

# D001 改性树脂脱氟剂的制备及脱氟研究

董岁明<sup>1</sup>, 李梦耀<sup>1</sup>, 董延芳<sup>2</sup>

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学 地质工程与测绘工程学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 研究了 D001 改性树脂脱氟剂的制备以及离子交换方式、酸洗、铁交换量等对脱氟剂饱和和吸附量的影响, 同时探讨了共存离子对脱氟效果的影响和 D001 改性树脂脱氟剂可能的脱氟机理。实验结果表明, 改性离子的交换方式、酸洗以及树脂载铁量对脱氟效果有一定的影响, 采用酸洗和动态交换方式可显著增大脱氟剂的脱氟效果; 共存离子对该脱氟剂的脱氟效果没有明显地影响, 研究还揭示了该脱氟剂的脱氟机理和操作简单、易再生、能重复使用和不产生二次污染的特点。

[关键词] D001 阳离子交换树脂; 吸附; 氟;  $\text{FeCl}_3$

[中图分类号] X703.3 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2004)03-0088-04

[作者简介] 董岁明(1963—), 男, 陕西扶风人, 副教授, 博士, 现从事化工及环境化学教学研究工作。

氟是一种微量元素, 广泛存在于自然界, 在水循环系统中, 氟盐的溶解是形成高氟水体的主要原因, 工业氟污染如冶金、陶瓷、燃煤等大量排放氟化物是形成高氟水体的另一个间接原因。长期饮用高氟水会产生氟中毒, 引发诸如氟斑牙、氟骨症等一系列疾病<sup>[1~3]</sup>。中国饮用水标准规定氟含量低于  $1.0 \mu\text{g/mL}$ , 超过标准时要进行除氟处理。中国是一个受氟害较为严重的国家, 氟病区人口约为 2 亿, 饮水型地方性氟中毒是其主要表现形式, 因此水体中氟污染和氟的去除就显得尤为突出。

笔者用 D001 阳离子交换树脂负载制得了一种新型树脂脱氟剂, 进行了水中除氟研究, 结果表明, 此种脱氟剂脱氟效果好, 再生工艺简单, 制作容易, 有较高地应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

PXS-215 型离子活度计及 PF-1 型氟离子选择性电极; 可调型温控磁力搅拌器; PHS-3C 型精密酸度计; D001 阳离子交换树脂(福州化工厂); 氟化钠(AR), 三氯化铁(AR); 其他试剂为分析纯或化学纯。

### 1.2 除氟剂的制备

参照文献[4, 5], 脱氟剂的制备采用离子交换法。

称取 8 g D001 型干燥树脂, 用去离子水反洗, 用  $0.01 \text{ mol/L FeCl}_3$  溶液浸泡反洗后的树脂, 静态交换 4 h。滤去  $\text{FeCl}_3$  浸泡液, 用去离子水洗涤负载树脂, 至洗液中无铁离子, 干燥得除氟剂 A。

取同样的树脂反洗, 用  $0.01 \text{ mol/L HCl}$  在搅拌下浸泡反洗后的树脂, 使树脂交换成 H 型。用去离子水洗至中性, 再与  $\text{FeCl}_3$  溶液静态交换, 然后洗去  $\text{FeCl}_3$  浮液, 干燥得脱氟剂 B。

将反洗后的树脂装入柱高 50 cm、柱径为 1.5 cm 的玻璃交换柱中, 然后用  $0.01 \text{ mol/L FeCl}_3$  溶液以  $10 \text{ mL/min}$  的流速进行动态交换, 将动态交换后的树脂水洗、干燥得脱氟剂 C。

将反洗后树脂装入玻璃交换柱中, 用  $0.01 \text{ mol/L HCl}$  与树脂进行动态交换, 控制  $\text{HCl}$  的流速为  $5 \text{ mL/min}$ 。酸洗后的树脂用去离子水洗涤至溶液呈中性, 再将树脂与  $\text{FeCl}_3$  溶液进行动态交换, 然后水洗、干燥得脱氟剂 D。

