

石墨烯改性有机膨润土颗粒的制备与表征

邵俊

(唐山学院环境与化学工程系,唐山 063000)

摘要 为改善膨润土在水处理中固液分离困难的问题,采用微波法,以石墨烯对有机膨润土进行改性,并利用聚乙烯醇(PVA)为粘结剂、淀粉为造孔剂,经高温焙烧制备石墨烯改性有机膨润土颗粒(CTMAB-GMBG、OTAC-GMBG)。利用EDS、FT-IR、SEM、XRD、BET等手段对样品进行表征分析,以明确制备过程对石墨烯改性有机膨润土颗粒内部构造变化的影响。结果表明,石墨烯与有机膨润土复合成功,石墨烯中的羧基与季铵盐离子形成了酰胺键,石墨烯改性有机膨润土颗粒的层间距由1.265nm增大至2.480nm(CTMAB-GMBG)、2.708nm(OTAC-GMBG),比表面积分别增大至60.3506m²/g(CTMAB-GMBG)和51.3482m²/g(OTAC-GMBG),且颗粒的孔隙结构优化明显。

关键词 石墨烯,有机膨润土,颗粒

Preparation and characterization of organobentonite granules modified with graphene

Shao Jun

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University,
Tangshan 063000)

Abstract In order to improve the effect of powder bentonite in solid-liquid separation for water treatment, graphene modified organobentonite granules (CTMAB-GMBG, OTAC-GMBG) were prepared. Graphene was chosen to modify powdery organobentonite under microwave. The granules were prepared by mixing with polyvinyl alcohol (PVA) as binder and starch as pore former under roasting. The samples were characterized by EDS, FT-IR, SEM, XRD and BET to confirm how the process of preparation would affect the internal structure of GMBG. The results showed that graphene and organobentonite were uniformly composited and the key bonds were formed between the frameworks of organobentonite. The basal spacing increased from 1.265nm to 2.480nm(CTMAB-GMBG) and 2.708nm(OTAC-GMBG), the surface area went up to 60.3506m²/g(CTMAB-GMBG) and 51.3482m²/g(OTAC-GMBG) respectively, while the pore structure of GMBG was evidently improved by granulation.

Key words graphene, organobentonite, granule

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的细粒黏土矿物,具有较好的吸附性、膨胀性和离子交换性能,经改性的膨润土,对水中重金属、氮、磷、有机污染物等吸附效果进一步增强^[1-4]。但粉末状膨润土直接用于水处理时,易出现固液分离困难、不易回收等问题,使得其在实际应用中受到限制。因此,将膨润土粉末进行造粒成型为可回收重复利用的颗粒状吸附剂具有现实意义。

目前关于膨润土颗粒的研究集中在以有机改性膨润土为原料进行造粒^[5-7]、采用原土造粒后再进行有机改性^[8-9]或直接将膨润土造粒成型^[10-11]这3种方式,改性后的膨润土颗粒在废水处理中具有较好

的吸附效果。但在微波条件下以石墨烯改性膨润土的吸附性能及结构的研究极少^[12],将此类吸附剂进行成型造粒并对其结构进行表征的研究更是罕有。

本研究将膨润土用不同阳离子表面活性剂进行有机改性,在微波条件下与石墨烯分散液复合后,以聚乙烯醇(PVA)为粘结剂、淀粉为造孔剂,采用高温焙烧的方法进行成型造粒处理,制备成不同的颗粒吸附剂(以下简称CTMAB-GMBG、OTAC-GMBG),利用EDS、FT-IR、SEM、XRD、BET等手段对样品进行表征分析,以明确改性、造粒、焙烧过程对石墨烯改性有机膨润土颗粒内部构造变化的影响。

基金项目:河北省教育厅指导项目“改性膨润土-石墨烯颗粒处理微污染水源水技术研究”(Z2017055)

作者简介:邵俊(1983-),女,讲师,主要研究方向为水污染处理技术、化学分析与检验。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

膨润土,上海山浦化工有限公司;石墨烯,唐山市建华科技发展有限公司;十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、聚乙烯醇、可溶性淀粉、浓硫酸,均为分析纯;实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 有机膨润土的制备

将 10.0g 天然膨润土与 2.2g 有机改性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)加入到装有 100mL 去离子水的锥形瓶中,于 70℃ 水浴加热,以 250r/min 的转速搅拌 3h,反应完毕,将产物进行过滤,用去离子水清洗多次,在 105℃ 下烘干,研磨成粉末备用(以下简称 CTMAB-MB、OTAC-MB)。

1.2.2 微波法石墨烯改性有机膨润土颗粒的制备

将 0.1g 石墨烯投入到装有 100mL 去离子水的锥形瓶,置于微波反应器中,使其分散均匀,将 10.00g 改性膨润土加入到石墨烯分散液中,置于微波反应器中,反应 1h。反应完毕,将产物进行过滤,用去离子水清洗多次,105℃ 下烘干,研磨成粉末备用(以下简称 CTMAB-GMB、OTAC-GMB)。

称取 10.0g 石墨烯改性有机膨润土粉末和一定量的淀粉,加入到 10mL 7% 的聚乙烯醇溶液中,混合搅拌均匀后挤压成直径 2~3mm 的颗粒,置于 105℃ 的干燥箱中 1h,然后经马弗炉焙烧制成石墨烯改性有机膨润土颗粒(以下简称 CTMAB-GMBG、OTAC-GMBG)。

1.3 结构表征与分析

采用美国热电公司 IR200 傅里叶变换红外光谱仪,对有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒进行 FT-IR 分析,样品采用 KBr 压片制备,测量波数范围为 400~4000cm⁻¹,测试条件为 22℃,相对湿度为 50%。

利用日本理学公司 PC2500 型 X 射线衍射仪,用连续记谱扫描,Cu 靶,K α 辐射源,管压 40kV,管流 100mA,扫描范围 $2\theta=3\sim60^\circ$,对样品进行 XRD 分析。

利用日本日立公司 S4800 扫描电子显微镜,对样品的表面微观形貌进行观察及特征分析,同时完成能谱分析,即对样品进行 SEM 和 EDS 分析。

采用北京彼奥德电子技术有限公司 Kubo-X1000 高性能比表面及微孔介孔孔径分析仪,对样

品进行比表面积、孔径及孔隙体积分析,样品测试前在 150℃ 下真空处理 2h。测试条件为液氮温度下,N₂ 作为吸附分子,采用 BET 方程计算样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 元素组成分析

对膨润土原土、有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒进行 EDS 对比分析,结果如表 1 所示。

表 1 膨润土原土、有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 EDS 分析结果

样品	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
膨润土	0.00	1.33	1.71	7.00	32.01	0.33	1.62
OTAC-MB	14.74	0.00	1.45	5.93	23.77	0.00	1.57
CTMAB-MB	15.08	0.39	1.44	6.01	24.28	0.16	1.08
OTAC-GMB	19.29	0.20	1.38	5.12	20.85	0.00	1.00
CTMAB-GMB	20.00	0.00	1.42	4.95	21.43	0.00	0.94
OTAC-GMBG	8.91	0.27	1.59	5.38	23.03	0.23	1.12
CTMAB-GMBG	8.26	0.00	1.28	5.56	23.83	0.00	1.03

从表 1 可以看到,C 元素含量在膨润土、有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末中依次递增,说明 CTMAB、OTAC 和石墨烯改性成功,而经过造粒、高温焙烧后,C 元素含量较焙烧前明显减少,但仍远高于膨润土,Na、Al、Si 等元素亦有所减少,这可能是由于在高温焙烧过程中,颗粒中的水分、杂质等被除去,石墨烯、膨润土、改性剂之间形成了更加稳定的化学结构。

2.2 制备过程中蒙脱石的变化

2.2.1 FT-IR 分析

图 1 为有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 FT-IR 谱图。从图中可以看到,这些曲线均出现蒙脱石典型吸收谱带,在 3622.09~

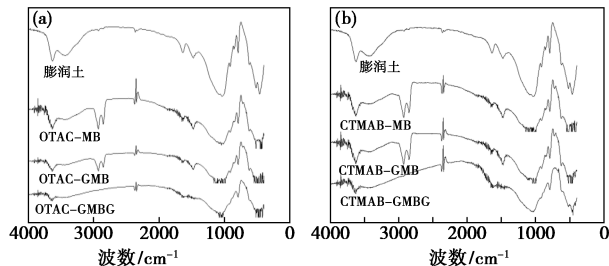


图 1 有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 FT-IR 谱图
[(a)OTAC 系列;(b)CTMAB 系列]

