

氨基功能化铝麦羟硅钠石吸附 Hg^{2+} 性能研究

汤钦元¹, 安燕¹, 孙琦^{1,2}, 郭兴强³, 黎青青¹, 郭炳琛¹

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州贵阳 550003; 2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室; 3. 贵州大学资源与环境工程学院)

摘要:以水热合成的铝麦羟硅钠石(简称 AlMag)为基体,以氨丙基三乙氧基硅烷为功能化试剂,制备氨基功能化的新型吸附剂材料 AlMag-NH₂,研究氨基改性过程对材料结构的影响及其对水溶液中 Hg^{2+} 的吸附效果。表征结果显示,氨基官能团成功嫁接于 AlMag 基体上,功能化的 AlMag-NH₂ 由初始的玫瑰花苞形貌变为片层状形貌,层间距和平均孔径增大,比表面积略微减小, pH_{PZC} 升高。优化吸附实验条件,当溶液 $\text{pH}=5.0$ 、吸附时间为 360 min、 Hg^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L 时, AlMag-NH₂ 的去除率达到 88.82%,是相同条件下 AlMag 去除率的 2.4 倍。AlMag-NH₂ 的 Hg^{2+} 饱和吸附量为 20.62 mg/g,吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 模型,该过程主要为化学吸附。

关键词: 铝麦羟硅钠石; 氨基功能化; Hg^{2+} ; 吸附

中图分类号: TQ131.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2020)08-0040-06

Amino-functionalized Al-magadiite for Hg^{2+} adsorption

Tang Qinyuan¹, An Yan¹, Sun Qi^{1,2}, Guo Xingqiang³, Li Qingqing¹, Guo Bingchen¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science;
3. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University)

Abstract: A novel amino-functionalized adsorbent material Al-magadiite (abbreviated as AlMag-NH₂) was prepared by hydrothermal synthesis with Al-magadiite (abbreviated as AlMag) as matrix and aminopropyltriethoxysilane as functional reagent. The effect of amino-modification process on the structure of the materials and the adsorption effect of Hg^{2+} in aqueous solution were studied. The characteristic results showed that the amino-functional groups were successfully grafted onto AlMag matrix. The functionalized AlMag-NH₂ changed from the initial rosebud morphology to lamellar morphology. The interlayer spacing and average pore diameter increased, the specific surface area decreased slightly and the pH_{PZC} increased. The experiment conditions were optimized and obtained as follows: the solution $\text{pH}=5.0$, the absorption time was 360 min and the initial mass concentration of Hg^{2+} was 10 mg/L. Under the same optimized conditions, the removal rate of AlMag-NH₂ reached 88.82% and was 2.4 times than the removal rate of AlMag. The Hg^{2+} saturated adsorption capacity of AlMag-NH₂ was 20.62 mg/g. The adsorption process was in accordance with the pseudo second order kinetics and Langmuir model, which was mainly chemical adsorption.

Key words: Al-magadiite; amino-functionalization; Hg^{2+} ; adsorption

汞(Hg)具有易迁移、高毒性和易生物富集的特点,少量摄入即对人的神经、肺、肾脏和其他器官构成严重损害^[1]。近年来汞污染问题日益凸显,联合国环境规划署(UNEP)2003年2月发布的全球汞状况评估报告显示,汞在全球大气、水、土壤中的含量自工业革命以来增加了约3倍,治理环境中的汞污染具有重大现实意义^[2]。水中汞污染的常见处理技术

有化学沉淀、吸附、离子交换、电解、溶剂萃取及微生物处理等,其中吸附法因工艺简便且易控制的突出优点较为实用,该技术核心是吸附剂材料^[3]。

麦羟硅钠石(Mag, $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)是一种二维层状阳离子型硅酸盐黏土矿物,具有天然的介孔结构,阳离子交换量为 1 000 mmol/kg,高于蒙脱土(700 mmol/kg),且化学稳定性好,作为吸附材料已

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合 LH 字[2017]7255 号,黔科合平台人才[2017]5788)、贵州大学科技合作项目(H160438 号)、贵州大学创新基金项目。

