

活性炭/硅藻土吸附剂的制备及性能研究

孙仕勇^{1,2} 文科² 杨波² 周青^{1,2} 董发勤¹ 聂小琴¹ 刘立柱¹ 樊胜兰¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 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: 云南先锋大型褐煤矿区共生的硅藻土是我国第二大硅藻土矿区, 有机质含量高达 15%~30%, 传统工艺的经济利用价值低, 难于开发利用的劣质硅藻土, 因而未得到有效开发利用。本文以实现先锋高有机质含量硅藻土废弃资源合理利用、提高先锋煤矿区的矿产资源综合利用率为目标出发, 将先锋硅藻土矿经酸性水洗提纯后, 在 N₂ 保护气氛下 500~800℃ 高温煅烧, 将有机质碳化, 形成无定形活性炭/硅藻土的复合材料。经电镜观察复合硅藻土发现, 无定形活性炭均匀分散于硅藻土表面和孔隙内, 形成稳定的无定形活性炭/硅藻土复合体。活性炭/硅藻土比表面积和亚甲基蓝饱和吸附量分别为 55.79 m²/g 和 41.87 mg/g, 吸附性能远高于常规硅藻土制品。活性炭/硅藻土复合吸附剂对重金属 Pb²⁺、Co²⁺ 和 Sr²⁺ 具有显著吸附作用, 其饱和吸附量分别为 54.47、37.34 和 25.1 mg/g。通过聚丙烯酰胺改性活性炭/硅藻土吸附性能可进一步提高。本文利用先锋高有机质硅藻土制备高效无定形活性炭/硅藻土复合吸附剂的技术路线有利于大幅提高先锋硅藻土矿产的经济利用价值, 具有广阔的应用前景。

关键词: 碳化硅藻土; 吸附剂; 重金属处理; 尾矿综合利用

中图分类号: TD985.2X754

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0941-06

The preparation and adsorption properties of novel active carbon/diatomite

SUN Shi-yong^{1,2}, WEN Ke², YANG Bo², ZHOU Qing^{1,2}, DONG Fa-qin¹, NIE Xiao-qin¹,
LIU Li-zhu¹ and FAN Sheng-lan¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, 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 associated diatomaceous earth mining area in the Xianfeng large-size lignite ore district is the second largest diatomaceous earth mining area in China with high organic matter from 15% to 30%, belonging however to low-grade diatomite which has not been effectively utilized by traditional processes due to low economic value. This study aimed at utilizing high organics-bearing diatomite as waste resources and improving the comprehensive utilization proportion of mineral resources in the Xianfeng coal mining area. The diatomite with high organics was purified by acid washing and then calcined under N₂ as a protective atmosphere at high temperatures of 500 to 800°C. The organic matter was carbonized with the formation of amorphous activated carbon/diatomite compound materials. Electronic microscopy showed that the amorphous activated carbon was uniformly dispersed on the surface and interior pores to form a stable amorphous active carbon/diatomite compound material.

收稿日期: 2013-08-30; 修订日期: 2013-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41102213, 11176028, 41272371); 四川省科技厅项目(2012JYZ002, 2013FZ0018); 固体废物处理与资源化教育部重点实验开放课题(11zxgk05); 西南科技大学大学生创新基金(CX12-019); 西南科技大学实验技术研究项目(13sjjs-19)

作者简介: 孙仕勇(1980-), 男, 博士, 副教授, E-mail: shiysun@163.com; 通讯作者: 董发勤(1963-), 男, 博士, 教授, E-mail: fcdong@swust.edu.cn, 研究方向: 环境矿物学、微生物与矿物交互作用。

The specific surface area and methylene blue adsorption test showed that carbon/diatomite had much higher performance than conventional diatomite products. The novel carbon/diatomite had specific surface area of 55.79 m^2/g and methylene blue saturated adsorption capacity of 41.87 mg/g . The significantly saturated adsorption capacities of heavy metal ions were Pb^{2+} 54.47 mg/g , Co^{2+} 37.34 mg/g and Sr^{2+} 25.1 mg/g , respectively. The results show that the proposed technological processes are helpful to substantial improvement of economic values of Xianfeng diatomite, and hence has broad potential applications as a novel absorbent.

