

# 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究

李静,岳钦艳\*,李倩,陆广江,高宝玉,原爱娟

(山东大学环境科学与工程学院,济南 250100)

**摘要** 采用阳离子聚合物聚环氧氯丙烷二甲铵 (EPI-DMA) 和聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 分别对钠基膨润土进行了改性,研究了改性膨润土吸附Cr(VI)的主要影响因素.结果表明,膨润土经阳离子聚合物改性处理后,吸附Cr(VI)的能力提高了5倍以上.改性膨润土所使用的阳离子聚合物量、阳离子聚合物/膨润土的投加量、溶液 pH 值、温度、振荡时间影响其对Cr(VI)的吸附行为.阳离子聚合物负载量分别为 99.6 mg/g 的 EPI-DMA/Bt 和 55.1 mg/g 的 PDMDAAC/Bt,在 20℃、pH = 4.0 的溶液中,投加量为 10 g/L 反应 120 min 时,对Cr(VI)的吸附量分别为 0.71 mg/g 和 0.56 mg/g. EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 对Cr(VI)的吸附符合伪二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模式.

**关键词** 阳离子聚合物/膨润土; Cr(VI); 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

## Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solution on Bentonite Modified by Cationic Polymers

LI Jing, YUE Qin-yan, LI Qian, LU Guang-jiang, GAO Bao-yu, YUAN Ai-juan

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

**Abstract** Two cationic polymer-epichlorohydrin dimethylamine (EPI-DMA) and poly dimethylammonium (PDMDAAC) as the intercalary reagents were used to prepare a series of bentonites (EPI-DMA/Bt and PDMDAAC/Bt) modified by the cationic polymers, respectively. The adsorption of Cr(VI) on cationic polymer/bentonite and major influencing factors were studied. The results show that the sorption capacity of Cr(VI) is increased more than five times compared with the original one. The load of cationic polymers in bentonites, the dosing quantity of EPI-DMA/Bt and PDMDAAC/Bt, the solution pH, temperature ( $T$ ), time of reaction ( $t$ ) affect the adsorption. When  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4.0$ ,  $t = 120 \text{ min}$ , EPI-DMA/Bt (the load of cationic polymer is 99.6 mg/g) and PDMDAAC/Bt (the load of cationic polymer is 55.1 mg/g) adsorb 0.71 mg/g and 0.56 mg/g Cr(VI), respectively. The adsorption kinetics are fitted well by pseudo second-order equation. The adsorption isotherms of cationic polymer/bentonites to Cr(VI) are fitted well by the Langmuir equation.

**Key words** bentonite modified by cationic polymers; Cr(VI); adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土,蒙脱石的晶体结构由 2 层硅氧四面体晶片中间夹着 1 层铝氧八面体晶片组成,属于 2:1 型层状硅酸盐矿物<sup>[1]</sup>,它的组成为  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . 阳离子交换性和吸附性是膨润土的主要特性,但是由于天然膨润土中表面硅氧结构具有极强的亲水性和层间大量可交换性阳离子的水解,使其表面通常存在一层薄的水膜,而不能有效地吸附疏水性有机污染物<sup>[2]</sup>.因此须对膨润土进行改性,改变其表面特性,以提高其吸附性能和阳离子交换能力<sup>[3]</sup>.目前对无机柱撑膨润土、丙基铵、十二烷基铵和十二烷基二铵改性膨润土研究较多,而用阳离子聚合物聚环氧氯丙烷二甲铵 (EPI-DMA) 和聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 这 2 种聚合物来改性膨润土的研究较少<sup>[4-7]</sup>. EPI-DMA 和 PDMDAAC 都是含有羟基、胺基、铵离子等功能基团的新型高效水溶性阳离子聚合物,具有分子量大、正电荷密度高、高效无毒、造价低廉等优点,处理废水时效果较好,在水处理领域应

用广泛<sup>[8,9]</sup>.因此,采用 EPI-DMA 和 PDMDAAC 对膨润土进行改性,将会使膨润土的表面特性发生改变,提高其吸附性能和阳离子交换能力<sup>[10-13]</sup>.

