

· 环境矿物学 ·

铁锰氧化物/硅藻土复合物的制备及其对磷的 吸附性能研究

郝艳玲, 常庆露, 屈奥运

(兰州交通大学 化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用氧化还原共沉淀法制备铁锰氧化物/硅藻土复合物, 考察原料配比、反应温度、焙烧温度及溶液 pH 值、离子强度对该复合物吸附磷性能的影响, 同时开展吸附等温线、XRD 和 IR 等分析。结果表明, 2.5 g 硅藻土与 1.0 mmol 锰、3.0 mmol 二价铁、3.0 mmol 三价铁制备的复合物在 20℃、pH 值为 6 时对磷的吸附量为 10.84 mg/g, 较硅藻土提高约 3.6 倍; 沉淀反应温度对复合物吸附性能影响很小, 焙烧温度 400 ~ 500℃ 有利于复合物对磷的吸附; 吸附量随溶液 pH 值的增大而减小, pH 值较低时吸附作用主要是静电吸引和内层络合, pH 值较高时减弱的静电吸引和内层络合与有利于吸附的内层络合共吸附综合作用, 表现为吸附量减小; 吸附等温线符合 Langmuir 方程, 饱和吸附量 34 ~ 37 mg/g, 与 D-R 方程、R-P 方程有较好相关性, 平均吸附能 9.9 ~ 11.3 kJ/mol, 复合物具有微孔结构, 有单层也有多层吸附。

关键词: 硅藻土; 铁锰氧化物; 复合物; 吸附; 磷

中图分类号: TQ424.2; X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)02-0273-06

Preparation and adsorption phosphate property of Fe-Mn oxide/diatomite composite

HAO Yan-ling, CHANG Qing-lu and QU Ao-yun

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Fe-Mn oxide/diatomite composite was prepared by oxidation reduction and coprecipitation techniques. The effects of raw material ratio, reaction temperature, calcination temperature and solution pH on adsorption phosphate property of composite were investigated with an analysis based on adsorption isotherm, XRD and IR. The results indicate that adsorption capacity of composite prepared from 2.5 g diatomite, 1.0 mmol manganese, 3.0 mmol ferric iron and 3.0 mmol iron (II) is 10.84 mg/g under the condition of 20℃ and pH equal to 6, increasing 3.6 times compared with diatomite. Precipitation reaction temperature is negligible and calcination of 400 ~ 500℃ is beneficial to adsorption. Adsorption capacity decreases with increase of pH, and inner-sphere complexing and electrostatic attraction on surface are jointly driving force for adsorption of phosphorus at lower pH. At high pH, inner-sphere complexing and electrostatic attraction decrease, co-adsorption with inner-sphere complexing promotes adsorption, and the total effect is the declining of phosphorous adsorption. Adsorption isotherms are well consistent with Langmuir and D-R equation and R-P equation, the saturation adsorption capacities are 34 ~ 37 mg/g and the average adsorption energies are 9.9 ~ 11.3 kJ/mol, revealing single and multiple layers adsorption with the coexistence of physical and chemical actions.

收稿日期: 2018-08-01; 接受日期: 2019-01-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 甘肃省硕博项目(1104-06)

作者简介: 郝艳玲(1968-), 女, 教授, 从事化工专业教学及科研工作, E-mail: haoyl@mail.lzjtu.cn.

Key words: diatomite; Fe-Mn oxide; composite; adsorption; phosphate

Fund support: Master Tutor Project of Gansu Province(1104-06)

磷是藻类繁殖、生长所需的主要营养成分,是水体富营养化的控制因子之一,为实现自然水体的磷控制,磷的去除及回收尤为重要。吸附技术是采用对磷有较强吸附能力的材料,通过其表面与磷发生物理、化学等作用分离去除水中磷,是去除和回收磷的最有效的方法之一(Karageorgiou *et al.*, 2007),开发优异的吸附剂是吸附技术的核心。铁氧化物是磷有效的吸附剂,对水体和土壤中磷的固定起着重要作用,锰氧化物对水中的磷也有一定的净化功能(Mustafa *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009),且铁锰氧化物成本低、环境友好(Boyer *et al.*, 2011),但作为吸附剂铁锰氧化物易团聚,机械强度不好,孔结构不发达(朱瑾等,2014),使用时不易液固分离,将铁锰氧化物负载固定有利于吸附剂的实际应用。

