

文章编号: 1000- 6524 (2002) 02- 0192- 05

电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理探讨

汤云晖, 吴瑞华, 章西焕

(中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 研究了电气石的粒度、用量及环境条件(pH 值、温度、搅动情况)对水中 Cu^{2+} 吸附的影响,分析了电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理。电气石本身的静电场对 Cu^{2+} 的吸附作用使 Cu^{2+} 与表面羟基的离解产物 OH^- 在电气石表面上发生反应,形成沉淀,从而达到净化目的。

关键词: 电气石; Cu^{2+} ; 净化原理

中图分类号: P578. 953; O647. 32

文献标识码: A

The mechanism of applying tourmaline to purifying Cu^{2+} doped waste water

TANG Yun_hui, WU Rui_hua and ZHANG Xi_huan

(China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper deals with the mechanism of applying tourmaline to purifying Cu^{2+} doped waste water based on the study of absorbing Cu^{2+} ion by tourmaline in water. Factors affecting the absorption of Cu^{2+} ion in solution, such as diameters, quantity of tourmaline particles, and experimental conditions (pH value, temperature, stirring situation) are studied. The purifying mechanism of tourmaline lies in the existence of electrostatic field around tourmaline particles, which attracts Cu^{2+} ion and causes Cu^{2+} to combine with OH^- , the dissociation product of hydroxyl at the surface of tourmaline, thus forming precipitation on tourmaline and attaining the aim of purification.

Key words: tourmaline; Cu^{2+} ; purifying mechanism

电气石因其热电性和压电性而闻名,从 18 世纪至 20 世纪中期一直在工业领域得到充分的应用。然而其电学性质却一直未得到重视。1989 年, Kubo 经研究首次提出电气石微粒表面存在着静电场,并预测了电气石在环境领域的应用前景(Nakamura, 1992)。本文以电气石对水中 Cu^{2+} 的吸附为例,分析电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理,并预测对其他重金属离子的吸附作用。

收稿日期: 2001- 05- 07; 修订日期: 2001- 12- 24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40172104)

作者简介: 汤云晖(1971-), 女, 博士, 主要从事环境矿物材料研究。

1 原料制备及测试仪器

原料采用河北某地的黑色电气石, 化学成分 ($w_B/\%$) 为: SiO_2 35.86, Al_2O_3 32.50, ΣFeO 3.92, MgO 9.10, CaO 0.74, Na_2O 2.09, K_2O 0.098, H_2O 0.072, TiO_2 1.15, B_2O_3 11.24, Cl 0.015, Cl_2O 0.004, LOI 3.13。计算其分子式为 $(\text{Na}_{0.6408}, \text{K}_{0.019})_{0.6598}(\text{Mg}_{2.1628}, \text{Fe}_{0.4569}, \text{Ca}_{0.1255}, \text{Ti}_{0.1369})_{2.8821}(\text{Al}_{5.7400}, \text{Fe}_{0.2599})_6(\text{B}_{1.018}\text{O}_3)_3(\text{Si}_{5.6823}, \text{Al}_{0.3177})_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl}, \text{O})_4$, 属镁电气石。

对电气石样品进行粉碎、筛分, 粒度分别为 60 目、150 目和 200 目。含 Cu^{2+} 水溶液用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 与蒸馏水配制而成。根据国家环境保护局科技标准司 (1996) 对全国铜矿山、冶炼厂的产污与排污浓度调查, 选取了 30 mg/L 为含 Cu^{2+} 溶液的初始浓度。

在烧杯中放入一定量的电气石微粉, 加入一定体积的含 Cu^{2+} 溶液, 搅拌一定时间后静置, 离心分离取样。用初始浓度减去溶液中 Cu^{2+} 的浓度, 计算被吸附沉淀的 Cu^{2+} 的含量。溶液中 Cu^{2+} 的含量采用原子吸收光谱/ICP 原子光谱法测得。实验中使用了 PHS-3C 型酸度计、LDZ4-0.8 自动平衡离心机、THZ-82 型恒温振荡器。

2 实验步骤

采用直径 1 cm、长 1~2 cm 的电气石晶体 50 g, 置于 200 mL 的 CuSO_4 溶液 (浓度为 0.1 mol/L) 中。24 小时后在晶体表面上出现绿色沉淀, 沉淀出现的位置以晶体的 c 轴基面 (即电气石的负极) 为主, 在 c 轴锥面上也有, 偶尔见于柱面, 多为不光滑的凹坑、裂隙。经 X 射线粉晶衍射确定, 为水胆矾 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (图 1)。水胆矾的出现, 显示电气石对水中带电离子具吸附作用。

用 CuCl_2 替代 CuSO_4 (中性环境) 重复上述过程, 有白色絮状沉淀吸附于电气石周围, 沉淀加酸溶解, 溶液呈蓝色, 判断其为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (非晶质)。

2.1 粒度对吸附能力的影响

分别用 200、150、60 目电气石粉体进行 Cu^{2+} 吸附比较实验。将 0.2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投入 200 mL 水中, 溶液呈蓝色。加入 20 g 电气石, 搅动后静置, 不到 1 小时, 含 200 目电气石的溶液蓝色消失, 而含 150 目电气石的溶液蓝色消失的时间为 5 小时, 含 60 目电气石的溶液 4 天后还可见隐约的蓝色调。

采用浓度为 30 mg/L 的含 Cu^{2+} 溶液 200 mL, 电气石用量 20 g, 搅拌 10 分钟后取样测试, Cu^{2+} 去除率相差极大: 粗粒 (60 目) 基本无吸附, 中粒 (150 目) 去除率为 19.33%, 细粒 (200 目) 去除率达 99.92%。显然, 为了提

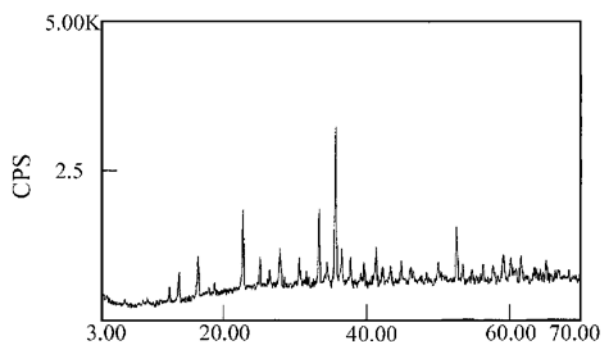


图 1 水胆矾 X 射线粉晶衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of brochantite

测试单位: 中国地质大学(北京)X 射线衍射室

高电气石的吸附效果,所用的粒度理论上应越细越好。

2.2 吸附时间对去除率的影响

采用 100 g 电气石微粉(200 目)及含 Cu^{2+} 浓度为 30 mg/L 的 CuSO_4 溶液 2 L, 搅拌 5 分钟后静置, 间隔 10 分钟取溶液样。溶液中的 Cu^{2+} 浓度逐渐降低, 10 分钟已降至 1.53 mg/L, 20 分钟后降至 0.0044 mg/L, 已远远低于国标 0.5 mg/L (GB8978-88)。随着吸附时间的延长, 水溶液中的 Cu^{2+} 含量逐渐降低, 吸附时间为 10、20、30、40、50、60 分钟时的去除率分别为 94.90%、99.82%、99.85%、99.88%、99.89% 和 99.89%。

2.3 电气石用量对去除率的影响

分别将 20、15、10、5 g 的电气石微粉(200 目)投入 200 mL 含 Cu^{2+} 溶液(浓度 30 mg/L)中, 搅拌 10 分钟离心分离取样, 电气石对 Cu^{2+} 的去除率分别达到 99.92%、99.84%、99.68% 和 88.3%。实验结果显示, 大于(等于) 10 g 的电气石用量在 10 分钟内对 Cu^{2+} 的吸附足以达到国家标准 0.5 mg/L。

2.4 pH 值对去除率的影响

配制不同 pH 值的溶液, 电气石(200 目)用量均为 10 g、浓度为 30 mg/L 的含 Cu^{2+} 溶液各 200 mL, 搅拌 10 分钟后离心分离取样。实验结果(表 1)显示, 电气石使溶液的 pH 值明显增大, 有利于 Cu^{2+} 的去除。

