



膨润土改性和复配及在废水处理中的应用进展

王泽龙¹,李顺义¹,吴朕君²

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南郑州 450001; 2. 河南工业大学环境工程学院, 河南郑州 450001)

[摘要] 膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的优质吸附剂,在废水处理过程中有原料易得、成本低、吸附效果好等诸多优势。天然膨润土直接作为吸附剂使用存在亲水性强、吸附后固液分离困难等缺点,为改善其性能,需采用各种方法对其进行改性、复配。综述了近年来膨润土改性及膨润土复合吸附剂合成的各种方法,总结了改性膨润土及膨润土复合吸附剂在废水处理中的研究进展,旨在为确定改性膨润土及膨润土复合吸附剂今后发展方向提供思路。

[关键词] 膨润土;吸附剂;废水处理

[中图分类号] TQ424;X703

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)02-0011-08

Application development of modification and compounding of bentonite in wastewater

WANG Zelong¹, LI Shunyi¹, WU Zhenjun²

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Bentonite is a kind of high-quality adsorbent with montmorillonite as the main component. In the process of wastewater treatment, bentonite has many advantages, such as easy access to raw materials, low cost and good adsorption effect. Natural bentonite used as adsorbent directly has the disadvantages of strong hydrophilicity and difficulty in solid-liquid separation after adsorption. In order to improve its performance, natural bentonite needs to be modified and compounded by various methods. Various methods of bentonite modification and synthesis of bentonite composite adsorbent in recent years were reviewed. The research progress of modified bentonite and bentonite composite adsorbent in wastewater treatment was summarized, aiming to provide ideas for the development direction of modified bentonite and bentonite composite adsorbent in the future.

Key words: bentonite; adsorbent; wastewater treatment

膨润土,又被称为膨润岩或斑脱岩,是一种以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产,在我国分布广泛,储量巨大。常见的膨润土有钙基膨润土和钠基膨润土,其中钙基膨润土约占 70%^[1]。蒙脱石的一般结构式为 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ ^[2],其晶体结构是由 2 个硅氧四面体夹 1 个铝氧八面体组成的 2:1 型晶体结构^[3],结构见图 1。

蒙脱石晶胞形成的层状结构之间存在许多阳离子,如 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等,由于这些阳离子与

蒙脱石晶胞之间的作用不稳定,易与其他阳离子发生离子交换,故蒙脱石具有良好的离子交换性^[4-5]。此外,蒙脱石矿物含有不饱和电荷、比表面积大、层间存在水分子及具有阳离子结构,因此具有良好的吸附性、膨胀性、黏结性等特性。近年来,科研人员利用膨润土天然具备的吸附活性,将其用于吸附废水中的有色物质、无机和有机污染物及重金属离子等^[6]。

笔者系统地介绍了膨润土改性、复配的相关方

[基金项目] 河南 2012 年科技发展规划(122102310366);河南省高等学校重点科研项目计划项目(19A610002,19A150010);国家重点研发计划项目(2017YFC0212400);河南省科技厅自然科学基金项目(青年科学基金 202300410107);河南省高等学校重点科研项目(21B610005)

法及其效果,汇总了近年来改性膨润土及膨润土复合吸附剂在废水处理中的应用进展,并对将来的研究方向进行了展望。

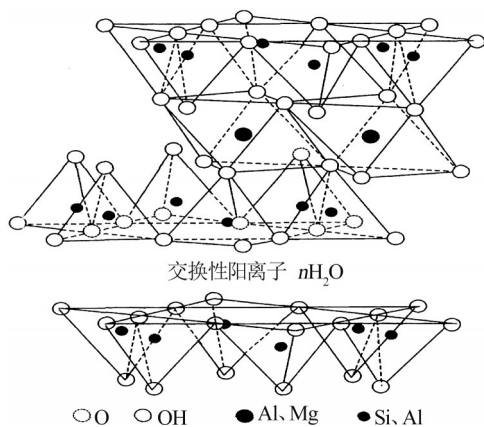


图1 蒙脱石晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of montmorillonite

1 膨润土的改性

天然膨润土具有极强的亲水性,极易与废水中的水分子结合,导致吸附完成后固液分离困难,限制其应用。改性膨润土不仅吸附性能远大于天然膨润土,同时也可以扩大其应用范围。当前膨润土的改性方式有很多,常用的方法有活化改性法、钠化改性法和添加改性剂改性法等。

