

# 柱撑黏土吸附剂在芳香类有机 污染物处理中的应用

晁吉福, 吴耀国, 陈培榕

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710129)

**摘要:**介绍了无机、有机、无机/有机复合柱撑等方式对黏土表面与层间结构的改进效果, 综述了柱撑黏土在苯系物、酚类、多环芳烃、染料、内分泌干扰素等芳香类有机污染物的吸附处理中的研究与应用, 总结了柱撑黏土吸附芳香类有机物的机理; 结合该领域研究中的一些不足以及实际应用的需求, 探讨了今后工作中一些值得关注的方向。

**关键词:**柱撑黏土; 吸附; 芳香类有机物

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0031-06

## Application of PILC in treatment of aromatic polluted water

CHAO Ji-fu, WU Yao-guo, CHEN Pei-rong

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** The improvement effects of clay's surface and layers by pillaring with inorganic, organic and inorganic/organic compounds are introduced. The application of PILC in the adsorption of aromatic pollutants, including benzenes and toluenes, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), dyes, endocrine disruptors and so on, is reviewed. The adsorptive mechanism is summarized as well. According to some existing shortages or drawbacks, many suggestions are also proposed for further research.

**Key words:** pillared clay; adsorption; aromatic pollutant

由于来源广泛、价格低廉, 黏土矿物如蒙脱石、膨润土等及其改性产物在水体污染控制中的应用受到了广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。聚金属阳离子、季铵盐等通过离子交换进入到天然黏土矿物层间之后, 可将其层间撑开, 得到柱撑黏土(PILC)。与原土相比, PILC的层间距、孔隙度、比表面积等显著增大, 其孔结构和表面形态也得到一定程度的改进。这些结构的改变使得PILC的诸多性质特别是吸附性能得到了较大的提升<sup>[3]</sup>, 因而在水体重金属、有机物的吸附处理中被广泛应用。

近来出现许多通过改进柱撑方法来提升PILC吸附性能的研究与应用成果。本文介绍了无机、有机、无机/有机等柱撑方法对黏土结构及吸附性能的影响, 以及PILC在各类含苯环的芳香类污染物吸附处理中的应用, 总结了PILC的吸附机理, 以期PILC在水体有机污染物实际处理中的应用提供参考。

## 1 柱撑黏土吸附剂

柱撑改性后, 金属原子和黏土中硅氧四面体或铝氧八面体结构中的氧原子键合, 形成了有利于吸附的蜂窝状层间结构<sup>[1-2]</sup>。柱化剂组分、柱化剂/黏土比、预处理等会对PILC的比表面积、孔隙含量、孔径分布、表面酸位等产生较大影响, 进而改变PILC吸附有机物的能力<sup>[4-6]</sup>。最近发现, 制备过程中辅以超声、微波等技术, 也可以促进PILC中形成有利于吸附的结构, 且还可以大幅缩短柱撑反应时间<sup>[7-8]</sup>。

有机阳离子(多数含季铵结构)与黏土层间的可交换阳离子发生交换反应, 通过强烈的静电作用锚定到黏土层片内表面<sup>[9]</sup>, 不但拓宽了黏土的层间距, 还在层间形成了假有机层, 从而为有机物的吸附提供疏水环境和亲和力<sup>[10]</sup>。因而有机柱撑黏土对多数有机物都保持着较好的吸附能力。

无机柱撑黏土结构稳定, 但一般为亲水性, 对有

收稿日期: 2009-12-14

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0694); 西北工业大学研究生种子基金项目(Z200966)

作者简介: 晁吉福(1986-), 男, 硕士生; 吴耀国(1967-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水环境化学以及高级氧化技术的研究, 通讯联系人, chenpeirong@126.com。

有机物吸附能力有限;表面活性剂等有机柱化剂可以增强黏土与有机物的作用,但易使表面积减小<sup>[11]</sup>。为此,研究者通常对无机柱撑黏土进行有机改性,或同时使用有机与无机柱化剂来增强其对有机物的吸附能力及稳定性。常用的方法是使用表面活性剂、偶联剂等进行表面活化,这些物质通过和 PILC 内表面的羟基反应接枝到层间结构中,从而增加 PILC 的有机碳含量,优化其表面和孔隙性质<sup>[12-13]</sup>。这些改性不但可以提高 PILC 对有机物的吸附容量,还使 PILC 能够抵抗共存无机离子的影响,在水中的沉降性能也要好于普通有机膨润土<sup>[14-15]</sup>。