六价铬是一种对环境有持久危害性的有毒污染物<sup>[14-16]</sup>.本研究的目的即用阳离子聚合物——聚环氧氯丙烷二甲铵 (EPI-DMA) 和聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 对天然钠基膨润土进行改性,制备出阳离子聚合物/膨润土,并研究其对六价铬的处理效果.同时探讨改性前后膨润土的结构形貌变化,研究 EPI-DMA/Bt、PDMDAAC/Bt 对Cr(VI)的吸附性能,包括改性剂浓度、改性膨润土用量以及Cr(VI)初始浓度、振荡时间、温度、pH 值等因素对膨润土吸附去除率的影响.在此基础上,分别研究阳离子聚合物/膨润土吸附Cr(VI)的动力学和热力学,以期为实际应

收稿日期: 2008-04-24 修订日期: 2008-08-06

作者简介: 李静 (1984-) 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染防治理论与工程技术. E-mail: lijing84@mail.sdu.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn

用提供理论参数.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

钠基膨润土,山东潍坊产,经研磨过 200 目筛,为灰白色;阳离子交换容量(CEC)为 750 mmol/kg;膨胀倍数为 15 mL/g;胶质价为 100 mL/15 g;化学成分(质量分数): $\text{SiO}_2$ :69.32%; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :14.27%; $\text{CaO}$ :1.99%; $\text{MgO}$ :2.69%; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :1.84%; $\text{Na}_2\text{O}$ :1.85%; $\text{K}_2\text{O}$ :1.38%.

### 1.2 试剂

聚环氧氯丙烷二甲铵(EPI-DMA)、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC,40%)工业产品、重铬酸钾(优级纯)、硫酸(优级纯)、硝酸(优级纯)、二苯碳酰二肼、丙酮.

### 1.3 阳离子聚合物/膨润土的制备

分别配制 10、30、50、70 g/L 的 EPI-DMA 和 PDMAAC 溶液.取每种溶液 100 mL 置于圆底烧瓶中,再向其中加入 20.00 g 原土样,于 JJ-1 增力电动搅拌器中 30℃ 水浴搅拌 2 h,经抽滤水洗,60℃ 干燥,并于 105℃ 活化 1 h,研磨过 200 目筛,制成 EPI-DMA/Bt、PDMAAC/Bt 装瓶备用.

### 1.4 六价铬的测定方法

$\text{Cr(VI)}$  的含量由二苯碳酰二肼分光光度法测定.在酸性溶液中, $\text{Cr(VI)}$  与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 540 nm 处用 722E 分光光度计进行测定.

### 1.5 阳离子聚合物/膨润土对 $\text{Cr(VI)}$ 的吸附实验

向一组 100 mL 塑料瓶中各移入 50 mL 一定浓度的  $\text{Cr(VI)}$  溶液,再分别向其中加入一定量的 EPI-DMA/Bt、PDMAAC/Bt,调节 pH 在 4.0 左右,于不同温度下以 200 r/min 的速率振荡 4 h,取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜,稀释一定倍数后显色测定吸光度.通过  $\text{Cr(VI)}$  的标准曲线求得水溶液中  $\text{Cr(VI)}$  的剩余浓度  $c$ ,再由初始浓度  $c_0$  和下式计算吸附量:

$$q = V(c_0 - c_e) / m$$

式中, $q$  是  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量(mg/g), $V$  是溶液的体积(L), $c_0$  和  $c_e$  分别为  $\text{Cr(VI)}$  的初始浓度和吸附平衡浓度(mg/L), $m$  是吸附剂的质量(g).

## 2 结果与分析

### 2.1 阳离子聚合物/膨润土的电性

使用 JS94F 型微电泳仪对原土、EPI-DMA/Bt 和

PDMAAC/Bt 分别进行 Zeta 电位测定的结果为 -40.15、13.53、20.07 mV.可见,膨润土经阳离子聚合物改性后,表面负电荷减少,正电性增加,故其在电中和作用下,吸附阴离子污染物的能力增加.

