

粘土矿物材料吸附去除水中痕量邻苯二甲酸酯

王 龙^{1,2} 高 旭^{*} 郭劲松¹ 杜 蓉¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. 重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123)

摘 要 研究了天然沸石、2种有机改性沸石及 Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯的等温吸附情况和吸附机理, 并与活性炭的吸附性能进行了比较。结果表明, Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程均可以很好地描述天然沸石和 Mg/Al 水滑石对邻苯二甲酸酯的吸附, 2种有机改性沸石对邻苯二甲酸酯的吸附更符合 Linear 吸附等温方程。与活性炭相比, 天然沸石对邻苯二甲酸酯的吸附效果较差; 2种有机改性沸石和 Mg/Al 水滑石对分子尺寸较小的邻苯二甲酸酯物质邻苯二甲酸二甲酯的去除率较低, 分别低 31.8%、31.4% 和 19.8%, 但对分子较大的邻苯二甲酸酯物质邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯的去除效果相差不大。

关键词 邻苯二甲酸酯 沸石 Mg/Al 水滑石 活性炭 吸附

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)12-2721-06

Removal of trace phthalate esters from water with clay mineral materials

Wang Long Gao Xu Guo Jinsong Du Rong

(Key laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045 China)

Abstract The adsorption behavior and mechanism of dimethyl phthalate, di-(2-ethylhexyl) phthalate and di-n-octyl phthalate in drinking water with natural zeolite, two kinds of organo zeolites and Mg/Al hydrotalcite were studied, and the adsorption properties of these clay mineral materials were compared with that of activated carbon. The results showed that the adsorption isotherms of phthalate esters on natural zeolite and Mg/Al hydrotalcite simultaneously fit Langmuir isotherms and Freundlich isotherms, and the adsorption isotherms on organo zeolites are linear. Comparing with the activated carbon, the removal efficiency of phthalate esters on natural zeolite was poor; the organo zeolites and Mg/Al hydrotalcite showed a little lower removal efficiency on small molecular size phthalate ester dimethyl phthalate and almost same removal rate of larger size phthalate esters di-(2-ethylhexyl) phthalate and di-n-octyl phthalate.

Key words phthalate esters; zeolite; Mg/Al hydrotalcite; activated carbon; adsorption

邻苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAEs) 是环境激素类化合物, 具有一定的生殖毒性^[1] 与内分泌干扰作用^[2]。PAEs 的污染在全球范围内普遍存在, 由于其亲脂性和难降解性, 可在生态系统的食物链富集, 因此在国际上被公认为应予优先控制的有毒污染物。这类化合物亦属于美国环保局 (USEPA) 和我国环境污染物黑名单中的优先控制污染物, 其中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯是我国《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005) 和《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 中明确规定的控制物质。

在目前的研究报道中, PAEs 的去除多采用生物降解^[3]、高级氧化^[4] 和吸附^[5] 等方法。其中, 生物降解法降解菌不易得到, 反应周期长, 处理效果有

限; 高级氧化法对低浓度污染物降解速度较慢, 成本较高, 而且处理后的降解产物可能比母体物质具有更大的危害。目前生物降解和高级氧化方法都不能很好地应用于实际工程。吸附法作为一种简便、低能耗的固相萃取分离技术, 对饮用水中 PAEs 的去除较易实现, 相关的工程实践也较普遍。

粘土矿物主要是含水的铝、铁和镁的硅酸盐矿

基金项目: 国家科技重大专项 (2008ZX07014-002 2009ZX07424-004-05-03); 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B01-03); 重庆大学研究生科技创新基金项目 (200911A1B0080324)

收稿日期: 2009-12-16 修订日期: 2010-02-24

作者简介: 王龙 (1980~), 男, 博士研究生, 主要从事水处理技术与理论研究。E-mail: cquwang@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaouxu@cqu.edu.cn

物,包括土壤、高岭石族矿物、蒙皂石、蛭石、凹凸棒石、沸石和水滑石等。大多数粘土矿物属于层状结构,层间包含可交换的无机离子,有一部分晶体表面的原子处于电价不饱和状态,具有活性。由于硅酸盐矿物特有的分子结构和不规则的晶体缺陷,使其对生活污水、工业废水水体中的污染物有良好的吸附性能。有关研究表明,在水污染治理方面,粘土矿物对重金属^[6]、有机污染物^[7-8]及无机离子^[9-10]有很强的吸附能力,而对 PAEs 的吸附研究鲜有文献报道。

