

# 改性沸石对含氟地下水的除氟效果研究

黎原小溪, 王银叶

(天津城市建设学院, 天津 300384)

**摘要:**以锦州天然优质沸石为原料,采用硫酸活化、硝酸镉浸渍的方法进行改性,并考察了搅拌时间、原水 pH 值、投加量等因素对改性沸石除氟效果的影响。结果表明,用改性沸石处理后的含氟地下水,可达国家饮用水含氟标准。

**关键词:**改性; 沸石; 除氟; 地下水

**中图分类号:**X523 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)05-0019-04

饮用水中的氟离子对于人类的健康来说是一把双刃剑。一方面氟是人体维持正常生理活动不可缺少的微量元素之一,有预防龋齿,增加骨质硬度的效果,对维持神经的传导和酶系统有一定作用。然而,若人体摄氟过量,则会引起氟中毒。氟的毒理主要表现为破坏钙、磷的正常代谢,抑制酶的作用,影响内分泌腺的功能。根据报道,我国将近一亿人口居住在高氟区,饮用含氟量超标(1.0mg/L)水的人口约 7700 万人<sup>[1]</sup>。

含氟水的除氟方法主要有混凝沉淀法,离子交换法,吸附法。这些方法中,实际经常采用的是吸附

提高 40℃;印度“红粉”全部取代膨润土时焙烧温度需提高 60℃。

3. 从生球性能及成品球抗压强度看,球团中配

法。混凝沉淀法是传统的除氟方法,实际应用中已经很少使用。离子交换法费用高,且对废水水质要求严格,应用也受限制。目前,研究比较多的是吸附法中的螯合树脂吸附法<sup>[2]</sup>。

吸附法一般将吸附剂装入填充柱,采用动态吸附方式进行,操作简便,除氟效果稳定,价格便宜。主要的缺点是吸附剂吸附容量低<sup>[3]</sup>。吸附法中选择合适的吸附剂是该法的关键。去除饮水中氟的吸附剂主要有斜发沸石、菱沸石、活性氧化铝、粉煤灰、活性氧化镁<sup>[4]</sup>等,但它们的吸附容量都不大。沸石因其原料便宜、除氟容量稳定、再生容易、寿命长和

入宣化“红粉”,各项指标均较好。综合考虑球团矿品位,宣化当地“红粉”配比不宜超过 10%,可部分取代膨润土。

## Feasibility Study on Replacement of Bentonite by Red Iron Ore in Pelletization

ZHANG Wei<sup>1</sup>, WANG Li-li<sup>1</sup>, XING Hong-wei<sup>1</sup>, KE Hai-bin<sup>2</sup>

(1. Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei, China;

2. Ironmaking Factory of Tangshan Iron and Steel Corporation, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** In order to reduce the dose of bentonite and increase the iron grade of pellets, a feasibility study on replacing bentonite by red iron ore is carried out. The results indicated that it is feasible to replace partial bentonite with red iron ore. In the pelletizing process, adding 20% Indian red iron ore can replace 1.3% bentonite, and the performance indexes of the pellets are desirable, but the roasting temperature must increase by 40℃. Indian red iron ore can replace all of bentonite, but the roasting temperature must increase by 60℃. Partial replacement of bentonite with Xuanhua red iron ore is also feasible, but the dose not exceed 10%.

**Key words:** Pellet; Indian red iron ore; Xuanhua red iron ore; Bentonite

收稿日期:2007-12-24; 改回日期:2008-03-19

作者简介:黎原小溪(1982-),女,硕士研究生,主要研究方向为新型水处理药剂及材料的研究与开发。

出水水质好等特点而使用较多<sup>[5]</sup>。本试验采用硫酸活化、硝酸镧浸渍的方法对天然沸石进行了改性,并考察了硫酸浓度、原水 pH 值、搅拌时间等因素对除氟效果的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及药剂

