

膨润土负载壳聚糖对水中 Cu(II) 的吸附特性研究*

李玉洁, 李雨佳, 李红芬, 柯俊峰, 何晓曼*, 李柏林

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:通过水热振荡法制备了膨润土-壳聚糖复合吸附剂,并对废水中铜(Cu(II))进行吸附。通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对复合吸附剂进行了表征。研究表明,膨润土-壳聚糖复合吸附剂对铜的吸附性能优于单一膨润土。与膨润土相比,膨润土-壳聚糖复合吸附剂的形状不规则,表面粗糙疏松。在Cu(II)初始浓度为50 mg/L、pH值为7、吸附温度为30 ℃、接触时间为15 min的条件下,膨润土-壳聚糖复合吸附剂对Cu(II)的去除效率可达95%以上,吸附量可达到20.12 mg/g。此外,Langmuir和Freundlich模型都能很好地拟合Cu(II)在两种吸附剂上的等温吸附。膨润土壳聚糖复合吸附剂对Cu(II)的吸附过程符合准二级动力学方程。

关键词:吸附机理;膨润土;动力学;黏土;铜离子;废水处理

中图分类号:TD985 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)01-0084-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.017

Adsorptive Property of Cu (II) Using Bentonite - chitosan

LI Yujie, LI Yujia, LI Hongfen, KE Junfeng, HE Xiaoman*, LI Bolin

(Wuhan University of Technology, School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan 430070, China)

Abstract: The removal of copper (Cu (II)) from wastewater by composite adsorbent bentonite - chitosan was studied. Characterization of the adsorbent was performed by fourier transform infrared spectroscopy (FT - IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of contact time, chitosan fraction, adsorption temperature and pH were investigated. Results showed that composite adsorbent had a better adsorption capacity than that of bentonite. Compared with bentonite, the shape of bentonite - chitosan was irregular, and its surface was rough and loose. The adsorption amount of Cu (II) could reach the maximum of 20.12 mg/g on the conditions of initial concentration of Cu (II) 50 mg/L, pH 7.0, adsorption temperature 30 ℃, and contact time 15 min. Furthermore, both Langmuir and Freundlich isotherm models could well fit the isothermal adsorption of Cu (II) on the two adsorbents. The adsorption process of Cu (II) on bentonite - chitosan conformed to the pseudo - second - order kinetic equation.

Key words: adsorption mechanism; bentonite; kinetics; clay minerals; copper iron; wastewater treatment

* 收稿日期:2018-08-05

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(2018IVB050);大学生创新创业训练计划(20181049708009)

作者简介:李玉洁(1994-),女,硕士研究生,主要从事机械力化学与水处理研究。

通信作者:何晓曼(1984-),女,讲师,主要从事有机污染土壤修复和环境功能材料的开发研究。

随着我国工业化、城市化的日益发展,矿山开发造成了大片植被和土地被严重破坏,而且对周边土壤造成严重的重金属污染。其中,铜的大量排放给环境带来了巨大的压力^[1,2],它在水中一般以离子或离子化合物形态存在^[3],当其浓度达到 0.01 mol/L 时会对水体的自净有明显的抑制作用,无法通过自然降解消除^[4]。目前,含铜废水的处理方法主要包括化学法^[5]、离子交换法^[6]和吸附法^[7,8]等。吸附法由于其具有的简单廉价、脱附时释放率低、无二次污染等优异性受到广泛的关注^[9]。膨润土作为一种应用较广泛的吸附剂^[10],具有比表面积大^[11]、分散性好等诸多优点^[12-13],但是单一的膨润土吸附剂吸附容量较低^[14],在实际应用中不能满足处理废水要求,所以一般通过改性提高其吸附性能。壳聚糖(Chitosan)是一种易降解的天然多糖^[15],其分子结构中含有大量的具有优良吸附性能的羟基和氨基基团,重金属可以与之通过形成配位键结合形成螯合物,从而达到污水处理的效果^[16]。为了提升膨润土的吸附能力,增强壳聚糖的耐酸性和稳定性,扬长避短,改善膨润土和壳聚糖单一吸附 Cu(II)时的不足,充分发挥复合吸附剂的优良特性^[17,18]。本试验通过对单一的天然吸附剂进行复合改性制得复合吸附剂用于吸附水中 Cu(II)的试验研究,期望得到廉价高效的复合吸附剂和最佳的吸附条件,为实际重金属废水的处置处理提供参考。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:不锈钢电热板、数显恒温水浴锅、恒温振荡器、台式低速自动平衡离心机、PHS-3C 型酸度计、JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)、ZEEnit700P 型火焰-石墨炉原子吸收光谱仪、三头研磨机、*/NEXUS 智能型红外光谱仪、VIC-212 电子天平。

