

介孔钛硅分子筛的表面化学特征及除铅机制研究*

徐应明 王榕树** (天津大学化工学院化工系, 天津 300072)

摘要 以表面活性剂在水溶液中形成的液晶相为模板剂, 考察了钛含量对制备介孔钛硅分子筛性质的影响, 应用表面络合反应关系式计算了介孔钛硅分子筛表面络合反应的基本特征参数. 研究了溶液 pH 值、温度等对 Pb^{2+} 离子在介孔钛硅分子筛表面吸附的影响; 并就 Pb^{2+} 离子在介孔钛硅分子筛表面的吸附动力学、吸附等温线和吸附机理进行了探讨.

关键词 介孔, 钛硅分子筛, 动力学, 铅净化, 吸附机理.

Surface characteristics and adsorption mechanism of Pb^{2+} on mesoporous titanosilicate molecular sieve

XU Yingming, WANG Rongshu (Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Mesoporous titanosilicate molecular sieve samples in the presence of (CTMA)Br were prepared, and the effect of Si/Ti molar ratio on the characteristics of the samples was investigated. A simplified surface complexation model was used to calculate the conditional binding constants for surface complexation of Pb^{2+} on mesoporous titanosilicate molecular sieve. Adsorption characteristics of Pb^{2+} on the sample were also studied as a function of pH and temperature. Finally, the dynamics, isotherms and mechanism of the adsorption for Pb^{2+} were discussed.

Key words mesopore, Ti-MCM-41, dynamic, removal of lead, adsorption mechanism.

铅的污染和毒害很早就被发现且被广泛的研究^[1,2]. 它对人体主要毒效应是造成贫血症, 神经机能失调, 肝脏和肾组织损伤. 现今, 美国国家环保局已将饮用水中的铅含量从原先的 0.05 mg/L 降为 0.005 mg/L. 但是, 用通常的方法, 难以有效地去除饮用水中的痕量铅^[3]. 人工合成的介孔分子筛是近几年发展起来的一种新型分子筛^[4], 它具有单一的六角相结构, 2—50 nm 的孔径分布, 高比表面积和高吸附容量, 使其具有广泛的应用前景^[5]. 本文研究了钛含量对制备介孔钛硅分子筛性质的影响; 并探讨了其对水体中铅的吸附特性及净化机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

用 25% 四甲基氢氧化铵 ((TMA)OH) 调节十六烷基三甲基溴化铵 ((CTMA)Br) 的水溶液 pH 为 11.0—11.3, 搅拌 10 min; 在继续搅拌和室温下, 将正硅酸乙酯 (TEOS) 和溶解于乙醇和异丙醇混合液中的正钛酸丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$) 加入到上述溶液中. 原料液摩尔配比为: 1.0 TEOS 0.020 $Ti(OC_4H_9)_4$ 0.36 (TMA)OH 110 H_2O 0.24 (CTMA)Br. 生成的凝胶在室温下

* 国家“863”计划(863-715-004-220)、和国家自然科学基金(29470021)和博士点基金(97005619)资助项目

** 通讯联系人

放置反应 24 h, 固体产物过滤, 用二次蒸馏水洗涤数次, 空气流中 120 ℃ 烘干 2 h, 650 ℃ 焙烧 4 h 除去模板剂.

1.2 样品表征

比表面积在 ChemBET-3000 吸附仪上于 77 K 液氮温度下采用氮吸附-脱附法测定; 通过 Kelvin 公式计算平均孔径的大小; 样品中的钛含量使用 HITACHI 180-80 原子吸收光谱仪测定.

1.3 吸附实验

所用玻璃器皿均经硅烷化处理, 塑料器皿用 2 mol/L HNO₃ 浸泡 48 h. 实验在固液比 1:250 (g/mL), pH=8.0, 温度 25 ℃ 的条件下进行, 吸附溶液的铅浓度为 0.10—10.00 mg/L, 离子强度为 0.10 mol/L NaNO₃, 平衡 100 h 取样分析. 用日立 180-80 型原子吸收分光光度仪测定溶液中残留的铅含量.

