

山东主要产地沸石岩的重金属 阳离子交换性能

张天祯 王虹

(山东省地质科学研究所)

提要 本文在概述了山东几处主要产地沸石岩的基本特征之后,着重论述了沸石岩的交换容量和对 Pb、Hg、Zn、Cd、Cr 等重金属阳离子的交换吸附效果;介质酸度和温度,沸石岩粒度和改型、交换吸附时间和液体流量等因素对重金属阳离子交换吸附效果的影响。讨论了沸石岩脱除水体中重金属阳离子的机制和适宜条件;说明 Na 型沸石岩对水体中重金属阳离子交换吸附效果良好,应用前景广阔的交换吸附剂。

沸石岩作为无机的离子交换吸附剂,由于其能够降解水体中重金属污染,改善人类生存环境,可从替代由人工合成、价格昂贵的有机离子交换吸附剂,为其开辟和扩大一个新的应用领域,而日益受到社会的关注和重视。良好的应用试验研究效果表明,山东省内主要产地沸石岩在环境保护领域治理重金属工业废水方面,具有非常广阔的应用前景。

一、山东主要产地沸石岩的基本特征

山东沸石岩主要分布在沂沭断裂带内及其以东的中生代火山岩盆地的周缘。矿体产于早白垩世青山期的一套中酸性火山熔岩—火山碎屑岩系中。矿体主要呈层状和似层状,往往与膨润土、珍珠岩构成复合矿层。

(一)主要矿物成分和矿石类型

主要沸石矿物为丝光沸石和斜发沸石,少量片沸石,极少见方沸石和浊沸石;伴生矿物有长石、石英、蒙脱石、云母等(表1)。按矿石的结构、构造和原岩等特征,可将矿石划分为集块型、角砾型、凝灰型和块状型等四种主要类型。

表1 山东主要产地沸石岩矿物成分

样 品	丝 光 沸 石 岩		斜 发 沸 石 岩					
	莱 西	濰 坊	诸 城		胶 州			
主要矿物及含量 (%)	丝光沸石	68.30	丝光沸石	45.52	斜发沸石	43.26	斜发沸石	40.38
	石英	12.67	蒙脱石	5.54	石英	26.06	丝光沸石	12.16
	长石	19.04	石英	25.68	长石	19.95	石英	20.07
			长石	23.26	云母	10.73	长石	27.39

本文1991年7月收到,8月改回。

(二)岩石化学特征

从岩石化学分析平均值来看,省内主要产地沸石岩均为铝过饱和系列的富碱、富硅、富水的铝硅酸盐类岩石,只是不同产地、不同类型沸石岩的化学特征略有差异。丝光沸石岩 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 为 9—10 左右(系分子数比,下同),其组成特点是 $\text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{Na}_2\text{O}$,属钙钾型丝光沸石岩;斜发沸石岩 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 为 9—10, $\text{CaO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{Na}_2\text{O}$,属钙钾型和钾钙型斜发沸石岩。它们的化学成分与国内外已知的多数同类型沸石岩相类似,均为高硅沸石(表 2)。

表 2 山东主要产地沸石岩化学成分(%)

样 品	丝 光 沸 石 岩		斜 发 沸 石 岩	
	莱 西	濰 坊	诸 城	胶 州
SiO_2	71.24	69.24	70.21	68.20
TiO_2	0.08	0.07	0.15	0.17
Al_2O_3	12.86	13.24	11.64	11.06
TFe	1.17	2.02	1.85	3.10
CaO	1.92	2.26	2.09	2.40
MgO	0.54	1.24	1.10	0.23
Na_2O	1.82	1.85	1.07	2.00
K_2O	4.32	2.30	1.93	3.33
$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	9.40	8.88	10.2	10.5

(三)改型沸石岩特征

斜发沸石岩和丝光沸石岩经过处理改为 Na、 NH_4 、H 和 Ca 型的沸石岩,从 X 射线衍射曲线图可见(图 1),由于离子交换并未改变沸石岩的基本硅铝氧骨架,因此,改型前后的 X 射线衍射谱线图型、面网间距及强度与原型沸石基本一致,仅个别衍射峰强度略有变化,但未发生位移。

改型后沸石岩样品的化学成分变化不大(表 3)。除 H-沸石外其 SiO_2 与 Al_2O_3 比值较原型降低 5-7%,Na-沸石和 CaO-沸石之 Na_2O 和 CaO 分别较原型增加 100%和 30%。改型沸石的这些变化对提高重金属阳离子交换容量是有利的。

