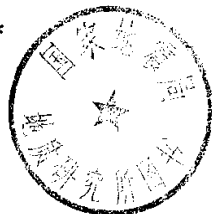


天然勃姆石热相变体(γ - Al_2O_3)的阴离子 交换-吸附性能的研究*

韩 成

(中国科学院地质研究所 北京 100029)



提 要 天然勃姆石热相变体(γ - Al_2O_3)对阴离子交换-吸附序列为: OH^- 、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。它表明 γ - Al_2O_3 对这些阴离子交换-吸附的相对能力。 γ - Al_2O_3 吸附或交换溶液中阴离子时,也对阳离子发生吸附或交换作用。溶液的pH值是影响阴离子交换-吸附作用的重要因素。 γ - Al_2O_3 对阴离子的交换-吸附及其可解吸性,具有潜在应用价值。

关键词 天然勃姆石 γ - Al_2O_3 阴离子 选择序列

在适当温度下加热天然勃姆石矿,可使它转变为 γ - Al_2O_3 。 γ - Al_2O_3 具有较大的比表面积($207.71\text{m}^2/\text{g}$)和较高的反应活性,当它与某些可溶性盐类溶液接触时,可对其阴离子发生交换-吸附作用。本文着重研究了 γ - Al_2O_3 对某些阴离子的交换-吸附容量、交换过程中溶液pH值的变化、各阴离子间相互置换能力和 γ - Al_2O_3 对各种阴离子交换-吸附的选择性及其应用价值。

1 样品的制备

将天然勃姆石矿样粉碎至0.5~1.0 mm (35~18目)(韩成,别婉林 1992),在650°C加热1 h (失重约14.3%),即得以 γ - Al_2O_3 物相为主的试样。该试样的X射线粉晶衍射图见图1,扫描电镜照片见图2。

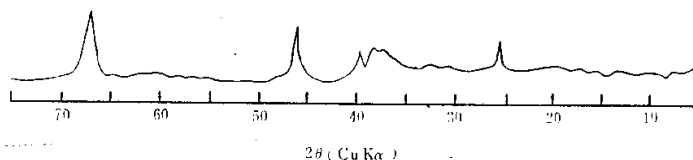


图1 天然勃姆石的热相变体(γ - Al_2O_3)样品X射线粉晶衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the γ - Al_2O_3 sample produced by thermal phase transformation of natural boehmite

本文于1991年7月30日收到,1992年3月第二次改回。

* 本研究为国家自然科学基金资助项目。

作者简介:韩成,男,48岁,副研究员,地球化学专业

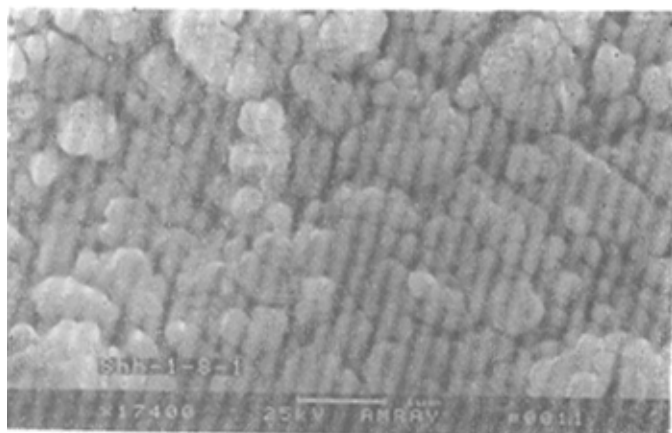


图2 天然勃姆石相变形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品扫描电镜照片
Fig.2 Scanning electron micrograph of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample produced by phase transformation of natural boehmite

2 勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对某些阴离子的吸附容量

实验中采用 NaOH 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 NaF 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 NaNO_3 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 化学试剂配制含 OH^- 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度各约为10毫克当量的溶液,然后使这些溶液以0.70 mL/min的平均流速分别流经各装有25.00g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样的玻璃交换柱(柱内径16mm,柱高195mm),每种溶液总体积2500mL,吸附总时间60h。测定溶液pH值的变化(见图3),分析溶液流经交换柱前后各离子浓度,通过差减法计算出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对各种离子的吸附容量,所得结果列入表1。用蒸馏水洗去残存在交换柱中的溶液,取出固样,烘干备用。

