第 43 卷第 8 期	煤	炭	ww.ciiiia 学	报	Vol. 43	No. 8
2018年 8月	JOURNAL O	F CHIN	A COAL	L SOCIETY	Aug.	2018

黎艳,王晓军.铜离子在钙基蒙脱石上的吸附解吸行为[J].煤炭学报,2018,43(8):2311-2317.doi:10.13225/j.enki.jccs.2017. 1399

LI Yan, WANG Xiaojun. Adsorption-desorption of Cu(II) on Ca-Montmorillonite[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(8):2311-2317. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.1399

铜离子在钙基蒙脱石上的吸附解吸行为

黎 艳,王晓军

(新疆工程学院化学与环境工程系,新疆乌鲁木齐 830023)

摘 要:吸附去除水溶液中重金属离子是废水处理研究最主要内容之一,而它的工业应用受限于吸 附剂的解吸效率。利用动力学及 Langmuir 等温模型研究了铜离子在钙基蒙脱石上的吸附解吸行 为。结果表明:吸附容量和去除率主要受铜离子初始浓度及溶液 pH 值的影响,当初始浓度为 40.84 mg/L 且 pH>6 时,99% 的铜离子可被蒙脱石吸附去除。吸附过程符合伪二级动力学和 Langmuir 等温模型,线性相关性均在 99% 以上,吸附容量的实验值与 Langmuir 模型计算值相吻合。吸 附的铜离子很容易在高浓度的氯化钠溶液中解吸出来,解吸率可达 90%。连续 4 次吸附解吸后蒙 脱石仍保持较强的吸附能力,且每次解吸后因层间为更易交换的钠离子,使前两次再生的蒙脱石吸 附容量高于首次钙基蒙脱石的吸附容量。利用 XRD 对吸附及解吸前后的蒙脱石进行表征,结果与 上述实验一致。

关键词:钙基蒙脱石;铜离子;吸附;解吸

中图分类号:TD985 文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2018)08-2311-07

Adsorption-desorption of Cu(II) on Ca-Montmorillonite

LI Yan, WANG Xiaojun

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, China)

Abstract: Removal of heavy metal ions by adsorption is considered to be one of the most important operation for water decontamination. However, the industrial application of this method is limited by the desorption efficiency of adsorbent. The adsorption and desorption of Cu(II) on Ca-montmorillonite have been investigated in this study. The adsorption capacity and removal efficiency are mainly influenced by the initial concentration of Cu(II) and pH of solution. The maximum removal efficiency of Cu(II) reaches 99% at the initial concentration of 40.84 mg/L when the pH of solution is above 6. Experimental results indicate that the adsorption reactions of Cu(II) on Ca-montmorillonite agree well with the second-order kinetics and the Langmuir isotherm model. The regression coefficient is above 0.99 and the adsorption capacity from calculation fits well with the experimental data. Cu(II) on Ca-montmorillonite is easily desorbed by the NaCl solution of high concentration and the desorption efficiency could reach to 90%. The montmorillonite keeps excellent absorption ability after 4-time consecutive adsorption-desorption. Furthermore, the previous two adsorption capacities of montmorillonite after desorption are higher than Ca-montmorillonite because of the easier exchangeable cation of Na⁺on montmorillonite. Samples before and after adsorption or desorption have been characterized by X-ray diffraction, which are consistent with the results mentioned above.

Key words: Ca-montmorillonite; Cu(II); adsorption; desorption

学

报

炭

煤

随世界经济的快速增长,采矿、冶炼、电镀、电池 等行业也迅猛的发展,来自这些行业的大量重金属离 子随之被排放^[1-2]。由于过量的重金属离子严重的 危害动植物的生长及健康^[3-4],因此治理重金属离子 污染已成为世界关心的热点。一直以来,科研工作者 都致力于研究快速有效的去除重金属离子的方法。 其中,吸附被认为是最方便、成本低廉的且能有效去 除低含量重金属离子的方法。常用的吸附剂包括活 性炭、蒙脱石、蛭石、沸石、以及这些天然吸附剂的改 性产物^[5-11],其中蒙脱石因较高的层间阳离子交换吸 附能力及丰富的矿产资源使之既高效又经济适用,因 此蒙脱石及其改性蒙脱石被广泛用于含铅、镉、铜、 镍、锌、汞等重金属离子废水的净化^[12-14]。

