

蛭石负载 β -环糊精吸附材料制备工艺及其应用

杜慧聪, 韦开放, 陆阳, 刘云鹤, 王伟, 蒙海章, 蓝平, 蓝丽红

(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室, 广西 南宁 530008)

摘要: 用 KH560 在碱性条件下修饰 β -CD 制得 β -CD 聚合物 (KACD), 再将聚合物负载到蛭石上, 制备 β -CD 改性蛭石复合材料 (KACDS)。SEM 和 FTIR 表征结果表明 β -环糊精成功负载在蛭石表面, 且 KACDS 的比表面积比原蛭石的大。以 KACDS 对亚甲基蓝吸附性能为指标, 通过单因素法确定 β -环糊精改性蛭石的较佳制备工艺为: 酸化蛭石与 KACD 的质量比为 1:4, 改性温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 改性时间为 12 h。探究 KACDS 吸附亚甲基蓝 (MB) 和龙胆紫 (GV) 实验结果表明, 复合材料吸附性能受体系 pH 值的影响最显著, 在 pH 值为 9 时, KACDS 对 MB 的吸附率较高为 99%, 在 pH=7 时, 复合材料对初始浓度为 8 mg/L 的 GV 溶液吸附 48 min 时的吸附除率较高为 93.19%, 且复合材料对 MB、GV 的吸附性能优于原蛭石。分析吸附动力学实验拟合的模型可知, 交联材料对 GV 的吸附过程与二级动力学模型较为吻合, 归属化学吸附过程, 且受到温度影响较小。

关键词: 蛭石; β -环糊精; 吸附材料; 制备工艺优化; 亚甲基蓝 (MB); 龙胆紫 (GV); 动力学

doi:10.12476/kczhly.202208280544

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0018-08

引用格式: 杜慧聪, 韦开放, 陆阳, 等. 蛭石负载 β -环糊精吸附材料制备工艺及其应用[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 18-25.

DU Huicong, WEI Kaifang, LU Yang, et al. Preparation and application of modified vermiculite adsorption materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 18-25.

蛭石是一种无毒害且含有水分子的层状单斜晶硅酸盐类矿物质, 富含镁和铁等元素^[1], 蛭石的许多优异性能使其在轻质型材料、吸附剂等方面应用广泛^[2], 蛭石是一种非金属矿物, 在中国储量很大, 物理化学特性和膨胀性能优异^[3], 使其成为多种功能材料的原材料, 但是他的结构、功能稳定性、纳米级的控制困难^[4], 所以研究新型改性蛭石材料也十分重要。环糊精 (CD) 是一类环状寡聚体^[5], 它是通过 1,4-葡萄糖-糖基转移酶与淀粉反应, 并通过 α -1,4-糖苷键结合而得到的一系列环状寡聚体^[6]。 β -CD 具有独特的空腔结构, 呈中空的圆台状, 具有亲水和疏水性, 在空腔外部亲水, 内部疏水^[7], 可以使水分子进入环糊精的主体分子空腔, 从而形成主客体包合物, 因此具备了去除

水污染的功能, 可以用于废水处理^[8]。

亚甲基蓝又名美蓝, 属于有机染料^[9], 通常情况下颜色为深绿色结晶或粉末, 比较稳定, 在水和乙醇做溶剂时可以溶解, 呈碱性, 有毒性, 在染料、药物、麻醉剂等领域得到了广泛的应用^[10]。龙胆紫^[11] ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, Gentian violet, GV) 又称结晶紫, 晶体粉末呈暗紫色, 易于水和酒精中溶解扩散, 在一定剂量下有致癌作用, 若不慎摄入人体内, 会严重刺激器官黏膜, 以及引发细胞癌变。

本实验主要研究内容是利用硅烷偶联剂 KH560 作为交联剂对 β -环糊精进行修饰而制成 β -环糊精聚合物 KACD, 再将 KACD 与经过酸化改性后的蛭石反应, 制备一种具有吸附能力的改性

收稿日期: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51464006); 国家级大学生创新训练项目 (202010608011)

作者简介: 杜慧聪 (1997-), 女, 硕士, 蛭石复合材料的制备及应用。

通信作者: 蓝丽红 (1972-), 女, 教授, 矿物复合材料制备及应用。

蛭石吸附材料 KACDS。以对亚甲基蓝的吸附性能为指标,通过单因素法优化了 KACDS 的制备工艺,并通过红外光谱、电子显微镜等手段对其进行了表征,并以亚甲基蓝 (MB) 和龙胆紫 (GV) 染料作为对象来进行污染环境模拟,探究其复合材料添加量、pH 值、表面吸附动力学等的应用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

