

粘土矿物材料用于水中硝酸盐去除的研究进展

赵贺芳¹, 任梦娇¹, 王子杰², 张杰杰¹

1. 马鞍山学院 建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243100

2. 东南大学 土木工程学院, 南京 211189

摘 要:硝酸盐污染威胁着环境安全 and 人体健康, 储量高、易获取、低价高效的粘土矿物材料作为硝酸盐脱除剂极具潜力。首先从硝酸盐的特性和来源出发, 介绍了用于水中硝酸盐去除的天然粘土矿物, 包括高岭土、凹凸棒土、伊利石、海泡石和膨润土, 发现它们普遍存在着离子交换容量较低、选择吸附性不高的问题。接着归纳了目前常用的改性方法和复合方法: 两种方法均能有效提升粘土矿物材料对硝酸盐的脱除能力, 改性技术能够改良其表面性质, 调整表面官能团的种类和数量, 其中表面活性剂改性所取得的成效更优; 复合技术能够拓宽其功能性, 获取更多的操作性和性能提升, 其中同双金属离子或壳聚糖复合是更好的办法。然后分析了粘土矿物材料的毒性, 总结出其具有制备低毒性和高生物相容性复合材料的潜力, 但需要对改性剂的选择和使用浓度进行严格的控制。最后, 展望了未来粘土矿物材料在硝酸盐去除方面的研究重点和发展方向, 为开发用于硝酸盐去除的新型粘土矿物材料提供理论支持和参考。

关键词:粘土矿物; 硝酸盐; 水处理; 发展趋势

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2023.0003.002

Research Progress of Clay Mineral Materials for Nitrate Removal in Water

ZHAO Hefang¹, REN Mengjiao¹, WANG Zijie², ZHANG Jiejie¹

1. School of Civil Engineering, Ma' anshan University, Anhui Maanshan 243100, China

2. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract: Nitrate pollution threatens environmental safety and human health. Clay mineral materials with high reserves, easy access, low price and high efficiency have great potential as nitrate removers. Starting from the characteristics and sources of nitrate, the natural clay minerals used for nitrate removal in water, including kaolin, attapulgite, illite, sepiolite and bentonite, were introduced. They generally have the problems of low ion exchange capacity and low selective adsorption. Then, the commonly used modification method and composite method were summarized. Both methods can effectively improve the nitrate removal ability of clay mineral materials. Modification technology can improve its surface properties, adjust the type and quantity of surface functional groups, and the effect of surfactant modification is better. Compounding technology can broaden its functionality and obtain more operability and performance improvement, among which the compounding with bimetallic ions or chitosan is a better way. Further, the toxicity of the clay mineral material was analyzed. It is concluded that it has the potential to prepare composites with low toxicity and high biocompatibility, but the selection and concentration of modifiers need to be strictly controlled. In the end, the future research focus and development direction of clay mineral materials in nitrate removal were prospected. Theoretical support and references are

收稿日期:2022-05-11 **修回日期:**2022-06-16 **文章编号:**1672-058X(2023)03-0009-11

基金项目:安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(GXYQ2020097); 安徽省高校自然科学基金重点项目(KJ2021A1233); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202113614009)。

作者简介:赵贺芳(1985—), 女, 安徽宿州人, 硕士, 讲师, 从事环境保护技术与工程、污水处理等研究。

引用格式:赵贺芳, 任梦娇, 王子杰, 等. 粘土矿物材料用于水中硝酸盐去除的研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2023, 40(3): 9—19.

ZHAO Hefang, REN Mengjiao, WANG Zijie, et al. Research progress of clay mineral materials for nitrate removal in water[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2023, 40(3): 9—19.

provided for the development of new clay mineral materials for nitrate removal.

Keywords: clay minerals; nitrates; water treatment; development trend

1 引言

硝酸盐是不可再生的微量营养素,对人类生活至关重要,但在高浓度下却会对生命产生毒性。目前,因化肥、畜禽粪便、工业和生活废水等导致的地下水和地表水硝酸盐污染,在世界许多地区造成了严重的环境和健康问题,包括沙特阿拉伯、印度、英国、北美、澳大利亚、摩洛哥、中国和伊朗等^[1]。近 20 年,仅通过农业活动,水资源中硝酸盐总体含量增加了 1 mg/L~3 mg/L。由于硝酸盐污染,约 85% 的湖泊均遭受着富营养化威胁^[2]。

从水体中低成本、高效地去除硝酸盐愈加成为环境治理的重头,化学还原工艺、生物反硝化工艺等技术纷纷被应用在硝酸盐处理领域,并且收获了不少成效^[3]。然而它们也存在着运行成本高、处理效果不稳定和会产生副产物等缺点,需要被进一步克服^[4]。粘土矿物在我国储量高、获得简单、便宜,并且有着天然的吸附能力以及离子交换特性,使其在脱除硝酸盐方面获得了广泛的关注^[5]。在过去的几十年中,众多研究者们致力于增强粘土矿物的硝酸盐脱除能力,通过与改性技术及复合技术的结合,其吸附容量、选择吸附性、可回收性等都得到了一定程度的提升。粘土矿物和粘土矿物复合材料,有望能够成为一种集高效性、经济性、安全性于一体的硝酸盐脱除剂。

本文总结了当今国内外用于水中硝酸盐去除的天然粘土矿物、改性粘土矿物、粘土矿物复合材料的研究进展,归纳了用于提升粘土矿物脱除硝酸盐能力的改性方法和复合方法,分析了粘土矿物材料的毒性,展望了未来粘土矿物材料在硝酸盐去除方面的研究重点和发展方向,为开发用于硝酸盐去除的新型粘土矿物材料提供理论支持和参考。

2 硝酸盐的特性及来源

硝酸盐被认为是农业必需的矿物质之一,它在氮循环中发生的硝化、反硝化过程内起着重要作用^[6]。硝酸盐是一种高水溶性离子,它不容易直接与土壤结合,但在水环境中能够保持很高的稳定性和溶解性,因此高浓度的硝酸盐被认为是地下水资源的常见污染物之一。同时,它也是刺激富营养化的元素之一,影响着水环境中氮的形式,包括了铵态氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮^[7]。水中的硝酸盐进入人体后,在胃内细菌的作用下,很容易转化为亚硝酸盐,并形成致癌的 N-亚硝基化合物^[8]。此外,有研究表明饮用水中的硝酸盐通过与胺发生化学或酶反应容易形成亚硝胺,导致新生儿

患癌症和高铁血红蛋白血症。当饮用水中的硝酸盐浓度过高时,人体会出现利尿、淀粉沉积积累增加和脾脏肿大等问题^[9]。我国和美国环境保护署(USEPA)规定饮用水中硝酸盐的最高限量(以 N 计)为 10 mg/L,世界卫生组织(WHO)和欧盟(EU)规定饮用水中硝酸盐的最高限量为 50 mg/L。对于动植物而言,硝酸盐、亚硝酸盐等形式的氮也是一种威胁,硝酸盐浓度的增加会导致水体的溶解氧含量降低、透光率降低以及生物多样性的减少。硝酸盐形成的中间产物是一氧化二氮,其具有引起全球变暖的潜在风险^[10]。

