

用于除硅的铝盐改性膨润土的制备与表征

林涛¹, 李雪¹, 徐永建^{1,2,3}, 张鼎军³, 朱振峰²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 陕西科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021; 3. 贵州赤天化集团有限责任公司,
贵州 赤水 564700)

摘要: 改变了传统制备铝盐改性膨润土工艺中原料的添加顺序, 增强了膨润土的膨胀性能。对制备的铝盐改性膨润土进行 SEM、XRD、粒径分布以及红外光谱表征, 并与原料-钠基膨润土进行了对比, 得到了改性的机理。最后, 利用钠基膨润土和铝盐改性膨润土吸附硅酸盐的现象以及性能对铝盐改性膨润土进行了评估。结果表明 铝盐改性膨润土的制备方法较为简单, 省去了传统工艺中加碱调节 pH 值, 采用先将水浴钠基膨润土混合, 再加改性剂的添加顺序, 得到的铝盐改性的膨润土有很好的除硅效果, 最高可达 99%。

关键词: 改性膨润土 制备 表征 吸附

中图分类号: P619.25⁺5 ; P579 ; TS71

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)03-0567-07

The preparation and characterization of aluminum salt modified bentonite in desilication

LIN Tao¹, LI Xue¹, XU Yong-jian^{1,2,3}, ZHANG Ding-jun³ and ZHU Zhen-feng²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science and Technology, Shaanxi Key Laboratory of Paper Technology and Specialty Paper, Xi'an 710021, China; 2. Post-doctoral Research Center of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guizhou Chitianhua Group Co., Ltd., Chishui 564700, China)

Abstract: In this paper, the order of addition in the preparation of aluminum salt modified bentonite process is changed as compared with the traditional method. The expansion performance in aluminum salt modified bentonite is enhanced, and the modified bentonite is characterized by SEM, XRD, particle size distribution and FTIR and compared with the raw material Na-bentonite to deduce the mechanism of modification. Finally, the appearance is observed and the performance of adsorption is investigated. It is shown that, compared with the traditional method, the preparation of aluminum salt modified bentonite is relatively simple, and the addition order is different from that in the traditional method in that the bentonite is first mixed in water and then the modified agent is added. The modified bentonite has an efficient effect on silicate removal which can reach up to 99%.

Key words: modified bentonite; preparation; characterization; adsorption

收稿日期: 2013-10-28; **修订日期:** 2014-04-01

基金项目: 国家十二五科技支撑计划项目课题(2012BAD23B0201); 国家自然科学基金(20876092); 陕西科技大学学科带头人培育计划项目(20876092)

作者简介: 林涛(1974-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向为膨润土改性及应用以及造纸新技术, E-mail: lin.tao.ppt@gmail.com; **通讯作者:** 李雪, E-mail: ronaldosyz_2005@163.com

硅酸盐普遍存在于工业废水中,对工业循环水系统、硫酸盐法制浆系统以及工业生产中的燃烧设备带来了巨大的危害。例如,在循环冷却水系统中,硅酸盐含量过高易与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子生成传热系数很低的 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 和硅酸镁垢,降低换热器的传质效率,堵塞管道(Posselt *et al.*, 1968);在发电站中,锅炉热水的高硅含量使得硅垢不仅在汽轮机中产生,而且遍布整个发电系统;在非木材造纸工业中,硅酸盐的存在严重影响了整个造纸系统,例如,黑液的燃烧,黑液的粘度,燃烧设备热传递效率,碱回收过程中生石灰的回收等等,统称为“硅干扰”问题(Müller-Steinhagen and Branch, 1997)。