蛭石; β -环糊精;KH560, AR;实验所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

主要实验仪器为:MAGNA-R550 傅里叶变换红外光谱仪;UA-2600 紫外可见分光光度计;THZ-82A 台式恒温振荡器。

1.2 改性蛭石吸附材料 KACDS 的制备

1.2.1 酸化蛭石的处理

选用一定浓度的 HCl 溶液 (2 mol/L) 对蛭石进行预处理,将 10 g 0.25 mm 的蛭石称入 500 mL 圆底烧瓶中,加入配制好浓度的盐酸溶液,上接冷凝回流装置,在温度为 80 °C (水浴) 下不断搅拌 12 h,回流结束将其冷却后抽滤,用蒸馏水反复冲洗,直到将洗涤后的上部溶液用 pH 试纸检测为中性,最后将其放入烘箱中在 110 °C 下烘干 24 h 后取出研磨放入密封袋且将密封袋标记好以备下一步实验使用。

1.2.2 β -CD 聚合物 KACD 的制备

取 50 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液,将 β -环糊精与硅烷偶联剂 KH560 按照摩尔比为 1:6 称取 5.5 g 的 β -CD,以及 7.3 g 硅烷偶联剂 KH560 倒入烧杯混合,搅拌溶解后,加入 0.2 g NaOH,然后将配制好的溶液放入水浴锅中在 60 °C 下持续搅拌 10 h,溶液呈黄色,反应结束待溶液冷却后迅速倒入丙酮并快速搅拌,发现大量白色沉淀产生,减压过滤后,用丙酮反复冲洗,形成乳酪样,最后将样品放入真空干燥箱中在 30 °C 下干燥 4 h 即得 β -CD 聚合物 KACD 白色粉末后将其取出研磨并装入封装袋中,以备实验使用。

1.2.3 β -CD 改性蛭石复合材料 KACDS 的制备

称取 4.0 g β -环糊精聚合物 KACD 用去离子水溶解,用 100 mL 容量瓶配制成 40 g/L 的溶液,使用冰醋酸调节 pH 值为 4,加入 10% 甲醇,将其在常温 25 °C 下持续搅拌水解 30 h,固定聚合物的量

不变,按 KACD 与酸化蛭石比例为 8:1、8:2、8:3、8:4、8:5 来称取一定酸化过的蛭石进行实验,将两者混合后再超声分散 30 min,水浴回流温度 (35、45、65、85、95 °C),回流时间 (8、12、16、20、24 h),将回流后所得的粗制样品抽滤并用去离子水洗涤干净,洗净后将其放入烘箱中在 110 °C 下烘干 2 h,即得改性后的蛭石 KACDS。

1.3 亚甲基蓝 (MB) 和龙胆紫 (GV) 吸附实验

称取 0.2 g 的交联材料作为吸附剂分别加入 10 mg/L 25 mL MB、GV 溶液的锥形瓶中,在室温下震荡吸附 2 h,随后取样在 7 500 r/min 下离心 5 min,吸取离心管的上层清液进行吸光度测定,分别根据 MB、GV 的标准曲线方程,由吸附后的剩余浓度计算龙胆紫的吸附量和吸除率。该实验的吸附量 (mg/g) 和吸附率 (%) 计算公式分别用如下 (1)、(2) 公式:

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

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

(1)、(2) 式中: q ---吸附量, mg/g; R ---去除率, %; C_0 ---吸附液的最初浓度, mg/L; C_e ---完全吸附残留物的浓度, mg/L; V ---添加溶液体积, mL; m ---添加复合材料的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱

通过对比图 1 中各组红外谱线可以发现天然蛭石在 3 398 cm^{-1} 时的 O—H 伸缩振动峰经过 2 mol 盐酸酸化后变宽了并且移动到了 3 461 cm^{-1} 处, Si—O 吸收峰从 1 010 cm^{-1} 处迁移到了 1 074 cm^{-1} 处并且变宽了,并且在 961 cm^{-1} 处出现了新峰,这便是酸化后蛭石的变化^[12],经过 β -环糊精聚合物改性后的酸化蛭石在 3 454 cm^{-1} 处的一 OH 吸收峰有所减弱,同时在 2 941 cm^{-1} 处出现了一个 —CH₂ 新吸收峰, —CH 新的吸收峰出现在 2 871 cm^{-1} 处^[13],而在 1 656 cm^{-1} 处, β -环糊精的 C—O 振动特征吸收峰出现^[14],证明酸化后的蛭石成功负载 β -环糊精。

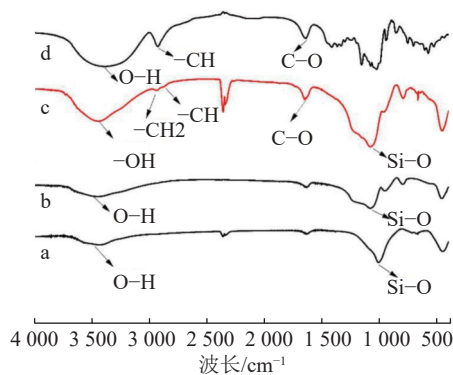


图1 天然蛭石 (a)、酸化蛭石 (b)、 β -环糊精改性蛭石 (c) 及 β -环糊精 (d) 的 FTIR

Fig.1 FTIR of natural vermiculite (a), acidified vermiculite (b), β -cyclodextrin modified vermiculite (c) and β -cyclodextrin (d)

