

天然勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阴离子交换- 吸附模式的研究*

A Study of the Anionic Exchange-Adsorption Model on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Produced by Thermal Phase Transformation of Natural Boehmite

韩成 别婉林 张铨昌

Han Cheng, Bie Wanlin and Zhang Quanchang

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

(*Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029*)

摘要 天然勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 第一次与含某些阴离子的化合物溶液接触时, 可对这些阴离子及其配对的阳离子产生吸附作用; 一旦 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已经吸附了某些化合物, 再与另外一种化合物的溶液接触时, 那么, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附的阴离子及其配对的阳离子均具有可置换性。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 既具有阴离子交换-吸附性能, 又具有阳离子交换-吸附性能。这种特性具有潜在应用前景。

Abstract When the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produced by thermal phase transformation of natural boehmite first is contacted with solutions containing some anions, it can adsorb anions and the pairing cations. Once the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ already adsorbed some compounds, and it is contacted once again with another compound solution, then the anions and its pairing cations adsorbed by the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ each show replaceable properties. Therefore $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has both property of exchange-adsorption anions and property of exchange-adsorption cations. These properties are of potential useful vistas.

主题词 天然勃姆石 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阴离子 交换-吸附模式

Key Words: Natural boehmite; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Anion; Exchange-adsorption model

分类号: P574

Classific. code: P574

* 本文1996年6月15日改回。

本文为国家自然科学基金资助项目研究成果。

第一作者简介: 韩成 男 1942年出生 副研究员 矿物学专业

作者曾研究了天然勃姆石的受热相变,指出在适当焙烧条件下可使其转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对溶液中某些阴离子具有交换-吸附性能,可以利用这种特性从含氟水体中除氟。本文在以往工作的基础上就勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 交换-吸附阴离子的模式进行了研究。

1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的制备

实验中使用我国北方某地勃姆石矿样,其化学成分如表1所示。矿样中勃姆石含量可达90%,共生矿物为高岭石及铁、钛矿物。将勃姆石矿样碎至0.5~1.0mm(35~18目),在650℃加热1h(失重约14.00%),即得以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物相为主的试样(韩成和别婉林1992;韩成1992)。

表1 勃姆石矿样的化学成分(wt%)

Table 1 Chemical composition of boehmite sample (wt%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	总计
含量	0.96	79.33	3.27	0.64	0.06	0.13	0.03	0.02	0.20	15.25	99.89

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

实验中采用NaOH、Na₃PO₄、NaF、Na₂Cr₂O₇化学试剂配制成含OH⁻、PO₄³⁻、F⁻、Cr₂O₇²⁻浓度各约为10毫克当量^①的溶液,然后让这些溶液以0.42mL/min的平均流速分别流经各装有20.00g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样的玻璃交换柱(柱内径16mm,柱高190mm),每种溶液总体积2000mL,总吸附时间约80h。测定溶液pH值的变化,分析溶液流经交换柱前后各离子的浓度,通过差减法求出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对各种离子的吸附容量,所得结果列入表2。

表2 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 2 The adsorbing capacity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample produced by thermal phase transformation of boehmite for some ions

溶液	NaOH		Na ₃ PO ₄		NaF		Na ₂ Cr ₂ O ₇	
	S ₀	S	S ₀	S	S ₀	S	S ₀	S
阴离子浓度 (mg/L)	164.22	149.94	240.75	239.50	190.00	173.00	1228.68	1140.48
Na ⁺ 浓度 (mg/L)	179.53	159.50	207.72	179.53	201.78	192.88	222.56	217.36
pH值	未测	未测	11.60	10.20	6.75	7.41	4.47	5.53
阴离子吸附容量	(mg/20g)	28.56	2.50	34.00	176.4			
	(meq/g)	0.08400	0.00395	0.08947	0.08167			
Na ⁺ 吸附容量	(mg/20g)	40.06	56.38	17.80	10.40			
	(meq/g)	0.08712	0.12262	0.03871	0.02262			

