

## 铁掺杂方沸石的合成及其磁性化

曹吉林\* 刘振路 刘秀伍

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

**摘要:** 采用水热合成法, 按摩尔比  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{H}_2\text{O})=2.3:1:3.9:(0.02, 0.04, 0.08):185$  配料, 三乙胺为模板剂, 草酸为铁离子的络合剂, 经过室温搅拌成胶, 170 °C下于不锈钢反应釜晶化 60 h, 合成了三种掺杂铁量不同的方沸石, 为了解决粉末沸石分子筛难以从使用料液中分离问题, 对合成铁掺杂方沸石 700 °C下进行氢气还原制得了磁性沸石. 利用 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换-红外(FT-IR)光谱和扫描电子显微镜(SEM)对制得的产品进行表征. 结果表明, 合成的铁掺杂方沸石与纯方沸石结构相同, 磁性化沸石结构发生了变化. 考察样品对水中氟离子和铅离子的吸附性能发现, 铁掺杂方沸石和磁性沸石对它们的吸附性能没有促进作用.

**关键词:** 方沸石; 掺杂; 磁性; 水热合成; 吸附

**中图分类号:** O646

## Synthesis of Iron-Doped Analcime and Its Magnetic

CAO Ji-Lin\* LIU Zhen-Lu LIU Xiu-Wu

(School of Chemical and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China)

**Abstract:** Using triethylamine as a template and acetic acid as a complexing agent for ferric iron, three analcimes with different iron concentrations were synthesized by a hydrothermal synthesis method according to the following procedure: a mixture with mole ratios of  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{H}_2\text{O})=2.3:1:3.9:(0.02, 0.04, 0.08):185$  was prepared and stirred for 5 h at room temperature and then crystallized for 60 h at 170 °C in a stainless steel reaction pot. To address the problem of powdered zeolite separation from the disposed solution, a series of magnetic zeolites were synthesized by deoxidizing the iron-doped analcimes at 700 °C. The crystalline structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, and scanning electron microscope (SEM). Results suggested that iron-doped analcimes had an equivalent structure to pure analcime but that the structure of magnetic zeolites was different. Their adsorption to fluorinon and lead ions in water was studied and it was found that iron-doped analcimes and magnetic analcimes showed no promoting effect on adsorption of these ions.

**Key Words:** Analcime; Doping; Magnetic; Hydrothermal synthesis method; Adsorption

方沸石是一种少见的天然沸石, 自 1998 年在我国内蒙古乌审旗发现一处大型方沸石矿以来, 国内中国科学院大连化学物理研究所等单位对其开发应用进行了研究, 方沸石不仅可以得到离子筛和橡塑助剂, 而且在废水处理和催化方面也具有良好性能<sup>[1-3]</sup>, 特别是在脱除水中氟离子方面人们进行了较多的研究. 在国外对方沸石的应用也受到了重

视, 它被广泛应用于石化产品精炼、催化剂、水的软化和NO的储存等工业<sup>[4]</sup>. Agger 等<sup>[5]</sup>利用原子力显微镜(AFM)和原子论模型对方沸石晶体的生长过程进行了研究, 结果表明其晶体是由很小的生长单元团聚而成, 内部具有网状结构, 具有很高的离子交换能力; Tangkawanit 等<sup>[6]</sup>用比较经济的泰国珍珠岩合成了方沸石, 同时考察了该方沸石对  $\text{Cu}^{2+}$ 、

Received: September 25, 2008; Revised: December 24, 2008; Published on Web: February 16, 2009.

\*Corresponding author. Email: caojilin@hebut.edu.cn; Tel: +8622-26564731.

国家自然科学基金(20476021)及河北省教育厅基金(2006332)资助项目

$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的离子交换性能,为水中有毒离子的除去打下了良好的基础, Liu 等<sup>[7]</sup>将其作为放射性原料的贮存母体,使方沸石的应用价值进一步得到提升.

