

# 海水中液-固界面的台阶型动力学曲线

## I. 动力学曲线之台阶的消长和变化规律\*

刘莲生 张正斌 蔡卫君 潘纲 杜恒清

(青岛海洋大学, 266003)

**提要** 对海水中 Zn(II), Cu(II), Cd(II) 与高岭石、伊利石和蒙脱石等粘土矿物; 无定形水合氧化铁、 $\alpha$ -FeOOH 等铁的水合氧化物;  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnOOH, 水锰矿等锰的水合氧化物等 30 个左右实验体系的液-固界面台阶型动力学曲线进行了系统的实验测定和全面的条件研究。在实验测定上提出两种方法、互为校核。对动力学曲线之台阶的消长和变化规律作了系统研究, 确定主要影响因素是: 金属离子初始浓度、固体交换剂量、体系的 pH 值和温度, 以及搅拌速度等。

**关键词** 液-固界面 台阶型动力学曲线

在海水中微量重金属与固体粒子间液-固界面的化学动力学研究中, 一般所得的交换或吸附的动力学曲线都是单调增加的光滑曲线(张正斌等, 1985, 1989)。Sparks 等(1984)测定土壤中 K-Ca 交换的动力学曲线, 似属“台阶型”的曲线, 但未作评论。王晓蓉等、Streat 等也曾测得有“台阶”的动力学曲线, 可惜他们也回避了“台阶”型动力学曲线问题<sup>1,2)</sup>。1989 年 Karlson 等(1989)报道加利福尼亚土壤中硒挥发的动力学曲线, 为“两拐点三台阶”型曲线, 但文中未作系统条件试验、机理探讨和定量解释。

刘莲生等(1986)、张正斌等(1991)实验研究海水中 Cu(II)-固体粒子(粘土矿物, 水合氧化物, 黄河口沉积物等)相互作用动力学时, 发现和首次报道了新型“台阶型”动力学曲线, 并作了初步的但较细致的研究。但是, 对动力学曲线之“台阶”的消长和变化规律、台阶的产生机制, 以及进一步的理论模型和定量模拟研究等未作探讨。最近潘纲和杜恒清的学位论文<sup>3)</sup>在刘莲生等(1986)的基础上, 在实验上归纳出动力学曲线之台阶的消长和变化规律以及影响因素, 并进而提出了新的理论模型。本文先报道实验结果。

### 1 台阶型动力学曲线的实验测定

#### 1.1 主要试剂和仪器

\* 国家自然科学基金(48970275号)和国家教委博士点基金资助项目。

收稿日期: 1991年1月4日; 接收日期1991年10月25日。

1) 潘纲, 1989, 海水中重金属元素与悬浮颗粒间液-固界面动力学研究。青岛海洋大学, 海洋化学硕士论文, 216页。  
2) 杜恒清, 1990, 海水中微量重金属离子-固体粒子分级交换动力学研究。青岛海洋大学, 海洋化学硕士论文, 205页。  
3) 同1)和2)。

**1.1.1 主要试剂** 蒙脱石、伊利石、高岭石、针铁矿、无定形氧化铁、 $\delta$ - $MnO_2$ 、 $\gamma$ - $MnOOH$ 、水锰矿等均按文献方法 (Zhang Zhengbin et al., 1985) 制得。取 60—100 目粒子备用。

海水, 取青岛市麦岛涨潮时海水, 采水后用  $0.45\mu m$  滤膜过滤。盐度 31.50, 氯度 17.437, 比重 1.023。

$Zn^{2+}$  标准溶液用 G. R.  $ZnCl_2$  或高纯锌 (99.9% 以上) 溶于高纯盐酸而得, 应用二次蒸馏水配制, 为 1 000mg/L, 备用。

