

## 锰渣-赤泥吸附剂制备及其对铜( $\text{Cu}^{2+}$ )吸附性能

马时成<sup>1</sup>,梅再美<sup>1</sup>,顾汉念<sup>2</sup>,郭腾飞<sup>2,3</sup>,代杨<sup>2,3</sup>,王宁<sup>2</sup>

(1.贵州师范大学地理与环境科学学院,贵州贵阳 550025;2.中国科学院地球化学研究所,地球内部物质高温高压重点实验室;3.中国科学院大学)

**摘要:**锰渣是锰矿石生产硫酸锰过程产生的酸性过滤渣,赤泥是拜耳法生产氧化铝过程产生的碱性废渣,两种废渣排放量大,综合利用程度低。以锰渣和赤泥为原料,混合焙烧制备锰渣-赤泥吸附剂,实现了两种废渣的中和,制得的吸附剂 pH 接近中性。研究了锰渣-赤泥吸附剂对溶液中 2 价铜离子的吸附性能,为废渣的综合利用提供新途径。考察了吸附时间、溶液初始铜离子质量浓度、溶液 pH 等条件对吸附剂吸附溶液中铜离子的影响。结果表明:不同焙烧温度制得的吸附剂对铜离子的吸附平衡时间为 22 h;焙烧温度为 700 °C 制得的吸附剂(A700)对铜离子的吸附效果最好,在固液质量体积比(g/L)为 0.4:1 条件下,达到平衡时溶液中铜离子的质量浓度可从 20 mg/L 降低到 0.053 mg/L,平衡吸附量为 45.739 2 mg/g,对铜离子的吸附去除率达到 99.72%。吸附剂 A700 对铜离子的吸附符合准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。

**关键词:**锰渣;赤泥;铜离子;吸附实验

中图分类号:TQ131.21 文献标识码:A 文章编号:1006-4990(2020)03-0085-05

### Preparation of manganese residue-bauxite residue adsorbent and its adsorption capacity on $\text{Cu}^{2+}$

Ma Shicheng<sup>1</sup>, Mei Zaimei<sup>1</sup>, Gu Hannian<sup>2</sup>, Guo Tengfei<sup>2,3</sup>, Dai Yang<sup>2,3</sup>, Wang Ning<sup>2</sup>

(1.College of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2.Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences;3.University of Chinese Academy of Sciences)

**Abstract:** Manganese residue is an acidic filter residual produced in the process of producing manganese sulfate using pyrolusite, and bauxite residue (red mud) is an alkaline waste derived from Bayer process of producing alumina. Both of the two kinds of waste residues have large amounts of discharge and low comprehensive utilization rates. Manganese residue and red mud were used as raw materials to prepare adsorbents by mixing and roasting, through which the two kinds of waste residues can be neutralized and the pH of the prepared adsorbent is close to neutral. The adsorption property of the manganese residue-bauxite residue adsorbent on copper ion was studied. And a new route for comprehensive utilization of waste residues was provided. Effect of the conditions, such as adsorption time, initial mass concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution and pH of solution etc., on the  $\text{Cu}^{2+}$  in solution of adsorbent were investigated. Results showed that the adsorption equilibrium time of  $\text{Cu}^{2+}$  was 22 h by the adsorbents under different roasting temperatures. The adsorbent prepared under the roasting temperature of 700 °C (A700) presented the best capacity on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ . Under the conditions of solid-liquid mass-volume (g/L) ratio of 0.4:1, The concentration of copper ion in the solution can be reduced from 20 mg/L to 0.053 mg/L at the adsorption equilibrium, the adsorption capacity was as high as 45.739 2 mg/g and the adsorption rate on  $\text{Cu}^{2+}$  was 99.72%. The adsorption behavior of adsorbent A700 on  $\text{Cu}^{2+}$  was demonstrated following the pseudo first-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model.

