

磁性海泡石表面零电荷点和吸附 Cd²⁺ 的特性*

王未平¹ 戴友芝^{1**} 贾明畅² 李小娜¹ 杜 婷¹(1. 湘潭大学环境科学与工程系, 重金属污染控制湖南省普通高等学校重点实验室, 湘潭, 411105;
2. 承德石油高等专科学校, 承德, 067000)

摘要 采用惰性电解质滴定法和静态吸附实验, 研究了磁性海泡石表面零电荷点和吸附 Cd²⁺ 特性。实验结果表明, 海泡石经过磁改性后所对应的 pH_{pc} 值由 8.0 升高到 8.5, 吸附体系 pH 的提高, 有利于对重金属阳离子 Cd²⁺ 的吸附。在 pH 值大于 3 时, 磁性海泡石对 Cd²⁺ 吸附量和去除率随 pH 值的升高而增大且趋于稳定, 其吸附量为 16.10 mg·g⁻¹, 约为海泡石的 3.9 倍, 去除率为 98%, 约为海泡石的 2.2 倍。磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量与离子强度有较大的相关性, 随离子强度的增加而减小; 对 Cd²⁺ 的吸附量随反应温度的升高而增加, 吸附等温式符合 Langmuir 方程。吸附机理以表面配合吸附和表面沉淀为主。

关键词 磁性海泡石, 零电荷点, 吸附, 镉。

利用改性粘土矿物吸附处理含重金属离子废水时, 溶液的 pH 值、离子强度和温度都与吸附有密切关系^[1-2]。pH 值会影响吸附剂的表面性质, 如当溶液的 pH 值低于吸附剂的零电荷点 (point of zero charge, PZC) 时, 吸附剂表面带正电荷; 反之, 吸附剂表面带负电荷, 影响吸附剂和吸附质之间的静电力作用^[3-5]。离子强度对吸附的影响比较复杂, 在吸附过程中, 随离子强度的增加, 平衡吸附量减少、增加、基本不变的三种情况都可能存在^[6-8]。温度与吸附过程的热效应有关, 如果吸附过程为吸热, 则升高温度有利于吸附; 如果吸附过程为放热, 则降低温度有利于吸附。pH 值、离子强度和温度都可能通过固-液界面处形成的双电层而对吸附作用产生影响, 且双电层间的作用力又与固体表面的电荷性质密切相关, 而固体表面的电荷性质又可通过固体颗粒表面的零电荷点进行表征^[9]。因此, 研究吸附剂表面的零电荷点、吸附体系 pH 值、离子强度和温度对吸附的影响具有重要意义。

本文以磁性海泡石^[10]为吸附剂, 通过惰性电解质滴定法测定吸附剂表面的零电荷点, 研究 pH、离子强度和温度对 Cd²⁺ 吸附特性的影响, 以为磁性海泡石吸附处理重金属废水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验采用的海泡石为湖南湘潭九华碳素有限公司生产, 海泡石含量 20%, 其化学成分如表 1^[10] 所示; 所用试剂中 FeCl₃·6H₂O、FeSO₄·7H₂O、氨水均为分析纯, 镉粒为优级纯, 其纯度达 99.99%。

表 1 海泡石原土化学组成成分
Table 1 The composition of sepiolite

成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
SiO ₂	43.11—73.95	S	0.006—0.04	K ₂ O	0.06—1.30
Na ₂ O	0.03—1.19	P	0.009—0.28	FeO	0.02—0.70
CaO	0.13—15.51	H ₂ O ⁺	3.72—9.16	N ₂ O	0.03—0.15
Al ₂ O ₃	0.05—9.37	MgO	10.15—30.22	SO ₂	0.20
Fe ₂ O ₃	0.15—2.53	TiO ₂	0.02—1.60	P ₂ O ₅	0.01—0.68
MnO	0.014—0.22	CO ₂	0.24—15.10	H ₂ O ⁻	2.23—15.03

2012 年 1 月 31 日收稿。

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 湖南省科学技术厅科技计划重点项目(2011SK2016)资助。

** 通讯联系人, E-mail:daiyouzhi202@163.com

1.2 磁性海泡石的制备

以 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 物质的量之比为1:2称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成总铁浓度为 $0.7\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液100 mL。称取10 g海泡石加入配好的铁溶液中,60 ℃下搅拌0.25 h,逐滴加入浓氨水,调节pH值至9.0以上,继续搅拌1 h,35 ℃下陈化2 h后,用蒸馏水洗涤数次至中性,过滤,放于60 ℃干燥箱内干燥8 h后研磨,过100目筛,制得磁性海泡石。