硝酸盐的主要来源可分为四类,包括市政污水、工业废水、农业废水和大气沉积。市政污水中的硝酸盐主要来自于生活污水和生活废水,包括人类家庭和工作中的清洗、洗浴、污水处理系统、化粪池系统等环节。工业废水中硝酸盐的来源范围更加广泛,包括果胶工业、炸药工业、化肥工业、金属加工工业和核工业等。农业废水中的硝酸盐主要来自于动物粪便、灌溉、动物饲料、化肥、杀虫剂、除草剂等。大气沉积包括腐烂有机物的解离和风暴径流^[11]。根据已有的研究报道,部分不同来源的硝酸盐浓度如表 1 所示。工业行业废水的硝酸盐浓度通常在 200 mg/L 以上,远高于普通的市政污水。这是因为工业行业在生产过程中通常会硝酸或硝酸盐作为原材料或辅助剂,导致硝酸盐的直接富集,或在加工过程中添加大量的含氮有机物,使废水经分解间接造成硝酸盐污染。

表 1 部分不同来源的硝酸盐浓度

Table 1 Nitrate concentrations from different sources

来 源	浓度/(mg · L ⁻¹)	文 献
市政污水	3~10	[12]
生活污水	3~5	[13]
生活废水	5~7	[13]
一般工业废水	>200	[14]
果胶工业废水	1 000	[15]
炸药工业废水	1 000	[15]
化肥工业废水	1 000	[16]
金属加工废水	1 000	[16]
金属清洗废水	50 000	[16]
核废水	186 000	[16]

3 天然粘土矿物的应用

粘土矿物是含水层状硅酸盐,存在于土壤、海洋沉积物和泥质页岩中,它们的形成是热液作用、沉积或风化铝硅酸盐岩石的结果^[17]。在天然粘土矿物中存在两

个结构单元,分别是硅四面体和氧化铝或镁八面体,如图 1 所示。

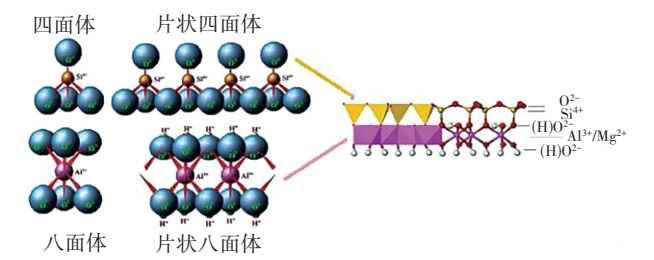
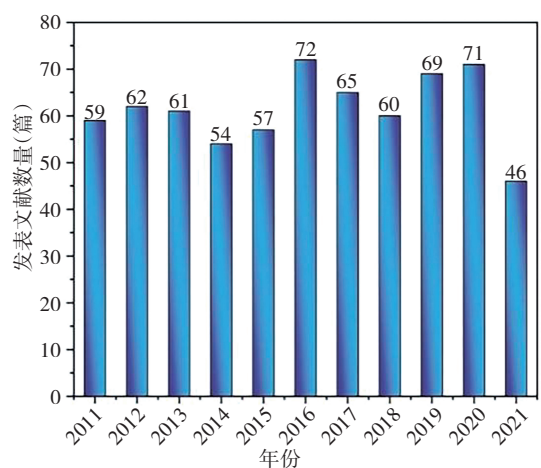


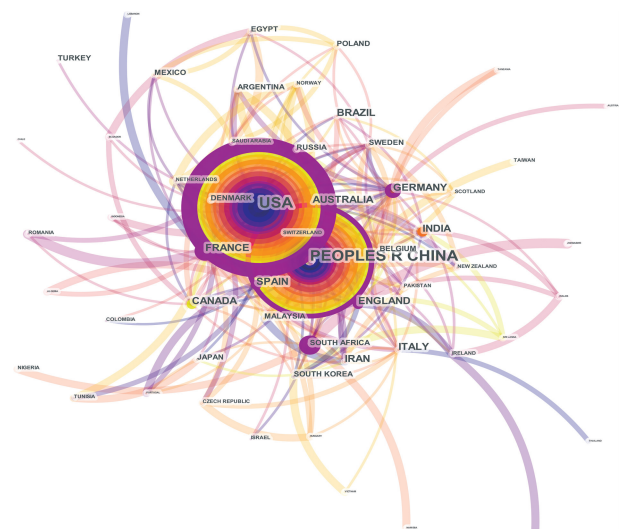
图 1 片状四面体和片状八面体结构^[20]

Fig. 1 Structures of tetrahedral and octahedral sheets

各种天然粘土矿物都是由四面体和八面体的不同组合形成的,其金属氧化物表面和硅酸盐粘土边缘羟基的质子化使得大多数天然粘土矿物均有着低至中等的阴离子吸附能力^[18]。基于 Web of science 核心数据库 2011—2021 年关于“Clay minerals”和“Nitrate”的主题文献检索(图 2(a)),可以发现在国际上近 10 年来的相关研究发文数量呈现稳定状态,对于粘土矿物与硝酸盐的关联探索长期维持着热度。而从不同发文国家/地区的网络图谱来看(图 2(b)),美国和中国的研究占据了主要地位,表明了我国对粘土矿物脱除硝酸盐的研究投入较多而且产出了较多的研究成果。但是,天然粘土矿物普遍存在着离子交换容量较低、选择吸附性不高的问题^[19]。因此,它们很少直接用于脱除水环境内的硝酸盐,有关研究文献也较少。即便如此,对于含有富粘土地层的地区而言,数量可观的天然粘土矿物依旧有不错的处理能力可被利用。目前,对于天然粘土矿物材料直接应用的研究主要包括了高岭土、凹凸棒土、伊利石、海泡石和蒙脱石。我国的粘土资源种类丰富,除了上述粘土矿物之外,红粘土、黄土、硅藻土等储量也非常充足,但是缺乏将其应用于硝酸盐脱除的相关研究,可以作为研究者未来关注的方向。



(a) 2011—2021 年发文量分布情况



(b) 2011—2021 年不同发文国家/地区的网络图谱
图 2 2011—2021 年以粘土矿物和硝酸盐为主题的文献统计分析

Fig. 2 Aanalysis of literature statistical results on clay minerals and nitrates from 2011 to 2021.

