



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果		胡威	王毅力	储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬		周晓倩	郭华明	赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性		金鹏康	宋利	任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附		孙梦圆	崔春月	吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐	李同燕	李文奇	胡伟武	冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水水质时空分布特征及其荧光特性		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文 桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳 何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯 孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才 王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰 张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江 庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾 张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海 卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁 宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉 张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武 崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进 张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣 王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继 严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民 张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳 鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金 郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟 刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东 胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣 郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信 刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸钠污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟 符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟 雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴 陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化				
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华 冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄 李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究			隋迎光	彭吉友 刘志明 任 华(4609)

改性钙基蒙脱石酸性条件下吸附油酸钠

任瑞晨^{1,2,3} 张乾伟^{2,3} 石倩倩^{2,3} 李彩霞^{1,2,3} 王秀兰^{1,2,3} 孟媛媛^{2,3}

(1. 辽宁工程技术大学矿物加工与利用设计研究院, 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学辽宁省矿物加工利用重点实验室, 阜新 123000; 3. 辽宁工程技术大学矿业学院, 阜新 123000)

摘要 为脱除选矿废水中油酸根,研究了钙基蒙脱石和十六烷基三甲基溴化铵改性钙基蒙脱石在 $\text{pH} < 6.5$ 时对模拟选矿废水中油酸钠的吸附率。采用红外光谱测试分析了不同吸附条件下的吸附产物,并通过扫描电镜观察钙基蒙脱石和改性蒙脱石吸附油酸根的微观形貌,从热力学角度描述了油酸根与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 反应的标准自由能变化 ΔG^0 与 pH 的关系。结果表明, $\text{pH} < 6.5$ 时油酸根在钙基蒙脱石与改性钙基蒙脱石表面以形成油酸分子和难溶油酸盐方式发生化学吸附,分别在 $\text{pH} 3$ 、 $\text{pH} 5$ 具有最大吸附率 75.15%、95.82%; 对应吸附量分别为 17.83 和 22.73 mmol/100 g; 钙基蒙脱石层间 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 与油酸根化学吸附的标准自由能变化 ΔG^0 具有较大负值,化学吸附具有自发趋势。

关键词 钙基蒙脱石 油酸钠 十六烷基三甲基溴化铵 吸附

中图分类号 X751 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4273-08

Sodium oleate adsorption by modified Ca-montmorillonite under acid condition

Ren Ruichen^{1,2,3} Zhang Qianwei^{2,3} Shi Qianqian^{2,3} Li Caixia^{1,2,3} Wang Xiulan^{1,2,3} Meng Yuanyuan^{2,3}

(1. Mineral Processing and Utilization Design Institute, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Liaoning Key Laboratory of Mineral Processing, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

3. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract Using Ca-montmorillonite and hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified Ca-montmorillonite to adsorb sodium oleate in simulation flotation wastewater under pH value less than 6.5, in order to remove $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$ in the flotation wastewater. The different adsorption products under different adsorption conditions were studied by infrared spectrum test, also, the microstructure of Ca-montmorillonite and modified montmorillonite absorbed by $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$ were observed through scanning electron microscope, the relationship between standard Gibbs free energy change ΔG^0 , pH value of the reaction of oleate and Ca^{2+} , Al^{3+} was explained by thermodynamics. The results show that under the condition of pH value less than 6.5, the chemical adsorption of $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$ can exist in the surface of Ca-montmorillonite and modified Ca-montmorillonite plates, and as the form of oleic acid molecules and indissolvable oleate, the corresponding maximum adsorption rate at the pH value of 3 and 5 are 75.15%, 95.82%, respectively, and the corresponding adsorption capacities are 17.83 and 22.73 mmol/100 g. The ΔG^0 negative value of the reaction of oleate and Ca^{2+} , Al^{3+} in the montmorillonite plates is much larger, and the chemical adsorption has spontaneous tendency.

Key words Ca-montmorillonite; sodium oleate; cetyl trimethyl ammonium bromide; adsorption

油酸钠(标记为 NaOL,下同)是一种广泛应用的选矿捕收剂,其捕收硅酸盐矿物主要是油酸根($\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$)在一定 pH 的矿浆体系中对于矿物的捕收主要依靠其形成离子-分子缔合物,与矿物暴露出的金属离子(Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等)形成化学吸附,继而疏水上浮^[1,2]。浮选过程中为了捕收目的矿物,油酸钠不断添加,使其在选矿厂浮选水循环系统中持续富集,部分 $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$ 与水中含有的钙、镁盐类生成不溶性絮状沉淀覆盖于浮选尾矿细粒表面,

对于尾矿资源二次开发利用带来极大干扰;未沉淀的 $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{COO}^-$ 随循环水进入浮选体系造成浮选体系药剂量的波动,使目的矿物浮选指标变差。因此,研究脱除选矿废水中油酸根对于选矿废水的净化、

基金项目:国家青年科学基金项目(1404133)

收稿日期:2014-06-29; 修订日期:2014-09-20

作者简介:任瑞晨(1958—),男,教授,博士生导师。主要从事矿物资源综合利用及选煤等方面的研究。

E-mail: ruichenren@163.com

循环具有重要意义。

蒙脱石或改性蒙脱石具有较大层间距、比表面积,对有机或无机离子具有吸附作用,广泛用于有机大分子链的插层、改性、过滤和吸附^[3,4]。因而可以考虑用蒙脱石或改性蒙脱石吸附选矿废水中过量的 $C_{17}H_{32}COO^-$ 。