## 2 柱撑黏土对水中芳香类有机污染物的吸附

### 2.1 对苯系物的吸附

Guil 等<sup>[16]</sup>考察了 Al-PILC 对包括甲苯、三甲苯等在内的一系列分子质量与结构差别较大的有机物的吸附性能,发现 Al-PILC 对三甲苯吸附容量最大,且能够很快达到吸附平衡。Mahboub 等<sup>[17]</sup>则通过预吸附胺制备出了具有一定介孔结构的 PILC,用于甲苯以及三甲苯等的吸附,也取得了较好的效果;对 PILC 结构与吸附性能的关系的研究发现,微孔结构有利于小分子的吸附,而介孔结构则对大分子有机物有较高的吸附能力。

有机柱撑黏土用于苯系物质的吸附较为普遍,经表面活性剂等柱撑后,黏土对硝基苯的吸附能力能够得到大幅提升,如用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)柱撑之后,膨润土对氯苯的吸附量则增加了 4 倍<sup>[18]</sup>。有研究表明,表面活性剂的负载形式对有机膨润土的吸附性能具有重要影响:以分子形式吸附到膨润土层间的长碳链表面活性剂,因其阳离子头基对离子的强水合作用,破坏了有机膨润土层间烷基链团簇的紧密堆积和疏水相互作用,从而降低有机膨润土对硝基苯的吸附能力;而以双碳链

表面活性剂双-十八烷基三甲铵(DODMA)合成的有机膨润土则因减少了分子形式表面活性剂的负载,对硝基苯的吸附性能明显优于单碳链表面活性剂十八烷基三甲铵(OTMA)合成的有机膨润土<sup>[10]</sup>。

### 2.2 对酚类物质的吸附

用于吸附高生物毒性的酚类物质是 PILC 最主要的用途之一。Danis 等<sup>[19]</sup>对比了 Al 柱撑蒙脱石(Al-PILC)以及介孔铝磷酸盐(AAP)材料对水中多氯酚(2,4-DCP、2,4,6-TCP、PCP)的吸附:虽然 2 种吸附材料具有相同的比表面积,但 PILC 对氯酚的吸附性能远胜于磷酸铝;且随着取代氯原子的增加,PILC 对多氯酚的饱和吸附容量也增大。HDTMA-PILC 吸附酚类物质的研究则发现吸附剂结构中的假有机层可以提升其吸附选择性<sup>[5]</sup>。

一般认为,有机柱化剂通过增大黏土的孔径及层间距、使黏土表面由亲水性转化为亲油性来促进 PILC 对酚类的吸附<sup>[20]</sup>。Zhou 等<sup>[21]</sup>使用 HDTMA 柱撑蒙脱石对对硝基酚进行吸附处理时发现,随着浓度的增加,HDTMA<sup>+</sup>离子在蒙脱石层间的分布发生改变,对对硝基酚的吸附容量也随之增大。

实验证明,柱撑黏土对苯酚的吸附能力不仅依赖于表面积,还取决于 PILC 的微孔结构和表面组分<sup>[22]</sup>,使用有机柱化剂对无机柱撑黏土改性可通过改变 PILC 的表面组分来提高其吸附苯酚的能力。Jiang 等<sup>[11]</sup>分别采用 Al、Fe、Fe/Al(2:1)、HDTMA、Fe/HDTMA、Al/HDTMA 以及 Fe/Al/HDTMA 对蒙脱石进行柱撑改性后用于酚的吸附,结果表明:HDTMA、Al/HDTMA 柱撑黏土对酚的吸附能力突出,Fe/Al/HDTMA、Fe/HDTMA 柱撑黏土对酚的吸附能力削弱,而 Al、Fe、Fe/Al(2:1)等金属柱撑黏土则对酚几乎没有吸附能力。进一步研究发现,有机/无机复合柱撑可以在重金属离子(如 Cu<sup>2+</sup>)共存条件下保持对酚的吸附<sup>[23]</sup>。相对于无机或有机单独柱撑黏土,改性柱撑黏土针对酚类物质的应用更多。

(上接第 30 页)

[30] Chen J X, Zhu L Z. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67: 282 - 288.

[31] Li Y M. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B132: 196 - 201.