**1.1.2 主要仪器** P-E3030 型原子吸收分光光度计(美国 P-E 公司)、pHM84 型酸度计(丹麦产)、pH4-B 型酸度计(上海雷磁仪器厂), 两者用各自的配套复合 pH 电极。JP-2 型示波极谱仪(中国成都仪器厂)。使用三电极法, 工作电极是滴汞电极, 参比电极是甘汞电极, 辅助电极是铂电极, 采用二次导数法, 实验装置见本实验室报告 (Pan Gang, 1990)。双套大型恒温槽 ( $\pm 0.01^\circ C$ )、GS-12 型电子恒速搅拌器(上海医疗器械专用机械厂), FG-531 型手握非接角式数字转速表。恒温 and 恒搅拌速率是研究液-固界面交换动力学实验的基本条件。本实验的搅拌速率控制在  $400 \pm 2r/min$ 。

## 1.2 实验方法和步骤

**1.2.1 加样** 在 5 000ml 四口玻璃反应器中, 加入  $V_1 ml$  的海水和一定量的固体交换剂。将反应器置于恒温槽中, 装配搅拌器、复合 pH 电极、加样取样装置和精密温度计。搅拌浸泡 24h 预平衡, 同时调 pH 到一定值, 水槽恒温在一定温度(例如 18, 25,  $35^\circ C$  等)。将装有  $V_2 ml$  海水的锥形瓶和装有  $V_3 ml$  标准  $Zn^{2+}$  溶液的锥形瓶置于恒温槽中恒温之。准备工作就绪后则开始加样反应, 将  $V_3 ml$  标准液加到  $V_1$  悬浮液中, 记录加入一半的时间为反应起始时间, 然后迅速用  $V_2 ml$  海水(与  $V_1$  和  $V_3$  的 pH 值相同) 冲洗标准液瓶, 并入反应器中。 $V_1 + V_2 + V_3 = 3000ml$ 。以上加样过程约 3—4s 内完成。

**1.2.2 取样** 加样完毕, 立即准备快速、准确和定时的取样, 开始阶段的时间间隔越小越好, 一定时间后时间间隔可渐大些。取样 10ml, 注入过滤器中, 通过  $0.45\mu m$  滤膜真空抽滤分离(需 3—5s), 整个取样分离过程约 6—10s。

**1.2.3 淋洗** 将已与溶液分离的固体交换剂用 10ml 1:9 的盐酸: 海水液分 5 次淋洗。将淋洗液依次盛入洗净烘干的测量杯中, 供分析测定用。

**1.2.4 测定** 用 JP-2 示波极谱三电极二阶导数法测定, 或用 P-E 3030 型原子吸收分光光度计测定(张正斌等, 1985)。

实验中注意取样均匀, 滤膜空白分析满足实验要求, 台阶型动力学曲线的重现性好。

## 2 台阶型动力学曲线之台阶的消长和变化规律

对海水中重金属 (Cu(II), Zn(II), Cd(II)) 和粘土矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石), 水合金属氧化物(无定形水合氧化铁、针铁矿、赤铁矿、水锰矿、 $\gamma$ - $MnOOH$ 、 $\delta$ - $MnO_2$  等), 黄河口沉积物等 30 个左右实验体系, 测定了上百条动力学曲线。鉴于 Cu(II) 体系的动力学曲线之台阶的消长和变化规律已有初步报道(张正斌、刘莲生, 1991; 张正斌, 1993), 故本文以 Zn(II) 体系为主(重点以 Zn(II)-针铁矿体系为例)作较系统的报道和讨论。