对于利用钠化、有机化改性蒙脱石吸附废水中 COD、氨氮、色素、金属离子等的研究很多^[5-8],而利用蒙脱石吸附选矿废水中 $C_{17}H_{32}COO^-$ 的有关研究鲜见报道。吸附过程的影响因素包括吸附剂、吸附质、温度、时间、pH、浓度等。其中 pH 对有机改性膨润土的稳定性有影响,酸性条件下有机膨润土的稳定性均下降,中、碱性条件下有机膨润土的稳定性提高^[9],但在酸性条件的范围内,不同 pH 对吸附的影响不同,仍有待具体明确,从而准确指导实际应用文献[10]研究了油酸钠改性对凹凸棒黏土理化性能的影响,在 pH 2~8,随 pH 的增加凹凸棒黏土有机化度先增大后减小,说明在黏土矿物吸附油酸根时存在可能最佳吸附 pH。

本文研究了弱酸性和酸性条件下,钙基蒙脱石和十六烷基三甲基溴化铵改性钙基蒙脱石对油酸根的最佳吸附 pH,通过红外光谱测试、扫描电镜观察吸附产物的微观形貌,结合热力学计算对其吸附行为进行解释。

1 材料与方法

1.1 钙基蒙脱石提纯及改性

实验用钙基蒙脱石(标记为 Ca-Mont,下同)为辽宁阜新某钙基膨润土经浸泡(24 h)、搅拌、除砂,在不同压力下采用 $\phi 150$ mm、 $\phi 75$ mm、 $\phi 50$ mm、 $\phi 25$ mm、 $\phi 10$ mm 小锥角水力旋流器逐级分级提纯所得 $\phi 10$ mm 溢流产品。

取十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,标记为 CTAB,下同),用自制一次蒸馏水(pH 6.3)室温下配制 0.01 mol/L 水溶液;Ca-Mont 在 105℃ 下烘干 4 h,干燥器内冷却至室温备用,取钙基蒙脱石 60 g 加入 250 mL、0.01 mol/L 十六烷基三甲基溴化铵溶液,于 60℃ 恒温水浴油水浴锅中(转速 210 r/min)搅拌 3 h。采用自制微型真空过滤器分离出固体物质,用蒸馏水洗涤 4~5 次,用 0.01 mol/L 的 $AgNO_3$ (分析纯)溶液检验滤液中 Br^- ,直至滤液无白色混浊。将所得改性蒙脱石在 75℃ 下烘干,置于玻璃干燥器内冷却至室温,经研磨可得十六烷基三甲基溴

化铵改性膨润土(标记为 CTAB-Ca-Mont,下同)。

采用岛津 6100 型 X 射线衍射仪对改性前、后蒙脱石的矿物组成进行分析,测试条件:电压,40 kV;电流,30 mA;靶型,Cu 靶;起止角, $3^\circ \sim 65^\circ$;扫描速度: $10^\circ/\text{min}$;步长: 0.04° 。其 XRD 图谱见图 1。采用 EVA 全谱拟合法对 Ca-Mont 进行矿物半定量分析,蒙脱石,99.2%;方石英,0.8%。

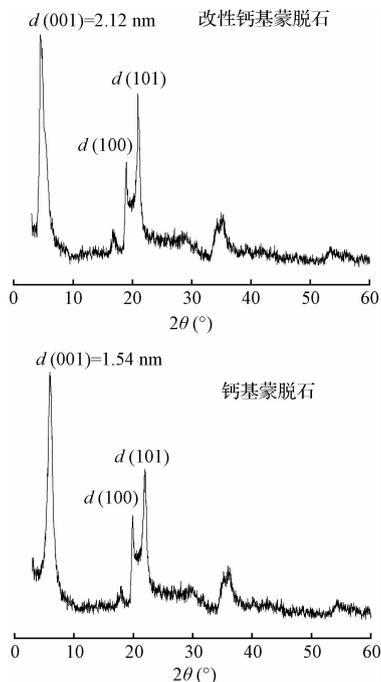


图1 Ca-Mont 与 CTAB-Ca-Mont 的 XRD 图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns for Ca-Mont and CTAB-Ca-Mont

图 1 中, Ca-Mont 与 CTAB-Ca-Mont 的 X 衍射图谱相似,但前者在 $2\theta = 5.96^\circ$ 处特征峰的强度比后者在 $2\theta = 4.48^\circ$ 处特征峰的强度略高,且特征峰位置出现偏移,对应蒙脱石的晶面间距不同。Ca-Mont 中(001)晶面间距为 1.54 nm ($2\theta = 5.96^\circ$)。CTAB-Ca-Mont 的 X 衍射图谱中主衍射峰向小角度发生偏移,其(001)晶面间距为 2.12 nm ($2\theta = 4.48^\circ$),说明随 CTAB 的插层,使 Ca-Mont 的层间距增大。而 CTAB 改性 Ca-Mont 的主要机理在于 CTAB 失去 Br^- 并与蒙脱石层间金属离子形成离子交换和 CTAB 进入 Ca-Mont 层间后形成分配相继而产生的分配吸附。

1.2 吸附实验及表征

分别取 Ca-Mont 与 CTAB-Ca-Mont 各 0.15 g,在弱酸性(pH 6~6.5)、酸性(pH < 6)条件下进行油

酸钠吸附实验,通过吸光度变化表征不同条件下蒙脱石对 NaOL 的吸附率;通过红外光谱测定 RCOO^- 在 Ca-Mont 和 CTAB-Ca-Mont 上的吸附状态;通过扫描电镜观察吸附产物的微观形貌;并根据热力学分析 RCOO^- 的吸附机理。

吸附率的计算式:

$$A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A 为油酸钠的吸附率; C_e 为平衡时油酸钠溶液的浓度; C_0 为初始油酸钠溶液的浓度。

