

文章编号:1006-7329(2001)01-0114-04

沸石在水处理中的应用^{*}

高俊敏, 郑泽根, 王 琰, 豆俊峰

(重庆大学B区 应用科学与技术系, 重庆 400045)

摘要:介绍了天然沸石的结构特性,在水处理中的应用情况及应用前景,并对今后的研究工作提出了一些建议。

关键词:天然沸石; 吸附; 水处理; 应用

中图分类号:P619.21⁺⁷

文献标识码:A

沸石是一种天然而价廉的多孔矿物质,可用作催化剂、干燥剂、水质软化剂、吸附剂、离子交换剂等。工业上常用作分子筛,用来净化气体、石油及废水处理,海水提钾、淡化、硬水软化等。国内外对沸石的晶体结构、化学物理特性等材料学方面的研究较多,尤其是高硅沸石作为分子筛催化剂在催化领域的研究应用较多,但在水处理中的应用研究相对较少。本文就沸石的结构特性,在水处理中的应用情况和应用前景等作简单的介绍。

1 沸石的结构及其化学物理特性

沸石是一种含水架状结构的多孔硅铝酸盐矿物质,是沸石族矿物的总称。它包括三十多种含沸石水的钙、钠以及钡、钾的铝硅酸盐矿物。常见的主要矿物有钠沸石、钙沸石、方沸石、束沸石、浊沸石、毛沸石、斜发沸石、丝光沸石等,它们含水量的多少随外界温度和湿度的变化而变化。其化学通式可表示为: $(\text{Na}, \text{K})_x \cdot (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg} \cdots \cdots)_y \cdot [\text{Al}_x + 2y \text{Si}_{n-(x+2y)} \text{O}_{2n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。其中, x 为碱金属离子个数, y 为碱土金属离子个数, n 表示硅铝离子个数之和, m 表示水分子数^[1]。构成沸石骨架的最基本结构是硅氧(SiO_4)四面体和铝氧(AlO_4)四面体。在这种四面体中,中心是硅(或铝)原子,每个硅(或铝)原子的周围有4个氧原子,各个硅氧四面体通过处于四面体顶点的氧原子互相连接起来,形成所谓的巨大分子。其中在铝氧四面体中由于一个氧原子的价电子没有得到中和,使得整个铝氧四面体带有一负电荷,为保持电中性,附近必须有一个带正电荷的金属阳离子(M^+)来抵消(通常是碱金属或碱土金属离子),这些阳离子和铝硅酸盐结合相当弱,具有很大的流动性,极易和周围水溶液中的阳离子发生交换作用,交换后的沸石结构不被破坏。沸石的这种结构决定了它具有离子交换性和交换的选择性,而骨架 SiO_4^{4-} 被 AlO_4^{5-} 同晶交换产生的剩余电荷使其具有催化性能。

沸石具有空旷的骨架结构,晶穴体积约为总体积的40%~50%,独特的晶体结构使其具有大量均匀的微孔,孔径大多在1 nm以下。其均匀的微孔与一般物质的分子大小相当,由此形成了分子筛的选择吸附特性,即沸石孔径的大小决定可以进入其晶穴内部的分子大小,只有比沸石孔径小的分子或离子才能进入^[2]。与其它多孔物质相比,沸石具有很大的比表面积(400~800 m²/g沸石),仅次于活性炭。与活性炭不同的是活性炭的吸附力完全是色散力,而沸石的强吸附力是色散力和静电力的加和产生。沸石不仅色散力很大,还有较大的静电力,这是因为孔穴中含有阳离子,骨架氧含有负电荷,这样,在阳离子的周围形成强大的电场,正是由于这种静电力的关系,使得沸石对极性、不饱和及易极化分子具有优先的选择吸附作用。如水分子是极性最强的分子,它能与硅铝格架

