

文章编号: 1000-6524(2003)01-0071-03

蒙脱石降氟作用的实验研究

王洪涛, 季峻峰, 刘连文

(南京大学地球科学系 表生地球化学研究所, 成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 实验表明蒙脱石吸附氟的能力与溶液的 pH 值呈显著的负相关关系: 在较低 pH 值条件下, 蒙脱石的吸氟量较大, 具有显著的降氟作用; 而对中性-碱性溶液来说, 蒙脱石对氟的吸附能力则大大降低, 基本不具吸氟能力。蒙脱石的吸氟量还与其用量及含氟溶液的浓度有关。吸附原因一方面是由于体系 pH 值降低, 导致其表面带正电荷而吸附 F^- ; 另一方面, 随着 NaF 浓度升高, 蒙脱石的双电层变薄, 体系 ζ 电势减少, 发生絮凝作用, 并携带 F^- 沉淀下来。另外, F^- 与 OH^- 的离子交换作用也是酸性条件下蒙脱石吸氟的一个重要原因。

关键词: 蒙脱石; 降氟作用; 实验; pH 值

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

An experimental study on defluoridation of drinking water with montmorillonite

WANG Hong_tao, Ji Jun_feng and LIU Lian_wen

(Institute of Surficial Geochemistry, State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Montmorillonite adsorption experiments were conducted in the fluoride solution. The results show that an excellent negative correlation exists between the adsorption ability of montmorillonite and pH values of the solution. Montmorillonite adsorbs large quantities of fluoride ions and the defluoridation effect is remarkable at low pH value. With the rising of the pH value, the amount of fluoride adsorbed by montmorillonite decreases rapidly and, what is worse, montmorillonite seems almost not to adsorb fluoride ions at all in basic/neutral solution. The amount of montmorillonite and the concentration of fluoride solution also affect the amount of fluoride adsorbed on montmorillonite. This is believed to be the result of a positive surface charge build-up on the montmorillonite at low pH that causes affinity of the negatively charged fluoride ions. In addition, when the concentration of the fluoride solution increases, the electric double layer becomes thin and the ζ potential falls, resulting in flocculation of montmorillonite together with fluoride ions. In addition, the ionic exchange between the fluoride ions and OH^- is an important factor responsible for the adsorption of fluoride onto montmorillonite in acid solution.

Key words: montmorillonite; defluoridation; experiment; pH value

地方性氟中毒是世界上普遍存在的疾病之一, 尤其在主要依赖地下水作为饮用水的农村地区较为常见。氟中毒的主要症状表现为氟斑牙和氟骨病。世界卫生组织 1993 年度的报告指出, 饮水中氟的含量为 0.5~1.0 mg/L 时是人体必需的, 可以预防牙齿和骨骼疾病, 但当溶液中氟的含量大于 1.5 mg/L 时就会对人体有毒害作用。近年来, 由于现代工业和农业的发展, 氟和含氟化合物的应用日益广泛, 氟进入环境中的量也逐渐增多。世界上一些典型地区饮用水中的氟含量

高达 40 mg/L 以上 (Weerasooriya *et al.*, 1998), 严重威胁着人类的健康。为了降低高氟饮用水中的氟含量, 一些学者进行了降氟改水的实验研究 (Jinadasa, 1988; Maruthamuthu, 1994; Lounnici *et al.*, 1997; Morris *et al.*, 1960; 孙承轅等, 1997; Zakhia *et al.*, 2001), 同时, 对氟中毒机理的研究也逐步深入。已有的研究表明, 铝硅酸盐粘土吸附氟的主要机理是氟离子与粘土矿物晶体边缘的 OH^- 进行离子交换所致 (Bower *et al.*, 1967), 蒙脱石等粘土矿物中可交换态 Ca^{2+} 的

收稿日期: 2002-08-16; 修订日期: 2002-12-26

基金项目: 南京大学分析测试基金资助项目

作者简介: 王洪涛 (1970-), 男, 博士生, 从事环境地球化学教学与科研工作。

存在也是其吸附 F^- 的主要原因之一 (Bar_Yosef *et al.*, 1988)。本文根据蒙脱石在各种酸碱环境下的降氟特点, 主要从胶体化学和电化学的角度对其吸氟作用机理进行探讨。

1 样品和方法

实验所用的蒙脱石样品采自江苏溧阳, 纯度较高, 杂质较少, 采用常规方法提取粒径 2 μm 以下样品, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。

称取 3 g、1 g 和 0.5 g 提纯后的样品分别置于容量为 100 mL 的塑料烧杯中, 加入 40 mL 浓度为 10 mg/L 的含氟溶液 (用 NaF 配制), 并用稀 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值, 恒温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 震荡 15 分钟后, 在离心机上离心分离。

