

3-氨丙基三乙氧基硅烷改性蛭石的制备 及其对 Pb(Ⅱ)的选择性吸附研究

顾士庆^{1,2} 王 兰^{1*} 王传义¹

(1.中国科学院新疆理化技术研究所环境科学与技术研究室,
乌鲁木齐 830011;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 以天然蛭石(Verm)为原料,通过无机酸改性和有机改性制备出 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性蛭石(APTES-Verm)。采用傅里叶变换红外光谱仪、热分析仪、场发射扫描电子显微镜、多分子层吸附模型等多种表征手段分析了 Verm、酸改性蛭石(a-Verm)和 APTES-Verm 这 3 种吸附材料的结构和物理化学性质,并研究了 APTES-Verm 对环境水体中 4 种常见的重金属污染物——Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)离子的吸附性能。结果表明:用无机酸处理后,得到了比表面积增大、表面富含反应性硅羟基(Si—OH)的 a-Verm;a-Verm 经过进一步的有机改性后,在 Si—OH 基团的桥梁作用下,接枝上 APTES,相应引入了大量对重金属离子具有吸附作用的—NH₂ 基团。制备的 APTES-Verm 对 Pb(Ⅱ)离子的吸附具有明显的选择性,吸附量达到 210.865mg/g。

关键词 蛭石,胺基功能化,表面改性,重金属吸附,Pb(Ⅱ)选择性吸附

Preparation of APTES-Verm and its selective adsorption for Pb(Ⅱ)

Gu Shiqing^{1,2} Wang Lan¹ Wang Chuanyi¹

(1.Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry,Chinese Academy of Sciences,
Urumqi 830011;2.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

Abstract APTES modified vermiculite (APTES-Verm) was synthesized with vermiculite (Verm) by inorganic acid modification and organic modification methods successively. The surface properties and structures of Verm, Acid-modified Verm (a-Verm) and APTES-Verm were analyzed by FT-IR, TG-DTG, SEM and BET. The adsorption test was studied for the four common heavy metal ions, Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) in the environment. The results show that: the surface area of vermiculite was greatly increased by acid modification, and the Si—OH groups were exposed on the surfaces of vermiculite; the organic modification reaction grafted APTES onto the surfaces of a-Verm successfully, introduced a large amount of —NH₂ groups with excellent adsorption function; the surface properties of vermiculite were improved by surface modification methods, the adsorption capacity of vermiculite was greatly improved, and the adsorption for Pb(Ⅱ) showed obvious selectivity in comparison with Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Hg(Ⅱ), the adsorption capacity for Pb(Ⅱ) was 210.865mg/g.

Key words vermiculite, amine-functionalization, surface modification, heavy metal removal, selective adsorption for Pb(Ⅱ)

近年来,由于采矿、冶金等工业的迅速发展,重金属工业污水的排放对环境造成巨大威胁,水体污染日益严重^[1]。在众多重金属离子中,Pb(Ⅱ)由于强致毒性和毒性持久性引发了社会的广泛关注。天然粘土矿物材料因具有离子交换能力、良好的化学稳定性和机械稳定性,在去除重金属污染物方面具

有一定优势^[2],其中蛭石(Verm)是目前研究较多的粘土矿物之一。Verm 是一种典型的层状铝硅酸盐粘土矿物,单位晶胞是由一层铝氧八面体片包含于两层硅氧四面体片所组成的 2:1 层状结构,层间含 K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等可交换阳离子^[3]。然而,Verm 对水体中重金属离子的去除效果不太理想,

基金项目:国家自然科学基金项目(U1403295,U1703129)

作者简介:顾士庆(1992-),男,研究生,主要研究方向为环境功能材料。

联系人:王兰(1985-),女,副研究员,主要研究方向为光催化、环境功能材料。

且吸附不具有选择性,主要是因为其吸附行为主要依赖于层间可交换的阳离子^[4]。此外,新疆 Verm 储量丰富、品位高,但目前高附加值利用率较低^[5-6]。因此,利用新疆 Verm 制备对重金属离子具有选择吸附性的吸附剂具有重要意义。

