

水合氧化锆吸附硼的 pH 效应与机理

张国防 孙国清

(华东师范大学化学系, 上海 200062)

收稿日期 1992 年 10 月 14 日

关键词 水合氧化锆, 吸附, 硼, pH 效应, 机理

提要 研究了水合氧化锆吸附硼的 pH 效应。研究表明: 体系 pH 值对海水中硼的吸附影响很大; 对纯硼酸液中硼的吸附影响较小。并提出可能的吸附机理: 低 pH 值时, 以物理吸附为主; 高 pH 值时, 以化学吸附为主。

海水镁砂中杂质硼的存在会大大降低其高温性能和抗折强度^[2], 而如何降低硼含量一直是海水镁砂研究中的关键问题之一。使用金属(水合)氧化物吸附除去海水、卤水、地下水等中的硼是广为采用的方法。前人^[5]研究表明: pH=8.2~8.3 时, 一些金属氧化物吸附硼能力按如下顺序排列: $ZrO_2 > La_2O_3 > SiO_2 > TiO_2 > Fe_2O_3, Al_2O_3$ 。虽然氧化锆吸硼效率高, 但人们研究得却较少。因此本文选择水合氧化锆为吸附剂, 研究其吸硼的 pH 效应, 并提出可能的吸附机理, 无疑对海水镁砂研究具有一定的理论意义和实际应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 水合氧化锆吸附剂将 2 500ml 0.5mol/L 的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (工业级) 溶液置于 5 000ml 烧杯中, 在电动搅拌下, 逐滴加入 1mol/L NaOH 溶液至最终 pH=9.0, 继续搅拌 1h, 过滤, 滤饼用去离子水洗涤至无 Cl⁻ 后, 在 105~110℃ 下烘 24h, 粉碎、筛分, 取 150~200 目部分备用。X 射线衍射分析证明为无定形水合氧化锆。

1.1.2 硼酸溶液 用硼酸试剂(G. R)配制成 1mg/ml 的硼酸溶液, 逐级稀释至浓度为 5μg/ml 的硼酸液。

1.1.3 脱碳海水将天然海水酸化(用硫酸、盐酸均可), 不断搅拌, 维持 pH≈4.0, 进行抽吸脱除 CO₂。

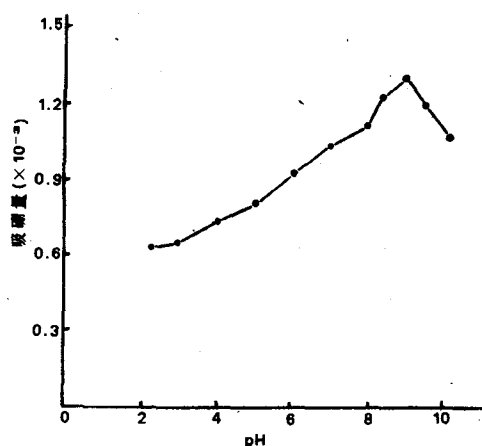


图1 水合氧化锆从纯硼酸液中的吸硼量与 pH 关系
固液比:0.100 0g/100ml;温度:20±0.5℃

Fig. 1 Boron adsorption capacity and pH from boron acid of hydrous zirconium

Solid to Liquid:0.100 0g/100ml. Temperature:20±0.5℃

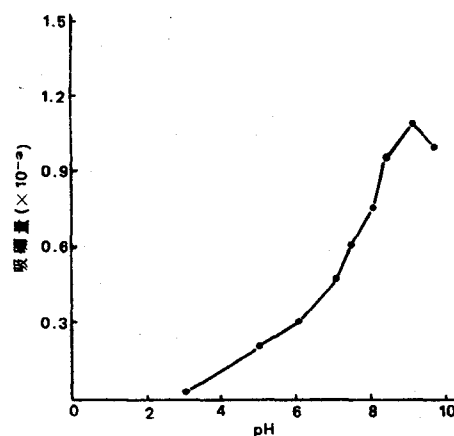


图2 水合氧化锆从脱碳海水中的吸硼量与 pH 关系
固液比:0.100 0g/100ml;温度:20±0.5℃

Fig. 2 Boron adsorption capacity and pH from decarbonate sea water of hydrous zirconium

