氢氧化镁吸附卤水中硼的研究

刘玉胜, 李法强, 乌志明
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 阐述了用氢氧化镁将海水及盐湖卤水中的硼、镁同时除去的方法, 并对其反应条件进行了研究。

关键词: 氢氧化镁; 吸附; 硼
中图分类号: O647.314 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)04-0045-04

0 前 言

海水及盐湖卤水中都不可避免的含有硼和镁, 据研究[1], 硼在卤水溶液中基本上都是以未电离的 $B(OH)_3$ 单体存在, 但有少部分 $B(OH)_3$ 分子与水中的 OH^- 形成 $B(OH)_4^-$, 表现为一元弱酸(pH=9.25)。近年来, 我国以盐湖中的卤水为原料提取高纯碳酸锂产业发展迅速, 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。原料卤水中除了 Mg^{2+}、K^+、Na^+、Li^+ 等金属阳离子外, 还有多种影响碳酸锂纯度的杂质成分, 如 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、$B(OH)_4^-$[2] 等。海水和盐湖卤水中的硼、镁等的去除已成为一个世界性难题, 国内外很多人做过相关研究, 但技术先进而又经济的方法在生产实际中却不多见。

综合各方面的影响因素, 本文认为在卤水体系中加入氢氧化钠, 用产生的氢氧化镁吸附除去卤水中的硼是较好方法。这种方法的优点是既能除去卤水和海水中的镁离子, 又不添加任何其它杂质离子。在除去镁离子的同时, 且能有效的除硼, 将除镁去硼结合起来, 一举两得, 是目前除硼方法中较为理想的方法, 为此, 本文对该方法做了一些研究。

1 实验原理

在卤水体系中加入氢氧化钠, 产生的氢氧化镁以胶体的形式分散在卤水溶液中, 以胶体状态存在的氢氧化镁颗粒带正电, 对卤水中的硼酸根有着很强的吸附能力, 当卤水或海水中的氢氧化镁数量达到一定水平时, 就能有效的吸附溶液中的硼, 将吸附硼后的氢氧化镁与溶液分离即可实现硼镁同除。

在盐湖卤水中硼的存在形态为 H_3BO_3 或相应的盐, 硼的原子序数为5, 其原子的外层电子排布为 $2s^2 2p^1$, 是典型的缺电子原子, 其外层存在的电子空轨道很容易与具有孤电子对的水羟基加合生成 $B(OH)_4^-$。因 $B(OH)_4$ 荷负电, 很容易被荷正电的 $Mg(OH)_2$ 胶体所吸附, 这就是 $Mg(OH)_2$ 胶体能吸附海水卤水中的硼的原因。反应式可简单的表示如下。

$$2OH^- + Mg^{2+} \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$$

$$mMg(OH)_2 + nMg^{2+} \longrightarrow \{[Mg(OH)_2]_m \cdot nMg^{2+}\}^{2n+} \downarrow$$

$$\{[Mg(OH)_2]_m \cdot nMg^{2+}\}^{2n+} + xB(OH)_4^- \longrightarrow \{[Mg(OH)_2]_m \cdot nMg^{2+} \cdot xB(OH)_4^-\}^{2n-x} \downarrow$$

氢氧化镁不仅吸附 $B(OH)_4^-$, 还可以吸附带负电的 OH^-、Cl^-、SO_4^{2-} 等离子。根据物理

收稿日期: 2004-04-26
作者简介: 刘玉胜(1978-), 男, 硕士研究生.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

化学原理，胶体颗粒对溶液中反价离子的吸附能力与被吸附离子的价电子数、水合能力、极化能力等因素有关，一般来说，价数愈高，水合程度愈低，极化率愈高的离子越容易被吸附，卤水体系中负离子的吸附能力存在如下关系：$OH^- > B(OH)_4^- > Cl^- > SO_4^{2-}$，在高 pH 值情况下氢氧根离子大量存在，必然会影响 $B(OH)_4^-$ 的吸附，但在 pH 值不太高的情况下对 $B(OH)_4^-$ 的吸附几乎无影响。因此反应过程中控制好 pH 值，就能使氢氧化镁胶体吸附除去卤水中的 $B(OH)_4^-$ 离子。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂：氢氧化钠（分析纯），卤水系处理后的天然盐湖卤水。

仪器：上海实验仪器厂 501 型超级恒温器，深圳国华仪器厂 JJ-3 型控温定时电动搅拌器。上海精密科学仪器公司分析仪器总厂生产 7230G 型紫外-可见分光光度计，上海雷磁仪器厂生产 pH-2 型 pH 计。

