

磁性核 P 型沸石的合成及表征

曹吉林* 付 睿 刘秀伍 谭朝阳

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 为了解决实际应用中微细粉末状沸石产品与所处理溶液难以分离的问题, 采用水热法进行磁性 P 型沸石的制备研究。按照传统 P 型沸石制备的方法, 配制 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ 物质的量的比为 3:1:2.3:185 料液, 室温下先搅拌老化反应 3 h, 然后加入磁性 Fe_3O_4 在 95 °C 下静态晶化 6 h, 合成了一系列包覆 Fe_3O_4 的磁性核 P 型沸石。通过晶化过程中对固相进行 XRD、SEM、IR 及能谱表征等分析, 及对液相组成含量进行测定, 探讨了磁性核 P 型沸石的形成机理。合成的磁性核 P 型沸石显示良好超顺磁特性, 并具有很好的磁稳定性, 其磁化率随所包覆 Fe_3O_4 量的增加而增大, 钙、镁离子离子交换吸附性能随包覆 Fe_3O_4 量的增加而有小幅下降, 但是仍保持了较高的值。四氧化三铁质量含量为 0.176 3% 的磁性 P 型沸石, 其钙镁离子的交换吸附量分别为 315.6 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 86.94 mg $\text{MgCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: P 型沸石; 磁性; 四氧化三铁; 包覆; 吸附

中图分类号: O613.72; O614.81+1; TQ424.25

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2065-07

Synthesis and Characterization of P Zeolite with Fe_3O_4 Core

CAO Ji-Lin* FU Rui LIU Xiu-Wu TAN Zhao-Yang

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract: In order to solve the difficult problem of powder zeolite separation from solution disposed, study on the synthesis of magnetic P zeolite by hydrothermal method was carried out. According to the conventional methods for P zeolite preparation, the used molar ratio of $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ was 3:1:2:185, the mixture was vigorously stirred with a stirrer and aged for 3 h at room temperature. Then magnetic Fe_3O_4 particles were added and the reaction mixture was crystallized for 6 h at 95 °C, followed by separating, washing and drying. Finally, a series of magnetic P zeolites with Fe_3O_4 core were obtained. In the crystallization process, the products were characterized by XRD, SEM, IR, magnetic susceptibility, TG and ion exchange capacity, and the compositions of the solution was also determined. The mechanism of magnetic P zeolite synthesis is suggested. The P zeolite with Fe_3O_4 core showed a characteristic of superparamagnetism and magnetic stability. The magnetic susceptibility is increased with the Fe_3O_4 amount coated by P zeolite increasing. Compared with the pure P zeolite, the adsorption capability of Ca^{2+} , Mg^{2+} on the synthesized magnetic P zeolite decreases slightly, but still maintains at relatively high level. For the magnetic P zeolite with Fe_3O_4 content 0.176 3% (wt), the exchange amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} is 315.6 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ and 86.94 mg $\text{MgCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: P zeolite; magnetism; magnetite; adsorption; coating

沸石分子筛是一种多孔无机铝硅酸盐结晶材料, 具有优良的吸附性能、离子交换性能、热稳定性

能和催化性能, 常被作为催化剂材料、吸附剂、离子交换剂和各种新型功能材料, 广泛应用于日化、石

收稿日期: 2007-08-04。收修改稿日期: 2007-10-17。

国家自然科学基金(No.204760211)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: caojilin@hebut.edu.cn

第一作者: 曹吉林, 男, 42 岁, 教授; 研究方向: 精细无机化学品合成及新工艺开发。

化、精细化工及环境保护等诸多领域^[1],特别是沸石离子交换法提取海水中的钾资源受到了人们的高度重视^[2]。目前,沸石分子筛的主要合成方法有水热法、微波法和蒸气相法等^[3],但无论采用那种合成方法,制备的分子筛产品都是极细粉末状产品,一般只有几微米。细小粉末状的沸石分子筛晶体虽然具有上述良好的性能,但是在工业中使用极不方便,因此必须将其制备成具有一定形状和尺寸的聚集体,一般是沸石分子筛粉末中加入 20%~60%的黏结剂^[4],制成具有一定强度和形状的颗粒,可是由于黏结剂的加入会相应降低沸石分子筛前述的各种性能,这是目前沸石分子筛应用中存在的矛盾性问题。