[32] Chen M M, Ma W, Huang Y, et al. Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-Loaded resin in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at neutral pH values [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1569 - 1575.

[33] Lv X J, Xu Y M. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 173: 121 - 127.

[34] Liu X H, Tang R, He Q, et al. Fe(III)-loaded collagen fiber as a heterogeneous catalyst for the photo-assisted decomposition of Malachite Green [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 28: 126 - 134.

[35] Zhao Y P. Photo-Fenton degradation of 17β-estradiol in presence of α-FeOOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78: 250 - 258. ■

### 2.3 对 PAHs 的吸附

最近,研究者尝试用有机柱撑或者有机/无机复合柱撑黏土来吸附处理多环芳烃(PAHs),也取得了较好的效果。与颗粒活性炭(GAC)相比,虽然十六烷基吡啶(CP)柱撑蒙脱石(CP/LPHM)对多氯苯酚以及多数低环PAHs的吸附效果较差,但对萘以及高环PAHs如苯并芘的吸附效果却要比GAC好;将CP/LPHM填充的固化床吸附油水分离系统以及生物反应器的出水,取得了非常好的效果<sup>[24]</sup>。

使用有机/无机柱撑黏土则可以克服水体共存无机离子对PAHs吸附的影响。朱润良等<sup>[25]</sup>采用Al、Fe与溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)共同改性所制得的柱撑黏土Al-CTMAB-PILC和Fe-CTMAB-PILC能够同时吸附去除水中的磷酸盐与菲。在菲和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的初始质量浓度分别为1 mg/L和5 mg/L(以P计)时,Al-CTMAB-PILC对菲和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的去除率分别为96.3%和90.2%;在2-萘酚、 $\text{PO}_4^{3-}$ 的初始质量浓度为40 mg/L、20 mg/L(以P计)的水体中,Al-CTMAB-PILC对二者的去除率分别达到了98.0%、98.9%;萘和 $\text{PO}_4^{3-}$ 初始质量浓度分别为20 mg/L的水体中,Al-CTMAB-PILC对二者的去除率分别达到了96.1%、98.5%<sup>[16]</sup>。Fe-CTMAB-PILC具有同样的功效,在30 min内,使得水体中的磷酸盐(7 mg/L)与菲(30 mg/L)的吸附去除率分别达95%和99%以上<sup>[15]</sup>。除了高效的吸附性能外,上述复合柱撑黏土还具有良好的沉降性能,沉降1 h后剩余浊度比相应的有机膨润土下降了81.4%,这就为解决实际污水处理中有机膨润土固-液分离难题提供了依据。

### 2.4 对染料的吸附

黏土矿物因为来源广泛、价格低廉,在染料吸附剂的研究中一直都颇受关注。金属柱撑之后,层间距的变大使得PILC对染料的吸附能力远大于原土,且两者之间存在正相关的关系<sup>[26]</sup>。因此,在PILC吸附染料的研究中采用了多种方法以进一步增加其层间距。Bouberka等<sup>[6]</sup>分别以膨润土原土、Al柱撑膨润土和Al/表面活性剂柱撑黏土为吸附剂,用于水中酸性黄4 GL(S. Y. 4 GL)的处理:吸附平衡后,对100 mg/L的S. Y. 4 GL的去除率分别为37%(45 min)、60%(30 min)及99%(15 min)。Bouras等<sup>[27]</sup>则先将Ti柱撑至蒙脱石层间,再以共吸附的方式将表面活性剂CTAC引入,得到的新型吸附材料对SAP的饱和吸附量达1 000 mg/g以上,吸附能力与活性炭相当。

表面活性剂的强化作用使人们更为关注将有机柱撑黏土用于吸附染料。采用十六烷基二甲基苄氯化铵CDBA和CP柱撑后,膨润土对酸性红151的吸附容量分别达357.14 mg/g和416.66 mg/g<sup>[28]</sup>。十二烷基二甲基乙基溴化铵(DEDMA)改性海泡石对染料如酸性红57的吸附容量达到了425 mg/g<sup>[29]</sup>。使用DTMA柱撑膨润土吸附水中酸性蓝193(AB193),其吸附量(740.5 mg/g)则是钠基膨润土(67.1 mg/g)的11倍<sup>[30]</sup>。