Key words: carbonized diatomite; absorbent; heavy metal treatment; comprehensive tailing utilization

自然界存在的硅藻土矿主要成分是无定形二氧化硅,为蛋白石及其变种,是由古代单细胞低等水生植物硅藻的硅质遗骸经过沉积作用,在一定的地质条件下形成的天然多孔性生物矿物材料。硅藻土因具有独特的有序排列的微孔结构、孔隙率高、孔体积大、连通性好、质量轻、密度小、比表面积大、吸附性强、活性好等优点,被广泛用作吸附材料应用于助滤剂、催化剂载体、重金属废水吸附剂等,在国民经济发展中起着重要的作用(姜玉芝等,2011)。

随着经济社会的发展,矿产冶炼、机械制造、化工生产、电子产品以及仪表等的生产过程中产生大量重金属废水,造成了严重的生态环境危害。硅藻土含有活性硅羟基,在水溶液中硅羟基上的 H^+ 会解离处理,使得硅藻土的表面带一定的负电荷,因此对于带正电荷的重金属废水中的重金属离子具有较好的吸附效果,但在 pH 值较低的重金属废水中,水样中 H^+ 会抑制硅羟基上 H^+ 的解离,导致硅藻土的吸附重金属离子效果降低(杨文等,2011)。另外,所采用的硅藻土颗粒较小,且带负电,在水中的沉降性能较差,对构筑物的容积要求比较大。因此,直接用硅藻土原土处理重金属废水,会降低处理效率,经有效改性后,可明显提高沉降性和处理重金属废水的处理效率(王红丽等,2007;左然芳等,2011)。郑水林等(2000)研究了改性硅藻精土在污水处理中的应用,认为硅藻土污水处理剂及其配套技术具有处理效果好、工程投资少、占地面积小、运行成本低、无二次污染、实用性强等优点。Shawabkeh(2003)等研究了硅藻土对阳离子染料的吸附得出,认为硅藻土替代活性炭作为吸附剂可行,且成本更低。Majeda等(2004)用锰氧化物溶液浸渍法也制得了锰基改性硅藻土,对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除率显著提高,通过减少硅藻土表面锰氧化物还可以使吸附能力进一步增强。刘自莲等(2010)认为因改性硅藻土用于废水处理还是一项较新的技术,各方面还不完善,还需加强理论和实际工程应用上的进一步研究和探索。

袁鹏等(2000)指出应充分利用硅藻土独特的表面性质、孔结构开展有关的应用基础研究,着重于对硅藻土表面性质和结构的人为调控,例如表面的纯化、活化处理、表面疏水、亲水改性以及调控硅藻土的孔径等。

云南先锋煤矿区硅藻土矿层属晚第三纪沉积岩系,直接覆盖于巨厚褐煤层之上,厚 20~364.73 m,是我国第二大硅藻土矿,富含有机质(李一波等,2003)。先锋硅藻土质量细腻均一,疏松多孔,硬度小,容重轻,放在水里可以漂浮,吸附性强,化学稳定性好。但因其有机质含量高,在高温煅烧过程中,烧失量大,使得生产过程能耗大,生产效率低,成本高,经济效益低。因此,云南先锋高有机质含量硅藻土一直被认为是难以开发利用的劣质硅藻土。每年先锋煤矿开采褐煤时排放的剥离物中质量好的硅藻土高达 300 万立方米,以煤矿尾矿的形式被堆放在渣场中,造成了矿区生态环境污染,同时也造成了硅藻土资源的巨大浪费。

