

# 泥煤对镍离子的吸附特性

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:**通过试验不同量泥煤在不同 pH 溶液中溶液 pH 的前后变化, 不同 pH 下泥煤吸附镍阳离子后溶液 pH 变化以及不同 pH 下溶液紫外吸收变化对比, 结果表明泥煤具有一定缓冲性, 不能仅以溶液酸度变化来证明泥煤吸附镍离子的机理, 泥煤可能以 2 种方式吸附镍: pH 大于 4, 吸附镍以离子交换为主, pH 小于 4, 以物理吸附为主。

**关键词:**泥煤; 镍; pH; 吸附

**中图分类号:** O647.33

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)03-0036-04

## Adsorption for nickel ion 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, Jiangxi Fuzhou 344000, China;

2. Guizhou Research and Design Institute of Environmental Science Guiyang, Guizhou 550002, China)

**Abstract:** The change of pH of peat in solutions of different pH is studied. The experiments show that the mechanics of adsorption on peat cannot be determined by the pH change of solution of peat by means of different quantity and different pH peat solution and peat acts as a buffer agent. There are two adsorption mechanisms for nickel onto peat. The ion exchange dominates the adsorption of nickel onto peat when above pH 4, however physical surface adsorption does when below pH 4.

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

泥煤又称草炭或泥炭, 是高等植物残体在浸水和缺氧环境中经过生物、化学等作用, 由分解不完全的植物残体、腐殖物和矿物质等组成的一种松散有机物质堆积物, 多呈褐色或黑褐色, 泥煤如进一步经成岩作用, 可变成褐煤。通常认为泥煤以木质素和纤维素为主体, 木质素包括羟基、醛基、酮基、羧基、苯酚基和醚基等极性官能团, 这些基团有助于泥煤与金属阳离子形成化学键。另外微观构造研究表明泥煤内部呈高度网状多孔结构, 具有很大的内表面积, 许多研究表明泥煤对金属阳离子具有较高的表面吸附作用<sup>[1-4]</sup>。因此泥煤是一种强极性且高孔隙率的地质材料。泥煤采取何种机理吸附金属目前尚未定论, 不同研究得到不同结论, 泥煤种类、试验手段和金属类型等差异也使得结果很难对比。泥煤腐殖化产生胡敏酸和富里酸, 其含羧基、羟基或苯酚基, 通常人们认为泥煤主要以离子交换形式吸附镍。Ho<sup>[5-6]</sup>等研究泥煤去除镍时注意到起始镍浓度提高, 平衡 pH 下降幅度大, 该现象与离子交换相一致, 由于更多镍被吸附到泥煤上, 置换出羧基, 羟基或苯酚基上更多氢离子, 引起平衡 pH 下降。但是

笔者采取试验不同泥煤在不同 pH 下溶液 pH 变化趋势、不同 pH 下泥煤吸附镍前后溶液 pH 变化趋势对比、泥煤镍解吸、泥煤镍的形态分布以及不同 pH 下溶液泥煤紫外吸收, 对泥煤吸附镍离子在不同酸度条件下吸附机理进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

泥煤产自爱尔兰, 先在 105℃ 烘箱里放置 24 h, 然后过 14 目英制筛(筛孔直径 1 204 μm), 除去固态非泥煤颗粒, 这样预处理后泥煤比较均匀。

### 1.2 实验步骤

用稀盐酸或稀氢氧化钠调节溶液起始 pH(记作 pH<sub>i</sub>), 加入泥煤后(初始溶液 15 mL)的锥形瓶室温下放置 50 r/min, SHA-C 恒温振荡器中振荡 2 h, 然后测定溶液最终 pH(记作 pH<sub>e</sub>)或紫外吸收值。

<sup>63</sup>Ni 储备液: 5 mCi (1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq) <sup>63</sup>Ni 金属片(Aldrich 公司)在稀硫酸中缓慢溶解后, 与含 10.0000 g 稳定 Ni(NiSO<sub>4</sub>) 的溶液混合, 调节 pH = 6.0, 定容到 1 000 mL, 此溶液质量浓度为 10.000 mg/mL,