表面活性剂柱撑黏土对染料的最大吸附一般发生在酸性条件下( $\text{pH} < 4$ ),在中性条件下吸附能力有限。最近,Bouberka等<sup>[31]</sup>以十六烷基三乙基铵(CTAB)处理Al或Cr柱撑膨润土,得到的产物CTAB-Al-B和CTAB-Cr-B能够在近中性pH(6.5)下对染料保持较好的吸附,对S. Y. 4GL的饱和吸附量分别为142.85 mg/g和128.20 mg/g。而以HDTMA对膨润土改性后,所得产物虽然在中性pH(7.45)下对染料酸性橙10的吸附量最小,但仍然达到了活性炭的2倍<sup>[32]</sup>。这表明,有机柱撑黏土是一种有效的染料吸附剂以及活性炭替代物。

### 2.5 对内分泌干扰素(endocrine disruptor)的吸附

杀虫剂、除草剂以及阻燃剂等化学品在生产或使用过程中产生的烷基酚、邻苯二甲酸盐、多溴联苯醚、多氯联苯、双酚及其衍生物等经水体富集进入生物体后,不但有致癌作用,还易导致内分泌生殖问题,产生长久甚至跨代的影响<sup>[33]</sup>。因此,对该类物质的处理以及减少其危害性的相关研究成为目前环境领域关注的焦点。柱撑黏土作为一种高效吸附剂,也被广泛用于内分泌干扰素的处理。

使用Al柱撑改性的蒙脱石(AZA)对不同结构的除草剂(浓度在1~20 mg/g)都有很好的去除功效,其吸附量达AAP的2~4倍<sup>[34]</sup>。Abate等<sup>[35]</sup>用Fe-PILC对atrazine及其3种衍生物的吸附去除率都达99.5%以上,且这些物质吸附到Fe-PILC之后基本不会在水中脱附,但Fe-PILC可以通过其他简单的方式脱附再生,并保持吸附能力基本不受影响。Molu等<sup>[36]</sup>研究了反应条件如污染物(三甲氧苄二氢嘧啶,TMP)浓度、溶液pH、吸附剂用量对Al-PILC吸附性能的影响,发现TMP的吸附去除率主要取决于溶液pH;酸性条件下,Al-PILC表面与TMP都带正电荷,因而降低了吸附效率。

使用Ti柱撑黏土(Ti-PILC)对内分泌干扰素进行吸附富集,则有利于通过进一步的光降解来彻

底去除内分泌干扰素。Ti-PILC对水溶性各异的内分泌干扰素如邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、双酚-A等都具有很好的吸附富集作用,且吸附性能随有机物疏水性的增强而变高;水中内分泌干扰素与Ti-PILC层间内表面的疏水作用是其吸附的决定性因素<sup>[37]</sup>。Ding等<sup>[38]</sup>使用同时含CTMAB与Ti的柱化剂对蒙脱石进行柱撑改性,所得的疏水性Ti-PILC在实验条件下对DMP的吸附去除率由9%增加到28%。而Sasai等<sup>[39]</sup>以CTAB和Ti的柱化剂、通过水热法合成出了含有纳米锐钛矿晶体的柱撑蒙脱石OCT(晶体大小约为20 nm),对双酚-A的吸附达到了普通含钛纳米结构Ti-PILC的6倍;随后的光催化降解实验发现,OCT不但具有更好的光催化性能,还有更好的稳定性。

有机柱化剂对PILC吸附内分泌干扰素的强化作用在其他有机/无机柱撑黏土以及有机柱撑黏土的研究中也得到了验证。Bouras等<sup>[12]</sup>发现柱化剂中CTMAB的存在极大地增强了PILC对除草剂敌草隆及其3种衍生物的吸附能力,对Fe-PILC及Ti-PILC的强化效果尤为明显。

