

文章编号:1000-5471(2011)02-0063-05

# 固相表面电荷性质对支撑液膜络合吸收过程的影响<sup>①</sup>

张世芝<sup>1</sup>, 吴丽娃<sup>2</sup>, 程振民<sup>2</sup>

1. 青海民族大学 化学系, 西宁 810007; 2. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237

**摘要:** 将液体吸收剂分散于多孔材料颗粒内部形成固相支撑的吸收液膜, 并用于低浓度乙烯的回收. 这样不但保留了液相中离子的吸收特性, 而且使液体形成了微米级的液膜, 提高了吸收效率. 研究了固相表面电荷性质对吸收过程的影响, 对硅藻土采用酸浸和焙烧法进行了提纯处理, 并用 SEM 和 EDS 等测试手段对其表征; 通过酸碱滴定法测定了 3 种硅藻土样品的零电荷点. 实验结果表明, 提纯后硅藻土中杂质含量降低, 比表面积增大; 不同样品具有不同的零电荷点, 且同一样品的零电荷点与电解质浓度无关; 负载  $\text{AgNO}_3$  溶液的硅藻土对乙烯气体的吸收量随表面电荷发生变化, 在其各自的零电荷点时吸收效果最好.

**关键词:** 乙烯回收; 表面电荷; 零电荷点; 硅藻土; 络合吸收

**中图分类号:** O64

**文献标志码:** A

提取乙烯的工艺有多种, 节能、高效和实用是评价这些工艺能否被工业接受的主要准则. 常规深冷蒸馏工艺投资大、耗能高, 难以被企业接受. 目前, 非耗能的吸收法和吸附法成为两种首选的回收方法<sup>[1-2]</sup>. 其中, 溶液吸收法是利用过渡金属盐与不饱和烃之间的可逆络合反应来达到分离的目的. 由于络合反应比较弱, 利用简单的升温或降压可以使溶液再生, 非常适于工业大规模连续生产<sup>[1,3]</sup>. 然而, 一些吸收能力相当高的吸收液如  $\text{AgBF}_4$  水溶液, 对设备的腐蚀较强, 水溶液里含有有毒的  $\text{HBF}_4$ . 如果可以将吸收液水溶液分散在多孔颗粒内部, 成为固相支撑的液体吸收剂, 就能避免腐蚀等问题; 同时, 固相支撑的液体吸收剂在固体表面高度分散, 且在固体和液体的界面处形成双电层<sup>[3-6]</sup>, 双电层之间的作用力使过渡金属离子的分布产生变化, 从而导致其与乙烯分子络合吸收作用的几率发生变化. 双电层间的作用力与固体表面的电荷性质密切相关, 而固体表面的电荷性质可通过固体颗粒表面的零电荷点进行表征. 因此, 本文以多孔硅藻土作为载体, 一方面实验测定了不同硅藻土样品在电解质溶液中的零电荷点; 另一方面以零电荷点值及不同 pH 值的  $\text{AgNO}_3$  水溶液为吸收液, 制备了固相支撑的液体吸收剂, 用于乙烯气体的回收.

## 1 实验部分

### 1.1 硅藻土的提纯

硅藻土是一种硅质沉积岩, 主要由硅藻遗骸和黏土矿物及少量有机质组成, 具有比表面积大、孔隙率高、吸附性强、质轻、耐酸等特性; 硅藻土壳体有大量的、有序排列的微孔; 硅藻土表面及孔内表面分布有大量的硅羟基( $\text{Si-OH}$ ), 在水中部分解离为  $\equiv\text{Si-O}^-$  和  $\text{H}^+$ , 因此在水溶液中可用于吸附金属离子、有机化合物、高分子聚合物等; 硅藻土的吸附性能与其表面电性质是密切相关的<sup>[7-10]</sup>. 本实验中硅藻土的提纯方法是: 称取一定量的硅藻土原土(DE), 用质量分数为 8%~9% 的盐酸浸泡, 加热至沸腾 1 h 后加水至原液面, 冷却后过滤, 用去离子水漂洗至 pH 值为 6 左右, 置于烘箱中烘干得到酸洗硅藻土(HDE); 将一部分 HDE 放入马弗炉内在 400 °C 下焙烧 5 h, 冷却后置于干燥箱得酸洗焙烧硅藻土(HDE400). 用 SEM (JSM-6360LV)(日本 JEOL)扫描电子显微镜分析样品的表面形貌, 并用 EDS(Falcon)(美国 EDAX)能谱