收稿日期: 2005-12-04

基金项目: 国家留学基金管理委员会资助(22307s05); 东华理工学院博士基金资助(DHB0504)项目

作者简介: 刘峙嵘(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境化学的教学和科研工作, 0794-8258099, liu-zhi-rong-oyx@sohu.com。

比活度  $5 \mu\text{Ci/mL}$ , 备用。

镍在泥煤中的等温吸附实验是在镍浓度较高(与泥煤镍本底含量比较,而且所取泥煤量有限)的条件下进行,可不考虑泥煤本身含镍量的干扰。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,液闪法分析 $^{63}\text{Ni}$ 平衡浓度以及测定最终pH,计算泥煤对镍的吸附率。

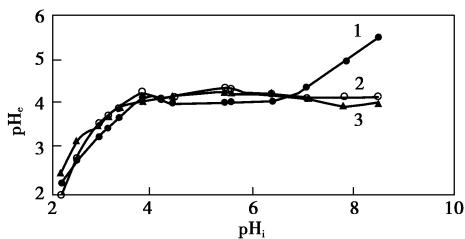
镍元素分析采用液闪方法(LSC)。取待测液0.5 mL加入闪烁瓶中,加12 mL闪烁液(闪烁液含5 mL无水乙醇和7 mL含 $\beta$ -PBD的二甲苯,其中 $\beta$ -PBD是2-苯基-5-(4-二苯基)-1,3,4-二唑),摇匀,放置2 h后,在液体闪烁谱仪(Beckman LS1800)上计数,其浓度用标准 $^{63}\text{Ni}$ 按下式计算,式中cpm为每分钟脉冲数:

$$\text{样品}^{63}\text{Ni}(\text{mg/L}) = \text{标准}^{63}\text{Ni} \text{ 浓度}(\text{mg/L}) \times \frac{\text{样品 cpm}}{\text{标准物 cpm}}$$

## 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(0.1000、0.2000、0.4000 g 泥煤),按照1.2实验步骤,实验结果见图1。



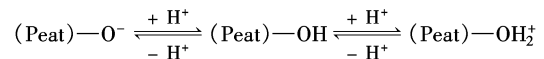
1—0.1000 g 泥煤;2—0.2000 g 泥煤;3—0.4000 g 泥煤

图1 泥煤缓冲性能曲线

由图1可知,泥煤具有一定的酸性和缓冲能力,泥煤质量越大,缓冲能力快且略大,泥煤溶液pH在

更宽范围保持恒定(pH = 4 ~ 9),0.1000 g 泥煤在pH = 7 ~ 9 水溶液由于量少就丧失其缓冲能力;0.2000 g 与 0.4000 g 泥煤缓冲趋势相似,说明0.2000 g 泥煤足以缓冲15 mL pH = 4 ~ 9 的水溶液。

图1表明不同量泥煤位于起始pH = 4.2点,pH保持不变(即  $\text{pH}_i - \text{pH}_e = 0$ );pH = 3 ~ 8 泥煤会离解出氢离子,pH下降,pH = 2 ~ 3 泥煤会质子化或消耗过多的氢离子,pH有所上升。泥煤的两性反应示意式如下:

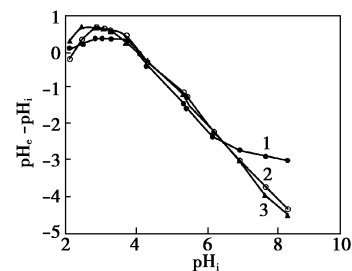


0.2000 g、0.4000 g 泥煤处于pH 4 ~ 8(而0.1000 g 泥煤pH = 4 ~ 6),pH(最终)-pH(起始)[y]与pH(起始)[x]之间呈斜率为-1、截距约4.2的直线关系(见图2),pH = 4.2是图2系列曲线共有的分界点,具体方程如下:

$$\text{曲线 1 } y = -1.0095x + 4.2087, R^2 = 0.9986$$

$$\text{曲线 2 } y = -1.0086x + 4.2984, R^2 = 0.9976$$

$$\text{曲线 3 } y = -1.0087x + 4.1903, R^2 = 0.9962$$



1—0.1000 g 泥煤;2—0.2000 g 泥煤;3—0.4000 g 泥煤

图2 泥煤缓冲性能曲线

也就是说起始pH每增加一个单位,pH变化值减少一个单位,这表明泥煤离解出一个氢离子来中和一个多余的氢氧根离子,缓冲pH较高(呈碱性

(上接第35页)