## 2.6 对其他含苯环物质的吸附

除了用于对人为产生的有机污染物的吸附外,柱撑黏土对天然有机物如胡敏酸、香料等也有很好的吸附作用。Peng等<sup>[40]</sup>合成的Al-PILC对胡敏酸的吸附容量达537 mg/g,远高于原土;通过表征,该作者认为Zeta电位及比面积的增大是主要原因,层间Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>柱状结构则充当胡敏酸吸附的活性位点。吸附体系离子强度能够促进胡敏酸在Al-PILC上的吸附,在Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>质量浓度达到10 mg/L时,胡敏酸的吸附去除率达到97%以上。压缩Al-PILC表面的双电层以及电中和作用被认为是促进吸附的主要原因;Ca<sup>2+</sup>或Mg<sup>2+</sup>存在时,体系中形成的黏土-金属-胡敏酸或黏土-金属-水-胡敏酸复合物也能够促进胡敏酸在Al-PILC上的吸附。Bringle等<sup>[41]</sup>以La-Al柱撑膨润土对胡敏酸进行的吸附实验也得到了相同的结果以及机理推测。在上述实验研究中,PILC在吸附胡敏酸之后都能够很容易地使用NaOH进行洗脱再生。

表面活性剂四甲基铵柱撑蒙脱石(TMA-Mnt)则可用于桉木醇、香草醛及丙酸桂酯等挥发性香料的吸附;脱附研究发现,由于TMA-Mnt微孔结构的固定作用,这些物质在较高温度下仍能保持不挥发。这表明PILC在挥发性有机物的吸附中也具有较大

的应用潜力<sup>[42]</sup>。

## 3 柱撑黏土吸附有机物的机理

有机污染物在PILC上的吸附不但与其表面积有关,还取决于其微孔结构及表面组成。对于PILC吸附芳香类污染物的机理,目前主要有如下解释:

(1)无机柱撑黏土硅酸盐结构中的氧原子以及有机物结构中的羟基之间形成的氢键或水桥作用、PILC表面的氧原子与苯环之间的电子给-受体作用是吸附的主要机理<sup>[5,36]</sup>。一般认为,吸附的作用途径由3步组成<sup>[43]</sup>:①水中污染物透过PILC周围的液膜进入到其外表面;②除少部分吸附在外表面外,大部分污染物分子通过扩散进入到PILC的孔结构中,与此同时,污染物也通过表面分散在颗粒间进行传递;③污染物吸附固定到柱撑黏土的微孔或毛细孔的内表面。

(2)有机柱撑黏土的吸附作用则包括表面吸附与分配作用。前者主要源于有机柱撑改性后黏土表面的电性以及亲水亲油性的变化,后者则取决于表面活性剂等形成的有机层在黏土层间的分布与排列<sup>[30]</sup>。柱化剂粒子与苯环的静电引力促使污染物分子穿透界面液膜进入到柱撑黏土层间,而有机柱化剂进入到黏土层间或颗粒间的空隙中后形成的胶束结构则充当了分离芳香类有机物的介质<sup>[21,44]</sup>。

## 4 结语与展望

PILC优良的吸附性能、简单的制备工艺以及黏土物质广泛的来源,使进一步降低水中有机污染物的处理成本变得可能。尽管如此,与活性炭相比,PILC的吸附容量、吸附稳定性以及再生性能等仍然还有许多有待提升或改进之处。结合研究现状和工程应用的需求,进一步的研究应着重关注以下几个方面:

(1)加强对柱撑方法的研究。改进PILC的制备方法是提升其结构及性能的途径之一。如在真空下将有机柱撑黏土碳化可以得到孔隙性质、热稳定性远胜于普通有机黏土等的碳柱撑蒙脱石(C-PILC)<sup>[45]</sup>;而在柱撑反应之前预吸附胺,则可以得到具有介孔结构的PILC;这些结构性能的优化都将提升PILC对有机污染物的吸附能力<sup>[20]</sup>。

(2)柱撑黏土吸附与其他技术联用。使用PILC吸附处理含胡敏酸的废水,再辅以聚砜膜微滤,可使废水的TOC减少60%,二者联用还可以避免聚砜膜的堵塞,延长其使用寿命<sup>[46]</sup>;柱撑黏土吸附后的原

位催化或光催化降解、生物反应器/柱撑黏土吸附联用等技术则在有机污染物的彻底分解、饮用水的深度处理等方面显示出巨大的应用潜力<sup>[24,37-38]</sup>。

(3)加强对重金属和有机物复合污染的吸附处理研究。当前,水体重金属和有机物复合污染的状况有日益加重的趋势,因此,开发能够同时吸附去除重金属和有机污染物的 PILC 也成为该研究领域中一个普遍关注的方向<sup>[18]</sup>。考察吸附过程中二者之间可能存在的相互影响,对于 PILC 实际污染水体修复中的应用有较强的理论指导意义。