经初步筛选和实验室预实验,本文选择水滑石、常用水处理滤料沸石及本研究制备的有机改性沸石作为吸附材料进行研究。活性炭是水体污染物控制中最常用的吸附材料之一,在 PAEs 的吸附去除中也有应用^[11]。活性炭价格较高,吸附饱和和有机污染物后,需要使用化学溶剂洗脱,再生成本高且不利于环保。与活性炭相比,沸石及其改性产物资源丰富,价格低廉;水滑石热稳定性好^[12],吸附饱和后可高温再生^[13]。因此粘土矿物代替活性炭吸附去除水中 PAEs 具有重要的研究价值。本文实验研究天然沸石、2种有机改性沸石及 Mg/Al 水滑石对水中痕量 PAEs 物质的吸附,以期了解其吸附性能和吸附机理。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

浙江缙云斜发沸石 (200 目,化学组成 $A_{(x/q)}[(AD_2)_x(SiO_2)_y] \cdot n(H_2O)$, A 为 Ca Na K、Ba、Sr 等阳离子); Mg/Al 水滑石 (200 目,化学组成 $[M_{2x}^{2+}A_{1-x}^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, A 为 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子); 国产椰壳活性炭 (200 目,唐山联合炭业科技有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS),分析纯,国药集团上海化学试剂公司; 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DnOP),分析纯,国药集团上海化学试剂公司; PAEs 化合物标准品 (国家标物中心); KL 512 型氮吹仪 (北京康林公司); Millipore Express 反渗透纯水系统 (美国 MILLIPORE 公司); SHIMADZU LC-20A 高效液相色谱仪 (日本岛津公司)。

实验过程均采用玻璃器皿,全过程避免和塑料制品接触,玻璃器皿用硫酸-重铬酸钾洗液浸洗,放置约 4 h 后,依次用自来水、蒸馏水、色谱级丙酮冲

洗干净,放置于烘箱中 240℃ 烘烤 6 h 以上。

1.2 实验方法

1.2.1 CTMAB 沸石制备

参考文献 [14-15], 并经过实验摸索,确定 CTMAB 改性沸石的制备工艺为: 称取 20 g 天然沸石和 1 g CTMAB 于 100 mL 水中,室温下磁力搅拌反应 2 h 后,用 Milli-Q water 离心洗涤数次,至洗涤液中无表面活性剂检出,105℃ 烘干,置于干燥器中保存备用。

1.2.2 CTMAB/SDS 沸石制备

参考文献 [16-17] 并经过实验摸索,确定 CTMAB/SDS 复配改性沸石的制备工艺为: 称取 20 g 天然沸石、0.655 g CTMAB 和 0.345 g SDS 于 100 mL 水中,室温下磁力搅拌反应 2 h 后,用 Milli-Q water 离心洗涤数次,至洗涤液中无表面活性剂检出,105℃ 烘干,置于干燥器中保存备用。

1.2.3 静态吸附实验

根据 PAEs 的极性强弱和分子大小情况,选取具有代表性的 3 种成分: DMP、DEHP 和 DnOP 作为目标物质。采用新制 Milli-Q water 配制 3 种 PAEs 混合溶液,在 250 mL 锥形瓶中各加入一定量的吸附剂和 100 mL PAEs 溶液,一定温度下在恒温培养箱中以 180 r/min 的速度振荡 24 h,0.45 μm 孔径滤膜过滤,滤液分别用 7 mL、5 mL 二氯甲烷液液萃取 2 次,合并萃取液于 35℃ 氮吹脱挥干,再用色谱级甲醇定容到 1.5 mL,待测。

1.2.4 PAEs 分析检测

PAEs 采用高效液相色谱 (HPLC) 分析检测,测试条件为: 色谱柱 Diamonsil C₁₈ (4.6 mm × 250 mm × 5 μm, 迪马公司); 柱温 35℃; 流动相 100% 甲醇; 检测波长 228 nm; 进样量 20 μL; 流速 1.0 mL/min。DMP、DEHP 和 DnOP 的检测浓度范围分别为: 0.5 ~ 50、1.0 ~ 100 和 1.0 ~ 100 ng/mL,检出限分别为: 0.017、0.045 和 0.055 ng/mL。