3626.73cm^{-1} 附近吸收峰属于蒙脱石结构中羟基—OH 的伸缩振动吸收峰; $3414.10\sim 3428.70\text{cm}^{-1}$ 、 $1634.83\sim 1639.27\text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰分别属于蒙脱石层间水分子的羟基—OH 伸缩振动峰与弯曲振动峰。 $1021.83\sim 1041.00\text{cm}^{-1}$ 附近为蒙脱石晶格中 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰。

通过对 FT-IR 谱图中各样品的曲线进行对比发现:第一,膨润土经过改性、造粒、焙烧过程后,所形成的 CTMAB-GMBG、OTAC-GMBG 能保持蒙脱石基本的晶层结构;第二,层间吸附水分子的羟基—OH 伸缩振动峰 3428.70cm^{-1} ,在石墨烯改性有机膨润土颗粒已几乎消失,即随着改性造粒过程, 3428.70cm^{-1} 峰的位置不断向高波数方向位移,同时峰强一直减弱至几乎消失,说明蒙脱石层间吸附水在不断减少;第三,膨润土有机改性后,在 2927.54cm^{-1} 和 2852.13cm^{-1} 附近有明显的—CH₂ 对称和反对称伸缩振动吸收峰,这说明有机物质 CTMAB 和 OTAC 有效的进入了膨润土层间;第四,—CH₂ 的弯曲振动吸收峰由 1475.25cm^{-1} 逐渐向高波数方向移动,并与 1642.82cm^{-1} 处的吸收峰有发生重叠的趋势,这可能是由于石墨烯中的羧基与季铵盐离子形成了酰胺键^[12],表明石墨烯成功地与有机膨润土复合。

2.2.2 XRD 分析

图 2 是有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 XRD 谱图,由样品 d_{001} 特征峰的位置结合布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ ^[13],可计算出这些样品中蒙脱石的层间距。

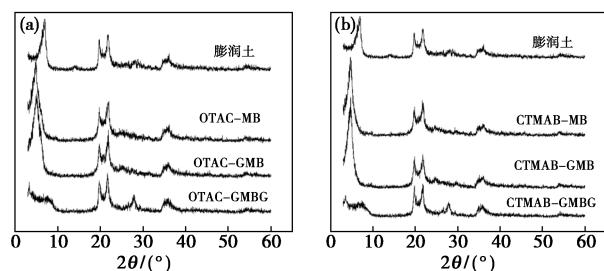


图 2 有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 XRD 谱图
[(a)OTAC 系列;(b)CTMAB 系列]

观察 XRD 图谱发现,各样品在 $2\theta=3\sim 10^\circ$ 之间均有明显的 001 峰,经过有机改性、与石墨烯复合、焙烧造粒后的膨润土,001 峰向小角度方向移动。膨润土原土层间距 d_{001} 为 1.265nm ,相当于蒙脱石结构层的厚度 (0.96nm) 与一层吸附水分子厚度 (0.29nm) 之和。CTMAB-GMBG 和 OTAC-GM-

BG 颗粒吸附剂的层间距分别为 2.480nm 和 2.708nm ,对比 CTMAB-MB 和 OTAC-MB 的层间距 1.88nm 和 1.83nm ,有明显提高。这说明,石墨烯与有机改性膨润土复合造粒后可能会形成更大的孔隙结构,使其层间距变大,吸附能力得以优化。

同时,两种颗粒吸附剂在 $2\theta=26.5^\circ$ 处出现了石墨烯的特征衍射峰^[14],结合 EDX、FT-IR 结果,说明石墨烯与有机改性膨润土复合成功。

2.3 形貌、孔隙及比表面积分析

2.3.1 SEM 分析

由图 3 可以看出,膨润土是以团聚状态聚集的,表面较平整,呈现紧密堆积的片层结构,片体较厚,孔隙较少。石墨烯呈现透明薄纱状卷曲片层,片层边缘存在褶皱,片层形状大。