① 收稿日期: 2010-07-21

作者简介: 张世芝(1977-), 女, 青海门源人, 副教授, 主要从事物理化学的研究.

仪对样品作半定量分析.

## 1.2 零电荷点的测定

矿物和黏土颗粒一般同时带两类电荷<sup>[11]</sup>: 一是因同晶置换而产生的结构性负电荷, 也称为永久负电荷; 二是因表面羟基发生质子的解离或吸附而产生的吸附质子电荷, 也称为可变电荷. 对于硅藻土, 其表面电荷主要是由于颗粒表面离子化作用而形成的, 所以可近似地认为硅藻土的零电荷点是表面吸附质子电荷密度为零时对应的 pH 值. 通常采用酸碱滴定法<sup>[12-16]</sup>或电势滴定法测定颗粒的零电荷点.

样品表面用去离子水多次漂洗并烘干. 选用离子强度分别为 0.1, 0.01, 0.001 mol/L 的 KNO<sub>3</sub> 溶液作为电解质, 取 10 g/L 的干净样品用 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液进行酸碱滴定, 恒温振荡 24 h, 稳定后用 PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器公司)测定体系的 pH 值并记录滴加酸或碱的量, 计算其表面电荷密度, 从而得到样品的零电荷点.

## 1.3 乙烯回收评价实验

称取适量的 DE, HDE 及 HDE400 样品颗粒, 用浓度为 3.000 mol/L 的不同 pH 值的 AgNO<sub>3</sub> 溶液完全浸渍, 然后置于热天平分析仪(WRT-3P)内, 通入乙烯气体, 记录质量随时间的变化从而获得吸附容量; 同时进行空白实验.

# 2 结果与讨论

## 2.1 提纯对硅藻土形貌及表面化学成分的影响

硅藻土样品的扫描电镜照片如图 1 所示. 其中, 圆柱状物为硅藻土, 圆柱体上排列着许多整齐有序的微孔, 微孔呈圆筒形. 比较图 1(a)和图 1(b)可以看出, 经酸洗焙烧处理后, 硅藻土的孔径及孔密度(单位面积孔数)均增大. 酸洗焙烧处理后硅藻土结构发生变化的原因在于: 经酸洗处理后的硅藻土在加热时其所含的铁矿物、碳酸盐等可能与盐酸发生反应而被溶解, 孔洞内含有的有机质和堵塞在圆筒体内及圆筒体表面微孔内的黏土也可能被盐酸所溶解; 经高温焙烧后, 孔洞内的有机质挥发, 部分堵塞在圆筒体内及表面微孔内的杂质在焙烧时被熔化, 致使微孔孔径增大且孔数增多. 这和 EDS 的分析结果一致(表 1), 提纯后的土样中 SiO<sub>2</sub> 含量提高, 而杂质含量明显降低.

