

综述

## 复合改性蒙脱土在污水处理中的应用研究进展

刘正江<sup>1</sup>, 郭沙沙<sup>1</sup>, 张云婷<sup>1</sup>, 马惠言<sup>2</sup>, 高晓平<sup>1</sup>

(1. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080; 2. 内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:** 随着经济社会的发展, 污水处理问题已成为人们关注的热点。蒙脱土因孔结构丰富、储量丰富且廉价易得而被广泛用于污水处理领域, 目前关于蒙脱土吸附材料的研究多采用酸改性和有机改性等单一改性手段提升其吸附能力, 但单一改性蒙脱土存在功能单一、活性较差等问题。首先, 介绍了复合改性蒙脱土的制备和应用研究进展, 重点对酸-有机改性蒙脱土、无机-有机改性蒙脱土、有机阳离子-阴离子改性蒙脱土和天然物质改性蒙脱土进行了综述; 然后, 对复合改性蒙脱土对水中污染物的吸附机理进行了分析; 接着, 总结了光催化剂改性蒙脱土的制备、对水中污染物的吸附机理及研究进展; 最后, 提出了未来复合蒙脱土研究的主要方向, 指出需要合成可利用多种方式实现对所有污染物的无差别处理, 并易于从溶液中分离再生的蒙脱土。

**关键词:** 蒙脱土; 复合; 改性; 吸附; 污水处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 05-0873-10

### Application research progress of composite modified montmorillonite in wastewater treatment

LIU Zhengjiang<sup>1</sup>, GUO Shasha<sup>1</sup>, ZHANG Yunting<sup>1</sup>, MA Huiyan<sup>2</sup>, GAO Xiaoping<sup>1</sup>

(1. College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, Inner Mongolia, China; 2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** With the development of economy society, wastewater treatment has become the focus of people's attention. Montmorillonite has been widely used in the field of wastewater treatment because of its advantages of cheap, easy to obtain and abundant reserves. At present, single modification methods such as acid modification and organic modification are used to improve the adsorption capacity of montmorillonite, but single modification of montmorillonite has single function and poor activity. Firstly, the research progress of preparation and application of composite modified montmorillonite is introduced. Acid-organic modified montmorillonite, inorganic-organic modified montmorillonite, organic cationic-anionic modified montmorillonite and natural substances modified montmorillonite are mainly reviewed. Then, the adsorption mechanism of composite modified montmorillonite is analyzed. The preparation of photocatalyst modified montmorillonite and its adsorption mechanism to pollutants in water, as well as research progress are summarized. Finally, the main research direction of composite montmorillonite in the future is proposed. It is pointed out that it is necessary to synthesize montmorillonite which can be treated indiscriminately in various ways and can be easily separated from solution.

**Key words:** montmorillonite; composite; modified; adsorption; wastewater treatment

当前废水的处理工艺多采用“物化预处理→生物处理→物化深度处理”的技术路线<sup>[1-2]</sup>。其中前两

者一般采取传统物化处理和生物处理对水中污染物进行一定程度的去除, 但对一些难降解污染物去除

收稿日期: 2021-12-14; 定用日期: 2022-01-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211280

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2021BS02017); 内蒙古工业大学自然科学基金项目(ZZ201904); 内蒙古工业大学博士启动基金项目(BS201943); 内蒙古工业大学校级大学生创新创业训练计划项目(2021183006)

作者简介: 刘正江(1988—), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师。E-mail: zhengjliu@imut.edu.cn。

效果较差, 于是第三阶段的“物化深度处理”环节成为出水能否达到《污水综合排放标准》的关键。常见的物化深度处理技术主要包括吸附技术、膜分离技术和高级氧化技术等; 但膜技术存在膜污染和膜使用寿命较短及维护成本较高的问题; 高级氧化技术存在运行费用过高而无法形成产业规模的问题<sup>[2-3]</sup>; 相较于膜分离和高级氧化法, 吸附法因可利用活性炭、天然或改性生物炭和天然矿物等来源较为广泛的材料对水中的污染物进行有效去除而备受关注<sup>[4]</sup>。污染物的有效去除仅是其富集于吸附剂上, 并未彻底降解或转化为无害物质, 现阶段多采用超声法、微波法、电化学法、溶剂法和高级氧化法等对吸附剂进行再生, 以达到资源的重复利用<sup>[5-6]</sup>。在诸多吸附剂中, 天然矿物因储量丰富、吸附能力好、天然易得和远低于其他吸附剂的价格而被广泛关注<sup>[7-9]</sup>。有研究表明, 吸附有机物的蒙脱土可直接作为制备中孔吸附材料的原料<sup>[10-11]</sup>。

蒙脱土 (MMT) 是一种含少量碱金属和碱土金属的层状水铝硅酸盐天然矿物, 其理论结构式为  $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 蒙脱土晶体结构如图 1 所示<sup>[12]</sup>, 是由两层硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  和夹在中间的一层铝氧八面体  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$  所组成的典型 2:1 型层状硅酸盐。蒙脱土晶格间存在一定的异价类质同象置换现象, 硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  常被  $\text{Al}^{3+}$  置换, 铝氧八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  可被  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等低价阳离子置换, 使得晶体层间产生多余的负电荷。为了保持表面的电中性, 晶层间吸附了大半径的阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Li}^{2+}$ , 这些阳离子以水合的状态出现, 并且可以相互交换。以上结构特点使蒙脱土具有阳离子交换、亲水、分散、稳定和无毒等特性, 使其在污水处理领域被广泛利用<sup>[13-14]</sup>。虽然蒙脱土可利用自身特性对水中污染物进行去除, 但蒙脱土层间亲水性的无机离子使其对水中有机污染物的选择吸附性较差<sup>[15]</sup>。目前, 主要利用酸改性、表面改性和无机柱撑等手段提高蒙脱土对水中有机污染物的吸附能力, 如酸处理蒙脱土有较大的比表面积和阳离子交换性能, 常用于吸附阳离子型污染物; 有机改性蒙脱土表面疏水, 是疏水性有机污染物良好的吸附材料; 柱撑蒙脱土对无机污染物吸附性能良好。但废水中往往含有多种有毒有害物质, 单一改性蒙脱土在处理含多种污染物的废水时存在对某一物质吸附性能良好, 而对其他有毒物质吸附性能较差的问题<sup>[16]</sup>, 有研究表明, 多种改性手段并用可有效提高蒙脱土对水中污染物的去除能力并提升其重复利用能力<sup>[17-18]</sup>。然而, 目前关于改性蒙脱土的综合评述主要集中于单一改性机理和对污染物吸附机理的分析, 复合改性蒙脱土所占篇幅较少或专

