负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附性能

刘瑞霞, 汤鸿霄(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 在适宜 pH 值下, 通过氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维与镧离子的螯合作用, 制备了负载镧纤维吸附剂, 探讨了该纤维吸附剂对氟离子的吸附性能. 研究表明, 制备纤维吸附剂的最佳 pH 值为 5.0~ 7.0, 饱和负载镧量(镧/负载纤维)为 126.5 mg/g, 与其它吸附剂相比, 该负载纤维吸附剂对氟离子具有较好的吸附动力学特性和较高的饱和吸附容量. 较低的 pH 值有利于氟离子的吸附, 其吸附行为基本符合 Langmuir 吸附等温式, 属于单分子层化学吸附机制.

关键词: 负载镧纤维吸附剂; 氟离子; 吸附特性
中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0034-04

Adsorptive Properties of Fluoride Ion on Lanthanum-loaded Fibrous Sorbent

Liu Ruixia, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A new type of sorbent, lanthanum(Ⅲ)-loaded fiber, was prepared for the removal of fluoride ion from aqueous solutions. At pH 5.0~ 7.0, the poly(acrylaminophosphonic-dithiocarbamate) chelating fiber was impregnated with La(Ⅲ) ion by chelating process and maximum capacity of 126.5mg/g for La(Ⅲ) ion was obtained. The adsorptive properties of the fibrous sorbent for fluoride ion such as pH effect, dose effect, adsorption isotherm and kinetics were investigated. It was shown that the fibrous sorbent had higher adsorption capacity and good kinetic property for fluoride ion. The lower pH value was available for the sorption of fluoride ion. The adsorption of fluoride ion on the adsorbent exhibited langmuir adsorption behavior.

Keywords: La(Ⅲ)-loaded fibrous sorbent; preparation; fluoride ion; adsorption properties

目前, 国内外除氟方法主要有: 混凝沉淀法、电渗析法、反渗透法、电絮凝法和吸附过滤法. 吸附法由于其处理效果好、工艺流程简单, 适用于小规模的氟处理工艺中, 常见的吸附材料有活性氧化铝、活性炭、硅藻土和球状树脂等[1,2], 但由于其较低的吸氟容量和较慢除氟速度限制了它们的广泛应用.

纤维状吸附剂由于其较大的比表面积和较强的机械强度已被广泛应用于痕量元素的分离富集[3]、有用金属的回收[4]以及水中金属离子的净化处理[5]. 据文献[6,7]报道, 稀土金属氧化物对水中有害阴离子如 F^- 和 AsO_4^{3-} 具有较高的吸附选择性. 将它加载到纤维基体上可望得到集纤维本身特点和稀土元素对氟离子的高吸附容量及高选择性于一体的新型吸附材料.

本文将稀土镧组分加载到氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维基体上, 制备成负载型纤维吸附剂, 并探讨其对氟离子的吸附性能.

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

镧标准溶液: 准确称取纯度为 99.9% La_2O_3(长春应用化学研究所提供)1.0000g 于烧杯中, 加入 10ml 盐酸, 加热完全溶解后, 定容到 1L 容量瓶中, 此溶液含 La_2O_3 1000mg/L.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China), 编号: 29977027
作者简介: 刘瑞霞(1963~), 女, 河北人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境水化学.
收稿日期: 1999-10-08

0.01mol/L 镧储备液由分析纯硝酸镧(北京新华化学试剂厂购买)配制而成, 根据要求稀释成不同浓度.

氟离子标准储备液: 称取 0.2210g 分析纯氟化钠于烧杯中, 加水溶解, 定容到 1L 容量瓶中, 此溶液含氟离子 100mg/L. 试验中根据要求稀释成不同浓度.

其它试剂均为分析纯.

氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维*: 本实验室自己合成. 以聚丙烯腈纤维(商业品)为原料, 在一定条件下经过水合肼交联、二乙烯三胺氨化、亚磷酸膦化及二硫化碳硫化等多步反应聚合而成. 使用前, 将其剪成大约 1mm 小段.