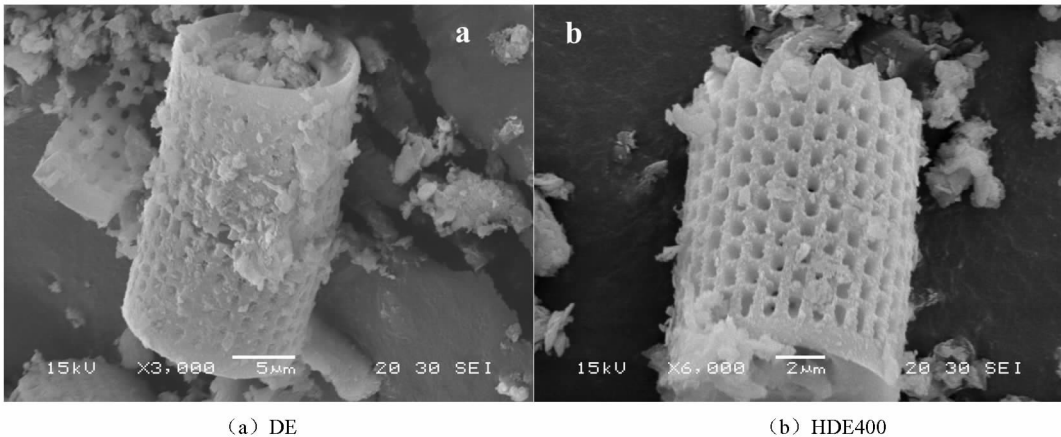


图 1 硅藻土样品的扫描电镜照片

表 1 硅藻土提纯前后各化学成分的质量分数

化学成分	Si	O	Al	Fe	K	Ti
DE	44.03	37.86	9.47	4.79	2.69	1.16
HDE	46.77	37.27	9.03	3.85	2.03	1.07
HDE400	48.67	37.01	7.95	3.42	2.04	0.91

## 2.2 提纯对零电荷点的影响

对于硅藻土, 其表面电荷主要是由于颗粒表面离子化作用而形成的:

$$[\text{SiOH}_2^+] = [\text{SiOH}] + [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$[\text{SiOH}] = [\text{SiO}^-] + [\text{H}^+] \quad (2)$$

式中:  $[\text{SiOH}_2^+]$ ,  $[\text{SiOH}]$  及  $[\text{SiO}^-]$  分别代表硅藻土表面阳离子、中性离子及阴离子基团.

因此表面电荷密度<sup>[4]</sup>  $\sigma$  ( $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 为:

$$\sigma = F([\text{SiOH}_2^+]_s - [\text{SiO}^-]_s) \quad (3)$$

$$[\text{SiOH}_2^+] - [\text{SiO}^-] = \sigma S_t / F \quad (4)$$

式中:  $F$  为 Faraday 常数 ( $96\,500 / (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$ ),  $[\text{SiOH}_2^+]_s$  及  $[\text{SiO}^-]_s$  为单位表面面积上的离子摩尔量 ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ),  $S_t$  为样品总面积 ( $\text{m}^2$ ). 采用酸碱滴定时, 如果  $C_A, C_B$  分别为滴加的酸碱浓度 ( $\text{mol}/\text{L}$ ),  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  分别为平衡时的酸碱离子浓度 ( $\text{mol}/\text{L}$ ). 溶液体积为  $V/\text{L}$  时, 离子平衡关系式为

$$(C_A - C_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])V = [\text{SiOH}_2^+] - [\text{SiO}^-] \quad (5)$$

因此, 平均表面电荷  $Q / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ , 可以根据溶液的 pH 值变化来进行计算:

$$Q = (C_A - C_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) / C_s \quad (6)$$

式中:  $C_s$  为硅藻土浓度 ( $\text{g}/\text{L}$ ). 则它的表面电荷密度为

$$\sigma = QF / S_{\text{BET}} \quad (7)$$

式中:  $S_{\text{BET}}$  为硅藻土比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

图 2 为 DE, HDE, HDE400 在不同 pH 值下的电荷密度, 电荷密度按 (7) 式计算. 随着 pH 值的增加, 硅藻土表面由正电荷转变成负电荷, 电荷密度为 0 时所对应的 pH 值就是样品的零电荷点  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ; 由图 2 可以看出, 经酸洗后的硅藻土的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  由原来的 4.6 左右减小到 2.8~2.9; 酸洗焙烧使硅藻土的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  降低得更多, 达到 2.16 左右. 本文测定的硅藻土原土和酸洗硅藻土的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  分别与文献[17]和[18]测得的 4.7 与 2.9~3.0 是基本一致的. 提纯导致硅藻土  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  变化的可能原因是酸洗增加了表面的硅醇(SiOH)基团, 焙烧使硅藻土微孔中有机质经燃烧而除去, 微孔内表面每平方米羟基数目也增多, 促进了  $\text{H}^+$  的解离, 因而使酸洗焙烧硅藻土样品的表面酸强度比纯酸洗硅藻土样品增加得更多.