3.1 高岭土

高岭土(KN)是一种具有双层构造的无机粘土矿物,呈层状白色,它是通过热液改造或风化含有富铝硅酸盐的酸性火成岩形成的,这种矿物也可能存在于花岗岩和片麻岩中。其结构方程是 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$,元素组成构成分别有 SiO_2 (45.68%)、 Al_2O_3 (40.45%) 和 H_2O (13.87%),其结构如图 3 所示^[21]。KN 硅酸盐层内有 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的同相置换,有助于去除硝酸盐。但是,KN 的层间位置会被易交换的 OH 基团所占据,并且存在着过滤压降、比表面积低、吸附能力低等问题^[22]。KN 是一种不膨胀的粘土矿物,相较于膨润土等膨胀粘土,在层间区域缺乏可交换阳离子的存在,其表面积及阳离子交换能力要小得多。Mohsenipour 等^[23]评估了 KN 在酸性条件下对硝酸盐还原的影响,结果显示在 pH 值为 4、温度为 20 ℃ 的环境中,对于高浓度以及低浓度的溶液,约 25% 的硝酸盐都能被吸附在 KN 上。另外从吸附等温线的分析结果来看,Freundlich 模型在预测硝酸盐吸附方面比 Longmuir 模型更准确。并且,在 KN 的存在下,饱和区硝酸盐污染的延迟因子约为 4,表明了 KN 可被用于去除水环境中的硝酸盐。

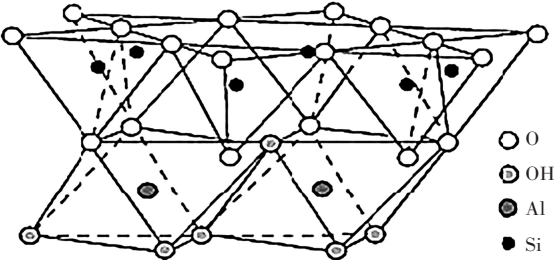


图 3 高岭土的结构示意图^[24]
Fig. 3 Structure of kaolin

3.2 凹凸棒土

凹凸棒土(ATP)是一种水合结晶型铝镁硅酸盐矿物,同时也是一种稀有的非金属矿资源。ATP 由镁铝硅酸盐构成,理想结构方程为 $[Mg_5][Si_8O_{20}](OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$,如图 4 所示。其结构中的重要元素,是长方向上平行于 c 轴的角闪石双硅链。平行于 c 轴的双硅链以其纵向边缘的氧原子连接在一起,构成凹凸土的结构。在连续链中,四面体的顶点指向相反的方向,在层结构的底部和顶部交替间隔形成一种特殊的双层棱纹层,由两排四面体顶点组成。与双硅链一样,水分子链与 c 轴平行,填满了角闪石链之间的空隙^[25]。从性能上看,ATP 由于其独特的纤维晶体结构,具备了孔隙丰富、比表面积大的优势,同时外层羟基作为吸附位点提供了静电吸引的能力、外层络合效应以及较高的离子交换容量,使其在水处理范围应用广泛^[26]。根据已有的研究,ATP 的吸附性能和相应酸活化或热活化比表面积显示正向关联。Dong 等^[27]的研究报道了 ATP 对硝酸盐的去除能力,在硝酸盐含量 20 mg/L、ATP 加入量 2 g/L、温度 25 °C、接触时长 12 h 的实验环境下,ATP 对硝酸盐的去除率约为 5%。

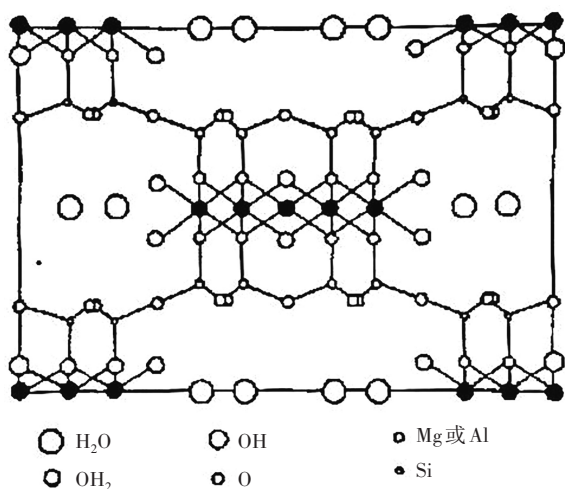


图 4 凹凸棒土的结构示意图^[28]

Fig. 4 Structure of attapulgite

3.3 伊利石

伊利石(IMt-1)为 2:1 铝硅酸盐,主要存在于页岩等沉积岩中,它是由 KN 在自然反应下变化而来的天然粘土矿物。IMt-1 的结构方程为 $K_{0.75}(Al_{1.75}R)[Si_{3.5}Al_{0.5}O_{10}](OH)_2$ 。结构如图 5 所示,其内部晶格包括两个硅心四面体片所围绕的一个铝心八面体片,通过四面体氧尖端和八面体羟基相互连接,铝中心只存在于三分之二的八面体片上,四面体层中的 Si^{4+} 离子对低价态 Al^{3+} 离子的同构取代敏感性较低^[29]。IMt-1 表面净负电荷被层间的 K^+ 离子中和,一些离子可以与阳离子进行交换,如 H^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。IMt-1 对硝酸盐的

还原,主要依赖于结构中的 Fe^{2+} 与铁氧化菌的协同作用,将亚硝酸盐当成中间体进而还原成为氮气,同时这一微生物过程也促进了伊利石向其他岩石形态的转化^[30]。Zhao 等^[31]研究了 IMt-1 对硝酸盐的去除过程,结果发现 IMt-1 样品的 Fe^{2+} 浓度会随着反应时间的延长而降低,表明铁氧化菌能够氧化 IMt-1 内部的二价结构铁,而且最多仅需 7 d,IMt-1 就能完全脱除水样内的硝酸盐。由于反应具有瞬变性,在实验任何时间点均可监测出 NO 和 N_2O 存在。

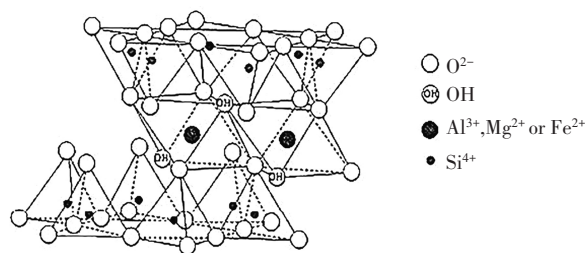


图 5 伊利石的结构示意图^[24]

Fig. 5 Structure of illite

3.4 海泡石

海泡石通常出现在沉积物和土壤中,是一种呈现纤维构造的天然硅酸镁矿物,由二维四面体 SiO_5 片组成,属于 2:1 层状硅酸盐体系,分子式为 $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$,其结构如图 6 所示。海泡石的结构呈纤维状,其中包含由镁原子组成的平行四面体片。在 SiO_4 条带中连续倒置的顶端氧原子常常引起八面体片的断裂,这些断裂使得构造通道形成,它们垂直于海泡石晶体的 c 轴以及条状结构^[32]。通常,海泡石的比表面积接近于 $900 m^2/g$,还存在着较强的化学、力学稳定性。海泡石的广泛可用性、成本效益、较强的吸附能力,使其在硝酸盐的去除方面被应用^[33]。Ozturk 等^[34]的实验证明了海泡石对吸附硝酸盐的饱和容量最高为 3.4 mg/g,酸性的环境对于整个吸附进程有着促进效果,这可能归因于随着与海泡石接触的水相 pH 值的降低,海泡石表面上形成了过量的正电荷。拟二阶动力学模型更为贴切地拟合了吸附进程,从而验证了发生的活化吸附机制涉及硝酸盐和海泡石表面的活性位。

