GW-F90 树脂的除氟性能研究

宿延涛，勾阳飞，王海珍，牛玉清，常 华，宋 艳，
李子明，王凤菊，吴浩天，李 默，陈树森

（核工业北京化工冶金研究院，北京 101149）

摘要：通过静态和动态吸附试验，研究了 GW-F90 树脂的除氟性能，确定了树脂的除氟机理。考察了吸附时间、pH、杂质离子对树脂除氟性能的影响，以及解吸剂种类和浓度对树脂解吸性能的影响。研究表明：GW-F90 树脂的动态吸附容量为 75.3 mg/g，树脂单次吸附的氟去除率达 92.7%；采用 10%的氢氧化钠溶液对 GW-F90 树脂进行解吸，解吸率为 98.7%。GW-F90 树脂具有较好的选择性和除氟性能，可从含氟废水中高效除氟。

关键词：树脂；除氟性能；吸附；解吸

中图分类号：X703 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-8063(2023)02-0059-05

DOI：10.13426/j.cnki.yky.2022.12.05

氟是人体所需的微量元素之一，摄入适量的氟有利于人体健康[1-2]；但摄入过量氟时，会影响机体的钙、磷代谢，使机体的物质代谢和生理功能发生障碍，导致不同程度的氟中毒[3-4]。规定饮水中的氟质量浓度为 0.5～1.0 mg/L，排放废水中的氟化物必须＜15 mg/L[5]。

目前，从含氟废水中除氟的方法主要有吸附法[6-8]、化学沉淀法[9]、电凝聚法[10]、电渗析法[11-14]等。其中，采用吸附法除氟已成为当今研究的热点[15]。吸附法除氟研究的主要方向是开发高效除氟材料，现有的吸附材料除氟容量小、成本高、处理后水质差，处理工艺复杂，且许多工艺还处于探讨阶段，实际应用较少[16]。在实际的含氟处理过程中，需针对不同性质的废水采取适当的方法。本研究通过提高除氟材料的选择性和吸附容量来提高其除氟性能。

笔者以核工业北京化工冶金研究院研发的 GW-F90 树脂为除氟材料，进行了静态、动态除氟性能研究，考察了吸附动力学、氟离子浓度、pH 和杂质离子等对树脂除氟性能的影响，得到了树脂的除氟性能参数；并对负载树脂开展了解吸性能研究，确定了树脂的解吸剂。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂：GW-F90 树脂，在 GW-A 树脂基体上负载纳米级锆氧化物得到 GW-F90 树脂，由核工业北京化工冶金研究院研制；氟化钠、盐酸、氢氧化钠、浓硫酸、硫酸钠、碳酸氢钠、无水碳酸钠、硝酸钠、无水氯化钙、无水三氯化铁、无水氯化亚铁，均为分析纯试剂。

主要仪器：SHZ-82 型气浴恒温振荡器、动力搅拌器，江苏金坛市荣华仪器制造有限公司；101-3B 电热鼓风干燥箱，金坛市岸头良友实验仪器厂；W201B 数显恒温水浴锅，常州翔天实验仪器厂；pHS-25 型酸度计，北京精微高博科技有限公司；PF-1 型氟电极，北京精微高博科技有限公司；塑料三角瓶、塑料烧杯、有机玻璃柱等。

含氟废水来源：某冶炼生产过程中产生的含氟废水，pH＝4、$\rho(F^-)$＝100 mg/L、$\rho(Cl^-)$＝12.3 mg/L、$\rho(NO_3^-)$＝8.7 mg/L、$\rho(SO_4^{2-})$＝9.3 mg/L、$\rho(Na^+)$＝81.3 mg/L、$\rho(Ca^{2+})$＝14.7 mg/L、$\rho(Mg^{2+})$＝7.3 mg/L、COD_{Cr}＜50 mg/L。

