

# 水合氧化锆吸附硼的研究

张国防<sup>1</sup> 孙国清<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 陕西师范大学化学系 西安 710062)

(<sup>2</sup> 华东师范大学化学系 上海 200062)

**提要** 详细地研究了硼在水合氧化锆吸附剂上的吸附行为。研究表明,水合氧化锆的吸硼速率较快,2h可完全达平衡,且吸附可用 Freundlich 等温吸附线很好地拟合。被吸附的硼易被碱液洗脱,通过水合氧化锆上硼的“吸附-脱附循环”研究,表明该吸附剂的吸附性能好,再生能力强,循环使用寿命长,是一种很有价值的高效脱硼吸附剂。

**关键词** 水合氧化锆, 吸附, 硼

海水镁砂具有纯度高、成份稳定、密度高、易于配料等优点,受到人们的普遍重视<sup>[1]</sup>。国外海水镁砂自 1938 年投入工业化生产<sup>[1]</sup>,发展很快,1979 年海水镁砂的产量约占镁砂总产量的 1/3,达  $2.5 \times 10^6 \text{t}$ <sup>[6]</sup>,即使一些天然镁砂丰富的国家也开展了海水镁砂研究<sup>[6]</sup>。而我国海水镁砂生产尚属空白,近十年来,只进行了实验室试验和中间扩大试验<sup>[2~4]</sup>,急待开发研究。提高海

水镁砂质量的一个关键性问题是降低镁砂中杂质硼的含量<sup>[6]</sup>。所以作者致力于海水镁砂降硼吸附剂的开发研究,详细地研究了硼在我们制备的水合氧化锆吸附剂上的吸附行为,表明该吸附剂吸硼效率高,应用前景喜人。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

1.1.1 水合氧化锆吸附剂 制备方法见文献[6]。

1.1.2 硼酸溶液 按常规方法配制 1mgB/ml 的储备液,逐级稀释至所需浓度。

1.1.3 脱碳海水 按文献[5]方法制备。

## 1.2 方法

### 1.2.1 吸附平衡时间的测定

准确称取 1.500 0g 吸附剂于三颈瓶中,加入 1 375ml 去离子水,将三颈瓶放入超级恒温槽中,同时将 75ml 100 $\mu$ g B/ml 的试验液和 50ml 去离子水的盛器放入恒温槽中,恒温至 25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C。恒温后,调溶液 pH 值至 9.0 $\pm$ 0.1,随后将硼酸溶液加入到处于搅拌状态的三颈瓶中,洗涤硼酸盛器的去离子水也加入到三颈瓶中,加完硼酸液后计时,每隔一定时间取 5ml 悬浮液,过滤,测定滤液中硼浓度<sup>①</sup>,用差减法计算吸附量。

### 1.2.2 吸附等温线

配制一系列 0.100 0g 吸附剂+100ml 不同浓度的硼酸悬浮液,调 pH 值至 9.0 $\pm$ 0.1,25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C 下振荡 3h,测定滤液中硼浓度<sup>②</sup>,计算吸附量。

### 1.2.3 脱附

准确称取已完全达到饱和的吸附剂 1.000 g,装入交换柱中,0.1mol/L NaOH 碱液以 3ml/min 的稳定流速过柱,每隔一定时间取 5ml 流出液,测定硼浓度<sup>[7]</sup>。

### 1.2.4 再生

准确称取 1.000g 吸附剂,用 5 $\mu$ g B/ml 的试验液(pH=9.0 $\pm$ 0.1)以 3ml/min 的稳定流速过柱,达平衡后,测定流出液中硼浓度。用 0.1 mol/L NaOH 碱液再生。再生的吸附剂继续进行“吸附-脱附”实验多次计算每次吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡时间

