

综述

改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附研究进展

杨增焯^{1,2}, 冯博^{1,2,3*}, 刘丽^{1,2}

(1. 矿冶环境污染防治江西省重点实验室, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 3. 江西理工大学 稀有稀土资源开发与利用省部共建教育部协同创新中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 蒙脱石因具有 2:1 型的层状结构、表面多种类型的活性位点和良好的阳离子交换能力, 而被广泛用于废水处理。对蒙脱石形态结构进行调控可提高蒙脱石的吸附能力。该文首先从单一改性和复合改性两方面介绍了蒙脱石的改性方法及性能调控, 重点归纳了改性蒙脱石吸附水中重金属的吸附机理; 接着, 综述了改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附研究进展; 最后, 提出了改性蒙脱石吸附水中重金属离子存在的问题, 指出未来的主要研究方向应合成更加环保高效、可分离回收、循环使用的复合改性蒙脱石。

关键词: 蒙脱石; 改性; 复合; 吸附; 重金属

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0465-14

Research progress on adsorption of aqueous heavy metal ions by modified montmorillonite

YANG Zengye^{1,2}, FENG Bo^{1,2,3*}, LIU Li^{1,2}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention and Control in Mining and Metallurgy, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Collaborative Innovation Center for Development and Utilization of Rare Metal Resources Co-sponsored by Ministry of Education and Jiangxi Province, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Montmorillonite has been widely used in wastewater treatment due to its 2:1 layered structure, multiple types of active sites on the surface and excellent cation exchange capacity. The adsorption capacity of montmorillonite can be improved by regulation on its morphology and structure. Herein, the modification methods and property control of modified montmorillonite were introduced in terms of single modification and composite modification, with the emphasis on the aqueous heavy metal adsorption mechanism. The research progress on the adsorption of heavy metal ions by modified montmorillonite in water were then reviewed. Finally, the existing problems of modified montmorillonite for adsorbing heavy metal ions were discussed, and it was pointed out that the future research direction should focus on the synthesis of more environmentally friendly, efficient, separable and recyclable composite modified montmorillonite.

Key words: montmorillonite; modification; composite; adsorption; heavy metals

随着工业的发展, 生产过程中产生的重金属污染物会通过各种途径进入水体中, 不仅对环境造成污染, 也会随着食物链的富集威胁人类生命健康^[1-3]。为此, 研究了许多方法来解决水中重金属的污染问

题^[4], 如电化学法、氧化还原法、冶金法等都是高效处理重金属的方法, 但上述方法成本高、能耗大、不适用于大型设备等, 且在工业中大规模运用时存在很多的局限性。目前, 常见的高效处理重金属方

收稿日期: 2024-03-13; 定用日期: 2024-05-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240218

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52174248); 江西省自然科学基金项目 (20202ACBL214010); 江西青年井冈山学者计划和江西省“千人计划”项目 (JXSQ2019201115)

作者简介: 杨增焯 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1830510138@qq.com。联系人: 冯博 (1986—), 男, 教授, E-mail: fengbo319@163.com。

法有溶剂萃取法、化学沉淀法、膜分离法、离子交换法和吸附法等。溶剂萃取法是利用重金属离子在不同溶剂中的溶解度差异来进行分离、提纯,得到高纯度重金属元素,但萃取剂用量大、成本高、有毒害性、易造成二次污染;化学沉淀法是利用沉淀反应的基本原理,加入合适的沉淀剂,将重金属离子进行沉淀,从而与溶液分离,以达到对重金属离子回收的目的,但沉淀后的废水存在大量的氨氮成分,易对周边水体造成污染,需进行二次处理;膜分离法需要慎重选择所用的膜,而且整个过程能耗大、原水利用率低,膜孔易堵塞,后续清洗很麻烦;离子交换法是利用离子交换树脂将水中的重金属离子进行离子交换,并固定在树脂上去除重金属离子,但离子交换法的生产效率低、成本过高等问题限制了其应用。相较于其他回收方法,吸附法反应过程能耗不高,操作也更加简便,吸附剂具有绿色清洁、价格低廉、可循环再生使用的优势。吸附法的关键在于吸附材料的选择,常用的吸附材料有树脂类材料、铁基材料、铝基材料、天然吸附材料等(图 1)。



图 1 吸附材料的分类

Fig. 1 Classification of adsorbent

从 20 世纪开始,人们发现蒙脱石(MT)具有天然易得、绿色清洁、储量丰富、吸附效果好、价格低廉等优点,可用于处理废水中常见的重金属离子,如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 等,常见的有机污染物,如氨氮、甲基橙、亚甲基蓝等,以及其他无机污染物,如无机酸、无机盐等^[5-6]。蒙脱石对重金属的吸附处理已有大量报道,但受天然蒙脱石形态结构的影响,在吸附重金属离子的同时也存在一些问题,如吸附能力有限、吸附饱和速度过快等^[7-8]。因此,为确保各种工况下蒙脱石对水中重金属离子都具有较好的吸附性能,对蒙脱石进

行改性已成为此领域的研究热点。利用蒙脱石由上下层的硅氧四面体和中间层的铝氧八面体构成的 2:1 层状结构^[9],及蒙脱石晶格间存在的异价类质同象置换现象^[10],通过调控蒙脱石表面和层间的阴阳离子,来改变蒙脱石的形貌特征、结构性质,不仅能提高蒙脱石对重金属离子的吸附性能,还能使吸附剂具有更好的循环再生能力,实现资源的重复利用。基于此,本文拟综述多种改性蒙脱石的制备方法、吸附原理,以及改性蒙脱石近年来的研究进展,旨在为高效处理水中重金属离子选择适合的改性蒙脱石提供参考。

1 改性蒙脱石的制备及性能调控

天然蒙脱石的结构决定了其层间和外表面存在多种类型的优越活性位点,包括离子交换位点、氧化位点、Brönsted 和 Lewis 型酸度位点(电子受体位点和质子供体位点)等,使其本身可通过与电荷位点的离子交换或与蒙脱石边缘的表面羟基络合来吸附重金属离子^[10];但天然蒙脱石过于致密的结构也在一定程度上限制了溶液中的离子进入层间^[7],在水溶液中蒙脱石解理面上的端面和基面暴露出的不饱和键又极易与周边环境发生作用,与水中其他杂质离子发生反应,这些问题都会使得吸附重金属离子的过程受到影响^[8]。

为提高蒙脱石对重金属离子的吸附性能,进行了大量改性研究来提高蒙脱石性能,常见的改性蒙脱石有酸改性蒙脱石、有机蒙脱石、柱撑蒙脱石以及复合改性蒙脱石。

1.1 单一改性

1.1.1 酸活化改性

酸活化改性蒙脱石通常是采用硫酸、盐酸、硝酸等强酸对蒙脱石进行改性^[10-12],使蒙脱石在溶解的同时,其中的无机盐、金属氧化物等矿物杂质也被去除,孔隙结构得到疏通^[13](图 2a)。在改性过程中,蒙脱石层间的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子与强酸中的 H^+ 发生离子交换反应,由于 H^+ 的直径小于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等被置换出来的阳离子,因此,蒙脱石层间距变大,从而形成酸改性蒙脱石^[13-15]。

虽然酸改性使蒙脱石的结构发生了改变,但这种改变并不一定能有效提高蒙脱石对金属离子的吸附能力^[16-18],酸的浓度在一定程度上会导致蒙脱石晶格结构坍塌,从而减少了表面吸附位点,降低了蒙脱石的吸附性能,有可能对吸附过程产生影响^[9]。因此,蒙脱石在进行酸改性时需严格控制酸的浓度。虽然酸改性法操作简单,但对水中重金属离子进行吸附处理时,酸改性蒙脱石并非最佳选择。

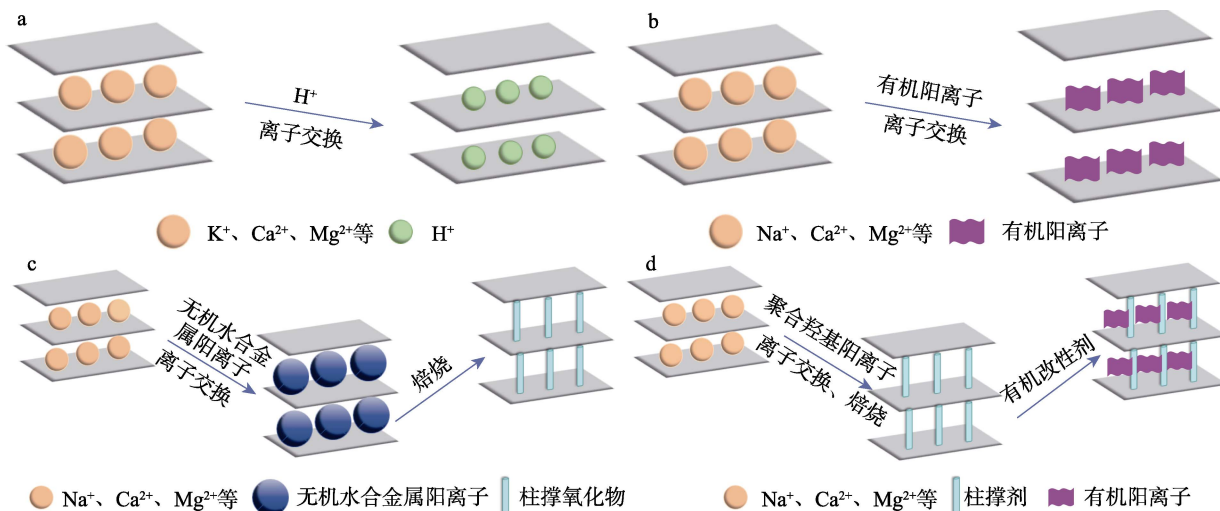


图 2 改性蒙脱石制备过程示意图^[10]: 酸活化改性蒙脱石 (a)、有机改性蒙脱石 (b)、无机柱撑改性蒙脱石 (c)、无机-有机复合改性蒙脱石 (d)

