

# ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石对甲基橙的 吸附性能研究

孙统才,李巧玲\*

(中北大学理学院化学系,山西太原030051)

**摘要:**以煤矸石为原料,利用 ZnCl<sub>2</sub> 对其进行改性处理,以甲基橙溶液模拟染料废水,在恒温振荡条件下进行吸附实验。研究了 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比、煅烧温度、煅烧时间对改性煤矸石吸附甲基橙效果的影响。结果表明:最佳的改性条件为 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比为 0.7:1,煅烧温度为 550℃,煅烧时间为 3 h。利用 X 射线衍射和扫描电子显微镜对改性煤矸石进行了表征,并研究了改性煤矸石对甲基橙的吸附性能。吸附热力学研究表明,去除甲基橙的过程符合 Langmuir 吸附等温式;吸附动力学研究表明,改性煤矸石对甲基橙的吸附过程符合拟二级动力学模型。

**关键词:** ZnCl<sub>2</sub>;煤矸石;改性;吸附;甲基橙

**中图分类号:** TD849

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)01-0093-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.023

## Adsorption of methyl orange by ZnCl<sub>2</sub> modified coal gangue

SUN Tong-cai, LI Qiao-ling\*

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The coal gangue is modified by zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>). The effects of mass ratio of ZnCl<sub>2</sub> and coal gangue, calcination temperature and calcination time are studied. The ZnCl<sub>2</sub> modified coal gangue is characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption performance of ZnCl<sub>2</sub> modified coal gangue is evaluated by using methyl orange as simulated dye wastewater. The results show that the optimal modification conditions are 0.7 mass ratio of ZnCl<sub>2</sub> and coal gangue, 550℃ of calcination temperature and 3 hours of calcination time. The adsorption thermodynamics shows that the removal process of methyl orange is in accord with the Langmuir isotherm equation. In addition, the adsorption kinetics shows that the adsorption process is well fitted with the pseudo-second-order kinetic model.

**Key words:** zinc chloride; coal gangue; modification; adsorption; methyl orange

煤矸石是在形成煤炭的过程中与煤层共生、伴生的一种灰黑色岩石,含碳量比煤低很多,大约占煤产量的 15%~20%<sup>[1]</sup>。煤矸石的主要成分包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和碳等<sup>[2-4]</sup>。我国是全球最大的煤开采国,随煤开采被带到地面的煤矸石已成为最大的固体废物源之一<sup>[5]</sup>。据估计,全国煤矸石累计堆存已达 30 亿 t,不仅占用大量土地,而且风化和自燃对大气环境和地下水资源造成了严重的污染<sup>[6]</sup>。目前,对煤矸石的利用主要是粗放式的直接利用,集中在发电、填埋、筑路、建材等方面<sup>[7]</sup>,大大降低了其作为一种资源的附加价值。

染料广泛应用于纺织、皮革、造纸、印刷、橡胶、塑料、化妆品、制药及食品工业等,其产生的废水已成为主要的水体污染源之一<sup>[8]</sup>。染料行业每年排放约 1.16 × 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> 的废水,其中直接染料废水占 20%左右<sup>[9]</sup>。染料废水具有有机物浓度高,色度

高,无机盐含量高,成分复杂,可生化性差,脱色困难等特点,难以采用常规方法进行治理,且含有多种具有生物毒性或导致致癌、致畸、致突变性能的有机物<sup>[10]</sup>。

吸附法作为一种重要的物理化学方法,在处理有机污染废水方面有着广泛的应用<sup>[11]</sup>。而甲基橙具有的偶氮与酞式结构是染料化合物的主体结构<sup>[12]</sup>,具有很强的代表性。鉴于此,将煤矸石改性作吸附剂,并以甲基橙为模拟污染物,探索其改性的最佳工艺条件,并用该吸附剂研究其对甲基橙的吸附性能,从而为煤矸石的高附加值的利用探索出一条有效的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 模拟染料废水的配置

模拟染料废水是由甲基橙纯品与蒸馏水配置

收稿日期:2015-07-11

基金项目:国家自然科学基金项目(20871108,51272239);山西省青年科学基金项目(2010021022-3);山西省高等学校科技项目(2010115)

