

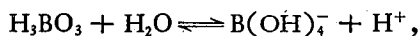
固体吸附剂吸硼研究概况

徐 龙 孙国清

(华东师范大学化学系, 上海200062)

I. 硼的存在形式及去硼意义

据文献报道自来水中硼的含量为 $7 \times 10^{-9} \sim 0.2 \times 10^{-6} \text{g/L}$, 海水中的含量为 $5 \times 10^{-6} \text{g/L}$, 河水中的含量为 $13 \times 10^{-6} \text{g/L}$, 地下水 and 卤水中的含量随各地而有所不同。在一般的水溶液中, 硼以 H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 以 H_3BO_3 为主。硼酸是一元弱酸, 是一种路易士酸, 其电离常数随电解质的浓度增加而增大。



$$K = 5.8 \times 10^{-10},$$

在海水中, 因为较多的 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 它们能与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 络合形成 $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$, $\text{MgB} \cdot (\text{OH})_4^+$, $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ 等可溶性络合物。当硼酸浓度大于 0.25mol/L ($\text{pH} = 6 \sim 11$) 时, 还有 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4^{2-}$ 等多种阴离子组分存在。

自来水中含过量的硼对人体有危害。灌溉水对硼的含量有一定要求, 对敏感性作物, 硼的允许范围为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{g/L}$; 对半忍性作物, 允许范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{g/L}$; 对忍性作物, 允许范围为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times$

10^{-6}g/L 。海水中的硼会降低电解氯化镁的效率, 会降低海水镁砂的高温性能和抗折强度, 在核反应堆中, 硼的存在会影响原子反应堆的核反应。

II. 常用的吸附剂及其一般性质

使用固体吸附剂去除海水、卤水、地下水等中的硼是广为采用或试验的方法, 它们有: (1) 各种矿物质, 如褐煤、土壤、粘土、活性炭等; (2) 各种金属氧化物及其混合物, 如 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MgO , Fe_3O_4 , ZrO_2 等; (3) 各种金属氢氧化物及其混合物, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等。

部分固体吸附剂的吸附情况见表1。活性炭可同时除去水中的 B , Hg , Cd , Cr , Cu 等离子。土壤、粘土能吸附硼, 是因为土壤、粘土中含有 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 等组分。Alwitt 等研究证明, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 吸附硼属于特性吸附, 因为零电点 P.Z.C. (point of Zero charge) 的值向着酸性方向移动^[2,4,7]。无定形的氢氧化物或新制备的氢氧化物吸附硼的效果较佳。若经陈化或加热干燥后, 吸附效果差, 这是因为加热后, 固体的有序性增加, 表面

表 1 固体吸附剂吸硼情况

吸 附 剂	最佳 pH	比表面 ($10^4\text{m}^2/\text{kg}$)	吸附量 (mol/m^3)
Al_2O_3	7~8	9.67	0.27
假勃姆石		22.70	0.298
无定形 Al_2O_3		16.30	0.289
$\text{Al}(\text{OH})_3$		—	$0.765\text{mmol}/\text{g}^{[6]}$
赤铁矿	8~9	1.64	0.189
无定形 Fe_2O_3		11.20	0.224
Fe_3O_4		5.44	$0.35\mu\text{mol}/\text{m}^2^{[1]}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$		—	$0.55\text{mmol}/\text{g}^{[6]}$
活性炭	8.2	0.06	—
ZrO_2	8.8	5.72	$1.0\mu\text{mol}/\text{m}^2^{[1]}$
土壤	9.5	—	$2\text{mgB}/\text{g}^{[3]}$

积减少所致。另外在 $\text{pH} = 8.2 \sim 8.3$ 时,吸硼效率: $\text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。固体吸附剂吸附硼,吸附量基本符合 Langmuir 或 Freundlich 等温式^[6,9](见图1,2)。

pH 值,溶液中硼的浓度和吸附剂的类型。在低 pH 值时,随着 pH 值的增大吸附量增加,到一最大值后,又随 pH 值的增大吸附量减少,(见图 3,4)^[1,8]。 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$ 最大吸附量时

