

732型改性树脂脱氟剂的制备与脱氟研究*

董岁明^{1,2}, 李佩成¹, 周孝德²

(1 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2 西安理工大学 博士后工作站, 陕西 西安 710048)

[摘要] 研究了732型改性树脂脱氟剂的制备方法和离子交换方式、酸洗、铁交换量, 以及再生和其他共存离子等对脱氟剂饱和和吸附量的影响, 同时探讨了732型改性树脂脱氟剂可能的脱氟机理。结果表明, 采用酸洗和动态交换方式可显著提高该脱氟剂的脱氟效果; 共存离子和再生对该脱氟剂的脱氟效果无明显影响, 树脂的最佳载铁量为69.39 mg/g, 最大饱和吸附量为12.36 mg/g。研究还揭示了该脱氟剂的脱氟机理及其具有操作简单、易再生、能重复使用和不产生二次污染的特点。

[关键词] 732型阳离子改性树脂; 脱氟剂; 脱氟效果; 脱氟机理

[中图分类号] O647.31⁺6.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)01-0129-04

氟是一种微量元素, 广泛存在于自然界中。在水循环系统中, 氟盐的溶解是形成高氟水体的主要原因; 工业氟污染, 如冶金、陶瓷、燃煤等大量排放氟化物, 是形成高氟水体的另一个间接原因。长期饮用高氟水会导致氟中毒, 引发诸如氟斑牙、氟骨症等一系列疾病^[1-3]。我国饮用水标准规定饮用水中氟含量应低于1.0 mg/L, 超过此标准时要进行除氟处理。我国是一个氟危害较为严重的国家, 氟病区人口约为2亿左右, 饮水型地方性氟中毒是其主要的表现形式, 因此饮用水中氟的去除就显得尤为重要。对含氟水的处理已有很多研究^[4-6], 去除含氟水中氟的吸附剂主要有改性天然吸附剂(如沸石、蒙脱石、伊利石及硅酸盐矿物等)和人工合成的吸附剂(如活性氧化铝、氧化锆树脂、载钪螯合树脂等)。张昱等^[7]和刘瑞霞等^[8]的研究结果表明, 稀土金属离子、铁离子和铝离子, 对氟具有很高的亲和性, 同时具有较宽的pH稳定性。利用离子交换固定稀土金属离子作为吸附中心, 通过配体交换途径, 可达到对氟高选择性、高吸附量的吸附去除效果。但由于成本、稳定载体及制备工艺等方面的原因, 限制了其广泛应用。

本试验用732型阳离子交换树脂负载三氯化铁, 制得了一种新型树脂脱氟剂, 并进行了水中除氟的研究, 证明此种脱氟剂脱氟效果好, 再生工艺简单, 制作容易, 有较高的应用价值。现将研究结果进行报道如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PXS-215型离子活度计及PF-1型氟离子选择性电极; 可调型温控磁力搅拌器; PHS-3C型精密酸度计; 732型阳离子交换树脂(福州化工厂); 氯化钠、三氯化铁及其他相关试剂均为分析纯。

1.2 脱氟剂的制备

参照文献^[9-10], 脱氟剂的制备采用离子交换法。为了选择合适的制备条件和获取吸附效果最佳的脱氟剂, 本试验采用了4种不同的脱氟剂制备方法, 各方法具体过程如下:

(1) 称取10 g 732型干燥树脂, 用去离子水反洗, 用0.01 mol/L FeCl₃溶液浸泡反洗后的树脂, 静态交换4 h, 滤去FeCl₃浸泡液, 用去离子水洗涤负载树脂, 至洗液中无铁离子, 干燥得除氟剂A。

(2) 取同样的树脂反洗, 用0.01 mol/L HCl在搅拌条件下浸泡反洗后的树脂, 使树脂交换成H型, 用去离子水洗至中性, 再与FeCl₃溶液静态交换, 然后洗去FeCl₃浮液, 干燥得脱氟剂B。(3) 将反洗后的树脂装入柱高50 cm、柱径1.5 cm的玻璃交换柱中, 然后用0.01 mol/L FeCl₃溶液以10 mL/min的流速进行动态交换, 将动态交换后的树脂水洗、干燥, 得脱氟剂C。(4) 将反洗后的树脂装入玻璃交换柱中, 用0.01 mol/L HCl与树脂进行动态交换, 控