收稿日期: 2020-03-09

作者简介: 汤钦元(1991—),男,硕士生,主要从事环境功能材料的研究;E-mail: tqychem@126.com。

通讯作者: 安燕,博士,教授,研究方向为水土环境污染治理和精细化学品合成;E-mail: ruian6901@163.com。

用于水中的染料、铜、锌和铅等污染物的去除,此外,经氨基、巯基等官能团改性后的 Mag 吸附效果可进一步提升^[4-7]。Mag 具有一定的组成可调性,研究较多的是铝掺杂的麦羟硅钠石(AlMag),铝掺杂可提高基体的吸附性能,AlMag 对活性艳黄的吸附量是纯硅氧的 Mag 的 2 倍^[8]。然而,以 AlMag 为基底的氨基改性材料的制备、表征及对金属阳离子的吸附性能研究尚属空白。

本文以异丙醇铝为铝源,采用水热法制备铝麦羟硅钠石(AlMag),再使用氨丙基三乙氧基硅烷对 AlMag 进行改性,获得新型的吸附剂材料 AlMag-NH₂,对材料微观结构做了表征,探讨氨基改性过程对材料结构的影响,并研究其对水溶液中 Hg²⁺的吸附性能、吸附动力学及吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:硅溶胶 HS-40、氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、异丙醇铝、氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、甲苯、汞标准溶液(1 000 mg/L, HNO₃ 体积分数为 5%),所用试剂均为分析纯。

仪器:FA2104 型电子天平、PHSJ-4F 型 pH 计、DZF6050 型电热鼓风恒温干燥箱、SHA-B 型水浴恒温振荡器、SG-921 型冷原子吸收测汞仪。

1.2 实验方法

1.2.1 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的制备

硅溶胶、异丙醇铝、氢氧化钠和去离子水以物质的量比 9:0.037 5:2:100 混合,所得混合物先在室温下搅拌 4 h,在 150 °C 水热釜中晶化 2 d,下层固体经洗涤干燥得白色 AlMag 粉末。取 5.0 g AlMag 和 5.0 g CTMAB 于 100 mL 去离子水中,在 80 °C 水浴中反应 4 h,反复洗涤及 120 °C 干燥得到 CTMA⁺插层的 AlMag。随后准确称取 0.5 g CTMA⁺插层的 AlMag 于 25 mL 甲苯中,氮气保护下搅拌 4 h,将反应温度升至 110 °C 后加入 0.483 mL APTES 并继续反应 24 h。所得固体产物经甲苯和无水乙醇反复洗涤,在 60 °C 真空干燥 12 h,获得氨基功能化的 AlMag 吸附剂产物,简称 AlMag-NH₂。

1.2.2 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的表征

使用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)表征材料的晶体结构;使用 Vector 22 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)表征材料的官能团信息;使用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表面形貌;使

用 ASAP2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)表征材料比表面积和孔结构;使用 PHI-5000 versaprobe 型 X 射线光电子能谱(XPS)测定样品表面化学性质;采用酸碱滴定法测定样品的零电荷点。

1.2.3 静态吸附实验

准确称取 20 mg 的吸附材料 AlMag 和 AlMag-NH₂ 置于 50 mL 离心管中,用移液枪移取 20 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的 Hg²⁺溶液到离心管中,混合密封后,在室温 25 °C 下水浴恒温震荡吸附。离心取上清液用冷原子吸收测汞仪测定溶液中残余的 Hg²⁺浓度。所有吸附实验做 3 组平行实验,用公式(1)和(2)计算去除率 R 和吸附量 q_t 。

$$R = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) V / m \quad (2)$$

式中, R 为 Hg²⁺去除率,%; q_t 为 t 时刻 Hg²⁺吸附量,mg/g; ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和 t 时刻的 Hg²⁺质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂结构表征