为了解决微细粉末状沸石产品应用中与所处理溶液难以分离的问题,除了使用成型沸石外,浮选法也能从溶液中分离出负载吸附物的微细沸石,然而在此过程中必须加浮选剂,会造成二次污染。近年来,磁性载体法^[5,6]在生物细胞分离、废水处理、燃煤脱硫和矿物加工等过程得到了广泛的应用。磁性沸石的合成也有报道,Horikawa 等^[7]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^[8]、Oliveira^[9]、Feng^[10]等进行了合成的沸石直接与磁性氧化铁或氢氧化铁结合,制备磁性沸石及其脱除水溶液中重金属离子的研究,在这些研究中,由于与已合成沸石相结合的 Fe_3O_4 裸露在外面,所以极易被氧化而失去磁性。鉴于此,本工作采用水热合成法,从合成沸石的原料开始,以加入 Fe_3O_4 微粒作为品种进行磁性 P 型沸石制备的研究。

1 实验部分

1.1 化学试剂

实验所用试剂:均为分析纯,氢氧化钠、铝酸钠、硅酸钠均来自天津市化学试剂三厂;四氧化三铁来自天津市双船化学试剂厂;所用水为去离子水。

1.2 测试分析方法

以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为标准参照物,用上海复旦天欣科教仪器有限公司产 FD-TX-FM-A 型号古埃磁天平测定样品磁化率;用美国 Lakeshore 公司产 VSM-7400 振动样品磁强计测定合成样品磁滞回线;样品的 X 射线衍射(XRD)表征采用日本理学 D/Max-2500 PC X 射线衍射仪分析仪测定, $\text{Cu } K\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$;靶电压 40 kV,靶电流 200 mA,筛数计数器,分辨率 0.02° ,扫描速度为 $(2\theta)8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围在 $5^\circ \sim 90^\circ$;样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;产品红外分析采用 BrukerVector 22 红外光谱仪测定(KBr 压片);沸石中铁含量分析采用硫酸完全溶解沸石,通过用 EDTA 配位滴定法分析液相中铁的含量计算而得;碱度(以 Na_2O 计含量)的测定采用甲基橙作指示剂的酸碱滴定法, Al^{3+} 含量的分析采用 EDTA 配位滴定法,硅(SiO_2 计)含量的测定采用重量法^[11]。

1.3 产品合成方法

水热合成 P 型沸石的步骤为:陈化-晶化-过滤-洗涤-干燥。用铝酸钠、硅酸钠、氢氧化钠和水配制成 $n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 3:1:2.3:185$ 的料液 300 mL,放入 500 mL 的三口瓶内,先室温搅拌老化反应 3 h,然后加入一定量的磁性 Fe_3O_4 搅拌升温到 95°C 维持恒温,晶化一定时间后,对三口瓶中的料液进行固液分离,所得液相进行 Al^{3+} 、 SiO_2 、碱度含量分析,所得固相先用去离子水洗涤至中性,再在 60°C 下真空干燥 6 h 后,进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 结晶过程研究

2.1.1 液相组成变化

按 1.3 描述方法,配制物质的量比 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 310$ 的合成 P 型沸石料液进行晶化实验,对不同晶化时间液相中 Al^{3+} 、 SiO_2 、碱度(Na_2O)的含量进行分析,结果见图 1~图 3。

由图 1~3 可以看出随着反应时间的延长,液相中 Al^{3+} 、 SiO_2 、碱度(Na_2O)在逐渐变小,6 h 时候达到最小值,之后 7 h、8 h 时 Al^{3+} 、 SiO_2 、碱度与 6 h 时保持基本一致,这说明在合成磁性 P 型沸石过程中,

