

微波改性凹凸棒处理含铬废水的研究

聂佳慧¹, 陈映全^{1,2}, 郑嘉轩¹, 王雨佳¹, 米璇^{1,2}, 常国华^{1,2}, 高天鹏^{1,2*}

¹兰州城市学院城市环境学院, 甘肃 兰州

²甘肃省矿区污染治理与生态修复工程研究中心, 甘肃 兰州

收稿日期: 2022年11月9日; 录用日期: 2022年12月8日; 发布日期: 2022年12月15日

摘要

以凹凸棒为吸附材料, 在不同微波改性条件下研究其对含Cr⁶⁺废水的处理效果。分析了不同微波改性时间、温度、Cr⁶⁺初始浓度、投加量、pH值等因素对含铬废水中Cr⁶⁺的去除效果, 并探讨了相关机理。结果表明: 在改性温度为125℃、时间为3 min的条件下对凹凸棒进行微波处理得到改性过的凹凸棒, 25℃下, 向pH值为1的含Cr⁶⁺初始浓度为400 mg/L的含铬废液中投加20 g/L的凹土, 去除率最高可达97.00%; 吸附过程符合Langmuir等温吸附模型, 饱和吸附容量为170.26 mg/g。凹凸棒土经过微波改性吸附处理后晶体结构并未发生显著变化, 但羟基-OH的数量明显下降, 孔隙体积及比表面积显著增大, 可供Cr⁶⁺的结合位点增多。

关键词

微波改性, 凹凸棒, 吸附, 含Cr⁶⁺废水

Study on the Treatment of Chromium Containing Wastewater by Microwave Modified Attapulgite

Jiahui Nie¹, Yingquan Chen^{1,2}, Jiakuan Zheng¹, Yujia Wang¹, Xuan Mi^{1,2}, Guohua Chang^{1,2}, Tianpeng Gao^{1,2*}

¹College of Urban Environment, Lanzhou City University, Lanzhou Gansu

²Gansu Mining Area Pollution Control and Ecological Restoration Engineering Research Center, Lanzhou Gansu

Received: Nov. 9th, 2022; accepted: Dec. 8th, 2022; published: Dec. 15th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 聂佳慧, 陈映全, 郑嘉轩, 王雨佳, 米璇, 常国华, 高天鹏. 微波改性凹凸棒处理含铬废水的研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(6): 1163-1172. DOI: 10.12677/aep.2022.126144

Abstract

Using attapulgite as an adsorption material, the treatment effect of Cr^{6+} containing wastewater was studied under different microwave modification conditions. The effect of different microwave modification time, temperature, initial concentration, dosage and pH value of Cr^{6+} on the removal of Cr^{6+} from chromium-containing wastewater was analyzed, and the related mechanism was discussed. The results show that the modified attapulgite is obtained by microwave treatment at 125°C for 3min. At 25°C , 20 g/L of attapulgite is added to the chromium-containing waste liquid containing Cr^{6+} at pH 1 and an initial concentration of 400 mg/L. The removal rate of attapulgite can reach 97.00%. The adsorption process was consistent with *Langmuir* isothermal adsorption model, and the saturated adsorption capacity was 170.26 mg/g. After microwave modification and adsorption, the crystal structure of attapulgite did not change significantly, but the amount of hydroxyl O-H decreased significantly, while the pore volume and specific surface area increased significantly, and the binding sites of Cr^{6+} increased.

Keywords

Microwave Modification, Attapulgite, Adsorption, Cr^{6+} Containing Wastewater

Copyright © 2022 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

含铬污染物主要来自化工、制革、电镀、印染等行业。与 Cr^{3+} 相比，水中的 Cr^{6+} 因其较好的溶解度和流动性、较强的毒性和迁移性而更容易被人体吸收，并对人体具有致癌作用，其化合物还会损害人体皮肤和呼吸道，严重的还可引发急性肾衰竭等[1] [2] [3]。目前，对于水中 Cr^{6+} 的去除，多采用的是膜分离法、化学还原法、离子交换法、电凝法、吸附法、生物法等[4] [5] [6]。而吸附法由于价廉、高效、无二次污染等优势而被广泛应用于 Cr^{6+} 的去除。