近年来,通过改性来增强 Verm 对水体重金属离子的吸附效果并扩大其应用领域越来越受到重视。研究表明^[7-9],酸改性或有机改性 Verm 对重金属离子的吸附能力比 Verm 原矿更高,因为这些改性剂赋予了层结构更多的活性位点或更强的重金属结合作用。一方面,酸活化可以去除 Verm 层状硅酸盐中的有机物等杂质,疏通孔道,使 Verm 的比表面积和表面活性得到提高;酸改性可以在不破坏 Verm 层状结构的基础上,使大量的 Si—OH 基团暴露在 Verm 表面;Si—OH 作为一种活性基团,可以增强 Verm 对多种有机化学物质的亲和性,使 Verm 表面的有机改性反应更容易进行。另一方面,有机改性通过有机反应使有机改性剂接枝到 Verm 表面,不仅可增强 Verm 对重金属离子的吸附效果,还可以增强 Verm 对重金属的吸附选择性。常用的有机改性剂包括硅烷偶联剂^[10]、钛酸酯^[11]、铝酸酯偶联剂^[12]和硬脂酸盐^[13],在吸附领域用于改性粘土的又以硅烷偶联剂最为常见。3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)是一种末端带有一NH₂基团的硅烷偶联剂,可以通过有机改性接枝到 Verm 表面,增强 Verm 对重金属的吸附效果。然而,以新疆 Verm 为原料,利用 APTES 的表面有机改性,制备可有效去除 Pb(II)离子的 Verm 基吸附剂未见报道。

本研究成功制备了 APTES 改性蛭石(APTES-Verm)复合材料,使得 Verm 表面含有大量的—NH₂基团。选取 4 种重金属 Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Hg(II)作为目标污染物,考察 APTES-Verm 的吸附性能,并采用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、扫描电子显微镜和多分子层吸附模型(BET)吸附等表征手段分析了 APTES-Verm 的结构和物理化学性质,主要研究了 APTES-Verm 对 Pb(II)离子的选择性吸附,为去除环境水体中的 Pb(II)离子提供了有效途径。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

APTES(纯度 99%),分析纯, Sigma-Aldrich;无水乙醇(纯度≥99.0%),分析纯,国药集团;盐酸

(质量分数 36%~38%),分析纯,国药集团;氢氧化钠(纯度≥96%),分析纯,国药集团;甲苯(纯度≥96%),分析纯,天津红岩试剂厂;硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O,纯度≥98.5%],分析纯,国药集团;硝酸铬[Cd(NO₃)₂·9H₂O,纯度 99%],分析纯,国药集团;硝酸铅[Pb(NO₃)₂,纯度 99.3%],分析纯,国药集团;硝酸汞[Hg(NO₃)₂·H₂O,纯度 99%],分析纯,国药集团;Verm,新疆尉犁新隆蛭石有限责任公司;去离子水(电阻率为 18.25MΩ·cm),实验室自制。

1.2 样品制备

1.2.1 酸化蛭石的制备

称取 4.0g Verm 和 156.0mL 盐酸(2mol/L)加入到 250mL 圆底烧瓶中,超声 5min。于 50℃加热搅拌回流 12h,多次离心洗涤至上清液 pH 接近中性,将收集的白色固体样品置于 105℃烘箱干燥 12h,充分研磨过 200 目筛,得到酸化蛭石(a-Verm),备用。

1.2.2 APTES-Verm 复合材料的制备

称取 3.0g a-Verm 和 100mL 甲苯置于 250mL 圆底烧瓶中,超声 5min,逐滴加入 3mL APTES 和 1mL 水,在加热搅拌回流装置中于 45℃反应 4h。取出反应物离心洗涤,分别用甲苯和乙醇洗涤一次,用水洗涤 2 次。收集的白色固体样品置于 105℃烘箱干燥 8h,充分研磨过 200 目筛,备用。

1.3 测试与分析

采用傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR,IS50 型,美国 Thermofisher 公司)测定 Verm 样品的微观结构,以 4cm⁻¹的分辨率在 400~4000cm⁻¹范围内扫描。采用扫描电子显微镜(SEM,ZEISS SUPRA55VP 型,德国 Carl Zeiss 公司)观察 Verm 样品的表面形貌,样品表面镀金后测试。采用热重分析仪(TG,Netzsch STA449F3 型,德国耐驰公司)研究 Verm, a-Verm 和 APTES-Verm 的热稳定性性能,以 10℃/min 的升温速率在 25~1000℃范围内测定。将 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 于 120℃超真空预处理 2h,采用表面积和孔径分析测定仪(Quantachrome NOVA 1000e 型,美国康塔公司)分析样品的比表面积。