2.1.1 晶体结构

图 1 为 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 XRD 谱图。由图 1 可见,AlMag 在 5.59、11.45、17.16° 处出现(001)、(002)和(003)的特征衍射峰,对应底面间距分别为 1.56、0.75、0.50 nm;24~29° 处的五指峰型特征衍射峰表明层板具有较好的结晶度,与麦羟硅钠石标准卡片(JCPDS 42-1350)及文献一致^[9],证明成功合成了铝麦羟硅钠石 AlMag。嫁接氨基后,AlMag-NH₂ 的(001)、(002)和(003)特征衍射峰均向低 2θ 偏移,底面间距分别为 3.19、1.59、0.97 nm;24~29° 的尖锐五指峰宽化并重叠,上述结果说明有机基团成功嫁接于黏土基体。由于 CTMA⁺在黏土层间的定向排列和后续的氨基官能团成功嫁接,AlMag-NH₂(001)衍射峰尖锐,且(002)衍射峰显著增强,表明该样品具有

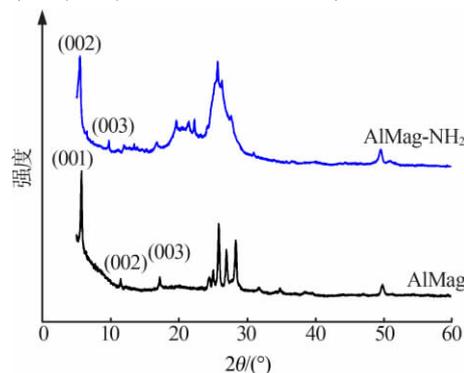


图 1 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 XRD 谱图

良好的层状有序度。由底面间距减去麦羟硅钠石层板理论厚度 (1.12 nm) 可以求出样品的层间距大小^[10], AlMag 的层间距为 0.44 nm, 氨基功能化后 AlMag-NH₂ 的层间距拓宽至 2.07 nm, 拓宽的层间域和有序的层状结构有利于提高吸附性能。

2.1.2 官能团结构

图 2 为 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的红外光谱图。由图 2 可见, AlMag 在 3 665 cm⁻¹ 和 3 471 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为自由 Si—OH 键和氢键相互作用 Si—OH 键的伸缩振动, 1 244 cm⁻¹ 处归属为 magadiite 五元环特征吸收, 1 090 cm⁻¹ 和 1 084 cm⁻¹ 处的强峰归属为 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动, 821 cm⁻¹ 和 779 cm⁻¹ 处相互的尖峰归属于为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动, 在 619 cm⁻¹ 和 620 cm⁻¹ 处的尖峰归属为 Si—O—Si 键的弯曲振动^[10]。氨基功能化后, AlMag-NH₂ 在 3 665 cm⁻¹ 和 3 446 cm⁻¹ 处的 Si—OH 键伸缩振动明显减弱, 2 915、2 850、1 487 cm⁻¹ 处新出现亚甲基反对称伸缩、对称伸缩和剪式振动^[11], 且 1 084 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 键伸缩振动增强。上述结果表明, APTES 通过硅烷偶联的方式与表面—OH 反应, 氨丙基官能团成功嫁接于基底 AlMag 上。

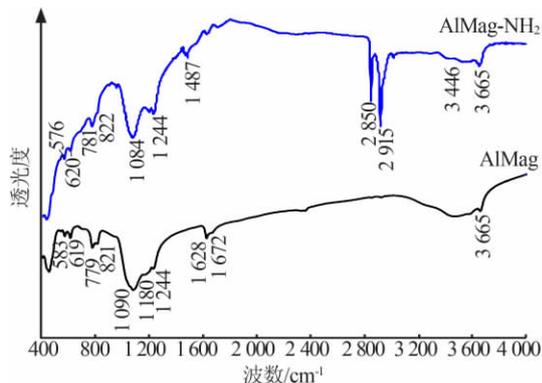


图 2 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的红外光谱图

2.1.3 结构形貌

图 3 为 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 SEM 照片。由图 3 可见, AlMag 由单个黏土片层紧密堆叠形成玫瑰花苞状形貌, 与文献[12]类似。氨基改性扩宽了 AlMag-NH₂ 的层间域, 导致黏土片层堆叠方式的改变, AlMag-NH₂ 为长方形黏土片层堆积形成粒径约为 10 μm 的颗粒, 较为规整的片层取向堆积暗示该样品较好的层状有序度, 与 XRD 结果一致; 黏土片层尺寸不均, 片层边缘发生轻微的褶皱弯曲, 可能是 APTES 与 AlMag 层板羟基发生缩合反应导致的结构扰动, 也证实了有机基团在黏土片层的成功嫁接。