硅藻土是硅藻遗骸沉积形成的硅质岩,具有较大的比表面积、发达的孔隙结构及较强的吸附能力,作为吸附材料被广泛用于污染物修复等领域(Yuan *et al.*, 2010; Selim *et al.*, 2018)。由于硅藻土表面带有负电荷,对阴离子的吸附能力较弱(Zhang *et al.*, 2011),将吸附活性较强的铁锰氧化物负载在硅藻土表面,可改善材料的比表面积(Wu *et al.*, 2005),同时 ζ 电位较高的铁氧化物可调控材料的表面电荷,增强对磷的静电吸附效果(Xiong and Peng, 2008)。本研究通过氧化还原共沉淀的方法在硅藻土表面引入铁锰双金属氧化物,分析了铁锰氧化物/硅藻土复合物的结构,以期富营养化水体除磷材料的开发应用提供基础。

1 实验

1.1 原料及试剂仪器

硅藻土,购自上海三浦化工有限公司。高锰酸钾、硫酸亚铁、硫酸锰、三氯化铁、硝酸钠、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸,均为市售分析纯。

1.2 测试仪器

用 Rigaku D/MAX-2400 粉末 X 射线衍射仪测定样品物相,带有 Ni 过滤器和 Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。XRF 由 AXIOS X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)测定。由德国布鲁克 VERTEX 70 红外光谱仪测定 FTIR,上海中晨公司 JS94H 型微

电泳仪测定 ζ 电位。

1.3 样品的制备

将 2.5 g 硅藻土分散于 100 mL KMnO_4 溶液中,成均匀的悬浮液,取一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 制成 100 mL 水溶液,在磁力搅拌下于悬浮液中逐渐混入 FeSO_4 和 FeCl_3 溶液,继续搅拌反应 30 min,滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值约 8,充分反应后沉淀物陈化 12 h,洗涤分离沉淀物,60℃干燥 24 h,研磨,焙烧 2 h,冷却备用。

1.4 吸附实验

准确称取 0.050 0 g 吸附剂样品于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入一定的浓度的 KH_2PO_4 (以磷的浓度 mg/L 计,下同)溶液 25 mL,在恒温振荡器中以 150 r/min 的速度振荡 120 min,离心分离,测定清液中磷的浓度,由下式计算吸附量:

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量(mg/g); ρ_0 和 ρ 分别为吸附前后溶液的浓度(mg/L); V 为溶液的体积(L); m 为复合物的质量(g)。

磷的浓度按 GB1893-89 采用钼锑抗分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 原料比对复合物性能的影响

锰和亚铁的氧化还原反应,锰和亚铁的摩尔比为 3:1。以 2.5 g 硅藻土与铁锰复合,锰的量分别取 0.5、1.0、1.5 和 2.0 mmol 时,制得的复合物在 pH 值约 6 时对 25 mg/L 磷溶液的吸附量如图 1 所示,可

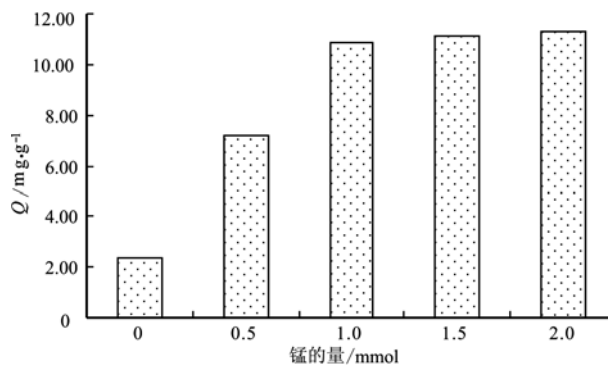


图 1 原料配比的影响

Fig. 1 Effect of raw material ratio

见复合物对磷的吸附量随锰和铁量的增加而增大,当锰的量超过 1.0 mmol 后吸附量增加缓慢。因为锰和铁的量不足会使硅藻土与铁锰氧化物复合不完全,形成裸露的硅藻土表面,适量的锰和铁能与硅藻土形成分散均匀的复合物,锰和铁过量不利于系统的分散,无益于吸附性能的提高。实验取 1.0 mmol 锰和 3.0 mmol 二价铁及 3.0 mmol 三价铁与硅藻土反应制备复合物,其对磷的吸附量是单纯硅藻土的 4.6 倍。