**Key words:** manganese residue; bauxite residue; copper ion; adsorption experiment

锰渣是锰矿粉(碳酸锰矿或软锰矿)在酸溶液中浸出硫酸锰过程产生的酸性过滤渣,硫酸锰溶液经中和除铁后多用于电解锰,也因此锰渣常被称之为

电解锰渣。据统计,每生产 1 t 电解锰所排放的酸浸渣量为 8~9 t<sup>[1]</sup>。中国电解锰企业大都将废渣输送到堆场,筑坝湿法堆存,不仅占用土地,而且其中的氨

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903500);贵州省科学技术基金([2016]1155);贵州省科技重大专项([2016]3015)。

收稿日期:2019-09-10

作者简介:马时成(1993—),男,硕士研究生,研究方向为固体废弃物综合利用;E-mail:18856159268@163.com。

通讯作者:顾汉念,男,博士,副研究员;E-mail:guhannian@vip.gyg.ac.cn。

氮等有害物质渗透到土壤、地表水和地下水中,存在严重的环境污染<sup>[2-3]</sup>。目前,有关锰渣资源化利用已有大量的研究报道,如从锰渣中提取金属锰、用作建筑材料或路基材料等<sup>[4]</sup>。赤泥是拜耳法生产氧化铝过程产生的碱性废渣,每生产 1 t 氧化铝将产生 1.0~1.5 t 赤泥<sup>[5]</sup>。赤泥具有物质组成复杂、粒径细小、排放量大、高碱性等特征<sup>[6]</sup>,其危害主要表现在占用土地和农田,污染土壤、水体和大气,腐蚀建筑物表面等<sup>[7-8]</sup>。有报道称,将赤泥进行焙烧可用于有价金属的回收,或与其他物质混合焙烧制备陶粒<sup>[9-10]</sup>。对赤泥的吸附研究也较多,但是利用改性赤泥吸附存在一些问题,如碱性较强、吸附量低等<sup>[11-13]</sup>。

笔者以贵州地区锰矿企业排放的酸性锰渣、氧化铝企业排放的碱性赤泥为研究对象,研究分析两种废渣的基本特征,采用锰渣中和赤泥,经高温焙烧制备吸附剂。考察了锰渣-赤泥吸附剂对溶液中铜离子的吸附效果,为两种工业固体废渣的功能性应用提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

原料:锰渣(采自贵州铜仁地区某锰化工企业,为烟气还原软锰矿<sup>[3]</sup>,锰渣中不含氮);赤泥(采自贵州清镇某氧化铝企业,是由一水硬铝石型铝土矿经拜耳法过程得到的赤泥);硫酸铜(分析纯,纯度为 99.0%);硫酸(分析纯)。

仪器:BSM-220.4 型万分之一电子分析天平;HC-250T 型多功能粉碎机;THZ-82A 型水浴恒温振荡器;SX2-10-12 型实验电阻炉;101-0BS 型电热鼓风干燥箱;ST20 型便携式 pH 计。

### 1.2 吸附剂的制备

将锰渣和赤泥干燥、磨细、过筛处理,然后混匀、制粒、干燥、焙烧、磨细、过筛,得到吸附剂。考虑到吸附剂本身 pH,选用赤泥和锰渣质量比为 1:1。取吸附剂 1 g 放入 50 mL 离心管中,加水 30 mL,振荡 1 h,静置 4 h,测得 pH 为 7.49。同时制备了干燥后未经焙烧的吸附剂(编号为 A100)和不同温度焙烧(400~800 °C)的吸附剂,以温度为编号,如 700 °C 焙烧制备的吸附剂编为 A700。

### 1.3 吸附实验

通过预实验确定  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度、吸附剂添加量等参数。进行吸附实验时,选用  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度为 20 mg/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液,吸附剂与吸附溶液的质量

体积比(g/L)为 0.4:1,设置取样时间分别为 0.5、2、5、8、11、22、23 h。每个样品均进行 3 组平行实验。

确定吸附等温线实验时,配制  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度分别为 25、30、35、40、50、70、100 mg/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液,添加 0.1 g 吸附剂到 250 mL 上述不同质量浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液中,在 20 °C 条件下吸附反应 22 h,取样测试。每个样品均进行 3 组平行实验。

考察 pH 影响实验时,选用  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度为 50 mg/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液,用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 分别为 2.0、3.0、3.5、4.0、5.0、5.5。取上述不同 pH 的溶液 250 mL,添加 0.1 g 吸附剂,吸附反应 22 h,取样测试。每个样品均进行 3 组平行实验。

实验中, $\text{Cu}^{2+}$  去除效果由吸附去除率( $\eta$ )和吸附量( $q$ )来度量,分别按照下式计算:

$$\eta = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q = (\rho_0 - \rho_t) V / m \quad (2)$$