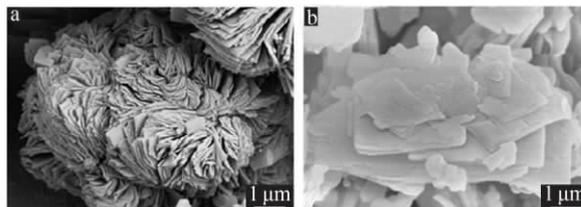


图 3 AlMag(a)和 AlMag-NH₂(b)的 SEM 照片

2.1.4 比表面积和孔结构

图 4 为 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的低温氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线, 比表面积、孔体积和孔直径总结见表 1。由图 4 可见, AlMag 和 AlMag-NH₂ 均属于 II 型吸附等温线, 平缓的低压段表明 AlMag 和 AlMag-NH₂ 缺乏微孔结构; 高压段出现吸附量的陡升, 滞后环为 H₃ 型, 表明 2 个样品均有堆积形成的介孔结构^[13]。与初始 AlMag 基底相比, 氨基功能化材料 AlMag-NH₂ 比表面积和孔体积略微减小、平均孔径增大、孔径分布宽化, 归因为氨基嫁接改变 AlMag-NH₂ 片层的堆积方式, 这与 SEM 结果一致。

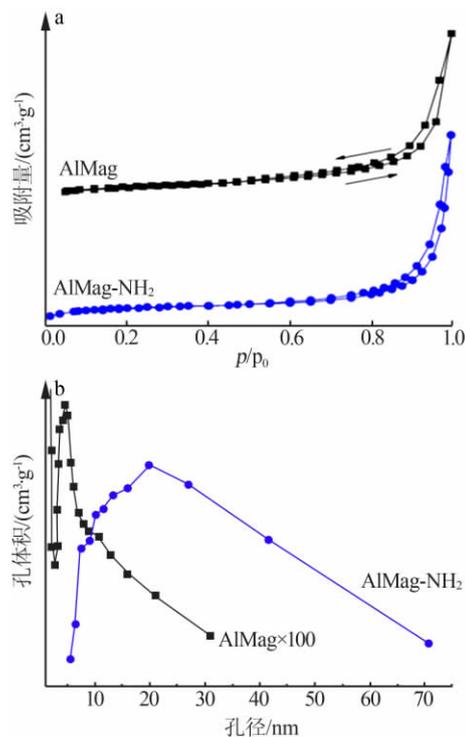


图 4 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

表 1 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的结构性质

样品	层间距/ nm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
AlMag	0.44	19.37	0.08	17.04
AlMag-NH ₂	2.07	13.25	0.07	25.47

注: 1) 层间距=底面间距-层板厚度, 麦羟硅钠石层板厚度为 1.12 nm^[10]; 2) 使用 BET 法, 由氮气吸附计算比表面积; 3) 使用 BJH 模型, 由氮气脱附计算孔径。

2.1.5 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的零电荷点分析

零电荷点 (pH_{pzc}) 为吸附剂的表面净电荷值为零时的 pH, 当溶液 pH 小于 pH_{pzc} 时, 吸附剂表面带正电; 当溶液的 pH 大于 pH_{pzc} 时, 吸附剂表面带负电^[14]。AlMag 和 AlMag-NH₂ 的零电荷点如图 5 所示。由图 5 可见, AlMag 的 pH_{pzc} 为 8.04, 氨基官能团改性后 AlMag-NH₂ 的 pH_{pzc} 增大至 9.30, 归因为材料表面的 -NH₂ 被 H⁺ 质子化生成 -NH₃⁺ 的过程消耗大量的 H⁺。AlMag-NH₂ 更大的 pH_{pzc} 进一步证明氨基官能团在 AlMag 基体的成功嫁接。

