

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.001

废弃膨润土制备碳纳米材料及其吸附性能*

邓渭贤¹ 朱润良^{1,2**} 陈情泽² 葛飞¹ 许银¹

(1. 湘潭大学环境工程系, 湘潭, 411105; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640)

摘 要 将吸附结晶紫后的废弃膨润土在氮气保护下 600 °C 加热 3 h, 用 HF 和 HCl 洗掉其中的膨润土片层, 得到了一种新型碳纳米材料. 对碳材料进行了 XRD、TEM、N₂ 吸附-脱附表征, 研究结果显示, 该材料石墨化程度较高, 其 2 θ 角在 26.1° 处有明显的峰衍射, 接近于石墨烯在 26.48° 的峰; TEM 表征结果显示碳材料为薄层褶皱结构. N₂-BET 测得所制材料比表面积为 77.6 m²·g⁻¹. 对比了该碳材料和十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 改性膨润土以及减电荷四甲基氯化铵 (TMA) 改性膨润土常温下吸附硝基苯的效果, 发现该材料对硝基苯吸附效果远胜于两种改性膨润土. 吸附热力学实验显示吸附过程为放热和熵减少的自发过程.

关键词 膨润土, 结晶紫, 碳化, 硝基苯, 吸附.

Preparation of carbon nanomaterials by abandoned bentonite and the study of its adsorption properties

DENG Weixian¹ ZHU Runliang^{1,2**} CHEN Qingze² GE Fei¹ XU Yin¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: A new carbon nanomaterials was prepared by bentonite which montmorillonite slice have been removed by HF and HCl after adsorbing crystal violet completely and then heated in tubular furnace at 600 °C. The X-ray diffraction indicate that the most characteristic XRD peaks is at 26.1°, similar to the graphene, which confirm this nanomaterials have a high degree of graphitization at 26.48°. TEM characterization results show that the structure of the carbon material is thin folds. Simultaneously, super purity of this materials could be confirmed by absent of other strong diffraction peak. The specific surface area (SSA) of this nanomaterials is 77.6 m²·g⁻¹ by using N₂-adsorption-desorption. The adsorption capacity to nitrobenzene of this nanomaterials is much better than other two modified bentonite after contrast to the CTMAB-bentonite and less charge TMA-bentonite. The thermodynamic experiment confirm that this adsorption is spontaneous with the characteristic of exothermic reaction and entropy reduction.

Keywords: bentonite, crystal violet, carbonation, nitrobenzene, adsorption.

膨润土是一种天然吸附材料, 主要矿物成分是蒙脱石, 基本结构为两层硅氧 (Si—O) 四面体中间夹一层铝氧 (Al—O) 八面体^[1]. 由于其晶层间产生的永久性负电荷和部分非永久性电荷, 使得膨润土具有良好的阳离子交换能力^[2], 因而对阳离子型印染废水具有很好的吸附效果. 相对于市面上常用的活性炭吸附剂, 膨润土具有吸附量大, 去除率高和成本低等优势, 因而广泛运用于阳离子印染废水的去除^[3-5]. 然而, 如何再利用这些吸附染料后的废弃膨润土是影响膨润土废水处理应用的重要因素.

有研究指出, 膨润土可作为模版材料, 将层间有机物转化成具有类石墨烯结构的碳材料. Bakandritsos 等^[6]在蒙脱石层间插入蔗糖, 随后将其在氩气的保护下于 600 °C 下炭化 1 h, 得到层间具有

2013 年 11 月 18 日收稿.

* 国家自然科学基金 (21177104); 中国科学院百人计划项目 (KZZD-EW-TZ-10) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhurunliang@gmail.com

类似石墨烯结构的材料,用 HF 和 HCl 对该材料进行酸化,得到的样品对 2,4,6-三氯酚和亚甲基蓝的吸附性能很好.因此,吸附染料后的废弃膨润土可望作为前驱物质制备具有类石墨烯结构的碳材料.

本研究选取结晶紫作为阳离子染料代表,先用膨润土吸附结晶紫;然后收集废弃膨润土,在氮气保护下加热碳化,产物经酸洗得到一种新型的碳纳米材料.研究了该材料对硝基苯的吸附性能,并与 CTMA-膨润土和减电荷 TMA-膨润土的吸附效果进行对比,进一步探讨了该碳纳米材料的吸附热力学特征.本研究为废弃膨润土的资源化再利用提供了新方法.

