

双金属柱撑蒙脱石制备及应用研究进展

主曦曦, 王力

山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590

摘要 双金属柱撑蒙脱石在吸附、催化领域具有广阔的应用前景。综述了近年来双金属柱撑蒙脱石制备过程中柱化剂制备、柱撑方法及其在催化和吸附领域的应用, 指出制备周期较长、热稳定性和水热稳定性不高、孔径分布不均等是目前双金属柱撑蒙脱石研究中存在的主要问题。今后研究中, 采用多金属柱撑, 引入稀土金属, 探究柱撑机制, 分析结构与性能的关系, 制备高性能、多功能蒙脱石材料将成为主要方向。

关键字 双金属; 柱撑蒙脱石; 吸附; 催化

中图分类号 TD985

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.010

Preparation and Application of Bi-metal Pillared Montmorillonite

ZHU Xixi, WANG Li

College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

Abstract The bi-metal pillared montmorillonite is an important type of the pillared montmorillonite. It has application prospects in both adsorption and catalysis. This paper reviews the preparation of the pillaring agent, the approach of the pillared montmorillonite as well as the application in catalysis and adsorption. The long preparation period, the unsatisfactory thermal and hydrothermal stability and the uneven distribution of pores are the major problems. In future studies, the multi-metal pillared structure or the introduction of rare earth metals, the mechanism, the relationship between structure and properties and the preparation of high-performance, multifunctional montmorillonite materials are the main subjects.

Keywords bi-metal; pillared montmorillonite; adsorption; catalysis

蒙脱石是一类由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体构成的2:1型层状硅酸盐矿物, 其结构单元层中存在具有类质同象置换性质的阳离子, 这是蒙脱石的重要特征之一, 也是蒙脱石进行柱撑改性的重要理论依据^[1]。根据柱化剂(交联剂)的不同, 柱撑蒙脱石可以分为有机柱撑蒙脱石和无机柱撑蒙脱石, 由于无机柱撑蒙脱石具有比表面积大、热稳定性和吸附性优异等特点, 使其在矿物学、材料学以及化学等领域受到广泛关注。

多核金属阳离子(keggin)是比较理想的无机柱化剂^[2], 目前用于制备柱化剂的元素很多, 而其中研究最多的当属具有较大体积和较高电荷的Al和Zr, 在碱性环境中分别可以形成 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 和 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ ^[3,4]。随着研究的不断深入以及应用要求的不断提高, 无机柱化剂已经从单一的金属离子羟基聚合物向双金属甚至多金属羟基聚合物方向发

展。近年来有关双金属柱撑蒙脱石的报道较多^[5-11], 如Al/Fe、Al/Ni、Al/Zr、Al/Cr、Fe/Cr、Zr/Ce、Cr/Ti等, 本文综述双金属柱撑蒙脱石的制备及应用的研究进展。

1 柱化剂的制备

以羟基铝形成的多核金属阳离子柱化剂是国内外研究最早也是最常见的, 主要以 $[Al_n(OH)_m \cdot 9H_2O]^{(3n-m)+}$ 形式存在^[2], 其制备工艺已趋成熟。双金属柱化剂的制备和单金属柱化剂的制备原理是相同的, 都是通过金属离子溶液加碱实现。

根据柱化剂制备过程的不同, 可以分为取代法和共聚法。取代法是在制备出单金属柱化剂的基础上加入另一种金属离子进行部分取代。首先在一种金属盐溶液中缓慢加入一定量碱(NaOH或Na₂CO₃), 调节pH, 制得羟基金属柱化剂, 然后再将一定量另一种金属盐溶液缓慢滴加到上述溶液

收稿日期: 2013-12-13; 修回日期: 2013-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276146)

作者简介: 主曦曦, 博士研究生, 研究方向为矿物材料的制备和应用, 电子信箱: zhuxixi1986@126.com; 王力(通信作者), 教授, 研究方向为矿物资源综合利用, 电子信箱: wanglisdust@126.com

引用格式: 主曦曦, 王力. 双金属柱撑蒙脱石制备及应用研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 67-70.