袁鹏等利用硅藻土作为模板制备了多孔碳/硅藻土复合材料,在催化剂载体和吸附材料领域具有广阔潜在的应用前景(Liu *et al.*, 2010)。蒋利嫻等通过碳包埋法将内蒙古高有机质硅藻土在隔绝空气条件下煅烧,形成碳化硅藻土,应用于天然橡胶的补强材料,并对其有机染料亚甲基蓝的吸附性能做了研究(薛兵等,2011;郑权男等,2013)。现已经有大量关于硅藻土吸附机理的研究报道(Shawabkeh *et al.*, 2003;袁鹏等,2000;赵芳玉等,2010;凌静等,2011;杨文等,2011)。本文针对先锋硅藻土有机质含量高的特点,探索 N_2 作为保护气高温煅烧,将有机质碳化形成吸附能力强的无定形活性炭,形成无定形活性炭/硅藻土新型复合吸附材料,应用于水污染处理,并通过聚丙烯酰胺改性处理进一步提高复合硅藻土的吸附效能,以提高其应用价值和使用范围(Li Xingwei *et al.*, 2009;Skubiszewska-Zięba *et al.*, 2012)。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

本文实验所用高有机质硅藻土原料采集于先锋煤矿区。吸附性能对照样品为四川宏辉科技有限公司提供的四川米易商品化高纯硅藻土。实验所用化学试剂为分析纯,购于国药集团化学试剂公司,部分来源于成都市科龙化工试剂厂。实验用水为18.2 M Ω .cm高纯水。

1.2 样品制备

1.2.1 高有机质硅藻土的提纯与碳化

先锋煤矿区采集的高有机质硅藻土矿块状样品经破碎研磨200目筛筛分。将矿粉混合配成矿浆机械搅拌后,利用盐酸将pH值调节为1以除去无机碳酸盐,浸泡过夜后吸出上层矿浆。经抽滤得到滤饼,用蒸馏水洗涤3次后干燥、研磨过筛,得到提纯高有机质硅藻土。将提纯后的硅藻土粉置于管式炉中,在N₂保护下,以10℃/min的升温速率分别升高到500~800℃,然后恒温2~6h,对其进行碳化处理,得到碳化硅藻土。

1.2.2 活性炭/硅藻土的改性处理

参照文献,按照需求配置不同浓度的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,与碳化硅藻土混合均匀后,60℃振荡分散均匀过夜。经水洗、抽滤、干燥,得到改性复合硅藻土(Li Xingwei, 2009; Skubiszewska-Zięba *et al.*, 2012)。

1.3 样品性能表征

1.3.1 常规矿物学表征

采用荷兰PANalytical公司X'Pert Pro型XRD进行矿物物相分析;德国蔡司的ULTRA55型FE-SEM和Libra 200FE型TEM进行形态结构特征观察;PANalytical公司的Magix型XRF进行化学成分定量分析;N₂吸附-脱附分析仪分析样品的比表面积;美国ThermoFisher的ICAP6500型ICP-AES进行重金属吸附量测定;美国PE仪器公司Spectrum One型FT-IR测试红外吸收光谱;德国元素分析系统公司Vario EL CUBE分析C、H、N、S元素含量。

1.3.2 亚甲基蓝饱和吸附量测定

硅藻土吸附性能测试,通过亚甲基蓝吸附量测定。硅藻土亚甲基蓝吸附量测定参照活性炭亚甲基蓝吸附值测定国标GBT 7702.6-2008,并根据实际情况做了修改。利用配置浓度亚甲基蓝溶液,用分

光光度计在波长655 nm测定吸光度建立标准曲线。将吸附亚甲基蓝后的硅藻土分离后,测定滤液的吸光度,与标准曲线对照,获得残余亚甲基蓝的浓度,从而计算样品的亚甲基蓝吸附量。

