

三种膨胀方式对蛭石结构及Pb吸附的影响

杨明玉, 甘玲慧, 赵玉婷, 张门林, 余林, 赵东铭, 何沁灿, 陈韵竹*

西昌学院资源与环境学院, 四川 西昌

收稿日期: 2023年7月2日; 录用日期: 2023年8月1日; 发布日期: 2023年8月11日

摘要

本论文以蛭石作为主要原料, 进行高温、微波辐射、双氧水浸泡三种处理方式使蛭石膨胀, 通过X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱法(FTIR)、扫描电镜(SEM)对膨胀蛭石物相结构及表面官能团进行表征, 探索三种膨胀方式对蛭石结构造成的影响, 并对膨胀蛭石进行Pb(II)吸附实验。结果表明: 高温处理会破坏蛭石晶体结构, 微波辐射使蛭石-OH消失。原样及三种样品对Pb(II)的吸附量分别为25.26 mg/g、30.81 mg/g、31.69 mg/g、35.64 mg/g, 吸附效果均优于原样, 其中双氧水浸泡为最优方法其次为微波辐射、高温。

关键词

蛭石, 铅吸附, 膨胀

Effect of Three Expansion Modes on Vermiculite Structure and Pb Adsorption

Mingyu Yang, Linghui Gan, Yuting Zhao, Menlin Zhang, Lin Yu, Dongming Zhao, Qincan He, Yunzhu Chen*

School of Resources and Environment, Xichang University, Xichang Sichuan

Received: Jul. 2nd, 2023; accepted: Aug. 1st, 2023; published: Aug. 11th, 2023

Abstract

In this thesis, vermiculite was expanded by three treatments: high temperature, microwave radiation, and hydrogen peroxide. The physical phase structure and surface functional groups of the expanded vermiculite were characterized by X-ray diffraction (XRD). Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to explore the effects of different

*通讯作者。

methods on the structure. The results showed that high temperature treatment destroyed the crystal structure of vermiculite and microwave radiation caused the disappearance of vermiculite-OH. The adsorption of Pb(II) was 25.26 mg/g, 30.81 mg/g, 31.69 mg/g and 35.64 mg/g for the original and three samples. And the hydrogen peroxide immersion was the best.

Keywords

Vermiculite, Lead Adsorption, Expansion

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

现如今，随着更多的工厂建立起来水环境污染中的重金属离子的污染日益加剧，这严重的破坏了生态环境并威胁着人类的身体健康。特别是 Pb 等重金属离子对人类的健康影响极其严重，Pb 进入到食物和水通过食物链进入人体，所以对于处理水环境中的 Pb 也是人们需要做的一项艰巨的任务[1]。除了新型的环保材料生物炭[2]以外，黏土矿物作为地球表面的具有重要作用的组成部分，也可以用于吸附重金属。蛭石是一种层状硅酸盐黏土矿物，比表面积与阳离子交换容量可通过改性使其提高，可对水体中的 Pb, Cr 等重金属离子的吸附净化[3]，在吸附过程中无毒无害且可以回收利用，是一种环保吸附材料[4]。

蛭石应用较广。在农业方面：蛭石起着肥料杀虫剂、除草剂的载体的作用，也是培育种苗的一种常用的重要添加剂。在建筑方面：膨胀蛭石具有保温作用，在建筑行业中可以作保温材料[5]，它还可以和其他材料组合成高性能的保温隔热吸音材料[6]。在生物养殖方面：在饲料制作过程中可作为载体固着剂和饲料添加剂，另外可利用它的吸附性以及离子交换性去改善家禽的生长条件[7]。在水污染处理方面，我国蛭石一般是被制作成膨胀蛭石所使用的[7]，主要是利用其吸附性进行污染治理。