近年来，各国学者开始高度关注并利用黏土矿物作为吸附材料对废水中的重金属进行去除[7] [8]。其中，凹凸棒因其具有较大的比表面积、非常独特的晶体结构和极强的吸附性能以及可调控的表面电荷，作为一种非常理想的吸附剂而被广泛地应用于污废水处理领域[9] [10] [11]。我国凹凸棒资源分布范围广，已探明储量丰富，远景储量也非常可观。其中仅甘肃省目前已经探明储量就达到了 4 亿 t，远景储量可达 10 亿 t。巨大的潜在应用价值使其在黏土矿物学、材料科学、物理化学、土壤科学和环境工程等领域受到极大的重视。但由于凹凸棒带有结构负电荷和表面负电荷，加之凹凸棒原土杂质比较多，会大大削弱其整体的物化性能，从而影响整体吸附效果，对 Cr^{6+} 的吸附去除效率不太理想。因此，需要对凹凸棒表面进行改性以增加其吸附量，如国内外学者普遍采用的酸改性、碱改性、盐改性、有机改性等方法。但这些改性方法仍然存在改性方法复杂、成本较高、二次污染严重、改性后吸附剂吸附容量仍较小等缺点[12]-[17]。

为此，区别于国内外其他常见的对于凹凸棒的改性技术——微波改性技术应运而生。微波是一种频率为 300 MHz-300 GHz 的高频电磁波，自上世纪 80 年代以来，它作为一种加热源已广泛地应用于材料化学、陶瓷、橡胶、塑料工业等各个领域。微波改性是以“内加热”的方式对改性物进行改性的，它具

有速度快、加热均匀、有选择性、无滞后效应等优点，而且还是一种新型的节能、高效、清洁的技术，具有很大的优越性[18] [19] [20]。

在环境领域，微波的应用多表现在使用微波直接辐射或微波联合其他改性技术对具有吸附作用的材料如活性炭、沸石、蒙脱石、膨润土、粉煤灰等进行改性，以提高吸附材料对环境中的重金属等有害物质的吸附去除效率，但使用微波技术改性凹凸棒处理含铬废水领域的研究却鲜见报道[21] [22] [23] [24]。

本研究采用聚焦单模微波辐射法对凹凸棒进行改性处理，在最佳改性条件下进行吸附实验，之后对吸附条件进行优化改进，通过 FTIR 等方式对改性吸附前后凹凸棒土进行表征，并对吸附过程进行吸附等温模型的拟合，初步探讨微波改性凹凸棒对 Cr^{6+} 的吸附机理，为其在含铬废水的应用方面提供理论依据，也为其他天然矿物吸附材料应用于含铬废水的处理领域拓宽思路。

2. 试验部分

2.1. 原料、试剂及仪器

凹凸棒，选用甘肃省临泽县凹凸棒土(1000目)，凹凸棒含量 16%，平均 39%，纯度高的地段 52%。其主要化学组成(w%)为： SiO_2 ，56~60； MgO ，10~11； Al_2O_3 ，9~10； Fe_2O_3 ，6~7； CaO ，3~5； Na_2O ，1~3。主要物化性能：脱色力 160、比表面积 $58 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率 113%、阳离子交换量 27 mol/g 等[25] [26]。重铬酸钾、硫酸，均为分析纯；实验室用水均为去离子水。UV-2800A 型紫外可见分光光度计；台式酸度计；Discover 聚焦单模微波合成系统(Discover 微波精确有机合成系统[19])，美国 CEM 公司；鼓风干燥箱；傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700)，美国热电尼高力公司。

2.2. 吸附剂的制备

称取一定量凹凸棒土，在室温下，采用聚焦单模微波合成系统进行微波改性，微波温度为 150°C ，微波时间为 3 min。冷却后，密封保存备用。

2.3. Cr^{6+} 浓度的测定

称取 1.34 g 的重铬酸钾，定容至 500 mL 容量瓶中，该溶液为 1 g/L 的模拟含 Cr^{6+} 废水的标准储备液，再吸取 50 mL 储备液定容至 100 mL 容量瓶中，配置成质量浓度为 500 mg/L 的模拟含 Cr^{6+} 废水，并按所需浓度依次稀释备用。文中 Cr^{6+} 浓度采用分光光度法进行测定[27] [28]。吸附剂吸附性能通过 Cr^{6+} 吸附去除率进行评价。

2.4. 波长的确定

对模拟含铬废水进行全波段扫描，以确定最大吸收波长，结果见图 1。

从图 1 可看出，模拟含 Cr^{6+} 废水在 372 nm 处有最大吸收峰，将仪器(紫外分光光度计)的波长调至 372 处，即可进行样品溶液吸光度的测定。

2.5. 吸附效果评价

采用分光光度法在 372 nm 下，测定上层清液中 Cr^{6+} 的吸光度，再根据 Cr^{6+} 的标准曲线，求得其对应浓度，计算模拟含 Cr^{6+} 废水的吸附去除率公式见(1)式[29]。

$$r = (C_0 - C) / C_0 * 100\% \quad (1)$$

式中： r 为 Cr^{6+} 吸附去除率(%)； C_0 为 Cr^{6+} 初始质量浓度(mg/L)； C 为 Cr^{6+} 吸附后的质量浓度(mg/L)。