2 结果与讨论

2.1 钛含量对介孔钛硅分子筛性质的影响

表 1 合成凝胶混合物中 Si/Ti 比对产物性质的影响

Table 1 Effect of Si/Ti ratio in gel on characteristics of the products

样品	Si/Ti	Ti, %	d, nm	V, cm ³ /g	S, m ² /g
TiO ₂	—	—	—	—	20 ^[6]
TS-1	—	—	—	—	398 ^[6]
MCM-41	0	0	3.3	0.76	965
Ti-MCM-41	100	0.95	3.5	0.84	1120
Ti-MCM-41	50	1.86	3.6	0.91	1325
Ti-MCM-41	40	2.06	3.5	0.82	1093
Ti-MCM-41	35	2.21	3.5	0.79	1040
Ti-MCM-41	30	2.32	3.5	0.68	915
Ti-MCM-41	25	2.87	3.2	0.57	786
Ti-MCM-41	20	3.90	3.1	0.34	580

表 1 显示: 在 Ti 含量小于 2% (w/w) 时, 随着 Ti 含量的增加, 介孔钛硅分子筛的比表面积逐渐增大; 但在 Ti 含量大于 2% (w/w) 时, 随 Ti 含量的增加, 介孔钛硅分子筛的比表面积迅速下降, 孔径也相应减小, 且产物中极易形成胶态 TiO₂; 而样品的比表面积及孔径的大小, 直接影响着重金属离子在介孔钛硅分子筛表面及内孔道中的吸附容量. 因此, 为了尽可能获得最大比表面积和孔径的介孔钛硅分子筛, 控制 Ti 原子的内嵌入量尤为重要.

2.2 介孔钛硅分子筛的表面性质

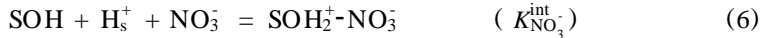
实验显示, 在水溶液中介孔钛硅分子筛表面呈现出较强的酸性, 表明其表面富含羟基. 羟基是固体氧化物表面的两性吸附位, 可发生 H⁺ 或 OH⁻ 的解离或吸附. 在稀溶液中, 表面中性羟基团 SOH 的主要反应为质子化或脱质子化.



$$K_{a1}^{\text{int}} = K_{a1} \exp(-e_0/kT) \quad (3)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = K_{a2} \exp(-e_0/kT) \quad (4)$$

式中, SOH₂⁺ 和 SO⁻ 为表面质子化和脱质子化形态, H_s⁺ 为表面质子, K_{a1} 和 K_{a2} 分别为表面微观酸度常数. 在发生金属离子吸附作用时, 如在 NaNO₃ 体系中, 介孔钛硅分子筛表面羟基团与 Na⁺ 和 NO₃⁻ 发生如下表面络合反应:



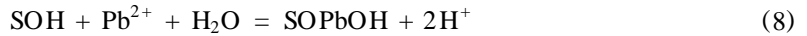
内禀表面酸度常数 $K_{\text{al}}^{\text{int}}$ 、 $K_{\text{a2}}^{\text{int}}$ 和内禀表面络合常数 $K_{\text{NO}_3}^{\text{int}}$ 、 $K_{\text{Na}}^{\text{int}}$ 可通过介孔钛硅分子筛表面电荷密度(ρ_0)和总吸附位(N_s)的计算数据,利用对数双外推法获得^[7],见表2.

表2 介孔钛硅分子筛表面性质数据

Table 2 Surface characteristic of mesoporous titanosilicate molecular sieve

A, m ² /g	d, nm	N _s , mol/m ²	pH _{ZPC}	p K _{al} ^{int}	p K _{a2} ^{int}	p K _{Na} ^{int}	p K _{NO₃} ^{int}
1325	3.6	1.24 × 10 ⁻⁵	4.52	2.48	6.56	6.68	14.56

另一方面,根据表面络合模型的理论计算,在重金属铅离子与介孔钛硅分子筛颗粒表面络合反应中,每结合一个铅离子可释放二个质子.这种现象已被解释为表面双位结合(式7)或吸附与水解同时进行(式8)的反应现象:



式中,SOH表示为介孔钛硅分子筛颗粒表面活性吸附位,(SO)₂Pb和SOPbOH均表示为已结合铅离子的表面吸附位.然而,在实际吸附反应中,由于介孔钛硅分子筛颗粒表面存在着坑、蚀痕等缺陷^[4],导致表面包含着不同类型和强度的活性吸附位,因而所释放的H⁺质子数并不能严格地服从上述理论反应计量关系^[8].为此,我们采用电位滴定法对该反应过程中释放的H⁺质子数进行了测定^[8].结果显示,在介孔钛硅分子筛表面吸附铅离子的络合反应中,实际释放的质子数并不是整数,每结合一个铅离子大致释放1.5—1.7个H⁺.表明在介孔钛硅分子筛表面络合反应中,存在双位结合和吸附与水解同时进行的反应现象.