式中: $\rho_0$  为溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度,mg/L; $\rho_t$  为吸附后溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度,mg/L; $m$  为吸附剂投加量,g; $V$  为溶液体积,L。

### 1.4 样品分析

采用 Axios mAX 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定锰渣、赤泥的主要化学成分,烧失量(LOI)由样品升温至 1 000 °C 测得;使用 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)分析锰渣、赤泥的物相组成;使用 JSM-6460LV(EDAX-GENESIS)型扫描电镜(X 射线能谱仪)观察吸附剂的形貌特征及元素种类;溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度由 AAS900F 型火焰原子吸收光度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 赤泥和锰渣的基本特征

为查明原料的主要物质组成特点,分析了赤泥和锰渣的化学组成和主要物相组成。赤泥和锰渣的主要化学成分见表 1。从表 1 看出,赤泥的化学成分主要包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等;锰渣的化学成分中  $\text{SiO}_2$  占比较大(接近 44%), $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也较高(达到 23.80%)。在吸附过程中,硅质成分与氧化铁对吸附具有重要的作用,可以提高吸附性能<sup>[14]</sup>。

表 1 赤泥和锰渣的主要化学成分(质量分数) %

样品	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TFe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$
赤泥	21.84	17.75	15.97	1.64	1.52	0.04
锰渣	3.92	0.89	23.80	0.44	0.31	9.73
样品	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{TiO}_2$	LOI
赤泥	4.17	0.37	17.51	1.23	4.74	11.92
锰渣	0.15	0.68	43.92	7.45	0.18	13.21

图1为赤泥和锰渣的XRD谱图。结合锰渣的主要化学成分看出, 锰渣的主要物相是石英、针铁矿和石膏; 锰渣样品XRD谱图中未发现含锰的矿物相, 可能是因为锰的物相是非晶质。相对于锰渣XRD谱图, 赤泥XRD谱图明显要复杂, 结合化学成分大致判断出赤泥主要包含钙铝榴石、赤铁矿、云母、高岭石等。

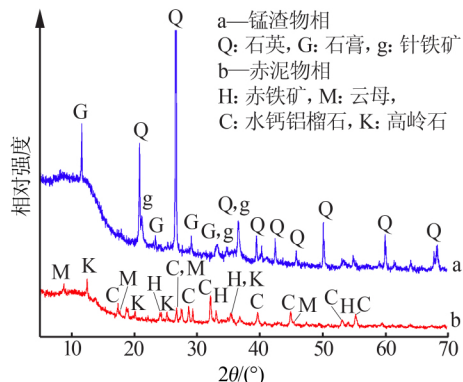


图1 赤泥和锰渣的XRD谱图

根据锰渣高硅、低钙的特性, 结合赤泥高铝、高铁的特性, 考虑以锰渣中和赤泥, 以中和赤泥的碱性, 得到锰渣-赤泥吸附剂。并研究该吸附剂对铜离子的吸附性能, 考察了不同因素对溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响。

## 2.2 吸附动力学与吸附平衡

分别对A100、A500、A600、A700、A800进行了吸附平衡实验, 结果表明A500、A600、A100在各个时间点取样的吸附浓度十分接近, 说明500℃和600℃焙烧制备的吸附剂的吸附性能未发生根本性改变, 因此实验重点讨论了A100、A700、A800的吸附平衡曲线。图2a为A100、A700、A800对 $\text{CuSO}_4$ 溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ (20 mg/L)的吸附量。由图2a看出, 各个时间点A700对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量都大于A100对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量, 说明700℃焙烧制备吸附剂的吸附性能得到了活化提高。采用A700吸附剂, 在吸附剂与溶液质量体积比(g/L)为0.4:1条件下, 达到平衡时溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的质量浓度可从20 mg/L降低到0.053 mg/L。然而吸附剂的吸附性能并非是焙烧温度越高越好, 在800℃焙烧制备吸附剂的吸附性能有所下降。由图2a还可以看出, 从吸附平衡时间上看, A100、A700、A800在最初的11 h内吸附速率较快, 之后逐渐趋于平衡, 吸附量不再有明显增加。A100、A700、A800平衡吸附量的实验测得值( $q_e$ )分别为40.807 5、45.739 2、39.836 7 mg/g。有研究表明, 赤泥陶粒对

