

粉煤灰衍生介孔硅钙材料吸附去除 $\text{Co}(\text{II})$ 及放射性过渡金属离子性能研究

雷雪飞¹, 祁光霞¹, 孙应龙¹, 李磊¹, 袁超¹, 王毅^{1,*}, 孙俊民²

1. 清华大学 环境学院 环境工程系 核环境工程教研所, 北京 100084;

2. 国家能源高铝煤炭资源开发利用重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010050

摘要:针对含低水平放射性过渡金属离子废水的处理需求, 本工作以 $\text{Co}(\text{II})$ 为代表, 研究了粉煤灰衍生介孔硅钙材料对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附去除性能。研究表明, 高铝粉煤灰“预脱硅-碱石灰烧结提铝”工艺在预脱硅阶段产生的硅钙材料副产品, 以水化硅酸钙($\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$)(钙硅原子摩尔比 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=0.98\sim 1.00$)为主要矿相, 属于具有高比表面积($733\text{ m}^2/\text{g}$)且孔隙发达的介孔材料, 同时, 其具有良好的酸碱缓冲性能($\text{pH}=2\sim 10$)以及一定的阳离子交换性能($\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$)。介孔硅钙材料在 $35\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 对 $\text{Co}(\text{II})$ 吸附容量最高可达 $209\sim 296\text{ mg/g}$, 整个过程符合 Langmuir 单分子层化学吸附, 为吸热反应, 吸附可在 3 h 内快速达到平衡, 吸附机理主要为离子交换(占 84.5%)。而对实际核电站大修废水的吸附试验结果表明, 对其中的放射性 $\text{Co}(\text{II})$ 去除率大于 98.6% , 并且其他放射性过渡金属离子也得到去除。在当前放射性核素的水泥固化处置中, 介孔硅钙材料不仅与水泥有较高的相容性从而实现放射性核素的高效稳定化, 同时还可替代部分水泥从而实现固化产物的减量化, 具有较好的环境和经济效益, 因此, 该介孔硅钙材料在放射性废水核素去除方面具有较大的资源化应用潜力。

关键词: $\text{Co}(\text{II})$; 介孔硅钙材料; 吸附; 离子交换

中图分类号: X771 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2014)S0-0013-08

doi: 10.7538/hhx.2014.36.S0.0013

Removal of $\text{Co}(\text{II})$ and Radioactive Transition Metal Ions by Adsorption on Fly Ash-Derived Mesoporous Calcium-Silicate Material

LEI Xue-fei¹, QI Guang-xia¹, SUN Ying-long¹, LI Lei¹, YUAN Chao¹,
WANG Yi^{1,*}, SUN Jun-min²

1. Department of Environmental Engineering, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Key Laboratory of High-alumina Coal Utilization, National Energy Administration, Hohhot 010050, China

Abstract: To meet the needs of treatment of waste water containing low-level radioactive transition metal ions, using $\text{Co}(\text{II})$ as a representative, the sorption ability of $\text{Co}(\text{II})$ on calcium-silicate material, which is produced at the pre-desilication stage during the alumina extraction from the high-alumina fly ash by pre-desilication-soda-lime sintering technique,

收稿日期: 2014-10-08; 修订日期: 2014-11-15

基金项目: 清华大学人才支持基金项目

作者简介: 雷雪飞(1989—), 男, 河北保定人, 硕士研究生, 核科学与技术专业

* 通信联系人: 王毅(1968—), 男, 四川射洪人, 教授, 从事辐射防护与环境保护研究, E-mail: yi_wang@tsinghua.edu.cn

was studied. The results indicate that the calcium-silicate material, with hydration calcium silicate (C—S—H(I)) as the main mineral, is one of those mesoporous materials with high specific surface area ($733 \text{ m}^2/\text{g}$) and developed void space structure. The material also has good acid and alkali buffer performance ($\text{pH} = 2\text{--}10$) and cation exchange capacity ($\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$). The adsorption capacity can reach $209\text{--}296 \text{ mg/g}$ in the temperature range of $35\text{--}60^\circ\text{C}$ for Co(II) . The adsorption process is endothermic and consistent with Langmuir monolayer chemical adsorption. The adsorption equilibrium can be reached quickly within 3 h. Our results show that the main adsorption mechanism is most ion exchange (84.5%). Moreover, the adsorption results for nuclear power plant overhaul wastewater show that more than 98.6% of the radioactive cobalt as well as other radioactive transition metal ions are removed. Speaking from the perspective of practical application, the mesoporous calcium-silicate material not only has high compatibility with cement which is good to the radionuclide stabilization, but also can replace part of cement to achieve the reduction of the radioactive solidification blocks. Because of the above mentioned environmental and economic benefits, the mesoporous calcium-silicate material evidently has potential application in radioactive transition nuclide removal of wastewater.