### 1.3 分析方法和除氟实验

溶液中氟离子含量由氟离子选择电极标准曲线法测定<sup>[6]</sup>, 测定浓度范围为氟离子含量  $190 \sim 0.019 \text{ mg/L}$ 。实验用含氟水由  $\text{NaF}$  精确配制, 溶液 pH 值在 7 左右。在静态条件下, 测定 4 种由不同条

件下所获得的脱氟剂对  $F^-$  的饱和吸附容量, 并确定脱氟剂制备条件、酸洗、树脂载铁量等对脱氟效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 交换方式对负载树脂饱和吸附量的影响

表 1 列出了分别用 A, B, C, D 4 种脱氟剂在常温下的饱和吸附结果, 每个样品各做两个平行样。

表 1 不同脱氟剂的饱和吸附结果

Table 1 saturation adsorption capacity of differ defluoridation material

脱氟剂	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
饱和吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	12. 7	13. 16	13. 24	13. 62
饱和吸附时间/h	4	3. 6	3. 4	3
脱氟剂	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
饱和吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	13. 81	13. 92	14. 26	14. 13
饱和吸附时间/h	2. 8	2. 8	2. 5	2. 5

从表 1 可见采用动态交换方式制得的脱氟剂 C, D 饱和吸附时间较短具有较高的吸附性能, 且重现性好, 而 A, B 吸附性能不如 C, D, 且重现性不好。这说明动态交换方式有利于负载树脂的吸附。另外, 从外观看, 交换后树脂由原来的棕黄色变为棕黑色, C, D 色深而匀, 而 A, B 色深浅不一, 也说明动态交换比静态交换均匀, 同时说明交换均匀有利于吸附。

2.2 酸洗对负载树脂吸附量的影响

从表 1 还可看出, 经过酸洗的 B, D 分别比用同样交换方式制得的未酸洗的 A, C 的吸附量高。此结果说明在交换前对树脂进行酸洗处理有利于负载树脂吸附性能的提高。这可能是因为包装、储运以及洗涤过程中给树脂带入了大量的杂质离子, 而酸洗有利于除去杂质离子, 因而有利于脱氟剂脱氟性能的提高。从表 1 可见, 选用 D 作为脱氟剂较好, 即脱氟剂的制备采用酸洗, 动态交换法较好。

2.3 铁含量对负载树脂吸附量的影响

准确称取 2 g 负载树脂, 放入瓷坩埚中进行灰化, 灰化渣用盐酸溶解再加去离子水稀释, 取一定量的稀释液, 加入 HAC-NaAC 缓冲液调节 pH 值后, 采用 EDTA 容量法测定树脂中的铁含量。表 2 列出了脱氟剂中铁含量对其吸附性的影响。

表 2 表明, 铁含量为 79. 29 mg/g (干树脂) 时,

树脂的吸附量最高。铁含量增加或减少均使树脂的吸附量下降。这可能与树脂中活性吸附中心的增加有关, 因为随着树脂中铁含量的增加, 单位质量树脂中的活性中心数目增加, 活性中心密度增大, 有利于对  $F^-$  吸附。另一方面, 随着铁含量的增加, 树脂的亲水性逐渐增强, 而  $F^-$  离子是亲水性较强的阴离子, 这有利于  $F^-$  向树脂内外表面的扩散。但当铁含量增加到一定限度时, 因为脱氟过程实际上是一个配体交换过程, 即  $F^-$  离子与配合在铁活性中心上的  $H_2O$  分子进行交换络合除氟, 铁含量增大活性中心密度虽增加, 但与水配合的活性中心之间的空间位阻也增大, 导致吸附量反而下降。因此需要选择一个合适的载铁量, 本实验宜采用载铁量为 79. 29 mg/g (干树脂) 的树脂为脱氟剂。

表 2 不同载铁量树脂的饱和吸附量

Table 2 saturation adsorption capacity of resin of differ Fe<sup>3+</sup> quantity

树脂中铁含量/(mg·g <sup>-1</sup> )		饱和吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )			
43. 08	79. 29	108. 91	13. 45	14. 28	13. 63

2.4 负载前后树脂的脱氟量比较

取未负载铁的阳离子交换树脂和载铁树脂各 2 g, 分别在静态条件下测定其饱和吸附量, 实验结果见表 3。

表 3 负载树脂与未负载树脂的吸附量

Table 3 resin saturation adsorption capacity comparison of holded Fe<sup>3+</sup> and unholded Fe<sup>3+</sup>