收稿日期：2022-12-26

第一作者简介：宿延涛(1986—)，男，内蒙古赤峰人，硕士，高级工程师，主要从事有机分离材料研发工作。

通信作者简介：陈树森(1978—)，男，辽宁葫芦岛人，博士，正高级工程师，主要从事有机分离材料研发工作。

1.2 测定方法

依据《水质 氟化物的测定 离子选择性电极法》(GB 7484—1987)建立测定方法,对水中的氟离子进行测定。

2 试验结果与讨论

2.1 树脂静态吸附性能研究

2.1.1 吸附时间对树脂除氟效果的影响

吸附平衡时间是反映材料吸附性能的重要指标之一,它直接反映 GW-F90 树脂对氟离子吸附的快慢及树脂达到吸附平衡所需的时间。取若干份 100 mg GW-F90 树脂置于三角瓶中,分别加入 100 mL 含氟废水(pH 为 4),将三角瓶放到振荡器中室温下震荡,在开始震荡后的 10、20、30、60、120、240、360、480、720 min 测定溶液中的氟离子浓度,计算树脂的除氟率,结果见图 1。

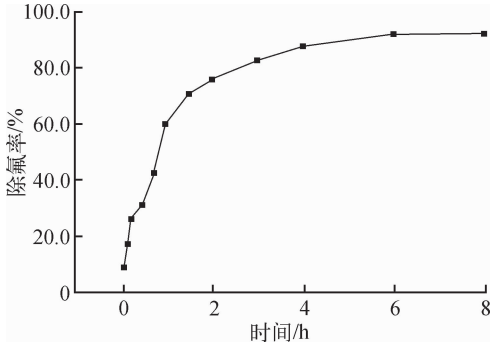


图 1 GW-F90 树脂吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetics curve of GW-F90 resin

由图 1 可知,在单次静态吸附试验中 GW-F90 树脂在前 4 h 内吸附速度较快,4 h 后吸附速度变慢,6 h 后树脂吸附饱和,此时树脂的除氟率为 92.7%。这是由于开始吸附时,被吸附的氟离子占据树脂表面位点,此时传质阻力较小,吸附速率大;随着吸附的进行,树脂表面吸附位点减少,氟离子进入树脂内部孔道结构中,传质阻力逐渐增加,吸附速率逐渐降低;当树脂吸附位点被氟离子占据时,吸附趋于平衡。

2.1.2 pH 对树脂除氟效果的影响

研究了溶液 pH 对 GW-F90 树脂除氟性能的影响。取若干份 100 mg GW-F90 除氟树脂置于三角瓶中,分别加入 100 mL 含氟废水,调节体系 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10,将三角瓶放置到振荡器中室温下振荡 6 h,检测溶液中氟离子浓度,计算树脂的除氟率,结果见图 2。

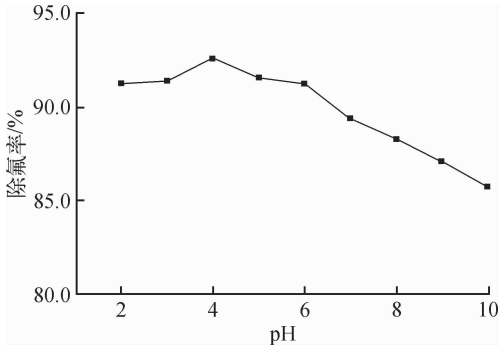


图 2 pH 对 GW-F90 树脂除氟性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on fluoride removal performance of GW-F90 resin

由图 2 可知,随着 pH 的升高,树脂的除氟率降低。这是由于在酸性条件下,氢离子中和了参与配体交换的氢氧根离子,促进了氟离子与氢氧根配体的交换;同时锆离子体因质子化而带正电荷,其通过静电引力也可吸附氟离子。pH=4 时,除氟率高,后续在 pH=4 条件下进行氟吸附试验。

2.1.3 杂离子对树脂除氟性能的影响

含氟废水组分复杂,除氟离子外,还含有镁离子、钙离子、硫酸根、氯离子等,这些杂离子可能干扰树脂的除氟性能。试验考察了这些离子对氟离子吸附的影响,配制 4 份 100 mL 的含氟废水,分别加入 500 mg/L 的钙离子、镁离子、氯离子、硫酸根离子,调节溶液 pH 为 4;分别称取 100 mg GW-F90 树脂放入 4 种含有杂离子的含氟水中,在常温下震荡搅拌吸附 6 h,测量溶液中的氟浓度,计算树脂的除氟率,结果见图 3。

