

氢氧化镁作为吸附剂的应用研究进展

霍 闪^{1,2}, 卿彬菊¹, 邓小川¹, 朱朝梁¹, 温现明¹, 史一飞¹, 邵 斐¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 由于氢氧化镁具有较强的吸附特性, 且具有活性强、缓冲性好、无腐蚀性等特点, 作为一种安全、无毒的吸附剂, 在环保领域有较广泛的应用。全面综述了氢氧化镁作为吸附剂在各种水质废水(包括酸性废水、印染废水、含重金属工业废水、含磷和铵城市废水)处理, 以及在海(卤)水除硼和烟气脱硫等方面的应用研究。

关键词: 氢氧化镁; 吸附剂; 废水处理; 废气处理

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)04-0057-04

1 前 言

纯氢氧化镁($Mg(OH)_2$)为六方晶系或无定形晶体, 具有晶粒尺寸小、比表面积大、颗粒之间凝聚性强的特点。

目前, 氢氧化镁产品主要有料浆状、滤饼状和粉末状3种类型^[1]。料浆状产品通常指含氢氧化镁30%~40%的乳液, 不发生沉降和凝聚, 流动性较好, 易于储存, 不腐蚀设备, 而且便于使用和调节, 应用最为广泛, 被称为“绿色安全的中和剂”, 同时也被广泛应用于吸附领域。滤饼状产品中氢氧化镁含量在50%以上, 高于料浆状产品, 但游离水含量少。粉末状产品中氢氧化镁含量在95%以上, 基本不含水分, 比表面积大, 因此具有很好的吸附性。

氢氧化镁由于缓冲性能良好(pH值最高不超过9)、活性大、吸附能力强、不具备腐蚀性、安全、无毒、无害, 近年来广泛应用于酸性废水处理、印染废水脱色、重金属离子去除、废水脱磷脱铵、海(卤)水脱硼和烟气脱硫等领域, 效果良好。

2 氢氧化镁作为吸附剂的应用

2.1 酸性废水处理

酸性废水一般是指工业企业在生产过程中排出的已被利用过的pH值小于6的生产用水, 亦称之为含酸废水。处理含酸废水时, 通常要先采用中和法将pH值调节至6~9后, 再进行其它处理^[2]。由于氢氧化镁缓冲性能良好, 安全无毒, 逐渐替代了之前酸性废水处理所采用的一些强碱类物质, 例如纯碱、烧碱等^[3]。氢氧化镁具有缓冲性, 处理酸性废水时, 即使使用过量, 其pH值也不会超过9, 符合美国《清洁水条例》中的规定。纯碱和烧碱等强碱类物质在过量的情况下, pH值均较高, 这会给中和处理之后的生化处理造成困难^[4]。氢氧化镁活性大、吸附能力强, 还可以在处理酸性废水的同时沉淀和吸附废水中的重金属离子^[5]。此外, 氢氧化镁作为中和剂反应过程缓慢, 所生成的沉淀颗粒大且密, 易于进行沉降和过滤, 降低了废水处理成本^[6]。因此, 污水处理开始使用氢

收稿日期: 2014-05-05; 修回日期: 2014-05-09

基金项目: 青海省应用基础研究项目(2011-Z-706)

作者简介: 霍 闪(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖无机化学化工。Email: 601920230@qq.com。

