

加热方式对膨胀蛭石物化属性及吸附特性的影响

罗利明^{1,3}, 罗 浩^{2,3}, 彭同江³, 孙红娟^{3,4}, 先子均⁴, 李松林⁴

(1. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学理学院, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010; 4. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010)

摘 要:以新疆蛭石为原料, 采用插层-微波法和插层-焙烧法制备了 2 种高膨胀倍数的膨胀蛭石, 利用 X 射线衍射、场发射扫描电镜等分析手段对产物的物相组成、微观形貌等进行表征分析, 并测试了不同加热方式制备膨胀蛭石的阳离子交换容量(CEC)和亚甲基蓝(MB)吸附量。结果表明: 2 种加热方式制备的膨胀蛭石膨胀率具有明显的差异, 焙烧膨胀蛭石(BCV)膨胀倍数(56.12 倍)是微波膨胀蛭石(WCV)的 1.4 倍; 在浓度为 300 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 焙烧膨胀蛭石吸附 MB 能力差, 而微波膨胀蛭石因其具有高阳离子交换容量而对 MB 具有很好的吸附性能, 吸附量最高可达 391.26 mg/g。

关键词:微波; 焙烧; 膨胀蛭石; 阳离子交换容量; 吸附性

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0236-08

网络出版时间: 2021-11-30



Effect of Heating Method on Physicochemical and Adsorption Properties of Expanded Vermiculite

LUO Liming^{1,3}, LUO Hao^{2,3}, PENG Tongjiang³, SUN Hongjuan^{3,4}, XIAN Zijun⁴, LI Songlin⁴

(1. Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
3. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
4. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: A series of expanded vermiculites with a high expansion ratio were prepared with a vermiculite from Xinjiang, China as raw material by an intercalation microwave method and an intercalation calcination method, respectively. The phase composition and morphology of the products were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the cation exchange capacity and methylene blue (MB) adsorption capacity of the expanded vermiculite prepared by the two different methods were analyzed. The results show that there is a significant difference in the expansion ratios of expanded vermiculite prepared by the two methods, and the expansion ratio of calcined expanded vermiculite (BCV) is 0.4 times greater than that of microwave expanded vermiculite (WCV). For adsorption in a methylene blue solution with a concentration of 300 mg/L, the calcined expanded vermiculite has a poor adsorption capacity for MB, while the microwave expanded vermiculite has a good adsorption performance for MB due to its higher cation exchange capacity with an adsorption capacity of 391.26 mg/g.

Keywords: microwave; calcined; expanded vermiculite; cation exchange capacity; adsorption

蛭石是 2:1 型层状结构硅酸盐矿物, 其层间域含 2 层水分子^[1]。高温条件下, 蛭石结构层的水分子瞬间汽化形成水蒸气, 巨大的局部压力使得蛭石

层与层之间被撑开, 体积快速膨胀至数 10 倍^[2]。蛭石膨胀后比表面积大^[3]、热导率极低^[4], 容重仅为 50~200 kg/m³^[5], 可广泛应用于保温^[6]、隔热^[7]、隔

收稿日期: 2021-06-11。 修订日期: 2021-06-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072048、42002039), 四川省科技厅项目(21ZHSF0157), 西南科技大学博士基金(19zx7137)资助项目。

第一作者: 罗利明(1986—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 罗 浩(1979—), 男, 硕士, 讲师。

Received date: 2021-06-11. Revised date: 2021-06-21.

First author: LUO Liming (1986—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: luolimingdoc@163.com

Correspondent author: LUO Hao (1979—), male, Master, Lecturer.

E-mail: 370660903@qq.com

音^[8]、防火^[9]领域及含重金属^[10]、有机阳离子的废水处理^[11-12]等领域。

膨胀蛭石常用制备方法主要有焙烧加热膨胀法^[13-14]、微波加热膨胀法^[15-16]、真空红外加热膨胀法^[17]和电磁波辐射加热膨胀法^[18]等,其中真空红外加热膨胀法和电磁波辐射加热膨胀法工艺复杂、成本高,工业应用较少。焙烧加热制备膨胀蛭石时反应温度高,膨胀效果最好,具有膨胀后堆积密度低、比表面积大等诸多优点,广泛应用于装饰隔热隔音、壁炉保温、花卉培育、吸附材料、催化材料及密封(密气、密水)材料填料等。虽然焙烧加热膨胀效果好,但由于焙烧反应温度高,膨胀后蛭石片脆性较大^[19],限制了材料在部分领域的应用^[20]。微波加热膨胀蛭石加热温度较低,膨胀效果较焙烧加热膨胀略差,但是由于微波加热是通过微波促使蛭石层间水分子剧烈摩擦碰撞快速升温,未对蛭石结构层直接加热,因此微波膨胀蛭石柔性好,可有效缓解蛭石膨胀后发脆的问题^[16,21]。通过高速搅拌剪切作用和颗粒间的摩擦作用还可实现微波膨胀蛭石剥离与分散^[22],进一步沉降提纯获得蛭石纳米片(片厚度 1~20 nm),作为填料应用于造纸、涂料、油漆行业,或作为纳米增强材料应用于塑料、橡胶等行业,也可作为吸附材料、催化材料应用于环保行业等。目前,对于蛭石的各种膨胀方法、应用领域研究均较多,且研究成果丰富。不同加热方法制备的膨胀蛭石的物化属性及性能差异明显,如膨胀特性、比表面积、阳离子交换性、吸附特性等,特别是由于不同加热方式获得的膨胀蛭石吸附特性的差异及机理研究较少。