1.4 重金属吸附实验

配制浓度为 0.0052mol/L 的 Cu(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂、Hg(NO₃)₂ 溶液各 50mL,调节 pH=5,在配制的金属溶液中分别加入 50mg APTES-Verm,置于恒温摇床(30℃,转速 150

r/min)持续吸附 12h;取出混合溶液离心后取上清液,采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, VIS-TA-PRO 型,美国 VARIAN 公司)测量重金属离子溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 FT-IR 谱图。由图可知:经过酸处理后,Verm 中 Si—O—Si 的伸缩振动峰从 995cm^{-1} 转移到 1080cm^{-1} 处,这是由于酸处理后,在 Verm 的表面产生了具有三维结构的无定型硅。从 a-Verm 的 FT-IR 谱图可以看出, 956cm^{-1} 处出现了新的振动峰,对应着 Si—OH 的伸缩振动峰^[14-15],表明酸处理后在 Verm 表面暴露了很多 Si—OH 基团。a-Verm 经过有机改性后, Si—OH 基团的振动峰强度明显减弱,表明 Si—OH 基团与 APTES 发生缩合反应覆盖了 Si—OH 的振动峰;而 a-Verm 在 2950cm^{-1} 和 3307cm^{-1} 处出现了新的振动峰,分别对应—CH₂ 和—NH₂ 的伸缩振动峰^[16-17]。a-Verm 经过有机硅烷偶联剂改性后, APTES 连接到其表面。Si—OH 基团可以发挥桥连作用,为下一步 APTES 硅烷偶联剂的接枝提供条件。

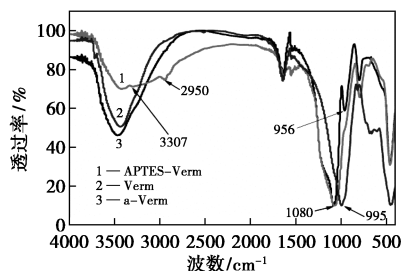


图 1 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 SEM 图。通过对比发现,a-Verm 经过有机改性之后,其表面更加粗糙,且附着了大量无规则的团聚物,表明 APTES 对 a-Verm 表面进行了有效修饰。与 APTES-Verm 相比,a-Verm 的表面显得更加松散和多孔,这是因为随着有机偶联剂改性反应的进行, APTES 硅烷成功连接在 a-Verm 表面并且堵塞了 Verm 的多孔结构,形成了团聚物。尽管出现了不少无规则的团聚物,但 Verm 的层状结构仍然清晰可见,这说明有机改性没有破坏 Verm 的层状结构。

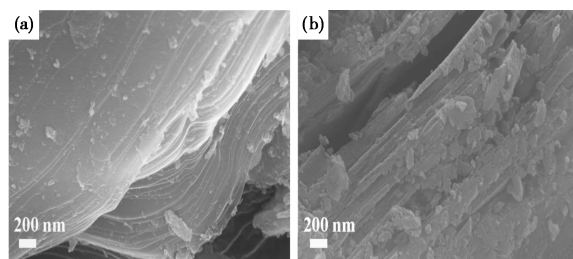


图 2 a-Verm(a)和 APTES-Verm(b)样品的 SEM 图

2.3 TG 分析

图 3 为 a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 TG 曲线图及热失重速率(DTG)曲线图。从图 3(a)可以看出,a-Verm 和 APTES-Verm 样品在 25~1000℃ 的升温过程中质量热损失分别为 15.11% 和 18.03%,两者的质量损失不同表明随着有机改性反应的进行,样品中容易受热降解的有机成分所占的比重增加。从图 3(b)可以看出,a-Verm 和 APTES-Verm 样品的第 1 个吸热峰分别位于 91℃ 和 107℃,这主要是由于样品中水分的蒸发;相比于 a-Verm 样品, APTES-Verm 样品在 545℃ 出现了新的吸热峰,可能是样品中有机硅烷偶联剂的热分解造成的^[18]。TG/DTG 分析表明 a-Verm 表面得到进一步的修饰。

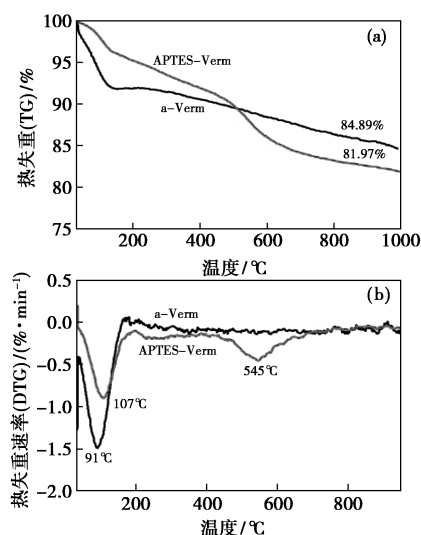


图 3 a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 TG/DTG 曲线图
[(a)TG 曲线图;(b)DTG 曲线图]

2.4 N₂ 吸附-脱附曲线测定

图 4 为 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线图。根据国际纯粹与应用化学联合会分类,样品的 N₂ 吸附-脱附曲线类型符合 II 型吸附等温线^[19],其中 a-Verm 和 APTES-Verm 为介孔结构。