门对复合改性蒙脱土进行综述分析的报道较少。

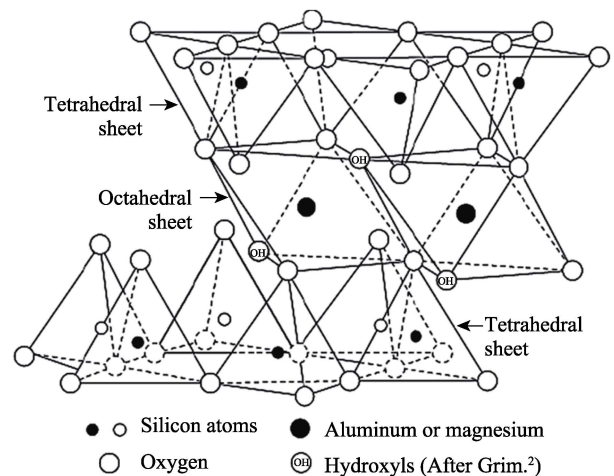


图 1 蒙脱土晶体结构<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Structure of montmorillonite<sup>[12]</sup>

基于此, 本文综述近年来复合改性蒙脱土在污水处理中的研究进展, 总结了多种复合改性蒙脱土的制备方法和吸附原理, 并提出了改性蒙脱土今后可能的研究方向, 旨在为蒙脱土在污水处理中的高效利用提供一定的理论参考。

## 1 复合改性蒙脱土的制备和应用

### 1.1 酸-有机改性蒙脱土

酸改性蒙脱土多采用硫酸、盐酸、硝酸等强酸与 MMT 混合进行改性。酸改性后, 分布于蒙脱土层间的金属氧化物或无机盐等杂质减少, 孔结构疏通, 有利于吸附质分子的扩散; 同时蒙脱土层间  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子可与酸中的  $\text{H}^+$  发生离子交换转变为可溶性酸盐溶出, 因  $\text{H}^+$  半径小于被置换离子, 故蒙脱土层间晶格裂开, 层间距扩大, 改性后蒙脱土的比表面积和吸附能力显著增加<sup>[19]</sup>。同时酸改性使蒙脱土晶格结构中部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  溶出, 使其比表面积增加, 进而对水中污染物进行有效吸附<sup>[20]</sup>。KRISHNA 等<sup>[21]</sup>选择  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对蒙脱土进行处理并使用酸处理蒙脱土对阳离子染料罗丹明 B 进行吸附, 结果表明, 质量浓度 0.4 g/L 酸处理蒙脱土在 180 min 内能够将质量浓度为 100 mg/L 的罗丹明 B 溶液完全吸附; TENG 等<sup>[22]</sup>研究表明, HCl 中的  $\text{H}^+$  能够置换蒙脱土中的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  进而使蒙脱土的比表面积和平均孔径由处理前的 87.55  $\text{m}^2/\text{g}$  和 6.81 nm 变为 114.7  $\text{m}^2/\text{g}$  和 5.31 nm, 且经 HCl 处理后蒙脱土对甲基橙的吸附能力增加; ZHAO 等<sup>[23]</sup>选择  $\text{HNO}_3$  对钠基蒙脱土进行处理, BET 分析表明, 钠基蒙脱土的比表面积经  $\text{HNO}_3$  处理后由 11  $\text{m}^2/\text{g}$  变为 180  $\text{m}^2/\text{g}$ , 且添加 0.7 g/L 的酸化蒙脱土在 80 min 内对 250 mL

质量浓度 100 mg/L 的苯酚溶液吸附率为 75%, 而蒙脱土的吸附率仅约 35%。

虽然酸改性可提升蒙脱土对有机污染物的吸附能力, 但酸改性蒙脱土对水中有机污染物的亲和能力仍有待提升<sup>[24]</sup>, 有研究表明, 阳离子表面活性剂〔十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、二甲基氯化铵 (EA)、聚氧化乙烯牛脂胺 (ETA) 等〕可与蒙脱土层间的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^{+}$  等离子发生层间交换以提高蒙脱土的疏水性能和对有机物的亲和能力<sup>[25]</sup>。此外, 自身体积较大的阳离子表面活性剂进入蒙脱土层间可扩大蒙脱土层间距, 故有研究者将酸改性与阳离子表面活性剂改性相结合以提高其对有机物的吸附能力<sup>[26]</sup>, 过程如图 2 所示。

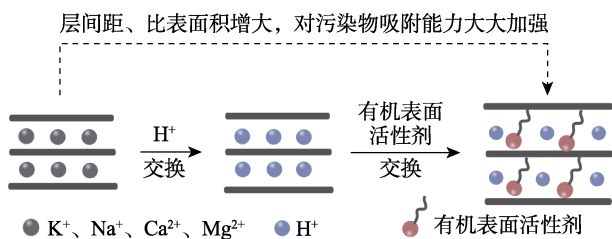


图 2 酸-有机改性蒙脱土制备过程

Fig. 2 Preparation process of acid-organic modified montmorillonite

由图 2 可见, 酸中的  $\text{H}^{+}$  首先与蒙脱土层间的  $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子发生交换, 使蒙脱土层间距增大, 进而有机表面活性剂进入蒙脱土层间形成酸-有机改性蒙脱土。ZAGHOANE-BOUDIAF 等<sup>[27]</sup>以硫酸、膨润土和十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基溴化铵为原料制备了 4 种酸-有机改性膨润土, XRD 和 FTIR 结果表明, 4 种酸-有机改性膨润土中烷基三甲基溴化铵均进入到酸改性膨润土层