中进行部分取代,老化一段时间即得双金属柱化剂。共聚法是两种金属离子在水溶液中同时进行水解形成羟基聚合离子,首先将两种金属盐溶液按一定比例混合,然后加入一定量碱液,老化一段时间即得双金属柱化剂。需指出的是,制备柱化剂过程中,NaOH溶液由于碱性较强,局部容易形成沉淀,而Na₂CO₃溶液碱性较弱,可以提供一个比NaOH溶液更加温和的环境,易于金属离子水解。

研究表明,金属盐溶液加入碱液后再经过一些手段处理,将得到性能更加优异的柱化剂^[9,12]。金属离子在水热条件下水解时能显示出独特的性质,从兴顺等^[12]对水热条件下Fe³⁺、Cr³⁺的水解特性进行探索性研究,发现Fe³⁺、Cr³⁺水解时发生了特殊的变化,生成了极其稳定的聚合离子,同时pH值大

幅降低;为防止Na₂CO₃溶液一次加入量过多生成沉淀,从兴顺等^[12]提出金属离子二次水解法制备柱化剂,即将Na₂CO₃溶液分两批加入,第二次加入的Na₂CO₃溶液可以中和第一次加入Na₂CO₃后水解出的H⁺,提高溶液的pH值,使聚合离子的水解可以继续,从而生产更大的聚合离子。

2 柱撑蒙脱石的制备

蒙脱石具有很好的分散性,在水中充分水化后,层间的可交换性阳离子与溶液中的较大柱化剂离子发生交换,将蒙脱石的层间距撑大,洗涤干燥后经高温煅烧,柱化剂分解与蒙脱石层紧密结合,形成稳定的结构(图1)。

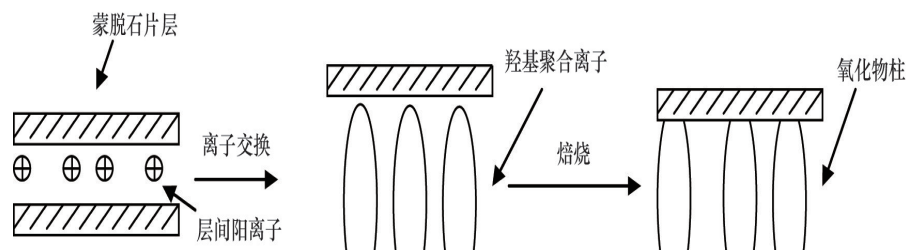


图1 柱撑蒙脱石形成示意

Fig. 1 Pillaring Process of montmorillonite

2.1 蒙脱石的预处理

自然界中存在的蒙脱石大多为钙基蒙脱石,其在水溶液中的分散性、水化性及离子交换性都不及钠基蒙脱石,所以在蒙脱石柱撑工艺中,第一步一般是先将钙基蒙脱石钠化改性,该步骤生产成本低、工艺路线长。从兴顺等^[12]首先提出钙基蒙脱石预处理工艺,首先将钙基蒙脱石浸渍24 h,用乙醇作分散剂,通过高速分散机和超声波处理进行分散,使钙基蒙脱石尽量剥离,平均粒径由5.555 μm降至0.964 μm。然后通过水热法实现钙基蒙脱石的直接柱撑,制备了层间距值为1.962 nm的Fe/Cr双金属柱撑蒙脱石,省去了钠化改型及老化等步骤,大大缩短了制备周期,节省了生产成本。

2.2 制备方法

2.2.1 离子交换法

离子交换法是制备柱撑蒙脱石的常规方法。将制备好的柱化剂离子直接与蒙脱石层间可交换阳离子进行置换,然后通过煅烧形成氧化物柱制备柱撑蒙脱石。

2.2.2 前驱体法

前驱体法也可称为预柱撑法。一些柱化剂较难与蒙脱石层间离子直接进行交换,此时将一些易通过加热分解等处理手段去除的物质,如有机物等先交换进蒙脱石层间,再将柱化剂交换或直接柱撑到蒙脱石层间,最后通过处理将预柱撑物质分解去除,即得目标柱撑蒙脱石。用于预柱撑的有机物配合物原料来源广、价格便宜。