试剂:试验所用膨润土属钙基膨润土,其化学组成为:SiO₂ 67.26% (质量分数,下同)、Al₂O₃ 16.30%、Fe₂O₃ 3.16%、K₂O 2.61%、CaO 1.54%、MgO 1.57%、Na₂O 0.86%、烧失量 6.70%。试验所用的硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)均为分析纯。试验用水均为去离子水。

1.2 膨润土-壳聚糖复合吸附剂的制备

分别在 50 mL、4% 的醋酸溶液中加入壳聚糖配

制成壳聚糖溶液,待壳聚糖在水中全部溶解后,加入 6 g 膨润土,充分摇匀后放入恒温振荡器中在一定温度下振荡反应 4 h,静置后除去上清液并反复进行抽滤清洗上清液至中性。将沉淀在 100 °C 烘干,冷却后密封干燥保存。

1.3 吸附试验

将加入膨润土-壳聚糖复合吸附剂加入铜溶液中,在一定的振荡速率下进行反应。吸附完成后静置,取上清液以 2 000 r/min 在台式低速自动平衡离心机中离心处理使其固液分离,在 ZEEnit700P 型火焰-石墨炉原子吸收光谱仪中用原子吸收分光光度法测定其吸光度,利用重金属离子浓度与吸光度的线性方程,求出上清液中重金属离子浓度。沉淀阴干后测试 SEM 和 FTIR。铜离子去除率按如式(1)计算:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

吸附剂对重金属离子的吸附容量 q 按如下公式计算:

$$q = (C_0 - C_1) / m \quad (2)$$

式中: η 为吸附剂对铜离子的去除效率; C_1 为吸附后铜离子浓度,mg/L; C_0 为吸附前铜离子浓度,mg/L; m 为膨润土用量,g/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附效果的影响

分别将 0.5 g 的膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土加入到 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 溶液中,在 $T = 30$ °C、pH = 7 条件下进行吸附,反应时间分别为 2、5、10、15、30、60 min。观察吸附时间对吸附效果的影响。结果如图 1 所示。

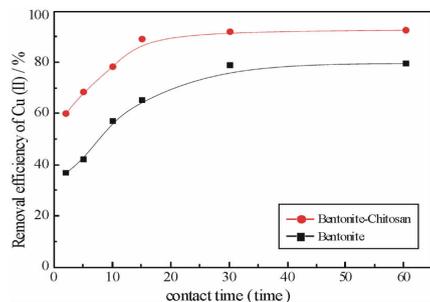


图 1 吸附时间对吸附效率的影响

Fig. 1 Effect of contact time on adsorption efficiency

由图 1 可知,膨润土-壳聚糖复合吸附剂和单一膨润土对 Cu(II) 的去除效率均随吸附时间的增

加而上升,且膨润土-壳聚糖复合吸附剂的吸附效率明显高于单一膨润土。复合吸附剂一方面具备膨润土的吸附性,另一方面也充分利用了壳聚糖对铜的去除效果。反应在 2~15 min 时吸附效率快速增加,吸附剂表面存在大量吸附位点。15 min 后吸附过程趋于平缓,逐渐达到饱和状态。相对于单一膨润土而言,膨润土-壳聚糖复合吸附剂在反应进行 5 min 时,吸附效率便达到 70%,是同一时间单一膨润土对铜的吸附效率的 2 倍左右。反应进行到第 15 min 膨润土-壳聚糖复合吸附剂便达到吸附平衡,而单一膨润土对铜的吸附反应 30 min 后才趋于平衡。

2.2 壳聚糖与膨润土质量比对吸附效果的影响

改变壳聚糖与膨润土的质量比分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12,取 0.5 g 复合吸附剂加入 50 mL、浓度为 50 mg/L、pH = 7 的 Cu(II) 溶液中,在 30 °C 振荡 15 min,吸附剂对 Cu(II) 的吸附情况见图 2。