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of modified montmorillonite^[10]: Acid-activated modified montmorillonite (a); Organic modified montmorillonite (b); Column-modified montmorillonite (c); Inorganic-organic modified montmorillonite (d)

1.1.2 有机改性

有机蒙脱石是指蒙脱石经过壳聚糖、淀粉、腐植酸等有机高分子聚合物、阳离子/非离子型表面活性剂、季铵盐、有机硅烷以及小尺寸的有机阳离子等改性剂改性后得到的产物^[20-23] (图 2b)。在改性过程中, 主要是来自于蒙脱石层间的 Na^+ 和 Ca^{2+} 等可交换阳离子与有机改性剂中的有机基团或有机阳离子进行离子交换, 从而实现蒙脱石的有机改性。而参与改性的有机改性剂往往具有许多活性官能团, 插入蒙脱石层间后, 使蒙脱石层间距增大, 吸附位点增多, 蒙脱石的吸附性能得到提升。

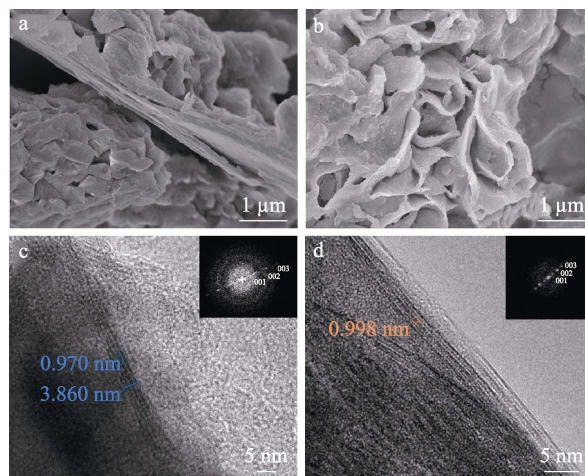
但有机改性蒙脱石在制备过程中也存在一些问题, 如受温度影响, 小尺寸阳离子移动的不均匀性易导致蒙脱石片层结构坍塌^[24]; 许多有机改性剂碳链结构不明确或表面携带的特殊基团数量有限^[25-27]; 很多有机试剂有毒性等。这些问题不仅会影响有机蒙脱石的制备, 还可能降低蒙脱石的吸附性能, 在制备和吸附过程中产生二次污染等^[28]。由此可见, 有机改性蒙脱石的关键是找到最佳制备条件, 选择更加清洁绿色、携带更多有效基团的有机改性剂对蒙脱石进行改性, 以有效提高蒙脱石的吸附性能。

1.1.3 柱撑改性

蒙脱石的柱撑改性也称为无机改性, 是利用蒙脱石的离子交换性能, 在强极性溶液中将一种或多种无机水合金属阳离子插层至蒙脱石层间, 并使剥离分散为单晶片的蒙脱石形成柱层状结构^[17,29-30]。通常, 将制备的产物进行焙烧以去除分子间的结合水, 或在改性过程中适当酸化, 可获得表面微孔更加丰富的无机柱撑蒙脱石^[31] (图 2c)。

ALMASRI 等^[32]选择氢氧化铁对蒙脱石进行改

性, 采用湿化学合成法制备了羟基铁改性蒙脱土 (MMT) 纳米材料 (HyFe-MMT), 并根据制备过程中氯化铁-蒙脱石悬浮液中铁的质量分数 1%、5%、10% 和 20%, 将羟基铁改性蒙脱土纳米材料分别记为 HyFe-MMT1、HyFe-MMT2、HyFe-MMT3 和 HyFe-MMT4; 通过对 MMT 和 HyFe-MMT3 的 SEM 和 HRTEM 进行表征 (图 3), 结果发现, HyFe-MMT3 与原 MMT 形貌相似, 但 HyFe-MMT3 的层间距、孔隙结构及比表面积均增大, 且改性所使用的无机柱撑水和金属离子携带的大量羟基官能团也被引入蒙脱石表面^[12,29,33-35], 这些形貌结构的变化都对蒙脱石吸附重金属的性能具有积极的作用^[36-43]。



a、c—MMT; b、d—HyFe-MMT3

图 3 MMT 和 HyFe-MMT3 的 SEM 图 (a、b) 和 HRTEM 图 (c、d)^[32]

Fig. 3 SEM (a, b) and HRTEM (c, d) images of MMT HyFe-MMT3^[32]

虽然柱撑改性蒙脱石结构的变化使其吸附重金

属离子的能力增强,但吸附过程受 pH 的影响很大,一方面重金属离子会在酸性环境下与 H^+ 发生竞争吸附,从而导致吸附效果降低;另一方面很多重金属离子在碱性环境下易生成沉淀,造成蒙脱石孔隙、片层结构堵塞,使吸附容量减小^[38-39,42-44]。因此,在选择柱撑蒙脱石吸附重金属离子时,更应注意体系中 pH 的变化,或寻找更合适的方法来解决吸附过程受 pH 影响大的问题。

1.2 复合改性

为使改性蒙脱石功能更加优化,解决单一改性蒙脱石在吸附重金属离子时存在的弊端,可利用蒙脱石复合改性来处理废水,以达到降低废水处理成本的目的。

表 1 无机-有机复合改性蒙脱石吸附性能

Table 1 Inorganic-organic composite modified montmorillonite

吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg/g)	参考文献
羟基铝复合柱撑蒙脱石 (Al-CPDB-MONT)	Cr(VI)	20.4126	[48]
醋酸纤维素@壳聚糖改性蒙脱土 (CA@CS-MMT)	Cr(III)	144.93	[49]
壳聚糖/羟基铝复合改性蒙脱石 (CPM2-4 : 1)	Cr(VI)	247.00	[50]
羧甲基壳聚糖/蒙脱石杂化复合材料 (CMC-MMT)	Pb(II)	87.95	[51]

由表 1 可知,无机-有机复合改性蒙脱石去除重金属离子具有良好的效果。相比于使用表面活性剂或有机硅烷作为改性剂制备的复合材料 (Al-CPDB-MONT),选择高分子聚合物作为有机改性剂 (CA@CS-MMT、CPM2-4 : 1、CMC-MMT),制备出的无机-有机复合材料具有更好的吸附性能。且许多高分子聚合物来自农业废弃物等天然材料,具有来源广泛、绿色清洁、价格低廉等特点,不易对无机-有机复合改性蒙脱石的制备及其吸附重金属离子过程造成二次污染,降低环境负担、节约生产成本。因此,在选择无机-有机复合改性蒙脱石吸附重金属离子时,可优先考虑采用天然高分子材料制备的复合吸附剂。

1.2.2 生物炭、纳米磁化等功能组装复合改性

1.2.2.1 生物炭改性

生物炭呈多孔、疏松的结构,其吸附量大、比表面积大、具有特殊的表面反应,在吸附重金属离子时表现出不错的效果^[52-55]。因此,采用生物炭对蒙脱石进行改性,可制备出对吸附重金属离子效果良好的吸附剂。但在不同条件下制备的生物炭在实际应用中对金属离子的吸附能力存在较大的差异^[56-57]。

1992 年,LEBODA^[58]报道了生物炭改性矿物材料的制备方法,可通过机械混合法、吸收法以及物理/化学法等掺碳。YAO 等^[59]经过创新,成功地研究出黏土-生物炭复合吸附剂的制备方法,此后,陆续开发出更多的生物炭改性蒙脱石复合吸附材料的

1.2.1 无机-有机复合改性

蒙脱石的无机-有机复合改性是在柱撑蒙脱石的基础上,对柱撑蒙脱石进行有机改性。改性后的蒙脱石兼具无机柱撑蒙脱石和有机蒙脱石的性质特点,既有更加稳定的空间结构,又有更加优良的疏水性能,且增大的层间距、被疏通的孔隙、比表面积的增加以及无机和有机官能团的引入都大幅提高了蒙脱石对重金属离子的吸附选择性^[45],达到提高吸附量的目的。

通常先选择聚合羟基金属离子对蒙脱石进行柱撑改性,再用有机改性剂进行有机改性,以制备无机-有机复合改性蒙脱石 (图 2d)^[46-47]。表 1 为无机-有机复合改性蒙脱石吸附重金属离子的研究。

制备方法。例如:采用柚子皮粉和膨润土为原料,制备出膨润土/生物炭复合吸附材料,用于处理废水中的四环素^[60];玉米秸秆生物炭/十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 修饰膨润土用于吸附土壤中的菲和 Cr(VI)^[61];橙皮生物炭粉/蒙脱石复合吸附材料能有效地吸附水中 La(III)和 Y(III)^[62]等。这些生物炭/蒙脱石复合材料都具有相似的结构特点。刘丽^[62]将在 400 °C 下焙烧得到的橙皮生物炭粉 (OPB400) 和蒙脱石 (二者质量比 1 : 5) 溶解于 1 L 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 中,制备了橙皮生物炭-蒙脱石复合材料 (OPB400-MT)。并对蒙脱石和橙皮生物炭-蒙脱石复合材料进行 SEM 表征 (图 4a、b),结果发现,改性后的蒙脱石附着于生物炭表面,复合材料保留一定的片层结构,一定程度上扩大了蒙脱石的层间距,使得蒙脱石对重金属离子的去除率明显提高,吸附容量明显增大,吸附速率也得到提升^[63-66];但在制备过程中,高温可能导致细小的蒙脱石颗粒阻塞生物炭孔隙或与生物炭表面吸附位点结合,使其表面平整而粗糙,减弱了复合材料的吸附性能^[62,64]。

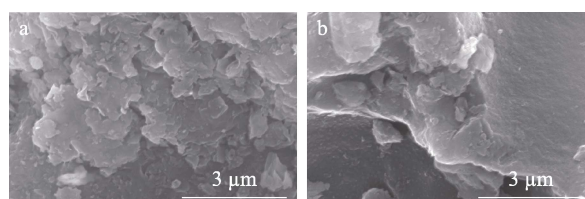


图 4 MT (a) 和 OPB400-MT (b) 的 SEM 图^[62]
Fig. 4 SEM images of MT (a) and OPB400-MT (b)^[62]

