

F^- , $H_2PO_4^-$ 和 SO_4^{2-} 离子与纤维吸附剂的离子交换作用¹⁾

刘瑞霞²⁾ 王亚雄 郭瑾珑 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 电位滴定实验表明, 新型纤维吸附剂的主要酸碱官能基团为二胺的共轭酸 ($>NH^+Cl^- - R - NH_2^+Cl^-$), 此二元酸的离解平衡常数的比值 (K_{a1} K_{a2}) 大于 10^4 . 对不同 pH 条件下氟、磷酸和硫酸溶液的形态分布及阴离子交换实验进一步表明, 在所研究的 pH 值范围内, F^- , $H_2PO_4^-$ 和 SO_4^{2-} 是主要的阴离子交换吸附形式, 并且可与纤维吸附剂中存在的 Cl^- 进行等物质量的交换反应.

关键词 纤维, 吸附剂, 离子交换, 阴离子.

近十年来, F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等阴离子对水环境的影响以及对生物体的危害逐渐被人们所关注, 使这些有害阴离子的去除方法得已广泛研究和发展, 其中, 离子交换吸附法以其处理效果好, 操作简单等优点引起众多学者的重视^[1-3]. 本实验室采用商业产品腈纶纤维为原料, 经过三步化学改性后, 得到一种新型纤维状吸附剂^[4], 研究表明, 这种吸附剂对水中 AsO_4^{3-} , F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子具有很好的去除能力^[5].

本文结合水处理工艺过程, 开展了 F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等阴离子与新型吸附剂相互作用的研究, 进一步揭示不同条件下吸附剂与阴离子作用的内在规律, 为进一步改进吸附剂的合成条件、优化阴离子去除工艺提供理论依据.

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

准确称取 2.2100g 氯化钠、1.4950g 磷酸氢二钠和 1.8142g 硫酸钾于三个不同的烧杯中, 加入少量去离子水溶解, 分别转移入三个 1L 容量瓶中, 用水稀释到标线, 配成 $1000mg\ L^{-1}$ 的 F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子储备液. 试验中根据不同的需要将此储备液稀释成不同的浓度. 实验所用试剂均为分析纯.

离子色谱仪 (IC, Dionex, Series 4500i) 用于 F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度的测定; 665-Dosmat 自动精密电位滴定仪测定纤维状吸附剂的表面酸碱基团; pH 计 (PH-3C, 上海雷磁仪器厂) 调节溶液 pH 值; 空气恒温振荡器 (HZQ-C, 哈尔滨市东联电子技术开

2002 年 2 月 26 日收稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (编号: 29977027), 2) 通讯联系人.

发有限公司)用于平衡溶液.

1.2 试验方法

纤维吸附剂表面酸碱滴定实验 称取 0.200g 纤维吸附剂于 150ml 锥形瓶中, 加入一定量 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl 溶液, 以调整溶液的离子强度, 分别为 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.05\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.005\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 再加入 2.0ml ($0.1004\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 的标准 HNO_3 溶液, 将溶液总体积稀释至 80ml. 然后鼓 N_2 气以除去溶解的 CO_2 , 待 pH 值稳定之后, 用 $0.06270\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液进行反滴定, 采用自动电位滴定仪测定体系的酸碱性变化. 滴定过程中, 环境温度控制在 25 ± 1 , 以不含纤维吸附剂的溶液为滴定空白.

不同 pH 条件下离子的交换实验 称取 0.10g 纤维吸附剂置于 100ml 的磨口三角瓶中, 加入一定量的 F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子试液, 使溶液中 F^- 离子浓度为 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 溶液总体积为 25ml. 用稀硝酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值, 在 25 下恒温振荡 24h, 平衡后测定溶液 pH 值, 离子色谱法测定溶液中残留阴离子浓度.