$\text{Cu}^{2+}$ 的平衡吸附量较低, 只有7 mg/g<sup>[15]</sup>; 若赤泥直接吸附溶液中的 $\text{Cu}^{2+}$ , 吸附量最高可达90.909 mg/g<sup>[16]</sup>, 但其碱性较强。而锰渣-赤泥吸附剂, 虽然吸附量低于赤泥, 但是吸附剂的pH接近中性(7.49), 对溶液改变小。图2b为A100、A700、A800对 $\text{CuSO}_4$ 溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ (20 mg/L)的去除率。由图2b看出, 达到吸附平衡时A700对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率最高, 达到99.72%。

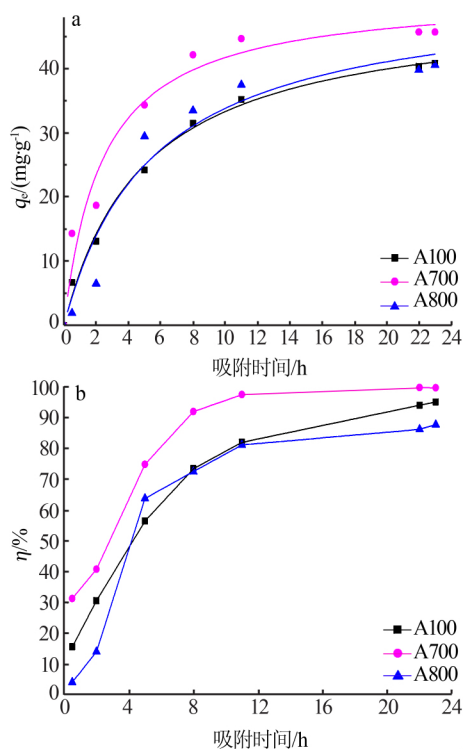


图2 不同吸附剂对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量(a)和去除率(b)

分别选用准一级和准二级模型拟合吸附平衡实验过程中的数据, 考察吸附剂的吸附动力学, 计算动力学模型的速率常数。式(3)(4)分别为准一级和准二级模型方程。

准一级动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中: $q_e$ 为实验测得的平衡吸附量, mg/g; $q_t$ 为 $t$ 时间的吸附量, mg/g; $t$ 为吸附时间, min; $k_1$ 为准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ; $k_2$ 为准二级吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

将3种吸附剂平衡吸附量的实验值( $q_e$ )和各时间点的吸附量( $q_t$ )分别代入上述动力学方程, 计算出两种方程的相关常数, 结果见表2。由表2可知, 用准一级动力学方程拟合3种吸附剂的吸附过程, 其 $R^2$ 均大于0.98, 拟合较好, 同时经过拟合得到的



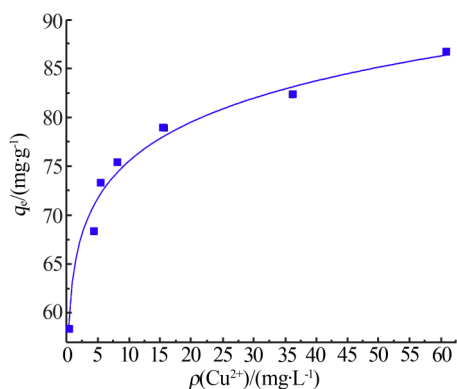
理论吸附量与实验所得的平衡吸附量更相近,理论吸附量与平衡吸附量的误差在 20% 以内。相比之下,准二级动力学方程的拟合方差  $R^2$  偏低,且理论吸附量与平衡吸附量相差较大。因此认为 A100、A700、A800 吸附剂的吸附行为更符合准一级动力学方程。

表2 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的动力学参数

样品	准一级动力学常数				准二级动力学常数		
	$q_d$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
A100	40.8075	0.0029	38.4016	0.9986	$0.82\times 10^{-4}$	47.8469	0.9616
A700	45.7392	0.0055	47.3942	0.9806	$1.17\times 10^{-4}$	54.6448	0.9588
A800	39.8367	0.0045	47.6604	0.9826	—	—	—