在国内外研究者中，蛭石的膨胀方法较为常见的主要有微波膨胀法、高温膨胀法、化学膨胀法这三种。国内外学者对于高温膨胀蛭石制备一般采用电热加热法或燃料加热法，通过这种方法制备的产物也叫做热膨胀蛭石，蛭石在受热时，结构内的水分蒸发使蛭石体积膨胀，除此之外煅烧法也可制备膨胀蛭石[8]。双氧水膨胀蛭石的机理是双氧水自身具有受热易分解的特性，利用这一点将化学改性与培烧加热联合起来作用，也可有效提高蛭石的热膨胀性能[9]。Chen [10]等研究发现并不是双氧水的用量越多越好，过多使用双氧水会使蛭石层间结构受到破坏。刘德春[11]他们研究得出 30% 双氧水、加热温度 80℃、加热时长 60 min 是加热双氧水法的条件。微波膨胀法具有耗能少，低排放操作简单以及膨胀蛭石结构破坏小产出膨胀蛭石产品韧度性高等优势[12]，解颜岩他们在研究膨胀蛭石柔韧性中提到微波法膨胀，其本质是沿蛭石晶层的层间域产生空气隔层后形成孔隙[13]。

本论文就高温膨胀、化学膨胀、微波膨胀三种方式对蛭石的结构所产生的影响，以及样品对 Pb 的吸附情况进行研究。为膨胀蛭石处理重金属污染水体提供一定的理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

本研究选用片径在 2~4 mm 左右的新疆尉犁蛭石，由规则、不规则金云母-蛭石间层矿物及分结型蛭石和金云母构成[12]。其主要化学成分如下表 1 所示。表 2、表 3 为实验所用仪器和药品。

Table 1. Distribution of various components (wt%) of Vrm**表 1.** 蛭石的各种成分分布(wt%)

成分 Component	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	F	BaO	LOI
比例 Content	38.32	20.18	12.34	7.36	4.86	1.50	1.39	1.26	0.16	0.10	12.53

Table 2. Experimental instruments**表 2.** 实验仪器

仪器名称	型号	厂家	规格
紫外线分光光度计	L8plus	上海仪器有限公司	
马弗炉	SX ₂ -12-10	中国东台市宏祥电炉制造有限公司	
精密电子天平	JA2003N	上海舍岩有限公司	
移液枪	YE22ABA0010161		
离心管			50 ml、10 ml
比色管			50 ml
容量瓶			100 ml、1000 ml
量筒			100 ml
移液管			5 ml

Table 3. Experimental pharmaceutical products**表 3.** 实验药品

药品名称	厂家	规格
二甲基酚橙	天津市科密化学试剂有限公司	50 g
六次甲基四胺	成都市科龙化工试剂厂	500 g
硝酸铅	成都市科龙化工试剂厂	500 g
硝酸	成都市科龙化工试剂厂	500 ml
盐酸	成都市科龙化工试剂厂	500 ml
1,10-菲啰啉	成都市科龙化工试剂厂	5 g

2.2. 试验设计

2.2.1. 样品制备

高温膨胀：称取 20.0 g 蛭石，放入马弗炉在 500℃ 的条件下加热 2 h，待其冷却后用打粉机将其打碎过 100 目筛备用，并将其命名为 Ve-500。

微波膨胀：称取 20.0 g 蛭石，放入微波炉并将其功率调至 100% (800 W)，微波 10 min。用打粉机将其打碎过 100 目筛，装袋备用，标记为 Ve-Wb。

化学膨胀：称取 20.0 g 蛭石，放入 80 ml 的双氧水中浸泡，浸泡完成后用去离子水润洗 3 次后放入烘箱(65℃)烘干 24 h，用打粉机将其打碎过 100 目筛备用，并将其命名为 Ve-H₂O₂。

2.2.2. Pb 吸附

分别称取 0.05 g Ve-Wb、Ve-500、Ve-H₂O₂，倒入 50 ml，浓度为 100 mg/l 的铅溶液。在 25℃ 条件下，匀速振荡 3 h，振荡 180 min 时取其上清液测定吸光度。设置空白对照 CK，进行 3 组平行实验。

2.2.3. 样品表征

X 射线衍射法(XRD), 将样品用压样板压成型, 在 X 射线扫描仪上测试, 将样品扫描后与标准图进行比对, 可获得样品矿物组成、晶体结构或形态等信息[14]。

傅里叶红外光谱(FTIR), 将样品粉末压片制样, 用红外光谱分析样品中的基团振动。扫描电镜(SEM), 能直接观察形貌, 进行微观形貌测试与分析[15]。

用 ICP-OES 测定溶液中 Pb 的浓度。根据公式(1)计算样品的平衡吸附量(q_e)。其中 q_e 、 C_0 、 C_e 、 V 、 m 代表平衡吸附量、初始浓度、平衡吸附浓度、Cd 稀释液的体积、样品质量[16]。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