1.3.3 重金属静态饱和吸附实验

各称取硅藻土各1.0 g,向锥形瓶中分别加入配制好的1500 mg/L的Pb(NO₃)₂、Co(NO₃)₂和Si(NO₃)₂溶液,加入对应硅藻土样品,室温静态吸附时间3 h。用过滤方法分离硅藻土后,用ICP-AES测试分离液中剩余重金属浓度,测定复合硅藻土的重金属吸附量。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土原矿与硅藻土碳化

先锋高有机质硅藻土原矿粉呈暗绿色,在空气中高温煅烧,含有的铁质杂质经氧化呈现淡褐红色。在N₂保护气氛下高温煅烧,有机质被碳化而显黑色。如图1所示电镜下,硅藻土原矿呈现硅藻土典型多孔硅质结构,在空气中高温煅烧,有机质转换为CO₂排出,硅壳表面光滑;在N₂保护气氛下高温煅烧,有机质碳化后,均匀覆盖在硅壳表面及孔道内,呈疏松多孔状,但未堵塞孔结构。

从XRD物相表征结果可见,先锋高有机质硅藻土原矿出现了两个强峰(图2)。经分析得出先锋硅藻土原矿含 α -SiO₂相(低温石英)以及含钙镁的菱铁矿[Ca_{0.1}Mg_{0.33}Fe_{0.57}(CO₃)]等杂质。 α 相石英在焙烧过程中没有发生物相转变。在未加保护气的空气气氛下焙烧,菱铁矿热解转换为赤铁矿(Fe₂O₃),有机碳质转换为CO₂排出。在N₂保护下,菱铁杂质矿热解转换为磁铁矿(Fe₃O₄),有机碳质转换为富含羧基的无定形活性炭。可见,在焙烧过程中N₂起到了很好的保护作用,使得有机质碳化转换为活性炭,比表面积明显增大(表1)。

从图3硅藻土红外吸收谱图可见,469、798和1090 cm⁻¹三处属于非晶质SiO₄四面体的Si—O特征振动吸收峰。在3697、3620、2925、913.91、654.91和534.06 cm⁻¹处的振动峰为硅藻土含有的有机质振动吸收峰。经过提纯处理后,有机质吸收峰无明显变化,表明有机质很好保存于硅藻土中。1400 cm⁻¹处为碳酸盐杂质的C—O的吸收峰。3434和1631 cm⁻¹为羟基的—OH的振动峰。经N₂保护高温煅烧后,硅藻土的红外光谱出现了明显的变化,与

