

doi: 10.3969/j.issn.1673-2340.2019.03.008

引文格式: 秦娟, 汤若文, 刘蔚, 等. 具有pH自调节能力的陶粒在污水除铜中的应用[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2019, 18(3): 47-51.

## 具有pH自调节能力的陶粒在污水除铜中的应用

秦娟, 汤若文, 刘蔚, 吴妤婕, 李姝璇, 农正杰

(南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226019)

**摘要:** 重金属污水对生态环境和人类健康构成了严重威胁, 其中含铜污水因污染严重、回收价值高而受到重视。以造纸白泥和粉煤灰为主要原料, 经高温固相反应制备具有pH自调节能力的陶粒, 将其作为吸附剂用于含铜污水的处理。采用静态吸附法及单因素变量法, 分析原料配比、 $\text{Cu}^{2+}$ 初始质量浓度、吸附时间、初始pH对吸附效果的影响; 结合XRD、SEM及EDS探究陶粒的除铜机制。结果表明: 陶粒的主要矿物相为钙长石、钙铝黄长石和硅灰石; 在水溶液中部分矿物相发生非全等水解, 从而自主释放 $\text{OH}^-$ 形成碱性氛围; 在污水除铜时,  $\text{Cu}^{2+}$ 形成氢氧化物沉淀并被陶粒吸附。当初始 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液为20 mg/L、陶粒投加量为4 g/200 mL时, 含铜污水经静态吸附10 h后, 剩余 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度为0.36 mg/L,  $\text{Cu}^{2+}$ 去除率达98.2%, 吸附容量达0.998 6 mg/g。除铜后污水符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级标准0.5 mg/L。

**关键词:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; 污水; 陶粒; 静态吸附; pH自调节

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2019)03-0047-05

## Application of Ceramsites with pH Self-adjustment Ability as Adsorbent for Removal of Copper

QIN Juan, TANG Ruowen, LIU Wei, WU Yujie, LI Shuxuan, NONG Zhengjie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Wastewater containing heavy metals has posed serious threat to the environment and human health. Because of its heavy pollution and recycling value, wastewater with copper has aroused great attention. Ceramsites with pH self-adjustment ability are used to adsorb copper from aqueous solution. The ceramsites are prepared by high temperature solid state reaction method, with lime mud and fly ash as main raw materials. Variables such as initial concentration, contact time and initial pH are evaluated by static adsorption method. The removal mechanism is explored by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The crystalline phases of ceramsites are anorthite, gehlenite and wollastonite. In aqueous solution, partial phases are heterogeneous hydrolyzed, which brought  $\text{OH}^-$  releasing to form alkaline environment. In adsorption process, copper ions are formed hydroxide precipitation and subsequently adsorbed onto the surface of ceramsites. When the initial concentration and dosage are 20 mg/L and 4 g/200 mL respectively, the removal process is equilibrated at 10 h with a removal rate of 98.2% and an adsorption capacity of 0.998 6 mg/g. The result has met the primary standard of 0.5 mg/L in the integrated wastewater discharge standard (GB 8978-1996).

**Key words:** copper ion; wastewater; ceramsites; static adsorption; pH self-adjustment

收稿日期: 2019-06-28

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51802162); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20180955)

第一作者简介: 秦娟(1988—), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为材料制备和环境污染治理。E-mail: qinjuan880816@ntu.edu.cn

重金属污水大部分来自化工、染料、电镀和有色金属等行业<sup>[1-2]</sup>。含铜污水由于积累、扩散快速,持续时间长,对生态和人类健康有着严重威胁<sup>[3-5]</sup>。目前,常用的污水除铜方法有离子交换法<sup>[6]</sup>、化学沉淀法<sup>[7]</sup>、离子反渗透法<sup>[8-9]</sup>、吸附法<sup>[10]</sup>、植物法<sup>[11]</sup>、生物法<sup>[12]</sup>、电解法<sup>[13-14]</sup>。与其他除铜方法相比,吸附法具有处理效率高、成本低、二次污染少、吸附剂来源广等特点<sup>[15]</sup>。吸附法的核心是吸附剂的选择,重金属污水的吸附处理效果主要取决于吸附剂的比表面积、孔的结构特征和表面功能基团等因素。因此,制备和选择合适的吸附剂是吸附法处理重金属污水最大的挑战<sup>[15]</sup>。