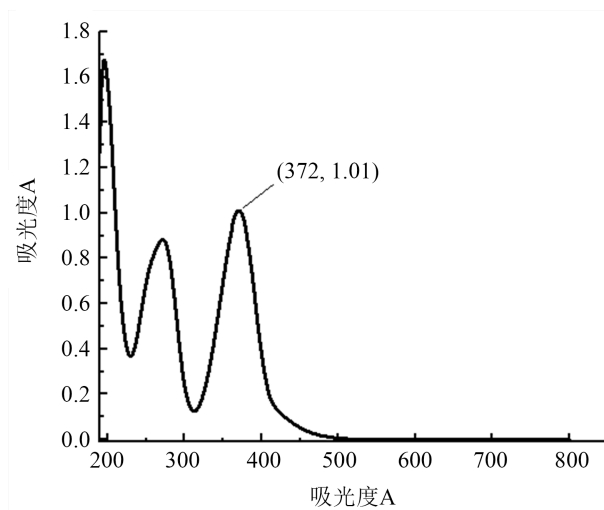


Figure 1. Schematic diagram of Cr^{6+} full-band scanning results
图 1. Cr^{6+} 全波段扫描结果示意图

3. 结果与讨论

3.1. 微波改性凹凸棒土最佳吸附性能的筛选

3.1.1. Cr^{6+} 初始浓度 C_0 对吸附效果的影响

称取 10 g 凹凸棒土，使用聚焦单模微波合成系统，150℃下微波处理 3 min，冷却后得到吸附剂。称取 5 份 0.8 g 改性后的凹凸棒土，分别与 25 mL 初始浓度为 200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L、600 mg/L 的模拟含 Cr^{6+} 废水充分摇匀混合，调节溶液 pH 值为 5，室温下静置吸附 3 h，去除率见图 2。从图 2 可以观察到，随着含 Cr^{6+} 废水初始浓度质量分数的增加，去除率也逐渐上升，当含 Cr^{6+} 废水的初始浓度在 400 mg/L 时，去除率达到 86.50%，效果最好，随着质量分数的继续增加，去除率反而出现下降，可能是由于吸附剂已达吸附饱和状态。因此选择含 Cr^{6+} 废水的初始浓度在 400 mg/L 时为最佳初始浓度，并为后续试验研究提供理论依据。

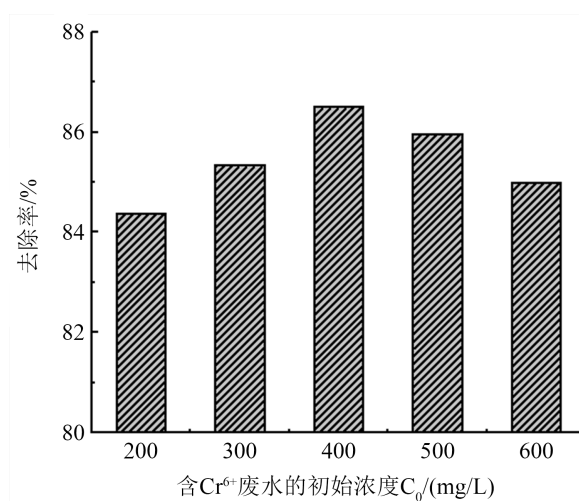


Figure 2. Influence of different initial concentrations of Cr^{6+} on adsorption effect
图 2. 不同 Cr^{6+} 初始浓度下对吸附效果的影响

3.1.2. 投加量对吸附效果的影响

分别取 0.3、0.5、0.8、1.0、1.2 g 改性凹凸棒土溶于 25 mL，浓度为 400 mg/L 的含 Cr^{6+} 废水中，调节溶液 pH 值为 5，充分摇匀混合，室温下静置 3 h，吸附结果见图 3，从图 3 可以观察到，当吸附剂投加量在 20 g/L 之前，随着投加量的增加，表面高活性结合位点迅速增加， Cr^{6+} 去除率也快速增加，投加量在 20 g/L 时，去除率达最高为 86.63%。当继续增加吸附剂的用量时，可能是因为低表面能位点数增加并占据部分位置，且颗粒间的相互凝聚不利于含 Cr^{6+} 的去除，使得去除率变化不明显，甚至有所下降，去除率在 86%~86.5% 之间浮动。因此该吸附剂的最佳投加量为 20 g/L [30]。