和分析,提出单质铜最有可能是催化剂的活性中心,且活性组分锌的添加能够有效地分散催化剂表面的铜,从而提高了催化剂的活性和稳定性。

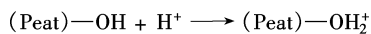
### 参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] Bai G Y, Chen L G, Li Y, et al. Selective synthesis of cis-2, 6-dimethylpiperazine catalyzed by a Cu-Cr-Fe/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 277(1/2): 253 - 258.
- [3] 白国义, 陈立功. 双官能团醇类化合物催化胺化反应的研究进展

[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 293 - 298.

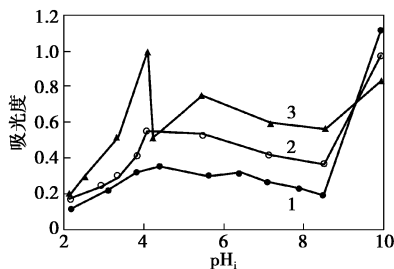
- [4] Hayes K S. Industrial process for manufacturing amines[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221: 187 - 195.
- [5] Baiker A, Kijensik J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1985, 27(4): 653 - 697.
- [6] 李秋小, 张高勇. 脂肪醇催化胺化制叔胺工艺技术现状及前景[J]. 日用化学工业, 2001(8): 21 - 25.
- [7] Dume C, Hölderich W F. Amination of 1-octanol[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 183: 167 - 176.
- [8] 彭立, 顾飞燕. N-乙基哌嗪的合成研究[J]. 精细化工, 2000, 17(11): 673 - 675. ■

化)的水溶液,可以解释为发生了离子交换和中和反应。



### 2.2 不同质量泥煤在不同 pH 溶液紫外吸收变化

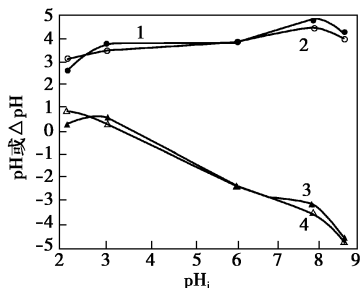
变化固相泥煤质量(0.1000、0.2000、0.4000 g 泥煤),按照 1.2 实验步骤,观察泥煤水相溶液紫外吸收的变化,实验结果见图 3。



1—0.1000 g 泥煤;2—0.2000 g 泥煤;3—0.4000 g 泥煤

图 3 泥煤紫外吸收与水相 pH 值之间关系

254 nm 是胡敏酸(HA)和富里酸(FA)等共同的紫外特征吸收峰<sup>[7]</sup>。图 4 表明不同 pH 环境下,胡敏酸和富里酸的溶出率与 pH 有关,胡敏酸和富里酸分子质量大小不一致但是含有较多的羧基、羟基或苯酚基等官能团。0.1000、0.2000、0.4000 g 泥煤溶出规律相似,pH = 4.2 溶出最大,pH 值与图 1 中 pH 值一致,侧面又一次表明泥煤的 p*H<sub>k</sub>*(即 p*K<sub>a</sub>*)约为 4.2,同时证实腐殖质(HS)虽然主要有两类官能团,一类是羧酸,另一类是酚羟基,具有不同的 p*K<sub>a</sub>*,但是羧基(p*K<sub>a</sub>* = 4~6)起主要作用。pH 增大而吸光度先增大而后减小,胡敏酸和富里酸在 pH 大于 1 就开始逐渐溶出,pH = 4.2 左右溶出率达到最大,pH 值继续增大吸光度反而减小。