生物炭改性蒙脱石复合材料作为具有优越吸附性能的吸附剂, 更应注重其制备条件对吸附剂吸附性能的影响, 找到最佳制备条件, 以达到有效提高吸附性能的目的。而且生物炭来源广泛、绿色无污染, 在实际应用中受环境因素的影响更小, 生物炭改性蒙脱石复合材料在重金属离子吸附剂领域具有广阔的应用前景。

1.2.2.2 纳米磁化改性

纳米磁化改性蒙脱石是将可在后期通过磁性分离回收的磁性纳米材料负载到蒙脱石或进行过剥层处理的蒙脱石上, 从而获得纳米磁化改性蒙脱石^[67-70]。

常见的磁性纳米材料有 Fe、Co、Ni 等金属及其合金, 或 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、MFe₂O₃ (M 代表 Mn、Mg、Zn、Co、Fe) 等金属氧化物^[71]。目前, 常选择共沉淀法和水热法制备的纳米 Fe₃O₄ 颗粒 (图 5) 作为制备纳米磁化改性蒙脱石的改性剂。

吴吉响^[72]采用共沉淀法 (Fe²⁺与 Fe³⁺物质的量比为 1:2) 制备出稳定的 Fe₃O₄ 磁流体后, 再加入膨润土 (Bent), 经搅拌过滤清洗得到磁性膨润土 (MBent), 通过 SEM 对 MBent 和 Bent 进行表征,

结果表明, 经纳米磁化改性后的蒙脱石表面覆盖着许多的纳米 Fe₃O₄ 颗粒 (如图 6a、b), 蒙脱石本身的片层结构没有改变, 这使得蒙脱石的比表面积有所增大, 能够提高重金属离子的吸附性能, 且在吸附完成后, 可利用这些负载在蒙脱石表面的磁性纳米颗粒, 通过外加磁场对材料进行快速分离回收, 一定程度上减少或避免二次污染^[73]。研究表明, 改性后的蒙脱石虽然吸附能力有所提高^[74-76], 但纳米磁化改性蒙脱石在吸附重金属离子时起主要作用的还是蒙脱石矿物, 且吸附时复合材料中的纳米磁性颗粒受溶液 pH 的影响较大^[72,74], 导致吸附效果不稳定; 而对吸附了重金属离子的磁化改性蒙脱石进行解吸实验发现, 磁性蒙脱石具有良好的稳定性和解吸再生循环使用的能力^[73-76], 因此, 选择纳米磁化改性蒙脱石对重金属离子吸附时, 应注重 pH 对复合材料的制备及吸附过程的影响, 寻找适宜的反应条件, 以获得最佳的吸附能力; 也可以在纳米磁化改性的基础上对材料进行有机、无机等复合改性研究, 扩大蒙脱石层间距或使材料表面携带更多的特殊官能团, 以进一步提高蒙脱石的吸附性能。

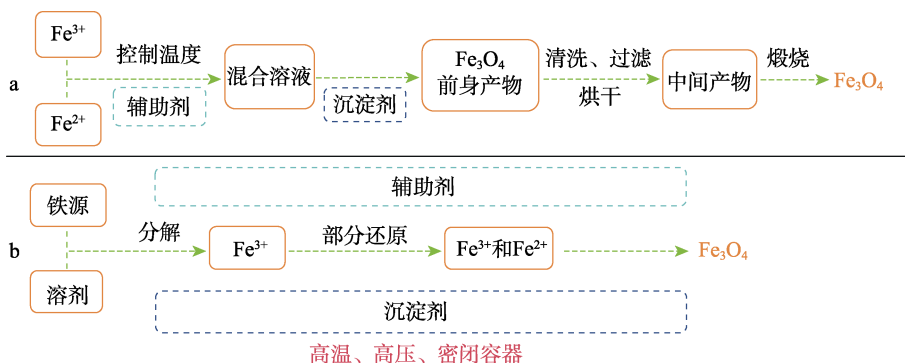


图 5 沉淀法 (a) 和水热法 (b) 制备纳米 Fe₃O₄ 颗粒示意图^[69]

Fig. 5 Schematic diagram of nano-Fe₃O₄ particles preparation by coprecipitation (a) and hydrothermal method (b)^[69]

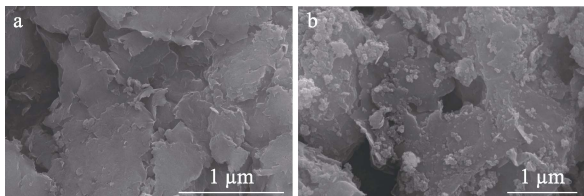


图 6 Bent (a) 和 MBent (b) 的 SEM 图^[72]

Fig. 6 SEM images of Bent (a) and MBent (b)^[72]

1.3 改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附机理

1.3.1 单一改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附机理

与天然蒙脱石相比, 各类改性蒙脱石的结构更加疏松, 减弱了对溶液中离子进入蒙脱石层间的限制; 绝大多数经过改性后的蒙脱石对水溶液中重金属离子的吸附量有所改善, 吸附重金属离子的过程发生变化。表 2 归纳总结了单一改性蒙脱土对水中重金属的吸附结果、吸附机理、吸附等温模型和吸

附动力学模型。

由表 2 可知, 单一改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附过程遵循准二级或拟二级吸附动力学模型, 主要依靠离子交换、配位作用等化学吸附过程, 其中有机改性蒙脱石在吸附过程中也伴随着静电吸附等物理吸附过程, 且有机改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附性能明显好于酸改性和柱撑改性。这是因为, 在合适的制备条件下, 有机改性并不会减弱蒙脱石本身在吸附过程中的静电吸附和离子交换作用, 并随着有机改性剂碳链的引入, 一方面扩大了蒙脱石层间距^[26-27]; 另一方面有机改性剂上大量的特殊官能团使蒙脱石表面有更多的活性位点与重金属离子进行螯合^[8,80], 使吸附过程除了发生离子交换、静电吸附外, 还大大增强了配位作用, 显著地增强了吸附效果。

表 2 单一改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附机理
Table 2 Adsorption mechanism of heavy metal ions by a single modified montmorillonite

吸附剂 ^①	吸附质	最大吸附量/(mg/g)	吸附机理	吸附等温模型	吸附动力学模型	参考文献	
酸改性	2%盐酸改性膨润土	Cd(II)	11.78	离子交换	—	—	[18]
	2%磷酸改性膨润土		6.67	离子交换	—	—	
有机改性	十八烷基二甲基甜菜碱修饰蒙脱土(50BS18-Bt)	Cd(II)	177.65 ^②	静电吸附、配位作用	Sips 模型	拟二级动力学方程	[77]
	十二烷基苯磺酸钠-蒙脱土(SDBS-MT)	Cu(II)	61.53	静电吸附、离子交换、配位作用	Langmuir 模型	准二级动力学方程	[78]
柱撑改性	铜柱撑膨润土(La-P)	Pb(II)	32.89	配位作用	Langmuir 模型	准二级动力学方程	[79]
	钛柱撑蒙脱石(Ti-MMT)	Ni(II)	9.46	离子交换、配位作用	Temkin 模型	拟二级动力学方程	[36]

①2%为质量分数；②单位为 mmol/kg；“—”代表未提及，下同。

1.3.2 复合改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附机理

相比于单一改性蒙脱石，复合改性蒙脱石对水中重金属离子具有更加优良的吸附能力，克服了单

一蒙脱石吸附选择性不佳的缺陷，吸附量也获得提升。表 3 为复合改性蒙脱石对水中重金属的吸附结果、吸附机理、吸附等温模型和吸附动力学模型的归纳总结。

表 3 复合改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附机理
Table 3 adsorption mechanism of heavy metal ions by composite modified montmorillonite

吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg/g)	吸附机理	吸附等温模型	吸附动力学模型	参考文献	
无机-有机复合改性	Al-CPDB-MONT	Cr(VI)	20.4126	配位作用、静电吸附	Langmuir 模型	拟二级动力学方程	[48]
	CA@CS-MMT	Cr(III)	144.93	配位作用、静电吸附	Langmuir 模型	准二级动力学方程	[49]
	CPM2-4 : 1	Cr(VI)	247.00	静电吸附	Freundlich 模型	—	[50]
生物炭改性	碱改性生物炭-膨润土复合物(CaO-Bent-CB)	Pb(II)	232.20	离子交换、配位作用	Langmuir 模型	伪二级动力学模型	[64]
	花生壳生物炭-膨润土材料(Biochar@Bentonite)	Cr(VI)	27.23	离子交换、配位作用	Langmuir 模型	拟二级动力学方程	[52]
	玉米芯生物炭-蒙脱石复合材料(Cc-Mt)	Pb(II)	139.78	配位作用、静电吸附	Langmuir 模型	拟二级动力学方程	[65]
纳米磁化改性	磁性膨润土(M-B)	Cr(VI)	7.418	配位作用、物理吸附	Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型	准二级动力学方程	[81]
	钾改性蒙脱石磁性微球(KMBC)	CS(I)	45.13	物理吸附、化学吸附	Langmuir 模型	准二级动力学方程、准一级动力学方程	[82]
	双有机改性磁性膨润土(SC/MB)	Cu(II)	483	配位作用、静电吸附、离子交换	Langmuir 模型	准二级动力学方程	[83]

注：CPDB 为十六烷基溴化吡啶；MONT 为钠基蒙脱石；CS 为壳聚糖。

由表 3 可知，复合改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附主要遵循准二级或拟二级吸附动力学模型，除离子交换、配位作用等化学吸附过程外，还有静电吸附等物理吸附过程。在无机-有机复合蒙脱石中，有机高分子聚合物作为有机改性剂的复合改性蒙脱石(CA@CS-MMT、CPM2-4 : 1)要比使用有机表面活性剂改性的复合改性蒙脱石(Al-CPDB-MONT)拥有更好的吸附性能，有机高分子聚合物上大量的官能团使吸附过程中配位作用占主导，静电吸附也对重金属离子的去除作出贡献。制备过程中以有机表面活性剂参与改性的无机-有机复合蒙