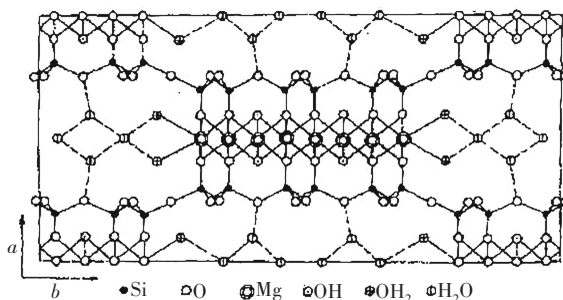


图 6 海泡石的结构示意图^[35]

Fig. 6 Structure of meerschaum

3.5 膨润土

膨润土(Bent)主要由蒙脱石粘土矿物组成,通常产生于水热合成或脱硝作用以及火山灰的化学变化,其分子式为 $(\text{Na})_{0.7}(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,结构如图 7 所示。其具有 2 : 1 的铝硅酸盐结构,由一个铝为中心的八面体层夹在两个硅为中心的四面体层之间。Bent 的表面带有净负电荷,这是由于八面体 Al^{3+} 离子被价态较低的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属离子同构取代而产生的。类似的取代可能发生在它的四面体层中, Si^{4+} 离子被价态更低的铝 Al^{3+} 离子取代,由此产生的表面负电荷被位于薄片层间区域的 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 等交换性阳离子中和^[36]。Bent 具有溶胀性好、表面吸附和离子交换性能强的优势,在工业和商业领域均有应用。在水处理领域中,Bent 可以被用于吸附重金属和有机污染物等,也可应用于充当废水的混凝剂和废水处理过程中的污泥脱水环节。张庆乐等^[37]研究表明了 Bent 对硝酸盐具有一定的吸附能力,当原水的硝酸盐浓度为 25 mg/L 时,Bent 对硝酸盐的去除率约为 5.68%。

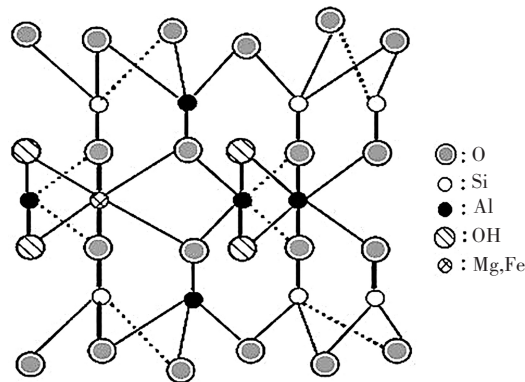


图 7 膨润土的结构示意图
Fig. 7 Structure of bentonite

4 改性粘土矿物的应用

天然粘土矿物的吸附能力一般会低于多孔硅或活性炭等多孔材料,为了提高这些廉价材料的吸附能力,科学界已经发展了各种策略来提高吸附能力。应用于改性天然粘土矿物的技术方法有很多,包括酸改性、表面活化剂改性、热改性、盐改性以及接枝改性等^[38]。对于不同的天然粘土矿物和目标污染物,选择合适的改性方法能够使处理效果大幅提高。图 8 中统计了 Web of science 核心数据库 2011—2021 年用于硝酸盐去除的粘土矿物改性方法发文章占比情况,可以发现国际上对于改性粘土矿物的研究数量远超于天然粘土矿

物,并且近年来的研究主要集中于酸活化改性和表面活性剂改性,两者的改性机理如图 9 所示。表 2 展示了粘土矿物在改性前后的硝酸盐脱除能力情况,酸活化改性和表面活性剂改性均有益于提升粘土矿物的硝酸盐脱除能力。

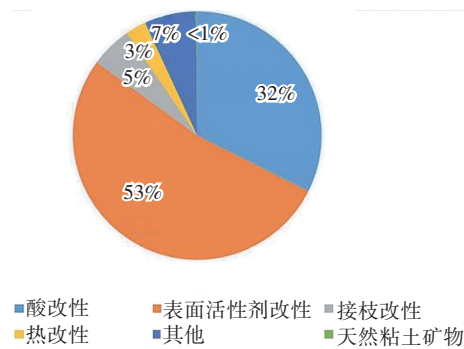


图 8 2011—2021 年用于硝酸盐去除的粘土矿物改性方法发文章占比
Fig. 8 Proportion of publications on clay mineral modification methods used for nitrate removal from 2011 to 2021

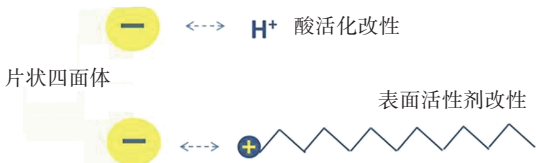


图 9 粘土矿物酸活化改性和表面化学改性机理图
Fig. 9 Mechanism diagram of acid activation modification and surface chemical modification of clay minerals

表 2 粘土矿物不同改性方法的硝酸盐去除能力
Table 2 Nitrate removal capability of different modification methods of clay minerals

粘土矿物	改性方法	硝酸盐初始浓度/(mg · L ⁻¹)	硝酸盐去除能力/(mg · g ⁻¹)	文献
高岭土	—	480	1.24	[23]
	H ₃ PO ₄ 活化	70	15.00	[40]
	HDTMA 4-CEC	100	4.87	[41]
	表面活性剂改性	100	3.4	[34]
海泡石	—	100	9.80	[34]
	HCl 活化	100	28.11	[42]
	DEDMA-Br 表面	20	1.65	[37]
	活性剂改性	150	8.90	[43]
膨润土	—	40	7.50	[43]
	HCl 活化	40	14.76	[41]
	H ₂ SO ₄ 活化	100		
	HDTMA 4-CEC 表面活性剂改性			

4.1 酸活化改性

酸处理活化粘土矿物,是增加层状硅酸盐骨架孔隙度最简单、最快的处理方法,它是粘土矿物与盐酸、硫酸等酸性物质反应的化学过程,过程内粘土矿物的金属阳离子会和氢离子交换致使去羟基化反应,致使粘土矿物外层的酸性基团增加,这有助于提升粘土矿物的吸附能力^[44]。张素芳等^[45]的研究对比了 0.5%~15%的盐酸对天然膨润土改性效果,结果证明了酸溶液浓度和膨润土的吸附效能展现出负相关联系。因此,改性过程中选择合适浓度的酸溶液非常重要,高浓度的酸改性可能会对粘土矿物造成不利影响。

Lei 等^[46]采用磷酸进行了高岭石的酸改性并引入了更多的 H^+ ,改性后的高岭石能够与合成的 MgeAl 层状双水滑石(LDH)前体协同作用,从而提高了对硝酸盐的去除率。Mena-Duran 等^[43]为了改变粘土矿物的构造特性,使它具有更大的孔隙率和表面积,从而提升硝酸盐的脱除效能,分别使用了硫酸和盐酸对天然膨润土实施了酸热活化。最终发现,硝酸盐的吸附量与吸附时间成正比,膨润土在被盐酸活化之后具有更高的硝酸盐脱除能力,可达 22.28%。粘土残渣中存在的 KCl 证实了材料具有离子交换作用,而 BET 面积得测量结果表明了比表面积与硝酸盐去除能力之间没有直接关系。