钠基膨润土资源丰富,应用十分广泛(姜桂兰等, 2005)。其改性后的产品在废水处理方面有着优越的表现。利用不同的改性剂改性钠基膨润土可针对性地吸附废水中的不同粒子(Kapoor and Viraraghavan, 1998),例如,利用改性膨润土吸附金属离子(Klika *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2008)、染料(Hu *et al.*, 2006)、有机物(Yapar *et al.*, 2005; 凌辉等, 2011),降低废水的 COD 和 BOD(凌辉等, 2011),甚至是吸附无机阴离子(Ma Jianfeng *et al.*, 2011)和气体(Wang *et al.*, 2013)。铝盐被作为一种常用的改性剂广泛应用于改性膨润土的制备。铝盐存在形式的不同决定了改性后的膨润土在废水中吸附机理的不同,聚合氯化铝作为改性剂来制备插层膨润土,利用其层间距的增大来吸附废水中的金属离子(Manohar *et al.*, 2005);硫酸铝作为改性剂则是利用铝离子在水中易结合羟基形成氢键以及易络合沉淀的特性来吸附废水中的有机物(周慈由等, 1999)和金属化合物(Pusino *et al.*, 1995)。另外,从制备工艺角度来看,传统的铝盐改性膨润土的制备方法是将硫酸铝溶液的 pH 值调节至 5.5 左右,加入膨润土搅拌(聂锦旭等, 2005)。结合铝盐改性膨润土的吸附机理和制备重做线段比例工艺,本文对其制备方法进行了简化与创新,减少了碱的加入,改变了膨润土的添加顺序,先将膨润土与水混合,再加入硫酸铝。

所以,如果能够制备出良好的硅吸附性能的改性膨润土,减轻“硅干扰”,就可以使工业生产更加趋于向节能高效高质量的方向发展。

1 原料与方法

1.1 实验原料

钠基膨润土(美国 Amcol 公司),各元素氧化物形式百分含量见表 1。其膨胀容为 23.28 mg/L,最大水分含量 14%,阳离子交换容量为 110 mmol/100 g。

改性剂: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}(\text{AR})$,吸附液原料: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 。

表 1 钠基膨润土中化学成分分析表
Table 1 Chemical analyses of Na-bentonite

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO
52.23	16.17	4.89	12.74	6.24	0.77	4.17

1.2 实验仪器

主要仪器有 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);D/max 2200PC X 射线衍射仪(日本理学公司);BT-9300 型激光粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司);VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司);722N 型可见分光光度计(上海精科仪器有限公司);PHS-3C pH 计(上海精科仪器有限公司);DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技);IKA(r)RH basic1 磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司)。

1.3 扫描电镜的检测

取微量的钠基膨润土和铝盐改性膨润土,用导电胶将其固定于载物台上,做上标记,喷金,放入 S-4800 扫描电子显微镜(仪器分辨率为 3.5 nm,放大倍数为 15~200 000 倍)中进行观测。

1.4 XRD 检测

取微量的钠基膨润土和铝盐改性膨润土,放入 D/max 2200PC X 射线衍射仪中测试。其测试条件为:以 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射分析,波长 = 1.54 Å,步长为 0.02°,4°/min,扫描角度 1°~50°,常温下扫描,电压 40 kV,电流 150 mA。

1.5 粒径分布检测

称取 2 g 六偏磷酸钠置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 蒸馏水加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度摇匀。取一定量的钠基膨润土

和铝盐改性膨润土,分别用0.2%六偏磷酸钠溶液浸泡24 h,用超声波分散器分散。设置粒径分布仪参数中蒙脱石的平均折射率为1.50,加入钠基膨润土溶液以及铝盐改性膨润土进行粒径分布测定。

1.6 傅里叶红外光谱检测

取2 mg 钠基膨润土和铝盐改性膨润土分别与200 mg KBr 研磨压成薄片,利用 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪(扫描波数 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1})测试。

1.7 铝盐改性膨润土的制备

铝盐改性膨润土按照以下步骤制备:首先,将15 g 钠基膨润土溶解于1 L 的水中,搅拌成膨润土溶液,然后将73 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 加入到溶液中,在 $1\,000\text{ r/min}$ 的搅拌速度下搅拌2 h,静置10 h,将悬浮液倒去,将下层浊液放入 105°C 的烘箱中干燥24 h,最后,将改性膨润土从烘箱中取出,过200 目筛后封存于密封袋中。

