

沸石改性处理高氟地下水的适宜工艺试验研究

杨 维¹ 孙浩然¹ 孙炳双² 沈爱莲¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 辽宁省城市建设改造项目办公室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:通过 3 种改性方法的对比试验, 确定天然斜发沸石的适宜改性工艺, 即将沸石分别经马弗炉 700℃焙烧 5 h, 然后用 10% 盐酸溶液浸泡 12 h, 清水冲洗至中性后用 2% 的氢氧化钠溶液煮 6 h, 最后用 pH=3 的水冲至中性后, 用 10% 的 70℃ 明矾溶液浸泡 24 h, 清水简单冲洗后 80℃ 烘干。通过改性增大了沸石的内部孔隙通透性和比表面积, 有利于增强沸石的吸附性, 同时降低了沸石的硅铝比, 有利于增强改性沸石的离子交换能力, 提高除氟能量。

关键词:除氟; 饮用水; 改性沸石; 硅铝比

中图分类号: X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2010)03-0640-05

前人的研究结果已经表明农村区域性氟病人群分布与高氟地下水水质关系密切^[1]。辽宁省区域性高氟地下水的水位埋藏浅, 且是农村主要饮用水源。防氟改水途径之一就是根据不同的水源水质采取适宜的水质净化技术降低饮水的含氟量, 保障农村饮水工程安全。

目前, 国内外针对含氟饮用水处理的方法主要有吸附法、电渗析法、反渗透法和电凝聚法^[2-9]。从除氟性能、经济性和操作难易程度上考虑, 吸附法是研究较多的方法。中国天然沸石资源丰富, 其主要品种为斜发沸石, 改性后的此种沸石因其具有除氟性、经济性和使用上的方便性而备受关注。针对沸石改性的研究, 主要集中在通过天然沸石的离子交换和吸附特性对其进行活化改性处理^[10-11], 调整其孔道结构, 使其活性表面增强, 从而具有较高的吸附能力和净化效果。改性常用的活化剂主要有铝盐、铁盐和镁盐, 常用的处理工艺有酸或碱处理→活化剂处理、焙烧→酸或碱处理→活化剂处理、酸或碱处理→焙烧→活化剂处理等^[11-13], 酸处理和碱处理同时应用于沸石改性的工艺几乎未见报道。

本项试验研究将酸处理和碱处理同时应用于沸石改性工艺, 并结合焙烧的改性方法, 旨在找到一种

更加适宜的斜发沸石改性工艺, 生产出比表面积大、孔隙率高、吸附性强且易于再生的产品, 作为农村除氟滤料。依据本项研究的静态试验结果, 将工艺参数确定如下: 改性沸石除氟的最佳 pH 条件为 5.5~6.0, 最佳接触时间为 30 min, 改性焙烧温度为 700℃, 酸处理所用盐酸溶液浓度为 10%, 碱处理所用氢氧化钠溶液浓度为 2%, 所用活化剂为 10% 的明矾溶液。在此基础上, 本文通过 3 种动态对比试验, 确定天然斜发沸石的适宜改性工艺。

1 材料与方 法

1.1 材 料

试验所用天然斜发沸石采自辽宁境内北票, 沸石平均粒径 1~2 mm; 采用去离子水和氟化钠配制浓度为 5 mg/L (pH=6) 的模拟含氟水样。

测试仪器与设备主要包括 PF-1 型氟离子选择电极、232 型甘汞电极、PHS-25B 型酸度计、CJJ78-1 磁力加热搅拌器、马弗炉和烘箱。

1.2 验 方 法

1.2.1 水 中 氟 检 测 方 法

测定水中氟化物的国家标准分析方法有茜素磺酸锆目视比色法 (GB/T 7482-87)、氟试剂分光光

度法 (GB/T 7483—87) 和离子选择电极法 (GB/T 7484—87)。鉴于离子选择电极法在氟离子检测范围和操作上的优越性, 本文采用氟离子选择电极法检测水中氟含量。

检测原理:将氟离子选择电极和外参比电极(试验中用甘汞电极)浸入欲测含氟溶液构成原电池, 该原电池的电动势与氟离子活度的对数呈线性关系, 故通过测量电极与已知 F^- 浓度溶液组成的原电池电动势和电极与待测 F^- 浓度溶液组成原电池的电动势, 即可计算出待测水样中 F^- 浓度^[4]。试验中采用标准曲线法。

1.2.2 沸石改性方法

称取 500 g 筛分粒径为 1~2 mm 天然斜发沸石 3 份, 分别经过如下方法进行改性处理。方法 1: 首先将沸石经马弗炉焙烧 5 h, 焙烧温度为 700℃, 然后用 10% 盐酸溶液浸泡 12 h, 清水冲洗至中性后用 2% 的氢氧化钠溶液煮 6 h, 最后用 pH=3 的水冲至中性后, 用 10% 的 70℃ 明矾溶液浸泡 24 h, 清水简单冲洗后 80℃ 烘干, 记为样品 1。方法 2: 首先用 10% 盐酸溶液浸泡 12 h, 清水冲洗至中性后经马弗炉焙烧 5 h, 焙烧温度为 700℃, 然后用 2% 的氢氧化钠溶液煮 6 h, 最后用 pH=3 的水冲至中性后, 用 10% 的 70℃ 明矾溶液浸泡 24 h, 清水简单冲洗后 80℃ 烘干, 记为样品 2。方法 3: 首先用 2% 的氢氧化钠溶液煮 6 h, pH=3 的水冲洗至中性后经马弗炉焙烧 5 h, 焙烧温度为 700℃, 然后用 10% 盐酸溶液浸泡 12 h, 清水冲洗至中性后用 10% 的 70℃ 明矾溶液浸泡 24 h, 自来水简单冲洗后 80℃ 烘干, 记为样品 3。

1.2.3 改性过程检测

分别采用上述 3 种方法对天然斜发沸石进行改性的区别在于煅烧、酸处理及碱处理的顺序不同, 最后一步都是明矾处理。分别对 3 种方法的酸处理和碱处理的处理液中硅酸盐含量和总硬度指标进行检测。

1.2.4 动态吸附试验

用浓度为 5 mg/L 的模拟含氟水样, 分别以 8 mL/min 的滤速自下而上通过装有样品 1、2、3 的有机玻璃交换柱, 柱体内径 30 mm, 滤料质量 200 g, 滤料层高度 270 mm; 每 2 L 水滤过(约 250 min)即检测出水氟离子浓度, WHO 的饮用水氟含量建议值为 1.5 mg/L, 中国饮用水卫生标准定为 1.0 mg/L, 结合生产实际, 当出水氟离子浓度高于 1.0 mg/L

时停止过水, 对沸石滤料进行再生处理。

再生过程用 2 L 的 5% 明矾溶液以 8 mL/min 的滤速自下而上通过 3 个交换柱, 循环 24 h, 然后用 2 L 清水以 25 mL/min 的滤速自下而上通过交换柱。用再生后的改性沸石进行下一周期氟动态吸附的试验。

2 结果与讨论

2.1 改性过程测试结果

使用 1.2.2 所述的 3 种改性方法, 可以分别获得每一种改性方法的酸处理和碱处理过程中的处理液, 对其所含硅酸盐、总硬度指标进行检测, 其测试结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 方法 1 的酸处理过程从沸石中洗出了大量硬度和少量的硅酸盐, 碱煮过程煮出了大量的硅酸盐和少量的硬度; 方法 2 与方法 3 的酸处理和碱处理过程的这两项指标均较之方法 1 要低, 说明煅烧过程影响从天然沸石上洗脱下来的硅元素和总硬度。

2.2 动态吸附试验结果

分别计算 3 个样品的氟总吸附量, 公式为:

$$D\rho = \frac{(\rho_0 - \rho_1) \times Q}{M}$$

式中:

$D\rho$ ——除氟能量(mg/g);

ρ_0 ——进水含氟浓度(mg/L);

ρ_1 ——出水含氟浓度(mg/L);

Q ——总走水量(L);

M ——除氟剂质量(g)。

经过计算, 得到了除氟能量图(图 1)。

其结果表明: 经方法 1 改性后的天然斜发沸石吸附氟能量最高, 达到 1.03 mg/g, 方法 2 和方法 3 改性后的天然斜发沸石吸附氟能量均较低, 分别为 0.47 mg/g 和 0.38 mg/g。

表 1 改性沸石测试结果

Table 1 Test results of modified clinoptilolite

改性方法	酸处理		碱处理	
	硅酸盐 (mg/L)	总硬度 (mg/L)	硅酸盐 (mg/L)	总硬度 (mg/L)
方法1	122.1	13700	2374	1800
方法2	25.5	3200	1082	2500
方法3	88.3	12000	595	1500

