

硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合体系 降解三硝基甲苯的研究

孙仕勇^{1,2}, 付琪智^{1,2}, 宋绵新¹, 谭道永¹, 袁路^{1,2}, 张杰^{1,2}, 董发勤¹, 陈廷芳¹

(1. 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学
环境与资源学院 地质与矿物工程系, 四川 绵阳 621010)

摘要: 煤系共生非金属矿产开发及综合利用难度大。本文针对先锋褐煤共生硅藻土高有机质、高铁的特点, 提出硅藻土原矿经提纯处理后, 在 N_2 作为保护气氛下, 高温煅烧形成硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合材料, 在类 Fenton 体系下, 去除 TNT 污染物的开发利用技术路线。本文考察了硅藻土处理条件、反应时间、 H_2O_2 浓度、三元复合硅藻土投加量、pH 值等因素对 TNT 降解效能的影响。研究表明三元复合硅藻土对 TNT 吸附降解的最佳工艺条件为: 硅藻土用量为 2 g/L, H_2O_2 (30%) 4 mL/L, pH 值 1, 反应时间 2.5 h。该工艺条件下, 50 mg/L TNT 去除率为 98%。

关键词: 三硝基甲苯; 硅藻土; 类 Fenton 体系; 煤系共生矿; 环境矿物学

中图分类号: TD985; X754; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0901-06

The removal of TNT by ternary composite materials of diatomite-amorphous carbon-iron

SUN Shi-yong^{1,2}, FU Qi-zhi^{1,2}, SONG Mian-xin¹, TAN Dao-yong^{1,2}, YUAN Lu^{1,2}, ZHANG Jie^{1,2},
DONG Fa-qin¹ and CHEN Ting-fang²

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Department of Geological and Mineral Engineering, School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The comprehensive utilization of the coal-derived mineral resources is faced with technical difficulties. In the present work, the associated diatomite with high organic matter and high iron content in Xianfeng lignite was utilized for removal of TNT in Fenton system. The diatomite after purification was subjected to calcination at high temperature for the formation of ternary composite materials of diatomite-amorphous carbon-iron with N_2 as protective atmosphere. The influence factors such as processing conditions of diatomite, reaction time, H_2O_2 concentration, amount of diatomite and pH values for removal efficiency of TNT were investigated. The optimized technological conditions for adsorption and degradation of 50 mg/L with removal rate of 98% are 2 g/L ternary composite diatomite, 4 mL/L (30%) H_2O_2 , 1 pH and 2.5 h of reaction time.

Key words: TNT; diatomite; Fenton system; coal-derived mineral; environmental mineralogy

收稿日期: 2015-09-11; 修订日期: 2015-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41472310); 四川省科技厅资助项目(2012JY2002, 2013FZ0018); 四川省大学生创新创业训练资助项目(201410619005)

作者简介: 孙仕勇(1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境矿物学、微生物与矿物交互作用, E-mail: shysun@swust.edu.cn; 通讯作者: 宋绵新(1964-), 男, 博士, 教授, E-mail: songmianxin@swust.edu.cn

非金属矿资源的高效综合利用是我国非金属矿工业现代化面临的重要课题,其中在环境污染治理中的运用是其有效开发途径之一(万朴,2009;鲁安怀,2001;鲁安怀等,2015)。我国煤系共伴生矿产以粘土类、硅藻土、石墨等非金属矿产为主,呈品种多、质量高、储量巨大、开发及综合利用难度大等特点(张利珍等,2012)。硅藻土多与褐煤共生,煤系硅藻土矿占硅藻土全国总储量的 70% 以上,若仅开煤炭,会造成硅藻土资源的严重破坏与浪费。云南先锋大型褐煤矿区共生的硅藻土直接覆盖于巨厚褐煤层之上,是我国第二大硅藻土矿区。先锋硅藻土矿具有有机质含量高、铁含量高的特点,尚未得到有效利用(孙仕勇等,2013)。蒋引珊课题组通过碳包埋法将内蒙古高有机质硅藻土碳化,应用于天然橡胶补强材料,并研究了碳化硅藻土对亚甲基蓝的吸附性能(薛兵等,2011;郑权男等,2013)。本课题组 2013 年报道了针对先锋硅藻土高有机质的特点,在高温、 N_2 保护气氛下,将其中的有机质成分碳化形成吸附能力强的无定形活性炭/硅藻土新型复合吸附材料。表征了硅藻土碳化过程中涉及的矿物学特征变化,并将复合吸附材料应用于水污染处理。