### 2.1 金属离子初始浓度

金属离子 Zn(II) 初始浓度对锌 (II)-针铁矿 ( $Zn(II)$ - $\alpha$ - $FeOOH$ ) 体系动力学曲线

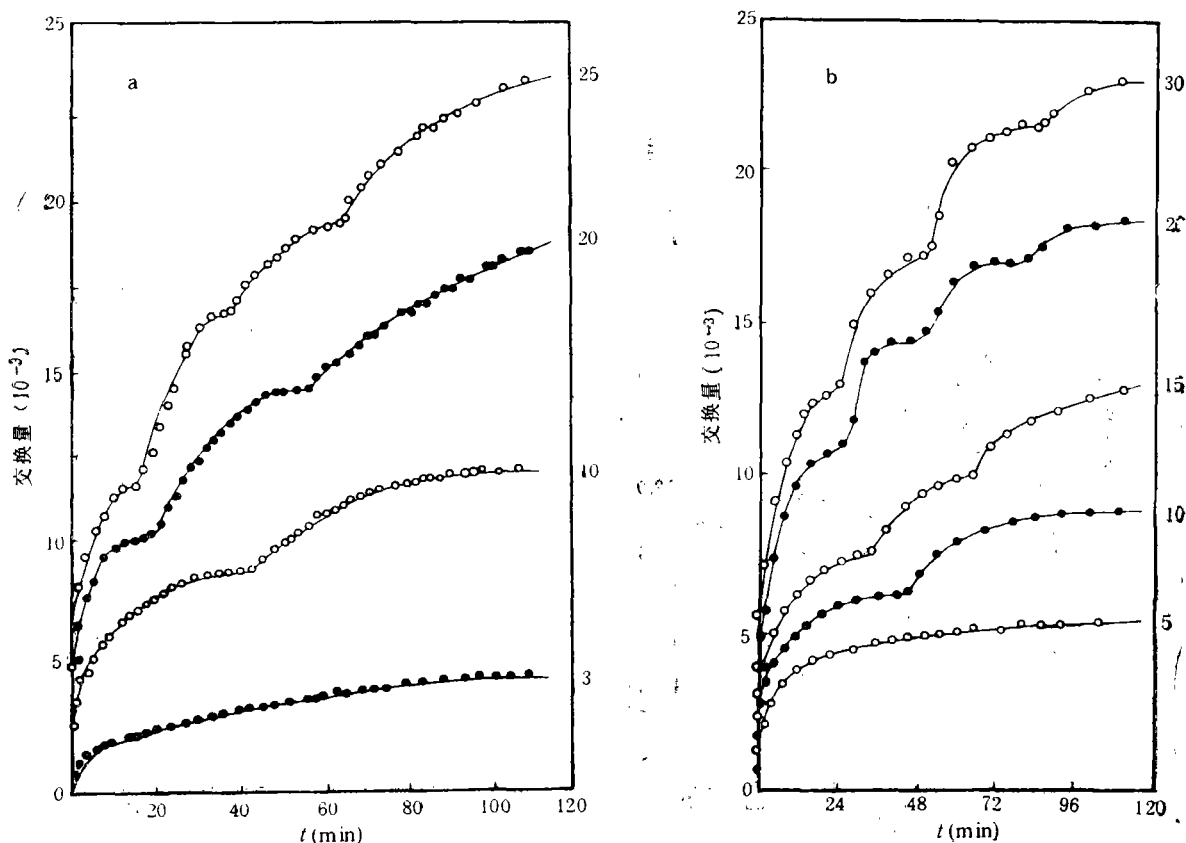


图 1 金属离子初始浓度 (mg/L) 对动力学曲线台阶的影响

Fig. 1 The effect of initial concentration of metal ion on the plateau's growth and decline of kinetic curves

a. Zn(II)- $\alpha$ -FeOOH 体系; b. Cd(II)- $\gamma$ -MnOOH 体系。25 $^{\circ}$ C, 溶液的体积 3L, 固体交换剂 3g, pH = 8.00。

的台阶消长和变化规律的影响如图 1a 所示。由图 1a 可见随着 Zn(II) 初始浓度由 5  $\rightarrow$  10  $\rightarrow$  15  $\rightarrow$  20  $\rightarrow$  30 mg/L, 动力学曲线的台阶数由 1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3  $\rightarrow$  4。图 1b 的 Cd(II)- $\gamma$ -MnOOH 体系的结果类同。