2.3 介孔钛硅分子筛对铅的吸附作用

图1表明,随溶液pH增加,介孔钛硅分子筛对铅的吸附作用明显增大.在吸附突变pH范围内,具有十分显著的吸附效果,表明这种吸附作用是专属化学吸附反应,同时这种专属化学吸附反应主要来自介孔钛硅分子筛颗粒表面的负电荷形态,如SO⁻与Pb²⁺的表面络合作用.其适宜吸附pH范围为5.0—9.0.

图2为介孔钛硅分子筛对Pb²⁺离子的吸附作用与时间t的关系.从图中可看出,在吸附初期吸附率达90%左右,铅离子的吸附主要是发生在介孔钛硅分子筛的表面及大孔内表面;而在吸附后期,外表面及大孔径内表面吸附接近饱和,吸附速率变慢.

温度实验表明,常温为介孔钛硅分子筛对铅吸附较适宜的温度范围.图3显示,随着温度的升高,吸附率相应增加.但因吸附反应是放热反应^[9],反应平衡常数随温度的升高而增加;当温度逐渐增加时,Pb²⁺离子更易水解,而水解产物PbOH⁺与表面的静电吸引力下降,又使吸附速率减慢.这样随溶液温度的增加,化学吸附速率加快;但很快达到平衡状

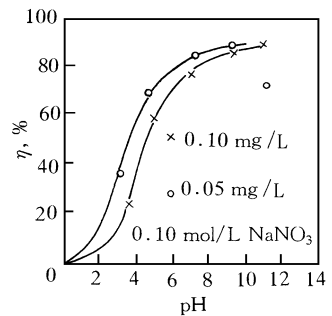


图1 介孔钛硅分子筛吸附铅与溶液pH的关系

Fig. 1 Pb²⁺ adsorption on mesoporous titanosilicate molecular sieve vs. pH

态,再继续增加温度,吸附平衡将向 Pb^{2+} 离子解吸的方向移动,使平衡吸附率随温度的升高反而逐渐降低.

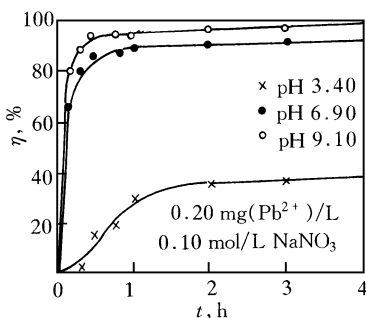


图 2 介孔钛硅分子筛吸附铅的速率曲线

Fig. 2 Pb^{2+} adsorption on mesoporous titanosilicate molecular sieve vs. time

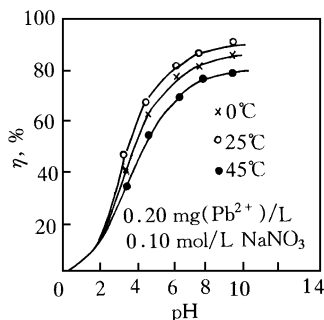


图 3 介孔钛硅分子筛吸附铅与溶液温度的关系

Fig. 3 Pb^{2+} adsorption on mesoporous titanosilicate molecular sieve vs. temperature

介孔钛硅分子筛对水体中重金属离子的选择吸附实验(表 3)表明:其对水体中的 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子都具有明显的吸附能力,这可能与这些重金属离子在水体中更易水解有关.

表 3 介孔钛硅分子筛对水体中重金属离子的选择吸附实验

Table 3 Data for adsorption of heavy metal ions in water on mesoporous titanosilicate molecular sieve

	Pb^{2+}	Hg^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}
吸附前, mg/L	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00
吸附后, mg/L	3.64	1.83	4.32	6.57	5.24	8.92	9.43	4.72
吸附容量, mg/g	3.18	4.10	2.84	1.72	2.58	0.54	0.29	0.14

注:溶液 pH 6.90;固液比 1 250;介孔钛硅分子筛添加量 0.50 g.

