非金属矿开发利用

方沸石的改性及其对含氟水的处理*

陈方明
(湖北大学资源环境学院,湖北 武汉,430062)

摘 要:采用氯化铝溶液浸泡和高温焙烧结合的方法对方沸石进行改性。对于100 ml F^-浓度为5.0 mg/L溶液的水处理试验,改性方沸石矿较佳的工艺条件为:用量3.0 g,搅拌时间2.0 h,粒度小于100目。

关 键 词:方沸石;改性;焙烧;含氟水;水处理
中图分类号:P578.974;TU991.26+6;X703.5 **文献标识码**:B **文章编号**:1001-0076(2010)04-0018-04

Study on Modification of Analcite and its Treatment Fluoride Containing Water

CHEN Fang-ming
(School of Resources and Environment, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Analcite was modified by soaking in $AlCl_3$ solution and roasting at high temperature. Modified analcite was used to remove fluoride in water. In the treatment of 100 ml solution containing 5.0 mol/L F^-, better technological conditions were the following: modified analcite ores 3.0 g and its particle size less than 100 mesh, and stirring 2.0 hours.

Key words: analcite; modification; roasting; fluoride containing water; water treatment

1 概述

沸石类矿物具有内部孔道结构,且大小多在分子尺寸范围,具有良好的选择性吸附性能。由于天然沸石矿物孔道多含沸石水及其它杂质,易形成堵塞,并且连通的程度也较差,直接使用吸附能力往往达不到要求,因而常需对其进行改性和活化处理,以疏通孔道。

改性和活化处理是采用天然沸石制备吸附材料的重要环节,常用的改性方法有无机酸处理、改型和高温焙烧等。

无机酸处理对沸石的改性作用主要基于三种机理:(1)无机酸溶解了堵塞在沸石孔道中原有的一些杂质,使孔道得以疏通;(2)半径小的H^+置换了孔道中原有的半径较大的阳离子Na^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}等,使孔道的有效空间拓宽;(3)无机酸的作用导致沸石矿物的结晶构造发生一定程度的变化,适度控制可增加吸附活性中心。无机酸处理的作用有限,因为它很难去除沸石水等一些与矿物结合牢固且难以与酸反应的孔道杂质。另外,无机酸处理还容易改变改性产物的pH值,操作不当会带来二次污染[1]。

改型是利用NaCl、$AlCl_3$、NH_4Cl、HCl和NaOH等溶液,在一定温度下处理沸石,使其改型。改型的目的在于调整沸石结构,以改善吸附性能和酸性功能,常用的改型方法有Na^+型、NH_4^+型、H^+型和P^-

* 收稿日期:2009-12-23;修回日期:2010-03-25
基金项目:国土资源大调查重大项目(20070400041)
作者简介:陈方明(1970-),男,湖北天门人,副教授,博士,现任湖北大学地理系副主任,主要从事环境地学的教学和科研工作,E-mail:cfm@hubu.edu.cn。

万方数据

型等。改型一般工艺较繁杂,操作困难[2]。

高温焙烧则通过高温烘烤烧除沸石中含有杂质。高温焙烧、无机酸处理和离子交换等改性方法都可提高沸石的吸附能力,其中高温焙烧效果更佳。本试验采用氯化铝溶液浸泡和高温焙烧结合的方法对方沸石进行改性和活化[3]。