清液用稀 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值, 用 PF-1 型氟离子选择电极测定上层清液中残余的氟离子含量, 用差减法计算出蒙脱石的吸氟量, 观察溶液 pH 值对吸氟的影响。另称取 1g 蒙脱石, 分别使用浓度为 5 mg/L、10 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 的含氟溶液, 重复前述步骤, 以观察溶液浓度对吸氟作用的影响。

2 结果和讨论

2.1 溶液 pH 值对吸附氟的影响

实验结果表明, 蒙脱石的吸氟量和降氟率随着 pH 值的增大而降低, 呈显著的负相关关系 (表 1)。在 pH 值为 2 的条件下, 蒙脱石对溶液中氟的吸附率达 85% 以上。随着溶液 pH 值的升高, 蒙脱石的降氟率急剧下降, 至中性和碱性环境时, 蒙脱石的吸氟能力进一步下降, 降氟率为 0。

蒙脱石的吸氟性能与 pH 值的这种负相关关系是由多方面的原因引起的。一方面, 与蒙脱石的表面可变电荷有关, 其机理可用方程式 (1) 和 (2) 表示:



当蒙脱石-NaF 体系的 pH 值小于蒙脱石的 ZPC (电荷零点,

约 2.5) (赵杏媛等, 1990) 时, 其边缘的裸露 OH^- 可以接受介质中的质子, 使得蒙脱石边带正电荷, F^- 作为反离子被吸附; 而在高 pH 值条件下, 体系的 $pH > ZPC$ 时, $M-OH$ 基释放出质子, 因而带负电荷, 排斥阴离子; 体系的 $pH = ZPC$ 时则为电中性, 不带电荷。因而, 在中性、碱性条件下, 蒙脱石的吸氟量和降氟率都很低。

另一方面, 从表 1 中也可以看出, 在体系 $pH > ZPC$ 时的酸性环境中, 蒙脱石仍然具有相对较高的吸氟量, 如 $pH = 3$ 时, 蒙脱石的吸氟量达到 0.46 mg/g。这说明还有其他因素影响蒙脱石的吸氟性能与 pH 值的负相关关系。蒙脱石晶格中及晶体表面 OH^- 和铝离子的释放与此有关。溶液的 pH 值控制着粘土矿物释放 OH^- 的程度, 氟可以占据这些空位而被吸附。粘土矿物吸附氟的原因之一是与同位 OH^- 的配位交换 (Parfitt, 1978), 氟吸附实际上伴随着粘土矿物表面 OH^- 的释放 (Bower *et al.*, 1967; Omuetti *et al.*, 1977)。在低 pH 值条件下, 蒙脱石中的 $-OH$ 键被破坏, 氟以离子交换的方式被蒙脱石所吸附, 因而吸附量较高。在中性条件下, 可能由于 $-OH$ 键未被破坏, 因而吸氟量较低。

铝硅酸盐粘土中铝的含量高有利于对氟的吸附, 因为吸附主要发生在铝层 (Kau *et al.*, 1998)。Carroll_Webb 等 (1988) 的研究表明在酸性条件下高岭石与含氟溶液作用可生成大量的氟化铝。在较低 pH 值的水溶液中有利于铝氟配合物的形成, 随着酸性的增强, 促使铝离子从蒙脱石的晶格中释放出来, 与溶液中的 F^- 形成铝氟配合物, 增强了蒙脱石对氟的吸附。另外, 酸性条件下 Al 从蒙脱石晶格中溶出后呈氢氧化物或氧化物形式存在, 使之带有正电荷, 通过静电吸附进一步增加了蒙脱石的吸附溶液中氟的能力。而在中性、碱性条件下, Al 未从蒙脱石中释放出来, 因而其吸氟量较低。

蒙脱石的结构式为 $(Na, Ca)_{0.33} (Al, Mg, Fe)_2 [(Si, Al)_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$, 属 2:1 型二八面体层状结构硅酸盐矿物。蒙脱石的层与层之间主要靠所吸附的可交换阳离子来结合, 这些可交换态阳离子如 Ca^{2+} 的存在也有助于通过沉淀将 F^- 固定下来 (Gupta *et al.*, 1982; Bar_Yosef *et al.*, 1988; Kau *et al.*, 1998)。

表 1 含氟溶液 pH 值和蒙脱石用量对吸氟量和降氟率的影响

Table 1 Concentrations of fluorine adsorbed by montmorillonite and defluoridation percentages at different pH values and different amounts of montmorillonite

pH 值	3g			1g			0.5g		
	处理后 F^- 浓度(mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)	处理后 F^- 浓度(mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)	处理后 F^- 浓度(mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)
2	0.4	0.13	96	0.6	0.38	94	1.6	0.67	85
3	1.1	0.12	89	2.4	0.30	76	4.2	0.46	58
4	2.3	0.10	77	6.0	0.16	40	9.0	0.08	10
5	6.2	0.05	38	9.0	0.04	10	9.3	0.06	7
7	10.0	0	0	10.0	0	0	10.0	0	0
9	10.0	0	0	10.0	0	0	10.0	0	0