从表1看出,在实验条件大体相同情况下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附阴离子容量大小顺序为: OH^- 、 S^{2-} 、 F^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在吸附阴离子的同时,为了维持电中性,也对溶液中的 Na^+ 发生了吸附作用,故可以认为, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对阴离子的吸附,其实质是对含阴离子的盐

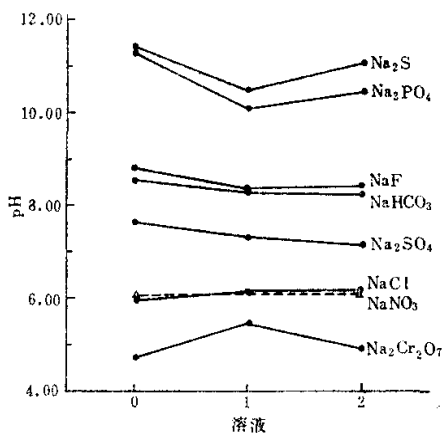


图3 各种交换溶液pH值的变化
图中横坐标的0为原始溶液,1为第1份流出液,
2为第2份流出液

Fig.3 The variation of pH value in various exchange solutions

表1 勃姆石的热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对某些离子的吸附容量Table 1 The absorbing capacity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample produced by thermal phase transformation of boehmite for some anions

溶 液	NaOH			Na_3PO_4			NaF			Na_2SO_4			NaCl		
	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2
阴离子浓度 (mg/L)	153.25	111.83	147.58	321.12	289.01	321.12	190.00	187.20	190.00	464.17	459.35	456.94	360.05	357.19	360.05
Na^+ 浓度 (mg/L)	181.0	158.4	181.8	193.3	159.9	204.8	194.4	178.4	194.4	210.3	198.4	195.5	198.1	198.2	198.1
阴离子吸附容量	吸附容量 (mg/25g)	83.240	2.835		64.220			45.600			9.640	3.615		5.72	
	mg/25g		86.075		64.220			45.600			13.265			5.72	
	meq/g		0.2025		0.0811			0.0960			0.01104			0.0065	
Na ⁺ 吸附容量	吸附容量 (mg/25g)		45.2		66.8			32.0			23.8	7.4		3.80	
	mg/25g		45.2		66.8			32.0			31.2			3.80	
	meq/g		0.0788		0.1162			0.0557			0.0543			0.0066	
溶 液	NaNO_3			Na_2S			NaHCO_3			$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			注 明		
	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2			
阴离子浓度 (mg/l)	565.26	549.56	565.26	146.24	113.76	125.44	624.50	597.34	624.50	1146.0	1036.0	1077.0	1. S_0 表示原始溶液, S_1 表示第一份流出液, 体积为2000 mL, S_2 表示第二份流出液, 体积为500mL。 2. Na^+ 浓度的测定系采用原子吸收法, 由于稀释倍数大, 故分析误差较大。		
Na^+ 浓度 (mg/l)	197.9	197.0	197.3	194.0	163.6	194.0	203.6	194.7	200.7	230.3	230.7	231.8			
阴离子吸附容量	吸附容量 (mg/25g)		31.40		64.96	10.40		54.32			220.0	34.5			
	mg/25g		31.40		75.36			54.32			254.50				
	meq/g		0.0203		0.1880			0.0356			0.0943				
Na ⁺ 吸附容量	吸附容量 (mg/25g)		0.60		60.8			17.80	1.45						
	mg/25g		0.60		60.8			19.25							
	meq/g		0.0010		0.1058			0.0335			0.0000				

分子的吸附。然而, 吸附到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Na^+ 与阴离子不一定等当量, 由溶液的pH值变化可知, 溶液中的 OH^- 或 H^+ 也参加了吸附作用。当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与pH值小于7.0的溶液进行作用时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附了溶液中的 H^+ , 而使 OH^- 的浓度相应增加, 导致pH上升; 当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与pH

值大于7.0的溶液进行作用时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附了溶液中的 OH^- , 而使 H^+ 的浓度相应增加, 导致pH下降。

表 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阴离子被溶液中其它阴离子置换能力之比较
Table 2 Comparison of replacement capability between anions absorbed in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples and other anions in solutions