### 参考文献

- [1] Bhattacharyya K, Gupta 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.
- [2] Arfaoui S, Frini-Srasra N, Srasra E. Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite [J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009, 45(3): 239 - 245.
- [3] Manohar D, Noeline B, Anirudhan T. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(3/4): 194 - 206.
- [4] Gil A, Vicente M, Korili S. Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clay [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 119 - 126.
- [5] Altunlu M, Yapar S. Effect of OH<sup>-</sup>/Al<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 306(1/2/3): 88 - 94.
- [6] Bouberka Z, Kacha S, Kameche M, et al. Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 119(1/2/3): 117 - 124.
- [7] Fetter G, Hernandez V, Rodriguez V, et al. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(5/6): 1220 - 1223.
- [8] Sanabria N, Molina R, Moreno S. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of Al-Fe pillared clays in a concentrated medium [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130(3/4): 664 - 671.
- [9] Yu Xiaofeng. The preparation and characterization of cetyltrimethylammonium intercalated muscovite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 98(1/2/3): 70 - 79.
- [10] Xu Liheng, Zhu Lizhong. Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(1): 8 - 14.
- [11] Jiang Jiaqian, Cooper C, Ouki S. Comparison of modified montmorillonite adsorbents; Part I. Preparation, characterization and phenol adsorption [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(7): 711 - 716.
- [12] Bouras O, Bollinger J, Baudu M, et al. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37: 240 - 250.
- [13] Zhu Lizhong, Tian Senlin, Zhu Jianxi, et al. Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organic composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 191 - 199.
- [14] Ma Jianfeng, Zhu Lizhong. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organic-bentonite from water [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 136(3): 982 - 988.
- [15] Zhu Lizhong, Zhu Runliang. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 54(1): 71 - 76.
- [16] Guil J, Perdigon-Melon J, de Carvalho M, et al. Adsorption microcalorimetry of probe molecules of different size to characterize the microporosity of pillared clays [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 51(2): 145 - 154.
- [17] Mahboub R, El Mouzdhahir Y, Elmchaouri A, et al. Characterization of a delaminated clay and pillared clays by adsorption of probe molecules [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 280(1/2/3): 81 - 87.
- [18] Lee J, Choi J, Park J. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1309 - 1315.
- [19] Danis T, Albanis T, Petrakis D, et al. Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates [J]. *Water Research*, 1998, 32(2): 295 - 302.
- [20] Wibulswas R, White D, Rautiu R. Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 1999, 77(2): 88 - 92.
- [21] Zhou Qin, He Hongping, Zhu Jianxi, et al. Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA(+) - pillared montmorillonite: Implications for water purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 1025 - 1032.
- [22] 吴平宵, 张惠芬, 郭九皋, 等. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附 [J]. *地球化学*, 1999, 28(1): 58 - 69.
- [23] Jiang Jiaqian, Zeng Zhiqiang. Comparison of modified montmorillonite adsorbents; Part II. The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance [J]. *Chemosphere*, 2002, 53(1): 53 - 62.
- [24] Ake C, Wiles M, Huebner H, et al. Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 835 - 844.
- [25] 朱润良, 朱利中, 朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中非和磷酸根 [J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 91 - 94.
- [26] 曾秀琼, 许映杰, 张砚, 等. Al-Fe 柱撑膨润土的制备及其对活性艳红 X-3B 的吸附 [J]. *浙江大学学报: 理学版*, 2001, 28(4): 423 - 427.
- [27] Bouras O, Chami T, Houari M, et al. Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite [J]. *Environmental Technology*, 2002, 23(4): 405 - 411.