3. 结果与分析

3.1. XRD

在马腾[17]的研究中可知蛭石样品中存在着蛭石、石英[18]、蛭石 - 金云母石间层矿物两种衍射峰, 表明蛭石样品中存在多个物相。由图 1 中可知 Ve-H₂O₂、Ve-Wb 与原样的水金云母层、金云母层、蛭石层衍射峰位结构是相同的, 说明 Ve-H₂O₂、Ve-Wb 的晶体结构层并未发生破坏[19]。Ve-500 相比原样明显少了水金云母层、蛭石层, 仅剩金云母层, 可以说明 500℃ 高温处理会使蛭石的晶体结构发生改变[3]。通过 XRD 数据分析可知高温膨胀会对蛭石的晶体结构产生影响。

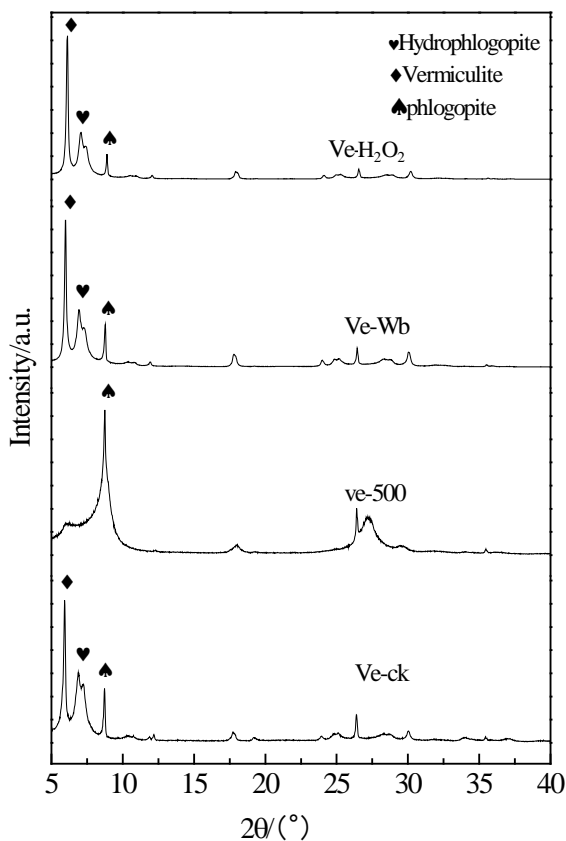


Figure 1. XRD patterns of samples

图 1. 三种样品 XRD 实验结果

3.2. 傅里叶红外光谱(FTIR)

对样品进行傅里叶红外光谱测定,分析样品表面官能团的变化情况。由图 2 所示, 3432 cm^{-1} 处的特征峰对应的是-OH 的伸缩振动、 1649 cm^{-1} 对应的是-OH 弯曲振动、 1005 cm^{-1} 对应的是四面体中 Si-O-Si 键伸缩振动[20]。图中 Ve-H₂O₂、Ve-500 较原样峰位和形状上并未发生明显变化[21],吸收峰都集中在 $500\text{ cm}^{-1}\sim 1649\text{ cm}^{-1}$,说明双氧水与高温两种膨胀方式对蛭石的官能团并未造成太大影响。Ve-Wb 在 3432 cm^{-1} 与 1649 cm^{-1} 的特征峰明显消失,其中 $3423\text{ cm}^{-1}\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ 对应层间水分子的伸缩振动[22],说明微波处理会导致蛭石层间-OH 官能团消失。