因此在酸活化改性过程中,根据不同的粘土矿物种类,选择合适的酸种类,优化酸溶液浓度、反应时间等操作条件非常重要,这直接影响硝酸盐的脱除效率。

4.2 表面活性剂改性

通过表面活性剂对天然粘土矿物进行改性,能够改良粘土矿物原有的表面性质,其包含的阳离子或阴离子基团还能够增强粘土矿物对于硝酸盐的吸附能力^[47]。对于阴离子的去除,表面活性剂的有机阳离子可以与粘土的无机阳离子实施交换,这一过程使原本亲水的有机粘土转换成疏水,也促进了它对硝酸盐的吸附。另外,对于疏水键的利用不仅致使粘土矿物愈加稳定,还促进了阳离子表面活性剂的表层插入^[48]。Duarte 等^[49]将十六烷基三甲基铵离子作为改性物质,研究调查了将其插入蒙脱土后在水性介质中去除硝酸盐的效率。初步测试表明,用氨基丙基三乙氧基硅烷和十八烷基胺官能化的纳米粘土在硝酸盐吸附方面最有效,另外改性蒙脱土对硝酸盐的吸附是物理的、自发的,且与硝酸盐有很好的亲和力。Gatti 等^[50]使用了氨基丙基三甲氧基硅烷当作天然粘土的改性物质,并且

成功获取了新型改性材料 Mn-S,并探究了其从水中去除硝酸盐的潜在能力。结果表明,Mn-S 的阳离子吸附能力几乎是改性前的 3 倍,硝酸盐的吸附主要发生在 $-NH_3^+$ 的表面基团上。较低的 pH 能够更为有效地促成吸附反应,并且随着 pH 的增加,硝酸盐的脱除率减少。将 pH 控制位于 3 可以获得 0.8 mmol/g 的单层吸附容量。

在表面活性剂改性之后,再实施镧改性,有助于粘土矿物进一步提升硝酸盐的脱除性能。Luo 等^[51]选用了蒙脱石(Mt)作为基质,并且将镧(La)和阳离子双子表面活性剂当作逐步改性物质,得到了能够共同吸附磷酸盐和硝酸盐的改性粘土矿物 LaOMt。研究证明,改性之后 La 以 $LaCO_3OH$ 形式存在,双子表面活性剂则插入进了 Mt 层间空间。LaOMt 对硝酸盐的吸附容量是 0.84 mmol/g,去除作用主要归因于与溴离子的离子交换以及从 Mt 层释放的 $-R_4N^+$ 基团的相互作用。另外,溶液中所含有的磷酸盐帮助 LaOMt 的水合也增进了硝酸盐的脱除。Wu 等^[52]则针对沸石使用类似的方法制取了以十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)和 La 为改性物质的新型材料 SMZ-La,并且研究了其对硝酸盐的吸附性能。结果表明,SMZ-La 比两种单组份物质改性后获得的材料具有更高的吸附容量(3.82 mg/g)。通过一系列表征发现,HDTMA 被双层装载在沸石的外层上,La 则被装载在沸石的孔中,而 HDTMA 和 La 的引入均不会改变沸石的原始晶体构成。

因此,选择不同的表面活性剂能够强化粘土矿物对硝酸盐的物理吸附或化学吸附性能,对于表面活性剂的选择以及改性条件的控制至关重要。在表面活性剂改性后,继续联用 La 改性或其他改性方法以进一步提高粘土矿物的硝酸盐脱除能力,是未来值得关注的研究方向。

5 粘土矿物复合材料的应用

相比于通过改性的方法来改善粘土矿物的硝酸盐处理效能,将粘土矿物与其他材料进行复合有着更广泛的操作空间,并且通常能够获得更高的性能提升。合成开发能够用于硝酸盐去除的新型粘土矿物复合材料是目前研究的重点和热点,主要集中于和金属、壳聚糖以及磁性纳米粒子的复合。近年来,诸如金属有机框架、碳纳米管等新材料得到了飞速的发展,也为进一步拓展粘土矿物脱除硝酸盐的性能和应用场景提供了新的途径,但是缺乏相关的研究报道,研究者可以在

未来作进一步的探索。

5.1 粘土矿物和金属的复合

粘土矿物可以通过和金属的复合,利用其所带的正电荷和金属氧化物表面的羟基,来强化对硝酸盐的吸附作用^[53]。Omorogie 等^[54]分别将铁、锌两种金属和高岭土在真空(VHYCA)下进行复合,得到了 Zn-VHYCA 和 Fe-VHYCA 两种金属-粘土矿物复合材料。其研究表明,与表面活性剂改性的粘土矿物材料相比,通过使用锌进行金属复合而得到的新型材料从水溶液中去除硝酸盐的效率更高,Zn-VHYCA 和 Fe-VHYCA 吸附剂可分别从水溶液中去除 98% 和 85% 的硝酸盐。

一些研究证明,采取双金属复合脱除硝酸盐的效能要优于单金属复合。Jia 等^[55]将硅、铝和粘土矿物进行复合,得到了一种 Si-Al 多孔粘土矿物材料(PCMW),并作为吸附剂用来除去地下水中的硝酸盐。结果表明,PCMW 吸附硝酸盐的最高容量是 5.30 mg/g,颗粒内扩散和液膜扩散是吸附进程的两个控制因素。Cai 等^[56]合成一种高岭土负载的双金属 Fe/Ni 纳米颗粒(K-Fe/Ni)用于同时脱除 Cu^{2+} 和硝酸盐,结果表明,使用 K-Fe/Ni 去除 Cu^{2+} 或硝酸盐是相互影响的。具体而言,在 200 mg/L 的 Cu^{2+} 存在下,硝酸盐的降解率为 42.5%,而当不存在 Cu^{2+} 时,硝酸盐仅还原了 26.9%。在不存在或存在硝酸盐的情况下,去除 Cu^{2+} 也获得了相似的结果。除此之外,将贵金属(如 Pd、Pt、Ir)和促进剂金属(如 Cu、Ag、In)作为不同的活性组分涂敷在粘土矿物上进行复合,还可以起到催化的作用^[57]。Yun 等^[58]将钯、铜和硅藻土进行结合,制备出了新型材料 Pd-Cu/硅藻土双金属粘土矿物,并且和零价铁联用进行硝酸盐的催化还原。在零价铁投加 5 g/L、钯/铜质量比 3:1、Pd-Cu/硅藻土投加 4 g/L、反应时间 2 h 的环境中,实现了 67% 的硝酸盐脱除率和 62% 的氮气选择性。

