

利用氯碱厂废弃盐泥制备氟离子吸附剂

李青, 丁泽人

(重庆科技学院化工系, 重庆 400050)

[摘要] 为了探索氯碱厂废弃盐泥的新用途, 将氯碱厂废弃盐泥与丙烯酸等共聚, 过硫酸钾作引发剂, 制得了吸附率为 86% ~ 89% 的 F^- 吸附剂, 用于处理超标含氟污水。并用正交试验法与单纯形优化法相结合, 确定了制备 F^- 吸附剂的配方及合适的工艺。增添了水净化剂的新品种, 探索了氯碱工业废弃盐泥利用的新途径。

[关键词] F^- 吸附剂; 废弃盐泥; 配方优化

[中图分类号] TQ424

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0082-02

The Preparation of F^- Adsorbent with Waste Salt Silt of Chloro-alkaline Factory

LI Qing, DING Ze-ren,

(Department of Chemical Engineering, Chongqing College of Science and Technology, Chongqing 400050, China)

[Abstract] To explore new use of waste salt silt, F^- adsorbent was produced using waste salt silt of chloro-alkaline factory and acrylic acid to copolymerize, potassium persulfate as initiator, with which to treat high F^- water. The adsorptivity is 86% ~ 89%. The proper process and the suitable recipe were determined by vertical cross experiment and simplex method. The new kind of water cleaner was developed and the new way of utilizing waste salt silt of chloro-alkaline factory was researched.

[Key words] F^- Adsorber; Waste salt silt; Formula optimization

0 引言

氟为活泼非金属元素, 在自然界中广泛存在, 适量的氟能维持机体正常的钙磷代谢, 促进牙齿和骨骼的钙化, 保证其正常生长与发育, 但长期摄入含氟量高的水、食物或空气能引起氟中毒。我国除上海市以外, 其它省市自治区均有不同程度的地方性氟病流行, 分布于 1187 个县市, 病区人口 3.3 亿。氟斑牙患者现有 4000 余万, 氟骨症患者 260 余万, 大部分是由于饮入高氟水引起^[1]。电解铝、肥料、钢铁、硫酸等厂生产过程中均排出大量的含氟固气废物, 造成氟在环境中快速积累, 最终可能形成次生型地方性氟病区^[2]。

对于因水污染引发氟病的区域一般可通过改换水源、打低氟深水井和饮用低氟地面水解决问题。对于无条件另打新井, 又无低氟水源供应时, 常用混凝沉淀法、活性氧化铝法来降低水中的含氟量。盐泥是氯碱厂制碱过程中产生的废弃物, 回收综合利用盐泥, 提高氯碱工业盐泥的综合利用率, 降低氯碱工业对环境的污染是《我国十五期间氯碱工业、纯碱工业应采取的环保技术及措施》中的要求。

我们采用氯碱工业制碱生产中产生的废渣盐泥为原料, 与丙烯酸等共聚制得吸附剂, 处理超标含氟污水, 获得良好的效果。目前还未见有用盐泥制备氟离子吸附剂的报道。

1 试验

1.1 盐泥的组成及药品、仪器

采用重庆天原化工总厂的盐泥为原料, 该盐泥组成见表 1。

表 1 盐泥组成成分

Table 1 Composition of waste silt

成分	NaCl	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	其它
分析方法	AgNO ₃ 滴定	重量法	EDTA 滴定 铬黑 T	钙指示剂 EDTA 滴定	磺基水杨酸法	铬天青 S 光度法	—
W(干基)/%	7.87	55.40	7.55	21.01	0.20	1.89	6.08

药品: 丙烯酸、柠檬酸钠、酒石酸钾钠、氯化钠、过硫酸钾、乙二胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、CW-882 阻垢分散剂, 均为化学纯。

仪器:

三颈烧瓶	500mL	电热套	0 ~ 300℃
温度计	0 ~ 150℃	电动搅拌器	200r/min
滴液漏斗	50mL	天平	最大量程 500g
烘箱	0 ~ 300℃		

1.2 吸附剂的制备

取一定量蒸馏水, 加入 CW-882 阻垢分散剂, 将反复洗涤后滤干的盐泥一并加入三颈烧瓶中, 搅拌, 待分散均匀后, 加入溶有 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、酒石酸钾钠的丙烯酸, 再加入 10% (质量分数) 的过硫酸钾水溶液, 恒温搅拌聚合得到灰白色粒状晶体, 将此晶体放入烘箱中烘干, 得到一种浅灰色、表面有微孔的颗粒物, 即为吸附剂。放入水中 12h 后微有膨润。

[收稿日期] 2007-05-10

[作者简介] 李青 (1956-), 男, 重庆人, 讲师, 硕士, 主要从事精细化工科研、教学工作。

1.3 配方优化

1.3.1 正交试验

选择各反应物的加入量、反应时间、反应温度为因素,选用

$L_8(2^7)$ 正交试验表,进行正交试验,见表 2。由表 2 中极差的大小可知,各因素影响从大到小为:盐泥 > N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 > 丙烯酸 > 时间 > 过硫酸钾 > 酒石酸钾钠 > 温度。

