

麦饭石的净化机理

汪碧华 马凯林 王璞君 王惠芬

提要 作者通过对麦饭石理化性质的研究,认为麦饭石具有吸附和溶出两大特性。它对水质的净化作用,是通过表面吸附、胶体吸附和生成沉淀而实现的。净化作用的强度受粒度、蚀变程度和溶液的pH等因素的影响。麦饭石对金属离子有选择性吸附。它能改变溶液的pH。

关键词 吸附容量 选择性吸附 麦饭石

近年来,国内已有不少专家、学者对麦饭石进行了初步的研究,共同认为麦饭石具有吸附与溶出两大特性,即麦饭石能吸附水中有害的重金属离子,净化水质。另一方面麦饭石本身能溶出一部分对人体有益的微量元素。目前麦饭石已用于净化饮用水、制备人工矿泉水、饮料、冰箱除臭、动物饲料等方面。

关于麦饭石的吸附机理,普遍认为是由于岩石经蚀变或风化后,所产生的粘土矿物与水中重金属离子发生交换作用而引起的。但是,作者通过多次实验证明麦饭石对水中重金属离子的净化作用,不仅有离子交换作用,还应该有胶体的吸附作用和难溶氢氧化物的沉淀作用。麦饭石浸入水中后,这三种作用相继发生,使污水受到净化。本文着重讨论麦饭石对水中重金属离子的净化机理,有关麦饭石的溶出作用,将在另文中讨论之。

1 实验结果

1.1 麦饭石对电子构型金属离子吸附作用

为了探讨麦饭石的吸附作用与金属离子构型之间的关系,我们选择了不同构型的金属离子做实验。它们是8电子构型的 Ca^{2+} 离子, Mg^{2+} 离子; 18或18+2电子构型的离子, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} 等金属离子和含氧酸根 CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} 离子以及非金属 Cl^- 离子。

本实验中,各种离子的浓度均为1 ppm,麦饭石的用量为2%。测定出金属离子剩余量与时间的关系,其结果见表1和图1。

从上述结果,可以看出麦饭石对8电子构型的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 等离子,无明显的吸附作用,对18或18+2电子构型的离子,有强烈的吸附作用,对含氧酸根 CrO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的吸附,进行得较慢,而且有波动。实验结果说明了麦饭石对不同构型的离子,有选择性的吸附作用。

1.2 不同粒级的麦饭石对金属离子的吸附作用

为了研究不同粒级的麦饭石对金属离子的吸附作用,我们选择了5个不同粒级

第一作者简介 汪碧华 女 61岁 研究员 化学专业 已发表“湘江株洲至洞庭湖口江段现代沉积速率研究”等论文

收稿日期 1988—02—08

表1 麦饭石对金属离子的吸附剩余率与时间关系

Table 1 The surplus ratio of absorbing metal ions for medical stone related with time

离子	时间 (h)	%										
		1	2	3	4	5	24	2×24	3×24	4×24	5×24	
Pb		4.6	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Cd		6.4	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Hg		18.0	16.0	10.7	9.0	6.9	3.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Zn		9.4	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Cu		1.2	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
Co		1.02	0.74	0.68	0.46	0.45	0.51	0.51	—	0.94	0.38	
Ni		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CrO ₄		64.8	—	62.4	54.9	56.6	45.4	42.4	36.6	34.3	30.7	
PO ₄		57.2	57.3	47.1	47.9	26.3	—	—	—	—	—	11.0