1.1 活化改性法

活化改性法是通过一定方法对天然膨润土进行活化处理,增强膨润土的吸附性能。常用的活化方法有酸化活化法、焙烧活化法、无机盐活化法等。

1.1.1 酸化活化法

酸化活化法^[7]是指利用不同浓度的酸处理天然膨润土,使得膨润土层间的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子转化为可溶性盐溶出,从而削弱蒙脱石晶体层间的键能,使层间距增大,形成具有微孔网格结构及更大比表面积的多孔活性物质。常用的酸有硫酸、盐酸等。酸化法同时也可去除膨润土孔隙中的杂质,增大孔容积,有利于吸附质分子在其中扩散。因此,改性得到的酸活化膨润土具有较强的化学活性和物理吸附性。

马俊英等^[8]使用盐酸溶液对膨润土进行改性,得到盐酸改性膨润土,并将其用于吸附废水中的 Cd^{2+} 。改性膨润土吸附性能相比于天然膨润土有了明显提高,饱和吸附量达 79.18 mg/g , Cd^{2+} 去除率由

75.27% 提升至 89.44%。Xiaoying JIN 等^[9]使用腐殖酸对膨润土进行改性得到腐殖酸改性膨润土,用来吸附废水中的 Cu^{2+} 和 2,4-二氯苯酚,在 30°C 下, Cu^{2+} 和 2,4-二氯苯酚的吸附量分别为 22.40 mg/g 和 14.23 mg/g ,而未改性膨润土在 30°C 下, Cu^{2+} 和 2,4-二氯苯酚的吸附量约为 22 mg/g 和 3.4 mg/g 。由此可见,酸改性可以有效提升膨润土的吸附性能。

1.1.2 焙烧活化法

焙烧活化法^[10]是将膨润土在不同温度下焙烧进行活化改性,膨润土受热后失去层间水、结合水及孔隙中的杂质,从而增大其比表面积及孔隙率,减小因水膜和杂质产生的吸附阻力,改善吸附性能,焙烧温度选择 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 改性效果最好。高温焙烧活化改性必须严格控制焙烧温度和时间,焙烧温度过高或时间过长均易导致膨润土活性降低。

王连军等^[11]在不同温度下对膨润土进行焙烧活化,结果表明,在天然膨润土和焙烧改性膨润土中均存在卷边结构的板状体,由其构成的小孔隙为吸附水中污染物提供了通道。 450°C 下焙烧的改性膨润土比原土疏松多孔,比表面积增大 1 倍以上,而 600°C 焙烧的膨润土卷边结构消失,比表面积相比 450°C 焙烧时有所减小。膨润土比表面积数据如表 1 所示。

表 1 不同温度下的焙烧膨润土比表面积比较

Table 1 Comparison of specific surface area of calcined bentonite at different temperatures

吸附剂种类	天然膨润土	360 $^\circ\text{C}$ 焙烧膨润土	450 $^\circ\text{C}$ 焙烧膨润土	600 $^\circ\text{C}$ 焙烧膨润土
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	56.73	63.74	120.24	86.60

江旭等^[12]使用不同温度下焙烧活化的膨润土对含磷废水进行吸附研究,发现 400°C 焙烧得到的活化膨润土对废水中磷的吸附能力最强,去除率可达 70% 以上,而 400°C 以上温度焙烧得到的膨润土吸附能力反而下降。

肖丽萍等^[13]利用焙烧活化钠基膨润土吸附废水中的 Mn^{2+} ,结果表明,焙烧时间为 1.5 h 时, Mn^{2+} 去除率为 95.67%,延长焙烧时间至 2 h, Mn^{2+} 去除率下降至 90.12%。

因此,焙烧改性必须严格控制温度和时间,温度过高或时间过长均易导致膨润土活性下降。

1.1.3 盐活化法

盐活化法^[14]通常使用 Na、Mg、Al、Fe 等金属离

子的卤化物、硝酸盐等作为改性剂对膨润土进行处理,这些金属阳离子起到平衡膨润土硅氧四面体上负电荷的作用。由于这些电价低且半径大的阳离子与膨润土结构单元层之间作用力较弱,膨润土具有

良好的离子交换性能。同时,层间溶剂也使得膨润土比表面积增大,吸附性能增强。经无机盐活化得到的膨润土也可称为无机交联膨润土或柱撑膨润土。部分柱撑膨润土的改性效果如表2所示。

表2 不同柱撑膨润土的改性效果

Table 2 Modification effect of different pillared bentonite

膨润土种类	改性剂	污染物种类	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		层间距/nm		饱和吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
			改性前	改性后	改性前	改性后	
羟基铁柱撑膨润土 ^[15]	羟基铁	磷	50.2	108.3	—	—	18.45
铝柱撑膨润土 ^[16]	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	磷酸盐	399	678	—	—	11.85
钴柱撑膨润土 ^[17]	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	磷酸盐	—	109	—	—	58.83
铜/铝混合柱撑膨润土 ^[18]	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—	33	296	—	1.98	—
铈/铝混合柱撑膨润土 ^[19]	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	铈	14	241	—	2.50	—

