

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

纳米孔二氧化硅吸附金属离子的实验探索

牛延慧^{1,2,3}, 于文彬¹, 覃宗华¹, 万泉^{1*}

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州师范学院, 贵阳 550018

纳米颗粒和纳米孔普遍存在于矿物、岩石、土壤、沉积物和生物体中, 在有孔的地质介质中纳米孔的比表面积可能占据介质总表面积的 90% 以上。含有纳米孔的物质通常表现出异于无孔物质的特殊性质, 例如: 比表面积大, 吸附能力强, 基团密度、电荷密度和酸碱性发生较大变化, 孔内流体性质随纳米孔尺寸发生变化等。矿物纳米孔的吸附性质对元素的迁移、转化、富集以及环境污染物的处理等科学问题起着关键作用, 是纳米地球科学的核心研究内容之一。然而, 有关矿物纳米孔吸附性质的研究却较少, 个别研究局限于一定种类和尺寸的矿物纳米孔对个别污染物在特定条件下的吸附行为; 缺乏以孔结构为变化参数的定量、系统研究; 且矿物纳米孔与被吸附物相互作用机制少有探索。

本研究选择合成介孔二氧化硅(MCM-41)作为模拟矿物纳米孔进行金属离子的吸附研究。二氧化硅是地壳中含量最高的氧化物, 具有一定的地质代表性; 与天然纳米孔样品相比, MCM-41 具有化学组成简单、结构可控的特性, 适合作为模拟矿物纳米孔开展定量研究。以不同链长的阳离子型表面活性剂作为模板剂, 正硅酸四乙酯作为硅源, 通过水热法合成具有不同孔尺寸的 MCM-41。使用傅里叶变换红外光谱、粉末 X 射线衍射、低温氮气吸脱附、扫描电镜、透射电镜、全自动电位滴定等测试方法表征了 MCM-41 纳米孔的孔结构与表面性质。通过批次吸附实验模拟矿物纳米孔对典型金属阳离子 Cu^{2+} 的吸附行为, 考察了 pH 值、固液比、样品孔尺寸和平衡时间等因素对吸附结果的影响。

研究表明:

(1) 以不同烷基链长度的烷基三甲基溴化铵表

面活性剂 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ($n=12, 14, 16, 18$) 作为模板剂, 以氨水作为碱源, 可分别合成出孔径为 3.2 nm、3.7 nm、4.1 nm、4.4 nm 的模拟矿物纳米孔样品。该系列样品孔径分布均一、孔道排列有序且比表面积大, 在水中具有较好的稳定性。

(2) 在 pH=3~5 之间, 样品对 Cu^{2+} 的平衡吸附量通常随 pH 增大而增大。孔径为 3.2 nm 和 3.7 nm 的纳米孔二氧化硅在 pH 约为 4.5 时, 对铜离子的吸附量最大; 而 4.1 nm 和 4.4 nm 的样品在 pH 约为 5.0 时吸附量最大。

(3) 分别选用固液比为 1 g/L、3 g/L、5 g/L、7 g/L、9 g/L 进行吸附实验, 结果表明 5 g/L、7 g/L、9 g/L 条件下获得的吸附等温线较接近; 而 1 g/L、3 g/L 条件下样品的平衡吸附量高于固液比为 5 g/L 的平衡吸附量。

(4) 在 pH=5, 固液比 5 g/L, 初始 Cu^{2+} 浓度 10 mg/L 的条件下, 孔径为 3.2 nm、3.7 nm、4.1 nm、4.4 nm 的样品对 Cu^{2+} 的平衡吸附量分别为 0.09 mg/g、0.15 mg/g、0.23 mg/g、0.29 mg/g。随着纳米孔孔尺寸的增大, 吸附量增大。

(5) 吸附动力学数据表明, 吸附时间为 24 h 时样品对 Cu^{2+} 吸附可达到平衡, 符合拟二级动力学模型。吸附等温线符合 Langmuir 模型, 表明吸附可能为单分子层吸附。

本研究初步探索了在不同外部条件下不同孔结构的纳米孔二氧化硅对 Cu^{2+} 的吸附规律, 相关结果可为自然界存在的纳米孔吸附相关的元素迁移及环境污染等问题提供有价值的实验依据。纳米孔二氧化硅吸附金属离子的微观机制仍需要进一步研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473064)

第一作者简介: 牛延慧(1978-), 女, 博士研究生, 主要从事纳米地球化学研究. E-mail: niuyanhui-369@163.com.

* 通讯作者简介: 万泉, 男, 研究员, 主要从事纳米地球化学和矿物材料应用研究. E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn.