

有机膨润土的制备及其在6-硝废水 处理中的应用

原金海^{1,2} 鲜学福¹ 辜敏¹ 李明²

(1. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400030; 2. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆 401331)

摘要 以CTMAB为改性剂制备有机膨润土,并用改性后的膨润土吸附6-硝废水。膨润土改性条件为:液固体积(mL)质量(g)比6:1,pH值为1,反应温度为60℃,反应时间为1h进行酸活化;将上述酸活化的膨润土按膨润土阳离子交换容量的100%加入CTMAB,反应时间为80min得到有机膨润土;6-硝废水吸附条件为:取上述有机膨润土按5%的量加入1,2,4-酸废水中,不需调节pH值,室温下吸附1h,COD去除率可达到75%,有机膨润土的饱和吸附量可达到500mg/g。XRD数据说明通过改性后,膨润土的层间距有所增大。红外分析表明改性剂和膨润土之间没有键合作用,只是物理吸附。有机元素分析结果表明,膨润土改性后碳、氮、氢含量均增大。

关键词 膨润土 CTMAB 有机化 改性 1,2,4-酸 吸附

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)05-1051-06

Preparation of organobentonite and its application in 6-nitro-1, 2-naphthoxydiazole-4-sulfonic acid wastewater treatment

Yuan Jinhai^{1,2} Xian Xuefu¹ Gu Min¹ Li Ming²

(1. College of Resource and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract An organobentonite was prepared using CTMAB as a modifier for the treatment of 6-nitro-1,2-naphthoxydiazole-4-sulfonic acid wastewater. Its modification conditions were as follows: liquid-solid volume/mass ratio of 6:1, pH value of 1, reaction temperature of 60℃, and reaction time of 1 h for acid activation treatment. The acid activated bentonite was then added into CTMAB according to the dosage of 100% CEC of bentonite to produce the organobentonite after 80 min of reaction. 5% of the organobentonite was added into 1, 2, 4-acid wastewater, without adjustment of pH value, absorbed for 1 h at room temperature, the removal rate of COD reached to 75%, saturated adsorption capacity of the organobentonite reached to 500 mg/g. The XRD patterns of CTMAB-bentonite suggest the increasing of spacing of layers of the bentonite. The FTIR results indicate no bonding interaction between CTMAB and the bentonite, and only physical adsorption in action. Organic elemental analytical results demonstrate the increasing of C, N, H elements in the bentonite.

Key words bentonite; CTMAB; organic; modified; 1,2,4-acid; adsorption

我国膨润土资源丰富,价格便宜,天然膨润土其吸附有机污染物的能力不强^[1],不能直接用于废水处理,而膨润土经有机化改性后,使其分子结构发生改变,分子间距增大,从而可以有效增加其吸附性能^[2]。改性膨润土在各类废水处理尤其是工业废水处理中的应用均有研究,概括起来改性膨润土可去除水体中的重金属离子、芳香族化合物、有毒且难生物降解的有机物,还具有脱色、脱磷和除臭等作用^[3-4]。

6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸(简称6-硝)为黄色至棕黄色膏状物,是制造酸性媒介染料的中间

体。6-硝生产过程排出的废水主要包括1-氨基-2-羟基-4-磺酸(简称1,2,4-酸)、1,2-重氮氧基萘-4-磺酸(简称1,2,4-酸氧体),分别来源于6-硝生产过程中的转位、吸滤工段和酸析、离心脱水工段。2种废水处理性质、难度相差不大,本实验是针对其中的1,

基金项目:国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2009ZX07315-005)

收稿日期:2008-11-29;修订日期:2010-10-11

作者简介:原金海(1978~),男,博士研究生,讲师,主要从事“三废”治理及资源化利用方面的研究工作。

E-mail:wenzhuyuan@sina.com

2,4-酸废水进行处理的。西南某化工厂是我国6-硝的主要生产厂家,由于该厂位于长江之畔,每天有大量废水排放,此类废水属高浓度、高酸化、高含盐有机废水,废水中有机物品种多、毒性大、色度高,生化处理性差,尤其是含 $-SO_3H$ 和 $-NH_2$ 的氨基芳香磺酸中间体,属于微生物难降解物质,给长江下游的生态环境和人们的饮水安全带来严重环境风险。

