

饮用水沸石除氟的理论探讨

张 金 彦

(郑州轻工业学院化学工程系)

摘 要

本文从沸石结构出发对沸石除氟的实验现象给予理论解释,提出沸石除氟的机理,并给出了一些有益的结论。

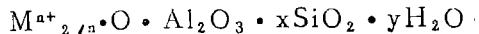
一、引 言

饮水型地方性氟中毒是由于长期饮用高氟水而引起的一种慢性病,分布极广,危害性较大。近几年来,国内外普遍对采用物理化学方法除氟较为重视,已进行过许多试验研究,并取得了一些进展,其中在含氟水中应用加矾混凝沉淀除氟法、胶泥渗透除氟法和活性氧化铝除氟法等已在某些病区开始实际使用。但因这些方法均存在一定问题,有的除氟效果较差,有的使用方法复杂且不能长期坚持应用,等等,致使难以在病区推广应用。最近,地质矿产部郑州矿产综合利用研究所研究成功一种采用沸石除氟的新方法,经在氟病区现场进行的除氟试验表明,该法是目前我国处理高氟饮用水的一种较理想方法,易于在广大病区推广。本文拟从理论上对沸石的离子交换吸附除氟的机理给予初步探讨,郑州矿产研究所李琦等同志的实验研究结果与本文结论相一致,验证了本文所提出的理论是正确的。

二、沸石除氟的机理探讨

(一)、沸石的结构特性

沸石是一类具有骨架结构的硅铝酸盐晶体,到目前为止人们已发现天然沸石和人工合成沸石达一百种之多。它们的化学组成实验式可表示为:



式中, M^{n+} ——金属离子(有机胺或复合离子);

n ——金属离子的价数;

x —— SiO_2 的摩尔数,也可以说是 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔数比,或称硅铝比;

y ——水的摩尔数。

从上式看出,如果M的化合价 $n=1$ 时,则沸石中M的原子数等于铝的原子数;当 $n=2$ 时,则M的原子数等于Al原子数的一半。

虽然各种不同沸石的晶体结构不同,但它们都是由硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4)的两种基本结构单位结合而成。在四面体中硅(或铝)位于四面体的中心,每个硅(或铝)原子周围有四个氧原子,可用平面图和立体图来表示(见图1)。在铝氧四面体中,铝是正三价,周围有四个氧原子相连接,共负四价,这样铝氧四面体就不能保持电中性。为保持电中性,在铝氧四面体的附近必须结合带有正电荷的离子来中和它的负电荷,通常用正离子状态存在的金属离子M的正电荷就是供中和铝氧四面体的负电性,如图2所示,在沸石化学组成的实验中,金属离子M即起此作用。

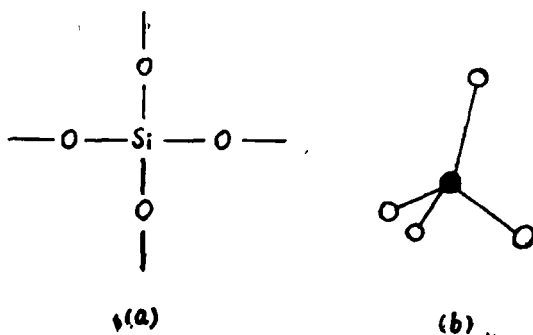


图1 硅氧四面体(a)平面图,(b)立体图

四面体单位通过氧桥相互连接可形成环。由四个四面体组成的环称为四元环,用四方形表示。此外,还有五元环、六元环、八元环、十二元环和十八元环等。图3示出了四元环和六元环的结构,每条边代表一个氧桥,环的当中是一个孔,各种多元环的最大孔径分别为:四元环为155pm,六元环为280pm,八元环为450pm,十二