1.3 零电荷点(pH_{pzc})的测定

海泡石和磁性海泡石表面零电荷点采用惰性电解质滴定法测定^[1]:在20个100 mL聚氯乙烯离心管中加入50 mL浓度为 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液(称为介质溶液),用 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 或 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 调节溶液pH值介于3.5—10。在已调pH值的各溶液中分别加入0.10 g过100目筛的海泡石或磁性海泡石,在室温下振荡24 h,过滤,测定平衡后滤液 pH_f 。重复上述实验步骤,只将 KNO_3 浓度分别换为 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,分别测定其中的 pH_i 和 pH_f 。以 ΔpH (即 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$)对 pH_i 作图即得惰性电解质滴定曲线,在 $\Delta\text{pH} = 0$ 时所对应的pH值即为磁性海泡石或海泡石的 pH_{pzc} 。

1.4 吸附实验

利用浓硝酸溶解镉粒,再用所溶解的硝酸镉和蒸馏水配制 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 母液,实验中含不同浓度 Cd^{2+} 废水均由母液稀释得到。吸附实验在100 mL的聚氯乙烯塑料离心管中进行。在相应温度和空气气氛下,称取0.10 g的海泡石或磁性海泡石置于离心管中,然后分别加入不同浓度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液50 mL,离心管加盖密封连续振荡3 h,反应前后溶液pH值由PHS-3C型pH计测定,使用AA-6300C型原子吸收分光光度仪测定反应前后滤液中 Cd^{2+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 磁性海泡石表面零电荷点

海泡石或磁性海泡石表面硅羟基(SiOH)离子的反应可表示为^[11]



当向含有海泡石或磁性海泡石悬浮体系中滴加HCl或KOH会改变介质溶液的pH值,但由于海泡石或磁性海泡石表面的SiOH发生离子反应,最终将使介质溶液的pH值移向 pH_{pzc} 。当介质溶液的pH值小于 pH_{pzc} 时,随着颗粒表面对介质溶液中 H^+ 的吸附而使介质溶液的pH升高,固体表面发生(1)式反应,带正电荷;反之,当介质溶液的pH值大于 pH_{pzc} 时,颗粒表面对介质溶液中 OH^- 的吸附而使介质溶液的pH值降低,固体表面发生(2)式反应,带负电荷;当介质溶液的pH值等于 pH_{pzc} 时,介质溶液的pH值不再变化(即 $\Delta\text{pH} = 0$),介质溶液体系所对应的pH值即为固体样品的 pH_{pzc} 。

图1为在不同电解质浓度下,50 mL KNO_3 溶液中分别添加0.10 g海泡石和磁性海泡石时的电势滴定曲线。由图1可见,海泡石和磁性海泡石的 pH_{pzc} 值分别约为8.0和8.5;同时发现,磁性海泡石或海泡石的 pH_{pzc} 与溶液电解质浓度无关,并没有发生对 K^+ 或 NO_3^- 的专性吸附作用。磁改性提升了磁性海泡石吸附体系的pH值,有利于对重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附。

2.2 pH对磁性海泡石吸附 Cd^{2+} 的影响

海泡石和磁性海泡石对 Cd^{2+} 吸附量与去除率随pH值的变化如图2所示。当pH值在1—3的范围时,海泡石和磁性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率随pH值的升高而增大,且海泡石和磁性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率差别较小;当pH值大于3时,海泡石和磁性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率均随pH值的升高而增大且趋于稳定,海泡石和磁性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量分别为 $4.17\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $16.10\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率分别为44%和98%,磁性海泡石对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率分别为海泡石的3.9倍和2.2倍。

海泡石或磁性海泡石表面带有SiOH,与 Cd^{2+} 发生以下表面配合吸附作用^[12]:



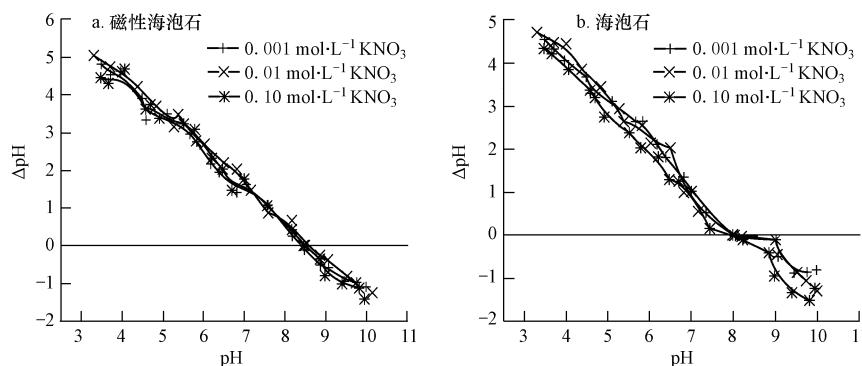


图 1 在不同电解质浓度下,磁性海泡石(a)和海泡石(b)的电势滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curves of magnetic sepiolite (a) and sepiolite (b) in different concentration of electrolyte