本研究基于微波和焙烧 2 种加热方式制备的膨胀蛭石膨胀倍数及脆性等差异,采用微波和焙烧方法制备了系列高膨胀倍数的膨胀蛭石,研究了柠檬酸用量对膨胀蛭石膨胀倍数及堆积密度的影响,并对不同系列产品的物相、微观形貌、阳离子交换容量、亚甲基蓝吸附量等进行分析,对比研究不同加热方式制备的膨胀蛭石在物化特性及吸附特性方面的差异,并进一步对微波和焙烧膨胀蛭石的吸附机理进行分析探索。

1 实验

1.1 原料

蛭石(V)采自新疆尉犁且干布拉克蛭石矿床,粒径为 2~4 mm,厚度≥0.5 mm,颜色以棕黄色、青

铜黄色为主,具油脂光泽,堆积密度为 1.22 g/cm³; 30%双氧水溶液(H₂O₂);柠檬酸(H₈C₆O₇),分析纯,成都科龙化工有限公司生产;实验用水为超纯水,电阻率大于 18.25 MΩ·cm。

1.2 膨胀蛭石样品的制备

膨胀蛭石样品的制备分为 2 个步骤,分别是蛭石化学插层预膨胀、微波加热膨胀或焙烧加热膨胀。

1.2.1 化学插层预膨胀 在 100 mL 烧杯中分别加入 15 mL 浓度为 30%的双氧水溶液,继续加入 15 mL 超纯水配制成浓度为 15%的双氧水溶液;分别称取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0 g 柠檬酸粉末,加入上述双氧水溶液中,充分搅拌至完全溶解。

称取 25.0 g 蛭石样品(V),倒入上述柠檬酸-双氧水溶液中,用玻璃棒充分搅拌均匀后盖上保鲜膜,室温(20℃)下静置 24 h,获得插层预膨胀蛭石样品(CV)。

1.2.2 微波加热膨胀 将 1.2.1 获得的 CV 样品在平底玻璃容器中均匀铺平,置于微波炉内,在 800 W 功率下微波加热 10 min 即可获得系列微波膨胀蛭石(WCV)样品。根据 1.2.1 柠檬酸用量,将微波膨胀蛭石样品编号为 WCV-*x*(*x*=0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0)。

1.2.3 焙烧加热膨胀 将 1.2.1 获得的 CV 样品在方形不锈钢容器中均匀铺平,置于 900℃高温炉中瞬间焙烧膨胀,5 分钟后取出冷却即可获得系列焙烧膨胀蛭石(BCV)。根据 1.2.1 柠檬酸用量,将焙烧膨胀蛭石样品编号为 BCV-*x*(*x*=0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0)。

1.3 亚甲基蓝吸附实验

称取 10 mg 样品(BCV、WCV)磨碎过 100 目,后置于 100 mL 离心管中,加入 25 mL 浓度为 300 mg/L 的亚甲基蓝溶液,在 25℃恒温水浴摇床上避光振荡 240 min,后经高速离心(8 000 r/min),用 0.45 μm 滤膜提取滤液。通过紫外分光光度计测试滤液的吸光度,由公式(1)计算得出样品的吸附量。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为样品对 MB 的吸附量, mg/g; c_0 为 MB 的初始浓度, mg/L; c_e 为平衡吸附后 MB 的浓度, mg/L; V 为 MB 溶液体积, L; m 为样品质量, g。

1.4 样品表征

样品的物相分析采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪,工作条件: Cu 靶, Ni 滤波片, K_{α} 辐射源($\lambda=0.154$ nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA;

狭缝系统: DS 0.6 mm, RS 9.5 mm; 扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 0.1 s/step, 间隔 0.02($^\circ$)/step; 样品的显微形貌分析采用 Ultra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜分析系统, 工作条件: 电压 15 kV。

以膨胀倍数和堆积密度对样品的膨胀效果进行表征, 其中样品的堆积密度按国家标准 JC/T 441—2009《膨胀蛭石》中的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 膨胀蛭石样品的膨胀倍数和堆积密度

