

文章编号:1674-2869(2012)08-0019-05

# 氢氧化镁处理含磷废水

金士威<sup>1,2</sup>, 赵淑荣<sup>1</sup>, 周 威<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 马兰里大学土木与环境工程系, 美国 马兰里州 20742)

**摘 要:**为了研究氢氧化镁对磷的吸附能力, 考查了氢氧化镁用量, 吸附时间, 废水初始 pH 以及温度等因素对磷的去除率的影响, 同时测定了氢氧化镁吸附磷时的吸附等温线. 结果表明, 氢氧化镁吸附磷符合 Langmuir 模型, 并得出了其 Langmuir 吸附等温方程, 属于典型的单分子层吸附; 氢氧化镁处理含磷 4 mg/L 的废水时, 氢氧化镁的最佳投入量为 0.6 g/L, 反应时间仅为 5 min, 可使得磷的去除率达到 95% 以上; 温度对磷去除率的影响并不明显, 可在室温下进行; 且实验表明氢氧化镁具有较强的缓冲能力, 此吸附可在较宽 pH 范围内进行; 处理含磷废水后的氢氧化镁可循环使用.

**关键词:**氢氧化镁; 含磷废水; 去除率; 吸附

**中图分类号:** TQ949

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.08.005

## 0 引 言

磷、氮等元素在水体中超标, 会引起藻类及其他浮游生物迅速繁殖, 水体溶解氧量下降, 水质恶化, 鱼类及其他生物大量死亡, 给工业、养殖业、农业、旅游业等都带来了极大的危害, 当今社会, 人们的环保意识越来越强, 在工业生产中控制磷的排放, 研究废水除磷技术, 避免水体富营养化, 一直以来都是人们所关心的热点问题<sup>[1-2]</sup>.

氢氧化镁是近年来研究的一种新型、环境友好型水处理剂, 具有无毒、无腐蚀、强缓冲能力、强吸附性、便于运输、储存、泵送等一系列优点而为人们所青睐<sup>[3-4]</sup>. 而在盐湖资源丰富的中国, 氢氧化镁更是有着很大的应用潜力, 因为各大盐湖在晒盐时, 食盐晶体析出, 氯化镁和氯化钙却大部分留在卤水中<sup>[5]</sup>, 中国盐的年产能可达到 8 000 多万吨, 其产生的大量副产物卤水, 使得镁资源可谓充足、廉价. 本研究所用的氢氧化镁由卤水与生石灰反应制得, 原料充足易得, 有着巨大的环境与经济效益.

国内外学者在氢氧化镁吸附铬、镍、砷、隔、铅、铜、锌等方面做了大量的研究<sup>[6-11]</sup>, 有报道称氢氧化镁对磷也有较好的吸附能力, 但对于磷的吸附还未见详细报道, 本研究采用氢氧化镁处理模拟含磷废水, 考查其处理工艺的影响因素, 并对吸附机理等进行了探索.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌器; WFJ-7200 型分光光度计; 85-2 型恒温磁力搅拌器; 868 型 pH 计; 80-2 型离心机; AL204 型电子天平.

卤水(来自湖北某盐化厂, 主要含  $MgCl_2$  和  $CaCl_2$ ), 生石灰(来自湖北某化工厂), 氢氧化镁为自制. 抗坏血酸, 磷酸二氢钾, 钼酸铵, 乙二胺四乙酸, 甲酸, 酒石酸锑钾等均为分析纯.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 溶液的配制** 模拟废水磷酸盐标准溶液: 取一定量的磷酸二氢钾在 100~105 °C 烘干至恒重, 再准确称量 0.439 4 g 加水溶解, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 定容, 摇匀. 此时溶液磷浓度为 100 mg/L, 再将其稀释 10 倍至 10 mg/L, 作为模拟废水磷酸盐标准溶液. 使用时再按需要配制.