水合氧化锆吸附量与吸附时间的关系见图 1。由图 1 可见:2h 可完全达平衡。为慎重起见,后面的所有实验时间均取 3h。

1995 年第 2 期

### 2.2 吸附等温线

根据实验结果,做  $\lg A \sim \lg C_{\text{平}}$  图(A 表示吸附量,mg B/g 吸附剂; $C_{\text{平}}$  表示溶液中硼平衡浓度  $\mu$ g B/ml),见图 2。用最小二乘法进行线性回归,得回归方程为: $\lg A = -0.449 + 0.746 \lg C_{\text{平}}$ ,相关系数为 0.987。说明用 Freundlich 吸附等温线可以很好的拟合水合

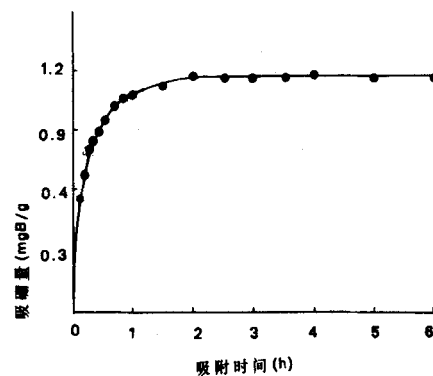


图 1 水合氧化锆吸附量与吸附时间的关系

$C_0 = 5 \mu\text{g B/ml}$ , pH=9.0 $\pm$ 0.1, 温度:25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C

Fig. 1 Graph showing the adsorption rate of boron on hydrous zirconium oxide

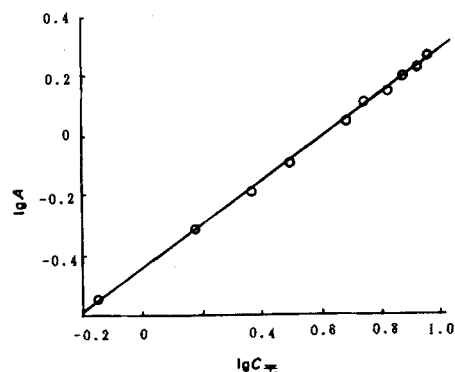


图 2 水合氧化锆上硼的吸附等温线(25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C)

pH=9.0 $\pm$ 0.1, 平衡时间:3h

Fig. 2 Adsorped boric isothermal line of zirconium oxide on boron adsorption behavior.

### 2.3 脱附

图 3 是以 0.1mol/L NaOH 碱液为脱附剂的洗脱曲线。据文献<sup>[7,8]</sup>报道,脱附最好用碱液。

① 张国防,1992。硕士论文。

收稿日期 1994 年 4 月 27 日

Рябицин<sup>[7]</sup>认为:静态条件下,用 5mol/L NaOH 溶液,固液比为 1:3,可完全形成  $ZrO_2$  与  $B_2O_3$  之间的化合物;动态条件下,从  $Zr(OH)_4$  中吸掉硼可用 0.1~1.0mol/L 的 NaOH 碱液<sup>[2]</sup>。由于本研究中吸附所用的硼液浓度 ( $5\mu\text{g B/ml}$ ) 较低,故选择 0.1mol/L NaOH 碱液作为洗脱剂。实验结果表明:洗脱液量达 120ml 时,脱硼率已达 90% 以上,这样的吸附剂再生能力是完全可以接受的。因此,后面的再生实验选择 120ml 洗脱剂为宜。

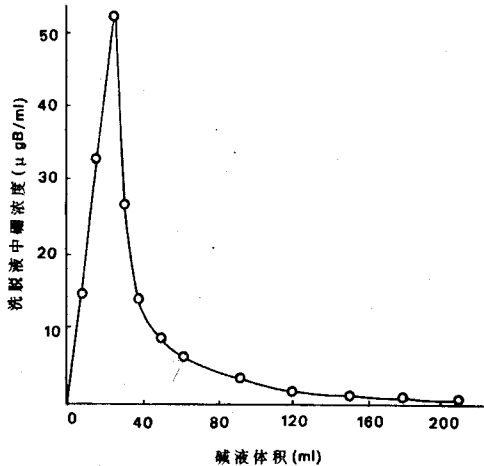


图3 硼脱附的流出曲线  
脱附剂:0.1mol/L NaOH

Fig. 3 Desorption curve of boron

## 2.4 再生

图4是水合氧化锆吸附硼的再生性能试验结果。结果表明:随着吸附-脱附循环次数的增加,起初吸硼量有所增加,其原因可能是用碱液洗脱掉了原先占据吸附剂表面活性点的杂质离子,使得活性点数目比未使用吸附剂表面的活性点数目还要多。随后,随再生次数的增加,吸附量逐渐降低,其原因可能是:

(1) 用碱液没有把硼完全脱附下来,从脱附曲线计算的吸硼量比从吸附曲线计算的吸硼量总有一定程度的减小;

(2) 用去离子水没有把交换柱里的碱液完全洗掉,残留的碱液会降低下一次循环的吸硼量;

(3) 由于试液中存在杂质离子,它们都可

能被吸附剂吸附,而用碱液不能洗脱的阳离子更会逐次累积起来,占据活性中心,减小了吸硼量;

(4) 有少部分的硼以化学吸附的方式与吸附剂结合,无法用碱液洗掉,同样减小了吸硼量。

总之,虽然该吸附剂的吸硼量随循环次数的增加有所减小,但减小的程度比较小,其再生能力仍是比较好的,是一种有价值的高效吸硼吸附剂。

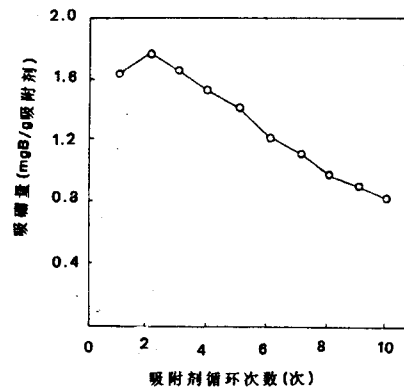


图4 水合氧化锆再生性能(吸附-脱附循环)

Fig. 4 Regeneration ability of hydrous zirconium oxide exam (adsorption-desorption cycle)

## 3 结论

3.1 水合氧化锆吸硼速率较快,2h 可完全达到平衡;

3.2 硼在水合氧化锆上的吸附符合 Freundlich 吸附等温线;

3.3 该吸附剂易于用碱液再生,再生率可达 90% 以上,通过“吸附-脱附循环”试验,表明该吸附剂吸附性能好,再生能力强,循环使用寿命长,是一种有开发潜力的高效脱硼洗附剂,有一定的应用价值。

## 参考文献

- [1] 耐火材料编辑部,1977.耐火技术 3:33.
- [2] 孙国清等,1981.华东师大学报 3:87.

- [3] 孙国清等,1982。耐火材料 2:21。  
[4] 孙国清,1986。海洋科学 10(2):24。  
[5] 张国防,孙国清,1993。海洋科学 5:34。  
[6] C. W. Hardy, 1979. *Refractories J.* 1979. 2: 10。  
[7] А. и. Рябинин, др. 1974. Жгф XLV II 5: 975。  
[8] А. А. посемов юдр, 1980. химия и Технапогия неограницских сорбееТов пермь47.

## A STUDY OF ADSORPTION OF BORON BY ZIRCONIUM HYDROUS OXIDE

Zhang Guofang<sup>1</sup> and Sun Guoqing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>*Department of chemistry, ShanXi Normal University, Xi'an 710062*)

(<sup>2</sup>*Department of chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062*)

Received: 27, Apr. 1994

**Key Words:** Hydrous zirconium oxide adsorbent, Adsorption, Boron

### Abstract

In this paper, behavior of boron adsorption on hydrous zirconium oxide adsorbent is studied in detail. It shows that the adsorption rate of boron on the adsorbent is high and the equilibrium can be reached within two hours. Moreover, boron adsorption follows Freundlich isotherm equation with a good straight line relationship. Adsorbed boron can be easily desorbed by alkali solution. The adsorption-desorption cycle of boron on the adsorbent is further examined, the result shows that the adsorbent has a better adsorption ability, a stronger regeneration ability and a longer cycle-life, therefore the hydrous zirconium oxide possesses a good developing value for the removal of boron from seawater.