2 改性技术路线

采用高温焙烧法改性方沸石,技术路线如图1。改变试验参数(焙烧温度、焙烧时间、氯化铝浓度及方沸石精矿粒度),重复试验,寻找较佳的改性方案。

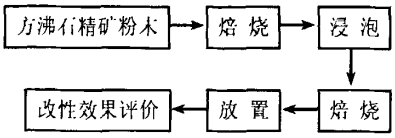

图1　方沸石精矿改性的技术路线

吸湿率一定程度上能反映沸石的吸附能力,本试验以测定样品吸湿率的方法对改性和活化试验进行评价。用重量为 m_1 的表面皿,称取充分干燥的重量为 m 的样品,置于底部装有一定量水的干燥瓶中,封严瓶口,恒温放置一定时间,称得样品与表面皿总重 M,则吸湿率为:

$$100 \times (M - m - m_1)/m(\%)$$

3 改性工艺试验

3.1 焙烧温度的影响

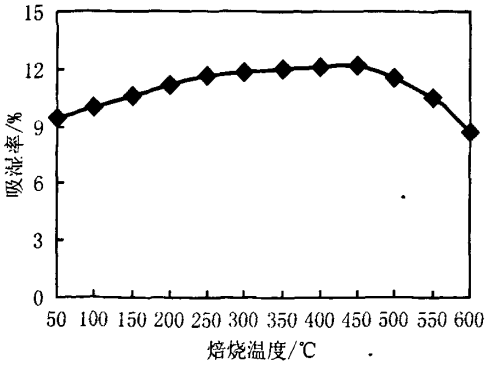

图2　不同焙烧温度改性方沸石矿吸湿率

选取小于100目的方沸石精矿粉,分别在温度50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃下焙烧2.5 h,2.0 mol/L氯化铝溶液中浸泡24 h,再分别在温度50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃下焙烧2.5 h,改性方沸石矿吸湿率的测定结果如图2所示。

由图2可以看出,温度对焙烧改性的影响很大,450℃时改性效果最佳。温度高于或低于450℃,改性方沸石矿的吸湿率均降低。因此,改性焙烧温度选用450℃。

3.2 焙烧时间的影响

选取小于100目的方沸石精矿粉,在温度450℃下分别焙烧0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 h,2.0 mol/L氯化铝溶液浸泡24 h,干燥后再在温度450℃下分别焙烧0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h,改性方沸石矿吸湿率的测定结果如图3所示。

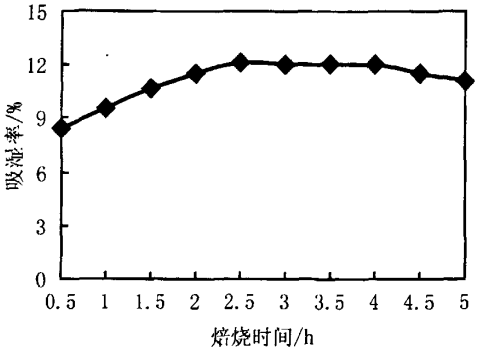

图3　不同焙烧时间改性方沸石矿吸湿率

图3表明,焙烧时间对改性结果影响很大,其中焙烧2.5 h改性效果较佳。在0.5~2.5 h范围内,改性产物的吸湿率上升;2.5 h后吸湿率基本不变,4.0 h后吸湿率甚至还有所下降。因此,改性焙烧时间选用2.5 h。

3.3 氯化铝浓度的影响

选取小于100目的方沸石精矿粉末,温度450℃下焙烧2.5 h,分别在浓度为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mol/L的氯化铝溶液中浸泡24 h,干燥后再在温度450℃下焙烧2.5 h,改性方沸石矿吸湿率的测定结果如图4所示。

万方数据

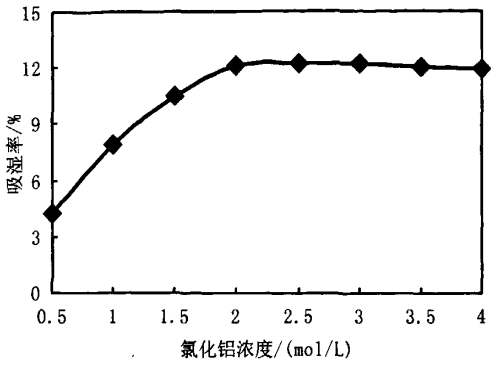

图4 不同氯化铝浓度改性方沸石矿吸湿率

由图4可以看出,随着氯化铝浓度的增加,改性方沸石矿吸湿率增加。在0.5~2.0 mol/L范围内,改性方沸石矿吸湿率增长很快;大于2.0 mol/L,吸湿率增长幅度不大,甚至还略有下降。因此,改性液选用2.0 mol/L氯化铝溶液。