### 2.3 吸附等温线

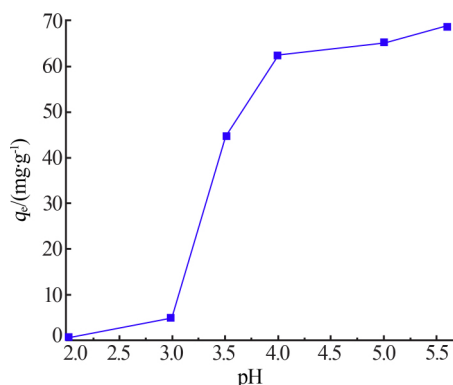
根据吸附平衡实验可以看出,A700 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最好,因此实验选用 A700 考察  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度对吸附的影响,并运用 Langmuir 等温吸附模型来分析实验数据,拟合结果见图 3。A700 对 Langmuir 方程拟合的  $R^2$  为 0.968 1,符合 Langmuir 等温吸附模型,说明  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附为单分子层吸附<sup>[17]</sup>,附着在该吸附剂表面<sup>[18]</sup>。由图 3 看出,随着  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度增加,吸附材料对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量不断增加,最终归于平衡。这可能是因为吸附剂表面的活性位点随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大而逐渐被占据直至达到吸附平衡,之后再增加  $\text{Cu}^{2+}$  浓度已不能提高吸附剂的吸附量<sup>[19]</sup>。

图3  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度对吸附量的影响

### 2.4 溶液初始 pH 对吸附的影响

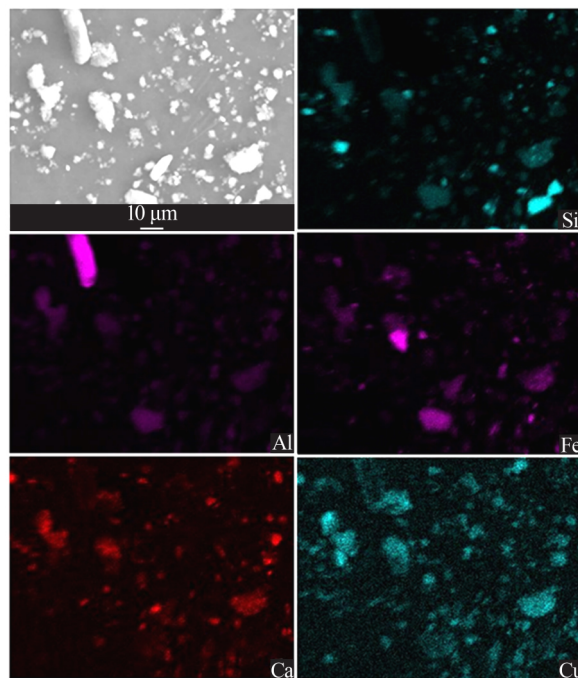
实验考察了溶液初始 pH 对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响。改变溶液初始 pH,考察初始 pH 对 A700 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,结果见图 4。由图 4 可知,吸附材料对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随着溶液初始 pH 的升高而增大。在 pH 为 2 左右时吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  几乎无吸附作用,当 pH 在 3~4 时吸附量显著增大,由 4.70 mg/g 增大到 62.55 mg/g,当 pH 超过 4 时吸附量趋于平缓。这是因为,低 pH 情况

下溶液中存在大量  $\text{H}^+$ ,与  $\text{Cu}^{2+}$  竞争吸附点位,所以吸附量相对较低;随着 pH 升高, $\text{H}^+$  浓度减小, $\text{Cu}^{2+}$  与吸附位点之间由于电荷的吸附作用吸附量有所增加<sup>[20]</sup>;当 pH 超过 5.5 时,即向硫酸铜溶液中添加碱,会形成氢氧化铜沉淀,故未进行较高 pH 影响的实验。

图4 溶液初始 pH 对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的影响

### 2.5 吸附机理讨论

对 A700 吸附铜离子后进行扫描电镜观察,并选择区域使用能谱仪进行面扫,结果见图 5。从图 5 观察,Si、Al、Fe 分布存在独立的高亮区域,表明均存在独立的物相。Ca 在吸附剂表面分布广,分散情况与 Si 有较多重叠。Cu 与 Ca 分布情况类似,在一些颗粒表面既富集 Ca 又富集 Cu。因此,Cu 的吸附可能与 Ca、Si 形成的物相有关系。这种吸附表面的现象,也与吸附剂吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程符合 Langmuir 等温吸附模型相吻合。