1.2 钠化改性法

钠化改性法^[20]主要用于钙基膨润土的改性,常用的改性方法有悬液法、干混合法、湿堆放法以及湿挤压法等,常用的钠化剂有 Na_2CO_3 、 NaCl 等。改性原理是通过离子交换作用,用 Na^+ 将层间的 Ca^{2+} 置换出来,造成正电荷亏损,再由吸附在晶体外表面以及晶层之间的 Na^+ 平衡负电荷。

杨秀红等^[21]分别利用钙基膨润土和钠化改性钙基膨润土对 Cd^{2+} 进行吸附,结果表明,钙基膨润土和钠化改性钙基膨润土的饱和吸附量分别为2.96 mg/g和8.45 mg/g,钠化改性钙基膨润土对 Cd^{2+} 的吸附量远大于钙基膨润土。刘芳芳等^[22]分别使用 NaF 、 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2CO_3 作为钠化剂对钙基膨润土进行改性,结果表明, NaF 更利于反应进行,是最佳钠化剂,得到的钠化改性钙基膨润土膨胀容可达95 mL/g。D. BERRAOUAN等^[23]利用 NaCl 对膨润土进行改性,膨润土比表面积由3.9 m^2/g 提升至94.25 m^2/g ,将得到的钠化改性钙基膨润土用来吸附香芹酚,吸附量可达110 mg/g。

以上结果表明,钠化改性钙基膨润土吸附性能明显优于天然钙基膨润土。

1.3 添加改性剂改性法

添加改性剂改性法得到的改性膨润土可分为有机膨润土、交联膨润土和有机交联膨润土3种。

有机膨润土^[24-25]是以天然膨润土为原料,通过离子交换技术插入有机改性剂而制成的。常用的有机改性剂是季铵盐型的阳离子改性剂,如十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)

等,其主要的机理是季铵盐阳离子进入膨润土层间,使其层间距增大,同时改善其疏水性,从而增强了膨润土去除废水中有机污染物的能力。

交联膨润土^[26]是采用人工方法,用带正电荷的交联剂(如金属有机化合物、聚合羟基阳离子和金属氧化物等)代替蒙脱石层间可交换的阳离子,将其2:1单元层桥联撑开,形成一种二维通道(2:1单元层为“板”,交联剂为“柱”)的层柱状结构的矿物,其层间距、柱间距可根据需要调节,过程如图2所示。交联膨润土的孔径可调节且分布均匀,具有良好的吸附性能,可用于水中离子型或非离子型污染物的处理。

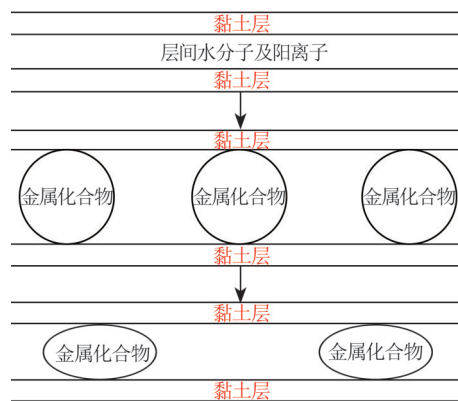


图2 交联过程示意

Fig. 2 Schematic of crosslinking process

有机交联膨润土^[27]是将碳链长度大于12的阳离子表面活性剂(如CTAB、CTAC等季铵盐)引入交联膨润土的层间进行改性,从而得到孔径更大的有机交联膨润土,进一步增强其吸附性能。

不同改性剂对膨润土的改性效果如表3所示。

表3 添加不同改性剂改性膨润土的效果
Table 3 Effect of adding different modifiers on bentonite

膨润土种类	改性剂	改性膨润土类型	污染物种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		层间距/nm		饱和 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
				改性前	改性后	改性前	改性后	
CTAB改性膨润土 ^[28]	CTAB	有机膨润土	直接黑染料	—	—	—	—	20.5
BCDMACl改性膨润土 ^[29]	十六烷基二甲基苄基氯化铵	有机膨润土	Cu^{2+} 、 Zn^{2+}	44.60	15.57	—	—	50.76、35.21
铝交联膨润土 ^[30]	AlCl_3	交联膨润土	有机氮	—	—	—	—	7.61
铁铝复合交联膨润土 ^[31]	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3	交联膨润土	磷酸盐	31.7	94.9	1.24	1.76	10.5
Fe_3O_4 /聚多巴胺复合交联膨润土 ^[32]	聚多巴胺、 Fe_3O_4	有机交联膨润土	结晶紫	55.62	27.49	—	—	1 235
CaO/CTAB复合交联膨润土 ^[33]	CaO、CTAB	有机交联膨润土	苯酚	—	—	1.44	1.95	2.78
羟基铝/OTMAC/复合交联膨润土 ^[34]	十八烷基三甲基氯化铵、 AlCl_3	有机交联膨润土	苯甲酸	10.15	71.54	1.47	2.07	22.03