表 2 正交试验表

Table 2 Orthogonal design

试验号	盐泥/g	酒石酸钾钠/g	N,N'-亚甲基双丙烯酰胺/g	丙烯酸/mL	过硫酸钾/mL	时间/min	温度/℃	F ⁻ 吸附率/%
1	40	4	1	15	1	55	70	43
2	60	4	1	15	1.5	75	80	51
3	40	5	2	15	1	75	80	49
4	60	5	2	15	1.5	55	70	72
5	40	4	2	25	1.5	55	80	86
6	60	4	2	25	1	75	70	81
7	40	5	1	25	1.5	75	70	56
8	60	5	1	25	1	55	80	74
K_1	2.34	2.61	2.24	2.15	2.47	2.75	2.52	
K_2	2.78	2.51	2.88	2.97	2.65	2.37	2.6	
$ K_1 - K_2 $	0.44	0.1	0.64	0.82	0.18	0.38	0.08	
优方案	60	4	2	25	1.5	55	80	

注: K_1 、 K_2 为水平一、水平二的极值, $|K_1 - K_2|$ 为极差。极差大的因素对产品性能的影响大。

1.3.2 单纯形优化法试验

在用正交试验法得到较优方案的基础上,以此为初始点用单纯形优化法^[3]作进一步的推进,对配方进行优化。

单纯形优化法是一种多因素优化方案,所谓的单纯形是指多维空间中的一种凸边形,它的顶点数比空间的维数多 1。以试验中需要考虑的因素对应空间的维数,顶点数即是试验所需要进行的次数,并由此构成初始单纯形,选取合适的步长,然后逐次推进。在 n 个因素中,若一个点经 $n-1$ 次推进仍未被淘汰,则对该点重复试验,证实它确是好的点,试验至此即可停止,各因素与步长设置见表 3。初始单纯形的构成见表 4。

表 3 因素与步长

Table 3 Factors and variables

因 素	对应编号	初始量	步长
盐泥/g	a	60	10
N,N'-亚甲基双丙烯酰胺/g	b	2	4
丙烯酸/mL	c	25	5
时间/min	d	55	10
过硫酸钾/mL	e	1.5	1.5
酒石酸钾钠/g	f	4	2
温度/℃	g	80	10

表 4 初始单纯形的构成

Table 4 Simplex-lattice design

顶点	因 素							F ⁻ 吸附率/%
	a/g	b/g	c/mL	d/min	e/mL	f/g	g/℃	
1	60	2	25	55	1.5	4	80	85
2	70	2	25	55	1.5	4	80	81
3	65	5.5	25	55	1.5	4	80	89
4	65	3.2	29	55	1.5	4	80	80
5	65	3.2	26	63	1.5	4	80	79
6	65	3.2	26	56.5	2.6	4	80	64
7	65	3.2	26	56.5	1.7	5.4	80	56
8	65	3.2	26	56.5	1.7	4.4	87.5	61

进行表 4 中 8 次试验后,比较 F⁻ 吸附率,去掉第 8 点(F⁻ 吸附率最差点)后,根据式(1)推算出新的试验点,再进行试验,得到的结果与保留的点进行比较,再去掉最差的点,如此反复。

新的试验点 = $2 \times$ 保留点值之和 / ($n -$ 去掉点的值) (1)

式中: n 为因素的个数。

经过 6 次推进,第 3 点仍保留,F⁻ 吸附率仍是最高。对第 3 点进行反复试验,F⁻ 吸附率在 86% ~ 89% 之间波动,因此,第 3 点为最优点。

2 吸附率检测

取该产品 1.0g 浸入 200mL 含氟污水(取自重庆某厂附近沟渠,含氟量 C_1 为 27.2mg/L)中,静置 8h 后,用氟离子选择电极法(GB7487-87)进行检测得吸附后浓度 C_2 。则 F⁻ 的吸附率 η 由式(2)得出。

$$\eta = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\% \quad (2)$$

检测时先配置一系列不同浓度的标准液,测得电位值 E ,绘制 $E - \lg C_F$ - 标准曲线。测得未知水样电位后,由标准曲线方程求得水样中的氟离子浓度。在测定的过程中,加入由柠檬酸钠、氯化钠和乙酸配制的总离子强度调节剂缓冲液(TISAB),以保持溶液的总离子强度和适宜的 pH 值并络合干扰离子。

3 结 论

- 1) 利用废弃盐泥制成了吸附率 86% ~ 89% 的 F⁻ 吸附剂。
- 2) 探索出了综合利用盐泥的一条新途径。
- 3) 用正交试验法与单纯形优化法相结合,确定了制备 F⁻ 吸附剂的较优配方及合适的工艺。

[参 考 文 献]

- [1] 刘君卓. 居住环境和公共场所有害因素及防治[M]. 北京:化学工业出版社,2000.57-60
- [2] 孙胜龙. 环境污染与生物变异[M]. 北京:化学工业出版社,2003.266-270
- [3] 秦建候. 分析测试中的试验设计和优化方法[J]. 分析试验室,1986,5(1):50-56