吸附前后油酸钠溶液中油酸根浓度的表征关键在于吸附后油酸根浓度的检测。文献[11]研究了在 pH7~11.5 时,以尼罗蓝为指示剂,采用可见分光光度计测定油酸钠溶液的光密度,计算 $0.5 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的油酸钠浓度,但尼罗蓝较昂贵,且纯度不一。文献[12]根据油酸钠与其完全燃烧生成 CO_2 之间质量的线性关系,采用定容、气体循环燃烧法定量测定捕收剂油酸钠的方法,在本实验中需将吸附前后油酸钠溶液低温烘干再进行测试,可操作性较差。文献[13]采用两相滴定法,标定吸附油酸钠的粘土离心清液中油酸钠浓度,该法用到氯仿(三溴甲烷)遇光分解可产生有毒物质。

25℃、浓度小于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,油酸钠的溶解组分及其平衡常数^[14,15],见表1。

表1 油酸钠溶液组分平衡方程

Table 1 Equilibrium equation of component of sodium oleate solution

平衡反应方程	平衡常数
$\text{RCOOH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{RCOOH}_{(aq)}$	$10^{-7.6}$
$\text{RCOOH}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$	$10^{-4.95}$
$2\text{RCOO}^- \rightleftharpoons (\text{RCOO}^-)_2^-$	10^4
$\text{RCOOH}_{(aq)} + \text{RCOO}^- \rightleftharpoons \text{RCOOH} \cdot \text{RCOO}^-$	$10^{4.7}$
$\text{RCOOH} \cdot \text{RCOO}^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{RCOOH} \cdot \text{RCOONa}$	$10^{9.35}$

表1中油酸钠溶液中各组分平衡反应方程中, RCOO^- 的加质子反应生成 $\text{RCOOH}_{(l)}$ 难溶于水,在油酸钠溶液体系中, $\text{RCOOH}_{(l)}$ 以分子缔合物形式存在。25℃时 $\text{RCOOH}_{(l)}$ 浓度不受 pH 的影响。 $\text{RCOOH}_{(l)}$ 浓度影响油酸钠水溶液的吸光度值,当体系中 $\text{RCOOH}_{(l)}$ 的浓度发生变化时,对应溶液的吸光度值发生变化,从而影响油酸根的浓度。

用一次蒸馏水(pH 6.5)配制 0、25、50、75 和 100 mg/L 油酸钠溶液,静置 6 h。取 25、50、75 和 100 mg/L 油酸钠溶液,以一次蒸馏水为参比溶液,

采用 UV756CRT 型紫外可见分光光度计、4 mL 石英比色皿,在紫外波长范围内扫描不同浓度的油酸钠对应紫外吸收光谱,比较不同浓度油酸钠溶液紫外吸收光谱即可得油酸钠最强吸收波长 λ_{max} 。实验测得,不同浓度的油酸钠溶液在 225 nm 处均出现最强吸收峰,即 $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ nm}$ 。在 225 nm 下,测得不同浓度对应的吸光度值,并据此绘制油酸钠浓度与吸光度关系曲线,见图2。

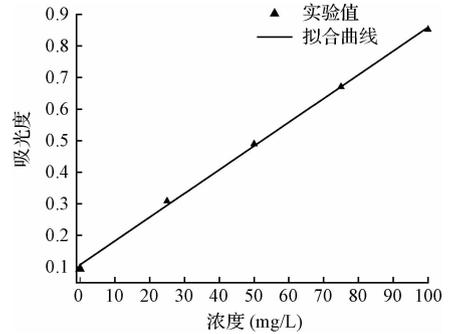


图2 油酸钠浓度与吸光度曲线

Fig. 2 Curve of sodium oleate concentration and absorbance

图2中,在 pH6.5、油酸钠浓度不高于 100 mg/L、 $\lambda = 225 \text{ nm}$ 条件下,以一次蒸馏水为参比溶液,油酸钠浓度(C)与吸光度(A)具有较好的线性对应关系。通过线性拟合方法可得拟合曲线,并可得拟合线性方程,对应拟合方差 $R^2 = 0.99936$,其方程为:

$$C = 132.91259A - 14.1803 \quad (1)$$

方程(1)可用于采用 UV756CRT 型紫外可见分光光度计,测量不同油酸钠溶液吸光度(A),测定浓度低于 100 mg/L 的油酸钠浓度。

2 结果与分析

2.1 弱酸性条件下不同蒙脱石吸附油酸根的机理

取 Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont 各 5 份,每份(0.15 ± 0.0005)g,置于 5 个 100 mL 具塞量筒中,分别加入 0、25、50、75 和 100 mg/L 油酸钠溶液,定容至 100 mL,手动震荡 200~300 次,使量筒内无明显团聚颗粒;将具塞量筒倾斜固定于 HZQ-C 空气浴振荡器(25℃)内震荡 30 min,转速 220 r/min,静置 6 h,取上层液 20 mL,采用 UV756CRT 型紫外可见分光光度计测量吸光度值。根据方程(1)计算不同条件下油酸钠的浓度 C_e ,并根据公式(1)计算对应油酸钠的吸附率。Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont 对不同浓度油酸钠溶液的吸附率曲线见图3,将初始浓度 100 mg/L 的具塞量筒内沉淀物(Ca-Mont-NaOL 与