### 2.2 不同阳离子聚合物/膨润土的吸附性能

改性过程中使用不同量 EPI-DMA 与 PDMAAC 所制得的阳离子聚合物/膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  溶液的吸附性能如图 1 所示.

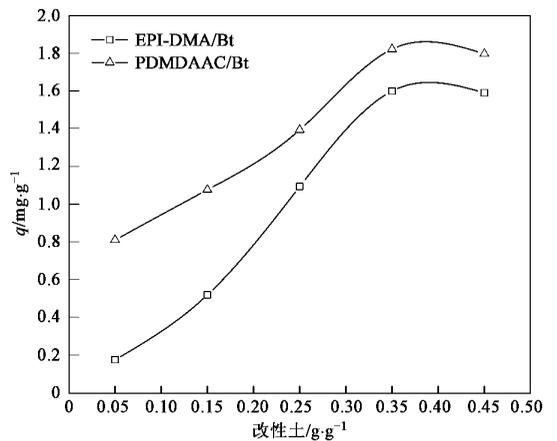


图 1 不同阳离子聚合物使用量制得的改性土与  $\text{Cr(VI)}$  吸附量的关系

Fig. 1 Different cationic polymer used amount of bentonite vs adsorption amount of  $\text{Cr(VI)}$

结果表明,阳离子聚合物/膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量随着制备过程中阳离子聚合物使用量的增加而增加.当 EPI-DMA 与 PDMAAC 使用量达到 0.35 g/g Bentonite 时,所制得的 EPI-DMA/Bt 与 PDMAAC/Bt 对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量达到最佳;当使用量 > 0.35 g/g Bentonite 时所制得的膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量不再增加.制备阳离子聚合物/膨润土时 0.35 g/g Bentonite 是实际应用时的推荐使用量.综合考虑实验成本和为方便后续实验,选用吸附效果较好的阳离子聚合物量为 0.25 g/g Bentonite 时所制得的膨润土.

### 2.3 阳离子聚合物/膨润土的投加量影响

不同投加量的阳离子聚合物/膨润土对 50 mL 10 mg/L  $\text{Cr(VI)}$  溶液的吸附效果如图 2 所示.

结果表明,随着 EPI-DMA/Bt 与 PDMAAC/Bt 投加量的增加, $\text{Cr(VI)}$  的去除率逐渐升高.阳离子聚合物/膨润土的投加量为 10 g/L 时, $\text{Cr(VI)}$  的去除率为 40% 左右;当投加量达到 20 g/L 时,去除率的升高趋势开始减缓;投加量继续增加至 30 g/L,去除率基本达到平衡,此时 EPI-DMA/Bt 与 PDMAAC/Bt 对

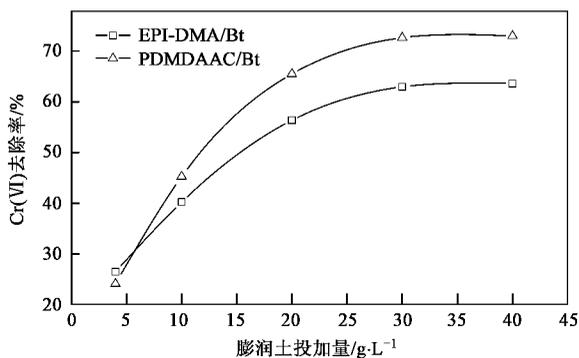


图2 膨润土的投加量与去Cr(VI)去除率的关系

Fig.2 Used amount of bentonites vs removal of Cr(VI)

Cr(VI)的去除率分别为73%、64%。在实际应用中,推荐阳离子聚合物/膨润土的投加量为20 g/L。综合考虑实验室实际情况、实验成本和为方便后续实验,后续实验选用去除率达到40%的10 g/L的投加量。

