

文章编号:0253-9993(2006)03-0369-04

# 镍离子在泥煤表面的吸附作用

刘峙嵘<sup>1</sup>, 周利民<sup>1</sup>, 李 梅<sup>2</sup>

(1. 东华理工学院 应用化学系, 江西 抚州 344000; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550002)

**摘 要:** 不同试验结果表明, 泥煤具有一定缓冲性, 其以两种方式吸附镍: pH > 4 时, 以离子交换吸附为主; pH < 4 时, 可能以物理吸附为主. 溶液化学计算表明, 虽然泥煤界面区域镍离子的溶度积小于它在溶液中溶度积, 但是由于泥煤界面区域镍离子浓度小于界面 pH 值所对应的形成沉淀的最小浓度, 镍离子在泥煤表面不能以沉淀形式被“吸附”, 而是继续以离子交换方式被泥煤吸附.

**关键词:** 镍; 泥煤; 吸附; pH; 溶液化学

**中图分类号:** TQ520.61      **文献标识码:** A

## Nickel ion adsorption mechanism on peat

LIU Zhi-rong<sup>1</sup>, ZHOU Li-min<sup>1</sup>, LI Mei<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China; 2. Guizhou Research and Design Institute of Environmental Science, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The experiments show that there are two adsorption mechanisms for nickel onto buffering peat. The ion-exchange dominates the adsorption of nickel onto peat when pH > 4, however physical-adsorption does below when pH < 4 possibly. Although solubility product of nickel ion in peat interface zone is smaller than solubility product in solution, due to concentration of nickel ion in peat interface zone which is smaller than the settling density formed by pH of interface, nickel ion on peat would not be existed on a surface settling means instead of ion-exchange.

**Key words:** nickel; peat; adsorption; pH; solution chemistry

泥煤, 俗称草煤、泥炭, 是一种具有较多羧基、酚羟基以及 N<sub>2</sub> 和 S<sub>2</sub> 结合点位的有机高分子聚合物, 对 Cr, Cu, Pb, Zn 重金属离子脱去率达 98% ~ 99%<sup>[1~3]</sup>, 通常人们认为腐殖化泥煤主要以离子交换形式吸附金属元素. Ho Y. S. 等注意到更多镍负载到泥煤上, 置换出羧基、羟基或苯酚基上更多氢离子, 引起平衡 pH 值下降<sup>[4]</sup>. 本文采取试验不同泥煤在不同 pH 值下溶液 pH 值变化趋势、不同 pH 值下泥煤吸附镍的高低, 以及泥煤酸碱滴定行为, 揭示泥煤不同酸度条件下吸附镍离子的可能机理.

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂

泥煤产地爱尔兰. 泥煤先在 105 °C 烘箱里放置 24 h, 然后过 14 目英制筛 (筛孔直径 1 204 μm), 除

收稿日期: 2005-12-26

基金项目: 国家留学基金管理委员会资助项目 (22307S05); 东华理工学院博士基金资助项目 (DHB0504); 核资源与环境教育部重点实验室开放基金资助项目 (051104)

作者简介: 刘峙嵘 (1969-), 男, 江西莲花人, 博士, 副教授. Tel: 0794-8251360, E-mail: liu-zhi-rong-oyx@sohu.com

去固态非泥煤颗粒, 这样预处理后泥煤比较均匀. 泥煤的元素组成 C, H, O, N 的质量百分含量分别为 54.27%, 5.69%, 39.34%, 0.70%. 泥煤的元素组成与其腐殖度、矿化度相关,  $n(\text{H}) : n(\text{C}) = 1.26 : 1.00$  表明腐殖度偏低;  $n(\text{C}) : n(\text{N}) = 90.45 : 1.00$  表明矿化度偏高. 泥煤红外光谱的特征峰归属见表 1. 由表 1 可以看出, 泥煤中含有羧基、羟基和羰基等可参与离子交换或络合的活性官能团.

## 1.2 试验步骤

(1) 缓冲性能试验 将泥煤加至用稀盐酸或稀氢氧化钠调节好溶液起始 pH 值 (记作 pH (起始)) 的锥形瓶内, 室温下放置 50 r/min 振荡器中振荡 2 h, 然后测定溶液最终 pH 值 (记作 pH (最终)).

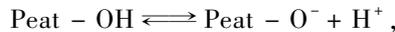
(2) 吸附性能试验 将泥煤样品加入盛有一定  $^{63}\text{Ni}$  储备液浓度 (已知起始 pH) 的锥形瓶中, 锥形瓶放置在已经设置好温度的恒温振荡器上振荡, 吸附平衡后, 液闪法 (Liquid Scintillation Counting, 简称为 LSC)<sup>[6]</sup> 分析  $^{63}\text{Ni}$  平衡浓度, 酸度计测定溶液最终 pH 值, 计算泥煤对镍的吸附率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同质量泥煤对不同 pH 溶液的影响

变化固相泥煤质量 (0.100 0, 0.200 0, 0.400 0 g 泥煤), 按照 1.2 中试验步骤 (1), 试验结果如图 1 所示.