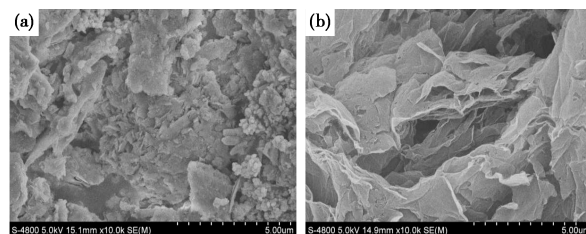


图 3 膨润土(a)和石墨烯(b)的 SEM 图

观察图 4 发现,膨润土经过改性、造粒、焙烧后,形貌并非图 3、图 4 的简单叠加。经过 CTMAB/

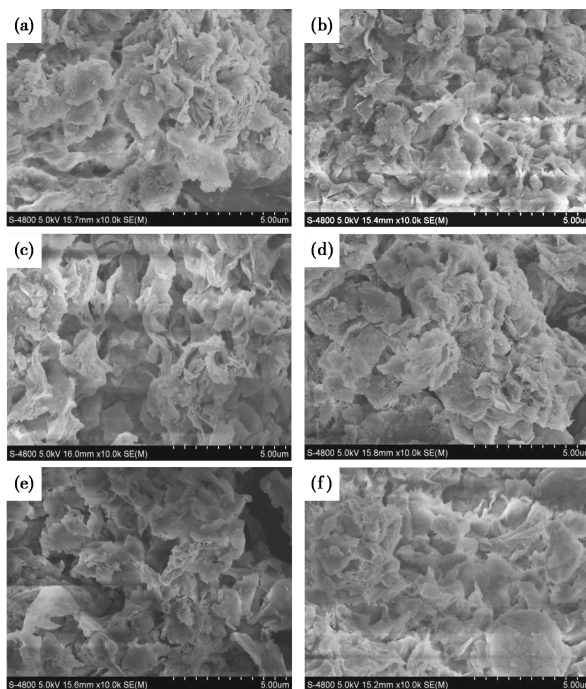


图 4 有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 SEM 图

[(a)CTMAB-MB;(b)CTMAB-GMB;(c)CTMAB-GMBG;
(d)OTAC-MB;(e)OTAC-GMB;(f)OTAC-GMBG]

OTAC 改性后的膨润土,如图 4(a)和图 4(d),呈现较均匀的云片状,表面比较平坦光滑,舒展程度大,连续性好,粒度分散较膨润土均匀。与石墨烯复合后,如图 4(b)和图 4(e),层次分明,无明显的团聚现象,且有微量卷曲的片状。添加造孔剂,经高温焙烧为颗粒后,如图 4(c)和图 4(f),表面呈现更多的折叠、卷曲,结构疏松,片层薄,形成了更加完善、微小的孔隙结构,使得颗粒内部与外界接触面积增大。

这可能是因为微波条件下,单层结构的石墨烯进入有机改性膨润土层间,使得有机膨润土的表层和内部都有一定的剥离^[12],不仅有效克服了石墨烯的团聚行为,还改变了原来有机膨润土相对紧密、厚重的结构,增大了原有孔道和间隙。在高温焙烧环境下,造孔剂进一步发挥作用,片层从表面剥离的程度较粉末大,使得石墨烯改性有机膨润土颗粒呈现微孔化结构。

2.3.2 BET 分析

表 2 为有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 BET 分析结果。从表中可知,石墨烯改性有机膨润土颗粒的比表面积分别为 60.3506 m²/g (CTMAB)、51.3482 m²/g (OTAC),较有机膨润土的比表面积均增大约 3 倍,较造粒前的吸附剂比表面积增大约 2~3 倍。同时,颗粒吸附剂的平均孔径与造粒前相比明显减小,孔容增大约 3~4 倍。这是由于微波加热是高效加热方式,具有即时性,促进了离子交换反应,同时使蒙脱石层间吸附水减少^[15]。另外,由于造孔剂淀粉的添加,经过造粒、高温焙烧、干燥等环节,颗粒的表面和内部形成了许多微孔,促使颗粒中的蒙脱石与外界有更多的接触面积,改善了内部的空隙结构,提高了石墨烯改性有机膨润土颗粒的吸附性能,这与 SEM 的观察结果一致。