注: S₀表示原始溶液, S表示流出液。

① 为了叙述方便起见,为使读者易于理解,本文中的浓度单位仍使用毫克当量浓度——作者注。

与作者以前研究的结果一致(韩成 1992), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别吸附了 NaOH 、 Na_3PO_4 、 NaF 及 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 且被吸附的阴离子与 Na^+ 并不等当量, 尤其是 Na^+ 与 PO_4^{3-} , 对前者吸附的当量数为后者的 30 多倍, 造成这种现象的原因在于, Na_3PO_4 原始溶液的 pH 值高, 即溶液中含有较多的 OH^- 。由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对阴离子交换-吸附的选择性为 $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-}$, 故在 pH 较高的 Na_3PO_4 溶液中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 尤先吸附 OH^- , 因此, 对 PO_4^{3-} 的吸附容量较低。

3 原溶液 pH 值对勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附性能的影响

采用 Na_3PO_4 及 H_3PO_4 溶液配制 pH 接近 7 及 5 的 Na_3PO_4 溶液, 用 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 Na_2CrO_4 两种溶液配制 pH 接近 7 的溶液, 并配制相应浓度的 Na_2CrO_4 溶液。然后, 按照前面的操作, 进行吸附试验, 所得结果列入表 3。

表 3 原溶液 pH 值对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附性能的影响

Table 3 Influence of pH value of original solutions on the adsorption capacity of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

溶 液	Na_3PO_4				$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$											
	柱 A		柱 B		柱 C		柱 D									
	S_0	S	S_0	S	S_0	S	S_0	S								
pH	6.84	7.25	5.16	6.53	6.90	7.01	7.69	7.64								
阴离子浓度 (mg/L)	335.75	273.50	376.25	294.50	1285.56	1087.20	1099.10	1076.80								
Na^+ 浓度 (mg/L)	149.41	149.41	118.70	114.24	192.88	181.75	200.30	200.30								
阴离子吸 附容量	(mg/20g)	124.5	(meq/g)	0.1966	(mg/20g)	163.5	(meq/g)	0.2582	(mg/20g)	396.72	(meq/g)	0.1837	(mg/20g)	44.60	(meq/g)	0.0206
Na^+ 吸 附容量	(mg/20g)	0	(meq/g)	0	(mg/20g)	8.92	(meq/g)	0.0194	(mg/20g)	22.26	(meq/g)	0.0484	(mg/20g)	0	(meq/g)	0

需要说明的是, CrO_4^{2-} 在水溶液中有下列平衡反应存在:



$$\text{平衡常数 } K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} = 1.2 \times 10^{14}$$

在酸性溶液中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 占优势, 在中性溶液中, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}] \approx 1$, 在碱性介质里, CrO_4^{2-} 占优势(据中国科技大学 1963)。

本实验为方便起见, 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附的 CrO_4^{2-} 量转换成吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 量。

从表 2 及表 3 可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对溶液中某种阴离子及其配对的 Na^+ 吸附容量, 受溶液 pH 值的影响(Schoeman et al. 1985)。

在所研究的交换-吸附过程中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固相与溶液之间要实现的离子平衡, 包括 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 及所使用的化合物的阴离子。换句话说, 除了所使用的化合物的阴离子及其配对的

阳离子(例如 Na^+) 参于交换-吸附作用外, 溶液中的 OH^- 或 H^+ 也要参于。各种离子的交换-吸附容量, 视 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对其选择性而定。就本文所研究的 Na_3PO_4 和 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 两种化合物而言, pH 值较低时, 有利于 PO_4^{3-} 的吸附, 而不利于 Na^+ , 但却有利于 H^+ 的吸附; 在 pH 值接近中性时, 有利于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和/或 CrO_4^{2-} 及其配对 Na^+ 的吸附。

4 勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附某些离子后的物质成分分析

为了进一步证实 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对某些离子的吸附性能, 采用 X 荧光光谱法分析了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原样及表 3 中柱 B、柱 C 吸附作用之后所得到的固体试样(分别表示成 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 获得的常量化学成分及微量元素含量结果分别列入表 4 和表 5。

表 4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及其吸附某些离子后的样品常量化学成分 (wt%)

Table 4 Chemical composition (wt%) of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its samples adsorbed some ions