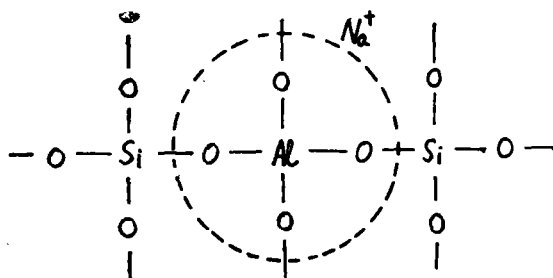


图2 铝氧四面体中的金属阳离子

元环为800~900pm。由此可知,环的孔径与一般分子的大小相差不多,如果分子小于孔径时,分子就能从孔中钻进去,六元环以下的孔径太小,分子不易钻进去,所以,较大环的沸石的吸附作用较强。

由四面体基本结构单位通过氧桥互相连接成多元环,而多元环又通过氧桥互相连接具有三维空间多面体,这种三维空间多面体常被称为空穴(或空腔)。因为这种多面体多呈中空的笼状,故又称为笼,笼的形式有各种各样,如 α 笼, β 笼, γ 笼和八面沸石笼等,多面体(或笼)再进

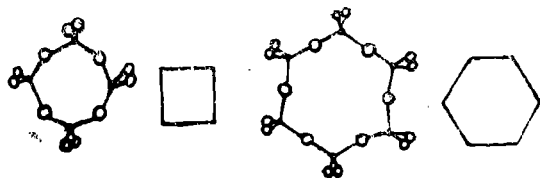


图3 四元环和六元环

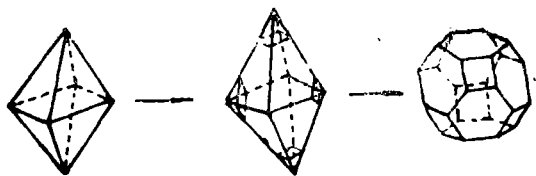


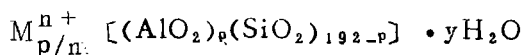
图4 八面体和截角八面体

一步按照一定规则排列即构成沸石的晶体结构。 β 笼也称为方纳石笼,它是A型、X型和Y型沸石晶体结构的基础,实际上它是个截角或平切八面体,即将八面体的六个顶角截掉后变成的多面体,如图4所示。它是一个具有二十四顶角的十四面体,也可以看成是由六个四元环和八个六元环连接围成的笼,其空穴体积为 $1.6 \times 10^8 \text{ pm}^3$,平径直径为660pm。沸石的种类很多,但应用较广的是X型和Y型沸石,从结构来说都属于八面沸石

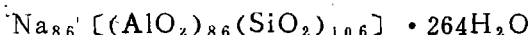
型, 其晶体结构完全相同。因此, 本文从八面沸石型结构入手探讨沸石晶体结构特点和吸附机理。

八面沸石型晶体结构类似于金刚石结构, 把金刚石晶体中所有碳原子都用 β 笼取代后, 相邻的 β 笼之间通过六元环用六个氧桥互相连接即成八面沸石型晶体结构。 β 笼在按上述方式连接时, 又形成了两种新笼子, 一种是相邻两个 β 笼通过六元环用氧桥互相连接形成一个六角棱柱体, 称为六角柱笼, 其体积比 β 笼小。另一种是由 β 笼和六角柱笼所围成的笼子, 也可看作是由十八个四元环, 四个六元环及四个十二元环所围成的笼子, 称为八面沸石笼, 其空穴体积为 $8.5 \times 10^8 \text{ pm}^3$, 平均直径为1250pm, 体积比 β 笼大得多。八面沸石笼是X型和Y型沸石的最主要的空穴, 而十二元环是X型和Y型沸石的主窗口, 其直径为800~900pm, 主窗口的有效孔径控制着分子能否进入沸石内部, 其空穴体积决定着可以容纳分子的数目。

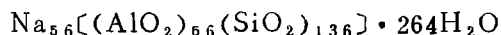
上述可知, X型和Y型沸石是由排列整齐, 且互相沟通的不同大小的空穴所构成。X型和Y型沸石的单位晶胞都含有192个硅氧(包括铝氧)四面体, 相当于八个截角八面体(或 β 笼), 它们的晶胞化学式可以写成:



典型X型沸石的晶胞化学式为:



典型Y型沸石的晶胞化学式为:



沸石的这种晶体结构决定了沸石的吸附性能, 沸石的吸附作用主要是物理吸附, 有时也有化学吸附, 其特点是吸附的选择性强和效率高。

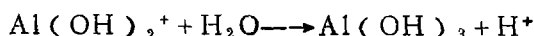
从沸石晶体结构研究得出, 孔穴的空间约占沸石总体积的50%以上, 由于孔穴或孔道中的分子受到各个方面孔壁表面场的作用力(主要是色散力)的迭加, 另外还由于沸石孔穴(或笼)中含有阳离子(在铝氧四面体附近), 而骨架氧带有负电荷, 所以在阳离子周围形成了较强的静电场, 色散力和静电力的加和造成了沸石具有特别强的吸附能力, 也正是因为静电力作用, 所以对于极性分子, 不饱和分子和易于极化的分子, 就具有优先选择吸附的作用。沸石的孔径随沸石晶体类型、阳离子种类和数量而变化, 但对一定的沸石来说, 孔径大小是固定不变的, 而且与通常分子大小相当, 因此, 沸石孔穴内只能选择吸附直径小于沸石主孔径的分子。因沸石内表面很大, 而且具有特别强的吸附能力, 故可知沸石的另一特点是对高极性分子的高效吸附性。

(二)、沸石除氟机理

利用沸石除氟主要依赖于沸石在含氟水中的吸附特性。基础理论研究表明, 固体表面在电解质溶液中的吸附作用一般有分子吸附、离子交换吸附和特性吸附等三种基本类型。高氟水中含有 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- 等离子, 沸石在高氟水中吸附作用的理论分析为: 第一, 沸石可以分子的吸附方式从水中吸附一定量的溶解度小的 CaF_2 ; 第二, 从离子交换吸附来看, 沸石属阳离子交换剂, 可以除去水中 Ca^{2+} 离子, 而对除氟无作用; 第三, 不易形成特性吸附。总之, 沸石虽依靠分子吸附可具有一定的除氟能力, 但属于一次吸附剂, 直接用来

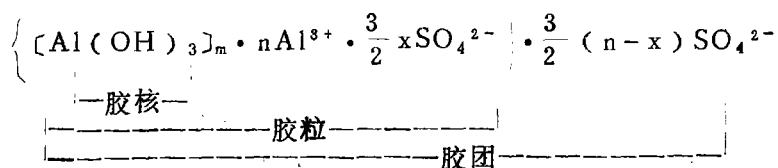
除氟的实际应用价值不大。地质矿产部郑州综合研究所利用明矾溶液处理沸石即所谓改型沸石作为除氟的吸附剂获得成功,并发现用明矾溶液可使沸石再生。作者对此机理作了初步探讨。

明矾 $[KAl(SO_4) \cdot 12H_2O]$ 溶于水后发生下列水解反应:



因此,在明矾水溶液中含有 K^+ 、 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等离子。沸石在明矾水溶液中,三种类型的吸附皆可发生。因为沸石孔径大于明矾水溶液中的离子和分子,所以这些分子和离子都能扩散进入沸石孔穴中,而在内表面上进行吸附。其一,在沸石表面上首先吸附水解产物 $Al(OH)_3$ 的分子,这些分子在表面上相互结合成微小 $Al(OH)_3$ 晶体,微小晶体进一步吸附过量的 Al^{3+} 或 $Al(OH)^{2+}$ 或 $Al(OH)_2^+$,使表面带有一定的正电荷,因而表面上的静电引力和范德华引力对溶液中 SO_4^{2-} 离子具有一定的吸附作用,使部分 SO_4^{2-} 离子紧贴于固体表面,形成一个牢固的固定吸附层。通常把固定层中吸附的离子称为特性吸附。为保持电中性,溶液中反离子 SO_4^{2-} 就在固定层外形成一个扩散层。其二,在沸石的铝氧四面体附近,阳离子可以与明矾水溶液中 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 或 $Al(OH)_2^+$ 进行离子交换吸附,吸附的这些离子也有可能再发生水解作用生成 $Al(OH)_3$ 分子,进一步结合而生成 $Al(OH)_3$ 微晶体,再进行特性吸附而形成 $Al(OH)_3$ 胶体的扩散双电层。