以上结果与液-固界面反应分级常数  $\mathcal{N}_i$  (张正斌等, 1985, 1989) 的级数  $i$  由 1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3 相一致, 与文献 (张正斌和刘莲生, 1985) 中产生分级 ( $i = 1, 2, 3$  等) 的离子/配位子交换的条件一致。可见台阶型动力学曲线是液-固界面分级离子/配位子交换反应的一种实验反映。

## 2.2 固体交换剂量

在金属离子初始浓度不变化条件下改变固体交换剂量, 即改变“固液比”, 对 Zn(II)- $\alpha$ -FeOOH 体系动力学曲线之台阶消长的影响如图 2 所示, 可见随固液比的增大而曲线之台阶数目减少, 曲线中拐点的位置滞后。这是容易解释的。已知固体界面是不均匀的, 界面作用基团的活性大小不同。当“固液比”较大时, 固体交换剂量较多, 溶液中金属离子相

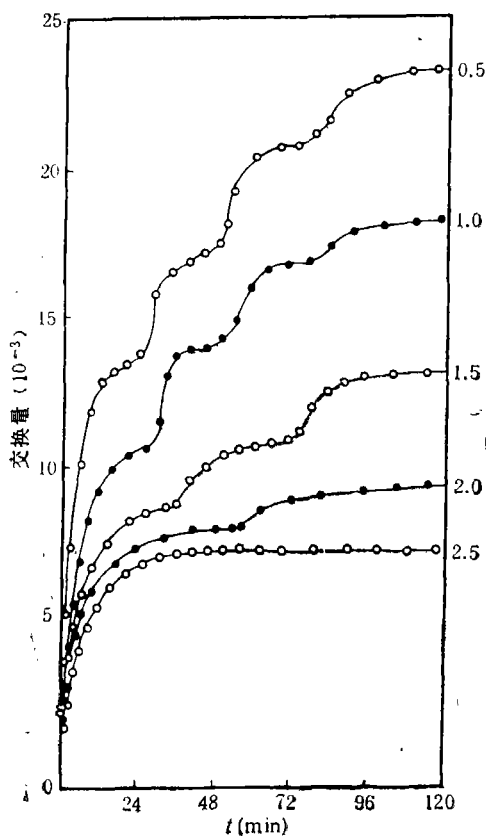


图2 固体交换剂量 (g/L) 对锌 (II)-针铁矿体系动力学曲线之台阶消长的影响

Fig. 2 Effect of the quantity of solid exchanger on growth and decline of the plateau type kinetic curves for the Zn(II)- $\alpha$ -FeOOH system

25°C, pH = 8.00, 金属离子初始浓度  $20 \times 10^{-3}$  g/L.