研究Fe/Ni双金属柱撑蒙脱石时发现^[13],先用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对钙基蒙脱石进行预柱撑,其层间距最

高可达4 nm,再用Fe/Ni柱化剂柱撑,最后通过煅烧去除CTAB可以获得Fe/Ni双金属柱撑蒙脱石。CTAB在400℃可完全分解,此法制备的柱撑蒙脱石有效避免了杂质的引入。

2.2.3 模板法

目前对模板法的认识存在狭义模板法和广义模板法两个层次。狭义模板法中的“模板”是具有特定空间结构和基团的物质,最后制得的基材具有特定的“模板识别部位”。广义模板法定义比较宽泛,包括了通过“模板”与基质物种的相互作用而构筑具有“模板信息”基材的各种手段,其原理是将含有大量具有配位作用的羟基、羧基、氨基等功能基团的多齿配合物与不同金属离子配合得到复合体,然后将该复合体交换进蒙脱石层间,最后通过热分解去除有机配体,金属离子将留在蒙脱石层间达到柱撑效果。除易分解的有机物可作为模板外,无机物也可作为模板,例如将两种金属离子首先负载到二氧化硅溶胶上,再进行水解制备柱化剂,这样制备的柱撑蒙脱石热稳定性高,层间距更大。

2.2.4 浸渍法

国外已有研究将蒙脱石先进行柱撑,然后通过浸渍法将第2种甚至第3种金属负载到蒙脱石上^[14],方法为:首先通过常规方法制备Al柱撑蒙脱石,然后将Al柱撑蒙脱石浸渍到其他一种或两种金属盐溶液中,制备双金属或多金属负载蒙脱石。Salerno等^[14]在制备Al柱撑蒙脱石负载NiMo催化剂的研究中发现,浸渍方法(共浸渍和顺序浸渍)会对柱撑蒙脱石结构和性质产生影响,特别是顺序浸渍中Ni和Mo的浸渍顺序。

制备方法的优化不仅对柱撑蒙脱石的性能产生影响,还

可以简化或缩短制备工艺流程,新制备方法的探索一直是许多学者研究的方向,除上面提到的水热法制备柱撑蒙脱石,不少学者还探索了超声波合成法^[15]、微波合成法等^[16]。

3 双金属柱撑蒙脱石的应用

在材料领域,性质决定应用。蒙脱石经过柱撑后,其层间距显著增大,一般可增大0.6~3.0 nm,表面积也可增加4~9倍,层间距的差异与柱撑剂的金属种类及制备技术有关。在柱撑蒙脱石焙烧过程中,聚合羟基金属阳离子分解形成金属氧化物,同时释放出 H^+ ,释放出的 H^+ 可以进入蒙脱石结构中,蒙脱石酸性随之升高。在较低的焙烧温度下,表面酸性包括Lowis酸和Bronsted酸,随着焙烧温度升高,Lowis酸位增多,Bronsted酸位减少, H^+ 的迁移也可使蒙脱石阳离子交换容量增大^[17]。随着柱撑蒙脱石制备方面研究的不断深入,其应用领域也在不断拓宽,但双金属柱撑蒙脱石的应用还主要局限在催化领域和环保领域。

3.1 催化剂及催化剂载体

20世纪30年代,经过酸处理的蒙脱石就作为催化剂被用于石油裂化过程^[18]。传统单金属柱撑蒙脱石在石油催化裂化,尤其是重油裂化领域得到广泛应用,除此之外,还可被应用于加氢脱氢、歧化反应、酯化反应和烷基化反应等方面^[19-25]。双金属柱撑蒙脱石比单金属柱撑蒙脱石的性质更优异,其在上述领域的应用更加广泛。