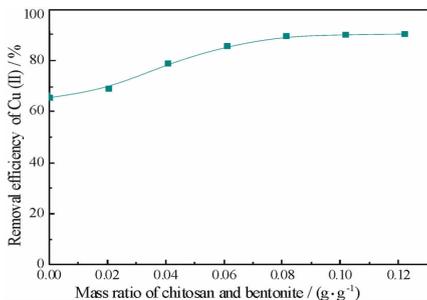


图2 壳聚糖与膨润土质量比对吸附效果的影响
Fig. 2 Effect of mass ratio of chitosan and bentonite on adsorption efficiency

由图 2 可见,复合吸附剂对 Cu(II) 的去除率随着壳聚糖与膨润土质量比的增加而增加,说明壳聚糖对 Cu(II) 的吸附中起着促进的作用。质量比大于 0.08 后,增幅已明显趋缓。从实际应用的角度讲,在吸附效率达到要求并且吸附剂用量最少为最佳,因此选用壳聚糖与膨润土质量比为 0.08 吸附剂进行后续试验研究。

2.3 pH 值对吸附效果的影响

分别将 0.5 g 的膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土加入到 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 溶液中,在 T = 30 °C、t = 15 min 条件下进行吸

附,pH 分别为 1、3、5、7、9、11。观察 pH 对 Cu(II) 吸附效率的影响。结果如图 3 所示。

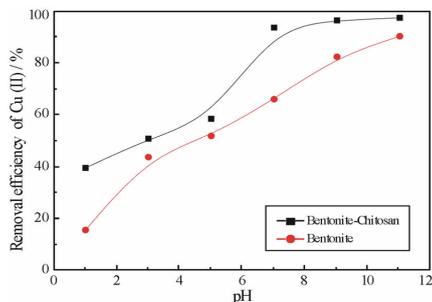


图3 pH 值对吸附效果的影响
Fig. 3 Effect of pH on adsorption efficiency

由图 3 知,膨润土-壳聚糖复合吸附剂和单一膨润土对 Cu(II) 的吸附效率随着 pH 的增加而逐渐增加。主要因素是水样的 pH 影响了吸附剂表面电荷的特性以及吸附质的电离度和形态^[19]。当 pH 较低时,占据主导地位的 H⁺ 与 Cu(II) 存在竞争吸附,大量 H⁺ 的存在导致吸附剂表面上的吸附位点减少,同时也会使吸附质容易电离进入溶液,所以在 pH 较低时吸附 Cu(II) 的量相对较少^[20];随着 pH 值升高,溶液中的 OH⁻ 与铜离子结合,形成 Cu(OH)₂ 沉淀,pH 大于 7 后,更高的去除率是吸附效果和形成沉淀的共同作用。另外,膨润土-壳聚糖复合吸附剂在中性溶液中表面游离氨基数量会显著增多,对金属离子的络合量会明显增大^[21]。因此膨润土-壳聚糖复合吸附剂和单一膨润土在中性至碱性条件下对 Cu(II) 的吸附效率均较高,且膨润土-壳聚糖复合吸附剂效果更明显。

2.4 温度对吸附效果的影响

分别将 0.5 g 的膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土加入到 50 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Cu(II) 溶液中,在 pH = 7、t = 15 min 条件下进行吸附,改变温度为 10、20、30、40、50、60 °C,考察温度对 Cu(II) 吸附的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着温度的升高,膨润土-壳聚糖复合吸附剂对 Cu(II) 的去除率逐渐增加。这是因为随着温度的升高,分子的无规则运动更加剧烈,这有利于吸附位点与 Cu(II) 的充分接触,使吸附剂上的吸附位点能被充分利用,从而改善吸附效果。当温度为 60 °C 时,膨润土-壳聚糖复合吸附剂对 Cu(II) 的吸附效率达到 95.4%。

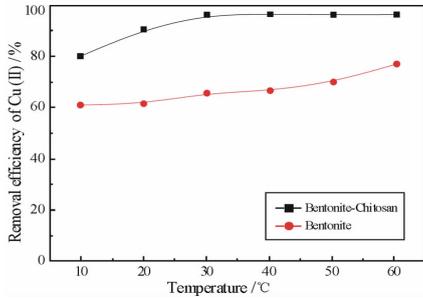


图 4 温度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption efficiency

2.5 吸附等温线

将 0.5 g 的膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂和膨润土加入到 50 mL 质量浓度分别为 10、30、50、70、100、150 mg/L 的 Cu(II) 溶液中,在 pH = 7、t = 15 min、T = 30 °C 条件下进行吸附,试验结果如图 5 所示。