脱石吸附重金属离子时，其中的有机表面活性剂可能对环境造成污染；生物炭改性蒙脱石主要依靠离子交换和配位作用，对水中重金属离子的吸附也有不错的效果，生物炭来源广泛、绿色清洁，不易造成吸附过程中或吸附后的二次污染；而纳米磁化改性蒙脱石除离子交换、配位作用外，也保留了复合材料的物理吸附作用，且磁性颗粒的存在使得复合改性蒙脱石在吸附能力增强的同时也更容易分离回收。

总体而言，在对水中重金属离子的吸附研究中，从改性蒙脱石遵循的吸附动力学模型可以推断出，改性蒙脱石吸附效果的改善主要取决于其化学吸附

能力的增强,从而使吸附剂的吸附容量增大;相对于单一改性,选择复合改性蒙脱石材料作吸附剂更能提高蒙脱石的化学吸附能力,提高蒙脱石的吸附量,改善和优化蒙脱石的吸附性能。

2 改性蒙脱石对重金属离子吸附的研究进展

2.1 改性蒙脱石对 Pb(II) 的吸附

PAWAR 等^[84]发现,使用硫酸对膨润土进行简单活化改性后,改性膨润土的结构组成发生变化,其比表面积比未改性前扩大了 3.3 倍,孔径也增加了 2.75 倍,对 Pb(II) 的吸附率大大提升,而溶液的 pH 对改性膨润土吸附 Pb(II) 的影响较大,粒子内的扩散机理对 Pb(II) 的去除有着重要的作用。

选用氨基酸类有机物对蒙脱石进行修饰,制备的改性蒙脱石与重金属离子的螯合能力得到提高,对重金属 Pb(II) 的吸附效果优于天然蒙脱石^[85-86],其吸附容量得到提升^[85-87],但受溶液的 pH 影响较大,pH 较低时, H^+ 浓度较高,会和 Pb(II) 产生竞争吸附^[88]。对含 Pb(II) 的多组分混合重金属溶液进行吸附时,采用赖氨酸改性的蒙脱石对 Pb(II) 吸附量最高可达 335.0 mg/g,去除率可达 99.8%^[89]。

也可向蒙脱石层间和表面引入有机官能团,使蒙脱石的活性位点增加。STATHI 等^[90]制备出含有一 NH_2 、一 $COOH$ 、一 CS_2 、一 SH 基团的改性蒙脱石。研究发现,有机分子插层至蒙脱石层间后,对 Pb(II) 等重金属离子的吸附能力得到明显提高,这些参与改性的有机官能团具有良好的吸附性能,与重金属离子进行螯合。王阿龙^[88]所制备的乙二烯三胺改性蒙脱石对 Pb(II) 的吸附更符合 Freundlich 模型,也证实了改性后蒙脱石表面存在多种吸附位点。乙二烯三胺改性蒙脱石的比表面积是钠基蒙脱石的 2 倍,对 Pb(II) 的吸附固定能力得到提升,吸附量也得到较大的提高;对影响改性蒙脱石吸附 Pb(II) 的 pH、接触时间、初始浓度等因素的探讨发现,改性蒙脱石对 Pb(II) 的去除效果受溶液的 pH 影响很大。随着 pH 的增加,吸附量逐渐增大;当 pH=2.0 时,吸附量<5 mg/g;当 pH 提升至 5.5 时,吸附量>50 mg/g,达到最大,这是因为溶液中含有大量的 H^+ ,占据了吸附剂中大量的吸附位点,导致对 Pb(II) 的吸附能力降低。随着 pH 的增加, H^+ 浓度降低,其吸附效果得到提升,但在较高的 pH 下,Pb(II) 会生成氢氧化物沉淀,导致吸附效果下降。改性蒙脱石对 Pb(II) 的吸附很迅速,在 30 min 接近吸附平衡,之后,随着时间的增长,溶液的浓度几乎不变,这说明改性蒙脱石上大量的吸附位点能够与 Pb(II) 快

速接触。随着时间的增加,吸附逐渐饱和,吸附达到平衡;改性蒙脱石对 Pb(II) 的吸附能力随着 Pb(II) 初始质量浓度的增加而增加,但当 Pb(II) 初始质量浓度>400 mg/L 后,吸附能力逐渐趋于平衡,原因是吸附剂上的吸附位点有限,当金属离子质量浓度增加时,其与活性位点间的竞争会加剧,活性位点逐渐被金属离子占据,最终吸附达到饱和,趋于吸附平衡。而加入有机改性剂后,有机改性剂具有的长碳链活性基团对改性蒙脱石吸附重金属离子的影响也同样显著,蒙脱石层间距随着有机改性剂的加入而扩大,比表面积也增大^[91],与此同时,蒙脱石表面被长碳链所覆盖,层间域成为疏水环境,从而有利于吸附过程的发生^[92]。

当选择柱撑材料对蒙脱石进行改性处理时,蒙脱石层间距的扩大成为改性蒙脱石最明显的特征,韩朗^[93]使用聚合羟基阳离子 Ti^{4+} 插层进入蒙脱石层间制备了钛柱撑蒙脱石,改性蒙脱石对 Pb(II) 的饱和吸附量达到 49.52 mg/g,去除率达到 99.03%。张连科等^[79]选择镧的水解产物羟基镧作为柱化剂制备的蒙脱石在吸附水溶液中的 Pb(II) 时也同样证明了改性材料的吸附能力强于天然蒙脱石;但镧柱撑蒙脱石在 pH 为 2~4 时,对 Pb(II) 的去除率和吸附量迅速增加,在 pH=6 时接近吸附平衡,去除率>97%,此时,镧柱撑蒙脱石对 Pb(II) 的吸附以表面络合和离子交换为主,而在碱性环境下,Pb(II) 与 OH^- 共沉淀作用增强,导致镧柱撑蒙脱石的吸附能力被弱化。

为了进一步提高对 Pb(II) 的去除能力,达到更好的污水处理效果,陈宇^[94]将镧合成至类水滑石化合物中,并将类水滑石化合物黏附在膨润土表面,得到了类水滑石改性膨润土(Ben-HTlc),其对 Pb(II) 进行吸附时,可 20 min 内达到吸附平衡,且吸附量达到 384.6 mg/g。付晨露^[65]以玉米芯为碳源制备的生物炭-蒙脱石复合材料用于 Pb(II) 的吸附实验中,最大平衡吸附量达到 139.78 mg/g,吸附量远大于天然蒙脱石。

2.2 改性蒙脱石对 Cr(VI) 的吸附

王海瑞等^[95]使用有机改性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对天然膨润土进行改性,并对模拟 Cr(VI) 废水进行吸附实验,结果表明,在 CTMAB 用量为原膨润土质量的 4%,Cr(VI) 废水初始质量浓度为 10 mg/L 的条件下,加入质量浓度为 10 g/L 的吸附剂后 40 min 后,Cr(VI) 去除率可达到 90%。为提高有机改性蒙脱石对 Cr(VI) 的去除能力,在有机改性蒙脱石的基础上,再利用聚丙烯酰胺进行复合改性,制备了复合改性膨润土 CPAM-Bent^[96],并在考

察不同因素对吸附性能的影响后发现: CPAM-Bent 对 Cr(VI)的吸附率在 25 °C 时达到最佳;温度 <25 °C 时,分子间热运动随温度的提高而增加,CPAM-Bent 的吸附率也随之增加;而温度 >25 °C 后,吸附过程放热使吸附率下降;CPAM-Bent 对 Cr(VI)最佳吸附时间为 45 min;Cr(VI)溶液初始浓度的变化对吸附率的影响很小。总体来看,利用聚丙烯酰胺复合改性后的材料 CPAM-Bent 对水中 Cr(VI)的吸附效果明显优于单一改性和未改性的钠基蒙脱石,且吸附过程符合准二级动力学模型;结合结构表征分析可看出,蒙脱石片状结构得到保留,吸附发生在蒙脱石片层中和表面吸附位点上。

在改善蒙脱石对 Cr(VI)吸附效果的同时,为增强吸附材料的固液分离和回收利用能力,可制备磁性复合蒙脱石材料。王迎亚等^[97]选择将壳聚糖和磁性 Fe₃O₄ 负载至有机柠檬酸改性蒙脱土上,制备出磁性柠檬酸膨润土复合材料,该复合材料吸附水中 Cr(VI)的实验结果表明,复合材料的吸附性能有所提高,相比于柠檬酸蒙脱土和天然蒙脱土,复合材料的磁分离能力很强,易于吸附完成后的分离回收。焦林宏等^[98]同样制备了以膨润土为原料的磁性壳聚糖/膨润土复合吸附材料,与磁性柠檬酸膨润土相似,在 40 °C 下,随着含 Cr(VI)废水初始浓度的增大,有限的吸附剂表面活性位点被大量占据,磁性壳聚糖/膨润土复合吸附材料的吸附量逐渐增大,而吸附率逐步降低;但改性蒙脱石对 Cr(VI)的吸附受溶液 pH 的影响很大,在 pH 为 1~3 的酸性条件下,负载在蒙脱石上的氨基官能团发生质子化反应,使复合材料表面携带负电荷,可与在溶液中主要以 Cr₂O₇²⁻形式存在的 Cr(VI)发生静电作用,在 pH=3 时 Cr(VI)的去除率最大, >95%,但随着 pH 的继续增大,溶液中的 OH⁻与 Cr(VI)易形成沉淀物,且溶液中的多种负电荷会与 Cr(VI)发生竞争吸附,占据吸附位点,导致吸附率降低,当 pH 为 8 时, Cr(VI)的去除率 <10%,表明吸附反应更适合在溶液 pH 较低条件下进行。