前期研究<sup>[16-17]</sup>表明,利用造纸白泥和粉煤灰等原料经高温固相反应制得的陶粒,可以向水溶液中释放OH<sup>-</sup>,调节水溶液pH,即具有pH自调节能力。该陶粒原料易得,制备工艺简单,成本低,将其应用于含铜废水处理时,不需投加pH调节剂,处理工艺简单,运行费用低,效果显著,符合国家节能减排政策。本实验利用陶粒的该能力进行污水吸附除铜研究,以为实际重金属污水处理提供新的吸附剂选择和工艺改进依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验用陶粒的主要原材料为造纸白泥和粉煤灰,添加剂为木屑和高岭土,配比见表1。造纸白泥取自江苏省新大纸业有限公司,粉煤灰取自南京某热电厂。原材料经搅拌、成球、自然养护和煅烧制得,煅烧制度为1 050 °C保温2 h。

表1 陶粒的原料配比

陶粒	各组分的质量分数/%			
	造纸白泥	粉煤灰	木屑	高岭土
L50	50	40	5	5
L60	60	40	-	-

### 1.2 实验方法

采用静态吸附法并结合单因素变量法,研究不同因素对陶粒吸附除铜的影响。将陶粒(L50、L60)以4 g/200 mL的投加量放入装有不同质量浓度(5, 10, 15, 20, 30, 40 mg/L)和初始pH(2.98,

5.51, 8.47) CuSO<sub>4</sub>溶液的锥形瓶中,然后将塞紧塞子的锥形瓶放入25 °C的恒温振荡水浴箱中以120 r/min的速率水平振荡,在不同时间间隔(1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 h)下取样。水样经0.45 μm滤膜过滤,滤液用中国AA320N原子吸收分光光度计测定剩余Cu<sup>2+</sup>质量浓度,用美国梅特勒FE28型pH计测定pH。

根据国家标准GB/T 17431.2的规定测定陶粒的堆积密度、吸水率、筒压强度;根据国家标准GB 1966—80的规定测定陶粒的显气孔率;采用德国布鲁克的D8-Advance X射线衍射仪测定陶粒吸附前后的物相;采用荷兰FEI的Quanta 200扫描电镜分析陶粒吸附前后的微观形貌变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度和陶粒的影响

图1是陶粒L50和L60分别在不同初始质量浓度(5, 10, 15, 20, 30, 40 mg/L)的CuSO<sub>4</sub>溶液中,静态吸附10 h后的去除率和相应的吸附容量。投加陶粒L50的实验组,随着Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度的增加,去除率迅速下降,陶粒L50的吸附容量呈先增加后平稳的趋势;当Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度为20 mg/L时,去除率已降至30.7%,吸附容量为0.307 0 mg/g。而投加陶粒L60的实验组,在5~20 mg/L Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度范围内,去除率基本保持100%,吸附容量迅速增加;初始质量浓度继续增加,去除率下降,吸附容量基本保持平衡;当Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度为40 mg/L时,去除率降至49.93%,吸附容量为0.998 6 mg/g。因此,陶粒L60对Cu<sup>2+</sup>的吸附效果要明显优于L50,且对于4 g/200 mL的投加量,20 mg/L可以视为陶粒L60的转折初始质量浓度。

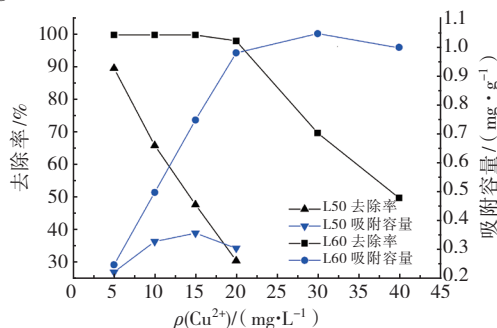


图1 不同陶粒对Cu<sup>2+</sup>的去除率和吸附容量随Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度的变化

Fig.1 Removal rate and adsorption capacity of Cu<sup>2+</sup> solutions with different concentrations and ceramsites

图2是与图1相对应的溶液在吸附前后的pH变化。投加陶粒前,溶液的初始pH基本在5.49~5.99之间,投加陶粒并吸附除铜10 h后,溶液pH显著升高,并随 $\text{Cu}^{2+}$ 初始质量浓度升高呈先下降后平稳的趋势。投加陶粒L60的溶液pH明显高于投加陶粒L50的,且下降趋势相对较缓。由前期研究<sup>[16]</sup>可知,陶粒L50和L60可以自主向水溶液中释放 $\text{OH}^-$ ,使溶液形成碱性氛围,即具有pH自调节能力, $\text{Cu}^{2+}$ 则反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀并被陶粒粗糙表面吸附,从而达到除铜的目的。结合图1和图2可以发现,当初始 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度为5~20 mg/L时,投加陶粒L60的溶液最终pH在7.93以上,仍保持碱性氛围, $\text{Cu}^{2+}$ 去除率维持在98.2%以上,除铜效果显著;当初始 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度为30, 40 mg/L时,溶液最终pH已低于6,呈弱酸性, $\text{Cu}^{2+}$ 去除率也随之迅速降低。因此,虽然两种陶粒都具有一定的除铜效果,但L60的效果更好,后期实验选择陶粒L60进行其他因素的研究。

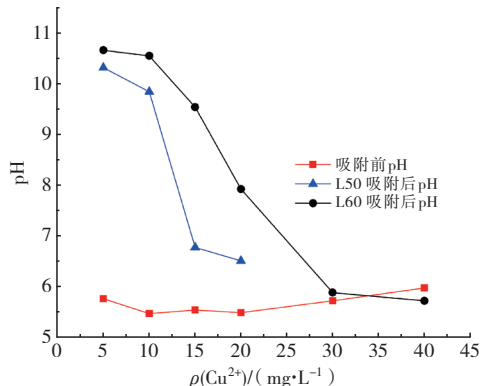


图2 溶液pH随 $\text{Cu}^{2+}$ 初始质量浓度和陶粒的变化

Fig.2 pH of  $\text{Cu}^{2+}$  solutions with different concentrations and ceramics

## 2.2 不同吸附时间的影响

图3是陶粒L60以4 g/200 mL的投加量投入20 mg/L的 $\text{CuSO}_4$ 溶液后,在1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 h的时间间隔下测定的 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率和溶液pH。其中,对照pH是在相同条件下,将去离子水替代 $\text{CuSO}_4$ 溶液后测得的数据。可见,陶粒L60可以自主将水溶液pH调节至10.8左右,即具有pH自调节能力。在吸附除铜时,随着时间延长,去除率呈现先缓慢增加后迅速增加最终稳定的趋势,溶液pH在吸附后期不断上升,最终达到平衡状态。溶液pH的变化稍滞后于去除率。在吸附初期,陶粒缓慢释

放的 $\text{OH}^-$ 迅速与溶液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 结合,生成沉淀并吸附于陶粒表面,去除率迅速升高,而溶液pH并未得到明显调节。随着反应时间的延长,陶粒释放出更多的 $\text{OH}^-$ ,与 $\text{Cu}^{2+}$ 结合之后仍有较多游离态 $\text{OH}^-$ 存在,此时可明显调节溶液pH至碱性,并使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀稳定存在而被吸附去除。将图3中的对照pH和吸附后pH对比,可以发现陶粒吸附除铜大量利用了陶粒释放出的 $\text{OH}^-$ ,除铜效果与 $\text{OH}^-$ 浓度有一定的依赖关系。去除率在8 h左右达到平衡,维持在98.2%左右,溶液pH在10 h左右达到平衡,维持在7.93左右。平衡后,剩余 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度为0.36 mg/L,低于国家《污水排放综合标准》(GB 8978—1996)中的最高允许排放限值0.5 mg/L。

