

阴离子螯合树脂吸附硼的研究

邓绍雄¹ 孙国清²

(¹华中师范大学科技开发总公司 武昌 430070)

(²华东师范大学化学系 上海 200062)

提要 用 Amberlite IRA-743 和国产 564 型树脂来吸附硼,研究了 pH、硼的浓度、温度、杂质离子等因素对吸附的影响。结果表明:两种树脂皆能将硼的浓度降到 1×10^{-6} 以下,但 Amberlite IRA-743 树脂的吸附性能明显地优于国产 564 型树脂。

关键词 海水,硼,树脂

近几十年来,由于顶吹氧气转炉炼钢的蓬勃发展,对镁砂的质量要求越来越高,其中有害杂质 B_2O_3 的含量需降到 0.04~0.02%^[3],为了满足冶金工业的特殊要求,日本已进行无硼海水镁砂的研究^[5]。此外,经电渗析法淡化后的海水尚含有 4.7×10^{-6} 硼,有的地下水含硼量高达几百 mg/L,对人体和某些农作物都是有害的。鉴于此,吸附硼的研究有着重要意义。硼在其水溶液中,主要以 H_3BO_3 分子和硼酸阴离子 $B(OH)_4^-$ 形式存在,且能与金属阳离子形成稳定的络合物。去硼的方法主要有:(1) 吸附法(含过碱法),用固体吸附剂,如 $Mg(OH)_2$, $Zr(OH)_4$ 等吸附硼^[1,2,6];(2) 萃取法,利用多羟基化合物与硼络合,如辛二醇(1,2);(3) 离子交换法,用选择性离子交换树脂如:564 型, DiaionCRB02 等来吸附硼。用过碱法制备高纯镁砂,目前可将 B_2O_3 含量降到 0.02~0.01%^[3];而用树脂法,可制得含 B_2O_3 0.003% 的高纯镁砂^[7]。本文选用国产 564 型和 Amberlite IRA-743 树脂对含硼的水溶液和天然海水作了处理研究。

1 实验部分

1.1 试剂

选择性吸附阴离子螯合树脂 564 型(核工

业部北京五所研制), Amberlite IRA-743, 进口试剂(美国 Rohm & Hass 公司出品)。

含硼溶液用分析纯硼酸配制。0.015% H. P. T. A(1-羟基-4-对甲苯胺基萘醌)显色剂(上海华东师范大学研制)。pH 1~12 缓冲液,分别由 NaAc-HCl; KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 ; NH_4Cl - $NH_3 \cdot H_2O$; Na_2HOP_4 -NaOH 配制。所用试剂皆为分析纯。

1.2 吸附、洗脱实验及硼的分析测定

分别称取 0.1~1.0g 已处理好并脱气的 24~40 目的树脂于锥形瓶中,分别加入含硼量不同的缓冲液(pH 7.8)50ml,恒温振荡 24h,静置,取上层清液,用 H. P. T. A 作显色剂,由 721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)在波长 600nm 处,进行比色测定残留液中硼的浓度,计算树脂的平衡吸附容量。

将上述树脂各 10ml 分装于交换柱中,由微量恒流泵(上海市实验仪器厂)以一定速度输入硼酸溶液;以 60ml/h 的速度输入洗脱剂,分析流出液达不同体积时的硼含量,绘出穿流和洗脱曲线。

收稿日期 1993 年 5 月 20 日

berlite IRA-743树脂对硼的吸附比国产564型树脂容易,且相同条件下的饱和吸附量要高,这说

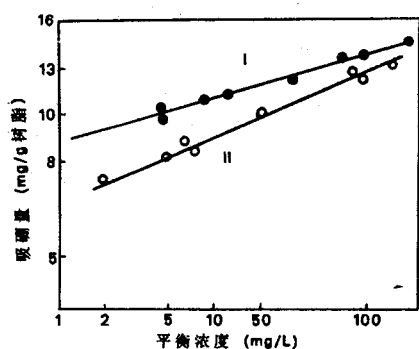


图1 硼在树脂上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms for B on resins at 36°, pH7.8

I: Amberlite IRA-743; II: 564型

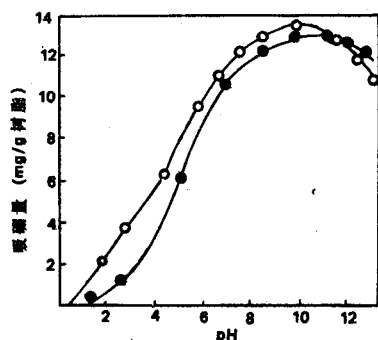


图2 pH对树脂吸硼的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of B on resin in batch tests