6-硝生产废水中有大量的阴离子基团,因此考虑用阳离子表面活性剂对膨润土改性,制得阳离子有机膨润土,增强其对有机物的亲和性,提高其吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验中所用的主要材料有CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵,AR),膨润土(四川省三台,阳离子交换容量,即 $CEC = 48.27 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 土)本批次1,2,4-酸废水主要含有2-萘酚约 $200 \text{ mg}/L$,1,2,4-酸约为 $5800 \text{ mg}/L$, pH 值 $=0.5$ 左右,初始COD在 $15000 \sim 25000 \text{ mg}/L$ 之间。

1.2 实验方法

1.2.1 分析检测

COD采用重铬酸钾回流法测定,阳离子交换容量按文献[5]测定。

1.2.2 钠基膨润土的活化

取 100 g 钠基膨润土,放入烧杯中,按液固体积质量比 $6:1$ 加入定量的蒸馏水制成泥浆,加HCl溶液调 pH 值到 1 , 60°C 下搅拌 1 h ,过滤。

1.2.3 有机膨润土的制备

将上述酸活化的膨润土(加水,保持液固体积质量比 $6:1$)用NaOH调节 pH 值,计量加入CTMAB(先以少量水溶解),在一定温度下搅拌反应一段时间,过滤、洗涤、 110°C 干燥、粉碎过筛得到经CTMAB改性的有机膨润土。

1.2.4 有机膨润土用于吸附6-硝生产废水

有机膨润土按 5% 用量加入6-硝生产废水中,开动搅拌,调节 pH 值,在一定温度下吸附一段时间,过滤,测清液COD。

2 结果与讨论

2.1 正交实验确定膨润土有机化改性的条件

以改性时间、改性 pH 值和改性剂加入量为主要因素进行正交实验,确定实验的水平数为 3 ,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,以处理后对有机废水的COD去除率作为评价改性效果的指标,研究最佳的改性工艺条件。正交实验的因素水平表及结果如

表1和表2所示。

表1 膨润土有机化改性的正交实验设计

Table 1 Orthogonal experimental design on preparation organobentonite

| 水平 | 因素 | | | |
|----|-----|------------|--------------------------|-----------|
| | pH值 | 改性剂用量(g) | 改性温度($^\circ\text{C}$) | 改性时间(min) |
| | A | B | C | D |
| 1 | 8 | 7,40 CTMAB | 60 | 80 |
| 2 | 9 | 8,45 CTMAB | 70 | 100 |
| 3 | 10 | 9,50 CTMAB | 80 | 120 |

注:40 CTMAB的添加量为膨润土阳离子交换容量的 40% CEC(按物质的量计算)。

表2 正交实验结果的分析 $L_9(3^4)$

Table 2 Results of orthogonal experimental design

| 实验 | 因素 | | | | CDO去除率(%) |
|-------|------|-------|------|------|-----------|
| | pH值 | 改性剂用量 | 改性温度 | 改性时间 | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 63.9 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 57.0 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 67.0 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 44.8 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 65.7 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 63.7 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 52.0 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 64.9 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 61.4 |
| k_1 | 62.6 | 53.6 | 64.2 | 63.7 | |
| k_2 | 58.1 | 62.5 | 54.4 | 57.6 | |
| k_3 | 59.4 | 64.1 | 61.6 | 58.9 | |
| R | 4.5 | 10.5 | 9.7 | 6.1 | |

由实验所得结果分析可知,改性剂的加入量对改性的效果影响是最大的,其次是温度,再其次是改性时间,最后是 pH 值的影响,即 $B_3 \rightarrow C_1 \rightarrow D_1 \rightarrow A_1$;在本课题中所用的膨润土的初始 pH 值为 10.5 左右,所以最后选定 pH 值为 8 ,改性剂的加入量为膨润土的CEC的 50% ,改性温度为 60°C ,时间为 80 min 。

在上述设定的实验条件下,进行实验验证,所处理废水的COD去除率为 61.10% ,与实验9的实验结果相当,但是实验9为 70°C ,考虑到能耗的影响,所以最后还是选定改性温度为 60°C ,因为改性温度的增加并没有使COD的去除率有较大幅度的提升。