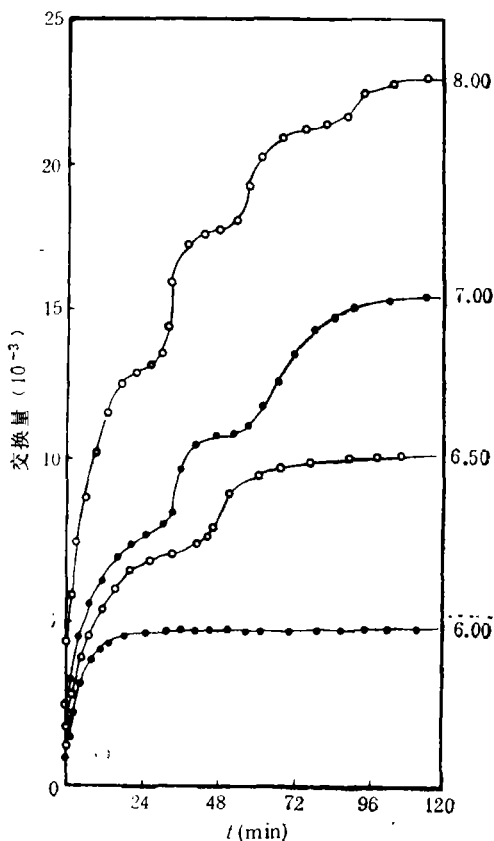


图3 体系 pH 值对锌(II)-针铁矿体系动力学曲线之台阶消长的影响

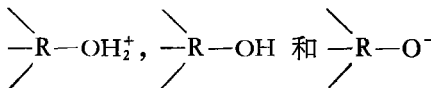
Fig. 3 Effect of pH values [on growth and decline of the plateau type kinetic curves for the Zn(II)- $\alpha$ -FeOOH system

25°C, 金属离子初始浓度  $20 \times 10^{-3}$  g/L, 固体交换剂 1g.

对较少,这时金属离子一般仅与高活性的基团作用;当固液比变小时,固体量相对较少,溶液中的金属离子在固体表面除与活性高的基团作用外,也开始与较低活性的基团反应,结果在动力学曲线上出现了“台阶”。随着固液比的不断变小,体系中出现与不同活性基团的分级离子/配位子交换作用,动力学曲线出现  $i = 1, 2, 3, \dots$  台阶。固液比或固体交换剂量的变化,与溶液中金属初始浓度的变化产生相同的结果。

### 2.3 体系 pH 值

图 3 表示体系 pH 值对锌 (II)-针铁矿体系动力学曲线之台阶消长的影响。可见随 pH 值增大,台阶数目增多,这也表明体系 pH 值增大使液-固界面的分级离子/配位子交换能力增大。固体粒子(粘土矿物、水合氧化物等)的界面上存在大量的羟基,是两性基团,随 pH 值由小到大,分别以  $\text{—R—OH}_2^+$ ,  $\text{—R—OH}$  和  $\text{—R—O}^-$  状态存在,显然以第



三种存在形式与  $Zn(II)$  反应活性最高,结果有大的交换量。在交换量大的情况下,就可能发生分级离子/配位子交换作用,结果产生台阶型的动力学曲线。

#### 2.4 体系温度

体系温度对锌(II)-针铁矿体系动力学曲线的台阶消长的影响如图4所示。一般说来温度对扩散和化学反应速率的影响均很大,大多数反应的反应速率随温度上升而加速,图4亦不例外。随温度增高,台阶高度、台阶位置和台阶数目均有明显变化。

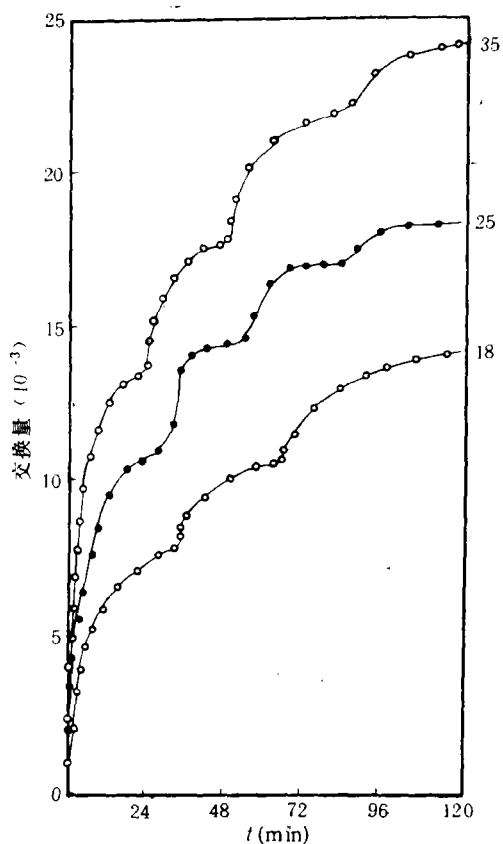


图4 体系温度( $^{\circ}C$ )对锌(II)-针铁矿体系动力学曲线之台阶消长的影响  
Fig. 4 Effect of temperature on growth and decline of the plateau type kinetic curves for  $Zn(II)-\alpha-FeOOH$  system

