2234.
- [25] ZHANG Hui(张 慧), QI Rong(齐 荣), DUAN Xue(段 雪). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(8):833~838
- [26] Shin H S, Kim M J, Nam S Y, et al. *Water Sci. Technol.*, **1996**, **34**(1~2):161~168