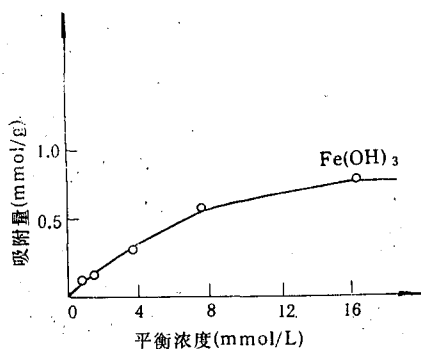


图 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸硼等温线

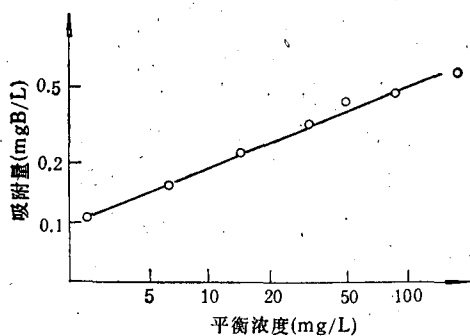


图 2 活性炭吸硼等温线

III. 吸附硼的影响因素

III.1. pH 的影响

一般地说,硼的吸附量主要取决于溶液的

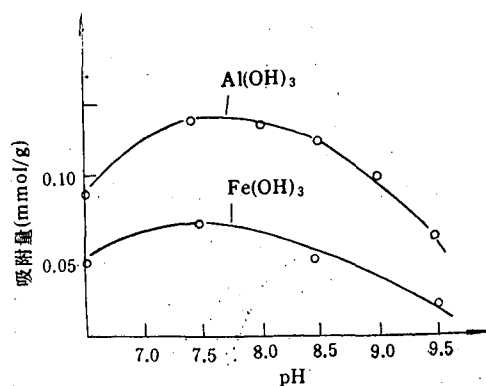


图 3 吸附量与 pH 的关系

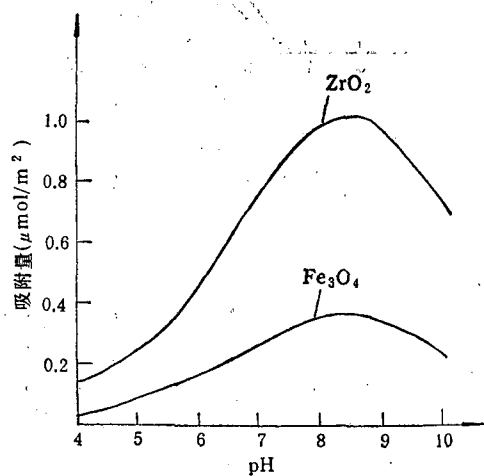


图 4 吸附量与 pH 的关系

表 2 部分吸附剂吸硼的最佳 pH

吸 附 剂	试 验 溶 液	最 佳 (pH)	吸 硼 率 (%)
活性炭	去离子水	8.0	28
活性炭	1:3 海水	8.3	26
活性炭	1:3 地下水	8.6	24
活性 Al_2O_3	去离子水	8.2	52
活性 Al_2O_3	1:3 海水	8.6	49
活性 Al_2O_3	1:3 地下水	8.9	47
活性铝土矿	去离子水	8.0	45
活性铝土矿	1:3 海水	8.2	43
活性铝土矿	1:3 地下水	8.6	39

的 pH 为 8~9, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为 7~8, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为 10~10.5。此外,最大吸附量时的 pH 还同介质有关^[9](见表 2)。

为什么固体吸附剂吸硼均存在最佳 pH 值? 从浓度~pH 关系图来看:(见图 5)在低 pH 值时, H_3BO_3 的浓度较大, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, OH^- 的浓度较低,而且 H_3BO_3 对吸附剂的亲和力小,所以吸附量小,随着 pH 的增大, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度增大,它对吸附剂的亲和力大,所以吸附量增加。在高 pH 值时, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的浓度大,但 OH^- 的浓度也大,两者发生竞争吸附,因而吸附量减少。

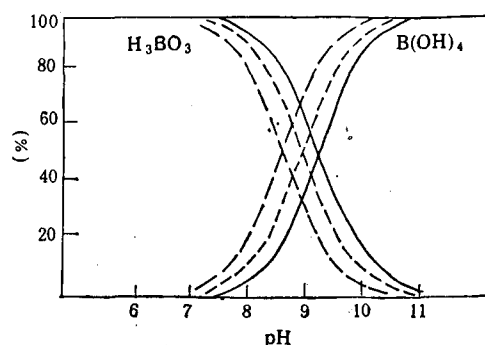


图 5 浓度百分率与 pH 关系
——盐度 0;-----盐度 10;
- · - · - 盐度 40

III. 2. 溶液中硼的浓度

溶液中硼的浓度高低也能显著地影响吸硼效率。去硼效率随溶液中硼的起始浓度增加而减少(见图 6),^[9]溶液中硼的浓度为 200mg/L 时,去硼效率约为 10%,当硼的浓度为 20mg/L 时,去硼效率上升至 30%,因此在设计去硼操作时,必须考虑到这一因素的影响。