1.8 除硅性能的评估

(1) 模拟含硅废水的配制:取68.8 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,加入4 L 水中,搅拌溶解至无颗粒物即可。

(2) 钠基膨润土除硅。量取上述浓度为4 g/L 硅酸盐溶液100 mL 于烧杯中,分别加入不同质量的钠基膨润土,恒温水浴中搅拌5 min,静置,抽滤,取滤液测硅含量。

(3) 铝盐改性膨润土除硅。量取上述浓度为4 g/L 硅酸盐溶液100 mL 于烧杯中,加热,加入不同量的铝盐改性膨润土,恒温水浴中搅拌5 min,静置,抽滤,取滤液测硅含量。

(4) 硅含量的测定:根据硅钼蓝法采用分光光度计测定除硅率。该方法是将硅酸钠在微酸性溶液

转化为硅酸,然后与钼酸根形成硅钼蓝络合物,再将该络合物还原成硅钼蓝络合物,进行比色测定硅含量(施英乔等,2004)。

2 结果与讨论

2.1 钠基膨润土与铝盐改性膨润土的表征

2.1.1 SEM 检测

图1显示了扫描电镜下钠基膨润土和铝盐改性膨润土的形态特征。钠基膨润土外观蓬松,呈谷物大片状晶体,改性后,铝盐改性膨润土多孔松软,表面有片层翻起,有许多小的片层紧紧地粘结在大颗粒上,裂缝和孔隙增多。与钠基膨润土相比,片层、多孔、疏松的外观可能是由两方面原因造成的:首先是微粒表面电荷的变化,铝离子取代钠离子使得土的表面电荷变得更负。其次是钠基膨润土的插层和其中无定形相的减少,由于在改性制备过程中先加入水,导致水分子先进入钠基膨润土层间,加入铝盐后,铝盐与水形成 $\text{Al}-\text{OH}$ 键,部分插入层间,产生片层翻起的现象,而大部分取代了钠,连接在了膨润土表面。经过了搅拌,离子交换,钠基膨润土中杂质以及无定性相被换出,造成了改性后膨润土上的裂缝与孔隙。因此,以上表明改性剂在钠基膨润土上的修饰是成功的。

2.1.2 XRD 检测

图2所示的钠基膨润土的X衍射图主要矿物为蒙脱石,通过特征 d 值 $4.5\text{ \AA}$ 来确定本实验中使用的样品为膨润土。 $4.5\text{ \AA}$ 的峰进一步说明该钠基膨润土为2:1 矿物类型。钠基膨润土的层间距 d_{001} 为 1.27 nm ,铝盐改性膨润土的层间距 d_{001} 为 1.58 nm 。

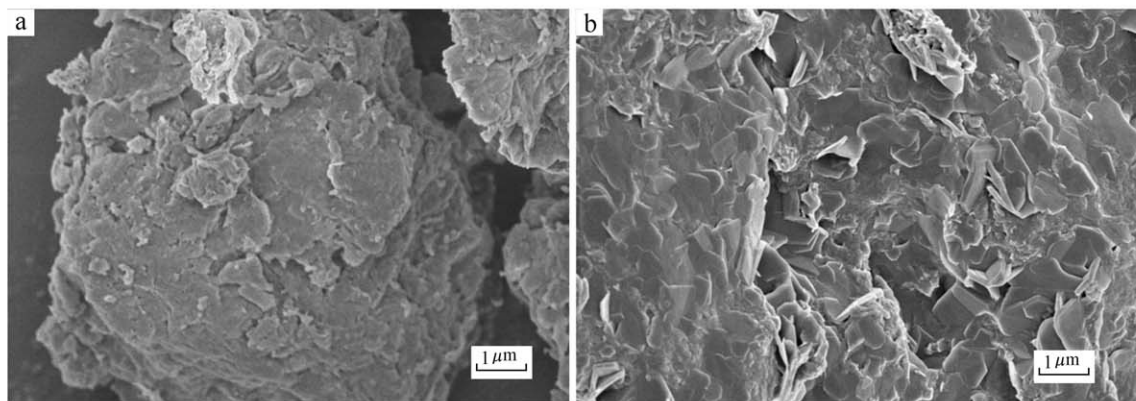


图1 钠基膨润土(a)与铝盐改性膨润土(b)的SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Na-bentonite (a) and aluminum modified bentonite (b)