国内外对人工合成方沸石也有报道,刘素琴等<sup>[8]</sup>采用水热法和四甲基氯化铵模板剂法分别考察了反应条件对方沸石性能的影响;陈庆春<sup>[9]</sup>采用水热法合成方沸石,但最终产品含有方沸石和方钠石两种晶体; Ghobarkar 等<sup>[10]</sup>用水热法于 80–600 °C 制备了粒度为 500 nm–100  $\mu\text{m}$  的方沸石晶体. 目前,水热法合成的沸石分子筛不论是方沸石还是其他类型沸石,都是极细粉末状产品,一般只有几微米,细小粉末状的沸石在工业中使用极不方便,必须加入一定量的黏结剂制成具有一定形状和尺寸的聚集体才能使用,但是黏结剂的加入会相应降低沸石分子筛各种性能. 为了能使微细粉末状沸石产品直接应用而又便于其与所处理溶液分离,近年来磁性沸石的合成引起人们的重视. Horikawa 等<sup>[11]</sup>进行了用镍离子交换沸石中钠离子的方法制备磁性沸石的研究, Jeon<sup>[12]</sup>、Oliveira<sup>[13]</sup>和 Nah<sup>[14]</sup>等进行了沸石直接与磁性氧化铁或氢氧化铁结合成集合体的方法制备磁性沸石及其脱除水溶液中重金属离子的研究,曹吉林等<sup>[15–17]</sup>进行了包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性 P 型沸石、混合  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性 4A 沸石和负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性 4A 沸石研究. 本文拟开发一条合成磁性沸石的新途径,即先用水热合成铁掺杂方沸石,然后再用氢气还原制备磁性方沸石.

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ , 分析纯, 98.3%, 上海龙晞科技发展有限公司); 碳酸钠(分析纯, 99.8%, 天津北方天医试剂厂); 硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 98.5%, 天津市化学试剂厂); 硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 99.3%, 天津北方天医试剂厂); 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 99.5%, 天津市化学试剂一厂); 三乙胺( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , 分析纯, 99.0%, 天津市申泰化学试剂厂); 实验用水为蒸馏水.

### 1.2 分析测试方法

产品的 X 射线衍射(XRD)表征采用日本理学 D/Max II-2500VB2+/PC X 射线衍射仪测定,  $\text{Cu K}\alpha$  靶, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 分辨率 0.02°, 扫描速率为 8 (°)·min<sup>-1</sup>, 扫描范围  $2\theta=5^\circ\text{--}60^\circ$ , 以  $d_{751}$

晶面距计算晶胞常数; 产品红外分析采用德国 BRUK-ER 公司的 113 型红外光谱仪测样品的红外吸收光谱, 100 °C 干燥后的分子筛样品与溴化钾按质量比 1:100 的比例混合, 研磨制片, 扫描波数范围 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32; 产品的表观形貌用荷兰 PHILIP 生产的 XL-30 型 (XL30S-FEG) 扫描电子显微镜(SEM)考察, 仪器的分辨率为 3.5 nm, 放大倍数为 15–200000 倍; 铁掺杂方沸石中铁的含量采用浓盐酸完全将其溶解, 通过用 EDTA 络合滴定法分析而得; 磁性沸石的磁化率以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为参比标准物, 采用上海复旦天欣科教仪器有限公司生产的 FD-TX-FM-A 磁天平, 测得各磁化样品的磁化强度(以每克样品的增重量表示)计算得出; 溶液中氟离子和铅离子浓度采用江苏江分电分析仪器有限公司生产的 WL-15A 型微处理机离子计测定.

### 1.3 产品的制备方法

室温下, 将 0.141 mol  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.038 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、0.122 mol  $\text{NaAlO}_2$ 、(0, 0.0012, 0.0024, 0.0048 mol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.032 mol  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、10 mol  $\text{H}_2\text{O}$  按先后顺序加入 500 mL 三口瓶, 搅拌 5 h, 使其混合均匀得到乳白色凝胶, 然后加入 20 mL 三乙胺作为模板剂, 继续搅拌至充分混合, 将此混合凝胶装入内衬聚乙烯反应釜, 放入电热恒温干燥箱在 170 °C 下晶化 60 h, 晶化后的产物经抽滤、洗涤至滤液 pH 小于 10, 120 °C 干燥即得白色粉末方沸石和铁掺杂方沸石, 方沸石用  $F_0$  表示,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入量分别为 0.0012、0.0024、0.0048 mol 时得到的铁掺杂方沸石分别用  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  表示.

