

多孔方沸石球对含氟水的处理^{*}

陈方明^{1,2}

(1. 湖北大学 资源环境学院, 武汉 430062; 2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要:通过微观分析方法,在鄂尔多斯盆地白垩系钻孔岩样中发现方沸石类矿物。对该方沸石岩进行提纯和改性,制成多孔方沸石球处理含氟水。对于100 mL起始浓度5.00 mg/L的含氟水,多孔方沸石球较佳的水处理试验条件为:用量3.0 g,搅拌后静置48 h,球直径3 mm。多孔方沸石球对氟离子的吸附符合Langmuir吸附等温式,吸附速度符合班厄姆公式。用过的方沸石球经再生处理后活性基本恢复,多次再生后方沸石球除氟效果有所下降。

关键词:方沸石;提纯;改性;多孔方沸石球;除氟

中图分类号:X703 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2015)02-0045-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.02.011

Treatment of Fluorine Water by Porous Analcite Balls

CHEN Fangming^{1,2}

(1. School of Resources and Environment, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Analcite minerals were found from sedimentary rocks of cretaceous system in Ordos basin using micro-analysis. Porous analcite balls were prepared by analcite rocks after purifying and modification. Then porous analcite balls were used in treatment of fluorine water. Treating 100 mL solution containing 5.00 mol/L fluorine, good result was obtained when the experimental condition of analcite balls was: dosage 3.0 grams, stilling 48 hours after stirring, diameter 3 millimeters. The absorption equation of porous analcite balls is in conformity with the Langmuir equation. The rate equation of porous analcite balls is in conformity with the Banerm equation. Consumed analcite balls almost recovered activity after regeneration. The efficiency of fluoride removal is slightly lower when porous analcite balls have been regenerated for many times.

Key words: analcite; purifying; modification; porous analcite balls; removing fluorine

鄂尔多斯盆地跨越陕、甘、宁、蒙四省(区),蕴藏有丰富的煤炭、石油、天然气等矿产资源,由于水资源严重不足,且分布不均,造成环境脆弱,制约了当地社会经济的发展 and 人民生活水平的提高。21

世纪初,我国政府提出了西部大开发的战略方针,水资源同社会经济发展不协调,更加增大了缺水程度。勘查发现,鄂尔多斯盆地白垩系深部赋存有丰富的地下水,但相当一部分地下水水质较差,特别是F⁻

* 收稿日期:2015-03-14

基金项目:国家自然科学基金(41102025);中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室开放基金(GBL21310)

作者简介:陈方明(1970-),男,博士,副教授,主要从事环境矿物学的教学和科研工作。

超标($3.0 \text{ mg/L} \leq \text{F}^- \leq 5.0 \text{ mg/L}$)。地下水资源的有效改善和净化,是解决当地水资源短缺问题的重要途径之一,对促进当地社会经济发展和生态环境建设具有重要的意义^[1-2]。

氟是人体必需的微量元素之一,但是长期饮用氟含量超标的水($>1.5 \text{ mg/L}$)会损害牙齿和骨骼,严重的可能引起氟骨症,造成贫血、失眠、掉头发,甚至会造成人的终生残废。因此饮用水除氟,使之符合国家饮用水标准,是一项保证人民群众身体健康的重要工作^[3]。多年来,国内外学者对饮用水除氟进行了一系列有益的探索。电解法利用铝电解过程中生成羟基铝络合物和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶的络合凝聚作用除氟,该方法优点是能够保持水质基本不变,通过调节电流控制出水的含氟量,使饮用水的除氟操作简单、稳定可靠。不足之处是影响除氟因素太多,且存在电极钝化问题^[4]。离子交换法在半透膜的两端施加直流电场,使带负电的 F^- 和带正电的离子通过离子交换膜分别流向阳极和阴极,从而达到除氟的目的。该方法优点是除氟效率高且稳定,缺点是设备投资大,除氟的同时也除去了对人体有益的矿物质^[5]。膜分离新技术是利用一种能使水分子通过,而氟化物不能通过的半透膜发挥作用,如醋酸纤维素膜可处理低浓度的含氟水,出水氟化物含量符合排放标准,但对高浓度含氟水的处理效果较差^[6]。本试验利用鄂尔多斯盆地的方沸石岩作原材料,通过提纯和改性,制成多孔方沸石球,用于含氟水的处理,并对其吸附机理进行探讨。该方法具有投资少、设备简单、循环利用、无二次污染等优点。