3.4 粒度的影响

分别选用20~60目、60~100目、-100目的方沸石精矿粉,温度450℃下焙烧2.5 h,2.0 mol/L氯化铝溶液浸泡24 h,干燥后再在温度450℃下焙烧2.5 h,改性方沸石矿吸湿率的测定结果见表1。

表1 不同粒度改性方沸石矿吸湿率

粒度/目	20~60	60~100	-100
吸湿率/%	8.43	11.08	12.11

由表1可以看出,随着粒径的减小,改性方沸石矿的吸湿率增加,其中小于100目的吸湿率最大。这是因为粒度越小,表面积越大,吸附和交换性能越强。因此,本试验选用粒径小于100目的方沸石精矿粉进行改性。

综合以上试验,改性方案为:选取小于100目的方沸石精矿粉,温度450℃下焙烧2.5 h,2.0 mol/L氯化铝溶液中浸泡24 h,干燥后再在温度450℃下焙烧2.5 h,随炉冷却后备用。

4 改性方沸石对氟化物的吸附

4.1 用量的影响

配制起始浓度为5.0 mg/L的KF溶液,于8个250 ml锥形瓶中分别加入100 ml溶液,再分别加入0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、4.5、5.0 g小于100目改性方沸石矿,在恒温搅拌器上搅拌2 h,静置12 h,分别取上清液测定氟化物浓度,测定结果如表2。

表2 不同用量改性方沸石矿处理氟化物溶液试验结果

改性方沸石矿用量/g	处理后浓度/mg·L^{-1}	吸附量/mg·L^{-1}	去除率/%
0.5	4.34	0.59	11.97
1.0	3.93	1.00	20.28
1.5	3.56	1.37	27.79
2.0	3.19	1.74	35.29
2.5	2.79	2.14	43.41
3.0	2.55	2.38	48.28
3.5	2.52	2.41	48.88
4.0	2.51	2.42	49.09
4.5	2.49	2.44	49.49
5.0	2.46	2.47	50.10

注:氟化物溶液起始处理浓度为4.93 mg/L。

由表2可以看出,随着用量的增加,改性方沸石矿对氟化物的去除率提高。用量在0.5~3.0 g范围内,改性方沸石矿对氟化物的去除率提高很快;用量大于3.0 g后,去除率提高幅度不大,考虑到产品质量和经济效益等方面因素,本试验选择3.0 g为改性方沸石矿除氟的最佳值。

4.2 搅拌时间的影响

配制起始浓度为5.0 mg/L的KF溶液,用9个250 ml锥形瓶分别取100 ml溶液,再分别加入3.0 g小于100目的改性方沸石矿,分别在恒温搅拌器上搅拌20、40、60、90、120、150、180、210、240 min,静置12 h,分别取上清液测定氟化物浓度,测定结果如表3所示。

表3 不同搅拌时间改性方沸石矿处理氟化物溶液试验结果

搅拌时间/min	处理后浓度/mg·L^{-1}	吸附量/mg·L^{-1}	去除率/%
20	4.05	0.88	17.85
40	3.63	1.30	26.37
60	3.24	1.69	34.28
90	2.88	2.05	41.58
120	2.56	2.37	48.07
150	2.54	2.39	48.48
180	2.52	2.41	48.88
210	2.50	2.43	49.29
240	2.49	2.44	49.49

注:氟化物溶液起始处理浓度为4.93 mg/L。

万方数据

由表3可以看出,随着搅拌时间的增加,改性方沸石矿对氟化物的去除率提高。开始阶段,随着搅拌时间的延长,去除率提高很快;搅拌时间大于120 min后,随着时间延长,吸附量趋于饱和,去除率提高幅度不大。因此,本试验选择120 min为最佳搅拌时间。