分别取合成的铁掺杂方沸石样品  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  约 2 g 放入瓷舟, 并将瓷舟置于型号为 SKZ-2-12 的管式炉中, 炉芯两端均由带有橡胶管的胶塞连接, 先向炉中通氮气, 流量为 40  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 2 h 后空气排净, 接通电源升至 700 °C 后开始通氢气还原并关掉氮气阀, 氢气流量控制在 40–60  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 4 h 后还原完毕关掉氢气阀, 同时为保证产品不被氧化, 继续通氮气至样品冷却至室温, 取出样品即得磁性沸石,  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  加氢还原后生成的磁性样品分别用  $F_4$ 、 $F_5$ 、 $F_6$  表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成产品的固相表征

#### 2.1.1 XRD 表征

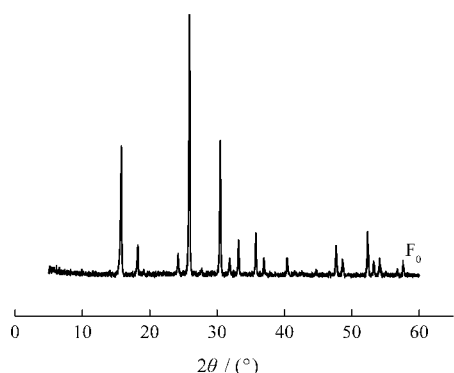


图1 合成方沸石  $F_0$  的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD spectra of the synthesized analcime  $F_0$

图1为合成方沸石  $F_0$  的 XRD 谱图,其主要衍射峰的  $2\theta$  角度分别为  $15.743^\circ$ 、 $25.863^\circ$ 、 $30.411^\circ$ 、 $35.720^\circ$ 、 $47.620^\circ$ 和  $52.318^\circ$ ,这与文献报道<sup>[10,17]</sup>的方沸石的衍射峰角度一致,说明成功合成出方沸石。

图2为不同含铁量方沸石的 XRD 谱图,其中样品  $F_1$ 、 $F_2$  的衍射峰与图1中方沸石的主要特征峰相吻合,说明加铁以后分子筛的晶型没有发生变化,有些峰强度的变化是因为少量铁的加入使方沸石晶胞中 Si 和 Al 的基团含量发生微妙变化,Fe—O 键基团增加导致的;但随着铁含量的继续增加,Fe—O 键基团衍射峰继续增强,产品的结构开始发生变化,样品  $F_3$  的 XRD 谱图表明其具有 cancrinite 型霞石结构,这是因为较大量 Fe 的引入导致 Si 和 Al 的有序度降低,发生重排组成了新的晶胞<sup>[18]</sup>。

表1列出了方沸石及铁掺杂方沸石的含铁量和晶胞参数。可以看出,方沸石掺铁以后晶胞参数明显变大,且随着铁含量的增加,晶胞参数也越大,这说

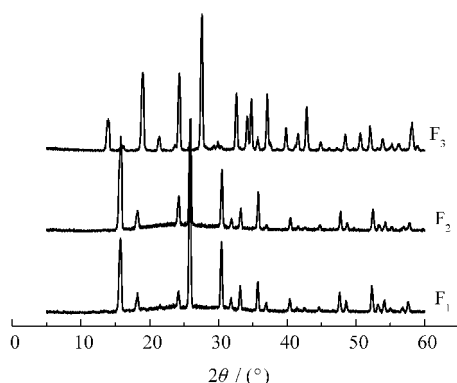


图2 铁掺杂方沸石  $F_1$ 、 $F_2$  和  $F_3$  的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of the iron-doped analcimes  $F_1$ ,  $F_2$ , and  $F_3$