1—pH(最终,镍);2—pH(最终,纯水);3—pH(最终,镍)-pH(起始);4—pH(最终,纯水)-pH(起始)

图 4 吸附镍前后 pH 值变化

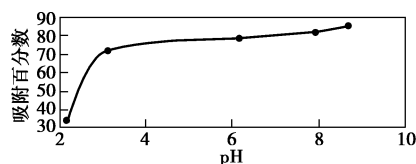
### 2.3 泥煤吸附不同 pH 值一定镍储备液浓度 pH 值变化

按照 1.2 实验步骤,观察泥煤吸收镍离子前后

溶液 pH 变化情况,实验结果见图 5。泥煤吸附镍前后 pH 变化不明显,按照初步计算,0.001 mol/L 镍被泥煤吸附 50%,pH 下降 3 左右。但是泥煤吸附后,pH 有升有降,表明泥煤起着缓冲作用,掩盖了泥煤吸附镍的机理,因此不能单单从泥煤吸附后 pH 变化来阐述泥煤吸附镍的主要机理。离子交换牵涉到氢离子的释放,引起 pH 下降,而物理表面吸附就没有影响到水相的 pH,所以仅仅依赖 pH 值的变化不能判断吸附的实质。水相存在不存在镍金属离子,溶液酸度前后变化不大,所以通过调节水相 pH,考察 pH 前后变化来分析泥煤吸附机理是可行的。

### 2.4 酸度对泥煤吸附镍的影响

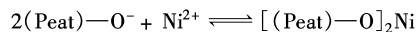
从图 5 可以看出泥煤吸附镍的能力随着 pH 增加而增加,在 pH = 4 以上泥煤对镍的附着能力接近最大,pH = 4 到 pH = 9 酸度范围内镍吸附百分数基本一致(90%),原因可能是经过泥煤缓冲后水相酸度基本一致,保持 pH = 4 左右(见图 1)。镍的水合离子空间构型、离子电位及其离子半径决定了它很容易到达离子交换的主要位点。在 pH = 4 以下,泥煤吸附镍的机理由离子交换转向物理吸附作用,泥煤吸附能力迅速下降。研究表明泥煤吸附镍受 pH 决定。



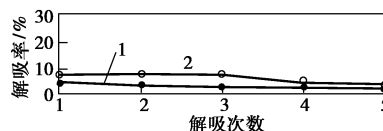
实验条件:0.1000 g 泥煤,0.0001 mol/L Ni(II)溶液

图 5 pH 对泥煤吸附镍的影响

在 pH > 4 时泥煤吸附镍的可能机理如下:



### 2.5 镍从泥煤中解析



1—pH 4.5;2—pH 8.5

图 6 镍解吸曲线

图 6 表明,不同 pH 的蒸馏水可以将附着泥煤上的镍淋洗部分下来,水相 pH 越高,淋洗下来的镍量越多些,但是淋洗下来的镍的量总的来说很少,这部分镍可能是通过物理表面作用吸附到泥煤上,由此说明 pH = 4 以下泥煤吸附机理为物理表面吸附(比

较图4)。如果泥煤 pH = 4 以下采用络合方式吸附镍,那不同 pH 蒸馏水从附着镍泥煤上淋洗下的镍量会存在较大差距,而不是上述实验得到很小的区别,反而说明了泥煤 pH = 4 以下采用物理表面吸附方式富集镍,而不是络合方式。

土壤镍存在形态采用连续提取法可以大致分为水溶态(蒸馏水提取)、交换态[1.0 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pH = 7.0 提取]、碳酸盐结合态(1.0 mol/L NaAc, pH = 5.0 提取)、有机结合态(0.7 mol/L NaOCl, pH = 8.5 提取)、铁锰氧化物结合态(0.04 mol/L NH<sub>2</sub>OH-HCl-25% HAc 提取)和残留态(王水-HClO<sub>4</sub>)等几种形态。笔者运用此法对泥煤镍进行连续提取后结果如表1。