Solid to liquid:0.100 0g/100ml. Temperature:20±0.5℃

1.2 方法

配制一系列 0.100 0g 吸附剂+100ml 纯硼酸液(浓度为 5μg/ml)或脱碳海水(浓度为 4.21μg/ml)的悬浮液,用 HCl 或 NaOH 调节其 pH 值,分别为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 8.5, 8.8, 9.0, 9.2, 9.6, 悬浮液于 20±0.5℃ 下恒温搅拌 3h(吸附速度实验证明 2h 可完全达平衡)过滤,以 HPTA(1-羟基-4-[对甲基氨基]-蒽醌为显色剂,于 600nm 波长处用分光光度法测定滤液中硼含量,用差减法计算吸硼量。

2 结果与讨论

2.1 水合氧化锆吸附硼的 pH 效应

水合氧化锆从纯硼酸液或脱碳海水体系中吸附硼量与 pH 的关系分别见图 1,图 2。

2.1.1 两图中的曲线均呈“峰”状。低 pH 值时,随体系 pH 的升高,吸硼量逐渐增大;pH=8.8~9.2 时,吸硼量最大;若体系 pH 值继续升高,吸硼量反而减小。

2.1.2 pH 值对纯硼酸液体系中硼的吸附影响较小,而对脱碳海水体系中硼的吸附影响较大。在低 pH 时,前者仍有一定的吸附量,后者的吸附量几乎为零。

2.1.3 在高 pH 值时,虽然两体系吸硼量有差别,但差别不大。pH=9.0 时,均为 1.2mg/g ZrO₂ 左右。

如何解释吸硼量呈“峰状”现象?我们认为:这是由于 B(OH)₃, B(OH)₄⁻ 和 OH⁻ 三者与吸附剂亲合力大小的差异所致。从硼酸水溶液中 B(OH)₃ 与 B(OH)₄⁻ 浓度百分率~pH 关系曲线^[4]来看,低 pH 值时,体系中硼主要以 B(OH)₃ 形式存在, B(OH)₄⁻, OH⁻ 的浓度很低,而

B(OH)₃ 与吸附剂亲合力小,所以吸硼量小;随体系 pH 值的升高, B(OH)₃ 的水解程度增大,因而 B

$(\text{OH})_4^-$ 的浓度也增大,而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与吸附剂的亲合力大,所以吸硼量增大,当 pH 值超过“峰”值后, $\text{B}(\text{OH})_3$ 浓度虽大,但 OH^- 的浓度也大,由于 OH^- 与吸附剂的亲合力比 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与吸附剂的亲合力大得多^[6],两者发生竞争吸附,所以吸硼量反而减小。因此两曲线都呈“峰”状。在海水、卤水等的脱硼实践中,将体系 pH 值维持在 9.0 左右是很有利的。

至于 pH 值对海水体系吸硼量影响大的原因,我们认为:这是由于海水中含有杂质所引起的,它们会占据吸附剂表面上的活性点。在低 pH 值时,因 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与吸附剂的亲合力小,不足以夺取已被占据的活性点,因此海水体系的盐效应大,吸硼量小,如图 2 所示, $\text{pH} < 3.0$ 时,吸硼量几乎等于零;随着 pH 值的升高, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 量增大,因其与吸附剂的亲合力,可以夺取已被盐类所占据的活性点,因此盐效应小,吸硼量增大。对于纯硼酸液体系,因为不存在盐效应,在低 pH 值时虽然 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与吸附剂的亲合力小,但无竞争吸附存在,所以仍有一定量硼被吸附,如图 1 所示, $\text{pH} < 3.0$ 时,仍有 0.6mg/g ZrO_2 左右的吸硼量。