CTAB-Ca-Mont-NaOL)用自制微型真空过滤器分离出改性蒙脱石滤出,并用蒸馏水洗涤3~5次,75℃烘干,装袋密封备用。

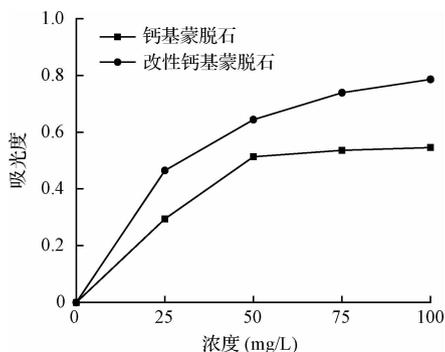


图3 不同蒙脱石吸附油酸钠的吸附率

Fig. 3 Sodium oleate adsorption rate of different montmorillonite

由图3可知,在25℃、pH 6.5左右,等质量的2种蒙脱石对浓度不高于100 mg/L的油酸钠溶液中油酸根的吸附率,随油酸根浓度的增大而升高,但增幅不同,CTAB-Ca-Mont的对油酸根的吸附率高于Ca-Mont的吸附率。Ca-Mont对初始浓度100 mg/L的油酸钠溶液中油酸根的吸附率为54.57%,对应吸附量为6.47 mmol/100 g;CTAB-Ca-Mont对初始浓度100 mg/L的油酸钠溶液中油酸根的吸附率为78.95%,对应吸附量为18.73 mmol/100 g。此时,CTAB-Ca-Mont对油酸根的吸附率约为Ca-Mont的2.89倍。

文献[16]研究了油酸钠吸附高岭土的吸附机理,认为油酸钠的平衡浓度达到 0.6×10^{-3} mol/L (182.6 mg/L)时,依靠静电作用,高岭土颗粒棱边的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 开始吸附油酸根离子;而油酸钠在蒙脱石层间的化学吸附程度比高岭土要大,相应油酸钠的平衡浓度要比高岭土对应的平衡吸附浓度低。实验中蒙脱石吸附油酸钠的平衡吸附浓度约为50~100 mg/L,与文献[16]的研究结果近似一致。

弱酸性条件下,少量 H^+ 由于静电作用附着于蒙脱石层间,以平衡蒙脱石层间过剩负电荷;并使蒙脱石表面带正电、阳离子交换量变小,且存在 H^+ 置换 Ca^{2+} ,进入层间的 H^+ 在与部分 $RCOO^-$ 发生加质子反应,结合为 $RCOOH$ 附着于蒙脱石层间,可见,一定量的 H^+ 的存在有利于 $RCOO^-$ 在Ca-Mont与CTAB-Ca-Mont层间的吸附。油酸钠在低浓度(30.444~152.22 mg/L)、弱酸性条件下,形成的 $RCOO^-$ 、 $(RCOO)_2^{2-}$ 和 $RCOOH \cdot RCOO^-$ 分子-离子

缔合物,与Ca-Mont层间 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 形成化学吸附也提高了 $RCOO^-$ 的吸附率。

此外,在CTAB-Ca-Mont和NaOL混合体系中,CTAB为阳离子表面活性剂,失去 Br^- 在蒙脱石层间插层。CTAB固体的DRVUS图谱表明,CTAB依靠范德华力覆盖于蒙脱石表面,二者间不发生交互反应^[7],其在CTAB-Ca-Mont层间的“柱撑作用”,扩大了蒙脱石的层间距,有利于长链状极性分子的在蒙脱石层间吸附。NaOL为阴离子表面活性剂,在水溶液中电离出 $RCOO^-$,阴、阳表面活性离子间存在着强烈的吸引力,大大促进了两种离子的缔合,从而使 $RCOO^-$ 在CTAB-Ca-Mont表面更易吸附。

2.2 酸性条件下蒙脱石吸附油酸根的规律及机理

过量 H^+ 酸化活化的蒙脱石的X衍射图谱中,其特征衍射峰(001)的衍射强度显著降低,谱峰宽化并出现分裂,结晶程度降低,结构受到一定破坏。 $RCOO^-$ 在Ca-Mont与CTAB-Ca-Mont层间的吸附与pH有一定的关系。

取100 mg/L油酸钠溶液6份,分别置于250 mL容量瓶,用盐酸调节pH分别为1、2、3、4、5、6;取Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont各6份,每份(0.15 ± 0.0005) g,置于100 mL具塞量筒中,分别加入不同pH的油酸钠溶液至100 mL,手动震荡200~300次,至量筒内无明显团聚颗粒;将具塞量筒倾斜固定于HZQ-C空气浴振荡器(25℃)内震荡30 min,转速220 r/min,静置6 h,取上层液20 mL,采用UV756CRT型紫外可见分光光度计测量吸光度值。根据方程(1)计算不同条件下油酸钠的浓度 C_e ,并根据公式(1)计算对应油酸钠的吸附率,见图4。将不同pH的具塞量筒内的Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont对应吸附产物(分别标记为Ca-Mont-NaOL-pH(n)、CTAB-Ca-Mont-NaOL-pH(n),n为对应pH)滤出,并用蒸馏水洗涤3~5次,75℃下烘干,装袋密封备用。

由图4知,随100 mg/L油酸钠溶液pH降低,等质量Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont对油酸钠的吸附率均呈先增高后降低趋势。Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont分别在pH 3、5时对油酸钠的吸附率达到最大分别为75.15%和95.82%,对应吸附量分别约为17.83和22.73 mmol/100 g。

对Ca-Mont,pH 3~6;CTAB-Ca-Mont,pH 3~5时,随 H^+ 浓度增大, H^+ 附着于蒙脱石层间的量增多,吸附 $RCOO^-$ 的量也相应增大,同时蒙脱石层间端面裸露的Ca、Al等金属离子也不断吸附 $RCOO^-$,二者