* [收稿日期] 2005-05-19

[基金项目] 国家“十五”科技攻关项目(2002BA901A43)

[作者简介] 董岁明(1963-), 男, 陕西扶风人, 副教授, 博士, 主要从事环境及污染物化学研究。

制 HCl 的流速为 5 mL/min。酸洗后的树脂用去离子水洗涤至溶液呈中性,再将树脂与 FeCl₃ 溶液进行动态交换,然后水洗、干燥,得脱氟剂 D。

1.3 测定方法和脱氟试验

溶液中氟离子的含量采用氟离子选择电极标准曲线法测定^[5],该方法可测定的氟离子浓度范围为 0.019~190 mg/L。试验所用的含氟水由 NaF 精确配制,溶液 pH 值在 7 左右。在静态条件下,测定 A, B, C, D 4 种脱氟剂对氟的饱和吸附量和饱和吸附时间,每个样品重复 2 次,并根据试验结果确定脱氟剂制备的最佳条件和酸洗、树脂载铁量等对脱氟剂脱氟效果的影响。

表 1 不同脱氟剂的饱和吸附结果

Table 1 Saturation absorption capacity of different defluoridation materials

脱氟剂 Defluoridation material	饱和吸附量/ (mg · g ⁻¹) Saturation absorbent quantity	饱和吸附时间/h Saturation absorbent time	脱氟剂 Defluoridation material	饱和吸附量/ (mg · g ⁻¹) Saturation absorbent quantity	饱和吸附时间/h Saturation absorbent time
A ₁	10.6	4	C ₁	11.82	2.8
A ₂	11.18	3.6	C ₂	11.90	2.8
B ₁	11.26	3.4	D ₁	12.23	2.5
B ₂	11.63	3	D ₂	12.15	2.5

注:脱氟剂的下标表示每个样品作了 2 次重复。

Note: Defluoridation material underhorn 1, 2 shows each sample was experimented twice

2.2 酸洗对负载树脂吸附量的影响

由表 1 还可看出,经过酸洗的 B、D 脱氟剂分别较用同样交换方式制得的未酸洗的 A、C 脱氟剂的吸附量高。此结果说明,在交换前对树脂进行酸洗处理,有利于负载树脂吸附性能的提高。这可能是因为,在包装、储运以及洗涤过程中,给树脂带入了大量的杂质离子,而酸洗有利于除去杂质离子,从而有利于脱氟剂吸附性能的提高。进一步比较 B 和 D 的脱氟效果,作者认为选用 D 作为脱氟剂较好,即脱氟剂制备时要经过酸洗,并采用动态交换法较好。

2.3 载铁量对负载树脂吸附量的影响

准确称取 2 g 负载树脂,放入瓷坩埚中进行灰化,灰化渣用盐酸溶解后再加去离子水稀释,取一定量的稀释液,加入 HAC-NaAC 缓冲液调节 pH 值后,采用 EDTA 容量法测定树脂中的铁含量。

由表 2 可知,铁含量为 69.39 mg/g 时,树脂的吸附量最高,铁含量增加或减少均使树脂的吸附量下降。这可能与树脂中活性吸附中心的增加有关,因为随着树脂中铁含量的增加,单位质量树脂中的活性中心数目增加,活性中心密度增大,有利于对 F⁻ 的吸附。另一方面,随着铁含量的增加,树脂的亲水性逐渐增强,而 F⁻ 离子是亲水性较强的阴离子,这

2 结果与分析

2.1 不同交换方式对负载树脂吸附量的影响

表 1 为 A, B, C, D 4 种脱氟剂在常温下的饱和吸附结果。由表 1 可见,采用动态交换方式制得的脱氟剂 C 和 D,饱和吸附时间较短,具有较强的吸附性能,且重现性好;而 A, B 吸附性能不如 C, D,且重现性较差。这说明动态交换方式有利于负载树脂对氟的吸附。另外,从外观看,交换后树脂由原来的棕黄色变为棕黑色, C、D 色深而匀,而 A、B 色深浅不一,这说明动态交换较静态交换均匀,同时表明交换均匀有利于吸附。