2.2 沉淀反应温度和焙烧温度的影响

沉淀反应温度分别在 20、30、40 和 50℃ 下进行,制得复合物的吸附量如图 2 所示。可见,随反应温度升高吸附量变化很小,温度对复合物吸附性能的影响不大。一般较高的温度有利于晶形沉淀的生成,但由于氢氧化铁的溶解度随温度升高无明显增大,溶液过饱和度降低不多,因此温度对复合物吸附量的影响很小。由此反应温度选常温 20℃。

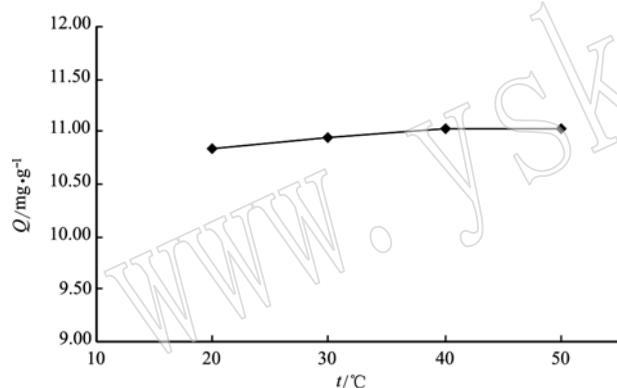


图2 反应温度的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature

图 3 是焙烧温度 200 ~ 600℃ 时复合物对 25 mg/L 磷溶液的吸附量,可以看出,400 ~ 500℃ 时焙烧复合物吸附磷的性能较好。因为随焙烧温度的升高,复合物会失去表面的部分吸附水和结晶水,表面积增大,但过高的温度会破坏复合物的孔道和骨架结构,减小表面积,同时温度过高会使铁锰氧化物聚集,不利于复合物对磷的吸附,故实验选 400℃ 焙烧。

2.3 复合物的表征分析

由表 1 的 XRF 分析结果,硅藻土中 SiO_2 含量较高,达 83.26%,硅铝比约 18:1,复合铁锰双金属氧化物后, SiO_2 含量降至 48.55%,硅铝比略微增大,硅铁比约 2.2:1,硅锰比约 5.5:1,表明硅藻土表面负载了铁锰氧化物。

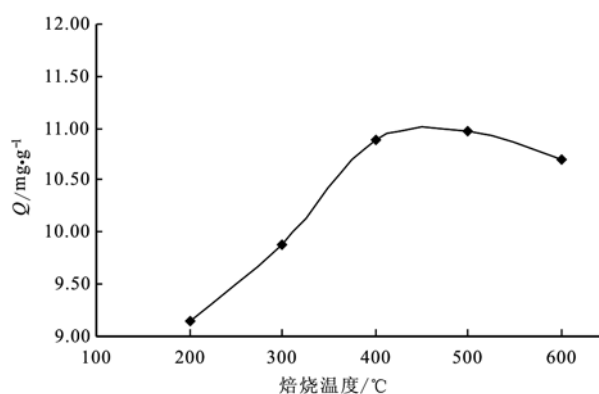


图3 焙烧温度的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature

表1 样品的化学组成

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of samples by XRF analysis

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	烧失
硅藻土	83.26	4.67	2.79	—	0.56	0.48	0.24	0.16	5.98
复合物	48.55	2.34	21.60	8.71	0.16	0.11	0.07	0.05	17.65