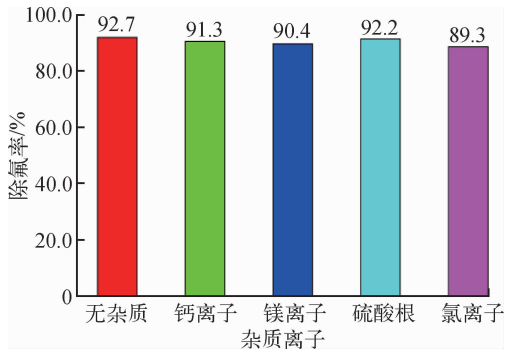


图 3 杂离子对 GW-F90 树脂除氟性能的影响

Fig. 3 Effect of impurity ions on fluoride removal performance of GW-F90 resin

由图 3 可看出，钙离子、镁离子、硫酸根、氯离子的竞争吸附并未对氟离子的吸附造成明显影响，GW-F90 树脂对氟离子的选择吸附能力较高。

2.2　树脂动态吸附性能研究

将 20 mL GW-F90 树脂装入 ϕ10 mm、长 600 mm的有机玻璃柱中。采用上进液方式通入含氟废水进行动态除氟试验，接触时间为10 min。每隔一定时间取样并测定流出液中的氟离子浓度，连续运行，直至流出液中 $\rho(F^-)>10$ mg/L（穿透点），试验结果见图 4。

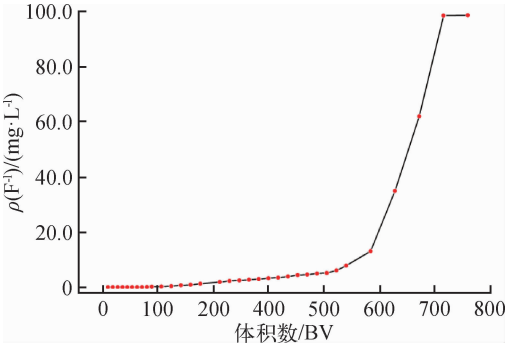


图 4　GW-F90 树脂动态吸附曲线

Fig. 4　Dynamic adsorption curve of GW-F90 resin

由图 4 可知，GW-F90 树脂对水中的氟离子具有较好的吸附性能，在接触时间为 10 min 的条件下，树脂穿透体积为 490 BV，饱和体积为 750 BV，树脂的饱和氟吸附容量为 75.3 mg/g 干树脂。

2.3　树脂解吸性能研究

2.3.1　解吸剂种类对树脂解吸率的影响

分别选择酸性解吸剂、中性解吸剂、碱性解吸剂，研究其对 GW-F90 树脂的解吸性能。取 5 份 100 mg 吸附氟饱和的 GW-F90 树脂装入三角瓶中，分别加入 5%的盐酸溶液、5%的硫酸溶液、5%的氢氧化钠溶液、5%的氯化钠溶液，在恒温振荡器中振荡 4 h，分析解吸液中的氟离子浓度，计算树脂的解吸率，结果见图 5。可以看出，5%的氢氧化钠对树脂的解吸率最高，为 95.6%；酸和氯化钠溶液对树脂的解吸率较低。后续对解吸液中的氢氧化钠浓度进行了考察。