2.1.2 扫描电镜

通过原样蛭石和 β -环糊精改性蛭石复合材料的电镜图可看出,原蛭石的层间距大且分层明显,物质表层粗糙,经过改性后的蛭石层间距变小且分层消失,是因为 β -环糊精已经负载到蛭石表层, β -环糊精进入了原蛭石的层间以及覆盖在表面上,从而使得物质表面较为光滑平整。

2.1.3 比表面积

利用 BET 法测定蛭石与改性蛭石的比表面积,可得原蛭石的比表面积为 $3.2955 \text{ m}^2/\text{g}$,改性后的蛭石比表面积为 $192.1062 \text{ m}^2/\text{g}$,改性后的蛭石比表面积明显增加,说明 β -环糊精改性蛭石后,可增大复合材料的吸附面积,增加吸附位点使材料吸附性能提高。

2.2 复合材料 (KACDS) 制备单因素考查结果分析

在 KACD 的较优水解条件下,将酸化预处理后的蛭石加入 KACD 水解溶液中进行反应,使得 KACD 结合到蛭石表面。通过对亚甲基蓝的吸附量作为评定指标,分别考查酸化蛭石的投加量、反应温度和反应时间对 KACDS 的影响。

2.2.1 改性材料 β -环糊精聚合物与酸化蛭石质量比 ($m_{\text{KACD}} : m_{\text{VH}}$) 的选择

不同 $m_{\text{KACD}} : m_{\text{VH}}$ 合成的复合材料 KACDS 对亚甲基蓝吸附效果各有差异,固定 KACD 的量为 4 g 不变,配制 40 g/L 的 β -CD 聚合物溶液,按 $m(\beta\text{-CD 聚合物 KACD}) : m(\text{VH})$ 改变酸化蛭石投加量,反应回流温度为 80°C ,反应时间为 12 h ,可得不同 $m_{\text{KACD}} : m_{\text{VH}}$ 值对复合材料

吸附亚甲基蓝趋势 (图 2)。从图中可看出,当减少蛭石投加量时,吸附量逐渐上升,当 $m_{\text{KACD}} : m_{\text{VH}}$ 为 $4 : 1$ 后,吸附量增幅上升缓慢,所以可以确定较佳质量比 $m_{\text{KACD}} : m_{\text{VH}}$ 为 $4 : 1$ 。

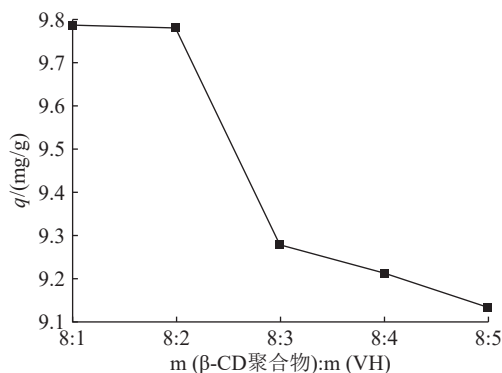


图2 不同 $m_{\text{KACD}}:m_{\text{VH}}$ 对 KACDS 吸附亚甲基蓝性能影响

Fig.2 Effect of different $m_{\text{KACD}}:m_{\text{VH}}$ on the adsorption performance of methylene blue by KACDS

2.2.2 改性温度的选择

由图 3 可得,温度对制备复合材料的影响也比较显著,随温度的增加,复合材料对苯酚的吸附量增加,在 65°C 下合成的材料吸附量达到较大值,之后增加温度吸附量没有明显增加,结合经济的角度 65°C 耗能少且效果较好,因此 65°C 是较佳温度制备条件。

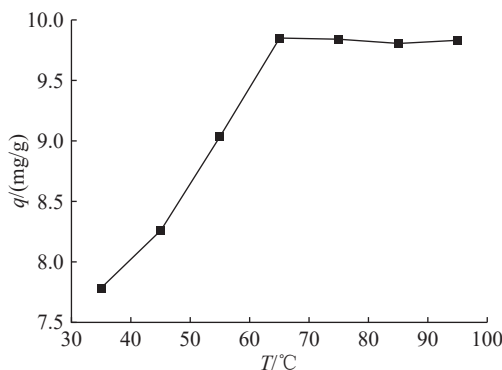


图3 不同温度对 KACDS 吸附亚甲基蓝性能的影响

Fig.3 Influence of different temperatures on the adsorption performance of methylene blue by KACDS