5.2 粘土矿物和壳聚糖复合

壳聚糖源自于甲壳素,通过去乙酰化处理而得来,存在着生物可降解、机械强度差、化学稳定性低、难以分离等局限性,将壳聚糖与粘土矿物进行复合可显著改良两者的缺陷,提高对污染区的去除性能^[59]。Kumar 等^[60]将壳聚糖包埋高岭土粘土结合成了壳聚糖和高岭土复合材料(CSKN),为提高 CSKN 复合材料的吸附能力和选择性,采用原位沉淀法以及水热法把氧化锆($\text{ZrO}(\text{OH})_2$)包覆于 CSKN 上得到 Zr@CSKN 复合

材料,并用于去除硝酸盐和磷酸盐。研究结果表明:Zr@CSKN 复合材料比单个原料表现出更强的去除能力,吸附硝酸盐和磷酸盐的最高容量达到了 34.62 mg/g 和 40.58 mg/g。

金属、壳聚糖和粘土矿物的共同复合,有时能进一步发挥三者的协同作用,强化对硝酸盐的脱除性能^[61]。Banu 等^[62]研究了铜包覆壳聚糖-高岭土(LCK)杂化复合材料的吸附性能和机理,并将其用于水中硝酸盐和磷酸盐的去除。LCK 杂化复合物具有极高的吸附能力和稳定性,其吸附机制遵循离子交换、络合和静电相互作用的机制,对硝酸盐和磷酸盐的吸附容量分别为 87.11 mg/g 和 106.48 mg/g。Cheng 等^[63]将壳聚糖用作交联剂以将铁、铝双金属颗粒负载到膨润土上,制备了 Fe-Al 双金属壳聚糖膨润土(Fe-Al 双金属@弯曲)复合物,用于在低温下有效去除废水及其副产物中的硝酸盐。该复合材料在 60 min 内,对浓度为 50 mg/L 的硝酸盐废水的去除效率约为 90%。证明了壳聚糖,膨润土和双金属具有优异的协同作用,这可以有效提高反应速率、pH 缓冲能力、减少二次污染和硝酸盐危害。

5.3 粘土矿物和磁性纳米粒子的复合

磁回收技术由于不产生絮凝剂和混凝剂等二次污染物,能够在最短时间内处理大规模的废水,是环境修复的替代技术之一。粘土矿物与铁的氧化物复合已经被证明能够强化原有的吸附能力。Dehestaniathar 等^[64]将 Fe_2O_3 和硅藻土进行了结合,考察了硝酸盐对于 Fe_2O_3 /硅藻土上的吸附情况。实验结果表明:控制 pH 位于 4.5,可以最大程度地脱除硝酸盐。对于整个吸附剂剂量,去除效率和接触时间表现成比例关系。此外,硝酸盐的吸附量同吸附剂浓度之间也存在着相类似的趋势。 Fe_2O_3 /硅藻土的最佳加入量是 5 g/L,对于初始硝酸盐含量位于 20、60 和 100 mg/L,100 min 后硝酸盐的去除量分别为 93%、85% 和 79%。

对于具有离子交换特性的粘土矿物,与磁性材料结合能够增强相互作用的静电力,最终导致吸附效能的增强。Khatamian 等^[65]选用了化学共沉淀和超声方法合成了纳米级的 Fe_3O_4 /膨润土吸附剂,然后把获得的纳米复合吸附剂用于脱除水和工业废水内的硝酸盐。控制 pH 位于 5、接触时间 90 min、吸附剂量 0.6 g、最初硝酸盐含量 30 mg/L 的环境中,使用获取的新型材料吸附剂展现出最佳的硝酸盐脱率(79%)。另外,对制药厂内工业排水实施了测试,以评估复合材料对 BOD 和 COD 的处理能力。结果表明,使用 2 g 的合成

样品,去除了工业废水中 84.88% 的 BOD 和 88.8% 的 COD。Karthikeyan 等^[66]使用高岭土和 Fe_3O_4 合成了一种新型且环保的壳聚糖包封的磁性高岭土磁珠(MK-壳聚糖珠),并考量了它吸附磷酸根和硝酸根离子的效能。具有多孔结构的 MK-壳聚糖珠,比表面积有 $2.12 \text{ m}^2/\text{g}$,能够运用络合、静电牵引以及离子交换来脱除两种污染物。MK-壳聚糖珠对磷酸盐和硝酸盐的脱除率达到了 92.05 mg/g 和 74.11 mg/g ,且具有高达 8 个连续循环的再生性能。

6 粘土矿物材料的毒性

尽管关于粘土矿物复合材料的研究很多,但只有少数研究涉及它们的毒性。当粘土矿物材料用于饮用水处理或环境治理时,对其毒性的评估是必要的。根据已有的文献,天然粘土矿物在日常环境中对生物的毒性几乎可以忽略,但当浓度过高时($>5 \text{ mg/mL}$)可以抑制原生动物的无性分裂。Wagner^[67]的研究发现未改性粘土矿物及其热分解产物的毒性,比有机改性粘土及其产物的毒性小。毒性主要由改性剂的官能团决定,在这些改性剂中毒性最强和毒性最低的分别是带有羟基和长烷基链的化合物,改性粘土矿物的热分解产物由于失去了官能团比初始材料的毒性小。

而当天然粘土矿物作为复合材料的基材时,往往可以减少其他复合材料成分的毒性作用。Kryuchkova 和 Fakhrullin^[68]研究了天然高岭土对于氧化石墨烯毒性的影响,结果表明:天然粘土矿物与氧化石墨烯的杂交,能够阻断氧化石墨烯纳米颗粒的反应中心,从而降低其化学活性,消除了氧化石墨烯对水介质中尾草履虫的毒性影响。Kansara 等^[69]研究了天然蒙脱石对 CuO 和 TiO_2 纳米颗粒毒性的影响,发现通过与蒙脱石结合,可以降低单个纳米颗粒对雷鱼的高毒性。

鉴于粘土矿物降低复合材料中单个成分毒性的能力,其具有制备低毒性和高生物相容性复合材料的潜力。在此基础上,毒性的大小主要取决于粘土矿物的浓度和改性剂的官能团。因此,需要对粘土复合材料的毒性进行进一步的研究,并对改性剂的选择和使用浓度进行更严格的控制。

7 结语和展望

粘土矿物储量高、获得简单、便宜,并且有着很好的吸附效果以及离子交换特性。正是因为这些独特的优势,致使其在脱除硝酸盐方面获得了广泛发展。虽然单独使用天然粘土矿物对于硝酸盐的脱除效果并不

理想,但是通过改性或与其他材料复合的方法能够将其的处理能力提高至可观水平。改性技术能够改良粘土矿物的表面性质,调整表面官能团的种类和数量,其中表面活性剂改性所取得的成效更优。复合技术能够拓宽粘土矿物的功能性,获取更多的操作性和性能提升,其中同双金属离子或壳聚糖复合是更好的办法。除此之外,粘土矿物还具有制备低毒性和高生物相容性复合材料的潜力,但需要对改性剂的选择和使用浓度进行严格的控制。

