缓蚀剂钼酸盐插层水滑石对 Cl^- 吸附行为的研究

于湘，牛显春，俞志东
（广东石油化工学院 化工与环境学院，茂名 525000）

[摘 要] 以缓蚀剂钼酸盐插层水滑石（HT-MoO_4^{2-}）为吸附剂，对 NaCl 溶液中的 Cl^- 进行吸附，探讨了吸附时间、温度和 Cl^- 初始浓度等因素对吸附的影响。测定了 HT-MoO_4^{2-} 吸附 Cl^- 前后的元素组成变化，测定了吸附等温线和吸附动力学曲线。结果表明，该吸附反应为介孔单分子层与多分子层吸附相结合，在 70 h 内达到吸附平衡，吸附量随 Cl^- 初始浓度、温度的增加而增大，吸附过程遵循 Lagergren 二级反应动力学过程，相关系数 R^2 为 0.9981。

[关键词] 钼酸盐插层水滑石；Cl^-；缓蚀剂；吸附动力学
[中图分类号]TG174.42 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)06-0026-04

Study on Adsorption of Chloride Ion on Molybdate Intercalated Hydrotalcite

YU Xiang, *NIU Xian-chun*, *YU Zhi-dong*
(College of Chemical and Environmental Engineering,
Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

[**Abstract**] Corrosion inhibitor molybdate intercalated hydrotalcite as absorbent were used to adsorb Cl^- from NaCl solution. The effects of the adsorption time, adsorption temperature and initial concentration of the adsorbate (Cl^-) were investigated. The element change of HT-MoO_4^{2-} powers was admeasured before and after adsorption Cl^-, and adsorption isotherm and adsorption kinetic curve were determined. The experimental results showed that the adsorption reaction mainly proceeded in the form of Mesoporous monolayer combined with multilayer adsorption. The adsorption reached balance within 70h. The adsorption capacity was enhanced with the increase of initial chloride concentrations and temperature. The adsorption kinetics was followed Lagergren pseudo-second-order kinetic model with correlation coefficients of 0.9981.

[**Key words**] molybdate intercalated hydrotalcite; chloride ion; corrosion inhibitor; adsorption kinetics

Cl^- 腐蚀在金属腐蚀中很常见，特别是沿海海洋气候条件下，Cl^- 的影响尤为严重。Cl^- 对金属材料的腐蚀主要是破坏钝化金属的钝化膜，使材料发生点蚀，可添加缓蚀剂抑制金属腐蚀，修复点蚀坑，目前相关的研究工作已取得了显著成效[1—3]。近年来，国内外学者利用纳米水滑石的离子交换吸附特性，将其用于铝合金、镁合金的防腐，通过吸附 Cl^-，释放缓蚀剂，削弱 Cl^- 对金属界面的腐蚀，同时释放的缓蚀剂修复点蚀坑[4—6]。本研究在前期合成缓蚀剂插层水滑石，并成功用于镁合金防腐的基础上[6—7]，对其吸附 Cl^- 的动力学进行深入研究。

1 实验

1.1 材料

钼酸盐插层 Zn/Al 水滑石样品（HT-MoO_4^{2-}）采用一步共沉淀法自制[7]。所用钼酸钠（天津市化学试剂三厂）、硝酸锌、氯化钠、氢氧化钠、硝酸铝、硫氰酸汞（天津市化学试剂三厂）等试剂皆为分析纯，实验用水为除 CO_2 的去离子水。

1.2 方案

分别配制 1，0.5，0.1，0.01，0.001 mol/L 的 NaCl 盐溶液，根据 GB 13580.9—92[8]，采用 UV-1601 型（日本岛津）紫外可见光分光光度计在 460 nm 处测定氯化物吸光度，氯化物校准曲线 $y=0.000\ 175x+0.0142$，$R^2=0.9987$（图略）。

于若干 150 mL 锥形瓶中依次加入自制 30%（质量分数）水滑石悬浮液和上述 NaCl 盐溶液 50 mL，在水浴恒温 35 ℃或 50 ℃的条件下，以 200 r/min 连续振荡，经 5，10，24，50，70，100 h 取样，离心过滤、定容后，测定相应的氯元素吸光度。滤渣反复洗涤、烘干，与未