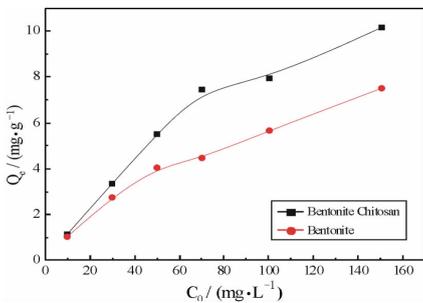


图 5 Cu(II) 初始浓度对吸附容量的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of Cu(II) on adsorption capacity

随着初始铜离子浓度的增加,膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂对 Cu(II) 的吸附量逐渐也逐渐上升。当初始 Cu(II) 浓度从 10 mg/L 增至 150 mg/L,膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂对 Cu(II) 的吸附量由 1.13 mg/g 增至 10.02 mg/g,相应的吸附效率则从 90.1% 降至 70.6%。当初始浓度增加,离子浓度差增大促进交换反应的动力增大,从而使得未经利用的吸附位点得到有效利用^[22]。

用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合单一膨润土和膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂对铜的等温吸附过程。其吸附等温式分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_a} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (4)$$

式中: C_e 为平衡时溶液中铜的浓度 mg/L; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和饱和吸附量 mg/g; K_a 和 K_F 分

别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数; n 为常数,表示吸附强度。

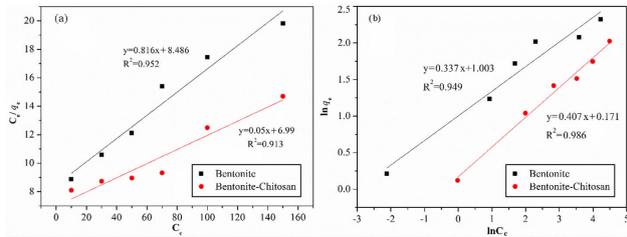


图 6 Langmuir (a)、Freundlich (b) 等温式对吸附曲线的线性拟合

Fig. 6 Linear fitting of Langmuir (a)、Freundlich (b) isotherm on adsorption curve

由图 6 可知,Langmuir 和 Freundlich 两种等温模型都能较好的描述膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 的等温吸附过程。由 Langmuir 方程拟合发现,膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂和单一膨润土对 Cu(II) 吸附拟合相关性系数都比较高,达到了 0.949 和 0.986,饱和吸附量分别 20.12 和 12.25 mg/g。Langmuir 常数为正值,可以说明吸附反应在该温度下是自发进行的^[58]。 n 代表了 Freundlich 方程中等温线的变化趋势。一般地,当 $1/n$ 数值在 0.1 ~ 0.5 之间时,吸附反应是很容易发生的; $1/n > 2$ 则表示吸附较难继续进行。由 Freundlich 方程拟合特征值可知,膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 的吸附反应是易于进行的。

表 1 等温线性拟合特征值

吸附剂类型	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m / (mg \cdot g^{-1})$	k_a	R^2	K_F	$1/n$	R^2
膨润土	12.25	0.001	0.949	1.186 7	0.406 7	0.952
膨润土 - 壳聚糖复合吸附剂	20.12	0.007	0.986	0.141	0.336 7	0.913

2.6 吸附动力学分析

本研究采用以下 4 个吸附动力学方程对试验数据进行拟合分析:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t / 2.303 \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = c_1 + K_3 \ln t \quad (7)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为吸附时间为 t 时、吸附平衡时的吸附量,mg/g; K_1 、 K_2 分别为准一级和准二级吸附速率常数; K_3 为 Elovich 吸附速率常数; c_1 、 c_2 为常数。

表 2 吸附动力学参数
Table 2 Adsorption kinetics parameters

吸附剂类型	准一级动力学方程		准二级动力学方程			Elovich 方程		
	K_1	R^2	K_2	q_e	R^2	K_3	c_1	R^2
膨润土	0.097 9	0.933 8	0.048 2	5.35	0.997 3	0.878 5	1.633	0.948
膨润土-壳聚糖复合吸附剂	0.032 5	0.710 3	0.113 5	9.96	0.999 5	0.648	3.429 5	0.916 7