钼酸铵溶液: 准确称取钼酸铵 6.0 g, 溶于适量的蒸馏水中, 加入适量的酒石酸锑钾和浓硫酸, 冷却后转移至 1 000 mL 的棕色容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀.

抗坏血酸溶液: 准确称取抗坏血酸 17.6 g, 溶于适量的蒸馏水中, 加入适量的乙二胺四乙酸和甲酸, 移至棕色容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀.

收稿日期: 2012-03-12

作者简介: 金士威(1972-), 男, 浙江东阳人, 教授, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向: 资源综合利用.

1.2.2 波长的选择 取模拟废水 2 mL 于 50 mL 的容量瓶中,加入 10 mL 的蒸馏水,2.5 mL 的钼酸铵溶液和 1.5 mL 的抗坏血酸溶液,用蒸馏

水稀释至刻度,摇匀,10 min,分别在 700 ~ 720 nm 处测量该浓度下磷溶液的吸光度。

表 1 最佳波长的选择

Table 1 Choice of the optimal wavelength

波长/nm	700	702	704	706	708	710	712	714	716	718	720
吸光度	0.422	0.423	0.424	0.424	0.425	0.425	0.424	0.424	0.423	0.423	0.421

由表 1 知,随着波长的增大,吸光度先增大后减小,在波长为 710 nm 时吸光度有最大值,故取最佳波长为 710 nm,以下实验均在 710 nm 的波长下测磷溶液的吸光度。

1.2.3 显色时间的选择 取模拟废水 2 mL 于 50 mL 的容量瓶中,加入 10 mL 的蒸馏水,2.5 mL 的钼酸铵溶液和 1.5 mL 的抗坏血酸溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,分别在 5、10、15、20、25 min 测定其吸光度,发现其数值在 10 ~ 25 min 基本稳定,本实验确定显色时间为 15 min。

1.2.4 标准曲线的绘制 取 6 只 50 mL 的容量瓶,分别加入模拟废水 0、0.5、1、2、4、6、8、10 mL,再各加入 10 mL 蒸馏水,2.5 mL 钼酸铵溶液和 1.5 mL 抗坏血酸溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。室温下放置 15 min,在 710 nm 波长处,以试剂空白为参照,测量各自的吸光度,以溶液含磷的毫克数为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线(见图 1)。

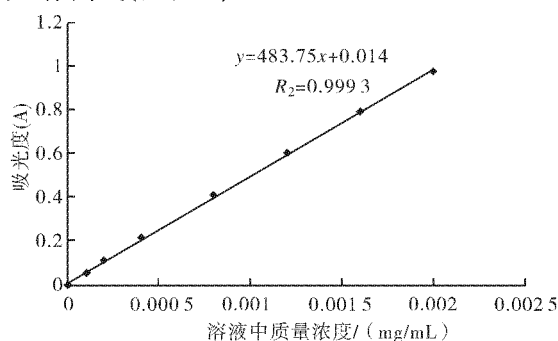


图 1 标准曲线

Fig. 1 Calibration curve

由标准曲线可知溶液中磷的含量可由下式求出  $x = (y - 0.014) / 483.75$ , 其中  $y$  为吸光度。

1.2.5 磷的测定 取待测含磷溶液一定量于 50 mL 的容量瓶中,再加入 2.5 mL 钼酸铵溶液和 1.5 mL 抗坏血酸溶液,摇匀。室温下放置 15 min 后,在 710 nm 波长处,以试剂空白(与待测含磷溶液等量的蒸馏水,加入 2.5 mL 钼酸铵溶液和 1.5 mL 抗坏血酸溶液,摇匀)为参照,用分光光度计测量其吸光度,再利用标准曲线可得到其溶液的磷质量浓度( $C$ )。

1.2.6 磷去除率的测定 取初始浓度  $C_0$  已知的模拟废水含磷溶液 25 mL 于锥形瓶中,一定的实验条件下加入实验要求的氢氧化镁若干,用恒温磁力搅拌器进行搅拌,5 min 后取液体于离心管中进行离心,离心 1 min 后测定上层清液的磷质量浓度  $C$ ,则磷的去除率  $= (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢氧化镁用量对磷去除率的影响