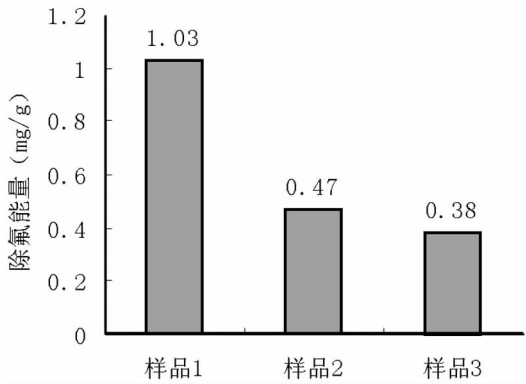


图 1 除氟能量图

Fig.1 Energy diagram of defluoridation

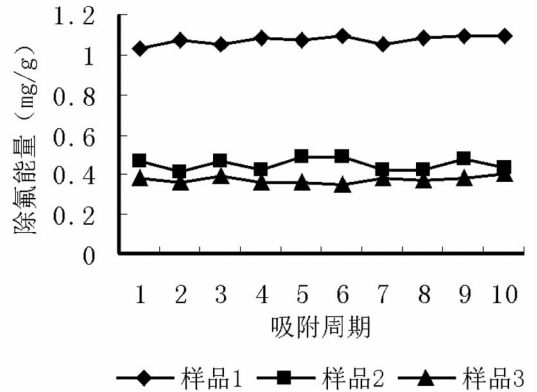


图 2 再生后除氟能量图

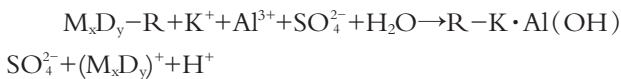
Fig.1 Energy diagram of defluoridation after recovery

使用 2 L 的 5% 的明矾溶液再生后继续进行氟动态吸附试验,进行 10 个周期后的结果(图 2)如下:

再生后的样品 1、样品 2 和样品 3 除氟能量均没有降低,并且 10 周期后除氟能量并没有下降趋势,即还可继续再生,继续再生吸附除氟次数可继续试验确定。

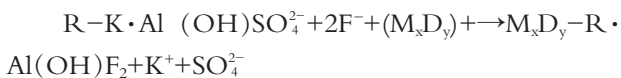
2.3 原理^[15]

明矾溶液中的 K^+ 与碱金属和碱土金属 (M_xD_y)⁺ 发生交换,同时铝的羟基络合物 $Al(OH)_2^+$ 因富含正电荷且具有较强极性,将 K^+ 在交换过程中进行电荷传递的功能作为一种特殊的水合阳离子,在沸石表面发生吸附作用,而 SO_4^{2-} 则与铝的羟基络合物配位,以维系电价平衡。反应过程为:

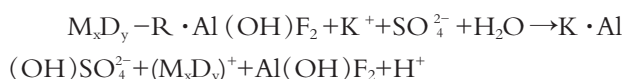


其中 R 为沸石基本骨架。

当含氟原水与沸石接触时, SO_4^{2-} 将被电负性极强的 F^- 取代,同时含氟水中的 M_xD_y 与沸石孔道中的 K^+ 发生一定程度的交换,反应表示为:



再生时,硫酸铝钾溶液中的 K^+ 与 $(M_xD_y)^+$ 发生交换进入沸石孔道中,而氟被高浓度正电荷的铝的羟基络合物吸引,随着硫酸铝钾溶液被排出,反应表示为:



2.4 讨论

3 种方法改性天然斜发沸石的区别在于煅烧、酸处理、碱处理的工艺顺序不同,最后一步都是明矾处理,通过动态试验可知天然斜发沸石改性除氟的适宜工艺流程为煅烧→酸处理→碱处理→明矾处理。通过煅烧可烧掉阻塞在天然沸石内部孔道中的杂质和水分,增加了孔隙的通透性,并且高温煅烧可调整硅酸盐的网架结构;酸处理可洗出大量的硬度和少部分的硅酸盐类;碱煮则煮出了大量的硅酸盐类和少量的硬度;方法 2、3 酸处理和碱处理过程的这两项指标较方法 1 均较低,说明煅烧过程影响从天然沸石上洗脱下来的硅元素和总硬度,而二者洗脱的多少又影响改性沸石除氟能量的大小。

通过改性增大了沸石的内部孔隙通透性和比表面积,同时较低的硅铝比有利于增强改性沸石的离子交换能力,提高除氟能量。

3 结论

天然斜发沸石改性除氟的适宜工艺为煅烧→酸处理→碱处理→明矾处理,即将沸石分别经马弗炉焙烧 5 h,焙烧温度为 700℃,然后用 10% 盐酸溶液浸泡 12 h,自来水冲洗至中性后用 2% 的氢氧化钠溶液煮 6 h,最后用 pH=3 的水冲至中性后,用 10% 的 70℃ 明矾溶液浸泡 24 h,自来水简单冲洗后 80℃ 烘干。

煅烧直接影响沸石的改性过程,在一定条件下,洗脱出越多的硅元素和总硬度,改性沸石除氟的能量越高,在最后用明矾处理的条件下,铝元素进入沸石内部,沸石内部的硅铝比比天然斜发沸石要低,即较

低的硅铝比有利于增加改性沸石对氟的吸附能力。

因改性沸石可多次再生使用,本身价格低廉,除氟性能优良,无论在除氟能量上还是在经济上都更加适合中国农村高氟地下水地区。

参考文献(References):