$pH = 8.00$ , 金属离子初始浓度  $20 \times 10^{-3} g/L$ , 固体交换剂  $1g$ 。

综上所述,影响化学动力学曲线之台阶消长变化的主要因素是:溶液中金属离子初始浓度、固体交换剂量或固液比、体系的  $pH$  值和体系温度。此外,搅拌速度等因子亦起重要作用,但在实验中已将其条件固定,未作可变因素讨论。随着上述四个主要因素的变化,动力学曲线之台阶消长变化的共同规律是:当固体交换剂量相对地少,溶液中金属离子相对地多,在交换量大的条件下,就可能发生分级离子/配位子交换作用,即在活性较高的交换位置上反应后,还可能进一步在活性较低的交换位置上逐级地发生交换反应,结果出现了“台阶型”动力学曲线。基于上述观点,我们将在本系列论文之 II 中提出“液膜扩

散—递进扩散—界面分级交换反应联合控制的复合模型理论”,并将其与本文实验结果作对比讨论和定量模拟。

### 参 考 文 献

- 刘莲生等,1986,海水中  $\text{Cu(II)}$  在  $\alpha\text{-FeOOH}$  离子交换动力学研究——BAM 液膜和递进液膜扩散控制的复合模型,海洋与湖沼,17(5): 463—448.
- 张正斌、刘莲生著,1989,海洋物理化学,科学出版社(北京),811.
- 张正斌、刘莲生,1991,海洋中液-固界面分级离子/配位子交换理论及其应用研究的新进展,第四次中国海洋湖沼科学会议论文集,科学出版社(北京) 81—93.
- Karlson, U. and Frankenberger, W.T., 1989, Accelerated rates of selenium volatilization from California soils, *Soil Sci. Soc. Amer, J.*, 53: 749—753.
- Sparks, D. L. and Jarine, P.W., 1984, Comparison of kinetics equations to describe potassium-calcium exchange in pure and mixed systems, *Soil Sci.*, 138: 115—122.
- Pan Gang et al., 1990, An electrochemical monitor for studying the kinetics of solid-liquid surface adsorption in seawater, *Marine chemistry*, 30: 320—335.
- Zhang Zhengbin (Editor in chief), 1993, Estuarine and Marine chemistry of Huanghe Estuary, Springer-Verlag, China Ocean press, 250pp.
- Zhang Zhengbin, Liu Liansheng, 1985, Theory of Interfacial Stepwise Ion/coordination Particles exchange and its applications, China Ocean press (Beijing), 356pp.

## A PLATEAU TYPE KINETIC CURVE OF INTERFACE BETWEEN LIQUID AND SOLID IN SEAWATER

### I. THE RULE OF GROWTH, DECLINE AND CHANGE OF PLATEAU TYPE KINETIC CURVES

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Cai Weijun, Pan Gang, Du Hengqing  
(Ocean University of Qingdao, 266003)

#### ABSTRACT

This article made an experimental determination systematically and comprehensive condition studies of the plateau type kinetic curve of liquid-solid interface for the thirty systems  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  with clay minerals (kaolinite, illite and montmorillonite), hydrous ferrous oxide (amorphous ferric oxide, goethite and hematite) and hydrous manganese oxide ( $\text{—MnOOH}$ , Manganite and  $\text{—MnO}_2$ ) etc. in seawater. The four main factors that decide the growth, decline and change of “plateau type” kinetic curves are: (1) initial concentration of metal ion, (2) quantity of solid exchanger (or solid-liquid ratio), (3) pH values of the system, (4) experimental temperature of the system.

**Key words** Liquid-solid Interface Plateau type kinetic curve