由表3可见,添加改性剂对膨润土进行改性可以改变膨润土比表面积,增大层间距,从而改善膨润土吸附性能,提高其对废水中污染物的去除效果,是当前膨润土改性使用的主要方法之一。

2 膨润土的复配

目前,膨润土的改性研究已经比较成熟,但由于膨润土的主要成分蒙脱石表面是亲水性的,不利于有机物在其表面分散与吸附,且吸附后的膨润土不容易从水中分离,其在吸附领域的应用受到了一定限制^[35]。为了改善膨润土的吸附性能,许多研究人员将改性膨润土与其他吸附剂进行复配,得到了新型复合吸附剂,相较于单一的膨润土吸附剂,其在吸附效果和吸附后处理等方面都有所改善。

壳聚糖^[36-39]是一种天然高分子材料,是天然多糖甲壳素脱除部分乙酰基的产物,分子间有大量游离的氨基,具有易生物降解、生物相容性好、无毒等特性,被广泛用于食品添加剂、纺织、农业、环保、医疗等众多领域。壳聚糖能通过分子中的氨基、羟基与 Hg^+ 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子形成稳定的螯合物,因而可广泛应用于贵金属的回收、工业废水处理等领域。但壳聚糖密度较小,易漂浮于溶液表面,难以与溶液中物质广泛接触,因此其应用也有一定的限制。

当前,许多研究人员采用共沉淀法^[40]将改性膨润土与壳聚糖按照一定的质量比进行复配后得到新的复合吸附材料,与单一的改性膨润土相比,吸附效果更佳,吸附后处理难度更小。部分膨润土/壳聚糖复合吸附剂效果如表4所示。

表4 膨润土/壳聚糖复合吸附剂效果
Table 4 Effect of bentonite/chitosan composite adsorbents

膨润土复合吸附剂	复配剂	膨润土、壳聚糖质量比	污染物种类	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		层间距/nm		饱和吸附量或去除率
				改性前	改性后	改性前	改性后	
膨润土/壳聚糖复合吸附剂 ^[41]	壳聚糖	1:1	苏木染料	—	—	1.45	1.55	81.5%
CTAB膨润土/壳聚糖复合吸附剂 ^[42]	CTAB、壳聚糖	—	甲基橙	—	—	1.45	1.85	>98%
镧柱撑膨润土/壳聚糖复合吸附剂 ^[43]	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、壳聚糖	20:1	磷酸盐	16.2	54.4	—	—	23.52 mg/g
铁铝柱撑膨润土/壳聚糖复合吸附剂 ^[44]	FeSO_4 、Al粉、壳聚糖	1:1	硝酸盐	—	56.1	—	—	90%
钴柱撑膨润土/壳聚糖复合吸附剂 ^[45]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、壳聚糖	2:1	刚果红、 Cr^{6+}	91	100.5	1.35	1.39	303 mg/g、250 mg/g

将壳聚糖与膨润土进行复配,得到的膨润土/壳聚糖复合材料的吸附性能比单独使用这2种材料效果更佳,壳聚糖不仅可以插入膨润土层间增大其层间距,扩大其比表面积,而且可以作为交联剂将一些粒子负载于膨润土上,改善其功能。此类复合材料无二次污染,可再生利用,可有效降低成本,有着广阔的应用前景。

3 膨润土在废水处理中的应用

3.1 膨润土在有机废水处理中的应用

有机废水成分复杂、污染严重,对人体健康及环境的危害极大。天然膨润土具有极强的亲水性,对有机污染物处理效果欠佳,因此常采用改性膨润土对有机废水进行吸附处理。

罗秋艳等^[46]采用十六烷基二甲基苄基氯化铵

(HDBAC)和乙二胺四乙酸(EDTA)对钠基膨润土进行复合改性来吸附2,4,6-三氯苯酚,结果表明,复合改性钠基膨润土的层间距由1.486 nm增大至1.840 nm,膨润土的吸附性能明显改善,最大吸附容量为238.10 mg/g。刘香玉等^[25]采用CTAB对钙基膨润土进行改性制得有机膨润土来处理海洋溢油,改性钙基膨润土的层间距由1.54 nm增大至2.04 nm,且由亲水性转变为疏水性,饱和吸附量达到526.3 mg/g,吸油率达到59.5%。M. H. DEGHANI等^[47]制备了膨润土/壳聚糖复合材料来吸附水溶液中的腐殖酸,改性膨润土层间距由1.23 nm增大至1.95 nm,单层最大吸附容量达到91.36 mg/g,提供了一种成本较低的去废水中腐殖酸的方法。