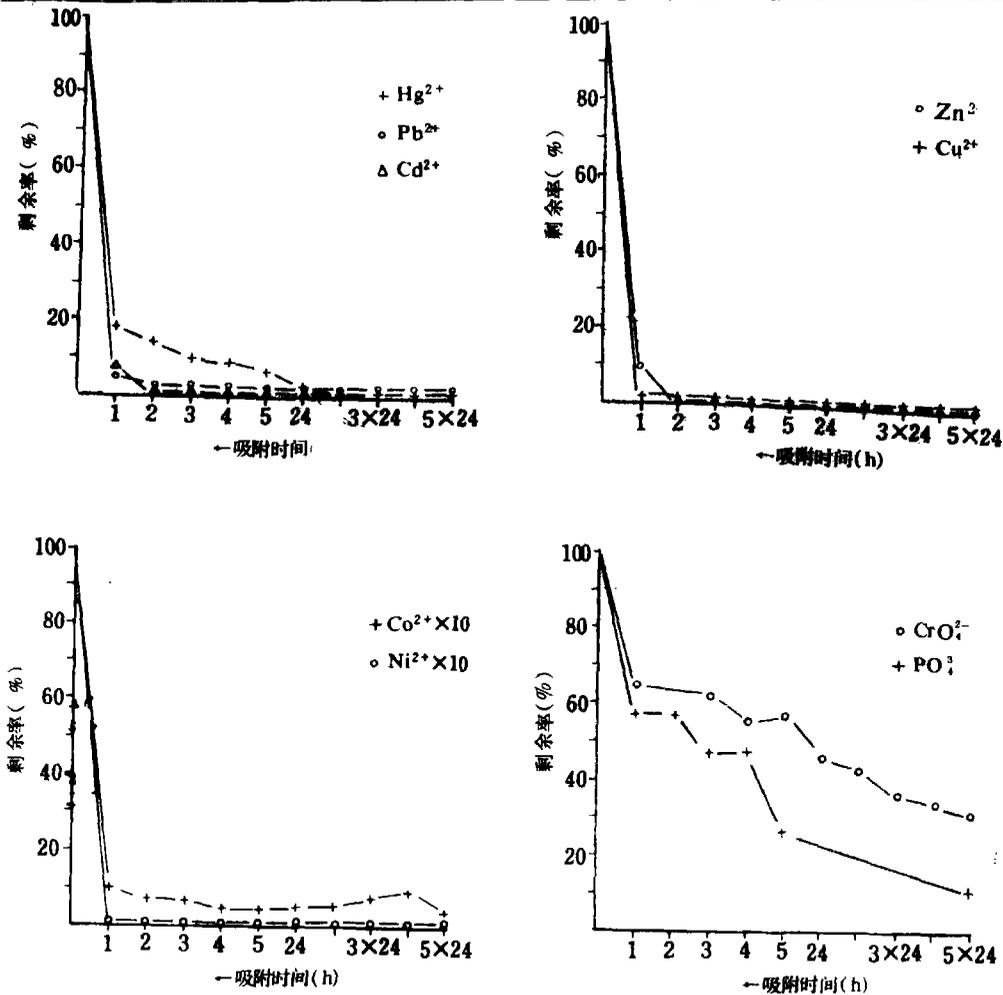


图1 麦饭石对微量金属离子的吸附作用

Fig.1 The absorption of medical stone to trace metal ions

表2 不同粒级麦饭石对Pb²⁺的吸附率

Table 2 The absorb ratio rely on the grain size of medical stone for Pb²⁺

	1	2	3	4	5
粒级(网目)	120	120-100	100-40	40-30	30-10
吸附率(%)	99	46	21.9	16.18	14.90

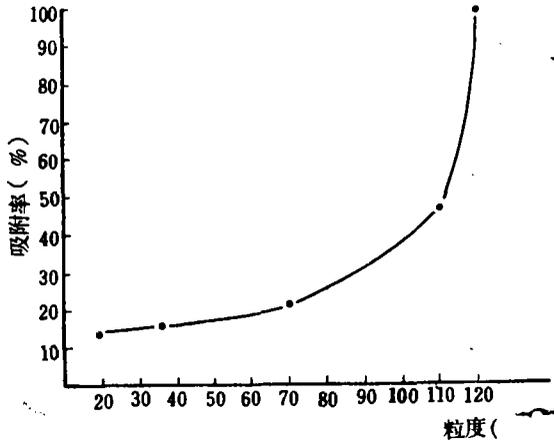


图2 不同粒级麦饭石对Pb²⁺的吸附作用

Fig.2 The absorbing rate of medical stone with different grain size to Pb²⁺

的麦饭石对Pb²⁺离子做吸附实验。

本实验中Pb²⁺离子的浓度和麦饭石的用量如前, 实验结果如表2和图2。

从上述结果可以看出吸附率随着粒级的减小而增大。

1.3 单矿物对Hg²⁺离子的吸附作用

为了进一步了解麦饭石的吸附机理, 须要对麦饭石中各种主要矿物的吸附能力进行测定。因此选取新鲜的岩样, 挑出单矿物: 黑云母, 肉色更长石, 灰白色中长石和基质, 分别测定它们对Hg²⁺离子的吸附作用。其结果见表3和图3。