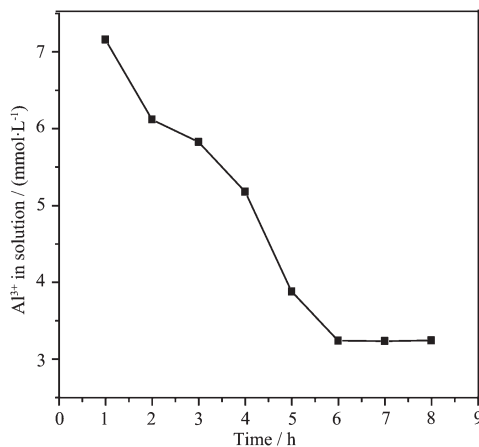
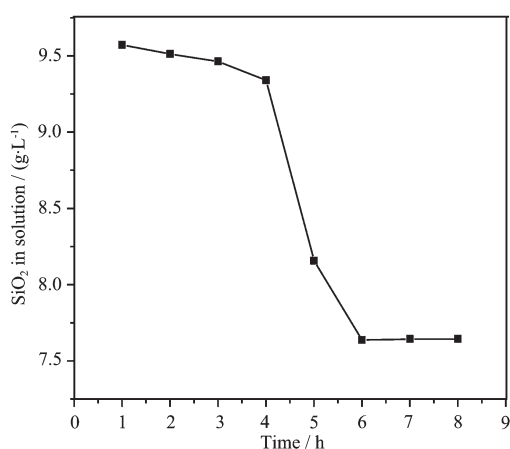
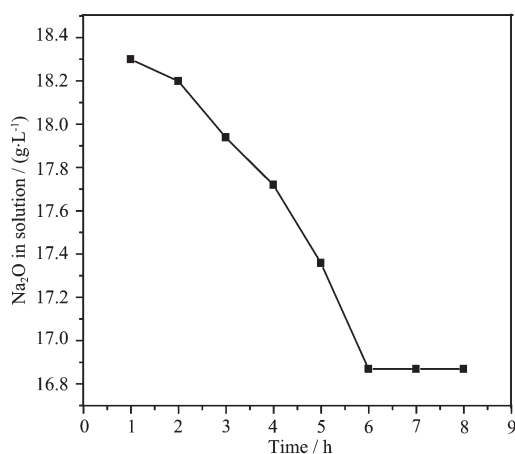


图 1 液相中 Al^{3+} 含量变化

Fig.1 Concentration of Al^{3+} in solution as a function of time

图 2 液相中 SiO₂ 计含量变化Fig.2 Concentration of SiO₂ in solution as a function of time图 3 液相中 Na₂O 计含量变化Fig.3 Concentration of Na₂O in solution as a function of time

6 h 后,液相中的 Al、Si、Na 成分不再进入固相,达到沸石分子筛合成的液固相平衡。6 h 之前,液相中 Al³⁺和 Na₂O 呈线性下降趋势,且斜率大致相同,说明 Al³⁺和 Na₂O 由液相向固相转变的速率保持不变;液相中 SiO₂ 含量在 4 h 之前减小缓慢,可能主要发生是液-固相变化,形成凝胶反应;4 h 到 6 h 时,滤液中 SiO₂ 含量降低迅速,可以推测 4 h 后沸石开始大规模结晶析出;6 h 后,液相中 Al³⁺、SiO₂、碱度含量保持不变,说明沸石合成已有液相向固相转变完成,之后所发生的是沸石分子筛固相间的变化。

2.1.2 固相组成变化

对 2.1.1 实验中不同晶化时间的固相进行如下表征分析。

(1) XRD

图 4 为含 Fe₃O₄ 体系不同晶化时间所得固相与不含 Fe₃O₄ 体系晶化 6 h 所得固相 a₀ 的 XRD 图。a₀

特征峰的 2θ 为 12.38° 、 17.64° 、 21.62° 、 28.08° 、 33.38° ,分析可知该固相为纯 P 型沸石。图 4 可以看出,含 Fe₃O₄ 体系晶化时间为 1 h 和 2 h 时,固相特征峰不明显说明处于凝胶无定形态。3 h 时在 P 型沸石特征峰位置开始出峰,4 h 到 5 h 时主要的特征峰逐渐明显,溶液逐渐由液-固相变化占主导地位向固-固相变化占主导地位转变;直到 6 h 时 5 个出峰的 2θ 位置与纯 P 型沸石特征 2θ 完全吻合,说明此时的结晶固相为 P 型沸石,并以 a₁ 表示。当晶化时间延长为 7 h 和 8 h 时,结晶固相出现了其他强度较高的特征峰,说明 P 型沸石结构发生了转变。图 4 中未发现 Fe₃O₄ 的特征峰。

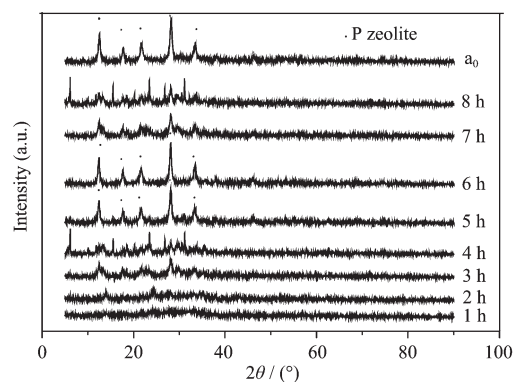


图 4 结晶固相的 XRD

Fig.4 XRD patterns of crystalline solids

以晶化 6 h 得到纯 P 型沸石为标准,来考察其它条件下产品的结晶度。从沸石分子筛结晶度与结晶时间关系的图 5 可以看出,结晶度分成上升和下降两个阶段,在晶化时间为 6 h 时,沸石分子筛达到最好的结晶状态。结合结晶过程液相中 Al³⁺、SiO₂、碱度的含量变化可知,晶化时间 6 h 以后液相成分不再向固相沸石分子筛转变,7 h 和 8 h 时的结晶度下降是由于 P 型沸石结构发生转变所致。