表 1 水溶液的 pH 值与去除率的关系

Table 1 The ratio of removal versus pH value of solution

溶液编号	pH 初始值	pH 最终值	去除率
A	4.82	7.57	99.79%
B	6.36	8.86	99.79%

2.5 温度对去除率的影响

为了考察温度对电气石溶液中 Cu^{2+} 去除率的影响, 分别在室温(17 °C)、30 °C、45 °C 条件下进行吸附实验。实验条件为: 电气石(200 目)用量 10 g, 溶液 200 mL (Cu^{2+} 浓度 30 mg/L), 搅动 10 分钟后取样。结果显示, 上述 3 种温度下去除率分别为 99.83%、99.87% 和 99.83%, 显然 30 °C 左右为合适的处理温度, 温度过高或过低对去除率均有一定的影响, 但影响不大, 在实际应用时可不予考虑。

2.6 搅拌时间对去除率的影响

搅拌时间是影响溶液中 Cu^{2+} 吸附率的一个重要因素。将 1g 200 目电气石微粉加入 100 mL 浓度为 30 mg/L 的溶液中, 观察不同搅拌时间对吸附率的影响。实验结果显示, 长时间的充分搅拌, 对 Cu^{2+} 的去除效果较好: 搅拌时间为 10、20、40 分钟时吸附率分别为 76.81%、89.55% 和 93.90%。

3 原理分析

经过分析认为, 电气石之所以对 Cu^{2+} 具有吸附、净化效果, 是因为其具有由特殊的晶体结构决定的特殊静电效应。电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理可以解释为: 电气石由于正负电荷中心不相吻合而存在自发极化电极, 导致极化电荷的产生。极化电荷和自由电荷一样, 都是引起电场强度 E 的场源, 它表现为电气石表面 c 轴两端带有一定量的静电荷。当电气石晶粒很小时, 电气石微粒的作用相当于一电偶极子(图 2)。由于正负电荷的作用相互抵消, 在平行于 c 轴方向电场强度最大。电场强度计算公式为:

$$E = p / (4\pi\epsilon_0 r^3) \cdot (a_r 2\cos\theta + a_\theta \sin\theta)$$

其中 $p = ql$, 为电偶极距, 方向由 $-q$ 指向 $+q$; a_r 为从电偶极子指向测点的单位矢量; q 为带电量; l 为电气石 c 轴长度; r 为测点与电气石中心的距离。电场强度与 r^3 成反比, 当 r 增大时, 它比点电荷的电场消减得更快。电气石微粒可视为一个个独立的微小电场。当电气石由晶体加工成微粒时, 比表面积增大, 表面断键数目增多, 使它具有自发地吸附外来的离子或原子的倾向。当电气石接触水分子时, 羟基化发生, 例如: $\equiv\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \equiv\text{SiOH}$ 。羟基化被称为“化学吸附”, 以区别于物理吸附的水分子(吴大清等, 1998; 魏俊峰等, 2000)。这种表面羟基在遇到极性水分子时, 容易被水吸引, 形成 OH^- 。

在电场作用下, 水溶液中 Cu^{2+} 被吸附到电气石的周围, 与电气石表面羟基离解而成的 OH^- 及周围环境中的 SO_4^{2-} 结合, 形成稳定的 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (弱酸性条件下) 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀(中-碱性条件下): $4\text{Cu}^{2+} + 6\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ 。由于 Cu^{2+} 带正电, 受到电气石微粒的电场作用时首先被吸附到电气石的负极, 导致负极周围 Cu^{2+} 浓度增加, 形成沉淀。电气石正极吸附 SO_4^{2-} , 导致 SO_4^{2-} 浓度增加, 同样有利于沉淀形成。其他表面缺陷、断裂面处, 由于有断键存在, 同样有利于形成沉淀。当溶液中不存在 SO_4^{2-} 或含量较低时, Cu^{2+} 可与溶液中的其他阴离子如 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 发生反应, 形成其他碱式盐或氢氧化物沉淀, 这取决于溶液中各种阴、阳离子数目。