2.2.3 改性时间的选择

改性时间对 β -CD 聚合物负载到蛭石上有较显著的影响见图 4,在 $m(\beta\text{-CD 聚合物 KACD}) : m(\text{VH}) = 4 : 1$,温度为 65°C 的条件下,改变复合材料合成时间进行实验,在 8 h 到 12 h 这个时间段中复合材料对亚甲基蓝的吸附量快速上升,制备时间为 12 h 的吸附量较高,改性时间为 16 h 往后继续延

长改性时间，吸附量一直下降，综上所述，改性时间为 12 h 是合成复合材料的较佳时间。

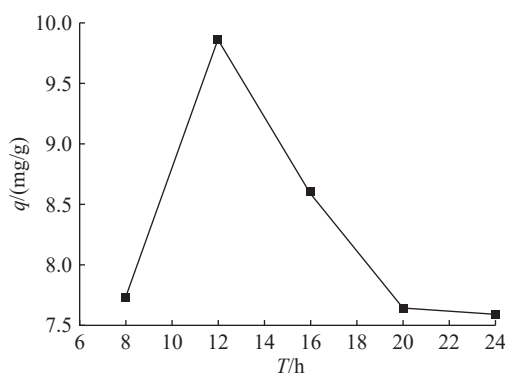


图4 改性时间对 KACDS 吸附亚甲基蓝性能的影响
Fig.4 Effect of modification time on adsorption performance of methylene blue by KACDS

2.3 KACDS 对亚甲基蓝吸附实验结果分析

2.3.1 KACDS 添加量对 MB 吸附的影响

在浓度为 100 mg/L 的 50 mL 亚甲基蓝溶液中添加量增加范围从 0.1~0.7 g。从图 5 可以看出， β -环糊精改性蛭石复合材料 KACDS 的吸附效果都比原蛭石的要好，因为 β -环糊精成功负载在蛭石表面上，使得 KACDS 包含了蛭石与 β -环糊精两种物质的特点， β -环糊精的包合作用使得化合变得更加稳定，KACDS 投加量增加，加入量越多，吸附面积越大，对亚甲基蓝的吸附率也越高，在 0.1~0.3 g 之间，其吸附率上升较慢，而在加入量为 0.5 g 时，其吸附率提高幅度更大。而加入量的不断增加，其吸附率基本保持不变，说明此时的吸附已经开始趋于平衡，出于原料以及经济环保各方面因素考虑，往后的实验添加的剂量选定为

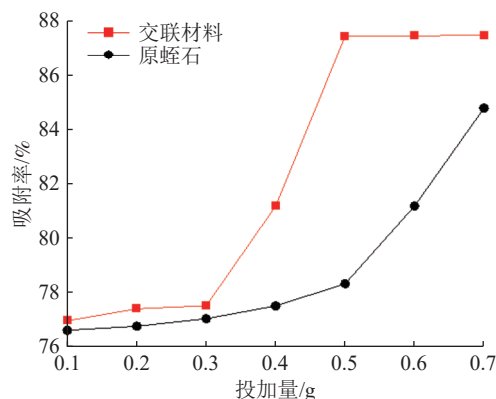


图5 KACDS 投加量对 KACDS 吸附亚甲基蓝影响趋势

Fig.5 Influence trend of KACDS dosage on adsorption of methylene blue

0.5 g。

2.3.2 溶液 pH 值对 KACDS 吸附 MB 的影响

溶液 pH 值对 β -CD 改性蛭石复合材料 KACDS 吸附 MB 的作用效果十分显著，实验现象及结果见图 6。在酸性到中性条件下，随着 pH 值的增大，KACDS 对亚甲基蓝的吸收效率提高很小甚至几乎没有变化，在碱性条件 pH=9~11 下，KACDS 对亚甲基蓝的吸收率增幅显著，较高甚至达到了 99%；这是因为在酸性环境下，大量 H^+ 将与亚甲基蓝离子发生激烈的反应，从而降低了脱除速率，而体系中存在大量 OH^- 则会促进 KACDS 对亚甲基蓝的去除率，pH 值超过 9 后，KACDS 对亚甲基蓝的吸收率虽然依旧上升，但是增幅不大，由此可以确定较佳 pH 值应为 9。

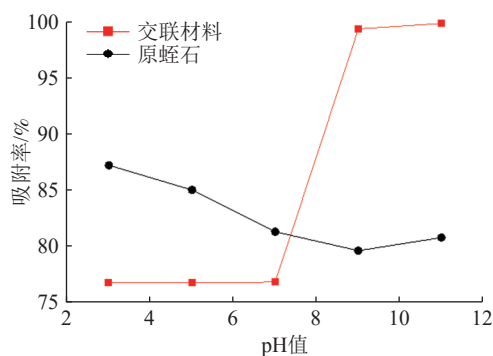


图6 体系 pH 值对 KACDS 吸附亚甲基蓝的影响趋势
Fig.6 Influence of pH value on the adsorption of methylene blue by KACDS