样 品	饱和吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )
未负载树脂	0
负载树脂	14. 28

表 3 可看出, 未负载的 D001 树脂对  $F^-$  是没有吸附性能的, 而载铁的 D001 树脂则有较大的吸附性能。这是因为 D001 树脂为阳离子交换树脂与  $F^-$  离子是不能发生直接作用, 载铁树脂利用  $Fe^{3+}$  与  $F^-$  的络合作用达到改性脱氟的目的。

2.5 共存离子对脱氟剂脱氟效果的影响

在含氟 10. 45 mg/L 的溶液中, 参照国家饮用水标准, 加入常见离子盐类, 构成一定浓度范围的常见阴、阳离子溶液, 在固液比(脱氟剂与溶液比)为 1 : 50 的条件下, 测定  $Fe(III)-R$  树脂和对氟( $F^-$ ) 的吸附率, 数据列于表 4。

从实验数据可见水中常见阴离子  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,

$\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和阳离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  均对树脂吸附氟无明显干扰,显示改性树脂对氟离子的高度选择性及专一性。

表 4 水中常见共存离子对 Fe(III)-R 氟吸附率影响  
Table 4 concomitant ion influence  
for defluoridation effect of Fe(III)-R

干扰离子	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加干扰离子前 吸附率/%	加干扰离子 后吸附率/%
$\text{Na}^+$	162.00	89.65	86.73
$\text{K}^+$	56.27	85.17	86.24
$\text{Mg}^{2+}$	108.00	73.43	70.96
$\text{Cl}^-$	250.00	89.56	87.52
$\text{NO}_3^-$	88.03	87.33	86.44
$\text{HCO}_3^-$	1.50	80.64	79.12
$\text{SO}_4^{2-}$	432.00	86.45	87.68

2.6 再生脱氟剂的脱氟效果

用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液通过静态或动态柱的方式,处理已经被  $\text{F}^-$  离子饱和的树脂,将用 HCl 处理过的树脂洗涤至中性,再用  $\text{FeCl}_3$  溶液进行静态和动态交换,然后洗涤、干燥就可获得再生的脱氟剂。然后用再生后的脱氟剂再进行脱氟实验。表 5 列出了再生脱氟剂重复使用后的脱氟结果。

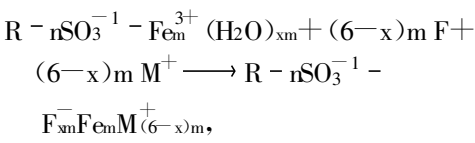
表 5 再生脱氟剂的脱氟结果  
Table 5 The defluoridation results of  
regeneration defluoridation material

再生除氟剂 的使用次数	1	2	3	4	5	6
树脂的饱和吸 附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	14.28	14.25	14.27	14.19	14.16	14.18

表 4 可见,载铁脱氟剂的脱氟性能相当稳定。比较使用前后的脱氟剂,其外观无大的差异,基本无破损,也说明该脱氟剂具有足够的吸附稳定性和机械强度,而且在处理液中也未检测到铁离子,说明铁的负载效果是较好的。

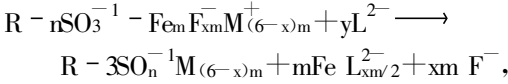
2.7 脱氟剂的脱氟机理探讨

D001 是一种强的阳离子交换树脂,在  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液中树脂磺酸基上的  $\text{Na}^+$  与溶液中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  发生交换成改性 Fe(III)-R 或 Al(III)-R 阳离子交换树脂:



从而可脱去水中的  $\text{F}^-$ ,由于  $\text{F}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  形成的配合物很稳定,因而脱氟效果稳定。

由于  $\text{F}^-$  与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  强的配位作用,不易被其他配体交换洗脱,因此,从已交换吸附氟的树脂解脱  $\text{F}^-$  离子过程不是吸附的逆过程。可用 4%NaCl 和 1%EDTA 混合溶液为洗脱剂,实际上是从沸石骨架上解脱  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$ ,并同时释放出  $\text{F}^-$ :