* 收稿日期:2000-07-06

作者简介:高俊敏(1972-),女,四川省雅安人,硕士生,主要从事水污染防治工作。

形成氢键,因此,沸石有强烈的吸水性,可做干燥剂。此外,沸石还有耐酸、耐碱、热稳定等性能。

2 沸石在水处理中的应用

2.1 沸石去除有机污染物

有机污染物是污染源中的一类主要污染物。沸石对有机污染物的吸附能力主要取决于有机分子的极性和大小,极性分子较非极性分子易被吸附,随着分子直径的增大,被吸附进入孔穴的机会就逐渐减小。含有极性基团如 $-\text{OH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或含有可极化基团如 $>\text{C}=\text{C}<$ 、 C_6H_5- 等的有机物分子能与沸石表面发生强烈吸附作用。二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烷、三溴甲烷都属于沸石易吸附物质之列。四氯化碳分子虽整个分子为非极性,但其直径为 $0.68\sim 0.69\text{ nm}$,可进入沸石孔穴内。而天然水中的氯仿前驱物质腐殖酸或富里酸虽是带有芳香族环基本结构的高分子有机酸,但因这类分子往往带有 $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等强极性官能团而有可能被沸石的外表面吸附,得以部分去除。其它一些常见的有机污染物如酚类、苯胺、苯醌、氨基酸等,多有极性,分子直径适中,可望被沸石吸附。何杰等考察了天然沸石对自来水中致色有机物以及水中优先控制污染物苯酚和苯胺的去除效果,发现将沸石与活性炭配合使用,可弥补活性炭对极性较大的有机小分子吸附能力差的缺点,将自来水中致色有机物基本去除,且对苯酚、苯胺的去除效果均较好^[3]。目前正在研制使用的分子筛膜(或沸石膜)处理饮用水中的污染物时,不但可以去除水中的消毒副产物的前驱物,还可以去除三卤甲烷类的消毒副产物,且分子筛膜的通留和截留特性优于纳滤聚脂膜。

2.2 沸石去除氨氮

当水体中氨氮浓度高时,会导致水体富营养化,造成藻类过度繁殖,消耗水中的溶解氧,甚至发生水华或赤潮,对鱼类和其它水生动物造成毒害,破坏水生态环境。在给水处理中,会使消毒剂的耗量增大。出厂水中氨氮的存在使给水管网中极易繁殖微生物,形成生物膜腐蚀管道,其氧化的中间产物亚硝酸盐氮还对健康有害。因此,有效地去除氨氮成为水处理的重要内容之一。采用沸石除氨即是利用沸石对阳离子的选择性交换能力以及可以再生的特性。据国内外文献报道,由于各种阳离子的水合半径的差异,斜发沸石对 NH_4^+ 具有较强的选择吸附能力,其阳离子交换顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Sr}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ 。从顺序来看,天然斜发沸石对铵离子具有较强的选择吸附能力,这主要是 NH_4^+ 的离子半径为 2.86 \AA ,较容易进入 4.00 \AA 的斜发沸石的孔道的缘故。因此,在上述各种阳离子共存的溶液中,除 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 外,优先吸附的是 NH_4^+ 。目前,国内外工作者对用天然沸石除氨氮已作了较多的研究^[4-5],并对它在污水处理中的应用条件,再生工艺等进行了生产性试验,建成了一定生产规模的处理厂。例如,美国明尼苏达州的Rosement污水厂,处理水量为 $2260\text{ m}^3/\text{d}$,先将原水进行一定的前处理后用斜发沸石进行离子交换,处理后的水氨氮去除率达到95%以上。日本也将斜发沸石用于从工厂废水、养鱼池水中除氮。我国对斜发沸石除氮尚处于研究阶段,还未建成生产规模的处理厂。上海石油化工总厂环保所沸石小组将腈纶厂污水和污水厂的混合废水经实验室砂滤后,作为原水用沸石进行处理,发现腈纶厂污水氨氮去除率大于88%,而污水厂混合废水氨氮去除率达94%。

对斜发沸石的离子交换过程影响较大的因素主要有:pH值、交换温度、水力负荷率、沸石粒径、污水组成和交换床高度等。此外,沸石的预处理对沸石离子交换性能有较大的影响。因此,在利用斜发沸石除氨氮时,需要通过试验确定斜发沸石除氨氮的最佳工艺条件。