2.4 KACDS 对 GV 吸附实验结果分析

2.4.1 GV 初始浓度对 KACDS 吸附 GV 作用的影响

图 7 为在实验设定的 6~14 mg/L 的 GV 初始浓度范围内，随着龙胆紫的初始浓度增加，原蛭石与交联材料对龙胆紫的吸附量增长率明显增加，原蛭石在 12 mg/L 出现了较高吸附量 1.304 mg/g，交联材料在 8 mg/L 出现了较高吸附量 0.977 2 mg/g。根据吸附的机理分析可知，由于交联材料具有疏松多孔的微观结构，染料分子会附着在孔隙的内表面，此时溶液体系与交联材料的表面区域布集染料分子存在浓度差，从而形成扩散推力。同时分子间也在做无规则的分子热运动，也会增加染料分子的扩散速率。浓度差越大，吸附过程中扩散推动力越大，进而体现在吸附量上升。

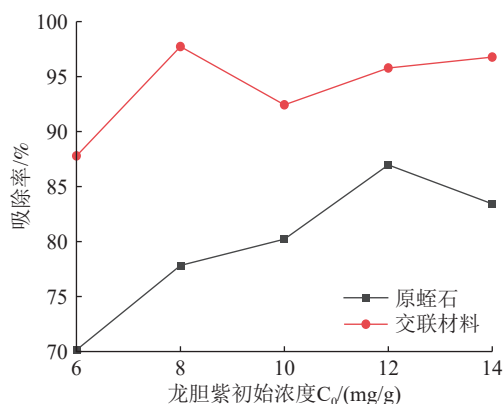


图7 GV 初始浓度对 KACDS 吸附作用的影响趋势
Fig.7 Influence of initial concentration of GV on adsorption of KACDS

由吸附率-初始浓度图可见,当龙胆紫浓度在 8 mg/L 时,交联材料对龙胆紫的吸附率达到较大值 97.73%;当龙胆紫浓度在 12 mg/L 时,原蛭石对龙胆紫的吸附率达到较大值 86.97%。对比两者的吸附行为结果来看,将 β -环糊精负载到蛭石表面合成得到的交联吸附材料对龙胆紫染料的吸附能力在给定条件下总大于原蛭石的吸附能力,即原蛭石经过改性处理,吸附效能得到进一步的提高。

2.4.2 吸附时间对 KACDS 吸附 GV 作用的影响

图8在实验设定的 0~48 min 的吸附时间范围内,0~6 min 吸附量出现第一次快速增长。6~24 min,吸附剂的吸附速度有所放缓。24~48 min 吸附剂的吸附量出现第二次快速增长阶段,其中交联材料的增长率明显大于原蛭石。从总体上看,原蛭石和交联材料对龙胆紫的吸附量都随着时间的增加而增加,吸附量增长率出现明显上升的阶段在 0~6 min 和 24~48 min,即快速吸附阶段。在实验进行到 48 min 时,原蛭石和交联材料的吸附量达到顶值,分别为 0.733 mg/g 和 0.961 mg/g,吸附效率从 73.30% 提升至 96.15%,增加了 22.85%。

两种吸附剂的吸附过程大体趋势相近,其最终会达到吸附平衡值。在快速吸附阶段,溶液体系内的龙胆紫染料分子浓度高,吸附推动力较大,吸附量在此阶段内上升明显,而随着吸附时间的拉长,体系龙胆紫染料浓度降低,有效吸附空间减少,吸附速率降低,所以出现吸附增长趋势放缓阶段。纵向对比两者对龙胆紫的吸附量可知,交联材料的吸附效果较好,进一步证明蛭石经过 β -CD 改性后的吸附性能得到一定提升。

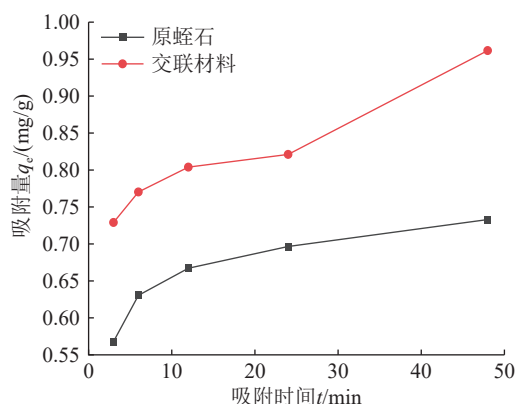


图8 吸附时间对 KACDS 吸附 GV 作用的影响趋势
Fig.8 Influence of adsorption time on GV adsorption by KACDS