由图 1 可知, 泥煤具有一定的酸性和缓冲能力; 不同量泥煤起始 pH  $\approx 4.2$  时, pH 值保持不变 (即 pH (起始) - pH (最终) = 0); pH = 3 ~ 8 之间泥煤会离解出氢离子, pH 值有所下降; pH = 2 ~ 3 之间泥煤会质子化或消耗过多的氢离子, pH 值有所上升. 0.200 0, 0.400 0 g 泥煤从 pH = 4 ~ 8 范围内 (而 0.100 0 g 泥煤在 pH = 4 ~ 6 范围内), pH (最终) - pH (起始) 与 pH (起始) 之间呈斜率为 -1、截距约 4.2 的直线关系, pH = 4.2 是图 1 曲线系列共有的分界点, 0.100 0 g 泥煤线性方程:  $y = -1.009 5x + 4.208 7$ ,  $R^2 = 0.998 6$ ; 0.200 0 g 泥煤的线性方程:  $y = -1.008 6x + 4.298 4$ ,  $R^2 = 0.997 6$ ; 0.400 0 g 泥煤的线性方程:  $y = -1.008 7x + 4.190 3$ ,  $R^2 = 0.996 2$ . 其中  $y$  为 pH (最终) - pH (起始);  $x$  为 pH (起始). 方程化简: pH (最终) - pH (起始) = -pH (起始) + 4.2, pH (最终) = 4.2 =  $pK_a$ .  $y$  和  $x$  的理论关系推导如下:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Peat} - \text{O}^-]}{[\text{Peat} - \text{OH}]},$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Peat} - \text{OH}]}{[\text{Peat} - \text{O}^-]},$$

$$\text{pH}(\text{最终}) = pK_a - \lg \frac{[\text{Peat} - \text{OH}]}{[\text{Peat} - \text{O}^-]},$$

$$[\text{Peat} - \text{OH}] \approx [\text{Peat} - \text{O}^-],$$

$$\text{pH}(\text{最终}) \approx pK_a.$$

### 2.2 酸度对泥煤吸附镍的影响

由图 2 可以看出, 泥煤吸附镍的能力随着 pH 值的增加而增加, 在 pH = 4 以上泥煤对镍的附着能力接

表 1 泥煤红外光谱的特征吸收带归属<sup>[5]</sup>  
Table 1 The assignment of adsorption bands in Fourier Infrared (FTIR) spectra of peat

吸收带位置/cm <sup>-1</sup>	归属
3 377	$\nu(\text{OH})\nu(\text{NH})$ 酚羟基或醇羟基
2 922, 2 854, 1 433, 1 373	$\nu(\text{CH}_3-)$ 和 $\nu(\text{CH}_2-)$ 甲基和亚甲基
1 711	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 羧基或酮基
1 613	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 苯环骨架
1 270	$\nu(\text{COO}^-)$ 羧酸根
1 063	$\delta(\text{C}-\text{OH})$ 醇

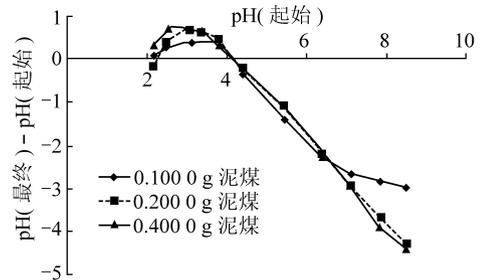


图 1 泥煤缓冲性能曲线

Fig. 1 Buffering capacity curves of peat

近最大, pH = 4 ~ 9 酸度范围内镍吸附百分数基本一致, 原因可能是经过泥煤缓冲后水相酸度基本一致, 保持 pH = 4 左右 (图 1). 镍的水合离子空间构型、离子电位及其离子半径决定了它很容易到达离子交换作用的主要位点. 在 pH = 4 以下, 泥煤吸附镍的机理由物理吸附转向离子交换, 泥煤吸附能力迅速下降. 研究表明, 泥煤吸附镍由 pH 值决定. 在低 pH 值环境下一些官能团质子化, 加上 H<sup>+</sup> 的竞争, 并且低 pH 值条件下 -COOH, -OH 等官能团也会阻碍镍的吸附, 泥煤电荷零点 pH (pH<sub>pzc</sub>) ≈ 4, 溶液 pH > 4 时泥煤表面呈负电荷而通过离子交换大量吸附镍, 但是溶液 pH < 4 时泥煤表面呈正电荷而排斥镍离子, 镍只能以物理吸附方式被泥煤吸附.