2,4,6-三硝基甲苯(Trinitrotoluene, TNT)是一种烈性炸药,由于威力大、性质稳定,至今在军事和工业领域有大量应用。TNT 生产和使用过程会产生大量高浓度 TNT 废水(武福平等,2006)。由于 TNT 废水成分复杂、毒性大、难降解,未经有效处理直接排入地表环境会造成严重污染。目前 TNT 废水处理主要有物理吸附法、化学法和生物法(Pavlostathis and Jackson, 2002; 武福平等,2006; An *et al.*, 2009; Chen and Huang, 2011; Zhang *et al.*, 2012; Zhao and Zhang, 2014)。Zhang 等(2012)利用褐煤制备活性炭吸附处理 TNT 废水,考察了 pH 值、温度、时间、TNT 初始浓度等对吸附性能的影响,并探讨了其吸附机制。吴耀国等(2005)通过 O_3/H_2O_2 对 TNT 的降解实验研究发现, O_3 对 TNT 具有降解作用,提高体系 pH 值或添加 H_2O_2 均利于 TNT 的降解,但温度高不利于反应的进行。Pavlostathis 等(2002)研究了有氧生物法处理 TNT 废水。郝火凡等(2005)使用 Fenton 试剂对炸药废水进行处理,考察了反应时间、双氧水用量、硫酸亚铁用量、pH 值以及反应温度对去除率的影响。Fenton 试剂法去除污水,尤其是高浓度、难降解有机废水中有机物具有独特的优势。虽然 Fenton 试剂是一类环境友

好的水处理氧化剂,但处理费用偏高,不利于推广应用。如果将 Fenton 试剂与其他废水处理技术联用,处理效果会更好,并能降低成本(武福平等,2006)。

本文在前期研究基础上,发现云南先锋煤矿共伴生硅藻土中铁以结构铁的形式富存于硅藻土孔壁。因此,本文探索将高铁、高有机质硅藻土,在 N_2 作为保护气的条件下,高温煅烧形成硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合材料。在类 Fenton 体系下,探讨三元复合硅藻土对 TNT 吸附、降解效能的影响和最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 原料

实验所用硅藻土原料采集于先锋煤矿区。根据国家标准 HJ 598-2011 中废水测定要求,配置 TNT 溶液作为模拟 TNT 废水。TNT 浓度为 50 mg/L, pH 值 0.95, COD_{Cr} 值为 496 mg/L。实验所用化学试剂为分析纯,购于国药集团化学试剂公司。实验用水为 $18.2 M\Omega \cdot cm$ 高纯水。

1.2 三元复合硅藻土的制备

1.2.1 硅藻土的提纯

先锋煤矿区采集的高铁、高有机质硅藻土矿块状样品经破碎、研磨,200 目筛筛分。将筛分得到的硅藻土进一步重力沉降法提纯。根据斯托克斯公式:

$$u = 1/18 \cdot g d^2 \cdot (\rho - \rho_0) / \eta$$

$$t = s / u = 18 s \cdot \eta / 0.8 g d^2 (\rho - \rho_0)$$

其中: u 为沉降速度, cm/s; g 为重力加速度, 981 cm/s^2 ; d 为颗粒粒径, cm; ρ 为矿物颗粒密度, g/cm^3 ; ρ_0 为流体密度, g/cm^3 (水在 25°C 的密度为 0.9970 g/cm^3); η 为流体的粘度系数, $g/\text{cm} \cdot \text{s}$ (水在 25°C 时的黏度系数为 $0.8949 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 即 $8.949 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{s}$)。计算硅藻土沉降时间与颗粒粒径的关系, s 为沉降距离,取 35 cm。选定粒径 $\geq 30 \mu\text{m}$ 的沉降时间为 106 s。将原矿粉制成水样比为 20:1 的悬浊液(水深 40 cm),适宜转速(300 r/min)搅拌 30 min。然后静置沉降 106 s,取出上层 35 cm 以上液体,离心、干燥后,研磨过筛,得到提纯高有机质硅藻土。根据实验需要调节硅藻土提纯过程中的 pH 值等,得到所需样品。