图 1 为柠檬酸用量对蛭石膨胀倍数及堆积密度的影响。从图 1a 可以看出, 未加柠檬酸时, 无论是微波加热或焙烧加热, 蛭石的膨胀倍数均较低, 分别为 16.59 倍和 18.54 倍。当加入柠檬酸后, 随着柠檬酸用量的增加, 不同加热方式制备的膨胀蛭石的膨胀倍数均呈明显增加的趋势。当柠檬酸用量为 0.5 g 时, 微波和焙烧膨胀蛭石的膨胀倍数迅速增加至 34.16 倍和 45.38 倍; 继续提高柠檬酸用量, 蛭石的膨胀倍数进一步增加, 但增加幅度较低; 当柠檬酸用量提高至 4.0 g 时, 微波和焙烧膨胀蛭石的膨胀倍数增加较小, 分别为 40.02 倍

和 56.12 倍。

从图 1a 还可以看出, 相同柠檬酸用量制备膨胀蛭石时, 焙烧法比微波法的膨胀倍数高 23.5%~40.4%。虽然 2 种加热方式制备膨胀蛭石都是在较短的时间内通过加热将水分子气化形成水蒸气, 同时高温导致柠檬酸分解成二氧化碳和水蒸气, 二者协同作用达到制备膨胀蛭石的目的。微波加热是通过微波穿透样品, 使蛭石样品中的水分子发生相互摩擦碰撞产生大量热能; 而焙烧加热是将蛭石直接置于 900 $^\circ\text{C}$ 的高温炉中反应, 可用更短的时间让水分子气化及柠檬酸分解, 瞬间产生的压力更大, 因此对蛭石的膨胀效果更好。

由图 1b 可见, 膨胀蛭石堆积密度的变化趋势与膨胀倍数的变化趋势相反。即随着柠檬酸用量的增加, 2 种加热方式制备的膨胀蛭石堆积密度迅速降低, 并维持在较低堆积密度。当柠檬酸用量为 2.0 g 时, 微波和焙烧加热制备的膨胀蛭石的堆积密度分别为 30.86 kg/cm³ 和 21.97 kg/cm³, 远低于建材行业标准 JCT 441—2009《膨胀蛭石》4.1 分类中优等品膨胀蛭石的标准(100 kg/cm³), 具有很好的市场应用价值。

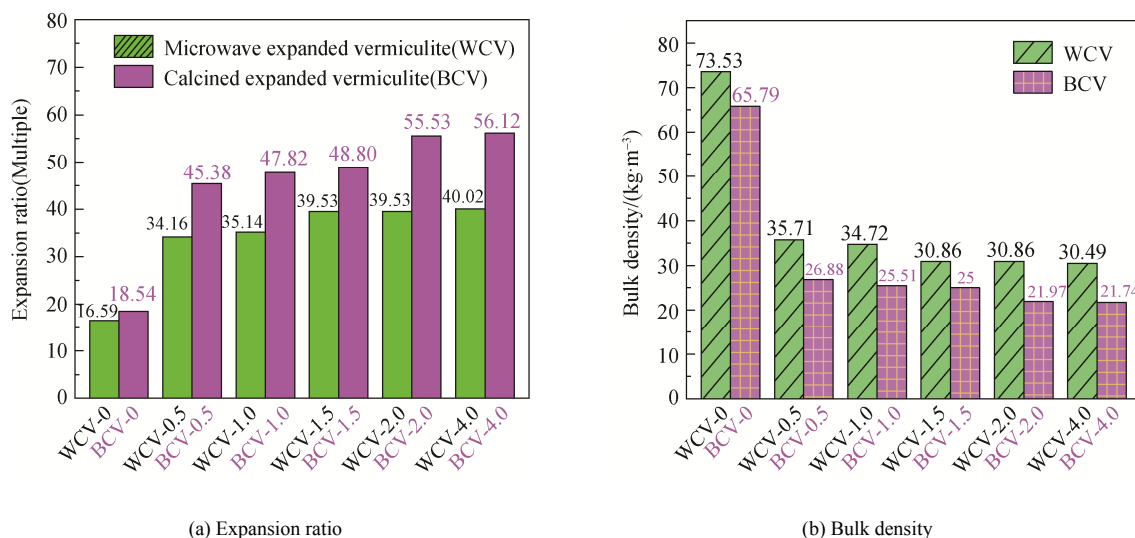


图 1 柠檬酸用量对蛭石膨胀倍数及堆积密度的影响

Fig. 1 Effect of citric acid dosage on expansion ratio and bulk density of vermiculite

2.2 膨胀蛭石样品的宏观及微观形貌

图 2 为微波和焙烧加热制备的膨胀蛭石的外观形貌。由图 2 可以看出, 未加柠檬酸的蛭石膨胀效果差, 部分呈颗粒状, 膨胀后样品长度均小于 1 cm。而加入柠檬酸后(2.0 g)制备的膨胀蛭石膨胀效果好, 样品外