正交实验设计的水平范围偏窄,因此在正交实验的基础上补充了2组实验,由正交实验结果进行趋势分析,改性剂用量对有机膨润土的吸附性能影响很大,所以在不同用量改性剂时制备了一组有机膨润土。 pH 值的影响比较小,考虑到待处理的废水 pH 值在 $0.5 \sim 1$,所以在不同 pH 值时制备了一组有机膨润土。

2.2 改性剂用量对有机膨润土吸附性能的影响

将酸活化的膨润土按 CEC 的 40% ~ 150% 加入 CTMAB, 制得改性的有机膨润土; 称取有机膨润土 5 g 加入 100 mL 1,2,4-酸废水中(废水 COD 为 22 725 mg/L, pH 值 0.58), 开动搅拌, 常温下吸附 1 h, 过滤, 测清液 COD, 实验结果如图 1 所示。

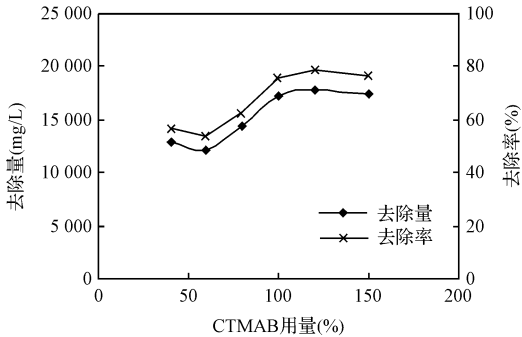


图 1 改性剂用量对有机膨润土吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of CTMAB amount on adsorption performance of organobentonite

由图 1 可知, 随着改性剂用量的增加, 有机膨润土吸附性能呈先增加后降低的趋势, 以 100% CEC 为界限, 在改性剂用量在 100% CEC 以前, 随着 CTMAB 的增加, CTMAB 在膨润土晶格内的排列逐渐由单层到多层, 由水平排列过渡到以一定角倾斜, 在改性剂用量在 100% CEC 以上时, 膨润土晶格内空间已占满, 继续增大 CTMAB 的用量对膨润土吸附性能无明显改善。

2.3 pH 值对有机膨润土吸附性能的影响

将酸活化的膨润土调节 pH 值, 按膨润土 CEC 的 45% 加入 CTMAB, 其余操作同前, 制得有机膨润土, 实验结果如图 2 所示。

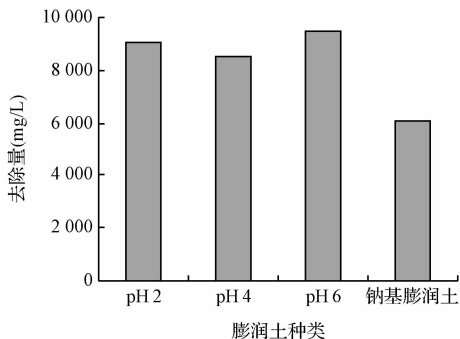


图 2 不同 pH 值制备有机膨润土与原土的吸附性能

Fig. 2 Adsorption performance of bentonite and organobentonite prepared at difference pH values

由图 2 可知, pH 值对制备的有机膨润土吸附性能影响不大, 主要原因可能是在前面酸活化过程膨

润土晶格已经被胀开, 再改变酸度不会对晶格有多大影响, 这里 pH 值的变化对 CTMAB 的结构也无明显影响, 这个结果与正交实验结果一致。

因此, 膨润土改性条件为: 液固体积 (mL) 质量 (g) 比 6: 1, pH 值为 1, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 1 h 进行酸活化; CTMAB 加入量为膨润土阳离子交换容量的 100%, 反应时间为 80 min。

2.4 有机膨润土吸附 1,2,4-酸废水的条件

通过正交实验找出膨润土有机化的最佳条件, 在该最佳条件的基础上, 进行膨润土的有机化生产, 并将其用于有机废水的处理, 找出所需的最佳有机膨润土的用量、吸附时间、吸附温度、吸附时废水的 pH 值等各因素对有机膨润土对废水的 COD 去除率的影响(以下实验用废水与正交实验的废水批次相同, 单独注明的除外)。