从上述实验可以看出, 黑云母的吸附作用最强, 基质次之, 灰白色中长石居第三位, 肉红色更长石最差。根据显微镜下

表3 单矿物对Hg²⁺的吸附剩余率与时间关系

Table 3 The surplus ratio of absorbing Hg²⁺ for mineral related with time

矿物	时间(h)							
	1	2	3	4	5	24	48	
黑云母	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
更长石	43.3	40.0	37.0	17.0	20.0	20.0	20.0	
中长石	53.0	45.3	17.1	17.1	12.0	5.1	3.4	
基质	42.0	24.0	13.0	15.0	3.4	0.8	2.6	

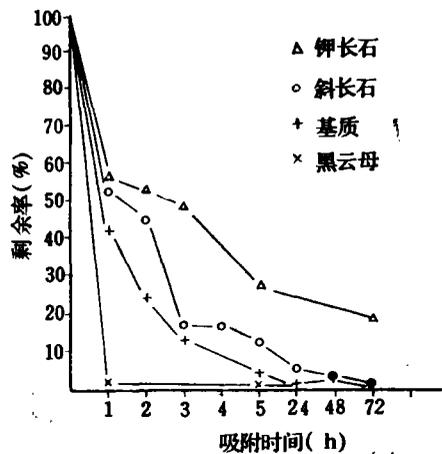


图3 单矿物对Hg²⁺的吸附作用

Fig.3 The absorption of single mineral to Hg²⁺

观察研究, 大部分黑云母呈现较强烈的绿泥石化现象, 灰白色中长石, 仅受到一定程度的蚀变作用, 而肉红色更长石, 是比较新鲜的。结合单矿物的吸附实验, 可以看出吸附作用, 除了与矿物的结构有密切关系外, 还与矿物遭受蚀变的程度有一定的关系, 即中长石遭受蚀变的程度比更长石强些。因此, 其吸附能力也相对的强些。

1.4 麦饭石风化程度对Hg²⁺离子吸附作用的影响

为了解岩石风化程度对金属离子的吸附率有何差异。我们选取了强烈风化岩样、强风化岩样、弱风化岩样、新鲜岩样, 共4个样品对Hg²⁺离子的吸附率进行试验。

强烈风化样——处于地表，呈土黄色，久经风化作用，质地疏松，容易破碎。强风化样——位于强烈风化层之下，呈灰黄色，岩样质地较疏松，但多少还保持原来岩石的外貌。弱风化样——距强风化样之下约1m深，呈青灰色，质地坚硬。新鲜样——距弱风化样之下约2m深，呈青灰色，岩样很新鲜，质地很坚硬。

本实验中，麦饭石的粒度小于100目，麦饭石的用量为2%，Hg²⁺离子浓度为1ppm。实验结果列于表4和图4中。

表4 不同风化程度的麦饭石对Hg²⁺的吸附剩余率与时间关系

Table 4 The surplus ratio of absorbing Hg²⁺ for some weatering medical stone related with time

风化程度	时间 (h)							
	1	2	3	4	5	24	48	
新鲜样	34.1	31.7	26.9	21.4	18.3	13.8	6.9	
弱风化样	40.0	33.1	30.3	23.1	20.0	15.2	11.4	
强风化样	41.0	32.8	25.5	24.1	20.0	15.2	12.8	
强烈风化样	40.7	43.1	45.2	35.5	35.2	29.3	22.8	