- [1] Tong Yuanqing, Li Jinying, et al. Method of comparative study of ground water to reduce fluoride [J]. China Water Resources, 2007, 10: 116-118(in Chinese with English abstract).
- [2] Maheshwari Meenakshi R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. Hazard Materi, 2006, B137:456-463.
- [3] Chauhan V S, Dwivedi P K, Iyengar L. Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units[J]. Hazard Materi, 2007, B139:103-107.
- [4] 马伟芳, 刘文君. 共存氯离子对饮用水纳滤除氟的影响研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3):787-791.
Ma Weifang, Liu Wenjun. Influence of co-existing chloride on fluoride removal from drinking water by nanofiltration membrane[J]. Environment Science, 2009, 30 (3):787-791 (in Chinese with English abstract).
- [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.
Li Jingbo, Zhao Xuan, Li Fuzhi. Defluoridation of drinking water using electrocoagulation-microfiltration [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2007, 47 (9):1495-1497 (in Chinese with English abstract).
- [6] 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.
Lu Jianhang, Liu Weiping, Zheng Wei. The removal mechanisms of fluoride ion by aluminum salt coagulant[J]. Journal of Environmental Science, 2000, 20(6):709-713(in Chinese with English abstract).
- [7] 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.
- [8] 张威, 杨胜科, 费晓华. 反渗透技术去除地下水中氟的方法[J]. 长安大学学报:自然科学版, 2002, 22(6):116-118.
Zhang Wei, Yang Shengke, Fei Xiaohua. Treating fluorine ions in underground water with reverse osmosis [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2002, 22 (6):116-118 (in Chinese with English abstract).
- [9] Chen L, Wu H X, Wang T J, et al. Granulation of Fe-Al-Cenano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed [J]. Powder Technology, 2009, 196:59-64.
- [10] 黄怡, 高乃云. 改性石英砂及沸石滤料除氟性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2003, 24(4):21-25.
Huang Yi, Gao Naiyun. Performance comparison of modified quartzite and modified zeolite in fluoride removal [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2003, 24(4):21-25 (in Chinese with English abstract).
- [11] 马青兰, 李水艳, 程宏伟, 等. 天然沸石活化处理 [J]. 净水技术, 2004, 23(6):10-12.
Ma Qinglan, Li Shuiyan, Cheng Hongwei, et al. Study on activation method of zeolite defluoridation [J]. Water Purification Technology, 2004, 23(6):10-12(in Chinese with English abstract).
- [12] 程有普, 闻建平, 杨素亮. 天然沸石活化及除氟性能 [J]. 化学工业与工程, 2006, 23(3):236-239
Cheng Youpu, Wen Jianping, Yang Suliang. Activation and fluoride absorption capacity of natural zeolite [J]. Chemical Industry And Engineering, 2006, 23(3):236-239(in Chinese with English abstract).
- [13] 张英俊. 氧化铝改性天然沸石除氟实验研究[M]. 山东建筑大学, 2009.
Zhang Yingjun. The Experimental Research of Desfluoridation of Modified Zeolite by Oxide-Aluminum [M]. Shandong Jianzhu University, 2009.
- [14] 环境监测手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
Environmental Monitoring Handbook [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2006(in Chinese).
- [15] 余振宝, 宋乃忠. 沸石加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
Yu Zhenbao, Song Naizhong. Zeolite Processing and Application [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005 (in Chinese).

An experimental study of the suitable process of modifying clinoptilolite for the treatment of high-fluoride groundwater

YANG Wei¹, SUN Hao-ran¹, SUN Bing-shuang², SHEN Ai-lian¹

(1. *Municipal & Environmental Engineering School of Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, Liaoning, China;*

2. *Liaoning Urban Construction & Renewal Project Office, Shenyang 110016, Liaoning, China)*

Abstract: A suitable process to modify natural clinoptilolite from Beipiao area of Liaoning Province was determined by using contrast experiments of three different modifying methods. The process includes: (1) roasting the zeolite at 700°C for 5 hours in muffle furnace, (2) soaking it in hydrochloric acid of 10% concentration for 12 hours, (3) using clear-water to wash it to neutrality, then boiling it in the liquid of hydroxide sodium of 2% concentration for 6 hours, (4) washing it to neutrality by using the water of pH=3, and soaking it in alum liquid of 10% concentration at the temperature of 70°C for 24 hours, and (5) washing it by clear-water and drying it at the temperature of 80°C. For the modified clinoptilolite, the penetrability of interior pores and specific surface areas are augmented, and the adsorbability of fluoride is increased together with the decrease of silicon-aluminum ratio. Therefore, the high-energy of defluoridation is shown with the increasing ion-exchange capability of this modified zeolite.

Key words: defluoridation; drinking-water; modified clinoptilolite; silicon-aluminum ratio

About the first author: YANG Wei, female, born in 1957, doctor and professor, engages in the study of environmental hydrogeology; E-mail: yw625@sina.com.