1 材料与方 法

1.1 实验材料和仪器

膨润土样品取自内蒙古的钙基膨润土(Bent),蒙脱石纯度高于 95%,阳离子交换容量(CEC)为 $1.084 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,膨润土原土经粉碎后过 100 目筛备用.实验所用试剂结晶紫($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、HF、HCl 均为分析纯.

主要仪器设备有 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪(Rigaku),NOVA 3000e 型 N_2 吸附-脱附仪(Quantachrome),UV2450 紫外可见分光光度计(Shimadzu),Tecnai G2 F20 型 TEM(FEI).

1.2 膨润土吸附结晶紫预实验

用电子分析天平称取 0.2 g 膨润土于 25 mL 的玻璃离心管中,加入不同浓度($0\text{—}6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的结晶紫溶液,用带特氟隆垫片的盖子密封,在常温下($25 \text{ }^\circ\text{C}$)将其置于振荡器中,振荡 8—12 h 后,取出离心管在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下离心 15 min,离心后取上清液稀释到合适倍数,用紫外分光光度计测量其吸光度,并根据标准曲线算出平衡浓度,进而算出吸附量.

1.3 碳纳米材料的制备

碳纳米材料的制备分为 3 步:(1)取 500 mL 浓度为 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫溶液加入锥形瓶中,投入 6 g 膨润土于锥形瓶中搅拌 5 h 后抽滤,将滤纸上吸附了结晶紫的膨润土移入烘箱烘干.(2)将烘干的吸附结晶紫膨润土置入管式炉在设定温度下隔氧煅烧 3 h,得到碳化的吸附结晶紫膨润土黑色粉末.(3)用 HF 和 HCl 先后洗涤碳化后吸附结晶紫的膨润土粉末,重复数次,其中 HCl 洗涤温度设定在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,过滤后烘干即可得到所制得的碳纳米材料.

1.4 碳纳米材料的表征

样品的 XRD 表征条件为:选用 Cu K α 为 X 射线源,仪器工作电压为和工作电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描 2θ 范围为 $5^\circ\text{—}70^\circ$,扫描速度为 $2 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.样品的 TEM 表征条件为:样品先在乙醇溶液中超声分散 10 min,然后将悬浮液滴加到铜网上,分析 10 min;仪器的加速电压为 200 kV.样品 N_2 吸附-脱附曲线的获得条件为:样品首先在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 12 h,然后在 77 K 液氮条件下测得吸附-脱附曲线;选用分压为 0.05—0.35 范围内的吸附曲线计算样品的 BET- N_2 比表面积.

1.5 硝基苯吸附实验

称取 0.05 g 的碳纳米材料或者 0.2 g 改性膨润土加入到 25 mL 的离心管中,加入一系列浓度的硝基苯溶液,用带聚四氟乙烯垫片的盖子密封, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下,于 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡达吸附平衡(8—12 h 后),以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离 15 min,取上清液分析溶液浓度,计算吸附剂的吸附容量.

2 结果与讨论

2.1 膨润土吸附结晶紫

膨润土作为一种良好的阳离子染料吸附剂,对结晶紫有着良好的吸附效果.本实验采用结晶紫和去离子水混合配制的溶液模拟结晶紫废水,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下考察不同浓度结晶紫溶液对膨润土吸附结晶紫的影响,等温吸附曲线图如图 1 所示.由图 1 可知,在平衡浓度较低的情况下($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内),膨润土对结晶紫的吸附量可以达到 $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,随着初始浓度进一步的提高,当结晶紫溶液中结晶紫含量达到用来吸附的膨润土负载量的 1.2 倍时,膨润土对结晶紫的吸附量可以达到 $400 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,接近于 1.0 CEC.

本实验选取结晶紫含量接近于 1.0 CEC 的结晶紫-膨润土进行碳化实验,通过计算,将 1 L 初始浓度为 $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的结晶紫溶液中投加 15 g 膨润土进行吸附完全后,将所得的结晶紫-膨润土碳化制备碳纳米材料。