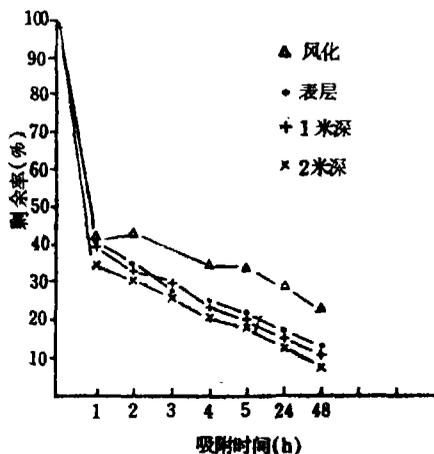


图4 不同风化程度的麦饭石对Hg²⁺的吸附作用

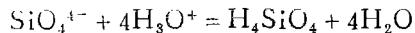
Fig.4 The absorbing rate of medical stone with different weatering to Hg²⁺

从上表可以看出，随着风化程度的增加，麦饭石对Hg²⁺离子的吸附率是逐渐减小的，也就是说，越新鲜的岩样其吸附率越大。因此。看来麦饭石的吸附作用，并不完全与麦饭石中长石类矿物的风化产物——粘土矿物的吸附作用有关，除此之外还应该另有原因。

1.5 麦饭石的胶溶作用

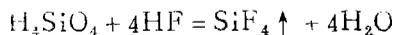
在试验麦饭石的粒度与吸附作用的关系和制备麦饭石水浸出液时，都观察到麦饭石与水接触后，在它的表面上产生一种半透明的胶状物，随时间的推移，这种胶状物逐渐增多。我们认为有必要弄清它是什么物质？根据我们观察，它可能是硅酸胶冻。

正硅酸H₄SiO₄是一种极弱的酸(K₁ = 1.2 × 10⁻¹⁰)，它比碳酸H₂CO₃(K₁ = 4.5 × 10⁻⁷)还要弱得多。因此，碱金属硅酸盐溶液中，溶入CO₂气体，就会生成正硅酸：



正硅酸首先是以胶体分散物出现，然后形成一种胶态的胶冻。在这种形式下的正硅酸，能吸附某些离子，以致用水冲洗也不能将它除去。人们认为这就是土壤中存在胶态硅酸，能保存可溶性盐离子的机理。

麦饭石中含有可溶性碱金属硅酸盐，因而其水浸液中应该有硅胶生成。为了证实这种推理，我们用小于100目的麦饭石制备水浸液，然后将水浸液离心沉降，取其上清液，蒸发浓缩，最后得到无定形的胶冻状物质，将HF溶液滴于胶状物上，胶状物立即消失：



进一步证实了浸出液中有硅酸胶体存在。因此，可以认为麦饭石在水溶液中对金属离子的吸附，除了有颗粒表面吸附之外，还有硅酸胶体的吸附作用。

1.6 溶液的 pH 对麦饭石吸附作用的影响

溶液的 pH 常常会影响物质的吸附作用,为了了解它们之间的关系,我们在 pH 2.2~10 的范围内选择了 6 个 pH 点,测定麦饭石对 Pb²⁺ 离子的吸附率。

值得提出的是,用二次蒸馏水(pH 约为 7) 浸泡麦饭石粉样之后,其溶液的 pH 转变为 9 左右。

本实验中,麦饭石的粒度为小于 100 目,麦饭石的用量为 2%,Pb²⁺ 离子的浓度为 100ppm。先用 HNO₃ 或 NaOH 将 Pb²⁺ 溶液调到相应的 pH 值,然后再加入麦饭石粉末样品,逐个测定其 pH 值。实验结果列于表 5 和图 5。

表5 不同pH溶液中麦饭石对Pb²⁺的吸附率

Table 5 The absorb ratio for Pb²⁺ in different solution

溶液 pH	10.1	8.0	7.1	5.5	4.7	2.2
吸附率(%)	99.0	98.5	92.9	41.1	17.8	5.5

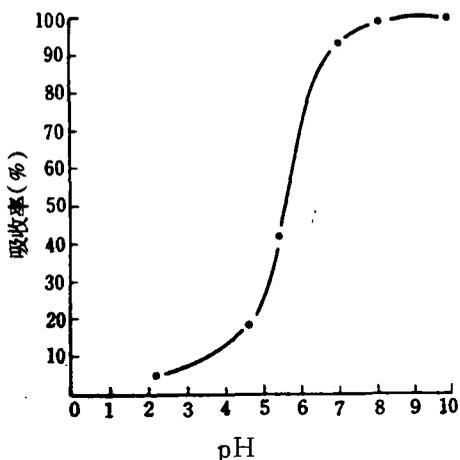


图5 不同pH溶液中麦饭石对Pb²⁺的吸附作用

Fig.5 The absorption of medical stone to Pb²⁺ in different pH solution

从上述实验可以看出吸附率的变化,大致可以划分为三个区:

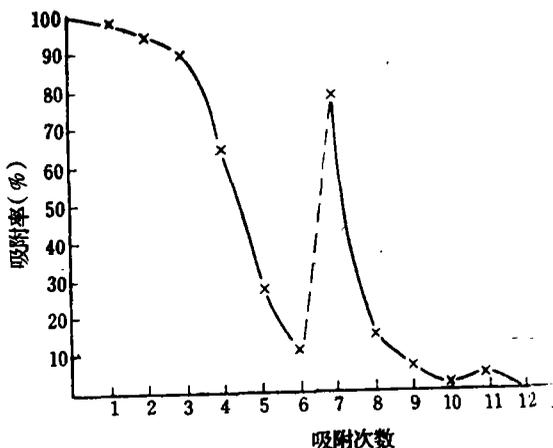


图6 麦饭石对Pb²⁺的饱和吸附容量

Fig.6 The saturated absorbing capacity of medical stone to Pb²⁺

pH范围	吸附作用
2~5	弱吸附区
5~7	中强吸附区
7~10	强吸附区

当溶液 pH 为硷性时,吸附能力明显增大。

1.7 麦饭石的饱和吸附容量的测定

麦饭石饱和吸附容量,在它的应用上是很重要的数据。因此,我们用 Pb²⁺ 离子进行了麦饭石饱和吸附容量的测定。

饱和吸附容量定义为:每克麦饭石吸附金属离子的最大容量,以 μg/g 表示。

本实验中麦饭石的粒度为小于 100 目;麦饭石的用量为 2%;Pb²⁺ 离子的浓度为 20ppm。

每次用 Pb²⁺ 离子溶液浸泡麦饭石约 1/2 小时,在这期间搅拌 3~4 次,离心沉降,取出上清液,测定 Pb²⁺ 离子的剩余量,计算吸附率。接着再加入新的同样浓度的 Pb²⁺ 离子溶液,重复操作 12 次,并连续测定 Pb²⁺ 离子的剩余量。实验结果列于表 6 和图 6。

从上述实验结果可以看出,吸附率是随着实验重复次数而降低的趋势,第 11 次

表6 麦饭石对Pb²⁺的饱和吸附容量
Table 6 The saturated absorbing capacity of medical stone to Pb²⁺

吸附次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
吸附率 (%)	99.2	97.6	92.0	65.8	27.5	11.6	78.9	15.2	7.4	2.4	5.8	0

时,已达到饱和。第7次吸附率突然增大,这是由于第6次实验完了之后,隔了12小时后,才继续做第7次实验,这时麦饭石的吸附能力有恢复的现象,但是将第8、9两次实验的吸附率与第2、3两次的进行比较,显然比前二者吸附率降低的速度要快得多,仍然符合吸附率随着实验重复次数而降低的总趋势。这意味着用麦饭石做净化剂时,在使用上,它有一定的时间效应。

2 讨 论

根据上述一系列实验结果,可以看出麦饭石对水质的净化作用,不是简单的表面吸附作用,而是多种作用的综合结果,为了便于探讨其净化机理,我们将分别讨论之。

2.1 麦饭石的选择性吸附和pH值对氢氧化物的沉淀作用

根据实验1和6,可知麦饭石对不同离子的选择性吸附,除了与离子的电子构型有关外,还与溶液的pH有直接的关系。

在离子的电子构型方面,麦饭石对18或18+2电子结构的离子,有强烈的吸附作用,这类金属离子,它们的极化作用强,极化率也比半径相近的8电子结构离子的大些。例如Ca²⁺离子和Cd²⁺离子,它们的半径分别为0.99pm和0.97pm,而它们的极化率则分别为47×10⁴pm³和109×10⁴pm³,极化率反映离子的变形性。因此,Cd²⁺离子的吸附率是大于Ca²⁺离子的。