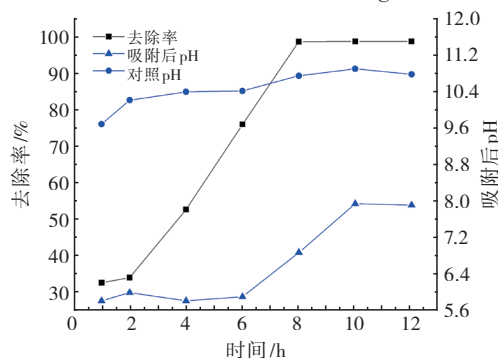


图3  $\text{Cu}^{2+}$ 去除率和溶液pH随吸附时间的变化

Fig.3 Removal rate and pH of  $\text{Cu}^{2+}$  solution at different time

## 2.3 不同初始pH的影响

表2是陶粒L60以4 g/200 mL的投加量分别投入初始pH为2.98, 5.51, 8.47的20 mg/L $\text{CuSO}_4$ 溶液中,吸附10 h后的去除率和最终溶液pH。不同初始pH模拟的是接近酸性、中性和碱性的条件。从表2中可以看出,随着初始pH的增大,最终pH和 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率都不断增大。在中性和碱性条件下,剩余 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度分别为0.36和0.14 mg/L,去除率都达到98%以上,且符合国家污水综合排放标准。由于陶粒具有pH自调节能力,在处理实际含铜污水时无需添加pH调节剂即可形成碱性氛围,简化了工艺过程,降低了运行成本。

表2  $\text{Cu}^{2+}$ 去除率和溶液pH随不同初始pH的变化

Tab.2 Removal rate and pH of  $\text{Cu}^{2+}$  solutions with different initial pH

序号	吸附前pH	吸附后pH	去除率/%
1	2.98	5.05	47.9
2	5.51	7.93	98.2
3	8.47	10.57	99.3

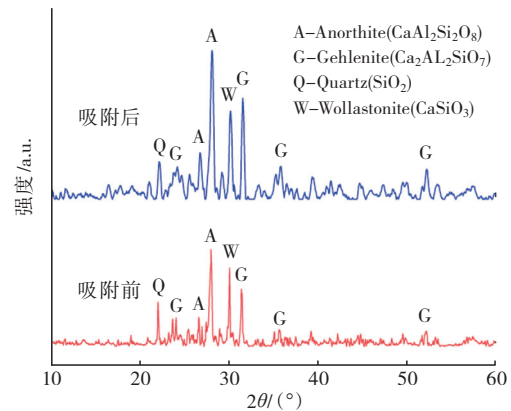
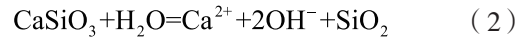
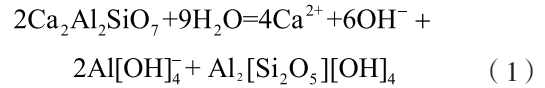
### 2.4 陶粒的再生除铜

将吸附饱和后的陶粒L60在25℃的去离子水中以120 r/min的速率振荡30 min,然后于105℃下烘至绝干,得到再生陶粒。采用静态吸附法,设定Cu<sup>2+</sup>初始质量浓度为20 mg/L,陶粒投加量为4 g/200 mL,水浴温度为25℃,反应时间为10 h,进行再生后的吸附实验。陶粒再生一次后,Cu<sup>2+</sup>去除率为79.38%,溶液pH为7.61。陶粒再生两次后,Cu<sup>2+</sup>去除率为61.25%,溶液pH为7.31。结果表明,随着再生次数的增加,陶粒的pH自调节能力逐渐减弱,吸附除铜能力也随之降低。由此可见,陶粒有着很好的再生性能,且其吸附除铜能力与其pH自调节能力有一定的依赖关系。