表1 不同 pH 值下泥煤镍的形态比例

pH	水溶态/ %	交换态/ %	碳酸盐结合态、 铁锰氧化物 结合态/%	有机 结合态/%	残留态/ %
2.194	16.6	78.2	0	5.2	0
3.132	7.9	88.5	0	3.6	0
6.136	7.3	90.2	0	2.5	0
7.895	2.9	80.3	0	2.2	14.6

表1说明泥煤镍形态以交换态占优,pH 小于4时水溶态镍(可以看作物理吸附态)次之,pH 大于4时残留态镍次之,镍以氢氧化物形式沉淀,“假想”认为被泥煤吸附,这种化学形态不易释放。

### 3 结语

实验表明泥煤具有一定的缓冲能力,对于泥煤吸附金属机理争论不休的原因在于泥煤吸附过程 pH 会发生变化,不稳定,经过实验笔者认为泥煤吸附镍可能存在离子交换与物理表面吸附等2种方式,pH 大于4以离子交换机理为主,pH 小于4以物理表面吸附作用为主,不能单单以泥煤吸附镍前后酸度变化来证明泥煤吸附机理。泥煤镍的形态分析也进一步说明了泥煤吸附镍的机理。

(感谢英国拉夫堡大学化学系彼特教授和尼克博士对实验方案提出有益建议)

### 参考文献

- [1] Brown P A, Gill S A. Metal removal from wastewater using peat[J]. Water Research, 2000, 34(16): 3908 - 3916.
- [2] Wase J, Forster C. Biosorbents for Metals Ions[M]. London: Taylor and Francis Ltd, 1997: 1 - 9.
- [3] Sharma D C, Forster C F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat[J]. Water Research, 1993, 27: 1201 - 1208.
- [4] Trujillo E M, Spinti M, Zhuang H. Immobilized Biomass: A New Class of Heavy-Metal Selective Ion Exchangers. Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control[M]. Sengupta A K, Ed. Lancaster: Technomic Publishing Co, 1995: 225 - 270.
- [5] Ho Y S, John D A. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat[J]. Water Research, 1986, 20(1): 21 - 26.
- [6] Ho Y S, McKay G. Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat[J]. Adsorption, 1999(5): 409 - 417.
- [7] Chimitdorzhieva G D, Andreeva D B. Humic acid of low peat and brown coal[J]. Doklady Biochemistry and Biophysics, 2002, 384: 189 - 192. ■

## 欧洲环保公司介绍空气污染治理方案

欧洲环保公司(Europe Environnement)于2006年3月8日~10日在上海举办的第二届中国国际环保展览会上介绍了工业通风和空气污染治理方案。

欧洲环保公司成立于1993年,总部位于法国的东部。公司的业务活动主要以对有害空气,腐蚀性空气和有异味的空气的治理工程为主,为客户设计、制造、安装和调试设备。该公司的产品包括废气清洗装置,生物过滤器,活性炭过滤器和塑性通风风机。

该公司在世界通风和空气污染治理领域排名第2。在中国,空气污染的治理受到前所未有的关注,治理大气污染已经成为中国政府在环境保护领域的第二大任务。

欧洲环保公司下属的一家分公司 Europ-Plast 是专门研制对有害气体、腐蚀性气体和有异味气体的排放治理

的塑性通风设备的公司。该公司开发了一系列完整的防腐蚀塑性通风系列产品。

欧洲环保公司的总裁让-克洛德·瑞比斯顺格(Jean-Claude Rebischung)说:“全世界有500多家客户在使用我们的产品。我们的产品能够大大减少向大气中排放的有害气体。”他还补充:“如今,我们开发的产品一般主要是面向国际,尤其是面向中国的。至少3年以来,我们根据中国冶金设计部门的要求,向中国提供了治理空气污染的设施。因此,我们决定加强在中国的业绩,寻求销售 Europ Plast 产品的合作伙伴,给中国带来我们治理空气污染的专门技术。在中国这个市场上,我们很有信心,我们非常重视在上海举办的污染治理技术展览会,希望能在展览会期间找到潜在的市场”。

(法国科技新闻处)