尽管天然膨润土并不适合处理有机废水,但经过改性后得到的有机改性膨润土对有机废水有良好的处理效果。

3.2 膨润土在重金属污染废水处理中的应用

工业生产会排放含有大量重金属离子的废水,破坏环境,危害人体健康。膨润土具有良好的离子交换性能和离子交换容量,适合用于重金属废水的处理。此外,还可通过改性或其他吸附剂复配的方法使其吸附性能进一步提升。

Yonggui CHEN等^[48]制备了聚丙烯酸钠膨润土来吸附酸性渗滤液中的 Pb^{2+} ,结果表明,聚丙烯酸钠膜可以将膨润土包裹,保护膨润土不受阳离子交换反应的影响,每100 g聚丙烯酸钠膨润土对 Pb^{2+} 吸附量达到72.89 mmol,改性提升效果显著。黄春桃等^[49]利用羧甲基壳聚糖与膨润土复配得到复合吸附剂并研究其对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附性能,复合吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附很快达到平衡, Cu^{2+} 需要30 min、 Cr^{3+} 需要180 min才能达到吸附平衡状态。吸附剂对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的饱和吸附量分别为79.56、114.54、83.42 mg/g。

天然膨润土呈负电性,具备一定的重金属离子吸附能力,改性或复配后效果更佳,可以减少吸附剂用量,节约处理成本。

3.3 膨润土在印染废水处理中的应用

印染废水具有水量巨大、成分复杂、有机污染物含量高、水质变化大等特点,往往含有大量染料,处理十分困难。吸附法^[50]是处理印染废水最经济、高效的方法之一,研究人员通过改性或复配方法提高

膨润土的吸附性能,研制出一系列高效吸附脱色剂。

孙志勇等^[51]采用CTAB和壳聚糖复合改性膨润土吸附活性红X-3B,结果表明,复合改性膨润土层间距由1.245 nm增大至1.718 nm,对100 mg/L的活性红X-3B模拟废水的去除率可达99.15%,吸附剂经NaOH溶液浸泡再生6次后去除率仍在60%以上,可循环利用。Lujie ZHANG等^[52]制备了交联季铵化壳聚糖/膨润土复合材料用于去除废水中氨基黑10B,在25 °C和自然pH条件下,最大单层吸附容量为990.1 mg/g,且吸附剂经NaOH溶液浸泡再生5次后,吸附量下降不大,可循环利用,成本降低。

截至目前的研究成果表明,改性膨润土或复配得到的膨润土复合吸附剂有更大的层间距,吸附性能提升显著,对有机物、重金属等污染物的去除能力明显增强,拓宽了膨润土在废水处理方面的应用范围,降低了吸附法处理废水的成本。但目前的研究成果多是基于模拟废水,并未使用实际的组成成分更复杂的工业废水,因此还远未达到工业应用的水平,后面还有大量的实际应用研究工作需要开展。

4 结语和展望

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的矿物,具有良好的吸附性能和离子交换性能,是一种低成本、易再生的废水处理吸附剂,被广泛用于废水处理。研究人员通过物理、化学等方法改性得到的改性膨润土吸附性能远大于天然膨润土本身,同时可以扩大其应用范围。

目前对于膨润土的改性研究已经比较成熟,可以制得各种吸附性能良好的改性膨润土。膨润土作为环保用吸附剂仍然存在的问题以及今后的研究方向主要有以下几点:

(1)膨润土粉末吸附剂固液分离困难,前人制备的成型吸附剂吸附效果不佳,需要探索新的制备工艺以提高成型吸附剂的吸附效果,便于其广泛使用。

(2)目前对于膨润土改性的研究已较为成熟,但对于膨润土与其他吸附材料的复配研究较少,今后可加强膨润土与其他环境友好型吸附剂的复配方面的研究,如水滑石类插层材料等,寻求制备成本更低、吸附效果更佳的复合吸附剂。