Key words: Co(II) ; mesoporous calcium-silicate material; adsorption; ion exchange

钴及其盐类广泛应用于核工业及制造业、食品工业等领域,随着我国工业的迅猛发展,含钴废水产量亦随之增加,若处理处置不当将对居民健康和生态环境造成不利影响^[1]。特别是产生于核工业的放射性核素 ^{60}Co ,具有较强的放射性,如若进入体内,轻者导致脱发,损害人体血液内的细胞组织,减少白血球数量,引起血液系统疾病,重者可能导致白血病,甚至死亡^[2]。当前,对废水中钴的去除方法主要有化学沉淀法^[3]、电化学法^[4]和吸附法^[5]。相比于化学沉淀和电化学法,吸附法是处理低浓度含钴废水更行之有效的技术手段,但目前常用的阳离子交换树脂或吸附剂的成本较高,其吸附性能极大依赖于废水的 pH 值,且能维持较大吸附容量的 pH 范围较小^[6]。因而,成本低廉、抗水体环境 pH 缓冲能力的高效吸附材料制备成为当前该技术的热点。

为了降低成本,国内外许多学者以农业废弃物或工业废弃物为原料,研发制备有效的吸附剂,以达到“以废治废”的目的^[7-8]。在高铝粉煤灰“预脱硅-碱石灰烧结”提铝工艺预脱硅阶段产生的介孔硅钙材料,具有发达的孔隙结构以及较高的比表面积,若能将其利用,作为一种高效吸附材料,不仅可以解决硅钙材料处置消纳难的问题,最终实现粉煤灰的完全资源化,而且还可利用该材料与水泥具有较高的相容性、可替代部分水泥的特性实现放射性 ^{60}Co 的高效稳定化,从而控制其对环境及人群健康影响。因此,本工作拟针对粉煤

灰衍生的介孔硅钙材料吸附废水中 Co(II) 的性能进行研究,并初步探索其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

介孔硅钙材料取自内蒙古大唐国际发电股份有限公司,其生产流程示于图 1。介孔硅钙材料经研钵研磨并过 100 目筛,置于干燥器内备用。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; HNO_3 (优级纯)、 HCl (优级纯), 北京化工厂; 元素标准液, 钢研纳克检测技术有限公司; 实验用超纯水由 DW 100 型实验室超纯水机(上海和泰仪器有限公司)制备。

1.2 实验仪器

2020HD 型比表面与孔隙度分析仪(BET), 美国麦克仪器公司; JSM6500F 型场致发射扫描式电子显微镜, 日本电子株式会社; Thermo IRIS 型 ICP-OES 仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Broker D8 advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Broker-AXS 有限公司; LS13320 型激光粒度仪、Delsa Nano C 型 zeta 电位及纳米粒度分析仪, 贝克曼库尔特商贸有限公司; FE 20 实验室 pH 计, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; TS 200B 型恒温气浴摇床, 上海天呈仪器设备制造有限公司; GEM40P4-76 型低本底高纯锗 γ 谱仪, 美国 ORTEC 有限公司。