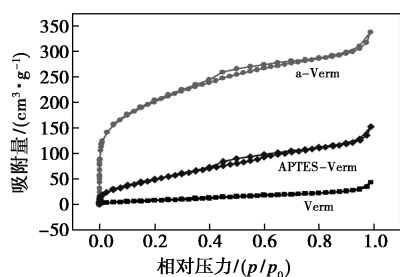


图 4 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图

2.5 BET 分析

表 1 为 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的 BET 比表面积。从表 1 可知,经过酸改性后,Verm 的比表面积从 $27.76\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $616.6\text{m}^2/\text{g}$,这是因为酸改性可以去除层状硅酸盐 Verm 中的杂质,疏通孔道,使 Verm 的比表面积和表面活性得到提高。与 a-Verm 相比,APTES-Verm 的比表面积降到 $200.1\text{m}^2/\text{g}$,表明有机改性后,接枝在 a-Verm 表面的有机硅烷偶联剂 APTES 堵塞了 a-Verm 的部分孔道,从而减小了 a-Verm 的比表面积。BET 分析也证明 Verm 表面得到有效的修饰。

表 1 Verm、a-Verm 和 APTES-Verm 样品的比表面积

样品	Verm	a-Verm	APTES-Verm
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	27.76	616.6	200.1

2.6 重金属吸附性能分析

图 5 为 a-Verm 和 APTES-Verm 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 重金属离子的吸附量。由图可以看出:与 a-Verm 相比,经过有机改性接枝大量 $-\text{NH}_2$ 基团的 APTES-Verm 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 重金属离子的吸附量大幅提高,分别由 $8.25\text{mg}/\text{g}$ 、 $12.33\text{mg}/\text{g}$ 、 $14.32\text{mg}/\text{g}$ 、 $15.02\text{mg}/\text{g}$ 提高到 $25.304\text{mg}/\text{g}$ 、 $37.878\text{mg}/\text{g}$ 、 $210.865\text{mg}/\text{g}$ 、 $39.377\text{mg}/\text{g}$;同时 APTES-Verm 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附选择性大幅提高,吸附量达到了 $210.865\text{mg}/\text{g}$,说明合成的携带大量 $-\text{NH}_2$ 基团的

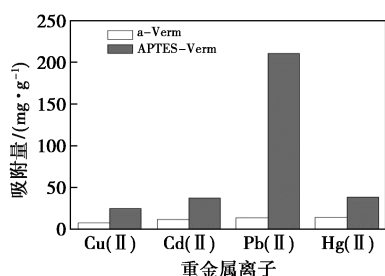


图 5 a-Verm 和 APTES-Verm 对重金属离子的吸附量

APTES-Verm 不仅对多种重金属离子的吸附量具有提升作用,还对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附具有特殊的选择性。APTES-Verm 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的选择性吸附可能是由于 APTES-Verm 中大量的 $-\text{NH}_2$ 基团更趋向于与 $\text{Pb}(\text{II})$ 反应形成稳定的 $\text{Pb}^{2+}-\text{NH}_2$ 共价键^[20]。

3 结论

采用酸改性和有机硅烷偶联剂改性方法制备了 APTES-Verm 复合材料。实验结果表明无机酸改性后,在 Verm 表面暴露了大量 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,为有机改性中 APTES 接枝到 Verm 的表面搭建了桥梁,并且有机改性得到的 APTES-Verm 含有大量 $-\text{NH}_2$ 基团。与 a-Verm 相比,APTES-Verm 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的吸附量得到提高,并对 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子的吸附具有特殊的吸附选择性,其吸附容量达到了 $210.865\text{mg}/\text{g}$,远远大于对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附容量。APTES-Verm 不仅对未来重金属水处理方面有借鉴作用,也为 Verm 等粘土矿物的合理开发和利用提供了理论指导和依据。

参考文献

- [1] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 438-462.
- [2] 吴大清,刁桂仪. 矿物表面活性及其量度[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 307-311.
- [3] 刘福生,张建洪. 蛭石改性处理研究现状评述[J]. 矿产综合利用, 2002(2): 24-28.
- [4] 韩玲玲,曹惠昌,代淑娟,等. 重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. 有色矿冶, 2011, 27(3): 94-97.
- [5] 彭同江,孙红娟,等. 金云母-蛭石间层矿物阳离子交换容量的影响因素研究[J]. 矿物岩石, 2009, 29(1): 14-19.
- [6] Temuujin J, Okada K, Mac Kenzie K J. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching[J]. Applied Clay Science, 2003, 22(4): 187-195.
- [7] Panuccio M R, Sorgonà A, Rizzo M, et al. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 364-374.
- [8] Stylianou M A, Inglezakis V J, Moustakas K G, et al. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents[J]. Desalination, 2007, 215(1/2/3): 133-142.
- [9] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 299(2): 537-546.

(下转第 277 页)