通信作者: 卿彬菊。Email: qbj@isl.ac.cn。

氧化镁进行酸性废水预处理。

2.2 印染废水脱色

印染废水具有水量大、有机污染物含量高、碱性大、水质变化大等特点,属于难处理的工业废水之一。废水中含有染料、浆料、助剂、无机盐等,成分复杂,并且水溶性染料的大量应用使污水处理难度更大。利用化学混凝法、生化法、电化学凝聚法等传统的治理方法难以达标。近年来,利用氢氧化镁对印染废水进行处理,脱色效果良好。其原理是利用镁盐加碱生成带正电荷的氢氧化镁沉淀,强烈吸附带负电荷的阴离子染料,而使染料废水脱色^[7]。许坤等^[8]研究了氢氧化镁处理水溶性阴离子染料模拟废水的脱色规律及机理,结果表明,氢氧化镁脱色效果良好。对于实验的活性艳红 K-2BP、直接黄 RL、普拉红 B 等 10 种染料平均脱色率达 99% 以上。氢氧化镁对阴离子染料的吸附是静电引力的离子吸附,并且与膜分离技术相结合可以对印染废水实现一体化快速分离,并有望实现循环利用^[9]。赵宜江等^[10]采用氢氧化镁吸附与陶瓷膜微滤过程相结合进行活性染料废水脱色处理。研究表明,采用氢氧化镁吸附预处理的陶瓷膜微滤技术对含活性染料的印染废水脱色处理是完全可行的,具有脱色率高、操作简单的优点,在合适的条件下,脱色率可达 98% 以上,1.0 μm 膜的通量在 150 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 左右。为取得更好的脱色效果和更广的适应性,近年来对氢氧化镁复合混凝剂研究也较多。主要有氢氧化镁—铝盐复合絮凝剂、氢氧化镁—亚铁盐复合絮凝剂、氢氧化镁—壳聚糖复合絮凝剂、氢氧化镁—淀粉复合絮凝剂,脱色效果良好^[11]。

2.3 重金属离子去除

含重金属离子的工业废水的传统治理方法大致分为化学法和物理法两类。化学法是使废水中呈溶解状态的重金属离子通过化学反应生成不溶的重金属化合物,再经过沉淀或上浮从废水中脱除。这是目前较为常用的重金属离子去除方法。但化学法具有出水 pH 值不易控制、腐蚀设备、易结垢等缺点。物理法是指在不

发生化学反应的条件下进行浓缩和分离。物理法设备投资大,能耗大,且存在膜易受污染或洗脱液的处理量大等问题。近年来,氢氧化镁由于吸附能力强,且安全、无毒、无害、比表面积大,易从各种不同的工业废液中吸附并去除对环境造成危害的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子,在环保领域引起人们的广泛关注。

马艳飞等^[12]考查了氢氧化镁用量、搅拌时间、温度及 pH 对处理效果的影响,并初步探讨了吸附作用机理。实验结果表明,氢氧化镁对镍离子具有较强的吸附性能,去除率可达 99% 以上,符合 Langmuir 等温吸附规律,饱和吸附量 17.57 mg/g,出水达到国家排放标准。此外,他们还研究了氢氧化镁对 Cd^{2+} 的吸附性能,去除率也能达到 99% 以上。氢氧化镁吸附 Cd^{2+} 的最初速率与浓度成一级反应,在 Cd^{2+} 浓度低于 80 mg/L 时,也符合 Langmuir 等温吸附规律,饱和吸附量为 26.02 mg/g^[13]。

含铬废水主要来源于电镀、皮革、染料等行业,废水中的铬通常以 Cr(VI) 化合物存在,在水中很稳定,其毒性远大于 Cr(III),属于一类污染物。郑荣光等^[14]利用氢氧化镁浆液处理含铬废水时,先在酸性条件下用硫酸亚铁还原 Cr(VI),然后加入氢氧化镁乳液,一方面中和废水的酸,另一方面使废水中的铬离子、铁离子形成氢氧化物沉淀而除去,使废水中的铬达到排放标准。

郝建文等^[15]采用共沉淀法制备片状纳米氢氧化镁,直径大约在 100 nm 左右;并研究了片状纳米氢氧化镁对水溶液中铅离子的吸附特性。研究表明,片状纳米氢氧化镁对铅离子有较大的吸附能力。热力学研究表明,该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附规律,并且是一个自发的过程。动力学研究表明,吸附过程以化学吸附为主,内扩散过程和液膜扩散过程是该吸附过程的控制步骤。