试验所用天然沸石采自辽宁省锦州市,试验药剂有氟化钠(分析纯),硝酸钾(分析纯),柠檬酸钾(分析纯),冰醋酸,硝酸镧等。试验用水为天津市某地区含氟地下水,含氟浓度为 3.90mg/L, pH 值为 8.5。

### 1.2 试验仪器

D-8401-WZ 多功能电动搅拌器(天津市华兴科学仪器厂),AW220 型电子天平(日本岛津 SHIMADZU),PHS-25 型数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司),LD4-2A 型离心机(北京医用离心机厂),ICS-1500 型离子色谱仪(美国,戴安公司),PXS-215 型离子活度计。

### 1.3 试验方法

**沸石改性方法:**将天然沸石在 550℃ 下煅烧 2h,先用一定浓度的硫酸进行活化,再用硝酸镧溶液浸渍一定时间后,得到改性沸石。

**处理方法:**定量分取含氟水于聚乙烯烧杯中,改变试验条件,加入一定量吸附剂。在六连搅拌器下快速搅拌吸附一定时间,然后静置,取上清液测定出水氟含量。

**测定方法:**用离子选择电极标准曲线法测定。分取 100mL 水样于聚乙烯烧杯中,加入 TISAB 缓冲溶液 10mL,用电磁搅拌器搅拌均匀,测定电位值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸浓度对除氟效果的影响

采用不同浓度的硫酸对天然沸石进行酸洗,而后用浓度为 0.01mol/L 的硝酸镧溶液浸渍 16h,固液比为 1:10,其实验结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着酸浓度的增加,氟的去除率呈上升趋势,当酸浓度达到 5% 以后,去除率趋于平稳。这是因为酸活化处理可以清除沸石孔隙和孔道中的 SiO<sub>2</sub> 和有机物的杂质,疏通孔道、孔穴,并可以用半径小的 H<sup>+</sup> 置换半径大的阳离子,如 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup> 等,拓宽孔道的有效空间。

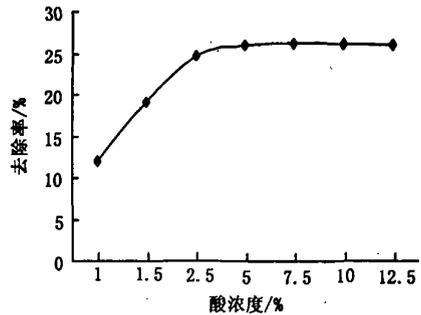


图 1 酸浓度对氟离子去除效果的影响

### 2.2 改性浸渍时间对除氟效果的影响

用浓度为 5% 的硫酸对沸石进行酸活化处理后,考察了沸石改性浸渍时间对除氟效果的影响,其实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,改性浸渍时间对除氟效果的影响较大,随着时间的增长,氟的去除率快速上升,至 24h 时达到较高水平,继续延长改性浸渍时间,去除率反而急速下降,除氟效果降低。

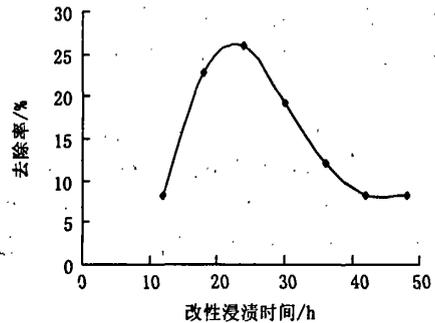


图 2 改性浸渍时间对除氟效果的影响

### 2.3 改性溶液浓度对除氟效果的影响

试验考察了不同浓度的硝酸镧改性溶液对沸石除氟效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当硝酸镧浓度逐渐增大时,氟的去除率呈平稳上升趋势,在 0.025mol/L 后达到平衡。这说明以镧离子来改性沸石,改性溶液中镧离子的多少直接影响着负载到沸石上的活性物质的多少。当改性溶液达到一定浓度时,改性溶液中的活性物质与沸石的结合逐渐饱和,趋于一种平衡的状态。

