

化学-微波法制备高膨胀率膨胀蛭石及对亚甲基蓝的吸附机理

解颜岩^{1,2,3} 孙红娟^{*,1,2,3} 彭同江^{1,2,3,4} 罗利明^{1,2,3} 田景斐^{1,2,3} 秦亚婷^{1,2,3}

(¹西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010)

(²西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

(³西南科技大学四川省非金属矿粉体改性 with 高质化利用技术工程实验室, 绵阳 621010)

(⁴西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

摘要: 基于工业蛭石优异的热膨胀性及阳离子交换性, 利用化学-微波法制备高膨胀率膨胀蛭石(HEV), 采用对比分析法对亚甲基蓝(MB)的吸附性能进行了研究。结果表明, HEV 膨胀率高(膨胀率 $K=60$ 倍), 比表面积大($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 孔径主要分布在 2~5 nm 之间, 仍保持蛭石、水金云母和金云母的物相结构, 阳离子交换容量由原样的 $0.835 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1.005 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。HEV 对 MB 的吸附容量受 MB 初始浓度、吸附时间、溶液 pH 和吸附温度影响。当 MB 溶液初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 240 min、溶液 pH 值为 9、吸附温度为 298 K 时, 吸附量为 $419.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于蛭石原矿。吸附过程符合 Langmuir 模型与准二级动力学模型, 为单分子层吸附和吸附势垒较低的自发无序吸热反应过程。HEV 具有优异的阳离子交换性和吸附性, 是一种具有开发价值的高效低成本吸附剂。

关键词: 工业蛭石; 微波; 膨胀蛭石; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: TD985

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0113-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.004

High Expansion Rate Expanded Vermiculite: Preparation by Chemical-Microwave Method and the Adsorption Mechanism of Methylene Blue

XIE Yan-Yan^{1,2,3} SUN Hong-Juan^{*,1,2,3} PENG Tong-Jiang^{1,2,3,4}

LUO Li-Ming^{1,2,3} TIAN Jing-Fei^{1,2,3} QIN Ya-Ting^{1,2,3}

(¹Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(³Sichuan Engineering Lab of Nonmetallic Mineral Powder Modification & High-quality Utilization, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(⁴Center of Forecasting and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: In order to improve the application efficiency of vermiculite and broaden its application field, high expansion rate expanded vermiculite (HEV) was prepared by chemical-microwave method based on the excellent thermal expansion and cation exchange properties of industrial vermiculite and the adsorption properties of methylene blue (MB) were studied by comparative analysis. The experimental results showed that the HEV has a high expansion rate ($K=60$ times), large specific surface area ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), and the pore diameter was mainly distributed between 2 and 5 nm. The crystalline form of vermiculite, hydrophlogopite and phlogopite were still

收稿日期: 2019-07-07。收修改稿日期: 2019-10-16。

四川省教育厅创新团队项目(No.14TD0012)、国家重点研发项目(No.2018YFC1802902)和西南科技大学研究生创新基金资助项目(No.18ycx043)资助。

*通信联系人。E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

maintained, and the cation exchange capacity increased to $1.005 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ from the original $0.835 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption capacity of HEV was influenced by the initial concentration of MB, adsorption time, solution pH and adsorption temperature. When the initial concentration of MB solution was $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption time was 240 min, the pH value was 9, the adsorption temperature was 298 K, and the adsorption capacity was $419.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, much higher than the original vermiculite ore. The adsorption process conforms to the Langmuir model and the pseudo-second order kinetic model, and is a spontaneous and disordered endothermic reaction process with single molecular layer adsorption and low adsorption barrier. Removal of HEV effect on MB has surpassed that of some natural minerals as well as commercial-grade activated carbon, indicating that HEV is an efficient, low-cost cationic dye waste water adsorbent.

Keywords: industrial vermiculite; microwave; expanded vermiculite; adsorption; methylene blue

0 引言

矿物学意义上的蛭石为两层硅氧四面体片(T)的活性氧相对中间结合一层镁氧八面体片(O)组成的 TOT 型层状硅酸盐矿物,其层间域含有可交换性水化阳离子与水分子。工业上的“蛭石”是加热时体积产生剧烈膨胀的类云母层状硅酸盐矿物,包括矿物学意义的蛭石以及由黑云母、金云母和绿泥石晶层与蛭石晶层形成的规则或不规则间层矿物^[1-2]。工业蛭石具有优异的热膨胀性^[3-4],加热后可形成膨胀蛭石。膨胀蛭石以轻质、绝缘、隔热、吸音、多孔及抗菌等优异性能被广泛应用于建筑、农业、环境、园艺和养殖等领域。

新疆尉犁工业蛭石原矿具有较高的阳离子交换容量,然而较低的比表面积及在水中的分散性较差限制了其在有机染料去除领域中的应用。膨胀蛭石作为轻质材料,本身疏松多孔及比表面积大等特性被认为是一种极具有开发潜力的低成本吸附剂^[5]。膨胀蛭石的制备方法主要有焙烧法和微波法。焙烧法制备的膨胀蛭石可有效去除废水中的重金属离子、氨氮及部分盐^[6]。其对部分有机染料也有较好的吸附能力^[7]。然而焙烧法会导致膨胀蛭石结构水的脱去,从而使结构造成破坏。微波技术节能环保、加热均匀、升温速度快,不会对膨胀蛭石结构造成破坏性的影响。与蛭石原矿相比,微波法制备的膨胀蛭石具有更高的比表面积。与焙烧法制备的膨胀蛭石相比,微波法制备的膨胀蛭石仍具有良好的阳离子交换性,其吸附性能更加优异^[8],且无需有机改性可直接作为吸附剂从水中吸附油类和芳烃以及重金属离子^[9]; Lee^[10]发现微波法制备的膨胀蛭石在水溶液中可吸附多种重金属组分,其去除率按如下顺序降低: $\text{Pb} >$

$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr}$, 总体去除率大于 96%。目前针对膨胀蛭石的吸附性能研究仍局限于对焙烧法^[7,11-13],对微波法研究报道十分有限。且单一的微波法和焙烧法制备的膨胀蛭石膨胀率普遍较低,吸附性能较差^[14]。双氧水对工业蛭石有较好的膨胀作用,利用双氧水受热易分解的特性,将化学法与加热法联用可有效提高工业蛭石热膨胀性能^[15-16]。有机酸会加速双氧水的分解速率^[17-18],这为化学-微波法联用制备高膨胀率膨胀蛭石(HEV)及提高其吸附性能提供了可能。