蒙脱石具有 2:1 的层状结构,即 2 个硅氧四面体中间夹 1 个铝氧八面体。其中四面体和八面体的中心离子硅、铝可被同价或低价的离子取代,如 Al³⁺取代 Si⁴⁺,Mg²⁺或者 Fe³⁺取代 Al³⁺等^[15]。这种同质取代的结果会导致蒙脱石结构电荷失衡,因此需要吸附阳离子来平衡电荷使蒙脱石呈电中性。被吸附的阳离子称为层间阳离子,它与蒙脱石通过静电作用结合在一起。由于这种疏松的键合作用,使层间阳离子具有优异的交换性能,因此而被用于去除溶液中有害阳离子^[16-19]。

自从发现蒙脱石能够吸附去除金属离子后,更多 文献报道了通过改性来提高蒙脱石的吸附容量和去 除率,而吸附重金属离子的蒙脱石的解吸行为少有研 究。一种好的废物处理方法,在追求经济、高效的同 时,再生循环利用才是应用的关键,而不仅仅是将水 废转变为固废。研究发现 H⁺方便易得且极小的离子 半径使得它在吸附时表现极强的竞争力。因此 MCKAY 等^[20]和 ATANASSOVA 等^[21]认为可以用酸 溶液来解吸金属离子。但事实上当在弱酸或低浓度 强酸溶液中,金属离子的解吸效率很低,在稍高浓度 的强酸溶液中,蒙脱石的--OH 结构又很容易被破 坏^[22],导致蒙脱石再利用时吸附效率很低。前期研 究表明[23],当利用较高浓度的氯化钠时,蒙脱石层间 阳离子包括吸附的重金属离子很容易被 Na⁺取代,而 且再生的蒙脱石保持了良好的阳离子交换能力。介 于这一特性,笔者研究了铜离子在钙基蒙脱石上的吸 附解吸特性,探讨了在高浓度氯化钠中解吸机理。

1 材料与方法

1.1 试 剂

钙基蒙脱石(CaM):潍坊华潍膨润土集团股份有限公司生产的钙基蒙脱石微粉。

吸附溶液配制:称取一定量的 Cu(NO₃)₂ 于烧杯 中,加入少量蒸馏水待溶解后,转入1000 mL 容量瓶 中,制得1000 mg/L 的 Cu(II),实际使用浓度可根据 实验稀释得到。

解吸溶液配制:称取一定量的 NaCl 于烧杯中,加 入少量蒸馏水待溶解后,转入1000 mL 容量瓶中,得 到1 mol/L 的 NaCl 溶液。

1.2 吸附实验

根据实验要求,准确称取一定量的钙基蒙脱石于 50 mL聚乙烯离心管中,加入一定浓度铜离子质量溶 液 20 mL(铜离子质量浓度 40~1000 mg/L),在一定 条件下(不同的温度和 pH值)恒温震荡一定时间后, 以 5 000 r/min 转速离心 30 min。收集上清液约 10 mL,用于 ICP 测定溶液中剩余铜离子的含量。吸 附容量和铜离子去除率可根据式(1),(2)进行计算:

$$q = \frac{V(c_0 - c)}{m} \tag{1}$$

$$RE = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%$$
 (2)

式中,q为蒙脱石在某一时间点或者平衡时对铜离子的吸附量,mg/g;V为吸附溶液使用的体积,mL;c₀为铜离子的初始质量浓度,mg/L;c为某一时间点或者 平衡时液相中铜离子的质量浓度,mg/L;m 为钙基蒙 脱石使用量,g;RE 为某一时间点或者平衡时铜离子 去除率,%。

1.3 解吸实验

称取 0.2 g 吸附过铜离子的蒙脱石(CuM)于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 1 mol/L 的 NaCl 溶液 20 mL,振荡 20 min 后于 5 000 r/min 条件离心 30 min,收集上清液,待测溶液中铜离子浓度。沉淀 用蒸馏水洗涤至 Cl⁻不能被检出,在 105 ℃条件下烘 8 h,然后研磨至粒径小于 38 μm。解吸后的蒙脱石 记为 Na-CuM。解吸率计算:

$$de = \frac{V(\text{NaCl})C_{d}}{QM} \times 100\%$$
(3)