### 2.4 固液比对除氟效果的影响

固液比对除氟效果的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着固液比的减小,氟的去除率逐渐增大,当固液比小于 0.08 之后,氟的去除率趋于平衡状态。

这是因为当单位体积的硝酸镧改性溶液中,加入的沸石的量减小时,沸石所能利用的活性物质就相对增多,而这些活性物质对氟离子有着良好的吸附作用。但是,沸石表面的活性位是有限的,当固液比减小到一定范围时,沸石对活性物质的利用趋近饱和,因此去除率趋于平衡。

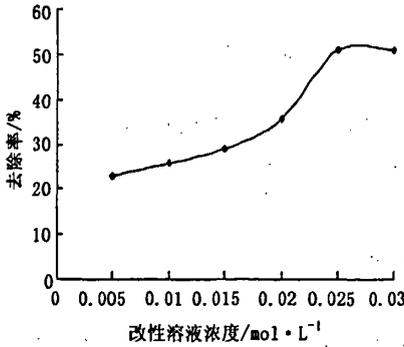


图3 改性溶液浓度对除氟效果的影响

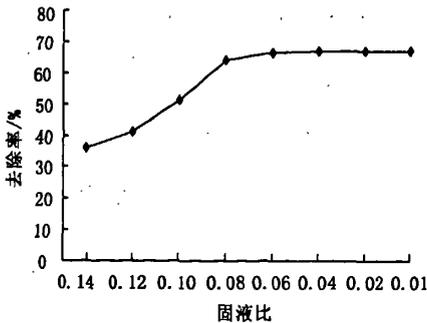


图4 固液比对除氟效果的影响

### 2.5 搅拌时间对除氟效果的影响

搅拌时间对除氟效果的影响如图5所示。由图5可知,搅拌25min后,氟的去除率不再增加,吸附基本达到饱和。因此,搅拌时间以25min为宜。

### 2.6 改性沸石投加量对除氟效果的影响

改性沸石投加量对除氟效果的影响如图6所示。结果表明,改性沸石投加量以11g/L为宜。

### 2.7 原水 pH 值对除氟效果的影响

原水 pH 值对除氟效果的影响如图7所示。由图7可知,pH 值过高或过低都会影响改性沸石的除氟效果。这是因为存在下列平衡: $HF \leftrightarrow H^+ + F^-$ ,  $K_a = 7.4 \times 10^{-4}$ ,当  $pH < 4$  时,大量的  $H^+$  与  $F^-$  形成  $HF$ ,会降低  $F^-$  的浓度,不利于  $La^{3+}$  离子对  $F^-$  的吸附。在  $pH > 9$  时,大量的  $OH^-$  会与  $La^{3+}$  生成难溶化

合物,从而大大地影响吸附剂的除氟效果。因此,原水在偏弱酸性条件下,氟离子的去除效果较好。

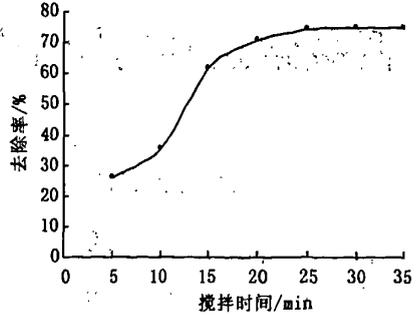


图5 搅拌时间对除氟效果的影响

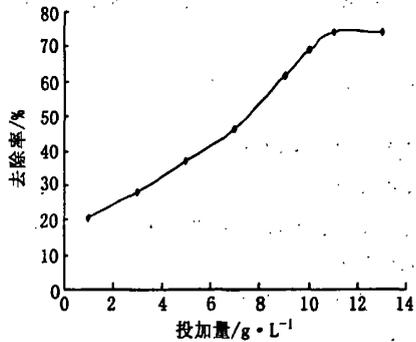


图6 改性沸石投加量对除氟效果的影响

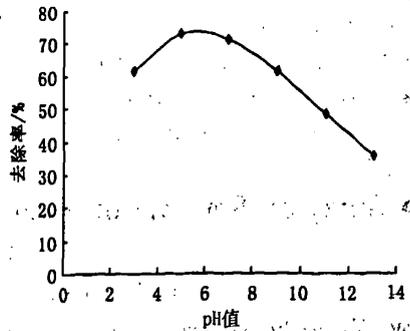
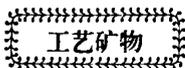


