氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料吸附重金属离子的研究

杜卫刚,蒋金龙,冯良东

(淮阴工学院生命科学与化学工程学院,江苏 淮安 223003)

摘要:用直接沉淀法和包覆法相结合,制得氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料,并对其作为某些重金属离子(Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Mn^{2+})的有效吸附剂进行表征及测定。X 射线衍射(XRD)、能谱分析和扫描电子显微镜(SEM)证明该材料含有 $CaCO_3$,通过红外测定可知,功能性基团($-NH_2$)已成功包覆于 $CaCO_3$ 粉末材料上。氨基对重金属离子的吸附起主要作用,考察了吸附时间、重金属离子的初始浓度和溶液的 pH 值对吸附的影响。

关键词:氨基功能化;$CaCO_3$;重金属离子;吸附

中图分类号:TQ132.3+2;TO991.23 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-6933(2008)06-0101-03

Adsorption of heavy metal ions by amino-functionalized $CaCO_3$ powder

DU Wei-gang, JIANG Jin-long, FENG Liang-dong

(*School of Life Sciences and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian* 223003, *China*)

Abstract: Amino-functionalized $CaCO_3$ powder was prepared with the direct deposition method and overlay method. The powder was tested as an effective adsorbent for some heavy metal ions such as Pb^{2+}, Cu^{2+} and Mn^{2+}. Techniques such as X-ray diffraction (XRD), energy dispersion spectrum (EDS) and scanning electron microscope (SEM) demonstrated that the material contained $CaCO_3$. The functional groups ($-NH_2$) were found at the surface of $CaCO_3$ powder through infrared detection. The results show that the ammonia groups ($-NH_2$) play a major role in the adsorption of heavy metal ions. The effects of adsorption time, the initial concentrations of heavy metal ions and the pH values of the solutions upon adsorption were studied.

Key words: amino-functionalization; $CaCO_3$; heavy metal ions; adsorption

重金属离子是污水中常见的无机污染物,主要来源于采矿、冶金、化工、皮革等工业排放的废水和固体垃圾填埋的滤液[1]。重金属对环境的危害性突出表现为:不能生物降解,倾向于在活的机体中富集,导致各种疾病和机能紊乱。如果含重金属离子的液体不经处理直接排放到自然环境中,将严重威胁人类赖以生存的地表水和地下水的安全利用,所以对含重金属离子废水的有效处置一直是科学家所关注的热点问题之一[2]。人们通过各种方法对重金属离子的处理展开了广泛研究。传统的重金属污染废水处理技术包括化学沉淀,渗透膜,离子交换,活性炭吸附和共沉淀/吸附等,但这些方法的成本普遍较高。

碳酸钙虽具有材料易得、价格较低、毒性低、污染小及混炼加工性能好等优点[3],但作为吸附剂使用尚存在对重金属离子的吸附能力低、在耐酸性差、表面 pH 值大等缺点,限制了其使用能力的提高[4]。为达到充分发挥碳酸钙的效应,根据不同的用途采用不同的处理方法对碳酸钙粉末进行表面改性研究[5-9]。近年来,利用功能化材料处理重金属离子受到越来越多研究者的关注,有研究报道了利用氨基功能化介孔磁性材料吸附铜离子[10]。本文采用直接沉淀法和包覆法相结合的方法,制备氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料,并对其作为某些重金属离子的有效吸附剂进行表征及测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

试剂:Na_2CO_3、$CaCl_2$、$Pb(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$、

作者简介:杜卫刚(1962—),男,山东莱州人,讲师,主要从事高校化学工程和环境工程等专业的教学与科研工作。E-mail:dwg8702851@126.com

$MnSO_4$、三乙胺等皆为分析纯;实验用水为去离子水。

仪器:JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁新泾仪器有限公司);752N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);NIWLET5700 FT-IR 傅立叶变换分光光度计;S-3000N 扫描电子显微镜(HITACHI);X-射线衍射仪(XRD,瑞士 ARL 公司)。

1.2 材料制备

称取 5.3 g Na_2CO_3 溶于水中,按理论用量称取 5.55 g $CaCl_2$ 溶于水中,将 2 种溶液混合、搅拌、抽干,所得物质脱水、干燥、粉碎,即得 $CaCO_3$ 粉末材料。

