

天然沸石岩对铁的离子交换性能

中国科学院地质研究所 杨华蕊

沸石是一种廉价的、可供实际利用的天然无机离子交换剂。近年来国内已相继开展了天然沸石岩对碱金属、碱土金属、重金属和一些放射性元素的交换性质的研究及在海水提钾、污水处理、硬水软化等方面的应用试验。本文研究的目的是考察我国天然沸石岩对铁的交换能力及除去水中微量铁的可能性。研究结果表明,天然斜发沸石岩经过适当的

改型处理,可在硬水软化的同时,除去水中微量铁。

实验所用的样品有河北张家口地区的斜发沸石岩,用独_f₂表示。浙江缙云天井山4号矿的丝光沸石岩,用天4表示。样品的化学分析和阳离子交换容量(CEC)见表1。独_f₂斜发沸石岩中沸石含量约为40—60%。天4丝光沸石岩中沸石含量约为40%。

独_f₂与天4的化学分析及CEC值

表 1

样 品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	全铁	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	烧失量	CEC(meg/100g)
独 _f ₂	68.52	11.59	1.04	3.27	1.13	1.69	0.66		0.10	12.18	141
天 4	70.71	10.64	0.64	1.04	0.38	0.77	2.85	0.06	0.16	12.57	133

实验采用静态法和动态法。静态法系在离心管内进行交换,动态法是在交换柱内进行。交换量依交换前后溶液浓度的改变,用减量法计算。

铁浓度的测定方法根据含量范围而分别采用重铬酸钾容量法或邻菲罗林比色法。钙、镁、铁混合液交换中,钙、镁总量用EDTA容量法测定,铁用4%酒石酸掩蔽,指示剂用酸性铬兰K-萘酚绿B。

实验中比较了二种沸石岩样品对不同价态铁的交流容量,改型,交换液的酸度,浓度及交换流速等对交换容量的影响。并进行了讨论。下面将实验的主要结果分别列出。

(一) 二种沸石岩的铁交换容量

用分析纯 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制亚铁交换液,其中 Fe^{2+} 浓度为0.485mg/ml,溶液pH值为5。用光谱纯 Fe_2O_3 配制高铁交换液,其中 Fe^{3+} 浓度为0.384mg/ml,溶液的pH值为1—2。静态法测定的

二种沸石岩对铁的交流容量如下:

二种沸石岩的铁交换容量比较 表2

交换液 样品	Fe^{2+}	Fe^{3+}
独f ₂	3.07mg/g	0.29mg/g
天4	1.60mg/g	

(二) 改型对沸石岩铁交换性能的影响

从表2结果看出,未经处理的沸石岩对铁交换容量很低。将沸石进行改型处理,即先将沸石中不易交换的二价阳离子改为一价阳离子,再进行比较。表3是不同溶液处理后的交换结果。从表3结果看出,改型效果为:

除 H^+ 之外,此顺序恰与斜发沸石对阳离子交换的选择性顺序相反^[1]。

不同溶液改型效果比较 表3

改型液	5M LiCl	5M NaCl	5M NH_4Cl	4M KCl	10% HCl	1M NaCl	饱和 NaCl	独f ₂ 原样 (未改型)
Fe^{2+} 交换 mg/g	10.25	8.32	5.51	2.89	1.37	6.42	8.54	2.74



选用饱和氯化钠作为改型液。依固液比1:10,将饱和氯化钠溶液与样品加入烧杯中,煮沸40分钟,过滤后用蒸馏水洗至无氯离子,120℃烘干。改型后的样品与原样都用酸溶解,测定其中几种主要的阳离子含量,发现沸石中原有的二价钙离子基本上已转化为一价钠离子,从而可提高沸石铁交换容量。表4是钠型沸石岩对铁的交流容量。

钠型沸石岩的铁交换容量 表4

交换液 样品	Fe^{2+} (493ppm)		Fe^{3+} (384ppm)	
	静态	动态	静态	动态
独f ₂ 钠型	7.87mg/g	17.8mg/g	0.55mg/g	—
天4 钠型	5.29mg/g	6.75mg/g	0.12mg/g	—

注:实验用的钠型样品是用20%氯化钠处理。

(三) 交换液酸度的影响

交换液的酸度控制是一个重要问题,它不仅影响铁的存在状态,而且影响交换结果。从实验表明,较低的酸度显然交换效果好,因为氢离子本身

也是竞争性阳离子。但是由于 Fe^{2+} 极易氧化,因此实验中所用的亚铁交换液若不经酸化,均为现配现用,或酸化到pH为2,备用。

(四) 交换液浓度影响

交换液浓度的变化会引起离子交换平衡移动,从而交换量提高,在一定浓度范围内,交换量与交换液浓度几乎成线性关系。但考虑到沸石的交换容量本身就低,处理低含量溶液时易得到好的效果。因此沸石最适于处理低浓度溶液或作二、三级处理。

(五) 交换流速的影响

由于亚铁离子扩散速度慢,很不易交换,因此调整交换液的流速对提高铁的除去效果具有决定性的影响。如交换液浓度均为10ppm,在低流速时(0.17柱体积/分),接取约3700ml时, Fe^{2+} 才开始贯穿,这段体积内, Fe^{2+} 的除去率达95%以上。故低流速比高流速好。

(六) 钙、镁、铁混合溶液的交换

配制钙、镁、铁混合交换液作交换实验,其中钙、镁总量为173ppm(以钙计),亚铁浓度为87.5ppm,交换流速为0.11柱体积/分。交换结果:

沸石对混合液中钙, 镁的交换量为11.14mg/g (以钙计), 对 Fe^{2+} 的交换量为5.53mg/g。表明, 沸石在除去水中钙镁的同时也可除去其中的铁。

(七) 沸石岩的洗提与再生

交换 Fe^{2+} 后的沸石岩可用饱和氯化钠溶液洗提, 从而使沸石在洗提的同时得到再生。洗提实验在室温下进行(27℃), 用饱和氯化钠溶液淋洗的动态交换 Fe^{2+} 的沸石柱, 其中钠型斜发沸石岩的洗提

率约为89%, 钠型丝光沸石岩的洗提率约为82%。若提高洗提温度, 可相应提高洗提率。所以钠型斜发沸石岩可用于软化硬水, 锅炉用水的净化等。

主要参考文献

- [1] D. W. Breck, (1974) Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York.

Ion-exchange Properties of Natural Zeolite for Iron

Yang Hua-rei

In this paper, the author discussed the properties of natural clinoptilolite and mordenite rocks in ion-exchange for Fe^{2+} and the influences of various experimental conditions, such as acidity, concentrations, and flow rate etc.

The results show that the Na-clinoptilolite can be used to remove Fe^{2+} ions from waste water.