

文章编号:0253-9950(2010)04-0221-06

ZSM-5 分子筛表面酸碱性质 及对 Co^{2+} 的吸附

许君政¹, 范桥辉^{1,2}, 李淑萍³, 牛智伟¹, 邵大冬², 王祥科², 吴王锁^{1,*}

1. 兰州大学 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031; 3. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060

摘要:采用 XRD、FTIR 和酸碱滴定等手段对 ZSM-5 分子筛性质进行研究。采用静态批实验方法研究 pH 值、离子强度、固液比、平衡时间和 Co^{2+} 浓度等因素对 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛表面上吸附的影响。结果表明, ZSM-5 分子筛对 Co^{2+} 具有较好的吸附能力和吸附容量; 在低 pH 值下 ZSM-5 分子筛表面吸附位是以 $=\text{XH}$ 、 $=\text{YOH}$ 、 $=\text{YO}^-$ 、 $=\text{YOH}_2^+$ 和 $=\text{XNa}$ 形态为主; 而在高 pH 值条件下以 $=\text{YO}^-$ 和 $=\text{XNa}$ 两种形态为主。 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上的吸附符合准二级动力学; 吸附作用受离子强度和 pH 值影响比较明显。在低 pH 值下, Co^{2+} 主要与 ZSM-5 分子筛表面发生离子交换作用($=\text{X}_2\text{Co}$); 在高 pH 值下以表面络合吸附为主(主要形成 $=\text{YOHCo}^{2+}$ 和 $=\text{YOCO}^+$ 两种形态)。

关键词:ZSM-5 分子筛; Co^{2+} ; 吸附; FITEQL

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A

Characterization of ZSM-5 Zeolite and Its Application in the Removal of Co^{2+} From Aqueous Solutions

XU Jun-zheng¹, FAN Qiao-hui^{1,2}, LI Shu-ping³, NIU Zhi-wei¹,
SHAO Da-dong², WANG Xiang-ke², WU Wang-suo^{1,*}

1. Radiochemistry Lab, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Institution of Plasma, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Research Center of Chemical Engineer, Petroleum of China, Lanzhou 730060, China

Abstract: ZSM-5 zeolite is characterized by XRD, FTIR and acid-base titration in detail. The results show that the main sorption sites are $=\text{XNa}$, $=\text{YOH}$ and $=\text{YO}^-$ in all pH ranges. The sorption of Co^{2+} on ZSM-5 zeolite is strongly dependent on pH value and ionic strength under ambient conditions. The sorption edges of Co^{2+} on ZSM-5 zeolite in 0.01 mol/L NaClO_4 is modeled using a quasi-mechanistic sorption model (1-site protolysis non electrostatic surface complexation and cation exchange (1-SPNE SC/CE) model). The Co^{2+} sorption edges could be modeled in the pH range about 3 to 7 using cation exchange reactions for $\text{Co}^{2+}/\text{Na}^+$ and three surface complexation reactions on the sorption sites forming $=\text{X}_2\text{Co}$, $=\text{YOCO}^+$ and

收稿日期: 2009-02-26; 修订日期: 2009-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871062); 国家自然科学基金人才培养基金资助项目(J0630962)

作者简介: 许君政(1954—), 男, 陕西西安人, 工程师, 环境放射化学专业

* 通讯联系人: 吴王锁, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

—YOHCo²⁺ complexes appear successively with increasing of pH values.

Key words: ZSM-5 zeolite; Co²⁺; sorption; FITEQL

ZSM-5 分子筛具有 2 种相互交错圆形孔道体系,一种是平行于[010]的直线型孔道;另一种是平行于[001]的正弦孔道(0.54~0.56 nm)^[1-2]。由于 ZSM-5 具有热力学稳定、纳米孔结构和特殊的拓扑表面结构等特殊的性质,ZSM-5 分子筛被广泛地应用于催化剂、吸附(金属离子和放射性核素污染的消除)和材料科学等领域^[3-4]。Shanableh^[3]报道过渡元素 Cd、Ni 和 Pb 等从土壤中迁移到分子筛表面后,迁移和扩散作用明显被削弱。马洪文等^[5]研究了 13X 分子筛吸附含 Pb²⁺ 废水,发现 13X 分子筛对 Pb 的吸附作用主要是通过离子交换和表面络合等方式进行。黄少云等^[6]对介孔复合沸石分子筛吸附重金属离子的吸附性能进行了详细研究,发现在较宽 pH 值范围内分子筛对 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附率均可达 90% 以上,通过对吸附等温线的拟合发现在实验金属离子浓度范围内,4 种离子在分子筛上的吸附均符合 Langmuir 模型。目前,ZSM-5 作为吸附剂处理含 Co²⁺ 等放射性核素的报道较少。本工作拟研究 ZSM-5 分子筛的表面酸碱性质,考察 pH 值、吸附剂浓度、吸附质浓度、离子强度和平衡时间等因素对 Co²⁺ 的吸附影响,并初步探讨 Co²⁺ 在 ZSM-5 上的吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂

ZSM-5 由兰州石化公司提供;实验中 ZSM-5 经 1 mol/L HNO₃ 纯化,在 110 °C 下烘干备用。纯化后 ZSM-5 的 Si 和 Al 摩尔比为 28.5 : 1; N₂-BET 比表面积(SSA)为 317.7 m²/g;离子交换容量为 35 meq/100 g。其它试剂均为分析纯;实验中使用的蒸馏水为二次蒸馏水。

1.2 仪器

AL204 型电光分析天平(感量 1/100 000 g), pH-3B 型精密 pH 计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;722 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司;D/max-γB XRD 粉末衍射仪,日本理学电机公司;Perkin-Elmer 100 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Perkin-Elmer 公司;LG10-2.4A 型高速离心机,北京医用离心机厂;微量连续可调移液

器,北京青云卓立精密设备有限公司。

1.3 实验方法

滴定实验:称取 0.2 g ZSM-5 分子筛样品于滴定杯中,维持一定离子强度,磁力搅拌,平衡 24 h;加入一定体积的标准盐酸(1.752 4 mol/L),直至体系 pH≈3,继续搅拌 24 h,向滴定体系不断充氩气以去除 CO₂ 的影响,滴定剂 NaOH 浓度为 0.048 52 mol/L,滴定剂滴加模式为动态模式,电位漂移小于 0.03 mV/s,最少等待时间为 2.5 min,最长等待 20 min。pH 到达 10 时滴定停止。

吸附实验:依次向聚乙烯离心管中加入一定量的吸附剂悬浮液、Co²⁺、电解质溶液等,用 NaCl 调节离子强度,用极少量的 HCl 或 NaOH 调节体系的 pH 至所需值。当吸附达平衡后,在 7 500 r/min 下离心 30 min,取一定体积的上清液,采用分光光度法测定上清液中 Co²⁺ 的浓度。

2 结果和讨论

2.1 ZSM-5 分子筛的性质分析

2.1.1 XRD 分析 样品 ZSM-5 分子筛的主要特征衍射峰分别为:20.8°、23.1°、23.2°、23.7°、24.4°、25.7°、26.8°、29.3°、29.9°。与标准 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱比较,除发现 ZSM-5 分子筛的衍射峰外,没有其他杂质峰,说明样品较纯^[7]。

2.1.2 FTIR 分析 对 ZSM-5 分子筛进行 FTIR 表征,发现 3 436、1 222、448、545、800 cm⁻¹ 的主要吸收峰与文献[1,8-9]一致。545 cm⁻¹ 吸收峰对应为四面体 SiO₄ 和 AlO₄ 单元构成的双五元环结构,448 cm⁻¹ 附近吸收峰表示 Si—O—Si 的弯曲振动;800 cm⁻¹ 对应为 Si—O—Al 的伸缩振动。3 436 cm⁻¹ 表示 ZSM-5 分子筛的 Si—OH (Al—OH 或者 Fe—OH) 伸缩振动。

2.1.3 ZSM-5 分子筛零电荷点 当体系 pH > pH_{PZNC} (零电荷点)时,ZSM-5 分子筛表面带有正电荷;而当体系 pH < pH_{PZNC} 时,ZSM-5 分子筛表面带负电荷。目前零电荷点 (pH_{PZNC}) 有两种定义:净质子零电荷点 (point of zero net proton charge, PZNPC) 和零电荷点 (point of zero net charge, PZNC)。在特定的体系中,零电荷点 (pH_{PZNC}) 等于净质子零电荷点 (pH_{PZNPC})。图 1