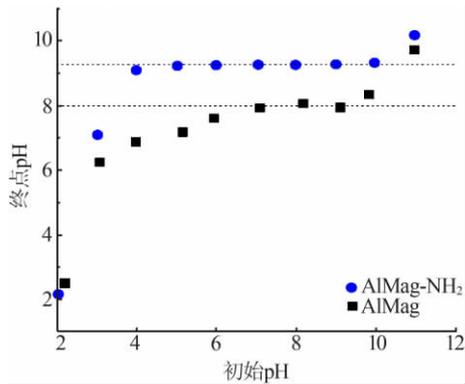


图 5 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 pH_{pzc}

2.2 吸附剂对 Hg^{2+} 的吸附性能

2.2.1 pH 对去除率影响

配制 10 mg/L 的 Hg^{2+} 溶液, 使用 0.5 mol/L HNO₃ 或 NaOH 调节溶液 pH 为 1.0~7.0, 随后按 1.0 g/L 的投料比向 20 mL 溶液中加入吸附剂, 25 °C 下吸附 360 min, 用于考察溶液初始 pH 对 Hg^{2+} 去除率的影响, 结果见图 6。由图 6 可见, 当 pH 从 1.0 增至 5.0 时, AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 Hg^{2+} 去除率分别从 18.65% 和 40.48% 升至 37.64% 和 88.82%; 随着 pH 继续增大, 去除率略微下降, pH 为 7.0 时 AlMag 和 AlMag-NH₂ 的 Hg^{2+} 去除率分别为 35.9% 和 84.5%。酸性条件下, 溶液中 H⁺ 和 Hg^{2+} 构成竞争吸附关系, 溶液 pH 增大使得 H⁺ 的竞争吸附减弱, Hg^{2+} 去除率因此提高, 而 pH 继续增大将导致 Hg^{2+} 和 OH⁻ 逐渐反应生成 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ($\text{p}K_{\text{sp}}=25.4$)^[15], 因此实验 pH 设定在 7.0 以下。在实验范围内, AlMag 表面始终带正电, Hg^{2+} 与带正电的 AlMag 表面发生静电排斥, 因而 AlMag 吸附 Hg^{2+} 效果不佳。尽管 AlMag-NH₂ 表面同样为正电性, 根据软硬酸碱理论^[16], -NH₂ 和 Hg^{2+} 分别属于软碱和软酸, -NH₂ 可通过络合作用结合游离的 Hg^{2+} , AlMag-NH₂ 因此具有较好的去除 Hg^{2+} 的效果。综上所述, 最优的吸附反应 pH=5.0, 此时 AlMag-NH₂ 的 Hg^{2+} 去除率是基体 AlMag 吸附量的 2.4 倍。

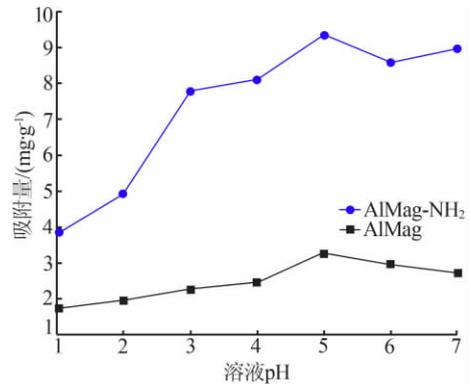


图 6 溶液 pH 对 Hg^{2+} 去除率的影响

2.2.2 吸附时间对去除率影响

以 1.0 g/L 投料比将吸附剂与 200 mL 初始质量浓度为 10 mg/L、初始 pH=5.0 的 Hg^{2+} 溶液混合, 在 25 °C 下, 间隔不同时间采样以考察处理时间对 Hg^{2+} 去除率的影响, 结果见图 7。由图 7 可见, AlMag 对 Hg^{2+} 吸附可分为 3 个阶段, 0~60 min 时吸附速率较快, 去除率快速上升至 26.82%; 60~180 min 时吸附速率减慢, 去除率缓慢增至 38.61%; 180 min 后吸附趋于平衡, 去除率基本不变。AlMag-NH₂ 的 Hg^{2+} 吸附速率明显高于 AlMag, 2 min 时去除率即达到 70.59%。随着吸附时间的延长, 去除率逐渐升高, 60 min 时吸附即达到平衡。为保证 Hg^{2+} 的充分去除, 吸附时间设定为 360 min。