2.4 废水脱磷脱铵

废水不经处理直接排放到海洋湖泊时,所含铵会直接危害海洋生物的生存,而磷酸盐会造成水体富营养化,促进藻类生长,导致赤潮和水华现象。因此,废水排放前进行脱除磷、铵处

理十分必要。用氢氧化镁或氯化镁处理工业废水,通过反应形成磷酸铵镁,可实现脱除磷、铵的目的。此外,生成的沉淀物经过滤分离回收之后,可用作肥料^[16]。

Wu 等^[17]研究了氢氧化镁脱除厌氧污泥中磷的过程。研究发现,氢氧化镁不仅可以脱除磷,还可以改善厌氧污泥的消解效率,具有潜在的应用价值和广阔的前景。

2.5 海(卤)水脱硼

从海水制得的烧结氧化镁称为海水镁砂,是优质的耐火材料。以盐湖中的卤水为原料提取的高纯碳酸锂广泛应用于玻璃制造、陶瓷生产、医药、冶金、锂离子电池正极材料原料等方面。在开发镁砂及提纯碳酸锂的过程中,硼的存在会造成严重影响,故工艺过程中需将原料中的硼彻底去除,而且除硼时不能引入新的杂质离子。

在海(卤)水中,硼与水中具有孤对电子的 OH^- 结合生成带负电的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ^[18],因此在静电作用下,它很容易被带正电荷的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 胶粒所吸附,进而达到脱除的目的^[19]。

目前海水脱硼过程中常用的吸附剂有选择性吸硼树脂、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。相较于以上吸附剂,采用海水镁砂生产的中间产物氢氧化镁作吸附剂,可不另外添加吸附剂,而且只要加以适当处理,还可以重复利用,经济效益良好。王路明^[18]用海水镁砂生产过程的中间产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作吸附剂,可除去海水中80%左右的硼。该方法脱硼效果好,吸附剂用量不高,成本低廉,工艺简便。

周磊等^[20]研究了在海水脱硼预处理中浆料氢氧化镁的制备以及吸附机理,实验结果表明,加入碱化剂氢氧化钠与少量絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM),就能得到较多的氢氧化镁浆料。而且氢氧化镁对硼具有较强的吸附能力,吸附过程符合Langmuir等温吸附模型和Lagergren准二级动力学模型。

刘玉胜等^[21]在卤水体系中加入氢氧化钠,用生成的氢氧化镁吸附卤水中的硼。在除去镁离子的同时,还可有效地除去硼,将脱除镁、硼结合起来,一举两得。通过实验研究表明,氢氧

化镁对硼的吸附是极其迅速的,pH值过高或过低会影响脱硼效果,应控制在9.5~11之间。

2.6 烟气脱硫

硫在大气中存在的形式主要有硫氧化物、硫酸盐、硫化氢和硫醇等,都会造成环境污染,威胁人类健康。20世纪80年代,石灰石—石膏法湿法烟气脱硫技术得到广泛应用,脱硫率可达90%以上。但是,此法存在Ca/S比高,氢氧化钙的活性低,吸收能力小,气液比高,致使设备庞大,占地面积大,成本高,且易造成二次污染^[22]。

氢氧化镁法脱硫^[23]一种方法是以氢氧化镁为碱性脱硫剂,通过中和反应除去硫;另一种方法则以氢氧化镁为吸附剂,通过吸附法脱硫。

中和反应除硫,反应机理是烟气中的二氧化硫溶于水生成亚硫酸溶液;用亚硫酸镁与其进行中和反应生成重亚硫酸镁;重亚硫酸镁再与氢氧化镁反应生成亚硫酸镁;亚硫酸镁与氧气进一步反应,转化成无害的硫酸镁溶液排出,从而达到脱硫的目的。该方法脱硫效率高,一般可达到95%以上,投资费用少,运行费用低,效益高,运转稳定,无二次污染。