2.4.1 有机膨润土用量与 COD 值关系

在室温约为 25 °C 左右, pH 值为废水原液的值 0.53, 吸附时间为 60 min, 改变膨润土的用量来研究有机膨润土的用量与 COD 值之间的关系, 实验结果如图 3 所示。

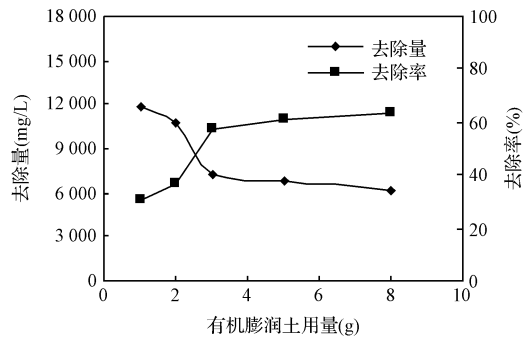


图 3 有机膨润土的用量对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of organobentonite dosage on adsorption performance

由图 3 可知, 当有机膨润土的量为 5g 时即可达到吸附平衡, 继续增加有机膨润土的用量, COD 变化不大, 这可能是本体系中有些组分不能被该有机膨润土吸附所造成。

2.4.2 吸附时间与 COD 值之间的关系

在室温约为 25 °C 左右, pH 值为废水原液的值 0.53, 有机膨润土的用量为 5 g, 改变吸附时间来研究吸附时间与 COD 值之间的关系, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 吸附有机废水时在 60 min 可以达到吸附平衡, 60 min 后继续延长吸附时间对吸附效果影响不大, 甚至可能会造成有机膨润土部分有机质的溶出, 所以吸附时间取 60 min。

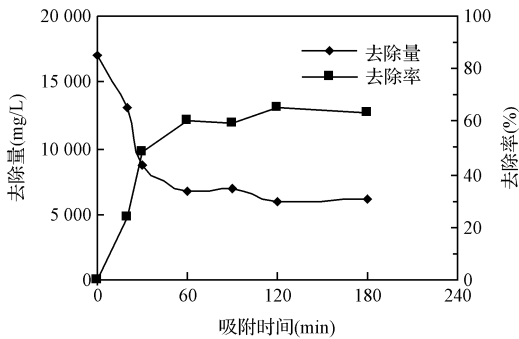


图4 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on adsorption performance

2.4.3 吸附温度与 COD 值之间的关系

pH 值为废水原液的 pH 值 0.53, 吸附时间为 60 min, 膨润土的用量为 5 g, 改变吸附温度来研究吸附温度与 COD 值之间的关系, 实验结果如图 5 所示。

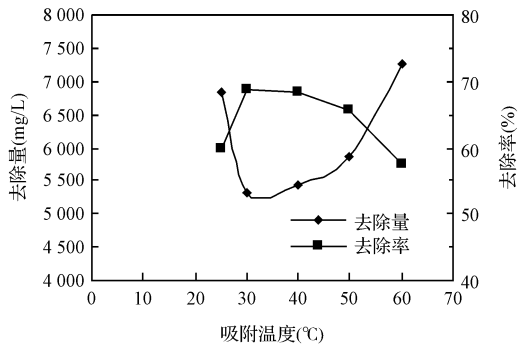


图5 吸附温度对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of adsorption temperature on adsorption performance

由图 5 可知, 该吸附过程在低于 30 °C 时, 随温度的升高其吸附量也相应增大, 这可能是由于该吸附过程是吸热过程; 该吸附过程在大于 40 °C 进行时, 随着温度升高, 吸附效果开始变差, 这可能是由于随着温度升高, 膨润土中有机质的溶解造成的。结合生产实际, 采用在常温对该废水进行吸附。

2.4.4 废水的 pH 值与 COD 值之间的关系

膨润土的用量为 5%, 吸附时间为 60 min, 温度为 25 °C, 进行废水吸附实验, 考察废水 pH 值对吸附效果的影响 (废水 COD 为 22 725 mg/L), 实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着 pH 值的升高, 有机膨润土的吸附效果变差, 在 pH 值 > 7 时, 废水的 pH 值对其在有机膨润土上的吸附的影响很小, 考虑到在初始状态下, 废水的 pH 值很小, 因此不需要对废水的 pH 值进行调节。