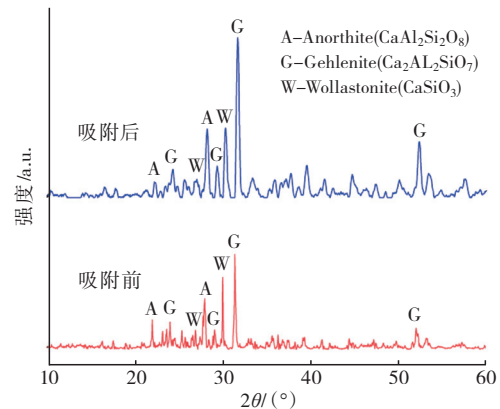
### 2.5 陶粒吸附除铜机理

图4是陶粒L50和L60吸附除铜前后的XRD图谱对比。由图4(a)可知,陶粒L50以钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)为主要矿物相,钙铝黄长石(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)、硅灰石(CaSiO<sub>3</sub>)和石英(SiO<sub>2</sub>)为次要矿物相。由图4(b)可知,陶粒L60以钙铝黄长石为主要矿物相,钙长石和硅灰石为次要矿物相。吸附除铜后,陶粒中的矿物相组成没有改变,只是衍射峰强度发生变化,可推断吸附除铜后陶粒内部的矿物相含量发生变化。由于固废原料造纸白泥和粉煤灰中含有Na、K等杂质,通过高温固相反应制备陶粒时,矿物相的晶体稳定性被减弱,在水溶液中会有部分钙铝黄长石和硅灰石晶体发生非全等水解,释放OH<sup>-</sup>,使陶粒具备pH自调节能力<sup>[16]</sup>。结合图4(a)和(b),可以发现钙铝黄长石和硅灰石衍射峰强度降低最为明显,其作为陶粒中主要水解物相,发生的反应见化学式(1)和(2),因而溶液自主形成碱性氛围。Cu<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>结合形成Cu(OH)<sub>2</sub>沉淀并被陶粒吸附,见化学式(3)。陶粒L60以钙铝黄长石为主要矿物相,可释放更多OH<sup>-</sup>。此外,钙长石的硬度和强度要高于钙铝黄长石和硅灰石,因而两种陶粒在物理性能方面也表现出一定差异。从表3可以看出,陶粒L60的筒压强度低于L50。但是,L60中造纸白泥含量高(质量分数为60%),煅烧时造纸白泥中的碳酸钙分解,产生的孔隙多,得到的吸水率和显气孔率高于L50,使其比表面积增大,吸附性能更优。陶粒吸

附除铜是化学吸附与物理吸附协同作用的结果。因此,陶粒L60表现出比L50更优的pH自调节能力和除铜效果。



(a) 陶粒L50



(b) 陶粒L60

图4 陶粒吸附除铜前后的XRD图谱

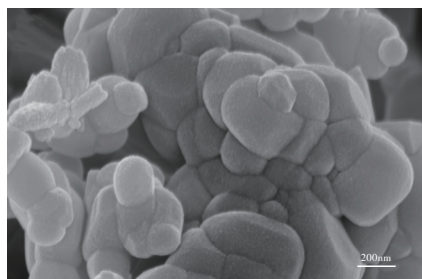
Fig.4 XRD patterns of ceramsites before and after copper adsorption

表3 陶粒的物理性质

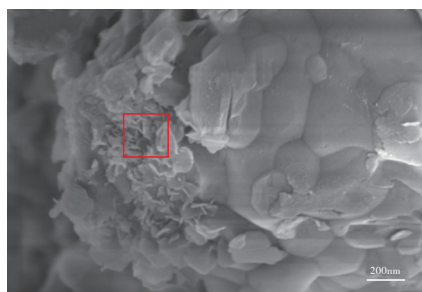
Tab.3 Physical properties of ceramsites				
陶粒	堆积密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )	吸水率/ %	显气孔率/ %	筒压强度/ MPa
L50	0.88	30.15	48.57	10.59
L60	0.72	44.44	52.02	8.98