(四)交换容量

1. 原型沸石岩交换容量和对重金属阳离子的交换吸附率

莱西、诸城、濰坊、胶州等产地沸石岩的阳离子总交换容量、铵离子交换容量和对重金属阳离子的吸附率都是较高的。其中莱西丝光沸石岩为最高,其次是胶州斜发沸石岩。诸城斜发沸石岩和濰坊丝光沸石岩相对稍低些(表 4)。

2. 改型沸石岩交换容量和对重金属阳离子的交换吸附率

改型后沸石岩的阳离子交换容量及对重金属阳离子的吸附率,除 H-沸石而外,均有不同幅度的提高。 NH_4 、Na-、Ca-沸石的阳离子总交换量和铵交换量提高 20%左右,

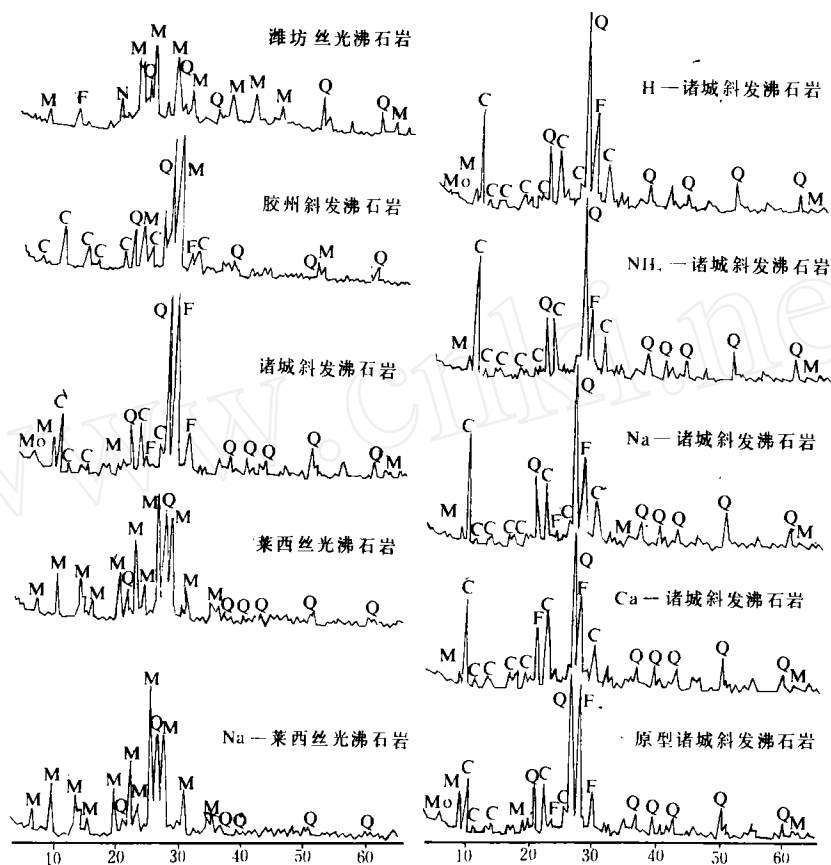


图1 沸石岩 X 射线衍射曲线

C—斜发沸石;M—丝光沸石;Q—石英;Mo—蒙脱石;F—长石

表3 不同阳离子类型沸石岩样品化学分析结果(%)

样 品	原 型	H-	NH ₄ -	Na-	Ca-
SiO ₂	70.21	69.16	68.04	68.60	68.63
TiO ₂	0.15	0.14	0.15	0.17	0.15
Al ₂ O ₃	11.64	11.34	11.91	12.25	12.07
TFe	1.85	1.82	2.86	1.80	1.44
CaO	2.09	2.07	1.86	2.22	2.72
MgO	1.10	1.04	1.05	1.16	1.12
Na ₂ O	1.07	0.98	1.00	2.80	1.09
K ₂ O	1.93	1.92	1.93	1.94	1.98
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	10.2	10.4	9.7	9.5	9.7

表 4 原型沸石岩样品交换容量与吸附率

样 品	交换容量(mmol/g)		重金属离子吸附率(%)			
	CEC	ENH ⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺
丝 光 沸石岩	1.505	1.524	97.39	92.71	91.35	90.65
	1.003	1.019		88.13	87.33	
斜 发 沸石岩	0.948	0.952	96.03	94.89	91.11	95.33
	1.134	1.156		92.97	84.27	