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含的阴离子类型	NaOH溶液交换			Na_3PO_4 溶液交换			NaF溶液交换			Na_2SO_4 溶液交换			NaCl溶液交换		
	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)
OH^-				7.57	0.0223	11.01	5.68	0.0167	8.25	1.89	0.0058	2.77	3.13	0.0092	4.54
PO_4^{3-}	10.88	0.0172	21.21				6.32	0.0100	12.33	6.48	0.0102	12.58	5.26	0.0083	10.24
F^-	11.02	0.0269	28.02	12.16	0.0320	33.33				5.51	0.0145	15.10	5.32	0.0140	14.58
SO_4^{2-}	0.24	0.0002	1.52	0.24	0.0002	1.52	6.27	0.0065	48.24				0.48	0.0005	4.53
Cl^-	3.43	0.0048	73.85	2.87	0.0042	46.82	3.43	0.0048	73.85	3.43	0.0048	73.85			
NO_3^-	0.12	0.0001	0.49	0.08	0.0001	0.23	0.18	0.0001	0.49	0.081	0.0001	0.49	0.165	0.0001	0.66
S^{2-}	1.20	0.0037	1.97	0.52	0.0016	0.85	0.40	0.0012	0.64	0.40	0.0012	0.64	0.64	0.0020	1.06
HCO_3^-	42.76	0.0350	98.31	35.30	0.0289	81.18	13.58	0.0111	31.18	10.18	0.0083	23.31	11.23	0.0092	25.85
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	71.90	0.0333	35.31	67.10	0.0311	32.98	68.60	0.0318	33.72	57.10	0.0264	28.00	23.50	0.0109	11.56
交换液原始浓度	OH^- 25.73mg/L			PO_4^{3-} 64.22mg/L			F^- 38.00mg/L			SO_4^{2-} 102.00mg/L			Cl^- 73.15mg/L		
置换能力	$\text{PO}_4^{3-} < \text{F}^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{HCO}_3^-$			$\text{OH}^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$			$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{HCO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$			$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$			$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含的阴离子类型	NaNO_3 溶液交换			Na_2S 溶液交换			NaHCO_3 溶液交换			$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液交换					
	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)	被置换下的阴离子浓度 (mg/L)	置换量 (meq/g)	置换率 (%)			
OH^-	1.57	0.0046	2.27	7.83	0.0230	11.36	8.26	0.0184	9.09	0.00	0.00	0.00			
PO_4^{3-}	5.26	0.0083	10.23	7.89	0.0125	15.41	8.32	0.0100	12.33	28.42	0.0449	55.36			
F^-	5.89	0.0155	16.15	11.78	0.0310	32.29	7.98	0.0210	21.88	3.23	0.0085	8.85			
SO_4^{2-}	0.00						8.68	0.0090	81.52						
Cl^-	4.57	0.0084	98.46				5.72	0.0081	124.62	4.57	0.0064	98.46			
NO_3^-				0.097	0.0001	0.49	0.165	0.0001	0.49	0.165	0.0001	0.49			
S^{2-}	0.64	0.0020	1.06				0.96	0.0030	1.60	0.80	0.0025	1.33			
HCO_3^-	16.84	0.0138	38.76	44.90	0.0368	103.37				0.00	0.00	0.00			
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	29.10	0.0135	14.32	43.10	0.0200	21.21	71.80	0.0332	35.21						
交换液原始浓度	NO_3^- 105.05mg/L			S^{2-} 29.25mg/L			HCO_3^- 123.48mg/L			$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 229.20 mg/L					
置换能力	$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$			$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{F}^- < \text{HCO}_3^-$			$\text{OH}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{F}^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$			$\text{F}^- < \text{PO}_4^{3-}$					

3 勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)中各阴离子的置换能力

将上述试验所得的含有各种阴离子 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的试样各1.000g,分别置于50mL玻璃离心管中,各加入50mL约2毫克当量的NaOH、 Na_3PO_4 、NaF、 Na_2SO_4 、NaCl、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中的一种(韩成,张铨昌 1984),在康氏振荡器上振荡三次,计2.5h(每次间隔数小时),然后离心分离,取上清液,分析置换下来的阴离子浓度,计算每克固样被置换下来的阴离子量,所得结果列入表2。

从表2看出,吸附量和置换量都比较大的阴离子有: OH^- 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 HCO_3^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,它们的置换能力随置换溶液的种类而有些差异;吸附容量较大而难以置换的阴离子有 S^{2-} 及 NO_3^- ,且置换能力 $\text{NO}_3^- > \text{S}^{2-}$;吸附容量小的阴离子有 SO_4^{2-} 和 Cl^- ,置换能力 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。从实验结果还可以看出,若采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行水体降氟(韩成 1992),可用NaOH溶液作为解吸液,将 F^- 解吸下来后,再用酸中和,除去 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 OH^- ,使其获得良好的再生效果,且经济实用。