由以上实验得到 1, 2, 4-酸废水的吸附条件: 有机膨润土为 5%, 不需调节 pH 值, 常温下吸附 1 h。

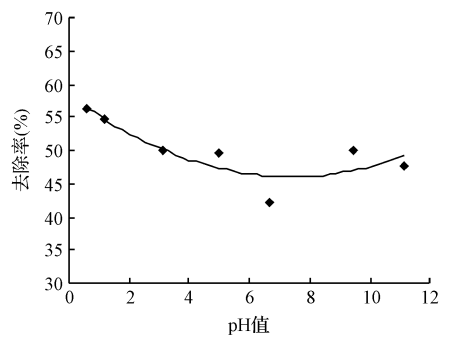


图6 废水的 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of wastewater pH value on adsorption performance

COD 去除率可达到 75%, 有机膨润土的饱和吸附量可达到 500 mg/g。

2.4.5 饱和吸附量的计算

以 COD 为废水有机物含量的综合指标计算饱和吸附量, 实验结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 对 100 mL 废水, 随着有机膨润土的用量增大, 饱和吸附量减小, 至有机膨润土的用量 > 5 g 后饱和吸附量趋于恒定, 当有机膨润土的用量少时, 吸附 1, 2, 4-酸中的 $-SO_3H$ 的位点比较少, 即使废水体系中 1, 2, 4-酸分子相对过剩, $-SO_3H$ 与 CTMAB 配位, 构成一级专属吸附, 被吸附的 1, 2, 4-酸分子中的 $-NH_2$ 则可进一步作为吸附位点对 1, 2, 4-酸中的 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 及 2-萘酚中的 $-OH$ 进行二级专属吸附^[6-7], 因此当有机膨润土的用量少时其饱和吸附量高, 而当有机膨润土的用量多时, 则出现竞争吸附, 降低了二级吸附的概率, 所以其饱和吸附量要低些。由图 7 可知, 有机膨润土的饱和吸附量可达到 500 mg/g。

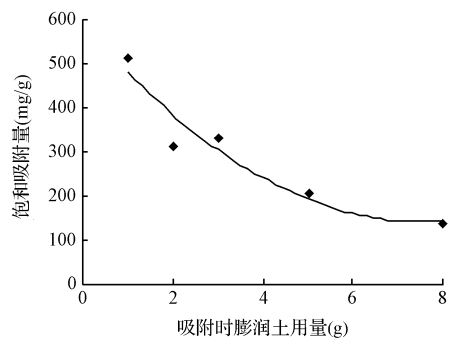


图7 有机膨润土的用量对饱和吸附量的影响

Fig. 7 Effect of organobentonite dosage on saturated adsorption capacity

2.4.6 CTMAB-有机膨润土的结构

(1) X 射线衍射分析

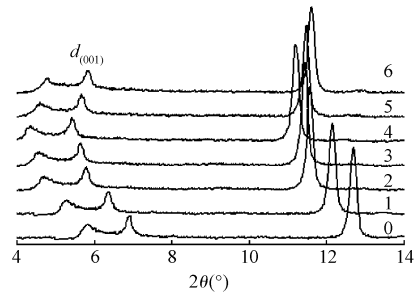
XRD 数据被广泛用来表征粘土矿物的界面吸

附特性^[8-10]。蒙脱石的 X 射线衍射谱线其中的 (001) 基面反射是鉴定蒙脱石类的特征反射,蒙脱石因所含交换性阳离子的不同而使 $d_{(001)}$ 发生变化^[11],其吸附能力也随着 $d_{(001)}$ 的增大而增强。有机膨润土的 X 射线衍射图谱如图 8 所示,图中的膨润土原土为改性前膨润土,40 CTMAB-膨润土代表的是用 CTMAB 作为改性剂,改性剂用量为膨润土阳离子交换容量的 40% 时制得的有机膨润土,以此类推。