2.2 实验过程与结果讨论

2.2.1 氢氧化镁总量与除硼率的关系

在恒温为 55 ℃的情况下，改变氢氧化钠的加入量，做系列实验，测不同氢氧化镁总量情况下的除硼效率，研究氢氧化镁的总量与除硼率的关系。反应在恒温器中进行，反应完成后过滤，并用分光光度计测量硼浓度。得出沉淀氢氧化镁总量与溶液中残留硼的关系，具体实验中以卤水中的镁去除百分比与反应完成后溶液中的硼含量表征，见表 1。

表 1 除镁比与硼含量图

Table 1 The percentage of removed magnesium and content of boron

除镁百分比/%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
硼含量/mg·L^{-1}	88.92	65.14	47.60	35.71	30.08	22.57	16.93	15.68	13.18	9.84

从表中可以看出，在按 90%除去卤水中的镁，即卤水中的镁有 90%转化为氢氧化镁的情况下，可以将卤水中的硼吸附脱除至每升几个毫克，可除去 90%左右的硼。为了更为直观的表现除镁百分比与除镁后剩余硼量的关系，我们把上述数据在坐标图中体现，如图 1。

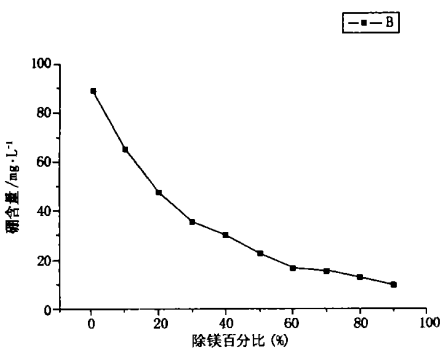

图 1 除镁比与硼含量关系图

Fig. 1 The relation between percentage of removed magnesium and content of boron

从上述图表中的数据可以得出，随氢氧化镁总量的增大，卤水中残存的硼逐渐减少，说明氢氧化镁的总量与硼的去除率有正比的关系。在 60%以后曲线趋于平缓，说明吸附脱硼率有所下降。结合除镁工艺过程的要求，氢氧化钠的加入量又不能过多，为避免过滤困难，应该控制在去除卤水中 70% ~85%的镁较为合适。

2.2.2 反应平衡时间对氢氧化镁吸附去硼的影响

按 80%除镁加入氢氧化钠，控制反应平衡时间，温度为 55 ℃恒温，保持条件不变，做一系列对比试验。反应在恒温水浴箱中进行，反应完成后将沉淀滤出，然后分别测量滤液中硼的含量。结果见表 2。

表 2 中的数据表明，随反应平衡时间的延长，硼含量并未降低，而且变化平缓，说明反应平衡时间对氢氧化镁吸附硼并没有大的影响，也就是说反应平衡时间对氢氧化镁吸附卤水中的硼几乎无影响。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

表 2　反应时间与硼含量的关系

Table 2　Relation between reaction time and the content of boron

t/min	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
ρ_B /(mg·L^{-1})	14.66	13.67	14.16	14.16	13.66	13.17	13.17	13.66	13.16	13.67	13.16

2.2.3　pH 值对氢氧化镁除硼的影响

在 55 ℃的恒温下, 配制一定浓度的氢氧化钠溶液, 滴加至卤水中使之反应, 使 pH 值逐渐变化, 反应完成后迅速用 pH 计测 pH 值, 过滤后用分光光度计测其硼含量。实验完成后以 pH 值对硼含量作图, 结果见图 2

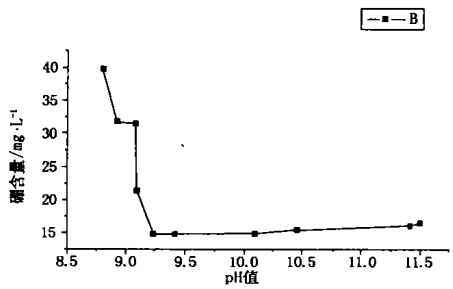

图 2　pH 值与硼含量关系

Fig. 2　Relation between pH and the content of boron

从图中可以看出, 在 pH 值 9.3 左右有一个转折点, 此后随着 pH 值的升高, 溶液中硼含量变化趋于平缓, 大约在 10 以后开始缓慢升高, 因此可以得出结论, 大约在 pH 值为 9.5 时, 氢氧化镁对卤水中硼的吸附量最大。因氢氧化镁当量点为 10.5[1], 当 pH 值超过当量点时, 溶液中 OH^- 离子开始取代 $B(OH)_4^-$, 而被氢氧化镁所吸附, 因此硼的浓度有所回升。另外据研究[3], 氢氧化镁等电点在 11.90, 但通过本文实验发现, 当溶液的 pH 值在 10.2 左右以后硼含量开始升高, 且在 pH 值 11.3 以后迅速升高。因此本文认为卤水体系中氢氧化镁当量点 10.5 较为合适, 而反应过程中 pH 值控制在 9.5 ~11 之间能取得较好的吸附效果。