#### 2.4 pH值对吸附性能的影响

溶液的pH值是影响Cr(VI)吸附的一个重要因素。图3显示了在不同pH条件下阳离子聚合物/膨润土对Cr(VI)的去除作用。可以看到pH在3~4之间,阳离子聚合物/膨润土对Cr(VI)的吸附量最高,在pH小于此值的范围内,Cr(VI)的吸附量随着pH的上升而增加;在pH大于此值时,Cr(VI)的吸附量随着pH的上升而迅速降低。这种现象可以从阳离子聚合物/膨润土的性质和Cr(VI)在不同pH值下的存在形式得到解释。

在酸性pH范围中存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 和 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 等不同Cr(VI)形式<sup>[17]</sup>,当pH>8时,只有 $\text{CrO}_4^{2-}$ 是稳定存在的。pH在3~6之间时,存在如下平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ,pH继续降低, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 形成。总之,pH的降低使得溶液中存在着更多的多铬酸根。

本研究所用的EPI-DMA/Bt和PDMDAAC/Bt都是阳离子材料,都含有 $\text{NH}_4^+$ 基团,可以吸附溶液中的阴离子。EPI-DMA/Bt和PDMDAAC/Bt对不同存在形式下的Cr(VI)的亲合力不同。当pH为3~4时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 是主要存在形式,此时EPI-DMA/Bt和PDMDAAC/Bt中的 $\text{NH}_4^+$ 基团对其亲合力最强,故吸附量最高;pH<3时, $\text{NH}_4^+$ 基团对 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 的亲合力不强,吸附量下降;当溶液为碱性时, $\text{OH}^-$ 和Cr(VI)存在竞争吸附,使吸附量下降。

#### 2.5 吸附动力学分析

图4所示是常温下,振荡时间 $t$ 与吸附量 $q$ 的

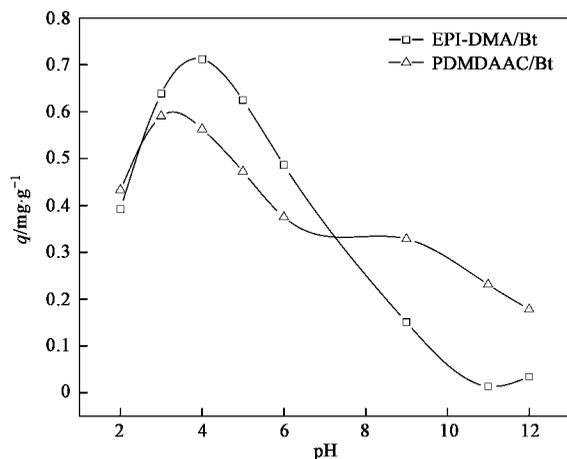


图3 pH值与吸附量的关系

Fig.3 pH of solution vs adsorption amount of Cr(VI)

关系。结果表明,随着吸附时间的增加,阳离子聚合物/膨润土对Cr(VI)的吸附量增加。阳离子聚合物/膨润土在吸附时间0~30 min内,对Cr(VI)的吸附量增加最显著。吸附时间再延长,EPI-DMA/Bt对Cr(VI)吸附量增加不明显,吸附达到平衡;PDMDAAC/Bt对Cr(VI)的吸附量呈现缓慢增长,吸附也逐渐趋于平衡。此现象可以认为是阳离子聚合物/膨润土具有快速吸附的有机层,在吸附初始阶段,膨润土表面有很多空位,竞争吸附不明显,并且反应初始阶段吸附需克服的活化能少,空间阻碍小,因此吸附速率快;随着时间的推移,阳离子聚合物/膨润土表面吸附的Cr(VI)越来越多,竞争吸附明显,吸附空位减少,吸附速率减慢,逐渐达到吸附平衡。