1.2.5 质量控制

随机抽取 20% 的试样进行平行样 (重复样) 测定,测定时每样每次进 2 针,以验证仪器的精密度和结果的重现性; 进混合标准溶液进行标准曲线的纠正,要求标准曲线线性系数均在 0.99 以上; 使用标准样品加标回收验证方法的准确度,回收率平均值应为 80%,范围为 50% ~ 120%; 吸附实验中,以实验用水作为空白样品,按吸附实验过程操作,每批样品分析一个空白样,要求空白样中目标物质低于检出限。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

室温条件下, pH 为 6.36(实验室制得纯水的 pH 值)时,天然沸石、CTMAB沸石、CTMAB/SDS沸石和 Mg/Al水滑石对 DMP、DEHP 和 DnOP 的吸附等温线如图 1 所示。结果显示, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均可以很好地描述天然沸石和 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附(表 1); 2 种有机改性沸石对 PAEs 的吸附同时符合 Langmuir、Freundlich 和 Linear 等温吸附方程, 总体上, Linear 等温吸附方程可以更好地描述两种有机改性沸石对 PAEs 的吸附(表 2), 说明有机改性沸石对 PAEs 的吸附过程存在分配作用。

dlich 等温吸附方程均可以很好地描述天然沸石和 Mg/Al 水滑石对 PAEs 的吸附(表 1); 2 种有机改性沸石对 PAEs 的吸附同时符合 Langmuir、Freundlich 和 Linear 等温吸附方程, 总体上, Linear 等温吸附方程可以更好地描述两种有机改性沸石对 PAEs 的吸附(表 2), 说明有机改性沸石对 PAEs 的吸附过程存在分配作用。

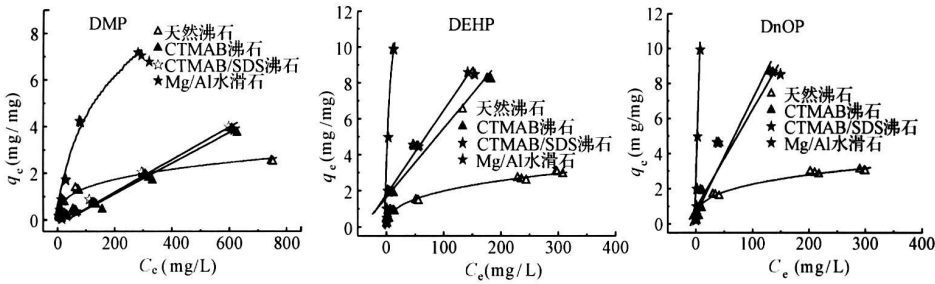


图 1 PAEs 在粘土矿物上的等温吸附曲线

Fig 1 Isothermal adsorption curves of PAEs on clay mineral materials

表 1 PAEs 在天然沸石和 Mg/Al 水滑石上的等温吸附方程

Table 1 Isothermal adsorption equations of PAEs on natural zeolite and Mg/Al hydrotalcite

吸附剂	吸附质	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	R^2		$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	R^2	
天然沸石	DMP	$\frac{1}{q_e} = -\frac{0.0491}{C_e} + 0.00004$	0.9281		$\ln q_e = 0.6602 \ln C_e + 4.2366$	0.859	
	DEHP	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0007}{C_e} + 0.0006$	0.8187		$\ln q_e = 0.257 \ln C_e + 6.2912$	0.958	
	DnOP	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.0008}{C_e} + 0.0006$	0.8856		$\ln q_e = 0.2502 \ln C_e + 6.3664$	0.9828	
Mg/Al 水滑石	DMP	$\frac{1}{q_e} = \frac{17.6600}{C_e} + 0.0432$	0.9998		$\ln q_e = 0.8742 \ln C_e - 2.6553$	0.9788	
	DEHP	$\frac{1}{q_e} = \frac{1.3428}{C_e} + 0.2542$	0.9666		$\ln q_e = 1.0968 \ln C_e - 0.3065$	0.968	
	DnOP	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.8861}{C_e} + 0.1121$	0.9468		$\ln q_e = 0.9924 \ln C_e + 0.0154$	0.9603	