间, 且酸改性膨润土层间距随着烷基三甲基溴化铵碳链的增长而增大; 吸附实验表明, 硫酸-烷基三甲基溴化铵改性膨润土对三氯苯酚的最大吸附量可达 200.6 mg/g。上述酸-有机改性蒙脱土制备过程中, 有机物进入蒙脱土硅氧四面体与铝氧八面体层间, 以增加改性蒙脱土的层间距、孔径和比表面积。还有研究表明, 在制备酸-有机改性蒙脱土过程中, 有机物不进入蒙脱土层间, 而是以蒙脱土表面的正电子与有机物表面的负电子间的引力相互连接, 进而达到增加改性蒙脱土比表面积的目的<sup>[28-29]</sup>。如 FABRYANTY 等<sup>[29]</sup>以海藻酸钠和盐酸改性蒙脱土为原料通过微波快速加热的方法制备了酸-有机改性蒙脱土, 其制备过程如图 3 所示。FTIR 结果表明, 海藻酸钠和蒙脱土中  $-\text{COO}-$  的伸缩振动峰由 1604 和 1636  $\text{cm}^{-1}$  移至酸-有机改性蒙脱土中的 1621~1686  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_2-$  的弯曲振动峰由海藻酸钠的 1412  $\text{cm}^{-1}$  移至酸-有机改性蒙脱土中的 1419~1423  $\text{cm}^{-1}$ , 海藻酸钠和蒙脱土中  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  的伸缩振动峰由 1030 和 1020  $\text{cm}^{-1}$  移至酸-有机改性蒙脱土中的 1047~1091  $\text{cm}^{-1}$ , 这一结果说明, 海藻酸钠并未进入蒙脱土层间, 而是以正负电子间的吸引力存在于蒙脱土表面。吸附实验表明, 0.5 g 酸-有机改性蒙脱土对 50 mL 质量浓度为 300 mg/L 的结晶紫溶液的去除率达 95% 以上, 吸附容量可达 601.9339 mg/g, 而相同质量的蒙脱土和海藻酸钠对结晶紫的去除率均在 80% 以下; BELHOUCHEAT 等<sup>[30]</sup>以海藻酸钠和盐酸改性钙基蒙脱土为原料, 通过交联反应制备了酸-有机改性蒙脱土,  $\text{Ca}^{2+}$  在整个体系中起主导作用, 有助于将分子连接在一起, 与  $\text{Ca}^{2+}$  形成海藻酸钙凝胶微球, 实现对酸改性 MMT 的固定化, 吸附实验结果表明, 酸-有机改性蒙脱土对亚甲基蓝的最大吸附量可达约 49.17 mg/g, 对甲基橙的最大吸附量可达约 40.42 mg/g。

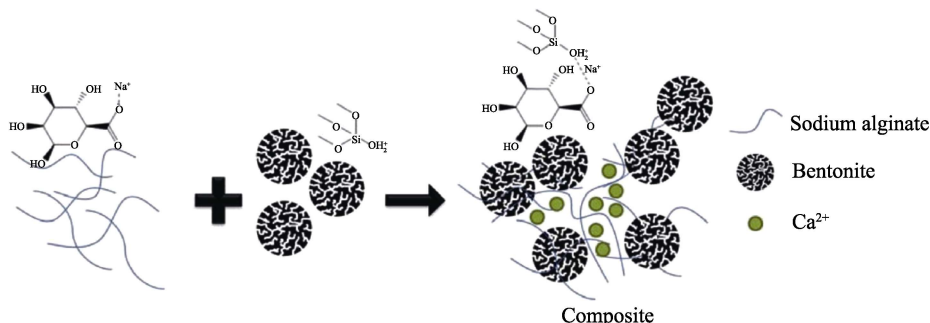


图 3 盐酸-海藻酸钠改性蒙脱土制备过程<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Formation mechanism of bentonite-alginate composite<sup>[29]</sup>

## 1.2 无机-有机改性蒙脱土

无机盐改性是通过 MMT 层间阳离子与一种或多种无机金属水合阳离子进行离子交换, 水合阳离子平衡硅氧四面体上负电荷的同时, 与层间溶剂共

同作用使蒙脱土剥离分散为单晶片, 提高 MMT 对水中污染物的吸附能力<sup>[31]</sup>。但无机盐改性蒙脱土仅对水中含氧阴离子表现出极大的亲和性, 对磷酸根离子等并没有表现出特别强的吸附能力<sup>[32]</sup>, 而有机表

面活性剂改性蒙脱土能大幅改善蒙脱土对重金属离子的吸附选择性,但会造成蒙脱土的孔隙结构堵塞,使孔容和比表面积减小,不利于对污染物的吸附<sup>[7]</sup>。因此,研究者先用聚合金属阳离子插层蒙脱土,经煅烧后制成柱撑蒙脱土,再采用表面活性剂或硅烷偶联剂进行二次改性制备无机-有机复合改性蒙脱土。

无机-有机复合改性主要以聚合羟基金属离子为无机柱撑剂,以表面活性剂或者有机硅烷作为有机改性剂,所得无机-有机复合改性蒙脱土同时含有无机和有机两种类型的活性基团,既有柱撑蒙脱土的机械构架和稳定作用,又有有机蒙脱土的疏水作用,具有较大的孔容和比表面积,在对重金属离子具有良好吸附选择性的同时,还可实现对有机污染物的协同吸附<sup>[15,33-34]</sup>,制备过程如图 4 所示。

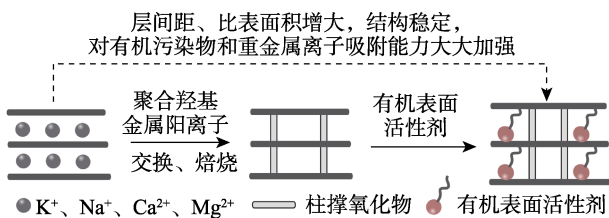


图 4 无机-有机改性蒙脱土制备过程

Fig. 4 Preparation of inorganic-organic modified montmorillonite

由图 4 可以看出,无机金属水合阳离子首先与蒙脱土层间阳离子进行离子交换,使蒙脱土剥离分散,后经焙烧形成层间距较大的无机柱撑蒙脱土,有机表面活性剂随之进入蒙脱土层间形成无机-有机改性蒙脱土。RATHNAYAKE 等<sup>[33]</sup>以钙基蒙脱土(Ca-MMT)为原料制备了 Al 柱撑十八烷基三甲基溴化铵复合改性 MMT。 $Cr^{6+}$ 和双酚 A 吸附实验表明,吸附过程中  $Cr^{6+}$ 与 MMT 层间金属阳离子和十八烷基三甲基溴化铵之间存在静电作用,同时 MMT 中存在少量 FeO,可通过氧化还原反应使  $Cr^{6+}$ 还原为低毒的  $Cr^{3+}$ ,同时  $Cr^{3+}$ 吸附于双酚 A 表面从而降低对生命和环境的影响。ZHU 等<sup>[35]</sup>采用烷基氯硅烷改性 Al 柱撑蒙脱土,制备无机-有机复合黏土(SPILCs)。SPILCs 具有比未改性蒙脱土更高的有机碳含量,并含有比单一表面活性剂改性有机蒙脱土更大的比表面积、更高的疏水性和优良的孔结构,且热稳定性更高。QIN 等<sup>[36]</sup>采用 3 种有机硅烷对 Al 插层/铝柱撑蒙脱土进行表面改性,XRD 和 FTIR 表明,硅烷主要嫁接于蒙脱土层间铝柱表面。ZHANG 等<sup>[37]</sup>采用羧甲基壳聚糖对钠基蒙脱土进行改性;分子模拟表明,羧甲基壳聚糖分散于蒙脱土的层间和表面,且羧甲基壳聚糖与蒙脱土表面形成了氢键和范德华