室温下取初始质量浓度为 4 mg/L 的模拟废水含磷溶液 25 mL,分别向其中加入 0.005、0.010、0.015、0.020、0.025 g 的氢氧化镁进行吸附,吸附时间暂定为 10 min,比较其磷的去除率。

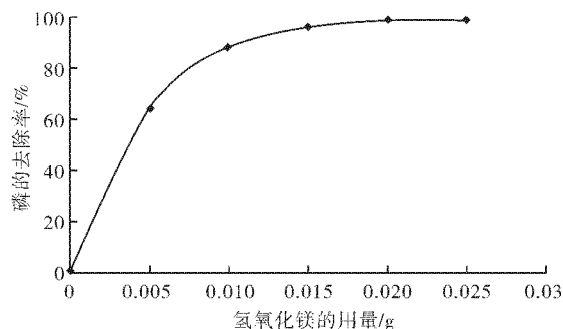


图 2 氢氧化镁用量对磷去除率的影响

Fig. 2 Influence of dosage of magnesium hydroxide on phosphorus removal

分析图 2 可知,随着氢氧化镁量的增加,磷的去除率越来越高,在 0.015 g 每 25 mL 投入量为之前,这个增高趋势明显,往后继续增加氢氧化镁的投入量,去除率变化很小,考虑到吸附剂用量过少达不到去除效果,用量太多容易造成悬浮物不易沉淀和浪费,氢氧化镁的最佳投入量定为 25 mL 每 0.015 g,即每升 0.6 g。造成这种吸附趋势,是由于氢氧化镁固体表面层分子受力不对称,从含磷溶液中吸附磷来改变这种不对称,随着氢氧化镁用量的增加,吸附位越来越多,更多的磷被吸附,所以随着氢氧化镁用量的增加,吸附率上升趋势明显。但吸附磷的过程实际是一个质量的逆传递过程,磷从低浓度的溶液中传递到高浓度的氢氧化镁表面,这一过程依靠范德华力和化学键力,随

着吸附的进行,浓度梯度逆向差越来越大,克服这种大的浓度差吸附磷变得困难,所以继续增加氢氧化镁的投入量,去除率上升很小。

## 2.2 吸附时间对磷去除率的影响

室温下取初始含磷浓度为 4 mg/L 的模拟废水溶液 25 mL,加入 0.015 g 的氢氧化镁进行吸附,吸附时间分别定为 2、4、6、8、10、12 min,比较其磷的去除率。

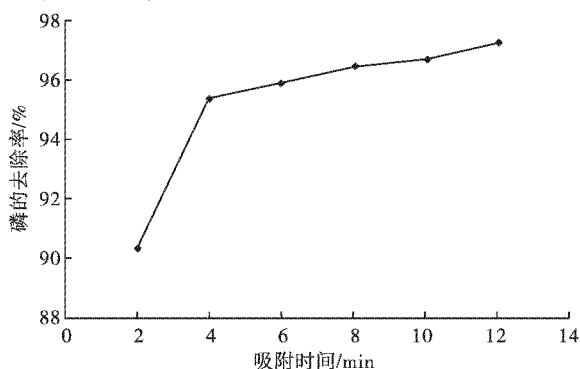


图3 吸附时间对磷去除率的影响

Fig.3 Influence of adsorption time on phosphorus removal

分析图3可知,在前4 min,随着吸附时间的延长,磷的去除率增加很快,4 min后,磷的去除速率趋缓,处理12 min后,去除率可达97%以上,考虑到吸附时搅拌会消耗电能,且4 min之后每增加两分钟,去除率大约只增加一个百分点,取吸附时间为5 min,此时去除率可达95%以上。吸附是一个动态的过程,随着吸附时间的延长,溶液中的磷不断的填充到氢氧化镁吸附剂的吸附位,所以随着时间的延长,磷的去除率增加很快,但一定时间后,吸附位逐渐趋于饱和,最终达到吸附平衡,所以吸附时间继续延长,去除率变化不太明显。