由 XRD 数据,通过布拉格公式即 $\lambda = 2d\sin\theta$ 计算原土和改性膨润土的面网间距,如表 3 所示。

从膨润土的 XRD 数据可以看出,通过改性后,膨润土的层间距有所增大,这将有利于其吸附性能的提高。其中 100 CTMAB-膨润土的面网间距最大,

与图 1 的数据变化趋势一致。



0. 膨润土原土;1. 40 CTMAB-膨润土;2. 60 CTMAB-膨润土;3. 80 CTMAB-膨润土;4. 100 CTMAB-膨润土;5. 120 CTMAB-膨润土;6. 150 CTMAB-膨润土

图 8 原土和改性膨润土的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of raw bentonite and modified bentonite

表 3 膨润土原土和改性膨润土的面网间距

Table 3 Interlayer spacing of original bentonite and organobentonite

| | 膨润土原土 | 40 CTMAB-膨润土 | 60 CTMAB-膨润土 | 80 CTMAB-膨润土 | 100 CTMAB-膨润土 | 120 CTMAB-膨润土 | 150 CTMAB-膨润土 |
|------------------|-------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 2θ | 5.84 | 5.29 | 4.80 | 4.58 | 4.36 | 4.66 | 4.78 |
| $d_{(001)}$ (nm) | 1.512 | 1.669 | 1.839 | 1.928 | 2.025 | 1.895 | 1.847 |

(2) 红外光谱分析

钠基膨润土及改性膨润土的红外光谱如图 9 所示。

对比原土、改性剂和改性膨润土的红外图谱,在 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 处的强烈吸收带为 Si-O-Si 骨架振动;峰形明显变宽,可以推测季铵盐改性剂部分进入膨润土层间,使得层间结构扩大,导致红外光谱峰变宽。在 $800\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 为蒙脱土中硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动;在 $2\ 924, 2\ 852, 1\ 493\ \text{cm}^{-1}$ 处为季铵盐有机基团的吸收峰;其中 $2\ 924, 2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是—CH 伸缩振动吸收峰(对称和不对称 2

种振动),表明季铵盐的有机链进入了蒙脱土的硅酸盐片层之间;在图 9(a)、(c) 中 $3\ 400\sim 3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 的—OH 吸收带表明,试样中仍含微量水分,并且有机土的含水量比蒙脱土少,这是由于蒙脱土片层中所吸附的阳离子被有机季铵阳离子置换所致。将膨润土的 IR,图 9(a) 和 CTMAB 的 IR,图 9(b) 与产物有机膨润土图 9(c) 比较,可知,改性土的吸收谱带仅为改性剂和原土吸收谱带的叠加,没有新的谱带形成或谱带缺失,说明改性剂和膨润土之间没有键合作用,只是物理吸附。

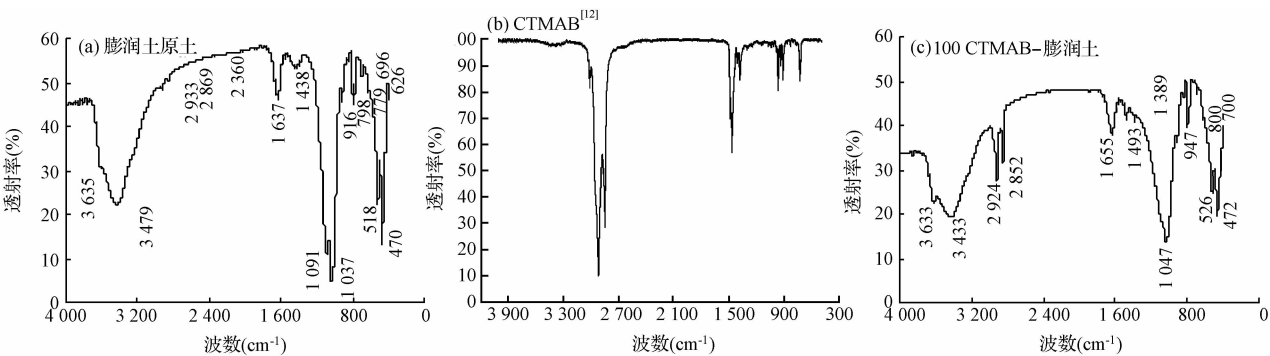


图 9 原土、改性剂及改性膨润土的红外光谱图

Fig. 9 IR spectrum of raw bentonite, modifier and modified bentonite

(3)元素分析

原土和改性土元素分析数据如表4所示。

由表4可知,改性膨润土的有机碳、氮、氢含量均增大,说明改性成功。有机膨润土中碳、氮、氢含

量随着表面活性剂 CTMAB 的加入量增多而增大,但当表面活性剂加入量超过膨润土阳离子交换容量时再增大表面活性剂用量,对膨润土改性的效果变化不明显。

表4 膨润土原土和改性膨润土的面网间距

Table 4 Interlayer spacing of original bentonite and organobentonite

| 元素 (%) | 膨润土原土 | 40 CTMAB-膨润土 | 60 CTMAB-膨润土 | 80 CTMAB-膨润土 | 100 CTMAB-膨润土 | 120 CTMAB-膨润土 | 150 CTMAB-膨润土 |
|--------|-------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| N | 0 | 4.76 | 6.32 | 7.32 | 8.40 | 8.58 | 8.58 |
| C | 1.61 | 12.24 | 16.25 | 18.83 | 21.61 | 22.06 | 22.08 |
| H | 1.21 | 2.05 | 2.73 | 3.16 | 3.63 | 3.70 | 3.71 |

3 结论

在膨润土改性过程中,通过正交实验及补充实验、单因素实验,得出四川三台县膨润土改性及吸附1,2,4-酸废水的条件为:

(1)膨润土改性条件:液固体积(mL)质量(g)比6:1,pH值为1,反应温度为60℃,反应时间为1h进行酸活化;将上述酸活化的膨润土按膨润土阳离子交换容量的100%加入CTMAB,反应时间为80min得到有机膨润土。

(2)吸附1,2,4-酸废水的条件:取上述有机膨润土按5%的量加入1,2,4-酸废水中,不需调节pH值,常温下吸附1h,COD去除率可达到75%,有机膨润土的饱和吸附量可达到500mg/g。

(3)XRD结果表明,通过改性后,膨润土的层间距有所增大,这将有利于其吸附性能的提高。红外分析表明,改性土的吸收谱带仅为改性剂和原土吸收谱带的叠加,没有新的谱带形成或谱带缺失,改性剂和膨润土之间没有键合作用,只是物理吸附。元素分析结果表明,改性膨润土的有机碳、氮、氢含量均增大。

该有机膨润土虽然不能使废水处理达标,但其饱和吸附量并不低,因此,可以将吸附与絮凝、高级氧化等其他方法结合,则可以降低处理难度及成本。

参考文献

[1] James A. Smith, Peter R. Jaffe, Cary T. Chiou. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.*, **1990**,

24(8):1167-1172

- [2] Zhu Lizhong, Zhang Jianying, Li Yimin, *et al.* Organobentonites as adsorbents for some organic pollutants and its application in wastewater treatment. *J. Environ. Sci.*, **1996**, 8(3): 378-383
- [3] James A. Smith, Adina Galan. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29(3): 685-692
- [4] Yun-Hwei Shen. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2004**, 232(2-3): 143-149
- [5] 黄慨. 季铵型有机膨润土的制备与表征及其催化性能的初步研究. 南宁:广西大学硕士学位论文, **2003**
- [6] 戴树桂. 环境化学(第2版). 北京:高等教育出版社, **2006**
- [7] 苏玉红. 朱利中. 陈苏晓. 有机膨润土多次吸附水中苯酚的性能及机理. *环境科学*, **2001**, 22(5): 55-59
- [8] Yuqin Li, Hatsuo Ishida. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: Hexadecylamine in the silicate galleries. *Langmuir*, **2003**, 19(6): 2479-2484
- [9] Xi Y., Ding Z., He H., *et al.* Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 277(1): 116-120
- [10] Lee S. Y., Kim S. J. Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium. *Clays and Clay Minerals*. **2002**, 50(4): 435-445
- [11] 姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用. 北京:化学工业出版社, **2005**
- [12] <http://www.360yiqi.com/putu/18824>