Berman 等^[24]采用对流喷射塔,氢氧化镁作为吸附剂脱除烟气中 SO_2 ,脱硫率可达93%~97%,吸收塔运行情况良好。Tetsuo 等^[25]先将烟气通入冷却塔内冷却,再用氢氧化镁料浆产品脱硫,吸附后料浆重新返回到冷却塔中,从而提高了吸附剂的利用率。Hideo 等^[26]利用氢氧化镁吸附剂处理焚烧炉尾气,不仅可以脱除尾气中的 SO_2 ,还可以同时除去HCl气体,而且吸收效率很高。

3 氢氧化镁应用前景展望

氢氧化镁作为吸附剂,由于其同时具备良好缓冲性、无毒、安全、不腐蚀设备等特性,在环保,特别是各种水质废水处理(如酸性废水处理、印染废水脱色、重金属离子去除、废水脱磷脱铵等)方面,以及各种废气处理(烟气脱硫等)方面的应用日趋广泛。我国具有丰富的镁资源,为氢氧化镁在更广泛领域的应用提供了

支撑。

纳米氢氧化镁是一种新型功能精细无机材料,具有纳米材料共有的表面效应、小尺寸效应、界面效应等,纳米氢氧化镁具有更强的吸附能力,纳米氢氧化镁在环境保护方面的应用研究将会得到更大提升;另外,通过对纳米氢氧化镁表面改性,将具有不同特性的活性基团修饰到纳米氢氧化镁表面,提高其吸附的选择性,其在稀、贵元素的分离提取等方面的应用研究将是一个极具意义的研究领域。

参考文献:

- [1] 郭如新. 轻烧氧化镁和氢氧化镁在环保领域中的应用[J]. 化工环保, 1997, 17(4): 206 - 210.
- [2] 郭如新. 氢氧化镁在工业废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2000, 20(2): 1 - 4.
- [3] Gibson A, Maniocha M. The use of magnesium hydroxide slurry for biological treatment of municipal and industrial wastewater [J]. Martin Marietta Magnesia Specialties, LLC, white paper, 7 pgs.
- [4] 郭如新. 氧化镁氢氧化镁应用研究近期进展[J]. 盐业与化工, 2009, 38(4): 49 - 54.
- [5] Teringo J. Magnesium hydroxide reduces sludge/ improves filtering[J]. Pollution Engineering, 1987, 19(4): 78 - 83.
- [6] Higgins M J, Sobek D C, Owens S J, *et al.* Case Study II: Application of the Divalent Cation Bridging Theory to Improve Biofloc Properties and Industrial Activated Sludge System Performance-Using Alternatives to Sodium-Based Chemicals[J]. Water Environment Research, 2004, 76(4): 353 - 359.
- [7] Wang S B, Chen K Y. Bitterns as anticoagulants for treatment of color effluents[J]. Stud. Environ. Sci 1984, 72: 109 - 118.
- [8] 许坤, 贾智萍, 姜兆春. 氢氧化镁对水溶性阴离子染料废水脱色的研究[J]. 环境化学, 1998, 17(1): 94 - 99.
- [9] 赵建海, 宋兴福, 陆强等. 氢氧化镁在环境污染治理中的应用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 66 - 69.
- [10] 赵宜江, 嵇鸣, 张艳, 等. 氢氧化镁吸附 - 陶瓷膜微滤对印染废水脱色的研究[J]. 安徽农业科学, 2000, 20(1): 41 - 45.
- [11] 于泊蓁, 吕树芳. 氢氧化镁在工业废水处理领域的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2010, 38(12): 6474 - 6476.
- [12] 马艳飞, 王九思, 宋光顺, 等. 氢氧化镁处理含镍废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(4): 32 - 34.
- [13] 马艳飞, 王九思, 宋光顺, 等. 氢氧化镁对废水中镉(II)吸附性能的研究[J]. 兰州铁道学院学报, 2003, 22(4): 120 - 122.
- [14] 郑荣光, 徐永花. 氢氧化镁处理含铬废水的研究[J]. 华东地质学院学报, 1999, 22(3): 265 - 269.
- [15] 郝建文, 柴多里, 杨保俊. 片状纳米氢氧化镁吸附铅离子吸附平衡与动力学[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1127 - 1132.
- [16] Fujii N I. Dephosphorization of fecal wastewater by precipitation: JP, 09276877[P]. 1997 - 12 - 28.
- [17] Wu Q, Bishop P L, Keener T C, *et al.* Sludge digestion enhancement and nutrient removal from anaerobic supernatant by Mg(OH)₂ application[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(1): 161 - 166.
- [18] 王路明. Mg(OH)₂对海水中硼的吸附效果[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(5): 5 - 6.
- [19] 徐龙. 氢氧化镁吸附硼的电性研究[J]. 海洋化学, 1997, (2): 12 - 13.
- [20] 周磊, 衣守志, 潘娟, 等. 海水预处理氢氧化镁浆料制备及对硼吸附研究[J]. 盐业与化工, 2011, 40(6): 18 - 21.
- [21] 刘玉胜, 李法强, 乌志明. 氢氧化镁吸附卤水中硼的研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(4): 45 - 48.
- [22] 陈向锋, 刘晓慧. 氢氧化镁在烟气脱硫中的应用[J]. 海湖盐与化工, 2006, 35(3): 34 - 36.
- [23] 曹霞, 陈秀萍. 浅谈氢氧化镁法脱硫技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2000, 21(1): 47 - 51.
- [24] Berman Y, Tanklevsky A, Oren Y, *et al.* Modeling and experimental studies of SO₂ absorption in coaxial cylinders with impinging streams: Part II [J]. Chem. Eng. Sci., 2000, 55(5): 1023 - 1028.
- [25] Tetsuo A. Waste gas desulfurization using magnesium hydroxide with improved utilization factor of treatment agent. JP 2001179048 A23 Jul. 2001.
- [26] Hideo M, Hiroaki I. Treatment of incinerator flue gases with magnesium hydroxide; JP, 06246130[P]. A26 Sep. 1994.