* 样品产地依次为莱西、潍坊、诸城、胶州。

对 Zn²⁺、Hg²⁺ 的交换吸附率优于原型。H 型斜发沸石岩对 Zn²⁺、Hg²⁺ 吸附率低于原型,可能是在交换反应过程中 H⁺ 参与竞争而影响对 Zn²⁺、Hg²⁺ 交换吸附的结果(表 5)。

表 5 不同阳离子类型沸石岩总交换容量和
铵交换量(mmol/g)及对 Zn²⁺、Hg²⁺ 吸附率(%)

样 品	斜 发 沸 石 岩					丝 光 沸 石 岩	
	原 型	H-	NH ₄	Na-	Ca-	原 型	Na-
CEC	0.948	0.958	1.124	1.082	1.134	1.505	1.546
ENH ⁺	0.952	1.061	1.157	1.141	1.170	1.524	1.580
Zn ²⁺	93.85	86.92	96.83	99.37	88.82		
Hg ²⁺	43.40	36.32	64.41	60.98	53.48		

* 样品产地依次为诸城、莱西。

从表 4 和表 5 所见:①省内几个主要产地沸石岩的阳离子总交换容量及铵交换容量在 0.9—1.5mmol/g 之间,与国内外典型产地沸石岩相比,属中等交换容量的沸石岩。②改为 NH₄、Na、Ca 型后的沸石岩的交换容量都较原型有明显提高,尤其是 NH₄ 型和 Na 型沸石岩,是最宜于利用的改型沸石岩。

二、沸石岩对重金属阳离子交换吸附效果的主要影响条件

(一)介质酸度的影响

介质酸度对沸石岩交换吸附水中重金属阳离子的影响是明显的。应用莱西丝光沸石岩对不同酸度介质中的 Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 进行交换吸附试验的结果说明,在一定条件下,随介质 PH 值的提高,沸石岩对 Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的吸附率则相应提高,Hg²⁺ 尤为明显(表 6)。

重金属元素 Pb、Hg、Cd、Zn 等就金属性而言。属于中等活泼金属元素,其标准电极势在 H 附近。在周期表中它们处于金属到非金属的过渡区,有的元素显两性性和微显两性。就一般情况来说,多数含重金属阳离子的废水显酸性,而 H⁺ 本身又是竞争性阳离子,在较

低酸度的介质中有利于 H^+ 与沸石中的阳离子交换反应,而降低了对重金属阳离子的交换吸附效果。因此,适当提高介质 pH 值以增强脱除重金属阳离子性能是必要的。但过高则会导致铅、汞、锌等形成碱、盐物质而沉淀。因此,在不致于引起这些金属离子发生沉淀的前提下,pH 值尽可能提高一些,是利于沸石岩对重金属阳离子交换的。

表 6 介质酸度对沸石岩交换吸附重金属阳离子的影响

离子	pH	吸附率 (%)	pH	吸附率 (%)	pH	吸附率 (%)
Hg^{2+}	1.0	45	7.0	79	11.0	86
Cd^{2+}	3.0	86	7.0	92	9.0	>94
Pb^{2+}	1.0	24	5.0	56	7.0	>57

(二) 介质温度的影响

介质温度对沸石岩交换吸附重金属阳离子影响效果明显。从表 7 可以看出,随介质温度增高,沸石岩对于 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 的吸附率亦相应增高。其可能是由于温度升高时,介质中 Pb、Zn、Hg、Cr 等离子的活化能增加,离子扩散速度提高,并且使沸石中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子与晶格的联系减弱,易于解离的缘故。

表 7 介质温度对沸石岩交换吸附重金属阳离子的影响

离子	20 C	40 C	60 C	80 C	100 C
Pb^{2+}	92.70		94.16		96.52
Zn^{2+}			95.46	97.20	98.43
Hg^{2+}	53.61	89.95	90.08	91.71	93.57
Cr^{6+}	18.28	26.80	42.71	53.55	