海泡石在磁改性过程的酸性溶液中, H^+ 取代骨架中的 Mg^{2+} , 使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架生成 2 个 SiOH 基团^[13], 其表面生成大量的 SiOH 基团, 对 Cd^{2+} 的配合吸附几率增大, 因而, 对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率比海泡石大.

磁性海泡石或海泡石对 Cd^{2+} 的吸附达到平衡时, 吸附体系中溶液的 pH 值如图 3 所示, 当初始吸附体系的 $\text{pH} < 3$ 时, 吸附平衡后吸附体系溶液的 pH 值与磁性海泡石或海泡石的 pH_{pzc} 相差较大, 而当初始体系的 $\text{pH} \geq 3$ 时, 吸附平衡后磁性海泡石所在吸附体系溶液的 pH 值在 pH_{pzc} 左右, 且磁性海泡石所在吸附体系溶液的 pH 值较海泡石所在吸附体系的大, 说明磁性海泡石所在吸附体系溶液碱性强于海泡石所在的吸附体系, 故可推测在吸附体系溶液中 OH^- 和吸附剂表面—OH 的共同作用下, Cd^{2+} 达到一定浓度时, 在磁性海泡石表面发生沉淀反应的强度要强于海泡石.

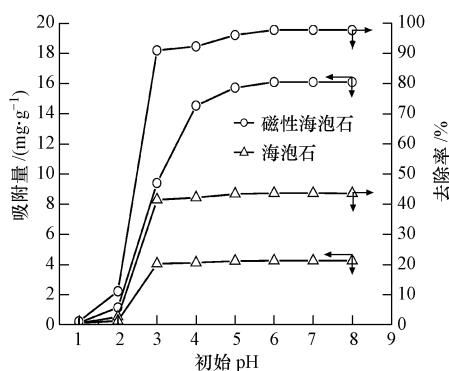


图 2 pH 对吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption capacity

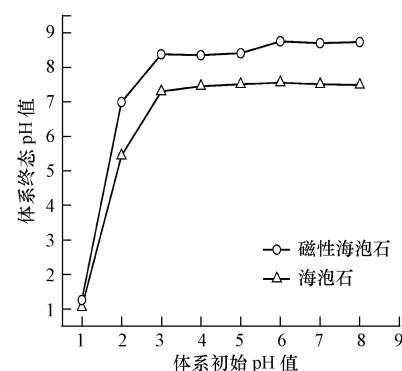


图 3 吸附体系在吸附 Cd^{2+} 前后 pH 值变化

Fig. 3 pH value change before and after Cd^{2+} adsorption in the adsorption system

2.3 离子强度对磁性海泡石吸附 Cd^{2+} 的影响

磁性海泡石对 Cd^{2+} 吸附量随离子强度的变化如图 4 所示. 在实验中, 选择 NaCl 作为影响磁性海泡石对 Cd^{2+} 吸附的盐类, 且 NaCl 浓度由低到高依次为 $0, 2 \times 10^{-4}, 2 \times 10^{-3}, 2 \times 10^{-2}$ 和 $2 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由图 4 可知, 磁性海泡石对 Cd^{2+} 吸附量随离子强度的增加而减少. 因磁性海泡石为微粒形态, 在较高的电解质浓度下, 压缩扩散双电层的厚度, 排斥作用得到削弱, 可使磁性海泡石微粒发生团聚^[14], 使吸附剂表面总吸附点位数减少.