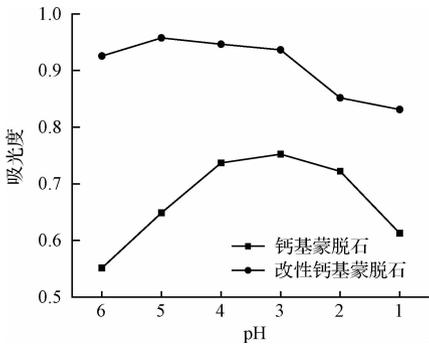


图 4 pH 对油酸钠吸附率的影响

Fig. 4 Effect of different pH on sodium oleate adsorption rate

综合作用,使蒙脱石吸附油酸根的量呈上升趋势。

对 Ca-Mont, pH < 3; CTAB-Ca-Mont, pH < 5 时,随 H⁺ 浓度增大,可能存在 H⁺ 大量置换 Ca、Al 等金属离子,造成 RCOO⁻ 与金属离子结合位点的减少,从而使蒙脱石吸附油酸根的量下降。CTAB-Ca-Mont 层间距较大,更易吸附 H⁺,是 pH 5 出现油酸根最大吸附率的主要原因。

对于 Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont 在 pH 1 ~ 6.5 范围内对油酸钠水溶液中油酸根的最大吸附率对应 pH 分别为 5、3。H⁺ 过量时,不利于 Ca-Mont、CTAB-Ca-Mont 对 RCOO⁻ 吸附。

2.3 吸附油酸钠后不同蒙脱石的表征

为了研究油酸根在 Ca-Mont 与 CTAB-Ca-Mont 层间的吸附形式,对 NaOL、CTAB、Ca-Mont、Ca-Mont-NaOL、Ca-Mont-NaOL-pH(2)、CTAB-Ca-Mont-NaOL 和 CTAB-Ca-Mont-NaOL-pH(2) 进行红外光谱检测,见图 5。红外光谱测试在岛津 IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪上测定,采用 KBr 压片,测量范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹。

图 5 中,2 922、2 851 cm⁻¹ 分别为油酸根中 —CH₃、—CH₂ 的不对称伸缩振动吸收峰;1 561、1 425 cm⁻¹ 为油酸根中 —COO— 基团的特征吸收峰。2 924、2 853 cm⁻¹ 分别为 CTAB 中 —CH₃、—CH₂ 的不对称伸缩振动吸收峰。

图 6 中,3 628.5、3 420 和 1 639.46 cm⁻¹ 分别为蒙脱石中 Al—O—H、层间水分子 H—O—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰;Ca-Mont-NaOL 中在 2 922、2 853 (或 2 851) cm⁻¹ 处出现的峰值分别为 —CH₃、—CH₂ 的不对称伸缩振动;1 473 cm⁻¹ 为 —CH 的面内弯曲振动吸收峰,表明油酸根在蒙脱石层间吸附;羧酸盐阴离子中 C—O 键发生部分离域,在 1 600 cm⁻¹ 和 1 400 cm⁻¹ 处有不对称和对称伸缩

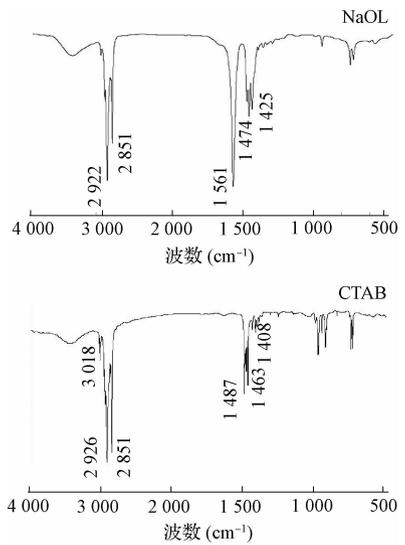


图 5 油酸钠、十六烷基三甲基溴化铵的红外光谱
Fig. 5 IR pattern of sodium oleate and cetyltrimethylammonium bromide

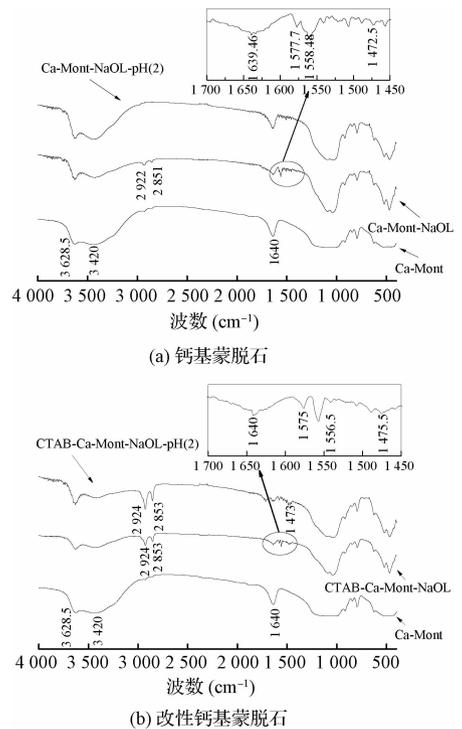


图 6 钙基蒙脱石与改性钙基蒙脱石不同 pH 下吸附油酸钠的红外光谱
Fig. 6 IR pattern of Ca-montmorillonite and modified Ca-montmorillonite adsorbed sodium oleate under different pH values