我们基于工业蛭石(M)优异的热膨胀性及阳离子交换性,通过化学-微波法制备结构未遭破坏的 HEV,利用对比分析法研究不同亚甲基蓝(MB)初始浓度、吸附时间、溶液 pH 及吸附温度条件下 M 样品及 HEV 样品对 MB 的吸附规律,并通过等温吸附模型、动力学模型与热力学模型对吸附机理进行研究,以揭示其对亚甲基蓝的吸附规律。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

原料:粒径为 2~4 mm 的工业蛭石(M),新疆尉犁新隆蛭石有限责任公司。M 样品呈棕黄色或暗绿色,油脂光泽,化学成分(w/w)为: SiO_2 , 39.36%; MgO , 20.78%; Al_2O_3 , 12.30%; Fe_2O_3 , 6.01%; K_2O , 3.10%; CaO , 2.51%; Na_2O , 1.46%; TiO_2 , 1.38%; F , 0.17%; BaO , 0.16%。经测定,阳离子交换容量 (CEC_M) 为 $0.835 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,堆积密度为 $1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

试剂:双氧水溶液,分析纯,天津市光复精细化工研究所;二水草酸,分析纯,成都科龙化工试剂厂;实验用水:电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水,自制。

1.2 样品制备

(1) 化学处理:称量 0.70 g 二水草酸固体与 30

mL 的 15%(w/w)双氧水溶液于 500 mL 烧杯中混合均匀;称量 25 g 样品 M 倒入装有混合溶液的烧杯中并适当振荡,混合均匀。室温避光静置 24 h 后获得预膨胀蛭石样品 PEV-15-0.7。

(2) 微波加热:将烧杯中的 PEV-15-0.7 样品取出置于微波炉托盘中。设定微波加热功率为 700 W,加热 10 min 后获得高膨胀率膨胀蛭石样品 HEV-15-0.7。

(3) 将 HEV-15-0.7 样品研磨至粉末,置于干燥器中备用。经测定,样品阳离子交换容量(CEC_{HEV})为 1.005 mmol·g⁻¹。

(4) 将 M 样品研磨至粉末,置于干燥器中备用。

1.3 吸附 MB 实验

采用静态批次实验法,考察 MB 初始浓度(C)、吸附时间(t)、溶液 pH 和吸附温度(T)对 M 及 HEV 样品吸附 MB 的影响。同一条件下做 2 个平行样,结果取平均值。具体实验方法如表 1 所示。

具体操作步骤如下:称量 10 mg 的样品置于 100 mL 离心管中,再加入 25 mL 的 MB 溶液,根据实验需要调节 MB 溶液的 pH 值。使用水浴恒温摇床(200 r·min⁻¹)避光振荡。高速离心(8 000 r·min⁻¹)后采用 0.45 μm 滤膜进行固液分离,并测定滤液中 MB 浓度。

表 1 吸附试验方案

Table 1 Experimental scheme of adsorption

Scheme	C / (mg·L ⁻¹)	t / min	pH value	T / K
1	10, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500	720	9	298
2	300	10, 20, 30, 60, 120, 240, 480, 720	9	298
3	300	720	7, 8, 9, 10, 11	298
4	300	720	9	298, 318, 338

MB 溶液的浓度采用紫外分光光度计测定,样品的平衡吸附量 q_e 和去除率 ω 分别由公式(1)和(2)计算得出。

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

$$\omega = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为样品平衡吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为 MB 溶液初始浓度,mg·L⁻¹; C_e 为平衡吸附后 MB 溶液浓度,mg·L⁻¹; V 为 MB 溶液体积,L; m 为样品质量,g; ω 为去除率。

1.4 样品表征

化学成分分析采用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪,工作条件:铑靶,管电压 60 kV,管电流 100 mA。微观形貌和孔结构分析采用德国 Carl zeissNTS GmbH 公司生产的 Ultra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜(SEM)分析系统,工作电压 15 kV;物相分析采用荷兰帕纳科公司生产的 Xpert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(XRD),工作条件:铜靶,X 射线波长为 0.154 18 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=3^\circ\sim 80^\circ$,连续扫描; ζ 电位采用 Zetasizer2000 型 ζ 电位及粒度分析仪测量;孔径分析及比表面积测算采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法由

Micromeritics ASAP 3020 测量;MB 溶液浓度由上海佑科紫外分光光度计 UV-752 型测量,波长为 664 nm。膨胀率 K 通过堆积密度的变化来测量,即 K 为 M 样品的堆积密度与 HEV 样品堆积密度之比。堆积密度以国标 JC/T 441-2009《膨胀蛭石》^[19]中的方法进行测量。M 样品及 HEV 样品的阳离子交换容量通过 CaCl₂-甲醛缩合法测定^[20]。

2 结果与讨论

2.1 M 样品与 HEV 样品的结构特征

图 1 为 M 和 HEV-15-0.7 样品的 XRD 图。由图 1(a)可见,工业蛭石中含有蛭石、水金云母和金云母 3 种矿物相,蛭石的衍射峰($d_{001}=1.480$ nm)和金云母的衍射峰($d_{001}=1.012$ nm)尖锐,而水金云母的衍射峰($d_{002}=1.263$ nm)峰宽较大。蛭石和水金云母矿物含量较高,金云母含量较低。由图 1(b)可知,利用化学-微波法制备的 HEV-15-0.7 样品的物相种类和衍射峰尖锐程度基本不变。但金云母衍射峰的强度明显降低,分析认为这与化学处理过程中金云母因双氧水或草酸而产生的水化作用^[21]及膨胀剥离过程中部分金云母晶层发生层解有关。蛭石、水金云母和金云母的 d_{001} 或 d_{002} 值略有增大,表明结构片层产生物理膨胀引起层间域增大,但结构片层及其周期性未明显

