

土壤中不同粘粒矿物在高温下释放氟污染物的研究

吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 刘超 (浙江大学土水资源与环境研究所, 杭州 310029, E-mail: zhmxie@zju.edu.cn)

摘要:研究了蒙脱石、高岭石、水铝英石、蛭石和针铁矿在高温下释放氟污染物的特征。结果表明: 高温下氟化物从这些矿物中的逸出率不仅随矿物种类而变化, 而且与烧成温度、比表面积、矿物结构水含量的变化以及高温加热时间密切相关。蒙脱石的晶格瓦解温度比高岭石的滞后, 可能是不同高温下蒙脱石氟化物逸出比高岭石滞后的原因之一。含钙化合物能降低氟从蒙脱石中的逸出率。以 CaCO_3 处理蒙脱石为例, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氟化物逸出率比对照降低了 59.6%, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 5 种含钙物质的固氟能力的大小顺序为: $\text{CaCO}_3 > \text{CaO} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaSO}_4$ 。

关键词: 氟释放; 粘粒矿物; 高温

中图分类号: X799 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-04-0106

Fluoride Emission from Different Soil Minerals at High Temperatures

Wu Weihong, Xie Zhengmiao, Xu Jianming, Liu Chao (Institute of Soil and Water Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China E-mail: zhmxie@zju.edu.cn)

Abstract: The emission characteristics of fluoride pollutants from montmorillonite, kaolinite, vermiculite, geothite and allophane were studied to elucidate the mechanism of fluoride-releasing from soils during brick and tile making at high temperatures from $300\text{ }^\circ\text{C}$ to $1000\text{ }^\circ\text{C}$. The rate of fluoride emission varied with temperature, mineral type, heating time, specific surface area and cations added to minerals. The escape of crystalline water resulting from crystal lattice collapse at a certain high temperature was found to affect the rate of fluoride emission. Calcium compounds could decrease fluoride emission rate from montmorillonite. At $800\text{ }^\circ\text{C}$, the rate of fluoride emission from Ca-treated montmorillonite decreased by 59.6% compared to untreated montmorillonite. The order for fluoride-fixing capacity of the 5 calcium compounds at $800\text{ }^\circ\text{C}$ was as follows: $\text{CaCO}_3 > \text{CaO} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaSO}_4$.

Key words: fluoride emission; soil minerals; high temperature

砖瓦、陶瓷、耐火材料和水泥的生产是造成大气氟污染的根本原因^[1]。上述工业的生产工艺过程, 均须以粘土为原料, 以一定的烧成温度为条件(如烧制砖瓦最高温在 $900\text{ }^\circ\text{C} \sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$)。据中国环境监测总站研究, 我国 4093 个不同土壤(A 层)样品的含氟量为 $50 \sim 3467\text{ mg/kg}$, 平均为 478 mg/kg ^[2]。在高温下, 作为粘土主要成分之一的含氟矿物必然会发生一系列的物理、化学、矿物学变化, 如脱水、同质异晶转变及晶格瓦解等。同时, 矿物中的氟化物发生分解, 最后以 HF 、 SiF_4 气体的形态逸出, 引起大气氟污染。一些研究表明, 不同土壤在高温下释放氟百分率(逸出率)相差较大, 变化范围在 $50\% \sim 95\%$ 之间。但很少对土壤中不同矿物的释氟/固氟机理作深入研究。本文以高岭石、蒙脱石、蛭石、针铁矿和水铝英石 5 种常见的粘粒矿物为材

料, 研究其在高温下的释氟规律以及影响因素, 以便阐明不同土壤高温释氟的机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 粘粒矿物

高岭石采自苏州阳山, 蒙脱石、蛭石采自浙江临安, 针铁矿和水铝英石由人工合成(按照 Atkinson^[3]方法制备)。X 光衍射分析表明高岭石纯度很高^[4]; 蒙脱石样品含有少量石英和钾长石; 针铁矿结晶良好。供