由图 4 的 IR 谱图,硅藻土在 800 cm^{-1} 附近的是 Si-O 伸缩振动峰, 1070 cm^{-1} 的是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰,两者均是 SiO_2 , 1400 cm^{-1} 附近的是 -OH 的吸收峰, 1625 cm^{-1} 的是 H-OH 的振动峰, 3450 cm^{-1} 的宽峰是表面结构水的 -OH 的振动。与硅藻土相比,硅羟基与氧化物间的作用使 800 cm^{-1} 、 1070 cm^{-1} 及 3450 cm^{-1} 的峰均有明显减弱。

图 5 为硅藻土和经 300℃ 焙烧的铁锰氧化物/硅藻土复合物的 XRD 图谱。可以看出硅藻土和复合物在 22° 均呈现一个较宽的衍射峰,这是无定形

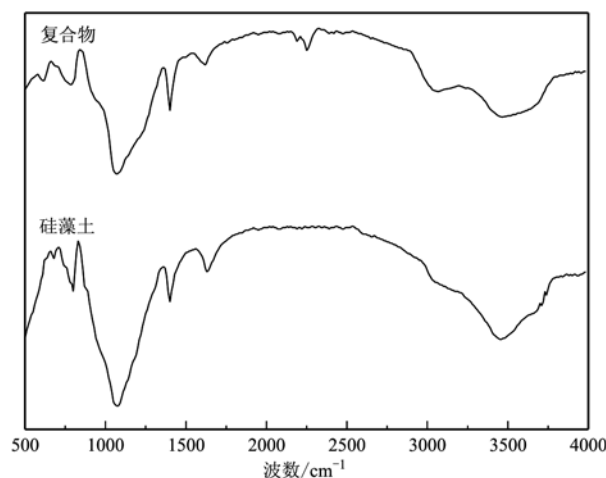


图4 硅藻土和复合物的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of diatomite and composite

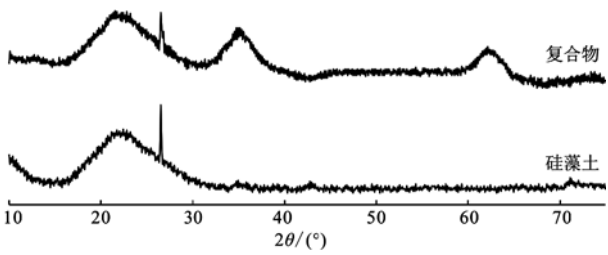


图 5 硅藻土和复合物的 XRD 图谱
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of diatomite and composite

SiO₂, 26°处的尖锐峰是少量的石英,形成复合物后硅藻土的总体结构未发生明显变化,出现在 35°和 62°的是弱结晶水合氧化铁的特征峰(Zhang *et al.*, 2009)。

2.4 复合物的 ζ 电位及 pH 值对吸附量的影响

由表 2 硅藻土和吸附磷前后复合物的 ζ 电位,硅藻土表面的硅羟基在酸性介质中表面存在较强的质子化作用,呈正的 ζ 电位,随 pH 值提高 ζ 电位降低至负;因为铁氧化物的表面电性较强,且随 pH 值增高由正到负变化明显(Zeng *et al.*, 2008),硅藻土表面羟基和 Fe 结合增强了复合物的表面电性,ζ 电位值增大,但等电点 pH_{ZPC}没有显著变化,均为 6.7 左右。吸附磷后的复合物 ζ 电位明显降低, pH_{ZPC}向 pH 值减小的方向转移,说明磷在复合物的 Stern 紧密层发生了阴离子专性吸附(Arai and Sparks, 2001),生成内层络合物。

表 2 样品的 ζ 电位
Table 2 potentials of samples

样品	硅藻土			复合物			吸附后的复合物		
pH 值	3.90	6.08	8.87	3.69	5.89	9.11	4.02	6.15	9.08
电位	4.97	3.17	-3.47	13.24	7.50	-8.85	8.13	-1.32	-13.77