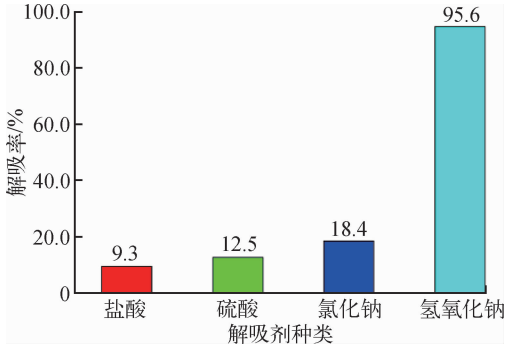


图 5　解吸剂种类对 GW-F90 树脂解吸率的影响

Fig. 5　Effect of desorption agent type on desorption rate of GW-F90 resin

2.3.2　氢氧化钠浓度树脂解吸率的影响

解吸液中氢氧化钠浓度分别为 1%、3%、5%、8%、10%、15%，其余试验条件同 2.3.1，试验结果见图 6。可以看出，氢氧化钠浓度<10%时，随解吸液中碱浓度的增加，树脂解吸率持续升高；当氢氧化钠浓度为 10%时，树脂的解吸率达 98.7%；当氢氧化钠浓度>10%时，继续增加氢氧化钠浓度不能提高树脂解吸率。因此，选择 10%氢氧化钠溶液作为树脂的解吸剂。

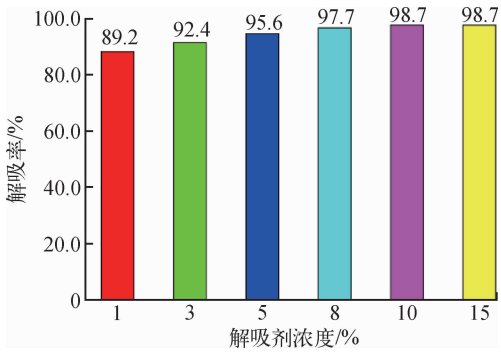
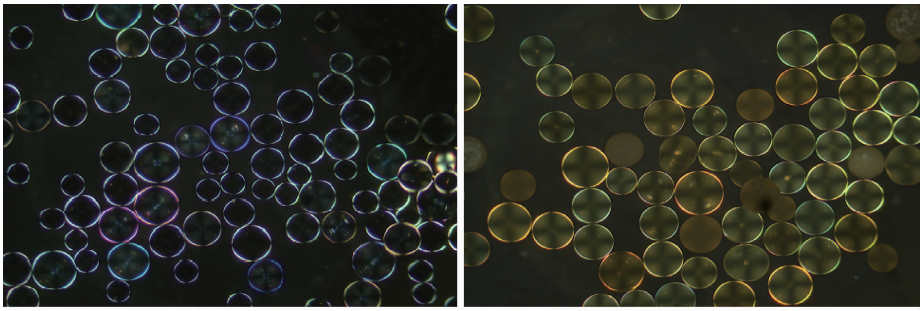


图 6　氢氧化钠浓度对解吸率的影响

Fig. 6　Effect of sodium hydroxide concentration on the desorption rate

2.4　除氟机理探究

GW-F90 树脂是通过在树脂基体中负载纳米金属锆氧化物而制备，利用偏光显微镜对树脂基体负载纳米金属锆氧化物前后的树脂进行比对，结果见图 7。



(a) 负载锆氧化物前 (b) 负载锆氧化物后

图 7 树脂的偏光显微镜图片

Fig. 7 Resin pictures obtained by polarized light microscopy

由图 7 可知，负载前的树脂为透明球型珠体，而负载后的树脂为不透明球型珠体，负载纳米金属锆氧化物使树脂内部结构发生了显著变化。将负载锆氧化物后的树脂在马弗炉内 700 ℃环境下进行煅烧，煅烧后的树脂见图 8。

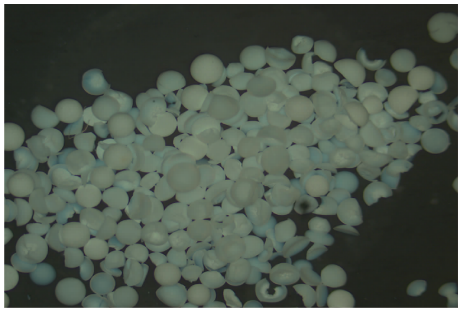


图 8 煅烧后树脂的偏光显微镜图片

Fig. 8 Post-calcined resin picture obtained by polarized light microscopy

树脂基体在 700 ℃下已被烧尽，烧结后看到的白色颗粒为锆氧化物，说明 ZrO^{2+} 已被负载到树脂基体中。

GW-F90 树脂的除氟机理是利用树脂内部负载的纳米金属锆氧化物在水体中与氟离子进行交换，发生配合反应形成 F—ZrO—F，吸附水中的氟离子，从而达到除氟的目的。当 GW-F90 树脂与含氟水接触时，氟离子极易进入树脂孔道并与 ZrO^{2+} 发生配位，从而被吸附。由于 ZrO^{2+} 和氟离子形成的配合物比其与水中其他杂离子形成的配合物更稳定，因而该树脂对氟离子的选择性高，除氟效果稳定。