2.4.3 溶液 pH 值对 KACDS 吸附 GV 作用的影响

调节吸附体系的 pH 值会对染料分子的化学结构产生影响进而影响吸附剂的吸附行为结果。实验吸附剂的投加量为 0.2 g, pH 值的范围在 3~11、龙胆紫的初始浓度为 8 mg/L,在恒温摇床下充分震荡吸附 48 min,两种吸附剂的吸附行为结果见图9:在不同的 pH 值下进行吸附,原蛭石对龙胆紫的吸附量受到较大影响,而交联材料受 pH 值影响较小,且两种吸附剂在一定 pH 值范围内具有截然相反的变化趋势。在 pH=7 附近,原蛭石对龙胆紫的吸附量有较大的变化, pH=9 时原蛭石对龙胆紫的吸附量达到峰值 0.798 2 mg/g; pH=7 时,交联材料对龙胆紫的吸附量达到顶值 0.931 8 mg/g。其中在 pH 值为 3、7、11 时,原蛭石与交联材料的吸附量的差距显著。表明在此条件下, pH 值对吸附剂吸附行为的影响能力较大。

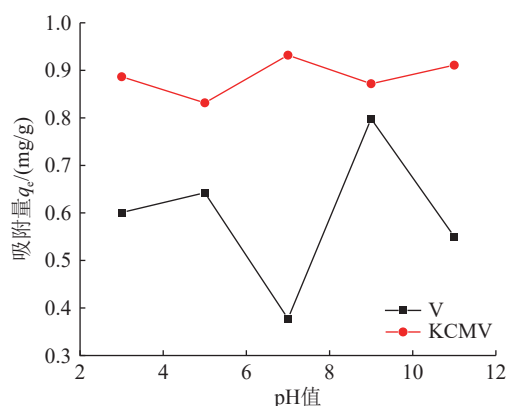


图9 溶液 pH 值对 KACDS 吸附 GV 作用的影响趋势
Fig.9 Trend of influence of solution pH value on adsorption of GV by KACDS

2.5 KACDS 对 GV 吸附动力学分析

在较优 pH 值和龙胆紫初始浓度下，取三个不同温度，吸附反应过程在 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60 min 取样离心检测吸光度。β-CD/蛭石交联吸附材料对龙胆紫溶液的吸附量变化趋势见图 10。图 10 中以箭头指示的坐标点为吸附平衡所需要的时间和平衡吸附量。

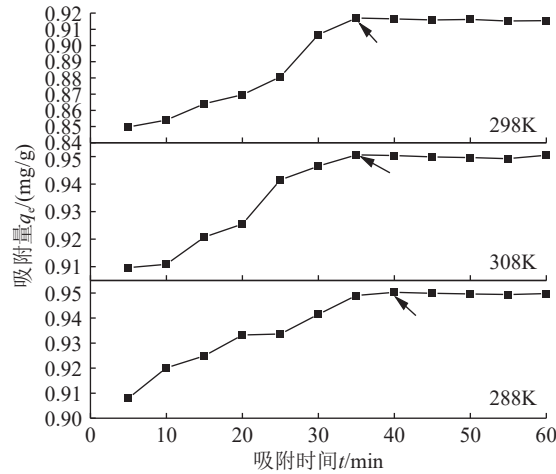


图 10 时间对龙胆紫在不同温度下吸附行为影响纵向对比

Fig.10 Longitudinal comparison of the effect of time on the adsorption behavior of Gentian violet at different temperatures

分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t/qt 作为纵坐标轴，吸附时间 t 为横坐标轴作图，可得到 β-CD/蛭石交联吸附材料吸附龙胆紫溶液的一阶动力学拟合方程^[15]、二阶动力学拟合方程^[13] 见图 11、12。

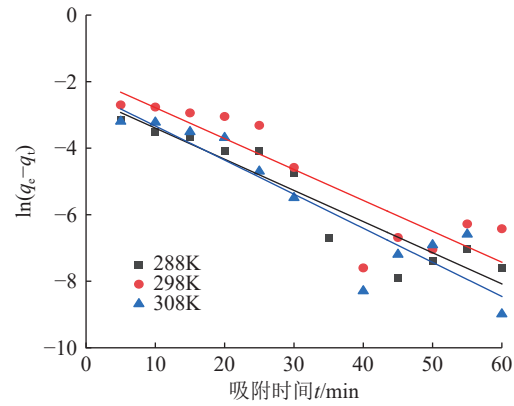


图 11 KACDS 吸附龙胆紫的一阶动力学拟合模型
Fig.11 First-order kinetic fitting model of Gentian violet adsorbed by KACDS

