

天然斜发沸石岩—硫酸铝钾 体系降氟改水的机理探讨

张广隆

(山东省地质矿产局实验室)

一、引言

F.J.Maier在水中除氟方法的综述中,曾介绍美国专利(U.S.Patent 2,210,965, Aug.13, 1940)使用天然沸石或合成沸石为滤料,处理水中氟的方法〔¹〕;但是,并未从机理上弄清沸石完全转为起阴离子交换作用的可能性及用可溶性铝盐使其再生时铝离子与沸石结构的关系。因此F.J.Maier认为该法效率极低,予以否定。R.L.Morris等人使用沸石为交换剂的民用硬水软化设备时,发现过氟化物在离子交换过程中的吸附和再吸附性能,认为这是沸石表面沉积物的作用,并指出软化水中含铁物质似乎是关键的因素〔²〕。利用可溶性铝盐的沉积作用降氟,是絮凝沉降法的理论,但仍然未涉及沸石结构上的关系。当然,我们尚未见到该研究报告的第二部分(活化工序)的报导,也未见诸实际应用。但是,我们已验证了这个事实:氯化钠作为硬水软化的再生剂是有效的,在硬水软化过程中,也确实对氟离子有一定吸附作用,然而其容量非常有限,而且氯化钠对沉积在沸石表面上的氟离子不存在有效的再生作用。因此,借硬水软化过程降氟的实际应用价值是令人怀疑的。

本文根据异性凝结的表面化学理论,以天然斜发沸石岩为离子交换吸附剂,用碱活化并用硫酸铝钾溶液再生处理,经不同手段的测试,验证并描述了交换吸附和再生的反应历程,提出了相应的表面化学反应方程式。根据本研究设计的降氟供水站,已在山东省高密县投入预防实践。经生产运行证明,实际效果与室内结论吻合,操作简便,运行可靠,效果良好,各项指标均已达到设计要求。说明这是具有较易掌握的工艺流程及鉴定方法,在较高含氟量的饮水中,能大幅度地降低氟含量至国家卫生标准范围内;降氟后的饮用水矿化度无明显变化,而水质得到了调整和改善。

二、实验

1. 原料及器材

天然斜发沸石岩产地:山东潍县。该原料所含矿物主要为斜发沸石,伴有蒙脱石、石英、方英石、玉髓等,还有少量丝光沸石、水白云母、绿磷石等。外观特征为淡绿色和浅褐色两种,晶体呈薄板状或片状,自形程度不等;(010)解理完全,二轴晶正

光性,光轴角 56° ,折光率 $N_g'=1.4900$ $N_m'=1.4852$; $N_p'=1.485$.;自形晶体可达 $0.12\times 0.06\text{mm}$,实测铵离子交换容量为 95.43 毫克当量/100克,钾交换容量为 15.3 毫克/克,换算沸石含量为 54.4% 。差热分析证明:230℃处理10小时样品无变化,450℃处理10小时样品结构全部破坏。耐酸性为:用浓度为 4N 的HCl在100℃处理2小时结构不破坏。吸水脱水试验证明,300℃脱水量约 8.6% ,500℃达到最大失水量。300℃灼烧后吸水量最大(10.05%)。用低温液氮吸附法测得其比表面为 $32.3\text{m}^2/\text{g}$ 。该原料用美国CANBER RA的面型高纯锗探测器,Scorp10-3000多道计算机系统 and γ 能谱法测定天然放射性元素U、Th、Ra,结果表明它们的含量低于方法灵敏度而未检出。该原料开采后售价7元/吨。

硫酸铝钾(食用)

氢氧化钠(工业品)

自制各种规格漏斗式玻璃交换吸附柱。

2. 样品制备

将天然斜发沸石岩破碎至40—60目粒级,自然风干;然后取三份,每份重40克,制成三种不同状态的实验样品:

Z—01 原样用去离子水洗净后自然风干;