F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子与纤维中 Cl^- 离子的交换实验 称取 0.10g 纤维吸附剂置于 100ml 的磨口三角瓶中, 分别加入三个不同浓度的 F^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子试液, 使最终溶液体积为 25ml, 在 25 下恒温振荡 24h. 采用离子色谱法测定溶液中残留 F^- , PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度和释放出来的 Cl^- 离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 纤维吸附剂表面酸碱特性

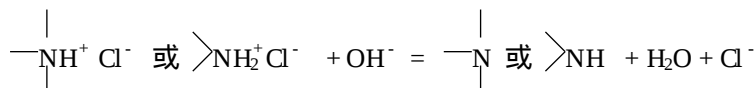
新型纤维吸附剂的红外光谱分析已经表明^[6], 腈纶纤维经过水合肼交联和乙二胺胺化后, 引入了胺基官能基团, 再经过稀盐酸的浸泡之后, 胺基官能基团将会转化为其共轭酸形式如:

$\begin{array}{c} | \\ -\text{NH}^+ \text{Cl}^- \text{ 或 } >\text{NH}_2^+ \text{Cl}^- \end{array}$. 对这种新型纤维吸附剂进行碱反滴定, 需要经过以下三步酸碱反应过程:

第一步是碱与溶液中过量酸的中和反应:



第二步是碱与纤维吸附剂上官能基团的界面反应:



第三步是碱用于增加溶液的 pH 值.

由图 1 可以看出, 纤维吸附剂的酸碱滴定曲线存在两个滴定突跃, ΔpH_1 为 4—7, ΔpH_2 为 8—11, 这表明纤维吸附剂的主要酸碱官能基团为二元酸, 并且此二元酸的电离平衡常数的比值 (K_{a1} / K_{a2}) 大于 10^4 . 因此, 可以推断此纤维吸附剂的酸碱官能基团可能为二胺的共轭酸 ($>\text{NH}^+ \text{Cl}^- - \text{R} - \text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$). 另外, 由三个离子强度的酸碱滴定

曲线可以看出,随着离子强度的增加,滴定开始后的溶液 pH 值相对增加较快,第一个滴定突跃范围稍微减小,并且第二个滴定突跃变得相对不明显,这表明离子强度的增加,降低了纤维吸附剂上官能基团的酸度。

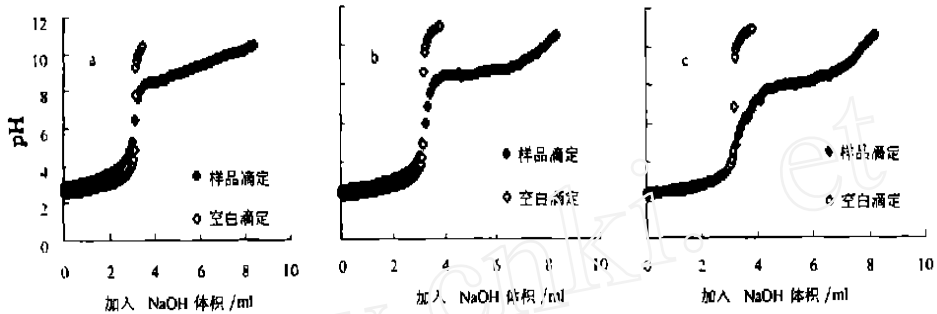


图 1 不同离子强度下纤维吸附剂样品和空白体系的酸碱滴定曲线

NaCl 浓度: (a) 0.5 mol L^{-1} ; (b) 0.05 mol L^{-1} ; (c) 0.005 mol L^{-1}

Fig. 1 Acid-base titration curves of fibrous sorbent sample and blank at various ionic strength