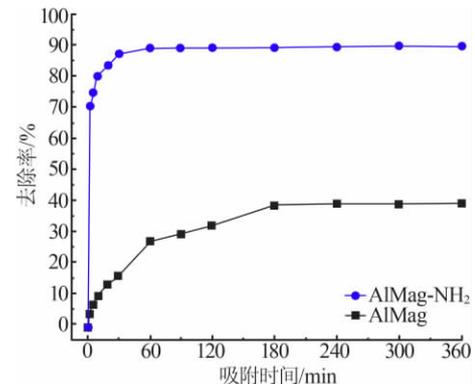


图 7 处理时间对 Hg^{2+} 去除率的影响

2.2.3 Hg^{2+} 的吸附动力学研究

采用准一级、准二级动力学方程拟合进一步研究吸附过程, 公式 (3) 和公式 (4) 分别为准一级和准二级动力学模型的线性表达式^[7]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为时刻 t 的吸附量, mg/g; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

表 2 为动力学方程的拟合结果。由表 2 可见,尽管 AlMag 的准二级拟合系数高于准一级拟合系数,但准一级模型预测的平衡吸附量更接近实验值,说明准一级动力学模型更适合描述 AlMag 吸附行为。氨基功能化后 AlMag-NH₂ 准二级动力学模型求得的理论平衡吸附量为 9.50 mg/g,与实验值 9.36 mg/g 基本一致,且拟合系数接近 1,说明准二级动力学方程更适合描述 AlMag-NH₂ 吸附行为,Hg²⁺吸附过程主要受化学吸附所控制^[3]。

表 2 吸附动力学参数

样品	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	$q_{e,exp}/(mg \cdot g^{-1})$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
AlMag	3.11	3.21	0.0121	0.9220	4.59	0.0055	0.9949
AlMag-NH ₂	9.36	0.63	0.4541	0.7215	9.50	0.1099	0.9999

2.2.4 初始浓度对 Hg²⁺吸附量影响

分别在初始质量浓度为 10~50 mg/L、溶液体积为 20 mL、初始 pH=5.0 的 Hg²⁺溶液中以 1.0 g/L 的投料比加入吸附剂,25 °C 下吸附 360 min。探究 Hg²⁺初始质量浓度 ρ_0 对 2 种材料吸附量的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,当 $\rho_0 < 45$ mg/L 时,AlMag 和 AlMag-NH₂ 的吸附量 q_e 均随着 ρ_0 升高而增大;当 ρ_0 升至 50 mg/L 时,吸附趋于饱和,AlMag-NH₂ 对 Hg²⁺的吸附饱和量为 20.62 mg/g,高于 AlMag 基体 (13.74 mg/g),也高于二巯基丙醇改性蒙脱土 (3.21 mg/g)^[17]、二巯基丙醇改性蛭石 (8.57 mg/g)^[17] 和巯基乙胺改性蛭石 (0.19 mg/g)^[18],AlMag-NH₂ 较高的 Hg²⁺饱和吸附量归因为规整的层状结构、宽的孔径分布和表面官能团的共同作用。

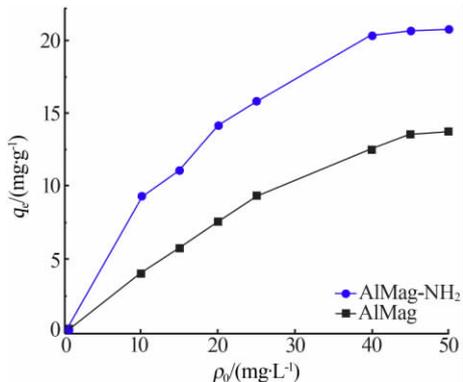


图 8 初始浓度对 Hg²⁺吸附量的影响

2.2.5 Hg²⁺的吸附等温线研究

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合分析 Hg²⁺的吸附机制。Langmuir 和 Freundlich 方程见公式(5)和公式(6)^[7,18]:

$$C/q_e = 1/K_L q_m + C/q_m \tag{5}$$

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \tag{6}$$

式中, C_e 为 Hg²⁺的平衡浓度, mg/g; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和饱和吸附量, mg/g; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 方程平衡常数, 可衡量材料的吸附能力; n 为 Freundlich 方程的特性常数, 可衡量吸附强度。