DU-650 紫外可见分光光度计(美国 Beckman 公司制造), UV-120-02 型分光光度计(日本 shimaz), HZQ-C 恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司), pHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂), ORION940 氟离子选择性电极.

1.2　试验方法

(1)负载镧纤维吸附剂的制备　配制浓度为 5mmol/L 的硝酸镧溶液 2L, 用硝酸或氨水调节溶液 pH 值为 5.0~ 5.5, 再称取 10.0g 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维, 将其加入到上述溶液中, 在室温下搅拌 24h, 静置 10min. 取一定体积的上清液, 用偶氮胂Ⅲ光度法[8]测定残余的镧浓度, 从而计算出纤维吸附剂上负载镧的量.

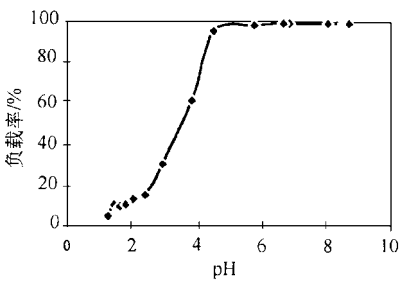
(2)静态吸附平衡实验　称取 0.10~ 0.50g 负载镧纤维吸附剂 3 份, 分别置于 100ml 磨口锥形瓶中, 加入 25ml 不同浓度和不同 pH 值的氟离子试液, 在 25± 1℃ 恒温振荡器中振荡 24h, 测定平衡后溶液 pH 值, 用离子选择性电极测定溶液中残余氟离子浓度[9]. 本实验包括吸附等温线测定、溶液 pH 值及纤维用量对氟离子吸附性能影响.

(3)吸附速度测定　称取 0.30g 负载纤维吸附剂若干份分别置于不同的磨口锥形瓶中, 分别加入 25ml 浓度为 3mg/L 氟离子试液(事先调节溶液 pH 为 3.0~ 3.5), 在 25± 1℃ 恒温振荡器中振荡, 不同时间取样, 测定残余氟离子浓度.

2　结果与讨论

2.1　制备负载纤维吸附剂的 pH 值选择

负载纤维吸附剂是通过负载组分与有毒阴离子的相互作用来达到净化水的目的, 因此, 负载量的大小直接影响有害离子的去除效果. pH 值是影响负载量的主要因素之一. 由图 1 可见, 当溶液平衡 pH 小于 2.0 时, 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维对镧的负载百分率小于 10%, pH 值在 2.0~ 5.0 范围内, 镧负载百分率发生突跃, 之后吸附趋于平衡并达到最大值. pH 值对负载镧的影响主要是通过改变纤维表面结合位的结构、镧离子的存在形态以及镧离子与结合位相互作用来实现的. 由此可见, 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维负载镧的适宜 pH 值为 5~ 8, 但考虑到在较高的 pH 值下, 镧离子易发生水解现象, 所以, 本文选择制备负载镧纤维吸附剂的 pH 值为 5.0~ 7.0.



0.10g 纤维吸附剂, 20ml 试液, 100mg/L La^{3+}, 25± 1℃

图 1　溶液平衡 pH 值对负载镧的影响

通常, 饱和负载量是以在 La(Ⅲ)离子过量条件下、体系达到平衡时, 单位质量的干纤维所吸附 La(Ⅲ)离子的量来表示. 表 1 是在一定 pH 值下, 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维对镧离子的饱和负载量.