力;水溶液中  $Pb(II)$ 和刚果红的吸附实验表明,羧甲基壳聚糖改性钠基蒙脱土比钠基蒙脱土和羧甲基壳聚糖有更高的吸附容量,羧甲基壳聚糖改性钠基蒙脱土对  $Pb(II)$ 和刚果红的吸附容量分别可达 87.95 和 81.77 mg/g。ZERMANE 等<sup>[38]</sup>制备了  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  改性钠基蒙脱土(Fe-SMPM),以不同 pH 下溶液中碱性黄 28(BY28)和 4-硝基苯酚(4-NP)的吸附去除情况对所制备材料的吸附性能进行评价,结果表明,随着 pH 的升高,BY28 和 4-NP 的吸附容量均增大,同时在 BY28 和 4-NP 共存下 BY28 可增强 4-NP 在改性蒙脱土上的吸附。BOUBERKA 等<sup>[39]</sup>制备了 CTAB 改性铬插层膨润土(Cr-B)和铝插层膨润土(CTAB-Al-B);超醇黄 4GL 吸附实验表明,CTAB 改性铬插层膨润土比 CTAB 改性铝插层膨润土具有更好的吸附性能,两者对超醇黄 4GL 的平衡吸附容量分别为 142.85 和 128.20 mg/g。THUE 等<sup>[40]</sup>以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对钠基蒙脱土进行改性得到了 MMT-APTES;表征结果表明,APTES 成功接枝于蒙脱土层间和表面,且末端氨基( $-NH_2$ )的存在使蒙脱土的亲水性能更强。水溶液中酸性红 1 和酸性绿 25 的吸附实验表明,APTES 接枝蒙脱土吸附性能优异,对两者的最大吸附量分别为 364.1 和 397.0 mg/g。张静等<sup>[41]</sup>采用静电纺丝结合溶液插层法制备了醋酸纤维素@壳聚糖改性钠基蒙脱土(CA@CS-MMT)复合纳米纤维,水溶液中  $Cr(III)$ (50 mg/L)的吸附实验表明,在 25 °C, pH 为  $5.5 \pm 0.1$  时,CA@CS-MMT(0.2 g/L)对水中  $Cr(III)$ 具有良好的吸附性能,拟合最大吸附量可达 144.93 mg/g。

也有研究者在交联壳聚糖存在下将  $Fe_3O_4$  和  $\gamma-Fe_2O_3$  负载于蒙脱土表面,提升蒙脱土基吸附剂的回收再利用能力。天然矿物表面带负电荷,而磁性纳米粒子( $Fe_3O_4$ 和  $\gamma-Fe_2O_3$ )在不同 pH 下呈现不同电荷,故磁性纳米粒子( $Fe_3O_4$ 和  $\gamma-Fe_2O_3$ )改性蒙脱土在酸碱环境中对污染物具有良好的吸附能力,且易于从溶液中分离<sup>[42]</sup>。AGNÈS 等<sup>[43]</sup>制备了  $\gamma-Fe_2O_3$ -壳聚糖改性蒙脱土;对亚甲基蓝的吸附实验表明,在没有蒙脱土存在下, $\gamma-Fe_2O_3$ -壳聚糖对亚甲基蓝的吸附能力在 pH 为 8.5 时达到最大,吸附容量可达 82 mg/g,此时吸附主要依靠  $\gamma-Fe_2O_3$  表面负电荷与亚甲基蓝正电荷间的吸引力,随着 pH 的降低, $\gamma-Fe_2O_3$  表面正电荷增加, $\gamma-Fe_2O_3$  与壳聚糖的正电荷与亚甲基蓝的正电荷相互排斥,亚甲基蓝的吸附率下降,而有蒙脱土存在下,蒙脱土表面的永久负电荷使  $\gamma-Fe_2O_3$  对阳离子染料亚甲基蓝的吸附 pH 范围扩大,且对阴离子染料甲基橙的吸附能力也大大提

高。COTTET 等<sup>[42]</sup>以  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$  和蒙脱土制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性蒙脱土,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的正电荷和蒙脱土表面的负电荷间的静电引力使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀分散在蒙脱土表面; 吸附实验表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性蒙脱土对溶液中的亚甲基蓝有良好的吸附能力, 最大吸附容量可达 71.12 mg/g。汤睿等<sup>[44]</sup>以天然膨润土、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、羧甲基纤维素 (CMC) 和壳聚糖 (CS) 制备了双有机修饰的磁性膨润土 (MB-CC); 表征结果表明, 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和羧甲基纤维素与壳聚糖形成的有机共聚膜成功固定于膨润土; 环丙沙星 (CIP) 和四环素 (TC) 的吸附实验表明, 在 pH 为 5、温度为 25 °C 时, MB-CC 对 CIP 和 TC 的吸附容量分别为 182 和 189 mg/g, 经过 5 次循环, MB-CC 对 CIP 和 TC 的去除率仍然保持在 90% 以上。

### 1.3 有机阳离子-阴离子改性蒙脱土

有机阳离子, 如烷基铵盐阳离子表面活性剂可通过离子交换反应与蒙脱土层间的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等无机阳离子发生交换反应而制备吸附性好、层间距大的改性蒙脱土, 并应用于水中污染物的去除, 但烷基铵盐改性蒙脱土不耐高温, 在 200 °C 左右就会被分解, 这一缺点使有机阳离子改性蒙脱土不适于一些高温处理过程<sup>[45]</sup>。而有机阴离子表面活性剂虽然具有很好的耐热性, 但由于蒙脱土固有负电荷的存在使其难以负载于蒙脱土表面, 只有带正电荷的金属阳离子与有机阴离子形成稳定配合物才能使有机阴离子表面活性剂成功进入蒙脱土<sup>[46-48]</sup>。基于以上原因, 有研究者将有机阳离子表面活性剂与有机阴离子表面活性剂同时用于蒙脱土的改性, 研究表明, 有机阳-阴离子表面活性剂改性蒙脱土层间距大、耐热性好且对水中污染物的吸附能力优于单一阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂改性蒙脱土, 制备过程如图 5 所示。

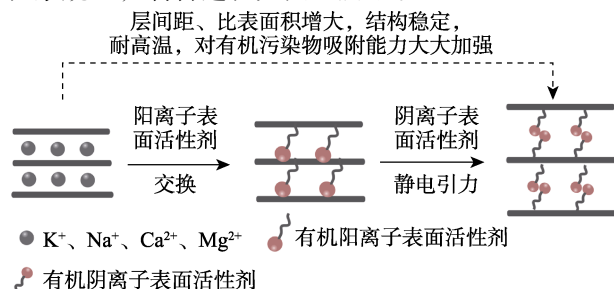


图 5 有机阳离子-阴离子改性蒙脱土制备过程

Fig. 5 Preparation process of organic cations-anions modified montmorillonite

有机阳离子表面活性剂首先通过离子交换反应与蒙脱土层间的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等无机阳离子发生交换, 形成层间距大的有机阳离子改性蒙脱土, 随之有机阴离子通过与有机阳离子间的引力作

用而进入蒙脱土层间, 进而形成有机阳-阴离子改性蒙脱土。

FU 等<sup>[49]</sup>选择阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 对蒙脱土进行改性, 在制备过程中十六烷基三甲基铵离子 ( $\text{CTAC}^+$ ) 首先进入蒙脱土层间形成阳离子环境, 随后十二烷基硫酸根离子与蒙脱土层间的  $\text{CTAC}^+$  形成离子配对成功进入蒙脱土层间; XRD 和热分析结果表明, 两者改性制备的蒙脱土层间距较大且耐热性良好。ZHANG 等<sup>[50]</sup>以 CTAB 和 SDS 对钙基蒙脱土进行改性; XRD 分析结果表明, CTAB 和 SDS 改性使钙基蒙脱土的层间距由 1.54 nm 变为 5.30 nm; TG 分析表明, CTAB 和 SDS 改性使钙基蒙脱土的耐热性能明显优于钙基蒙脱土。CHEN 等<sup>[51]</sup>选取 CTAB 和硬脂酸钠 (SSTA) 对蒙脱土进行改性; TG-DTA 分析结果表明, CTAB 和 SSTA 改性使蒙脱土 (CTAB/SSTA-MMT) 的有机碳含量高于 CTAB 或 SSTA 改性蒙脱土; 吸附实验表明, 改性过程中蒙脱土层间形成的活性剂胶束是改性蒙脱土有良好吸附能力的重要原因, 对溶液中甲基橙的最大吸附容量可达 57.14 mg/g。RAHMANI 等<sup>[52]</sup>以二十碳烯酸钠 (SEIA)、十六烷基三甲基氯化铵 (CTMAC)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MMT 为原料合成了磁性有机改性蒙脱土 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CTMAC/SEIA-MMT); 吸附实验表明, 磁性有机改性蒙脱土对阳离子染料亚甲基蓝具有良好的吸附性能, 吸附容量可达 242.42 mg/g。

### 1.4 天然物质改性蒙脱土

除上述方法外, 有研究者发现利用水热法将  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{MgSO}_4$  与蒙脱土主要成分坡缕石混合制备的混合硅酸盐矿物对污染物的吸附能力较强。在制备过程中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  向  $-\text{Si}-\text{O}$  基团转变的过程中会形成无定形的层片状粒子, 能够减小坡缕石的表面电势, 同时, 随着混合矿物中  $\text{Si}/\text{Mg}$  原子个数的增加, 混合矿物的空隙增大, 矿物的吸附发生在中孔和大孔。进一步增强了天然矿物对水中污染物的吸附能力<sup>[53]</sup>。TIAN 等<sup>[54]</sup>制备了  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$  和一氯乙酸改性坡缕石混合矿物 (SS-MS-MCA-PAL); 混合矿物对水溶液中抗生素的吸附实验结果表明, 坡缕石经  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$  和一氯乙酸改性后, 坡缕石表面的  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  转变为  $\text{Si}-\text{O}-$ , 表面负电荷和吸附位点增加, 阳离子抗生素可通过氢键和静电引力更多地吸附在样品表面, 且修饰过程会增加坡缕石的层间距和比表面积; 此外, 修饰后出现的  $-\text{CH}_2\text{COO}-$ ,  $\text{Si}-\text{O}-$  和  $-\text{CH}_2-$  等活性基团可通过氢键或静电引力与阳离子抗生素结合, 增加

坡缕石的吸附性能。

还有研究者将蒙脱土与生物炭进行复合制备吸附材料。蒙脱土的加入使生物炭的空隙大大增加,且在复合吸附材料的表面出现了 Si—O—Si、O—H 和—CH<sub>2</sub>—等基团,这些基团的出现可与污染中的部分官能团形成氢键,进而增加有机炭-蒙脱土对污染物的吸附性能<sup>[55]</sup>。此外,蒙脱土与生物炭复合后,含氧官能团的含量增加,而含氧官能团可与有机污染物间形成氢键和络合作用,进而增强对污染物的吸附能力<sup>[55]</sup>。CHEN 等<sup>[56]</sup>以蒙脱土和竹粉为原料制备竹粉改性蒙脱土,蒙脱土可作为固体酸催化竹粉炭化并降低反应温度;对水中铵盐和磷酸盐的吸附实验结果表明,两者复合后吸附剂表面吸附位点增多,蒙脱土与生物炭的协同作用使两者的物理吸附

和静电吸附性能极大增强。

## 2 复合改性蒙脱土对水中污染物的吸附机理

复合改性蒙脱土克服了单一改性蒙脱土的吸附选择性差和吸附容量不高等问题,极大增强了蒙脱土对水中各类污染物的吸附能力,如酸-有机阳离子表面活性剂改性蒙脱土可实现对水中有机污染物的高效吸附;无机-有机改性蒙脱土可在不堵塞蒙脱土表面空隙的情况下实现对水中含氧阴离子和重金属离子的有效吸附;有机阳-阴离子改性蒙脱土能够经过高温处理而不失活;生物炭改性蒙脱土可经过简单的制备过程实现蒙脱土对水中污染物的高效吸附。表 1 对复合改性蒙脱土对水中污染物的吸附结果和吸附机理进行了归纳总结。

表 1 复合改性蒙脱土吸附剂对污染物的吸附机理  
Table 1 Adsorption mechanism of pollutants by composite modified montmorillonite

吸附剂	污染物	吸附容量/(mg/g)	吸附机理	参考文献
酸-有机改性膨润土	三氯苯酚	200.6	物理吸附	[27]
盐酸-海藻酸钠改性蒙脱土	结晶紫	601.9339	化学吸附	[29]
CTAB-Cr-B	超醇黄 4GL	142.85	化学吸附	[39]
CTAB-Al-B	超醇黄 4GL	128.20	化学吸附	
MMT-APTES	酸性红 1	364.1	静电引力	[40]
	酸性绿 25	397.0	静电引力	
CA@CS-MMT	Cr(Ⅲ)	144.93	静电引力	[41]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 改性蒙脱土	亚甲基蓝	71.12	静电引力	[42]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -壳聚糖改性蒙脱土	亚甲基蓝	82	静电引力	[43]
MB-CC	环丙沙星	182	静电引力、化学吸附	[44]
	四环素	189	静电引力、化学吸附	
CTAB/SSTA-MMT	甲基橙	57.14	化学吸附	[51]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTMAC/SEIA-MMT	亚甲基蓝	242.42	静电引力	[52]
SS-MS-MCA-PAL	金霉素	329.84	化学吸附	[54]
	土霉素	207.47	化学吸附	
生物炭改性蒙脱土	诺氟沙星	5.24	静电引力	[55]
竹粉改性蒙脱土	铵盐	12.52	物理吸附	[56]
	磷酸盐	105.28	静电引力	