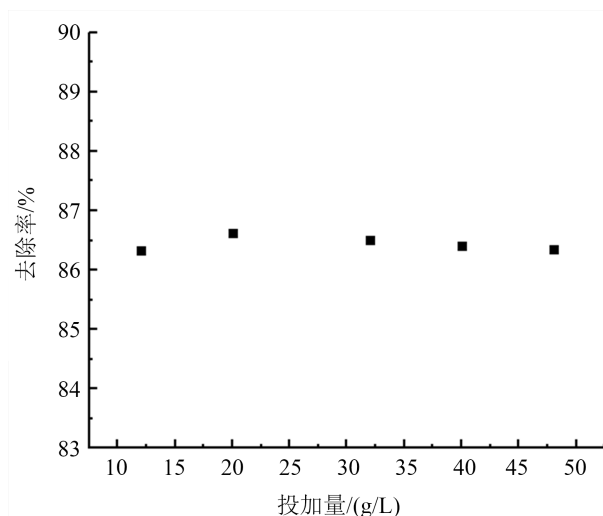


Figure 3. The effect of different dosages on the adsorption effect
图 3. 不同投加量对吸附效果的影响

3.1.3. 微波改性温度对吸附剂吸附性能的影响

不同微波改性温度可能影响吸附剂对 Cr^{6+} 的吸附效果，取 5 份 5 g 凹凸棒土分别在 75℃、100℃、125℃、150℃、175℃ 下微波 2 min 冷却后得到吸附剂。分别取 0.5 g 改性后的凹凸棒土溶于 25 mL 含 Cr^{6+} 废水中，充分摇匀混合，并室温下静置 3 h，吸附结果见图 4，从图 4 可以观察到，在其他条件不变的情况下，随着微波改性温度的变化， Cr^{6+} 的去除率呈现先升高后降低的趋势，在 125℃ 下效果最佳，去除率达到 88.40%。分析原因可能是在合适的改性温度下，凹凸棒表面的羟基等基团减少，可供 Cr^{6+} 的活性吸附位点增多，产生了更好的吸附去除效果。当温度过高时，凹凸棒孔道内外表面的杂质脱落，导致孔道被堵塞， Cr^{6+} 的活性吸附位点减少，使得 Cr^{6+} 的去除率下降。因此，最佳微波改性温度为 125℃。

3.1.4. 微波改性时间对吸附性能的影响

不同微波改性时间也可能影响吸附剂对 Cr^{6+} 的吸附效果，取 5 份 5 g 凹凸棒土分别在 125℃ 下微波 1、2、3、4、5 min 冷却后得到吸附剂。分别取 0.5 g 改性后的凹凸棒土溶于 25 mL 含 Cr^{6+} 废水中，充分摇匀混合，并室温下静置 3 h，吸附结果见图 5，从图 5 可以观察到，在其他条件不变的情况下，随着微波改性时间的增长，在 3 min 之前， Cr^{6+} 的去除率随微波改性时间的增长在升高，3 min 时，去除率最高为 90.25%，3 min 之后，去除率有所下降，并在 5 min 时达到第二个峰值。分析原因可能是在微波改性初期，随着微波时间的不断加长，凹凸棒的孔道结构逐渐发生变化，孔道内外表面的羟基等基团发生反应而减少，为 Cr^{6+} 的附着提供更多的活性吸附位点，随着微波改性时间的增长，凹凸棒孔道内外表面的杂质脱落，导致重新堵塞孔道，使得 Cr^{6+} 的去除率产生下降的现象，在 5 min 钟时， Cr^{6+} 的去除率出现反弹，可

能是由于微波加热的时间过长，导致凹凸棒自身的基团之间相互发生反应，羟基等基团脱落等[31]，使得 Cr^{6+} 的活性吸附位点增多，去除率升高。

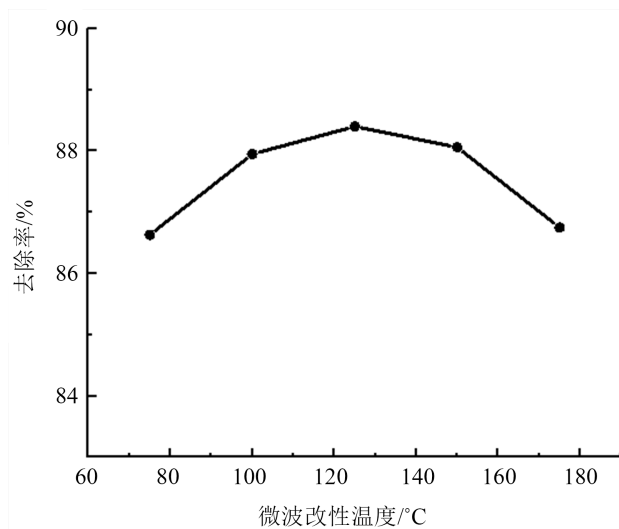


Figure 4. Effect of different microwave modification temperatures on the adsorption effect