4.3 粒度的影响

配制起始浓度为5.0 mg/L的KF溶液,于3个250 ml锥形瓶中分别加入100 ml溶液,再分别加入3.0 g不同粒度(20~60目、60~100目、-100目)的改性方沸石矿,在恒温搅拌器上搅拌2 h,静置12 h,分别取上清液测定氟化物浓度,测定结果如表4。

表4　不同粒度改性方沸石矿处理氟化物溶液试验结果

改性方沸石矿粒度/目	处理后浓度/mg·L^{-1}	吸附量/mg·L^{-1}	去除率/%
20~60	3.46	1.47	29.82
60~100	2.91	2.02	40.97
<100	2.53	2.4	48.68

注:氟化物溶液起始处理浓度为4.93 mg/L。

由表4可以看出,随着粒径的减小,改性方沸石矿对氟化物的吸附量增加,其中小于100目的水处理效果最好。这是因为粒度越小,表面积越大,吸附和交换性能越强。因此,本试验选用粒径小于100目的改性方沸石矿。

4.4 起始浓度的影响

分别配制起始浓度为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0 mg/L的KF溶液,分别在12个250 ml锥形瓶中各加入100 ml溶液,再分别加入3.0 g小于100目的改性方沸石矿,在恒温搅拌器上搅拌2 h,静置12 h,分别取上清液测定氟化物浓度,测定结果如表5。

由表5可以看出,随着起始浓度增加,吸附量和去除率提高;起始浓度达到8.0 mg/L,吸附量达到饱和;随后吸附量基本保持不变,去除率开始下降。因此,本试验改性方沸石矿对起始浓度小于8.0 mg/L氟化物溶液的水处理效果较好。

表5　改性方沸石矿处理不同浓度的氟化物溶液

序号	起始浓度/mg·L^{-1}	处理后浓度/mg·L^{-1}	吸附量/mg·L^{-1}	去除率/%
1	1.89	1.1	0.79	41.80
2	2.94	1.53	1.41	47.96
3	3.91	2.16	1.75	44.76
4	4.87	2.51	2.36	48.46
5	5.98	3.13	2.85	47.66
6	6.89	3.85	3.04	44.12
7	7.91	4.38	3.53	44.63
8	8.85	5.23	3.62	40.90
9	9.77	6.12	3.65	37.36
10	10.97	7.32	3.65	33.27
11	11.93	8.29	3.64	30.51
12	12.95	9.32	3.63	28.03

综合以上改性方沸石矿对100 ml浓度为5.0 mg/L氟化物水处理试验,归纳较佳的工艺条件为:用量3.0 g,搅拌时间2.0 h,粒度小于100目,这种方沸石改性矿适合于浓度小于8.0 mg/L氟化物溶液的水处理。

5 结论

(1)方沸石矿高温焙烧改性方案为:选取小于100目的方沸石精矿粉,450℃温度下焙烧2.5 h,2.0 mol/L氯化铝溶液中浸泡24 h,干燥后再在450℃温度下焙烧2.5 h,随炉冷却后备用。

(2)改性方沸石矿对100 ml浓度为5.0 mg/L氟化物溶液水处理试验,较佳的工艺条件为:用量3.0 g,搅拌时间2.0 h,粒度小于100目,这种方沸石改性矿适合于起始浓度小于8.0 mg/L氟化物溶液的水处理。

参考文献:

[1] 朱俊,王宁.天然沸石在环保中的应用[J].矿物学报,2003,23(3):250-254.

[2] 王秀春,丁志斌,都的箭.沸石的性能及其在水处理中的应用[J].解放军理工大学学报,2001,2(4):74-77.

[3] 陈方明,梅惠,陆琦,等.多孔方沸石对硫酸盐苦咸水的处理[J].矿产保护与利用,2008,(4):19-22.

万方数据