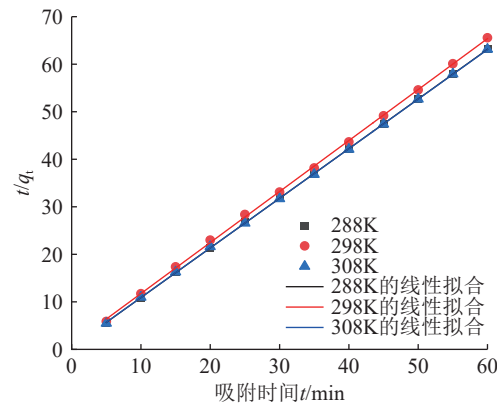


图 12 KACDS 吸附龙胆紫二阶动力学拟合模型
Fig.12 Second-order kinetic fitting model of Gentian violet adsorbed by KACDS

将图 12 中所得的参数进行计算整合，得到动力学参数 K_1 、 K_2 及 q_e 的对比结果见表 1。

表 1 不同温度下 KACDS 吸附龙胆紫动力学参数对比

Table 1 Comparison of kinetic parameters of Gentian violet adsorption by KACDS at different temperatures

T/K	$q_{e0}/$ (mg/g)	一阶动力学参数			二阶动力学参数		
		K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
288	0.950 2	0.093 6	0.085 4	0.887 0	2.418 2	0.957 4	0.999 96
298	0.917 0	0.092 9	0.156 6	0.799 0	1.125 7	0.932 3	0.999 71
308	0.950 6	0.102 4	0.099 4	0.846 6	2.246 7	0.958 7	0.999 95

结合图 12 和表 1 可以较为直观地看出二阶动力学吸附模型在实验设定的三个温度条件下的吸附过程的拟合程度要高于一阶动力学吸附模型。进一步分析对比相关系数 R^2 可以判断出，对于 β-CD/蛭石交联吸附材料对龙胆紫的吸附，在二阶动力学吸附模型拟合的方程中的准确性较高。同时二阶动力学吸附模型当中，实验值 q_{e0} 与理论值

q_e 的接近程度也高于一阶动力学吸附模型。所以 β-CD/蛭石交联吸附材料对龙胆紫的吸附主要是以化学吸附为主，其特点是具有较强的选择性和不可逆性，表明 β-CD/蛭石交联吸附材料对龙胆紫的吸附不容易发生解吸效应。同时，在不同温度下的吸附量的变化程度并不明显，说明吸附过程受温度的影响甚微，β-CD/蛭石交联吸附材料可以在

较小的温度范围内进行高效吸附。

3 结 论

(1) 实验成功制备出蛭石负载 β -环糊精复合材料。通过扫描电镜、红外光谱和比表面测定等表征手段综合说明, β -环糊精成功负载于蛭石表面。通过复合材料和天然海泡石吸附亚甲基蓝和龙胆紫染料的实验数据结果表明, 复合材料对苯酚的吸附能力明显高于天然蛭石, 说明 β -环糊精负载在蛭石表面后增强了蛭石对亚甲基蓝和龙胆紫染料的吸附能力。

(2) 通过单因素法确定 KACDS 的较佳工艺参数为: 酸化蛭石与 KMCD 的质量比为 1:4, 改性温度 65 °C, 反应时间为 12 h。探讨用 KACDS 对亚甲基蓝染料的吸附结果表明, KACDS 的较优投加量为 0.5 g, 较优 pH 值为 9, 其中体系 pH 值对亚甲基蓝吸附效果影响较显著, 在 pH 值为 9 的碱性条件下, 去除率达到了 99.33%, 比原蛭石的 79.58% 去除率高 19.75%。

(3) 探讨 KACDS 对龙胆紫染料的吸附结果表明, 在龙胆紫染料较佳初始浓度为 8 mg/L, 较优的 pH 值为 7 条件下, 吸附在 48 min 内达到平衡, 其中溶液的 pH 值对 KACDS 吸附龙胆紫的影响较小, 而对原蛭石吸附龙胆紫的影响较大, 去除率达到了 93.19%, 高于原蛭石 55.44%。研究吸附动力学作用的结果表明: KACDS 对龙胆紫的吸附过程与二阶动力学模型的线性吻合度更高, 属于化学吸附过程, 具有较高的选择性和不可逆性等特点, 且温度对吸附效果的影响较小, 交联材料可以在较宽的温度范围内进行吸附。

参考文献:

- [1] XU P, YAN X, ZHOU Y, et al. High-performance composite separators based on the synergy of vermiculite and laponite for lithium-ion batteries[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(13):2522-2527.
- [2] 刘猛, 封金鹏, 符林总, 等. 蛭石功能化应用研究新进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):14-22.
- LIU M, FENG J P, FU L Z, et al. New progress in research on functionalization of vermiculite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):14-22.
- [3] XIANG Q X, FENG N J, SHI J Y, et al. Dual-layer vermiculite nanosheet based hybrid film to suppress dendrite growth in lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69:205-210.
- [4] 郑天亮, 宇波. 蛭石改性提高蛭石膨胀度的研究[J]. *矿产综合利用*, 2004(2):3-6.
- ZHENG T L, YU B. Study on improvement of expansion degree of vermiculite by modification of vermiculite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2004(2):3-6.
- [5] WANG S, WANG H, YUE J, et al. Highly sensitive and selective fluorescent sensor for Ag⁺ detection using β -cyclodextrin/chitosan polymer-coated S QDs based on an aggregation-induced quenching mechanism[J]. *Cellulose*, 2022, 29(7):4083-4095.
- [6] 郑进智. β -环糊精聚合物微球的制备及其在废水处理中的初步应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- ZHENG J Z. Preparation and application of β -cyclodextrin polymer microspheres in wastewater treatment [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2020.
- [7] Kolari L, Im Ko P. Application of β -cyclodextrin in the production of low-cholesterol milk and dairy products[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 119:13-22.
- [8] 沈海民, 纪红兵, 武宏科, 等. β -环糊精的固载及其应用最新研究进展[J]. *有机化学*, 2014, 34(8):1549-1572.
- SHEN H M, JI H B, WU H K, et al. Recent research progress on the fixation and application of β -cyclodextrin[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2014, 34(8):1549-1572.
- [9] 郑锡瀚, 马忻狄, 潘怡莹, 等. 水热碳化法制备淀粉碳化物/海泡石 (St-Sep) 复合材料的优化[J]. *矿产综合利用*, 2021(6):11-19.
- ZHENG X H, MA X D, PAN Y Y, et al. Preparation of starch carbide/sepiolite (St-Sep) composites by hydrothermal carbonization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):11-19.
- [10] 谢娟, 夏润南, 赵树春, 等. ZnO/煤矸石复合光催化剂的制备与性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):126-129+116.
- XIE J, XIA R N, ZHAO S C, et al. Study on preparation and performance of ZnO/ coal gangue composite photocatalyst[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):126-129+116.
- [11] 马荣华, 宗晓楠. β_2 -SiW₁₁/氧化石墨烯/二氧化锡复合材料的合成及其对龙胆紫的吸附性能[J]. *印染助剂*, 2020,

37(11):20-24.

MA R H, ZONG X N. Synthesis of β_2 -SiW₁₁/ Graphene oxide/tin oxide composites and their adsorption properties for Gentian violet[J]. [Printing and Dyeing Auxiliaries](#), 2020, 37(11):20-24.

[12] SHI Y, WANG H, SONG G, et al. Magnetic graphene oxide for methylene blue removal: adsorption performance and comparison of regeneration methods[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(20):30774-30789.

[13] Halboos M H, Hussein B J, Sayhood A A. Used central composite chemometric method to adsorption gentian violet dye by nano activated charcoal[J]. *Journal of Physics*

Conference Series, 2021, 1853(1):12-27.

[14] 吴凤. β -环糊精改性蛭石吸附材料的制备及应用[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.

WU F. Preparation and Application of β -cyclodextrin modified vermiculite adsorption material [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.

[15] 王晨晨, 黄朝德, 付金涛, 等. 青海某铅锌矿磨矿动力学试验研究[J]. [矿产综合利用](#), 2020(1):59-61.

WANG C C, HUANG C D, FU J T, et al. Experimental study on grinding dynamics of a lead-zinc ore in Qinghai Province[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2020(1):59-61.

Preparation and Application of Modified Vermiculite Adsorption Materials

DU Huicong, WEI Kaifang, LU Yang, LIU Yunhe, WANG Wei,
MENG Haizhang, LAN Ping, LAN Lihong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Guangxi Key Laboratory of Polysaccharide Materials and Modification, Nanning, Guangxi 530008, China)

Abstract: β -Cd polymer (KACD) was prepared by modifying β -Cd with KH560 at alkaline conditions, and then the polymer was loaded onto vermiculite to prepare β -Cd modified vermiculite composite (KACDS). Based on the adsorption capacity of methylene blue by KACDS, the optimum preparation process of β -cyclodextrin modified vermiculite was determined by single factor method: the mass ratio of acidified vermiculite to KACD was 1:4, the modification temperature was 65 °C, and the modification time was 12 h. Test results of adsorption of methylene blue (MB) and Gentian violet (GV) by KACDS showed that the adsorption performance of the composite is most significantly affected by the pH value of the system. When the pH value is 9, the adsorption rate of KACDS on MB is the highest 99%, and when the pH value is 7, the adsorption rate of the composite on the GV solution with the initial concentration of 8 mg/L for 48 min is the highest 93.19%. The adsorption properties of MB and GV are better than those of vermiculite. By analyzing the model fitted by the adsorption kinetics experiment, it can be seen that the adsorption process of GV by the cross-linked material is consistent with the second-order kinetic model, which belongs to the chemical adsorption process and is less affected by temperature.

Keywords: vermiculite; β -cyclodextrin; adsorption material; preparation process optimization; methylene blue (MB); gentian violet (GV); dynamics