(三) 沸石岩粒度的影响

一般认为沸石岩对液体中重金属阳离子的交换和吸附,是通过包围沸石岩颗粒表面的液膜扩散进入沸石孔道和空腔实现的。因此,在单位重量内,沸石岩的外表面积大小,对重金属阳离子的交换吸附效果影响很大。图 2 是在实验室中进行的不同粒度沸石岩对重金属阳离子交换吸附曲线,从该图中可以看出,沸石岩样品粒度越细,其对 Pb、Hg、Cd、As、Zn 等阳离子的吸附率越高,反之则低。图 3 是利用四种粒级沸石岩对某电池厂含 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 生产废水进行交换吸附试验曲线,它也说明沸石岩粒度越小,其总外表面积越大,对生产废水中 Hg、Zn 离子的吸附率越高。曾作过粗略统计,将几种粒级的沸石岩各称出 1 克,计算其外表面积,如果将 2.5—6 目沸石岩的外表面积以 1 计,则 6—8 目沸石岩的外表面积是它的 1.8 倍,20—40 目者是它的 3 倍,而 40—60 目者是它的 8 倍。显而易见沸石岩颗粒外表面积大小对重金属离子交换容量的影响要存在多大差异。因此,在不至于使交换柱堵塞和过分影响流速的情况下,尽可能地使用粒级小一些的沸石岩,对提高交换吸附效果是有利的。

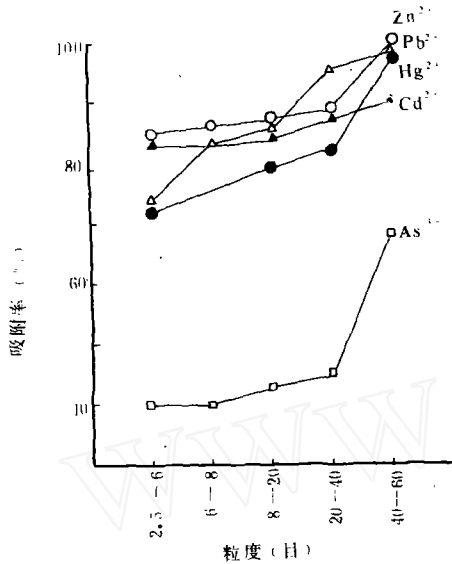


图2 不同粒度沸石岩对重金属阳离子吸附曲线

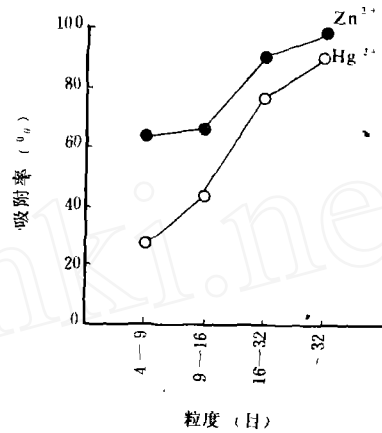


图3 不同粒度沸石岩对某电池厂生产废水中Hg、Zn离子吸附曲线

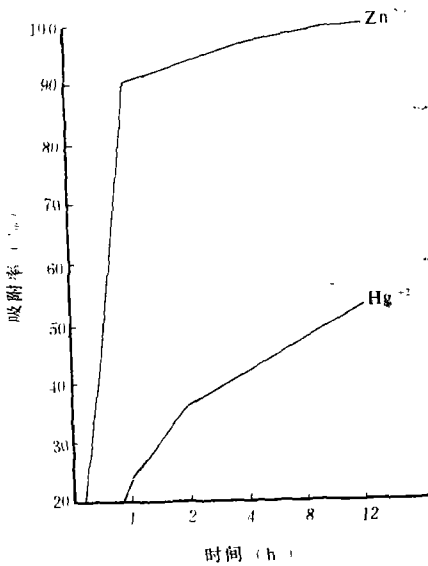


图4 时间对沸石交换吸附影响

(四)时间、流量和交换柱长度的影响

沸石岩对溶液中阳离子的吸附和交换反应效果与交换吸附时间、液体流量和交换柱长度的关系是极其密切的。利用5—6目诸城斜发沸石岩对某化工厂Zn、Hg生产废水的交换吸附试验,在静态条件下,交换吸附时间越长,废水中的 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 的脱除率越高。对 Zn^{2+} 的吸附率,1小时为90%,4小时为96%,8小时为98%,12小时为99%。对 Hg^{2+} 的吸附率,1小时为24%,2小时为36%,12小时为53%。见图4。

在动态条件下,含 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 废水通过沸石交换柱的速度对交换吸附效果影响较大。随着流速增加,流量增大,交换吸附效果降低,反之则提高。从表8中看出,对 Hg^{2+} 的吸附率,当流量为100ml/min时为78%,而当流量为10ml/min时为98%;对 Zn^{2+} 的吸附率,当流量为250ml/min

时为96%,而当流量为10ml/min时则近100%。

沸石交换柱长度对水中Zn、Hg等离子吸附率的影响是很大的。在4个装有10—18目沸石,规格为85mm(内径)×600mm(长)的交换柱,含 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 废水以91ml/min流