作者简介:孙统才(1988-),男,硕士生,研究方向为煤矸石在废水处理中的应用,1197374678@qq.com;李巧玲(1965-),女,博士,教授,主要研究方向为新型材料的制备和研究,通讯联系人,0351-3923197, qiaolingl@163.com。

而成。

在 1 000 mL 的烧杯中加入约 600 mL 的蒸馏水,预热至 60℃,加入准确称取的 0.100 0 g 的甲基橙,恒温加热搅拌,直至完全溶解;待冷却至室温后移入 1 000 mL 的棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀,得到质量浓度为 100 mg/L 的甲基橙标准储备液,用作模拟染料废水,于暗处低温保存。

## 1.2 材料、试剂与仪器

实验所用的煤矸石取自山西省太原市东山煤矿;实验所用的 ZnCl<sub>2</sub>、甲基橙均为分析纯试剂。

主要仪器有:FA1104N 型电子天平,上海精科天平厂生产;UV2300 型紫外-可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司生产;THZ-82 型水浴恒温振荡器,金坛市晨阳电子仪器厂生产;RJX-4-13 型马弗炉,天津实验电炉厂生产;DZF-6020 型真空干燥箱,巩义市英峪予华仪器厂生产;SU-1500 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司生产;D/max-rA 型 X 射线衍射仪,日本 Shim 公司生产。

## 1.3 甲基橙标准曲线的绘制

### 1.3.1 甲基橙标准使用液的配置

用移液管准确量取 50 mL 甲基橙标准储备液,将其移到 250 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀(用时现配),即配得 20 mg/L 的甲基橙标准使用液。

### 1.3.2 标准曲线的测定

用移液管分别移取 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15、17.5、20.0、22.5、25、27.5、30 mL 甲基橙标准使用液到 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线并摇

匀,即配得 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 mg/L 的甲基橙溶液。以蒸馏水为参比,用 1 cm 光程的石英比色皿,在 200 ~ 600 nm 波长范围内用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定吸光度,从而确定甲基橙的最大吸收波长为 463 nm,以 463 nm 处的吸光度绘制标准曲线。如图 1 所示。

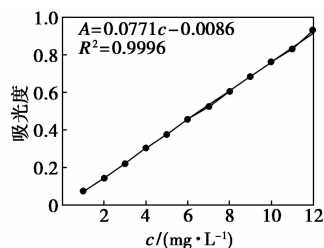


图 1 甲基橙的标准曲线

甲基橙溶液的浓度与吸光度  $A$  满足关系式:

$$A = 0.0771c - 0.0086 \quad (1)$$

线性相关系数  $R^2 = 0.9996$ ,表明线性关系良好,标准曲线可用。

标准曲线的绘制有利于材料性能表征,根据测得溶液的吸光度即可由式(1)计算出对应的溶液浓度。同时确定之后的吸附实验所采用的甲基橙标准溶液质量浓度均为 10 mg/L。

## 1.4 吸附实验

量取一定浓度的甲基橙溶液 40 mL,将其置于 50 mL 的锥形瓶中,加入一定量的改性煤矸石作为吸附剂,然后在水浴恒温振荡器中振荡吸附一定时间后,取适量上清液,用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定其吸光度值,然后根据式(1)算出此时

(上接第 92 页)

- [4] He J L, Wu T B, Zhang Z F, *et al.* Cyclo addition of CO<sub>2</sub> to epoxides catalyzed by polyaniline salts[J]. Chem Eur, 2007, 13(24): 6992 - 6997.
- [5] Sun J, Cheng W G, Fan W, *et al.* Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cyclo-addition of epoxide with CO<sub>2</sub>[J]. Catal Today, 2009, 148(3/4): 361 - 367.
- [6] 彭家建, 邓友全. 室温离子液体催化合成碳酸丙烯酯[J]. 催化学报, 2001, 22(6): 598 - 600.
- [7] Kawanami H, Sasaki A, Matsui K, *et al.* A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid system[J]. Chem Commun, 2003, 39(7): 896 - 897.
- [8] Lee E H, Ahn J Y, Dharman M M, *et al.* Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub> using ionic liquids as catalysts[J]. Catal Today, 2008, 131(1/2/3/4): 130 - 134.
- [9] Li F W, Xiao L F, Xia C G, *et al.* Chemical fixation of CO<sub>2</sub> with highly efficient ZnCl<sub>2</sub>/[BmIm]Br catalyst system[J]. Tetrahedron

Lett, 2004, 45(45): 8307 - 8310.