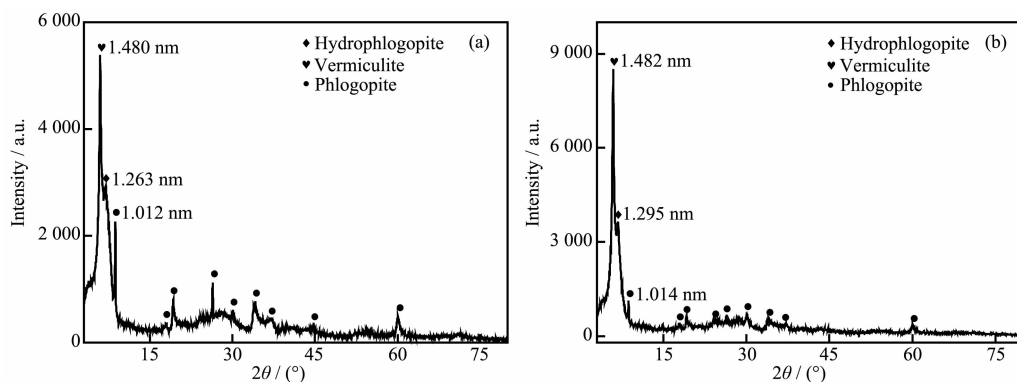


图 1 (a) M 及(b) HEV-15-0.7 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of M (a) and HEV-15-0.7 (b) samples

变化。而 $CEC_{HEV} > CEC_M$ 则表明 HEV 样品中蛭石晶层的层间域仍保持原有的水化能力和阳离子交换性,并在膨胀过程中金云母晶层部分转化为蛭石晶层。

2.2 M 与 HEV 样品的微观形貌和孔径分布

图 2 为 M 和 HEV-15-0.7 样品照片及 SEM 照片。由图 2(a)可知,样品 M 片厚为 0.5~1 mm,呈棕黄色或暗绿色,油脂光泽,粒径为 3~5 mm。由图 2(b)可知,HEV-15-0.7 样品呈浅黄色“蠕虫”状,长度达到 40 mm 左右,表面疏松多孔,膨胀特征突出(膨胀率 $K \approx 60$ 倍)。由图 2(c)可知,M 样品内部片层呈紧密平行堆叠。图 2(d)表明 HEV-15-0.7 样品呈“蠕虫”状,且保持较为完整的层状结构,弯曲的片层之间形成大小不一、截面为“柳叶”状的空腔。片层表面凹凸不

平,表明膨胀后片层内部同样存在大小不一的空腔。

图 3 为 M 及 HEV-15-0.7 样品(粉末)的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布曲线。由图可知 2 个样品的氮气吸附-脱附曲线同为 IV 型吸附等温线^[22]。高压区迟滞回线接近垂直且吸附-脱附曲线在该处接近平行,表明 2 个样品的孔径分布较为集中。吸附曲线在高压区没有显示出极限吸附量,且吸附量随着压力的增加而单调递增,则表明 M 及 HEV-15-0.7 样品内部存在平行板或锥形狭缝状孔^[22]。经计算得出 M 及 HEV-15-0.7 样品的比表面积分别约为 4 和 $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 3 (b) 可知,M 样品的孔径主要分布在 0.5 nm 左右,且总的孔体积较小。而 HEV-15-0.7 样品的孔径主要分布在 2~5 nm 之间(介孔孔体积占总