- [28] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al.* Adsorption of acid dye onto organobentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2/3): 138 - 144.
- [29] Ozcan A, Ozcan A S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1/2/3): 252 - 259.
- [30] Ozcan A S, Erdem B, Ozcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 44 - 54.
- [31] Boubberka Z, Khenifi A, Ait Mahamed H, *et al.* Adsorption of supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum chromium-intercalated bentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 378 - 385.
- [32] Jovic-Jovicic N, Milutinovic-Nikolic A, Grzetic I, *et al.* Organobentonite as efficient textile dye sorbent [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2008, 31(4): 567 - 574.
- [33] Kelce W, Wilson E. Environmental antiandrogens: Developmental effects, molecular mechanisms, and clinical implications [J]. *Journal of Molecular Medicine-JMM*, 1997, 75(3): 198 - 207.
- [34] Konstantinou I, Albanis T, Petrakis D, *et al.* Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates [J]. *Water Research*, 2000, 34(12): 3123 - 3136.
- [35] Abate G, Masini J. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(5): 1612 - 1619.
- [36] Molu Z, Yurdakoc K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(1/2): 50 - 60.
- [37] Ooka C, Yoshida H, Horio M, *et al.* Adsorptive and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41(3): 313 - 321.
- [38] Ding Xuejun, An Taicheng, Li Guiying, *et al.* Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate ester using novel hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite photocatalyst [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2008, 34(1): 67 - 83.
- [39] Sasai R, Hotta Y, Itoh H. Preparation of organoclay having titania nano-crystals in interlayer hydrophobic field and its characterization [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116(1350): 205 - 211.
- [40] Peng Xianjia, Luan Zhaokun, Chen Futai, *et al.* Adsorption of humic acid onto pillared bentonite [J]. *Desalination*, 2005, 174(2): 135 - 143.
- [41] Bringle C, Shibi I, Vinod V. Sorption of humic acid from aqueous solutions by lanthana-alumina mixed oxide pillared bentonite [J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2005, 64(10): 782 - 788.
- [42] Ishii R, Imai Y, Wada M, *et al.* Adsorption and desorption behaviors of flavor molecules into a microporous pillared clay mineral and the application to flavor capsule composites [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33(2): 99 - 108.
- [43] Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 143(1/2): 48 - 67.
- [44] Shen Yun-Hwei. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 232(2/3): 143 - 149.
- [45] Zhang Zengzhi, Yang Chunwei, Niu Junjie. Preparation and characterization of carbon pillared clay material [J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, 52(1): 210 - 214.
- [46] Naceur W, Messaoudene N, Aggoun A. Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay [J]. *Desalination*, 2003, 158(1/2/3): 271 - 276. ■

## 2009 年第四季度增长强劲 2010 年朗盛充满信心

2010 年 3 月 18 日,朗盛大中华区总裁柯茂庭先生公布了朗盛集团 2009 年的财务报告及大中华区业务发展状况:2009 年全年销售额 50.57 亿欧元,净收入 4 000 万欧元,大中华区销售额增长 14.8%,“挑战 2009—2012”系列措施共节约 1.7 亿欧元,2009 年每股拟派股息 0.5 欧元。2009 年的最后几周,来自亚洲地区的成长需求和欧洲、北美地区对冬季轮胎的强大需求支撑了朗盛集团,尤其是橡胶业务部门的业务增长。2009 年第四季度增长强劲,令公司对 2010 年的业务发展充满信心。

亚太地区可谓是朗盛 2009 年的“稳定器”,销售收入同比小幅下滑 1.3%,为 11.41 亿欧元。该地区销售收入在集团总收入的占比从 17.6% 上升至 22.6%,这充分反映了公司在亚洲开展系统性地捕捉新增长机会的战略取得了成功。在朗盛集团,亚太地区目前是仅次于欧洲、中东和非洲地区(不含德国)的第二大收入来源地区。

虽然经历了 2009 年第一季度恶劣经济环境的影响,但

朗盛在中国的销售收入增长率再次达到 2 位数。大中华区的销售收入达到 5.84 亿欧元,增长了 14.8%。中国市场对橡胶业务部门和半结晶产品业务部门产品的强大需求,有效地促进了朗盛大中华地区业绩的提升。

朗盛预计 2010 年全球各地经济表现仍有差异,以亚洲发展最为夺目。其中,中国和印度市场呈现强劲的发展势头,尤其表现在橡胶领域。朗盛大中华区首席执行官柯茂庭先生评价道:“在朗盛中国发展史上,我们无疑遭受到了前所未有的挑战,但朗盛仍继续前行,全心全意地投入到客户服务、产品创新和促进公司可持续发展的工作中。”柯茂庭先生补充道,“第四季度大中华区的销售额与 2008 年同期相比大涨了 76.9%,这是我们通往成功道路上所取得的重大成就。跨入 2010 年度,朗盛将继续专注于特殊化学品的生产及其基于技术的坚实业务发展。我们坚定投身于在‘金砖’四国的发展,并着重发展中国市场业务,加大投资力度,促进利润成长。”(童志勇)