(3)目前对于吸附后的膨润土再生和循环利用技术的研究较少,多是采用传统的高温煅烧或酸碱

洗涤,应用范围有限。高效的再生技术对降低废水处理成本、提高资源利用价值、实现可持续发展具有重要意义。因此,需要探寻新型脱附技术,增强膨润土吸附剂的实用性。

参考文献

- [1] 彭杨伟,孙燕. 国内外膨润土的资源特点及市场现状[J]. 金属矿山, 2012(4): 95-99.
PENG Yangwei, SUN Yan. Resources characteristics and market situation of bentonites at home and abroad[J]. Metal Mine, 2012(4): 95-99.
- [2] 苗毅恒,曹亦俊,彭伟军,等. 膨润土基复合材料在废水处理中的应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 56-64.
MIAO Yiheng, CAO Yijun, PENG Weijun, et al. Advances in application of bentonite-based composites in wastewater treatment[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 56-64.
- [3] 杨魁. 非平衡 2:1 型蒙脱石微观结构特征研究[J]. 四川建筑, 2008, 28(6): 198-199.
YANG Kui. Study on the microstructure characteristics of non-equilibrium 2:1 montmorillonite[J]. Sichuan Architecture, 2008, 28(6): 198-199.
- [4] 季桂娟,张培萍,姜桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 6.
JI Guijuan, ZHANG Peiping, JIANG Guilan. Bentonite processing and application[M]. 2nd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 6.
- [5] 王飞,管俊芳,刘玉芹,等. 新疆某地膨润土离子交换及膨胀性研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(1): 73-76.
WANG Fei, GUANG Junfang, LIU Yuqin, et al. Study on ion exchange and swelling properties of Xinjiang bentonite[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(1): 73-76.
- [6] 赵雪,孙轶男. 膨润土在废水处理中的应用研究进展[J]. 资源节约与环保, 2017(5): 1-2.
ZHAO Xue, SUN Yinan. Research progress in the application of bentonite in wastewater treatment[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017(5): 1-2.
- [7] 韩红青,朱岳. 膨润土改性及其应用研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(10): 5-8.
HAN Hongqing, ZHU Yue. Study on modification and application of bentonite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(10): 5-8.
- [8] 马俊英,杨静,蔺尾燕,等. 盐酸改性膨润土处理含镉废水的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 357-360.
MA Junying, YANG Jing, LIN Weiyan, et al. Study on treatment of cadmium wastewater by the acid modified bentonite[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(2): 357-360.
- [9] JIN Xiaoying, ZHENG Min, SARKAR B, et al. Characterization of bentonite modified with humic acid for the removal of Cu(II) and 2,4-dichlorophenol from aqueous solution[J]. Applied Clay Science, 2016, 134(Part 2): 89-94.
- [10] 王抚抚,陈泉水,罗太安,等. 膨润土的改性研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(4): 775-779.
WANG Fufu, CHEN Quanshui, LUO Taian, et al. Research progress of modification on bentonite[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(4): 775-779.
- [11] 王连军,黄中华,刘晓东,等. 膨润土的改性研究[J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 9-11.
WANG Lianjun, HUANG Zhonghua, LIU Xiaodong, et al. Study of bentonite modification[J]. Industrial Water Treatment, 1999, 19(1): 9-11.
- [12] 江旭,刘全军,纪慧超,等. 不同改性膨润土对含磷废水的吸附试验研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(2): 20-22.
JIANG Xu, LIU Quanjun, JI Huichao, et al. Adsorption experiment of different modified bentonites on wastewater containing phosphorus[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(2): 20-22.
- [13] 肖利萍,孙晓明,潘纯林,等. 焙烧颗粒膨润土的制备及其对废水中 Mn^{2+} 的吸附研究[J]. 给水排水, 2011, 47(3): 133-135.
XIAO Liping, SUN Xiaoming, PAN Chunlin, et al. Preparation of roasted granular bentonite and its adsorption of Mn^{2+} in wastewater[J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 47(3): 133-135.
- [14] 李仕友,邝应林,谢水波,等. 改性膨润土对废水中染料的吸附[J]. 工业水处理, 2012, 32(8): 5-8.
LI Shiyou, KUANG Yinglin, XIE Shuibao, et al. Adsorption effect of modified bentonite on the dyes in wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(8): 5-8.
- [15] 曹春艳,赵莹莹. 羟基铁柱撑膨润土处理含磷废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(4): 164-167.
CAO Chunyan, ZHAO Yingying. Disposal of phosphorus wastewater by hydroxyl Fe pillared bentonite[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(4): 164-167.
- [16] KUMARARAJA P, SUVANA S, SARASWATHY R, et al. Mitigation of eutrophication through phosphate removal by aluminium pillared bentonite from aquaculture discharge water[J]. Ocean & Coastal Management, 2019, 182: 104951.
- [17] MAHADEVAN H, KRISHNAN A, PILLAI R R, et al. Stirring-ageing technique to develop zirconium - pillared bentonite clay along with its surface profiling using various spectroscopic techniques[J]. Research on Chemical Intermediates, 2020, 46(1): 639-660.
- [18] RAVARI M H, SARRAFI A, TAHMOORESI M. Synthesizing and characterizing the mixed Al, Cu-pillared and copper doped Al - pillared bentonite for electrocatalytic reduction of CO_2 [J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2019, 31: 1-6.
- [19] LENG Yangchun, LI Quintang, TIAN Qiang, et al. (Ce-Al)-oxide pillared bentonite: A high affinity sorbent for plutonium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 352: 121-129.
- [20] 许小龙. 膨润土钠化改性和无机柱撑的研究[D]. 合肥: 合肥工