溶液 pH 值不同时复合物对磷的吸附量如图 6 所示。可见, pH 值小于 6 时吸附量较大,在 pH_{ZPC}附近随 pH 值升高吸附量迅速降低。这是因为 pH 值影响磷酸盐的存在形式, pH = 3 ~ 7 时,磷酸根的主要存在形式为 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻,在 pH = 8 ~ 10 时主要是以 PO₄³⁻的形式存在, pH 值增大会促进 H₂PO₄⁻向 HPO₄²⁻和 PO₄³⁻转化,带更多的负电荷(Lu *et al.*, 2014),使其与复合物表面静电排斥增强,降低吸附量,同时 pH 值较高会有更多的 OH⁻与磷酸盐竞争复合物表面的活性吸附位(Ning *et al.*, 2008),削弱

磷的吸附。另外 pH 值增大复合物表面去质子化程度增强,表面电荷变化,与磷酸根间的主导作用由静电引力转变为排斥力,同时去质子化程度增强会阻碍外层络合物向内层络合物的转化,不利于磷的吸附(Zhu *et al.*, 2009)。

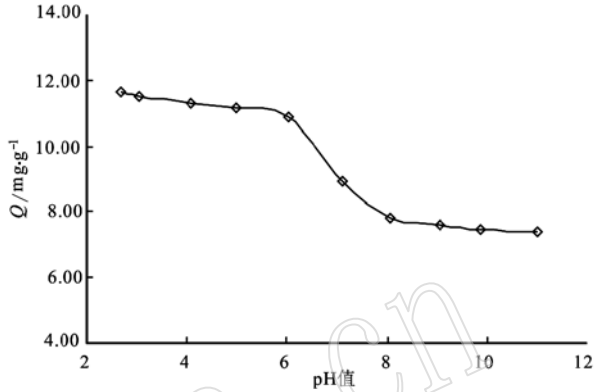


图 6 pH 值对吸附量的影响
Fig. 6 Effect of pH on adsorption capacity

2.6 离子强度的影响

在 25 mg/L 的磷溶液中加入 NaNO₃ 以改变离子强度, NaNO₃ 浓度不同时复合物对磷的吸附量见表 3,可见在 pH 值为 3 和 6 时增加离子强度对复合物吸附磷的量影响很小, pH = 9 时吸附量随离子强度增大呈增加趋势。含氧阴离子可由静电作用吸附在复合物表面形成络合物,若磷吸附在复合物上形成外层络合物,则 NO₃⁻ 的竞争会减弱磷的吸附作用,吸附量会明显受到离子强度的影响,但对于形成内层络合物的吸附,溶液中的离子能补偿因吸附而产生的表面电荷空缺,受离子强度的影响很小,由此可推断 pH 值较低时磷酸根在复合物上吸附主要表现为内层络合。但随 pH 值的增大,离子强度对吸附量的影响变大, pH = 9 时离子强度增大强化了磷在复合物上的吸附,这可能是因为离子强度较高时,复合物表面出现了如下的内层络合共吸附现象(Mcbride, 1997):

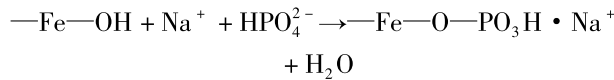


表 3 不同离子强度的吸附量
Table 3 Adsorption capabilities under different ionic strengths

NaNO ₃ 浓度/mol · L ⁻¹	0	0.001	0.01	0.1
pH = 3	11.313	11.220	10.986	10.911
pH = 6	10.859	10.660	10.824	10.905
pH = 9	7.848	7.981	8.223	8.490

2.7 吸附等温线

pH 值约 6 时不同温度下复合物对磷的吸附等温线如图 7 所示。Freundlich、Langmuir、D-R 及 R-P 方程可用于描述固液体系的吸附平衡,吸附等温线对 4 个方程的拟合结果见表 4 和表 5。

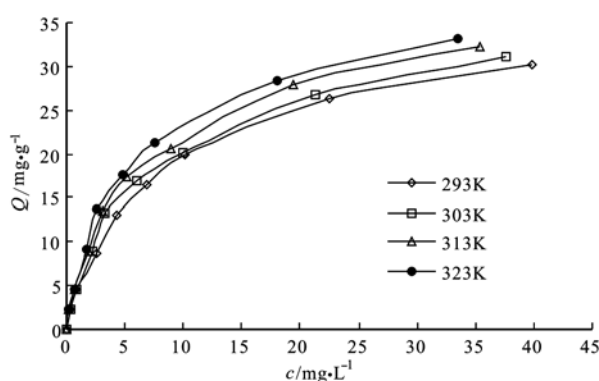


图 7 吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm

表 4 Freundlich 和 Langmuir 方程的拟合参数
Table 4 Regression parameters of Freundlich and Langmuir equation