图 3 是 HDE400 样品在不同电解质浓度下的酸碱滴定曲线, 3 条曲线有一个公共交点, 交点处电荷为 0, 其对应的 pH 值即为样品的零电荷点,  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 2.16$ . 样品 DE 及 HDE 的图形与其相似, 说明同一样品的零电荷点与电解质浓度无关<sup>[9]</sup>.

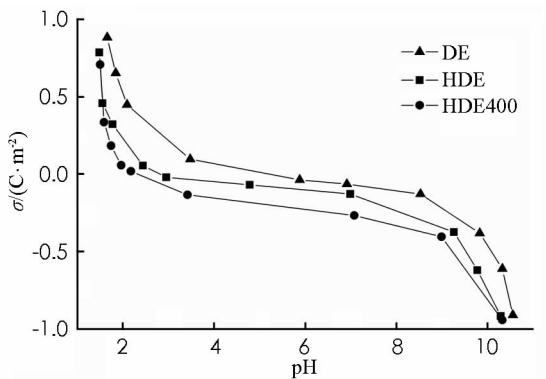


图 2 3 种硅藻土的表面电荷随 pH 值的变化

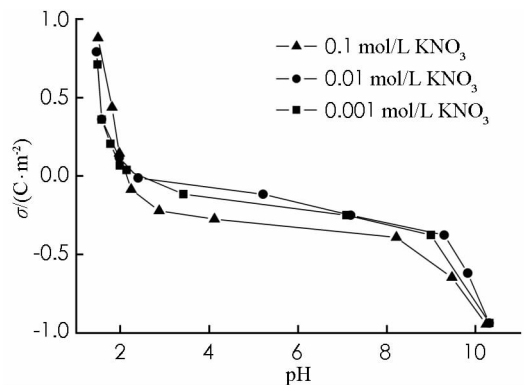


图 3 硅藻土在不同  $\text{KNO}_3$  浓度下的表面电荷

### 2.3 表面电荷对乙烯吸收的影响

将不同 pH 值的  $\text{AgNO}_3$  吸收液负载在 DE, HDE 及 HDE400 样品颗粒上, 进行了乙烯吸收过程的研究.  $\text{AgNO}_3$  溶液负载于硅藻土颗粒时在其表面形成双电层: 处在溶液中的带电固体表面, 由于静电吸引力的存在, 必然要吸引等电量的异电离子(或反离子)环绕在固体周围, 这样便在固液两相之间形成双电层. 硅藻土表面在不同 pH 值溶液中表现出不同的表面电荷密度, 在低 pH 值 ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) 时, 硅藻土表面由于质子化而带正电荷:



式中“ $\rightarrow$ ”代表化学键. 静电引力与范德华引力的作用使被吸附离子  $\text{NO}_3^-$  紧靠在固体表面形成紧密层, 而  $\text{Ag}^+$  与部分  $\text{NO}_3^-$  按 Boltzmann 分布在扩散层中; 在较高的 pH 值 ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) 时, 硅藻土表面由于失去质子而呈负电性:



同样地,多数  $\text{Ag}^+$  被吸附在紧密层,而其余部分与  $\text{NO}_3^-$  按 Boltzmann 分散在扩散层中.