2.2 几种粘土矿物材料与活性炭的吸附性能和经济成本比较

在室温条件下, pH 为 6.36 3 种 PAEs 初始浓度均为 50 μg/L 时, 控制各吸附剂浓度均为 50 mg/L, 按 1.2.3 的方法操作, 吸附平衡后去除效果如图 2 所示。可以看出, 与活性炭相比, 天然沸石对 PAEs 吸附效果较差, 对 DMP、DEHP 和 DnOP 的去除率分别低 25.6%、25.4% 和 21.2%; CTMAB 改性沸石、CTMAB/SDS 改性沸石和 Mg/Al 水滑石对分子尺寸较小的 PAEs 物质 DMP 的去除率较低, 分别低

31.8%、31.4% 和 19.8%, 但对分子较大的 PAEs 物质 DEHP 和 DnOP 的去除效果相差不大(对 DEHP 的去除率分别低 1.2%、0.7% 和 2.1%, 对 DnOP 的去除率分别低 2.8%、0.4% 和 5.6%)。可见, 2 种有机改性沸石和 Mg/Al 水滑石对大分子 PAEs 物质有较好的去除能力。这些大分子 PAEs 物质相对较难降解, 毒性较大, 正是饮用水水质安全保障应重点关注的对象。说明有机改性沸石和 Mg/Al 水滑石可以用于去除饮用水中痕量 PAEs。

表 2 PAEs在 2种有机改性沸石上的等温吸附方程

Table 2 Isothermal adsorption equations of PAEs on two organo zeolites

吸附剂	吸附质	Langmuir方程		Freundlich方程		Linear方程	
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	R^2	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	R^2	$q_e = kC_e + b$	R^2
CTMAB沸石	DM P	$\frac{1}{q_e} = \frac{103.77}{C_e} + 0.6196$	0.9807	$\ln q_e = 0.8801 \ln C_e - 4.5504$	0.9789	$q_e = 0.0061C_e - 0.077$	0.9946
	DEH P	$\frac{1}{q_e} = \frac{3.6391}{C_e} + 0.3824$	0.9464	$\ln q_e = 0.7223 \ln C_e - 1.4135$	0.9595	$q_e = 0.042C_e + 1.0562$	0.9553
	DnOP	$\frac{1}{q_e} = \frac{7.2375}{C_e} - 0.0272$	0.967	$\ln q_e = 0.7381 \ln C_e - 1.352$	0.9379	$q_e = 0.0545C_e + 1.107$	0.9774
CTMAB / SDS沸石	DM P	$\frac{1}{q_e} = \frac{250.31}{C_e} - 0.7102$	0.9865	$\ln q_e = 1.1163 \ln C_e - 5.6997$	0.9948	$q_e = 0.0065C_e - 0.0337$	0.9990
	DEH P	$\frac{1}{q_e} = \frac{0.9223}{C_e} + 0.199$	0.9688	$\ln q_e = 0.4508 \ln C_e - 0.1612$	0.9673	$q_e = 0.0494C_e + 1.3715$	0.9772
	DnOP	$\frac{1}{q_e} = \frac{1.0317}{C_e} + 0.0838$	0.8912	$\ln q_e = 0.4332 \ln C_e + 0.0263$	0.8827	$q_e = 0.046C_e + 1.6782$	0.9496

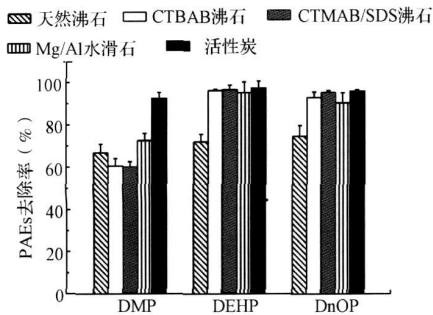


图 2 PAEs在几种粘土矿物材料及活性炭上的吸附效果
Fig.2 Adsorption effect of PAEs on several clay mineral materials and activated carbon

如果将有机改性沸石、水滑石和活性炭用于实际工程,不考虑日常运行费用和工程投资,仅从滤料部分经济成本来说,目前国内市场上,沸石价格为 400~ 800元 /t不等,CTMAB($w = 70\%$)约为 15 000元 /t按 1.2.1中制备方法,CTMAB沸石成本约为 1 400~ 1 800元 /t水滑石价格为 20 000~ 40 000元 /t活性炭价格为 5 000~ 10 000元 /t活性炭在吸附饱和和有机污染物后,需要使用化学溶剂洗脱,再生成本高且不利于环保,并且再生使活性炭有大量的损失。与活性炭相比,沸石及其改性产物资源丰富,价格低廉;水滑石价格虽然比活性炭较高,但水滑石类材料热稳定性好,吸附饱和后可高温再生。