样品	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	烧失量	总计
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.06	88.49	3.60	0.70	0.002	0.07	0.14	0.04	0.02	0.02	5.35	99.67
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.03	88.06	3.57	0.59	0.004	0.08	0.10	0.03	0.07	0.99	5.25	99.80
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.05	88.33	3.60	0.70	—	0.07	0.13	0.03	0.17	0.20	5.33	99.61

表 5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及其吸附某些离子后的样品微量元素含量 ($\mu\text{g/g}$)

Table 5 Trace element contents ($\mu\text{g/g}$) of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its samples adsorbed some ions

样品	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Th	Ga	Zn	Ni	Co	Cr	Ce	V	La	Sc
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64	1188	84	746	180	36	146	74	30	46	34	616	1102	326	66
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	70	1088	80	656	204	44	160	112	—	46	62	592	1066	326	64
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76	1124	78	314	180	48	160	64	2	46	1334	698	1110	322	66

由上述表中可以看出, 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所含的 P_2O_5 增加了 0.79%, Na_2O 增加了 0.05%, 经计算, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 PO_4^{3-} 量为 0.334meq/g, 吸附 Na^+ 量为 0.0161meq/g; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所含的 Cr 增加了 1300 $\mu\text{g/g}$, Na_2O 增加了 0.15%, 经计算, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 量为 0.025meq/g, 吸附 Na^+ 量为 0.0484meq/g。与表 3 所列出的数值比较, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附的 PO_4^{3-} 值偏高, 而吸附的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 值偏低, 估计由分析方法所致。

尽管如此, 这些数据仍能说明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的确可以吸附某些阴离子及其配对的阳离子, 但两者并不一定等当量, 由溶液 pH 值变化可以确定, 溶液中的 H^+ 或 OH^- 参加了交换-吸附作用。

5 勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的离子可置换性

作者以前研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阴离子可置换性, 指出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阴离子程度

不同地被其它阴离子所替换,并且,这种性质还具有实际应用价值(韩成 1992)。这里,作者进一步研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阳离子可置换性。

将上述试验中所得到的吸附有 NaOH 和 NaF 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样(分别表示成 $\text{NaOH} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NaF} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)各 3.00g,分别置于玻璃交换柱中(柱高 100mm,柱径 8mm),让 1000mL 约 10 毫克当量的 KCl、KOH 或 KF 溶液分别流经各交换柱,总交换时间 70h,然后测定各溶液的 K^+ , Na^+ 浓度及 pH,并进行计算,所得结果列入表 6。

表 6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的 Na^+ 可置换性Table 6 Replaceable behaviour of Na^+ adsorbed in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

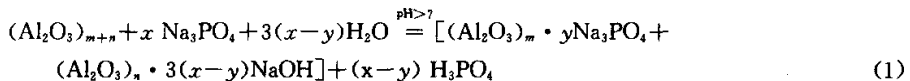
样 品	$\text{NaOH} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				$\text{NaF} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			
	KOH 溶液交换		KCl 溶液交换		KF 溶液交换		KCl 溶液交换	
	S_0	S	S_0	S	S_0	S	S_0	S
K^+ 浓度 (mg/L)	296.36	286.40	400.96	381.87	400.96	381.87	400.96	381.87
K^+ 吸附容量 (meq/g)	0.0849		0.1628		0.1628		0.1628	
置换下的 Na^+ 浓度 (mg/L)	9.27		3.19		2.74		1.93	
置换下的 Na^+ 量 (meq/g)	0.1344		0.0463		0.0397		0.0280	
pH 值	11.59	11.50	6.30	6.80	7.52	7.28	6.30	6.23

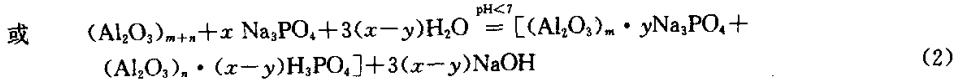
由表中可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阳离子(例如 Na^+)也具有可置换性。就本实验而言,置换的 K^+ 与被换下的 Na^+ 并不等当量。一方面,可能因 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 本身仍具有吸附能力,还可以再多吸附些溶液中的 K^+ ; 另一方面由溶液 pH 值的变化可知, OH 和 H^+ 也参与了交换吸附作用; 此外,分析误差也是影响因素之一。