表示不同离子强度下 ZSM-5 分子筛的酸碱滴定曲线。由图 1 可知,不同离子强度下的滴定曲线交于同一点,表明 ZSM-5 分子筛在 NaCl 背景电解质体系中表面零电荷点 $pH_{PZNC} = pH_{PZNPC} = 3.6 \pm 0.1$,该结果与文献[10-12]结果一致。

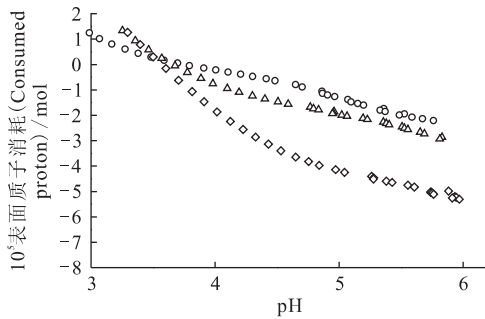
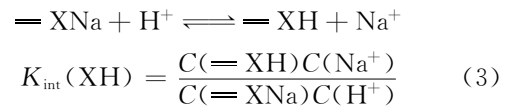
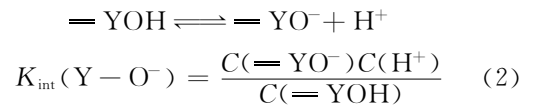
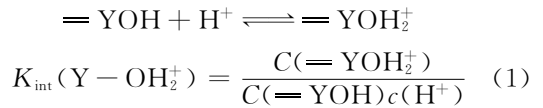


图 1 ZSM-5 分子筛酸碱滴定曲线

Fig. 1 pH titration curves of ZSM-5 zeolite in NaCl solution, using NaOH as titrating solution $c(\text{NaCl}), \text{mol/L}; \circ$ —0.1, \triangle —0.01, \diamond —0.001 $m/V=5.0 \text{ g/L}$

2.1.4 ZSM-5 分子筛表面酸碱性质 目前大多数模型(如 Langmuir、Freundlich、离子交换和分配系数模型等)都忽略了氧化物和天然矿物表面静电作用对金属离子的吸附影响^[13]。本工作采用表面络合模型对 ZSM-5 表面质子化和去质子化的酸碱性质进行讨论。根据表面双电层模型的特征,假设 ZSM-5 分子筛表面发生以下酸碱反应和离子交换反应:



其中 $= \text{YOH}_2^+$ 、 $= \text{YOH}$ 和 $= \text{YO}^-$ 分别表示 ZSM-5 表面的质子化位、中性位和去质子化位; $= \text{XNa}$ 表示离子交换位。 $K_{\text{int}}(\text{Y} - \text{OH}_2^+)$ 、 $K_{\text{int}}(\text{Y} - \text{O}^-)$ 和 $K_{\text{int}}(\text{XH})$ 分别表示表面的质子化、去质子化和离子交换反应本征平衡常数。 $C(= \text{YOH}_2^+)$ 、 $C(= \text{YO}^-)$ 、 $C(= \text{YOH})$ 以及 $C(= \text{XNa})$ 分别表示质子化位浓度、去质子化位浓度、中性位浓度和离子交换位浓度。使用 FITEQL 3.2 软件和恒电容模型(CCM)对滴定结果进行拟合。ZSM-5 表面酸碱平衡常数及相关拟合结果列于表 1。图 2 表示 ZSM-5 分子筛表面位浓度随 pH 值的变化曲线。由图 2 可知,在低 pH 值下,ZSM-5 分子筛表面吸附位以 $= \text{XH}$ 、 $= \text{YOH}$ 、 $= \text{YO}^-$ 、 $= \text{YOH}_2^+$ 和 $= \text{XNa}$ 形态为主, $= \text{XH}$ 、 $= \text{YOH}$ 和 $= \text{YOH}_2^+$ 三种形态表面位浓度随 pH 值增大而降低;而在高 pH 值条件下,以 $= \text{YO}^-$ 和 $= \text{XNa}$ 两种形态为主。另外,ZSM-5 分子筛的表面位 $= \text{YOH}$ 和 $= \text{XNa}$ 总浓度分别约为 $5.12 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 和 $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。

表 1 ZSM-5 表面酸碱平衡常数及相关拟合结果

Table 1 Surface acidity constants as calculated by FITEQL 3.2 using the constant capacitance model