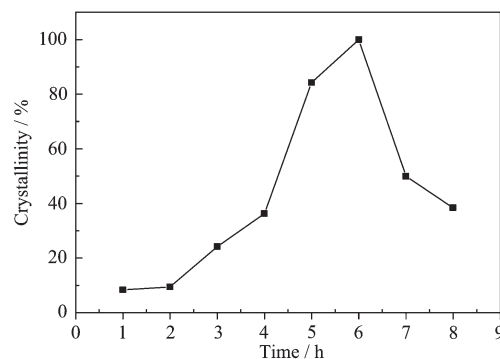


图 5 结晶度与晶化时间关系

Fig.5 Crystallinity as function of crystallization time

(2) 红外光谱

图 6 为含 Fe_3O_4 体系不同晶化时间所得固相与不含 Fe_3O_4 体系晶化 6 h 时所得固相 a_0 的红外谱图。1 h 时,在 991 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 处出现了硅铝酸钠凝胶的 Si-O 伸缩振动峰和 Si-O 或 Al-O 的弯曲振动峰^[12,13];2 h 时,又在 880 cm^{-1} 和 724 cm^{-1} 处出现的

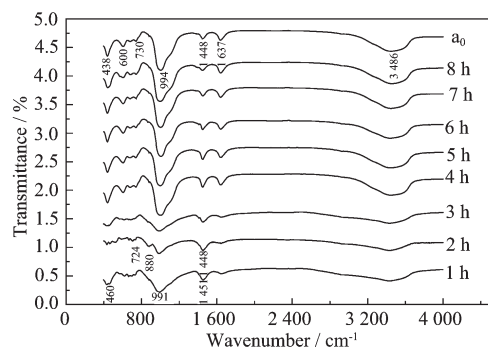


图 6 不同晶化时间固相的红外谱图

Fig.6 IR of crystalline solids at different crystallization periods

吸附峰分别为硅氧四面体和铝氧八面体中 Si-O-Si、Al-O-Si 的振动峰;3 h 时, 880 和 724 cm^{-1} 处的特征峰消失;4 h 时,出现了微弱的 P 型沸石的特征峰;5 h 以后,特征峰的位置不再发生变化,只是峰强度变大;6 h、7 h、8 h 时特征峰的位置和强度不再发生变化。沸石的晶化形成过程中 3441 cm^{-1} 、 1637 cm^{-1} 、 470 cm^{-1} 出现特征峰为固相结合水的特征峰。由此可见,晶化过程是先转变为硅铝酸钠凝胶,随后硅铝酸钠凝胶再转变为 P 沸石。图 6 中未发现 Fe_3O_4 的红外特征峰。

(3) 扫描电镜

图 7 是含 Fe_3O_4 体系不同晶化时间所得固相与不含 Fe_3O_4 体系晶化 6 h 时所得固相 a_0 的扫描电镜图。观察图 7 可以发现,晶化时间为 1 h 和 2 h 时所得固相颗粒大小不均,呈不规则形状,且 2 h 时粒度要更大些;3 h 时固相呈现部分小颗粒与凝胶状物粘在一起状态,说明此时有结晶物出现;4 h 时沸石分子筛开始大面积成形,结晶固相绝大部分呈大小