表1 合成沸石的特征参数  
Table 1 Characteristic parameters of the synthesis zeolite

Sample	$w_{Fe}(\%)$	Cell parameter(nm)	$V_{unit\ cell}/nm^3$	Crystallinity (%)	Magnetic susceptibility ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) <sup>a</sup>
$F_0$	0.00	1.7518	5.3759	100	
$F_1$	0.3918	1.7562	5.4165	91.48	0.0920
$F_2$	1.002	1.7568	5.4221	87.99	0.4120
$F_3$	1.254	1.8570	6.4038	62.00	0.7430

<sup>a</sup>magnetic susceptibility of sample after hydrogen reduction

明铁原子已经成功进入方沸石的骨架结构中<sup>[19]</sup>。因为 Fe—O 键的键长比 Si—O 键和 Al—O 键的键长都长,铁取代硅、铝进入骨架以后,必然使方沸石的晶胞发生膨胀,晶胞参数增大。表1中也同时给出了相对于纯方沸石,铁掺杂后样品的相对结晶度变化,可以看出随着铁含量的增加,结晶度在减少。

图3为磁性样品的 XRD 谱图。可以看出,还原以后样品的结构均发生了变化,具有类似于 Nepheline 型霞石的晶体结构,这说明铁掺杂方沸石在高温还原时容易生成磁性霞石。因为加氢还原过程中,铁掺杂方沸石骨架中的三价铁被还原为二价铁,即部分 Fe—O 键断裂,断裂后 O 又与 H 形成 O—H 键的同时,Fe—O—T(T 代表 Si 或 Al)键被 H—O—T 取代,导致键长变短,键强度增大,XRD 图上表现为原有特征峰的峰位置及峰强发生变化。

霞石( $NaAlSiO_4$ )是一种硅酸铝钠,其性质象钠长石,除主要用作玻璃、陶瓷工业原料外,在其它领域的应用也有研究报道。Kleiv<sup>[20]</sup>和范红波<sup>[21]</sup>等研究表明,天然霞石和合成霞石对水合铜离子和氟离子有良好的吸附性能,Dimitrijevic<sup>[22]</sup>和 Kadogawa<sup>[23]</sup>等

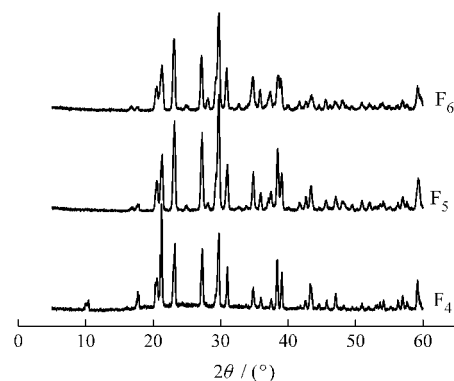


图3 磁化样品  $F_4$ 、 $F_5$  和  $F_6$  的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns of the magnetic samples  $F_4$ ,  $F_5$ , and  $F_6$

$F_4$ ,  $F_5$  and  $F_6$  were synthesized by deoxidizing  $F_1$ ,  $F_2$  and  $F_3$  at  $700^\circ C$ , respectively.

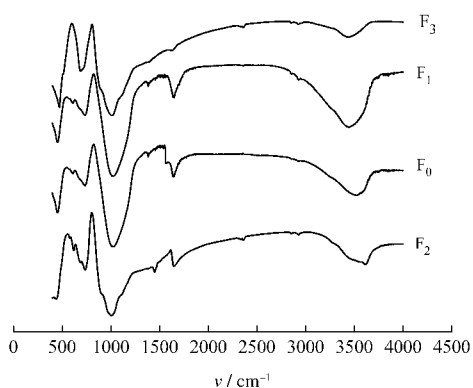


图4 样品F<sub>0</sub>、F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>和F<sub>3</sub>的FT-IR谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of samples F<sub>0</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, and F<sub>3</sub>

对霞石合成进行了研究,目前霞石开发应用还需深入研究.

### 2.1.2 磁化率的测定

由表1列出的各磁化样品含铁量与相对磁化率的关系可以看出,随着铁含量的增加,磁化率逐渐增大.说明铁掺杂方沸石经过高温还原以后确实具有了比较稳定的磁性.