$\lg K_{\text{int}}(\text{Y} - \text{OH}_2^+)$	$\lg K_{\text{int}}(\text{Y} - \text{O}^-)$	$\lg K_{\text{int}}(\text{XH})$	$C_i(\text{YOH})/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})^D$	$F/(F \cdot \text{m}^{-2})$
1.87	-2.93	3.4	$(5.12 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	2.0

注(Note): $\rho(\text{ZSM-5})=5 \text{ g/L}$, $\text{SSA}=317.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $\theta=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_i(\text{XNa})=3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$;

1) $C_i(\text{YOH})=C(\text{YOH}_2^+)+C(\text{YOH})+C(\text{YO}^-)$

2.2 实验条件对 Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛上吸附的影响

2.2.1 平衡时间的影响 平衡时间对吸附的影响示于图 3(a)。吸附百分数(Y)和动力学方程式如下^[14]:

$$Y = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(K'q_{\text{max}}^2) + t/q_{\text{max}} \quad (5)$$

式中, c_0 ,体系 Co²⁺ 的总浓度, mol/L; c_e , 吸附平

衡后液相 Co²⁺ 的浓度, mol/L; t , 振荡时间, h; q_t , ZSM-5 分子筛吸附 Co²⁺ 的量, mg/g; K' , 准二级反应速率常数, g/(mg · h); q_{max} , 平衡时最大吸附容量, mg/g。由图 3(a)可知,Co²⁺ 在 ZSM-5 上的吸附非常迅速,6 h 就已达平衡(约 42%)。通过 t/q_t 对 t 作图示于图 3(b),得到一条直线,由斜率和截距求得 $K' = 13.664 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$, $q_{\text{max}} = 2.106 \text{ mg/g}$ 。线性相关系数($r=0.99995$)非常接

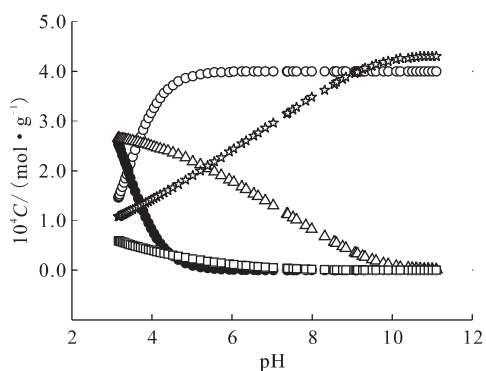


图 2 ZSM-5 表面位浓度随 pH 变化分布曲线

Fig. 2 Variation in the concentration of surface species versus pH using the proposed models in 0.01 mol/L NaCl solution using CCM

○ — XNa; ● — XH; △ — SOH;
□ — YO₂⁻; ☆ — YO⁻
 $\theta = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $\rho(\text{ZSM-5}) = 5 \text{ g/L}$

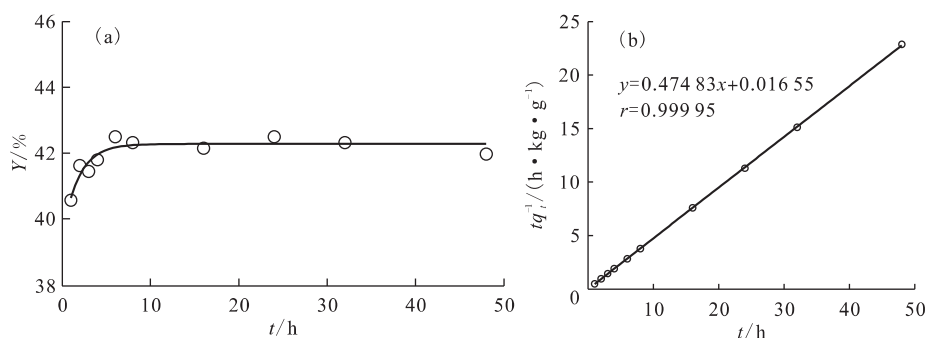


图 3 平衡时间(a)对 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上的吸附影响和准二级动力学曲线(b)

Fig. 3 Time dependence of Co^{2+} sorption on time (a) and pseudo-second-order kinetic plot(b)

for the sorption of Co^{2+} on ZSM-5 molecular sieves

$\theta = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $c_0(\text{Co}^{2+}) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{ZSM-5}) = 0.1 \text{ g/L}$, $c(\text{NaCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$