由表 1 可知,复合改性蒙脱土对水中污染物的吸附主要依靠静电引力、物理吸附和化学吸附。其中,酸-有机改性蒙脱土对水中污染物的吸附能力较高,且使用海藻酸钠为有机改性剂要比使用有机表面活性剂改性的蒙脱土吸附能力更强<sup>[29]</sup>;无机-有机改性蒙脱土对水中污染物的吸附能力也较强,有机和无机改性剂都是阳离子型,吸附过程除配体交换作用外,静电作用也对吸附有贡献<sup>[40]</sup>,以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为无机改性剂的无机-有机改性蒙脱土除吸附能力较

强外,也较易从溶液中分离<sup>[42]</sup>;有机阳-阴离子改性蒙脱土对水中污染物吸附能力要小于前两种复合改性蒙脱土,吸附主要依靠化学吸附进行<sup>[51]</sup>;生物炭改性蒙脱土则主要依靠静电引力,对水中污染物的吸附能力最差<sup>[55]</sup>。在酸-有机改性、有机-无机改性和有机阳-阴离子改性蒙脱土中,制备过程使用有机表面活性剂的复合改性蒙脱土吸附能力较强,但有机表面活性剂对环境仍有潜在污染,故以有机表面活性剂为基础的复合改性蒙脱土的使用仍需进一步

验证<sup>[24]</sup>; 而以海藻酸盐和壳聚糖等聚合物为有机改性剂制备的酸-有机改性和无机-有机改性蒙脱土吸附能力较强, 且海藻酸盐和壳聚糖等聚合物环境友好且来源广泛, 是较为理想的蒙脱土改性方法<sup>[24]</sup>, 但前期酸处理和无机处理过程产生的废水仍然会对环境造成一定影响; 生物炭改性蒙脱土是环境友好的吸附材料, 但其对水中污染物的吸附能力较差。

最为重要的是, 完成对水中污染物的吸附后, 污染物仍存在于复合改性蒙脱土表面, 如何处理蒙脱土表面的污染物依然是需要解决的问题, 且改性蒙脱土需经过污染物脱附再生才可继续用于水中污染物的处理。研究表明, 光催化剂改性蒙脱土可同时利用光催化剂的氧化能力和蒙脱土的吸附能力对水中污染物进行处理, 反应完成后改性蒙脱土表面有机污染物较少, 有利于复合材料的再生利用, 且光催化剂多为化学性质稳定、无毒无害且较为易得的半导体材料<sup>[57]</sup>。

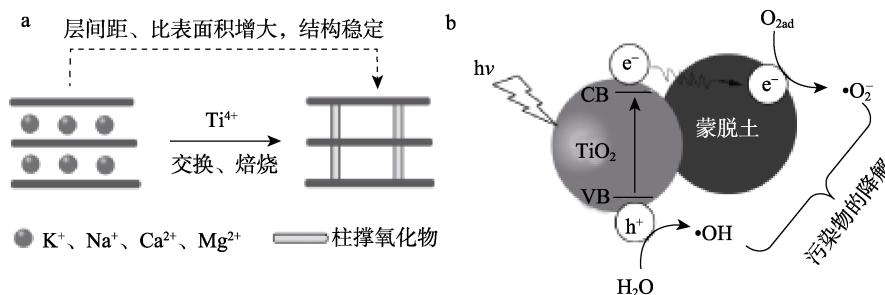


图 6 光催化剂改性蒙脱土的制备 (a) 和其对污染物的降解机理 (b)

Fig. 6 Preparation of photocatalyst modified montmorillonite (a) and its degradation mechanism to pollutants (b)

由图 6a 可见, 将含钛前驱体溶于合适溶剂中, 与蒙脱土同时置于反应釜中, 部分聚合羟基钛离子与蒙脱土层间阳离子进行离子交换, 使蒙脱土剥离分散, 后经焙烧形成层间距较大的氧化钛柱撑蒙脱土。如 DAO 等<sup>[58]</sup>制备了  $\text{TiO}_2$  改性蒙脱土 ( $\text{TiO}_2/\text{MMT}$ ) 和  $\text{TiO}_2$  纳米管改性蒙脱土 ( $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}/\text{MMT}$ ) 光催化材料; TEM 表明,  $\text{TiO}_2$  颗粒存在于 MMT 表面, 而  $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}$  存在于 MMT 层间。溶液中罗丹明 B 光催化降解实验结果表明,  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  的光催化活性要好于  $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}/\text{MMT}$ , 且  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  和  $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}/\text{MMT}$  的光催化活性均好于  $\text{TiO}_2$  和 MMT。紫外光照射下, 10 mg  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  和  $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}/\text{MMT}$  在 210 min 内对 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 的降解率分别可达 90.0% 和 85.5%。循环实验表明, 从溶液中分离、未经处理的  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  和  $\text{TiO}_{2\text{-NTS}}/\text{MMT}$  经 3 次循环使用后对 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 的降解率与初次使用相比仅分别下降了 18.0% 和 23.5%, 说明光催化剂改性蒙脱土对水中污染物的降解效果较

### 3 光催化剂改性蒙脱土

#### 3.1 光催化剂改性蒙脱土的制备和应用

柱撑蒙脱土是将蒙脱土的颗粒变成高度多孔结构的过程, 即含 Fe、Al、Ca、Si 和 Ti 等过渡金属离子的盐水解后形成的金属阳离子通过离子交换进入 MMT 层间域, 经焙烧脱羟基, 离子转化为稳定的金属氧化物柱体把 MMT 层间撑开形成网孔状蒙脱土<sup>[31]</sup>。虽然柱撑蒙脱土因具有网孔结构对水中污染物有较好的吸附能力, 但相较于一些高级氧化法, 其去除效率仍较低。研究表明, 部分半导体柱撑蒙脱土可同时利用蒙脱土的吸附能力与半导体的光催化性能对水中污染物进行降解。目前, 研究较多的是在蒙脱土表面和层间引入钛羟基离子, 经煅烧制备  $\text{TiO}_2$  改性 MMT 复合材料, 利用  $\text{TiO}_2$  与蒙脱土的协同作用增强污水处理能力, 制备过程如图 6 所示。

好, 且光催化剂提升了蒙脱土的重复利用性能。

#### 3.2 光催化剂改性蒙脱土降解水中污染物的反应机理

$\text{TiO}_2$  是化学稳定性好、安全无毒且成本低的半导体, 但  $\text{TiO}_2$  在光催化反应中对可见光的利用率低, 易分散且光生电子 ( $e^-$ ) 和空穴 ( $h^+$ ) 易复合。由图 6b 可见, 在蒙脱土层间引入  $\text{TiO}_2$  后, 蒙脱土可固定  $\text{TiO}_2$  并有效抑制  $\text{TiO}_2$  晶型转变和晶粒尺寸增长; 其次, 蒙脱土可降低  $\text{TiO}_2$  禁带宽度, 使激发  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  产生  $e^-$  和  $h^+$  所需能量减小, 使  $\text{TiO}_2/\text{MMT}$  尽可能地利用太阳光中的可见光部分。此外, 蒙脱土上  $\text{TiO}_2$  光照下生成的  $e^-$  迁移至导带 (CB) 过程中会部分迁移至蒙脱土中金属离子空  $d$  轨道, 从而抑制  $\text{TiO}_2$  中  $e^-$  和  $h^+$  的复合, 同时迁移至蒙脱土的  $e^-$  会与复合材料表面的吸附氧 ( $\text{O}_{2\text{ad}}$ ) 反应生成超氧自由基 ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), 而价带 (VB) 上的  $h^+$  则可与复合材料表面的吸附水反应生成羟基自由基 ( $\bullet\text{OH}$ ), 这些生成的强氧化性基团 ( $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $h^+$ ) 则可与污染物反应最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[58]</sup>。

### 3.3 光催化剂改性蒙脱土研究进展

基于 TiO<sub>2</sub> 改性蒙脱土对水中污染物有较好的降解能力, 且催化剂再生利用率较好, 研究者将目光转向利用多种氧化方式间的协同作用对水中污染物进行降解的改性蒙脱土复合材料的制备。有研究表明, 将半导体负载于羟基铁改性蒙脱土可实现吸附-光催化降解-Fenton 降解三者协同作用, 进一步增强蒙脱土对水中污染物的处理能力和重复利用能力。如 XU 等<sup>[59]</sup>将 BiVO<sub>4</sub> 负载于羟基铁柱撑蒙脱土制备的复合材料(BiVO<sub>4</sub>/Fe/Mt)能通过半导体光催化-Fenton 催化耦合效应高效降解染料酸性红 18 (AR18), 0.4 g/L BiVO<sub>4</sub>/Fe/Mt 在 60 min 内即可将 50 mL AR18 (1.3 × 10<sup>-4</sup> mol/L, pH=3) 完全降解; 循环实验表明, 经 4 次使用后, BiVO<sub>4</sub>/Fe/Mt 对 AR18 的降解率仍可达 98%。反应过程中, BiVO<sub>4</sub> 产生的 e<sup>-</sup> 可以传递到羟基铁上, 加快 Fe<sup>3+</sup> 向 Fe<sup>2+</sup> 转化, 增强非均相 Fenton 反应活性; 同时, e<sup>-</sup> 转移过程可抑制 BiVO<sub>4</sub> 光生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 的复合, 增强 BiVO<sub>4</sub> 的光催化活性。XU 等<sup>[60]</sup>还发现, 将磷酸银负载到羟基铁/铝改性蒙脱土制备的复合材料 (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Fe-Al/Mt) 也能够通过光生电子的转移过程而增强磷酸银的光催化活性, 同时还可降低 Ag<sup>+</sup> 的还原, 增强催化剂的稳定性。酸性红 18 (AR18) 降解实验结果表明, 50 mg Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Fe-Al/Mt 在 100 min 内可将 50 mL AR18 (6.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L) 完全降解, 且经 7 次循环使用后, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Fe-Al/Mt 对 AR18 的降解率仍可达 98.5%。

相较于其他复合改性方法, 以半导体改性为基础制备的蒙脱土对水中污染物降解较为彻底且多次使用后对污染物的降解效率仍较高, 但半导体柱撑蒙脱土分散于水中仍然存在难以固液分离的问题, 同时兼具高效和易分离特性的改性蒙脱土是今后研究的重要方向。

## 4 结束语与展望

蒙脱土是具有阳离子交换性、大比表面积、稳定和无毒等特性的储量丰富的天然矿物, 被广泛用于污水处理吸附材料的制备。目前, 对蒙脱土的研究主要利用酸改性、表面改性和无机柱撑等手段提高蒙脱土对水中有机污染物的吸附能力, 但单一改性蒙脱土在处理含多种污染物的废水时存在对某一物质吸附性能良好, 而对其他有毒物质吸附性能较差的问题, 而复合改性蒙脱土通过多种手段改性使蒙脱土对不同污染物同时具有良好的吸附性能。故对复合改性蒙脱土, 包括酸-有机改性、无机-有机改性和有机阴离子-阳离子改性等的研究进展进行了综述, 并对复合改性蒙脱土的制备过程和吸附机

理进行了分析, 归纳发现虽然复合改性蒙脱土对水中各类污染物质吸附性能良好, 但改性过程使用的有机表面活性剂仍会对环境形成潜在污染, 且吸附剂再生和脱附污染物的处理仍是较难解决的问题。在对光催化剂改性蒙脱土研究进行总结时发现, 同时具有催化-氧化-还原反应降解有机污染物能力的改性蒙脱土对污染物降解彻底且重复利用率较高。通过合适方法制备的光催化剂改性蒙脱土具有处理多种污染物的能力, 有望实现蒙脱土在污染控制领域的广泛应用, 拓展蒙脱土的应用范围, 提升中国蒙脱土资源的利用价值。后续研究可从以下方面开展:

(1) 合成可利用多种方式实现对水中所有污染物的无差别处理且易于固液分离的蒙脱土, 如制备既具有吸附性, 又具有光催化和 Fenton 氧化能力的复合改性蒙脱土。