Z—02 原样用去离子水洗净后,用5%硫酸铝钾溶液反复交换处理,再用去离子水洗净后自然风干;

Z—03 原样用去离子水洗净,用5%硫酸铝钾反复处理,用去离子水洗净残留在沸石上的硫酸铝钾;然后用含氟50ppm的原水进行交换,直至饱和;再用去离子水洗净残留的氟离子,自然风干。

3. 实验方法

(1)活化处理 破碎一定粒级的天然斜发沸石岩,用2%的氢氧化钠溶液浸取2小时,用水冲洗几次;再用2%硫酸铝钾溶液交换,直至排出的溶液pH值小于5。

(2)含氟水样交换处理 采集氟中毒病区含氟饮用水,放入经硫酸铝钾处理后的沸石柱内进行交换吸附反应。

(3)样品的测试 将制备的三种沸石样品分别用化学法、原子吸收法、极谱法和离子选择电极法进行全分析。同时并用扫描电子显微镜观察三种沸石样品的外貌和用电子探针显微分析仪进行成分分析。用Ru—200转靶X光发生器和3G型红外吸收光谱仪对Z—01、Z—03二种样品进行晶体结构分析对比。

三、结 果

表1列出氟中毒病区含氟饮水处理前后的水质结果,从中看出本法不但降氟效果显著,而且具有调整和改善水质的作用,即适当降低和调整了原水的矿化度、碱度、硬度、氟离子和钠离子含量,提高了有利于防治心血管病的钾离子;而硫酸根的增加量,经反复验证计算,近似等于与氟离子交换的化学当量数。

表1 氟中毒病区含氟饮水处理前后的水质结果

来样地点	山东省高密县大牟家公社毛家大队北井				
野外编号	MA—00	室内编号	8110041	日期	1981年5月27日
序号	分析项目	现场原水		处理后的水	
1	pH	8.67		8.17	
2	全硬度(德度)	9.39		7.96	
3	总碱度(德度)	24.96		11.92	
4	游离CO ₂ (ppm)	—		—	
5	可溶性SiO ₂ "	6.25		5.00	
6	耗氧量"	0.95		1.69	
7	固形物"	1328.50		916.20	
8	K ⁺ "	0.40		20.50	
9	Na ⁺ "	462.50		250.00	
10	Ca ²⁺ "	12.02		46.09	
11	Mg ²⁺ "	33.42		6.44	
12	NH ₄ ⁺ "	—		—	
13	Fe ³⁺ "	—		—	
14	Fe ²⁺ "	—		—	
15	Cl ⁻ "	300.73		212.32	
16	SO ₄ ²⁻ "	216.14		234.15	
17	HCO ₃ ⁻ "	475.96		228.83	
18	CO ₃ ²⁻ "	33.01		15.01	
19	F ⁻ "	17.25		0.12	
20	I ⁻ "	—		—	
21	Br ⁻ "	—		—	
22	NO ₂ ⁻ "	0.02		0.16	
23	NO ₃ ⁻ "	8.80		12.00	
24	PO ₄ ³⁻ "	0.03		0.00	

表 2 三种状态的沸石样品全分析结果 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	F	灼失	Σ%
Z-01	69.60	12.49	3.07	1.24	1.03	2.87	0.49	0.03	0.05	0.19	0.02	0.020	8.76	99.83
Z-02	69.24	12.81	2.00	1.03	1.01	5.17	0.26	0.02	0.05	0.19	0.02	0.022	8.28	100.08
Z-03	69.75	12.75	1.60	1.17	1.03	5.73	0.21	0.02	0.05	0.16	0.02	0.048	6.81	99.30