图 4. 不同微波改性温度对吸附效果的影响

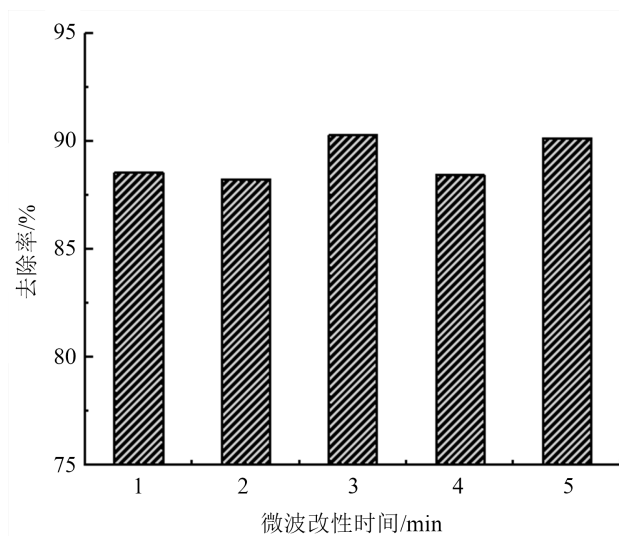


Figure 5. Influence of different microwave modification time on the adsorption effect

图 5. 不同微波改性时间对吸附效果的影响

3.1.5. pH 值对吸附效果的影响

在其他条件相同的情况下，探究不同酸性 pH 值下微波改性的凹凸棒对 Cr^{6+} 的吸附效果，结果见图 6。

从图 6 可以观察到，在强酸性环境中，酸性越强， Cr^{6+} 的去除率越高，去除效果越好，其原因可能是：凹凸棒是富含水镁铝硅酸盐类的一种黏土矿物，晶型结构为 2:1 型，它的理论结构式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在强酸环境下，含铬废液中的 H^+ 与凹凸棒上的羟基-OH 反应，一定程度上

破坏了凹凸棒原有的孔道结构,从图7可以看出,在 $\text{pH} = 1$ 的强酸环境下,吸附剂与含 Cr^{6+} 废水的固液界面处出现许多凹凸不平的大小细孔,见图7。这可能是由于在强酸条件下,促进羟基的脱落,使得吸附剂内外表面与 Cr^{6+} 结合的附着位点增多,间接地增大了凹凸棒的比表面积[32] [33] [34] [35] [36]。故凹凸棒在 $\text{pH} = 1$ 的强酸环境下,对含铬废液中的 Cr^{6+} 的去除率最佳。