4 勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对阴离子交换-吸附的选择性

为了比较 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样对各种阴离子交换-吸附选择性,实验中采用含两种阴离子的混合溶液作为交换液,交换液中各种阴离子的浓度大约为1毫克当量。实验中也使用了单一阴离子的溶液进行试验,以便对照。称取 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样1.000g,置于玻璃离心管中,加入50mL交换液,在康氏振荡器上振荡三次,共振荡2.5h,离心分离,分析交换前后阴离子的含量,通过差减法计算出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附各阴离子的容量及吸附率,所得结果列入表3及表4。由表3及表4可以看出:

(1)从吸附容量和吸附率上综合考虑, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对阴离子的选择序列大体为: OH^- 、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。该序列与Kubli(1947)报道的化工活性氧化铝对阴离子的吸附序列不完全一致。造成这种差异的原因可能有:①天然勃姆石热相变得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样中含有较多的钛、铁杂质;②两种不同来源方式的试样,其微观孔隙、比表面积等存在着较大的差异。

天然勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对阴离子交换-吸附机制可能有下面几种方式:
① $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的铝离子与阴离子键合,形成类似于难溶化合物,例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlPO_4 的分子,而被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固定。
② $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的铝离子可能与某些阴离子发生表面络合作用,而被固定在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的“孔道”中,例如 Al-F 离子键合,可能属于这种方式。
③在用天然勃姆石热相变制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样中,由于钛、铁等化合物杂质的存在,也有可能与某些阴离子发生化学作用,而被固定在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中。

由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中铝离子与各阴离子的键合能力的不同,导致其对各阴离子交换-吸附选择性的差异。

(2)在碱性介质中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转变为 CrO_4^{2-} ,因此, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不与 OH^- 共存于同一溶液中; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 S^{2-} 或 HCO_3^- 共存于同一溶液中时,由于有可能生成 H_2S 或 H_2CO_3 而溢出,故可使 S^{2-} 或 HCO_3^- 浓度降低。

(3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与各种阴离子发生交换-吸附作用时,都存在着一个最佳pH区间,在一

表3 天然勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对阴离子交换-吸附的选择性*Table 3 Exchanging-absorbing selective behaviour of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample produced by thermal phase transformation of natural boehmite for some anions

交换溶液		交换前阴离子浓度 (mg/L)		交换后阴离子浓度 (mg/L)		吸附容量及吸附率				说明
						A		B		
A	B	A	B	A	B	吸附量 (meq/g)	吸附率 (%)	吸附量 (meq/g)	吸附率 (%)	
NaF	NaOH	22.23	10.17	22.23	0.00	0.00	0.00	0.0299	100.00	F ⁻ <OH ⁻
NaF	Na ₂ S	22.23	5.20	18.24	2.20	0.0105	18.85	0.0094	57.89	交换溶液中 S ²⁻ 浓度过低 F ⁻ <S ²⁻
NaF	Na ₃ PO ₄	22.23	32.37	22.23	15.00	0.00	0.00	0.0274	53.68	F ⁻ <PO ₄ ³⁻
NaF	NaHCO ₃	22.80	78.58	16.34	70.16	0.0170	28.33	0.0089	10.72	F ⁻ >HCO ₃ ⁻
NaF	Na ₂ SO ₄	22.23	48.20	14.82	48.20	0.0195	33.33	0.00	0.00	F ⁻ >SO ₄ ²⁻
NaF	NaNO ₃	22.23	46.98	13.30	24.23	0.0235	40.17	0.0183	48.42	F ⁻ >NO ₃ ⁻
NaF	NaCl	22.23	40.00	13.68	40.00	0.0225	38.46	0.00	0.00	F ⁻ >Cl ⁻
NaF	Na ₂ Cr ₂ O ₇	21.85	121.00	5.51	106.50	0.0430	74.78	0.0067	11.98	F ⁻ >Cr ₂ O ₇ ²⁻
Na ₂ Cr ₂ O ₇	NaOH	121.00	0.00	106.50	0.00	0.0067	11.98	0.00	0.00	Cr ₂ O ₇ ²⁻ 相变为 CrO ₄ ²⁻
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ S	121.00	3.00	92.20	2.80	0.0133	23.80	0.0006	6.66	S ²⁻ 在酸性中易成 H ₂ S
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₃ PO ₄	121.00	34.21	113.70	3.68	0.0034	6.03	0.0482	89.24	Cr ₂ O ₇ ²⁻ <PO ₄ ³⁻
Na ₂ Cr ₂ O ₇	NaNO ₃	118.50	44.36	89.80	44.36	0.0133	24.22	0.00	0.00	Cr ₂ O ₇ ²⁻ >NO ₃ ⁻
Na ₂ Cr ₂ O ₇	NaCl	118.50	40.00	85.00	40.00	0.0155	28.27	0.00	0.00	Cr ₂ O ₇ ²⁻ >Cl ⁻
Na ₂ S	NaOH	8.40	15.64	3.40	0.00	0.0158	59.52	0.0460	10.00	S ²⁻ <OH ⁻
Na ₂ S	Na ₃ PO ₄	6.80	31.58	3.12	14.80	0.0115	54.12	0.0285	53.13	S ²⁻ >PO ₄ ³⁻
Na ₂ S	NaHCO ₃	5.20	89.80	2.48	84.19	0.0085	52.31	0.0046	6.25	S ²⁻ >HCO ₃ ⁻
Na ₂ S	NaNO ₃	5.20	28.00	1.68	13.57	0.0110	67.89	0.0116	51.54	S ²⁻ >NO ₃ ⁻
Na ₂ S	NaCl	6.8	12.57	1.80	11.43	0.0131	72.41	0.0016	9.07	S ²⁻ >Cl ⁻
Na ₃ PO ₄	NaOH	31.47	14.08	23.16	3.91	0.0181	28.41	0.0299	72.23	OH ⁻ >PO ₄ ³⁻
Na ₃ PO ₄	NaHCO ₃	31.32	92.05	13.16	89.80	0.0287	57.98	0.0018	2.44	PO ₄ ³⁻ >HCO ₃ ⁻
Na ₃ PO ₄	Na ₂ SO ₄	31.58	56.88	12.83	55.91	0.0299	60.01	0.0010	1.71	PO ₄ ³⁻ >SO ₄ ²⁻
Na ₃ PO ₄	NaNO ₃	31.58	45.56	11.58	36.84	0.0316	63.33	0.0070	19.14	PO ₄ ³⁻ >NO ₃ ⁻
Na ₃ PO ₄	NaCl	31.58	40.00	11.84	40.00	0.0312	62.51	0.00	0.00	PO ₄ ³⁻ >Cl ⁻
NaHCO ₃	NaOH	61.74	15.64	61.74	3.90	0.00	0.00	0.0345	75.08	OH ⁻ >HCO ₃ ⁻
NaHCO ₃	NaNO ₃	70.16	50.41	64.54	43.82	0.0046	8.01	0.0055	13.47	NO ₃ ⁻ >HCO ₃ ⁻
NaHCO ₃	NaCl	70.16	40.00	61.74	40.00	0.0089	12.00	0.00	0.00	HCO ₃ ⁻ >Cl ⁻
NaOH	NaNO ₃	7.82	48.47	0.00	29.08	0.0230	100.00	0.0156	40.00	OH ⁻ >NO ₃ ⁻
NaOH	NaCl	3.91	40.00	0.00	40.00	0.0115	100.00	0.00	0.00	OH ⁻ >Cl ⁻
Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	43.51	49.44	39.52	36.35	0.0042	9.17	0.0106	26.48	NO ₃ ⁻ >SO ₄ ²⁻
Na ₂ SO ₄	NaCl	44.83	44.00	42.42	41.15	0.0025	5.38	0.0040	6.48	Cl ⁻ >SO ₄ ²⁻
NaNO ₃	NaCl	48.47	40.00	22.30	40.00	0.0211	53.99	0.00	0.00	NO ₃ ⁻ >Cl ⁻

* 实验中也采用了 Na₂Cr₂O₇ 与 NaHCO₃ 以及 Na₂SO₄ 分别与 Na₂S、NaHCO₃、NaOH、Na₂Cr₂O₇ 的混合液进行试验, 由于测定中有干扰, 故未列出。

表4 天然勃姆石热相变体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)对单阴离子的吸附能力Table 4 The absorbing capacity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample produced by thermal phase transformation of natural boehmite for unitary anion