## 2.3 温度对磷去除率的影响

取初始浓度为 4 mg/L 的模拟废水含磷溶液 25 mL,加入 0.015 g 的氢氧化镁,吸附时间为 5 min,分别在 15、20、25、30、35、40 °C 下进行,比较磷的去除率。

表2 温度对磷去除率的影响

Table 2 Influence of temperature on phosphorus removal

温度	吸附后溶液浓度/(mg/mL)	去除率/%
15	0.000 17	95.75
20	0.000 16	96
25	0.000 19	95.25
30	0.000 18	95.5
35	0.000 17	95.75
40	0.000 18	95.5

由表2知,温度对磷去除率的影响并不明显,故选择操作温度为室温。理论上“低温吸附,高温解析”,但实验表明较小的温度变化,并不影响氢氧化镁的吸附效果,以此看来,氢氧化镁如果用来吸附废水中的磷,将可在室温下进行。

## 2.4 pH对磷去除率的影响

室温下取 25 mL 初始浓度为 4 mg/L 的模拟废水含磷溶液 7 份,由 pH 计测得,初始溶液的 pH 为 6.97,并用酸碱将其 pH 分别调至 1、3、5、7、9、11、13,各自加入 0.015 g 的氢氧化镁,吸附时间为 5 min,进行吸附,比较磷的去除率。

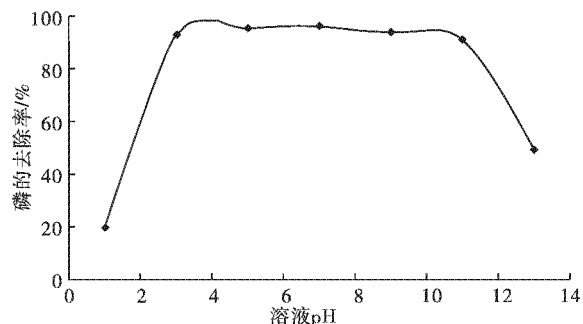


图4 溶液的 pH 对磷的去除率的影响

Fig.4 Influence of pH of solution on phosphorus removal

由图4可知,氢氧化镁在较宽的 pH 范围(3~11)内对含磷废水的处理能力都较强,说明氢氧化镁的缓冲能力较强,使用方便,便于实际应用。

## 2.5 吸附动力学研究

2.5.1 等温吸附线 室温下取 25 mL 初始浓度为 2、4、6、8、10 mg/L 的模拟废水各一份,加入 0.015 g 的氢氧化镁吸附 5 min。

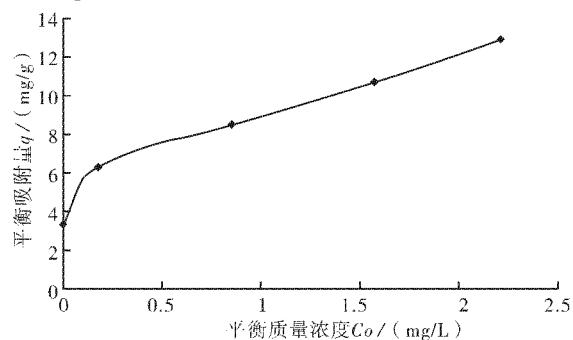


图5 吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherm

由图5可知氢氧化镁吸附磷,属于单分子层吸附,符合朗格缪尔等温吸附规律。

2.5.2 吸附等温方程 朗格缪尔等温方程  $q = q^{\circ}k C_0 / (1 + kC_0)$ , 变形可得该实验吸附动力学表达式:  $C_0 / (C_i - C_0) = 1 / (q^{\circ}k \times (m/v)) + C_0 / (q^{\circ} \times (m/v))$ 。

$q$ ——单位质量的吸附剂在吸附平衡时的吸附量;

$q^\circ$ ——为饱和吸附容量;

$k$ ——吸附作用的平衡常数即吸附系数;

$C_i$ ——模拟废水含磷的初始质量浓度;

$C_0$ ——模拟废水吸附平衡时的质量浓度;

$m$ ——吸附剂的质量;

$v$ ——吸附质的体积.