图5是陶粒L60吸附除铜前后的微观形貌对比及能谱分析。从图5(a)可以发现,陶粒主要由柱状、立方状和板状晶粒组成,且表面较为粗糙,存在较多连通至陶粒表面的孔隙。从图5(b)

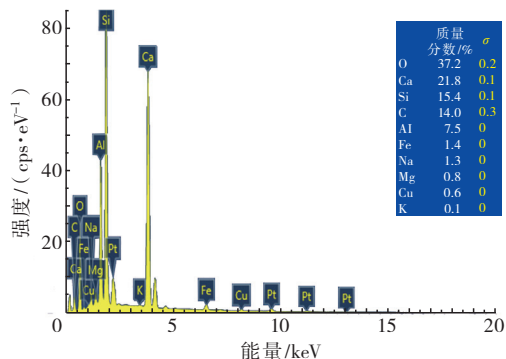
可以发现, 陶粒吸附除铜后, 表面孔隙减少并在晶体表面附着大量细小的层片状晶体, 可推断为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  晶体被陶粒表面吸附。图 5(c) 是对图 5(b) 中所选位置进行的能谱分析(EDS), 可以发现陶粒的元素组成中多了质量分数为 0.6% 的 Cu, 证明了陶粒 L60 对  $\text{Cu}^{2+}$  进行了有效吸附。



(a) 吸附前



(b) 吸附后



(c) 能谱分析

图 5 陶粒 L60 吸附除铜前后的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.5 SEM photos and EDS analysis of ceramsites L60 before and after copper adsorption

### 3 结论

通过静态吸附实验比较了陶粒 L50 和 L60 对含铜污水的处理效果, 采用单因素变量法研究了吸附时间、 $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度和 pH 对陶粒除铜的影响, 并对除铜机理进行了探究。结果表明: 陶粒主要由钙长石、钙铝黄长石和硅灰石 3 种矿物相组成, 部分物相的水解使陶粒具有 pH 自调

节能力, 可以使水溶液自主调节至碱性氛围,  $\text{Cu}^{2+}$  形成氢氧化物沉淀而被陶粒粗糙表面吸附。陶粒 L60 的吸附效果明显优于 L50, 在反应 10 h 后可以达到吸附平衡, 其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量为 0.998 6 mg/g。因此, 在采用陶粒处理污水过程中不需要添加 pH 调节剂, 可以降低运行成本, 简化工艺流程。

### 参考文献:

- [1] 窦薛楷. 浅谈铜的污染及危害[J]. 科技经济导刊, 2017(8): 126.
- [2] 彭学斌, 田林, 翟忠标, 等. 用氧化还原法脱除硫酸钴溶液中的  $\text{Mn}^{2+}$ [J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 478-481.
- [3] 陈骏. 含铜废水的处理及研究进展[J]. 化工管理, 2016(14): 249.
- [4] 袁晓乐, 张广山, 李硕, 等. 络合萃取法处理高浓度含铜废水[J]. 现代化工, 2019, 39(1): 85-88.
- [5] 孙斌.  $\text{TiO}_2$  光催化降解络合铜废水的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- [6] VIROLAINEN S, HOLOPAINEN O, MALIARIK M, et al. Minerals engineering[J]. Polymer, 2019, 132(1): 175-182.
- [7] OSMANLIOLU A E. Decontamination of radioactive wastewater by two-staged chemical precipitation[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2018, 50(6): 886-889.
- [8] CINPERI N C, OZTURK E, YIGIT N O, et al. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 223: 837-848.
- [9] 傅珠婷, 石健, 蔡萌, 等. 离子色谱-安培检测法检测饮用水中氧化物的方法分析[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2018, 17(4): 61-65.
- [10] 康逢福, 樊立静. 吸附法处理含铀废水研究进展[J]. 现代盐化工, 2018, 45(5): 95-96.
- [11] 周宁晖. 应用水生植物去除水中氮、磷及重金属的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [12] 吕伯宇, 李思凡, 商丽艳. 生物法处理工业废水的研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(3): 432-434.
- [13] LIU W P, ZHAO M Z, YIN X F. Copper-containing wastewater treatment and copper recovery by using a continuous flow microbial fuel cell[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 191(1): 012074.