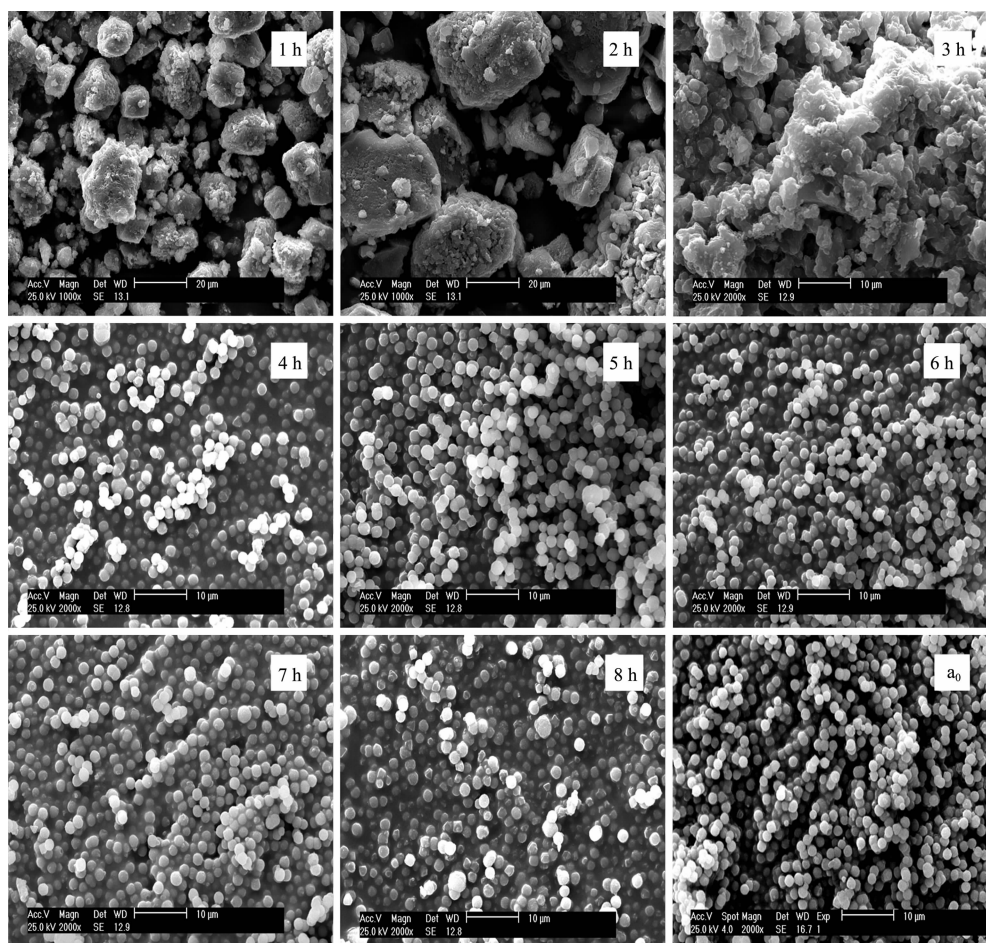


图 7 不同晶化时间固相的扫描电镜图

Fig.7 SEM images of products at different crystallization periods

为 1~3 μm ,比较均匀球形颗粒;5 h 到 6 h 时固相球形颗粒变得更加均匀和完整,6 h 时固相球形颗粒达到最小;7 h 后球形颗粒的粒度和均匀性均有所下降,由此说明固相结构开始发生转变。比较 6 h 时磁性 P 型沸石 a_1 和纯 P 型沸石 a_0 的 SEM 可知,两者形貌完全相同。

(4) 能谱分析

图 8 是含 Fe_3O_4 体系晶化不同时间所得固相的能谱分析谱图。可以看出晶化不同时间所得固相物质的表面能谱分析都没有铁元素,这说明合成 P 型沸石的料液从加入 Fe_3O_4 磁性微粒晶化开始, Fe_3O_4

微粒即被硅铝酸盐凝胶所包覆,P 型沸石是在 Fe_3O_4 颗粒表面形成结晶的。谱图中 C 是能谱分析作样用双面胶带入的成分,Au 是作样喷金带进去的元素,故 C、Au 都不属于沸石分子筛中的成分,将能谱分析的 C、Au 的含量去掉,计算得含磁性 Fe_3O_4 的 P 型沸石表面各元素的质量百分含量见表 1。

从表 1 可以看出,含磁性 Fe_3O_4 的 P 型沸石表面 O、Na、Al、Si 四元素含量与标准的纯 P 沸石有一定差异,说明在 P 沸石合成过程中加入磁性 Fe_3O_4 会影响合成沸石的表面组成。