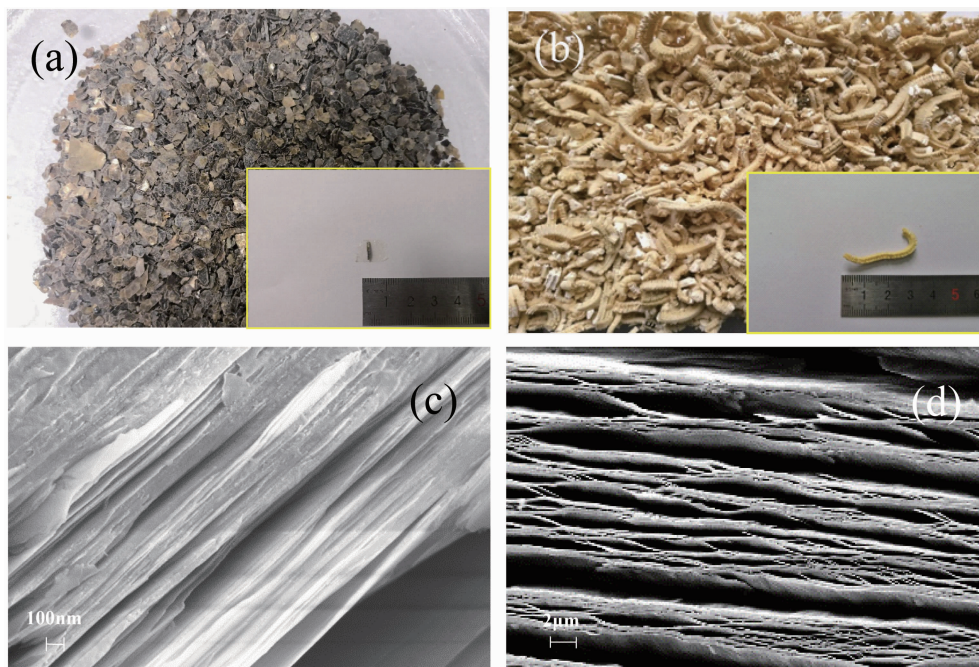


图 2 (a, c)M 和(b, d) HEV-15-0.7 样品照片及 SEM 图

Fig.2 Photos and SEM images of M (a, c) and HEV-15-0.7 (b, d) samples

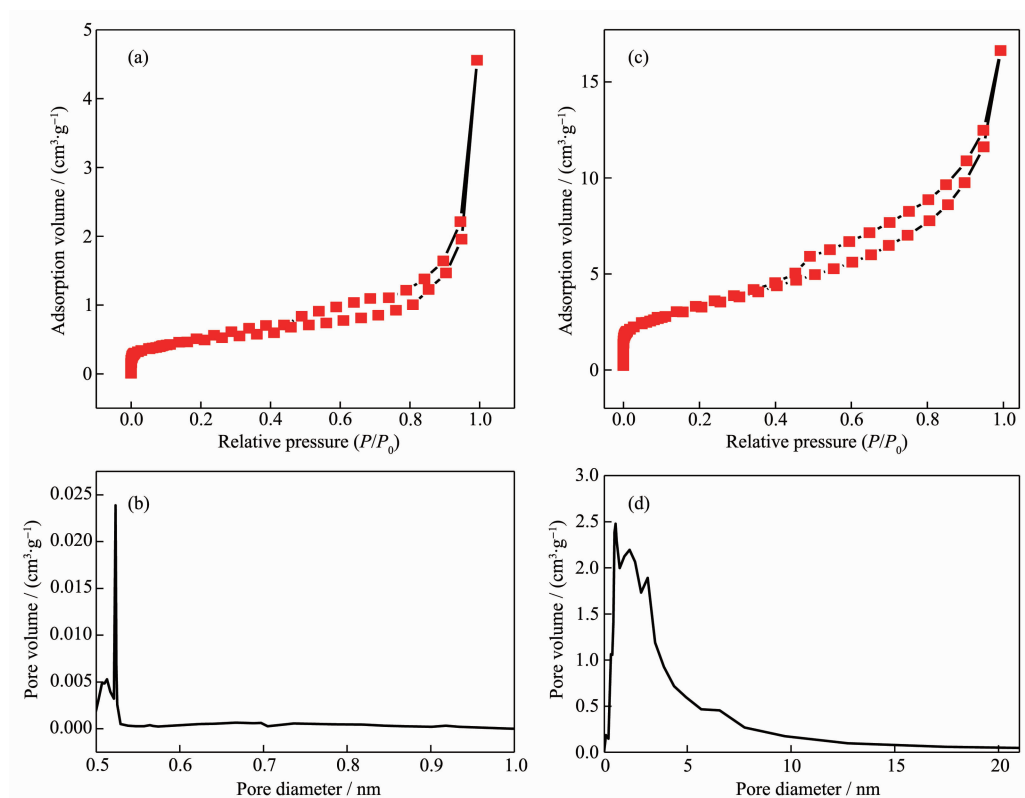


图 3 (a, b) M 及(c, d) HEV-15-0.7 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布曲线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution curves of M (a, b) and HEV-15-0.7 (c, d) samples

孔体积的 52.09%), 根据孔径分布特征可归类为介孔材料, 具有较强的物理吸附性能。

2.3 不同条件下 HEV 样品对 MB 的吸附能力

图 4 反映了不同条件下 M 及 HEV-15-0.7 样品对 MB 的吸附特征。由图 4(a)可知, M 样品的吸附量在低浓度下去除率较高, 但随 MB 溶液初始浓度的升高而迅速下降, 表明其吸附容量较低。当初始浓度达到 300 mg·L⁻¹ 时 M 样品的吸附量 (56.56 mg·g⁻¹) 基本保持不变。HEV-15-0.7 样品吸附量随初始浓度升高而增大。初始浓度为 200 mg·L⁻¹ 时, 样品吸附量达到 400.28 mg·g⁻¹, 去除率高达 80.06%。随后继续增大初始浓度, 吸附量仍逐渐增大, 至基本达到饱和吸附。去除率随初始浓度升高而逐渐降低, 当浓度达到 300 mg·L⁻¹ 时, 去除率骤然降至 55.76%, 随后去除率的下降速率未发生明显变化。

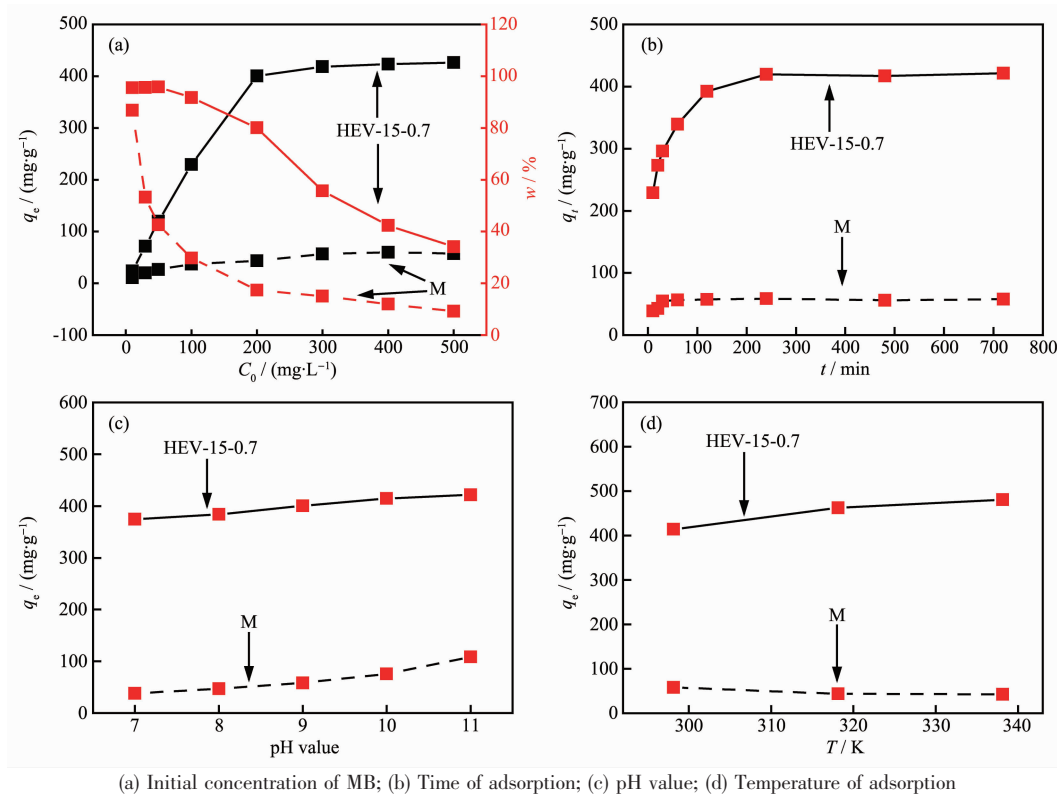
由图 4(b)可知, M 样品吸附速率随吸附时间的延长逐渐降低。当吸附时间为 30 min 时, 其吸附量达到 54.94 mg·g⁻¹ 后趋于稳定。HEV-15-0.7 样品在吸附起始阶段的吸附速率较快, 随着吸附时间延长, 吸附速率逐渐降低。吸附时间达到 240 min 后, 达到吸附平衡, 吸附量为 419.87 mg·g⁻¹。