1.2.2 硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合材料的制备

碳化实验具体步骤如下:提纯后的原料置于管

式炉中,在 N_2 保护下,以 $10^\circ C/min$ 速率,升温到 $600^\circ C$,恒温 12 h。自然降温到室温后,得到碳化三元复合硅藻土(孙仕勇等, 2013)。

1.3 硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合材料降解 TNT 实验

实验时,将不同量的碳化硅藻土加入到 50 mg/L 的 TNT 溶液中,利用 H_2SO_4 和 $NaOH$ 调节反应体系 pH 值,然后将少量的 H_2O_2 加入锥形瓶中。降解反应过程中,取出不同时间段水样,测定吸光值,计算 TNT 浓度,评估 TNT 降解效能。TNT 含量的测定采用亚硫酸钠分光光度法,通过建立 TNT 溶液显色后的色度与 TNT 浓度的标准曲线,计算 TNT 去除率。本文实验得到的 TNT 标准曲线回归方程为: $y = 0.03547x - 0.00494$, $R^2 = 0.9996$ 。式中 x 表示 TNT 浓度,单位为 mg/L; y 表示 420 nm 处吸光度。

1.4 样品表征

采用德国蔡司的 ULTRA55 型 FE-SEM 观察样品形态结构特征;PA Nalytical 公司的 Magix 型 XRF

进行化学成分定量分析。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合材料的制备

根据本课题组前期研究,在 N_2 保护下,将提纯工艺改进后得到的云南先锋高有机质、高铁硅藻土原料,高温煅烧得到碳化硅藻土(孙仕勇等, 2013)。研究表明,云南先锋煤矿共伴生硅藻土中铁以结构铁的形式赋存于硅藻土孔壁。高温碳化后,以氧化铁的形式存在于硅藻土孔壁,形成硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合结构。如图 1 所示,三元复合硅藻土呈现疏松多孔结构,在多孔硅质基底上,覆盖有机质碳化形成的无定形碳(图 1b 白色剪头所示)。XRF 分析表明,三元复合硅藻土的二氧化硅含量为 66.28%,无定形碳含量为 11.32%,氧化铁含量达到 12.37% (表 1)。

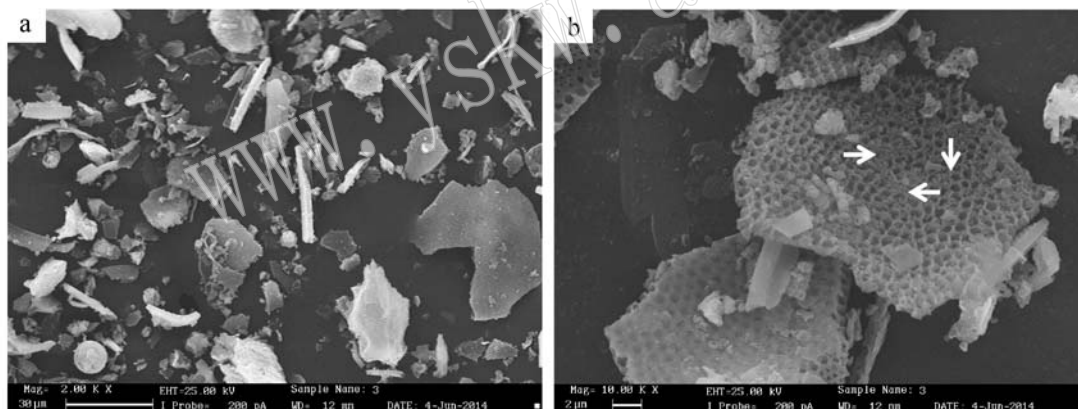


图 1 三元复合硅藻土的 SEM 微观形态特征

Fig. 1 SEM microscopic characteristics of ternary composite diatomite

表 1 三元复合硅藻土的 XRF 化学成分分析

$w_B/\%$

Table 1 Quantitative chemical composition of ternary composite diatomite analyzed by X-ray fluorescence analysis

| Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | K_2O | MgO | SO_3 | SiO_2 | TiO_2 | MnO | P_2O_5 | LOI |
|-----------|------|-----------|--------|------|--------|---------|---------|------|----------|-------|
| 4.96 | 1.01 | 12.37 | 0.95 | 0.13 | 1.37 | 66.28 | 1.47 | 0.12 | 0.02 | 11.32 |