式中, de 为铜离子的解吸率, %; V(NaCl)为 NaCl 的体积, mL; C_a 为解吸后液相中铜离子的质量浓度, mg/L; Q为蒙脱石中铜离子的含量, mg/g; M为蒙脱石的用量, g。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对蒙脱石去除铜离子的影响

2.1.1 铜离子的初始浓度对吸附容量及去除率的影响

蒙脱石加入量为0.2g,环境温度30℃,在不调

节 pH 值情况下,研究不同初始浓度的铜离子在以上条件下接触 60 min 后,蒙脱石的吸附量和去除率。 由图 1 可见蒙脱石对铜离子的吸附容量在很大范围 内都随铜离子初始浓度增高而呈上升趋势。在 40 ~ 1 000 mg/L 范围内,蒙脱石对 Cu(II)的吸附容量从 3.94 mg/g 增加到 33.4 mg/g。由于蒙脱石对系统中 离子吸附很大一部分为离子交换且该交换吸附具有 可逆性,也就是系统中离子浓度越高,产生的浓度梯 度也越大,吸附朝正方向进行的动力越足,因此吸附 容量也就越高。





Fig. 1 Effect of concentrations of Cu(II) on adsorption capacity and removal efficiency

初始浓度与吸附容量及去除率的研究结果表明, 在实际应用中吸附容量大小对有效去除铜离子没有 直接关系,而去除率才是最有实际意义的参数,根据 去除率的实验结果,结合实验蒙脱石用量,选择最佳 的铜离子浓度为40 mg/L。

2.1.2 蒙脱石用量对去除铜离子的影响

在铜离子质量浓度为 40.84 mg/L,环境温度为 20 ℃,在不调节 pH 值情况下,直接加入不同量的钙 基蒙脱石,接触 60 min,考察蒙脱石的加入量与去除 效率的关系,如图 2 所示。由图 2 可知,随钙基蒙脱 石使用量的增加,溶液中铜离子的去除效率也在不断 地提高,当铜离子的去除率为 95% 以上时,蒙脱石使 用量为 0.15 g 每 20 mL 溶液。铜离子随蒙脱石加入 量的增加去除率不断提高,主要因为溶液中吸附剂越 多,吸附金属离子的活性点也愈多,对于以交换为主 的吸附,其交换几率也随提高,从而提高铜离子的去 除率。考虑到蒙脱石对金属离子的吸附为放热过程, 在较高温度条件下会出现吸附容量降低的情况,因此 在以后实验中,蒙脱石用量均采用 0.2 g/20 mL。

2.1.3 反应时间对去除铜离子的影响

由图 3 可知,溶液中铜离子质量浓度随时间迅速 降低,在 10 min 内达到平衡,再延长吸附时间,浓度 变化不再明显。说明蒙脱石吸附铜离子是一个快速 的过程,在短时间内去除铜离子的效率达到最大。更



Fig. 2 Effect of amount of montmorillonite on the removal efficiencies





Fig. 3 Effect of contact time on removal efficiencies 深入的研究将在动力学部分作深入探讨。

2.1.4 温度对去除铜离子的影响

图4表明温度不同铜离子去除效率也不一样,温 度越高吸附去除效率越低。在环境温度为20℃时, 铜离子的去除率均达到95%以上,而在环境温度为 50℃时,铜离子的去除率有所降低。主要原因是蒙 脱石吸附多为放热反应^[24],温度升高将阻止反应向 正方向进行。



2.1.5 pH 值对去除铜离子的影响

水处理过程中溶液的 pH 值是必不可少的控制 参数,也是影响蒙脱石吸附过程中吸附效率的一个十 分重要的因素,它不仅参与离子竞争吸附,同时还影 响铜离子在蒙脱石上的吸附形态。溶液 pH 值对铜 离子在蒙脱石上吸附效率的影响,结果如图 5 所示。 由图 5 可知,溶液 pH 值对铜离子影响十分显著。在

学

报

炭

煤

pH 值较低时,铜离子吸附达到平衡后溶液中浓度依 然较高,随 pH 值不断上升,溶液中铜离子浓度陡然 下降,说明铜离子在溶液中吸附容量随 pH 值升高而 迅速增大。