### 2.1.3 FT-IR 表征

图4为合成产品的FT-IR谱图.在3440和1647 cm<sup>-1</sup>处为羟基O—H之间的伸缩振动峰及吸附水的弯曲振动峰;引入杂原子Fe后,分子筛骨架振动峰均向低波数方向移动(1024、1024、1010和1008 cm<sup>-1</sup>),

且随Fe含量的增加,骨架振动峰的位移更加明显,表明Fe进入了方沸石骨架.这是因为Fe—O键的键长比Si—O和Al—O的长,键长增加,电负性降低,引起键的力学常数( $\kappa$ )减小,另外Fe的约合质量( $\mu$ )较大,由红外振动吸附频率( $\nu$ )公式 $\nu=1/(2\pi)\times(\kappa/\mu)^{0.5}$ 可知,Fe进入方沸石骨架使骨架振动峰向低波数方向移动<sup>[24-26]</sup>.

### 2.1.4 SEM 表征

图5为合成样品的扫描电镜图片.可以看出,F<sub>0</sub>晶体外观为平滑规整的多面体,其晶粒分散均匀,粒度在10 μm左右,杂晶少,结晶度高,具有良好的形貌;样品F<sub>1</sub>和F<sub>2</sub>也显示出与方沸石同样规则完整的晶体形貌,且随着铁含量的增加,晶体粒度有增大的趋势;样品F<sub>3</sub>中绝大部分为表面粗糙的霞石晶体,说明较大量铁进入骨架后,使方沸石结构发生了变化,从而导致晶体形貌发生改变.

图6为磁化样品的扫描电镜图片.可以看出,F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>加氢还原生成F<sub>4</sub>、F<sub>5</sub>后,样品的晶粒分布依然比较均匀,但已经由表面光滑的单一晶体转变成了表面粗糙的簇状晶体,说明晶体结构已经发生变化;而F<sub>3</sub>还原生成F<sub>6</sub>后,其形貌基本没有发生变化,还具有霞石结构.

## 2.2 对氟离子和铅离子的吸附

室温下,分别取合成样品和磁性样品各0.10 g

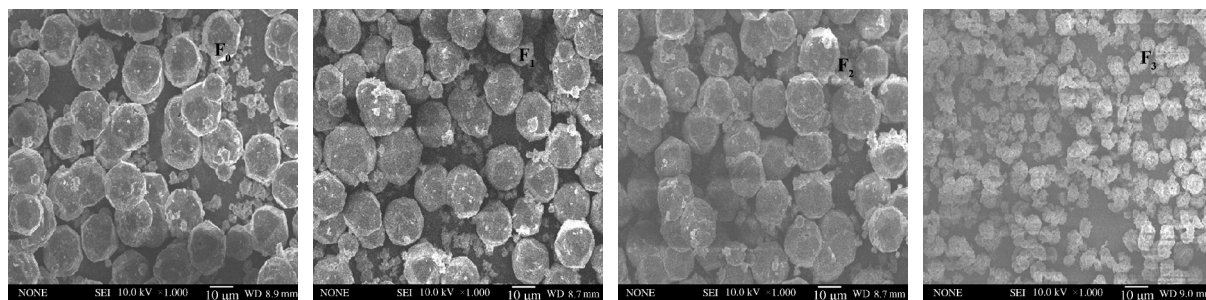


图5 样品F<sub>0</sub>、F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>和F<sub>3</sub>的扫描电镜图  
Fig.5 SEM images of samples F<sub>0</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, and F<sub>3</sub>