2.3 沸石降氟

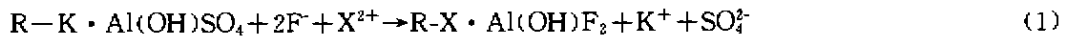
高氟水在我国分布非常广泛,对人体危害甚大。地方饮水型氟中毒即是由于长期饮用高氟水而引起的一种慢性病。因此改善水质,饮用适宜含氟水是预防地方性氟病发生的根本措施。目前,降氟方法很多,但均存在一定的弊端,在实际中难以推广使用。而一种新型的降氟材料——活化沸石

正越来越受到人们的关注。

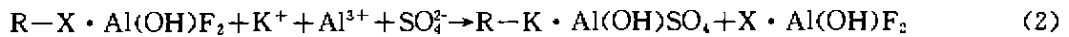
天然沸石本身除氟的能力甚低,它只靠沸石本身含有 Al^{3+} 吸附作用。所以,在用天然沸石除氟前须先对其进行活化处理。天然沸石经一系列物理化学方法预处理活化后,对氟离子具有高选择交换性能,吸氟后的沸石可用解吸剂再生,反复使用。沸石除氟机理如下^[6]:

活化处理后的沸石形态为: $R-K \cdot Al(OH)SO_4$ (R——表示沸石骨架)

沸石交换吸附反应为:



吸附沸石解吸再生反应式为:



式(1)和(2)中 X 表示水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价离子。

目前,我国工作者在利用沸石降氟方面做了许多试验性的工作^[6-9],发现沸石除氟有很多优点:可对含氟量不同的原水,有效地除氟,使处理后的水质澄清、透明,含氟达到国家饮用水标准,且处理成本低,装置简单,管理方便,再生简易。

2.4 沸石软化水,去除水中重金属离子

沸石本身骨架结构特征和配位键的不平衡决定了沸石能作为阳离子交换剂使用。将天然沸石用食盐水改型处理后完全可以作硬水软化的离子交换剂。据体积效应,沸石中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价离子被 Na^+ 还原置换后,由于小离子 Na^+ 通过沸石内部通道和窗孔时,空间位阻小,比较容易进入通道,并向通道内扩散,且内扩散速度较快,这就使沸石具有更大的离子交换能力和软化水的功能。

王志贤等利用独石口天然沸石软化水的试验表明,经沸石处理后的一次软化水的质量已完全符合工业锅炉和一般生产部门使用软水标准,技术经济指标都已达到或超过磺化煤离子交换剂的水平^[10]。河北张家口七一化纤厂和浙江缙云七二六矿利用天然沸石软化硬水的试验也取得了较好的效果。

利用沸石的离子交换性能还可用于海水淡化及去除水中的重金属离子,许多试验均表明沸石具有综合治理污染水源的功能,它能同时去除水中浊度、色度、重金属离子、三氮、酚、油类及其它有机物。

2.5 沸石作滤料

天然沸石的表面粗糙,比表面积大,吸附能力强,视比重小,属于天然轻质滤料。可用来去除悬浮物、藻类等,降低出水浊度,我国大同曾采用沸石生物滤池处理城市污水处理厂的出水,使之达到回用的目的。法国的 Sular 滤池装有 3 层滤料,最上一层是比重为 1.2,粒径为 2.5~3.5 mm 的沸石。不过,天然沸石作为滤料,其破碎磨损率较大,使用前需经过一定的预处理以提高其强度^[11]。

3 沸石的再生及在水处理应用中的前景

3.1 沸石的再生

当沸石的交换能力或选择吸附容量达到饱和后,就必须对沸石进行再生处理,以恢复其交换能力。饱和失效后的沸石可用物理或化学方法再生。沸石的再生方法,国内外常用的有氯化钠、氢氧化钠、氢氧化钙、蒸汽、酸液等方法。可以根据不同的原水水质情况,确定不同的再生方法和再生工艺。如处理含油及有机物过多的水时,可用加热方法把失效的沸石在 500~600℃ 灼烧而达到再生目的,热再生后沸石的各种损失率之和不足 5%;而处理以氨氮或重金属离子为主的污染水时,可用 3%~5% 的 NaCl 或 NaCl 的酸性溶液即可达到再生目的。