2.2.4　吸附热力学

在 55 ℃下, 氢氧化镁对卤水中硼的吸附可用 Langmuir 吸附方程拟和。

Langmuir 吸附方程[4~5]:

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{Q_0}+\frac{1}{aQ_0}\frac{1}{c_e} \qquad (1)$$

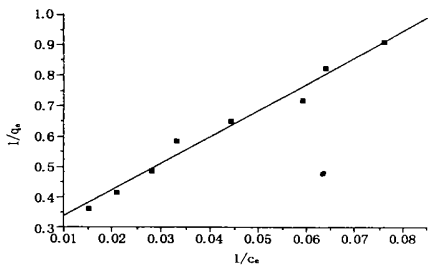

图 3　氢氧化镁对硼吸附的 Langmuir 等温线

Fig. 3　Adsorption isotherm of $Mg(OH)_2$ for boron

式中 q_e 为吸附平衡时单位吸附剂上的吸附质的量(mg/g), c_e 为吸附平衡时被吸附溶质在溶液中的浓度, a 为吸附系数, 表示吸附能力大小。

图 3 为 $(q_e)^{-1}$ 对 $(c_e)^{-1}$ 作图得到的直线, 相关系数为 0.9894, 线性非常好。由图上直线的斜率和截距可以计算出该模型参数, 见表 3。

表 3　Langmuir 模型参数

Table 3　Fititng results of langmuir model parameters

Q_0/(mg·g^{-1})	a/(L·mg^{-1})	相关系数 R
4.071	0.113	0.9894

设 Q 为吸附热, α 与 Q 存在以下关系:

$$\alpha=a_0e^{\frac{Q}{RT}} \qquad (2)$$

进而得出

$$\ln\frac{\alpha_1}{\alpha_2}=\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \qquad (3)$$

通过拟和表明, 氢氧化镁在卤水体系中吸附硼的行为符合 Langmuir 吸附模型。该吸附可能为单分子层吸附, 吸附热 Q 可看作是常数[6], 一般固体自溶液中的吸附为放热过程[7], $Q>0$, 因此从公式(3)中可以得出, 温度 T 升高, 吸附

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

系数 a 会减小,即吸附强度降低,吸附量相应减少。通过测量不同温度下的吸附系数 a,可以算出吸附热 Q。

3 结 论

溶液中的氢氧化镁的总量越多,吸附的硼越多,除硼的效率越高。由于氢氧化镁极难过滤,应控制反应,使产生的氢氧化镁容易沉淀过滤。卤水中反应时,应在 70%~85%为宜。通过实验研究表明,反应平衡时间对氢氧化镁吸附卤水中硼无影响。氢氧化镁在溶液中生成,其对硼的吸附是极其迅速的,为快速反应。

研究表明,pH 过高、过低都使除硼效率降低,在氢氧化镁除硼过程中,pH 值在 9.5~11 之间合适。

参考文献:

[1] 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

[2] 王路明. $Mg(OH)_2$ 吸附法和树脂吸附法联合制取低硼卤水镁砂的试验研究[J]. 广东化工, 1996, (1): 41—42

[3] 徐龙, 等. 氢氧化镁吸附硼的电性研究[J]. 海洋化学, 1997, (2): 12—13.

[4] 吴洪, 等. 聚环糊精的制备及其对苯酚的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸, 2003, 19(5): 465—166.

[5] 付献彩. 物理化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[6] A. W. 亚当森. 表面的物理化学(下)[M]. 北京: 科学出版社, 1985.

[7] 程传煊, 等. 表面物理化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.

Study on Adsorption of Boron on Magnesium Hydroxide in Brine

LIU Yu-sheng, LI Fa-qiang, Wu Zhi-ming

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining* 810008, *China*)

Abstract: A method of removing boron and magnesium from brine from sea and salt lakes is discussed, and conditions of the reaction are also studied in this paper.

Key words: Magnesium hydroxide; Absorption; Boron

(上接 62 页)

Developments of Inorganic Whisker Research: Preparation and Application of Potassium Titanate Whisker

WEI Ming[1,3], WANG Chun-bo[2], NAI Xue-ying[1], LI Zhong[3], LI Wu[1,3]

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining* 810008, *China*;
2. *Qinghai Institute of Non-ferrons Metals Geological Prospecting and Exploration, Xining* 810008, *China*;
3. *Qinghai Haixing Seientific and Technical Development Limited Company, Xining* 810007, *China*)

Abstract: The cost-effective potassium titanate whiskers are artificial fibers with high performance. In this paper their, characteristics and properties, state of the art and method of preparations were reviewed, and their applications were introduced in detail.

Key words: Potassium titanate; Whisker; Preparation; Application

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk