

用于有机废水处理的改性膨润土的制备新方法研究

凌 辉, 鲁安怀, 王长秋

(北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 提出一套不同于传统工艺的有机化膨润土制备方法, 并首次采用 COD(化学需氧量)与 XRD(X射线衍射)双重指标衡量有机化膨润土的合成效果。COD 测试表明, 选择合适的改性剂种类和用量, 是制备废水处理用有机化膨润土的两个前提。XRD 分析说明, 新工艺制备的有机化膨润土中蒙脱石的 d_{001} 明显增大, 有机改性剂长链分子已经插入蒙脱石矿物层间, 合成效果良好。新的有机化膨润土合成工艺省去了过滤、洗涤、烘干、粉碎等步骤, 能耗大大降低, 成本优势明显, 能够有力地促进有机化膨润土在废水处理领域的规模化应用。

关键词: 有机化膨润土; 有机改性剂; 化学需氧量; X射线衍射; 有机污染物

中图分类号: P66; P579; X52

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)01-0135-06

A new method for the preparation of modified bentonite used in organic wastewater treatment

LING Hui, LU An-huai and WANG Chang-qi

(Orogenic Belts and Crustal Evolution Key Laboratory, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A set of organic bentonite preparation means different from traditional technology was proposed, and the COD (chemical oxygen demand) and XRD (X-ray diffraction) double indicators were used for the first time to measure the synthetic effect of organic bentonite. COD tests showed that the selection of the appropriate type and the amount of modifier made up two prerequisites for preparing organic bentonite used in organic wastewater treatment. As two kinds of modifiers, both solid di-octadecyl dimethyl ammonium chloride from Shanxi and solid esterquat from Henan were suitable for preparing organic bentonite used in organic wastewater treatment. XRD analysis demonstrated that the d_{001} value of montmorillonite mineral was increased from 1.251 nm to 3.373 nm after the modification of bentonite by di-octadecyl dimethyl ammonium chloride, whereas the d_{001} value of montmorillonite mineral was increased from 1.251 nm to 5.103 nm through the modification by esterquat. The d_{001} value of montmorillonite in the new preparation process of organic bentonite increased significantly, and long-chain molecules of organic modifier had been inserted between layers of montmorillonite minerals, which indicated that the synthetic effect was good. The new synthesis process of organic bentonite can eliminate the need for filtering, washing, drying, grinding and other steps, thus significantly reducing energy consumption and production cost, and can also effectively promote the large-scale application of organic bentonite in the field of wastewater treatment.

Key words: organic bentonite; organic modifier; COD; XRD; organic pollutants

收稿日期: 2010-05-13; 修订日期: 2010-06-21

基金项目: 北京市教委科技成果转化与产业化共建项目(2007年度)

作者简介: 凌 辉(1983-), 男, 在读博士生, 地质学(材料与环境矿物学)专业, E-mail: chinalinghui@163.com; 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

膨润土中的蒙脱石矿物由于具有很多特殊的性质而成为废水处理领域的研究热点(Breen, 1991; Zhu *et al.*, 1998; Xu and Zhu, 2009)。但天然蒙脱石表面极强的亲水性及层间大量阳离子的水解,限制了膨润土吸附废水中有机分子的能力。自Jordan (1949)制备有机化膨润土以来,国内外大多采用季铵盐阳离子表面活性剂制得膨胀性、疏水性较强的有机化膨润土,从而大大改善了膨润土去除水中有机污染物的能力(Jordan, 1949; Lee *et al.*, 1989, 1990; Sharmasarkar *et al.*, 2000; 朱利中, 2006; Xu and Zhu, 2009),降低了废水的COD(化学需氧量)。

传统的有机化膨润土制备工艺包括加料反应、多次洗涤、多次过滤、烘干、粉碎等步骤(Sharmasarkar *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 1989, 1990; 周建工等, 2007)。其中洗涤的目的是除去有机化膨润土表面剩余的游离有机物,因为有机物一旦游离于水体中,就会增加水体的COD,反而会加大废水处理的难度。多次洗涤与过滤的能耗大、用水多、成本高,限制了有机化膨润土的大规模生产与应用。废水COD是衡量水体中有机物污染的综合指标,一般认为水体中COD浓度越高,有机物污染越严重。所以,用于废水处理的有机化膨润土自身不应含游离的剩余有机物。

针对传统有机化膨润土在制备和应用方面出现的问题,本研究通过检测膨润土有机化改性过程中上清液的COD浓度,判断其中是否含有剩余的游离有机物,采用XRD(X射线粉晶衍射)测试膨润土中蒙脱石矿物的 d_{001} 值变化,联合评价膨润土有机化改性的效果。旨在优选出合适的有机改性剂的种类和用量,制备出有机废水处理用的有机化膨润土,并且省去过滤、洗涤、烘干、粉碎等步骤,以期降低能耗,节约成本,有利于有机化膨润土在废水治理领域中的规模应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

膨润土取自辽宁省建平县,为淡黄色粉末状固体,粒径小于0.074 mm,膨胀系数(mL/2g)大于26,阳离子交换容量(CEC)为0.598 mol/kg,化学成分如表1。

有机改性剂采用双十八烷基二甲基氯化铵(简称D1821)和双十八烷基酯基季铵盐(简称酯基季铵盐,固态)两类。其中D1821根据产地和状态分为山西固态D1821、山西液态D1821和江苏固态D1821,酯基季铵盐产自河南。

表1 建平膨润土的化学成分分析

$w_B/\%$

Table 1 Chemical analyses of Jianping bentonite

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	LOI	Total
含量	52.04	15.58	6.32	4.03	2.69	1.85	1.04	0.86	0.64	0.11	0.08	14.64	99.88

化学成分测试采用ARL ADVANT XP+(美国热电公司)的顺序式X射线荧光光谱仪在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成。

1.2 制备过程

将不同质量的改性剂与10 g膨润土在一系列三角瓶中混合,分别加入125 g水,于65℃下按250 r/min搅拌反应3 h,然后在(25+5)℃下密闭静置24 h,即得到一系列含水的有机化膨润土。

1.3 COD测试

1.3.1 样品预处理过程

(1)有机改性剂水溶液中COD的测试。将不同种类的有机改性剂与水按质量比3:125分别在三角瓶中混合,于65℃下按250 r/min搅拌45 min,然后(25+5)℃下密闭静置,即得到不同有机改性剂与水的混合物。然后取混合物10 mL,在4 000 r/min下

离心作用10 min,再取离心后的上清液3 mL,加入到15 mL具塞试管待测。测试结果表明有机改性剂水溶液的化学需氧量。

(2)膨润土水溶液中COD的测试。将膨润土与水按质量比10:125在三角瓶中混合,于65℃下按250 r/min搅拌45 min,然后(25+5)℃密闭陈置,即得到膨润土与水的混合物。取混合物的上清液10 mL,在4 000 r/min下离心作用10 min,再取离心后的上清液3 mL,加入到15 mL具塞试管待测。测试结果表明膨润土中溶解于水的物质的化学需氧量。

(3)有机化膨润土水溶液中COD的测试。取含水的有机化膨润土的上清液10 mL,在4 000 r/min

下离心作用 10 min,再取离心后的上清液 3 mL,加入到 15 mL 具塞试管待测。测试结果表明溶解于水的剩余的有机物的化学需氧量。

1.3.2 实验仪器及条件

按照 GB11914-1189 规定的重铬酸盐法测试。采用承德华通环保仪器有限公司 CTL-12 型 COD 快速测定仪,测量工作参数为:温控系统(165±0.5)℃自动恒温,光学系统中心波长 610 nm,光学稳定性 0.001 A/5min,测定范围 20~1 200 mg/L(如超过范围,则需要稀释样品),消解时间 10 min。

1.4 XRD 测试

将含水的有机化膨润土烘干,然后磨细至 200 目以下装袋备测。测试仪器型号:日本理学(Rigaku-RA)仪器,D_{max-rA} 12 kW。常规测试条件:以 CuKα1 辐射分析,波长=1.540 6 Å,步长为 0.02°,扫描速度 4°/min,扫描角度为 1°至 50°,常温下扫描,电压 40 kV,电流 150 mA。小角度 X-衍射测试条件:步长为 0.01°,扫描速度 1°/min,扫描角度为 1°至 10°,其他与常规测试条件相同。

2 结果与讨论

2.1 膨润土的矿物组成

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的粘土岩,其性质主要决定于蒙脱石矿物的特性。蒙脱石是由两层硅氧四面体片中间夹一层铝氧八面体构成的 2:1 型层状硅酸盐矿物。蒙脱石晶胞因类质同像而带较多的负电荷,从而使蒙脱石类矿物有较强的吸附阳离子和极性有机分子的能力(Smith,1934;Jordan,1949;潘兆橹等,1993;姜桂兰等,2005;朱利中,2006)。

本研究所用膨润土的 X-衍射分析如图 1,可见膨润土中蒙脱石矿物(001)晶面层间距 $d_{001} = 12.511 \text{ \AA}$,说明此膨润土为典型的钠基膨润土。根据标准 SY/T5163-1995 以及 PDF2 粉末衍射数据库,可知此膨润土中蒙脱石含量约为 87%,并含少量的长石、方解石、石英以及黄铁矿等矿物。表 2 中详细列举了膨润土的矿物组成与对应的 d 值。

2.2 COD 测试与分析

按照前述的样品预处理与测试方法,分别测试了膨润土、有机改性剂以及有机化膨润土水溶液中的 COD 浓度。膨润土水溶液中基本不含 COD,说明膨润土中不含或含很少的溶解于水的有机物。

不同的有机改性剂的基本参数及其水溶液的

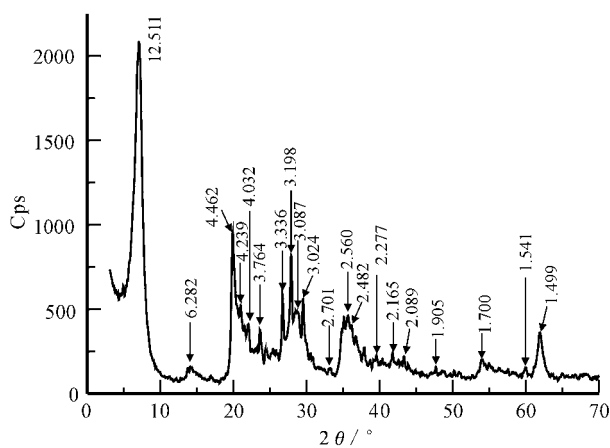


图 1 膨润土的 X 衍射分析

Fig. 1 X-ray diffraction of bentonite

表 2 膨润土的 X 衍射分析结果

Table 2 X-ray diffraction result of bentonite

矿物组成	不同晶面的 d 值/Å	含量/%
蒙脱石 (Montmorillonite)	$d_{001} = 12.511$; $d_{002} = 6.282$; $d_{100} = 4.462$; $d_{004} = 3.087$; $d_{110} = 2.560$; $d_{210} = 1.700$; $d_{300} = 1.499$	87
钠长石 (Albite)	$d_{201} = 4.032$; $d_{130} = 3.764$; $d_{040} = 3.198$	7
方解石 (Calcite)	$d_{104} = 3.024$; $d_{110} = 2.482$; $d_{113} = 2.277$; $d_{202} = 2.089$	3
石英 (Quartz)	$d_{100} = 4.239$; $d_{101} = 3.336$; $d_{211} = 1.541$	2
黄铁矿 (Pyrite)	$d_{200} = 2.701$; $d_{211} = 2.165$; $d_{220} = 1.905$	1

COD 浓度如表 3。可见,有机改性剂水溶液的 COD 都很高,若游离于水体中,将形成极大的污染。

按照前述方法,将有机改性剂与膨润土按不同质量比合成了一系列的有机化膨润土,并且测试了有机化膨润土的上清液中 COD,结果如表 4 所示。可见,山西液态 D1821、江苏固态 D1821 制备的有机化膨润土的上清液中 COD 都比较高,说明上清液中剩余的有机物比较多,这两种改性剂不适合制备废水处理用的有机化膨润土。同时数据表明,这两种改性剂的用量越大,有机化膨润土上清液中 COD 越高,剩余的有机物越多。

山西固态 D1821、河南固态酯基季铵盐制备的有机化膨润土,当改性剂与膨润土质量比小于 3:10 时,上清液的 COD 都趋于零,说明这两种改性剂都已经进入了膨润土中蒙脱石的层间,并且与蒙脱石中进行离子交换的位置结合稳固,没有游离于水体

表 3 水溶液中不同有机改性剂的 COD 值
Table 3 COD values of different organic modifiers in aqueous solution

有机改性剂种类	化学式	分子量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	纯度	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
山西固态 D1821	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_x(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	595.5	$\geq 70\%$	14 294
山西液态 D1821	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_x(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	595.5	$\geq 70\%$	14 875
江苏固态 D1821	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_x(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	595.5	$\geq 70\%$	14 651
河南酯基季铵盐	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_x(\text{CH}_3)_x(\text{CH}_2)_x(\text{COO})_2\text{NCl}$	729.5	$\geq 98\%$	14 651

中,适合生产废水处理用的有机化膨润土。当有机改性剂与膨润土的质量比大于 3:10 时,有机化膨润土上清液的 COD 开始显现,并随着改性剂用量的增加而增大。这说明,改性剂用量越大,越可能有部分有机物未与膨润土充分反应,游离于水体中,反而增加了水体的污染程度。

表 4 中数据也表明,同样采用 D1821 有机改性剂膨润土与改性剂质量比都为 3:10 时,山西液态 D1821、江苏固态 D1821 制备的有机化膨润土上清液的 COD 都较高,而山西固态 D1821 制备的有机化膨润土清液的 COD 趋于零,这是因为名称同为 D1821 改性剂的 3 种产品的生产工艺可能并不相同。

山西固态 D1821 的生产工艺(采用醇法生产):先采用十八碳脂肪醇与长链烷基叔胺反应,生产出双十八烷基叔胺,然后再与氯甲烷反应制备双十八烷基二甲基氯化铵。

山西液态 D1821 与江苏固态 D1821(采用酸法生产)直接采用环氧氯丙烷、长链烷基叔胺和脂肪酸为原料,合成双十八烷基二甲基氯化铵(DODMA·Cl)。

表 4 含水的有机化膨润土的上清液的 COD 值
Table 4 COD values of supernatant from water-bearing organic bentonite

有机改性剂种类	有机改性剂与膨润土的质量比	上清液的 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
山西固态 D1821	2.5:10	趋于 0, 小于 5
	3:10	趋于 0, 小于 10
	3.5:10	趋于 0, 小于 10
	4:10	36
山西液态 D1821	1.5:10	1 484
	3:10	1 863
	4:10	2 557
江苏固态 D1821	2:10	374
	2.5:10	412
	3:10	731
	3.5:10	1 235
河南酯基季铵盐	1.5:10	趋于 0, 小于 5
	3:10	趋于 0, 小于 10
	4:10	44
	5:10	229

实际生产中,一般加入过量的脂肪酸,可以提高 DODMA·Cl 的产率和稳定性。

所以,山西液态 D1821 与江苏固态 D1821 中含有一定量的脂肪酸杂质,在制备有机化膨润土时,脂肪酸可能未与蒙脱石发生反应,而游离于水体中,从而使有机化膨润土上清液的 COD 都比较高。

综合认为,要制备不含游离的剩余有机改性剂的有机化膨润土,改性剂的种类和用量是两个关键因素。

2.3 有机化膨润土的制备效果与表征

COD 测试结果显示,山西固态 D1821、河南固态酯基季铵盐这两种改性剂适于生产废水处理用的有机化膨润土,并且改性剂与膨润土质量比为 3:10 时比较合适。研究进一步采用 X-衍射分析这两种改性剂合成的有机化膨润土,以判断其合成效果。

实验设计山西固态 D1821 与膨润土的质量比为 3:10,合成 D1821 有机化膨润土,X-衍射分析如图 2 所示。可见,膨润土经过有机改性后,蒙脱石矿物的 d_{001} 由 1.251 nm 明显增大为 3.373 nm,这与传统工艺以及参考文献中关于改性前后膨润土中的蒙脱石的结构变化相似(Sharmasarkar *et al.*, 2000; 朱建喜等, 2003; 朱利中, 2006),说明有机改性剂进入了蒙脱石矿物层间域,有机化膨润土合成效果良好。