量由第1号交换柱至第4号交换柱依次逆向通过。对 Zn^{2+} 的吸附率,通过第1号柱后(计长600mm)为50%左右,通过第1—2号柱后(计长1200mm)为70%左右,通过第1—3号柱后(计长1800mm)为80%左右,通过第1—4号柱后(计长2400mm)为90%左右。随着交换柱加长,对 Zn^{2+} 的吸附率增高,对 Hg^{2+} 亦然。

表8 流量对沸石岩吸附率的影响

离子	流量 (ml/min)	吸附率 (%)	流量 (ml/min)	吸附率 (%)	流量 (ml/min)	吸附率 (%)
Hg^{2+}	100	78	50	92	10	98
Zn^{2+}	250	96	100	99	10	100

流速、流量和交换柱长度对沸石岩交换容量的影响,其基本点是交换剂在介质中与交换质的接触时间条件问题。在介质酸度、温度等相同的条件下,接触时间长短决定了介质中的重金属阳离子通过沸石岩表面进入沸石孔道和空腔被吸附,或者与孔道和空腔中的阳离子进行交换,并把从沸石中交换下来的离子扩散到溶液中机度多少的问题。介质中的阳离子与沸石接触机会越多,交换吸附效果越好。

(五)小结

沸石岩脱除水体中重金属阳离子的作用,既有离子吸附,又有离子交换,是一种固体与液体之间的复相作用过程:(1)溶液中的重金属阳离子迁移到附着在沸石岩颗粒表面的液膜中;(2)溶液中的重金属阳离子通过液膜扩散进入沸石岩颗粒内,并附着在沸石颗粒的孔道和空腔中(被吸附)或在沸石颗粒的孔道中扩散而到达离子交换剂的交换基团的部位上;(3)溶液中的重金属阳离子同沸石岩中的离子(主要是 Na^+)进行交换;(4)沸石中被交换下来的离子沿相反途径转移到溶液中。其中离子交换反应一般认为是瞬间完成的,而离子交换过程的速度主要是由历时最长的膜扩散或沸石颗粒内扩散所决定的。这种重金属阳离子在沸石内的扩散速度,除受沸石晶格结构的控制而外,沸石颗粒所在溶液的温度、酸度等条件也是影响扩散速度的重要因素。因此,研究并调整溶液条件是提高交换吸附效果的关键,它涉及到重金属阳离子到达交换位置和在结构上取代可交换阳离子所需要的时间。

溶液温度对沸石岩的重金属阳离子交换容量的影响是明显的。随着介质温度提高,介质中重金属阳离子活化能亦增高,有利于重金属阳离子到达附着在沸石岩颗粒表面的液膜部位。加快膜扩散和内扩散速度,提高交换吸附效果。这点,在实验室中可以取得各种温度条件下对沸石交换容量影响的一系列数据,但在废水实际处理过程中,也不可能将要处理的废水待升到一定温度后再进入交换装置。在一般情况下,正常的室内温度(15—30℃)可以使一定浓度重金属废水达到规定的处理效果,但介质温度过低,沸石对重金属阳离子的脱除效果一般要差些。介质酸度对沸石岩脱除溶液中重金属阳离子的效果影响很大。适当地提高溶液的pH值有益于交换吸附重金属阳离子。一般地说当pH值在6—8之间,不致于出现金属盐或碱的沉淀物而影响脱除水溶液中重金属阳离子的效果。这正是一般含重金属阳离子生产废水相对应的pH值范围,不需要参加特别的调整溶液酸度

工序。如果 pH 值低于 5 时,可预先加入碱化工序或在有条件的情况下,使废水预先通过麦饭石过滤。利用麦饭石独特的 pH 值双向调节功能,使 pH 值调至 6—8 之间后再进入沸石岩交换吸附系统。这不仅调整了溶液的酸度,而且在通过麦饭石过滤的过程中,使一部分重金属阳离子被麦饭石所吸附,从而提高了整个脱除溶液中重金属阳离子的效果。