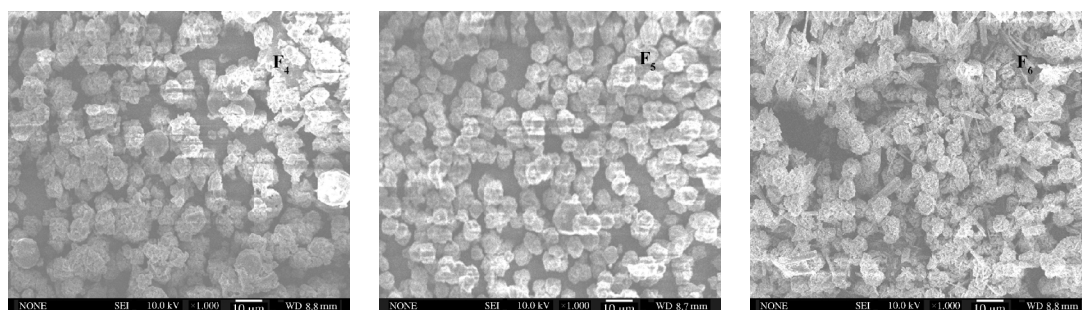
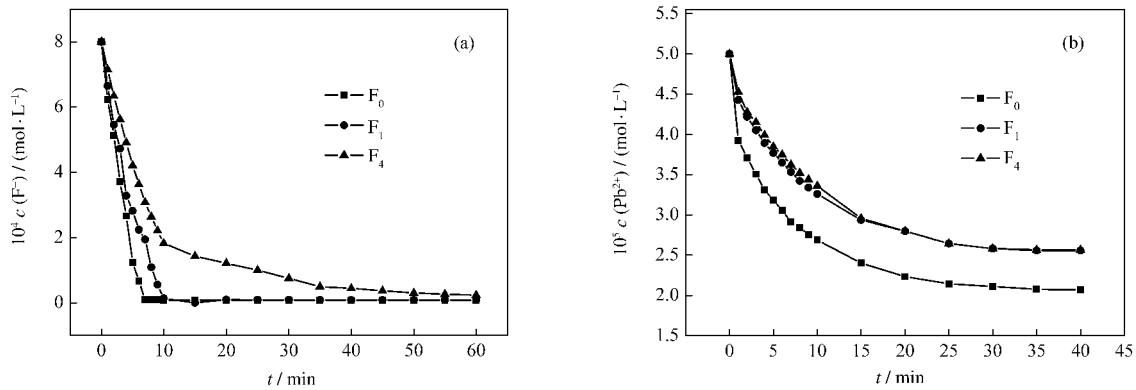
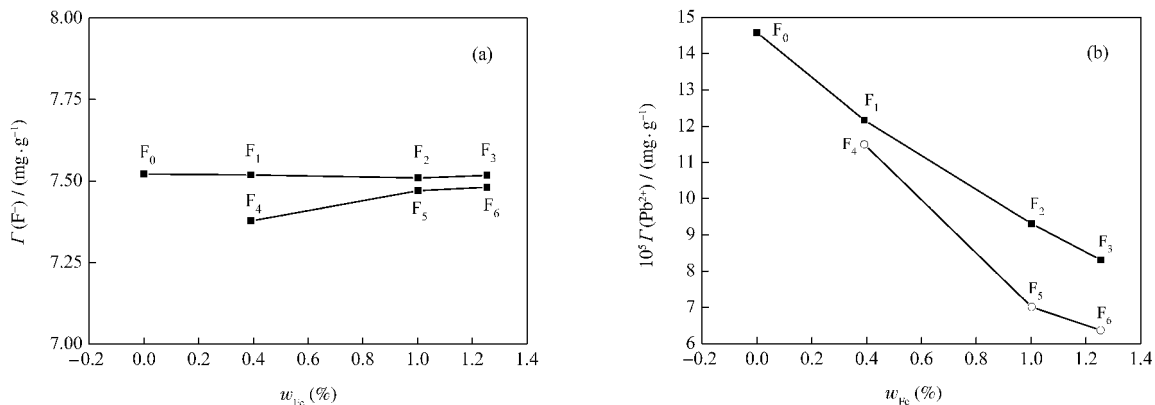


图6 磁化样品F<sub>4</sub>、F<sub>5</sub>和F<sub>6</sub>的扫描电镜图  
Fig.6 SEM images of magnetization samples F<sub>4</sub>, F<sub>5</sub>, and F<sub>6</sub>