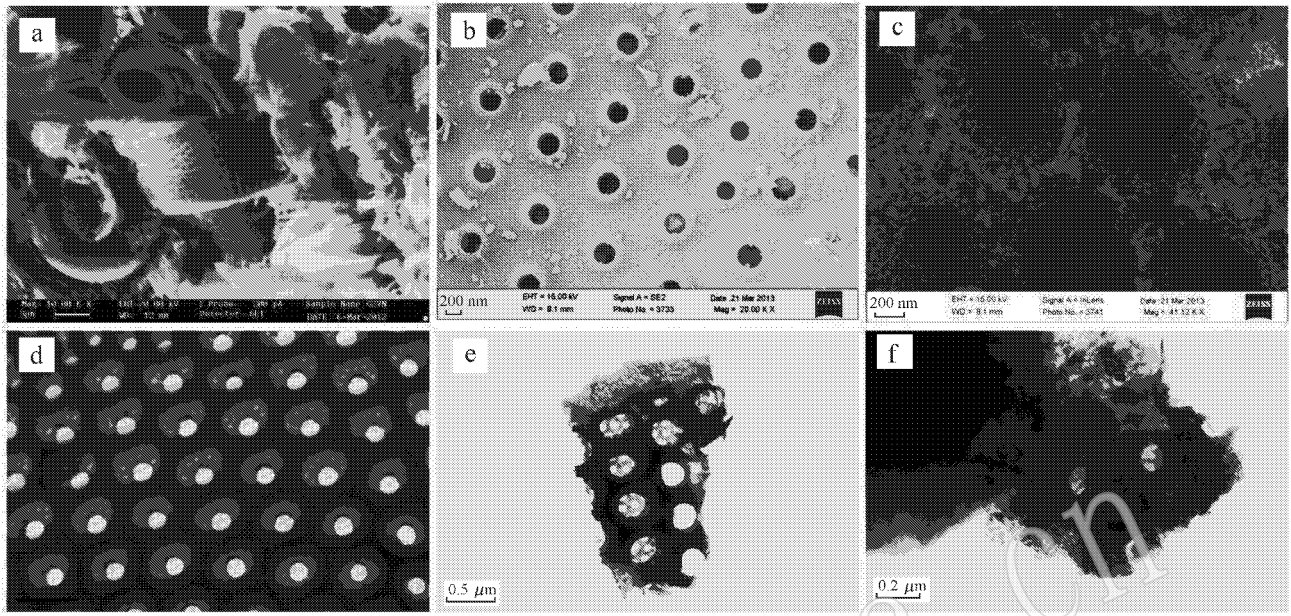


图 1 样品的微观形貌特征

Fig. 1 Microscopic characteristics of diatomite with high organics and carbonized active carbon/diatomite
a~c 为 SEM 显微形貌 d~f 为 TEM 结构特征; a, d 为高有机质硅藻土原矿, b, e 为空气气氛 600°C 煅烧 3 h 的硅藻土, c, f 为 N₂ 保护气氛下 600°C 煅烧 3 h 的活性炭/硅藻土

a~c: SEM morphology, d~f: TEM microstructure; a and d: diatomite with high organics; b and e: diatomite calcined under air at 600°C, 3 h; c and f: carbonized active carbon/diatomite under N₂ protection at 600°C, 3 h

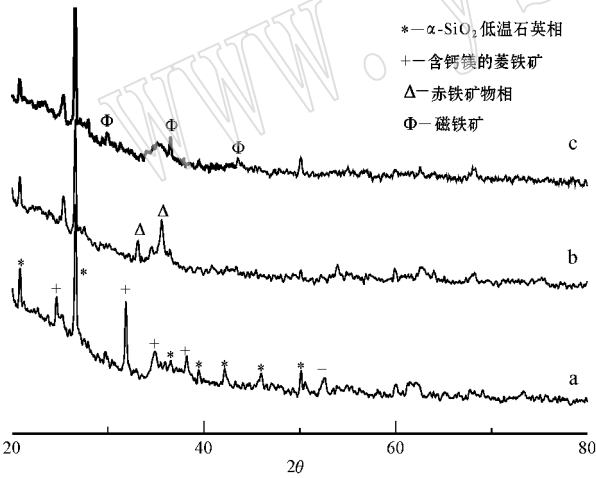


图 2 样品的 XRD 物相特征

Fig. 2 XRD patterns of samples

a—硅藻土原矿; b—空气气氛 600°C 煅烧 3 h 的硅藻土;
c—N₂ 保护气氛下 600°C 煅烧 3 h 的活性炭/硅藻土

a—diatomite; b—diatomite calcined under air at 600°C, 3 h;
c—carbonized active carbon/diatomite under N₂ protection at 600°C, 3 h

高纯硅藻土对比样的红外吸收谱基本一致。有机质的振动峰消失,可见有机质的长链结构被破坏,并分解碳化。3 434和1 631 cm⁻¹处羟基振动峰强度减弱并未消失,表明在高温处理后,羟基发生了脱水缩合反应,但仍然存在不同结合强度的—OH(包括结构

表 1 样品的比表面积特征

Table 1 Surface area of samples

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
商品化高纯硅藻土	18.87
先锋高有机质硅藻土原矿	38.52
空气气氛煅烧的硅藻土	39.00
活性炭/硅藻土	55.79
聚丙烯酰胺改性的活性炭/硅藻土	60.28