[收稿日期]2012-09-04；[修回日期]2012-11-06
[基金项目]广东省科技计划项目(2012B010500028)；广东石油化工学院自然科学基金(510009)
[作者简介]于湘(1974—)，女，吉林扶余人，博士，讲师，主要研究方向为功能材料制备、金属腐蚀与防护。

吸附的水滑石样品均进行 EDS 能谱扫描和 N_2 吸附-脱附测试,以作对比。

1.3　计算方法

通过氯的质量浓度(记为 ρ, mg/L)可计算去除率 E 和吸附容量 Q。ρ,E,Q 的计算方法见式(1)—(3):

$$\rho=\frac{m-m_0}{V}\times\varepsilon \tag{1}$$

$$E=\frac{\rho_0-\rho_p}{\rho_0}\times100\% \tag{2}$$

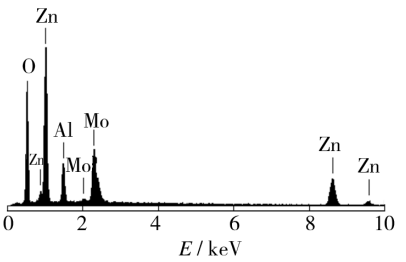
$$Q=\frac{(\rho_0-\rho_p)V}{m_{吸}} \tag{3}$$

式中:m_0 为空白样的氯化物含量(μg);m 为氯试样的氯化物含量(μg);ε 为氯试样的稀释倍数;V 为取样体积(mL);$m_{吸}$ 为吸附剂质量(g)。

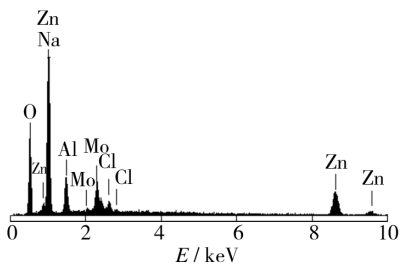
2　结果与讨论

2.1　EDS 图谱分析

采用 JSM-6480A 型(日本 JEOL 公司)SEM-EDS 联用仪测定了 HT-MoO_4^{2-}吸附 Cl^-前后的元素组成,见图 1。对比图 1a 和 b 可以看出,吸附后的样品中含有 Cl 元素,这是由于水滑石层间阴离子 MoO_4^{2-}与溶液中的 Cl^-发生交换-吸附。吸附后样品的 EDS 图谱中,Na 元素与 Zn 元素的能量峰重合,不能准确定量。



a 吸附前



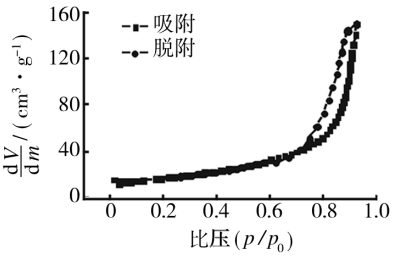
b 吸附后

图 1　HT-MoO_4^{2-}样品 EDS 图谱

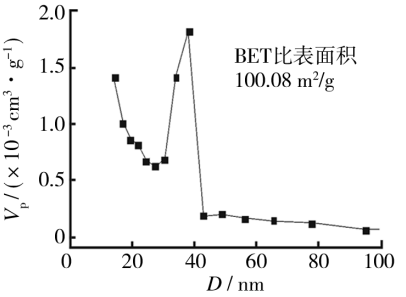
Fig. 1 EDS spectra of HT-MoO_4^{2-} powers

2.2　N_2 吸附-脱附等温线分析

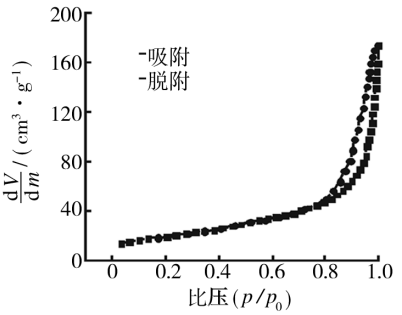
图 2 是 HT-MoO_4^{2-}在 NaCl 溶液中吸附前后的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。根据 IUPAC 的分类,其吸附曲线属于典型的Ⅲ型[9]:在低压下,首先形成单分子层吸附;随着压力增大,产生多分子层吸附;当压力很高时,吸附量急剧上升。根据 De Boer 的五类滞后环形状,合成的 HT-MoO_4^{2-}吸附前后均为 A 类,孔的形状为圆筒形、正方体形、棱柱形等多种形状。吸附前后的样品均在比压 0.80 ~ 0.99 出现了明显的滞后环,这说明吸附材料为表面孔隙丰富的介孔材料,且介孔孔径越大,滞后环出现的比压越高[10—11]。如图 2c 所示,吸附后样品的吸附和脱附曲线分离出现在比压 0.99处,比吸附前样品(0.94)更高。原因是层间阴离



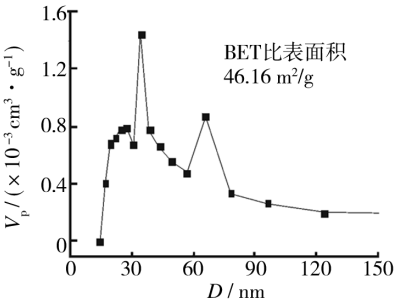
a 吸附前等温线



b 吸附前孔径分布



c 吸附后等温线



d 吸附后孔径分布

图 2　HT-MoO_4^{2-}样品 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size curve of HT-MoO_4^{2-} powers

子和水分子填充使水滑石的孔容变大,说明水滑石对腐蚀性电解液的吸附是有效的。对比吸附前后水滑石的最可几孔径和比表面积,除 38 nm 处外,在 65 nm 处也有最可几孔径分布,BET 比表面积则从 100.08 m^2/g 下降到 46.16 m^2/g。比表面积减小的原因是:吸附后,水滑石层间阴离子既有 MoO_4^{2-},也有 Cl^-,且孔道及表面孔隙被 Cl^- 离子占据。此吸附过程中既有离子交换,又有表面吸附。

2.3 吸附 Cl^- 的影响因素

2.3.1 时间与浓度

图 3 为 35 ℃时,水滑石纳米吸附材料对不同浓度 Cl^- 的吸附容量 Q 随时间的变化。由图 3 可以看出,Cl^- 的初始浓度较低(0.001 mol/L 和 0.01 mol/L)时,Q 的变化不明显;当 Cl^- 的初始浓度≥0.1 mol/L 时,Q 起初增加迅速,24 h 后变化缓慢,70 h 基本达到吸附平衡。这是因为:吸附初期,HT-MoO_4^{2-} 具有较大的比表面积和通畅的孔道,容易接受客体阴离子;到了吸附后期,水滑石的孔通道逐渐被吸附的 Cl^- 填充,层间 MoO_4^{2-} 向外扩散变得不再容易,此后的吸附过程主要是水滑石的外表面吸附,因此吸附容量变化缓慢。

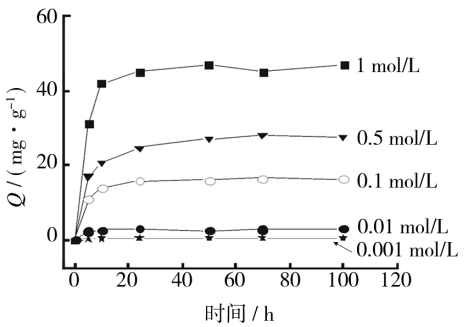


图 3 对不同浓度 Cl^- 的吸附容量随时间的变化趋势

Fig. 3 Change trend of adsorbed amount as time increases for various chloride concentrations

图 4 为 35 ℃时,时间对 HT-MoO_4^{2-} 吸附 Cl^- 的影响。从图 4 可知:Cl^- 初始浓度为 1 mol/L 时,Q_{max} 接近

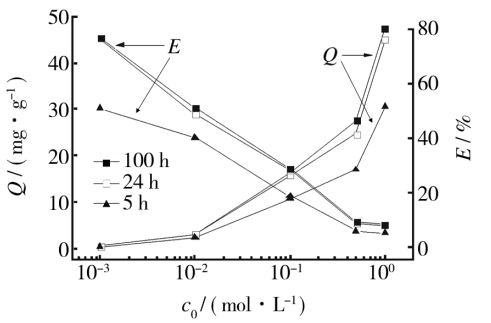


图 4 吸附时间对吸附容量和去除率的影响

Fig. 4 Effects of adsorption time on adsorbed amount and removal rate

50 mg/g,E_{max} 约为 8%;Cl^- 的初始浓度较小时,E_{max} 接近 80%,说明 HT-MoO_4^{2-} 对低浓度的 Cl^- 有良好的去除效果。观察曲线的变化趋势,随着 Cl^- 初始浓度的增加,Q 增大,E 减小;此外,在 24 ~ 100 h 内,Q 和 E 的数值皆变化极小,表明 24 h 内,HT-MoO_4^{2-} 完成了对绝大部分 Cl^- 的吸附。