表 3 为等温吸附模型拟合结果。由表 3 可见, Langmuir 模型得到 AlMag 的 Hg²⁺饱和吸附量为 28.45 mg/g, 明显高于实验值 13.74 mg/g, 并且 Langmuir 模型拟合相关系数低于 Freundlich 模型, 表明 Freundlich 吸附模型更适于描述 AlMag 对 Hg²⁺吸附过程。而 AlMag-NH₂ 的实验测定的饱和吸附量与 Langmuir 模型求得的理论值相近, 且线性相关系数高达 0.99, 说明吸附过程更符合 Langmuir 模型, 为表面单分子层吸附, 该过程为化学作用, 归因为氨基与 Hg²⁺之间的络合作用^[18]。上述拟合结果进一步说明新型 AlMag-NH₂ 吸附材料可有效去除水中 Hg²⁺。

表 3 AlMag 和 AlMag-NH₂ 吸附 Hg²⁺的吸附等温模型参数

样品	$q_{e,exp}/(mg \cdot g^{-1})$	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	n_F	R^2
AlMag	13.74	28.45	0.03	0.9514	1.18	1.42	0.9705
AlMag-NH ₂	20.62	23.14	0.29	0.9905	1.23	3.73	0.9558

2.3 吸附机理

图 9 为 AlMag-NH₂ 吸附 Hg²⁺前后的 XPS 谱图。由图 9 可以看出, 吸附后的 AlMag-NH₂ 在 404.3 eV

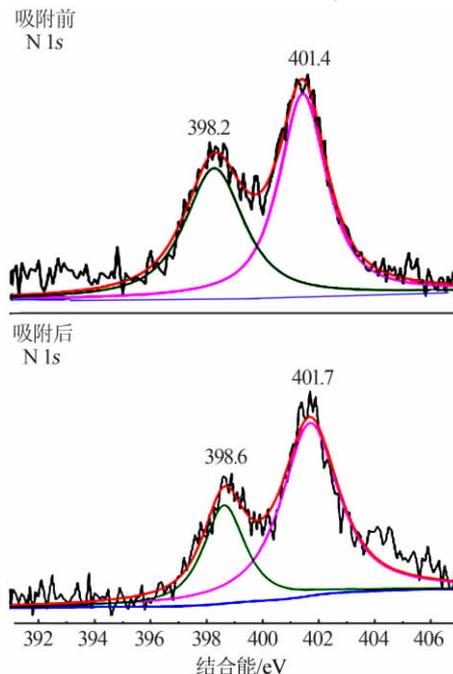


图 9 AlMag-NH₂ 吸附 Hg²⁺前后的 XPS 谱图

谱峰归属于 AlMag-NH_2 特征峰,与 H.Cui 等^[19]报道的结果一致,表明 Hg^{2+} 成功吸附于 AlMag-NH_2 表面。进一步分析 N 1s 谱线,吸附前样品在 398.2 eV 和 401.4 eV 出现 2 个谱峰,分别归属于氨基官能团 ($-\text{NH}_2$) 和质子化的氨基官能团 ($-\text{NH}_3^+$); 吸附后样品的 N 1s 谱峰向高结合能偏移,归因为 Hg^{2+} 和 N 原子络合,导致氮原子电子密度降低,结合能增加^[20]。上述结果表明, Hg^{2+} 通过络合与 AlMag-NH_2 表面氨基官能团作用, AlMag-NH_2 对 Hg^{2+} 的吸附作用属化学吸附。