Fig. 5 Effect of pH values on removal efficiencies

以上的现象可用如下机理进行解释。当溶液 pH 值很低时,也就是 H⁺浓度相对较高,此时 H⁺可参与 吸附过程,由于 H⁺浓度高于铜离子浓度,且自身半径 小(Cu(II)的半径为0.072 nm,H⁺的半径仅为 10⁻⁴ nm),与蒙脱石负电结构亲和力更强,因此,在该 条件下 H⁺具有很强的吸附竞争力,铜离子被吸附的 量就随之降低。随溶液中 pH 值的不断升高,参与竞 争吸附的 H⁺也就越少,被吸附的铜离子随之提高。 当溶液 pH 值达到铜离子沉淀的临界 pH 值时,溶液 中离子减少的原因来自两方面:一是参与竞争吸附的 H⁺越来越少,这有利于目标离子的吸附;二是当溶液 高出目标离子沉淀的临界 pH 值时,溶液中离子的减 少有可能因为沉淀结果所致。对此,可根据溶度积计 算公式方程,在不考虑副反应条件下,计算铜离子沉 淀临界 pH 值。二价金属氢氧化物的溶解方程为

 $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2OH^{-1}$

溶度积计算方程为

$$K_{\rm sp} = \left[M^{2+} \right] \times \left[OH^{-} \right]^2 \tag{4}$$

由式(4)可推导出该条件下溶液 pH 值的计算公 式为

$$pH = p(K_w / \sqrt{K_{sp}/C_M})$$
(5)

式中, K_w 为水的离子积常数, 1.0×10^{-14} (25 °C); K_{sp} 为氢氧化物的溶度积; C_M 为 M(OH)₂ 中 M 离子在水 溶液中的浓度,mol/L。

根据式(5),计算铜离子出现沉淀的 pH 值为 5.77。实验中不加入酸溶液实际的 pH 值约为 8.5, 超出 Cu(Ⅱ)的沉淀理论计算值,资料显示^[25]当铜离 子的物质的量浓度为 0.1 mol/L 时,Cu(Ⅱ)在溶液中 与 OH⁻发生沉淀反应的 pH 值约为 7.5。而实验使用 的铜离子质量浓度远低于 0.1 mol/L,因此实验过程 中,不用对溶液进行 pH 值调节。解吸结果也表明, 由沉淀所导致溶液金属离子浓度减小的可能性较低。 2.2 吸附动力学研究

笔者采用普遍使用的二级动力学模型研究蒙脱 石对 Cu(II)吸附行为机制。伪二级动力学模型是指 吸附速率与 $(q_{e-2} - q_i)^2$ 呈正比, 伪二级动力学速率 驱动力产生来自于 $(q_{e-2} - q_i)^2$, 速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}q_{t}}{\mathrm{d}t} = k_{2}(q_{e-2} - q_{t})^{2} \tag{6}$$

对式(6)进行积分,并取边界条件 $q_i = 0, q_i = q_i, t=0, t=t$,得到方程

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e-2}^{2}} + \frac{t}{q_{e-2}}$$
(7)

式中, q_{e-2} 为伪二级动力学达到平衡时的吸附容量, mg/g; q_i 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; k_2 为伪二级动力学吸附速率常数, $g \cdot min/mg_o$

由图 6 可知,使用伪二级动力学方程模拟吸附过 程具有很高的线性相关性,线性相关性系数 R² 均大 于 0.999。实验测得平衡时的吸附容量与拟合方程 计算所得吸附容量十分接近。由此可知,伪二级动力 学方程适用于描述蒙脱石对铜离子吸附行为,同时说 明吸附驱动力的产生或速度与 (q_{e-2} - q_i)²呈正比。



2.3 吸附热力学研究

Langmuir 等温模型^[26] 被广泛用于吸附的热力学 性质的研究,如果蒙脱石对金属离子的吸附是简单基 于离子交换的吸附,那么它对 Langmuir 提出的假设 应该具有很好适用性。Langmuir 等温模型关系式为

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{k_{\rm c}q_{\rm L}} + \frac{1}{q_{\rm L}}c\tag{8}$$