2.2 不同 pH 条件下阴离子的形态分布及离子交换作用

图 2 是不同酸碱体系中各组分存在形式的分布曲线,即各形态的分布系数与 pH 值的关系曲线,分布系数被定义为组分中某种存在形式的平衡浓度与各种存在形式的平衡浓度总和的比值。由三种组分的分布曲线可以看出,在 pH 值 2—8 范围内,氟组分有 HF 和 F^- 两种存在形式,当 pH 值大于 3.5 时,主要以 F^- 离子存在;对硫酸组分, pH 值大于 2 是 SO_4^{2-} 离子存在的优势区域;在 pH 值 1—10 范围内,磷酸的形态有: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , 当 pH 值小于 2 时, H_3PO_4 为主要的存在形式, pH 值在 2—7 范围内, H_2PO_4^- 占优势,当 pH 值大于 7 时, HPO_4^{2-} 为主要的存在形式。

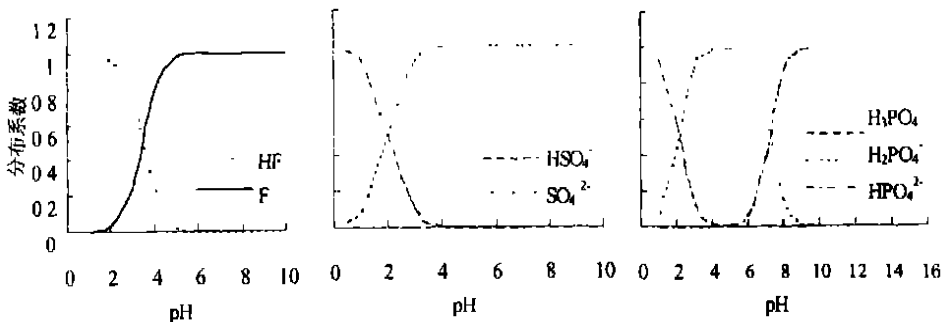


图 2 氟、硫酸和磷酸溶液中各种形态的分布系数与溶液 pH 值的关系

Fig. 2 Aqueous speciation of fluoride, sulphate and phosphate in pure water solution

三种组分在纤维吸附剂上的吸附百分率随溶液 pH 值的变化曲线见图 3。由图 3 可以看出,在 pH 值小于 2 时,纤维吸附剂对磷酸和氟的吸附百分率较低,随着 pH 值的增加,吸附作用明显提高, pH 值在 3—6 范围内,纤维对磷酸的吸附达到最大值 (大于 99%), 在 pH 值 3.5 下,氟的吸附百分率达到 90.4%;在所研究的 pH 值范围内 (2—6), 纤维吸附剂对硫酸吸附保持在 99% 以上。结合图 2 和图 3 分析可知,在 pH 值 2—6

范围内，三种组分与纤维吸附剂的作用主要是 H₂PO₄⁻，SO₄²⁻ 和 F⁻ 离子形态与纤维的界面交换反应。

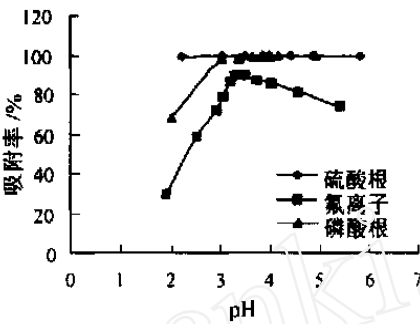


图 3 氟离子、磷酸根和硫酸根的吸附随溶液 pH 值的变化

Fig. 3 Influence of final pH values on adsorption of anions on the ion exchange fiber

2.3 F⁻，H₂PO₄⁻ 和 SO₄²⁻ 离子与纤维中 Cl⁻ 离子的交换作用

为了进一步证实 F⁻，H₂PO₄⁻ 和 SO₄²⁻ 阴离子与纤维吸附剂表面 Cl⁻ 的离子交换作用机理，本文在 pH 值 3—5 下，进行了这三种阴离子与纤维吸附剂的离子交换实验，同时以三次蒸馏水-纤维吸附剂为空白体系进行对比实验。以三种组分存在的实际吸附体系下释放出的 Cl⁻ 离子总量减去相应空白体系中释放出来的 Cl⁻ 离子总量作为净释放量，按照化学计量关系，将被吸附离子的摩尔数与 Cl⁻ 离子的净释放摩尔数进行比较（以比值 K 表示）。