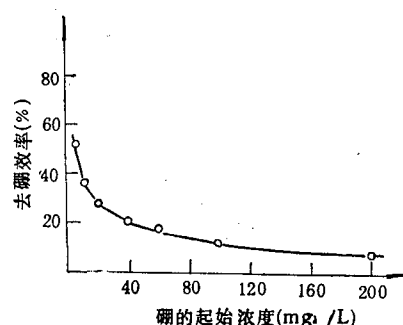


图 6 去硼效率同硼起始浓度的关系
吸附剂: 活性炭, pH8.0±0.1;
试验液: 去离子水

III. 3. 其它化学组分的影响

土壤科学家研究表明: 向含硼溶液中加入 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- 等离子, 对硼的吸附量没有影响, 但加入硅酸时则要减少硼的吸附量, 这可能是由于硼酸、硅酸具有相近的性质, 两者发生竞争吸附的缘故。介质中金属离子的价态对吸硼也有影响, 在 $\text{pH} > 9.5$ 时, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 介质中硼的吸附量要比 KClO_4 介质中硼的吸附量大, 这是因为在 KClO_4 介质中吸硼主要是以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式的组分, 而在 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 介质中, 被吸附的硼除了 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式外, 还有 $\text{CaB} \cdot (\text{OH})_4^+$ 形式。

III. 4. 其它因素的影响

III. 4.1. 吸附时间 时间越长, 吸硼量越多。

III. 4.2. 温度 温度升高, 吸附的硼量减少, 这表明吸硼过程是放热的。

III. 4.3. 溶液中溶解的 CO_2 量 溶液中含 Ca^{2+} 时, 由于在吸附剂表面会产生 CaCO_3 ,

沉淀,遮盖了吸附剂表面的吸附点,从而减少了硼的吸附量。此外 CO_2 溶解电离产生的 HCO_3^- , CO_3^{2-} , 会同硼组分发生竞争吸附,也会减少硼的吸附量。

III. 4.4. 吸附剂颗粒大小 颗粒越小,表面积越大,吸硼量越多。

III. 4.5. 溶液的介质 加入有机溶剂,如丙酮,二甲基亚砷,二甲基甲酰胺等能增加硼的吸附量。

IV. 吸硼机理以及硼的吸附形式

Sims 和 Bingham 认为,吸硼机理是阴离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 同一 OH^- 的交换过程^[5], $\text{M-OH} + \text{B}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{MB}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$, Stumm 等用“恒容模型”成功地解释了吸硼的情况,他们认为吸附过程是配位体交换的过程^[8]。据文献认为,吸附可分为两个阶段,第一阶段是异相的离子交换反应,第二阶段是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 同固体氢氧化物形成新的化合物。据文献认为,吸附机理还同硼的浓度,吸附剂金属离子的价态有关,当硼浓度大于 0.1mol/L 时,三价、四价金属氢氧化物同 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 发生离子交换吸附,而二价金属氢氧化物在同 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 离子交换的同时,并同 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 发生反应形成新的化合物,当硼浓度小于 0.05mol/L 时,所有氢氧化物发生的都

是离子交换吸附。

在水溶液中,硼可以 H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式被吸附,但以后者为主。硼也能以 $\text{CaB} \cdot (\text{OH})_4^+$, $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ 形式被吸附,由此看来,硼的吸附形式也同介质中的组分有关。

参 考 文 献

- [1] A. B. Miguel, J. G. Alberto, 1984. Boric acid adsorption on magnetite and zirconium dioxide. *J. Coll. Inter. Sci.* 99: 32-40.
- [2] C. A. Beyrouy, 1984. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 284-287.
- [3] F. T. Bingham, 1971. Boron adsorption characteristics of selected amorphous soils from Mexico and Hawaii. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 35: 546-550.
- [4] J. Alwitt, 1972. The point of zero charge of pseudo-boehmite. *J. Coll. Inter. Sci.* 40: 195-198.
- [5] J. R. Sims, 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: II. sesquioxides. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 32: 364-369.
- [6] M. A. Mcphail, 1972. Adsorption interactions of monosilicic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil, Soc. Sci. Am. J.* 36: 510-514.
- [7] R. J. Atkinson, 1967. Specific adsorption of anions. *Nature*, 215: 1458-1461.
- [8] W. Stumm, 1980. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. Chem. Acta*, 53: 291-312.
- [9] W. W. Choi, 1979. Evaluation of boron removal by adsorption on solids. *Environ. Sci. Technol.* 13: 189-196.