然而,当下对于粘土矿物的研究和应用依旧有着很大的发展空间,在未来可以围绕以下方面进一步展开:探究天然粘土矿物富集地对硝酸盐的缓释和去除作用。虽然天然粘土矿物的硝酸盐脱除效果有限,但对于自然界的富粘土地层而言,数量可观的天然粘土矿物依旧有不错的处理能力可被利用;开发和研制具有硝酸盐脱除选择性和高效性的粘土矿物材料。在目前的阶段,大多数研究集中于模拟废水的硝酸盐单污染物实验,而对于实际污水中离子竞争的研究较少。因此,通过研究新的改性或复合的方式来进一步优化粘土矿物的结构和组成,实现对硝酸盐的选择性是必要的;加大对粘土矿物毒性的研究,并对改性剂的选择和使用浓度进行更严格的控制;扩大实验规模,逐步推动相关技术的工程应用。目前,对于粘土矿物材料用于硝酸盐去除的研究几乎都处于实验室小试阶段,缺乏相关工程应用资料和经验,未来在研究过程中扩大实验设计、运行规模,加入真实污染水样和实地试验也十分重要。

参考文献(References):

- [1] BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 493—504.
- [2] CEBALLOS-ESCALERA A, POUS N, BALAGUER M D, et al. Electrochemical water softening as pretreatment for nitrate electro bioremediation[J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 150433.
- [3] SANCHIS I, DIAZ E, PIZARRO A H, et al. Effect of water composition on catalytic reduction of nitrate[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 255: 117766.
- [4] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-a review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (10): 3965—3974.
- [5] ARIF M, LIU G J, YOUSAF B, et al. Synthesis,

- characteristics and mechanistic insight into the clays and clay minerals-biochar surface interactions for contaminants removal: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127548.
- [6] REGNI L, BARTUCCA M L, PANNACCI E, et al. Phytodepuration of nitrate contaminated water using four different tree species[J]. *Plants-Basel*, 2021, 10(3): 515.
- [7] STJEPANOVIC M, VELIC N, HABUDA-STANIC M. Modified grape seeds: a promising alternative for nitrate removal from water[J]. *Materials*, 2021, 14(17): 4791.
- [8] ELAZHAR F, EL FILALI N, ZEGGAR H, et al. Nitrate removal from Moroccan brackish water by nanofiltration: configuration modes and energetic assessment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021, 240: 89—96.
- [9] KUNTARI K. Kinetic and isotherm studies of nitrate adsorption in salt water using modified zeolite[J]. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2021, 16(2): 286—292.
- [10] MOLOANTOA K M, KHETSHA Z P, VAN HEERDEN E, et al. Nitrate water contamination from industrial activities and complete denitrification as a remediation option [J]. *Water*, 2022, 14(5): 799.
- [11] VELUSAMY K, PERIYASAMY S, KUMAR P S, et al. Advanced techniques to remove phosphates and nitrates from waters: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3165—3180.
- [12] HILBRANDT I, SHEMER H, RUHL A S, et al. Comparing fine particulate iron hydroxide adsorbents for the removal of phosphate in a hybrid adsorption/ultrafiltration system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 23—28.
- [13] MAHAQI A, MEHIQI M, MOHEGHY M A, et al. Nitrate pollution in Kabul water supplies, afghanistan; sources and chemical reactions: a review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(7): 6925—6934.
- [14] KILPIMAA S, RUNTTI H, KANGAS T, et al. Removal of phosphate and nitrate over a modified carbon residue from biomass gasification [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2014, 92(10): 1923—1933.
- [15] LYON S R, MURRY M A, AHMADZADEH H, et al. Nitrate and nitrite removal from wastewater using algae[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2015, 4(4): 426—440.
- [16] RAJMOHAN K S, GOPINATH M, CHETTY R. Review on challenges and opportunities in the removal of nitrate from wastewater using electrochemical method[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2016, 37(6): 1519—1528.
- [17] BISWAS S, FATEMA J, DEBNATH T, et al. Chitosan-clay composites for wastewater treatment: a state-of-the-art review[J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(5): 1055—1085.
- [18] DONN M J, MENZIES N W. Simulated rainwater effects on anion exchange capacity and nitrate retention in ferrosols[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2005, 43(1): 33—42.
- [19] SHABTAI I A, LYNCH L M, MISHAEL Y G. Designing clay-polymer nanocomposite sorbents for water treatment: a review and meta-analysis of the past decade [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116571.
- [20] BARAKAN S, AGHAZADEH V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(3): 2572—2599.
- [21] 沈兆坪, 甘维. 高岭土尾矿对铬(VI)离子的吸附行为研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2493—2496.
- SHEN Zhao-ping, GAN Wei. Adsorption behavior of the kaolin tailings for chromium(VI)[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(10): 2493—2496.
- [22] MOHSENIPOUR M, SHAHID S, EBRAHIMI K, et al. Simulation of nitrate transport and fate in groundwater in presence of kaolin[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 74(1): 67—76.
- [23] MOHSENIPOUR M, SHAHID S, EBRAHIMI K. Nitrate adsorption on clay kaolin: batch tests[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 397069.
- [24] LEINSTER P, PERRY R, YOUNG R J. Ethylene dibromide in urban air [J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12(12): 2383—2387.
- [25] LIU D B, LI Y, XIAO H F, et al. Attapulgite clay and its application in radionuclide treatment: a review[J]. *Science of Advanced Materials*, 2018, 10(11): 1529—1542.
- [26] LIU J, ZHANG J, XING L, et al. Magnetic Fe₃O₄/attapulgite hybrids for Cd(II) adsorption: performance, mechanism and recovery [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125237—125237.
- [27] DONG L, LIN L, LI Q Y, et al. Enhanced nitrate-nitrogen removal by modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron treating simulated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 213: 151—158.
- [28] 黄健花. 凹凸棒土的有机改性及其应用[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- HUANG Jian-hua. Organo-odification of palygorskite and its application[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [29] PARK C W, KIM T, YANG H M, et al. Active and selective