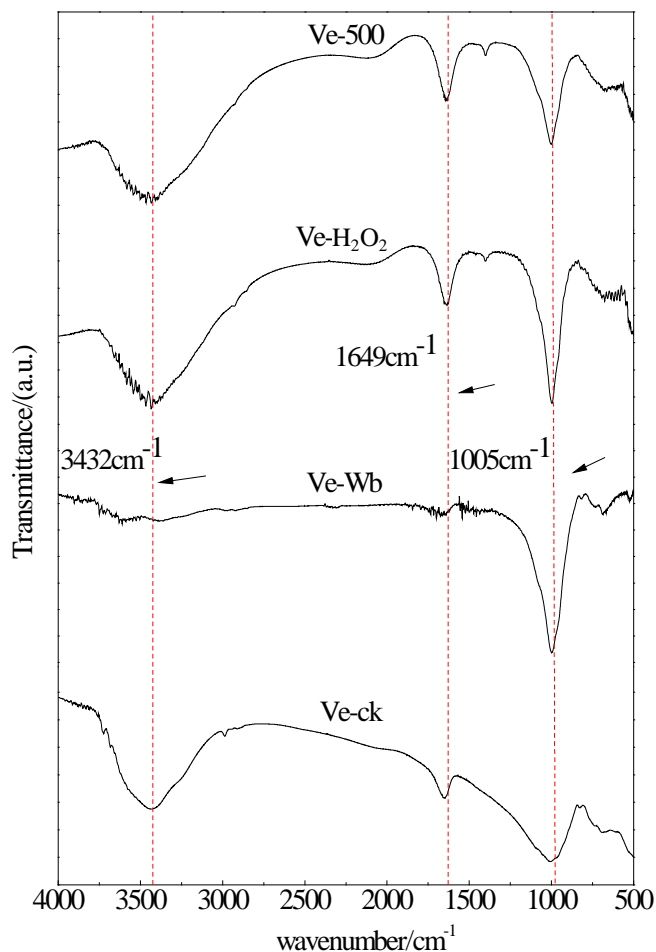


Figure 2. FTIR spectra of samples

图 2. 采用不同方式进行膨胀的样品 FTIR 测试结果

3.3. 扫描电镜 SEM

为更清楚观察其形貌变化,进行扫描电镜测试。图 3 中分别为 Ve-ck、Ve-500、Ve-Wb、Ve-H₂O₂ 的 SEM 图像。三种样品与原样相比均有膨胀现象,其中 Ve-500 结构出现了明显被破坏的情况,边缘卷曲[19],说明样品层间结构被破坏。Ve-Wb 蛭石层未出现破坏情况,表面光滑。但膨胀不均匀,层与层之间并未完全膨胀开。Ve-H₂O₂ 发生了较均匀的膨胀,层间结构整齐,类似于手风琴状,产生均匀的柳叶状空腔[17]。由此推断,样品 Ve-H₂O₂ 吸附能力较另外两个样品更佳[3]。