表 2 有机膨润土、石墨烯改性有机膨润土粉末及颗粒的 BET 数据

样品	BET/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
OTAC-MB	19.5837	7.38	0.007787
CTMAB-MB	17.7251	12.27	0.006856
OTAC-GMB	23.2375	10.90	0.009286
CTMAB-GMB	20.6144	13.53	0.007956
OTAC-GMBG	51.3482	4.30	0.021597
CTMAB-GMBG	60.3506	5.53	0.025577

3 结论

(1) FT-IR、XRD 分析表明,在微波条件下,石

墨烯与有机膨润土(CTMAB-MB、OTAC-MB)有效复合,经过造粒、焙烧后,石墨烯中的羧基与季铵盐离子形成了酰胺键,所得石墨烯改性有机膨润土颗粒的蒙脱石层间距由 1.265 nm 增大至 2.480 nm (CTMAB-GMBG)、2.708 nm (OTAC-GMBG),空间得以明显优化。

(2) SEM、BET 分析表明,CTMAB-GMB、GOTAC-GMBG 表面呈现较多的折叠卷曲,无明显团聚现象,孔隙结构更完善,比表面积比造粒前增大约 2~3 倍,孔容增大约 3~4 倍,证明颗粒状吸附剂与外界接触面积更大,具有更优异的吸附能力。

参考文献

- [1] 李志娟,王晓飞.阳离子改性的有机复合膨润土吸附材料的制备、表征及吸附性能研究[J].化工新型材料,2016,44(1):92-97.
- [2] 王毅,张婷,冯辉霞,等.阳离子改性膨润土对水中亚甲基蓝吸附性能研究[J].非金属矿,2008,31(2):57-61.
- [3] 潘洁,鲍建国,靳孟贵,等.改性膨润土处理污水处理厂二级出水的实验研究[J].环境科学与技术,2011,34(5):140-143.
- [4] 陈晓磊,邓李川,关爽.有机膨润土制备表征及其应用[J].长春工业大学学报(自然科学版),2014,35(6):692-695.
- [5] 金春姬,肖波,任娟,等.粉末状和颗粒状有机膨润土对克百威的吸附[J].环境污染与防治,2011,33(6):65-70.
- [6] 秦雄,刘红,嵇阳远,等.微波一步法合成颗粒膨润土及其柱试验吸附废水水中 2,4-二氯酚[J].硅酸盐通报,2015,34(9):2652-2661.
- [7] 陈仕稳.改性膨润土颗粒制备及对微污染水中 UV254 和 NH₄-N 的去除研究[D].广州:广东工业大学,2016.
- [8] 罗平,张辉,吴翌辰,等.膨润土颗粒的制备及对废水中铬的吸附性能研究[J].非金属矿,2014,37(2):72-78.
- [9] 原爱娟,岳钦艳,李倩,等.颗粒膨润土的制备技术及染料脱色性能的研究[J].山东大学学报,2008,38(5):88-93.
- [10] 肖利萍,孙晓明,潘纯林,等.焙烧颗粒膨润土的制备及其对废水中 Mn²⁺ 的吸附研究[J].给水排水,2011,37(3):133-135.
- [11] 陈红燕,羊依金,张卓君,等.城市污泥-膨润土颗粒吸附剂的制备及其处理含铅废水的研究[J].非金属矿,2009,32(6):53-56.
- [12] 邢奕,刘敏,洪晨,等.石墨烯改性有机膨润土吸附性能及其动力学[J].工程科学学报,2016,38(3):438-445.
- [13] Pan J, Bao J G, Jin M G, et al. Modified bentonite for secondary effluent water from wastewater treatment plant[J]. Environ Sci Technol, 2011, 34(5):140.
- [14] 张景煌.石墨烯复合物在含 Hg 废水处理中的应用研究[J].陕西职业技术学院学报,2011,13(2):115-120.
- [15] 谢伟楠,聂锦旭,邹祥俊,等.改性膨润土复合新型颗粒的制备与标准[J].硅酸盐通报,2016,35(9):2990-2994.

收稿日期:2017-03-09