通过表 2 可知,准一级动力学方程适合用来描述单一膨润土的吸附行为,说明其对铜离子的吸附过程比较单一;对膨润土-壳聚糖复合吸附剂的吸附行为准二级动力学方程拟合度更好,说明壳聚糖的化学键作用在吸附过程中起到了一定的作用,说明该过程存在物理吸附和化学吸附两种吸附机制。通过准一级和准二级动力学方程推算出膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 的理论平衡吸附量分别为 9.96、5.35 mg/g。Elovich 方程适用于活化能变化较大的反应过程,如果试验数据具有较好的拟合性,则反应过程为非均相扩散过程,Elovich 方程对膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土吸附 Cu(II) 拟合的线性系数 $R^2 = 0.916$ 和 0.948 ,说明膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土吸附 Cu(II) 的过程为非均相吸附。

2.7 膨润土-壳聚糖复合吸附剂表征分析

(1)SEM 分析:由图 7(a)和图 7(b)的比较发现,膨润土负载壳聚糖后,吸附剂表面形态较改性前发生了明显的变化,其表面变得褶皱不平,其层状结构更明显且疏松。包覆在膨润土表面的壳聚糖含有数量可观的 $-NH_2$ 能与重金属离子螯合,从而显著增强吸附剂对重金属离子的吸附性能。

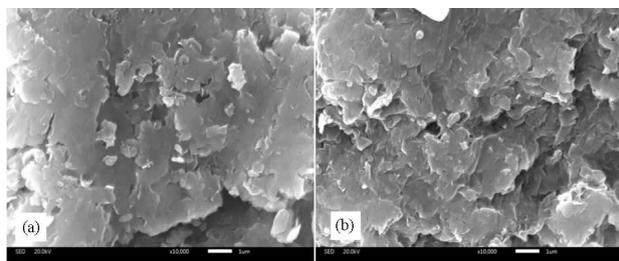


图 7 膨润土(a)、膨润土-壳聚糖复合吸附剂(b)电镜扫描图
Fig. 7 SEM of bentonite (a) and chitosan-bentonite composite adsorbent (b)

(2)FTIR 分析:制备膨润土-壳聚糖复合吸附剂时,壳聚糖的负载量很小,负载前后出峰位置基本没有变化,只能从基团峰的强弱角度分析。一般来说 $3\ 620 \sim 3\ 600\ cm^{-1}$ 之间存在着蒙脱石结构内部

O-H 羟基伸缩振动峰, $1\ 637\ cm^{-1}$ 处是层间水分子 O-H 弯曲振动峰, $1\ 035\ cm^{-1}$ 处是 Si-O-Si 伸缩振动峰, $784 \sim 450\ cm^{-1}$ 附近的峰为膨润土 Si-O 四面体和 Al-O 八面体骨架振动的峰带图谱。 $3\ 620\ cm^{-1}$ 处吸收峰峰面积变大,说明蒙脱石层间结构中 -OH 基团增多。

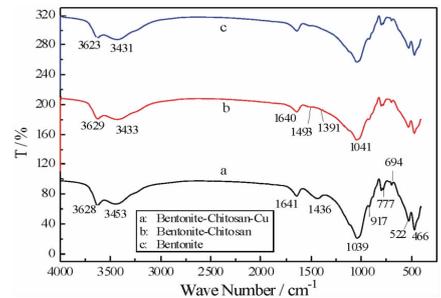


图 8 膨润土负载壳聚糖吸附 Cu(II) (a)、膨润土负载壳聚糖(b)、膨润土(c)红外图谱

Fig. 8 FTIR spectra of bentonite-chitosan-Cu (a), bentonite-chitosan (b), bentonite (c)

3 结论

(1)膨润土-壳聚糖复合吸附剂与单一的膨润土相比对 Cu(II) 的去除率有了明显的改善;当壳聚糖与膨润土质量比为 0.08、投加量为 10 g/L、pH = 7、反应温度为 30 ℃、吸附时间为 30 min 时,膨润土-壳聚糖复合吸附剂对 Cu(II) 的去除率高达 92.1%,吸附量可达到 10.2 mg/g。