煤炭液化是中国发展洁净煤技术的重要发展方向。将对煤液化具有催化效果的过渡金属系催化剂(如Fe、Co、Ni)柱撑到蒙脱石层间,与传统的铁系催化剂相比,可以提高金属氧化物的分散性,不仅可以提供酸性中心,而且具有更强的化学吸附和良好的孔结构,能表现出更好的催化性能^[26]。高剑等^[27]在研究Fe-Ti双金属共柱撑蒙脱石光催化降解苯酚时发现,该催化剂的降解率、矿化率以及铁离子的溶出率均优于单一Fe柱撑蒙脱石催化剂,经5次循环测试,催化活性仍然较高。

化石燃料燃烧过程产生的 NO_x 气体对环境的损害作用极大,它既是形成酸雨的主要物质之一,也是形成大气中光化学烟雾的重要物质和消耗 O_3 的一个重要因子。目前处理 NO_x 使用的催化剂主要是 V_2O_5/TiO_2 基催化剂,这类催化剂在有 SO_2 和 H_2O 存在时容易失去活性。研究表明,Cu-Al柱撑蒙脱石、Cu-Fe-Al柱撑蒙脱石、V-Ti柱撑蒙脱石对 NO 气体具有良好的选择性和催化活性,利用 NH_3 、CO或烃类分子将 NO 还原成 N_2 ,在上述催化剂作用下, NO 和 NH_3 反应的转化率高达90%~100%^[28,29]。

3.2 污水处理功能材料

在环境保护意识日益增强的今天,污水处理技术越来越受到重视。柱撑蒙脱石由于具有较大比表面积和良好吸附性,使其在环保领域得到广泛应用^[30]。目前,柱撑蒙脱石在废水处理方面的应用主要集中于对水中有机物的吸附以及重金属离子的吸附^[31-33]。吴平霄等^[34]在羟基金属柱撑蒙脱石吸

附苯酚的研究中发现,其吸附能力不仅取决于层间距和表面积,还与吸附剂的孔结构和表面组分有关。而对重金属离子的吸附主要靠蒙脱石表面大量存在的Si-OH基团与重金属离子产生表面络合。

不同金属柱撑的蒙脱石具有不同的吸附性,例如Fe-Ni柱撑蒙脱石经过有机改性后对造纸废水中COD、色度和浊度的去除率可分别达97.22%、95%和96.57%,对水中 Cr^{6+} 的去除率可达97%^[35]。而Fe-Al柱撑蒙脱石对有机染料或其他有机污染物吸附性能优异,能完全替代有机蒙脱石用于废水处理^[36]。

4 结论

目前金属柱撑蒙脱石存在的问题主要包括:1) 制备周期较长,钙基蒙脱石都需要钠化,工艺路线长不易实现工业化;2) 在石油裂解、煤炭液化等应用方面,其热稳定性和水热稳定性仍难以满足苛刻的工艺条件;3) 孔径分布不均是其存在的另一个重要问题,这直接关系到柱撑蒙脱石催化性能的优异,如何提高和改善柱撑蒙脱石的孔径分布是柱撑蒙脱石研究的一个重要方面。

采用双金属甚至多金属进行柱撑,或者是稀土金属的引入,可大大提高柱撑蒙脱石的热稳定性,并赋予比单一金属柱撑蒙脱石更加丰富的性能,这必将是蒙脱石应用领域重要的发展方向,也给矿物的综合利用提供了新的思路,在催化及吸附领域具有广阔的应用前景。目前,大量的研究工作还主要集中在柱化剂以及柱撑蒙脱石的制备方面,有关柱撑蒙脱石的柱撑机理、协同效应以及结构与性能的关系的研究还有待进一步加强。除此之外,随着研究的不断深入,根据性能要求制备新的高性能和多功能的蒙脱石材料,也将成为该领域今后主要的发展方向。

参考文献(References)