1 试验材料与方法

1.1 岩样微观分析

鄂尔多斯盆地钻孔岩样经破碎、筛分,制成粉晶样品,利用 X 射线衍射仪和电子探针分析岩样中方沸石的含量和分布情况;制备岩石薄片,利用电子探针研究方沸石的形态和化学成分。

1.2 方沸石岩的提纯

选取 -0.150 mm 的方沸石岩,加水浸泡 24 h,用增力电动搅拌机搅拌 8 h,沉降 1 h,倒掉上层清液,取下层离心样重复试验,直至方沸石含量无明显提高,最后将下层离心样烘干备用。

1.3 方沸石岩的改性

选取 -0.150 mm 的提纯方沸石岩,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 2.5 h,水淬冷却,再用 1.0 mol/L 硫酸铝钾溶液浸泡 24 h,洗涤后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干备用。

1.4 多孔方沸石球的制备

选取 -0.150 mm 的改性方沸石岩,按质量比 9:1 的配比称取改性方沸石岩和造孔剂,加入 5% 的粘结剂,混匀造球,在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 2.5 h,取出在空气中自然冷却,干燥备用。

1.5 水处理试验

室温下,根据试验需要配置不同浓度的 KF 模拟水样,每次取 100 mL,加入多孔方沸石球,搅拌后静置,用离子选择电极法测定上清液成分。改变试验参数(多孔方沸石球用量、静置时间、球直径、起始浓度),重复水处理试验,寻找较佳的水处理试验条件。

1.6 多孔方沸石球的再生

用过的多孔方沸石球洗涤后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烘干,用 1.0 mol/L 硫酸铝钾溶液浸泡 24 h,洗涤后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 4 h,干燥备用。

2 结果与讨论

2.1 方沸石的发现

通过野外采集岩样和室内的微观分析工作,首次发现鄂尔多斯盆地白垩系沉积岩中普遍存在方沸石类矿物,而且具有一定的规模。方沸石原矿的含量是 20.36%,取 -0.150 mm 的粉晶样品作 X 射线衍射,其中方沸石相对强度为 24.83%,结果如图 1。

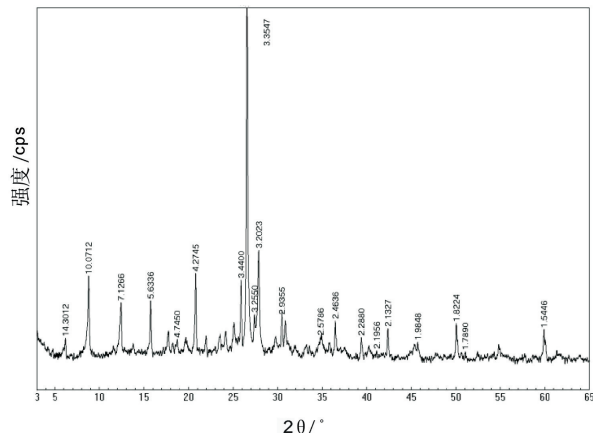


图1 岩样 X 射线衍射谱图

根据多个控制钻孔岩芯的 X 射线分析,发现除西部局部地段外,整个盆地均存在含方沸石的地层。在地层纵向上,方沸石的产出有一定的层位,主要分布在环河组、华池组,罗汉洞组也有发现,方沸石在地层中的含量为 5% ~25%。

电子探针观察发现,方沸石的颗粒很小,一般在 10 μm 左右,最小在 5 μm,大者超过 15 μm,呈不规则粒状,相当部分与钠长石连生,如图 2。方沸石含水较高,电子束照射后均有亮斑,水分迅速失去。用图象分析系统软件对图 2 进行图象处理,红色显示方沸石在岩石中的分布情况,红色占据面积约 11.65%。电子探针成分分析结果如表 1。