把制得的微孔 $CaCO_3$ 粉末材料加入到含有一定量三乙胺的溶液中,将混合液于一定温度下磁力搅拌 2 ~ 3 h,抽滤、洗涤、干燥后即得氨基功能化微孔 $CaCO_3$ 粉末材料。

1.3 吸附实验

在 50 mL 的烧杯中 1 次加入 0.2 g 功能化材料和 10 mL 一定浓度的重金属离子溶液,密封并磁力搅拌。反应一定时间后,取上清液,通过分光光度法测定溶液浓度,并按式(1)计算功能化材料对重金属离子的吸附去除率。

$$\eta = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100\% \qquad (1)$$

式中:η 为吸附去除率;C_0 为处理前溶液中的重金属离子质量浓度,mg/L;C_1 为处理后的溶液中残留的重金属离子质量浓度,mg/L。

重金属离子的吸附去除率同样表明了其对重金属离子吸附容量的大小,吸附去除率和吸附容量之间的关系为

$$q = \eta C_0 V/m_0$$

式中:q 为吸附容量,V 为重金属离子溶液的体积,m_0 为加入的吸附剂的质量。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为制备的氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料的 XRD 谱图。虽然没有氨基功能化 $CaCO_3$ 材料的标准谱图,但图 1 中的多数特征衍射峰和 PDF 号为 83-1762 的标准 $CaCO_3$ 谱图一致,说明制备的材料中含有 $CaCO_3$,其中 $CaCO_3$ 的晶型为菱形面心立方晶系,其晶胞参数 $a = 4.989$Å,$c = 17.06$Å。材料表面功能化的氨基可以通过红外光谱得以证明。结果如图 2 所示。图 2 中曲线 a 为 $CaCO_3$ 粉末材料的 FT-IR 图,曲线 b 为氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料的 FT-IR 图。较之与曲线 a,曲线 b 在 3477 cm^{-1}处出现明显的吸收带,体现了氨基的对称弯曲振动和对称振动吸收峰,说明包覆法可以将氨基基团接枝到微孔材料的表面。

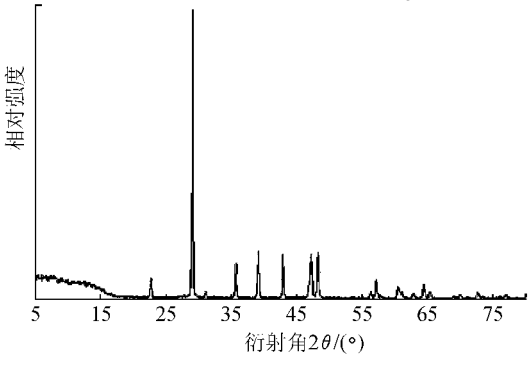

图 1 氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料 XRD 图

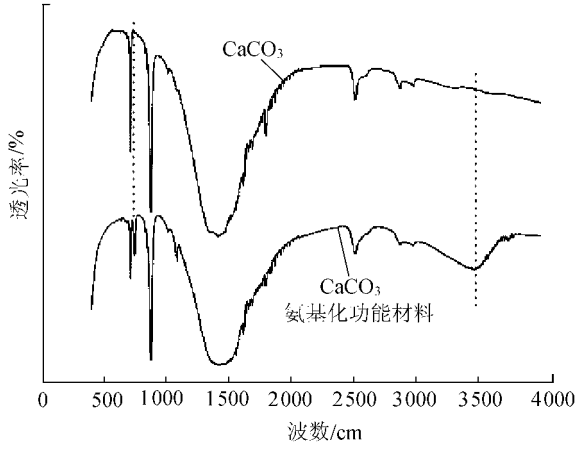

图 2 FT-IR 图谱

图 3(a)为制备的氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料的扫描电镜图(SEM),显示氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料绝大部分呈现立方体形状,其边长约在 2.0 μm ~ 5.0 μm 之间。图 3(b)为氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末

