

文章编号: 1006-6780(2001)03-0056-04

高岭土和二氧化硅的表面酸碱 性质定量模式计算

王向天^{1, 2}, 黄君礼¹, 汤鸿霄²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 中国科学院生态环境研究中心 国家重点水化学实验室, 北京 100085)

摘 要: 环境水化学研究中, 水体颗粒物具有广义概念, 研究的焦点之一就是表面络合原理及其定量计算模式。通过对絮凝试验时常用到的物质高岭土、二氧化硅进行研究, 根据表面络合原理, 通过电位滴定及FITEQL程序, 计算高岭土、二氧化硅的表面络合常数, 并根据不同的表面络合理论进行比较、讨论, 得到了与实验数据相吻合的计算结果。

关键词: 二氧化硅; 表面络合; 电位滴定; 酸碱性质; FITEQL程序

中图分类号: X506 **文献标识码:** A

Acid-base properties model of Kaoline and Silicon dioxide surface

WANG Xiang-tian^{1, 2}, HUANG Jun-li¹, TANG Hong-xiao¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Aquatic granula is a generalized conception in environmental aquatic chemistry. One of the research focuses is the principal of surface complexation and the quantification models. The acid-base characteristics of Kaoline and SiO₂, the often-used material in flocculation experiment, are investigated by potentiometric titration. The calculations of the experimental data, in accordance to the principal of surface complexation, are performed with the FITEQL program 2.0 to determine the surface complexation parameters of Kaoline and SiO₂. Different surface complexation theories are used and compared. The optimization results indicate that these models can simulate the experimental results very well.

Key words: Silicon dioxide; surface complexation; potentiometric titrations; acid-base properties; FITEQL program

1 表面络合模式基本原理

水体中固体颗粒物与溶解物质之间的相互作用机理和定量规律历来是胶体和界面化学的重要内容, 由于它们对水质起着重要的控制作用, 所以也成为近年来水化学中最活跃的研究领域^[1]。

70年代初期, Stumm等首先提出对水合氧化物的分散体系中金属离子的专属吸附采用配位化学的处理方法, 认为颗粒物界面上与H⁺、OH⁻和金属离子的结合属于表面络合反应, 此时的吸附量可以用与溶液中络合平衡类似的方法, 按质量作用定理加以讨论^[2], Schindler等对这一概念作了进一步的阐述, 因而后来被称为Stumm-Schindler表面络合模式。

表面络合模式的实质是把固体表面看作一种聚合酸, 表面络合反应常数 K^{app} 一般表示为表面固有常数与一静电项的乘积

$$K^{\text{app}} = K^{\text{int}} \exp(-zF\psi / RT)$$

收稿日期: 2000-10-08

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(59778019)

作者简介: 王向天(1973-), 男, 哈尔滨工业大学博士生。

其中: z 为离子电荷, C ; F 为 Faraday 常数, C/mol ; ψ 为表面电位, V ; R 和 T 分别为摩尔气体常数, $J/mol \cdot K^{-1}$ 和绝对温度, K 。

由于对静电模式部分的双电层结构有不同的假设, 表面络合模式有 Stumm 的恒定容量模式^[3,4], Huang 和 Stumm 最早提出, 经 Dzombak 和 Morel 于 1986 年改进的双层模式, 即扩散层模式; 还有 Yates 等 1974 年提出, Davis 等 1978 年应用推广的三层模式及最近提出的四层模式^[5-11]。