(2) 制备对环境无二次污染、再生简单且重复利用率高的蒙脱土基吸附剂, 推进其实际应用, 最终实现蒙脱土在污水处理中的高效应用。

### 参考文献:

- [1] CAI X M (蔡效猛), ZHENG Y (郑雨). Progress research on treatment technology of printing and dyeing wastewater[J]. Textile Auxiliaries (印染助剂), 2018, 35(3): 5-8.
- [2] REN N Q (任南琪), ZHOU X J (周显娇), GUO W Q (郭婉茜), *et al.* A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESC Journal (化工学报), 2013, 64(1): 84-94.
- [3] SALLEH M, MAHMOUD D K, WAN A, *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review[J]. Desalination, 2011, 280(1/2/3): 1-13.
- [4] LI C (李聪), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Progress of the application of layered double hydroxide materials in dye wastewater[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 226-233.
- [5] GAO Y W (高耀文), ZHANG H (张晖). Research progresses in regeneration of adsorbents by advanced oxidation processes[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2016, 36(4): 357-363.
- [6] HAN X, LIN H F, ZHENG Y. Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 315-325.
- [7] ALEXANDER J A, AHMAD Z M A, SURAJUDEEN A, *et al.* Surface modification of low-cost bentonite adsorbents-A review[J]. Particulate Science and Technology, 2019, 37(5): 538-549.
- [8] ZHU R L, CHEN Q Z, ZHOU Q, *et al.* Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review[J]. Applied Clay Science, 2016, 123(4): 239-258.
- [9] ZHAO R, LI Y Z, SUN B L, *et al.* Highly flexible magnesium silicate nanofibrous membranes for effective removal of methylene blue from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1603-1616.
- [10] ZHU L Z, TIAN S L, SHI Y. Adsorption of volatile organic compounds onto porous clay heterostructures based on spent organobentonites[J]. Clays and Clay Minerals, 2005, 53(2): 123-136.
- [11] ZHU L Z (朱利中), CHEN B L (陈宝梁). Use of bentonite-based sorbents in organic pollutant abatements[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2009, 21(2/3): 420-429.
- [12] ABDELRAHMAN M A, SHIFA M R S, REM J, *et al.* Adsorption of



- organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review[J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 228(1): 115719.
- [13] MEKIDICHE M, KHALDI K, NACER A, *et al.* Organometallic modified montmorillonite application in the wastewater purification: Pollutant photodegradation and antibacterial efficiencies[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 151097.
- [14] MASSARO M, COLLETTI C G, LAZZARA G, *et al.* The use of some clay minerals as natural resources for drug carrier applications[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2018, 9: 58.
- [15] QING Y H (卿艳红), SU X L (苏小丽), WANG Y B (王钺博), *et al.* Research progress in construction of montmorillonite environmental mineral materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(19): 19018-19026.
- [16] GUO Y X, LIU J H, GATES W P, *et al.* Organo-modification of montmorillonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2020, 68(6): 601-622.
- [17] SHABAN M, ABUKHADRA M R, SHAHIEN M G, *et al.* Novel bentonite/zeolite-NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16: 275-280.
- [18] HUANG Z B (黄志博), SHI Y (石艳), WU X H (吴晓辉). Progress in organic modification of montmorillonite[J]. *Chinese Polymer Bulletin Chin Polym Bull (高分子通报)*, 2021, 10: 1-10.
- [19] BHATTI U H, KAZMI W W, MUHAMMAD H A, *et al.* Practical and inexpensive acid-activated montmorillonite catalysts for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(19): 6328-6333.
- [20] SARMA G K, SEN G S, BHATTACHARYYA K G. Adsorption of crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension[J]. *J Environ Manage*, 2016, 171: 1-10.
- [21] KRISHNA G B, SUSMITA S G, GAUTAM K S. *et al.* Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99(1): 7-17.
- [22] TENG M Y, LIN S H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid activated montmorillonite in fixed beds[J]. *Desalination*, 2006, 201(1/2/3): 71-81.
- [23] ZHAO Y H, MA F, TANG K. Preparation of acid-activated montmorillonite and its application[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2016, 34(8): 741-746.
- [24] HAN H, RAFIQ M K, ZHOU T, *et al.* A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369(5): 780-796.
- [25] JIA S, YANG Z, REN K, *et al.* Removal of antibiotics from water in the coexistence of suspended particles and natural organic matters using amino-acid-modified-chitosan flocculants: A combined experimental and theoretical study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317(5): 593-601.
- [26] OLADIPO A A, GAZI M. Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 2: 43-52.
- [27] ZAGHOUE-BOUDIAF H, BOUTAHALA M, SAHNOUN S, *et al.* Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 90(3): 81-87.
- [28] ADZMI F, MEON S, MUSA M H, *et al.* Preparation, characterisation and viability of encapsulated trichoderma harzianum UPM40 in alginate-montmorillonite clay[J]. *J Microencapsulation*, 2012, 29: 205-210.
- [29] FABRYANTY R, VALENCIA C, SOETAREJJO F E, *et al.* Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite-alginate composite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6): 5677-5687.
- [30] BELHOUCHEAT N, ZAGHOUE-BOUDIAF H, VISERAS C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 9-15.
- [31] NIE F H (聂发辉), WU Q (吴钦), WU D (吴道), *et al.* Application status and progress of modified montmorillonite in sewage treatment [J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(3): 805-811.
- [32] KASAMA T, WATANABE Y, YAMADA H, *et al.* Sorption of phosphate on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral Ph[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, 25: 167-177.
- [33] RATHNAYAKE S I, XI Y, FROST R L, *et al.* Remediation of Cr(VI) by inorganic-organic clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 163-173.
- [34] MA L Y, ZHU J X, XI Y F, *et al.* Adsorption of phenol, phosphate and Cd(II) by inorganic-organic montmorillonites: A comparative study of single and multiple solute[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 497: 63-71.
- [35] ZHU L Z, TIAN S L, ZHU J X, *et al.* Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation[J]. *J Colloid Interface*, 2007, 315(1): 191-199.
- [36] QIN Z H, PENG Y, ZHU J X, *et al.* Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al13-intercalated/Al-pillared montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(4): 546-553.
- [37] ZHANG H L, MA J Z, WANG F Y, *et al.* Mechanism of carboxymethyl chitosan hybrid montmorillonite and adsorption of Pb(II) and Congo red by CMC-MMT organic-inorganic hybrid composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 1161-1169.
- [38] ZERMANE F, BOURAS O, BAUDU M, *et al.* Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay[J]. *J Colloid Interface*, 2010, 350(1): 315-319.
- [39] BOUBERKA Z, KHENIFI A, MAHAMED H A, *et al.* Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 378-385.
- [40] THUE P S, SOPHIA A C, LIMA E C, *et al.* Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 171(10): 30-44.
- [41] ZHANG J (张静), XUE C H (薛朝华), MA H R (马宏瑞), *et al.* Fabrication of cellulose acetate@chitosan-montmorillonite composite nanofibers and its adsorption of Cr(III)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 504-511.
- [42] COTTET L, ALMEIDA C A P, NAIDEK N, *et al.* Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 25-31.
- [43] AGNÈS B, OBEID L, MBOLANTENAINA R, *et al.* Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 421: 59-64.
- [44] TANG R (汤睿), ZHANG H B (张寒冰), LU C M (陆彩妹), *et al.* Adsorption of ciprofloxacin and tetracycline by organically modified magnetic bentonite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(11): 6235-6245.
- [45] XI Y, FROST R L, HE H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides[J]. *J Colloid Interface*, 2007, 305(1): 150-158.
- [46] HAN H, RAFIQ M K, ZHOU T, *et al.* A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369 (5): 780-796.