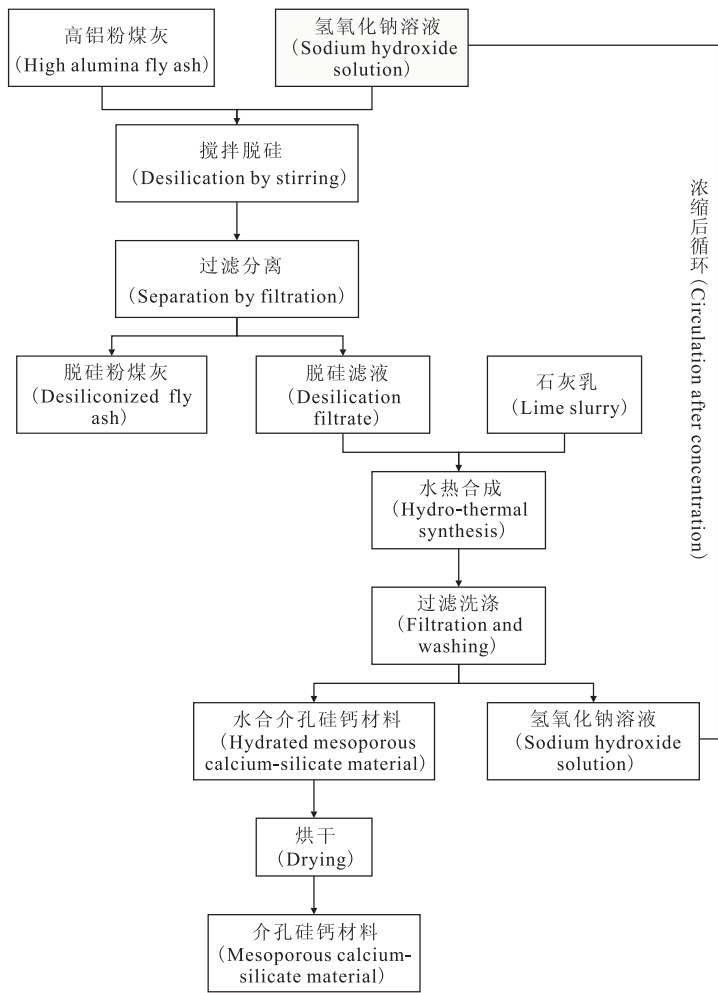


图 1 介孔硅钙材料生产流程图

Fig. 1 Process flowsheet for the preparation of mesoporous calcium-silicate material

1.3 吸附实验

精确量取 100 mL 一定浓度 Co(Ⅱ)溶液,调节 pH 到特定值,并加入一定质量的介孔硅钙材料,于恒温气浴摇床内水平振荡直至溶液体系平衡(180 r/min,300 min)。悬浊液经 10 000 r/min 高速离心机离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,滤液中 Co(Ⅱ)和 Ca(Ⅱ)浓度由 Thermo IRIS 型 ICP-OES 测量。吸附后介孔硅钙材料用 10 倍体积高纯水冲洗,105 ℃烘干并真空保存以待后续分析。

放射性废水来自宁德电站大修废水。取大修放射性废水 1 000 mL,加入一定量介孔硅钙材料,于室温搅拌 15 min,沉降 5 min,取上层清液,用低本底高纯锗 γ 谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 介孔硅钙材料结构表征

粉煤灰脱硅液制备得到的介孔硅钙材料以

Si、Ca 为主要组成元素(表 1),另外含有微量的 Fe、Ti、Al(质量分数总计占 2.45%)。在晶相组成上,水化硅酸钙($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)为其主要矿相(图 2),另外含有少量碳酸钙^[9](质量分数 11.8%),这与材料较高的烧失量(LOI)相一致(碳酸钙分解)。材料颗粒粒径主要在 50 μm 以下(体积分数 92.68%), d_{10} 、 d_{50} 及 d_{90} 分别为 4.24、17.18、39.98 μm(图 3),表明介孔硅钙材料粒度相对较细,有利于其在液相中分散,从而达到较好

表 1 介孔硅钙材料化学组成

Table 1 Chemical composition

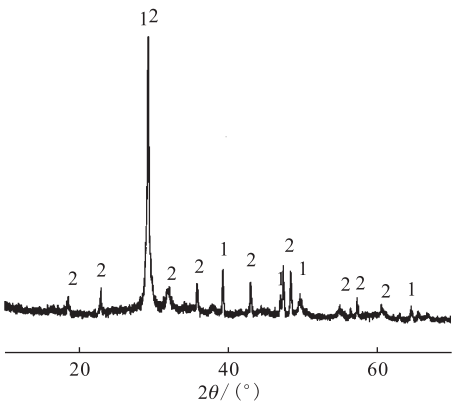
of mesoporous calcium-silicate material

成分(Compositions)	w/%	成分(Compositions)	w/%
CaO	42.87	Al ₂ O ₃	1.89
SiO ₂	38.46	LOI	15.45
Fe ₂ O ₃	0.46	总计(SUM)	99.23
TiO ₂	0.10		