ζ 电位即固液相对移动的剪切面与溶液内部的电位差, 其数值的正负和大小决定于固体表面属性、介质属性、固液界面的 Stern 层和溶剂化层中离子的性质, 当 ζ 电位为零时所对应的 pH 值称为等电点 (pH<sub>pzc</sub>, Point of Zero Charge). 打开超级恒温槽及搅拌系统, 调节使之搅拌均匀, 加入定量泥煤, 用微量碱式滴定管多次加入定量的氢氧化钠, 每加一次, 记录下 pH 值, 直至 pH = 12, pH 值随加入氢氧化钠体积 V 而变化, 并且发生突变点, 借此求出泥煤的等电点. 泥煤滴定试验如图 3 所示.

对滴定曲线突变数据组进行数学拟合, 得

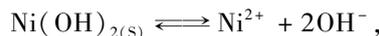
$$pK = -2.39305V^4 + 295.70287V^3 - 13698.82196V^2 + 281985.55886V - 2176229.23194.$$

对上式求二次导数得

$$\frac{d^2pK}{dV^2} = -28.7166V^2 + 1744.2172V - 27397.6439.$$

令一元二次方程等于 0, 求解后将方程的根代回上式得到: pK = 4.06 = pH<sub>pzc</sub> 与事先推断完全一致. ζ 电位随着 pH 值的增大而减小, 并且由正变负, 而后绝对值逐步增大的过程. pH > pH<sub>pzc</sub> 后均为负值, 说明泥煤的表面电荷呈负电荷, 随着溶液中 H<sup>+</sup> 浓度的减小, 泥煤表面 Stern 层和扩散层中的 H<sup>+</sup> 逐步减小, 双电层变厚, ζ 电位的绝对值因此变大.

由于在泥煤 - 水界面区域存在电场, 介质的介电常数远低于溶液中的介电常数, 镍离子在界面区域和溶液中形成氢氧化物沉淀的条件将存在较大的差异, 界面区域的 pH 值和界面离子浓度 C<sub>i,s</sub> 分别与溶液中 pH 值和溶液离子浓度 C<sub>i,l</sub> 也相差很大. 在溶液中:



$$K_{sp} = \alpha_{Ni^{2+}} \alpha_{OH^{-}}^2,$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{sp},$$

式中, K<sub>sp</sub> 为镍在溶液中形成氢氧化物的溶度积; ΔG<sup>0</sup> 为氢氧化物解离平衡的标准自由能变化.

在界面区域:

$$-\Delta G^{0s} = - (G_{Ni^{2+}}^0 + G'_{Ni^{2+}} + G_{OH^{-}}^0 + G'_{OH^{-}} - G_{Ni(OH)_{2(s)}}^0 - G'_{Ni(OH)_{2(s)}}).$$

G' 是电场对标准自由能的贡献, 由于电场对带电离子比中性或极性物质作用强, 忽略 G'<sub>Ni(OH)<sub>2(s)</sub></sub>, 因而 -ΔG<sup>0s</sup> = -ΔG<sup>0</sup> - (G'<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> + G'<sub>OH<sup>-</sup></sub>). K<sub>sp</sub><sup>s</sup> 为金属氢氧化物表面沉淀物的溶度积, 则 -ΔG<sup>0s</sup> = RT ln K<sub>sp</sub><sup>s</sup>.

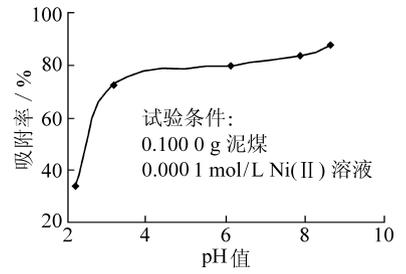


图 2 pH 值对泥煤吸附镍的影响

Fig. 2 Influence of pH on adsorption of nickel for peat

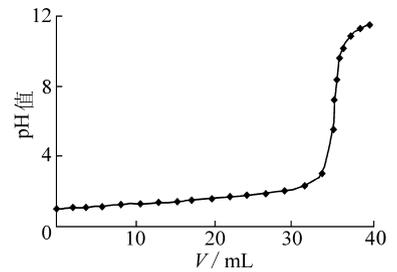


图 3 泥煤滴定曲线

Fig. 3 Titration curve of peat

比较上式, 得  $\lg(K_{sp}/K_{sp}^s) = (G'_{Ni^{2+}} + G'_{OH^-}) / 2.303 RT$ . 根据 James 的研究<sup>[7]</sup>, 有  $G' = \frac{(ze)^2 N}{8\pi(r_i + 2r_w)\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) g(\theta)$ , 其中  $G'$  为界面自由能;  $G^{0s}$  为界面标准自由能;  $z$  为离子价数;  $e$  为电子电荷;  $N$  为阿佛加德罗常数;  $r_i$  为离子半径;  $r_w$  为水分子半径;  $\epsilon_0$  为自由空间介电常数;  $\epsilon_s$  为界面区域的介电常数;  $\epsilon_b$  为溶液中的介电常数;  $g(\theta)$  为几何因子.