2.2 三元复合硅藻土对 TNT 的吸附降解

2.2.1 硅藻土处理条件对 TNT 降解效能的影响

从图 2 可见,未煅烧的硅藻土样品(C1、C2)类 Fenton 体系对 TNT 的去除率分别为 50.6% 和 51.8%,而对应的高温碳化的三元复合硅藻土(C4、C5)对 TNT 的去除率分别提高到 67.9% 和 59%。

因此,碳化硅藻土对 TNT 的去除性能较未煅烧的硅藻土效率高。碳化硅藻土对 TNT 降解效能的提高,可能是由于无定形碳对 TNT 的吸附、富集作用。另一方面,高温处理疏通了硅藻土孔结构的通道,有利于 TNT 接触到孔壁上的结构铁。酸洗碳化硅藻土(C6)与未酸处理的碳化硅藻土(C5)相比,后者(含氧

化铁)比前者的 TNT 降解率高 36%。未经酸处理的硅藻土铁含量较高, H₂O₂ 在三元复合硅藻土中铁的催化作用下,产生的羟基自由基(·OH)量大,促进降解反应的进行,因而 TNT 去除率较高。经过酸处理提纯的硅藻土(C3),硅藻土孔壁的氧化铁在酸作用后浸出,在提纯过程中导致铁流失。因而,酸处理硅藻土碳化后形成的三元复合硅藻土(C6)和未碳化酸处理提纯样品(C3)相比,两者的 TNT 去除率变化不大。在降解 TNT 反应中,酸处理后的三元复合硅藻土催化 H₂O₂ 分解产生羟基自由基(·OH)的活性降低,导致产生的·OH 量小,降低了对 TNT 的降解效能。综合分析得出碳化后形成的硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合体系对 TNT 的降解、去除效能最好。

2.2.2 反应时间对 TNT 降解效能的影响

在 50 mg/L TNT 溶液 100 mL,常温条件下,选取三元复合硅藻土 0.35 g、H₂O₂ 100 μL、pH 值 1 的工艺条件,考察反应时间对 TNT 降解效能的影响。结果表明(图 3),反应进行 1 h, TNT 去除率为 62.5%;反应时间在 1~2 h 区间, TNT 去除率变化不明显;2.5 h 后 TNT 去除率达到稳定,降解反应趋

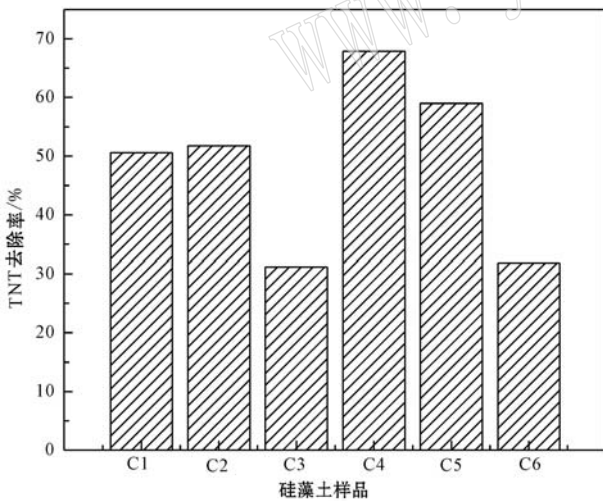


图 2 硅藻土处理条件对 TNT 降解效能的影响

Fig. 2 Influence of treatment method of diatomite on removal rate of TNT

C1—硅藻土原矿; C2—水洗提纯硅藻土; C3—pH 值 2 酸处理硅藻土; C4—高温碳化的原矿硅藻土; C5—高温碳化的水洗处理硅藻土; C6—高温碳化的 pH 值 2 酸处理的硅藻土

C1—original diatomite; C2—diatomite by water washing treatment; C3—diatomite by pH 2 acidic treatment; C4—carbonized diatomite without any treatment; C5—carbonized diatomite by water washing treatment; C6—carbonized diatomite by pH 2 acidic treatment