从表 1 可见，对氟和磷酸根吸附体系，在一定的实验条件下，不同的阴离子初始浓度得到的 K 值均近似为 1，这表明这两种组分中，F⁻ 和 H₂PO₄⁻ 离子与纤维吸附剂上的 Cl⁻ 的离子发生了离子交换反应；对硫酸根组分，其 K 值近似为 0.5，表明了 SO₄²⁻ 离子与 Cl⁻ 进行了等物质量的交换反应。

表 1 三种阴离子组分与纤维吸附剂中 Cl⁻ 离子的定量交换关系¹⁾

Table 1 Ion exchange between F⁻，H₂PO₄⁻ 和 SO₄²⁻ and Cl⁻ ion

组分	初始阴离子浓度/mg l ⁻¹	被吸附阴离子量/mmol	净释放 Cl ⁻ 离子量/mmol	K 值	平均 K 值
F	2	0.002556	0.002470	1.035	1.190
	5	0.006047	0.004950	1.222	
	10	0.01170	0.00836	1.399	
	30	0.03111	0.02815	1.105	
PO ₄ ³⁻	50	0.01300	0.01200	1.083	0.9299
	200	0.04750	0.05366	0.8852	
	400	0.08180	0.09959	0.8214	
SO ₄ ²⁻	200	0.05205	0.1102	0.4723	0.4752
	500	0.1263	0.2642	0.4780	
	800	0.1520	0.3198	0.4753	

1) 实验条件：纤维质量 0.100g，溶液体积 25ml，温度 25℃。

参 考 文 献

- [1] Bhargava D S , Sheldarkar S B , Use of TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Relationships-Literature , Experimental Methodology , Justification and Effects of Process Variables. *Wat. Res.* , 1993 , 27 303 —312
- [2] Bhargava D S , Sheldarkar S B , Effect of Adsorbent Dose and Size on Phosphate-Removal from Wastewaters. *Environ. Pollut.* , 1992 , 76 (1) 51 —60
- [3] Sujana M G , Thakur R S , Rao S B , Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. *J. Colloid Interface Sci.* , 1998 , 206 94 —101
- [4] 刘瑞霞 , 汤鸿霄 , 一种离子交换纤维及其合成方法. 中国发明专利 , 申请号 : 01100437.1
- [5] Liu Ruixia , Guo Jinlong , Tang Hongxiao , Adsorption of Fluoride , Phosphate and Arsenate Ions on a New Tye of Ion Exchange fiber. *J. Colloid Interface Sci.* , 2002 , 248 268 —274
- [6] Liu R X , Li Y , Tang H X , Synthesis and Characteristics of Imidazoline Group- and Thioamide Group-Containing Chelating Fibers. *J. Applied Polymer Sci.* , 2002 , 83 1608 —1616

ION EXCHANGE REACTION OF F^- , $H_2PO_4^-$ AND SO_4^{2-} ONTO FIBROUS SORBENT

LIU Rui-xia WANG Ya-xiong GUO Jin-long TANG Hong-xiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry ,

Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100085)

ABSTRACT

In this paper , the potentiometric titration experiment is applied to investigate functional groups of the fibrous sorbent. It is showed that the conjugated acid of diamine ($>NH^+Cl^- -R -NH_2^+Cl^-$) is contributed to acid-base reaction onto sorbent interface , and the ratio of their dissociation equilibrium constants ($K_{a1} - K_{a2}$) is above 10^4 . By the analysis of F^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} speciation and ion exchange experiment , it is further indicated that F^- , $H_2PO_4^-$ and SO_4^{2-} ions are dominant speciations adsorbed on fibrous sorbent and ion exchange reaction occurs between F^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} and Cl^- involved in the sorbent.

Key words : fiber , sorbent , ion exchange , anion.