2.3.2 温度

图 5 为温度对 HT-MoO_4^{2-} 吸附 Cl^- 的影响。从图 5 可以看出:Cl^- 浓度较高(1 mol/L)时,HT-MoO_4^{2-} 在 50 ℃的最大吸附量 Q_{max} 达到 51.2 mg/g,高于 35 ℃时的 Q_{max},而两种温度下的去除率 E 差别不大;Cl^- 浓度较小(0.01 mol/L 和 0.1 mol/L)时,50 ℃的 Q 值和 E 值较 35 ℃的均明显增大。

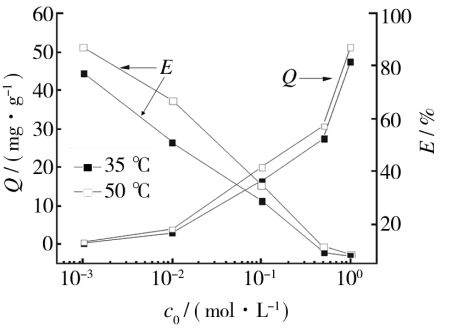


图 5 温度对吸附容量和去除率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorbed amount and removal rate

温度升高,分子热运动增强,水滑石主体层板对层间阴离子的束缚力减弱,MoO_4^{2-} 与 Cl^- 的离子交换更容易进行。当 Cl^- 的初始浓度增大到一定数值时,HT-MoO_4^{2-} 周围完全被 Cl^- 包围,层间 MoO_4^{2-} 向外扩散变得不容易,水滑石表面吸附也达到饱和,离子交换吸附变得缓慢,故温度升高对吸附高浓度 Cl^- 的 Q 和 E 的提高贡献不明显。

3 吸附动力学研究

采用 Lagergren 一级和二级吸附速率方程对吸附过程进行线性拟合[12],以描述水滑石对 Cl^- 的吸附行为。一级速率方程为:

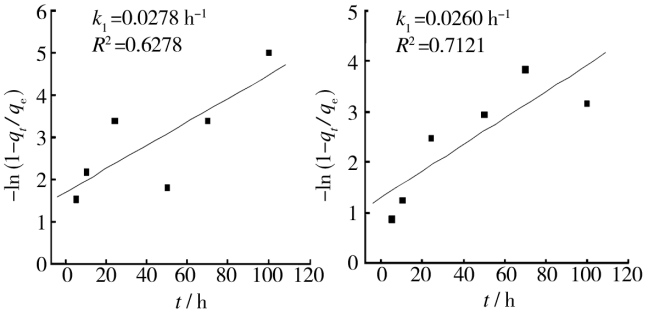
$$-\ln\left(1-\frac{q_t}{q_e}\right)=k_1 t \tag{4}$$

二级速率方程为:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 q_e^2}+\frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中:q_t 为 t 时刻的被吸附容量,mg/g;q_e 为平衡吸附量,mg/g;k_1 为吸附速率常数,h^{-1};k_2 为吸附动力学常数,g/(mg · h)。

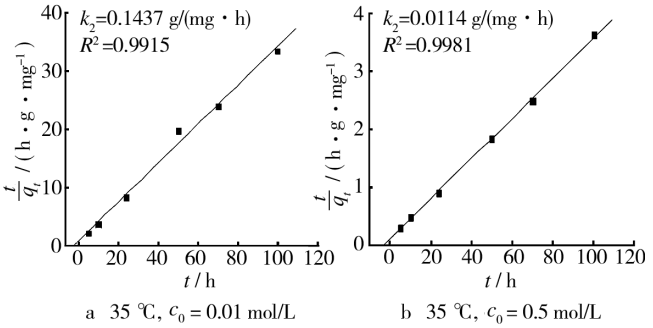
根据方程(4),用$-\ln(1-q_t/q_e)$对 t 作图,直线的斜率即为速率常数 k_1。由图 6 及拟合的一级动力学线性相关系数 R^2 可知,线性相关性并不好,因此该反应不符合一级反应模型。根据方程(5),用 t/q_t 对 t 作图。如图 7 所示,Lagergren 二级反应模型拟合较好,这说明用 Lagergren 二级动力学方程描述水滑石对 Cl^- 的吸附行为更贴切,即吸附速率不仅与吸附时间有关,还受材料表面吸附量的影响。吸附动力学常数随 Cl^- 初始浓度的升高而降低,相关系数 R^2 均达到 0.99。此外,二级吸附速率方程在作图时无需用到平衡吸附量,它的线性方程即可计算平衡吸附量。