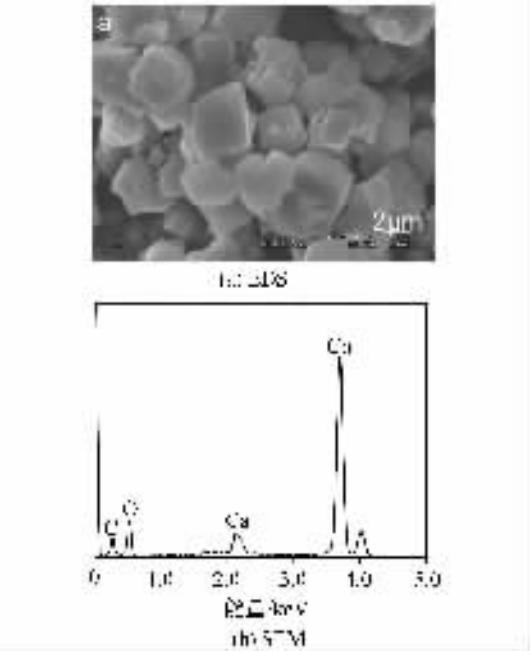

图 3 氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料

材料的能谱分析(EDS)图,其中 C、O 和 Ca 元素的峰都可以明显看出,且 Ca 和 O 的元素比符合 $CaCO_3$ 的计量比。虽然在图中未出现明显的 N 元素的峰,但是,C 元素的含量高于 $CaCO_3$ 中 C 元素的含量,这部分 C 应该来源于结合在 $CaCO_3$ 材料上的三乙胺,同样证明 $CaCO_3$ 粉末材料上结合了三乙胺。

2.2 吸附时间的影响

在其他实验参数固定的情况下,考察吸附时间对 3 种不同的重金属离子 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 吸附的影响,实验结果参见图 4。

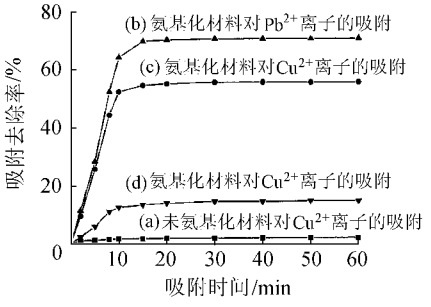

图 4 吸附时间对不同重金属离子去除率的影响

由图 4 可知,当 $CaCO_3$ 粉末材料未氨基化时,其对 Cu^{2+} 离子的吸附能力很小,且随吸附时间的增加,Cu^{2+} 吸附量逐渐增加。当材料进行氨基化以后,其对 Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附量明显增加,这是由于氨基功能化材料表面的氨基和 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 形成配合物的缘故。在吸附作用的初始阶段(前 10 min)功能化材料对 Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附速率很快,表现为金属离子去除率的明显快速增加,但随后吸附速度趋于减慢,到 20 min 以后变化很小。这是由于在吸附初期材料表面有大量的氨基和和金属离子形成配合物,随着吸附的进行,材料表面未配合的氨基数量减少,因此吸附速率下降。比较曲线 b、c 和 d 可以看出,在相同的吸附时间内,材料对 Cu^{2+} 吸附去除率最大,而对 Mn^{2+} 的吸附去除率最小,这是由于氨基和 Cu^{2+} 的配合能力较强而和 Mn^{2+} 的配合能力较弱。从图 4 中可以看出,氨基功能化 $CaCO_3$ 材料吸附去除 Pb^{2+}、Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 的适宜时间为 20 min。

2.3 重金属离子浓度对吸附的影响

图 5 为重金属离子 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 溶液的初始浓度和吸附去除率之间的关系。从图 5 中可以看出,重金属离子初始浓度和吸附去除率之间随着离子种类的不同而不同,可能的原因是不同的重金属离子和氨基的配位能力不同,因此,导致不同种类的重金属离子的初始浓度和离子吸附去除率之间的关系不一致,具体的变化关系有待于进一步研究。