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(973 项目, G1999011809); 浙江省自然科学基金资助项目

作者简介: 吴卫红(1971~), 女, 浙江大学博士生, 目前从事土壤环境化学方面的研究工作。

收稿日期: 2000-07-29

试矿物的某些重要理化性质见表 1。用 1000 mg/kg 的 NaF 溶液将高岭石、水铝英石以及针铁矿的氟含量调至 520 mg/kg 左右,与蒙脱石氟含量相当,各处理在室温下平衡 20d 后,自然风干至含水率 3% 左右。然后将氟处理过的粘粒矿物磨细,使之通过 100 目筛,贮于聚乙烯瓶中供高温下释氟试验备用。

1.1.2 样品制备

阳离子饱和样品的制备:称取过 100 目筛的蒙脱石样品 100g,分别用 1 mol/L AlCl₃、CaCl₂、MgCl₂ 溶液浸泡过夜,然后用去离子水淋洗数次,得到的阳离子饱和样品用玻璃膜透析除去游离阳离子,在红外灯下烘干,得到 Ca²⁺、Al²⁺和 Mg²⁺饱和样品。

外加含钙化合物样品的制备:将分析纯 CaSO₄·CaCl₂、CaCO₃、Ca(OH)₂、Ca₃(PO)₄(加入量按 1.5% CaO 折算而得)用蒸馏水混匀后,分别加入到 10g 蒙脱石矿物样品中,搅拌均匀,在室温下自然风干。

表 1 供试矿物的主要理化性质

Table 1 Physic-chemical quality of the minerals					
性质	蒙脱石	高岭石	水铝英石	蛭石	针铁矿
pH(H ₂ O)	10.15	5.69	9.89	5.12	8.71
晶度 ¹⁾ / %	100	89		98	85
全氟含量/ mg·kg ⁻¹	520	180	10	350	10
比表面/ m ² ·g ⁻¹	620	18	88	620	120

1) 晶度/ % = 100 % - 活化度/ %,活化度/ % = Tamm 试剂提取的 Fe 或 Al/ 样品全 Fe 或 Al

1.2 实验步骤

(1) 温度对矿物氟化物逸出率的影响 称取 5g 左右不同处理的矿物样品,放入镍坩埚,置于马弗炉,分别在 300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃ 温度下加热 2h,取出,冷却后粉碎,过 100 目筛,置于聚乙烯瓶中待测氟。

(2) 加热时间对矿物中氟化物逸出率的影响 分别称取 5g 左右的供试矿物样品,在 800℃ 温度下分别加热 0.5h、1.5h、2.5h 后,测定其含氟量。

1.3 测定方法

全氟含量采用 NaOH 碱熔法-氟离子选择电极法测定^[5,6];X 衍射法^[4]鉴定矿物;pH 采用玻璃电极法^[7];乙二醇乙醚吸附法^[8]测定比表面。

2 结果与分析

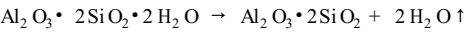
2.1 粘粒矿物在不同温度下的氟化物逸出特征

氟化物的逸出率为:

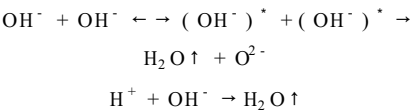
$$V_s(\%) = (S_0 - S_1)/S_0 \times 100\%$$

式中: S₀ 为矿物加热前含氟量; S₁ 为矿物加热后的含氟量。

从反应热力学的角度考虑,温度提高有利于氟逸出反应,逸出率应随温度的提高而不断增加。图 1 表明了这种趋势,但具体的逸出情况有所差异。高岭石在 600℃ 时即有 39.7% 的氟化物逸出,而蒙脱石在 700℃ 才开始有氟化物逸出,但逸出率极低,只有在 800℃ 时才有大量氟化物逸出,逸出率达 77.8%。显然,在不同温度下,蒙脱石中的氟化物逸出比高岭石滞后,其逸出率也较低。一方面,蒙脱石的颗粒细小,比表面积大,易于吸附氟化物,造成了氟化物的逸出滞后。另一方面,加热过程中矿物会发生一系列的物理化学变化。大量的研究证明,高岭石在 450℃ ~ 600℃ 时失去 11% (重量) 的结晶水^[9]:



其脱结晶水反应可用下式表示:



继续升温至 850℃ ~ 870℃,偏高岭石分解成 γ-Al₂O₃ 和无定形 SiO₂。蒙脱石则在 700℃ 左右才开始失去结晶水[OH],结晶构造破坏。可以发现,图 1 曲线折点所对应的温度与矿物破坏温度相近,同时蒙脱石的晶格破坏温度也比高岭石滞后。

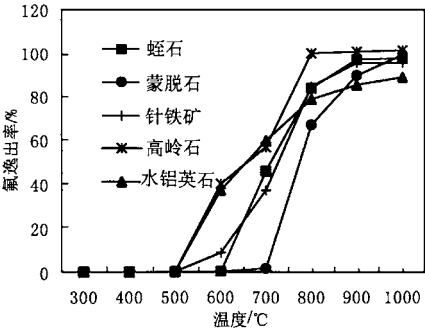
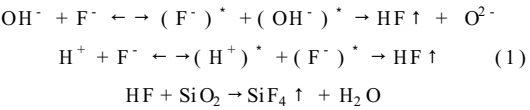


图 1 5 种矿物中氟逸出率与温度的关系

Fig.1 Relationship between fluoride releasing rate from five minerals and temperature

可以认为矿物在高温下发生晶格破坏,失去结晶水的同时,有可能通过如下反应而形成 HF:



式中, $(F^-)^*$ 、 $(OH^-)^*$ 、 $(H^+)^*$ 代表活性态。

由于以上反应, 氟逸出率随脱结晶水程度的增加而增加。据此, 可进一步证实矿物中氟的逸出率与矿物结晶水含量的变化密切相关。笔者认为, 蒙脱石的晶格破坏温度比高岭石滞后有可能正是不同高温下蒙脱石的氟化物逸出比高岭石滞后的主要原因之一。

水铝英石与高岭石的氟逸出率随温度变化趋势较为一致, 在 800 ℃ 时就接近氟逸出平衡。但在 1000 ℃ 高温下, 高岭石中的氟化物接近全部逸出, 与水铝英石相比, 逸出率提高了 12 个百分点, 这可能与水铝英石是非晶质无定形的凝胶态物质有关。

蛭石中的氟化物在不同温度下的逸出率除了在 700 ℃ 就达到 45.5 % 外, 其它温度下, 逸出率变化趋势与蒙脱石相似。因此, 就高岭石、蒙脱石、蛭石而言, 1:1 型矿物比 2:1 型矿物在高温下更容易释出氟化物。

2.2 饱和阳离子 (Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 及含钙化合物对蒙脱石中氟化物逸出率的影响

CaF_2 熔融温度为 1423 ℃, 沸点高达 2500 ℃, 磷灰石在 1700 ℃ 以上才开始熔融, 在窑温下不分解不易挥发。因此, 考虑到阳离子 (Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 可能与矿物高温下逸出的氟结合, 形成诸如 CaF_2 等较为稳定的化合物, 而起到固定氟的作用, 本研究初步探讨了阳离子对蒙脱石氟化物逸出率的影响。如表 2 所示, 尽管 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 的饱和处理使蒙脱石的氟逸出率稍有降低, 如在 800 ℃ 时, $CaCl_2$ 的饱和处理使氟的逸出率降低了 0.9 %, 但总体而言, $AlCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 饱和处理对蒙脱石在各高温下的氟化物逸出率未能产生显著影响。仅有少部分 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 与蒙脱石高温下逸出的氟发生反应, 固氟效果不理想, $AlCl_3$ 饱和处理反而使氟化物的逸出率有所提高。