于平衡。反应初始,铁催化 H₂O₂ 生成羟基自由基(·OH)的速率大,因而 TNT 降解较快。当降解反应到一定时间之后,随着反应物的消耗,反应速率降低,直至降解反应终止。

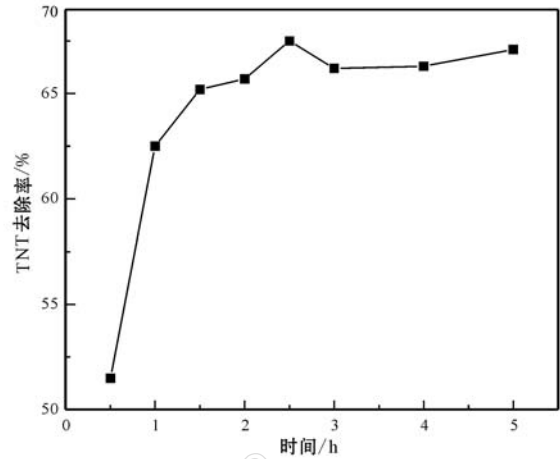
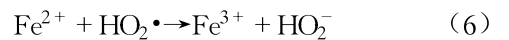
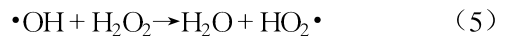
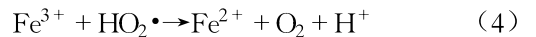
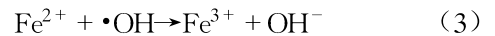
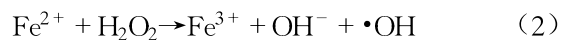
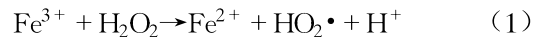


图 3 反应时间对三元复合硅藻土降解 TNT 效能的影响

Fig. 3 Influence of reaction time of ternary composite diatomite on removal of TNT

2.2.3 H₂O₂ 浓度对 TNT 降解效能的影响

在 50 mg/L TNT 溶液 100 mL、碳化硅藻土原矿 0.35 g、pH 值 1、反应时间 2.5 h、常温条件下, H₂O₂(30%)投加量对 TNT 去除率的影响如图 4 所示。Fenton 反应产生·OH 的过程为:



当 H₂O₂ 浓度较低时,随着 H₂O₂ 用量的增加,产生的·OH 量增大,有利于 TNT 的降解反应, TNT 废水的去除率相应增大,对应的降解曲线斜率迅速上升。当 H₂O₂ 用量在 2~4 mL/L,降解曲线呈略有上升的近平台区。但当 H₂O₂ 浓度过高时,产生羟基自由基的过程中,部分 H₂O₂ 发生无效分解并同最初产生的羟基自由基作用,因而溶液中产生羟基自由基的量并不随着 H₂O₂ 用量的增大而对应显著增加。通过实验结果结合经济角度考率,确定 H₂O₂(30%)最佳用量为 4 mL/L。

2.2.4 三元复合硅藻土投加量对 TNT 降解效能的影响

100 mL TNT 模拟废液、常温、50 mg/L TNT、

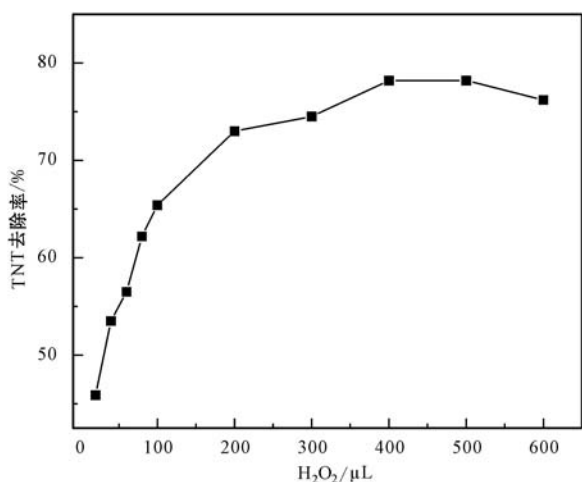


图 4 H₂O₂ 用量对三元复合硅藻土降解 TNT 效能的影响
Fig. 4 Influence of H₂O₂ on removal rate of TNT by ternary composite diatomite