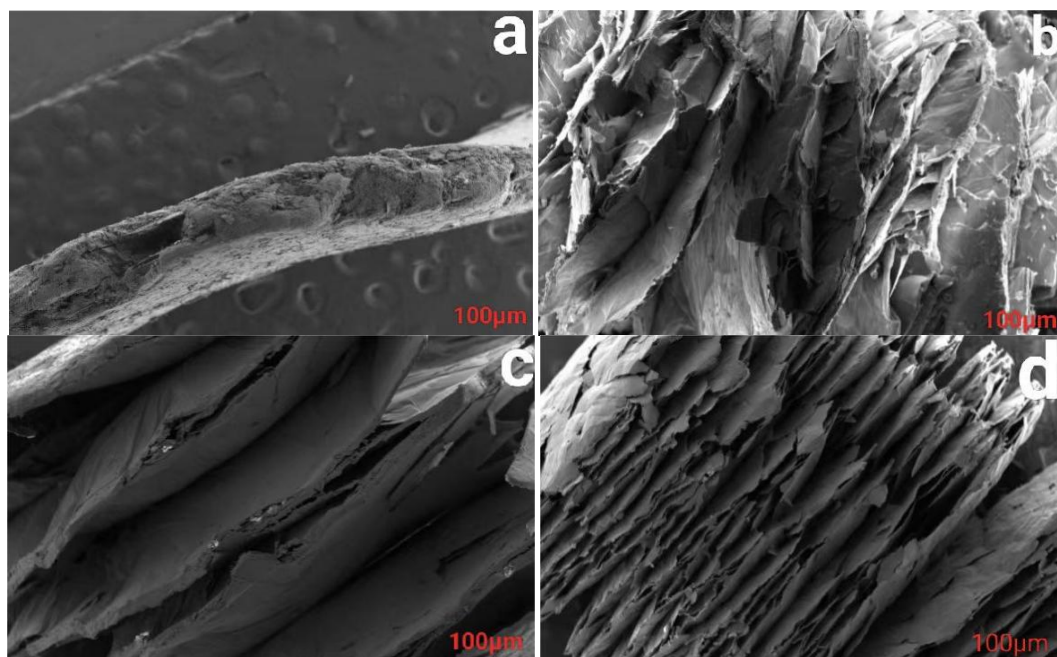


Figure 3. Scanning Electron Microscope picture of samples a Ve-ck, b Ve-500, c, Ve-Wb, d, Ve-H₂O₂
图 3. 采用不同方式进行膨胀的样品 SEM 图像: a Ve-ck, b Ve-500, c Ve-Wb, d Ve-H₂O₂

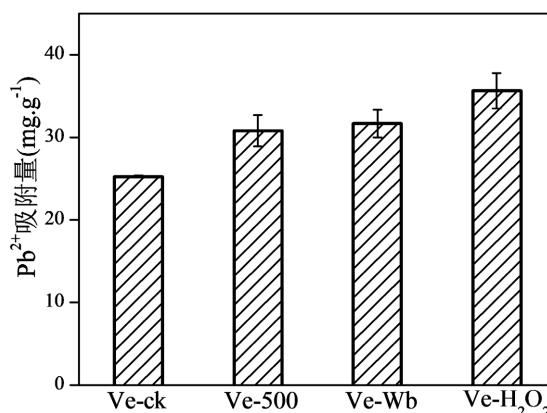


Figure 4. Influence of three samples on Pb²⁺ adsorption
图 4. 采用不同方式进行膨胀的样品对 Pb²⁺ 吸附的情况

3.4. Pb 吸附

利用样品对溶液中 Pb²⁺ 进行吸附。由图 4 可知在 180 min 时 Ve-ck、Ve-500、Ve-Wb、Ve-H₂O₂ 对 Pb 的平衡吸附量分别为 25.26 mg/g、30.81 mg/g、31.69 mg/g、35.64 mg/g，三种样品对于 Pb 的平衡吸附量均高于原样，且关系为：Ve-H₂O₂ > Ve-Wb > Ve-500 > Ve-ck。蛭石化学吸附是由于蛭石晶格中 Al³⁺ 或 Fe²⁺ 置换了硅氧四面体中的部分 Si⁴⁺，需要补偿其他阳离子保持电荷平衡，蛭石破碎后其表面产生不饱和电荷可吸附周围离子，蛭石的硅氧基团易形成水合化合物，表面负电位增加易于与阳离子发生络合反应[23]。蛭石的物理吸附是由于蛭石表面产生凹陷形成层间距，由于范德华力可滞留阳离子。蛭石表面的 -OH 可与金属离子发生络合反应作为吸附重金属的机理，Ve-Wb 的 -OH 消失，此改性后化学吸附中与金属离子的络合作用可能减弱。金属离子扩散进入蛭石表面的层间域中，Ve-Wb 通过膨胀，表面产生层状结构，

层间距增大提高比表面积,可滞留更多金属离子,吸附效果提升。由此推断, Ve-Wb 主要是物理吸附能力增强。Ve-500 层间结构受到破坏,高温提高了蛭石比表面积,产生较大凹陷增加,从而导致 Pb^{2+} 的吸附能力上升[23]。但高温会破坏蛭石原本的层间结构,导致蛭石某些物理特性降低,从而影响样品的吸附性能。双氧水自身具有受热易分解的特性,蛭石层间域产生空气隔层,膨胀均匀,且蛭石层较薄,最大程度的保留了蛭石层的完整性。由此推断, Ve- H_2O_2 不仅具有较多的可交换性层间阳离子,还具有较大的比表面积。因此, Ve- H_2O_2 对 Pb^{2+} 的吸附能力增强,均高于 Ve-500、Ve-Wb。

4. 讨论

(1) 高温加热、微波辐照、双氧水浸泡三种方式都能够让蛭石膨胀, XRD 实验结果可知 Ve-500 其晶体结构会发生改变, Ve-Wb、Ve- H_2O_2 其晶体结构未发生明显改变。

(2) FTIR 实验结果可知微波会改变蛭石表面官能团结构,主要是通过让蛭石失去层间结构水,从而降低层间水化阳离子含量。

(3) 由 SEM 可知三种膨胀方式均会使蛭石的形貌发生变化,其中 Ve- H_2O_2 膨胀效果最好,层间距增大,表面积增大,其次为 Ve-Wb、Ve-500。