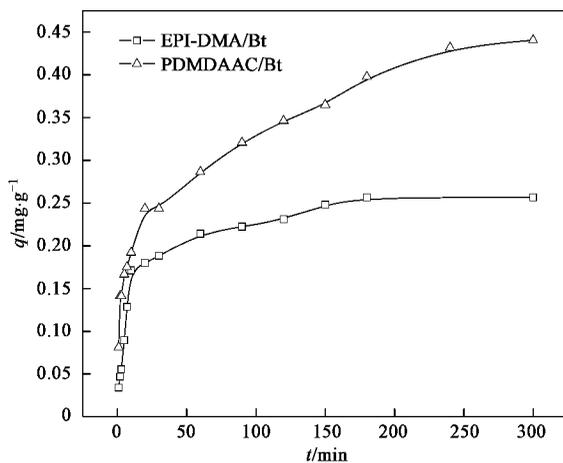


图4 常温下振荡时间与吸附量关系

Fig.4 Adsorption time vs adsorption amount of Cr(VI)

分别用伪一级动力学方程和伪二级动力学方程对实验结果进行拟合。

伪一级动力学方程可用下式表示<sup>[18~20]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

式中,  $q_e$ 、 $q_t$  分别为平衡时和  $t$  时刻改性膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量 ( $\text{mg/g}$ );  $k_1$  为伪一级吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ).

伪二级动力学方程见下式<sup>[21~23]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中,  $q_e$ 、 $q_t$  分别为平衡时和  $t$  时刻改性膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量 ( $\text{mg/g}$ );  $k_2$  为伪二级吸附速率常数 [ $\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})$ ].

拟合结果及参数见表 1.

表 1 动力学拟合参数

Table 1 Adsorption kinetics parameters

吸附剂	伪一级拟合参数			伪二级拟合参数		
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$R^2$
EPI-MMA/Bt	0.160	0.018	0.912	0.264	0.377	0.998
PDMDAAC/Bt	0.316	0.012	0.926	0.441	0.145	0.986

伪一级动力学方程认为颗粒内传质阻力是吸附的限制因素, 而伪二级动力学方程可描述整个吸附过程, 认为吸附的限制因素是吸附机制, 而不是传质. 通过比较  $R^2$  值来判断吸附模型的适用度<sup>[24~26]</sup>. 从表 1 中的  $R^2$  值比较可以发现, 阳离子聚合物/膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附更符合伪二级动力学方程, 能够更为真实地反映  $\text{Cr(VI)}$  在膨润土上的吸附机制. 这说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等, 都有可能发生在阳离子聚合物/膨润土吸附  $\text{Cr(VI)}$  时发生.

## 2.6 吸附等温线

图 5 所示分别为 20、30、40℃ 时阳离子聚合物/膨润土对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附等温线.

可见, 在 3 个温度下, 当平衡浓度  $c_e > 20 \text{ mg/L}$  时, PDMDAAC/Bt 对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附逐渐缓和, 基本达到吸附饱和, 而 EPI-DMA/Bt 对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附在  $c_e = 50 \text{ mg/L}$  时才逐渐趋于缓和, 其吸附饱和浓度高于 PDMDAAC/Bt. 并且, PDMDAAC/Bt 对低浓度  $\text{Cr(VI)}$  的吸附效果好于 EPI-DMA/Bt, 而对高浓度  $\text{Cr(VI)}$  的吸附效果则不如 EPI-DMA/Bt. 造成这种现象的原因是在低浓度时 PDMDAAC 比 EPI-DMA 具有更长的碳链结构, 故 PDMDAAC/Bt 比 EPI-DMA/Bt 吸附效果要好; 当  $\text{Cr(VI)}$  浓度升高到一定程度, 由于 PDMDAAC/Bt 的阳离子聚合物的负载量比 EPI-DMA/Bt 的低 (前者的有机物含量为  $99.59 \text{ mg/g}$ , 高于后者的  $51.06 \text{ mg/g}$ ), 吸附容易很快达到饱和, 故  $\text{Cr(VI)}$  浓度高时吸附效果不如 EPI-DMA/Bt.