所有的离子在外电场的作用下,除了

向带有相反电荷的极移动外,在非常靠近极板时,会产生离子极化。一般情况,是由于正离子的电场引起负离子的极化。但是当正离子的最外电子层的电子数为18或18+2时,它在负离子的电场作用下,会发生离子极化,正负离子之间的相互影响,导致化学键的过渡,例如氢氧化物中OH⁻和金属离子之间从离子键过渡到共价键。化学键的过渡,在化学性质上的反映,表现为氢氧化物的溶解度降低,使之成为难溶氢氧化物。

实验6中,同一麦饭石,在不同pH条件下,对Pb²⁺离子的净化,是有差别的。这可能是由于生成了氢氧化物沉淀的缘故。我们将通过下面的计算来说明之。

已知Pb(OH)₂的溶度积

$$k \cdot s \cdot p = 1.2 \times 10^{-16}$$

假设Pb²⁺离子浓度为1ppm,即Pb的摩尔浓度(M)为4.8×10⁻⁶

① 上述Pb²⁺溶液,做为Pb(OH)₂饱和溶液时, [OH⁻] = ?

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-16}}{4.8 \times 10^{-6}}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

即 pH = 9.2.

对于上述溶液,当溶液pH大于9.2,就产生Pb(OH)₂沉淀。

② 如果Pb²⁺离子浓度为0.05ppm, Pb(OH)₂饱和溶液的最小pH = ?

0.05ppm的Pb²⁺离子浓度

即 (Pb²⁺) = 2.4 × 10⁻⁷ mol/L

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-16}}{2.4 \times 10^{-7}}} = 7 \times 10^{-6}$$

$$\text{mol/L} \quad \text{pH} = 10$$

从上述计算可以看出, 对于 1ppm 的 Pb^{2+} 离子溶液来说, 溶液的 pH 大于 9.2, 就会产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 达到净化水质的目的, 溶液的 pH 和 Pb^{2+} 离子的浓度越大, 这种通过产生相应氢氧化物沉淀而净化水的作用也越大, 这与实验 6 的结果是一致的。麦饭石浸于中性水时, 溶液的 pH 可以从 7 变到 9 以上, 因此, 麦饭石水浸液, 可以通过生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而使溶液中的 Pb^{2+} 离子低于 1 ppm。

国家公布的饮用水标准中规定 Pb^{2+} 离子要小于 0.05ppm。对于这种 Pb^{2+} 离子浓度的溶液, 它的 pH 要大于 10, 才会产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的沉淀。这时麦饭石虽然不能使其产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而净化水质, 但是它所产生的硅酸胶体吸附和表面吸附, 仍然可以净化水质。

其他 18 电子构型的二价金属离子, 只要它们的氢氧化物溶度积小于 10^{-16} 者, 都会有通过形成氢氧化物沉淀, 而使溶液获得净化的可能。下面列出各种金属氢氧化物的溶度积, 以资参考, 我们可以看到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积都比较大, 这是它们表现出没有明显被吸附的原因之一。

$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-16}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2.8×10^{-14}
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	4.0×10^{-26}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	3.0×10^{-17}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1.3×10^{-20}
$\text{Co}(\text{OH})_2$	2.0×10^{-16}
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2.0×10^{-16}
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.7×10^{-6}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6.0×10^{-10}

2.2 表面吸附作用

这种吸附是发生在固相和液相之时, 能吸附别的物质的固体称为吸附剂, 被吸附的物质称为吸附质。

吸附剂对吸附质的吸附, 可以分为物理吸附与化学吸附, 它们的作用力不同。在物理吸附时, 吸附质靠范德华力吸附在固体表面上。由于范德华力比较弱, 因此, 吸附质的结构变化不大。化学吸附类似于化学反应, 吸附后吸附质与吸附剂之间形成吸附化学键。在多相吸附过程中, 化学吸附是个主要作用。