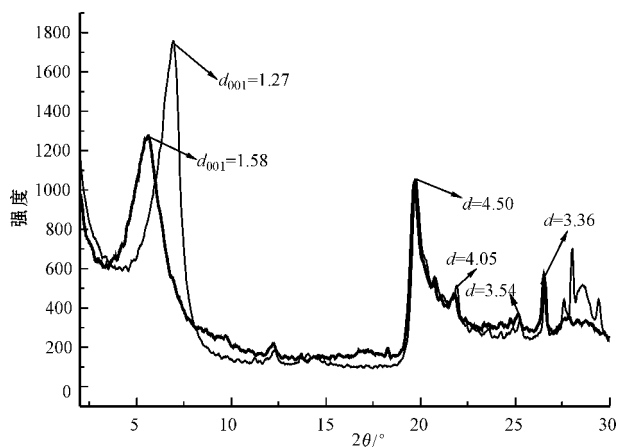


图 2 钠基膨润土(细)与铝盐改性膨润土(粗)的 XRD 图对比

Fig. 2 XRD comparison between Na-bentonite (fine line) and aluminum modified bentonite (thick line)

铝盐改性膨润土的 d_{001} 的增加说明向钠基膨润土中添加铝盐不仅改变了其表面电荷,同时也增加了膨润土的层间距。膨润土层间距的增大使得它吸附性更强并且能够转换成大粒径的分子。同样,铝盐改性膨润土的 2θ 的主峰值小于钠基膨润土。一般来说,掺入杂质原子后,晶格常数增加,所以峰值向左侧移动,晶面间距增加 (Chung and Smith, 2000)。通过相位检测,3.54 Å 处峰代表铝氧化物的存在,3.36 Å 处峰代表 Al_2SiO_5 , 4.05 Å 处峰代表石英。从强度的角度来说,铝盐改性膨润土中的铝元素的强度比钠基膨润土中铝元素的强度有所增加,这也就证明了铝盐改性钠基膨润土成功。

2.1.3 粒径分布对比

图 3 显示钠基膨润土的平均粒径(D50)为 2.39 μm ,最小粒径(D3)为 0.44 μm ,最大粒径(D97)为 18.85 μm ,然而,铝盐改性钠基膨润土的平均粒径(D50)为 2.73 μm ,最小粒径(D3)为 0.40 μm ,最大粒径(D97)为 18.02 μm 。将图中钠基膨润土与铝盐改性膨润土做比较,铝盐改性膨润土的粒径分布接近正态分布。另外,通过粒度分布仪测得钠基膨润土与铝盐改性膨润土的比表面积分别为 44.81 m^2/g 和 59.22 m^2/g 。铝盐对钠基膨润土的改性而引起的层间距的增大导致了平均粒径的增加,而铝盐改性膨润土比表面积的增加证明了其孔隙率的增加,物理吸附能力的提高,与扫描电镜表征结果一致。