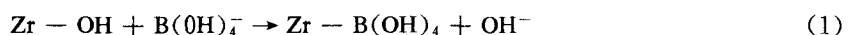
2.2 吸附机理

Sims 等^[3],林拓道^[1]等提出了硼在粘土矿物和(水合)金属氧化物上的吸附机理,但各家说法不一。根据实验结果与理论分析,我们提出了硼在水合氧化锆上的吸附机理。

2.2.1 低 pH 值时,体系中硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中性分子形式吸附在水合氧化锆表面上,该吸附属于物理吸附;

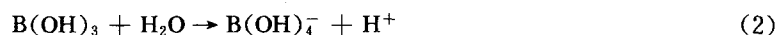
2.2.2 高 pH 值时,除了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的物理吸附之外, $\text{B}(\text{OH})_3$ 水解产生 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 阴离子,其吸附过程按以下方式进行:

水合氧化锆表面的活性羟基与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 发生离子交换反应:



该反应式属于典型的阴离子交换反应, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 被吸附后,释出 OH^- ,使体系的 pH 值升高。该式的逆反应又可使吸附的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 释出,故可用碱液再生;

由于(1)式的进行,液相中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度降低,促使 $\text{B}(\text{OH})_3$ 继续水解:



该式产生的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 阴离子继续进行(1)式的交换反应;

吸附剂表面的部分羟基会吸附 H^+ 而带正电荷:



表面带正电荷的吸附剂直接吸附 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 阴离子:



该式为非离子交换反应,不能用碱液再生;

(2)式产生的 H^+ 会中和(1)式产生的 OH^- :



由于体系部分 OH^- 被中和了,所以 pH 值上升没有预测的那样高,与实验结果相吻合。再者,因部分的 H^+ 消耗于(5)式反应,故按(3)式进行的使吸附剂表面带正电荷的反应倾向较弱,则按(4)式进行的非离子交换反应也较弱,即不能用碱液再生的比率小,与实验结果相符,每次再生率达 90%。

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ 阴离子无论是以离子交换方式,还是以非离子交换方式与水合氧化锆表面发生作用,都伴随有键的断裂和(或)生成,所以属于化学吸附方式。在高 pH 值时,体系中硼的吸附且以该吸

附方式为主。

本文提出的机理只是一种可能机理,尚需通过现代测试手段(X 衍射,红外法等)进一步证实。

3 结论

3.1 体系 pH 值对水合氧化锆从海水中吸附硼的影响很大,而对从纯硼酸液中吸附硼的影响较小;

3.2 低 pH 值时,硼在水合氧化锆上以物理吸附为主,高 pH 值时,硼在水合氧化锆上以化学吸附为主。

参考文献

- [1] 林拓道等,1991。日本化学会志 4:331~335。
- [2] C. W. Hardy,1979. *Refractories J.* 2:10-16.
- [3] J. R. Sims,1968. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 32:364-369.
- [4] W. W. Choi, *et al.*, 1979. *Environ. Sci. Technol.* 13:189-196.
- [5] А. Н. РЯБИНИН, И Р, 1974. ЖПХ, XL V II 5:975-980.
- [6] А. Н. РЯБИНИН, И Р, 1976. ЖХХ 50(7):1 918.

pH EFFECT AND MECHANISM OF ADSORPTION OF BORON WITH HYDROUS ZIRCONIUM OXIDE SORBENT

Zhang Guofang and Sun Guoqing

(East China Normal University, Shanghai 200062)

Received: Oct. 14, 1992

Key Words: Hydrous zirconium oxide sorbent, Adsorption, Boron, pH effect, Mechanism

Abstract

In this paper, the effect of suspension pH on adsorption of boron with hydrous zirconium oxide sorbent was studied. It shows that the adsorption of boron from sea water is strongly dependent upon suspension pH. Whereas the adsorption of boron from pure boric acid solution is weakly dependent upon suspension pH. A probable mechanism, i. e., physical adsorption is dominant at low pH value and chemical adsorption is dominant at high pH value, was discussed also.