类质同像置换在蒙脱石晶格中的普遍存在导致许多断键的形成, 蒙脱石断键面上的晶格原子价不能完全得到补偿, 致使颗粒的表面通常存在着活性吸附点(于天仁, 1987)。这些活性吸附点可通过化学键将 F^- 吸附在其表面。 F^- 也可能保持在粘土矿物的双电层内, 但通过这一方式固定氟要比通过吸附、沉淀和配位等方式弱(Kau *et al.*, 1998)。

2.2 蒙脱石用量对其吸附氟的影响

实验结果表明, 在含氟溶液浓度和 pH 值相同的条件下, 加入蒙脱石的量越多, 降氟率越高(表 1)。但在一定的 pH 值和溶液浓度相同的条件下, 蒙脱石的加入量增加时, 虽然吸附氟的总量和降氟率有所增加, 但其单位质量蒙脱石吸氟量却随着投入量的增加而降低。这可能说明蒙脱石的用量大时,

部分蒙脱石没有形成悬浮溶液, 而是直接沉淀下来, 没有起到吸附剂的作用, 导致其吸氟量反而下降。在本项研究中, 加入 0.5 g 蒙脱石样品时的吸氟量最大, 达到 0.67 mg/g (pH= 2), 但降氟率只有 85%; 而加入 3 g 蒙脱石样品时, 吸氟量为 0.13 mg/g, 但这时的降氟率却高达 96%。

2.3 含氟溶液浓度对蒙脱石吸附氟的影响

由表 2 可以看出, 在 pH 值一定的条件下, 溶液的浓度越高, 蒙脱石的吸氟量越大, 在 100 mg/L 时 (pH= 2), 其吸氟量达到 2.9 mg/g。同时随着含氟溶液浓度的增高, 虽然吸氟量有所增加, 蒙脱石的降氟率却是逐渐降低的。在溶液浓度为 5 mg/L 时 (pH= 2), 蒙脱石的降氟率为 94%; 而在溶液浓度为 100 mg/L 时 (pH= 2), 蒙脱石的降氟率只有 73%。

表 2 不同浓度含氟溶液中蒙脱石对氟的吸附量和降氟率

Table 2 Concentrations of fluorine adsorbed by montmorillonite and defluoridation percentages at different concentrations of fluorine containing solution

pH 值	5mg/L			10mg/L			50mg/L			100mg/L		
	处理后 F ⁻ 浓度 (mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)	处理后 F ⁻ 浓度 (mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)	处理后 F ⁻ 浓度 (mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)	处理后 F ⁻ 浓度 (mg/L)	吸氟量 (mg/g)	降氟率 (%)
2	0.29	0.19	94	0.6	0.38	94	9.3	1.63	81	27.5	2.90	73
3	0.71	0.17	86	2.4	0.30	76	12.0	1.52	76	25.5	2.98	75
4	2.95	0.08	41	6.0	0.16	40	25.5	0.98	49	69.0	1.24	31
5	5	0	0	9.0	0.04	10	48.0	0.08	4	90.0	0.40	10
7	5	0	0	10.0	0	0	50	0	0	100	0	0
9	5	0	0	10.0	0	0	50	0	0	100	0	0

蒙脱石颗粒的有效体积随着电解质浓度的增加而增加, 粘土矿物颗粒之间的吸引力增强, 而其悬浮液的屈服应力受控于单独颗粒之间的吸引力 (Miyahara *et al.*, 1998, 2002)。在低 pH 值时, 随着 NaF 溶液浓度的升高, 带正电荷的边面还可与临近的带负电荷的基面相吸引而发生絮凝, 对于蒙脱石来说这种絮凝可以在基面一边面、边面一边面、基面-基面之间发生(于天仁, 1987), 蒙脱石颗粒间的吸引力增强, 絮凝作用增大, 使得蒙脱石裹携 F^- 从溶液中沉淀下来。

另一方面, 随着 NaF 溶液浓度的提高, 溶液中反离子 (F^-) 的数量增多, 双电层的固定层中反离子的数量也相应增多, 从而有效补偿了蒙脱石颗粒表面的电荷, 颗粒间的排斥力降低(于天仁, 1987), 使得双电层被压缩, ζ 电位降低。 ζ 电位降低到某种程度后开始絮凝, 但速度较慢; 随着电解质质量的增加, ζ 电位降低到另一数值时, 絮凝加快, 蒙脱石裹携 F^- 从溶液中沉淀下来, 并表现出随着含氟溶液浓度的升高, 蒙脱石的吸氟量增大。