根据 Langmuir 单分子层吸附等温方程,  $q$  与  $c_e$  满足下式关系:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L c_e}$$

式中,  $q_m$  为膨润土的最大吸附量 ( $\text{mg/g}$ );  $c_e$  为平衡浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $q$  为平衡吸附量 ( $\text{mg/g}$ ),  $K_L$  为吸附常数.

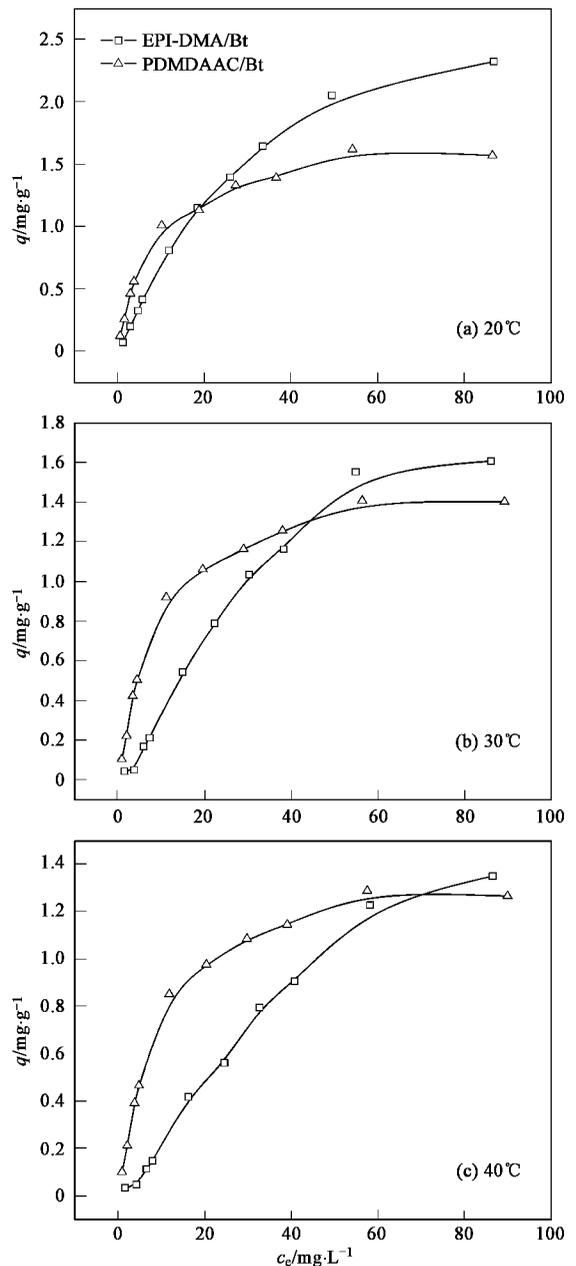


图 5  $\text{Cr(VI)}$  的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of  $\text{Cr(VI)}$

根据 Freundlich 等温方程：

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e$$

式中,  $K_f$  和  $n$  为吸附常数;  $c_e$  为平衡浓度 (mg/L);  $q$  为平衡吸附量 (mg/g). 相关参数见表 2.

表 2 吸附等温模式拟合参数  
Table 2 Adsorption isotherms parameters

吸附剂	温度/K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$K_L/L \cdot mg^{-1}$	$q_m/mg \cdot g^{-1}$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
EPI-DMA/Bt	293	0.000 133	473.934	0.997	0.087 4	0.820	0.969
	303	0.000 536	56.850	0.986	0.025 9	1.023	0.950
	313	0.004 73	4.580	0.990	0.017 4	1.045	0.970
PDMDAAC/Bt	293	0.125	1.735	0.997	0.230	0.508	0.934
	303	0.107	1.595	0.997	0.175	0.547	0.912
	313	0.0972	1.483	0.997	0.159	0.544	0.917

由上述结果可见:对于 EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 来说, Langmuir 吸附等温模式中  $1/q$  与  $1/c_e$  的回归曲线的相关系数,明显好于 Freundlich 吸附等温模式中  $\ln q$  与  $\ln c_e$  的回归曲线的相关系数,因此 Langmuir 等温吸附式能较好地描述 EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 对 Cr(VI) 的吸附情况,说明是单分子层吸附.同时可以看到,温度升高,  $q_m$  值下降,高温不利于反应, EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 对 Cr(VI) 的吸附是放热过程.