的吸附效果;其孔隙主要介于 2~50 nm 之间(体积分数 72.35%),BET 比表面积高达 733 m²/g,属于典型的介孔材料。

吸附剂在溶液体系中的带电特性将显著影响其吸附性能。图 4 为介孔硅钙材料在不同 pH 条件下的 zeta 电位曲线。材料的零电位点(pH_{PZC})为 pH=1.5,在通常的废水环境中均呈现电负性,而 Co(Ⅱ)在 pH<8.5 范围内均以带正电的水合离子形式存在^[10],因此有利于吸附反应进行。

当体系初始 pH=0~1.5 时,介孔硅钙材料发生结构性溶解破坏,大量 Ca(Ⅱ)进入液相,体系平衡 pH<2(图 5);而初始 pH=2~8 时,材料基本无溶解,且体系平衡 pH 接近中性或弱碱性。由此表明,介孔硅钙材料有较强的抗环境 pH 冲击性能。



1 — $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 2 — CaCO_3

图 2 介孔硅钙材料 XRD

Fig. 2 XRD pattern of mesoporous calcium-silicate material

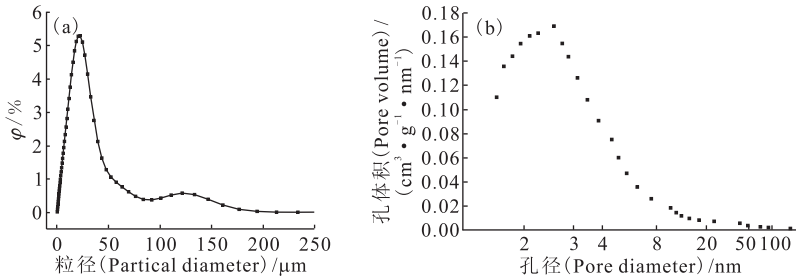


图 3 介孔硅钙材料粒径分布(a)及孔径分布(b)

Fig. 3 Particle size(a) and pore size(b) distribution of mesoporous calcium-silicate material

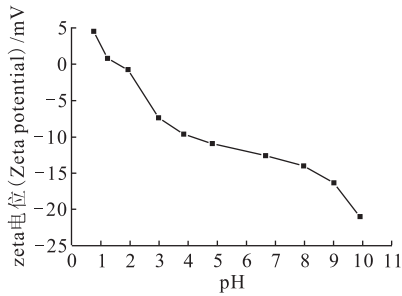
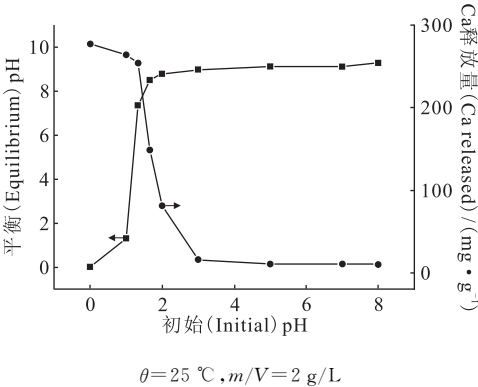


图 4 不同平衡 pH 条件下介孔硅钙材料 zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of mesoporous calcium-silicate material at various equilibrium pH



$\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}, m/V=2\text{ g/L}$

图 5 介孔硅钙材料酸碱缓冲性能

Fig. 5 Acid-base buffering capacity of mesoporous calcium-silicate material

2.2 介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ)性能研究

2.2.1 投加量影响 在酸性废水中,介孔硅钙材料的投加量作为一个关键的工艺条件参数,不仅关系到材料本身结构性溶解破坏的程度,而且影响溶液体系的平衡 pH 及对 Co(Ⅱ)的吸附去除性能。投加量对介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ)的影响示于图 6。由图 6 可知:在低投加量条件下,吸附剂投加量对吸附效果及平衡 pH 影响显著,投

加量从 0.2 g/L 增加至 2 g/L,对 Co(Ⅱ)的去除率从 1% 快速增加至 81%~99%,吸附容量由 21.5~32 mg/g 升高至 209~296 mg/g,后续增加投加剂量对 Co(Ⅱ)的吸附去除影响不大,而吸附容量由于吸附位点没有被充分利用快速下降。出现此现象的原因在于,在低投加量条件下,酸性溶