图7 原水 pH 值对除氟效果的影响

## 3 结 论

1. 由于天然沸石的结构特征,经活化改性后,清理疏通了其孔道和孔穴,拓宽了孔道孔穴的有效空间,使得改性离子能更好地负载在沸石表面,从而提高除氟效果。

2. 试验结果表明,沸石改性的最佳条件为活化



# 西藏索达县锡铜铅锌多金属矿工艺矿物学研究

曾令熙, 张志成, 黄亚琴

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

**摘要:**为配合西藏索达锡、铜、铅、锌多金属矿的矿石可选性试验,开展了该矿的工艺矿物学研究。结果表明,主要的金属元素铜、铅、锌、锡分别赋存于黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄锡矿、锡石等矿物中,矿石中的主要金属矿物磁黄铁矿含量较高,且与其他金属硫化物矿物嵌布关系密切,对矿石的可选性影响较大。

**关键词:**锡铜铅锌多金属矿; 工艺矿物学; 西藏

**中图分类号:**P575 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)05-0022-04

## 1 矿样的矿物组成

该矿的矿物种类较多,由三十余种矿物组成,其

液浓度5%、改性溶液浓度0.025mol/L、浸渍时间24h、固液比0.08。

3. 优化条件下处理含氟水,出水可达国家饮用水含氟标准。

### 参考文献:

[1]王云波. 沸石除氟工艺研究[D]. 西安:西安建筑科技大学硕士学位论文,2001.

[2]Saha, S. treatment of Aqueous Effluent for Fluoride Removal [J]. *Water Res.*, 1993, 27(8): 1347~1350.

[3]唐锦涛,等. 萤石矿高氟废水处理[J]. *环境化学*, 1990, 9(3): 20~24.

成分亦较复杂。主要有用矿物中闪锌矿含量为8.56%,黄铜矿1.77%,方铅矿4.25%,黄锡矿0.87%,锡石0.39%,黄铁矿15.31%,磁黄铁矿

[4]范丽珍,廖立兵,等. 改性蒙脱石吸附水中的氟离子的实验研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(1): 12~19.

[5]严刚. 镁型活化沸石除氟性能研究[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 2005(3): 9~11.

[6]程石,汤中道,李少莉. 改性方沸石用于饮用水除氟的实验研究[J]. *非金属矿*, 2006, 29(6): 39~41.

[7]刘雪,骆定法. 改性天然沸石净化高氟饮用水研究[J]. *非金属矿*, 2004, 27(1): 47~49.

[8]詹予忠,李玲玲,俞晓江,等. 活化斜发沸石吸附除水中氟的研究[J]. *中国矿业*, 2006, 15(2): 68~70.

## A Study on Removal of Fluorides from Groundwater by Modified Zeolite

LI YU Xiao-xi, WANG Yin-ye

(Tianjin College of Municipal Construction, Tianjin, China)

**Abstract:** Taking Jinzhou high-quality natural zeolite as raw material, the modification of zeolite is attained by means of vitriol activation, lanthanum nitrate impregnation. The effects of several factors, such as stirring time, pH value of original water and the dose of modified zeolite on removal efficiency of fluorides from groundwater are examined. The test results showed that after treated by means of modified zeolite, the groundwater containing fluorides can reach the national standards for drinking water.

**Key words:** Modification; Zeolite; Defluorination; Groundwater

收稿日期:2007-12-27

作者简介:曾令熙(1963-),男,副研究员,主要从事工艺矿物学研究。