(下转第 66 页)

Research Progress in the Preparation of Magnesium Alloys by Molten Salt Electrolysis

WANG Shi-dong, LI Ming-zhen, YE Xiu-shen, LI Quan, Wu Zhi-jian, HUO Yan
(Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes,
Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: As the lightest metal structure material applied in the industry, magnesium alloy has a wide application prospect. Molten salt electrolysis is an effective method for preparation of magnesium alloys. Compared to melting method, it has advantages such as the composition of the alloy is more uniform and the quality is better, etc. The alloys of Mg-Al, Mg-Li, Mg-RE were used widely. In this paper, the research progress was reviewed and analyzed. The present study focuses on applied basic research and technological innovation. As the work has a strong application background, it is proposed that the related research for industrialization is worthy of attention.

Key words: Molten salt electrolysis; Magnesium alloys; Preparation

(上接第 60 页)

Progress in Application of Magnesium Hydroxide as An Adsorbent

HUO Shan^{1,2}, QING Bin-ju¹, DENG Xiao-chuan¹, ZHU Chao-liang¹,
WEN Xian-ming, SHI Yi-fei¹, SHAO Fei¹

- (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Due to the high activity, good buffer effect, security, non-corrosive and non-poisonous properties, magnesium hydroxide has been widely used as an effective adsorbent for environmental protection. The applications of magnesium hydroxide used as an adsorbent for the removal of dyes, heavy metal and ammonium ions, and phosphate from wastewater, for the removal of boron from seawater or brine, for flue gas desulfurization, etc., were comprehensively reviewed. In addition, nanometer magnesium hydroxide is a new type of inorganic material, which has many properties such as the surface effect and small size effect, and interface effect. Therefore, nanometer magnesium hydroxide has higher adsorption capacity, making it easy to get bigger promotion in the application of environmental protection. If the surface of nano-sized magnesium hydroxide is modified with different characteristic active groups, its application in the rare and expensive elements' extraction will be very significant.

Key words: Magnesium hydroxide; Adsorbent; Waste water treatment; Tail gas treatment