2.2　负载纤维吸附剂对氟离子的吸附等温线

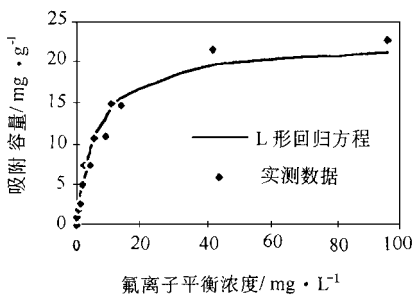
图 2 是在 pH 值 4.0± 0.2 下, 负载纤维吸

* 刘瑞霞. 多配位基离子交换螯合纤维的合成、特征及应用. 博士论文, 中科院生态环境研究中心, 北京, 1998.

表 1 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维对镧离子的饱和负载量(Q)

pH 值	6.45	6.69	6.79
Q/mg·g^{-1}	107.4	132.8	139.3
平均值		126.5	

附剂对氟离子的吸附等温线. 将实验数据按 Langmuir(L 型)吸附等温方程进行回归分析, 得到回归方程为: $Q = 19.46c_e/(5.12 + c_e)$, 其回归系数 $r = 0.9972$. 由分析可知, 在所研究的浓度范围内, 负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附基本符合 Langmuir 单分子层吸附行为, 即随着氟离子平衡浓度的增加, 吸附剂对氟离子的吸附量也增加, 当平衡浓度大于某一值时, 吸附达到平衡并趋于饱和状态. 这种吸附现象与纤维吸附剂上负载镧组分络合水中氟离子的化学反应机制密切相关. 另外, 由 L 型回归方程还可以得到此纤维吸附剂对氟离子的饱和吸附容量为 19.46mg/g, 与负载镧多孔氧化铝吸附剂对氟离子的饱和吸附容量[10](6.32mg/g)相比, 本文制备的负载纤维吸附剂具有较大的饱和吸附容量.



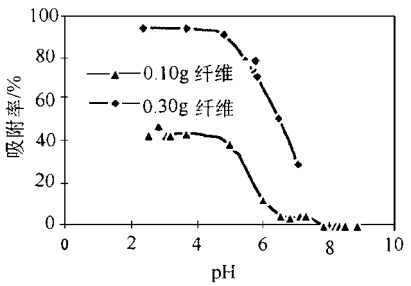
纤维吸附剂 0.30g, 试液体积 25ml, 振荡温度 25±1℃

图 2 负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附等温线

2.3 pH 值及纤维吸附剂用量对氟离子吸附性能影响

由图 3 可见, 负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附能力与 pH 值有密切关系. 当 pH ≥ 5.0 时, 吸附剂对氟离子的吸附百分率显著降低, 这可能是由于在较高的 pH 值下, 溶液中存在的氢氧根离子与氟离子竞争表面吸附位的结果. 较低的 pH 值有利于氟离子的去除, 但是 pH 值过低, 有可能导致负载镧组分从基体上脱落, 因此本文选择除氟的适宜 pH 值范围为 4~5.

图 4 为纤维吸附剂用量对氟离子吸附的影响, 在 2 个 pH 值下, 氟离子吸附率随负载纤维吸附剂用量呈相同的变化趋势, 即随纤维用量的增加氟离子的吸附百分率增加, 当纤维用量大于 0.2g 时, 氟离子吸附达到平衡, 纤维吸附剂对氟离子的去除率由高 pH 6.0~6.3 的 60% 上升到 pH 为 3.5~4.0 的 95%.



氟离子浓度 3mg/L, 试液体积 25ml, 振荡温度 25±1℃

图 3 氟离子的吸附随 pH 值的变化趋势

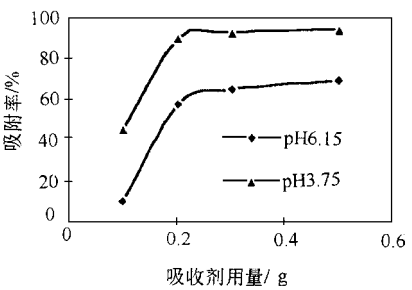


图 4 纤维用量对氟离子吸附影响(条件同图 3)

2.4 负载纤维吸附剂对氟离子的吸附速度

图 5 是负载纤维吸附剂对氟离子吸附百分率及溶液中剩余氟离子浓度随时间的变化曲线, 由图 5 可见, 当处理时间为 5min 时, 氟离子的吸附率可达到 80%, 此时水中氟离子浓度由初始值 3.34mg/L 降到了 0.8mg/L.

表 2 列出了不同吸附剂的除氟效果. 由表 2 可见, 本实验制备的负载型纤维吸附剂在相对较短的接触时间及吸附剂用量较少的情况下, 去除氟离子的效果仍优于其它颗粒状吸附

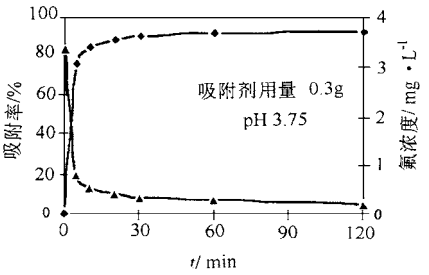


图 5　负载镧纤维吸附剂去除水中氟离子随时间变化曲线

剂, 这种较快的除氟速度主要来自于纤维本身较大的比表面积, 同时纤维本身的分支及线状结构有利于降低固液界面的扩散阻力, 易使氟离子吸附于纤维表面.

3　结论

(1)在 pH 值大于 5.0 时, 氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维与镧有较强的螯合作用, 因此, 制备负载镧纤维吸附剂的适宜 pH 值为 5.0 ~ 7.0, 其饱和负载镧量(镧/负载纤维)为 126.5mg/g.

(2)负载镧纤维吸附剂对氟离子具有较好的吸附特性, 对氟离子的吸附速度及饱和吸附容量优于其它吸附剂, 因此, 负载型纤维吸附剂有可能成为去除水中氟离子的高效过滤材料. 有关负载纤维吸附剂的再生性能还需做进一步探讨.

表 2　不同吸附剂的除氟效果比较

项　目	吸附剂类型			
	硅藻土[11]	活性炭[11]	活性氧化铝[11]	负载镧纤维
吸附剂用量/mg·L⁻¹	20.0	20.0	20.0	10.0
原水浓度/mg·L⁻¹	1.85	1.85	1.85	3.34
处理时间/min	10	10	10	5
去除率/%	49	31	55	80
残余氟离子浓度/mg·L⁻¹	0.94	1.28	0.86	0.80

参考文献:

1　张树春等. 环境污染防治技术. 1992, **5**(1): 15~ 17.

2　曲长菱, 姜兆春等. 饮水除氟剂的试验评估. 环境科学, 1994, **15**(4): 19~ 22.

3　Tianhong Zhang, Xiaoquan Shan et al. Preconcentration of rare elements in seawater with poly (acrylamin ophosphonic-dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal Chem., 1998, **70**: 3964~ 3968.

4　Sakane K, Katoh S et al. Int. Meeting on Recovery of Uranium from Sea Water. Tokyo: 1983. 97~ 103.

5　Liu RX, Tang HX et al. Removal of Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) from waste water by poly(acrylamin ophosphonic)-type chelating fiber. Chemosphere, 1999, **38**(13): 3169~ 3179.

6　Nomura J et al. Removal of fluoride ion from wastewater by a hydrous cerium oxide adsorbent. Am Chem. Soc. Symp. Ser., 1990, **422**: 157.

7　Tokunaga S et al. Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal compounds. Int. J. Environ. Studies, 1995, **48**: 17.

8　北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 164.

9　魏复盛主编. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 296~ 298.

10　Wasay S A, Tokunaga S et al. Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(Ⅲ)-and Y(Ⅲ)-impregnated alumina. Separation Science and Technology, 1996, **31**(10): 1501~ 1514.

11　何绪文等. 矿井水中氟化物及放射性核素去除研究. 环境科学研究, 1997, **10**(6): 45~ 48.