- [10] Sun J, Zhang S J, Cheng W G, *et al.* Hydroxyl-functionalized ionic liquid: A novel efficient catalyst for chemical fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate[J]. Tetrahedron Lett., 2008, 49(22): 3588 - 3591.
- [11] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* 3-(2-hydroxyl-ethyl)-1-propylimidazolium bromide immobilized on SBA-15 as efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonates via the coupling of carbon dioxide with epoxides[J]. Catal Lett, 2010, 135(3/4): 295 - 304.
- [12] Zhang X H, Zhao N, Wei W, *et al.* Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts[J]. Catal Today, 2006, 115(1/2/3/4): 102 - 106.
- [13] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* High-efficiency synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> over hydroxyl ionic liquid catalyst grafted onto cross-linked polymer[J]. Catal Lett, 2010, 137(1/2): 74 - 80.
- [14] 郭立颖, 张彬, 王志明, 等. 功能化离子液体液化木粉及其酚醛复合材料[J]. 高分子学报, 2015, (5): 556 - 563.
- [15] 戎梅竹. 功能离子液体合成与催化环状碳酸酯的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009: 22 - 23. ■

溶液中甲基橙的质量浓度,最后算出吸附剂的吸附量,其吸附量的计算公式为:

$$Q = [(C_0 - C)/m] \times V \quad (2)$$

其中,  $Q$  为吸附量, mg/g;  $C_0$  为溶液中甲基橙的初始质量浓度, mg/L;  $C$  为吸附后溶液中剩余的甲基橙的质量浓度, mg/L;  $m$  为吸附剂用量, g;  $V$  为吸附溶液体积, L。

## 1.5 ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石最佳工艺条件的确定

### 1.5.1 ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石的最佳比例的确定

将煤矸石粉碎后过 120 目筛,备用;然后分别准确称取一定质量的煤矸石和 ZnCl<sub>2</sub> 固体 [ $m(\text{ZnCl}_2) : m(\text{煤矸石}) = 0.0.1.0.2.0.3.0.4.0.5.0.6.0.7.0.8.0.9.1.0.1.25$ ],再将各个比例的煤矸石和 ZnCl<sub>2</sub> 固体的混合物放入研钵中研磨均匀后,于 550℃ 的马弗炉中煅烧 2 h,冷却即得到改性煤矸石。

分别量取 12 份 40 mL 10 mg/L 的甲基橙标准溶液于 50 mL 的具塞锥形瓶中,再分别加入 20 mg 改性煤矸石,在恒温振荡器上振荡吸附 12 h 后,取适量上清液,用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定其吸光度值。如图 2 所示。

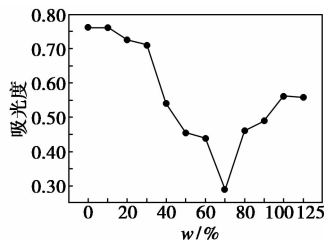


图 2 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石质量比对材料吸附性能的影响

由图 2 可以看出,当 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比为 0.7:1 时,经过 12 h 的振荡吸附,改性煤矸石对甲基橙的吸附效果最好。

### 1.5.2 ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石的最佳煅烧温度的确定

按照 1.5.1 中所述方法处理煤矸石,将 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比定为 0.7:1,煅烧温度(500、550、600、650、700℃)对材料吸附性能的影响如图 3 所示。

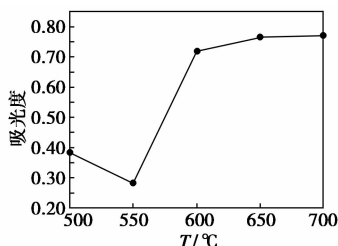


图 3 煅烧温度对材料吸附性能的影响

由图 3 可以看出,在 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比为 0.7:1, ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的煅烧温度为 550℃ 时,改性煤矸石对甲基橙的吸附效果最好。