除制备磁性复合材料外,也可将蒙脱石与多种改性剂进行复合,制备出具有更利于分离回收的形态结构的改性蒙脱石吸附剂。邵俊^[99]在制得有机膨润土的基础上,采用黏结剂聚乙烯醇和造孔剂淀粉,在微波条件下,将有机膨润土〔CTMAB 改性膨润土、十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)改性膨润土〕与石墨烯复合,制备出 2 种有机膨润土-石墨烯颗粒吸附剂,其中 OTAC 改性膨润土与石墨烯复合制备的颗粒吸附剂(OTAC-MBGG)在吸附水中 Cr(VI)的实验中,30 min 时, Cr(VI)去除率可达 96.54%;但随着吸附时间的增加,颗粒吸附剂破碎, Cr(VI)

脱附,从而导致蒙脱石的吸附率下降。YU 等^[100]选择了壳聚糖(CS)和还原氧化石墨烯(rGO)对蒙脱石进行改性,制备出壳聚糖/还原氧化石墨烯/蒙脱石多孔复合水凝胶,用于吸附水溶液中的 Cr(VI)。结果发现,多孔复合水凝胶在酸性条件下具有良好的稳定性,在 pH=2、288 K 条件下,最大吸附量可达 87.03 mg/g。4 次循环使用后,吸附剂对 Cr(VI)的吸附率为初始吸附率的 98.9%,且多孔复合水凝胶像海绵一样在经过压缩变形后恢复至原状和大小,便于实际运输与应用。为提高在高盐环境中选择性吸附低浓度的 Cr(VI),马宏瑞等^[101]采用凝胶注模工艺,制备了锆改性蒙脱土多孔吸附剂(P-Zr-MMT),并考察其在高盐环境中选择性吸附低浓度 Cr(VI)的稳定性及分离回收利用能力。与原粉体锆改性蒙脱土(Zr-MMT)相比,P-Zr-MMT 在成型时加入,聚苯乙烯球及其他有机物经过高温焙烧后会分解,使锆改性蒙脱土形成贯通、孔径均匀的多孔结构;且玻璃粉体的加入提高了 P-Zr-MMT 的强度,同时氧化锆插入蒙脱土层间,对提高 Cr(VI)的吸附有利。经吸附实验验证,在 pH 为 2.0~6.5 时,P-Zr-MMT 对 Cr(VI)的去除率逐渐增加,当 pH>7 后,P-Zr-MMT 对 Cr(VI)的吸附逐渐稳定,且最大去除率可达 99%。并且,P-Zr-MMT 的制备成功地解决了原粉体锆改性蒙脱石在实际高盐废水应用中极易流失、难以分离回收的问题。

SATHVIK 等^[102]研究发现,丛枝菌根真菌(AMF)孢子细胞壁上含有能与金属离子发生吸附的羟基、氨基及羧基等活性官能团,将其固化在改性蒙脱石 MT 表面,所制备出的生物吸附剂(AMF-clay)在 pH 为 2~3 时,能较好地去除 Cr(VI)。WEI 等^[103]通过水热炭化法制备出碳包覆 MMT 纳米复合材料(CMT),用于去除水中的 Cr(VI)时发现,该复合改性材料具有较大的 pH 适用范围,当 pH 为 2 时,改性材料最大吸附量为 100 mg/g,而 pH 为 8 时,即便吸附量减小至 12.4 mg/g,但仍比 pH 为 2 时其他黏土矿物及固体吸附剂的吸附量大。

2.3 改性蒙脱石对 Cd(II)的吸附

LIU 等^[104]制备了纳米蒙脱石用于吸附水溶液中的 Cd(II),结果显示,纳米蒙脱石对 Cd(II)的去除率随 pH(3~8)和吸附时间的增加先快速增大后趋于稳定,其最大吸附量为 17.61 mg/g,在模拟酸雨条件下进行解吸实验时,解吸效率仅为 1%,说明纳米蒙脱石具有良好的稳定性。为提高蒙脱石的吸附容量,采用不同的改性方式对蒙脱石进行改性。ELSHARBINY 等^[105]选择有机酸对蒙脱石进行改性,研究发现,蒙脱石经过聚天冬氨酸改性后,其对水中 Cd(II)的吸附量提升至 67.57 mg/g,相比改

性前的蒙脱石,其吸附量提升了29.84%。除有机酸改性外,路浩源^[77]用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18)两性表面活性剂对膨润土进行修饰,制备出不同修饰比例的单一两性(BS12Bt、BS18Bt)和双两性复配修饰膨润土(BS12-BS18Bt),并用于吸附Cd(II)。结果发现,BS-12和BS-18的修饰均能增大膨润土的层间距,并且合理的修饰比例使得双两性复配修饰膨润土对Cd(II)的吸附效果明显优于单一两性修饰膨润土,修饰比例过高对Cd(II)的吸附反而不利。其中,总复配修饰比例为100%CEC(CEC为阳离子交换量)时,双两性复配修饰膨润土的Cd(II)吸附量明显高于单一两性修饰膨润土,50BS12-50BS18Bt达到最佳修饰比例,Langmuir模型拟合得到的吸附量达到199.95 mmol/kg;合理的修饰比例不仅增加了蒙脱石吸附位点,有利于对Cd(II)的吸附,也使得复合改性膨润土比单一改性膨润土及原膨润土在吸附Cd(II)时有着更加显著的优势。

其他类型的有机聚合物也可参与制备高效的改性蒙脱石吸附剂。YAN等^[106]将细胞外聚合物(EPS)负载于MMT上,制备出EPS-MMT复合材料用于吸附Cd(II),并通过吸附实验探究EPS与MMT的最佳质量比,以获得最大吸附容量。结果显示,当EPS与MMT质量比为0.5:50时,复合材料对Cd(II)的吸附效果达到最佳,吸附量为74.8 mg/g,明显高于天然蒙脱石。付欣等^[107]首先采用聚乙烯亚胺(PEI)对甘蔗渣纤维素(SBC)进行改性得到中间物PEI-SBC,再与改性蒙脱土(SMt)进行复合,制备出聚乙烯亚胺改性蔗渣纤维素/蒙脱土复合球(PEI-SBC/Mt),并探究了PEI-SBC/Mt对Cd(II)吸附过程。实验证实,PEI-SBC/Mt对Cd(II)的吸附量随pH的增大而增加,当pH=6时获得最大吸附量,但继续增加pH,生成Cd(OH)₂沉淀,影响蒙脱石的吸附效果,从而导致吸附量减少;PEI-SBC/Mt对Cd(II)的吸附速率随时间的增长呈现出“快速增长-逐渐变缓-趋于平衡”的变化趋势,说明吸附初期蒙脱石表面有大量活性位点可将Cd(II)捕获,但随着时间的推移,吸附位点逐渐被占据,吸附量变化减缓,直至趋于平衡;而通过对不同温度(30~50℃)下PEI-SBC/Mt吸附Cd(II)的考察发现,该吸附过程是一个吸热过程,随温度的升高,体系内不规则碰撞加剧,吸附量随之增大。

2.4 改性蒙脱石对其他重金属离子的吸附

KALANTARI等^[108]制备出的Fe₃O₄/MMT纳米复合材料在低投加量条件下处理质量浓度为182.94 mg/L的Cu(II)溶液,去除率可在120 s内快速达到94.89%,具有高效的吸附性能。SANI等^[109]利用纳

米氧化锌制备改性蒙脱石(ZnO/MMT),所制备的吸附材料在去除水溶液中Cu(II)的研究中发现,纳米氧化锌被插入蒙脱石层间,并产生新的活性中心,使得蒙脱石孔隙结构有所增强,比表面积有所增大;而吸附剂对Cu(II)吸附率受pH的影响,当pH为4~6时,去除率达98%。

LIU等^[110]采用有机表面活性剂十八烷基三甲基氯化铵(STAC)和乙二胺(EN)与蒙脱石进行复合,制备出有机改性蒙脱石,并对其进行了吸附Cu(II)和Zn(II)性能测试,结果发现,在对硝基苯酚(PNP)的干扰下,制备的有机改性蒙脱石仍能对溶液中的Cu(II)和Zn(II)进行吸附,且吸附量随pH的增大而增大,多次循环利用后,有机改性蒙脱石的吸附性能依旧良好。而WANG等^[111]选择壳聚糖类有机高分子聚合物对蒙脱石进行改性,制备了复合材料,在去除重金属离子Co(II)实验中发现,壳聚糖与蒙脱石质量比的改变会影响到吸附剂的吸附性能,当两者质量比值为0.25时,复合材料对Co(II)的吸附量可达150 mg/g。

除壳聚糖外,MORENO-SADER等^[112]选择了聚丙烯酰胺(PAM)制备高分子聚合物改性蒙脱石,所制备的聚丙烯酰胺-钠基蒙脱石(PAM-MMT)在去除水中重金属Co(II)和Ni(II)时,其吸附率均高于相同条件下的钠基蒙脱石,当pH=6时,PAM-MMT对初始质量浓度为100 mg/L的Ni(II)溶液的去除率为99.3%,对初始质量浓度为60 mg/L的Co(II)溶液的去除率为98.7%。

2.5 改性蒙脱石吸附循环再生的研究进展

除对改性蒙脱石吸附量的提升进行研究外,改性蒙脱石吸附循环再生能力也是关注的重点。邹成龙^[81]制备的磁性膨润土材料在最佳条件下,对Pb(II)模拟废水的去除率可达98.93%。在经过6次循环再生后,对Pb(II)的去除率为96.58%,且解吸率可达85%,说明制备的磁性膨润土吸附剂不仅有良好的分离回收利用的性能,且具有良好的使用寿命。ANAM等^[113]合成了一种可降解的黄色胶原蛋白/蒙脱石生物纳米复合材料(XG/MMT),并对工业废水中重金属离子Pb(II)进行处理,在最佳反应条件下,复合材料的吸附量可达187.08 mg/g,并进行了5次吸附循环再生和脱附循环实验,结果证实,该复合材料成功使用至第5次循环时,其吸附率和解吸率仍满足要求。任爽^[114]选择BS-12为两性有机改性剂对磁性膨润土进行修饰,制备出阳离子交换量分别为50%、100%、150%的两性修饰磁性膨润土(50/100/150BS-MBt),并探讨了不同修饰比例对改性材料吸附Cd(II)的影响,结果表明,两性改性剂的加入增强了蒙脱石的吸附性能,改性材料对Cd(II)

的吸附量与修饰比例呈负相关,但都增大了 Cd(II) 的吸附量,在 20 min 内均达到吸附平衡;且吸附完成后均可在 3 min 内完成固液分离,进行多次循环实验发现,改性材料的再生性能良好。皮荷杰等^[115]选择棉花秆纤维素(CNF)和壳聚糖对蒙脱石进行改性,制备出的棉花秆纤维素纳米纤维复合水凝胶吸附材料(CNF-MMT/CS)对 Cd(II)有良好的吸附效果,最大吸附量可达 160.63 mg/g,在 5 次吸附循环再生实验后仍能有 90%以上的高解吸率,循环吸附性能良好,表明制备出的棉花秆纤维素/壳聚糖改性蒙脱石复合水凝胶具有良好的分离回收潜力和重复使用性能。袁孝康等^[116]对蒙脱石/氧化石墨烯复合材料(MGB)进行吸附及循环再生实验,研究发现,MGB对 Cr(VI)的吸附量最高可达 107.56 mg/g,经 5 次循环解吸-吸附后,吸附完成后的蒙脱石/氧化石墨烯的解吸率仍在 70%以上,仍满足对 Cr(VI)的分离回收要求。YUAN 等^[117]制备了一种磁性杂化气

凝胶——Fe₃O₄/纤维素纳米纤维/聚乙烯亚胺/硫醇改性蒙脱土(Fe₃O₄/CNF/PEI/SHMMT),在 25 °C、pH=6、Cu(II)初始质量浓度为 800 mg/L 的条件下,其对 Cu(II)的最大吸附量可达 381.68 mg/g;且磁性 Fe₃O₄颗粒的加入使得改性材料拥有快速的磁响应性,以及吸附完成后分离回收方便快捷的特点,在经过 5 次循环利用后,蒙脱石的吸附效率仍保持在 85%以上。KENAWY 等^[118]在壳聚糖改性有机蒙脱石的基础上,选用三聚氰胺(MEL)再进行改性,合成了纳米复合材料 MEL-CS-MMT,用于吸附水溶液中的 Fe(III),与其他吸附剂相比,在相同条件下,MEL-CS-MMT 具有更高的吸附能力,其吸附量可达 154.32 mg/g,且在多元体系中,MEL-CS-MMT 具有更好的选择性;MEL-CS-MMT 经过 3 次循环实验后仍有 73.99%的解吸率,充分验证了其具有良好的分离回收潜力。表 4 为改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附循环再生研究。

表 4 改性蒙脱石对水中重金属离子的吸附循环再生性能

Table 4 Adsorption and cycle regeneration performance of heavy metal ions in water by modified montmorillonite

吸附剂	吸附质	最大吸附量/(mg/g)	循环使用次数	循环实验后的 吸附率/%	循环实验后的 解吸率/%	参考 文献
M-B	Pb(II)	—	6	96.58	85	[81]
XG/MMT	Pb(II)	187.08	5	71	61	[113]
50BS-MBt	Cd(II)	214.59 ^①	4	59.88	—	[114]
CNF-MMT/CS	Cd(II)	160.63	5	85	90	[115]
PET-SBC/Mt	Cd(II)	235	5	79.8	—	[107]
AMF-clay	Cr(VI)	11.158	3	—	—	[102]
ZnO/MMT	Cu(II)	54.06	3	80	—	[109]
Fe ₃ O ₄ /CNF/PEI/SHMMT	Cu(II)	381.68	5	85	—	[117]
MEL-CS-MMT	Fe(III)	154.32	3	—	73.99	[118]
MGB	Cr(VI)	107.56	5	—	70	[116]

①单位为 mmol/L。

3 结束语与展望

蒙脱石作为比表面积大、离子交换性能好、无毒无害的天然矿物,被广泛用于水中重金属污染物吸附材料的制备中。但蒙脱石在实际应用中往往存在对重金属离子的吸附量不高、选择性不好、吸附后的稳定性不足、易导致被吸附的重金属离子发生解吸等缺陷,且蒙脱石的粉末状结构会导致吸附完成后发生固液分离困难或吸附柱渗透性低的问题^[119],致使蒙脱石在实际的污水处理过程中受到限制^[120-122]。目前,提高蒙脱石吸附性能的改性方法主要有酸活化、有机改性、柱撑改性以及复合改性,本文对蒙脱石的改性研究进展进行了综述,并分析了各类改性蒙脱石对重金属离子的制备过程、吸附的影响因

素和吸附机理。结果发现,pH 是对吸附过程最重要的影响因素,对大部分的重金属离子来说,改性蒙脱石在酸性环境下有更好的吸附表现,不同的改性蒙脱石在吸附不同的重金属离子时所需要的最佳 pH 也不同,这些不同的 pH 也对吸附机理产生影响;但大多数改性蒙脱石都是以离子交换、配位作用等化学吸附过程为主,伴随着静电吸附等物理吸附过程;相对而言,复合改性蒙脱石比单一改性蒙脱石具有更加良好的吸附性能,但仍存在一些问题:

(1) 在制备改性蒙脱石的过程中,实际环境条件可能会对蒙脱石的改性造成一定影响,导致蒙脱石的吸附效果不够理想,且粉末状的蒙脱石在废水处理时难以固液分离,因此,进一步研究不同方法制备的复合改性蒙脱石的吸附机理,并寻找一种吸

附性能好、制备步骤简单、成本低廉、处理效果好,且形态结构更易于回收分离的改性蒙脱石吸附剂,是在实际工程中应用的关键。

(2) 目前,大多数改性蒙脱石吸附重金属离子的研究仍处于实验室阶段,实验研究配制的模拟废水多为单一重金属污染物废水,而实际工业废水成分复杂,其中含有的多种无机、有机污染物可能对吸附过程产生影响,需要进一步探讨改性蒙脱石在多种污染物影响下对重金属离子的吸附性能和选择性,制备处理含多种重金属离子的废水且吸附性能优良的改性蒙脱石吸附剂,使改性蒙脱石吸附剂在实际应用中发挥重要的作用。

(3) 除提高改性蒙脱石的吸附性能外,对改性蒙脱石吸附循环再生性能的研究也至关重要,吸附剂循环再生能力的提升可在一定程度上降低吸附剂的生产成本、延长吸附剂的使用寿命,为工业应用提供更多参考。

(4) 根据国家政策和指导方针,选择绿色清洁、成本低廉的生物质材料与蒙脱石制备复合改性材料是大势所趋,且提高改性蒙脱石在 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Sb^{3+} 重金属污染防控中的效果更为关键。

随着研究的继续深入,高效、无毒无害、物美价廉的新型复合蒙脱石吸附材料将不断出现,为实现重金属资源的高效回收,解决环境污染奠定基础。

参考文献:

- [1] HE B, YUN Z J, SHI J B, *et al.* Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. Chinese Science Bulletin (中国科学公报), 2013, 58: 134-140.
- [2] YU W Y (俞文钰), HAO T F (郝桐锋), NAN H L (南海林), *et al.* Research progress of heavy metal pollution in aquatic plants[J]. Modern Agricultural Science and Technology (现代农业科技), 2023, 11: 156-158, 164.
- [3] KUANG Q J (况琪军), XIA Y Z (夏宜璋), HUI Y (惠阳). Toxic effects of heavy metals on alga[J]. Acta Hydrobiologica Sinica (水生生物学报), 1996, 3: 277-283.
- [4] CHENG Z J (程志杰), MA J Z (马建中), YANG N (杨娜), *et al.* Research progress on structural tuning and heavy metal ion adsorption of layered double hydroxides[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(3): 509-519, 596.
- [5] YOUS R, KHALLADI R, CHERIFI H. Simultaneous sorption of heavy metals on Algerian bentonite: Mechanism study[J]. Water Sci Technol, 2021, 84(12): 3676-3688.
- [6] ZHANG W (张巍). Progress in the application of bentonite to the adsorption for inorganic pollutants in water pollution control[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2018, 38(11): 10-16.
- [7] ATASOY A D, BILGIC B. Adsorption of copper and zinc ions from aqueous solutions using montmorillonite and bauxite as low-cost adsorbents[J]. Mine Water and the Environment, 2018, 37(1): 205-210.
- [8] VAZ C M, HERRMANN P S, CRESTANA S. Thickness and size distribution of clay-sized soil particles measured through atomic force microscopy[J]. Powder Technology, 2002, 126(1): 51-58.
- [9] ABOLLINO O, ACETO M, MALANDRINO M, *et al.* Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1619-1627.
- [10] LIU Z J (刘正江), GUO S S (郭沙沙), ZHANG Y T (张云婷), *et al.* Application research progress of composite modified montmorillonite in wastewater treatment[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 873-881, 914.
- [11] GU S Q, KANG X N, WANG L, *et al.* Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from waste water: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(2): 629-654.
- [12] SHI Y, ZHONG S T, WANG X, *et al.* A review of the removal of heavy metal ions in wastewater by modified montmorillonite[J]. Water Policy, 2022, 24(10): 1590-1609.
- [13] LIN X Q (林小琴), WANG Y B (王钺博), ZHU J X (朱建喜), *et al.* Preparation and characterization of acid activated montmorillonites for VOCs removal[J]. Acta Mineralogica Sinica (矿物学报), 2015, 35(3): 281-287.
- [14] UMAIR H B, WAJAHAT W K, HAFIZ A M, *et al.* Practical and inexpensive acid-activated montmorillonite catalysts for energy-efficient CO_2 capture[J]. Green Chemistry, 2020, 22(19): 6328-6333.
- [15] SARMA G K, GUPTA S S, BHATTACHARYYA K G. Adsorption of crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 171: 1-10.
- [16] WANG L (王磊), GUO J K (郭军康), LIU T (刘甜), *et al.* Effect of acidified bentonite on the adsorption performance of cadmium and heavy metals[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学学报), 2021, 39(2): 23-29.
- [17] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140(2): 114-131.
- [18] DONG H H (董华绘), QI R S (齐瑞石), WANG X H (王晓焕), *et al.* Effect of acid modification on structure and heavy metal adsorption properties of bentonite[J]. Non-Metallic Mine (非金属矿), 2019, 42(2): 97-99.
- [19] 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.
- [20] ZHU L Z, CHEN B L. Use of bentonite-based sorbents in organic pollutant abatements[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2/3): 420-429.
- [21] ZHU J X (朱建喜), MA Y H (马月红), QING Y H (卿艳红), *et al.* Compare of the interlayer microstructure and molecular environment of single/double alkyl chains surfactant pillared montmorillonite under dry or wet state[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry (矿物岩石地球化学通报), 2011, 30(1): 46-52.
- [22] HE H P, MA L Y, ZHU J X, *et al.* Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues[J]. Applied Clay Science, 2014, 100: 22-28.
- [23] PAIVA L B D, MORALES A R, DIAZ F R V. Organoclays: Properties, preparation and applications[J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1/2): 8-24.
- [24] ZHU R L, ZHAO J B, GE F, *et al.* Restricting layer collapse enhances the adsorption capacity of reduced-charge organoclays[J]. Applied Clay Science, 2014, 88/89(2): 73-77.
- [25] SINGARAVELU V, MAKOTO S, AMAR K M, *et al.* Advanced electrospun nanofibers of layered silicate nanocomposites: A review of processing, properties, and applications[J]. Handbook of Polymernanocomposites: Processing, Performance and Application, 2014: 361-388.
- [26] 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.
- [27] YANG J, YU K, LIU C. Chromium immobilization in soil using quaternary ammonium cations modified montmorillonite: Characterization and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 73-80.