由图 4(c)可知, 随溶液 pH 值的增大, 2 个样品的吸附量都略有增加。蛭石晶层的大部分负电荷为结构层中四面体和八面体位置的阳离子类质同像置换所引起, 属结构层的本质属性且不受溶液 pH 变化的影响^[20], 而阳离子交换性主要与结构层所带负电荷有关。因此蛭石样品的吸附类型以阳离子交换吸附为主。当溶液 pH 值相对于结构层端面等电点偏酸性一侧时, 晶层边缘发生的反应为: $M-(OH) + H^+ \rightarrow [M-(OH_2)]^+$ ^[20], 即边缘端面带正电(图 5(a)上), 不利于对 MB⁺ 的吸附; 当溶液 pH 值相对于结构层端面等电点偏碱性一侧时, 晶层边缘反应为: $M-(OH) + (OH)^- \rightarrow [M-O]^- + H_2O$ ^[20]。即边缘端面带负电(图 5(a)下), 有利于对 MB⁺ 的吸附, 进而增大了对 MB 的吸附容量。结合表 2 可知, 增大溶液 pH 值可增大 HEV-15-0.7 样品表面负电荷量。因此, 适当增加溶液 pH 有助于其对 MB 的吸附。另外, 亚甲基蓝在碱性条件下可部分水解为亚甲基紫(methylene violet, MVB)和天青 B(azure B, AB)^[23], 其在阳离子状态下的最大吸收波长分别为 610 和 645 nm。因此仍在 665 nm 进行吸光度测试将造成误差(吸光度减小)。但由于该误差对实验影响较小, 因此并未对其进行过多

讨论。

如图 4(d)所示,随着吸附温度的升高,2 个样品的吸附容量呈相反的变化趋势。M 样品吸附容量与吸附温度呈负相关,表明该样品的吸附为放热过程。温度升高虽导致 MB 溶液粘度降低,增加 MB⁺的迁

移率,但由于 M 样品内部致密且 MB⁺尺寸较大,MB⁺在层间域扩散及进行离子交换仍十分困难。膨胀后的 HEV-15-0.7 样品层解充分,内部存在大量孔隙,比表面积较大,导致 MB⁺在其表面及内部孔隙的扩散速度大大提高^[24]。且层状硅酸盐晶格具有正的热



(a) Initial concentration of MB; (b) Time of adsorption; (c) pH value; (d) Temperature of adsorption

图 4 不同条件下 M 与 HEV-15-0.7 样品对 MB 的吸附特征

Fig.4 Adsorption characteristics of M and HEV-15-0.7 samples to MB under different conditions

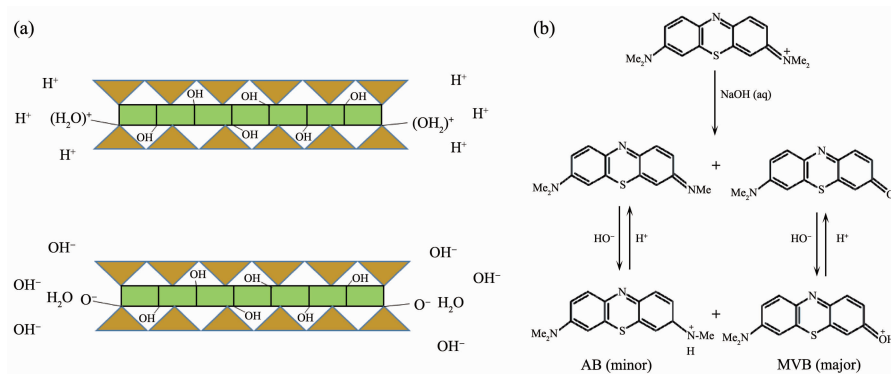


图 5 亚甲基蓝在碱性条件下的水解反应过程

Fig.5 Hydrolysis of MB under alkaline conditions

表 2 HEV-15-0.7 样品 ζ 电位

Table 2 ζ potential of HEV-15-0.7 sample

pH=3	pH=5	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
-11.7	-23.9	-25.7	-26.6	-31.9	-36.5	-42.4

mV

膨胀系数,会导致蛭石晶格产生膨胀效应^[25],使 MB⁺更容易与该样品表面和层间域中的水化阳离子产生交换作用,提高样品吸附容量。吸附容量与吸附温度呈正相关,表明 HEV-15-0.7 样品对 MB 的吸附为吸热过程,吸附温度的升高可增大样品的吸附量。

HEV-15-0.7 样品为介孔材料,比表面积大,饱和吸附量大于 400 mg·g⁻¹,已超过部分天然矿物以及商品级活性炭,表明 HEV 是一种高效的、低成本的阳离子染料废水吸附剂。具体对比结果如表 3 所示。

表 3 天然矿物及商品级活性炭对亚甲基蓝的饱和吸附能力

Table 3 Saturated adsorption capacity of methylene blue by natural mineral and commercial activated carbon

Adsorbent	Adsorption capacity / (mg·g ⁻¹)	Adsorption condition	Reference
Montmorillonite clay	289.12	pH=7, 45 °C	[26]
Zeolite	53.1	pH=5.5, 30 °C	[27]
Diatomite	198	pH=11.3, 20 °C	[28]
Commercial activated carbon	200	pH=6.94, 24°C	[29]
Rice husk activated carbon	343.5	pH=7.2, 30 °C	[30]
Pyrophyllite	70.42	pH=8, 25 °C	[31]

2.4 吸附等温线分析

Langmuir 模型和 Freundlich 模型可用来表征吸附平衡时吸附质与吸附剂吸附容量之间的函数关系。Langmuir 模型^[32]假定吸附质分子以单分子层的形式吸附在吸附剂表面的吸附位点上,且吸附剂表面吸附位点分布均匀,每个位点吸附相同数量的吸附质且吸附质之间没有相互作用。而 Freundlich 模型^[33]假定吸附剂表面吸附位点分布不均匀,且适用于溶液浓度较低的情况。

Langmuir 模型与 Freundlich 模型线性化公式如下^[34]:

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

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

式中: C_e 为平衡吸附后吸附质浓度,mg·L⁻¹; q_e 为吸附剂的平衡吸附量,mg·g⁻¹; b 为 Langmuir 模型常数, L·mg⁻¹; q_m 为样品的饱和平衡吸附量,mg·g⁻¹; K_f