以  $C_0$  对  $C_0/(C_i - C_0)$  作图如下:

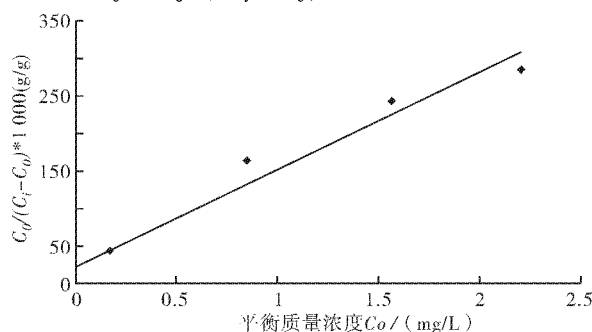


图 6  $C_0$  对  $C_0/(C_i - C_0)$  的关系图

Fig. 6 Relationship diagram of  $C_0$  on  $C_0/(C_i - C_0)$

由图 6 可知  $C_0$  对  $C_0/(C_i - C_0)$  关联直线的斜率及截距,结合朗格缪尔等温吸附方程的变形式  $C_0/(C_i - C_0) = 1/(q^\circ k \times (m/v)) + C_0/(q^\circ \times (m/v))$ ,联立方程组可解得:  $q^\circ = 0.0129 \text{ g/g}$ ,  $k = 5.435$ .

所以等温吸附方程为:  $q = 0.0129 \times 5.435 C_0 / (1 + 5.435 C_0)$ ,则氢氧化镁对磷的饱和吸附量为  $0.0129 \text{ g/g}$ .

## 2.6 氢氧化镁的循环利用效果

将使用过的氢氧化镁,抽滤后放置在马沸炉中焙烧 3 h,取出得氧化镁,用其吸附磷.室温下分别取 0.005、0.010、0.015、0.020、0.025 g 的再生氧化镁,加入 25 mL 初始浓度为 4 mg/L 的模拟废水含磷溶液中,吸附 5 min,磷的去除率如下:

由图 7 可知再生氧化镁对磷仍有较好的吸附效果吸附率可达 95% 以上,工业上处理含磷废水时,可以将吸附了磷的氢氧化镁沉淀回收焙烧后再利用,从而提高原料的利用率,降低成本.

## 3 结 语

a. 室温下氢氧化镁处理含磷 4 mg/L 的废水时,其最佳投入量为 0.6 g/L,仅用 5 min,可使得磷的去除率达到 95% 以上;温度对磷去除率的影响并不明显,可在室温下进行;且实验表明氢氧化镁具有较强的缓冲能力,此吸附可在较宽 pH 范围

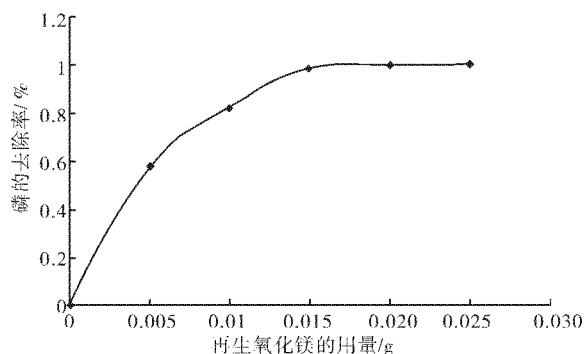


图 7 再生氧化镁对磷的吸附效果

Fig. 7 Adsorption effect of recycling of magnesium oxide on phosphorus

内进行;处理含磷废水后的氢氧化镁可循环使用.

b. 氢氧化镁吸附磷的过程,符合朗格缪尔等温方程,属于典型的单分子层吸附.