○ Amberlite IRA-743; • 564型树脂

2 结果与讨论

2.1 树脂类型及其吸附性能

由静态法测得的树脂平衡吸附量和相应的平衡浓度代入 Freundlich 方程 $Q = KC^{1/n}$, 并以 $\lg Q$ 对 $\lg C$ 作图, 对硼的吸附等温线都得到很好的线性关系(图1), 相应于吸附等温式有关的树脂吸附量与平衡浓度的实验数据列于表1。在实验条件下, 各树脂对硼的吸附等温式中, $1/n$ 在 0.1~0.5 之间, 这说明从吸附反应动力学角度看是容易进行的^[4]。由图1、表1还可看出: Am-

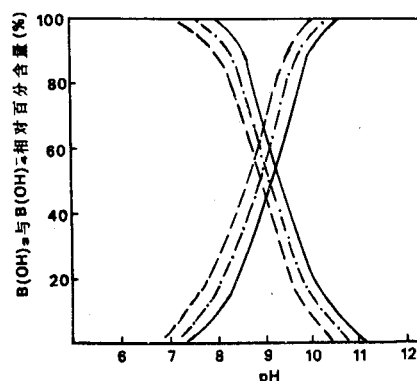


图3 pH对B(OH)₃与B(OH)₄⁻相对百分含量的影响

Fig. 3 Effect of pH on the concentration, % of B(OH)₃ and B(OH)₄⁻

Salt concn. —0; - - -10; - · -40

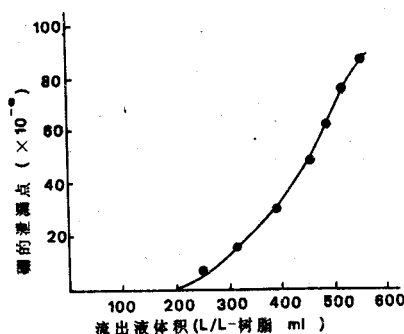


图4 硼酸溶液穿流曲线

Fig. 4 Break-through curve of B loading solution; $100 \times 10^{-6} B$

明前者对硼的吸附性能明显地优于后者。

2.2 介质 pH 对吸附性能的影响

研究了在相同树脂用量和含硼量相同的硼酸溶液中不同酸度下(pH用缓冲液调节), pH与树脂饱和吸附量之间的关系, 如图2所示。结果表明, 树脂对硼的吸附, 受到 pH 强烈的影响。在低 pH 时, 随着 pH 的升高, 吸硼量增大, 到一最佳 pH 值时, 吸硼量达到最大, 此后, 随着 pH 的升高, 树脂吸附量反而下降。在实验条件下,

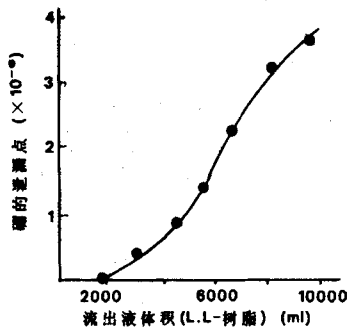


图5 硼酸溶液穿流曲线

Fig. 5 Break-through curve of B loading solution 4.6×10^{-6} B

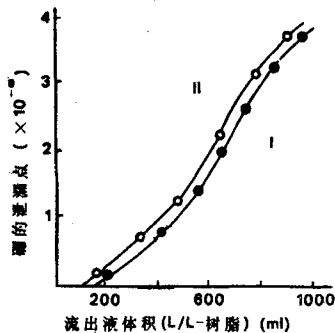


图6 杂质离子对吸硼的影响

Fig. 6 Effects on the adsorption of B on Amberlite IRA-743 resin

I: $H_3BO_3-H_2O$; II: seawater

吸附量最大的 pH 范围大约在 pH 8~10 之间, 最佳 pH 为 9.8 左右, pH 1.5 以下, 树脂几乎不吸硼。树脂吸硼量与 pH 的这种依赖关系, 主要以硼的存在形式和硼与树脂作用的机理有关。硼酸是一元弱酸, 在硼的稀溶液中 (H_3BO_3 浓度 $\leq 0.025 \text{ mol/L}$), 基本上仅以单核物种 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的形式存在, 它们的相对含量与 pH 之间的关系见图 3。由图可看出, 在低 pH 时, 硼酸主要以 $B(OH)_3$ 分子的形式存在, 随着 pH 的升高, $B(OH)_4^-$ 逐渐增多, 而 $B(OH)_3$ 相应减少; 当 pH 接近 10 时, $B(OH)_4^-$ 的相对百分含量已达 80% 以上; 而随着盐度的上升, $B(OH)_4^-$ 浓度略有增加。