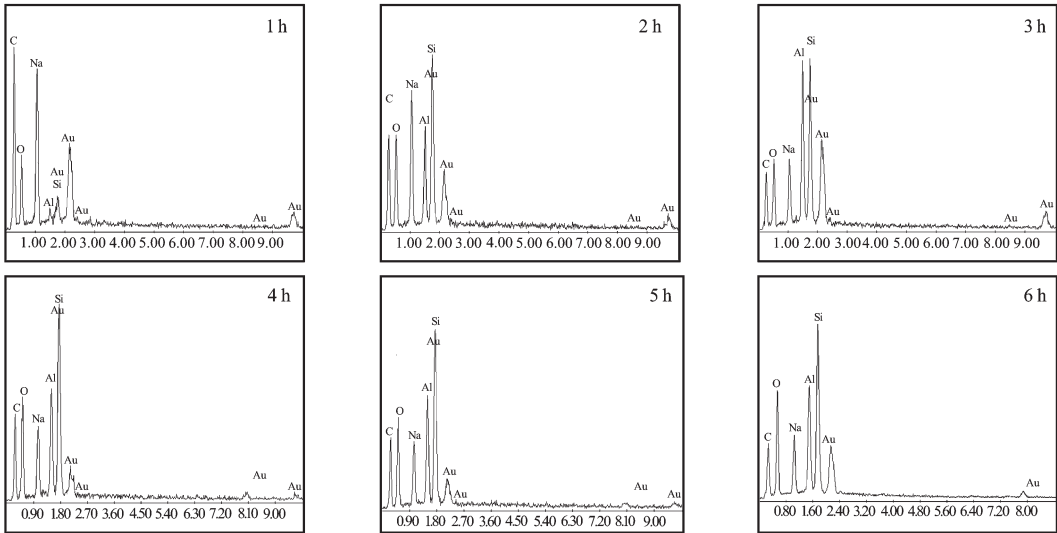


图 8 磁性核 P 型沸石分子筛的能谱
Fig.8 EDS images of magnetic P zeolite with Fe_3O_4 core

表 1 磁性 P 沸石的表面组成
Table 1 Compositions of P zeolite surface

Products	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	a_0
$w_{\text{O}}/\%$	52.50	46.96	39.12	50.27	47.47	53.92	46.97
$w_{\text{Na}}/\%$	41.48	22.98	14.47	13.17	13.62	10.32	12.73
$w_{\text{Al}}/\%$	1.83	10.63	22.38	13.02	14.21	13.34	14.57
$w_{\text{Si}}/\%$	4.19	19.43	24.03	23.54	24.70	22.42	25.73

2.2 Fe_3O_4 包覆量不同磁性核 P 型沸石表征

按照 1.3 描述的磁性 P 型沸石合成方法,配制 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 分别为 590,430,267,221 的合成 P 型沸石料液体系,晶化 6 h 后,可相应合成一系列 Fe_3O_4 质量含量为 0.083 64、0.13 12、0.228 0、0.275 5 的磁性核 P 型沸石,它们分别用 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 表示。

2.2.1 XRD 和 SEM

分析和观察合成 P 型沸石的 SEM 图 9 和 XRD 图 10,说明改变 Fe_3O_4 的加入量仍然可以合成出结

晶完整的 P 型沸石。

2.2.2 P 型沸石的磁性能

2.2.2.1 磁化率

P 型沸石的磁化率与其所包覆的 Fe_3O_4 含量关系见表 2,表 2 中也同时给出了磁性核 P 型沸石在空气中放置 30 d 后的磁化率,及将其加入到 100 mL 的自来水中充分搅拌 3 h 后,分离取出真空干燥后的磁化率。从此表可以看出,随着包覆 Fe_3O_4 含量增加,P 型沸石的磁化率也呈近似线性关系增