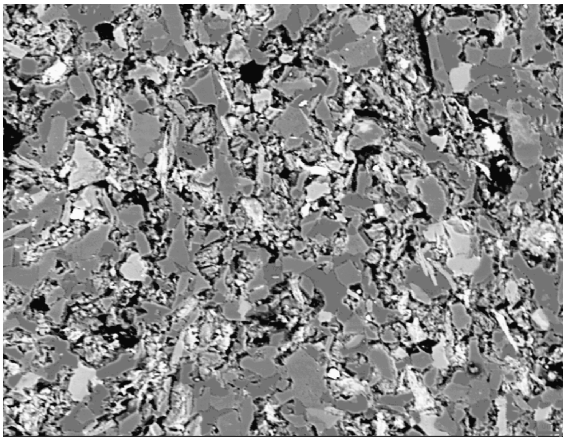


图2 岩样背散射电子像

表1 方沸石成分分析结果 /%									
组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	合计
方沸石(1)	64.29	25.43	0.10	0	0	0.03	7.75	0.03	97.63
方沸石(2)	64.72	23.43	0.10	0.05	0.01	0.84	4.85	0.01	94.01
方沸石(3)	63.78	25.11	0.06	0	0	0	7.75	0	96.70

2.2 水处理试验

方沸石提纯后含量为 82.29%,对其进行改性后制成多孔方沸石球,进行含氟水的处理试验。

2.2.1 方沸石球用量的影响

配置起始浓度 5.0 mg/L 的 KF 溶液,于 10 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、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 g 直径 3 mm 的多孔方沸石球,搅拌后静置 48 h,分别测定上清液中 F⁻ 子浓度,除氟结果如图 3。

由图 3 可以看出,随着用量的增加,多孔方沸石球对水中 F⁻ 的去除率增加。在 0.5 ~ 3.0 g 范围

内,方沸石球对氟的去除率增长很快;用量大于 3.0 g 之后,去除率增长较慢。考虑到产品质量和经济效益方面的因素,试验选择 3.0 g 为方沸石球除氟的最佳用量。

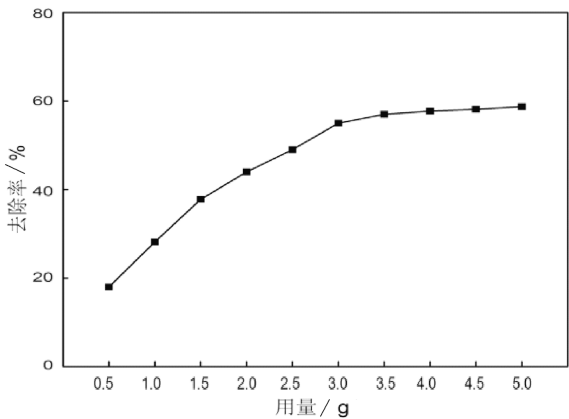


图3 不同用量方沸石球除氟曲线

2.2.2 静置时间的影响

配置起始浓度 5.0 mg/L 的 KF 溶液,于 9 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 溶液,再分别加入 3.0 g 直径 3 mm 的多孔方沸石球,搅拌后分别静置 2、4、8、12、24、36、48、60、72 h,分别测定上清液中氟离子浓度,除氟结果如图 4。

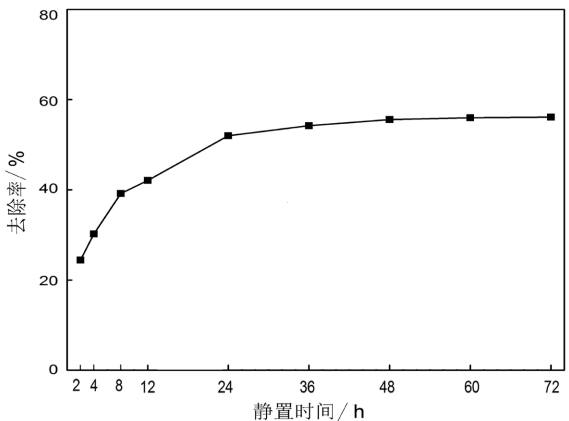


图4 不同静置时间方沸石球除氟曲线

由图 4 可以看出,随着静置时间的增加,多孔方沸石球对水中 F⁻ 的去除率增加。在 2 ~ 48 h 的范围内,方沸石球对氟的去除率增长较快;48 h 之后,去除率增长较慢。为了提高效率,试验静置时间选择 48 h。