表 2 阳离子饱和处理对蒙脱石高温下氟化物逸出率的影响/ %

Table 2 Effects of saturation ion cation on fluoride emission from mont morillonite at high temperatures

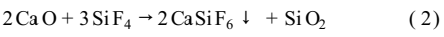
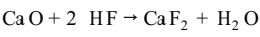
处理方法	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃	1000 ℃
$CaCl_2$ 饱和处理	0	0	0	65.8	87.8	97.8
$MgCl_2$ 饱和处理	0	0	0	67.0	88.0	98.0
$AlCl_3$ 饱和处理	0	0	0	71.3	91.0	99.2
未处理	0	0	0	66.7	88.5	98.2

为进一步探索高温下钙的固氟机理, 本文选择 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaSO_4$ 作为固氟材料研究其对蒙脱石矿物在高温下氟逸出率的影响, 添

加量以 1.5 % CaO 折算而得。

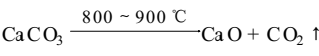
从图 2 可见, 所研究的含钙化合物在 800 ℃ ~ 1000 ℃ 之间均能使氟化物逸出率下降。以 $CaCO_3$ 处理为例, 800 ℃ 时, 氟化物逸出率降低了 59.6 %, 900 ℃ 时降低了 48.9 %, 1000 ℃ 时只降低 14.8 %, 这说明 $CaCO_3$ 在 800 ℃ 时具有较好的固氟效果, 但随着温度上升, 固氟效果随之下降。其它化合物也有此趋势, 但固氟效果有所不同。在 800 ℃ 时, 固氟能力为: $CaCO_3 > CaO > Ca_3(PO_4)_2 > Ca(OH)_2 > CaSO_4$ 。

CaO 被认为是高温固氟的有效成分之一^[10]:

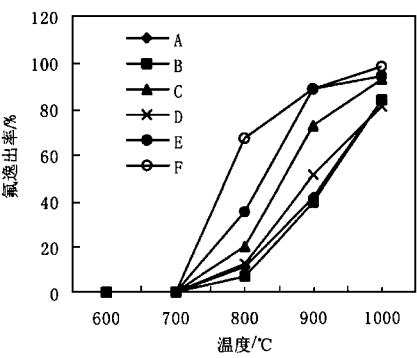


$CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 在高温下能发生热分解生成 CaO , 可以认为 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 在高温时的固氟反应均可由 (1)、(2) 两式表示。

由于在 800 ℃ 时存在反应:



CO_2 的逸出使反应生成的 CaO 比分析纯 CaO 具有较高的孔隙率和孔表面积^[11], 反应活性更大, HF 、 SiF_4 易穿过孔隙到达 CaO 内表面而被固定。

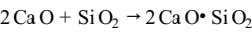


A. CaO B. $CaCO_3$ C. $Ca(OH)_2$
D. $Ca_3(PO_4)_2$ E. $CaSO_4$ F. 对照

图 2 含钙化合物对蒙脱石中氟逸出率的影响

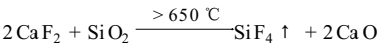
Fig. 2 Effects of calcium compounds on fluoride emission from mont morillonite

但 900 ~ 1000 ℃ 时, 部分 CaO 发生烧结, 孔表面积降低而导致活性降低, 同时存在以下反应:



上述过程可以解释 800 ℃ 时 $CaCO_3$ 比分析纯 CaO 具有更高的固氟能力, 而 1000 ℃ 则趋于一致的现象。 $CaSO_4$ 为强酸强碱盐, 不易与 HF 或 SiF_4 反应, 高温下

也不易分解,因此固氟效果不明显. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 则直接与矿物中逸出的氟反应生成氟磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$),而将氟固定.由图 2 可知,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的固氟效果略高于 CaCO_3 . 这可能与在该温度有一部分 CaF_2 发生如下反应有关[12]:



因此,含钙化合物明显有更好的固氟效果.