—OH 或样品储备后吸附的自由水)。1 400 cm⁻¹处碳酸盐的吸收峰经高温处理后消失,表明碳酸盐杂质发生了分解(薛兵等,2011;郑权男等,2013)。

如表 2 所示,硅藻土提纯后碳含量降低 1%,氮、氢、硫元素含量变化不大。从红外谱图(图 3)可见,碳酸根的 C—O 振动峰仍然保留,可能是部分碳酸盐杂质与硅藻土骨架结合紧密,不易被酸溶解。硫元素煅烧前后,含量没有变化可能是由于高温条件下形成了稳定的硫盐。经保护气氛高温处理后,氮、氢和碳元素含量降低,但仍有 8.62% 的碳保留,符合有机质碳化、形成无定形碳的特征。

2.2 活性炭/硅藻土复合材料的吸附性能

2.2.1 比表面积特征

比表面积是多孔材料吸附性能最为重要的指标之一(袁鹏等,2000;Liu *et al.*,2010)。如表 1 所示,

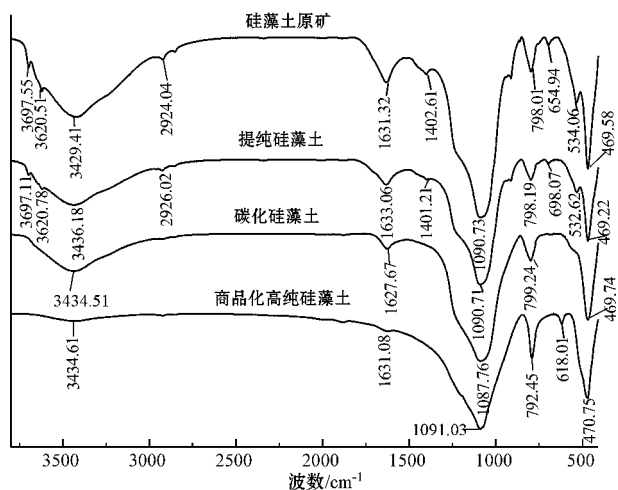


图3 样品的红外光谱对比图

Fig. 3 FTIR spectra of samples

表2 样品的元素分析 $w_B/\%$

Table 2 Elements analyses of samples

样品名称	N	C	H	S
硅藻土原矿	0.53	10.34	1.79	0.65
提纯硅藻土	0.50	9.30	1.55	0.62
活性炭/硅藻土	0.28	8.62	0.51	0.63

硅藻土原矿的比表面积约为常规高纯商品化硅藻土的2倍,可能是由于有机质含量高和其他杂质因素引起。而在空气气氛中高温煅烧前后,比表面积变化不大,有机质转换为 CO_2 排出,但高温煅烧有利于提高硅藻土孔隙的内比表面积,从而部分弥补了有机质和碳酸盐杂质热解降低的比表面积。在 N_2 气氛下,因有机质碳化形成无定形活性炭,使得碳化硅藻土的比表面积达到 $55.79\text{ m}^2/\text{g}$,远高于常规高纯硅藻土的 $18.87\text{ m}^2/\text{g}$ 。总体而言,制得的活性炭/硅藻土复合材料,在吸附性能方面表现出比常规硅藻土优异的性能,具有很强的应用价值。

2.2.2 亚甲基蓝饱和吸附性能

在硅藻土产品的性能指标中,因在印染废水、食品、石油化工等行业应用中,用于吸附色素类污染物,亚甲基蓝吸附量是衡量其吸附性能的重要指标之一。如表3所示,活性炭/硅藻土的亚甲基蓝饱和吸附量优于常规高纯硅藻土。从比表面积测试结果可见,活性炭/硅藻土的比表面积大于原矿和商品化高纯硅藻土,其亚甲基蓝吸附量增大的原因可能是无定形碳和硅藻土复合后的综合比表面积效应。

2.2.3 重金属静态饱和吸附性能

如表4所示,活性炭/硅藻土复合材料对重金属

表3 样品的亚甲基蓝饱和吸附性能

Table 3 Methylene blue saturated absorption capacities of samples

样品名称	亚甲基蓝加入量(mL)	过滤液亚甲基蓝浓度(mg/L)	亚甲基蓝饱和吸附容量(mg/g)
商品化硅藻土	350	60.15	31.45
先锋高有机质硅藻土原矿	350	41.70	37.91
空气气氛煅烧的硅藻土	350	53.45	33.79
活性炭/硅藻土	350	30.37	41.87
聚丙烯酰胺改性的活性炭/硅藻土	350	14.80	47.32

亚甲基蓝初始浓度为 150 mg/L 。

Pb^{2+} 、 Co^{2+} 和 Sr^{2+} 表现出很强的吸附性能,常规商品化高纯硅藻土对重金属的吸附性能弱于碳化后的硅藻土。

活性炭/硅藻土因无定形碳的因素表面具有一定的疏水、亲油性,在实际使用中需通过改性处理,以提高其亲水吸附性能。对活性炭/硅藻土进行聚丙烯酰胺改性处理后,比表面积和亚甲基蓝饱和吸附量增大,提高了其对重金属的吸附能力,在实际应用中提高了其使用效能(表1、表3和表4)。活性炭/硅藻土的吸附性能,吸附性能的大小主要来源于硅藻土的大比表面积的丰富多孔状结构以及无定形活性炭。因此,在实际应用中,通过控制因素,可调控活性炭/硅藻土吸附性能,以满足实际应用中的各种需求。

表4 样品的重金属饱和吸附性能

Table 4 Heavy metal saturated absorption capacities of samples

样品名称	Pb^{2+} 饱和吸附容量(mg/g)	Co^{2+} 饱和吸附容量(mg/g)	Sr^{2+} 饱和吸附容量(mg/g)
商品化硅藻土	22.76	25.02	18.75
先锋高有机质硅藻土原矿	25.63	27.31	19.69
空气气氛煅烧的硅藻土	30.18	29.16	20.18
活性炭/硅藻土	54.47	37.34	25.10
聚丙烯酰胺改性的活性炭/硅藻土	58.15	39.18	27.56

各重金属初始浓度为 1500 mg/L 。

3 结论

先锋高有机质硅藻土原矿经酸性水洗提纯后,在 N_2 作为保护气氛下 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 高温煅烧,有机质可转化为无定形碳,形成无定形活性炭/硅藻土的复合材料。制备的活性炭/硅藻土与常规高纯硅

藻土相比,表现出优异的性能,其中比表面积是常规商品化硅藻土的3倍,亚甲基蓝饱和吸附量为41.87 mg/g,对 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 和 Sr^{2+} 具有显著的吸附能力,饱和吸附量分别为54.47、37.34和25.1 mg/g。通过聚丙烯酰胺等改性处理可进一步提高复合硅藻的吸附性能。