## 参考文献:

- [1] 孙永明,胡涛. 氢氧化镁在环保领域中的应用[J]. 山东化工,2008,37(11):40-42.
- [2] 郭如新. 氧化镁、氢氧化镁在环保领域中的应用[J]. 江苏化工,2004,32(2):1-3.
- [3] Chang S Q, Xie T X, Yang G S. Morphology and flame-retardancy properties of ternary high-impact polystyrene/elastomer/polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide composites [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108 (4): 2488-2493.
- [4] Sain M, Park SH, Suhara F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-pp composites containing magnesium hydroxide [J]. Polym Degrad Stab, 2004, 83(2):363-367.
- [5] 郑绵平,齐文. 我国盐湖资源及其开发利用[J]. 矿产保护与利用,2006(5):45-50.
- [6] 冯雪冬,王九思,马艳飞,等. 氢氧化镁对 Ni(II) 吸附机理和动力学[J]. 非金属矿,2009,32(2):72-74.
- [7] 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.
- [8] 姜述芹,于秀娟. 含铬废水的氢氧化镁净化研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(8):1080-1084.
- [9] Myroslav S, Boguslaw B, Artur P T, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite [J]. Colloid and Interface Science, 2006, 304: 21-28.
- [10] 冯雪冬,马艳飞,卢杰. 氢氧化镁对重金属离子铜锌的吸附性能研究[J]. 金属矿山,2009,401(11):132-135.
- [11] 许莉莉,刘生鹏. PPgMA 对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2011,35(8):52-55.



## Purification of phosphorus-containing wastewater with magnesium hydroxide

*JIN Shi-wei<sup>1,2</sup>, ZHAO Shu-rong<sup>1</sup>, ZHOU Wei<sup>2</sup>*

(1. Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA )

**Abstract:** The influence of dosage of magnesium hydroxide, adsorption time, initial pH value of wastewater and reaction temperature on phosphorus removal was researched, and the adsorption isotherm also was determined, in order to study the adsorption capacity of magnesium hydroxide on phosphorus. The results showed that adsorption behavior of magnesium hydroxide on the phosphorus was well fitted with the Langmuir model, the adsorption process was a typical single molecular layer adsorption. And the Langmuir adsorption isotherm equation was calculated. When the concentration of initial phosphorus-containing wastewater was 0.004 mg/mL, the dosage of magnesium hydroxide was 0.6 g/L, the reaction time was about just 5 minutes, the phosphorus removal could reach over 95%. The reaction can be occurred at room temperature, and effect of temperature on the phosphorus removal is weak, in addition, experiments show that magnesium hydroxide has strong buffering capacity, the adsorption could occurred in a wide pH range, magnesium hydroxide could be reused after that phosphorus-containing wastewater was purified.

**Key words:** magnesium hydroxide; phosphoretted waste water; removal rate; adsorption

本文编辑:张 瑞



(上接第 5 页)

## Thermodynamic analysis of synthesis of diphenyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate and phenyl acetate

*WU Yuan-xin, CHEN Cheng, WEN Qing, DU Zhi-ping, YUAN Hua*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The standard molar enthalpy of formation, the standard molar entropy and isobaric molar heat capacity of the substances in the synthesis of diphenyl carbonate (DPC) from ethylene carbonate (EC) and phenyl acetate (PA) were calculated base on the Benson group contribution method. The change of enthalpy, entropy, Gibbs free energy and equilibrium constant of the main and side reactions were also calculated and discussed at the temperature range of 373-473 K. The results show that the transesterification is an exothermic reaction and higher temperature is not favor of synthesis of DPC; EC can react spontaneously with PA. To overcome the low thermodynamic equilibrium constant limitation and increase the yield of DPC, the high efficiency catalysts and reaction process must be investigated.

**Key words:** diphenyl carbonate synthesis; transesterification; thermodynamic analysis; group contribution methods

本文编辑:张 瑞