

文章编号: 1000-6524(2001)04-0536-03

一种对饮用水进行降氟、矿化处理的新材料

尹琳, 陆现彩

(南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏南京 210093)

摘要: 一种由多种天然矿物组成的复合材料, 可将高氟饮用水的含氟量降至 0.1 mg/L, Sr 增至矿化水水平, 其他指标也符合卫生标准, 且使用寿命长、成本低、操作简便, 是一种新型的环保矿物材料。

关键词: 复合矿物材料; 饮用水; 降氟

中图分类号: P579 **文献标识码:** A

饮用水的氟含量偏高是目前国内饮用水存在的重要问题, 在某些地区已引发非常严重的健康问题。据统计资料, 日本饮用水地下水氟含量为 0.01~3.00 mg/L, 平均为 0.3 mg/L (646 个样品)^[1]。我国地下水含氟量平均在 0.4 mg/L 以下^[2], 但在局部区域如江苏丰沛铜地区、山东南部等地存在氟含量高达 20 mg/L 的村落^[3]。因此, 研发价格低廉、性能稳定的高效降氟材料有重要的意义。自然环境下的岩石、土壤有强大的氟净化能力。广泛存在的无机胶体对氟有强烈的吸附作用, 例如, 粘粒、粘土矿物、 $Al(OH)_3$ 等都能吸附液体中的氟化物, 其吸附机理有离子吸附和络合吸附两种。氟与许多元素有形成络合物的趋势, 它可与 Si、Ca、Mg、B 等形成比较稳定的络合物。氟的络合物中有一部分是易溶的, 氟可以呈络合物形势迁移; 另一部分是不溶的, 可使氟固定而迁移性弱。氟络合物只有在酸性环境条件下才形成, 在碱性条件下基本不形成氟络合物^[2]。

现在市售的降氟材料有 2 种: 活性氧化铝滤料^[3]和天然沸石滤料^[4], 其降氟原理分别为络合吸附和离子交换。使用这 2 种材料降氟的缺点是设备体积大, 材料成本高, 交换效率低, 再生能力弱, 如处理后天然沸石的标准 F 交换容量仅为 0.352 mg/g。基于这样的考虑, 最新研制的降氟复合矿物新材料选用具有降氟作用的天然矿物为基本原料, 进行初步改性加工, 通过对高氟水的过滤达到降氟目的, 兼顾除氟率、使用寿命、造价成本等问题。该成果已通过了江苏省科委的技术成果鉴定(苏科鉴[96]第 92 号)。

1 复合矿物材料的制备

以凹凸棒石、沸石、铝土矿等天然矿物材料为基本原料, 添加微量含锶矿物, 用无机盐水溶液为粘合剂, 经过造型、老化、煅烧等加工工艺最终制成一种抗水性的粒状材料, 其颗粒形状及大小可调。

2 吸附实验

降氟实验装置如图 1 所示。用无毒聚乙烯塑料制成圆形过滤柱, 上下各有一个外接口, 上方为出水孔

收稿日期: 2001-05-08; 修订日期: 2001-11-09

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(苏科委计[91]219号)

作者简介: 尹琳(1957-), 男, 博士, 副教授, 现从事环境矿物材料方面的研究。

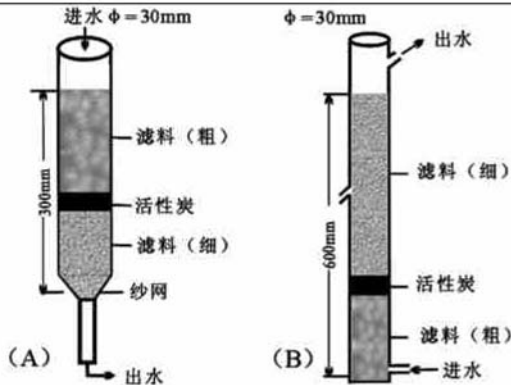


图 1 降氟装置示意图

Fig. 1 Sketch of F⁻ decreasing units

(A down style, B up style)

A 为下降式, B 为上升式

时下方即为进水孔, 反之亦然。进出孔均可随意控制水的流速。首次使用时需把材料冲洗干净, 按不同粒度的材料分层装柱。高氟水贮存在高位水塔中, 利用其水位差驱动运行。实验过程中, 既可用下降式水流(图 1A), 也可用上升式水流(图 1B)。实验采用动态吸附方法进行, 对由氟化钠配制的高氟水进行过滤, 控制进水量为 2~10 L/h, 滤柱直径 30 mm, 料重 100~350 g。每过滤 1 000~2 000 mL 取水样一次, 测试氟含量等指标。F 含量用离子选择电极法测定, 详细数据记录见表 1。

3 实验结果及分析

经多次反复实验得知, 材料的降氟效果受多种因素影响, 主要包括材料性质、原水化学成分和处理中的操作条件 3 种因素。材料性质的影响包括材料的配方、颗粒大小、空隙度、滤柱的厚度等; 原