- 业大学, 2014.
- XU Xiaolong. Research on sodium-modified and inorganic pillars of bentonite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.
- [21] 杨秀红, 胡振琪, 高爱林, 等. 钠化改性膨润土对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境化学, 2004, 23(5): 506-509.
- YANG Xiuhong, HU Zhenqi, GAO Ailin, et al. Study on adsorption of Cd^{2+} with Na-modified bentonite[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(5): 506-509.
- [22] 刘芳芳, 戴亚堂, 张欢, 等. 钙基膨润土的钠化改性研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(6): 37-39.
- LIU Fangfang, DAI Yatang, ZHANG Huan, et al. Study on sodium-modification of Ca-bentonite[J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(6): 37-39.
- [23] BERRAAOUAN D, ELMIZ M, ESSIFI K, et al. Adsorption of carvacrol on modified bentonite in aqueous solutions[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 31(S1): S28-S32.
- [24] 曹春艳, 于冰, 赵莹莹. 有机改性膨润土处理含油废水的研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1382-1387.
- CAO Chunyan, YU Bing, ZHAO Yingying. Study on disposal of oily wastewater by organo-bentonite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6): 1382-1387.
- [25] 刘香玉, 孙娟, 赵朝成, 等. CTAB 改性膨润土制备及其对海洋溢油的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 68-78.
- LIU Xiangyu, SUN Juan, ZHAO Chaocheng, et al. Preparation of CTAB modified bentonites and its adsorption properties of marine oil spill[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 68-78.
- [26] 温佩, 武文洁, 赵立辉. 膨润土的改性及应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(2): 27-31.
- WEN Pei, WU Wenjie, ZHAO Lihui. Progress in modification and application of bentonite[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(2): 27-31.
- [27] 边凌涛, 张连科, 李海鹏, 等. 壳聚糖/羟基镧复合改性膨润土对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(5): 76-84.
- BIAN Lingtao, ZHANG Lianke, LI Haipeng, et al. Adsorption property on $\text{Pb}(\text{II})$ of bentonite by chitosan/hydroxy-lanthanum[J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(5): 76-84.
- [28] 李振兴, 李万鑫, 张根成, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土对直接黑染料的吸附及机理[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(1): 33-39.
- LI Zhenxing, LI Wanxin, ZHANG Gencheng, et al. Adsorption behavior and mechanism of direct black on organobentonites[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, 26(1): 33-39.
- [29] TOHDEE K, KAEWSICHAN L, ASADULLAH. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ onto cationic surfactant modified bentonite[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 2821-2828.
- [30] GU Li, XU Jinli, LÜ Lu, et al. Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite[J]. Desalination, 2011, 269(1/2/3): 206-213.
- [31] YAN Liangguo, XU Yuanyuan, YU Haiqin, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 244-250.
- [32] AIN Q U, RASHEED U, YASEEN M, et al. Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe_3O_4 -pillared bentonite composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397: 122758.
- [33] 王珊珊, 马红竹, 王静, 等. 活性白土的改性及其对苯酚废水的吸附研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 84-89.
- WANG Shanshan, MA Hongzhu, WANG Jing, et al. Preparation of modified bentonite and its adsorption for phenol[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(1): 84-89.
- [34] XIN Xiaodong, SI Wei, YAO Zhenxing, et al. Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 359(2): 499-504.
- [35] 黄春桃, 刘国光, 姚琨, 等. 壳聚糖-膨润土复合材料的研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(8): 161-164.
- HUANG Chuntao, LIU Guoguang, YAO Kun, et al. Research progress of chitosan-bentonite composites[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2012, 39(8): 161-164.
- [36] 徐然, 左华江, 唐春怡, 等. 壳聚糖类吸附材料的制备及应用研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(9): 25-29.
- XU Ran, ZUO Huajiang, TANG Chunyi, et al. Advances in preparation and application of chitosan-based adsorption materials[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(9): 25-29.
- [37] 郑怀礼, 陈笑越, 向文英, 等. 磁性壳聚糖微球吸附剂的研究进展[J]. 土木与环境工程学报, 2019, 41(1): 110-119.
- ZHENG Huaili, CHEN Xiaoyue, XIANG Wenying, et al. Literature review of magnetic chitosan microspheres adsorbents[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(1): 110-119.
- [38] PILLAI C K S, PAUL W, SHARMA C P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(7): 641-678.
- [39] 李珂珂, 段正洋, 云露, 等. 改性壳聚糖材料在含重金属废水处理中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1637-1642.
- LI Keke, DUAN Zhengyang, YUN Lu, et al. Research progress on modified chitosan materials in heavy metal waste-water treatment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(5): 1637-1642.
- [40] 施周, 刘立山, 杨秀贞, 等. 磁性壳聚糖/膨润土复合吸附剂吸附 Cu^{2+} [J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5677-5682.
- SHI Zhou, LIU Lishan, YANG Xiuzhen, et al. Adsorption of Cu^{2+} using magnetic chitosan/bentonite composite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(12): 5677-5682.
- [41] JIMTAISONG A, SARAKONSRI T. Chitosan intercalated bentonite