式中,c为平衡时溶液中剩余吸附质的质量浓度,本 实验中为平衡时液相铜离子的浓度,mg/L;q为平衡 时吸附剂上吸附的铜离子的量,mg/g; q_L 为 Langmuir 模型中一常数,是适合该模型的吸附剂最大的吸附容 量,mg/g; k_e 为跟吸附能量有关的吸附常数,L/mg;c/qq 对c 作图,图中直线截距和斜率可分别计算出 q_L 和 k_e 值。 对实验结果数据使用 Langmuir 等温模型进行拟合,结果如图 7 所示。由图 7 可知,在 Cu(II)初始质量浓度为 0 ~ 500 mg/L 时,采用 Langmuir 等温模型能很好的描述钙基蒙脱石对这些铜离子的吸附行为。拟合线性系数 R² 均大于 0.95。由 Langmuir 模型计算的最大吸附容量与实验所得吸附容量值彼此符合较好。



2.4 铜离子的解吸及蒙脱石的再利用

将吸附过铜离子的蒙脱石在1 mol/L 的氯化钠 溶液中解吸,并考察解吸后再生蒙脱石吸附性能。连 续4次的吸附-解吸结果表明(图8),90%被吸附的 铜离子可在氯化钠溶液中解吸下来,吸附解吸过程对 蒙脱石吸附容量影响较小。第1次解吸后蒙脱石再 次使用时,吸附容量反而有所提高。主要原因为解吸 后的蒙脱石,其层间阳离子为更容易交换的 Na⁺。从 蒙脱石对铜离子吸附解吸的模型(方程(9),(10))可 知,首次用于吸附的为钙基蒙脱石,由于二价钙离子 与蒙脱石亲和作用比一价的钠离子要强,二价铜离子 发生吸附交换时,取代钙离子的难度更大。第1次在 高浓度 NaCl 溶液中解吸后,不仅被吸附的铜离子绝 大部分被钠离子取代,同时在吸附过程中没有参加离 子交换的钙离子也被钠离子取代,因此解吸后的蒙脱 石层间阳离子大部分为钠离子。由于钠离子的低价 态和较强的水化作用,在溶液中比二价离子更容易交 换,由此再次使用蒙脱石吸附时,其吸附铜离子的能 力有所提高。

$$CaM + Cu^{2+} \xrightarrow{adsorption} Cu}_{Ca}M + Ca^{2+} \qquad (9)$$

 $_{Ca}^{Cu}M + Na^{+} \xrightarrow{desorption} NaM + Cu^{2+} + Ca^{2+}$ (10)

实验证明只有在浓度较高的氯化钠溶液中铜离 子才能很好的被解吸下来。在浓度较低的解吸液中, 解吸剂不具数量优势,此时竞争更强的离子,占据蒙 脱石上的吸附活性点的机会也就越高。BREEN 等^[27]研究结果表明多价离子比一价离子在蒙脱石上 表现出更强的吸附竞争力。因此 NaCl 浓度越低,解 吸效率也就越差。其次蒙脱石在纯水溶液中或者离





子强度较低的水溶液,保持三维胶体结构,称之为 "卡片宫",如图9(a)所示。在没有外界作用干扰的 情况下,解吸剂很难扩散进入片层,取代原有的层间 阳离子。尽管通过搅拌震荡等外力牵引片层,使解吸 离子 Na⁺进入层间,由于吸附竞争力低于二价铜离 子,因此占据吸附活性点的比例任然小于铜离子。而 在浓度较高的 NaCl 溶液中,由于 NaCl 属强电解质, 浓度越高,离子强度也随之增强。对于具有胶体性质 的蒙脱石会出现絮凝等现象^[28]。原本水溶液中的 "卡片宫"结构,此时出现坍塌,结构片层以面对面或 者边对边的形式重新组合,如图 9(b)所示。此时带 电粒子以正负交替形式排列在蒙脱石片层周围。这 种情况下原本具有较强竞争力的多价离子此时失去 占据吸附点的主导能力。相反,离子数量成为主要的 影响因素。



图 9 蒙脱石在低浓度(a)及高浓度(b)氯化钠溶液中 结构示意

Fig. 9 Schematic picture illustrating the structure of montmorillonite in a solution without or with low content of NaCl(a) and in high concentration of NaCl solution(b)