总之,沸石在明矾水溶液中的吸附分两步进行。首先是分别依分子吸附和离子交换吸附两种不同类型进行,在此基础上再进行特性吸附,最终结果相同,都是具有氢氧化铝胶团的结构,其胶团结构可用下式表示:



经明矾水溶液处理后的沸石表面具有 $Al(OH)_3$ 胶团的结构,使沸石的吸附性质发生了变化,由阳离子交换剂变成了阴离子交换剂。作者认为除氟就是利用固定层中特性吸附的 SO_4^{2-} 与高吸水中的 F^- 进行离子交换的结果,地质矿产部郑州矿产研究所的实验结果验证了作者的这一观点。

三、实验结果及其分析

(一)、实验结果

将含氟水通入改型沸石中进行除氟,控制流量为 $1.7 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{s}$,利用氟离子选择性电极测定含氟量。用明矾水溶液作再生液,控制流量为 $1.0 \sim 1.7 \text{ cm}^3/\text{s}$,沸石经再生后可重复使用。地质矿产部郑州矿产研究所依此原理进行两周期实验,其实验结果见表1。用含氟

量为 $3.4\text{克}/\text{米}^3$ 的原水进行吸附实验, 吸后液含氟量与通水量的关系见图5。原水含氟量与沸石吸附容量的关系见图6。

表1 沸石除氟实验结果

沸石 交换 柱号	实验周期	原水含氟量 (克/米 ³)	吸附容量 (克/千克沸石)	处理后水平均含氟量 (克/米 ³)
1	1	10.0	0.44	0.70
	2	10.0	0.47	0.69
2	1	7.0	0.28	0.74
	2	7.8	0.36	0.67
3	1	5.2	0.22	0.52
	2	6.2	0.31	0.74
4	1	5.2	0.26	0.56
	2	5.3	0.32	0.63
5	1	4.0	0.22	0.54
	2	4.7	0.30	0.58
6	1	3.2	0.17	0.63
	2	3.8	0.29	0.47
7	1	4.0	0.19	0.47
	2	4.2	0.27	0.81
8	1	3.0	0.17	0.56
	2	3.8	0.28	0.55

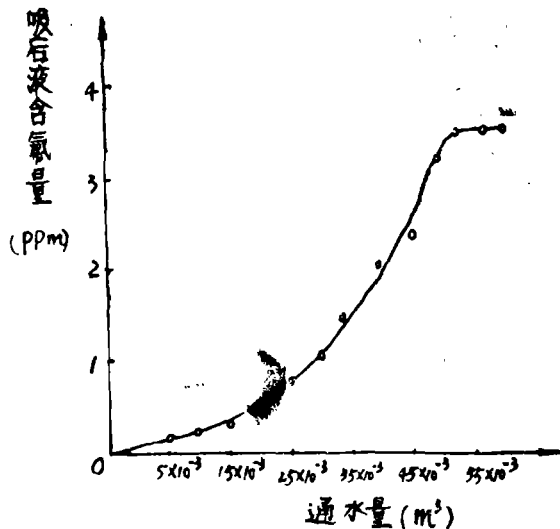


图5 吸后液含氟量与通水量关系 (实验原水含氟量 $3.4\text{g}/\text{m}^3$)