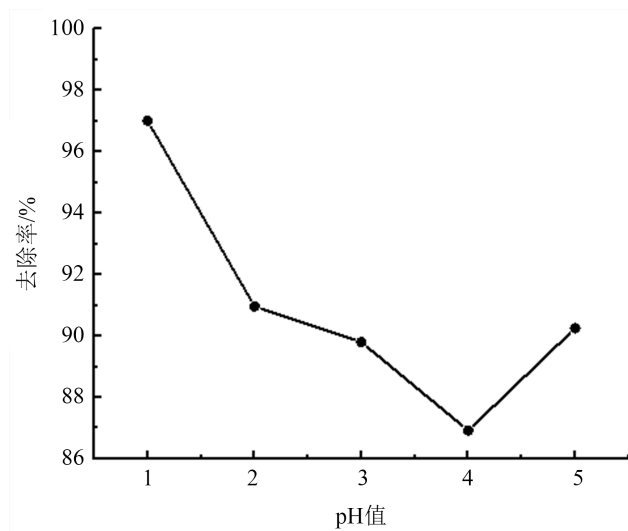


Figure 6. Influence of different pH values on the adsorption effect

图6. 不同pH值条件下对吸附效果的影响

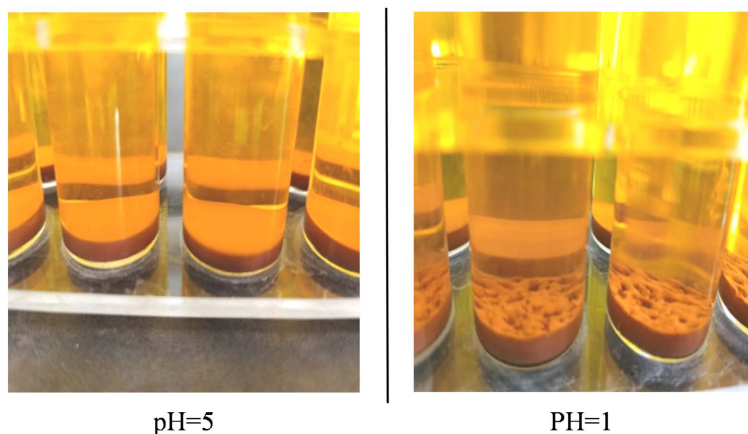


Figure 7. Adsorption state of adsorbent at different pH values

图7. 不同pH值下吸附剂的吸附状态

3.2. 微波改性凹凸棒土的特征

3.2.1. XRD 分析

微波改性凹凸棒吸附前、后的傅里叶红外光谱图,见图8。

从图8可以观察到,羟基-OH的伸缩振动发生在 $3650\sim 3300\text{ cm}^{-1}$,呈现宽的吸收峰, Si-O 伸缩振动发生在 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$,经对比可以发现,微波改性吸附前、后凹凸棒的特征峰出现的位置相似,且改性后的特征峰大大减弱,说明在改性过程中凹凸棒的晶体结构基本未发生改变。而改性后,凹凸棒上羟基-OH的吸收峰大幅度减弱,可能由于微波作用使得凹凸棒上大量羟基-OH键发生断裂,而羟基-OH键

的断裂又间接的使 Cr^{6+} 的结合位点增多, 进而提高凹凸棒对 Cr^{6+} 的吸附去除率[37]。

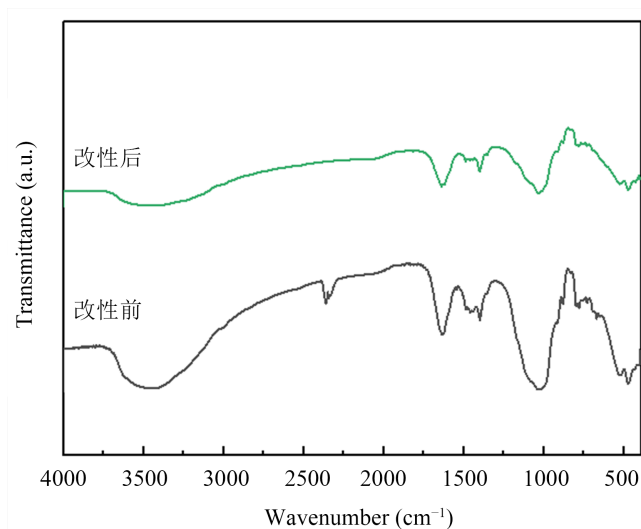


Figure 8. Fourier infrared spectroscopy before and after microwave modified adsorption

图 8. 微波改性吸附前后的傅里叶红外光谱图

3.2.2. 吸附等温线

分别取 25 mL 质量浓度为 200、300、400、500、600 mg/L 的含 Cr^{6+} 废水于 100 mL 锥形瓶中, 各加入 0.5 g 的凹凸棒, 充分摇匀混合, 调节溶液 pH 值为 5, 室温下静置吸附 3 h, 得到初始质量浓度 C_e (mg/L) 和吸附量 Q_e (mg/g) 之间的关系, 见图 9。