6 勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 交换-吸附阴离子的模式

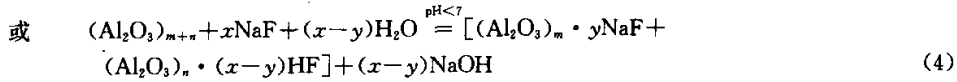
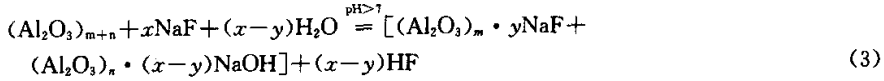
通过一系列研究,作者认为,当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 第一次与含某些阴离子的化合物溶液接触时,可对这些阴离子及其配对的阳离子产生吸附作用(即对含有这种阴离子物质分子的吸附作用)。一旦 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已吸附有某种化合物,再与含另外一种化合物的溶液接触时,那么, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附的阴离子可与溶液中另一种阴离子发生交换作用(Toups Corporation 1979; 张魁太等 1984),并且 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阳离子也可与溶液中其它阳离子发生交换作用。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 即具有阴离子交换-吸附性能,又具有阳离子交换-吸附性能。也就是说,它是一种具有双重功能的离子交换吸附材料。

可以认为,当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Na_3PO_4 溶液接触时,发生如下反应:

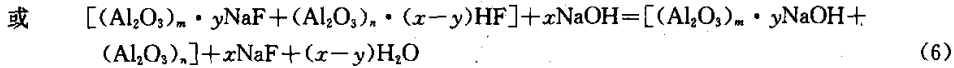
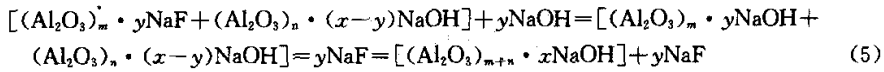




同理, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 NaF 溶液作用时, 可以发生如下反应:

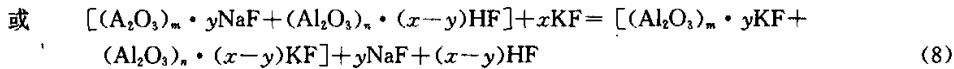
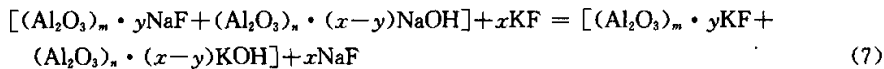


为方便起见, 作者将吸附有 NaF 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 简称为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 复合体。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 复合体中的阴离子具有可置换性, 以 NaOH 溶液为例, 可用下述反应式表达:



在利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 除去水体氟离子工艺中, 从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中解吸氟离子就是利用上述反应。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的交换-吸附性能具有应用前景(韩成 1993)。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 复合体中的阳离子也具有可置换性, 以 KF 溶液为例, 反应如下:



当然, 如果对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的化合物的置换是不同阴离子及不同阳离子之间的替换, 那么, 反应式就比上述复杂些。

7 结论

(1) 勃姆石热相变体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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交换-吸附作用, 并且溶液中的 H^+ 或 OH^- 也参于交换-吸附作用;

(2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的阴离子及其配对的阳离子均具有可置换性, 也即 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种具有双重功能的离子交换-吸附材料;

(3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 交换-吸附阴离子的特性, 具有应用前景。

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. 1992. 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. 岩石学报, (4): 303~310
- 韩成. 1993. 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, (2): 178~182
- 张魁太, 樊荣涛, 铁惠兰等. 1984. 活性氧化铝饮用水去氟实验研究. 卫生研究, 13 (3): 25~29
- Toups Corporation P R C. 1979. Defluoridation Study Final Report, V-4-11. Arizona Department of Health Service.
- Schoeman J J and Botha G R. 1985. An evaluation of the activated alumina process for fluoride removal from drinking water and some factors influencing its performance. Water S. A., 11 (1): 25~32