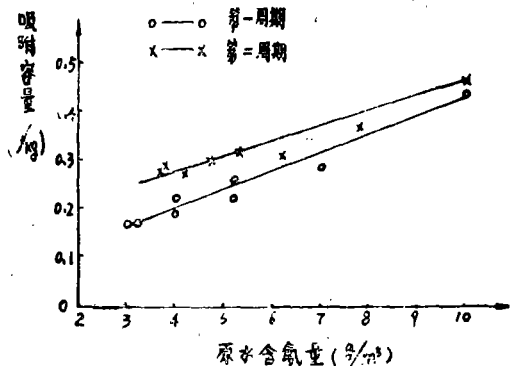


图6 原水含氟量与沸石吸附容量的关系

(二)、分析讨论

实验结果表明, 在含氟量一定的原水中的吸附量随通水量的增加而吸附量增加, 最后达到一个固定不变值, 称为吸附容量(见图5)。作者认为吸附容量应是氢氧化铝胶团的固定层中特性吸附的 SO_4^{2-} 离子与水中 F^- 离子进行离子交换吸附达平衡时在固定层中交换吸附的 F^- 离子的量。这是因为水中的 F^- 离子首先与扩散层中 SO_4^{2-} 进行交换而进入扩散层, 引起了固定层中特性吸附的离子与扩散层中离子的平衡发生移动, 因此进入扩散层中的 F^- 离子必然与固定层中 SO_4^{2-} 进行交换吸附。由于原水不断通入、更新, F^- 离子在固定层中的交换吸附就不断增加, 即吸附量不断增加, 最后达到交换吸附平衡, 此时在固定层中交换吸附的 F^- 离子量达固定值不变。因此作者认为沸石的吸附容量应该是一个平衡吸附量, 这比某些科技工作者称之为饱和吸附量更为合理。

当原水中氟浓度增大时, 氟离子浓度增大, 扩散层中氟离子浓度就增大, 从而使扩散层中离子与固定层中特性吸附离子的平衡移动就增加。所以, 氟离子在固定层中特性交换吸附的增加, 也就必然引起原水中氟浓度大时沸石的吸附容量增加, 由表1和图6的实验结果给以证实。

实验表明, 沸石用明矾水溶液再生后, 第二周期的吸附容量均超过第一周期的吸附容量。对此现象, 作者认为沸石再生后, 除 SO_4^{2-} 与 F^- 进行阴离子特性交换吸附, 使沸石恢复原状外, 还可能发生下述情况。

由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 呈杆状胶粒, 具有易于形成氢氧化铝凝胶的特性, 而且受再生液中两价 SO_4^{2-} 离子特性吸附的聚沉能力很大, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒易于结合成氢氧化铝凝胶, 脱离沸石表面或部分脱离表面, 而空出的表面再吸附形成氢氧化铝胶团。因此, 再生后产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶也具有氟离子交换能力, 使得第二周期离子交换吸附氟的容量比第一周期大得多。所以, 作者认为再生后沸石对氟离子的吸附是由于沸石表面生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶团和絮凝作用生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶共同作用的结果, 两者都是利用它们的固定层中特性吸附的 SO_4^{2-} 离子与水中 F^- 离子进行离子交换吸附的结果。

四、结 论

1、在沸石除氟技术中, 应采用改型沸石, 使阳离子交换剂变成阴离子交换剂, 以提高除氟效果。否则, 直接采用沸石进行交换吸附除氟, 将不具有实际应用价值。

2、沸石用明矾水溶液再生后, 不仅能使沸石恢复原状, 还由于氢氧化铝凝胶的出现, 使沸石的吸附能力增大。

致谢: 在完成本文过程中, 引用了地质矿产部郑州矿产研究所李琦等同志的实验结果, 作者在此谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 朱洪法, 催化剂载体, 化学工业出版社, 1980年4月
- [2] 陈宗淇, 戴润光, 胶体化学, 高等教育出版社, 1984年3月
- [3] P.C.Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, MARCEL DEKKER INC., 1977
- [4] E.Д.巴宾科夫著, 郭连起译, 论水的混凝, 中国建筑工业出版社, 1982年8月