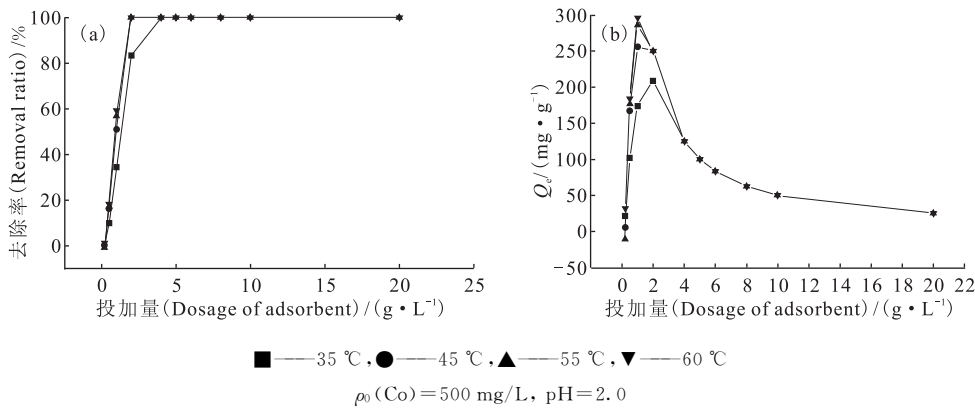


图 6 投加量对介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ) 的影响

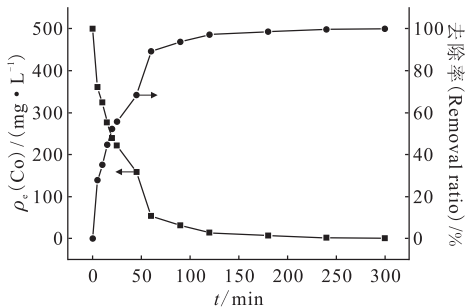
Fig. 6 Effect of adsorbent dosage on Co(Ⅱ) adsorption on mesoporous calcium-silicate material

液体系带来的材料破坏程度较高,因而可利用的活性位点数量成为吸附的限制条件,增加活性位点有利于吸附反应进行,对 Co(Ⅱ) 的吸附去除将增加;在高投加剂量条件下,材料的结构破坏带来的影响基本可以忽略,吸附受溶液中 Co(Ⅱ) 含量控制,因而对 Co(Ⅱ) 去除率基本不变,而吸附容量快速下降。

2.2.2 初始 pH 影响 当 $\text{pH} < 1.5$ 时,介孔硅钙材料发生结构性溶解破坏,且材料带正电,不利于吸附进行^[11],因此介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 吸附去除效率很低,仅为 5% 左右;随着 pH 增大 ($\text{pH} = 1.5 \sim 3$),材料对 Co(Ⅱ) 去除率快速增加; $\text{pH} = 3 \sim 7$ 时,材料对 Co(Ⅱ) 去除率基本稳定在 60%(图 7)。由此,在投加量为 2 g/L 的室温条件下,该介孔硅钙材料在 $\text{pH} = 3 \sim 7$ 能保持优良的吸附性能。

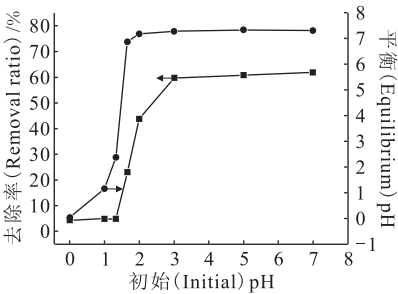
2.2.3 吸附动力学 介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 的吸附在 180 min 内快速达到基本平衡,其吸附过程分为两阶段:在吸附反应的最初 5 min 内,

Co(Ⅱ) 质量浓度从 500 mg/L 迅速降至 361 mg/L,为瞬时快速吸附阶段;5~300 min,Co(Ⅱ) 质量浓度缓慢降至小于 0.5 mg/L,为稳定慢速吸附阶段(图 8)。通过动力学模型拟合(表 2),该吸附过程符合假二级吸附动力学模型(线性相关系数 $r^2 > 0.99$),表明吸附速率主要受吸附位点活化控制,即吸附剂与吸附质之间的电子转移或电子共用为吸附控速步骤^[12]。



$\rho_0(\text{Co}) = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2.0$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ g/L}$

图 8 介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 的吸附动力学
Fig. 8 Kinetics of adsorption of Co(Ⅱ) on mesoporous calcium-silicate material



$\rho_0(\text{Co}) = 500 \text{ mg/L}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ g/L}$