除介质温度和酸度外,溶液中共存多种金属阳离子或 NH_4^+ ,以及固液比等,对沸石岩交换吸附重金属阳离子的效果也有一些影响,这里不做更多的讨论。因为交换条件对沸石岩的重金属阳离子交换吸附能力的影响,涉及的方面还比较多,属于离子交换动力学方面讨论的问题。在利用沸石岩处理含重金属废水的应用时,注重这方面的研究和探索,有时比对沸石岩本身性能的研究还来得直接。就一般而论,在可能的情况下,溶液的 pH 值和温度适当高一些,沸石岩的颗粒小一些,溶液通过沸石岩颗粒的速度慢一些,交换柱设计得长一些,等等,对改善交换吸附条件,提高重金属阳离子的扩散速度,提高沸石岩交换容量是有意义的。

三、应用试验效果

沸石岩在处理 Cs、Sr、Zn、 NH_4 等工业废水方面的应用在国内外已有些报道,而应用沸石岩处理于生物体危害严重的含 Hg 废水,在国外未见报道,国内还没有进行过。我们在实验室试验和工厂模拟试验基础上,选择 Na 型丝光沸石岩(莱西),对山东某电池厂含 Hg、Zn 离子生产废水的应用试验研究,取得良好效果。

(一)含 Hg、Zn 离子生产废水背景

该电池厂是以生产锌锰糊式干电池为主的厂家。由于生产工艺决定,在配制电液中要填加一定数量的 ZnCl_2 、 NH_4Cl 和 HgCl_2 。因此,在生产线上有一定量的汞、锌、铵的盐类物质混入生产废水,通过地下水道外排,注入水系,参与着其他工业废水对水系的重金属污染。

该厂生产废水中有害物质含量为: Hg 一般为 70—150 $\mu\text{g}/\text{L}$ (超过国家规定最高容许排放含量的 2—3 倍), Zn 一般为 25—35 mg/L (超标 4—7 倍), NH_4 一般为 40—50 mg/L (超标 2—3 倍)。由于有少量制作电芯用的锰、炭粉末混入废水,因此废水微呈黑色,并含少许油污及锰、炭粒状悬浮物。废水 pH 值在 6.5—7.5 之间。

(二)工艺流程

在调研和模拟试验基础上,选定改为 Na 型的莱西丝光沸石岩作为交换吸附剂。确定的 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 生产废水处理程序是: 车间生产线上废水→预处理系统(过滤)→离子交换吸附系统→车间生产线上重复利用。鉴于废水酸度适宜,故不做 pH 值调整处理。工艺流程见图 5。

1. 预处理系统

由沉淀池、沸石滤床、滤网和水槽组成,见图 5 之下半部所示。经过预处理系统,可以使油污和绝大部分携带有 Hg、Zn 离子的锰、炭悬浮物截留下来,减低沸石交换柱脱除废水中 Hg、Zn 离子负荷,提高交换吸附效果。据统计,经过预处理可以使废水中 Hg 含量降低 35%左右, Zn 含量降低 30%左右。

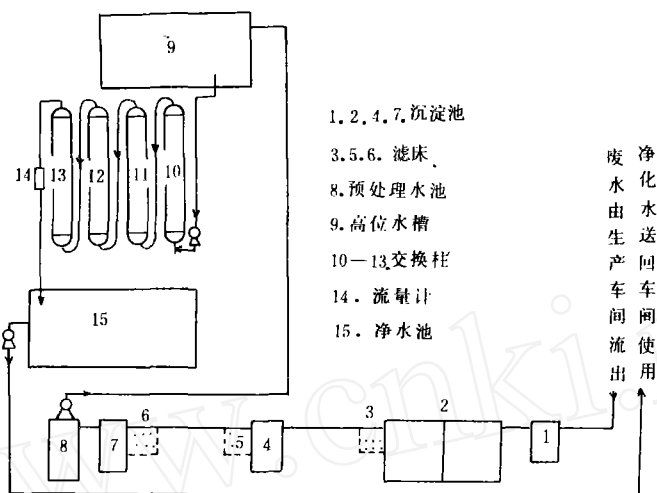


图5 工艺流程示意图

2. 交换吸附系统

由沸石交换柱(高2.5m,直径0.3m),高位水槽、泵、净水池、重复利用管道组成,见图5之上半部所示。

3. 复原再生系统

利用饱和NaCl溶液使交换柱和滤床内的沸石复原再生。交换柱内沸石在柱内浸泡、低流速复原再生。滤床内沸石在系统外浸泡复原再生。使用过的含有大量Hg、Zn离子的再生液可以回收作为配制电解液利用;或采用硫化法回收Hg、Zn硫化物。

(三)应用实验结果

含Hg、Zn、NH₄离子废水,经过预处理系统、离子交换吸附系统处理后,水质无色透明,见不到锰、炭、油等悬浮物,感官指标良好。经有关部门检测,Hg含量由184μg/L降到22μg/L,脱除率为88%;Zn含量由28.0mg/L降到0.9mg/L,脱除率为97%;NH₄含量由47.3mg/L降到0.6mg/L,脱除率为98.7%。经过处理后的废水中Hg、Zn、NH₄含量大大低于国家规定容许排放含量要求。处理后的净水返回生产车间重复利用,取得良好效果。该电池厂含Hg、Zn废水处理工艺装置已通过评审验收,认为其投资少、效益好,是具有推广价值的重金属废水处理方法。

四、有关沸石岩作为重金属阳离子交换吸附剂的问题讨论

第一,沸石岩作为重金属阳离子交换吸附剂具有明显的应用效果。十九世纪末叶就已经发现了沸石的离子交换性能与吸附性能,沸石的这种可逆的离子交换吸附能力是其重要性能之一。近二十年来,国内外对沸石的离子交换吸附性能的研究取得了突破性的进展,并在对重金属阳离子交换性能等方面进行着试验和探索。大量的实验数据说明,在适

宜的条件下,利用山东主要产地沸石岩处理工业废水中重金属阳离子可以取得良好的效果。

1. 综前所述,利用省内主要产地沸石岩处理水体中重金属阳离子,在几种阳离子共存的情况下,对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率均在 90% 以上,对 Hg^{2+} 的吸附率近 90%。其对几种主要有毒害重金属离子和砷的交换吸附量(%)顺序是: Pb^{2+} (95)、 Zn^{2+} (94) > Cd^{2+} (92) > Hg^{2+} (90) > As^{3+} (61) > Cr^{6+} (49)。对含中低浓度的 Pb、Zn、Cd、Hg 离子废水经一次处理就可以达到排放容许要求。对 As^{3+} 和 Cr^{6+} 的脱除效果差些,但辅以活性炭及加长沸石交换柱等方法配合,依然可以取得良好的脱除效果。

2. 改为 Na 型的沸石岩,对重金属阳离子的交换吸附率、铵交换容量和阳离子交换总量都有明显提高;改型和洗提(沸石岩复原再生)使用同一种化学试剂(NaCl),方便、廉价、效果好。

第二,与其他可作为交换吸附剂的多孔材料相比,沸石岩作为天然的重金属阳离子交换吸附剂具有较多的优越性。据目前所知,具有一定离子交换性能与吸附性能的材料很多。在无机材料中,除天然沸石外,有硅藻土、麦饭石、蛭石、白垩、海泡石、粘土、合成沸石、铝硅酸盐凝胶等,有机材料如强酸树脂及活性炭等。这些材料中,除天然沸石岩而外,合成沸石、硅藻土、732 强酸树脂和活性炭等,对重金属阳离子均具有较好交换吸附性能(表 9)。

表 9 几种交换吸附剂对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 As^{3+} 的吸附率(%)

离 子	莱西丝光沸石	诸城斜发沸石	临朐硅藻土	732 树脂 (青岛产)	活性炭
Pb^{2+}	97.39	96.03	90.46	95.45	99.87
Hg^{2+}	91.35	91.11	97.91	95.36	99.94
Zn^{2+}	92.21	94.39	89.14	99.95	98.91
Cd^{2+}	90.65	95.33	61.68	>94.05	>95.33
Cr^{6+}	37.34	53.94	89.43	72.04	99.92
As^{3+}	49.46	72.46	68.65	41.12	68.14

注:交换吸附剂粒度 20—40 目,介质温度 24℃。

从表 9 所见,只从性能考虑,这几种材料中,无疑活性炭是最好的,但使用时需用的专用设备投资大、工艺较复杂,排污又易造成二次污染,且材料成本高(其价格相当沸石岩的百元左右)。732 强酸性离子交换树脂脱除重金属阳离子的效果也较好,滤水性能也较好,设备投资也不很大,主要是材料价格高(相当于沸石交换吸附剂的百倍),污水处理单位成本高。在无机材料中,硅藻土脱除重金属阳离子的效果较好,原料价格也较低,但颗粒稳定性差,在流化作用下,易于分散和泥化,滤水性能差,不宜在工艺条件较简单的情况下利用。从综合效益考虑,活性炭、强酸树脂和硅藻土,都不很适宜作为主要交换吸附材料使用。相比之下,沸石岩由于其交换吸附性能较好,设备投资少,颗粒稳定性和滤水性能好,改型与再生工艺简单,原料成本低,除可脱除水中重金属阳离子而外,其综合改水性能也