2.1.4 红外谱图对比

在钠基膨润土的红外谱图(图 4)中,1460 cm^{-1} 处为 Na—Si—O 的特征吸收峰,铝盐改性膨润土中的

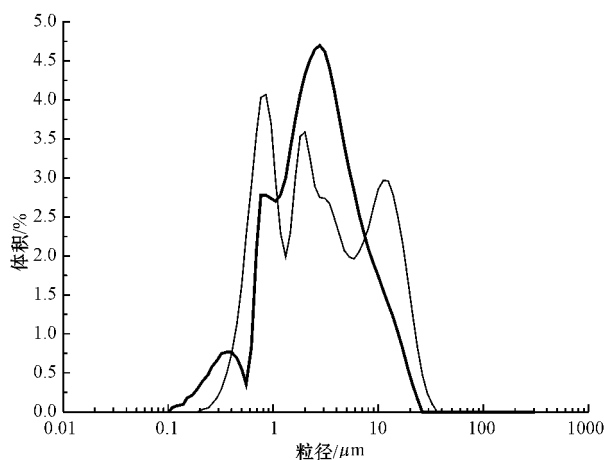


图 3 钠基膨润土(细)与铝盐改性膨润土(粗)粒径分布对比图

Fig. 3 Particle size distribution comparison between Na-bentonite (fine line) and aluminum modified bentonite (thick line)

Na—Si—O 的特征吸收峰强度弱于钠基膨润土。这就证明,Al 取代了大多数的 Na。800、1040、790 和 1100 cm^{-1} 都是 Si—O—Si 基团的伸缩振动峰 (Nagasaki *et al.*, 1988)。在红外谱图中,526 cm^{-1} (钠基膨润土) 和 522.22 cm^{-1} (铝盐改性钠基膨润土) 处的峰都是由于 Si—O—Al 和 Al—O 的耦合振动引起的 (Wang *et al.*, 2009a)。在 525 cm^{-1} 左右出峰被称为离子置换的“敏感峰”;当 Al^{3+} 的含量增加时,峰值向低位移动 (Wang *et al.*, 2009b)。因此,铝盐改性钠基膨润土的峰减小至 520 cm^{-1} 。同样地,915 cm^{-1} 处峰为 Al—O 振动峰,它也是“敏感峰”。当 Al^{3+} 的含量增加时,峰的强度明显增加。所以,由钠基膨润土红外谱图与铝盐改性膨润土对比可以看出,由于改性后 Al^{3+} 的含量增加,导致铝盐改性膨润土在 920 cm^{-1} 处的峰呈现清晰的轮廓并且强度增强。此外,钠基膨润土中 3600 cm^{-1} 和铝盐改性膨润土中 3400 cm^{-1} 处峰相比,铝盐改性膨润土的峰位有了明显的移动。通过红外谱图可以说明铝元素的含量增加及其成功连接在膨润土上。另外,钠基膨润土中 1650 cm^{-1} 处的峰和铝盐改性膨润土中 1640 cm^{-1} 处的峰为 H—O—H 的弯曲振动峰,代表膨润土的层间水。铝盐改性膨润土中该峰的强度弱于钠基膨润土,层间水起到了重要的作用,起初先将水与钠基膨润土充分的混合,让水分子充分进入膨润土的层间来扩大层间距,有利于铝盐的进入,铝盐进入膨润土的层间后,层间的结合水被挤出,导致膨润土层间距变大,层间水分减少。

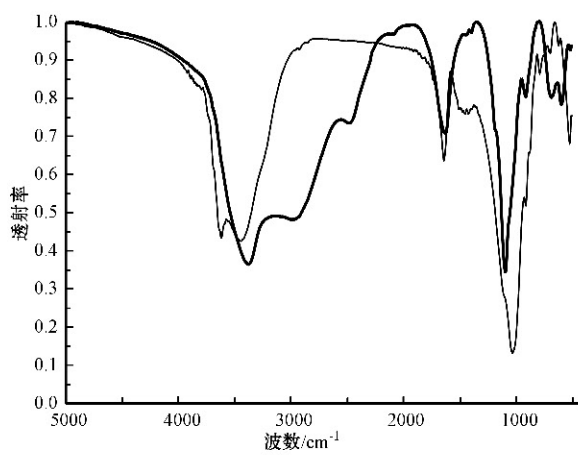


图 4 钠基膨润土(细)与铝盐改性膨润土(粗)的红外光谱谱图对比

Fig. 4 FTIR comparison between Na-bentonite (fine line) and aluminum modified bentonite (thick line)