- [28] LIANG Y Q (梁亚琴), ZHANG S P (张淑萍), LI H (李慧), *et al.* Progress in development of modified montmorillonite for adsorption of heavy metal ions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2018, 37(8): 3179-3187.
- [29] 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.
- [30] LIANG X F (梁学峰). Surface modification of clay minerals and their application for sorption of heavy metals[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2015.
- [31] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd(II) from water[J]. American Chemical Society, 2007, 46(11): 3734-3742.
- [32] ALMASRI D A, RHADFI T, ATIEH M A, *et al.* High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335(1): 1-12.
- [33] ZHENG X M, DOU J F, YUAN J, *et al.* Removal of Cs⁺ from water and soil by ammonium-pillared montmorillonite/Fe₃O₄ composite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 56(6): 12-24.
- [34] DU J (杜佳), LIU J L (刘军龙), FAN H (樊海), *et al.* Advances in research of adsorption of Cd(II) in water by montmorillonite and the derivatives[J]. Water Purification Technology (净水技术), 2021, 40(10): 36-42.
- [35] XIE J Y (谢静艳). Preparation and application of complex pillared montmorillonite composites[D]. Xiamen: Huaqiao University (华侨大学), 2016.
- [36] SONG X (宋祥), TUO B Y (屠必阳), ZHAO X X (赵徐霞), *et al.* Adsorption mechanism of titanium pillared montmorillonite for nickel and manganese ions[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(12): 2482-2490.
- [37] MA H R, HEI Y N, HUA L, *et al.* Fabrication of zirconium-pillared montmorillonite porous ceramic as adsorbents for Cr³⁺ removal and recycling[J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14903-14909.
- [38] HAN L (韩朗), TUO B Y (屠必阳). Study on adsorption of copper ions by zirconium pillared montmorillonite[J]. Metal Mine (金属矿山), 2017, 5: 177-180.
- [39] SONG X (宋祥), TUO B Y (屠必阳), ZHAO X X (赵徐霞), *et al.* Preparation of titanium pillared montmorillonite particles and its adsorption of cadmium ions[J]. Functional Materials (功能材料), 2019, 50(5): 5099-5105.
- [40] YAN L G, SHAN X Q, WEN B, *et al.* Adsorption of cadmium onto Al 13-pillared acid-activated montmorillonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/2/3): 499-508.
- [41] ZHU X X (主曦曦), WANG L (王力). Preparation and application of bi-metal pillared montmorillonite[J]. Science and Technology Review (科技导报), 2014, 32(9): 67-70.
- [42] TOMUL F. Synthesis, characterization, and adsorption properties of Fe/Cr-pillared bentonites[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12): 7228-7240.
- [43] MNASRI-GHNIMI S, FRINI-SRASRA N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays[J]. Applied Clay Science, 2019, 179(10): 105-151.
- [44] WU P X, WU W M, LI S Z, *et al.* Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 824-830.
- [45] ZHANG D J (张杜娟), LU J X (卢家暄), QIN Z H (覃宗华), *et al.* Application of organic-inorganic pillared montmorillonite in industrial wastewater treatment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 2017, 36(1): 77-83.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] WU X J (吴笑江), ZHAO B X (赵彬侠), LIU T Y (刘田野), *et al.* Adsorption of chromium(VI) ion on montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetylpyridinium bromide[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition) (西北大学学报: 自然科学版), 2019, 49(1): 116-121.
- [49] 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.
- [50] TAN W (谭伟). Preparation and characterization of chitosan/hydroxyl-aluminum complex modified montmorillonites and their adsorption study of contamination from aqueous solutions[D]. Beijing: China University of Geosciences (中国地质大学), 2010.
- [51] 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.
- [52] WANG H (王海), YANG N C (杨柠灿), QIU M Q (邱木清). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by biochar-clay derived from clay and peanut shell[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2020, 35(3): 301-308.
- [53] LI Y J, YANG Z M, CHEN Y C, *et al.* Adsorption, recovery, and regeneration of Cd by magnetic phosphat nanoparticles[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26: 17321-17332.
- [54] WAN S L, QIU L, LI Y, *et al.* Accelerated antimony and copper removal by manganese oxide embedded in biochar with enlarged pore structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126021.
- [55] WEN E G, YANG X, CHEN H B, *et al.* Iron-modified biochar and water management regime-induced changes in plant growth, enzyme activities, and phytoavailability of arsenic, cadmium and lead in a paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 407: 124344.
- [56] SHEN Z T, TIAN D, ZHANG X Y, *et al.* Mechanisms of biochar assisted immobilization of Pb²⁺ by bioapatite in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2018, 190: 260-266.
- [57] RAJAPAKSHA A U, CHEN S S, TSANG D C W, *et al.* Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. Chemosphere, 2016, 148: 276-291.
- [58] LEBODA R. Carbon-mineral adsorbents-New type of sorbents? Part I. The methods of preparation[J]. Materials Chemistry and Physics, 1992, 31(3): 243-255.
- [59] YAO Y, GAO B, FANG J N, *et al.* Characterization and environmental applications of clay-biochar composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242(8): 136-143.
- [60] HE J Y (和佳媛). Adsorption of tetracycline by modified bentonite/carbon composite adsorbent[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2015.
- [61] LI W B (李文斌), MENG Z F (孟昭福), WU Q (吴琼), *et al.* Effect of adding compound adsorbent on phenanthrene and Cr(VI) adsorption by loess soil[J]. Environmental Science (环境科学), 2016, 37(11): 4419-4427.
- [62] LIU L (刘丽). Adsorption of La(III) and Y(III) from solution aqueous by orange peel-montmorillonite composites[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology (江西理工大学), 2022.
- [63] CAO Y Q (曹永强). The fixation effect of hollow amaranth biochar, bentonite and its composite adsorbent on soil Cd in tea plantation[D]. Qufu: Qufu Normal University (曲阜师范大学), 2019.
- [64] XIAO Y (肖瑶), WU Z J (吴中杰), CUI M (崔美), *et al.* Co-modification of biochar and bentonite for adsorption and stabilization of Pb²⁺ ions[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材