实验设计河南酯基季铵盐与膨润土的质量比为 3:10,合成了酯基季铵盐有机化膨润土,与原样膨润土的 X 衍射对比如图 3 所示。观察 2θ 角度小于 10° 的范围,可见膨润土经过有机改性后,蒙脱石矿物的 d_{001} 由 1.251 nm 明显增大为 1.410 nm 和 2.012 nm,说明酯基季铵盐长链分子已经插入蒙脱石矿物层间。根据理论推测与 X 衍射图谱(图 4a)进一步分析,膨润土经过有机化改性后,其中的改性蒙脱石除了在 2θ 角度为 6.263° 以及 4.388° 处存在衍射峰之外,在 2θ 角度更小范围内,应该还存在衍射峰,只是常规 X 衍射检测不明显。

为此,实验针对这种有机化膨润土进行小角 X 衍射分析,结果如图 4a。经过平滑处理后,有机化膨润土的小角 X 衍射如图 4b。从图 3、图 4 中可以发

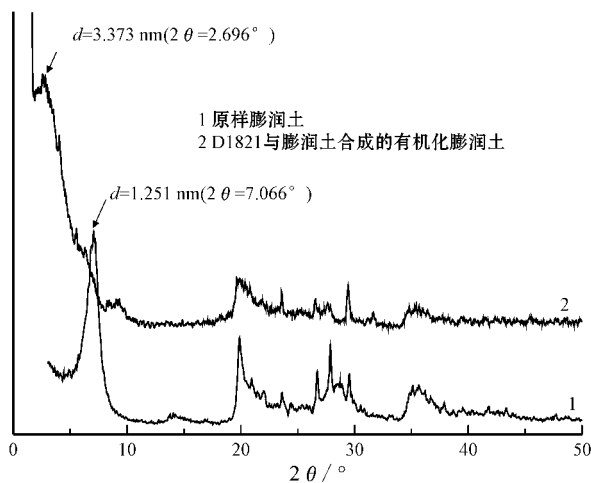


图 2 D1821 有机化膨润土与原样膨润土的 X 衍射对比
Fig. 2 XRD comparison between D1821 organic bentonite and original bentonite

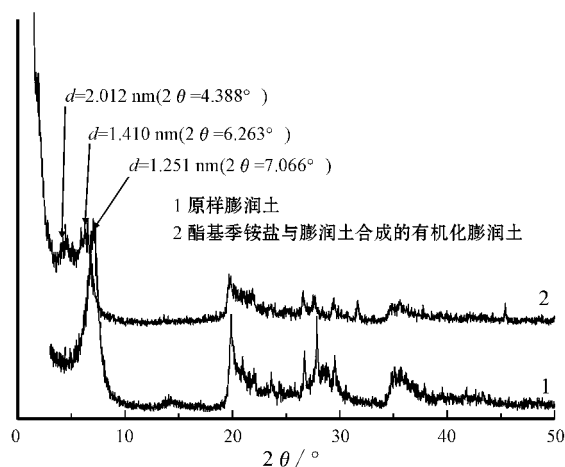


图 3 酯基季铵盐有机化膨润土与原样膨润土的 X 衍射对比
Fig. 3 XRD comparison between esterquat organic bentonite and original bentonite