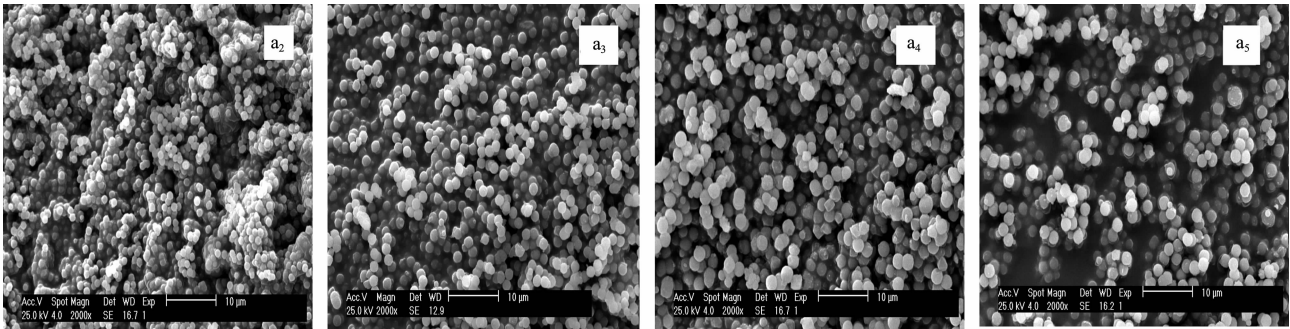


图 9 磁性核 P 沸石分子筛的扫描电镜图

Fig.9 SEM images of magnetic P zeolite with Fe₃O₄ core

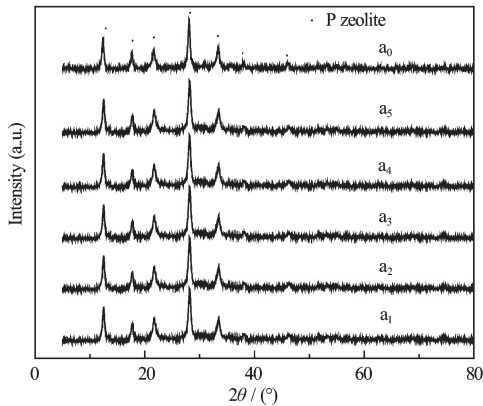


图10 不同铁含量 P 型沸石 XRD 图

Fig.10 XRD patterns of P zeolites with different Fe₃O₄ content

加;磁性核 P 型沸石合成后无论是在空气中自然放置 30 d,还是水中强烈搅拌分离重新干燥后,磁化率变化很小,这说明 Fe₃O₄ 被包覆在 P 型沸石内部后不易被氧化,所以磁性核 P 沸石磁化率很稳定。

2.2.2.2 磁滞回线

用振动磁强计测得 293 K 时 P 型沸石 a₁、a₂、a₃、a₄、a₅ 的磁滞回线见图 11 所示。这些沸石的磁化强度均随外加磁场强度 *H* 的增加而增大,在外加磁场强度足够高时趋于饱和; 如果将磁场强度逐渐降低

至零,则它们的磁化强度随之降低,趋近于零;当继续反向施加磁场,磁化强度又反向达到饱和,几乎无剩磁及磁滞现象。样品的磁滞回线大致为一重合的“S”型曲线,显示出良好的超顺磁性。P 型沸石 a₁、a₂、a₃、a₄、a₅ 的饱和磁化强度 *M* 分别为 1.855 emu · g⁻¹, 0.727 9 emu · g⁻¹, 0.973 0 emu · g⁻¹, 2.633 emu · g⁻¹, 2.886 emu · g⁻¹, 由于合成的磁性 P 型沸石具有超顺磁性,所以在没有外加磁场时,能有效地避免粒子之间的团聚。

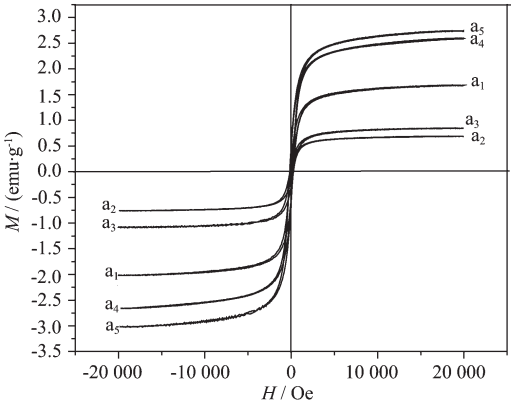


图11 磁性 P 沸石的磁滞回线

Fig.11 Hysteresis loops of magnetic P zeolite with Fe₃O₄ core

表 2 P 型沸石磁化率的稳定性

Table 2 Magnetic susceptibility stability of synthesized P zeolite

P zeolite	a ₂	a ₃	a ₁	a ₄	a ₅
<i>w</i> _{Fe₃O₄} /%	0.083 6	0.131 2	0.176 3	0.228 0	0.275 5
magnetic susceptibility <i>X_M</i> / (emu · g ⁻¹)	0.147 0	0.220 0	0.263 7	0.280 0	0.303 8
magnetic susceptibility after 30 d <i>X_M</i> / (emu · g ⁻¹)	0.148 0	0.212 0	0.264 5	0.282 0	0.303 6
magnetic susceptibility after 3 h in water <i>X_M</i> / (emu · g ⁻¹)	0.152 0	0.209 4	0.264 1	0.283 4	0.303 4

2.2.3 P 型沸石的钙镁离子交换性能

钙、镁离子交换能力的测定按照国家标准,称取 0.2 g 样品于 25 mL 0.1 mol · L⁻¹ CaCl₂(或 MgCl₂)溶液

中,35 ℃下搅拌吸附 1 h,测得 P 型沸石的钙镁离子吸附容量与其铁含量的关系见表 3。

由此表可以看出,纯 P 型沸石分子筛的 Ca²⁺、

表 3 P 型沸石 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附性能与 Fe_3O_4 含量的关系