- [1] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 2-3.
Jiang Guilian, Zhang Peiping. Processing and application of bentonite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 2-3.
- [2] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋. 羟基铁铝柱撑蒙脱石 Keggin 结构的稳定性[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 132-138.
Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao. The stability of kegginn structure in hydroxyl-Fe-Al pillared montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1999, 19(2): 132-138.
- [3] 刘灵燕, 肖金凯, 张澄博, 等. 柱化剂研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 247-252.
Liu Lingyan, Xiao Jinkai, Zhang Chengbo, et al. Review of research on pillaring species[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2002, 21(4): 247-252.
- [4] Mujde A, Saadet Y. Effect of OH^-/Al^{3+} and $Al^{3+}/clay$ ratio on the adsorption properties of Al-pillared bentonites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects, 2007, 306: 88-94.
- [5] 肖子敬, 戴劲草, 叶玲. 铬簇合物及铝铝交联蒙脱石纳米复合材料的形成[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 379-384.
Xiao Zijing, Dai Jingcao, Ye Ling. Formation of cross-linking montmorillonite nanocomposites by adopting chromium compound[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(2): 379-384.
- [6] Jurate V, Rajender S V. Photoinduced catalytic adsorption of model

- contaminants on Bi/Cu pillared montmorillonite in the visible light range [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 78: 201-207.
- [7] 曹明礼, 于阳辉, 袁继祖, 等. Al-Mn 柱撑粘土的制备和微结构变化研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 86-90.
Cao Mingli, Yu Yanghui, Yuan Jizu. Preparation and microstructure of Al-Mn pillared interlayer montmorillonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 86-90.
- [8] 管俊芳, 狄敬茹, 于吉顺, 等. Zr/Al 柱撑蒙脱石矿物材料的红外光谱研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(2): 220-224.
Guan Junfang, Di Jingru, Yu Jishun, et al. Infrared spectra of Zr/Al pillared montmorillonite mineral material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(2): 220-224.
- [9] 丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫. La-Al 柱撑蒙脱石的超声制备及热稳定性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(5): 496-499.
Ding Shuli, Peng Suping, Liu Qinfu. Preparation and thermal stability of La-Al pillared montmorillonite prepared by power ultrasonic treatment[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(5): 496-499.
- [10] Mikhail S, Tatjana S, Michal R, et al. Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37: 187-200.
- [11] Mandalia T, Crespín M. Large interlayer repeats distances observed for montmorillonites treated by mixed Al-Fe and Fe pillaring solutions [J]. Chemical Communication, 1998, 14(5): 2111-2112.
- [12] 丛兴顺, 王力, 张明伟. Fe/Cr 柱撑蒙脱石的水热法制备与表征[J]. 工业催化, 2006, 14(5): 61-64.
Cong Xingshun, Wang Li, Zhang Mingwei. Preparation of Fe/Cr-pillared montmorillonite by hydrothermal method and its characterization[J]. Industrial Catalysis, 2006, 14(5): 61-64.
- [13] Zhu X X, Wang L, Gao W J. Study on preparation and interlayer ion state of Fe/Ni pillared montmorillonite[J]. Advanced Materials Research, 2014, 873: 267-272.
- [14] Salerno P, Mendioroz S, Lopez A. Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysis for HDS and HDN of gas oil: Influence of the method and order of Mo and Ni impregnation[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259: 17-28
- [15] 丛兴顺. 新型 Fe/Cr-Si 柱撑蒙脱石的制备、表征及应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学化学与环境工程学院, 2006.
Cong Xingshun. Studies on preparation, characterization and application of a novel Fe/Cr-Si-Pillared montmorillonite catalyst[D]. Qingdao: College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, 2006.
- [16] 曹玉红. 微波辐射强化制备改性膨润土及其应用的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2004.
Cao Yuhong. Study on preparing modified-bentonites by microwave radiation and its application[D]. Nanning: Guangxi University, 2004.