2.4 pH 值对吸附的影响

在其他基本试验条件不变的情况下,溶液中不同 pH 值对功能化粉末材料对吸附去除 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 的实验结果见图 6。可以看出,随着 pH 值的减小,功能化材料对重金属离子 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 的去除效果明显增强。这是由于一方面 pH 值降低时,溶液中 H^+ 增多,质子化的氨基($-NH_2$)更易与重金属离子发生配合而使其吸附率升高;另一方面,在低 pH 值时,会发生 $CaCO_3$ 粉末材料的溶解、游离的碳酸根和重金属离子发生沉淀反应以及重金属离子和 $CaCO_3$ 之间的吸附等[11],这些作用的结果同样使得 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 的去除效果明显增强。

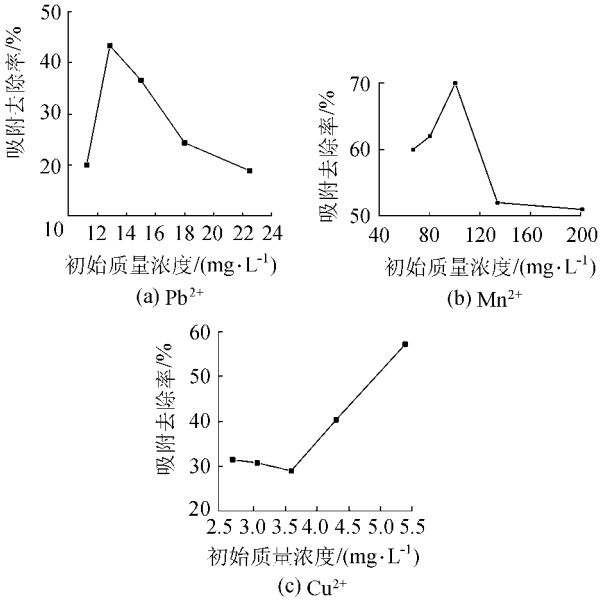

图 5 重金属离子的初始质量浓度对去除率的影响

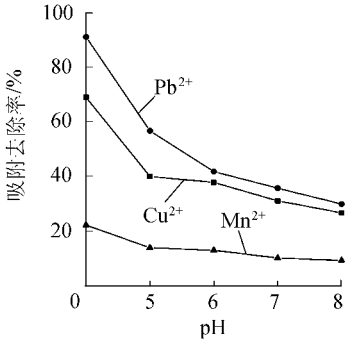

图 6 pH 值对重金属离子去除率的影响

2.5 温度对吸附的影响

由图 7 可以看出,随温度的升高重金属离子的吸附量也随之微弱升高。这是因为温度的升高可以使溶液中的离子运动速度加快,溶液中的活化离子增多,克服扩散阻力,从而促进了重金属离子与功能化材料表面的有效碰撞机会,加快了吸附反应的进行。但温度升高同样对于加快和氨基配合的重金属离子的解吸附速率,且吸附速率和 (下转第 118 页)

2.2 引清冲淡

引清冲淡治理污染河道的原理：一方面，采用引水和调水的措施，利用大量较清洁的水使原来污染河道中污染物通过稀释，扩散和迁移得到快速转移，从而使河道水质得到快速改善；另一方面，一般引水水质较好，溶解氧较高，可使水体保持较高的溶解氧水平和自净能力，从而促进水体中和对底部沉积物的生物氧化作用，减少表层底泥的还原性物质和营养盐的释放。根据实测资料和数学模型分析[5]，华田泾水闸的模型计算结果与同步实测资料的分析比较见图3。对比 NH_3-N，BOD_5 和 COD 的计算结果和流量的计算结果，可以看出，当华田泾水闸引水时，水质指标 NH_3-N，BOD_5 和 COD 减小，水质改善。因此利用黄浦江潮位变化高潮引水和低潮排水可以适当改善青松片内部分河道的水质，当然利用泵站引排水也能达到同样的目的。

2.3 底泥疏浚

底泥疏浚的主要目的是去除底泥中所含的污染物（水体中的 N、P 及重金属等污染物），清除污染水体的内源，减少底泥污染物向水体的释放，使河道的环境容量增大。

参考文献：

[1] 江西省水利厅.水功能区划介绍[DB/OL].(2004-03-03).http://www.jxwrd.gov.cn/article.jsp?articleid=378.