H₂O₂ 4 mL/L, pH 值 1, 反应时间 2.5 h 的工艺条件下, 考察三元复合硅藻土投加量对 TNT 去除率的影响。如图 5 所示, 三元复合硅藻土用量 < 2 g/L 时, 随着三元硅藻土投加量的增大, TNT 去除率迅速增大。三元复合硅藻土用量 > 2 g/L, 三元硅藻土投加量增大, TNT 降解效率上升缓慢。可见, 三元复合硅藻土投加量对 TNT 降解效能的影响, 主要受反应体系中硅藻土铁含量的影响。投加量大, 反应体系铁含量大, 催化产生的·OH 量大, 降解效率就增大。反之, 投加量小, 铁含量低, 催化产生的·OH 量小, TNT 降解效率就降低。但是三元复合硅藻土投加量过大, 造成原料用量增加, 处理成本相应增大。因

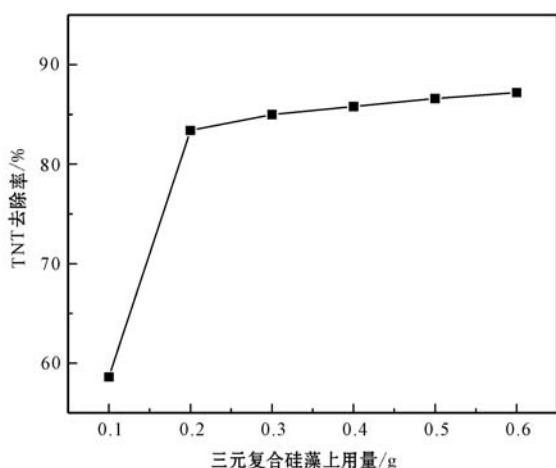


图 5 三元复合硅藻土投加量对 TNT 降解效能的影响
Fig. 5 Influence of diatomite on removal rate of TNT by ternary composite diatomite

而, 综合考虑最佳工艺条件中三元复合硅藻土的投加量为 2 g/L。

2.2.5 pH 值对 TNT 降解效能的影响

100 mL TNT 模拟废液、常温、50 mg/L TNT、三元硅藻土 0.2 g、H₂O₂ 4 mL/L, 反应时间 2.5 h 的条件下, 考察不同 pH 值对 TNT 去除率的影响(图 6)。类 Fenton 体系下, H₂O₂ 分解产生·OH 受 pH 值影响较大。反应体系在酸性条件下, 有利于 H₂O₂ 分解产生·OH, 三元复合硅藻土降解 TNT 的效率高。随着 pH 值升高, ·OH 的产生被抑制, TNT 降解效率迅速下降。当接近中性条件下, 三元复合硅藻土的催化活性达到稳定, TNT 降解效率达到稳定的平台期。由图 6 可知, 反应体系中最佳 pH 值为 1, 该条件下 TNT 去除率达 98%。

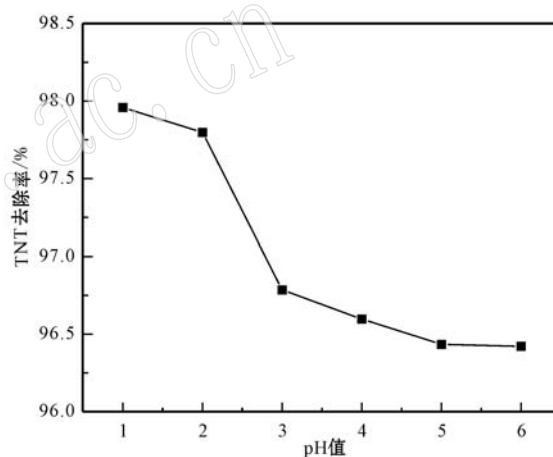


图 6 pH 值对三元复合硅藻土降解 TNT 效能的影响
Fig. 6 Influence of pH on removal rate of TNT by ternary composite diatomite

3 结论

研究表明, 三元复合硅藻土结合了类 Fenton 高级氧化技术和硅藻土、无定形碳的高吸附性能的优点, H₂O₂ 在三元复合硅藻土催化作用下对 TNT 进行高效的去除。三元复合硅藻土催化 H₂O₂ 降解 TNT 的效能受到初始 pH 值、H₂O₂、硅藻土用量、反应时间等因素的影响。本文提出的技术路线, 具有广阔的应用前景, 有利于煤系伴生硅藻土矿资源的开发利用, 有利于提高高有机质、高铁含量硅藻土的应用价值并扩大其应用范围。