因此,有机改性沸石和 Mg/Al 水滑石去除饮用水中 PAEs等有毒有机污染物具有很好的应用前景。

2.3 几种粘土矿物材料的吸附机理探讨

2.3.1 天然沸石

从图 1和表 1可知, Freundlich和 Langmuir吸附等温方程均可以很好地描述天然沸石对 DMP、DEHP和 DnOP的吸附行为,天然沸石对 PAEs的吸附机制主要为表面吸附。天然沸石内部有许多大小比较均匀的孔道和通道,具有分子筛作用,可吸附无机离子、重金属及有机污染物。天然沸石对有机污染物的吸附能力主要取决于有机物分子的极性,极性分子较非极性分子易被吸附。有研究表明^[19],活性炭对于 PAEs的吸附也取决于分子的极性,在水中的溶解度越低即非极性越强的 PAEs越容易被活性炭吸附,活性炭对极性较大的有机小分子吸附效果相对较差。如果将天然沸石与活性炭配合使用,可弥补活性炭对极性较大有机小分子 PAEs吸附能力差的缺点。由表 3可以看出, DMP比 DEHP和 DnOP的辛醇-水分配系数较低,水溶解度较大,极性较强,本应较易吸附在天然沸石上,但天然沸石对 DMP的去除率和 DEHP、DnOP相比甚至略低,分别低 5.4%和 8.0%(图 2),说明天然沸石对 PAEs的吸附还受分子尺寸的影响,可能是 DEHP和 DnOP的分子尺寸较 DMP与天然沸石的孔径更接近,更容易被吸附停留在天然沸石的孔穴内壁。

表 3 PAEs的水溶解度和辛醇-水分配系数
Table 3 Aqueous solubility and octanol/water partition coefficients of PAEs

化合物	DMP	DEHP	DnOP
水溶解度 (mg/L)	4 000	0.27	0.02
logK _{ow}	1.6	7.6	8.1

2.3.2 有机改性沸石

从图 1 和表 2 可知, 2 种有机改性沸石对 PAEs 的吸附等温线更接近于线性, 在所研究的浓度范围内, 吸附等温线线性相关程度均在 0.9496 以上, 说明吸附过程存在分配作用, PAEs 在 CTMAB 沸石和 SDS/CTMAB 沸石上的吸附机制, 除了表面吸附作用以外, 还有 PAEs 在具有疏水性质的长碳链烷基有机相上的分配作用。用长碳链阳离子表面活性剂 CTMAB 改性的沸石, 在表面创造出能够“溶解”非极性有机物质的亲油性有机介质, 从而提高对 PAEs 等有机污染物的吸附能力。文献报道^[17-18], CTMAB 与 SDS 复配改性粘土矿物在吸附有机污染物时, CTMAB 与 SDS 在一定条件下能复配形成混合胶束, 改性后的吸附材料创造出一种比单独 CTMAB 改性更强的分配介质, 对有机物产生协同增溶作用, 进一步增加有机物分子在改性材料碳链烷基有机相中的“溶解度”。但本研究中, CTMAB 改性沸石和 CTMAB 与 SDS 复配改性沸石对 PAEs 的吸附效果相差不大, 2 种有机改性沸石的吸附效果均较好。从表 3 可以看出, 和 DMP 相比, DEHP 和 DnOP 的辛醇-水分配系数较高, 水溶解度较小, 非极性较强, 在改性沸石有机相中的分配作用较大, 因此有机改性沸石对 DEHP 和 DnOP 的吸附更容易发生。

2.3.3 Mg/Al 水滑石

3 种 PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附等温线均呈非线性, 说明吸附作用为吸附质从水相到吸附剂的表面吸附。Mg/Al 水滑石在吸附机理上同天然沸石一样, 但其对 PAEs 的吸附效果上却表现出类似于有机改性沸石的特点(图 2), 其吸附机理尚不明确。从吸附作用力的角度来看, Mg/Al 水滑石的层板由镁氧八面体和铝氧八面体组成, Mg、Al 是高价态的正电性元素, 骨架氧含有负电荷, 这样在 Mg、Al 原子的周围便形成强大的电场, 从而 Mg/Al 水滑石和具有一定极性的 PAEs 分子之间可以产生较强的色散力、诱导力及取向力; Mg/Al 水滑石结构中高价态的 Mg、Al 阳离子具有较强的配位能力, 能和周围