2.5 吸附解吸前后样品的 XRD 分析

将钙基蒙脱石吸附 Cu(II)前后得到的样品进行 了 XRD 表征,结果如图 10 所示。由图 10 可知,吸附 和解吸前后蒙脱石样品层间距发生了明显的变化。 吸附 Cu(II)的蒙脱石样品 D₀₀₁ 为 1.496 9 nm,而在 炭

煤

学

NaCl 溶液中解吸后蒙脱石样品 D₀₀₁ 为 1. 215 9 nm。 蒙脱石层间距变化跟金属离子的有效离子半径密不 可分。而有效离子半径由离子自身半径和水化半径 决定。通常水化能越高离子半径越大,但由于实际处 理过程中,蒙脱石加工粒度差别,被吸附金属量的多 少对其层间距大小都有一定的影响。蒙脱石粒度越 小,蒙脱石分散性越好,暴露空气中或烘烤时脱去表 面吸附水、阳离子水化水以及氢键结合水的几率越 高,因此而使蒙脱石层间距有所减小。离子取代蒙脱 石原层间阳离子比例越少,对取代后层间距影响也相 对减少。不管影响因素怎样干扰,一价离子和多价离 子在水化能和可能产生的水化层上差别是显著的,因 此解吸前后可明显区分。正如文献^[29]所述天然钠基 蒙脱石 D₀₀₁ 为 1. 209 0 nm, 经 Na⁺解吸取代后的蒙脱 石样品层间 D_{001} 约为 1.2 nm 左右, 与天然钠基蒙脱 石的 Doon 吻合较好,这也说明吸附在蒙脱石上的铜 离子被成功解吸。







3 结 论

(1)铜离子在蒙脱石上的吸附容量随着铜离子 的初始浓度增加而增加,而去除效率却相应的降低; 在初始浓度约为40.84 mg/L,铜离子的去除效率可 达99%;由于吸附为放热反应,因此升高温度,吸附 容量将随之降低;H⁺参加吸附竞争,因此 pH 值成为 影响铜离子吸附效率的最大因素之一,中性偏弱碱性 是吸附去除铜离子最佳条件。

(2)蒙脱石吸附铜离子的过程符合伪二级动力 学方程以及 Langmuir 等温模型,线性相关率均在 99%以上,且实验数据与等温模型计算结果符合。

(3)连续4次吸附-解吸结果证明,利用高浓度 氯化钠能成功的将铜离子解吸下来,解吸率达90%, 而再生的蒙脱石保持良好的吸附效率;解吸过程中, 用于交换的 Na⁺只是很少的一部分,因此氯化钠溶液

可多次循环利用。

报

(4)蒙脱石对铜离子的吸附以及在高浓度氯化 钠溶液中解吸研究使吸附剂蒙脱石再生成为可能,这 不仅保护了资源且降低了水处理的成本;铜离子经吸 附解吸后得以富集,因此可以通过在氯化钠溶液中加 入 NaOH 或 Na₂CO₃ 回收铜离子,同时补充解吸过程 中损失的 Na⁺。

参考文献(References):

- [1] AXTELL N R, STERNBERG S P K, CLAUSSEN K. Lead and nickel removal using microspora and lemna minor[J]. Bioresource Technology, 2003, 89(1):41-48.
- [2] TSADILAS Christos, SAMARAS Vasilios, EVANGELOU E, et al. Influence of fly ash and sewage sludge application on wheat biomass production, nutrients availability, and soil properties[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(2):221-226.
- [3] OZDES D, GUNDOGDU A, KEMER B, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry:Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. Journal Hazardous Materials, 2009, 166(2-3):1480-1487.
- [4] CHABUKDHARA Mayuri, SINGH O P. Coal mining in northeast India: An overview of environmental issues and treatment approaches
 [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(2):87-96.
- [5] ZHU K C, JIA H Z, WANG F. Efficient removal of Pb (II) from aqueous solution by modified montmorillonite/carbon composite:Equilibrium,kinetics, and thermodynamics[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,2017,62(1):33-340.
- [6] DIAS J M, ALVIM-FERRAZ M C M, ALMEIDA M F, et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueousphase treatment; A review [J]. Journal Environmental Management, 2007,85(4):833-846.
- [7] CAPRARESCU S, IANCHIS R, RADU A L. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewasters [J]. Applied Clay Science, 2017, 137:135-142.
- [8] CAPUTO D, PEPE F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: A review [J]. Microporous Mesoporous Materials, 2007, 105 (3):22-231.
- [9] GEDIK K, IMAMOGLU I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite; Influence of pretreatment and regener-ation [J]. Journal Hazardous Materials, 2008, 155 (1-2);385-392.
- [10] STYLIANOU M A, INGLEZAKIS V J, MOUSTAKAS K G, et al. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents [J]. Desalination, 2007,215(1-3):133-142.
- [11] OSLER Keren, DHEDA Dhruti, NGOY Jacob, et al. Synthesis and evaluation of carbon nanotubes composite adsorbent for CO₂ capture: A comparative study of CO₂ adsorption capacity of singlewalled and multi-walled carbon nanotubes [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 4(1):41-49.
- [12] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Adsorption of a few

heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite; A review [J]. Advances Colloid and Interface Science, 2008, 140(2); 114-131.

- [13] AKPOMIE K G, DAWODU F A. Treatment of an automobile effluent from heavy metals contamination by an eco-friendly montmorillonite[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6 (6): 1003 – 1013.
- [14] NGWABEBHOH F A, ERDEM A, YILDIZ U. Synergistic removal of Cu (II) and nitrazine yellow dye using an eco-friendly chitosan-montmorillonite hydrogel: Optimization by response surface methodology[J]. Ournal of Applied Polymer Science, 2016, 133(29):1-14.
- [15] BAYRAM H, ÖNAL M, YILMAZ H, et al. Thermal analysis of a white calcium bentonite [J]. Journal Thermal Analysis Calorimetry, 2010, 101 (3):873-879.
- [16] RYTWO G, BANIN A, NIR S. Exchange reactions in the Ca-Mg-Na montmorillonite system [J]. Clays Clay Minerals, 1996, 44(2): 276-285.
- [17] HIRSCH D, NIR S, BANIN A. Prediction of cadmium complexation in solution and adsorption to montmorillonite[J]. Soil Science Society America Journal, 1989, 53(3):716-721.
- [18] OSTER J D, SHAINBERG I, WOOD J D. Flocculation value and gel structure of sodium/calcium montmorillonite and Illite suspensions[J]. Soil Science Society America Journal, 1980, 44 (5): 955-959.
- [19] SPOSITO G. Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-mangnesium exchange on montmorillonite[J]. Soil Science Society America Journal, 1991, 55(4):965-967.
- [20] MCKAY G, BLAIR H S, GARDNER J R. Two resistance mass transport model for the adsorption of acid dye onto chitin in fixed beds[J]. Journal Applied Polymer Science, 1987, 33 (4):1249-

1257.

- [21] ATABASSOVA I, OKAZAKI M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions [J]. Water Air Soil Pollution, 1997, 98 (3-4):213-228.
- [22] ÖNAL M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments[J]. Applied Clay Science, 2007, 37 (1-2):74-80.
- [23] LI Y, WANG J D, WANG X J, et al. dsorption-Desorption of Cd(II) and Pb(II) on Ca-Montmorillonite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(18):6520-6528.
- [24] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite; Kinetic and thermodynamic study [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(1);1-13.
- [25] 伊权,杨代菱,张懋森,等.分析化学[M].北京:高等教育出版 社,2000:332.
- [26] 章燕豪.吸附作用[M].上海:上海科学技术文献出版社,1989: 221-223.
- [27] BREEN C, BEJARANO-BRAVO C M, MADRID L, et al. Na/Pb, Na/Cd and Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in the presence of competing H⁺ ion [J]. Colloids Surfaces A-Physicochemical Engineering Aspects, 1999, 155 (2-3):211-219.
- [28] LAGALY G, ZIESMER S. Colloid chemistry of clayminerals: the coagulation of montmorillonite dispersions [J]. Advances Colloid and Interface Science, 2003, 100–102:105–128.
- [29] LI Y, WANG X J, WANG J F. Cation exchange, interlayer spacing, and thermal analysis of Na/Ca-montmorillonite modified with alkaline and alkaline earth metal ions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110(3):1199-1206.