2.1.5 改性机理的探讨

基于以上表征方法很好地证明了钠基膨润土改性为铝盐改性膨润土。SEM 图显示了铝盐改性膨润土经过改性后的表面变化，片层感增强，缝隙增多，说明经过物理搅拌、离子置换等处理，膨润土的表面发生了明显的变化，有利于物理吸附。XRD 图重点给出了层间距的变化，能够看出铝盐改性膨润土相对于钠基膨润土的层间距有所增加，除了省略了调节铝盐 pH 值的步骤，此制备工艺最大特点就是原料的添加顺序不同，先将水分子引入钠基膨润土中，将层间距扩大，再加入铝盐进入层间离子交换，并挤出层间水，有助于增加膨润土的层间距，有助于

物理吸附的进行。同样，粒径分布图中的平均粒径也说明了这一点，铝盐改性膨润土的平均粒径较原土有所增加，说明 Al—OH 键对钠基膨润土中的 Na 成功置换以及上述中的层间距的增加。最后，红外光谱进一步说明了铝盐改性膨润土中的层间元素的变化，尤其是 Al—O 键、OH 键以及 Si—O 键，能够明显看出其强度的增加以及峰位的偏移，说明 Al—OH 在钠基膨润土上的大量置换，对于化学吸附机理探究起到重要作用。所以，钠基膨润土经过铝盐改性，发生了以下几大变化：表面电荷的变化，层间距的变化，粒径分布的变化，比表面积的变化以及层间元素的变化。这五种变化决定了改性后膨润土的物理与化学吸附的性能。

2.2 吸附硅性能的对比

2.2.1 吸附现象的对比

图 5 是分别将钠基膨润土与铝盐改性膨润土刚加入含硅溶液中的情况，钠基膨润土(左)加入后溶液立刻浑浊，并迅速在烧杯底部沉积，膨润土不发生膨胀，并且钠基膨润土是以较为分散的小块状沉入烧杯底部。但是，铝盐改性膨润土加入含硅溶液后能够明显地看到絮状物的伸出，膨润土以大块状沉积，开始膨胀。根据 Schmok (1988)对“团聚”机理的分析，认为：固态颗粒进入液相体系，颗粒之间发生碰撞，颗粒就会黏附在一起形成团聚体。在黏附粒子的接口缝隙处，固相的曲率半径为负值，该处的溶解度比平面固相的溶解度小，对于小粒子，由于 Gibbs-Thomson 效应，接近晶核粒度的晶体自身溶解度高而易于溶解，溶解的物质就在两个颗粒接触

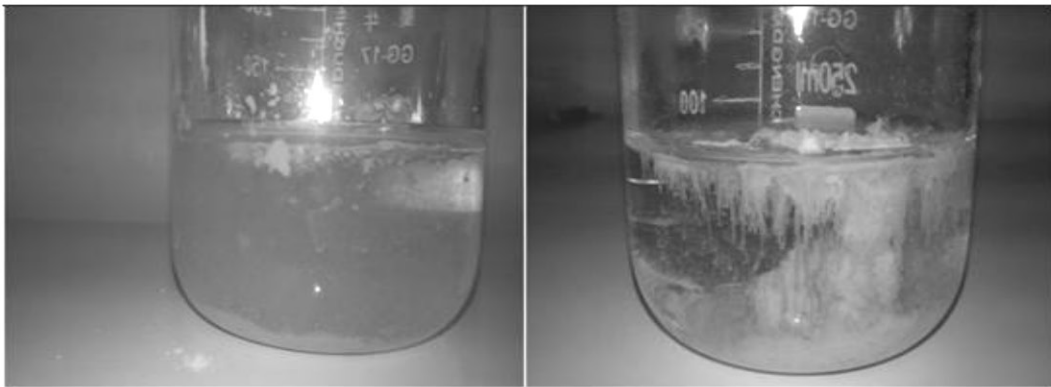


图 5 钠基膨润土与铝盐改性膨润土吸附现象的对比

Fig. 5 Adsorption comparison between Na-bentonite (left) and aluminum modified bentonite (right)