2.2 XRD 分析

图 2 为制备碳纳米材料过程中不同阶段样品的 XRD 图谱.由图 2 可知,当膨润土吸附结晶紫达到饱和后,层间被撑开,层间距 d_{001} 值由原来的 1.52 nm 增大至 2.01 nm,表明结晶紫被大量吸附到膨润土层间中.对吸附结晶紫膨润土进行碳化,层间距 d_{001} 值明显减小至 1.34 nm,由于膨润土片层的厚度为 0.96 nm,因此可得碳化后的膨润土相邻两片层之间的距离为 0.38 nm,大致与石墨烯片层的厚度相当 (0.34 nm),推测在其层间可能形成了类似石墨烯结构的物质.通过酸洗,得到最终的碳纳米材料,由 XRD 图谱可知,图中 $2\theta=26.1^\circ$ 处的衍射峰可以标定为六方石墨的 (002) 晶面.结晶性较好的石墨 2θ 应该为 26.48° ,和该碳材料十分接近,计算表明所制得的碳材料的 sp^2 层间距稍有增加,从石墨的 0.337 nm 到所得产物的 0.341 nm,以上说明该材料是一种长度有序结晶性很好的类石墨烯碳纳米材料^[6],具有极高的石墨化程度.同时在 XRD 衍射图中,没有其它的杂质峰存在,说明产物的纯度较高。

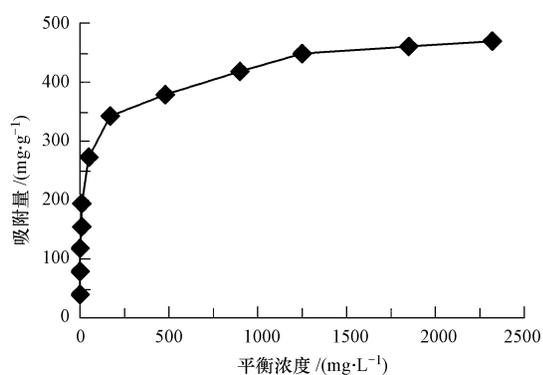


图 1 膨润土吸附结晶紫的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of crystal violet on bentonite

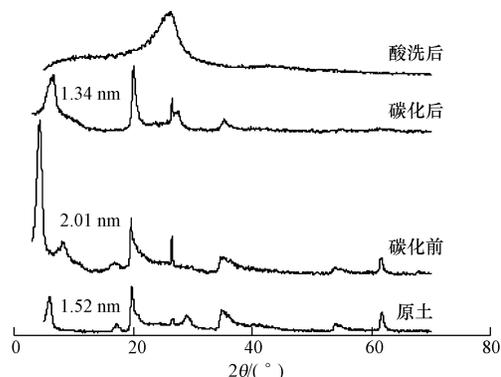


图 2 各阶段样品 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of different samples

图 3 给出的是所得碳材料的 TEM 表征结果,可以观察到所得碳材料的微观形貌.由图 3 可见,碳材料具有薄层状皱褶结构,质地比较透明,而且片层的边缘也清晰可见(图中箭头所指),这与 Bakandritsos 等^[6]人利用蔗糖做碳源和膨润土做模版制备得到的碳样品相似,也再次证实了本实验成功制备了类石墨烯碳材料。

2.3 氮气吸附-脱附等温线测定

图 4 为碳纳米材料的氮气吸附脱附等温曲线.由图 4 可知该材料的氮气吸附-脱附等温线为典型的 IV 型,在相对压力 (P/P_0) = 0.4—1.0 范围内出现了明显的脱附滞后现象,与产物中存在介孔的毛细管凝聚现象有关,氮气吸附量在相对压力为 0.5—1 之间有较大的吸附量,说明材料中存在较多的介孔和大孔.根据 (BET) 计算公式可以得到该碳纳米材料的比表面积为 $77.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

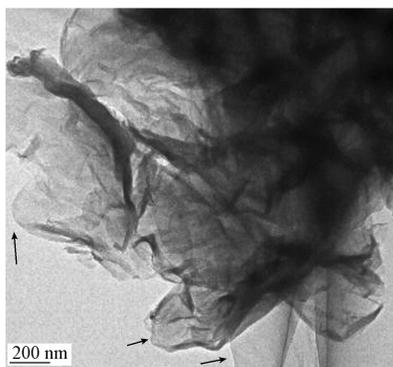


图 3 碳材料的 TEM 图

Fig.3 TEM micrograph of the carbon material

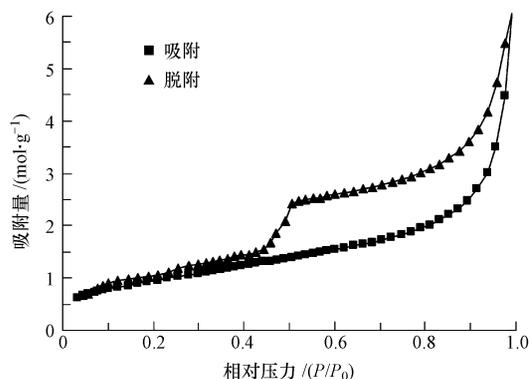


图 4 碳纳米材料的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.4 Sorption isotherms of nitrogen on carbon nanomaterials