观呈现水蛭状, 长度最大可达 6 cm。进一步增加柠檬酸用量后, 蛭石的膨胀倍数及外观形貌未发生明显变化。从图 2 还可以看出, 微波和焙烧制备的膨胀蛭石颜色有一定的区别, 其中焙烧加热制备的膨胀蛭石呈棕黄色, 这与蛭石结构层及表面 Fe 的氧化有关^[23]。



图 2 微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石外观形貌

Fig. 2 Morphology of expanded vermiculite prepared by microwave and calcinations

为对比不同加热方式对膨胀蛭石微观结构的影响,对微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石的微观形貌进行扫描电镜(SEM)分析(图 3)。从图 3a 可以看出,未膨胀的蛭石原矿结构层规则堆叠,形成有序致密结构,结构层空隙少。而经过微波加热膨胀后,膨胀蛭石(WCV-2.0)结构层明

显鼓包,部分结构层由于膨胀作用发生剥离,导致结构有序度较差(图 3b)。从图 3c 焙烧加热膨胀蛭石(BCV-2.0)的微观形貌可以发现,在相同放大倍数下,焙烧加热制备的膨胀蛭石鼓包明显大于微波制备的膨胀蛭石,膨胀效果明显优于微波膨胀蛭石。

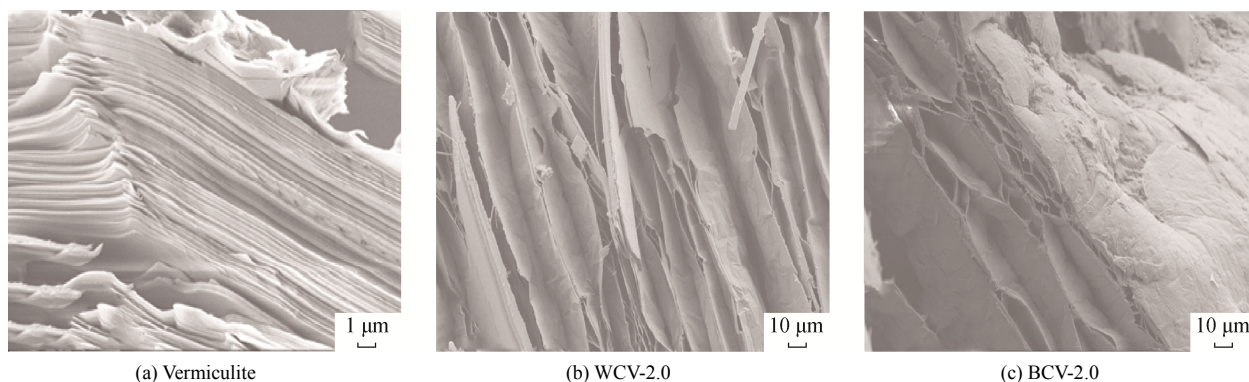


图 3 加热方式对膨胀蛭石微观结构的影响

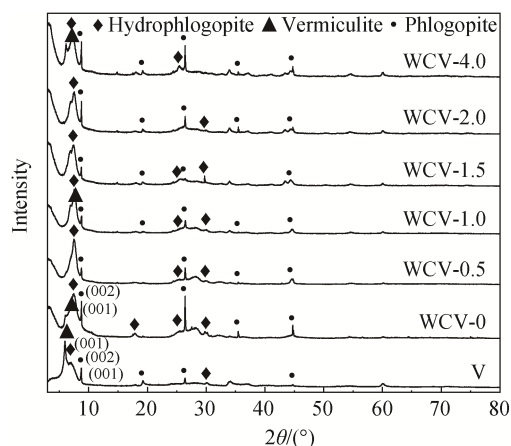
Fig. 3 Influence of heating method on the microstructure of expanded vermiculite

2.3 膨胀蛭石样品的结构分析

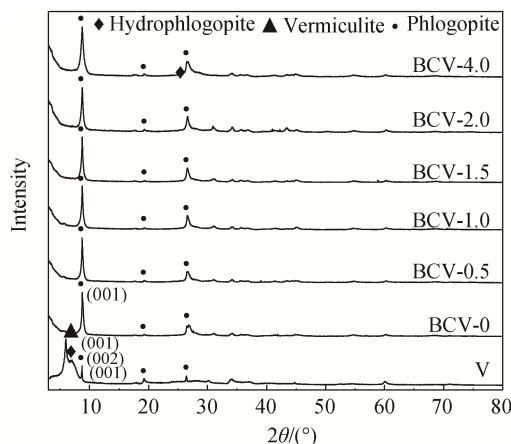
图 4 为微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 4a 可以看出,新疆蛭石样品中主要矿物成分为蛭石 $[d_{(001)}=1.482 \text{ nm}]$,含有少量的金云母-蛭石 $[d_{(002)}=1.266 \text{ nm}]$ 及金云母 $(d_{(001)}=1.010 \text{ nm})$ 。经微波加热膨胀后,蛭石(001)晶面的特