- 料学报), 2021, 36(10): 1083-1090.
- [65] FU C L (付晨露). Preparation of several montmorillonite based composites and their adsorption properties for Pb^{2+} and β blockers [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2020.
- [66] AN S Y (安舒玉), HAN F (韩枫), LIU L (刘蕾), *et al.* Adsorption of $Pb(II)$ on biochar modified by bentonite and sulphoaluminate cement[J]. Chemical Engineering (China) (化学工程), 2022, 50(10): 19-24.
- [67] CUI L M, WANG Y G, GAO L, *et al.* EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of $Pb(II)$, $Hg(II)$ and $Cu(II)$ in water treatment: Adsorption mechanism and separation property[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281(7): 1-10.
- [68] ZENG G M, LIU Y Y, TANG L, *et al.* Enhancement of $Cd(II)$ adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(5): 153-160.
- [69] LIAN L L, CAO X L, WU Y Q, *et al.* A green synthesis of magnetic bentonite material and its application for removal of microcystin-LR in water[J]. Applied Surface Science, 2014, 289(3): 245-251.
- [70] YANG Q X (杨秋昕). Study on removal of ganical pollutant with application of magnetic clay minerals[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2010.
- [71] REN H X (任会学), LI B J (李炳瑾), YU Z Y (于振宇), *et al.* Research progress in preparation and application of magnetic nano adsorbent materials[J]. Journal of Shandong Jianzhu University (山东建筑大学学报), 2017, 32(3): 269-275.
- [72] WU J Y (吴吉鸣). Study on adsorption behavior of rare earth ions by magnetic materials based on bentonite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology (江西理工大学), 2023.
- [73] ZHANG J (张娟). Preparation of magnetic montmorillonite and its adsorption properties for tetracycline and ciprofloxacin[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2018.
- [74] ZHAO X D (赵晓东). The preparation and applied in wastewater treatment of magnetic montmorillonite composite materials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (西南科技大学), 2010.
- [75] MOCKOVĚCIAKOV A, OROLINOV Z, KVARLA J. Enhancement of the bentonite sorption properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 274-281.
- [76] GUO J J (郭晶晶). Efficiencies and mechanisms of removing heavy metal ions from aqueous solutions using montmorillonite/zero valent iron nanocomposites[D]. Hohhot: Inner Mongolia University (内蒙古大学), 2014.
- [77] LU H Y (路浩源). Adsorption of phenol and cadmium onto dual-amphoteric modified bentonite[D]. Xianyang: Northwest A & F University (西北农林科技大学), 2020.
- [78] WANG D Q (王丹琪). Adsorption characteristics of modified montmorillonite on copper ions in water[D]. Shihezi: Shihezi University (石河子大学), 2023.
- [79] ZHANG L K (张连科), LIU X Y (刘心宇), WANG W D (王维大), *et al.* Adsorption properties of lead on lanthanum pillared bentonite [J]. Environmental Pollution and Prevention (环境污染与防治), 2018, 40(4): 435-439, 444.
- [80] YUAN G D, THENG B K G, CHURCHMAN G J, *et al.* Clays and clay minerals for pollution control, Part B: Techniques and applications[J]. Developments in Clay Science, 2013: 587-644.
- [81] ZOU C L (邹成龙). Study on the preparation of magnetic bentonite material and its adsorption of heavy metal ions and regeneration[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology (沈阳工业大学), 2019.
- [82] DU M Y (杜明阳), ZOU J (邹京), DOU J F (豆俊峰), *et al.* Adsorption properties of potassium modified montmorillonite magnetic microspheres form cesium[J]. Environmental Chemistry (环境化学), 2021, 40(3): 779-789.
- [83] WANG Z K (王忠凯), JI J R (季军荣), TANG R (汤睿), *et al.* Preparation of dual organic modified magnetic bentonite for $Cu(II)$ and $Zn(II)$ adsorption[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University (高校化学工程学报), 2022, 36(2): 276-286.
- [84] PAWAR R R, LALHMUNSIAMA, BAJA H C, *et al.* Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of $Cu(II)$ and $Pb(II)$ from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 34: 213-223.
- [85] ADRAA K E, GEORGELIN T, LAMBERT J F, *et al.* Cysteine-montmorillonite composites for heavy metal cation complexation: A combined experimental and theoretical study[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 406-417.
- [86] MITTAL A, AHMAD R, HASAN I. Biosorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions by L-cystein-modified montmorillonite-immobilized alginate nanocomposite[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(38): 17790-17807.
- [87] ZHU S D, XIA M Z, CHU Y T, *et al.* Adsorption and desorption of $Pb(II)$ on L-lysine modified montmorillonite and the simulation of interlayer structure[J]. Applied Clay Science, 2019, 169: 40-47.
- [88] WANG A L (王阿龙). Study on adsorption of lead in wastewater by modified montmorillonite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2018.
- [89] CHRISTIANA B. Adsorption of heavy metals from mining wastewater using amino-acid modified montmorillonite-Ghana[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (西南科技大学), 2020.
- [90] STATHI P, LITINA K, GOURNIS D, *et al.* Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 316(2): 298-309.
- [91] LI Y J, YANG D L, CHENG F P, *et al.* Regulating interlayer and surface properties of montmorillonite by dodecyl dimethyl betaine for enhanced lead ion capture[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 42: 103348.
- [92] PANG T W (庞婷雯), YANG Z J (杨志军), HUANG Y C (黄逸聪), *et al.* Adsorption properties of thiol-modified, sodium-modified and acidified bentonite for Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2018, 38(4): 1203-1208.
- [93] HAN L (韩朗). Study on adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} in polluted water by intercalated montmorillonite[D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2017.
- [94] CHEN Y (陈宇). Research on adsorption of heavy metals and organic in aqueous solution by bentonite and its modified materials [D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2019.
- [95] WANG H R (王海瑞), WU Q (吴奇), ZHANG D (张丹). Experimental study on the removal of hexavalent chromium in water by modified bentonite adsorption[J]. Chemical Industry Management (化工管理), 2015, 17: 159-160.
- [96] LI J S (李杰松), HUANG L (黄璐). Adsorption of some heavy metals in landfill leachate by modified mentonite[J]. Technology of Water Treatment (水处理技术), 2023, 49(5): 56-62.
- [97] WANG Y Y (王迎亚), SHI H Z (施华珍), ZHANG H B (张寒冰), *et al.* Research on $Cr(VI)$ adsorption with magnetic citric acid bentonite[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2017, 31(3): 726-732.
- [98] JIAO L H (焦林宏), WANG J B (王江北), CHEN X H (陈宣宣), *et al.* Study on preparation of magnetic chitosan/bentonite and its adsorption performance for chromium (VI) in water[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2019, 48(6): 507-509, 512.
- [99] SHAO J (邵俊). Study on preparation of modified bentonite-graphene granules with microwave and its adsorption ability to $Cr(VI)$ in water[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2017, 29(7): 1069-1073.
- [100] YU P, WANG H Q, BAO R Y, *et al.* Self-assembled sponge-like chitosan/reduced graphene oxide/montmorillonite composite hydrogels without crosslinking of chitosan for effective $Cr(VI)$ sorption[J]. ACS

- Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(2): 1557-1566.
- [101] MA H R (马宏瑞), YANG Y Z (杨雨竹), GUO Y Y (郭颖艳), *et al.* Study on zirconium modified montmorillonite porous adsorbent molding and chromium absorption[J]. Chinese Leather (中国皮革), 2017, 46(1): 8-13.
- [102] SATHVIK T, MUDALIYAR M, RAJESH V, *et al.* Leveraging the potential of endomycorrhizal spores and montmorillonite for hexavalent chromium adsorption from aqueous phase[J]. Chemistry Select, 2018, 3(10): 2747-2755.
- [103] WEI J, TU C, YUAN G D, *et al.* Carbon-coated montmorillonite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 541-549.
- [104] LIU C M, WU P X, ZHU Y J, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite[J]. Chemosphere, 2016, 144(1): 1026-1032.
- [105] ELSHERBINY A S, EL-HEFNAWY M E, GEMEAY A H. Adsorption efficiency of polyaspartate-montmorillonite composite towards the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(2): 411-422.
- [106] YAN S J, CAI Y G, LI H Q, *et al.* Enhancement of cadmium adsorption by EPS-montmorillonite composites[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 1509-1518.
- [107] FU X (付欣), CAI P X (蔡平雄), PAN Y F (潘远凤). Preparation of polyethyleneimine modified bagasse cellulose/montmorillonite composite spheres and their performance on adsorption of Cd(II)[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(11): 2535-2543.
- [108] KALANTARI K, AHMAD M B, FARD M H R, *et al.* Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 49: 192-198.
- [109] SANI H A, AHMAD M B, HUSSEIN M Z, *et al.* Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions[J]. Process Safety and Environmental Protection, Part B, 2017, 109: 97-105.
- [110] LIU Y W, LUAN J D, ZHANG C Y, *et al.* The adsorption behavior of multiple contaminants like heavy metal ions and *p*-nitrophenol on organic-modified montmorillonite[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(10): 10387-10397.
- [111] WANG H L, TANG H Q, LIU Z T, *et al.* Removal of cobalt (II) ion from aqueous solution by chitosan-montmorillonite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(9): 1879-1884.
- [112] MORENO-SADER K, ALVARO G, REALPE A, *et al.* Removal of heavy metal water pollutants (Co²⁺ and Ni²⁺) using polyacrylamide/sodium montmorillonite (PAM/Na-MMT) nanocomposites[J]. ACS Omega, 2019, 4(6): 10834-10844.
- [113] ANAM M, RAIS A. Novel recyclable (xanthan gum/montmorillonite) bionanocomposite for the removal of Pb(II) from synthetic and industrial wastewater[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 11: 241-252.
- [114] REN S (任爽). Adsorption of phenol and cadmium onto amphitropic modified magnetic bentonites[D]. Xianyang: Northwest A & F University (西北农林科技大学), 2019.
- [115] PI H J (皮荷杰), LIAO J Y (廖剑宇), MIAO J M (苗家铭), *et al.* Preparation of cotton stalk cellulose/chitosan modified montmorillonite composite hydrogel and adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. China Plastic Industry (塑料工业), 2022, 50(6): 100-108, 148.
- [116] YUAN X K (袁孝康), ZHOU J M (周江敏), TAO Y L (陶月良), *et al.* Adsorption of Cr(VI) on montmorillonite/graphene oxide[J]. Technology of Water Treatment (水处理技术), 2022, 48(2): 108-113, 128.
- [117] YUAN M, LIU D S, SHANG S S, *et al.* A novel magnetic Fe₃O₄/cellulose nanofiber/polyethyleneimine/thiol-modified montmorillonite aerogel for efficient removal of heavy metal ions: Adsorption behavior and mechanism study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253(3): 126634.
- [118] KENAWY I M M, ELDEFRAWY M M, ELTABEY R M, *et al.* Melamine grafted chitosan-montmorillonite nanocomposite for ferric ions adsorption: Central composite design optimization study[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241: 118189.
- [119] FERNÁNDEZ-NAVA Y, ULMANU M, ANGER I, *et al.* Use of granular bentonite in the removal of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2011, 215(1/2/3/4): 239-249.
- [120] XU Y Y (徐媛媛), XIN X D (辛晓东), ZHENG X P (郑显鹏), *et al.* Study on the adsorption of heavy metals with modified bentonite and its applied progress[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2009, 29(5): 1-4.
- [121] SUN C S (孙长顺), JIN Q T (金奇庭), GUO X C (郭新超), *et al.* Adsorptive capacities of natural and pillared bentonites for tin in an organotin waste[J]. Environmental Pollution and Prevention (环境污染与防治), 2007, 10: 749-753.
- [122] WANG L Y (王丽艳), YANG C (杨超), LI H (李欢), *et al.* Research progress of AIE hyperbranched polymers[J]. Functional Materials (功能材料), 2022, 53(12): 12065-12072.