图7 样品F<sub>0</sub>、F<sub>1</sub>和F<sub>4</sub>对F<sup>-</sup>(a)和Pb<sup>2+</sup>(b)的吸附Fig.7 Adsorption of F<sup>-</sup> (a) and Pb<sup>2+</sup> (b) on samples F<sub>0</sub>, F<sub>1</sub>, and F<sub>4</sub>图8 F<sup>-</sup>(a)和Pb<sup>2+</sup>(b)的吸附量( $\Gamma$ )与沸石中Fe含量的关系Fig.8 Relation between the adsorption ( $\Gamma$ ) of F<sup>-</sup> (a) and Pb<sup>2+</sup> (b) and the mass fraction of Fe in zeolites

加入到 50 mL 浓度为  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液中; 取 0.010 g 样品加入到 50 mL 浓度为  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸铅溶液中, 搅拌状态下分别进行氟离子和铅离子的吸附实验. 图 7(a)和 7(b)分别为样品 F<sub>0</sub>、F<sub>1</sub> 和 F<sub>4</sub> 吸附氟离子和铅离子的过程曲线, 图 8(a)和 8(b)分别为各样品的最大吸附量变化曲线. 由图 7 可以看出, 对 F<sup>-</sup> 的吸附过程, 未磁化样品 F<sub>0</sub> 和 F<sub>1</sub> 在 10 min 已达到吸附平衡, 而磁性样品 F<sub>4</sub> 在 40 min 仍未达到吸附平衡; 方沸石与铁掺杂方沸石对氟离子的最大吸附量变化不大, 脱氟率质量分数均在 85% 以上, 铁原子的加入对方沸石吸附氟离子性能基本上没有影响, 而磁性沸石的最大吸附量较还原前有所降低. 由图 8 可以看出, 铅离子吸附过程达到平衡时间较长, 在 30 min 左右; 铁原子的加入降低了方沸石的吸附性能, 且铁掺杂量越多, 最大吸附量越小; 铁掺杂沸石还原以后磁性样品的吸附性能均有所降低.

### 3 结论

(1) 采用水热法, 按摩尔比  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{H}_2\text{O})=2.3:1:3.9:(0.02, 0.04, 0.08):185$  配料, 草酸为三价铁离子的络合剂, 室温下先搅拌成胶, 使其混合均匀, 然后在 170 °C 下晶化 60 h, 合成了方沸石和三种铁掺杂量的方沸石, 并利用 XRD、FT-IR 和 SEM 进行了表征分析. 结果表明, 当方沸石掺铁量多时会转变成霞石晶型结构.

(2) 铁掺杂方沸石经过 700 °C 高温氢气还原后, 晶体结构与霞石相同, 且具有稳定的磁性.

(3) 合成的铁掺杂方沸石对水中氟离子的吸附性能与纯方沸石相同; 氢气还原赋有磁性后, 对水中氟离子的吸附性能稍有降低, 但是便于实际分离操作. 合成的铁掺杂方沸石和磁性化产品的吸附铅离子性能随着铁含量的增加逐渐下降, 这说明方沸石铁掺杂和赋有磁性对铅离子吸附没有促进作用.

### References

- 1 Chen, F. M.; Lu, Q. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1: 30 [陈方明, 陆琦. 环境工程学报, 2007, 1: 30]