的缝隙处沉积下来,形成“晶颈”。这也是铝盐改性膨润土有大团状物以及絮状物形成的原因。另外,铝置换钠后,形成了 $\text{Al}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{OH}$ 键与含硅废液中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 结合生成 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键,将硅酸盐吸附,使铝盐改性膨润土膨胀。

2.2.2 吸附性能的对比

通过图 6 可以看出,铝盐改性膨润土吸附硅酸盐的吸附率明显高于钠基膨润土,随着铝盐用量的增加硅酸盐吸附率大幅度上升,而当钠基膨润土用量大于 20 g/L 时,无论加入多少钠基膨润土,其吸附率都不变。通过对比能够看出,钠基膨润土主要依靠表面的孔隙以及较小距离的层间来吸附硅酸盐,属于物理吸附,通过图 5 中钠基膨润土膨胀不明显的现象同样也可以推测出。而铝盐改性膨润土不仅有较大的物理吸附,更多的化学吸附结合点导致吸附曲线直线上升。所以,通过铝盐改性后的钠基膨润土吸附硅酸盐的能力远强于钠基膨润土。

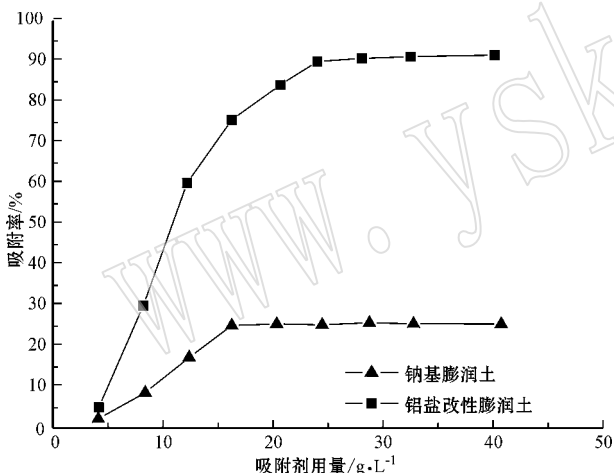


图 6 钠基膨润土与铝盐改性膨润土吸附硅酸盐的吸附率对比图

Fig. 6 Adsorption rate comparison between Na-bentonite and aluminum modified bentonite

3 结论

(1) 与传统工艺相比,本文制备铝盐改性膨润土的方法:省去加入碱调节铝盐 pH 值的步骤,改变了改性剂的添加顺序,先将钠基膨润土放入水中溶解,再加入铝盐进行改性,旨在先将膨润土加水润胀,有利于水分子和铝盐进入膨润土增加膨润土的膨胀性能。

(2) 经过铝盐改性后的膨润土产生了以下 5 种

变化:表面的变化、层间距的变化、粒径分布的变化、比表面积的变化以及层间元素的变化。这五种变化决定了改性后膨润土的物理与化学吸附的性能。

(3) 通过吸附硅的现象以及性能可以推断,钠基膨润土主要是依靠自身的孔隙进行物理吸附,而铝盐改性膨润土除具有比钠基膨润土更强的物理吸附外,还具有对吸附硅酸盐起决定性作用的化学吸附。