2.2.3 方沸石球直径的影响

配置起始浓度 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 直径为 3、6、9 mm 的多孔方沸石球,搅拌后静置 48 h,分别测定上清液中氟离子浓度,除氟结果如表 2。

表 2 方沸石球直径的影响			
球直径/mm	3	6	9
处理后浓度/(mg · L ⁻¹)	2.24	2.86	3.82
吸附量/(mg · L ⁻¹)	2.69	2.07	1.11
除氟率/%	54.56	41.99	22.52

方沸石球直径越小,表面积越大,吸附和交换性能越强。由表 2 可以看出,随着直径的减小,多孔方沸石球对 F⁻ 的吸附量增加。试验对三种不同直径的方沸石球进行含氟水的处理,其中直径 3 mm 方沸石球的水处理结果最好。因此选用直径 3 mm 的多孔方沸石球。

2.2.4 起始浓度的影响

分别配置起始浓度 2.0 ~ 13.0 mg/L 的 KF 溶液,于 12 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 溶液,再分别加入 3.0 g 直径 3 mm 的方沸石球,搅拌后静置 48 h,分别测定上清液中氟离子浓度,除氟结果如图 5。由图 5 可以看出,随着氟化物起始浓度增加,多孔方沸石球的吸附量增加,去除率下降。对于起始氟浓度较低的溶液,一次水处理就能将 F⁻ 浓度降到国家标准(≤1.0 mg/L)以内。对于起始氟浓度较高的溶液,可以采取多次水处理的方法,依次降低 F⁻ 浓度,最终将 F⁻ 浓度降到国家标准以内。

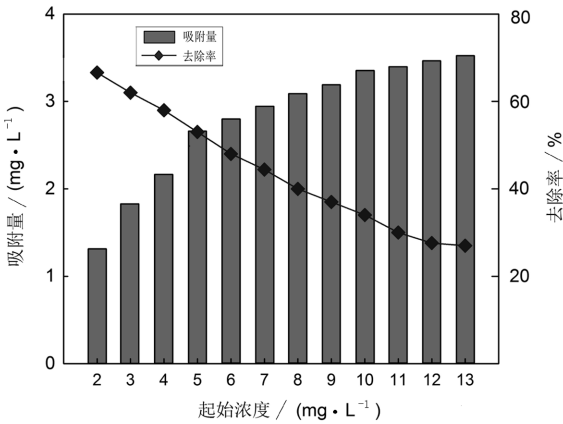


图 5 不同起始浓度方沸石球除氟曲线

综合以上多孔方沸石球对 100 mL 浓度为 5.0 mg/L 氟化物溶液的水处理试验,归纳较佳的试验条件为:用量 3.0 g,静置 48 h,球直径为 3 mm。

2.3 再生方沸石球的水处理试验

配置起始浓度 5.0 mg/L 的 KF 溶液,于 10 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 溶液,分别加入 3.0 g 不同再生次数的方沸石球,搅拌后静置 48 h,分别测定上清液中氟离子浓度,除氟结果如表 3。

由表 3 可以看出,再生处理后,多孔方沸石球的活性基本恢复。与初生方沸石球相比,一次再生方沸石球除氟效果略有下降。随着再生次数的增加,方沸石球除氟效果有所下降。方沸石球除氟具有投资少、设备简单、循环利用、无二次污染等优点,这为鄂尔多斯盆地劣质地下水的改良开辟了一种新方法。

表 3 方沸石球再生次数的影响										
再生次数/次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
处理后浓度/(mg · L ⁻¹)	2.15	2.19	2.21	2.24	2.22	2.24	2.31	2.47	2.62	2.76
吸附量/(mg · L ⁻¹)	2.78	2.74	2.72	2.69	2.71	2.69	2.62	2.46	2.31	2.17
去除率/%	56.39	55.58	55.17	54.56	54.97	54.56	53.14	49.90	46.86	44.02