的水分子结合, 所结合水分子的一 OH 基团可以和 DM R、DEHP 及 DnOP 分子中的氧原子形成微弱的氢键。因此, PAEs 在 Mg/Al 水滑石上的吸附可能是色散力、诱导力、取向力和氢键力等多种作用力协同作用的结果。

3 结 论

(1) 天然沸石和 Mg/Al 水滑石对 3 种 PAEs 的吸附同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 2 种有机改性沸石对 PAEs 的吸附更符合 Linear 吸附等温方程。

(2) 与活性炭相比, 天然沸石对 PAEs 的吸附效果较差; 2 种有机改性沸石和 Mg/Al 水滑石对分子尺寸较小的 PAEs 物质 DMP 的去除率较低, 分别低 31.8%、31.4% 和 19.8%, 但对分子较大的 PAEs 物质 DEHP 和 DnOP 的去除效果相差不大。

(3) 天然沸石有机改性后, 由于改性沸石有机相的分配作用, 增加了对极性较弱的 PAEs 的吸附能力。水滑石也表现出类似于有机改性沸石的吸附特点, 其吸附机理尚不明确, 需要进一步探讨。

参 考 文 献

[1] Janjua N. R., Mortensen G. K., Andersson A-M., *et al* Systemic uptake of diethyl phthalate, dibutyl phthalate and butyl paraben following whole-body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(15): 5564-5570

[2] Okamoto Y., Hayashi T., Toda C., *et al* Formation of estrogenic products from environmental phthalate esters under light exposure. *Chemosphere*, **2006**, 64(10): 1785-1792

[3] Gennaro P. D., Collina E., Franzetti A., *et al* Bioremediation of diethylhexylphthalate contaminated soil: A feasibility study in slurry and solid-phase reactors. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(1): 325-330

[4] Liang D. W., Zhang T., Fang H. H. P. Anaerobic degradation of dimethyl phthalate in wastewater in a UASB reactor. *Water Research*, **2007**, 41(13): 2879-2884

[5] Yuan B. L., Li X. Z., Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-T₂O₂-UV reaction system. *Water Research*, **2008**, 42(6-7): 1413-1420

[6] Zhang W. M., Xu Z. W., Pan B. C., *et al* Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*

- 2008, 325(1): 41-47
- [7] Álvarez Ayuso E., Nugteren H. W. Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined $\text{Mg-Al-}(\text{CO}_3\text{)-hydrotalcite}$. *Water Research*, **2005**, 39(12): 2535-2542
- [8] Vreysen S., Maes A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid on to Mg/Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **2008**, 38(3-4): 237-249
- [9] Xiaolei Qu, Ping Liu, Dongqiang Zhu. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to tetra-alkyl ammonium modified smectites via cation- π interactions. *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42(4): 1109-1116
- [10] Lv L., He J., Wei M., *et al*. Treatment of high fluoride concentration water by $\text{Mg-Al-}(\text{CO}_3\text{)-layered double hydroxides}$. Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, **2007**, 41(7): 1534-1542
- [11] Liu R., Frost R. L., Martens W. N. Absorption of the selenite anion from aqueous solutions by thermally activated layered double hydroxide. *Water Research*, **2009**, 43(5): 1323-1329
- [12] S. Venkata Mohan, S. Shaikja M., Rama Krishna *et al*. Adsorptive removal of phthalate ester (Diethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146(1-2): 278-282
- [13] Iglesias A. H., Ferreira O. P., Gouveia D. X., *et al*. Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178(1): 142-152
- [14] Orthman J., Zhu H. Y., Lu G. Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, **2003**, 31(1): 53-59
- [15] 罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃机理及规律研究初探. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, **2005**
- [16] Ghiaci M., Kia R., Abbaspur A., *et al*. Adsorption of chromate by surfactant modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technology*, **2004**, 40(3): 285-295
- [17] 朱利中, 王晴, 陈宝梁. 阴-阳有机膨润土吸附水中苯胺、苯酚的性能. *环境科学*, **2000**, 21(4): 42-46
- [18] 潘慧. SDS, CTAB在膨润土/水分散体系中的界面性质研究及其与 Cr(VI) 的竞争吸附. 广州: 华南师范大学硕士学位论文, **2007**
- [19] 刘军, 王珂, 贾瑞宝, 等. 臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除. *环境科学*, **2003**, 24(4): 77-80