液比的增加而降低。许笛等^[16]在研究膨润土吸附 Co^{2+} 时发现 K_d 随固液比增加而减小, 鉴于分配系数 K_d 的物理化学意义, 在固液比较小时 K_d 值一般为常数, 但是随固液比增大, 固体颗粒之间相互作用增大, 且容易形成胶体, 所以 Co^{2+} 在 ZSM-5 上的分配系数略有减小。

2.2.3 离子强度的影响 图 5 表示离子强度对 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上的吸附影响。由图 5 可知, 随着离子强度的增大, Co^{2+} 的吸附百分数反而降低。因为溶液中离子强度越大, Na^+ 的增多阻碍了吸附质通往吸附剂活性中心的路径, 使其吸附量减小(即 Na^+ 与 Co^{2+} 的竞争作用); 另一方面是体系中的 Cl^- 与吸附质形成可溶性络合物, 也使得吸附量下降。一般情况下, 离子交换和外

近 1, 说明 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上的吸附符合准二级动力学模型。本工作取 24 h 作为平衡时间。

2.2.2 固液比的影响 图 4 表示体系中固液比对其吸附 Co^{2+} 的影响。由图 4 可知, Co^{2+} 的吸附百分数随 ZSM-5 分子筛含量升高而增大, 可以解释为随 ZSM-5 分子筛含量升高, 体系中 ZSM-5 分子筛提供吸附位的总量增加, 因此有更多的表面位与 Co^{2+} 形成表面络合物。该结果与 Ni^{2+} 在凹凸棒石上的吸附相似^[15]。

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (6)$$

其中, K_d 为表观分配系数, mL/g ; V 为体系体积, mL ; m 为吸附剂质量, g 。图 4 还表示 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上分配系数(K_d)和固液比的关系。必须指出本工作中的 K_d 值为表观分配系数, 一般随体系的条件改变而改变。由图 4 可知, K_d 随固

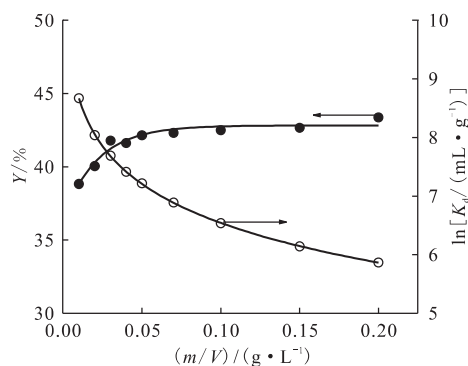


图 4 固液比对 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上吸附的影响

Fig. 4 Effect of m/V on sorption of Co^{2+}

$\theta = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $c_0(\text{Co}^{2+}) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{NaCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$

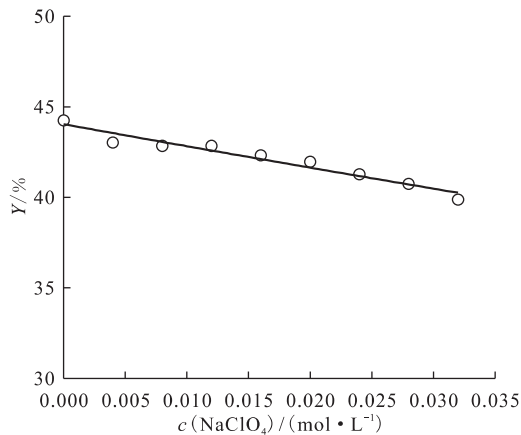
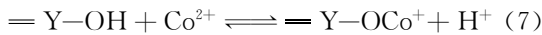


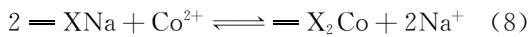
图 5 离子强度对 Co²⁺ 在 ZSM-5 上的吸附影响
Fig. 5 Effect of ionic strength on sorption of Co²⁺
 $\theta=(25\pm 2)^\circ\text{C}, c_0(\text{Co}^{2+})=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L},$
 $\rho(\text{ZSM-5})=0.1\text{ g/L}, \text{pH}=4.6\pm 0.1$

层络合受离子强度影响较为明显, 而内层络合和沉淀几乎不受离子强度影响^[15-16]。结果表明, Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛表面上发生离子交换或外层络合吸附。Co²⁺ 的吸附作用可以被看成是 Co²⁺ 与 ZSM-5 分子筛表面离子交换位上的 H⁺ 或 Na⁺ 的交换作用。Co²⁺ 的离子交换机理主要包括以下几个反应:

(I) 与 H⁺ 发生交换:



(II) 与 ZSM-5 表面 Na⁺ 交换:



2.2.4 pH 值的影响 图 6 表示在不同 pH 值下 Co²⁺ 的吸附百分数和吸附形态的变化。由图 6 可知, Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛上的吸附受 pH 值影响显著, Co²⁺ 的吸附百分数约从 30% (pH=3) 增加到 80% (pH=7)。当 pH<5 时, Co²⁺ 的吸附百分数随 pH 值增大而缓慢增大; 当 pH>5 时, Co²⁺ 的吸附百分数随 pH 增大而明显增大。这是因为当 pH<5 时, Co²⁺ 主要是以离子交换作用发生吸附; 当 pH>5 时, 离子交换和表面络合作用都起到重要的作用, 随 pH 值升高, 离子交换作用有明显减弱趋势, 而表面络合作用却有上升趋势。在低 pH 值下, Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛表面主要通过离子交换作用, 受体系离子强度影响明显, 这与离子强度对 Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛上的吸附影响一致(图 5); 而在高 pH 值下, Co²⁺ 主要与 ZSM-5 分子筛表面发生络合作用, 即形成了内层和外层络合。为了进一步探讨 Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛上的吸

附机理, 本工作使用 FITEQL 3.2 软件和表面络合模型对吸附数据进行拟合, 拟合结果列于表 2。

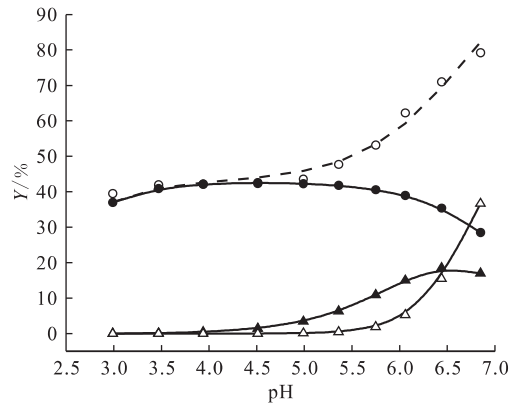


图 6 pH 值对 Co²⁺ 在 ZSM-5 分子筛上吸附和吸附形态的影响

Fig. 6 Effect of pH on the removal of Co²⁺ to ZSM-5
 $\theta=(25\pm 2)^\circ\text{C}, c_0(\text{Co}^{2+})=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L},$
 $\rho(\text{ZSM-5})=0.1\text{ g/L}, c(\text{NaCl})=0.02\text{ mol/L}$
O—实验值 (Experimental data), --- 拟合值 (Fit data)
●—=X₂Co, ▲—=YOHCo²⁺, △—=YOCO⁺

表 2 Co²⁺ 在 ZSM-5 上吸附表面络合模型的相关参数
Table 2 Surface complexation model of Co²⁺ sorption on ZSM-5

反应 (Reactions)	lg K
$2 =XNa + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons =X_2\text{Co} + 2\text{Na}^+$	6.88
$=YOH + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons =YOH\text{Co}^{2+}$	-1.42
$=YOH + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons =YOCO^+ + \text{H}^+$	-7.65
WSOS/DF	9.24

2.2.5 Co²⁺ 初始浓度对吸附的影响 图 7 表示 Co²⁺ 初始浓度对吸附的影响。由图 7 可知, 随着 Co²⁺ 初始浓度增大, ZSM-5 分子筛吸附 Co²⁺ 的浓度呈线性增大。说明 ZSM-5 分子筛表面有足够的吸附位来吸附 Co²⁺, 即在本实验条件下, ZSM-5 分子筛表面没有达到吸附饱和。这可能是由于 ZSM-5 分子筛拥有大的比表面积 (317.7 m²/g) 和较强的吸附能力。

3 结论

ZSM-5 分子筛对 Co²⁺ 具有较强的吸附能力和吸附容量。在低 pH 值下, ZSM-5 分子筛表面吸附位以 =XH、=SOH、=YO⁻、=YOH₂⁺ 和 =XNa 形态为主; 在高 pH 值条件下, 以 =YO⁻