有利于 F⁻ 向树脂内外表面扩散。因为脱氟过程实际上是一个配体交换过程,即 F⁻ 离子与配合在铁活性中心上的 H₂O 分子进行交换而络合除氟,但当铁含量达到一定限度时,铁含量的继续增大虽使活性中心密度增加,但与水配合的活性中心之间的空间位阻也相应增大,最终导致吸附量反而下降,因此需要选择一个合适的载铁量。本试验结果表明,采用载铁量为 69 mg/g 的树脂为脱氟剂脱氟效果最好。

表 2 树脂不同载铁量对饱和吸附量的影响

Table 2 Influence of resin of different Fe³⁺ quantity on saturation adsorption capacity

铁含量/(mg · g ⁻¹) Fe content	饱和吸附量/(mg · g ⁻¹) Saturation absorbent quantity
33.27	11.24
69.39	12.36
96.82	11.65

2.4 负载前后树脂的脱氟量比较

取未负载铁的阳离子交换树脂和载铁量为 69 mg/g 的 732 型树脂各 2 g,分别在静态条件下测定其对氟的饱和吸附量。结果表明,未负载铁的 732 型树脂对 F⁻ 没有吸附性能,而载铁的 732 型树脂则有较大的吸附性能,其饱和吸附量为 12.36 mg/g。这是因为 732 型树脂为阳离子交换树脂,其与 F⁻ 离子不能发生直接作用,而载铁树脂则能利用 Fe³⁺ 与

F⁻ 的络合作用达到脱氟的目的。

2.5 共存离子对脱氟率的影响

在含氟 10~45 mg/L 的溶液中, 参照国家饮用水标准, 加入常见盐类离子, 构成一定浓度范围的常

见阴、阳离子溶液。在固液质量比(脱氟剂与溶液比)为 1:50 的条件下, 测定添加离子盐前后脱氟剂对 F⁻ 的吸附率, 结果见表 3。

表 3 水中常见共存离子对 732 型改性树脂脱氟剂氟吸附率的影响

Table 3 Effect of concomitant ion on the absorption rate of defluoridation of Fe(III)-R

共存离子 Concomitant ion	浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration	无共存离子时的 吸附率/% Blank absorption ratio	有共存离子时的 吸附率/% Equilibrium absorption ratio
Na ⁺	162.0	88.56	85.47
K ⁺	56.27	83.18	84.34
Mg ²⁺	108.0	71.52	70.86
Cl ⁻	250.0	88.56	86.42
NO ₃ ⁻	88.03	86.34	85.33
HCO ₃ ⁻	1.5	79.67	78.25
SO ₄ ²⁻	432.0	85.46	86.59

由表 3 可见, 水中常见的阴离子(Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻)和阳离子(Na⁺, K⁺, Mg²⁺)等, 均对树脂的氟吸附能力无明显干扰, 表明负载铁的改性树脂对氟离子的吸附具有高度选择性及专一性。

2.6 再生脱氟剂的脱氟效果

用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液通过静态或动态柱的方式, 处理已经被 F⁻ 饱和的树脂, 将用 HCl 处理过的树脂洗涤至中性, 再用 FeCl₃ 溶液进行静态和

动态交换, 最后洗涤、干燥即可获得再生的脱氟剂。用再生后的脱氟剂再进行脱氟试验, 结果见表 4。由表 4 可知, 载铁脱氟剂的脱氟性能相当稳定。比较使用前后的脱氟剂, 外观无大的差异, 基本无破损, 说明该脱氟剂具有足够的吸附稳定性和机械强度, 而且在再生处理液中未检测到铁离子, 说明铁的负载效果较好。

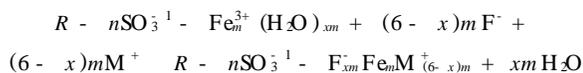
表 4 再生脱氟剂的脱氟效果

Table 4 Defluoridation results of regeneration defluoridation material

再生次数 Regeneration time	饱和吸附量/(mg·g ⁻¹) Saturation adsorbent quantity	再生次数 Regeneration time	饱和吸附量/(mg·g ⁻¹) Saturation adsorbent quantity
1	12.18	4	12.17
2	12.12	5	12.15
3	12.16	6	12.14

2.7 脱氟机理探讨

732 型树脂是一种强的阳离子交换树脂, 在 Fe³⁺ 溶液中, 树脂磺酸基上的 Na⁺ 与溶液中 Fe³⁺ 发生交换而改性成 Fe(III)-R 阳离子交换树脂。Fe(III)-R 阳离子交换树脂的脱氟化学过程可表示为:



由于 F⁻ 和 Fe³⁺ 形成的配合物很稳定, 因而脱氟效果也显得十分稳定。

由于 F⁻ 与 Fe³⁺ 的强配位作用, 不易被其他配体交换洗脱, 因此, 从已交换吸附氟的树脂上解脱 F⁻ 的过程不是吸附的逆过程, 可以用 40 g/kg NaCl 和 10 g/kg EDTA 混合溶液为洗脱剂, 实际上是从沸石骨架上解脱 Fe³⁺, 并同时连带释放出 F⁻, 具体反应式为:



式中, L 为 EDTA。洗脱液中的 Na⁺ 在树脂活性基上 Fe³⁺ 被解脱的同时交换到树脂骨架上, 使树脂的电荷得以平衡, 这样洗脱后的树脂就又恢复到改性前形态, 然后再用 FeCl₃ 溶液进行动态再生, 就可重新用于富氟水体的处理。

3 结 论

(1) 与目前常用的活性氧化铝、沸石、骨碳、磷酸钙及阴离子树脂(饱和吸附量分别为 0.8~2.0, 0~3, 2~3.5, 2~3.5 和 0~0.03 mg/g)等脱氟剂的脱氟效果相比, 732 型改性树脂饱和吸附量可达到 12.36 mg/g。

(2) 载铁离子的交换方式对脱氟剂的吸附性能有较大影响。采用酸洗、动态交换法载铁方式有利于提高吸附剂对氟的吸附性能。

(3) 本试验结果表明,脱氟剂的载铁量并不是愈大愈好,732型改性树脂脱氟剂的载铁量为69.39 mg/g时,脱氟效果最好。

(4) 732型改性树脂脱氟剂对水体中的氟具有高度的选择性,共存离子对脱氟效果无明显影响。

(5) 从本试验结果可知,该脱氟剂的脱氟机理和制备工艺简单,操作方便,脱氟剂具有易再生和不产生二次污染的特点。但对再生洗脱液的回收利用和脱氟剂的实用性研究,还有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 刘昌汉. 地方性氟中毒[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988
- [2] 曹守仁. 地方性氟中毒研究进展与展望[J]. 中国地方病学杂志, 1996, 15(3): 167.
- [3] Chauhan C P S, Bilinski H, Matkovic B. Boron and fluoride hazards in under ground water of semiarid tract of India[J]. Agrochimica, 1988, 32(2/3): 199-204
- [4] 张力平, 魏国. 含氟废水深度处理的研究[J]. 北京林业大学学报, 2003, 25(1): 82-85
- [5] John P B, Marius T. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal[J]. Water Pollut Control Fed, 1987, 59: 191.
- [6] 张千杰. 载铝离子树脂用于天然水降氟实验[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 295-298
- [7] 张昱, 魏国. 钨负载型树脂用于含氟废水深度处理的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 45-48
- [8] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 负载碳纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 34-37.
- [9] 陆九芳, 李总成, 包铁竹. 分离过程化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993: 170
- [10] 离子交换应用技术[M]. 王方, 编译. 北京: 北京科学技术出版社, 1990

Study on preparation and fluoride removing of model 732 version resin absorbent

DONG Suiming^{1,2}, LI Pei-cheng¹, ZHOU Xiao-de²

(1 College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

2 College of Water Resource and Hydropower, Xi'an Science and Technology University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: This paper studies material preparation, ion exchange model, acid wash and Fe exchange quantity effect for defluoridation material saturation absorbent quantity of model 732 changed property resin defluoridation; also concomitant ion influence on defluoridation effect of Fe(III)-R and defluoridation mechanism of defluoridation material is explored. Experiment results show that ion exchange model, acid wash, and Fe exchange quantity have definite influence on defluoridation by means of acid wash and dynamic exchange, which can prominently improve defluoridation effect of defluoridation material; concomitant ion has not evident influence on defluoridation. The study ulteriorly reveals the defluoridation mechanism and shows that the absorbent has the advantage of easy operation, revivification and non-pollution. Version resin optimal Fe exchange capacity is 69.39 mg/g, with saturation absorbent quantity 12.36 mg/g.

Key words: model 732 positive ion version resin; defluoridation material; defluoridation effect; defluoridation mechanism