4 结 论

电气石对于含 Cu^{2+} 废水的净化原理与沸石、蒙脱石等不同, 它是通过静电场将 Cu^{2+} 吸附到电气石的负极, 使局部 Cu^{2+} 浓度增高, 与表面羟基离解而产生的 OH^- 发生反应, 形成各种沉淀或碱式盐析出。当溶液中各种离子浓度达到平衡时, 反应不再继续。这样, 不会存在处理过度的问题, 也不会有副作用。而有益的 K^+ 、 Na^+ 等离子则不会发生沉淀, 保持了自然界的平衡关系, 而且不会污染环境, 体现了天然自净化的特色。电气石对 Cu^{2+} 的吸附净化, 同样可适用于其他金属离子。

电气石具有高的机械化学稳定性, 不溶于酸, 通过水流搅动很容易使形成的沉淀脱离电气石表面, 可反复使用。它的独特的净化功能, 在环境领域具有很好的发展前景。

Reference

Nakamura T and Kubo T. 1992. Tourmaline group crystals reaction with water[J]. *Ferroelectrics*, 137: 13~ 31.

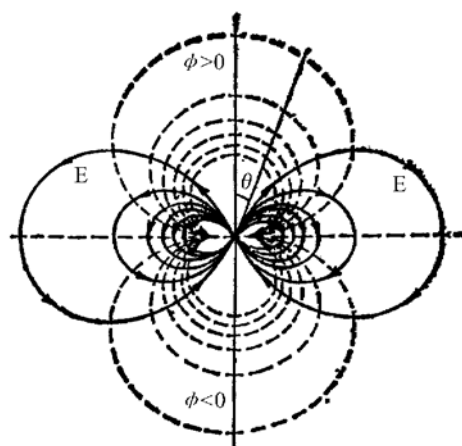


图 2 电气石微粒表面电场强度

Fig. 2 Electrical field strength around tourmaline particles

(电气石微粒放置于原点处, 中心与坐标轴原点相吻合, c 轴平行于横轴)

- Technology Standard Department of National Bureau of Environmental Protection. 1996. Handbook of Production and Drainage Coefficient of Industrial Waste[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press (in Chinese).
- WEI Junfeng, WU Daqing. 2000. Surface ionization and surface complexation models at mineral / water interface[J]. *Advance in Earth Sciences*, 15(1): 90~ 96 (in Chinese with English abstract).
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Peng Jinlian, *et al.* 1998. Mineral surface reaction and environmental engineering material[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 17(4): 217~ 223 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 国家环境保护局科技标准司. 1996. 工业污染物产生和排放系数手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 魏俊峰, 吴大清. 2000. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J]. *地球科学进展*, 15(1): 90~ 96.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 1998. 矿物界面作用与环境工程材料[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 17(4): 217~ 223.

《岩石矿物学杂志》征订征稿启事

《岩石矿物学杂志》是由中国地质学会岩石学专业委员会、矿物学专业委员会、中国地质科学院地质研究所联合主办的学术性期刊, 属地质类全国中文核心期刊, 主要报道内容包括: 岩石学领域专题性或区域性的岩浆岩、变质岩、沉积岩的岩类学、岩理学、实验岩石学等方面的基础理论和应用研究成果; 矿物学领域应用矿物学、宝玉石矿物学、环境矿物学、新矿物等方面的研究成果; 边缘交叉学科中的构造岩石学、岩石地球化学、环境地质学、煤岩学等方面的创造性和综合性研究成果; 岩石和矿物鉴定的新方法、新技术、新仪器; 与岩石学和矿物学有关的最新地质科技信息、研究动态、会议简讯等。

《岩石矿物学杂志》为季刊, 每期 96 页, 逢季末月中出版。国内外公开发行人, 邮发代号 82- 52, 2003 年起将改为大 16 开本, 每本订价 20 元, 全年 80 元。热忱欢迎专业人士踊跃投稿, 同时欢迎广大读者通过邮局订阅本刊。如误时漏订, 请直接与本刊编辑部联系。

地址: 北京西城区百万庄 26 号中国地质科学院地质所《岩石矿物学杂志》编辑部

邮编: 100037

电话: 010- 68328475

E- mail: yskwzazhi@sohu.com