(4) Pb 吸附实验可知平衡吸附量关系为: Ve- H_2O_2 > Ve-Wb > Ve-500 > Ve-ck。导致之一现象的原因,可能是高温破坏了蛭石晶体结构,微波破坏了蛭石表面官能团,降低了水化阳离子含量,只有 Ve- H_2O_2 相对最为完整。

综上所述,三种膨胀方式都提高了蛭石对 Pb^{2+} 的吸附能力,其中以双氧水浸泡处理后吸附效果最佳。

参考文献

- [1] 姚智卿. 铅对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(5): 67-68.
- [2] 段雪艳. 改性生物炭对水体和土壤中铅的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2022.
- [3] 崔迎辉. 改性蛭石对重金属离子 Pb(II)、Cr(VI)的吸附应用[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2017.
- [4] 王丽, 李敬成, 孙晓刚, 等. Fe_3O_4 -蛭石复合材料对 Cr^{6+} 的吸附性能[J]. 河北环境工程学院学报, 2023, 33(3): 81-85.
- [5] 北京科技大学. 膨胀蛭石绝热防火涂料[Z]. 北京: 北京科技大学, 2004.
- [6] 彭忠泽, 肖宇, 封金鹏. 膨胀蛭石隔热板制备及隔热性能研究[J]. 绿色环保建材, 2018(8): 3-4.
- [7] 王丽娟. 蛭石结构改性、有机插层及微波膨胀研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [8] 苗朝, 彭同江. 微波法制备膨胀蛭石的试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(3): 12-15.
- [9] 解颜岩. TiO_2 /寡层金云母-蛭石纳米片复合材料制备及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [10] Chen, Y., Sun, H., Peng, T., et al. (2023) The Expanded Vermiculite Was Quickly Prepared by the Catalytic Action of Manganese Dioxide on Hydrogen Peroxide and Its Adsorption Properties to Cd. *Molecules*, 28, Article No. 817. <https://doi.org/10.3390/molecules28020817>
- [11] 刘德春, 卢忠远, 熊小莉, 杨文彬. 蛭石的热双氧水膨胀性和有机插层性能研究[J]. 西南科技大学学报, 2009, 24(2): 22-26.
- [12] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江, 罗利明. 新疆尉犁蛭石插层-微波膨胀法制备高膨胀率膨胀蛭石的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(2): 209-215.
- [13] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江, 等. 膨胀蛭石的化学-微波法制备及其膨胀率与柔韧性的关系[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1325-1332.
- [14] 罗松英, 陈东平, 陈碧珊, 等. 红树林湿地土壤矿物的分析[J]. 分析测试学报, 2019, 38(7): 823-829.
- [15] 张浩, 刘秀玉, 刘影. XRD 与 SEM 的钢渣尾渣物理激发机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3): 937-941.
- [16] 刘勇, 肖丹, 杨文树, 等. 蛭石吸附 Pb^{2+} 的动力学和热力学机理研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, 37(5):

62-67.

- [17] 马腾. 新疆尉犁蛭石矿床金云母-蛭石的形成、演化与功能化调控[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- [18] 张太亮, 吴凤, 阳萍, 欧阳铖. 环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI)的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4409-4414.
- [19] 王蒙蒙, 但建明. 改性蛭石对气态单质汞吸附性能研究[C]//中国化学会催化委员会. 第九届全国环境催化与环境材料学术会议——助力两型社会快速发展的环境催化与环境材料会议论文集(NCECM 2015): 2015 年卷. 2015: 135.
- [20] 夏银, 刘月迎, 王丽娟, 等. 蛭石对水中重金属离子的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1357-1363.
- [21] 朱鹏飞, 刘梅, 谢晓玲, 张杰. 稀土改性蛭石的制备及吸附 Cu²⁺性能研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(6): 70-73.
- [22] 漆才文, 尹艳山, 吴紫华, 等. 湘西煤燃烧过程中矿物质演化规律的 FTIR, XRD 和 XPS 研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(3): 18-25.
- [23] 吴彩文. 改性蛭石对水中重金属 Pb²⁺和 Ni²⁺的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2018.