表面络合模式均基于所谓的双常数法, 上述模型可以根据各自对界面双电层结构的假设加以区分如图 1。

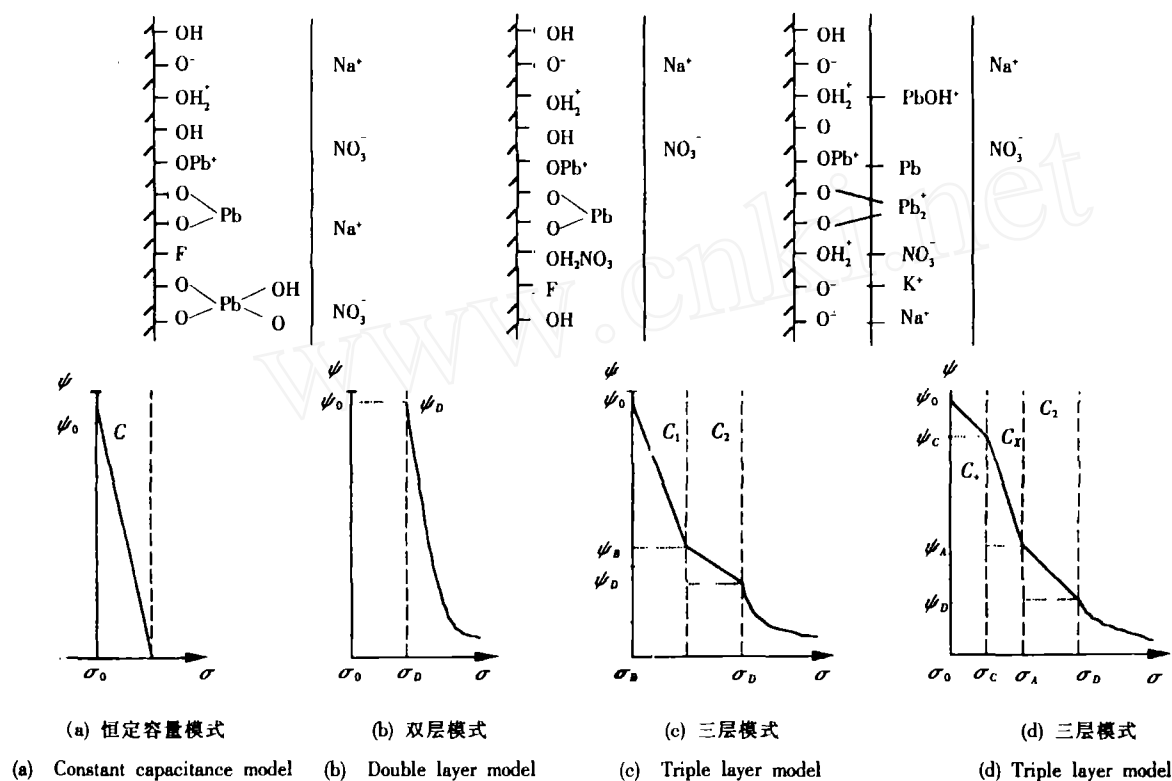


图1 典型的表面络合双电层模式

Fig.1 Typical model of double-layer surface complexation

2 FITEQL程序介绍

用于通过实验数据求定表面常数和表面吸附常数, 采用非线性最小平方优化程序。该程序是为确定适配于一套实验数据的化学平衡模式中的平衡常数或总组分浓度的最佳值而设计的, 适于解决无约束问题, 即未知数可以设定任何值。FITEQL程序的计算依据是高斯法。

3 研究方法

3.1 实验仪器和试剂

高岭土: 产地北京, 平均粒径 $1.28 \mu m$, 灰色, 比表面: $16.1 m^2/g$ (BET, 氮吸附法测定)。高岭土悬浮颗粒物的制备: 100g 高岭土加入 50mL 二次水中, 用 5mL 0.1mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7.5。在 4000r/min 下搅拌 30min, 呈均匀粘浆状。稀释至 1L, 移入 1L 量筒中静置 24h。取上部 500mL。取其中 2mL, 在 $180^\circ C$ 烘干至恒重, 测定其固体浓度。最后用二次水配制成 20g/L 的溶液, 在 $4^\circ C$ 保存, 放置至少两周后使用。

实验仪器: 682 离子分析自动滴定仪 (682 Titroprocessor, Metrohm, Swiss), 其中, 滴定速度选择 0.01mL/min; 滴定终点选在 pH 为 10.50; 整个反应的温度保持在 $25^\circ C$ 。

3.2 电位滴定程序

对于每一滴定实验, 首先配置80mL含一定量5g/L样品和一定NaNO₃, 通N₂, 经10%NaOH、10% H₂SO₄水溶液、去离子水和0.1mol/L NaNO₃溶液, 最后进入滴定体系以除CO₂, 直至玻璃电极电位稳定。然后, 加入一定量的标准HNO₃溶液, 使体系的pH值小于3, 用标准NaOH溶液反滴定至体系pH大于10, NaOH溶液加入速度为0.01mL/min。整个滴定过程中, 鼓N₂以排除CO₂, 同时体系需连续搅拌。

3.3 空白溶液的选择

由于天然颗粒物体体系的滴定中, 表面作用基和颗粒物中的可溶性杂质均会在滴定中消耗H⁺和OH⁻, 因此, 选用pH调至3以下样品的上清液为空白体系更为合理。将高岭土的悬浊液在4000r/min离心60min。