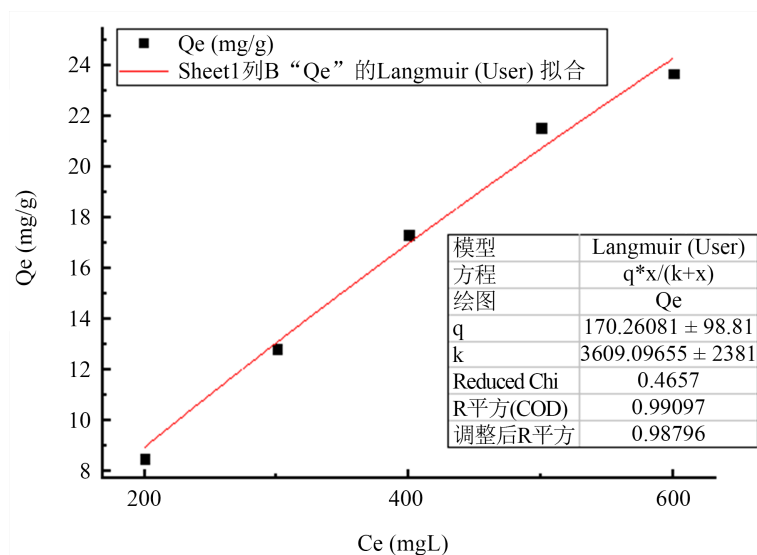


Figure 9. Adsorption isotherm of Cr^{6+} by modified attapulgite

图 9. 改性凹凸棒土对 Cr^{6+} 的吸附等温线

采用 *Langmuir* 等温吸附模型拟合该吸附剂对 Cr^{6+} 的吸附过程。非线性拟合方程见(2)式[38] [39]。

$$q_e = q * c_e / (k + c_e) \tag{2}$$

式中： q_e 为平衡吸附量，mg/g； c_e 为平衡浓度； q 为吸附剂饱和吸附量，mg/g； $1/k$ 为吸附常数，L/mg。

从图 9 可以观察到，Langmuir 吸附模型能够很好地模拟该吸附过程，相关系数 $R^2 = 0.99097$ ，说明微波改性凹凸棒土对 Cr^{6+} 的吸附更趋向于 I 型单分子层等温吸附[39] [40]。拟合结果显示，25℃下该吸附剂的饱和吸附量为 170.26 mg/g。

4. 结论

1) 微波改性凹凸棒吸附条件的最优组合：改性温度：125℃、改性时间：3 min、投加量：0.5 g、含铬废液初始浓度：400 mg/L。特别地，pH = 1 时，去除率最高可达 97.00%，即吸附环境中的酸性强度越大，微波改性凹凸棒对 Cr^{6+} 的吸附去除率越高。

2) 经微波改性吸附处理后凹凸棒的晶体结构基本未发生改变，但羟基-OH 的数量明显下降， Cr^{6+} 的结合位点增多，孔隙体积及比表面积增大，这可能是 Cr^{6+} 去除率显著增大的主要原因。

3) 微波改性的凹凸棒土对 Cr^{6+} 的等温吸附过程可以很好地符合 Langmuir 吸附模型，25℃下该吸附剂的饱和吸附量为 170.26 mg/g。

基金项目

甘肃省自然科学基金项目(21JR1RA318)；国家级大学生创新创业训练计划项目(No.202110737001)；本科科研创新基金项目(kycx-0121190)资助。

参考文献

- [1] 孙晓飞, 张宁, 刘淑艳, 丁健, 徐伟. 六价铬 Cr(VI)最新研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(4): 1035-1038+1043.
- [2] 李珊. 六价铬污染土壤还原修复技术研究[J]. 智能城市, 2018, 4(24): 104-105.
- [3] 王家宏, 孙彤彤, 陈瑶. 改性凹凸棒土吸附剂去除水中的 Cr(VI) [J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 2029-2035.
- [4] 董文平, 吕豪杰, 苏强, 王炜亮. 六价铬废水处理技术研究进展[J]. 低碳世界, 2021, 11(6): 32-33.
- [5] 周雨婷. 浅谈水中六价铬去除研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2509-2513.
- [6] 代立波, 赵宏亮, 吴志慧. 六价铬废水处理技术研究进展与趋势分析[J]. 当代化工研究, 2020(19): 91-93.
- [7] 徐海玉, 张明青, 陈翌昱. 有机凹凸棒石负载纳米零价铁去除水中六价铬[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5079-5084.
- [8] 赵恒, 吴丽惠, 范四海, 何云凡. 应用凹凸棒土处理水污染的研究进展[J]. 浙江化工, 2016, 47(12): 36-40.
- [9] 王钰轩, 俄胜哲, 袁金华, 姚佳璇, 刘小曼, 王少琦, 赵天鑫. 凹凸棒石在农业及环境领域的研究现状及进展[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(4): 42-48.
- [10] 余丽秀, 孙亚光. 我国坡缕石粘土资源分布与特征研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(6): 36-38.
- [11] 梁莎, 刘金渠, 许向宁, 雷泞菲. 凹凸棒的研究现状——基于 CiteSpace 的可视化分析[J]. 化工新型材料, 2022(2): 51-57.
- [12] 何静, 张栋, 吴磊, 苏琼, 庞少峰, 王彦斌. 凹凸棒吸附材料研究进展[J]. 当代化工研究, 2019(2): 175-176.
- [13] 佚名. 甘肃已探明凹凸棒石黏土矿储量 4 亿 T[J]. 矿业快报, 2008(5): 113.
- [14] 袁建立. 凹凸棒对鸡粪堆肥中重金属的生物有效性与钝化效果的影响[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
- [15] 杨敏, 王丽娟, 宋岩. 凹凸棒石吸附重金属的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(11): 3445-3449+3464.
- [16] 张雯, 陈晓燕, 陈丽. 凹凸棒土热改性及其对亚甲基蓝的吸附效果研究[J]. 新疆环境保护, 2019, 41(3): 1-7.
- [17] 朱永峰, 宗莉, 于惠, 王爱勤. 凹凸棒石基新型水处理吸附材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2308-2320.
- [18] 徐晓多, 贾伟东. 微波技术在材料改性中的研究进展[J]. 化工时刊, 2016, 30(6): 46-48.
- [19] 王艳红, 张金生, 李丽华, 张起凯, 李秀萍, 喻育红, 赵爽. 单模聚焦微波辐射技术在荞麦淀粉改性合成中应用