2.4 温度对磁性海泡石吸附 Cd^{2+} 的影响

在水溶液中常用 Langmuir 或 Freundlich 方程对等温吸附过程进行描述. 在吸附时间为 3 h、磁性海

泡石投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 值为 3.5 的条件下进行静态吸附实验, 考察了 3 个不同温度下, 磁性海泡石对 Cd^{2+} 的平衡吸附容量, 如图 5 所示。将所得数据带入公式, 得到 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式的拟合结果及相关参数, 分别见图 6 和表 2。

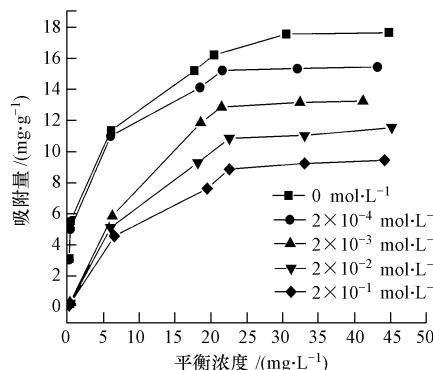


图 4 离子强度对吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on the adsorption capacity

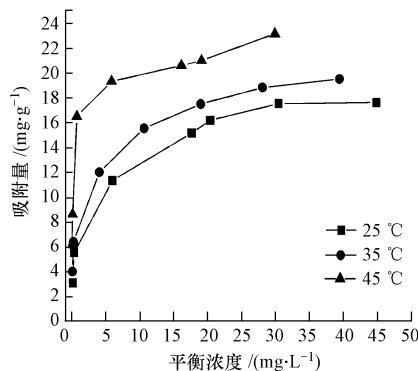


图 5 温度对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the adsorption capacity

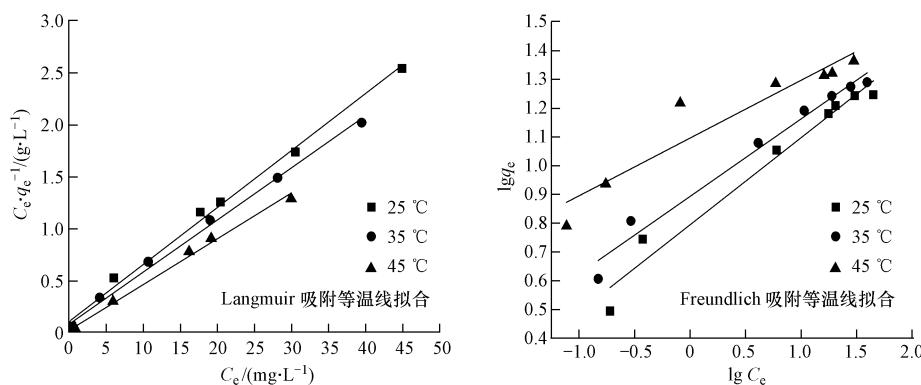


图 6 吸附等温线拟合

Fig. 6 Fitted curve of adsorption data

表 2 不同温度时吸附等温曲线拟合方程

Table 2 Adsorption isotherms fitted equation at different temperatures

$T/\text{°C}$	Langmuir 拟合方程				Freundlich 拟合方程			
	拟合公式	q_{\max}	K_L	R^2	拟合公式	n	K_F	R^2
25	$y = 0.1135 + 0.0547x$	18.2684	0.4825	0.9936	$y = 0.7941 + 0.3032x$	3.2984	6.2244	0.9619
35	$y = 0.0877 + 0.0501x$	19.9800	0.5710	0.9940	$y = 0.8928 + 0.2698x$	3.7071	7.8136	0.9726
45	$y = 0.0283 + 0.0440x$	22.7376	1.5535	0.9942	$y = 1.0961 + 0.2012x$	4.9712	12.4773	0.8783

由图 5 可知,磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量随着反应温度的升高而增加,说明磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附为吸热过程。其原因^[15]是随着反应温度的升高,一方面增加了磁性海泡石表面可供利用的活性点位的数量;另一方面使磁性海泡石表面的界面双电层厚度减小,Cd²⁺ 的传质阻力下降,增加了磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量。

在 3 个不同温度下,实验数据与 Langmuir 吸附等温式($R^2 > 0.99$)的拟合优于 Freundlich 吸附等温式(表 2)。根据 Langmuir 吸附等温式的假定,可初步推测 Cd²⁺ 被吸附于磁性海泡石的表面,并形成单层覆盖。

3 结论

(1) 海泡石所对应 pH_{pzc} 值约为 8.0,改性后所对应的 pH_{pzc} 值升高到 8.5,磁改性提升了海泡石吸附体系的 pH 值,有利于对 Cd²⁺ 的吸附。