(2)Lanmiur 和 Freundlich 两种等温模型都能较好的描述膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 的等温吸附过程。由 Langmiur 方程拟合发现,膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 吸附拟合相关性系数都比较高,达到了 0.93 和 0.97,饱和吸附量分别为 20.12、12.25 mg/g。由 Freundlich 方程拟合特征值可知,膨润土-壳聚糖复合吸附剂和膨润土对 Cu(II) 的吸附反应是自发且容易发生的。

参考文献:

[1] 刘磊,吕良,马瑛,等.含铜钼精矿超导磁分离试验研究

- [J]. 矿产保护与利用,2017(1):55-58.
- [2] 魏俊杰,张妍,曹柳青,等.冀中某铜矿废弃地土壤及优势植物重金属特征评价[J].矿产保护与利用,2017(1):90-97.
- [3] Wang X S, Miao H H, He W, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions on wheat-residue derived black carbon[J]. Journal of chemical & engineering data, 2011, 56(3):444-449.
- [4] Hu H, Li X, Huang P, et al. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate [J]. Journal of environmental management, 2017, 203:1-7.
- [5] 刘琪,刘泽航.含氰含铜电镀废水处理工程实例研究[J].环境科学与管理,2017(6):110-112.
- [6] 税永红,高晓凤.离子交换法处理含铜废水的研究进展[J].成都纺织高等专科学校学报,2016(4):220-225.
- [7] 周利民,刘峙嵘,黄群武.用粉煤灰吸附废水中的金属离子[J].化工环保,2006(6):506-509.
- [8] 林少华,周婷婷,李佳.凹凸棒土颗粒吸附剂制备优化及对铅、铜吸附研究[J].科学技术与工程,2016(20):301-305.
- [9] 杨敏,柯俊锋,何晓曼,等.氢氧化钠改性沸石对水中Cu²⁺的吸附特性研究[J].环境污染与防治,2017(3):314-318.
- [10] Tang X, Meng X, Shi L. Desulfurization of model gasoline on modified bentonite[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(12):7527-7533.
- [11] 马友华.膨润土在土壤改良和肥料生产上的研究和应用[J].矿产保护与利用,1996(1):26-29.
- [12] Futralan C M, Kan C, Dalida M L, et al. Comparative and competitive adsorption of copper, lead and nickel using chitosan immobilized on bentonite[J]. Carbohydrate polymers, 2011, 83(2):528-536.
- [13] 朱一民,王忠安,苏秀娟,等.钙基膨润土对水相中铜离子的吸附[J].东北大学学报,2006(1):99-102.
- [14] Radheshyam R. Pawar A L B H C. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: batch and column studies [J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016, 34:213-223.
- [15] Liu J, Li P, Chen L, et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic modified chitosan-coated mesh for oil/water separation[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307:171-176.
- [16] 陈亮,陈东辉,李步祥.壳聚糖吸附处理废水的研究进展[J].四川环境,2001,20(3):19-23.
- [17] Futralan C M, Kan C, Dalida M L, et al. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite [J]. Carbohydrate polymers, 2011, 83(2):697-704.
- [18] 杨莹琴,陈慧娟.羧甲基壳聚糖插层膨润土的研制及其对Cu²⁺的吸附[J].非金属矿,2009(1):81-83.
- [19] Sreedharan V, Sivapullaiah P V. Effect of organic modification on adsorption behaviour of bentonite [J]. Indian geotechnical journal, 2012, 42(3):161-168.
- [20] Zhu J, Zhang P, Yuan S, et al. Production of hydroxyl radicals from oxygenation of simulated AMD due to CaCO₃-induced pH increase[J]. Water research, 2017, 111:118-126.
- [21] Cybelle Morales Futralan W T S L, Maria Lourdes Dalida, Meng Weiwan. Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system [J]. Sustainable environment research, 2012, 22(6):345-355.
- [22] Dalida M L P, Mariano A F V, Futralan C M, et al. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads[J]. Desalination, 2011, 275(1-3):154-159.

引用格式:李玉洁,李雨佳,李红芬,等.膨润土负载壳聚糖对水中Cu(II)的吸附特性研究[J].矿产保护与利用,2019,39(1):84-89.

LI Yujie, LI Yujia, LI Hongfen, et al. Adsorptive property of Cu(II) using bentonite-chitosan[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):84-89.