振动吸收峰,前者强而宽,后者为弱峰^[17]。Ca-Mont-NaOL 的红外图谱中,1 558.48 和 1 556.5 cm⁻¹ 处出现峰值较 1 561 cm⁻¹ 处偏移 2.52 和 4.5

cm^{-1} , 表明 RCOO^- 与 Ca^{2+} 发生单分子层吸附生成的单配位络合物表面 $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ 引起; 油酸钠在 Al_2O_3 表面发生化学吸附时, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰为 1585 cm^{-1} 左右。 1577.7 和 1575 cm^{-1} 处出现峰值较 1585 cm^{-1} 偏移 7.3 和 10 cm^{-1} , 表明 RCOO^- 与 Al^{3+} 发生吸附生成 $\text{Al}(\text{RCOO})_3$ 。 $\text{Ca-Mont-NaOL-pH}(2)$ 红外图谱与 Ca-Mont-NaOL 相似, 但峰值强度较 Ca-Mont-NaOL 弱, 表明在 $\text{pH} 2$ 时, RCOO^- 的化学吸附减弱, 是由于在较高浓度的 H^+ 大量置换 Ca^{2+} , 造成 RCOO^- 在蒙脱石层间吸附位点减少, H^+ 结合 RCOO^- 形成 RCOOH 不如 $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ 稳定, 从而造成冲洗过程中 RCOOH 的解吸。 文献[13]、[16]在研究粘土与油酸钠吸附体系中, 认为吸附体系含有一定量的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 时, 可与油酸根形成沉淀沉积在粘土表面上, 表现吸附量中含有较大成分的沉淀量。 因此, 吸附体系内钙基蒙脱石层间裸露的 Ca 、 Al 等原子在水化作用下, 失去电子成为 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子; 油酸钠在水溶液中发生电离生成的 RCOO^- , 在静电作用下吸附质负离子 RCOO^- 被吸附在带正电的钙基蒙脱石表面。 以钙基蒙脱石层间裸露的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 为主要吸附点, 与油酸钠溶液中 RCOO^- 发生化学反应生成 $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ 、 $\text{Al}(\text{RCOO})_3$, 即产生化学吸附。

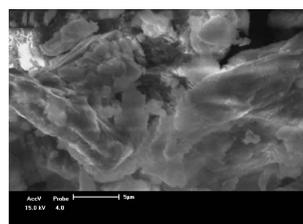
为了考察钙基蒙脱石在改性、吸附前后的微观形貌差异, 采用 JSM-6700F 型扫描电镜, 观察 Ca-Mont 、 CTAB-Ca-Mont 及 $\text{CTAB-Ca-Mont-pH}(2)$ 的微观形貌, 见图 7 中 (a)、(b)、(c)。

图 7(a)、(b) 中, Ca-Mont 表面结构呈板状、絮状、鳞片状重叠集合体, 层间堆积紧密, 但可见层叠边缘; CTAB-Ca-Mont 表面呈明显的层状分布, 层间堆积疏松, 层叠边缘清晰, 有机阳离子表面活性物质 (CTAB) 进入钙基蒙脱石层间, 改善了膨润土的亲油性, 并使钙基蒙脱石层间距增大并起到“柱撑作用”, 增大了蒙脱石的比表面积, 使更多的金属离子裸露出来, 从而提高其吸附性能。

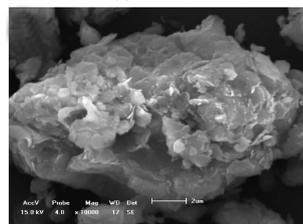
图 7(c) 中, $\text{pH} 2$ 时, CTAB-Ca-Mont 吸附油酸根后, 其片层状结构边缘部分呈卷曲状。 CTAB-Ca-Mont 层间端面裸露的金属离子与油酸根发生选择性化学吸附而附着于蒙脱石层间, 链状油酸根与附着于蒙脱石层间柱撑的 CTAB 存在堆叠作用, 使 CTAB-Ca-Mont 片层状结构边缘部分呈卷曲状。

2.4 pH 与油酸根化学吸附的热力学关系

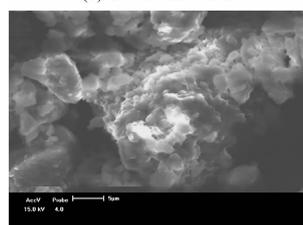
油酸根在蒙脱石层间的化学吸附实际上是



(a) Ca-Mont



(b) CTAB-Ca-Mont



(c) CTAB-Ca-Mont-pH(2)

图 7 Ca-Mont 、 CTAB-Ca-Mont 、 $\text{CTAB-Ca-Mont-pH}(2)$ 的扫描电镜图片

Fig. 7 SEM pattern of Ca-Mont , CTAB-Ca-Mont , $\text{CTAB-Ca-Mont-pH}(2)$

RCOO^- 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 之间发生的化学反应。 若该化学吸附可发生, 其吸附热近似等于反应热。 其反应程度与标准反应自由能变化有关, 因此有必要研究 RCOO^- 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 反应的 ΔG^0 与 pH 的关系。

酸性条件下, 在 RCOO^- 与 H^+ 、 Ca-Mont 与 CTAB-Ca-Mont 体系中发生的反应包括油酸根与 H^+ 结合的加质子反应; 金属离子结合 $(\text{OH}^-)_n$ 形成羟基络合物及油酸钙沉淀的生成溶解平衡, 即:



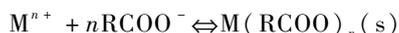
$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{RCOO}^-]} \quad (2)$$

油酸根离子的反应系数为

$$\alpha_{(\text{OL})} = 1 + K_{\text{H}}[\text{H}^+] \quad (3)$$

式中: K_{H} 为油酸根的加质子反应常数 ($K_{\text{H}} = 1 \times 10^{-6}$)。

若油酸根在蒙脱石层间金属离子表面形成化学吸附, 则酸性条件下, 存在 $\text{M}(\text{RCOO})_n$ 的生成与溶解平衡, 即:



$$K_{\text{sp}}(\text{M}(\text{RCOO})_n) = [\text{M}^{n+}] \cdot [\text{RCOO}^-]^n \quad (4)$$

在 25℃ 时, $K_{sp} [Ca(RCOO)_2] = 1 \times 10^{-15.4}$; $K_{sp} [Al(RCOO)_3] = 1 \times 10^{-30}$ 。