水的影响包括水中氟的浓度、pH 值以及水中其他离子的种类和浓度等; 操作条件的影响有流速和运行方式(上行或下行)等。主要因素分述如下:

表 1 吸附容量表

Table 1 Capital of adsorption

样号	时间(h)	流速(L/h)	流出液容量(mL)	流出液含氟量(mg/L)	吸附量(mg)	除 F 率(%)
64	1.00	2.0	0~2 000	0.4	49.2	98.4
65	1.91	2.2	2 000~4 000	0.2	98.8	99.2
66	2.82	2.2	4 000~6 000	0.2	148.4	99.2
67	3.73	2.2	6 000~8 000	0.2	198	99.2
68	4.64	2.2	8 000~10 000	0.2	247.6	99.2
0		原实验溶液	25.0			

3.1 流速

材料的有效过滤速度是由材料的大小、形态、密实度、厚度以及滤柱的直径等条件来决定的。一般说来, 滤速过快, 水中的氟来不及与材料进行交换吸附, 致使出水的氟浓度过高; 反之, 滤速太慢则不具商业使用意义。在固定条件下($\Phi=30\text{ mm}$, $H=300\sim 600\text{ mm}$, 料重= $200\text{ g}\pm$, 原水含氟 25 mg/L), 流速以 2 L/h 为最佳。如需加大流速, 可考虑加大滤柱的直径。

3.2 pH 值

含氟水 pH 值的变化对材料的处理效果有很大的影响。当原水的 pH 为 $5.0\sim 7.5$ 时, 出水中氟的浓度最低; 而当 $\text{pH}\geq 8$ 时处理效果一般不好。为此, 实验采用在滤料中加入碳质材料控制 pH 值。

3.3 原水的氟浓度

原水的氟浓度对过滤效果影响也很明显, 因为材料的交换容量是一定的, 高氟水的浓度越大, 材料过滤达到饱和的时间越短, 这样, 材料的更换频繁, 不利于操作。因此, 对于浓度很大的氟水应先采用工业用环保材料进行一级处理后再使用该材料进行二级处理。原水的浓度在 25 mg/L 以下时, 效果较好。

4 实验结果及应用前景

实验证明,该材料降氟效果十分理想。含氟量为 25 mg/L 的水,经该材料处理后各项指标均达到国家饮水卫生标准(表 2)。出水 $F \leq 1$ mg/L 为穿透点时,新材料对氟的标准交换容量约 1.5 mg/g。由于新材料中含天然 Sr 矿化组分,经过该滤料处理的水 Sr 含量有所增加。据张景荣等的研究成果, Sr 对 F 有明显的拮抗作用^①,长期饮用含锶水对高氟地区的人体健康有利。

表 2 过滤前后水质变化
Table 2 Comparison of water qualities before and after filtration

指标	Na ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺	SiO ₂	Al ³⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻
进水	26	5.0	78	1.5	0.01	0.0	80	67.5	66.5	25
出水	33	19.9	45	6.9	0.18	1.2	238	80.9	98.5	0.2

从经济效益来看,该材料造价成本约 2 500 元/吨,按江苏省丰沛铜氟病高发区饮用水含氟量不大于 5 mg/L 的情况类比,对 $F \leq 5$ mg/L 的饮用水处理成本约为 0.90 元/吨水,一般家庭和单位均可以承受。用该材料的设备开发相对简单,利于生产和普及推广。我国高氟地区人口众多,庞大的消费群体将带动相关设备生产和材料加工,进一步降低成本,带来更大的规模效益。

参考文献:

- [1] 松浦新之助, 国分信英. フッ素の研究[M], 1972.
 [2] 孙占学. 氟的水文地球化学[J]. 华东地质学院学报, 1992, 3: 288~ 295.
 [3] 韩成. 天然勃姆石热相变体(γ-Al₂O₃)的阴离子交换吸附性能的研究[J]. 岩石学报, 1992, (8)4: 303~ 310.
 [4] 蔡惠兰, 等. 晋云沸石的开发应用[M]. 地质出版社, 1992: 140~ 143.

Introduce to a Kind of F₂-decreasing and Sr₂₊ mineralized Mineral Material for Potable Water

YIN Lin and LU Xian_cai

(Dept. of Earth Sciences, and State Key Lab for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A kind of complexes material composed from several minerals was completed, which can be used for decreasing concentration of fluoride in potable water from 25 mg/L to 0.1 mg/L and increasing Sr concentration to mineralized ground water level, and other component index coming up to the National Standard for drinking water. It is a new type of environment materials with characteristics of long life, low price of manufacture and easy operation.

Key words: compound mineral materials; potable water; F₂-decreasing

①张景荣, 朱法华, 等. 江苏省丰沛铜地区氟地方病的环境地球化学及防治对策研究. 江苏省科委研究项目结题报告, 1996.