当  $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PZC}}$ , 即表面电荷为零时,  $\text{Ag}^+$  与  $\text{NO}_3^-$  都分布在扩散层及本体溶液中,即在固体表面的薄液层中,因而离子具有较强的自由度,促进了络合吸收. 因为  $\text{AgNO}_3$  溶液负载的多孔硅藻土用于乙烯吸收时,主要有两个连续的扩散-反应步骤:首先是乙烯分子在颗粒内部的微孔中扩散,并在扩散过程中与内表面附着液层中的  $\text{Ag}^+$  发生络合反应. 图 4 是 HDE400, HDE 以及 DE3 种不同样品在不同 pH 值条件下对乙烯气体的吸收质量曲线. 从图 4 中可以看出,不同表面电荷密度即不同 pH 值时样品对乙烯的吸收质量不同,样品 HDE400 在其零电荷点  $\text{pH}=2.16$  处对乙烯的吸收质量为最大(图 4(a)), 样品 HDE 及 DE 吸收质量曲线与其相似,在各自的零电荷点 2.90(图 4(b)) 和 4.65(图 4(c)) 时吸收最好. 说明在其它实验条件相同时,表面电荷密度为零时样品对乙烯的吸收是最好的.

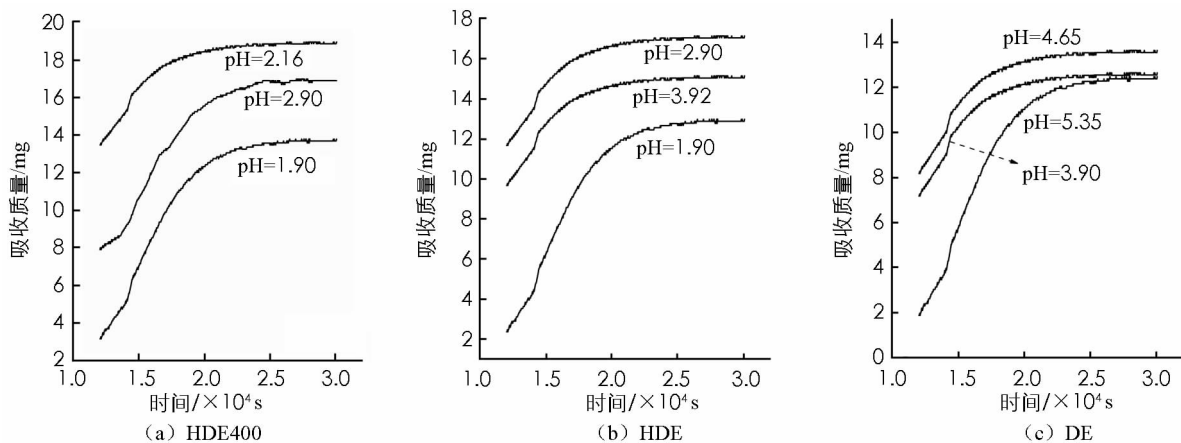


图 4 不同样品在不同 pH 值条件下对乙烯的吸收质量

### 3 结 论

硅藻土原土经提纯后比表面积和表面的  $\text{SiO}_2$  含量显著增大,而其他杂质的含量降低. 本研究测定了原土和提纯后的精土的零电荷点,结果表明经过酸洗和焙烧,样品的零电荷点降低,其表面酸强度增大:原土的零电荷点在 4.6 左右,酸洗样品的零电荷点在 2.8~2.9 之间,而酸洗并焙烧的硅藻土样品,其零电荷点为 2.16. 并且这些样品的零电荷点和电解质浓度无关;在 HDE400 样品中加入浓度分别为 0.1, 0.01, 0.001 mol/L 的  $\text{KNO}_3$  溶液并进行酸碱滴定,3 条曲线相交于电荷密度为零处,即离子强度不影响硅藻土样品的零电荷点.

以不同表面电荷值的  $\text{AgNO}_3$  水溶液为吸收液,以硅藻土样品为载体制成固相支撑的液体吸收剂,并通过热重分析仪(WRT-3P)进行了乙烯的回收实验评价. 结果表明,不同表面电荷密度下样品有不同的吸收曲线,且表面电荷密度为零时吸收质量最大,即 pH 值等于零电荷点时样品对乙烯的吸收效果最好.