### 1.5.3 ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石的最佳煅烧时间的确定

按照 1.5.1 中所述方法处理煤矸石,在 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比为 0.7:1,煅烧温度定为 550℃,煅烧时间(1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5 h)对材料吸附性能的影响如图 4 所示。

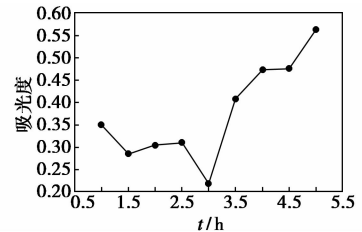


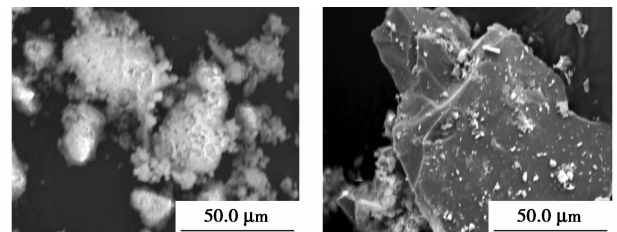
图 4 煅烧时间对材料吸附性能的影响

由图 4 可以看出,在 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石质量比为 0.7:1, ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的煅烧温度为 550℃ 下,当 ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的煅烧时间为 3 h 时,改性煤矸石对甲基橙的吸附效果最好。经过 12 h 的吸附,并由式(1)计算得出,该材料可使甲基橙溶液的质量浓度由原来的 10 mg/L 降至 2.94 mg/L。由式(2)计算其吸附量达到 14.12 mg/g。

## 2 材料的表征及性能研究

### 2.1 形貌分析

煤矸石和 ZnCl<sub>2</sub> 混合煅烧与纯煤矸石煅烧的扫描电镜图如图 5 所示。



(a) 煤矸石和 ZnCl<sub>2</sub> 在 550℃ 下煅烧 3 h (b) 纯煤矸石在 550℃ 下煅烧 3 h

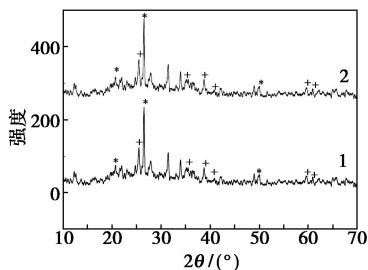
图 5 煤矸石和 ZnCl<sub>2</sub> 混合煅烧与纯煤矸石煅烧( $\times 1000$ )的扫描电镜图

从图 5(a) 中可以看出,煤矸石的表面结构明显变得疏松;而从图(b)中可以看出,煤矸石表面则相对光滑致密。这是因为氯化锌在高温下具有催化脱水作用<sup>[13]</sup>,而氯化锌与煤矸石混合高温煅烧时,煤矸石中含碳化合物中的氢、氧以水蒸气的形式分离出来,由于水蒸气的冲击作用使得煤矸石中闭塞的

孔隙打开以及在活性点发生反应形成新的孔隙,从而使得煤矸石变得疏松多孔,吸附性能得到改善。而以单纯的煅烧纯的煤矸石作吸附剂,性能改善不明显。

## 2.2 XRD 分析

煤矸石和  $\text{ZnCl}_2$  以 1:0.7 的质量比在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h 和纯煤矸石在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h 的 XRD 图如图 6 所示。



1—煤矸石和  $\text{ZnCl}_2$  煅烧;2—纯煤矸石煅烧

图 6 煤矸石和  $\text{ZnCl}_2$  及纯煤矸石分别在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h 的 XRD 图

从图 6 可以看出,用  $\text{ZnCl}_2$  改性的煤矸石和单纯煅烧的煤矸石的 XRD 图谱一致,由此可知, $\text{ZnCl}_2$  的改性并没有改变煤矸石中主要成分的晶型,从而也可以推断  $\text{ZnCl}_2$  的催化脱水作用使煤矸石的吸附性能得到改善。图 6(a) 和图 6(b) 中,“\*”表示石英在  $2\theta = 20.86、26.64、50.14^\circ$  处的特征衍射峰,“+”表示  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $2\theta = 25.578、35.152、37.776、41.675、59.739、61.117^\circ$  处的特征衍射峰,分别对应其(012)、(104)、(110)、(006)、(211)、(122)晶面,这恰好也对应了煤矸石的主要成分,因为煤矸石是多种物质的混合物,所以 XRD 图中也会出现一些杂峰。

## 2.3 对甲基橙的吸附性能研究

### 2.3.1 吸附热力学研究

分别量取 4、6、8、10 mg/L 的甲基橙溶液 40 mL 于 50 mL 的锥形瓶中,然后分别加入 20 mg  $\text{ZnCl}_2$ ,在最佳条件下改性的煤矸石在  $25^\circ\text{C}$  恒温振荡器中振荡吸附一定时间后,取适量上清液,用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定其吸光度值。

分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对以上条件下得到的实验数据进行线性拟合,研究不同质量浓度对吸附剂吸附性能的影响。Langmuir 方程和 Freundlich 方程的表达式分别为<sup>[14]</sup>:

$$\begin{aligned} 1/q_e &= 1/q_m + 1/K_L q_m C_e \\ \ln q_e &= \ln K_F + \ln C_e/n \end{aligned}$$

其中, $q_e$  和  $C_e$  分别为吸附达到平衡时吸附剂的吸附量(mg/g)及被吸附物质在溶液体系中的质量浓度(mg/L); $q_m$  为理论饱和吸附量(mg/g); $K_L$  是 Langmuir 常数(L/mg); $K_F$  是和吸附剂吸附量有关的 Freundlich 常数; $n$  则是与吸附强度有关的 Freundlich 指数。

Langmuir 方程和 Freundlich 方程的线性拟合曲线分别如图 7、图 8 所示。Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线常数如表 1 所示。

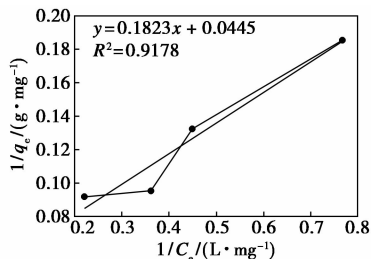


图 7 Langmuir 方程线性拟合曲线

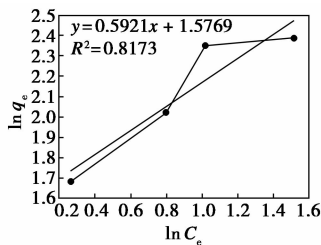


图 8 Freundlich 方程线性拟合曲线

表 1 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线常数

吸附剂	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	$K_L /$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$q_m /$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F /$ ( $\text{mg}^{-1/n}\cdot$ $\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
改性煤矸石	0.2441	22.47	0.9187	4.840	1.689	0.8173

由表 1 可知,改性煤矸石对甲基橙的吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温式,线性相关系数为 0.917 8,大于 0.90。而与 Freundlich 吸附等温式的符合性较差,线性相关系数为 0.817 3。由此可知,改性煤矸石对甲基橙的吸附过程是一个既含物理吸附,又含化学吸附的复杂过程,但以物理吸附为主,因为改性煤矸石表面并没有特定的功能基团能与甲基橙结合。

### 2.3.2 吸附动力学研究

分别量取 5 份 10 mg/L 40 mL 的甲基橙溶液于 50 mL 的锥形瓶中,再分别加入 20 mg 的改性煤矸石,在恒温水浴振荡器中振荡吸附,每隔 2 h 取 1 次

样,取适量上清液,用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定其吸光度值。

用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对以上 25℃ 条件下得到的实验数据进行线性拟合,并由此对吸附过程的动力学进行分析。拟一级动力学方程、拟二级动力学方程分别为<sup>[15]</sup>:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

其中, $q_e$  和  $q_t$  分别是吸附达平衡及在时间为  $t$  时的吸附量(mg/g); $k_1$  为准一级吸附反应速率常数( $\text{h}^{-1}$ ); $k_2$  为准二级吸附反应速率常数[ $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ ]; $t$  是吸附反应时间(h)。