生成金属羟基络合物的副反应系数

$$\alpha_{M^{n+}} = 1 + \beta_1 [OH^-] + \dots + \beta_n [OH^-]^n \quad (5)$$

式中: β_i 为金属离子羟基络合物累积稳定常数, 见表 2^[18]。

表 2 金属离子羟基络合物累积稳定常数

Table 2 Hydroxo complex cumulative stability constant of metal ion

M^{n+}	β_1	β_2	β_3	β_4
Ca^{2+}	1.4	2.77	—	—
Al^{3+}	9.01	18.70	27.00	33.00

$M(RCOO)_n$ 生成反应的标准自由能变化 ΔG^0 为:

$$\Delta G^0 (M(RCOO)_n) =$$

$$RT \ln (K_{sp} (M(RCOO)_n) \alpha_{M^{n+}} \alpha_{(OL)_n}^n) \quad (6)$$

式中: M 为 Ca 、 Al ; R 理想气体常数; T 为热力学温度。

由公式 (2) ~ (6) 可计算出 $RCOO^-$ 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 反应的 ΔG^0 与 pH 的关系, 见图 8。

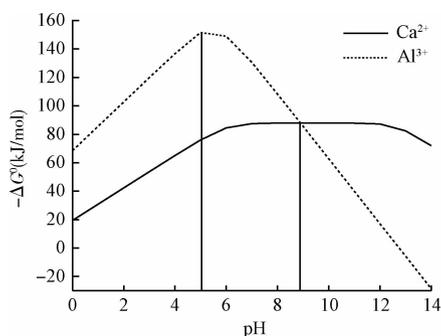


图 8 $RCOO^-$ 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 反应的 $-\Delta G^0$ 与 pH 的关系

Fig. 8 Relationship between $-\Delta G^0$ and pH in reaction of $RCOO^-$ and Ca^{2+} , Al^{3+}

图 8 表明, 在弱酸性、酸性条件下, $Ca(RCOO)_2$ 与 $Al(RCOO)_3$ 均有较大的负值, 且 $Al(RCOO)_3$ 比 $Ca(RCOO)_2$ 有更大的负值, 表明在此时 $RCOO^-$ 更易与 Al^{3+} 形成 $Al(RCOO)_3$ 沉淀, 即形成化学吸附。在 pH 5 和 pH 6 时, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 同时具有标准自由能变化 ΔG^0 的最大负值, 此时 $Ca(RCOO)_2$ 与 $Al(RCOO)_3$ 均有最大生成趋势, 即该吸附化学反应具有不可逆性。随介质 pH 的减小, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 对应 $-\Delta G^0$ 的减小, 即 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 对油酸根产生化学吸附趋势减小。

CTAB- Ca -Mont 吸附 $RCOO^-$ 在改变 pH 过程中, pH 5 时, 其吸附率达到最大值, 除 $RCOO^-$ 加质子反应生成 $RCOOH$ 的化学吸附外, $RCOO^-$ 与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 反应的标准自由能变化 ΔG^0 与 pH 的关系即证明这一点。 Ca -Mont 吸附 $RCOO^-$ 在改变 pH 过程中, pH 3 时吸附率达到最大值, 可能与 CTAB 的柱撑作用有关; 未改性的 Ca -Mont 层间距较 CTAB- Ca -Mont 层间距小 0.72 nm, 除 $RCOOH$ 的物理吸附外, 可能与 $RCOO^-$ 结合的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 位点较少, 从而使化学吸附减弱。

3 结论

(1) 酸性条件 (pH < 6.5) 下, Ca -Mont 和 CTAB- Ca -Mont 吸附油酸钠水溶液中油酸根, 分别在 pH 3、5 达到最大吸附率 75.15% 和 95.82%, 此时对应吸附量分别为 17.83 和 22.73 mmol/100 g。过量 H^+ ($[H^+] < 10^{-5}$ mol/L) 不利于 Ca -Mont、CTAB- Ca -Mont 对油酸根吸附。

(2) 钙基蒙脱石层间裸露的 Ca 、 Al 等原子在水化作用下, 失去电子成为 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子; 油酸钠水溶液中发生电离生成的 $RCOO^-$, 在静电作用下负离子 $RCOO^-$ 被吸附在带正电的钙基蒙脱石层间表面, 其层间裸露的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 为主要吸附点, 与油酸钠溶液中 $RCOO^-$ 发生化学反应生成 $Ca(RCOO)_2$ 、 $Al(RCOO)_3$, 产生化学吸附。反应的热力学理论计算表明, 在 pH 5 和 pH 6 时, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 同时具有产生化学吸附标准自由能变化 ΔG^0 的最大负值, 此时 $Ca(RCOO)_2$ 与 $Al(RCOO)_3$ 均有最大生成趋势, 且形成 $Al(RCOO)_3$ 的趋势比 $RCOO^-$ 与 Ca^{2+} 结合形成 $Ca(RCOO)_2$ 的趋势大。

参考文献

- [1] 徐龙华, 董发勤, 巫侯琴, 等. 油酸钠浮选锂辉石的作用机理研究. 矿物学报, 2013, 33(2): 181-184
Xu Longhua, Dong Faqin, Wu Houqin, et al. A study on spodumene flotation mechanism by sodium oleate. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(2): 181-184 (in Chinese)
- [2] 张乾伟, 任瑞晨, 李彩霞. 从选钼尾矿中回收金云母试验研究. 非金属矿, 2013, 36(2): 72-74
Zhang Qianwei, Ren Ruichen, Li Caixia. Experimental research on recovery of phlogopite from molybdenum tailings. Non-Metallic Mines, 2013, 36(2): 72-74 (in Chinese)
- [3] 张志诚, 赵黄艳, 宋银华, 等. 乙酸膨润土对亚甲基蓝的吸附研究. 非金属矿, 2013, 36(6): 70-73