#### 参考文献:

- [1] ELDRIDGE R. Bruce. Olefin/paraffin Separation Technology: a Review [J]. Industrial & Engineering Research, 1993, 32(10): 2208-2212.
- [2] 朱英刚, 赵新强, 白跃华, 等. 从催化裂化干气中提取乙烯 [J]. 化学工业与工程, 2004, 21(2): 112-116.
- [3] 沈 钟, 赵振国, 王果庭. 胶体和表面化学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 84-89.
- [4] 马小娟, 李 建. 共沉淀-酸蚀法制备的磁性液体的稳定性分析 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2002, 27(5): 713-717.
- [5] 罗 婷, 侍慧宇, 李 航. 土壤表面电荷与离子间的相互作用对可变电荷体系电导的影响 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(1): 161-167.
- [6] 毕 剑, 赖 欣, 高道江, 等. 电化学沉积  $\text{CaWO}_4$  薄膜及表征 [J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2003, 26(5): 513-516.
- [7] YAHYA S A, MAJEDA A M K, TUTUNJI M F. Sorption of Lead ions on Diatomite and Manganese Oxides Modified Diatomite [J]. Water Research, 2001, 35(15): 3724-3728.

- [8] MAJEDA A M K, YAHYA S A, WENDY A M M. Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 99(2): 177-184.
- [9] 郑水林,王利剑,舒锋,等.酸浸和焙烧对硅藻土性能的影响[J].*硅酸盐学报*,2006,34(11):1382-1386.
- [10] 王利剑,郑水林,陈俊涛,等.硅藻土提纯及其吸附性能研究[J].*非金属矿*,2006,29(2):3-5.
- [11] HOU Wan-guo, SONG Shu-e. Intrinsic Surface Reaction Equilibrium Constants of Structurally Charged Amphoteric Hydrotalcite-like Compounds [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269(2): 381-387.
- [12] PARKS G A, BRUYN P L. The Zero Point of Charge of Oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66(6): 967-973.
- [13] TEWARI P H, CAMPBELL A B. Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Cobalt and Nickel Oxides and Hydroxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 55(3): 531-539.
- [14] NOH J S, SCHWARZ J A. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides By Mass Titration [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 130(1): 157-164.
- [15] CHEN J P, LIN Min-sheng. Equilibrium and Kinetics of Metal Ion Adsorption Onto a Commercial H-type Granular Activated Carbon: Experimental and Modeling Studies [J]. *Water Research*, 2001, 35(10): 2385-2394.
- [16] 徐洁,侯万国,周维芝,等.东北草甸棕壤的零电荷点和界面酸-碱反应特征平衡常数[J].*化学学报*,2007,65(13):1191-1196.
- [17] 郭晓芳,刘云国,樊震,等.改性新型Mn-硅藻土吸附电镀废水中铅锌的研究[J].*非金属矿*,2006,29(6):42-45.
- [18] 林俊雄.硅藻土基吸附剂的制备、表征及其染料吸附特性研究[D].杭州:浙江大学,2007.

## Effects of Solid Surface Charge Property on Supported Liquid Film in Absorption Processes via Chemical Complexation

ZHANG Shi-zhi<sup>1</sup>, WU Li-wa<sup>2</sup>, CHENG Zhen-min<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract:** A method of dilute ethylene recovery by  $\text{AgNO}_3$  solution was developed by spreading the bulk liquid into micron-scale droplets or films over the inside surface of the porous media, so that the absorption efficiency of the solution could be utilized to the largest extent by keeping the absorbing characteristic of ions in liquid. In studying the effects of solid surface charge property on absorption, porous medium diatomite was firstly treated with hydrochloric acid and calcined to remove the impurities. The crude diatomite and purified diatomite were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectrum (EDS). The points of zero charge (PZC) of three kinds of samples were measured by acid-base titration and the absorption capacity of the diatomite on ethylene was studied. The results showed that after purification, the impurity content of diatomite decreased and the specific surface area of diatomite increased, in addition, different samples had different points of zero charge, and the PZC of the same diatomite was independent of the electrolyte concentration. It was shown the absorption capacity of the diatomite on ethylene changed with surface charge and reached the maximum at the pH value of the solution equaling to the PZC of the sample.

**Key words:** recovery of ethylene; surface charge; point of zero charge; diatomite; complexing absorption