比较好。宜于利用,以沸石岩作为交换吸附剂,不仅具有筛分离子的作用,而且和其他类型交换吸附剂相比,即使在较高的温度和较低的交换吸附质分压的情况下,仍具有较高的交换吸附容量。又由于其对于电离辐射的稳定性、耐酸性、不溶性和强度好,它远比合成有机阳离子交换树脂优越。

第三,作为重金属阳离子交换吸附剂的沸石岩的选择。尽管沸石都具有一些明显有意义的离子交换性质,但实际上作为天然无机离子交换剂利用的,主要还是斜发沸石和丝光沸石两种,国内外也多是如此。它们有比较开放的结构,使一般的阳离子都可以得到比较充分的交换和水合,对一些离子有较高的选择性、适应于脱除废水中某些重金属阳离子的应用。试验选用的山东几处主要产地的斜发沸石岩和丝光沸石岩脱除水中重金属阳离子及 NH_4^+ 所取得的良好效果,已说明了这个问题。

在确定天然沸石岩为重金属阳离子的交换吸附剂之后,选择硅铝比值低一些,沸石含量高一些,颗粒稳定性好一些的沸石岩是必要的,一般说来,对重金属阳离子的交换吸附容量,斜发沸石优于丝光沸石,试验研究数据已反映出这样的规律。尽管从数据上看,莱西丝光沸石岩与诸城斜发沸石岩对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等的交换吸附量基本一致,但从矿物成分表中可以看到,莱西丝光沸石岩中的丝光沸石含量(68%)高于诸城斜发沸石岩中的斜发沸石含量(43%),如果二者沸石含量相当的话,显然斜发沸石岩对重金属阳离子的交换容量要高于丝光沸石岩的。从山东沸石岩矿石特点看,其沸石含量不算高(尤其是斜发沸石岩),因此,尽可能地选择沸石含量高一些(斜发沸石含量不低于40—45%,丝光沸石含量不低于60—70%)的斜发沸石岩或丝光沸石岩作为重金属阳离子交换吸附剂是必要的。

第四,与其他物理化学方法配合,提高沸石岩脱除工业废水中某些重金属阳离子的效果。沸石岩作为重金属阳离子交换吸附剂具有许多优越性,但在应用时也存在某种局限性。与活性炭、硅胶等多孔材料相比,它的孔径分布比较窄,影响对某些重金属阳离子的脱除效果。如前文所述,单独使用沸石岩作为交换吸附剂可以使废水中 Pb 、 Zn 、 Cd 、 Hg 等重金属阳离子的脱除率达到预期效果,但对 Cr^{6+} 等的脱除率较低,远不如活性炭。因此,如在以沸石岩处理 Cr^{6+} 等重金属废水中,可考虑辅以其他方法配合,保证重金属废水的处理效果。如在处理 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 并存的废水时(如金属表面处理废水),应用沸石—活性炭法,可以使 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 都达到良好的脱除效果。

由于重金属污染环境给人类带来的严重危害,使人们对重金属废水的治理,表现出特殊的关注。天然沸石岩作为重金属阳离子交换吸附剂的优越性,人们正在认识它,重视它。对它的应用研究已经和正在超越地质学界的范围。这种资源丰富、价格低廉的重金属阳离子交换吸附剂,是大有开发应用前景的。

对在成文过程中,中科院地质所张振禹研究员,山东大学环境中心王淑仁教授、山东地科所孟庆珠高级工程师给予作者的指导,表示由衷的谢忱。

HEAVY METAL ION EXCHANGE PROPERTIES OF MAJOR ZEOLITE ROCKS IN SHANDONG

Zhang Tianzhen and Wang Hong

(*Shandong Institute of Geological Sciences*)

Abstract

First, the author outlined the basic characteristic of some major zeolitic rocks in Shandong and then emphatically discussed on the exchange capacity of zeolite rocks and their effectiveness of exchange-adsorption of heavy metal (Pb, Hg, Zn, Cd, Cr, etc.) ions, and the influence of such factors as acidity and temperature of media, grain size and modification of the zeolitic rocks, exchange-adsorption time and flow rate of liquid on the results of exchange-adsorption of heavy metal ions. The mechanism and favourable conditions for the zeolite rocks to remove heavy metal ions from water were also discussed. Na-zeolite rocks is proved to be an effective exchange-adsorbent for heavy metal ions in water with promising application prospects.