式中:L 表示 EDTA。而洗脱液中的  $\text{Na}^+$  离子在树脂活性基上  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  被解脱的同时交换到树脂骨架上,使树脂的电荷得以平衡,这样洗脱后的树脂就又恢复到改性前形态,然后再用  $\text{FeCl}_3$  溶液进行动态再生,就可重新用于富氟水体的处理。

3 结论

- (1)载铁的 D001 阳离子交换树脂为一种良好的脱氟剂,其饱和吸附量可达到 14.28 mg/g。
- (2)该脱氟剂具有制备工艺简单、操作方便、吸附量大且重复使用效果好等优点。
- (3)制备方法对该脱氟剂的吸附性能影响较大。采用酸洗、动态交换法制备,对吸附性能的提高最为有利。脱氟剂铁含量以 79 mg/g 左右为宜。
- (4)该脱氟剂易再生和不产生二次污染。
- (5)脱氟剂对水体中的氟具有高度的选择性,共存离子对脱氟效果无明显地影响。

[ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 焦有,杨占平,伏庆. 氟的危害与控制[ J ]. 生态学杂志, 2000, 19(5): 67~70.  
[ 2 ] 卢建杭,黄克玲,刘维屏. 化工环保[ J ]. 1999, 19(6): 341.  
[ 3 ] 曹守仁. 地方性氟中毒研究进展与展望[ J ]. 中国地方病学杂志, 1996, 15(3): 167.  
[ 4 ] 陆九芳,李总成,包铁竹. 分离过程化学[ M ]. 北京:清华大学出版社,1993.  
[ 5 ] 王方编译. 离子交换应用技术[ M ]. 北京:北京科学技术出版社,1990.

# Study on preparation and removing fluoride of D001 exchange resin absorbent

DONG Sui-ming<sup>1</sup>, LI Meng-yao<sup>1</sup>, DONG Yan-fang<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. School of Geological Engineering and Surveying Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** This paper reports the study on the D001 changed property resin defluoridation material preparation and ion exchange model, acid wash, Fe exchange quantity effect for defluoridation material saturation absorbent quantity; simultaneity winter disguised concomitant ion influence for defluoridation effect of Fe(III)-R and defluoridation mechanism of defluoridation material. Experiment results show that ion exchange model, acid wash, Fe exchange quantity has definite influence for defluoridation effect, by means of acid wash and dynamic exchange model can prominently improve defluoridation effect of defluoridation material; concomitant ion has not evident influence for defluoridation effect, study ulteriorly opens out the defluoridation mechanism and shows that The absorbent has the advantage of simplicity in operation, easy revivification and is reusable.

**Key words:** cation exchange resin; preparation; fluorine; ferric chloride

[ 英文审定: 杨家喜]

## 《中国地质》简介



《中国地质》是国土资源部主管、中国地质调查局主办的综合性地质学术刊物, 是全国自然科学核心期刊。该刊以基础性、公益性、学术性为特色, 倾力展示国家层次、高水平的学术科研成果, 着重反映地质大调查和国家级科研项目(如国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、973 和 863 计划项目等)中具有创新性、前沿性、综合性、导向性的研究成果。内容涉及基础地质(包括地层、古生物、构造地质、岩石、矿物、区域地质等)、矿床地质、能源地质、海洋地质、水文地质、环境地质(含生态地质和灾害地质)、遥感地质、地球物理、地球化学、地质信息等研究成果。原《中国区域地质》(季刊)的内容也将在《中国地质》(季刊)上反映。

《中国地质》为季刊, 大 16 开本, 每期 128 页, 逢季中月 25 日出刊。每本定价 25 元, 全年 100 元。国内外公开发售, 欢迎广大读者到当地邮局订阅。如误时漏订, 请直接与本刊编辑部联系。

同时, 热忱欢迎各路地学精英踊跃投稿!

地 址: 北京市西城区阜外大街 45 号中国地质调查局发展研究中心《中国地质》编辑部

邮政编码: 100037 传真: (010) 68992582 电话: 68326446

电子信箱: zhgdzh@vip.sina.com; wxueming@mail.cgs.gov.cn