征衍射峰减弱但未完全消失,说明柠檬酸用量较低时,蛭石结构层未完全膨胀层解,有序结构被部分破坏;随着柠檬酸用量的增加,蛭石(001)晶面的特征衍射峰逐渐降低后又逐渐增强。这是由于适当的柠檬酸用量可以促进双氧水的分解进而提高膨胀倍数;过量的柠檬酸则会导致双氧水分解过快,不利

于蛭石的膨胀作用^[24–25]。从图 4a 还可以看出, 较蛭石原矿, 微波膨胀蛭石样品中金云母–蛭石(002)晶面的特征衍射峰明显增强, 这说明样品在微波膨胀过程中, 部分蛭石受热发生了剧烈膨胀, 虽然金云母–蛭石也发生了膨胀, 但大部分金云母–蛭石仍然保持较好有序的层间结构。



(a) Microwave expanded vermiculite(WCV-x)



(b) Calcined expanded vermiculite(BCV-x)

图 4 微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of expanded vermiculite prepared by microwave and calcinations

由图 4b 可见, 经焙烧加热膨胀后, 蛭石的(001)晶面和金云母–蛭石(002)晶面的特征衍射峰完全消失, 样品中只出现了金云母(001)晶面的特征衍射峰。这是因为焙烧加热膨胀后, 可膨胀的蛭石晶层和金云母–蛭石晶层完全膨胀, 结构层转变为玻璃相, 样品中不再存在蛭石晶层和金云母–蛭石晶层, 进一步表现为蛭石和金云母–蛭石的特征衍射峰完全消失; 而金云母晶层不发生膨胀, 因此相较于蛭石原矿, 焙烧后金云母(001)晶面特征衍射峰明显增强。

2.4 膨胀蛭石样品的阳离子交换容量变化

图 5 为微波和焙烧加热制备的膨胀蛭石的阳离子交换容量(CEC)。可以看出, 经过微波加热膨胀后的蛭石, 依然保持较高的 CEC。当柠檬酸用量较低时(0.5、1.0、1.5 g), 微波膨胀蛭石的 CEC 随着柠檬酸用量的增加逐渐增大, 从未加柠檬酸的 85.56 mmol/g 增加至最大时的 92.64 mmol/100 g; 继续增加柠檬酸用量, 样品的 CEC 呈略微减小的趋势, 减小的幅度较小。这说明在微波加热制备膨胀蛭石时, 较低的柠檬酸用量可以明显提高膨胀蛭石的比表面积, 增加边缘断键, 同时微波膨胀并未完全破坏蛭石的层结构, 层间仍然存在大量的可交换性阳离子, 因而具有较高的 CEC。

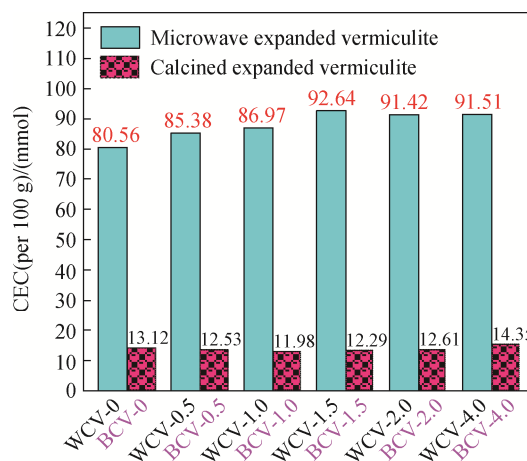


图 5 微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石的阳离子交换容量
Fig. 5 Cation exchange capacity (CEC) of expanded vermiculite prepared by microwave and calcinations

经焙烧加热制备膨胀蛭石时, 膨胀蛭石样品的 CEC 极低, 约为微波膨胀蛭石 CEC 的 1/8, 且随柠檬酸用量的变化较小。这说明焙烧加热制备膨胀蛭石时, 由于瞬间 900℃ 的高温, 蛭石的层结构完全被破坏, 结构层转变为玻璃相, 进一步表现为蛭石晶层和金云母–蛭石晶层消失, 层电荷平衡发生改变, 样品的阳离子交换容量显著降低。较低的 CEC 主要是由于膨胀蛭石产生的边缘断键吸附阳离子引起的。