表 2 结果说明, 经硫酸铝钾处理后的样品 (Z-02) 与沸石原样 (Z-01) 相比, 其中钾、铝含量增加, 而钙、镁、钠含量下降。K⁺ 在沸石中有极好的阳离子交换特性和离子交换的选择性, 当用硫酸铝钾浸泡并处理沸石时, K⁺ 将置换沸石中的 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 等离子。硫酸铝钾溶液中的铝在溶液中将发生水解反应, 生成带正电的铝的羟基络合物, 在 K⁺ 交换 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子的时候, 该羟基络合物在沸石表面吸附, 而 SO₄²⁻ 将与铝的羟基络合物配位。用氟溶液处理的样品 (Z-03) 中, F⁻ 将取代 SO₄²⁻, 因此该样品的含氟量增高。

从照片三种沸石样品的二次电子像可以看到 Z-02、Z-03 样品上熔融状颗粒聚集物, 同时电子探针成分分析的结果证明: 与 Z-01 样品相比, Z-02 样品中的 Al、K、S 增高, 与 Z-02 样品相比, Z-03 样品中的 K、S 减少而 F 增高, 进一步证实了这种可能性。至于铝的羟基络合物在沸石中的确切位置, 透射电镜本有助于解决这个问题; 然而由于制样过程破坏了 Z-02、Z-03 两种样品的结构, 说明该过程仍属表面化学反应。

一般认为物理吸附是可逆的, 而化学吸附很少是可逆的¹⁴。然而, 在物理吸附与化学吸附或吸附作用与化学作用之间划分一个明显的界线是困难的。Robertson 曾认为 Freundlich

方程: $\frac{X}{m} = KC \frac{1}{n}$ 实际是质量作用定律的表现, 他对吸附作用

持化学反应的观点, 他把吸附看作水解或加成反应¹⁶ 是有道理的。

图 2、图 3 是二种样品的 X 射线衍射和红外光谱图。由图说明, 氟被富集后的样品 (Z-03) 与沸石原样 (Z-01) 比较, 并没有生成以氟、铝为主要成分的新的晶体, 诸如冰晶石 (K₃AlF₆ 或 Na₃AlF₆)、萤石 (CaF₂)、霜晶石 (NaCaAlF₆·H₂O)、钙铝氟石 (CaAl(OH)F₄·H₂O)、氟铝镁钠石 (Na₂MgAlF₇)、氟钠镁铝石 (Na(MgAl₅)F₁₂(OH)₆·3H₂O)、铝氟石膏 (Ca₃Al₂F₄(OH, F)₆(SO₄)·2H₂O)、水铝钙氟石 (Ca₃Al₂F₁₀(OH)₂·H₂O) 和氟盐矾 (Na₆(SO₄)₂ClF) 等¹⁶。