(2) 当 pH 值小于 3 时,海泡石和磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量和去除率差别较小,而当 pH 值大于 3 时,海泡石与磁性海泡石对 Cd²⁺ 吸附量和去除率均随 pH 值的升高而增大且趋于稳定,且海泡石和磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量分别为 4.17 mg·g⁻¹ 和 16.10 mg·g⁻¹,去除率分别为 44% 和 98%,磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量和去除率分别为海泡石的 3.9 倍、2.2 倍。

(3) 磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附量与离子强度有较大的相关性,随着离子强度的增加而减少;对 Cd²⁺ 的吸附量随反应温度的升高而增加,吸附等温线符合 Langmuir 方程。磁性海泡石对 Cd²⁺ 的吸附机理以表面配合吸附和表面沉淀为主。

参 考 文 献

- [1] Lazarević S, Janković -Častvan I, Jovanović D, et al. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites [J]. Applied Clay Science, 2007, 37(1):47-57
- [2] Ye X S, Wu Z J, Kim T, et al. Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl) hexane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(2):526-535
- [3] Wu Z J, Xiang H, Kim T, et al. Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(1):119-124
- [4] Wu Z J, Joo H, Lee K. Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 112(1/3):227-236
- [5] Wu Z J, Ahn I S, Lin Y X, et al. Methyl orange adsorption by microporous and mesoporous TiO₂-SiO₂, TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ composite xerogels[J]. Composite Interface, 2004, 11(2):205-212
- [6] Dogan M, Türkyilmaz A, Alkan M, et al. Adsorption of copper(Ⅱ) ions onto sepiolite and electrokinetic properties[J]. Desalination, 2009, 238(1):257-270
- [7] Lützenkirchen J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 195(1):149-155
- [8] Wu Z J, Wu J H, Xiang H, et al. Organosilane-functionalized Fe₃O₄ composite particles as effective magnetic assisted adsorbents[J]. Colloid Surfaces A, 2006, 279(1/3):167-174
- [9] 张世芝,吴丽娃,程振民. 固相表面电荷性质对支撑液膜络合吸收过程的影响[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2011,36(2):63-67
- [10] 贾明畅,戴友芝,杜婷,等. 磁性海泡石的研制及吸附 Cr(Ⅵ) 特性[J]. 环境化学,2011,30(9):1546-1552
- [11] Davis T A. Colloid and Interaction [J]. Science, 1984, 67: 226-242
- [12] 黄文飞. 复合污染体系中,重金属和有机物在沉积物上的吸附行为[D].浙江:浙江大学硕士学位论文,2007;5-6
- [13] 徐应明,梁学峰,孙国红,等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb²⁺、Cd²⁺ 性能的影响[J]. 环境科学,2010,31(6):1560-1567
- [14] 谢绍俊,何湘柱,舒绪刚,等. 纳米 ZrO₂ 在液相中分散的研究进展[J]. 材料导报,2008,22-VII:15-18
- [15] Meena A K, Mishra G K, Rai P K, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1-2):161-170

Surface point of zero charge of magnetic sepiolite and adsorption characteristics of cadmium

WANG Weiping¹ DAI Youzhi^{1*} JIA Mingchang² LI Xiaona¹ DU Ting¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Key Laboratory of Heavy Metal Pollution Control, Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China; 2. Chende Petroleum College, Chengde, 067000, China)

ABSTRACT

Surface point of zero charge of magnetic sepiolite and adsorption characteristics of Cd²⁺ onto magnetic sepiolite were studied through inert electrolyte titration and static adsorption experiment. Results showed that the point of zero charge pH_{pzc} increased from 8.0 to 8.5 after magnetically modified. The high pH value of adsorption system contributed to adsorption of heavy metal cation Cd²⁺ onto magnetic sepiolite. When the pH value was above 3, the adsorbed amount of Cd²⁺ and the removal rate of Cd²⁺ for magnetic sepiolite increased and tended to be stable with the pH increasing. The maximum adsorption capacity was 16.10 mg·g⁻¹Cd²⁺ for magnetic sepiolite, which is about 3.9 times of sepiolite. The removal rate of Cd²⁺ was 98% for magnetic sepiolite, which is about 2.2 times of sepiolite. The adsorbed amount of Cd²⁺ onto magnetic sepiolite has a great relevance with ionic strength, decreasing with increasing of ionic strength. The adsorbed amount increased with reaction temperature. Langmuir isotherm model was applied to describe the adsorption of Cd²⁺ onto magnetic sepiolite with a good fitness. Surface complexation and surface precipitation played the most importance role in adsorption mechanism of Cd²⁺ onto magnetic sepiolite.

Keywords: magnetic sepiolite, point of zero charge, adsorption, Cd²⁺.