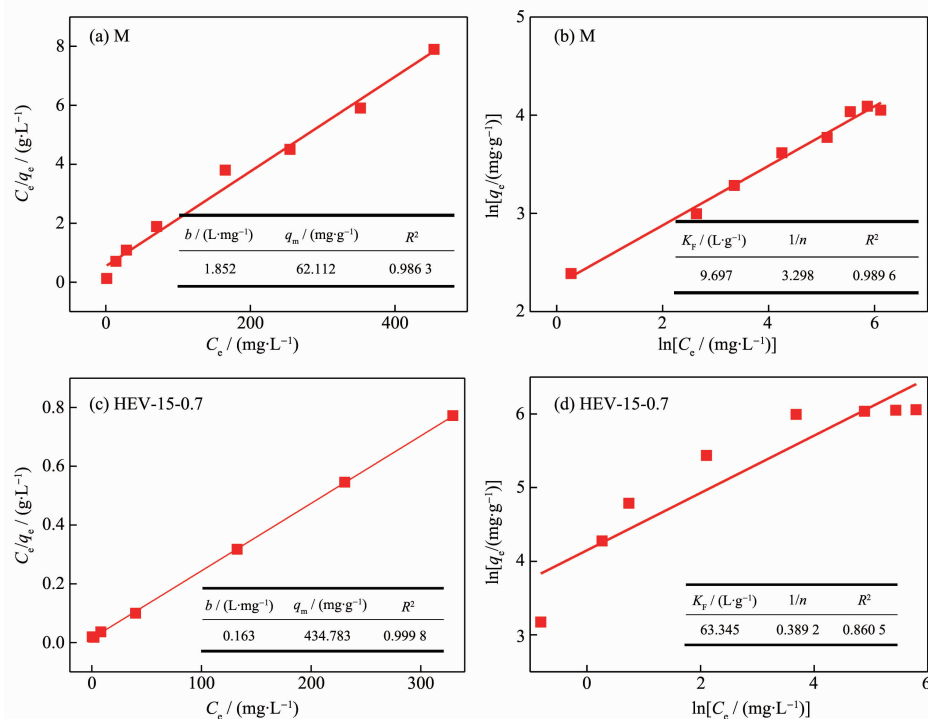


图 6 M 及 HEV-15-0.7 样品吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 模型线性拟合曲线

Fig.6 Langmuir and Freundlich isotherms model linear fitting curves of MB adsorption on the M and HEV-15-0.7 samples

为 Freundlich 模型常数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$; $1/n$ 为 Freundlich 模型常数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 6 为 M 及 HEV-15-0.7 样品吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 模型线性拟合曲线及拟合参数。除变量外的定量条件: 吸附时间为 720 min, 溶液 pH 值为 9, 吸附温度为 298 K。由图 6(a,b) 可知, Langmuir 模型与 Freundlich 模型对 M 样品的吸附等温线实验数据的拟合度都较高, 其拟合度 R^2 分别为 0.986 3 和 0.989 6, 其中利用 Langmuir 模型拟合出的最大饱和吸附量 q_m 为 $62.112 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实验数据 $56.563 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 接近。由图 6(c,d) 可知, HEV-15-0.7 样品关于 Freundlich 模型的拟合效果与 Langmuir 模型相比较差, R^2 仅为 0.860 5。表明相较于 Freundlich 模型, Langmuir 模型可以更好地描述 HEV-15-0.7 样品的吸附状态。即 HEV-15-0.7 样品的表面吸附位点均一, 且 MB 在表面上的吸附更接近单分子层吸附, 这恰好揭示了阳离子交换吸附的本质。在 Langmuir 模型拟合分析中常用无因次常数 R_L 表征其吸附特征^[35], R_L 的表达式如下^[36]。

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

式中: R_L 为无因次常数; C_0 为 MB 溶液初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为 Langmuir 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。当 $0 < R_L < 1$ 时, 则有利于吸附。当 $R_L = 0$ 时, 则代表吸附过程不可逆。当 $R_L > 1$ 则不利于吸附。根据计算可知 M 样品的 R_L 值在 0.001~0.051 之间, HEV-15-0.7 样品的 R_L 值在 0.012~0.380 之间, 表明初始浓度的适当升高可有效克服液相与固相之间的传质阻力^[37], 提高样品对 MB 的吸附能力。

2.5 吸附动力学分析

吸附动力学能够描述吸附剂在吸附过程中的反应路径及吸附机理。分别利用拟一级动力学与拟二级动力学模型进行拟合。2 种不同的动力学模型数学表达式分别为^[26,38-40]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中: q_e 为样品的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为拟一级动力学模型速率常数, min^{-1} ; q_t 为 t 时刻样品对 MB 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为拟二级动力学模型速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 7 为 M 及 HEV-15-0.7 样品吸附 MB 的拟一