2.4 碳纳米材料和改性膨润土对硝基苯吸附比较

图 5 为所制得碳纳米材料和两种典型有机膨润土对硝基苯的等温吸附线.其中 CTMA-膨润土中 CTMAB 负载量为 1.0 CEC.减电荷 TMA-膨润土中 TMA 负载量为 0.25 CEC,其制备方法见参考文献[7].经过 BET 测试,这种减电荷 TMA-膨润土的比表面积高达 $236.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [7].由图 5 可知,相对于有机膨润土,碳纳米材料对低浓度硝基苯吸附能力更强.CTMA-膨润土对于硝基苯吸附等温曲线呈线性,而减电荷 TMA-膨润土和碳纳米材料的吸附等温曲线呈曲线状.在低浓度硝基苯溶液中,3 种吸附材料吸附能力大小为:碳纳米材料>减电荷 TMA-膨润土>CTMA-膨润土.因此,碳纳米材料的吸附性能明显高于典型有机黏土吸附剂.

表 1 为 3 种吸附材料吸附等温线的吸附模型.通过拟合数据可以知道,CTMAB 改性膨润土吸附等温线为典型的 Linear 模型,此模型经常见于阳离子表面活性剂改性黏土对有机物的吸附过程^[8-10].这一吸附过程表明改性膨润土吸附有机物是分配吸附过程而不是物理吸附过程.减电荷 TMA-膨润土和碳纳米材料吸附等温线分别符合 Freundlich 和 Langmuir 模型^[11-12],这两种模型常见于表面物理吸附的拟合中,其吸附性能主要受比表面积和色散力控制.由于减电荷 TMA-膨润土比表面积($236.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)远大于碳纳米材料($77.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),因此碳纳米材料对低浓度硝基苯吸附具有更强的色散力.由 XRD 表征可以得知该碳纳米材料具有较高的石墨化程度,极大地增强了吸附剂与硝基苯之间的色散力^[13-14].

表 1 3 种材料的吸附模型

Table 1 Adsorption models of three materials

材料	相关系数 R^2		
	Linear	Freundlich	Langmuir
CTMA 改性膨润土	0.991	0.972	0.943
TMA-改性膨润土	0.977	0.981	0.948
碳纳米材料	0.941	0.952	0.976

2.5 温度对吸附的影响

图 6 为温度在 25 °C、35 °C 和 45 °C 时,碳纳米材料对溶液中硝基苯的吸附曲线.各等温吸附曲线在实验浓度范围内均呈 Langmuir 型.随着温度的升高,碳纳米材料对硝基苯的吸附量降低,平衡吸附系数 K_d 小,吸附性能减弱.

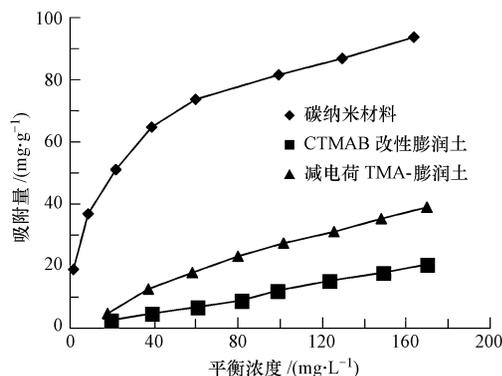


图 5 碳纳米材料和改性膨润土吸附硝基苯的效果对比

Fig.5 Comparative adsorption effect of nitrobenzene to carbon nanomaterials and modified bentonite

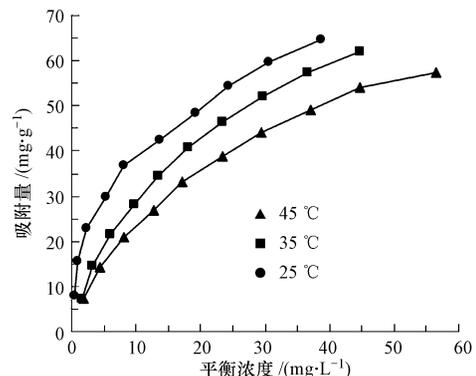


图 6 不同温度下硝基苯吸附量和平衡浓度的关系

Fig.6 Adsorption isotherms of nitrobenzene on carbon nanomaterials at different temperatures

利用以上 K_d 随温度的变化数据和下列热力学方程^[15]可以计算吸附过程的焓变、熵变和自由能,这些热力学参数可以反映温度对于吸附过程的影响.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (1)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (2)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (3)$$

式中, ΔH^{θ} 为标准吸附热, ΔG^{θ} 为吸附的标准自由能改变量, ΔS^{θ} 为吸附的标准熵变, R 为摩尔气体常数 [8.314 (J·mol⁻¹·K⁻¹)], T 为绝对温度, K_d 为分配系数. 通过采用线性回归的方法, 用 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率及截距可以求得 ΔH^{θ} 及 ΔS^{θ} , 相关一些参数列于表 2.