2.5 不同加热方式制备的膨胀蛭石样品对亚甲基蓝的吸附

图 6 为微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石对浓度为 300 mg/L 的亚甲基蓝(MB)吸附量。由图 6 可见, 不加柠檬酸时, 微波加热膨胀的蛭石的 MB 吸附量为 330.53 mg/g, 而焙烧加热制备的膨胀蛭石的 MB 吸附量仅为 42.23 mg/g。由于焙烧加热制

备的膨胀蛭石几乎完全失去阳离子交换性, 对于 MB 的吸附以断面断键产生的物理吸附为主; 而微波膨胀蛭石由于膨胀过程中未明显破坏蛭石的层间结构, 具有较好的阳离子交换性, 而亚甲基蓝为阳离子染料, 所以微波膨胀蛭石对 MB 的吸附除表面物理吸附外, 阳离子交换作用是高 MB 吸附量的主要原因。

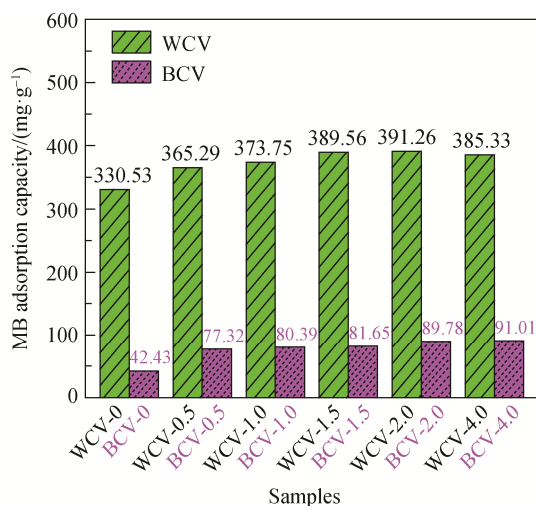


图 6 微波和焙烧加热法制备的膨胀蛭石的亚甲基蓝吸附量
Fig. 6 MB adsorption capacity of expanded vermiculite prepared by microwave and calcinations

从图 6 还可以看出, 经过微波加热膨胀的蛭石对亚甲基蓝均具有较好的吸附效果。随着柠檬酸用量的增加, 微波膨胀蛭石的 MB 吸附逐渐增加, 在柠檬酸用量为 2.0 g 时, MB 吸附量增加至 391.26 mg/g (为不加柠檬酸时的 1.18 倍)。当柠檬酸用量增加至 4.0 g 时, MB 吸附量略有降低 (385.33 mg/g)。而随着柠檬酸用量增加, 焙烧加热膨胀蛭石对 MB 的吸附量较低, 最高的仅有 91.01 mg/g (BCV-4.0), 不及微波膨胀蛭石 MB 吸附量的 1/4。说明虽然焙烧加热膨胀蛭石膨胀倍数高, 同时具有大比表面积, 但焙烧膨胀蛭石对 MB 的吸附主要为物理吸附, 而对于 MB 吸附, 阳离子交换是主要的吸附手段。

2.6 吸附机理

为进一步阐述不同加热方式制备的膨胀蛭石对亚甲基蓝的吸附差异及机理, 选择蛭石原矿 (V)、微波膨胀蛭石样品 (WCV-2.0) 和焙烧膨胀蛭石样品 (BCV-2.0) 的氮气吸脱附进行了测试对比分析 (图 7)。从图 7 可以看出, 3 个样品在低温氮气吸脱附的曲线为典型的 IV 型曲线, 在相对压力为 0.6~1.0 之间出现有滞后的回线。通过 BET 计

算方法得到 3 个样品的比表面积, 其中蛭石原矿的比表面积最低, 为 81.73 m²/g; 蛭石经微波膨胀后得到的膨胀蛭石比表面积明显增加, 为 319.01 m²/g; 而焙烧膨胀蛭石具有最大的比表面积, 为 400.79 m²/g。

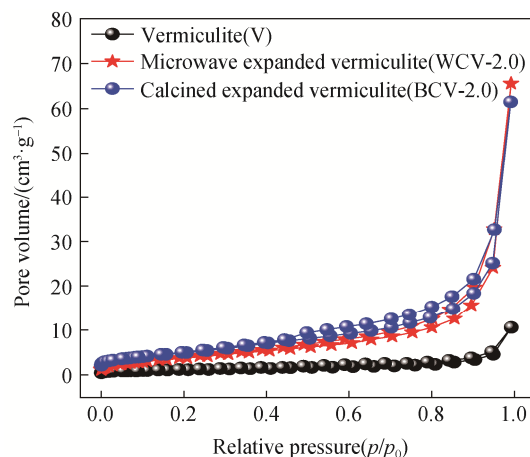


图 7 不同加热方式制备的膨胀蛭石的氮气吸脱附曲线
Fig. 7 Nitrogen adsorption and desorption curve of expanded vermiculite prepared prepared by different heating methods