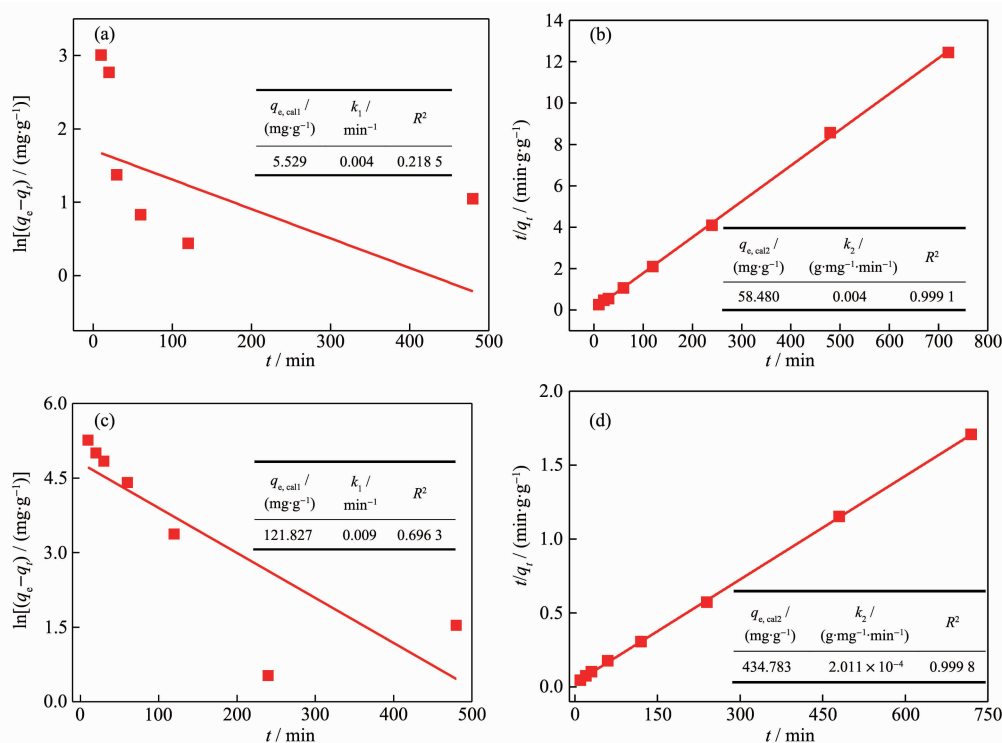


图 7 (a, b) M 及 (c, d) HEV-15-0.7 样品吸附 MB 的拟一级动力学(a, c)和拟二级动力学(b, d)模型线性拟合曲线

Fig.7 Pseudo-first order kinetics (a, c) and pseudo-second order kinetics (b, d) model linear fitting curves of MB adsorption on the (a, b) M and (c, d) HEV-15-0.7 samples

级动力学和拟二级动力学模型的线性拟合曲线及拟合参数,其中 MB 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 值为 9,吸附温度为 298 K。由图 7(a,c)可知,拟一级动力学模型对 2 个样品吸附 MB 的吸附动力学实验数据整体拟合效果都较差,其 R^2 值仅为 0.218 5 及 0.696 3,利用拟一级动力学模型拟合出的平衡吸附量与实际结果相差较大。由图 7(b,d)可知,拟二级动力学模型对 2 个样品的吸附动力学实验数据拟合效果好,计算出的最大饱和吸附量($q_{e,cal2}$)分别为 58.480 和 $434.783 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实验数据相近。因此,利用拟二级动力学模型能够更好地反映 M 及 HEV-15-0.7 样品吸附 MB 的过程。蒙脱石^[26]、蛭石^[41]及酸活化蛭石^[42]吸附 MB 染料与 HEV-15-0.7 样品结果类似。

2.6 吸附热力学分析

为进一步研究 M 及 HEV-15-0.7 样品的吸附类型,本文对其吉布斯自由能变 $\Delta G^\ominus$ 、焓变 $\Delta H^\ominus$ 和熵变 $\Delta S^\ominus$ 进行推导,其相关数学表达式如下^[43]。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (10)$$

式中: K_d 是分布系数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为样品平衡吸附后 MB 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 是样品平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; R 是

气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是吸附温度, K。

图 8 为 M 及 HEV-15-0.7 样品的 $\ln K_d \sim T^{-1}$ 曲线。其中, MB 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 720 min, 溶液 pH 值为 9。通过图中直线的斜率和截距可将 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 求出。计算可知, M 样品的 $\Delta H^\ominus$ 为 $-7.799 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus$ 为 $-38.757 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus$ 在 298.15、318.15 和 338.15 K 条件下分别为 3.756、4.532 和 $5.261 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。HEV-15-0.7 样品的 $\Delta H^\ominus$ 为 $7.801 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus$ 为 $35.701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus$ 在 298.15、318.15 和 338.15 K 条件下分别为 -2.843 、 -3.557 和 $-4.271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。2 个样品的 $\Delta H^\ominus$ 的值都较低, 表明 MB 被较弱的力束缚在样品表面, 两者之间不形成强共价键^[44]。M 样品的 $\Delta H^\ominus$ 值为负值则表明该吸附为放热吸附, 而 HEV-15-0.7 样品的 $\Delta H^\ominus$ 值为正值则表明该吸附为吸热吸附。M 样品和 HEV-15-0.7 样品的 $\Delta S^\ominus$ 分别为负值和正值, 表明整个吸附过程分别为有序和无序。通过 $\Delta G^\ominus$ 可判断样品的吸附性质, 当 $-20 < \Delta G^\ominus < 0$ 时为物理吸附, 当 $-400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta G^\ominus < -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时为化学吸附。M 样品的 $\Delta G^\ominus$ 为 $-2.847 \sim -4.277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, HEV-15-0.7 样品的 $\Delta G^\ominus$ 在 $-2.847 \sim -4.277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 表明两者吸附势垒较低^[41], 且吸附性质与物理吸附类似, 负值说明该吸附在上述温度下为自发过程。

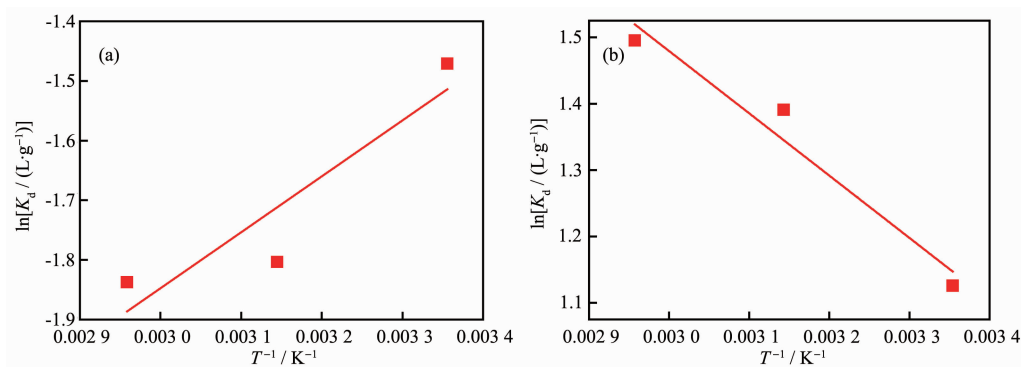


图 8 (a) M 及 (b) HEV-15-0.7 样品的 $\ln K_d \sim T^{-1}$ 曲线

Fig.8 Curves of $\ln K_d \sim T^{-1}$ of (a) M and (b) HEV-15-0.7 samples

3 结 论

(1) 化学-微波法制备的高膨胀率膨胀蛭石样品层解充分, 膨胀率高 ($K=60$ 倍), 相较于蛭石原矿具有大的比表面积 ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。膨胀后结构层及叠置周期性未发生明显变化, 层间域仍具有良好的水化能力和阳离子交换性 ($\text{CEC}=1.005 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

(2) 微波膨胀蛭石的吸附容量远大于蛭石原矿, 且与 MB 初始浓度、吸附时间、溶液 pH 和吸附温度呈正相关。MB 溶液初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到饱和吸附, 吸附量为 $419.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附时间为 240 min 时达到吸附平衡;