交换溶液	NaOH	Na ₂ S	Na ₃ PO ₄	NaF	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ Cr ₂ O ₇
交换前阴离子浓度 (mg/L)	9.38	4.29	31.58	22.23	61.74	45.70	45.68	40.00	121.00
交换后阴离子浓度 (mg/L)	0.00	2.40	13.68	14.82	56.13	44.83	31.02	37.15	87.40
吸附量 (meq/g)	0.0276	0.0056	0.0283	0.0185	0.0046	0.0008	0.0117	0.0040	0.0156
吸附率 (%)	100.00	42.86	56.68	33.33	9.09	1.90	31.91	7.13	27.77

定的 pH 区间内, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对某种阴离子有较高的交换-吸附容量。例如对 F^- 而言, 据有关文献报道(Wu Y C et al. 1979), 最佳 pH 值区间为 6.0~5.0。当 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 F^- 共存时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 F^- 的交换-吸附容量比在纯 NaF 溶液中(pH 值为 8.8)高出一倍, 就是由于混合溶液的 pH 值处在吸附 F^- 的最佳区间。

(4) 一般天然地下水中存在的主要阴离子为 SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , 故在除去地下水中过量的 F^- 时, HCO_3^- 为主要干扰离子。为了提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对水中 F^- 的交换-吸附容量, 应通过加酸(H_2SO_4 或 HCl) 调整 pH 值到 6.5~5.0 (傅玉治等 1987), 以消除 HCO_3^- 的干扰。

5 结 语

(1) 天然勃姆石热相变体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 对阴离子交换-吸附选择序列大体为: OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 。该序列有一些阴离子不能共存于同一溶液中, 或一种阴离子的存在可使另一种阴离子浓度降低, 故这个序列是相对的, 它表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对这些阴离子交换-吸附和置换的相对能力。

(2) 当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与溶液中某种阴离子发生交换-吸附作用时, 同时也对阳离子发生吸附作用, 但被交换-吸附到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的化合物其阴离子和阳离子并不一定等当量, 原因是溶液中的 H^+ 或 OH^- 也参与了交换-吸附作用。

(3) 为了提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对某种阴离子的交换-吸附容量, 用调节溶液 pH 值的办法消除干扰离子。例如, 为了提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 F^- 的交换-吸附容量, 应将 pH 值调到 6.0~5.0 之间, 消除了 OH^- 及 HCO_3^- 的干扰, F^- 的交换-吸附容量可大幅度提高。

(4) 为了从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中提取出已吸附的阴离子, 达到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反复利用之目的, 应选用选择性高于该阴离子的含另外一种阴离子的溶液作为解吸液。例如, 用 OH^- 或 PO_4^{3-} 都可把 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 F^- 置换下来, 但选用 NaOH 溶液比 Na_3PO_4 溶液优越, 用 NaOH 解吸 F^- 后, 还可以用酸溶液将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 OH^- 中和, 使其复活, 继续使用。

致谢 国家地震局地质研究所陈淑海等同志承担了大量分析工作, 在此谨呈感谢。

参 考 文 献

- 韩成, 别婉林. 1992. 勃姆石的热相变及其降氟作用研究, 地质科学, 3:291~297
- 韩成, 张铨昌. 1984. 银型斜发沸石的复合作用. 中国科学(B辑), (10):931~939
- 傅玉治, 黄承武等. 1987. 降原水pH提高活性氧化铝除氟效果现场研究. 卫生研究, 16(3):19~23
- 韩成. 1992. 天然勃姆石热相变体 γ - Al_2O_3 交换氟离子的研究. 地质科学(待发表).
- Kubli H. 1947. Information on the separation of anions by absorption on alumina. *Helv. Chim. Acta.* 30:453~463
- Wu Y C, et al. 1979. Water defluoridation with activated alumina. *J. Envir. Eng. Div. ASCE.* 105: 357~367

A STUDY OF ANIONIC EXCHANGE-ABSORPTION PROPERTIES OF γ - Al_2O_3 PRODUCED BY THERMAL PHASE TRANSFORMATION OF NATURAL BOEHMITE

Han Cheng

(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, 100029)

Key words: Natural boehmite; γ - Al_2O_3 ; Anion; Selective sequence

Abstract

The selective sequence of anionic exchange-absorption of the γ - Al_2O_3 produced by thermal phase transformation of natural boehmite is: OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . It indicates a relative ability of exchange-absorption of γ - Al_2O_3 to the anions. when γ - Al_2O_3 exchanges or absorbs anions in solutions, it also exchanges or absorbs cations. The pH value of solutions is an important factor which affects anionic exchange absorption capacity. Some anions can be exchanged and absorbed by γ - Al_2O_3 , and they also are eluted. This property of γ - Al_2O_3 is of potential use.