结合不同加热方式膨胀蛭石的阳离子交换容量、亚甲基蓝吸附量分析可以发现: 焙烧膨胀蛭石虽然具有大比表面积, 但其阳离子交换容量极低, 对亚甲基蓝的吸附量也非常低; 虽然微波膨胀蛭石比表面积较膨胀蛭石低, 但其阳离子交换容量大, 对亚甲基蓝的吸附量是 4 倍左右; 上述结果也进一步说明膨胀蛭石对亚甲基蓝的吸附主要是离子交换作用占主导, 而大比表面积引起的对亚甲基蓝物理吸附是非常弱的。

图 8 为不同加热方式制备的膨胀蛭石与亚甲基蓝作用示意图。从图 8a 可以看出, 亚甲基蓝溶于水后, 以 Cl⁻ 和亚甲基蓝阳离子存在于水溶液中。蛭石经微波膨胀后体积和比表面积增大, 当其与亚甲基蓝溶液充分作用后, 部分亚甲基蓝阳离子由于物理吸附在膨胀蛭石表面; 同时由于微波膨胀蛭石具有较高的阳离子交换容量, 大量亚甲基蓝阳离子可通过阳离子交换作用进入微波膨胀蛭石层间域, 表现为微波膨胀蛭石的 MB 吸附量较高。而焙烧膨胀蛭石虽然具有比微波膨胀蛭石更高的体积和比表面积, 但其阳离子交换容量较低, 亚甲基蓝阳离子主要通过物理作用吸附在焙烧膨胀蛭石表面及边缘 (图 8b), 表现为焙烧膨胀蛭石的 MB 吸附量低。

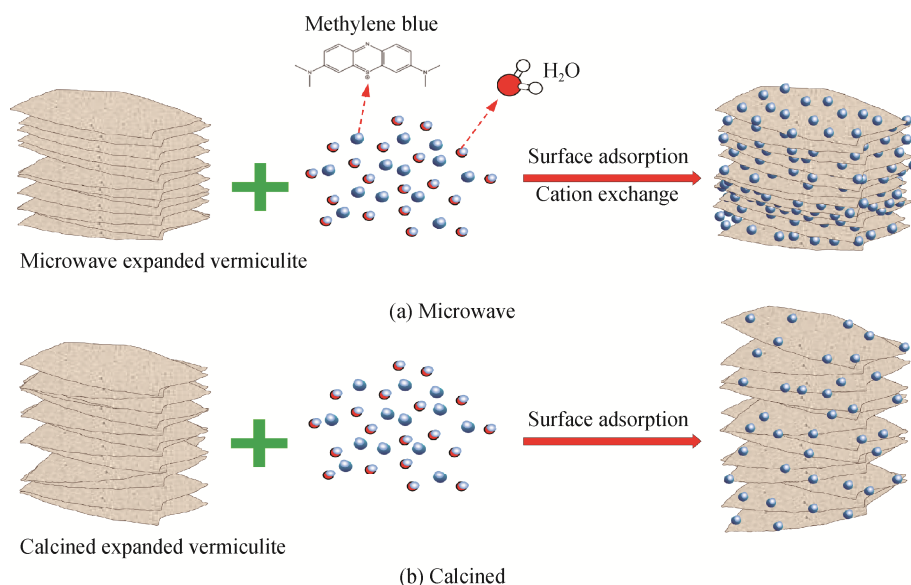


图 8 不同加热方式制备的膨胀蛭石与亚甲基蓝作用示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the action mechanism of methylene blue and expanded vermiculite prepared by different heating methods

3 结论

1) 不同加热方式制备膨胀蛭石物化特性差异明显, 焙烧膨胀蛭石由于具有更高的瞬间加热温度, 可在更短的时间气化水分子和分解柠檬酸, 因此具有更高的膨胀倍数。

2) 微波膨胀蛭石在膨胀过程中, 蛭石的层结构未被完全破坏, 结构有序度高。同时层间域中含有大量的可交换性阳离子, 因而微波膨胀蛭石 CEC 较高。

3) 膨胀蛭石与 MB 作用分为物理吸附和阳离子交换, 焙烧膨胀蛭石主要以物理吸附为主, 而微波膨胀蛭石因其具有较高的 CEC, 对 MB 的吸附量大。

参考文献:

- [1] MA L, SU X, XI Y, et al. The structural change of vermiculite during dehydration processes: A real-time in-situ XRD method[J]. Appl Clay Sci, 2019, 183: 105332.
- [2] 钱玉鹏, 江学峰, 贺壹城. 复合法制备高膨胀率膨胀蛭石[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 6–10.
QIAN Yupeng, JIANG Xuefeng, HE Yicheng. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(9): 6–10.
- [3] MACHADO L, TORCHIA C B, LAGO R M. Floating photocatalysts based on TiO₂ supported on high surface area exfoliated vermiculite for water decontamination[J]. Catal Commun, 2006, 7(8): 538–541.
- [4] JANICA I, BUFFA S D, MIKOLAJCZAK A, et al. Thermal insulation with 2D materials: Liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets[J]. Nanoscale, 2018, 10(48): 23182–23190.
- [5] 王丽娟. 蛭石结构改性, 有机插层及微波膨胀研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
WANG Lijuan. The study of structural modification, organic intercalation, and microwave expansion of vermiculite (in Chinese,

dissertation). Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.