(下转第 57 页)

## 参考文献:

- [1] YILGÖR İ, MCGRATH J E. Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments[J]. *Advances in Polymer Science*, 1988, 86: 1–86.
- [2] 杜斌, 陈海平, 徐海露, 等. 药用级二甲基硅油的合成研究[J]. *有机硅材料*, 2018, 32(2): 128–131.
- [3] 冯钦邦, 黄伟良, 马哲文, 等. 二甲基硅油生产工艺及其催化体系[J]. *有机硅材料*, 2015, 29(1): 27–30.
- [4] 赵建宏, 赵明星, 王留成, 等. 固体超强酸TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>催化合成二甲基硅油[J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(18): 21–24.
- [5] 付尧. 复合固体超强酸催化剂MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>的制备及其在酯化反应中的应用[J]. *化学反应工程与工艺*, 2018, 34(3): 261–267.
- [6] 李建华, 吴东辉. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>催化马来酸酐均聚反应研究[J]. *南通大学学报(自然科学版)*, 2007, 6(2): 44–46.
- [7] 赵倩. 固体超强酸SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化反应合成二甲基硅油[J]. *广东化工*, 2008, 35(12): 45–47.
- [8] BHASKAR T, REDDY K R, KUMAR C P, et al. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 211(2): 189–201.
- [9] YORI J C, PIECK C L, PARERA J M. Alkane isomerization on MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 64: 141–146.
- [10] BROWN A S C, HARGREAVES J S J, TAYLOR S H. A study of "superacidic" MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 57(3): 109–113.
- [11] SHI W, LIU H Y, REN D M, et al. Hydrothermal synthesis, characterization and catalytic properties of nanoporous MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> mixed Oxide[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2006, 22(3): 364–367.
- [12] SOHN J R, LEE S G, SHIN D C. Effect of dispersed MoO<sub>3</sub> amount on catalytic activity of NiO-ZrO<sub>2</sub> modified with MoO<sub>3</sub> for acid catalysis[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2006, 27(10): 1623–1632.
- [13] ADAMSKI A, ZAPAŁA P, JAKUBUS P, et al. Structure and surface properties of zirconia-supported molybdena obtained by slurry deposition[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(8): 993–1000.
- [14] HINO M, ARATA K. Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988(18): 1259–1260.
- [15] INDOVINA V. Supported oxides: preparation, characterization and catalytic activity of CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> and VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1/2/3): 95–109.
- [16] XU B Q, SACHTLER W M H. Isomerization of n-butane over deuterated sulfated zirconia[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 165(2): 231–240.
- [17] 范志强, 封麟先, 杨士林. 异相Ziegler-Natta催化剂的活性中心多分散性(I): 钛催化体系聚合物分子量分布的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1991, 12(12): 1681–1685.

(责任编辑: 张燕)

(上接第51页)

- [14] 张家琴, 朱晓霞. 电化学传感器及其在重金属检测中的应用[J]. *南通大学学报(自然科学版)*, 2018, 17(1): 28–38.
- [15] 何慧军. 吸附法处理废水中重金属的研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.
- [16] QIN J, CUI C, CUI X Y, et al. Preparation and characterization of ceramsite from lime mud and coal fly ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 95: 10–17.
- [17] QIN J, CUI C, CUI X Y, et al. Ca<sup>2+</sup> and OH<sup>-</sup> release of ceramsites containing anorthite and gehlenite prepared from waste lime mud[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47(9): 91–99.

(责任编辑: 张燕)