3.2 沸石在水处理中的应用前景

沸石是一种天然的、无毒、无味且对环境没有影响的吸附剂。用活化沸石处理微污染水具有很多其它方法无法比拟的优点:活化沸石价格便宜,耐酸耐碱,热稳定性性能好,具有综合治理污染水源的功能,去除污染物质的性能稳定可靠,失效后容易再生;设备运转方便,特别适用于中小型水处理

厂,也可以用于污水深度处理。

我国沸石贮量极为丰富,来源很广,深入开展有关沸石在水处理中的应用研究具有广阔的前景。国家科委早已认识到这一问题,已将“沸石去除水中有机污染物技术”研究课题列为“九五”攻关课题。

但是,沸石作为一种新型的水处理剂,目前在技术上还不太成熟,要真正广泛应用于实践还需要作大量的工作。笔者以为应该在以下几方面作深入的研究:

1) 寻找经济有效的活化方法。天然沸石在处理污染水前,经表面活化后可以提高其处理水中污染物的能力。处理污染水后,也需对饱和失效的沸石进行活化再生。传统的处理饱和失效沸石的方法消耗化学试剂,成本较大,如何再生是一个新的研究课题。

2) 寻找沸石与活性炭吸附联合使用的最佳工艺。作为吸附剂,沸石与活性炭均各有优势,若将沸石与活性炭吸附工艺联合使用,相互取长补短,有望使饮用水源中的各种污染物得到更全面和彻底的去底。

3) 寻找将沸石的吸附作用与半导体光催化氧化作用结合处理污染水源的有效方法。通过担载金属、引入半导体光催化剂对沸石进行改性,或者将沸石作为光催化剂的载体,使两者在处理污染水源时发挥各自的优势。以太阳光作光源,用含有半导体光催化剂的沸石处理污染水时,在太阳光较弱的阴天,半导体的光催化作用受到限制,但沸石可正常发挥其吸附作用;而在太阳光较强的晴天沸石的吸附作用和半导体的光催化作用均可利用,且通过半导体的光催化作用将沸石吸附的有机物降解成无机小分子又可使饱和失效的沸石部分再生。如真正能将这两种技术有效的结合起来,则必将在水处理技术上产生新的突破。

4) 通过中试及生产性试验,探讨沸石处理各种水源的最佳工艺条件,确定有关的运行参数。

参考文献

- [1] 肖举强,于连群,李桂荣,等. 活化沸石处理污染水源水研究[J]. 给水排水,1997,23(6):16-18
- [2] 田钟荃. 沸石去除饮用水源中有机污染物的展望[J]. 中国给水排水,1999,15(4):31-32
- [3] 何杰,刘玉林,谢同凤. 天然沸石用于去除水体中有机污染物的效果[J]. 水处理技术,1998,24(5):286-288
- [4] Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Edited by L. B. Sand and F. A. Mumpton, 1978
- [5] 韩惠茹. 利用天然沸石处理含铍废水的工艺研究[J]. 工业水处理,1997,17(5):33-34
- [6] 刘文质,张玉杰. 饮用水沸石除氟[J]. 水处理技术,1995,21(3):166-169
- [7] 李桂荣,肖举强,于连群. 新型降氟材料——活化沸石[J]. 水处理技术,1994,20(3):173-176
- [8] 郭文斌,邓玉芝等. 天然沸石降氟改水试验[J]. 水处理技术,1991,17(6):406-408
- [9] 李桂荣,张淑英,刘斐文. 沸石降低饮用水中氟离子的试验研究[J]. 给水排水,1991,(4):5-9
- [10] 王志贤,丁宜凡,钱祖廉,等. 利用独石口天然沸石软化水的试验[J]. 水处理技术,1988,14(3):167-171
- [11] 李冬,李云. 沸石在水处理中的应用[J]. 给水排水,1998,24(7):60-63

Application of Zeolite in Water Treatment

GAO Jun-min, ZHEN Ze-gen, WANG Yan, DOU Jun-feng
(Chongqing University B, Chongqing 400045, China)

Abstract: The structure characteristics of natural zeolite and its application in water treatment were discussed. Some suggestions were presented for further research.

Keywords: zeolite; adsorption; water treatment; application