- [6] 王正洲, 杨婷. 膨胀蛭石包覆聚苯乙烯发泡颗粒/水泥复合泡沫材料的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 268–274.
WANG Zhengzhou, YANG Ting. Chem Res Chin Univ (in Chinese), 2018, 39(5): 268–274.
- [7] RASHAD A M. Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 53–62.
- [8] 刘福生, 彭同江, 张宝述. 膨胀蛭石的利用及其新进展[J]. 非金属矿, 2001, 24(4): 2–4.
LIU Fusheng, PENG Tongjiang, ZHANG Baoshu. Non-Met Mines (in Chinese), 2001, 24(4): 2–4.
- [9] XUE Y, ZHANG S, YANG W. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures[J]. J Coat Technol Res, 2015, 12(2): 357–364.
- [10] FREITAS E, ALMEIDA H, VIEIRA M. Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column[J]. Appl Clay Sci, 2017, 146: 503–509.
- [11] 金诗迪. 环境矿物材料对养殖水质的调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
JIN Shidi. Study on Treatment of marine aquaculture waste water by environment mineral material (in Chinese, dissertation). Hanzhou: Zhejiang University, 2015.
- [12] STAWINSKI W, WEGRZYN A, MORDARSKI G, et al. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations[J]. Appl Clay Sci, 2018, 161: 6–14.
- [13] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江. 蛭石的高膨胀倍数制备工艺与机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 112–119.
XIE Yanyan, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 112–119.
- [14] Xi Y G, Peng T J, Liu H F, Chen J M. Preparation and properties of expanded vermiculite/gypsum thermal insulation boards[J]. Adv Mater Res, 2010, 178: 220–225.
- [15] 彭同江, 陈吉明, 刘海峰. 柔性膨胀蛭石微波连续膨胀方法及专用设备[P]. CN101893377 B. 2010–11–24.

- PENG Tongjiang, CHEN Jiming, LIU Haifeng. Microwave continuous expansion method and special equipment for flexible expanded vermiculite (in Chinese). CN Patent, 101893377 B. 2010-11-24.
- [16] 杜彦召, 陈朝阳, 陈运法. 尉犁蛭石微波膨胀试验研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(5): 7-9.
- DU Yanzhao, CHEN Chaoyang, CHEN Yunfa. Non-Met Mines (in Chinese), 2007, 30(5): 7-9.
- [17] 葛振红, 田维亮, 陈明鸽. 一种原矿蛭石真空红外连续膨胀反应器和系统[P]. CN206980689U. 2018-02-09.
- GE Zhenghong, TIAN Weiliang, CHEN Mingge. The invention relates to a raw ore vermiculite vacuum infrared continuous expansion reactor and system (in Chinese). CN Patent, 206980689U. 2018-02-09.
- [18] F·蔓德恩布斯施, N·巴斯朗. 制造膨胀的粘土颗粒的方法及使用该方法得到的颗粒[P]. CN1390185A.
- F. Manderbusch, N. Baslang. Method for making expansive clay particles and the particles obtained by using the method (in Chinese). CN Patent, 1390185A. 2003-01-08.
- [19] 苗朝. 柔性膨胀蛭石节能材料的制备与研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2010.
- MIAO Zhao. Study on the preparation of the flexible expanded vermiculite energy-saving material (in Chinese, dissertation). Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2010.
- [20] 朱兴月, 贺壹城, 钱玉鹏. 物理法对蛭石膨胀特性及脆性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 564-569.
- ZHU Xingyue, HE Yicheng, QIAN Yupeng. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(2): 564-569.
- [21] 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.
- MIAO Zhao, PENG Tongjiang. Non-Met Mines (in Chinese), 2010, 33(3): 12-15.
- [22] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江. 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(4): 1325-1332.
- XIE Yanyan, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 1325-1332.
- [23] LI H, WU J, HUANG X, et al. Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy[J]. Acs Nano, 2013, 7(11): 10344-10353.
- [24] FERDOUSI B N, ISLAM M M, OKAJIMA T, et al. Electroreduction of peroxydic acid coexisting with hydrogen peroxide in aqueous solution[J]. Electroch Acta, 2008, 53(2): 968-974.
- [25] ZHANG N, QIAN X. Influence of organic acid on thermal hazard of hydrogen peroxide[J]. Proced Eng, 2012, 45: 526-532.