温度/K	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	k	n	R^2	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	b	R^2
293	5.043	0.545	0.977 8	34.722	0.149 9	0.992 6
303	5.428	0.542	0.966 6	35.211	0.167 9	0.992 6
313	6.026	0.533	0.971 0	36.232	0.191 1	0.992 6
323	6.588	0.526	0.968 1	37.037	0.215 3	0.992 8

Langmuir 方程的直线形式:

$$c/Q = c/Q_m + 1/bQ_m \quad (2)$$

式中, Q_m 为单层饱和吸附量 (mg/g), b 为吸附系数 (L/mg)。复合物对磷的吸附等温线与 Langmuir 方程的相关程度较高, R^2 均在 0.99 以上, 吸附具有单层的特点, 饱和吸附量 Q_m 的值约 34 ~ 37 mg/g , 较单纯铁锰复合氧化物的吸附量 (Zhang *et al.*, 2009) 有

所提高, Q_m 和吸附系数 b 均随温度的升高而增大, 表明吸附过程吸热。

Freundlich 方程的直线式:

$$\ln Q = n \ln c + \ln k \quad (3)$$

式中, k 和 n 是特性常数, n 值小于 1 表示吸附容易进行。各温度下吸附等温线与 Freundlich 方程的 R^2 均大于 0.96, 可推断吸附剂表面有一定的非均匀性, 吸附可有单层或多层, n 值 0.52 ~ 0.55, 属优惠吸附, 温度升高 k 增大, 吸附能力增强。

Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程认为微孔中吸附质分子是按吸附势大小依次填充孔容积的 (Jakubov and Mainwaring, 2002), 其方程式:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/\rho_e) \quad (5)$$

$$E_s = 1/\sqrt{2\beta} \quad (6)$$

式中, β 是与吸附能量有关的常数 (mol^2/kJ^2), ε 是 Polanyi 吸附势, R 为摩尔气体常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为温度 (K), E_s 为平均吸附能 (kJ/mol), 其值可反映吸附作用的机制, E_s 小于 8 kJ/mol 为物理吸附, E_s 在 8 ~ 16 kJ/mol 为离子交换吸附, E_s 大于 20 kJ/mol 为化学吸附 (Sheha and Metwally, 2007)。吸附等温线与 D-R 方程有较好的相关性, R^2 均大于 0.98, 说明复合物吸附剂具有较发达的微孔结构, E_s 值为 9.9 ~ 11.3 kJ/mol , 表明该吸附过程不是单纯的物理吸附, 有离子交换反应的因素。

三参数方程 Redlich-Peterson (R-P) 方程用于单层和多层吸附, 可描述均相和非均相吸附, 认为吸附点位的能量分布是指数型的, 能量高的点位吸附作用强 (周利民等, 2008)。

$$Q = Ac/(1 + BC^g) \quad (7)$$

式中 A 、 B 、 g 为 R-P 方程的常数, 一般 $0 < g < 1$ 。

R-P 方程回归的 R^2 均大于 0.996, 复合物吸附磷的等温线较好地符合 R-P 方程, 因此复合物表面的能量分布不均匀, 吸附主要发生在复合物表面某

表 5 D-R 方程和 R-P 方程的拟合参数
Table 5 Regression parameters of D-R equation and R-P equation

温度/K	Dubinin-Radushkevich 方程				Redlich-Peterson 方程			
	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\beta/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	$E_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2	A	B	g	R^2
293	128.79	0.005 1	9.901	0.993 0	5.705 0	0.246 1	0.887 7	0.998 7
303	135.65	0.004 7	10.314	0.985 8	7.535 3	0.371 1	0.851 2	0.996 5
313	137.69	0.004 3	10.783	0.989 7	8.802 6	0.422 1	0.847 1	0.997 6
323	140.18	0.003 9	11.323	0.986 6	9.923 6	0.441 9	0.859 3	0.997 4