(3) HEV 样品吸附 MB 过程符合 Langmuir 吸附模型和拟二级动力学模型; 吸附热力学参数: $\Delta H^\ominus =$

7.801 kJ·mol⁻¹, $\Delta S^\ominus=35.701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus$ 在-2.843~-4.271 kJ·mol⁻¹之间, 表明吸附势垒较低, MB⁺被较弱的力束缚在 HEV 样品表面, 两者之间不形成强共价键且以单分子层吸附为主, 吸附过程为吸热、无序和自发的吸附反应, 其吸附过程与物理吸附类似。

参考文献:

- [1] XU Rong-Qi(许荣旗), CAO Jun-Chen(曹俊臣). *Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报), **1993**, **13**(1):39-47
- [2] PENG Tong-Jiang(彭同江), WAN Pu(万朴), PAN Zhao-Lu(潘兆鲁), et al. *Acta Petrologica et Mineralogica*(岩石矿物学杂志), **1996**, **15**(3):250-258
- [3] Marcos C, Rodríguez I. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, **87**(4):219-227
- [4] Hillier S, Marwa E M M, Rice C M. *Clay Miner.*, **2013**, **48**(4):563-582
- [5] Crini G. *Bioresour. Technol.*, **2006**, **97**(9):1061-1085
- [6] CAO Yu-Cheng(曹玉成), SHAN Sheng-Dao(单胜道), ZHANG Miao-Xian(张妙仙), et al. *Environ. Sci. Technol.*(环境科学与技术), **2009**, **32**(11):32-36
- [7] Duman O, Tun S, Polat T G. *Appl. Clay Sci.*, **2015**, **109**:22-32
- [8] WANG Meng-Meng(王蒙蒙). *Thesis for the Master of Shihezi University*(石河子大学硕士论文), **2016**.
- [9] Marcos C, Rodríguez I. *Appl. Clay Sci.*, **2011**, **51**(1/2): 33-37
- [10] Lee T. *Water Air Soil Pollut.*, **2012**, **223**(6):3399-3408
- [11] Marcos C, Rodríguez I. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, **90**(12):96-100
- [12] Freitas E D D, Almeida H J D. *Appl. Clay Sci.*, **2017**, **146**: 503-509
- [13] Marcos C, Menéndez R, Rodríguez I. *Appl. Clay Sci.*, **2017**, **150**:147-152
- [14] WANG Meng-Meng(王蒙蒙), QI Yu(齐誉), LI Hong-Ling(李洪玲), et al. *Journal of Shihezi University: Natural Science* (石河子大学学报:自然科学版), **2016**, **34**(3):367-371
- [15] ZHAO Shuang-Meng(赵双盟), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟). *Journal of Mineralogy and Petrology*(矿物岩石), **2006**, **26**(2):30-34
- [16] ZHAO Shuang-Meng(赵双盟), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟). *Conservation and Utilization of Mineral Resources*(矿产保护与利用), **2006**(3):22-25
- [17] Ferdousi B N, Islam M M, Okajima T, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(2):968-974
- [18] Na Z, Qian X. *Procedia Eng.*, **2012**, **45**(2):526-532
- [19] SAC(中国国家标准化管理委员会). *JC/T 441-2009 Expanded Vermiculite*. Beijing: Chinese Building Material Press, **2009**.
- [20] PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟), SUN Jin-Mei(孙金梅), et al. *Journal of Mineralogy and Petrology* (矿物岩石), **2009**, **29**(1):14-19
- [21] Tu S X, Guo Z F, Sun J H. *Pedosphere*, **2007**, **17**(4):457-466
- [22] Neimark A V, Sing K S W, Thommes M. *Surface Area and Porosity*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [23] Andrew M, David H, John P, et al. *Dyes Pigm.*, **2011**, **88**(2): 149-155
- [24] Doğan M, Alkan M, Türkyilmaz A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2004**, **109**(1/2/3):141-148
- [25] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. *Colloids Surf. A*, **2005**, **266**(1/2/3):73-81
- [26] Almeida C a P, Debacher N A, Downs A J, et al. *Colloid Interface Sci.*, **2009**, **332**(1):46-53
- [27] Doğan M, Alkan M, Onganer Y. *Water Air Soil Pollut.*, **2000**, **120**(3/4):229-248
- [28] Al-Ghouti M, Khraisheh M, Allen S, et al. *J. Environ. Manage.*, **2003**, **69**(3):229-238
- [29] Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, et al. *Bioresour. Technol.*, **2008**, **99**(17):8441-8444
- [30] Kannan N, Sundaram M M. *Dyes Pigm.*, **2001**, **51**(1):25-40
- [31] Gücek A, ener S, Bilgen S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **286**(1):53-60
- [32] Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, **184**(5):102-105
- [33] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Pittsburgh: Academic Press, **2014**.
- [34] ZHU Hong-Yu(朱鸿宇), YANG Han-Pei(杨汉培), SUN Hui-Hua(孙慧华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(3):445-453
- [35] Weber T W, Chakravorti R K. *AIChE J.*, **1974**, **20**(2):228-238
- [36] LI Jun(李君), WANG Lu-Xiang(王鲁香), CAO Ya-Li(曹亚丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(9):1603-1610
- [37] Doğan M, Alkan M, Demirbas Ö, et al. *Chem. Eng. J.*, **2006**, **124**(1):89-101
- [38] Ho Y S, McKay G. *Chem. Eng. J.*, **1998**, **70**(2):115-124
- [39] WU Cai-Hong(吴彩虹), ZHENG Guo-Yuan(郑国源), WANG Ji-Lin(王吉林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(3):449-458
- [40] LIU Feng-Xian(刘凤仙), SHAO Meng-Meng(邵蒙蒙), XIA Sheng-Jie(夏盛杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(7):1342-1350
- [41] Yu X B, Wei C H, Wu H Z. *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, **156**: 489-495
- [42] Stawiński W, Freitas O, Chmielarz L, et al. *Chemosphere*, **2016**, **153**:115-129
- [43] Sonntag R E, Borgnakke C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Beijing: Chemical Industry Press, **2014**:e62-e70
- [44] Sarma G K, Sengupta S, Bhattacharyya K G. *Water Air Soil Pollut.*, **2018**, **229**(10):312