当含硼液与吸硼树脂作用时, Kunin^[9]等人

认为: $B(OH)_4^-$ 能与树脂上的官能团形成稳定的络合物。故随着 pH 的增加, $B(OH)_4^-$ 浓度亦增, 树脂的吸附容量增大。对于 $H_3BO_3-H_2O$ 溶液, 当 pH=9.8 时, 吸硼量达到最大值, 这与理论上的推测, 对于阴离子吸附剂, 在 pH=pKa 时, 达到吸附最大的结论^[10]基本一致, 因为硼酸的 pKa 为 9.24。

所用树脂皆为弱碱性阴离子交换剂, 因此它们对 OH^- 离子具有特别强的亲和力——缔合作用; 随着 OH^- 浓度的增大, 缔合增强, 且 OH^- 与 $B(OH)_4^-$ 离子之间的静电排斥亦增强, 从而不利于 $B(OH)_4^-$ 与树脂的络合, 导致吸附量下降。

国产 564 型和 Amberlite IRA-743 树脂, 含有相同的树脂骨架——苯乙烯-二乙烯苯共聚物和功能团——N-甲基葡萄糖胺, 故它们的吸附量与 pH 之间的变化曲线相似。

2.3 浓度对脱硼的影响

从静态等温吸附实验可知, 改变溶液中硼的浓度, 树脂的饱和吸附量变化很小。在动态过程中, 随着硼起始浓度增大, 排放体积 (对同一泄漏点而言) 必将迅速减小。起始浓度分别为含 $B 100 \times 10^{-6}$, 4.6×10^{-6} 的硼酸液 (pH 7.8) 以 180 ml/h 流速经 Amberlite IRA-743 树脂吸附后的穿流曲线如图 4 和 5 所示。

当穿透点选在脱硼率 90% 时, B 含量为 100×10^{-6} 和 4.6×10^{-6} 的硼酸液穿流后排放的体积分别为 390 ml 和 3400 ml; 当选取 1×10^{-6} B 为穿透点时, 流出液体积分别为 230 ml 和 700 ml。可见, 在穿透点 1×10^{-6} B 以下时, 二种起始浓度情况下, 树脂的操作容量非常接近。若要将含硼量较高的溶液中的硼降到 1×10^{-6} 以下, 可采用分级的办法处理。

2.4 杂质离子对脱硼的影响

在实际去硼的体系中, 总是含有一些其他的离子。例如在海水中, 就会有 Na^+ , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等多种离子, 本文对 H_3BO_3 的水溶液和天然海水在含硼浓度相同 (4.6×10^{-6}) 时, 作了对比穿流试验。如图 6 所示。

由图中可看出, 这两条曲线靠得非常近, 说

明其他离子的存在,对脱硼的影响很小。在静态条件下的试验得出了相同的结论。如表2所示。

从表中不难发现:溶液中 Ca^{2+} 离子的存在,有利于树脂与硼的络合, $500 \times 10^{-6} \text{Ca}^{2+}$ 与海水中 Ca^{2+} 浓度 (400×10^{-6}) 接近。显然,溶液中杂

质及其浓度大小制约着溶液的 pH 大小,因为树脂去硼时,溶液必须是澄清的,若有沉淀物产生,将会堵塞树脂,使去硼率降低,甚至终止吸附的发生。

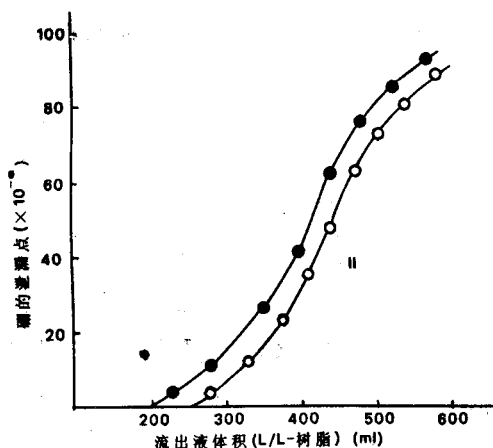


图7 温度对树脂吸硼的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption of B on Amberlite IRA-743 resin
I: 6°C; II: 28°C