2.3 加热时间对矿物中氟化物逸出率的影响

图 3 显示受热 1h 前曲线坡度较陡,后渐趋平缓,说明加热时间对矿物中氟化物逸出有较大影响.以蒙脱石为例,加热时间由 2h 降低到 0.5h 可使氟化物逸出率由 73.6% 减至 37.8%. 本研究表明,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下灼烧 1h 后,粘粒矿物氟化物逸出率基本达到最大值.

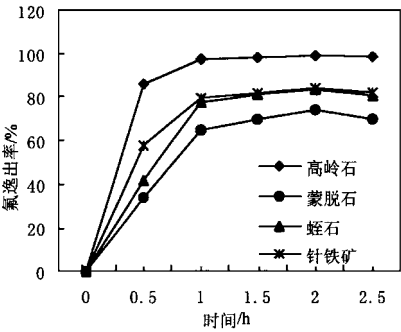


图 3 加热时间对粘粒矿物中氟逸出率的影响

Fig.3 Effects of heating time on fluoride emission from sticky granular minerals

3 结论

(1) 高温下矿物的氟化物逸出率与矿物结晶水的失去密切相关.蒙脱石的晶格瓦解温度比高岭石滞后有可能正是不同高温下蒙脱石的氟化物逸出率比高岭石滞后的原因.

(2) 溶液(AlCl_3 、 CaCl_2 、 MgCl_2)对蒙脱石的饱和和处理对氟化物的逸出影响不大.但在蒙脱石中掺入 1.5%(CaO 表示)的钙基物料可以达到固氟目的,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时效果最明显,固氟能力为 $\text{CaCO}_3 > \text{CaO} >$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaSO}_4$, CaCO_3 处理能降低蒙脱石 58.6% 的氟逸出率.

(3) 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温灼烧 1h 后,不同粘粒矿物中氟化物逸出率基本达到最大平衡值.

针对以上分析结果,建议采用以下措施来控制砖瓦、陶瓷、耐火材料生产中氟化物的大气排放:研制低温制砖工艺,降低烧成温度,以减少粘粒矿物的晶格瓦解对氟化物逸出率的影响;尽可能缩短氟显著逸出温度范围所对应的焙烧时间;在原料中加入适量钙基物料,提高原料的固氟能力.

参考文献:

- 1 谢正苗,吴卫红,徐建明.环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应.环境科学进展,1999,7(2):40~53.
- 2 中国环境监测总站主编.中国土壤元素背景值.北京:中国环境科学出版社,1990.87.
- 3 Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. J. Phys. Chem., 1967, 71:550~558.
- 4 南京土壤研究所.土壤胶体(第三册).北京:科学出版社,1985.174~176.
- 5 Alberto Enrique Villa. Rapid method for determining fluoride in vegetation using an ion-selective electrode. Analyst, 1979, 104:545~551.
- 6 城乡建设环境保护部环境保护局.环境监测分析方法.北京:中国环境出版社,1983.316~318.
- 7 南京农业大学主编.土壤农化分析.北京:农业出版社,1986.105.
- 8 Heilman M D, Cater D L, Gonzalez C L. The ethylene glycol monoethylether (EGME) technique for determining soil surface area. Soil Sci, 1965, 100:409~413.
- 9 殷念祖.烧结砖瓦工艺.北京:中国建筑工业出版社,1983.537.
- 10 Dehne G. Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material. Applied clay science, 1987, 2:1~9.
- 11 塔邦希科夫 H. N. 著,甄文彬译.石灰的生产.北京:中国建筑工业出版社,1982.38~39.
- 12 刘预知.无机物理化性质及重要反应方程式手册.成都:成都科技大学出版社,1993.586.