图 7 初始 pH 对介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ) 的影响
Fig. 7 Effect of initial pH on Co(Ⅱ) adsorption on mesoporous calcium-silicate material

2.2.4 吸附热力学 图 9 为不同温度下介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 的吸附等温线及 Langmiur 吸附模型拟合结果。升高温度,有利于吸附反应进行,在 0.75 g/L 的投加量条件下,介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 的饱和吸附容量由 35.07 mg/g(25 °C)增大至 90.05 mg/g(60 °C),表明介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ) 为吸热过程,满足 Langmiur 单分子层化学吸附模型。

2.3 介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ) 机理

通过吸附前后的 SEM 谱图对比(图 10),吸

表 2 不同吸附动力学模型拟合参数表
Table 2 Parameters of different kinetic adsorption models

参数 (Parameters)	假一级吸附模型 (Pseudo first order adsorption model)	假二级吸附模型 (Pseudo second order adsorption model)	W-M 吸附模型 (W-M adsorption model)	Elovich 吸附模型 (Elovich adsorption model)
r^2	0.980	0.997	0.818	0.945
K	0.024	0.000 939	2.483 *	-
$Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	49.79	55.55	-	-
α	-	-	-	14.36
β	-	-	-	0.098 1

注(Notes): r^2 ,线性相关系数(Linear correlation coefficient); K ,吸附速率常数(Adsorption rate constant); Q_e ,平衡吸附量(Equilibrium adsorption capacity); α ,初始吸附速率(Initial adsorption rate); β ,与表面覆盖率和活化能有关的常数(Constant related to surface coverage and activation energy);* 为内扩散速率常数(Inner diffusion rate constant)

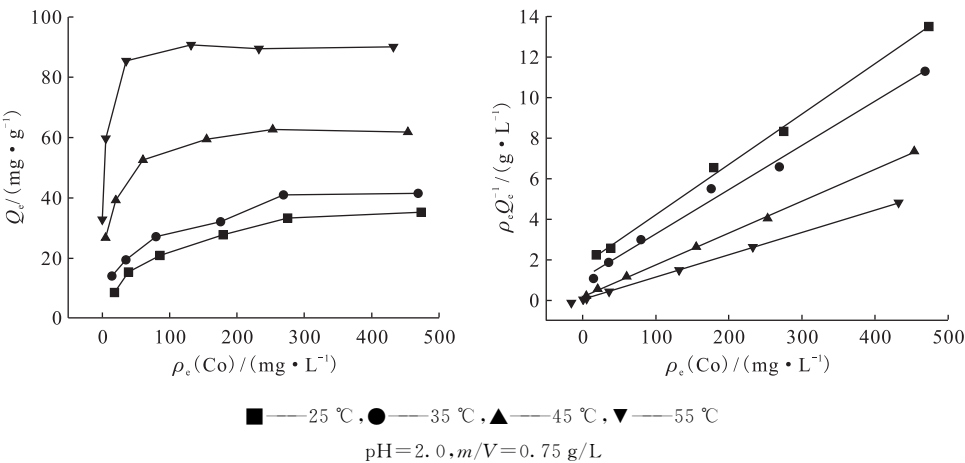


图 9 介孔硅钙材料对 Co(Ⅱ) 的吸附等温线
Fig. 9 Adsorption isotherm of Co(Ⅱ) on mesoporous calcium-silicate material