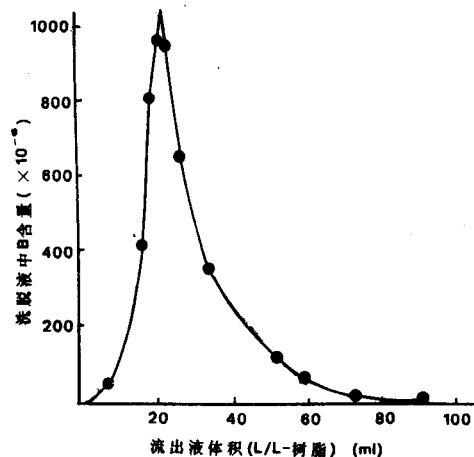


图8 硼的洗脱曲线

Fig. 8 Elution curve of boron

表1 树脂吸附量与平衡浓度的关系

Tab.1 The change of the amount sorbed in resins with equilibrium concentration

树脂用量(mg)	120(100)*	210(287)	405(500)	718(576)
C (mg/L)	4.60(2.50)	8.20(3.16)	51.2(12.5)	160(112.5)
Q (mg/g)	10.43(7.067)	10.76(8.432)	12.84(10.58)	15.22(14.20)
lgC	0.66(0.40)	0.91(0.50)	1.71(1.10)	2.20(2.05)
lgQ	1.02(0.85)	1.03(0.95)	1.11(1.02)	1.18(1.15)

* 括号内为564型树脂。

表2 静态法中各种离子对 Amberlite IRA-743吸硼的影响

Tab. 2 Effect of ions on the adsorption of B on Amberlite IRA-743 resin

溶液	pH	B的起始浓度 ($\times 10^{-6}$)	吸附后B的浓度 ($\times 10^{-6}$)
0.2mol/L Na_2HPO_4	8.7	10.4	0.5
4% NaOH	10.4	0.6	
$500 \times 10^{-6} \text{CaCl}_2$	6.4	10.9	0.0
去离子水	10.7	0.1	

2.5 温度对树脂吸硼的影响

从海水中去硼通常是在几度~几十度的温度范围内进行。本文研究了树脂在28°C和6°C时硼酸溶液流经树脂时的吸附,如图7所示。

结果表明,在实验温度范围内,这两条曲线靠得很近,说明温度对吸附硼影响很小,升高温度,吸附量略有所增。

2.6 吸附在树脂上的硼的洗脱

从硼酸盐阴离子与树脂上相邻羟基之间的

络合反应可知,可用强的无机酸使之再生,转变成相应盐的形式。选用1mol/L 盐酸对吸过硼的 Amberlite IRA-743进行洗脱,结果如图8所示。可见该树脂易洗脱,无拖尾现象。

洗脱后的树脂用去离子水洗涤,再用1mol/L NaOH 再生,最后用水洗至中性。

树脂经循环使用10次后,操作吸附容量几乎保持不变,洗脱率达98.74%。

参考文献

- [1] 宋德政,1987.离子交换与吸附 1:4.
- [2] 孙国清,1986.海洋科学 10(2):24.
- [3] 孙国清、王毓芳,1982.耐火材料 2:21.
- [4] 北川浩、铃木谦一郎(日),鹿政理译,1983.吸附的基础与设计.化学工业出版社.
- [5] 山え老圣、兼安彰,1983.耐火物 35(11):628.
- [6] A. B. Miguel, J. G. Alberto, 1984. *J. Coll. Inter. Sci* 99:32.
- [7] Ube Chemical Industries Co. Ltd, Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 59.190, 217[84,190,217].
- [8] C. W. Hardy, 1979. *Refractories J.*, 2:10.
- [9] R. Kunin, et al., 1964. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 3: 304.
- [10] F. J. Hingston, 1972. *J. Soil. Sci.* 23: 177.

STUDY OF THE SORPTION OF BORON IONS BY ANION EXCHANGERS

Deng Shaoxiong¹ and Sun Guoqing²

(¹Science & Technology Developed Co., Central China Normal University, Wuhan, 430070)

(²Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai, 200062)

Received: May 20, 1993

Key Words: Seawater, Boron removal, Resins

Abstract

A study was made of boron removal by Amberlite IRA-743 and 564 resins, the various factors of effect on the boron adsorption including varying of pH value. Boron initial content the operating temperature and some impurity ions in solution were examined carefully, the result shows that these resins can reduce boron concentration to 1×10^{-6} , but the former is obviously better than the latter.