References

- Chung F H and Smith D K. 2000. Industrial Applications of X-ray Diffraction[M]. Marcel Dekker, New York.
- Hu Q H, Qiao S Z, Haghseresht F, *et al.* 2006. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 733~738.
- Jiang Guilan and Zhang Peiping. 2005. The Processing and Application of Bentonite[M]. Chemical Industry Press (in Chinese with English abstract).
- Kapoor A and Viraraghavan T. 1998. Use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from waste water[J]. Journal of Environmental Engineering, 124(10): 1020~1024.
- Klika Z, Kraus L and Vopalka D. 2007. Cesium Uptake from Aqueous Solutions by Bentonite: A Comparison of Multicomponent Sorption with Ion-Exchange Models[J]. Langmuir, 23: 1227~1233.
- Ling Hui, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2011. A new method for the preparation of modified bentonite used in organic wastewater treatment[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(1): 135~140 (in Chinese with English abstract).
- Ma Jianfeng, Cui Bingying, Dai Juan, *et al.* 2011. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 186(2): 1758~1765.
- Manohar D M, Noeline B F and anirudhan T S. 2005. Removal of Vanadium (IV) from Aqueous Solution by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(17): 6676~6684.
- Nie Jinxu, Xiao Xianmin and Liu Lifan. 2005. Experimental study of the modified bentonite coagulant for phenol-based wastewater[J]. Non-Metallic Mines, 28(2): 40~41 (in Chinese with English abstract).
- Müller-Steinhagen H and Branch C A. 1997. Heat transfer and heat transfer fouling in Kraft black liquor evaporators[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 14(2): 425~437.
- Nagasawa Y, Ishida H, Soeda F, *et al.* 1988. FTIR-ATR observation of SiOH and SiH in the oxide layer on an Si wafer[J]. Mikrochim.

- Acta, 1 (1~6): 431~414.
- Posselt H S, Reidies A H and Weber W J Jr. 1968. Coagulation of hydrous manganese dioxide[J]. Amer Water Works Assoc, 60: 48~68.
- Pusino A, Gelsomino A and Gessa C. 1995. Adsorption Mechanisms of Imazamethabenz-methylon Homoionic Montmorillonite [J]. Claysand Clay Minerals, 43(3): 346~352.
- Schmok K. 1988. Modeling of mechanism of agglomeration of KCl crystallization[J]. Crystal Research Technology, 23: 967~972.
- Shi Yingqiao, Ding Laibao, Li Ping, *et al.* 2004. A fast quantitative determination method of silica content in paper making industry[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 1: 25~27 (in Chinese with English abstract).
- Wang W, Yang X, Fang Y, *et al.* 2009a. Enhanced thermal conductivity and thermal performance of form-stable composite phase change materials by using β -aluminum nitride[J]. Applied Energy, 86(7~8): 1196~1200.
- Wang W, Yang X, Fang Y, *et al.* 2009b. Preparation and performance of form-stable polyethylene glycol/silicon dioxide composites as solid-liquid phase change materials[J]. Applied Energy, 86(2): 170~174.
- Wang Weilong, Wang Xiaoxing, Song Chunshan, *et al.* 2013. Sulfuric acid modified bentonite as the support of Tetraethylenepentamine for CO₂ capture[J]. Energy & Fuels, 27(3): 1538~1546.
- Yapar S, Ozbudak V, Dias A, *et al.* 2005. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 121: 135~139.
- Yu Ranbo, Wang Shengdong, Wang Dan, *et al.* 2008. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite[J]. Catalysis Today, 139(1): 135~139.
- Zhou Ciyu, Fang Zhishan, Zheng Airong, *et al.* 1999. Effect of bentonite modified removing red tide organisms and DRP, COD of sea water[J]. Acta Ocenologica Sinica, 21(2): 49~55 (in Chinese with English abstract).

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.
- 凌 辉, 鲁安怀, 王长秋. 2011. 用于有机废水处理的改性膨润土的制备新方法研究[J]. 岩石矿物学杂志, 30(1): 135~140.
- 聂锦旭, 肖贤明, 刘立凡. 2005. 改性膨润土处理含酚废水的实验研究[J]. 非金属矿, 28(2): 40~41.
- 施英乔, 丁来保, 李 萍, 等. 2004. 造纸工业黑液和纸浆快速测定硅含量的新方法[J]. 林产化工通讯, 38(1): 25~27.
- 周慈由, 方志山, 郑爱榕, 等. 1999. 改性膨润土对赤潮藻种及海水中 DRP、COD 的去除效应[J]. 海洋学报, 21(2): 49~55.