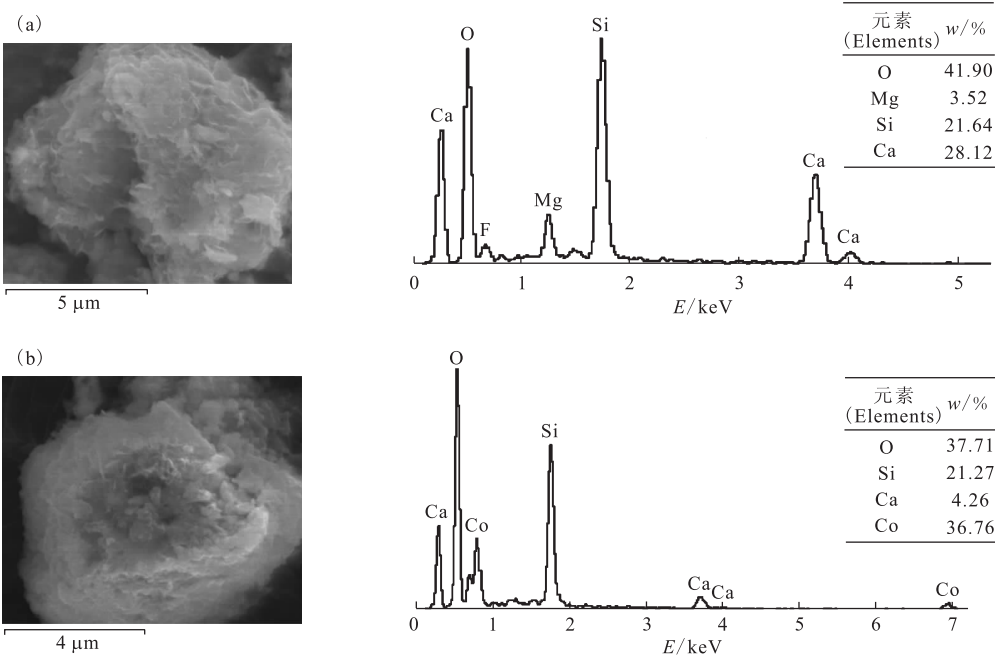


图 10 介孔硅钙材料吸附 Co(Ⅱ) 前(a)、后(b)SEM-EDS
Fig. 10 SEM-EDS of mesoporous calcium-silicate material before(a) and after(b) Co(Ⅱ) adsorption

附前后介孔硅钙材料微观形貌并没有发生明显变化,其表面亦未发现微小晶型的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒产生,说明吸附过程并不是简单的化学沉淀。而根据 EDS 半定量数据,吸附后材料表面的 Ca 元素大量减少,质量分数由 28.12% 降至 4.26%,而 Co 元素含量增加,吸附后表面质量分数含量为 36.76%,因而其吸附机理可能为 $\text{Ca}(\text{Ⅱ})$ 与 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 发生了离子

交换。进一步地,探究吸附不同时刻、不同初始 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 浓度及不同投加量条件下的 $\text{Ca}(\text{Ⅱ})$ 释放量与 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 吸附量之间的关系,结果示于图 11。由图 11 可看出,二者之间均呈现很好的线性相关性,因而可以判定介孔硅钙材料对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的吸附主要通过离子交换,根据斜率确定有 84.5% 的 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 通过离子交换吸附至材料表面。

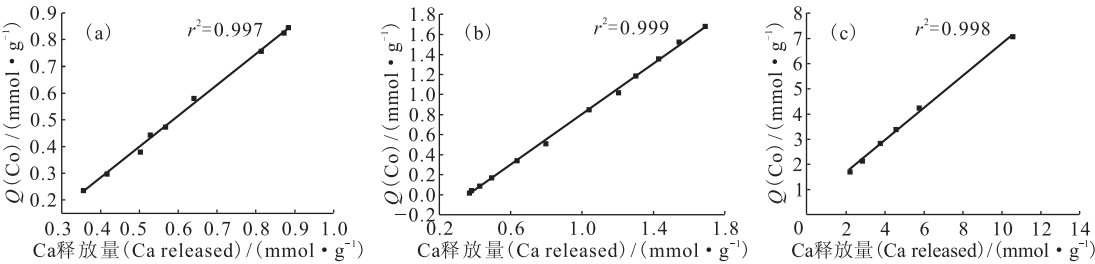


图 11 不同时间(a)、不同初始 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 浓度(b)、不同吸附剂投加量(c)条件下
介孔硅钙材料对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 吸附量与 $\text{Ca}(\text{Ⅱ})$ 释放量关系

Fig. 11 Relationship between $\text{Ca}(\text{Ⅱ})$ released and $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ adsorbed at different time(a),
initial $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ concentration(b), and adsorbent dosage(c)

2.4 核电站大修废水热试处理效果

介孔硅钙材料对核电站低放射性大修废水的实际处理效果(表 3)表明,其不仅对放射性核素 ^{58}Co 和 ^{60}Co 均能达到很好的吸附去除效果(去除率大于 98.6%),而且能同时吸附去除废水中共存的 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{59}Fe 、 ^{95}Nb 和 ^{95}Zr , 去除率均大于 98%。此外,该材料还能通过絮凝沉淀作用使废水达到澄

清。当前,在放射性核素的水泥固化处置中,介孔硅钙材料作为硅酸盐类物质,与水泥有良好的相容性,从而能实现放射性核素的高效稳定化和无害化,同时还可替代部分水泥从而实现固化产物的减量化,因此具有较好的环境和经济效益。本研究结果表明,该介孔硅钙材料在低水平放射性废水核素去除方面具有较大的资源化应用潜力。

表 3 介孔硅钙材料处理核电站大修废水结果

Table 3 Treatment results of nuclear power plant overhaul wastewater by mesoporous calcium-silicate material

核素 (Nuclides)	$a/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$		去除率 (Removal ratio)/%	核素 (Nuclides)	$a/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$		去除率 (Removal ratio)/%
	处理前 (Before treatment)	处理后 (After treatment)			处理前 (Before treatment)	处理后 (After treatment)	
^{51}Cr	21.00	0.27	98.71	^{59}Fe	2.10	0.03	98.57
^{54}Mn	4.39	0.06	98.63	^{95}Nb	22.00	0.11	99.50
^{58}Co	49.00	0.66	98.65	^{95}Zr	14.00	0.07	99.50
^{60}Co	3.80	0.04	98.95	总计(SUM)	116.29	1.24	98.93

3 结 论

(1) 介孔硅钙材料属于粒度细小、孔隙发达、高比表面积 of 的介孔材料,具有良好的抗环境 pH 冲击性能,在通常的环境废水中多显电负性,利于

带正电无机金属/重金属/放射性核素离子的吸附。

(2) 介孔硅钙材料在 35~60 ℃ 对 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 吸附容量最高可达 209~296 mg/g,整个过程符合假二级吸附动力学模型,为 Langmuir 单分子层

化学吸附,为吸热反应,吸附机理主要为离子交换(占 84.5%)。

(3) 介孔硅钙材料对核电站大修废水放射性 Co(Ⅱ)去除率大于 98.6%,对废水中共存的⁵¹Cr、⁵⁴Mn、⁵⁹Fe、⁹⁵Nb 和⁹⁵Zr 亦达到很好的去除效果(大于 98%)。

(4) 介孔硅钙材料不仅与水泥有较高的相容性从而实现放射性核素的高效稳定化,同时还可替代部分水泥从而实现固化产物的减量化,具有较好的环境和经济效益,因此,该介孔硅钙材料在放射性废水核素去除方面具有较大的资源化应用潜力。

参考文献:

- [1] Karate V D, Marathe K V. Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration[J]. J Hazard Mater, 2008, 157: 464-471.
- [2] 黄岩,宫晟东,胡俊,等. 纤维素对 Co(Ⅱ)的吸附性能[J]. 核化学与放射化学,2012,34(6):341-346.
- [3] 柳建设,夏海波,王兆慧. 硫化沉淀-混凝法处理氧化钴生产废水[J]. 中南大学学报(自然科学版),2004, 35(4): 941-944.
- [4] 罗志勇,张胜涛,郑泽根,等. 电化学法处理重金属废水的研究进展[J]. 中国给水排水,2009,25(16):

- 6-10.
- [5] Yang H, Wang H Z. Adsorption of nickel and cobalt ions on magnesium silicate[J]. Adv Mater Res, 2013, 726-731: 2855-2858.
- [6] 杜虎. 氧化钴生产废水中钴去除方法的研究[D]. 长沙:中南大学冶金与环境学院,2013.
- [7] 李云东,袁志华,李慧琴,等. 含钴废水的粉煤灰处理效果初报[J]. 农业资源与环境科学,2007,23(8): 458-461.
- [8] Bhatnagar A, Minocha A K, Sillanpaa M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent[J]. Biochem Engin J, 2010, 48: 181-186.
- [9] 胡继林,刘鑫,肖汉宁,等. 表面改性超细硅酸钙的制备及其性能表征[J]. 无机盐工业,2009,41(4): 21-23.
- [10] Yuzzer H, Kara M, Saban E, et al. Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems[J]. J Hazard Mater, 2008, 151: 33-37.
- [11] Fan Q H, Hao L M, Wang C L, et al. The adsorption behavior of U on granite [J]. Environ Sci Processes Impact, 2014, 16: 534-541.
- [12] Komarneni S, Roy R, Roy D M. Comments on: ion-exchange properties of Ca₅Si₆O₁₈H₂ · 4H₂O[J]. J Mater Sci Lett, 1987, 6: 91-92.