2.4 除氟机理探讨

2.4.1 吸附等温线

室温下,固定方沸石球用量,改变 F⁻ 起始浓度,测定吸附容量,以确定方沸石球对 F⁻ 的吸附能力。按最小二乘法对图 5 试验数据进行线形拟合,结果发现,方沸石球的吸附等温线与 Langmuir 等温式符合较好,见图 6,拟合直线为:

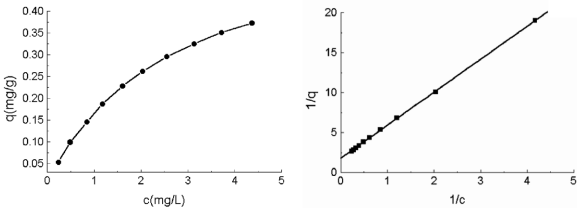


图 6 方沸石球吸附等温线

$$\frac{1}{q_e} = \frac{4.123}{c_e} + 1.785$$

(1)

相关系数 $R^2 = 0.9997$ 。方沸石球的 Langmuir 吸附等温式为:

$$q_e = \frac{0.243c_e}{1 + 0.433c_e} \quad (2)$$

2.4.2 吸附速度

室温下,方沸石球与 F^- 的接触,开始吸附,随着时间的延长,吸附趋于平衡。按最小二乘法对图4试验数据进行线形拟合,结果发现,方沸石球的吸附速度基本符合斑厄姆公式,见图7,拟合直线为:

$$\ln \{ \ln [q_e / (q_e - q)] \} = 0.824 \ln t - 5.214 \quad (3)$$

相关系数 $R^2 = 0.9990$ 。方沸石球的斑厄姆吸附速度公式为:

$$\frac{dq}{dt} = 4.482 \times 10^{-3} (q_e - q) / t^{0.176} \quad (4)$$

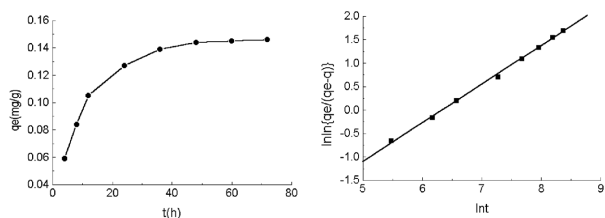


图7 方沸石球吸附速率

3 结论

(1)通过野外采集岩样和室内的微观分析工作,首次发现鄂尔多斯盆地白垩系沉积岩中普遍存在方沸石类矿物,方沸石含量为5%~25%。

(2)多孔方沸石球对含氟水中 F^- 的去除率受到用量、静置时间、球直径和起始浓度的影响。对于100 mL起始浓度5.00 mg/L的含氟水,多孔方沸石球较佳的水处理试验条件为:用量3.0 g,搅拌后静置48 h,球直径3 mm。

(3)多孔方沸石球对 F^- 吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温式,表达式为: $q_e = \frac{0.243c_e}{1 + 0.433c_e}$; 吸附速度符合斑厄姆公式,表达式为: $\frac{dq}{dt} = 4.482 \times 10^{-3} (q_e - q) / t^{0.176}$ 。

(4)再生处理后,多孔方沸石球的活性基本恢复。与初生方沸石球相比,一次再生方沸石球除氟效果略有下降。随着再生次数的增多,方沸石球除氟效果有所下降。

参考文献:

- [1] 侯光才,梁永平,尹立河,等. 鄂尔多斯盆地地下水系统及其水资源潜力[J]. 水文地质工程地质,2009,36(1):18-23.
- [2] 陈方明. 方沸石的改性及其对含氟水的处理[J]. 矿产保护与利用,2010(4):18-21.
- [3] Wang B B, Zheng B S, Zhai C, et al. Relationship between fluorine in drinking water and dental health of residents in some large cities in China[J]. Environment International, 2004,30:1067-1073.
- [4] 卢建杭,刘维屏,郑巍. 铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨[J]. 环境科学学报,2000,20(6):709-713.
- [5] 李静波,赵璇,李福志. 电絮凝-微滤去除饮用水中的氟[J]. 清华大学学报(自然科学版),2007,47(9):1495-1497.
- [6] Zhao Y P, Li X Y, Liu L, et al. Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water[J]. Carbohydrate Polymers, 2008,72:144-150.