- as natural adsorbent matrix for water-soluble sappanwood dye[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 737-743.
- [42] 潘庆才,徐启杰,张昕,等. 活性白土/壳聚糖复合物的制备及其吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 161-163.
- PAN Qingcai, Xu Qijie, ZHANG Xin, et al. Study on the preparation and adsorption property of activated clay/chitosan composite [J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4): 161-163.
- [43] XU Xiaohui, CHENG Yu, WU Xiao, et al. La(Ⅲ)-bentonite/chitosan composite: A new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies [J]. Applied Clay Science, 2020, 190: 105547.
- [44] CHENG Houming, ZHU Qi, WANG Aiwen, et al. Composite of chitosan and bentonite cladding Fe-Al bimetal: Effective removal of nitrate and by-products from wastewater[J]. Environmental Research, 2020, 184: 109336.
- [45] ABUKHADRA M R, ADLII A, BAKRY B M. Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of congo red dye and Cr(VI) from water[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 126: 402-413.
- [46] 罗秋艳,黄正根,范文哲,等. 复合改性膨润土对2,4,6-三氯苯酚和 Pb^{2+} 的吸附行为研究[J]. 离子交换与吸附, 2019, 35(1): 20-29.
- LUO Qiuyan, HUANG Zhenggen, FAN Wenzhe, et al. Research on adsorption behavior of 2,4,6-trichlorophenol and Pb^{2+} on composite modified bentonite [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2019, 35(1): 20-29.
- [47] DEHGHANI M H, ZAREI A, MESDAGHINIA A, et al. Production and application of a treated bentonite-chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 140: 102-115.
- [48] CHEN Yonggui, LIAO Raoping, YU Chuang, et al. Sorption of Pb(Ⅱ) on sodium polyacrylate modified bentonite[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(8): 3274-3286.
- [49] 黄春桃,刘国光,姚琨,等. 羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4321-4326.
- HUANG Chuntao, LIU Guoguang, YAO Kun, et al. Adsorption of carboxymethyl chitosan-bentonite compound adsorbent for Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Cr(Ⅲ)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(12): 4321-4326.
- [50] 吴艳,罗汉金,王侯. 改性木屑对水中刚果红的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(7): 1680-1688.
- WU Yan, LUO Hanjin, WANG Hou. Adsorption properties of modified sawdust for congo red removal from wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(7): 1680-1688.
- [51] 孙志勇,严彪,王爱民,等. 壳聚糖/CTAB复合改性膨润土对活性红X-3B的吸附[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 617-623.
- SUN Zhiyong, YAN Biao, WANG Aimin, et al. Adsorption of reactive red X-3B on chitosan/CTAB modified bentonite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(2): 617-623.
- [52] ZHANG Lujie, HU Pan, WANG Jing, et al. Crosslinked quaternized chitosan/bentonite composite for the removal of amino black 10B from aqueous solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93(Part A): 217-225.
-
- [作者简介] 王泽龙(1996—), 硕士。E-mail: 765966763@qq.com。
通讯作者: 吴朕君, 博士。E-mail: 13629841966@163.com。
- [收稿日期] 2021-12-03(修改稿)