些特殊的点位,即有单分子层也有多分子层吸附。

3 结论

(1) 优化条件下制备的铁锰氧化物/硅藻土复合物对磷有较好的吸附性能,20℃、pH 值为 6 时吸附量 10.84 mg/g,约是硅藻土的 4.6 倍。

(2) 沉淀反应温度对复合物吸附性能影响很小,但焙烧温度 400~500℃有利于复合物对磷的吸附。

(3) 磷在复合物上的吸附量随溶液 pH 值的增大而减小,pH 值较低时吸附作用主要是静电吸引和内层络合,pH 值较高时静电吸引和内层络合作用减弱,不利于磷的吸附,但内层络合共吸附可促进吸附,二者综合作用表现为磷的吸附量减小。

(4) 吸附等温线遵从 Langmuir 方程、D-R 方程、R-P 方程和 Freundlich 方程,但却最符合 Langmuir 方程,饱和吸附量 34~37 mg/g。复合物材料具有微孔结构,平均吸附能 9.9~11.3 kJ/mol,其吸附作用有离子交换反应的因素,即有单层也有多层吸附,多种模式并存。

References

- Arai Y and Sparks D L. 2001. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241(2): 317~326.
- Boyer T H, Persaud A, Banerjee P, *et al.* 2011. Comparison of low-cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water[J]. *Water Research*, 45(16): 4 803~4 814.
- Jakubov T S and Mainwaring D E. 2002. Modified Dubinin-Radushkevich/Dubinin-Astakhov adsorption equations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 252(2): 263~268.
- Karageorgiou K, Paschalis M and Anastassakis G N. 2007. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3): 447~452.
- Lu J, Liu H, Zhao X, *et al.* 2014. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 455(1): 11~18.
- Mcbride M B. 1997. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry[J]. *Clays and Clay Minerals*, 45(4): 598~608.
- Mustafa S, Zaman M I and Khan S. 2008. Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by β -MnO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 141(1~3): 51~57.
- Ning P, Bart H J, Li B, *et al.* 2008. Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(6): 670~674.
- Selim A Q, Mohamed E A, Mobarak M, *et al.* 2018. Cr(VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260: 84~92.
- Sheha R R and Metwally E. 2007. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1~2): 354~361.
- Wu J, Yang Y and Lin J. 2005. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1~3): 196~203.
- Xiong W and Peng J. 2008. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent[J]. *Water Research*, 42(19): 4 869~4 877.
- Yuan P, Liu D, Fan M, *et al.* 2010. Removal of hexavalent chromium Cr(VI) from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1~3): 614~621.
- Zeng H, Fisher B and Giammar D E. 2008. Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 147~152.
- Zhang G, Liu H, Liu R, *et al.* 2009. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335(2): 168~174.
- Zhang Y, Zhang C, Zhang Y, *et al.* 2011. Development of Al₂O₃ film on diatomite for treating wastewater containing anionic polyacrylamide [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 34(12): 2 016~2 021.
- Zhou Limin, Jin Jieyun, Wang Yiping, *et al.* 2008. Adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ ions in coal fly ash[J]. *J. Fuel. Chem. Technol.*, 36(5): 557~562(in Chinese with English abstract).
- Zhu Jin, Lou Zimo, Wang Zhuoxing, *et al.* 2014. Preparation of iron and manganese oxides/carbon composite materials for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 26(9): 1 551~1 561(in Chinese with English abstract).
- Zhu M X, Ding K Y, Xu S H, *et al.* 2009. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1~3): 645~651.

附中文参考文献

- 周利民, 金解云, 王一平, 等. 2008. Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 在粉煤灰上的吸附特性[J]. *燃料化学学报*, 36(5): 557~562.
- 朱 瑾, 楼子墨, 王卓行, 等. 2014. 铁锰氧化物/碳基复合材料的制备及其对水中砷的去除[J]. *化学进展*, 26(9): 1 551~1 561.