4 结果与讨论

高岭土格氏曲线见图2(SiO₂格氏曲线图略)。

各个滴定体系的格氏图是通过格氏函数(G)对加入的滴定剂体积(V)作图获得。利用线性回归, 在滴定体积轴上的截距点即为滴定化学计量点V_e。下述等式用于计算格氏函数

对于酸量滴定

$$G=(V_0+V_a) \times 10^{E_a/59.157}$$

对于碱量滴定

$$G=(V_0+V_a+V_b) \times 10^{E_a/59.157} \quad (\text{酸性一侧})$$

或

$$G=(V_0+V_a+V_b) \times 10^{-E_a/59.157} \quad (\text{碱性一侧})$$

其中: V₀为悬浮液的初始体积, V_b为滴定中加入NaOH的体积, V_a为加入HNO₃的总体积, E_a为玻璃电极的emf读数。

在碱滴定过程中每一点所加入的总质子浓度, TOTH

$$TOTH=-(V_b-V_{eb1}) \times C_b/(V_0+V_a+V_b) \quad \text{mol/L}$$

C_b为碱浓度。

高岭土总表面位浓度(H_s), 是由碱滴定格氏图中的两个化学计量点值, 在去除滴定空白体系所消耗的OH⁻量后计算得到的

$$H_s=[((V_{eb2}-V_{eb1}) \times C_b)_{\text{样品}} - ((V_{eb2}-V_{eb1}) \times C_b)_{\text{空白}}]/V_0 \quad \text{mol/L}$$

这一方法可以消除碳酸盐杂质所消耗的质子对高岭土总表面位浓度计算的影响。表面位密度D_s可从H_s得到

$$D_s=(H_s \times N_A)/(S \times C_s \times 10^{18}) \quad (\text{sites/nm}^2)$$

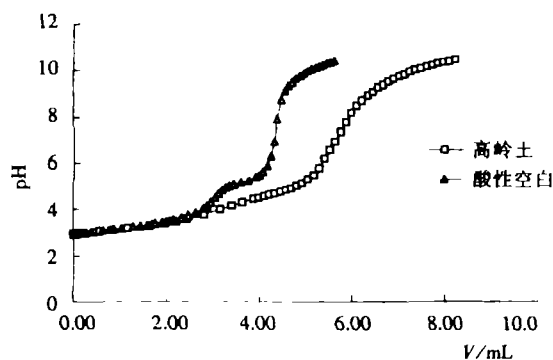


图3 高岭土表面酸碱滴定曲线

Fig.3 Acid-base titration curve of the Kaoline surface

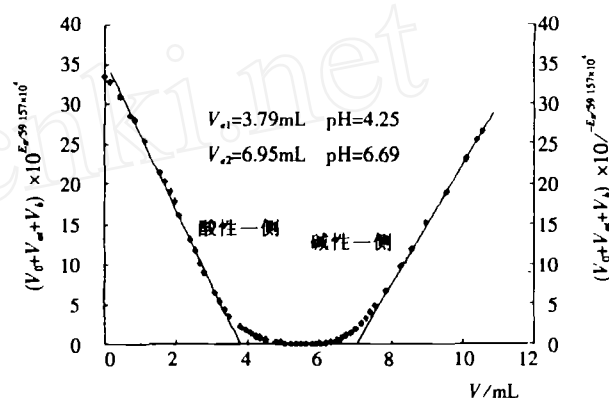


图2 高岭土格氏曲线图

Fig.2 Gran plots of a titration system with 5g/L Kaoline

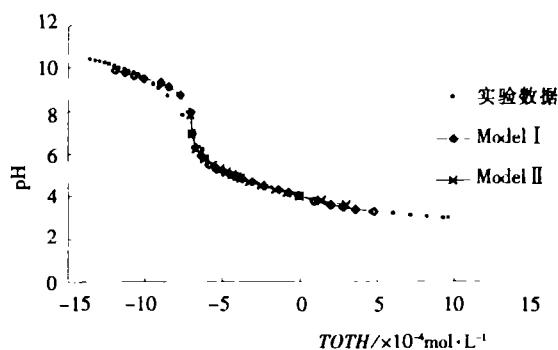
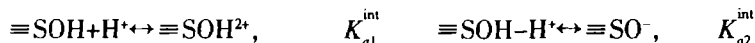