- [J]. 现代仪器, 2006, 12(1): 61-64.
- [20] 欧阳平, 张凡, 张贤明, 陈凌, 王家序. 微波辅助改性材料的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(1): 156-158+165.
- [21] 齐治国, 史高峰, 白利民. 微波改性凹凸棒石黏土对废水中苯酚的吸附研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(4): 56-59.
- [22] 房百惠, 王童, 董浩, 张旋. 碱改性凹凸棒土对 Cu^{2+} 吸附效果及其作用机理的研究[J]. 齐鲁工业大学学报, 2020, 34(2): 19-23.
- [23] 高莹华. 聚焦单模微波辐射合成 P(AA-AM)/有机蒙脱土高吸水性树脂的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [24] Chen, H., Zhao, Y. and Wang, A. (2007) Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from Aqueous Solution by Adsorption onto Acid-Activated Palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 346-354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.085>
- [25] 刘宇航, 孙仕勇, 冉胤鸿, 王可, 董发勤, 刘爱平, 王哲. 甘肃临泽高铁凹凸棒土的活化及吸附特性研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(6): 15-18.
- [26] 魏荣道, 崔岍. 甘肃临泽凹凸棒石粘土矿开发应用研究[J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(3): 43-45.
- [27] 常国华, 马明广, 徐飞, 张鸣, 常进文. 原子吸收法和分光光度法检测废液中铁的比较[J]. 甘肃高师学报, 2013, 18(2): 44-46.
- [28] 常国华, 党雅馨, 岳斌, 张庆, 许世红, 高天鹏. 人造沸石/活性炭对甲基绿的吸附及再生研究[J]. 环境科学与技术, 2017(S1): 71-76.
- [29] 秦小宁. 改性凹凸棒土和膨润土对水中四环素类抗生素的吸附去除研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [30] 米璇, 郭睿, 袁泉. 载铜凹凸棒土吸附剂的制备及对含氟废水的处理[J]. 非金属矿, 2020, 43(1): 90-93.
- [31] 米璇, 郭睿, 王文姬. 铝改性凹凸棒土吸附剂在含氟废水中的应用[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 86-89.
- [32] Xavier, K.C.M., Santos, M.S.F., Osajima, J.A., *et al.* (2016) Thermally Activated Palygorskites as Agents to Clarify Soybean Oil. *Applied Clay Science*, **119**, 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.037>
- [33] 王群, 胡涛, 赵婧男, 谭唯, 翟学东, 韩莹莹, 赵宇萌. 酸改性凹凸棒土去除水中六价铬的改性条件研究[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(8): 84-87.
- [34] 解亚琼, 金丽瑛, 吴霖生, 郑建东. 盐酸改性凹凸棒对含铬废水的处理[J]. 山东化工, 2019, 48(2): 194-196.
- [35] 干方群, 杨一帆, 杭小帅, 沈培友, 马毅杰. 酸改性凹凸棒石黏土的矿质组分研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 65-68.
- [36] 孟庆森, 石宗利, 王顺花. 凹凸棒土表面改性及其在废水处理中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 996-999.
- [37] 邓军, 李贝, 肖旻, 马砺, 徐启铭. 基于热重-傅里叶红外光谱联用的煤矸石自燃特性及微观表征[J]. 西安科技大学学报, 2017, 37(1): 1-6.
- [38] 马宏飞, 李薇, 韩秋菊, 王健. 废茶渣对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的等温吸附模型研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(27): 7149-7152.
- [39] 于涛, 马芸. 钠基膨润土对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的等温吸附模型研究[J]. 广州化工, 2015, 41(21): 41-42+62.
- [40] 张宝林. 两种铁基 MOF 材料对水中 Pb 和 Cd 的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.