本文研究表明,活性炭/硅藻土对重金属和有机染料污染具有潜在的应用价值,本文提出的技术方案有利于提高先锋硅藻土矿山的经济利用价值,具有广阔的产业化应用前景。

References

- Jiang Yuzhi and Jia Songyang. 2011. Exploitation application existing conditions and evolution of diatomite[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 27(5):31~37(in Chinese with English abstract).
- Khraisheh Majeda A M, Al-degs Yahya S and Mcminn Wendy A M. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J]. Chemical Engineering Journal, 99(2):177~184.
- Li Xingwei, Li Xiaohan, Dai Na, et al. 2009. Large-area fibrous network of polyaniline formed on the surface of diatomite[J]. Applied Surface Science, 255(19):8276~8280.
- Li Yibo and Zhang Yunian. 2003. The study on distributing rule of diatomaceous earth deposit in Xianfeng mining district[J]. Jiangsu Coal, (1):9~11(in Chinese).
- Ling Jing, He Shaohua, Wen Zhuqing, et al. 2011. Adsorption of heavy metals from wastewater by diatomite[J]. Mining Engineering, 9(6):48~50(in Chinese with English abstract).
- Liu Dong, Yuan Peng, Tan Daoyong, et al. 2010. Effects of inherent/enhanced solid acidity and morphology of diatomite templates on the synthesis and porosity of hierarchically porous carbor[J]. Langmuir, 26(24):18624.
- Liu Zilian, Li Peng, Shi Yongsheng, et al. 2010. Research status of diatomite modification and its application in wastewater treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 41(4):5~8(in Chinese with English abstract).
- Shawabkeh Reyad A and Tutunji Maha F. 2003. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay[J]. Applied Clay Science, 24(1):111~120.
- Skubiszewska-Zięba J, Charmas B, Lebeda R, et al. 2012. Carbon-mineral adsorbents with a diatomaceous earth/perlite matrix modified by carbon deposits[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 156:209~216.
- Wang Hongli, Dong Jinfang and Du Gaoxiang. 2007. Application research progress of diatomite purification & modification[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, (9):9~13(in Chinese with English abstract).
- 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):1617~1621(in Chinese with English abstract).
- Yang Wen, Wang Ping, Zhu Jian, et al. 2011. Adsorption of PAM-modified diatomite to Pb^{2+} in simulated sewage[J]. Non-Metallic Mines, 34(2):54~58(in Chinese with English abstract).
- Yuan Peng and Wu Daqing. 2000. Present situation in application of diatomite in fields of some products with high additional values and related fundamental research[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 20(1):101~104(in Chinese with English abstract).
- Zhao Fangyu, Xue Honghai, Li Zhe, et al. 2010. Study on the adsorption of heavy metals with raw linjiang diatomite[J]. Ecology and Environmental Sciences, 19(12):2978~2978(in Chinese with English abstract).
- 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).
- Zheng Shuilin and Wang Qingzhong. 2000. Application of modified diatomite concentrate in sewage treatment[J]. Non-Metallic Mines, 23(4):36~37(in Chinese with English abstract).
- Zuo Ranfang, Du Gaoxiang and Liao Jinghui. 2011. Surface modification of superfine diatomite particles by silane coupling agent[J]. China Powder Science and Technology, 17(2):20~22(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 姜玉芝, 贾嵩阳. 2011. 硅藻土的国内外开发应用现状及进展[J]. 有色矿冶, 27(5):31~37.
- 李一波, 张玉年. 2003. 先锋矿区硅藻土矿床分布规律研究[J]. 江苏煤炭, (1):9~11.
- 凌静, 何少华, 文竹青, 等. 2011. 硅藻土对废水中重金属的吸附探讨[J]. 矿业工程, 9(6):48~50.
- 刘自莲, 李鹏, 施永生, 等. 2010. 硅藻土改性及其在废水处理中的应用研究现状[J]. 工业用水与废水, 41(4):5~8.
- 王红丽, 董锦芳, 杜高翔. 2007. 硅藻土提纯改性及应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, (9):9~13.
- 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偿[J]. 高等学校化学学报, 32(7):1617~1621.
- 杨文, 王平, 朱健, 等. 2011. PAM表面改性硅藻土吸附废水中 Pb^{2+} [J]. 非金属矿, 34(2):54~58.
- 袁鹏, 吴大清. 2000. 硅藻土在一些高附加值产品中的应用及其基础研究[J]. 矿物岩石, 20(1):101~104.
- 赵芳玉, 薛洪海, 李哲, 等. 2010. 低品位硅藻土吸附重金属的研究[J]. 生态环境学报, 19(12):2978~2978.
- 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.
- 郑水林, 王庆中. 2000. 改性硅藻精土在污水处理中的应用[J]. 非金属矿, 23(4):36~37.
- 左然芳, 杜高翔, 廖经慧. 2011. 超细硅藻土粉体的硅烷改性[J]. 中国粉体技术, 17(2):20~22.