Table 3 Relation between the Fe_3O_4 content and the adsorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} for P zeolite

P zeolite	a_0	a_2	a_3	a_1	a_4	a_5
$w_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / \%$	0	0.083 64	0.131 2	0.176 3	0.228	0.275 5
Ca^{2+} exchanging capacity / ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)	335.4	326.9	321.2	315.6	311.3	308.4
Mg^{2+} exchanging capacity / ($\text{mg MgCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)	99.45	92.53	89.77	86.94	84.64	84.00

Mg^{2+} 离子的吸附量分别为 $335.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $99.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着合成磁性核 P 型沸石中包覆的 Fe_3O_4 含量的增加, 其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的吸附量均有下降, 这是由于包覆的 Fe_3O_4 质量增大时, 使得相同质量磁性核 P 型沸石分子筛中纯分子筛的质量比下降所致, 但是磁性 P 型沸石仍保持了较高的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的吸附性能, 不会明显影响其吸附应用。

3 结 论

- (1) 采用水热合成法, 用铝酸钠、硅酸钠、氢氧化钠和水配制成 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ 物质的量的比为 3:1:2.3:185 的料液, 先室温老化反应 3 h, 然后加入一定量的磁性 Fe_3O_4 搅拌升温到 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 维持恒温, 静态晶化 6 h 后合成了一系列包覆 Fe_3O_4 的磁性 P 型沸石。通过对其晶化过程研究可知, P 型沸石是经过液相中硅铝酸盐凝胶先在磁性 Fe_3O_4 颗粒表面结晶, 然后晶化形成磁性核结构。
- (2) 磁性核 P 型沸石显示良好的超顺磁性, 具有很好的磁稳定性, 其磁化率随所包覆 Fe_3O_4 含量的增加而增大, 钙、镁离子离子交换吸附性能虽随包覆 Fe_3O_4 量的增加而有小幅下降, 但是仍保持了较高的值。

参考文献:

[1] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Molecular Sieve and Porous Materials Chemistry*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.

[2] YAN Wei(烟 伟), HUANG Xi-Ping(黄西平), ZHANG Qi

(张 琦), et al. *Haihuyan Yu Huagong*(Sea-lake Salt and Chemical Industry), **2004**, **33**(4):13~17

[3] SHEN Shao-Hua(申少华), LI Ai-Ling(李爱岭), ZHANG Shu-Gen(张术根), et al. *Guisuanyan Xuebao*(Journal of the Chinese Ceramic Society). **2003**, **31**(8):732~737.

[4] ZHANG Zhi(张 芷), FU Cong-Ren(傅聪忍). *Zeolite Catalysts and its Preparation*, CN 85100759, **1986**

[5] LIU Shou-Xin(刘守新), SUN Cheng-Lin(孙承林). *Xinxing Tan Cailiao*(New Carbon Materials), **2002**, **17**(1):45~48

[6] LIN Ben-lan(林本兰), SHEN Xiao-dong(沈晓冬), CUI Sheng(崔 升). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao*(Journal of Materials Science and Engineering), **2007**, **25**(1):88~90

[7] Horikawa Y, Ohnishi N, Hiraga K. *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* Tohoku Univ., Jpn Ed. Lausanne Switzerland; Elsevier Science S. A, **1996**.139~141

[8] Jeon C, Nah I W, Kwak J H, et al. *2005 AIChE Spring National Meeting. Conference Proceedings*, Atlanta, GA, United States Ed, New York: American Institute of Chemicals, **2005**.37

[9] Oliveira L C A, Petkowicz D I, Smaniotto A, et al. *Water Research*, **2004**, **38**(17):3699~3704

[10]Feng D, Aldrich C, Tan H. *Hydrometallurgy*, **2000**, **56** (3): 359~368

[11]GB/T223.60-1997. *The Penchloric Acid Dehydration Gravimetric Method for the Determination of Silicon Content* (高氯酸脱水重量法测定硅含量)

[12]Rocha J, Kllnowski J, Adams J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1991**, **87**(18):3091~3097

[13]LIU Xin-Mei(刘欣梅), YAN Zi-Feng(阎子峰), WANG Huai-Ping(王槐平). *Shiyou Daxue Xuebao*(Ziran Kexue Ban)(Journal of The University of Petroleum, China), **2002**, **26** (5): 94~99