物理吸附和化学吸附可以相互转化。实际上, 由于吸附的特殊性, 有些情况难以截然地区分是物理吸附还是化学吸附, 因为分子在物理吸附之后, 也能起到拉长某些化学键的作用。我们常用吸附热和吸附的选择性来判断物理吸附和化学吸附。物理吸附的吸附热低, 一般在几百焦/克分子, 最多不超过几千焦/克分子。化学吸附的吸附热高, 一般在几十千焦/克分子。吸附热的测定比较困难。更简单、粗略的判断方法是用吸附的选择性, 物理吸附无选择性, 化学吸附有选择性。

根据麦饭石的吸附有选择性, 可以认为它是以化学吸附为主。当吸附质本身为离子时, 它与固体表面的离子形成的吸附键中含有一定的离子键成分, 这种吸附键的强弱与离子构型有关系。18 电子或 $18 + 2$ 电子结构的离子产生的附加极化比 8 电子结构的离子强, 因此, 形成的吸附键更强些。这是从表面吸附作用机理来解释麦饭石产生选择吸附的原因。

2.3 胶体吸附

在分散体系中, 按照分散质点的大小, 胶体溶液位于悬浮物和分子溶液之间, 质

点的大小从1到100nm, 可以认为在胶体状态的范围内, 胶体颗粒由于吸附离子或本身电离而成为带电体。相同的胶体带有相同电荷, 这是胶体稳定基本因素。

硅酸盐通常几乎不溶于水, 但是当硅酸盐遇到其他酸时, 例如碳酸, 能够形成硅酸, 硅酸不溶于水, 可是它很容易形成胶体, 它是一种负溶胶, 通常硅酸只有一小部分呈凝胶状沉淀。从正负离子相吸引的观点, 负溶胶对极化作用强, 变形性大的18或18+2构型的离子吸附作用也强, 这是理所当然的。

2.4 吸附强度

实验4说明了麦饭石的吸附强度与风化作用, 没有密切的关系。即处于地表, 遭受强风化的麦饭石, 由于受到地表水的淋滤作用, 它所生成的胶体溶液也随之而流失, 因而降低了胶体吸附作用。

实验3从比较新鲜的麦饭石样品中, 挑选出的单矿物, 用来做实验, 测得吸附率是按黑云母→基质→中长石→更长石的顺序而降低。通过镜下观察, 可以看到黑云母和更长石, 在岩浆活动的过程中, 经受过比较强的蚀变作用, 而更长

石则形成于岩浆活动的晚期, 因此比较新鲜, 没有明显的蚀变现象, 这是由于它的结晶期比较晚的缘故, 这可以说明矿物经过蚀变后, 它的内部结构发生了变化, 有利于阳离子的交换, 从而提高了它的吸附率。

3 结 论

1. 麦饭石能改变溶液的pH。
2. 麦饭石对金属离子具有选择性的吸附, 对18或18+2构型的离子, 具有强烈的吸附或净化作用, 而对8电子构型的吸附作用较弱或不吸附。
3. 麦饭石的净化作用是通过表面吸附, 胶体吸附和氢氧化物沉淀, 三种作用的综合结果。
4. 麦饭石具有一定的吸附容量。
5. 麦饭石吸附机理的研究对于麦饭石的开发和应用具有重要的指导意义。

参 考 文 献

1. 吉林大学化学系, 催化作用基础, 北京: 科学出版社, 1980
2. 刘英俊等, 元素地球化学, 北京: 科学出版社, 1984

STUDY ON THE PURIFICATION FUNCTION OF MEDICAL STONE

Wang Bihua Ma Kailin Wang Pujun Wang Huifen

Abstract

Medical stone is one of the natural stones used as drugs in ancient times. Recently it has been widely used in purifying waters, making artificial mineral water or drinking, and feeding live stock. The authors after doing a series of experiments recognized that the medical stone possesses two main qualities;

absorbing and dissolving. The process of water purification involves surface absorbing, colloid absorbing and precipitating of the impurities from water. The ability of purification of medical stone is influenced by its grain size and degree of alternation.

Medical stone absorbs metal ions selectively and changes the pH of solutions.

Key words absorbing volume, selectively absorb, medical stone