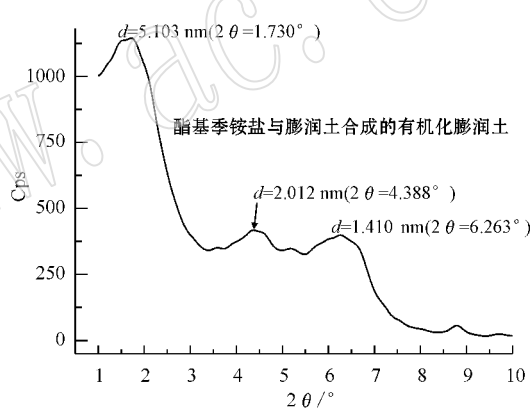
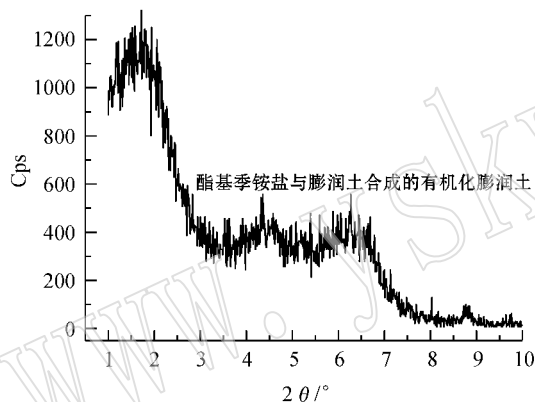


图 4 有机化膨润土的小角 X 衍射 (a) 及经平滑处理后的 (b) 图谱

Fig. 4 Small angle XRD of the organic bentonite (a) and that treated by smooth processing (b)

现,原样膨润土经过酯基季铵盐改性后,有机化膨润土中改性蒙脱石矿物的 d_{001} 值明显增大,而且增大为 3 组,分别为 1.410 nm、2.012 nm 以及 5.103 nm。这说明,酯基季铵盐的长链有机分子在蒙脱石矿物的层间域以不同的形式或角度存在,导致出现不同的晶面间距(Sharmasarkar *et al.*, 2000; 朱建喜等, 2003; 朱利中, 2006; Xu and Zhu, 2009)。另外,河南酯基季铵盐制备的有机化膨润土中改性蒙脱石矿物的 d_{001} 相当大,目前还未见过大于 5.103 nm 的文献报道。

2.4 有机化膨润土的制备工艺与效果评价

本研究的有机化膨润土制备工艺与传统工艺(Sharmasarkar *et al.*, 2000; 姜桂兰等, 2005; 周建工, 2007)比较如图 5 所示。本研究采用了 COD 协同 XRD 双重指标来评价此有机化膨润土的合成工

艺与效果。COD 测试结果显示,采用山西固态 D1821、河南固态酯基季铵盐这两种改性剂,当改性剂与膨润土质量比 $\leq 3:10$ 时,制备的有机化膨润土的上清液的 COD 趋于零,说明有机化膨润土中不含游离的剩余有机物,不需要过滤与洗涤。XRD 测试表明膨润土中蒙脱石矿物改性后的 d_{001} 值明显增大,并大于传统工艺制备的有机化膨润土(Lee *et al.*, 1989, 1990; Sharmasarkar *et al.*, 2000; 朱利中, 2006; 周建工, 2007; Xu and Zhu, 2009),证明有机化膨润土的合成效果良好。本合成工艺可以省去过滤、洗涤、烘干、粉碎等步骤,能够降低能耗,节约成本,有利于推动有机化膨润土在废水治理领域中规模应用。限于篇幅,将在另文中讨论此有机化膨润土的应用。

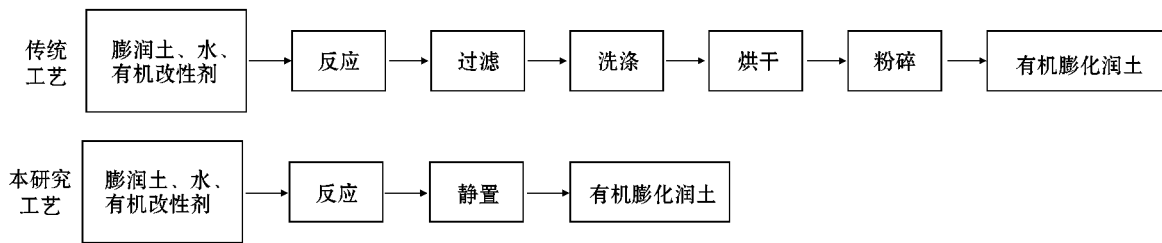


图 5 有机化膨润土制备工艺的比较

Fig. 5 Comparison of preparation technology of organic bentonite

3 结论

(1) COD 测试结果表明山西固态 D1821、河南固态酯基季铵盐这两种改性剂适于生产废水处理用的有机化膨润土。当改性剂与膨润土质量比小于 3:10 时,有机化膨润土的上清液的 COD 趋于零,改性剂已完全进入膨润土中蒙脱石矿物的层间域,不会给水体带来额外的污染。