3 结论与展望

GW-F90 树脂对氟离子具有良好的吸附性能，树脂的动态吸附容量为 75.3 mg/g 干树脂。在钙离子、镁离子、氯离子、硫酸根离子共存环境下，树脂对氟离子具有良好的选择性。10%的氢氧化钠溶液对 GW-F90 树脂的解吸率为 98.7%。

有待进一步研究 GW-F90 树脂在工业中的应用效果，为除氟树脂的规模化应用提供支撑。

参考文献：

[1] 范中学. 微量元素氟对儿童牙齿健康的影响[J]. 微量元素与健康研究，2006，23(2)：64-65.

[2] KARTHIKEYAN M, SATHEESH KUMAR K K, ELANGO K P. Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites[J]. Desalination, 2010，267(1)：49-56.

[3] 蔡宏道. 现代环境卫生学[M]. 北京：人民卫生出版社，1996：285-293.

[4] 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染的研究[M]. 北京：中国环境科学出版社，1992：1445.

[5] 兰文艺，邵刚. 实用环境工程手册[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[6] MEENAKSHI S, VISWANATHAN N. Identification of selective ion exchange resin for fluoride sorption[J]. Colloid Interface Science，2007，308(2)：438-450.

[7] 王峰，张昱，杨敏，等. 活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附行为[J]. 中国农业大学学报，2003，8(4)：63-65.

[8] 周春琼，邓先和，刘海敏，等. 吸附法处理含氟水溶液的研究与应用[J]. 水处理技术，2006，32(1)：1-5.

[9] AL-HARAHSHEH M, BATIHA M, KRAISHAN S, et al. Precipitation treatment of effluent acidic wastewater from phosphate-containing fertilizer industry: characterization of solid and liquid products [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 123(1): 190-199.

[10] 刘海波，左文武，林文周. 化学—混凝沉淀法处理低浓度含氟废水研究[J]. 中国给水排水，2008，24(11)：76-79.

[11] 张超杰. 含氟水治理研究进展[J]. 给水排水，2002，28(12)：26-29.

[12] 刘晓圆. 饮用水除氟技术的发展与应用[J]. 中国给水排水，1989，5(6)：21-24.

[13] WANG L F, HUANG J Z. Outline of control prae rice of endemic fluorosis in China[J]. Social Science Medicine, 1995, 41(8): 1191-1195.

[14] 查春花，张胜林，夏明芳，等. 饮用水除氟方法及其机理[J]. 净水技术，2005，24(6)：46-48.

[15] 雷绍民，郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山，2012，430(4)：152-155.

[16] 卢建杭，黄克玲，刘维屏. 含氟水治理研究进展[J]. 化工环保，1998(6)：341-344.

Fluoride Removal Performance of GW-F90 Resin

SU Yantao, GOU Yangfei, WANG Haizhen, NIU Yuqing, CHANG Hua, SONG Yan, LI Ziming, WANG Fengju, WU Haotian, LI Mo, CHEN Shusen

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: The fluoride removal performance of GW-F90 resin was studied through static and dynamic tests, and the effects of adsorption time, initial fluoride concentration, pH and impurity ions on the fluoride removal performance of the resin were investigated. The influence of different desorbers on the desorption performance of the resin was investigated, and the mechanism of fluoride removal of the resin was determined. The research shows that the dynamic adsorption capacity of GW-F90 resin is 75.3 mg/g, the fluoride removal rate of the resin single adsorption can reach 92.7%, and the desorption rate is 98.7% when 10% sodium hydroxide solution is used to desorb the resin. GW-F90 resin has good selectivity and fluoride removal performance, and can effectively remove fluoride from fluoride-containing water.

Key words: resin; fluoride removal performance; adsorption; desorption