图4 高岭土表面电荷浓度随pH变化关系曲线

Fig.4 pH dependent concentration of total surface protons (Kaoline=5g/L, I=0.1mol/L)

N_A 为阿加德罗常数, $6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$, S 为高岭土比表面积, $16.1 \text{ m}^2/\text{g}$, C_s 为悬浮液中固体颗粒的浓度, g/L 。滴定曲线见图3。计算结果见图4。

模式计算表面络合模式(Model I)



对于高岭土(Model II)

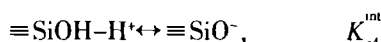
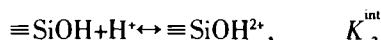
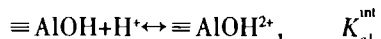


表1 表面酸度常数计算结果 Model I

Table 1 Calculating results of surface acidity constant model I

体系	K_{a1}^{int}	K_{a2}^{int}	$H_s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	V_s
高岭土 $C_s=5\text{g}/\text{L}$	3.73	3.76	7.09×10^{-4}	19.5
二氧化硅 $C_s=5\text{g}/\text{L}$	5.13		8.40×10^{-5}	16.2

高岭土: 比表面 $22.16 \text{ m}^2/\text{g}$, 浓度 $5 \text{ g}/\text{L}$, 电容 $8.5 \text{ F}/\text{m}^2$

二氧化硅: 比表面 $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 浓度 $5 \text{ g}/\text{L}$, 电容 $1.8 \text{ F}/\text{m}^2$

式中: K_{a1}^{int} 为表面固有酸度常数。

计算结果见表1、表2。表1, 2中均为 $I=0.1 \text{ mol}/\text{LNaNO}_3$ 。

表2 表面酸度常数计算结果 model II

Table 2 Calculating results of surface acidity constant Model II

体系	K_{a1}^{int}	K_{a2}^{int}	K_{a3}^{int}	K_{a4}^{int}	V_s	$\equiv\text{AlOH}$	$\equiv\text{SiOH}$
高岭土 $C_s=5\text{g}/\text{L}$	4.01	3.45	3.32	6.26	19.37	7.065×10^{-4}	5.177×10^{-5}

通过实验结果与模拟计算的结果对比, 可以看到拟和的结果比较接近实验数据。高岭土模式 II 是将高岭土看作 Al 和 Si 化合物的混合物, 分别计算 Al 和 Si 的平衡浓度, 通过高岭土、二氧化硅之间的比较和高岭土两种模式之间的比较, 基本上可以看到高岭土中主要表面反应来自 Al 化合物, 同时由于 Al 化合物的存在促进了 Si 化合物的表面反应。

本实验通过对高岭土、二氧化硅电位滴定实验数据的计算和分析, 求得其表面络合常数, 计算的结果与实验数据有较好的吻合。得到的结果将进一步用于絮凝理论研究中。

参 考 文 献:

- [1] 汤鸿霄. 环境水质学进展[J]. 环境科学进展, 1993, 1(1): 25-39.
- [2] STUMM W, HUANG C P, JENKINS S R. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed system[J]. Croat. Chem. Acta, 1970, 42: 233.
- [3] HOHL H, STUMM W. Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. J. Colloid Interface Sci., 1976, 55: 281-288.
- [4] STUMM W, HOHL H, DALAG F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surface[J]. Croat. Chem. Acta, 1976, 48: 491-504.
- [5] DZOMBAK D A, MOREL F M M. Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide[J]. J. Colloid Interface Sci., 1986, 112: 588.
- [6] STUMM W. Chemistry of the solid-water interface[M]. John Wiley & sons, Inc., 1992.
- [7] DAVIS J A, JAMES R O, LECKIE J O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. computation of electrical double layer properties in simple electrolytes[J]. J. Colloid Interface Sci., 1980, 74, 32-43.
- [8] CHOROVER J, SPOSITO G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995b, 59: 875-884.
- [9] DU Q, SUN Z X, FORSLING W, et al. Acid-base properties of aqueous illite surface[J]. J. Colloid Interface Sci., 1997, 197: 221-231.
- [10] LIU W X, SUN Z X, FORSLING W, et al. A comparative study of surface acid-base characteristics of natural illite from different origins[J]. J. Colloid Interface Sci., 1999, 219: 48-61.
- [11] WEN X H, DU Q, TANG H X. Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 870-875.