3 结 论

(1) 在酸性条件下蒙脱石的吸氟能力较强, 降氟率较高。

蒙脱石的吸氟量在很大程度上受 pH 值的影响, 吸氟量和降氟率随着体系 pH 值的降低而上升, 呈明显的负相关关系。

(2) 蒙脱石的吸氟量随着含氟溶液浓度的升高而增加。

(3) 蒙脱石吸附氟的原因主要是由于酸的加入。当体系的 pH 值降低到小于蒙脱石的 ZPC 时, 蒙脱石表面带正电荷而吸附 F^- ; 而在 pH 值高于蒙脱石 ZPC 的酸性溶胶中, 蒙脱石主要是通过 F^- 与 OH 基团的离子交换及 Al 离子与 F^- 形成配合物的方式吸附氟。另外, 随着 NaF 浓度的提高, 体系 ζ 电势降低, 双电层厚度减小, 导致蒙脱石悬浮液发生絮凝作用, 而携带 F^- 沉淀下来。

致 谢 本文在写作过程中得到了尹琳教授和赵梅芳高级工程师的热心指导和帮助。在此一并致谢。

References

- Bar_Yosef B, Afik I, Rosenberg R. 1988. Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite[J]. *Soil Sci.*, 145(3): 194~ 198.
- Bower C A, Hatcher J T. 1967. Adsorption of fluoride by soils and minerals[J]. *Soil Sci.*, 103: 151~ 154.
- Carroll_Webb S A, Walther J V. 1988. A surface complex reaction mod_

(上接第73页) (Continued from p. 73)

- el for pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rates[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2601~2605.
- Gupta R K, Chhabra R, Abrol I P. 1982. Fluoride adsorption behaviour in alkali soils: Relative roles of pH and sodicity[J]. *Soil Sci.*, 133: 364~368.
- Jinadasa K B P N. 1988. A rapid method for the defluoridation of fluoride-rich drinking waters of village level[J]. *Inter. J. Environ. Studies*, 31: 305~312.
- Kau P M H, Smith D W, Binning P. 1998. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite[J]. *Geoderma*, 84: 89~108.
- Lounnici L, Addour D Belhocine, *et al.* 1997. Study of a new technique for fluoride removal from water[J]. *Desalination*, 114: 241~251.
- Maruthamuthu M. 1994. Defluoridation by zeolites and apophyllite[J]. *Fluoride*, 27(2): 81~88.
- Miyahara K, Adachi Y, Nakaishi K. 1998. The viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in an alkaline state [J]. *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131, 69~75.
- Miyahara K, Adachi Y, Nakaishi K, Ohtsubo M. 2002. Settling velocity of a sodium montmorillonite floc under high ionic strength[J]. *Coll. Surf. A*, 196: 87~91.
- Morris R L. 1960. Fluoride adsorption and resorption Phenomenon of sodium aluminum silicate zeolites[J]. *Water and Sewage Works*, 107: 345~347.
- Omueti J A I, Jones R L. 1977. Fluoride adsorption by Illinois soils[J]. *J. Soil Sci.*, 28: 264~272.
- Parfitt R L. 1978. Anion adsorption by soils and soil minerals[J]. *Adv. Agron*, 30: 1~50.
- Sun Chengyuan, Ji Junfeng, Zhao Meifang. 1997. Studies on defluoridation of palygorskite[J]. *Geol. J. China Univ.*, 3: 400~403 (in Chinese with English abstract).
- Weerasooriya R, Wickramaratne H U S, Dharmagunawardhane H A. 1998. Surface complexation modeling of fluoride adsorption onto kaolinite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 144: 267~273.
- Yu Tianren. 1987. *The Chemical Principles of Soils* [M]. Beijing: China Sci. Tech. Press, 164~181 (in Chinese).
- Zakia A, Bernard B, Nabil M, *et al.*, 2001. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. *Desalination*, 133: 215~223.
- Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. 1990. *Clay Minerals and Analysis of Clay Minerals* [M]. Beijing: China Ocean Press, 37~40 (in Chinese).

附中文参考文献

- 孙承轅, 季峻峰, 赵梅芳. 1997. 凹凸棒粘土的除氟作用研究[J]. *高校地质学报*, 3(4): 400~403.
- 于天仁. 1987. *土壤化学原理* [M]. 北京: 科学出版社, 164~181.
- 赵杏媛, 张有瑜. 1990. *粘土矿物和粘土矿物分析* [M]. 北京: 海洋出版社, 37~40.