四、降氟与再生过程描述和讨论

1、硫酸铝钾溶液的化学平衡

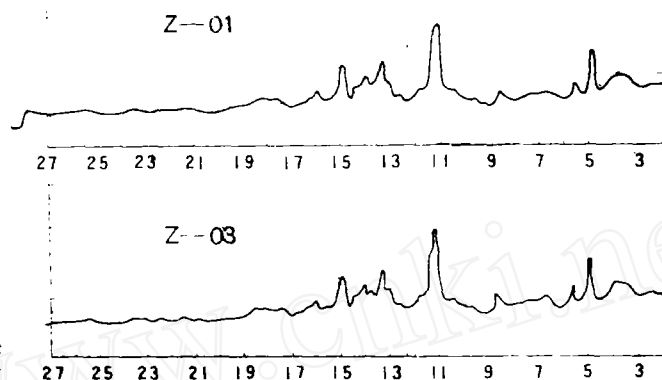


图2 二种沸石样品的X—射线衍射图

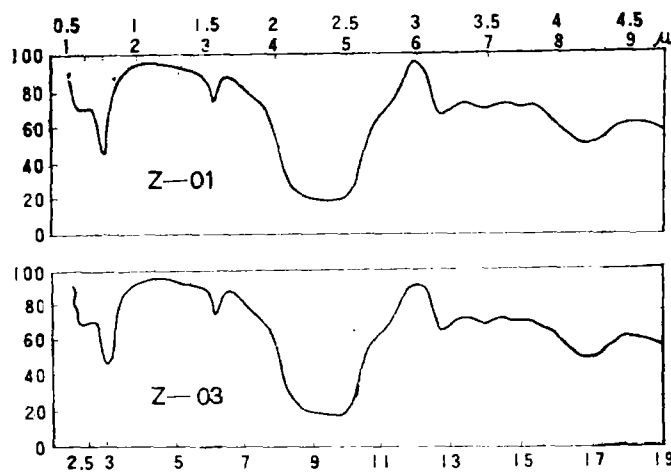
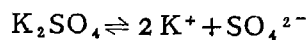
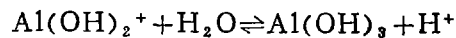
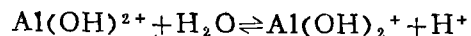


图3 二种沸石样品的红外吸收光谱图

把硫酸铝钾看作硫酸钾和硫酸铝的混合物 ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) [7], 硫酸钾在溶液中电离:



而硫酸铝在溶液中则分级水解:

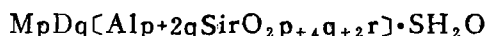


水解反应放出质子 H^+ , 溶液显酸性。各级水解均有相应的水解常数, 一级水解常数远

大于三级水解常数,而且一级水解进行程度较大。如果溶液中pH不断增高,水解反应最后可一直进行到三级。由于金属离子在水溶液中通常以水合物状态存在,而水合离子本身可看作是一种以H₂O分子为配位体的络离子,因此上述水解过程即是络离子中的配位体逐步由H₂O转化为OH⁻的过程。

2. 过程描述及可能的表面化学反应

根据J. V. Smith等人提出的沸石的化学通式^[8]:



式中: M_pD_q分别代表一价和二价金属,通常指钾、钠、钙、镁等。

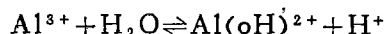
设Z=[Al_{p+2q}Si_rO_{2p+4q+2r}]·SH₂O

沸石的化学通式可写成: M_pD_q(Z)。

需要说明的是, K⁺不可能与M_pD_q进行完全的交换, R. M. Barrer等人的研究证明: 离子在沸石上的取代或交换受到位阻的影响, 即与电荷的分布不均、各离子的不同水合作用和热力学反应能量不适当等因素有关^[9]。但为了表征反应过程并简化讨论, 我们假设几种条件:

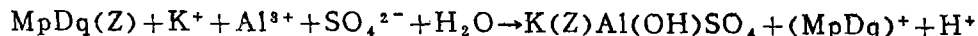
硫酸铝钾溶液中的K⁺可以与M_pD_q进行完全的交换;

硫酸铝钾溶液中的Al³⁺是在进行程度最大的一级水解状态(K=1×10⁻⁵, PK=5.03)下进行^[10]:

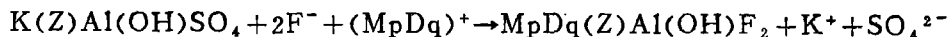


我们以(M_pD_q)⁺代表M_pD_q的总电荷数。

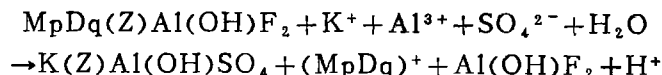
(1)首次使用硫酸铝钾处理沸石的反应过程是: K⁺与M_pD_q发生交换,同时起到沸石改型和疏通沸石孔道的作用。在沸石中靠正电荷维系的(M_pD_q)⁺被K⁺交换的同时, 具有较强极性的铝的羟基络合物Al(OH)²⁺, 因富含正电荷, 将借助K⁺在交换过程中进行电荷传递的功能而作为一种特殊的水合阳离子, 在沸石表面发生吸附作用; 而SO₄²⁻则与铝的羟基络合物配位, 以维持电价平衡:



(2)原水降氟的反应过程是: 当含氟原水流经沸石层时, 电负性极强的氟离子将取代SO₄²⁻, 当达到平衡时, 即交换吸附饱和; 在氟离子与SO₄²⁻进行交换吸附反应的同时, 含氟原水中的M_pD_q进入沸石的孔道中, 与在沸石孔道中的K⁺发生一定程度的交换:



(3)用硫酸铝钾溶液再生的反应过程是: 硫酸铝钾溶液浸入沸石, 化学平衡被破坏, 氟被高浓度正电荷的铝的羟基络合物吸引, 随着硫酸铝钾溶液的正洗淋滤F⁻被排出, 而硫酸铝钾溶液中的K⁺重新与M_pD_q发生交换并进入沸石孔道中。过剩的铝的羟基络合物重新借助K⁺在交换过程中进行电荷传递的作用, 在沸石表面吸附聚集:



五、结 论

本工作根据异性凝结的表面化学理论,进行了利用天然斜发沸石岩——硫酸铝钾体系降氟改水的机理探讨,详细描述了交换吸附的反应历程,给出了相应的反应方程式,为使用阳离子交换剂间接处理阴离子的可行性提出了重要理论根据,并为理化降氟技术提供了一种有效、价廉和易得的天然滤料。

致谢:本室金彩云、王淑华、李俊英、宋全祥等同志参与本工作的有关实验及工程设计;山东省地质矿产局艾宪森、刘克和本室桂伟庭、杨永澜对本工作给予指导;中国科学院地质研究所、地质矿产部地质研究所、武汉地质学院北京研究生部、山东科学院测试中心和山东化学研究所协助进行电镜、探针、X射线和红外光谱分析;山东省科委和山东省地质矿产局分别拨款五万元资助现场工业试验,山东省高密县地方病办公室和山东地质矿产局第四地质队协助进行现场施工,本文经中国科学院地质研究所苏明迪等同志审阅,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] F.J.Maier, 1947, Methods of Removing Fluorides from Water《America Journal of Public Health》Vol, 37, 1559~1566.
- [2] R.L.Morris, et.al, 1960, Jourual American Water Work Association 57.245~254.
- [3] 山东省地质局实验室, 1977, 《山东潍县沸石岩物理化学性质的初步探讨》,
- [4] 黄子卿, 1972, 《物理化学》, 人民教育出版社。
- [5] С.М.ЛиПАТОВ, 1954, 《胶体物理化学》上中译本, 154~155.
- [6] 中国地质科学院地矿所, 1977, 《透明矿物显微镜鉴定表》, 地质出版社。
- [7] 北师大化学系无机化学教研室, 1980, 《简明化学手册》76, 北京出版社。
- [8] J.A.Rabo, 1976, 《Zeolite chemistry and catalysis》。
- [9] R.M.Barrer等, 1972, Influence of framework charge density on ion-exchange properties of zeolites,《J.Chem. Soc.Faraday Trans》, Sect I, 1956~1963.
- [10] 汤鸿霄, 1979, 《用水废水化学基础》。中国建筑工业出版社。

DISCUSSION ON THE MECHANISM FOR REDUCING THE
FLUORINE CONTENT IN WATER AND IMPROVING ITS
QUALITY BY NATURAL CLINOPTILOLITE—
POTASSIUM ALUMINIUM SULPHATE SYSTEM

Zhang Guanglong

(The Laboratories, Shandong Bureau of
Geology and Mineral Resources)

Abstract

This paper discusses the feasibility and the mechanism for reducing fluorine content in water and improving its quality for drinking by the natural clinoptilolite—potassium aluminium sulphate system based on the theory of surface chemistry of the heterogeneous coagulation and through tests and verification with different experimental methods. The process of exchange-adsorption reaction is described in detail and relevant chemical equations have been given. A fluorine-removing water-supply station designed according to the relevant principles has been put into use that opens up good prospects for the indirect treatment of anions in water by using a cation exchanger and provides an effective, economic and readily available natural filtering material.