图5 A700 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的面扫描图

### 3 结论

1) 赤泥的化学成分主要包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等, 主要物相为钙铝榴石、赤铁矿、云母、高岭石等; 锰渣的主要成分中  $\text{SiO}_2$  占比较大(接近 44%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也较高, 锰渣的主要物相是石英、针铁矿和石膏等。

2) 一定的焙烧温度可以提高吸附剂的吸附性能。使用 700 °C 焙烧 10 min 制备的吸附剂 A700, 在吸附剂和吸附溶液的质量体积比 (g/L) 为 0.4:1 条件下, 达到平衡时溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度可从 20 mg/L 降低到 0.053 mg/L, 铜离子的去除率达到 99.72%。

3) 对吸附剂的吸附动力学和等温吸附模型研究表明: A700 对  $\text{Cu}^{2+}$  的动力学吸附符合准一级动力学方程, 平衡吸附量为 45.739 2 mg/g; A700 对 Langmuir 方程拟合的  $R^2$  为 0.968 1, 符合 Langmuir 等温吸附模型。

4) pH 为 2.0~5.5, 随 pH 升高吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量增大。在 pH 为 2 左右时吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  几乎无吸附作用, 当 pH 为 3~4 时吸附量由 4.70 mg/g 显著增大到 62.55 mg/g, 当 pH 超过 4 时吸附量趋于平缓。

#### 参考文献:

[1] 吴建锋, 宋谋胜, 徐晓虹, 等. 电解锰渣的综合利用进展与研究展望[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2645-2652.

[2] 彭秋菊, 李佳, 叶恒朋, 等. 电解锰渣中低活性硅的活化工艺研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(6): 23-26.

[3] Yang Y Q, Gu H N, Guo T F, et al. Environmental assessment of manganese sulfate residues derived from pyrolusite process[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2018, 27(7): 4883-4888.

[4] 周长波, 何捷, 孟俊利, 等. 电解锰废渣综合利用研究进展[J]. 环境科学研究, 2010, 23(8): 1044-1048.

[5] 杨永琼, 张耀, 李晓燕. 赤泥中重金属元素的浸出性与结合形态[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 227-230.

[6] Gu H N, Wang N, Liu S. Radiological restrictions of using red mud as building material additive[J]. Waste Management & Research, 2012, 30(9): 961-965.

[7] Deng B, Li G, Luo J, et al. Enrichment of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  from bauxite ore residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 331: 71-80.

[8] Liu W, Chen X, Li W, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 606-610.

[9] 赵玉莲, 刘敬, 何瑞明, 等. 赤泥还原焙烧磁选回收铁的试验研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 256-263, 268.

[10] 费欣宇, 李海燕, 罗和亿, 等. 赤泥基陶粒的制备及性能研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(5): 9-12.

[11] Guo T F, Yang H Q, Liu Q Y, et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud[J]. Water Science and Technology, 2018, 2017(2): 570-577.

[12] 朱丽, 李晔, 张猛, 等. 硝酸铈改性赤泥制备除磷吸附剂[J]. 化工环保, 2012, 32(1): 81-84.

[13] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. 中国科学院大学学报, 2018, 35(5): 617-626.

[14] 邵红, 张扬, 孙伶. 铁硅改性膨润土对废水有机污染物的吸附性能研究[J]. 辽宁化工, 2005, 34(9): 391-394.

[15] 王芳, 罗琳, 易建龙, 等. 赤泥质陶粒吸附模拟酸性废水中铜离子的行为[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2440-2446.

[16] 陆爱华. 赤泥对含铜废水的吸附性能研究[J]. 山东化工, 2017, 46(14): 178-181.

[17] 张启亮, 张咏晶, 徐艳, 等.  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  对活性污泥吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的竞争吸附影响效果研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(14): 8258-8262.

[18] 卢仪思, 王明明, 黄耕, 等. 改性赤泥处理酸性矿井废水的试验研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 15-18.

[19] Yang F, Zhang S, Li H, et al. Corn straw-derived biochar impregnated with alpha-FeOOH nanorods for highly effective copper removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 191-201.

[20] Peng S, Wang R, Yang L, et al. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 165: 61-69.