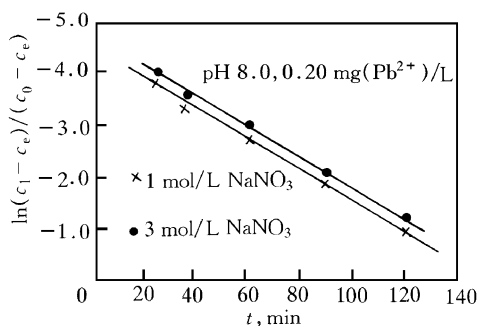


图 4 介孔钛硅分子筛吸附铅的一级可逆动力学关系

Fig. 4 The first order reversible kinetic fit of Pb^{2+} adsorption data on mesoporous titanosilicate molecular sieve

2.4 介孔钛硅分子筛对铅的吸附动力学

Pb^{2+} 离子从水相到介孔钛硅分子筛表面的吸附作用可以被看作为在固-液两相间建立起的一种可逆吸附反应^[10],其一级动力学反应为:

$$\ln(1 - U(t)) = -k t \quad (9)$$

式中 k 为总吸附速率常数,其中:

$$k = k_1(1 + 1/K_c) = k_1 + k_2 \quad (10)$$

式中 K_c 为吸附平衡常数; k_1 和 k_2 分别是一级可逆顺和逆反应速率常数.

$$U(t) = (c_0 - c_t)/(c_0 - c_e) \quad (11)$$

式中 c_0 、 c_t 和 c_e (mg/L) 分别表示在起始溶液中、时间 t 和平衡溶液中 Pb^{2+} 离子的浓度.

图 4 表明: $\ln[(c_t - c_e)/(c_0 - c_e)]$ 与 t 具有良好的线性关系.因此, Pb^{2+} 离子在介孔钛硅分

子筛表面的吸附可以近似被看作为一级可逆吸附反应,其吸附形态以 SOPb^+ 和 SOPbOH 为主.

2.5 介孔钛硅分子筛对铅的吸附等温线

吸附等温线拟合表明:水溶液中的 Pb^{2+} 在介孔钛硅分子筛颗粒表面的吸附作用可用 Freundlich 型吸附等温式进行处理,其质量方程可写为:

$$\text{SOH}_T + n\text{Pb}^{2+} = \text{SOPb}_n^{(2n-1)+} \tag{12}$$

$$K_f = [\text{SOPb}_n^{(2n-1)+}] / [\text{SOH}_T][\text{Pb}^{2+}]^n \tag{13}$$

$$\log[\text{SOPb}_n^{(2n-1)+}] = \log K_f + n\log[\text{Pb}^{2+}] \tag{14}$$

式中 $[\text{SOH}_T]$ 为表面总有效吸附位; $[\text{SOPb}_n^{(2n-1)+}]$ 和 $[\text{Pb}^{2+}]$ 分别为吸附在介孔钛硅分子筛上和本体溶液中的铅离子浓度; n 为表面一个羟基团平均络合铅离子数; K_f 为 Freundlich 吸附常数,其吸附等温线见图 5 所示.由图中曲线可见,该吸附等温线具有良好的线性关系,表明其吸附作用为典型的化学反应.截距 $\log K_f$ 取决于溶液 pH 值.图中的直线斜率为 0.64 左右,表明在介孔钛硅分子筛表面络合反应中,存在双位结合或吸附与水解反应同时进行的反应现象.

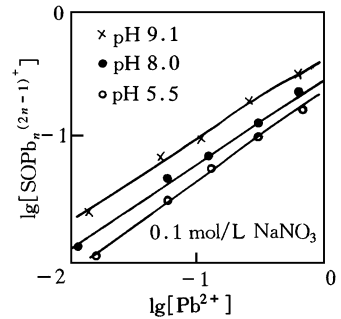
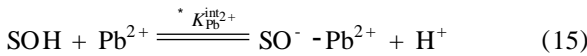


图 5 介孔钛硅分子筛对铅的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms for Pb^{2+} on mesoporous titanosilicate molecular sieve

2.6 铅在介孔钛硅分子筛表面的吸附机理

铅在介孔钛硅分子筛表面上的吸附反应可以被概括为图 6 所示^[11].其在稀 NaNO_3 溶液中的吸附反应可以写成:



根据本体溶液浓度和在净电荷 σ_0 和 σ_d (图 6) 中的表面净电势,质量定律可以写成:

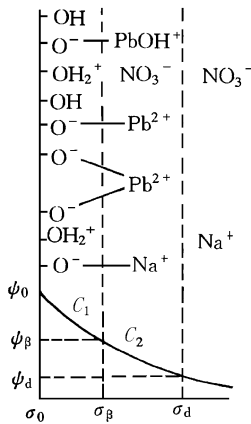


图 6 铅在介孔钛硅分子筛表面的吸附机理

Fig. 6 Adsorption mechanism for Pb^{2+} ions on mesoporous titanosilicate molecular sieve

$$[\text{SO}^- - \text{Pb}^{2+}] = [\text{SOH}][\text{Pb}^{2+}] / [\text{H}^+] \cdot \exp[(e\sigma_0 - 2e\sigma_d) / kT] \cdot K_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{int}} \tag{16}$$

为数学上的简单性,假定所有特殊吸附离子的净位置是 σ_0 平面, σ_0 是在该面上的净静电势.

对 σ_0 和 σ_d 方程,在 NaNO_3 电解质的稀 Pb^{2+} 溶液中有:

$$\sigma_0 = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SO}^- - \text{Pb}^{2+}] \tag{17}$$

$$\sigma_d = [\text{SO}^- - \text{Na}^+] + 2[\text{SO}^- - \text{Pb}^{2+}] - [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] \tag{18}$$

电荷/电势关系被写成:

$$\sigma_0 - \sigma_d = \sigma_d / C_1 \tag{19}$$

$$\sigma_d = -\sigma_d / C_2 \tag{20}$$

式中, σ_0 和 σ_d 分别表示紧密层电势和扩散层电势, C_1 和 C_2 分别为内紧密层和外紧密层电容.

此外,铅离子在介孔钛硅分子筛表面的吸附还可能存在着其它吸附形式,如“双位吸附(式 7)”和“水解-吸附(式 8)”,在一定条件下,它们还可能成为主要的吸附形态。

明显地, Pb^{2+} 离子的总吸附浓度为 $[\text{SO}^- - \text{Pb}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}^- - \text{PbOH}^+]$ 和 $[(\text{SO})_2\text{Pb}^{2+}]$ 的表面浓度之和.在溶液中 PbOH^+ 存在的 pH 范围与吸附边缘位置具有良好的关系.在最大 PbOH^+ 浓度下的 pH 值发生在相当于吸附率达 90% 的点.水解形态的优先吸附是由于当吸附质接近固液界面时,阳离子与界面间的库仑力、溶剂化作用和化学能变化共同作用的结果^[11].当 pH 5.0 时, $\text{SO}^- - \text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{SO}^- - \text{PbOH}^+$ 是占优势的 Pb^{2+} 离子表面吸附形态.

3 结 论

实验结果表明,合成的介孔钛硅分子筛对水体中的痕量铅、汞、镉、铜和锌离子具有很强的吸附作用,且这种吸附作用强烈地依赖于溶液 pH 值.为专属化学吸附反应;该介孔钛硅分子筛较适用于在常温、中性或弱碱性水体中使用等特点;对 Pb^{2+} 离子的吸附动力学可近似被看作一级可逆吸附反应,其吸附形态以 SOPb^+ 和 SOPbOH 为主.吸附作用可用 Freundlich 吸附等温线进行处理.

参 考 文 献

- 1 王榕树,成 弘等.水体中铅的物化行为及其净化机理研究.中国科学(B 辑),1994,24:7—14
- 2 栾兆坤,汤鸿霄.硫酸铁氧化物的表征及其对重金属吸附作用的研究.环境科学学报,1994,14(2):129—136
- 3 陆昌森,马世豪,张忠祥.污水综合排放标准.北京:中国标准出版社,1991.63
- 4 Beck J S, Vartuli J. C., Roth W J *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114:10834—10843
- 5 Corma A, Navarro M T, Pariente J P. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994:147—148
- 6 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieve for catalytic oxidation compounds. *Nature*, 1994, 368:321—323
- 7 Davis J A, James R O, Leckie J O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *J Colloid Interface Sci*, 1978, 63:480—499
- 8 Benjamin M M, Leckie J O. Multiple-Site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 79:209—221
- 9 Rodda D P, Johnson B B, Wells J D. The effect of temperature and pH on the adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} onto goethite. *J Colloid Interface Sci*, 1993, 161:57—62
- 10 Berket G, Aröguz A Z, Öel M Z. Removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution by adsorption on bentonite. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 187:338—343
- 11 汤鸿霄.环境水质学的进展——颗粒物与表面络合(上).环境科学进展,1993,1(1):25—40

1997-11-10 收到原稿

1998-03-22 收到修改稿