3 结论

1) 采用水热法成功合成铝麦羟硅钠石 AlMag 基体,随后通过 APTES 改性获得氨基功能化新型吸附剂 AlMag-NH_2 。表征结果显示,基体 AlMag 为玫瑰花苞形貌,底面间距为 1.56 nm,比表面积为 $19.37 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 17.04 nm;氨基功能化后 AlMag-NH_2 变为片层状结构,底面间距扩大至 3.19 nm,比表面积为 $13.25 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径增至 25.47 nm。2) Hg^{2+} 吸附实验表明,当溶液 $\text{pH}=5.0$ 、吸附时间为 360 min、 ρ_0 为 10 mg/L 时, AlMag 和 AlMag-NH_2 对 Hg^{2+} 去除率达最大,分别为 38.61% 和 88.82%。 AlMag 对 Hg^{2+} 饱和吸附量为 13.74 mg/g , 吸附过程符合准一级动力学模型和 Freundlich 模型; AlMag-NH_2 对 Hg^{2+} 饱和吸附量为 20.62 mg/g , 准二级动力学模型和 Langmuir 模型更适合描述其吸附过程, XPS 结果表明该吸附行为属于化学吸附。3) 新型改性材料 AlMag-NH_2 对水中 Hg^{2+} 的吸附效果明显优于基体 AlMag , 表明氨基功能化可明显提升材料对 Hg^{2+} 的吸附能力。

参考文献:

- [1] Das S, Arnab S, Gautam G, et al. Clay-based nanocomposites as recyclable adsorbent toward $\text{Hg}(\text{II})$ capture: Experimental and theoretical understanding[J]. ACS Omega, 2018, 3: 6283-6292.
- [2] Krabbenhoft D P, Sunderland E M. Global change and mercury[J]. Science, 2013, 341 (6153): 1457-1458.
- [3] 朱慧霞, 张婷, 韩琮, 等. 钾长石负载二氧化锰对 Ni^{2+} 的吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2019, 52(1): 44-48.
- [4] 陈济美, 龚关, 赵连强, 等. 膨胀土阳离子交换容量的测定[J]. 岩矿测试, 2000, 19(2): 152-154.
- [5] Guerra D L, Pinto A A, Souza J A, et al. Kinetic and thermodynamic uranyl(II) adsorption process into modified Na-magadiite and Na-kanemite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1550-1555.
- [6] Benkhatou S, Djelad A, Sassi M, et al. Lead(II) removal from aqueous solutions by organic thiourea derivatives intercalated magadiite[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 57(20): 9383-9395.
- [7] 戈明亮, 杜明艺, 王雁武. 介孔材料麦羟硅钠石吸附 Pb^{2+} 的行为及机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 37-45.
- [8] Ahmed K, Khan A J, Yaminc M, et al. Fabrication of layered Al-silicate magadiites for the removal of reactive dye from textile effluents[J]. Desalination and Water Treatment, 2018, 104: 159-168.
- [9] Bi Y F, Blanchard J, Lambert J F. Role of the Al source in the synthesis of aluminum magadiite[J]. Applied Surface Science, 2012, 57: 71-78.
- [10] Kooli F, Mianhui L, Alshahateet S, et al. Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C_{16}TMA) surfactants[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67: 926-931.
- [11] Isoda K, Kuroda K, Ogawa M. Interlamellar grafting of γ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 1702-1707.
- [12] Superti G B, Oliveira E C, Pastore H O. Aluminum magadiite: An acid solid layered material[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 4300-4315.
- [13] Park K W, Jung J H, Seo H J, et al. Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 12: 219-225.
- [14] Bourikas K, Vakros J, Kordulis C, et al. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (pzc) of metal(hydr)oxides[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 9441-9451.
- [15] Chandra V, Kim K S. Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole-reduced grapheme oxide composite[J]. Chemical Communications, 2011, 47(13): 3942-3944.
- [16] Xu H, Xu D C, Wang Y F. Natural indices for the chemical hardness/softness of metal cations and ligands[J]. ACS Omega, 2017, 2: 7185-7193.
- [17] Tran L, Wu P X, Zhu Y J, et al. Comparative study of $\text{Hg}(\text{II})$ adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 91-101.
- [18] 陈理想, 吴平霄, 杨林, 等. 有机改性蛭石的特性及其对 Hg^{2+} 吸附性能的研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1054-1060.
- [19] Cui H, Qian Y, Li Q, et al. Adsorption of aqueous $\text{Hg}(\text{II})$ by a polyaniline/attapulgite composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 211/212: 216-223.
- [20] Sun J, Chen D, Ge M, et al. Selective adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ by γ -radiation synthesized silica-graft-vinyl imidazole adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244/245: 94-101.