- Zhang Zhicheng, Zhao Huangyan, Song Yinhua, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by acetic acid bentonite. *Non-Metallic Mines*, **2013**, 36(6): 70-73 (in Chinese)
- [4] 彭秀达, 刘红, 秦雄, 等. 十六烷基三甲基溴化铵对膨润土负载纳米铁去除水中铬(VI)的增强作用. *硅酸盐学报*, **2014**, 42(4): 514-521
Peng Xiuda, Liu Hong, Qin Xiong, et al. Removal of chromium(VI) using zero-valent Nanoscale Iron supported on bentonite enhanced by cetyl-trimethyl ammonium bromide. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2014**, 42(4): 514-521 (in Chinese)
- [5] 纪华, 夏立江, 王峰, 等. 改性膨润土对垃圾填埋场渗滤液吸附效果. *环境工程学报*, **2012**, 6(3): 848-854
Ji Hua, Xia Lijiang, Wang Feng, et al. Adsorption efficiency of modified bentonites for landfill leachate. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(3): 848-854 (in Chinese)
- [6] 柯斌, 吴勇, 熊昌龙, 等. 有机改性成都粘土预处理垃圾渗滤液. *环境工程学报*, **2014**, 8(3): 1113-1119
Ke Bin, Wu Yong, Xiong Changlong, et al. Landfill leachate pretreatment by using modified Chengdu clay. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8(3): 1113-1119 (in Chinese)
- [7] 李振兴, 李万鑫, 张根成, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土对直接黑染料的吸附及机理. *离子交换与吸附*, **2010**, 26(1): 33-39
Li Zhenxing, Li Wanxin, Zhang Gencheng, et al. Adsorption behavior and mechanism of direct black on organo-bentonite. *Ion Exchange and Adsorption*, **2010**, 26(1): 33-39 (in Chinese)
- [8] 肖利萍, 魏芳, 李月, 等. 膨润土复合新型吸附剂处理含 Mn^{2+} 废水. *环境工程学报*, **2014**, 8(7): 2707-2713
Xiao Liping, Wei Fang, Li Yue, et al. Removal of Mn^{2+} in wastewater with new adsorbent of composite bentonite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8(7): 2707-2713 (in Chinese)
- [9] 余晓皎, 孟瑞军, 张建丰, 等. 有机改性膨润土的稳定性研究. *环境工程学报*, **2010**, 4(12): 2731-2734
Yu Xiaojiao, Meng Ruijun, Zhang Jianfeng, et al. Study on stability of organo modified bentonite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(12): 2731-2734 (in Chinese)
- [10] 徐继香, 康玉茹, 王爱琴. 油酸钠改性对凹凸棒黏土理化性能的影响. *中国矿业*, **2011**, 20(9): 102-105
Xu Jixiang, Kang Yuru, Wang Aiqin, et al. Effects of sodium oleate on physicochemical properties of the modified attapulgite. *China Mining Magazine*, **2011**, 20(9): 102-105 (in Chinese)
- [11] 韦大韦, 丘继存. 尼罗蓝为指示剂测定油酸钠浓度. *有色金属(选矿部分)*, **1987**, (6): 41-44
- [12] 李文洁, 刘星, 魏以和. 燃烧法测定捕收剂油酸钠的方法. *武汉工程大学学报*, **2011**, 33(2): 25-27
Li Wenjie, Liu Xing, Wei Yihe. Combustion method to quantitatively determine collector sodium oleate adsorbed on minerals. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, **2011**, 33(2): 25-27 (in Chinese)
- [13] 孟霞, 王右宝, 梁兆臣, 等. 添加剂对表面活性剂在粘土矿物上吸附的影响. *山东轻工业学院学报*, **2006**, 20(1): 1-6
Meng Xia, Wang Youbao, Liang Zhaochen, et al. Influence of additives on adsorption of sodium oleic on clay minerals. *Journal of Shandong Institute of Light Industry*, **2006**, 20(1): 1-6 (in Chinese)
- [14] Shibata J., Fuerstenau D. W. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, **2003**, 72(1-4): 25-32
- [15] 徐龙华, 董发勤, 巫侯琴, 等. 油酸钠浮选高岭石的溶液化学机理研究. *武汉理工大学学报*, **2012**, 34(12): 119-123
Xu Longhua, Dong Faqin, Wu Houqin, et al. Solution chemistry mechanism of flotation of sodium oleate on kaolinite. *Journal of Wuhan University of Technology*, **2012**, 34(12): 119-123 (in Chinese)
- [16] 王右宝, 段洪东, 秦大伟, 等. 油酸钠的吸附对粘土颗粒性质及吸附机理的研究. *山东轻工业学院学报*, **2005**, 19(3): 1-4
Wang Youbao, Duan Hongdong, Qin Dawei, et al. Study on clay minerals property change by the absorption of sodium oleic and the mechanism of the absorption. *Journal of Shandong Institute of Light Industry*, **2005**, 19(3): 1-4 (in Chinese)
- [17] 廖立兵, 王丽娟, 尹京武, 等. 矿物材料现代测试技术. 北京: 化学工业出版社, **2010**: 144
- [18] 张国范, 鄢代翠, 朱阳戈, 等. pH对油酸钠在钛铁矿与钛辉石表面吸附的影响. *中南大学学报(自然科学版)*, **2011**, 42(10): 2898-2904
Zhang Guofan, Yan Daicui, Zhu Yangge, et al. Influence of pH on adsorption of sodium oleate on surface of ilmenite and titanite. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, **2011**, 42(10): 2898-2904 (in Chinese)