- [17] Booij E, Klopogge J T, van Veen J A R. Preparation, structural characteristics and catalytic properties of large-pore rare earth element (Ce,La)/Al-pillared smectites[J]. Clays and Clay Minerals, 1996, 44: 774-782.
- [18] Pinnavaia T J. Intercalated clay catalysts[J]. Science, 1983, 220 (4595): 365-371.
- [19] 达志坚, 闵恩泽. 载铂铝交联蒙脱土的烷烃芳构化特性[J]. 催化学报, 1994, 15(3): 195-199.
Da Zhijian, Min Enze. The aromatization properties of platinum containing cross-linking montmorillonite[J]. Journal of Catalysis, 1994, 15(3): 195-199.
- [20] Mao H H, Li B S, Yue L W, et al. Aluminated mesoporous silica-pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking[J]. Applied Clay Science, 2011, 53: 676-683.
- [21] Luis A G, Miguel A V, Antonio G. Treatment of municipal leachate of landfill by fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe pillared montmorillonite as active catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 146-153.
- [22] Kanattukara V B, Moon I K, Moon S P, et al. Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅-supported Fe-pillared montmorillonite clay [C]. The 6th International Conference on Environmental Catalysis, Beijing, September 12-15, 2010.
- [23] Kanattukara V B, Dong K K, Han J C, et al. Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16: 593-597.
- [24] Zhang A Q, Zhang R B, Zhang N, et al. Synthesis of new NiO-SiO₂-Sol pillared montmorillonite and its catalytic activity in the hydrogenation of benzene[J]. Kinetics and Catalysis, 2010, 51(5): 710-713.
- [25] Chen M, Fan L P, Qi L Y, et al. The catalytic combustion of VOCs over copper catalysts supported on cerium-modified and zirconium-pillared montmorillonite[J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 838-841.
- [26] Bodman S D, Mcwhinnie W R, Begon V. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (II): Effect of contact time on products from coal extracts and petroleum distillation residues[J]. Fuel, 2003, 82(18): 2309-2321.
- [27] 高剑, 吴棱, 梁诗景, 等. 铁钛双金属共柱撑膨润土光催化-Fenton 降解苯酚[J]. 催化学报, 2010, 31(3): 317-321.
Gao Jian, Wu Ling, Liang Shijing, et al. Photocatalysis-Fenton degradation of phenol over Fe-Al pillared bentonite[J]. Journal of Catalysis, 2010, 31(3): 317-321.
- [28] Morfis S, Philippopoulos C, Papayannakos N. A application of Al-pillared clay minerals as catalytic carriers for the reaction of NO with CO[J]. Appl Clay Science, 1998, 13(3): 203-212.
- [29] Perathoner S, Vaccari A. Catalysts based on pillared interlayered clays for the selective catalytic reduction of NO[J]. Clay Minerals, 1997, 32: 123-134.
- [30] 丁雪军, 安大成, 傅家谟, 等. 柱撑粘土复合材料的研究进展及其在环境污染治理方面的应用[J]. 地球化学, 2005, 34(6): 626-634.
Ding Xuejun, An Taicheng, Fu Jiamo, et al. Study situation of pillared clay and its applications in the environmental pollutants treatment[J]. Geochimica, 2005, 34(6): 626-634.
- [31] Wu P X, Zhou J B, Wang X R, et al. Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solution by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms[J]. Desalination, 2011, 277: 288-295.
- [32] Chen J Y, Liu X L, Li G Y, et al. Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water[J]. Catalysis Today, 2011, 164: 364-369.
- [33] Zhou J B, Wu P X, Dang Z, et al. Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 1035-1044.
- [34] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附[J]. 地球化学, 1999, 28(1): 58-69.
Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite[J]. Geochimica, 1999, 28(1): 58-69.
- [35] 邵红, 潘波. 铁镍改性膨润土对废水中有机污染物的吸附性能研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(6): 92-95.
Shao Hong, Pan Bo. Study on Fe-Ni modified montmorillonite removing COD in waster water[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(6): 92-95.
- [36] Zeng X Q, Liu W P. Adsorption of direct green B on mixed hydroxy-Fe-Al pillared montmorillonite with large basal spacing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(1): 159-162.

(责任编辑 王媛媛)