表 2 热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters

T/K	$\Delta G^{\theta}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^{\theta}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^{\theta}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-6.11		-137.61
308	-4.00	-47.12	-139.98
318	-3.38		-137.55

由表 2 可知, ΔH^{θ} 为负值, 说明吸附过程为放热反应, 温度升高不利于吸附反应的进行, 与吸附等温线推导的结果一致. 不同温度下 ΔG^{θ} 均小于 0, 表明碳纳米材料吸附硝基苯是自发进行的, 吸附质倾向于从溶液到吸附剂表面. ΔS^{θ} 均为负值, 表明碳纳米材料吸附的溶质分子的熵减少大于脱附的溶剂分子的熵增加^[16], 对吸附反应起阻碍作用.

3 结论

本研究提出了一种吸附染料后废弃膨润土资源化利用的方法, 并成功制备了具有类石墨烯结构的碳纳米材料. 该碳材料具有较高的石墨化程度, 从而产生极强的色散作用力, 相对于改性膨润土该材料对硝基苯有着更强的吸附效果. 吸附等温曲线符合 Langmuir 拟合, 表明该碳纳米材料吸附硝基苯是一种类似表面均匀的单层物理吸附. 对于低浓度疏水性有机污染物, 该材料具有极高的去除率. 热力学实验表明随着温度的升高, 碳纳米材料吸附效果下降, 计算了不同温度下的热力学参数 ΔG^{θ} 、 ΔH^{θ} 、 ΔS^{θ} . 其中 $\Delta G^{\theta} < 0$, $\Delta H^{\theta} < 0$, 说明吸附过程为放热自发进行反应, $\Delta S^{\theta} < 0$, 表明吸附过程熵阻碍.

参 考 文 献

- [1] Aýari F, Srasra E, Trabelsi-Ayadi M, et al. Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents[J]. Desalination, 2007, 206(1): 270-278
- [2] 赵珊茸. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004
- [3] Gupta V K, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 2313-2342
- [4] Almeida C A P, Debacher N A, Downs A J, et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332:46-53
- [5] 何玉凤, 王燕, 张振花, 等. 膨润土基共聚复合物的制备及对亚甲基蓝的脱色性能[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1554-1559
- [6] Bakandritsos A, Steriotis Th, Petridis D. High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons[J]. Chem Mater, 2004, 16:1551-1559
- [7] 赵俊波. 膨润土层间域结构及其吸附性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学硕士学位论文, 2013.13-24
- [8] Chen B L, Zhu L Z. Partition of polycyclic aromatic hydrocarbons on organobentonites[J]. Journal of Environmental Sciences, 2001, 13(2): 129-136
- [9] Zhu R L, Zhu L Z, Zhu J X, et al. Structure of surfactant-clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63:156-162
- [10] Zhu L F, Zhu R L. Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds[J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 320(1/3): 19-24
- [11] 曹晓燕, 韩化雨, 杨桂朋. 人工海水介质中 CTAB 在胶州湾沉积物上的吸附动力学和热力学行为[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2010, 40(11): 101-107
- [12] 张继义, 梁丽萍, 蒲丽君, 等. 小麦秸秆对 Cr(IV) 的吸附特性及动力学热力学分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1546-1552
- [13] Khan A Y, Mazzyck D W. The effect of UV irradiation on adsorption by activated carbon/TiO₂ composites[J]. Letter to the Editor Carbon, 2006, 44: 158-193
- [14] 杨全红, 郑经堂, 王茂章. 二次炭化对 PAN-ACF 结构和性能的影响[J]. 离子交换与吸附, 1999, 15(5): 385-390
- [15] Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M, Tiar C, et al. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl-SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1): 36-41
- [16] Zhang J Y, Li J T, Lu H T, et al. Adsorption mechanism of nitrobenzene by biological carbon sorbent prepared from wheat straw in water [J]. Reserach of Environmental Sciences, 2012, 25(3): 333-339