(2) XRD 分析表明,膨润土经过 D1821 有机改性后,其中的蒙脱石矿物的 d_{001} 由 1.251 nm 增大为 3.373 nm,有机改性剂长链分子已经插入蒙脱石层间,有机化膨润土合成效果良好。小角 X 衍射表明,采用河南酯基季铵盐与膨润土的质量比为 3:10 时合成的有机化膨润土,膨润土中的蒙脱石矿物的 d_{001} 由 1.251 nm 增大为 5.103 nm,超过了目前文献报道的有机改性后蒙脱石的 d_{001} 值。

(3) 与传统的制备工艺对比,本研究的有机化膨润土合成工艺省去了过滤、洗涤、烘干、粉碎等制备步骤,能耗大大降低,成本优势明显,特别适用于废水处理。

References

- Breen C. 1991. Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from and acid-treated Wyoming bentonite[J]. Clay Minerals, 26: 473~486.
- Jiang Guilian and Zhang Peiping. 2005. Processing and Application of Bentonite[M]. Chemical Industry Press, 8~11(in Chinese).
- Jordan J W. 1949. Organophilic Bentonite I. Swelling in organic liquid[J]. J. Phys. Chem., 53: 294~306.
- Lee J F, Mortland M M, Boyd S A, et al. 1989. Shape selective adsorption of aromatic compounds from water by tetramethylammonium-smectite[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 85(9): 2953~2962.
- Lee J F, Mortland M M, Chiou C T, et al. 1990. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites

having different charge densities[J]. Clays and Clay Minerals, 38(2): 113~120.

- Pan Zhaolu and Wan Pu. 1993. Applied Mineralogy[M]. Wuhan: Wuhan Industry University Press(in Chinese).
- Sharmasarkar S, Jaynes W F and Vance G F. 2000. BTEX Sorption by montmorillonite organoclays: TMPA, ADAM, HDTMA[J]. Water Air and Soil Pollution, 119(1~4): 257~273.
- Smith C R. 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases[J]. J. Am. Chem. Soc., 56: 1561~1563.
- Xu Liheng and Zhu Lizhong. 2009. Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their sorption characteristics towards organic compound[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 331: 8~14.
- Zhou Jianguo. 2007. Experimental study on combined treatment of municipal landfill leachate from Beijing landfill sites by mineral method[D]. Beijing: Peking University, 6: 66~68(in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianguo, Wang Changqiu, Lu Anhuai, et al. 2007. An experimental study of the treatment of biorefractory landfill leachate by combination of natural bentonite and modified bentonite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 11: 499~504(in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, et al. 2003. The arrangement models and evolvement of organic cation in HDTMA⁺-montmorillonite[J]. Chinese Science Bulletin, 48(3): 302~305(in Chinese).
- Zhu L, Ren X and Yu S. 1998. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water[J]. Environmental Science and Technology, 32: 3374~3378.
- Zhu Lizhong. 2006. Organic Bentonite and its Application in Pollution Treatment[M]. Beijing: Science Press, 7, 13~15(in Chinese).

附中文参考文献

- 姜桂兰,张培萍. 2005. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 8~11.
- 潘兆橹,万朴. 1993. 应用矿物学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社.
- 周建工. 2007. 北京市生活垃圾填埋场渗滤液矿物法组合处理实验研究[D]. 北京:北京大学, 6: 66~68.
- 周建工,王长秋,鲁安怀,等. 2007. 天然与改性膨润土组合处理难生物降解垃圾渗滤液的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 11: 499~504.
- 朱建喜,何宏平,郭九皋,等. 2003. HDTMA⁺柱撑蒙脱石层间有机离子的排布模式及演化[J]. 科学通报, 48(3): 302~305.
- 朱利中. 2006. 有机膨润土及其在污染控制中的应用[M]. 北京:科学出版社, 7, 13~15.