## 2.7 不同吸附剂的吸附性能比较

图 6 所示分别为相同投加量下, EPI-DMA/Bt、PDMDAAC/Bt、原 Na 土、活性炭,以及单独用 EPI-DMA 和 PDMDAAC (与所加 EPI-DMA/Bt、PDMDAAC/Bt 中含有的 EPI-DMA、PDMDAAC 质量相同) 时对 Cr(VI) 的吸附效果.

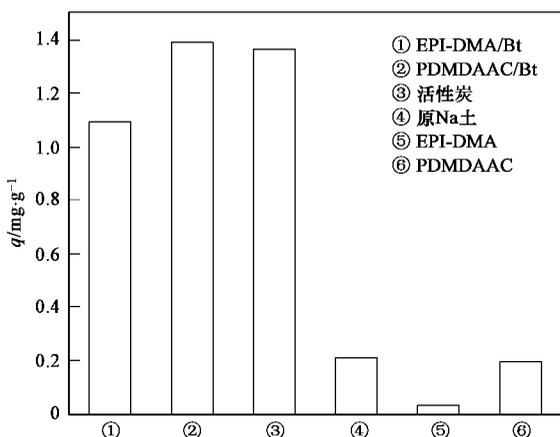


图 6 不同吸附剂的吸附性能比较

Fig.6 Comparison of different adsorbent

可以看到, EPI-DMA/Bt 与 PDMDAAC/Bt 对 Cr(VI) 的吸附性能具有较高水平,与强吸附剂活性

炭接近.但是活性炭的成本高,并且在水溶液中的沉降性能远不如 EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt.与原 Na 土相比,阳离子聚合物改性后, Cr(VI) 的吸附性能具有极大提升. EPI-DMA 和 PDMDAAC 作为单独水处理剂使用时,对 Cr(VI) 的吸附性同样也很差.可见 EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 是很好的 Cr(VI) 吸附剂.

## 3 机制探讨

根据实验结果可知,阳离子聚合物/膨润土对 Cr(VI) 的吸附主要是物理吸附.未经改性的膨润土,其对 Cr(VI) 的吸附主要是通过 Cr(VI) 与膨润土颗粒之间的分子引力作用实现吸附的,所以作用力弱,吸附效果不好.

阳离子聚合物/膨润土对水中的 Cr(VI) 具有更好的吸附性能,吸附机制包含电中和作用和阳离子聚合物长碳链的絮凝作用 2 个方面:①由原土的 Zeta 电位、EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 的 Zeta 电位比较得知,膨润土经阳离子聚合物改性后,表面负电荷减少,正电性增加,故在电中和作用下吸附负电性的 Cr(VI) 的能力提高;②阳离子聚合物/膨润土表面的阳离子聚合物长碳链会有一部分伸展到溶液中,对溶液中的 Cr(VI) 起到絮凝吸附的作用.

## 4 结论

(1)膨润土经过阳离子聚合物 EPI-DMA 和 PDMDAAC 改性后,层间距增大,疏水性增加,正电性增强,其对 Cr(VI) 的吸附性能大为改善.

(2)阳离子聚合物/膨润土对 Cr(VI) 的吸附过程受振荡时间、温度、pH 值的影响. EPI-DMA/Bt 和 PDMDAAC/Bt 在振荡时间为 30 min 以前,吸附量迅速增加,之后吸附趋于平衡,温度升高,吸附量下降,

不利于吸附反应的进行;pH为3~4时,吸附效果较好。

(3)EPI-DMA/Bt和PDMDAAC/Bt对Cr(VI)的吸附符合伪二级动力学方程和Langmuir等温吸附模式。

(4)EPI-DMA/Bt和PDMDAAC/Bt对Cr(VI)的吸附机制,主要表现为吸附电中和作用和阳离子聚合物长链的絮凝作用。

参考文献:

- [1] 吴大清,刁桂仪,彭金莲.高岭石等粘土矿物对五氯苯酚的吸附及其与矿物表面化合态关系[J].地球化学,2003,32(5):501-504.
- [2] 李济吾,朱利中,蔡伟建.微波作用下表面活性剂在膨润土上的吸附行为特征[J].环境科学,2007,28(11):2642-2645.
- [3] 平仙隐,黄双路,黄长沧,等.烷基季铵盐改性膨润土的研究[J].精细化工,2004,21(11):801-803.
- [4] 李梦耀,车红荣.膨润土的改性研究及在污水治理中的应用[J].长安大学学报(建筑与环境科学版),2004,21(2):42-45.
- [5] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite [J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 266(1-3):73-81.
- [6] Koh S M, Dixon J B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene [J]. Appl Clay Sci, 2001, 18(3-4):111-122.
- [7] 沈学优,卢瑛莹,吴双双,等.有机膨润土在 $Pb^{2+}$ 和 $p$ -硝基苯酚复合污染中的吸附及机理[J].环境科学,2004,25(3):168-170.
- [8] 赵华章,栾兆坤,岳钦艳,等.PDMDAAC系列絮凝剂的脱色性能研究[J].环境化学,2002,21(2):149-154.
- [9] 岳钦艳,赵华章,高宝玉.二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的除油性能研究[J].工业水处理,2002,23(3):26-31.
- [10] 李倩,岳钦艳,高宝玉,等.阳离子聚合物/膨润土纳米复合吸附材料的性能及对红色染料的脱色[J].化工学报,2006,57(2):436-441.
- [11] 刘玉真,岳钦艳,李倩,等.PDMDAAC-阳离子膨润土性能的研究[J].山东师范大学学报(自然科学版),2006,21(2):92-95.
- [12] Li Q, Yue Q Y, Su Y, et al. Cationic polyelectrolyte/bentonite

prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye [J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1-2):370-380.

- [13] Yue Q Y, Li Q, Gao B Y, et al. Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite [J]. Sep Purif Technol, 2007, 5(3):279-290.
- [14] Pattison D I, Davies M J, Levina A, et al. Chromium(VI) reduction by catechol(amine)s results in DNA cleavage in vitro: Relevance to chromium genotoxicity [J]. Chem Res Toxicol, 2001, 14(5):500-510.
- [15] Knott M. Toxic tannery sludge made as safe as houses [J]. New Sci, 1996, 149(20):17-22.
- [16] 朱建华.不同价态铬的毒性及其对人体影响[J].环境与开发,1997,12(3):46-48.
- [17] Weckhuysen B M, Wachs I E, Schoonheydt R A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides [J]. Chem Rev, 1996, 96(8):3327-3349.
- [18] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochem, 1999, 34(5):451-465.
- [19] Özacar M, Şengül I A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust [J]. Process Biochem, 2005, 40(2):565-572.
- [20] Yang X, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 287(1):25-34.
- [21] Jakubov T S, Mainwaring D E. Modified Dubinin-Radushkevich/Dubinin-Astakhov adsorption equations [J]. J Colloid Interface Sci, 2002, 252(2):263-268.
- [22] Stoeckli F. Recent developments in Dubinin's theory [J]. Carbon, 1998, 36(4):363-368.
- [23] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所第七研究室.国外活性炭[M].北京:中国林业出版社,1984.2-4.
- [24] Iqbal M J, Ashiq M N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal [J]. J Hazard Mater, 2007, 139(1-2):57-66.
- [25] Aşçı Y, Nurbaş M, Açıklı Y S. Sorption of Cd(II) onto kaolin as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant [J]. J Hazard Mater, 2007, 139(1):50-56.
- [26] Eren Z, Acar F N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies [J]. Desalination, 2006, 194(1-3):1-10.