拟一级动力学方程和拟二级动力学方程的线性拟合曲线如图 9、图 10 所示。吸附动力学曲线的拟合参数如表 2 所示。

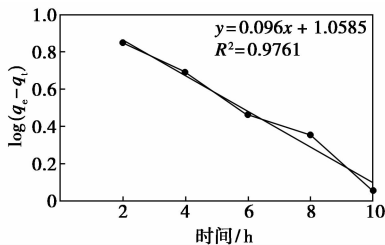


图 9 拟一级动力学方程线性拟合曲线

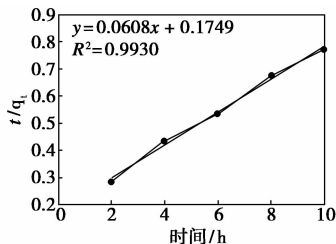


图 10 拟二级动力学方程线性拟合曲线

表 2 吸附动力学曲线的拟合参数

吸附剂	拟一级动力学方程				拟二级动力学方程		
	$q_{e,exp}/$ ( $\text{mg}\cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$q_{e,cal}/$ ( $\text{mg}\cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$K_1/$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_{e,cal}/$ ( $\text{mg}\cdot$ $\text{g}^{-1}$ )	$K_2/[\text{g}\cdot$ ( $\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}]$	$R^2$
改性	16.12	11.44	0.2211	0.9761	16.45	0.0211	0.9930

由表 2 可知,拟二级动力学方程的相关系数大于拟一级动力学方程的相关系数,由拟二级动力学模型计算所得的吸附容量与实验数值更加接近,且相关系数达 0.993 0。因此,改性煤矸石对甲基橙的吸附符合拟二级动力学方程。

### 3 结论

用 ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石并对甲基橙进行吸附实验,得出制备改性煤矸石的最佳工艺条件为:ZnCl<sub>2</sub> 和煤矸石的质量比为 0.7:1,煅烧温度为 550℃,煅烧时间为 3 h。吸附热力学研究结果表明,ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石对甲基橙的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,主要属于物理吸附;吸附动力学研究结果表明,ZnCl<sub>2</sub> 改性煤矸石对甲基橙的吸附过程符合拟二级动力学模型,相关系数达 0.993。

### 参考文献

- [1] 王丹萍,李巧玲.煤矸石改性的研究进展[J].现代化工,2014,34(8):50-52.
- [2] Zhou S X. Study on the reaction degree of calcined coal gangue powder in blended cement by selective solution method[J]. Procedia Earth and Planetary Science,2009,1(1):634-639.
- [3] Wei G,Li D X,Chen J H,et al. Structure and pozzolanic activity of calcined coal gangue during the process of mechanical activation [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2008,24(2):326-329.
- [4] 李冬,尹国杰.改性煤矸石吸附亚甲基蓝的研究[J].非金属矿,2008,31(4):59-61.
- [5] 秦华.矸石基吸附剂的研制及其吸附性能研究[J].矿业研究与开发,2005,25(2):43-45.
- [6] 李松,万洁.煤矸石自燃机理及其防治技术研究[J].环境科学与技术,2005,28(2):82-84.
- [7] 郭彦霞,张圆圆,程芳琴.煤矸石综合利用的产业化及其展望[J].化工学报,2014,65(7):2443-2453
- [8] 李慧如,何玉凤,李芙蓉,等.黄原酸化膨润土对甲基橙的吸附性能研究[J].化工新型材料,2013,41(1):70-72.
- [9] 罗钰言.中国染料工业科技开发现状与发展对策[J].精细化工,1996,13(6):6-9.
- [10] 周云龙,胡志彪,丁荫祥,等.竹炭对甲基橙溶液吸附行为的研究[J].材料导报,2009,23(1):36-39.
- [11] 曹春艳.改性膨润土处理甲基橙染料废水的研究[J].精细石油化工进展,2009,10(1):53-55.
- [12] 陈玉,郑时旺.改性膨润土对废水中甲基橙的吸附性能研究[J].河南农业科学,2014,43(1):83-86.
- [13] 李冬,王小庆.改性煤矸石吸附剂研究[J].非金属矿,2006,29(3):13-15.
- [14] 沈婷婷,胡煜超,朱华跃,等.磁性壳聚糖/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合膜吸附甲基橙性能研究[J].印染助剂,2012,29(1):27-31.
- [15] Lulu Fan, Chuannan Luo. Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide Composite as effective adsorbents toward methylene blue[J]. Bioresource Technology,2012,(114):703-706. ■