- 2 Cheng, S.; Tang, Z. D.; Li, S. L. *Non-Metallic Mines*, **2006**, **29**: 39 [程石, 汤中道, 李少莉. 非金属矿, **2006**, **29**: 39]
- 3 Chen, F. M.; Mei, H.; Li, Z. H.; Lu, Q.; Yu, J. S. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, **2007**: 21 [陈方明, 梅惠, 李兆华, 陆琦, 于吉顺. 中国非金属矿工业导刊, **2007**: 21]
- 4 Yoshinobu, Y.; Idaka, S. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, **21**: 365
- 5 Agger, J. R.; Shoaeeb, M.; Mistryc, M.; Slater, B. *Journal of Crystal Growth*, **2006**, **294**: 78
- 6 Tangkawanit, S.; Rangsrwatananon, K.; Dyer, A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, **79**: 171
- 7 Liu, B. S.; Tang, D. C.; Au, C. T. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, **86**: 106
- 8 Liu, S. Q.; Huang, K. L.; Tang, A. D. *Journal of Central South University of Technology*, **2000**, **31**: 232 [刘素琴, 黄可龙, 唐爱东. 中南工业大学学报, **2000**, **31**: 232]
- 9 Chen, Q. C. *Modern Chemical Industry*, **2006**, **26**: 202 [陈庆春. 现代化工, **2006**, **26**: 202]
- 10 Ghobarkar, H.; Schaf, O. *Materials Science and Engineering*, **1999**, **60**: 163
- 11 Horikawa, Y.; Ohnishi, N.; Hiraga, K. Structures and magnetic susceptibility of Ni-ion-introduced zeolite A and X. In: Proceedings of the 1995 International Conference on Nano-Clusters and Granular Materials, Sendai, Jpn., 1996: 139-141
- 12 Jeon, C.; Nah, I. W.; Kwak, J. H.; Hwang, K. Y.; Removal of heavy metal ions by magnetically modified zeolite. In: 2005 AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings. 2005 AIChE Spring National Meeting, Atlanta, GA, United States, 2005, New York, United States: American Institute of Chemical Engineers, 2005: 37-41
- 13 Oliveira, L. C. A.; Petkowicz, D. I.; Smaniotto, A.; Pergher, S. B. *Water Research*, **2004**, **38**: 3699
- 14 Nah, I. W.; Hwang, K. Y.; Jeon, C.; Choi, H. B. *Minerals Engineering*, **2006**, **19**: 1452
- 15 Cao, J. L.; Fu, R.; Liu, X. W.; Tan, Z. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **23**: 2065 [曹吉林, 付睿, 刘秀伍, 谭朝阳. 无机化学学报, **2007**, **23**: 2065]
- 16 Cao, J. L.; Xing, D. Q.; Liu, X. W.; Tan, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1893 [曹吉林, 邢冬强, 刘秀伍, 谭朝阳. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1893]
- 17 Cao, J. L.; Yan, D. L.; Liu, X. W.; Tan, Z. Y. *Ion Exchange and Adsorption*, **2008**, **24**: 400 [曹吉林, 闫栋梁, 刘秀伍, 谭朝阳. 离子交换与吸附, **2008**, **24**: 400]
- 18 Dong, S. M.; Zhang, R. X.; Li, Z. C. *Journal of Chang'an University (Arch. & Envir. Science Edition)*, **2004**, **21**: 75 [董岁明, 张瑞祥, 李昭存. 长安大学学报(建筑与环境科学版), **2004**, **21**: 75]
- 19 Zhai, S. M.; Fei, Y. W.; Yang, S. F.; Xia, B. *Acta Mineralogica Sinica*, **2005**, **25**: 45 [翟双猛, 费英伟, 杨树锋, 夏斌. 矿物学报, **2005**, **25**: 45]
- 20 Kleiv, R. A.; Sandvik, K. L. *Minerals Engineering*, **2000**, **13**: 719
- 21 Fan, H. B.; Cao, J. L.; Ju, Y. X.; Liu, X. W.; Tan, Z. Y. *Modern Chemical Industry*, **2007**, **27**: 337 [范红波, 曹吉林, 居荫轩, 刘秀伍, 谭朝阳. 现代化工, **2007**, **27**: 337]
- 22 Dimitrijevic, R.; Dondur, V.; Vulic, P.; Markovic, S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, **65**: 1623
- 23 Kadogawa, Y.; Goto, T. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **2005**, **52**: 311
- 24 Tatlier, M.; Baris, C. K.; Tokay, B.; Erdem-Senatalar, A. *Journal of Crystal Growth*, **2007**, **306**: 146
- 25 Xiao, P.; Lu, Q.; Yu, J. S. *Journal of Wuhan University of Technology*, **2008**, **30**: 45 [肖平, 陆琦, 于吉顺. 武汉理工大学学报, **2008**, **30**: 45]
- 26 Testa, F.; Pasqua, L.; Crea, F.; Crea, F.; Aiello, R.; Lazar, K.; Fejes, P.; Lentz, P.; Nagy, J. B. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, **57**: 57