- removal of Cs from contaminated water by self-propelled magnetic illite microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126226.
- [30] FAUZIAH C A, AL-YASERI A Z, BELOBORODOV R, et al. Carbon dioxide/brine, nitrogen/brine, and oil/brine wettability of montmorillonite, illite, and kaolinite at elevated pressure and temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(1): 441—448.
- [31] ZHAO L, DONG H, EDELMANN R E, et al. Coupling of Fe (II) oxidation in illite with nitrate reduction and its role in clay mineral transformation[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2017, 200: 353—366.
- [32] WANG Z H, LIAO L N, HURSTHOUSE A, et al. Sepiolite-based adsorbents for the removal of potentially toxic elements from water: a strategic review for the case of environmental contamination in Hunan, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15 (8): 1653.
- [33] 孟雪芬, 冯辉霞, 张斌, 等. 海泡石的改性方法及其应用研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(9): 2319—2323.
- MENG Xue-fen, FENG Hui-xia, ZHANG Bin, et al. Progress in modification method and application of sepiolite [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(9): 2319—2323.
- [34] OZTURK N, BEKTAS T E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1-2): 155—162.
- [35] 张琦. 海泡石吸附性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2002.
- ZHANG Qi. Study on adsorption characteristic of sepiolite[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2002.
- [36] ALEXANDER J A, ZAINI M A A, SURAJUDEEN A, et al. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents-a review[J]. *Particulate Science and Technology*, 2019, 37(5): 534—545.
- [37] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 改性茶叶渣/膨润土复合材料对饮水中硝酸盐的吸附性能[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 171—173.
- ZHANG Qing-le, DONG Jian, ZHANG Li-qing, et al. Adsorption characteristics of nitrate onto modified tea residue/bentonite composite in aqueous solution [J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(1): 171—173.
- [38] CHOUIKHI N, ANTONIO CECILIA J, VILARRASA-GARCIA E, et al. CO₂ adsorption of materials synthesized from clay minerals: a review[J]. *Minerals*, 2019, 9(9): 514.
- [39] LAZARATOU C V, VAYENAS D V, PAPOULIS D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: a review[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 185: 105377.
- [40] LEI Z, CAGNETTA G, LI X, et al. Enhanced adsorption of potassium nitrate with potassium cation on H₃PO₄ modified kaolinite and nitrate anion into Mg-Al layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 154: 10—16.
- [41] XI Y, MALLAVARAPU M, NAIDU R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(1-2): 92—96.
- [42] OZCAN A, SAHIN M, OZCAN A S. Adsorption of nitrate ions onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2005, 23(4): 323—333.
- [43] MENA-DURAN C J, KOU M R S, LOPEZ T, et al. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(13): 5762—5766.
- [44] TORRES-LUNA J A, CARRIAZO J G. Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay[J]. *Solid State Sciences*, 2019, 88: 29—35.
- [45] 张素芳, 蒋白懿, 李亚峰. 膨润土的改性对水中氨氮和磷的去除效果研究 [J]. *辽宁化工*, 2011, 40(11): 1115—1117.
- ZHANG Su-fang, JIANG Bai-yi, LI Ya-feng. Odorless and efficient synthesis of β -keto sulfides [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2011, 40(11): 1115—1117.
- [46] LEI Z W, CAGNETTA G, LI X W, et al. Enhanced adsorption of potassium nitrate with potassium cation on H₃PO₄ modified kaolinite and nitrate anion into Mg-Al layered double hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 154: 10—16.
- [47] 韩方, 刘卫东, 从苏男, 等. 降低表面活性剂吸附的研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2568—2572.
- HAN Fang, LIU Wei-dong, CONG Su-nan, et al. Research progress on reducing surfactant adsorption[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(10): 2568—2572.
- [48] LUO W, HUANG Q, ZENG P, et al. Gemini surfactant-modified montmorillonite with tetrachloroferrate (FeCl₄) as a counterion simultaneously sequesters nitrate and phosphate from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124829.
- [49] DUARTE I J M, SOARES A J R, CARVALHO J R, et al. Evaluation of nitrate adsorption from aqueous medium using modified montmorillonites[J]. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 2019, 24(1): 21—31.

- [50] GATTI M N, FERNANDEZ L G, SANCHEZ M P, et al. Aminopropyltrimethoxysilane- and aminopropyltrimethoxysilane-silver-modified montmorillonite for the removal of nitrate ions[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(20): 2658—2668.
- [51] LUO W H, HUANG Q D, ZHANG X M, et al. Lanthanum/Gemini surfactant-modified montmorillonite for simultaneous removal of phosphate and nitrate from aqueous solution[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101036.
- [52] WU D L, SUN Y, WANG L L, et al. Modification of NaY zeolite by lanthanum and hexadecyl trimethyl ammonium bromide and its removal performance for nitrate [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(7): 987—996.
- [53] 李懋锋. 金属基吸附剂除硝酸盐氮研究进展[J]. *供水技术*, 2021, 15(1): 25—28.
- LI Mao-feng. Research progress on nitrate nitrogen removal by metal-based adsorbents[J]. *Water Technology*, 2021, 15(1): 25—28.
- [54] OMOROGIE M O, AGUNBIAD E F O, ALFRED M O, et al. The sequestrant capture of fluoride, nitrate and phosphate by metal-doped and surfactant-modified hybrid clay materials[J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(2): 409—417.
- [55] JIA L P, JIANG B H, HUANG F, et al. Adsorption and mechanism of nitrate from groundwater onto Si-Al porous clay mineral material as ceramic waste: characterization, kinetics, and adsorption isotherms[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 202: 251—263.
- [56] CAI X, GAO Y, SUN Q, et al. Removal of co-contaminants Cu (II) and nitrate from aqueous solution using kaolin-Fe/Ni nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 19—26.
- [57] SOARES O S G P, ORFAO J J M, PEREIRA M F R. Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports[J]. *Desalination*, 2011, 279(1-3): 367—374.
- [58] YUN Y, LI Z, CHEN Y-H, et al. Elimination of nitrate in secondary effluent of wastewater treatment plants by Fe-0 and Pd-Cu/diatomite[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, 8(1): 29—37.
- [59] WANG J, LI Y, PAN D W, et al. Self-assembly of silver nanoparticles on chitosan/polyvinylpyrrolidone modified micro-needle electrode for amperometric detection of nitrate in seawater[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164: 105965.
- [60] KUMAR I A, VISWANATHAN N. Hydrothermal fabrication of zirconium oxyhydroxide capped chitosan/kaolin framework for highly selective nitrate and phosphate retention[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43): 14470—14481.
- [61] NAGARAJ A, PILLAY K, KUMAR S K, et al. Dicarboxylic acid cross-linked metal ion decorated bentonite clay and chitosan for fluoride removal studies[J]. *Rsc Advances*, 2020, 10(28): 16791—16803.
- [62] BANU H A T, KARTHIKEYAN P, VIGNESHWARAN S, et al. Adsorptive performance of lanthanum encapsulated biopolymer chitosan-kaolin clay hybrid composite for the recovery of nitrate and phosphate from water[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 188—197.
- [63] CHENG H M, ZHU Q, WANG A W, et al. Composite of chitosan and bentonite cladding Fe-Al bimetal: effective removal of nitrate and by-products from waste water[J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109336.
- [64] DEHESTANIATHAR S, AMINI S, MALEKI A, et al. Adsorption of nitrate using diatomite-supported ferric oxide nanoparticles: determination of optimum condition, kinetics, and adsorption isotherms[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 65: 418—427.
- [65] KHATAMIAN M, DIVBAND B, SHAHI R. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe_3O_4 /bentonite nanocomposite: performance for nitrate, BOD and COD water treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31: 100870.
- [66] KARTHIKEYAN P, MEENAKSHI S. Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 750—759.
- [67] WAGNER A. Toxicity evaluations of nanoclays and an associated nanocomposite throughout their life cycle[D]. West Virginia: Statler College of Engineering and Mineral Resources, 2018.
- [68] KRYUCHKOVA M, FAKHRULLIN R. Kaolin alleviates graphene oxide toxicity[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(5): 295—300.
- [69] KANSARA K, KUMAR A, KARAKOTI A S. Combination of humic acid and clay reduce the ecotoxic effect of TiO_2 NPs: a combined physico-chemical and genetic study using zebrafish embryo[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134133.