References

- An F, Gao B and Feng X. 2009. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on a novel adsorption material PEI/SiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2~3): 757~761.
- Chen W S and Huang Y L. 2011. Removal of dinitrotoluenes and trinitrotoluene from industrial wastewater by ultrasound enhanced with titanium dioxide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(5): 1 232~1 240.
- Hao Huofan and Tian Weiping. 2005. Treatment of TNT wastewater by Fenton reagent [J]. *Water Purification Technology*, 3: 27~29(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~381(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Wang Changqiu and Li Yan. 2015. Introduction of Environmental Properties of Mineralogy[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English abstract).
- Pavlostathis S G and Jackson G H. 2002. Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene in a continuous-flow *Anabaena sp.* system[J]. *Water research*, 36(7): 1 699~1 706.
- Sun Shiyong, Wen Ke, Yang Bo, et al. 2013. The preparation and adsorption properties of novel active carbon/diatomite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(6): 941~946(in Chinese with English abstract).
- Wan Pu. 2009. The development of non-metallic mineral mining industry in China during the 60 years[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 5: 3~7(in Chinese with English abstract).
- Wu Fuping, Zhang Guozhen, Song Xiaosan, et al. 2006. Treatment of ammunition disposal wastewater by combined Fenton process[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 37(6): 23~26.
- Wu Yaoguo, Zhao Dawei, Zhao Chenhui, et al. 2005. On exploring better treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene-polluted water using Ozone or Ozone/Hydrogen Peroxide[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 23(1): 129~133.
- Xue Bing, Jiang Yinshan, Yang Dianfan, et al. 2011. Carbonization treatment of diatomite with high ignition loss and reinforcement of natural rubber[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 32(7): 1 617~1 621(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lizhen, Lü Zihu, Tan Xiumin, et al. Resources survey and exploitation situation of coal-derived minerals in China[J]. *China Mining Magazine*, 21(11): 59~61(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y H, Wei F F, Xing J, et al. 2012. Adsorption behavior and removal of organic materials from TNT red water by lignite activated carbon[J]. *Journal of Residuals Science & Technology*, 9(3): 121~129.
- Zhao H X and Zhang S M. 2014. Removal of 2,4,6-trinitrotoluene from wastewater using a novel adsorbent polyvinyl alcohol/SiO₂[J]. *Desalination and Water Treatment*, 52(31~33): 5 983~5 989.
- Zheng Quannan, Xue Bing, Xu Shaonan, et al. 2013. Carbonization treatment and adsorption properties of diatomite with organics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(2): 230~234(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郝火凡, 田维平. 2005. Fenton 试剂氧化处理拆弹炸药废水[J]. *净水技术*, 3: 27~29.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 4: 371~381.
- 鲁安怀, 王长秋, 李 艳. 2015. 矿物学环境属性概论[M]. 北京: 科学出版社.
- 孙仕勇, 文 科, 杨 波, 等. 2013. 活性炭/硅藻土吸附剂的制备及性能研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(6): 941~946.
- 万 朴. 2009. 我国非金属矿业 60 年发展概览[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 5: 3~7.
- 武福平, 张国珍, 宋小三, 等. 2006. 组合 Fenton 法处理弹药销毁废水[J]. *工业用水与废水*, 37(6): 23~26.
- 吴耀国, 赵大为, 赵晨辉, 等. 2005. O₃/H₂O₂ 降解 TNT 的实验研究[J]. *西北工业大学学报*, 23(1): 129~133.
- 薛 兵, 蒋引珊, 杨殿范, 等. 2011. 炭化处理高烧失量硅藻土及对天然橡胶的性能补强[J]. *高等学校化学学报*, 32(7): 1 617~1 621.
- 张利珍, 吕子虎, 谭秀民, 等. 2012. 我国煤系共生矿物资源及开发利用现状[J]. *中国矿业*, 21(11): 59~61.
- 郑权男, 薛 兵, 徐少南, 等. 2013. 硅藻土中伴生有机质的炭化与吸附性能[J]. *硅酸盐学报*, 41(2): 230~234.