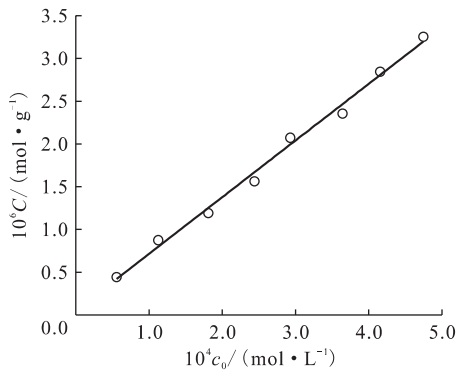


图 7 Co^{2+} 的初始浓度对吸附的影响

Fig. 7 Effect of initial Co^{2+} concentration on sorption
 $\theta = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\rho(\text{ZSM-5}) = 0.1 \text{ g/L}$,
 $c(\text{NaCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$

和 $-\text{XNa}$ 两种形态为主。 Co^{2+} 在 ZSM-5 分子筛上的吸附符合准二级动力学,且吸附作用受离子强度和 pH 值影响明显。在低 pH 值下, Co^{2+} 主要以离子交换作用($=\text{X}_2\text{Co}$)与 ZSM-5 分子筛表面发生作用;在高 pH 值下,主要以表面络合作用发生吸附(主要形成 $=\text{YOHCo}^{2+}$ 和 $=\text{YOCO}^+$ 两种形态)。

参考文献:

- [1] Wang P, Shen B, Gao J. Synthesis of ZSM-5 Zeolite From Expanded Perlite and Its Catalytic Performance in FCC Gasoline Aromatization[J]. Catal Today, 2007, 125(3-4): 155-162.
- [2] 冯会,李春义,山红红.以苏州高岭土为原料合成 ZSM-5 分子筛[J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(1): 50-54.
- [3] Shanableh A, Kharabsheh A. Stabilization of Cd, Ni and Pb in Soil Using Natural Zeolite[J]. J Hazard Mater, 1996, 45(2-3): 207-217.
- [4] Ghiaci M, Kia R, Abbaspur A, et al. Adsorption of Chromate by Surfactant-Modified Zeolites and MCM-41 Molecular Sieve[J]. Sep Purif Technol, 2004, 40(3): 285-295.
- [5] 马洪文,肖万,陶红.利用 13X 分子筛净化含 Pb^{2+} 废水的实验研究[J]. 现代地质, 2003, 17(2): 157-162.
- [6] 黄少云,葛学贵,石磊,等.介孔复合沸石分子筛对重金属离子吸附性能的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2004, 23(1): 57-60.
- [7] Treacy M M J, Higgins I B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites[C] // Behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, Fourth Revised Edition, 2001, Elsevier.
- [8] Fan W B, Li R F, Ma J H, et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of MFI-Type Zeolites Prepared in the System $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\text{-NH}_4\text{F}$ [J]. Micro Mater, 1995, 4(4): 301-307.
- [9] Kim D J, Chung H S. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite From Serpentine[J]. Appl Clay Sci, 2003, 24(1-2): 69-77.
- [10] Dzombak D A, Morel F M M. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide[M]. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [11] Oonkhanond B, Mullins M E. Electrical Double-Layer Effects on the Deposition of Zeolite A on Surface[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 284(1): 210-215.
- [12] Ersoy B, Celik M S. Electrokinetic Properties of Clinoptilolite With Mono- and Multivalent Electrolytes[J]. Micropor Mesopor Mater, 2002, 55(3): 305-312.
- [13] Ravat C, Dumonceau J, Monteil-Rivera F. Acid/Base and $\text{Cu}(\text{II})$ Binding Properties of Natural Organic Matter Extracted From Wheat Bran; Modeling by the Surface Complexation Model[J]. Wat Res, 2000, 34(4): 1327-1339.
- [14] Fan Q H, Wu W S, Song X P, et al. Effect of Humic Acid, Fulvic Acid, pH and Temperature on the Sorption-Desorption of $\text{Th}(\text{IV})$ on Attapulgitic[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(3): 159-165.
- [15] Fan Q H, Shao D D, Wu W S, et al. Effect of pH, Ionic Strength, Temperature and Humic Substances on the Sorption of $\text{Ni}(\text{II})$ to Na-Attapulgitic[J]. Chem Eng J, 2009, 150(1): 188-195.
- [16] Xu D, Shao D D, Chen C L, et al. Effect of pH and Fulvic Acid on Sorption and Complexation of Cobalt Onto Bare and FA Bound MX-80 Bentonite[J]. Radiochim Acta, 2006, 94(2): 97-102.