由于  $\epsilon_s < \epsilon_b$ , 其它各项为正, 所以  $G' > 0$ , 则  $\lg(K_{sp}/K_{sp}^s) > 0$  ( $K_{sp} > K_{sp}^s$ ).

这就是说, 金属氢氧化物在界面的溶度积小于它在溶液中的溶度积, 镍离子在溶液和泥煤界面区域的溶度积比值  $\lg(K_{sp}/K_{sp}^s) = 1.58$ , 所以  $K_{sp} = 10^{-15.20}$ ,  $K_{sp}^s = 10^{-16.78}$ . 在泥煤表面镍将比在溶液中优先发生氢氧化镍沉淀. 镍离子在界面吸附与溶液达到平衡时, 镍离子在溶液和界面的电化学位应该相等. 界面区域的 pH 值和  $C_{i,s}$  分别为

$$C_{i,s} = C_{i,b} \exp\left(\frac{\mu_s - \mu_b}{RT}\right), \text{pH}_s = \text{pH}_b + \frac{e\varphi_d}{2.303RT},$$

式中,  $\text{pH}_s$  为界面的 pH 值;  $\text{pH}_b$  为溶液中的 pH 值;  $C_{i,s}$  为界面的离子浓度, mol/L;  $C_{i,b}$  为溶液的离子浓度, mol/L;  $\varphi_d$  为表面电位, mV;  $\mu_s$ ,  $\mu_b$  为镍离子在界面和溶液中的化学势.

镍离子在水中可以发生一系列的水解反应, 水解过程和水解产物均随溶液 pH 值的变化而变化. 在  $\text{pH} < 9$  范围内水溶液镍离子绝大部分以游离离子形式存在, 这种存在形式有利于离子压缩泥煤周围双电子结构内层,  $\text{pH} > 9$ , 溶液中开始出现一羟基络合物, 直至出现二羟基络合物, 即氢氧化镍沉淀. 溶液化学计算表明, 虽然泥煤界面区域镍离子的  $K_{sp}^s < K_{sp}$ , 但是由于  $C_{i,s} < \text{pH}_s$  所对应的形成沉淀的最小浓度, 因此镍离子在泥煤表面不能以表面沉淀形式被“吸附”, 而是继续以离子交换方式被泥煤吸附, 吸附率仍然持续上升, 没有在某一  $\text{pH}_b$  处有一个跃迁.

### 3 结 论

泥煤具有一定的缓冲能力, 试验结果表明, 泥煤吸附镍存在离子交换与表面物理吸附等两种方式: 当  $\text{pH} > 4$  时以离子交换吸附机理为主,  $\text{pH} < 4$  时以表面物理吸附作用为主. 溶液化学计算得出镍离子在泥煤表面不能以表面沉淀形式被“吸附”, 而是继续以离子交换吸附方式被泥煤吸附.

感谢英国拉夫堡大学化学系主任彼特教授和尼克博士对试验方案提出的建议.

### 参考文献:

- [1] Brown P A, Gill S A. Metal removal from wastewater using peat [J]. Water Research, 2000, 34 (16): 3 908 ~ 3 916.
- [2] Wase J, Forster. Biosorbent for metals ions [M]. U. K.: Taylor and Francis, 1997. 1 ~ 9.
- [3] Trujillo E M, Spinti M, Zhuang H. Immobilized biomass: a new class of heavy-metal selective ion exchangers [A]. Ion Exchange Technology; Advances in Pollution Control [C]. A. K. Sengupta (Ed.): Technomic Publishing Co., 1995. 225 ~ 270.
- [4] Ho Y S, John D A. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat [J]. Water Research, 1986, 20 (1): 21 ~ 26.
- [5] 吴景贵, 曾广赋, 汪冬梅. 玉米叶片残体腐解过程的傅里叶变换红外光谱研究 [J]. 分析化学, 1997, 25 (12): 1 395 ~ 1 400.
- [6] Tu Cong. Study on transfer of Ni in soil-plant system using <sup>63</sup>Ni tracer method [J]. Pedosphere, 1996, 6 (3): 273 ~ 278.
- [7] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988. 141 ~ 144.