[2] 上海市青浦区水务局.青浦区水功能区划[DB/OL].(2003-05-28).http://water.shqp.gov.cn/gb/content/2004-04/30/content_25404.htm.

[3] 上海市水务局.上海市水(环境)功能区划[DB/OL].(2005-01-20).http://www.shanghaiwater.gov.cn/web/xxgkshow.jsp?fileId=10000644.

[4] 上海市水务局.2007 年水资源公报[DB/OL].(2007-04-01).http://www.shanghaiwater.gov.cn/web/sw/2007_4_1.jsp.

[5] 戴昱，汪德□，杜迎燕，等.受潮汐影响的闸控河网水质的模拟[J].河海大学学报：自然科学版，2007，35(2)：135-139.

(收稿日期：2008-07-22 编辑：高渭文)

(上接第 103 页)解吸附速率受温度的影响相差不大，因此，重金属离子的吸附去除率受温度的影响较小。

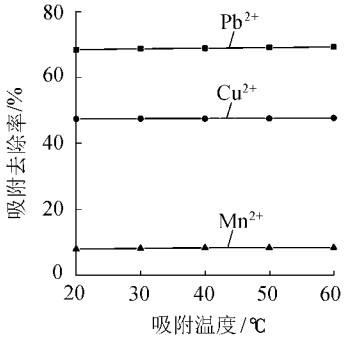

图7 吸附温度对不同重金属离子去除率的影响

3 结 论

a. 用直接沉淀法和包覆法相结合，可以制得氨基功能化 $CaCO_3$ 粉末材料，氨基功能化处理可以使氨基包裹在 $CaCO_3$ 粉末材料表面，从而改善材料对重金属离子的吸附性能。

b. 该材料在较短的时间内(20 min)即可达到吸附平衡。在相同的吸附时间内，材料对 Cu^{2+} 吸附去除率最大，对 Pb^{2+} 的吸附去除率次之，而对 Mn^{2+} 的吸附去除率最小。

c. 影响重金属离子吸附去除率的因素主要为重金属离子的初始浓度、溶液的 pH 值和吸附温度。重金属离子初始浓度的影响较为复杂，产生的原因有待于进一步研究。在较低 pH 值的溶液中，会导致氨基和重金属离子络合作用的增加以及重金属离子和 $CaCO_3$ 之间的吸附等作用，使得材料对重金属离子的吸附去除率增大。

参考文献：

[1] 何宏平，郭九皋，朱建喜，等.蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J].岩石矿物学杂志，2001，20(4)：573-578.

[2] 王瑀，王丹，商士斌，等.纤维素基重金属离子吸附材料研究进展[J].生物质化学工程，2007，41(1)：49-54.

[3] 邹海魁，陈建峰，刘润静，等.纳米 CaCO3 的制备、表面改性及表征[J]. 中国粉体技术，2001，7(5)：15-19.

[4] 潘鹤林，徐志珍.碳酸钙表面处理工艺研究及机理探讨[J].无机盐工业，1997(4)：13-14.

[5] 马进，邓先和，潘朝群. 纳米碳酸钙的表面改性研究进展[J].橡胶工业，2006，53(6)：377-381.

[6] 章正熙，华幼卿，陈建峰，等.纳米碳酸钙湿法改性的研究及其机理探讨[J].北京化工大学学报，2002，29(3)：49-52.

[7] FEKETE E，PUKANSZKY B，TOTH A，et al. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers [J]. Journal of Colloid and Interface Science，1990，135(1)：200-208.

[8] PAPIRER E，SCHULTZ J，TURCHI C. Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid [J]. European Polymer Journal，1884，20(12)：1155-1158.

[9] EFTHIMIOS K G，PETROS G K. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions in the presence of oxalate anions [J]. Langmuir，1988，4(4)：855-861.

[10] 黄桂华，殷霞，章伟光，等.功能化介孔磁性载体的制备及对铜离子的吸附[J].华南师范大学学报：自然科学版，2006(4)：82-87.

[11] 吴大清，彭金莲，刁桂仪，等. 沉积 $CaCO_3$ 与金属离子界面反应动力学研究[J].地球化学，2000，29(1)：56-61.

(收稿日期：2008-07-28 编辑：高渭文)