a 35 ℃, c_0 = 0.01 mol/L　　b 35 ℃, c_0 = 0.5 mol/L

图 6　水滑石吸附 Cl^- 的一级动力学线性拟合

Fig. 6 First-order kinetic model for Cl^- adsorption by hydrotalcite



a 35 ℃, c_0 = 0.01 mol/L　　b 35 ℃, c_0 = 0.5 mol/L

图 7　水滑石吸附 Cl^- 的二级动力学线性拟合

Fig. 7 Second-order kinetic model for Cl^- adsorption by hydrotalcite

4　结论

1) 缓蚀剂插层水滑石对 Cl^- 的吸附曲线属于Ⅲ型,滞后环属于 A 型,是典型的单分子层与多分子层吸附。吸附后,比表面积下降,最可几孔径分布在 38 nm 和 65 nm 两处。

2) 缓蚀剂插层水滑石对 Cl^- 的吸附动力学较好地符合 Lagergren 二级动力学模型。开始时的吸附较快,70 h达到吸附平衡。去除率随 Cl^- 浓度的增加而降低,随温度升高而增大;吸附量随温度升高及 Cl^- 浓度的增加而增大。

[参 考 文 献]

[1] 李凌杰,姚志明,雷惊雷,等. 十二烷基苯磺酸钠在 AZ31 镁合金表面的吸附及其缓蚀作用[J]. 物理化学学报,2009,25(7):1332—1336.

[2] 郭睿,吴从华,左笑,等. 氯离子与咪唑啉复配缓蚀剂的合成与应用[J]. 表面技术,2006,35(3):64—66.

[3] 田春雷,李文钊,高俊国. 装备防护中的纳米材料[J]. 包装工程,2007,28(9):203—205.

[4] TEDIM J,POZNYAK S K,KUZNETSOVA A,et al. Enhancement of Active Corrosion Protection Via Combination of Inhibitor-loaded Nanocontainers [J]. ACS Applied Materials Interfaces,2010,2(5):1528—1535.

[5] LIN J K,HSIA C L,UAN J Y. Characterization of Mg, Al-hydrotalcite Conversion Film on Mg Alloy and Cl^- and CO_3^{2-} Anion-exchangeability of the Film in a Corrosive Environment [J]. Scripta Materialia,2007,56(11):927—930.

[6] LI D D,WANG F Y,YU Xiang,et al. Anticorrosion Organic Coating with Layered Double Hydroxide Loaded with Corrosion Inhibitor of Tungstate[J]. Prog Org Coat,2011,71(3):302—309.

[7] YU X,WANG J,ZHANG M L,et al. One-step Synthesis of Lamellar Molybdate Pillared Hydrotalcite and Its Application for AZ31 Mg Alloy Protection Original Research Article[J]. Solid State Sciences,2009,11(2):376—381.

[8] GB 13580.9—92. 大气降水中氯化物的测定 硫氰酸汞高铁光度法[S].

[9] 张小平. 胶体、界面与吸附教程[M]. 广州:华南理工大学出版社,2008:127—134.

[10] SHIBATA H,MUKAI T,AKITA T,et al. Preparation of Mesoporous Titania Particles with Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation [J]. Chemistry Letters, 2005, 34(12):1696—1697.

[11] DAS J,DAS D,PARIDA K M. Preparation and Characterization of Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds Containing Cerium[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2006,301(2):569—574.

[12] 徐慧,仵彦卿,刘预. 新型壳聚糖用于地下水中 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 装备环境工程,2010,7(5):42—45.