

麦饭石在环保领域的应用研究进展

韩 帆¹ 张 义^{2*} 刘子森^{2,3} 贺 锋² 吴振斌^{1,2}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070;
2. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 武汉 430072;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 天然麦饭石在我国分布广、产量多、价格低廉, 且具有吸附性、生物活性、溶出性和离子交换性等良好特性。因此, 对麦饭石的应用研究已在许多行业广泛开展, 但在环保领域还处于起步阶段。综述了麦饭石在水处理、固体废物处理、空气净化和土壤改良等环保领域的研究进展, 并分析其局限性及必须攻克的难关。

关键词 麦饭石, 环境保护, 污染物, 污染治理

Research progress of application of medical stone in the field of environmental protection

Han Fan¹ Zhang Yi² Liu Zisen^{2,3} He Feng² Wu Zhenbin^{1,2}

(1. School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Natural medical stone widely distribute in China, which has low cost, high output, high adsorptivity, biological activity, dissolution, ion exchange and other characteristics. Therefore, the application of medical stone has been widely carried out in many industries, but is presently still in its beginning in environmental protection field. Combined with the characteristics of medical stone, the progress of research and application in the field of environmental protection including water treatment, solid waste treatment, air purification and soil improvement were comprehensively summarized. The limitation and challenge that needed to be overcome for further application were also analyzed.

Key words medical stone, environmental protection, pollutant, pollution treatment

我国麦饭石资源丰富、储量多、分布广, 已在天津蓟县、辽宁阜新、浙江四明山和江西信丰县等地形成了开发、应用和研究的基地^[1]。

麦饭石是一种复合矿物, 由于产地不同, 其含有的氧化物、稀土元素和微量元素等也有所不同^[2]。

麦饭石具有多孔性海绵状的特殊结构, 表面积大^[3], 能溶出人体所需的常量和微量元素, 同时也能除去有毒有害的重金属、有机物、细菌、病毒与异味等, 且对生物无毒无害。我国麦饭石的应用多集中于养生保健领域。世界范围内, 对麦饭石的应用研究已涉及食品安全及保鲜、医疗保健、畜禽养殖、环境检测 and 环境保护等领域。由于麦饭石有良好的溶

出性、吸附性和离子交换性, 且矿产丰富、价格低廉, 对环境无二次污染, 越来越受到人们的重视。但麦饭石在环保领域的应用, 更多的还处在研究阶段或初级应用阶段^[4]。

1 在水处理领域的研究和应用

麦饭石可用于处理水溶液中的氮磷、有机物和重金属等污染物, 甚至还可以用于水环境监测。早期, 麦饭石在环保领域中的研究更倾向于不经改性直接去除重金属离子。吕景才等^[5]研究了天然麦饭石对海水及水溶液中铜离子(Cu^{2+})、锌离子(Zn^{2+})、镉离子(Cd^{2+})的吸附规律, 吸附能力的顺

基金项目: 湖北省自然科学基金青年基金(2014CFB282); 国家“十二五”水专项(2012ZX07101007-005)

作者简介: 韩帆(1992-), 女, 硕士在读, 主要从事水体生态修复等研究。

联系人: 张义(1985-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事新型环保材料研制和水体生态修复等研究。

序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。由于直接吸附的效率并不高,许多研究者将麦饭石改性以优化其特性。

常新强^[6]用锰改性麦饭石,研究其对铅的去除效果。天然麦饭石对铅的去除率仅为 28.46%,经锰改性处理后可达到 92.64%。由于麦饭石在重金属废水治理中的应用仅限于理论探讨和实验研究,对麦饭石的改性处理手段较单一,进行复合多因素的改性处理及改性原理的研究较少。

Fu 等^[7]用氯化氢(HCl)和硫酸(H_2SO_4)及氯化钠(NaCl)浸泡麦饭石对之改性以去除养殖废水中的氨氮,得出 NaCl 改性的去除效果优于其他的效果。陈琳荔等^[8]对麦饭石分别进行酸活化、热改性、柱撑改性和稀土镧改性来去除河水中的氮磷。实验结果表明,稀土改性的去除效果最强。在实际应用中,环保领域往往需要考虑经济性,稀土价格较贵不能大规模应用于废水处理。于是科研人员一是寻找较稀土价格更便宜且效果能与之媲美的改性剂或新的改良手段,二是提高稀土改性麦饭石循环利用的次数。

麦饭石作为原材料取代传统材料如活性炭、沸石、膨润土和凹凸棒土的研究逐渐兴起,与传统材料相比,麦饭石的优势明显。周栋等^[9]研究了沸石和麦饭石组合滤料对城市降雨径流氮磷去除效率,得出沸石和麦饭石配合比为 3:7 时,氮磷去除率最高,且优于单一沸石的吸附效果。Gao 等^[10]用海藻酸钠和麦饭石制作了一种新型 pH 敏感复合水凝胶,用以吸附水溶液中的重金属离子,实验结果表明与活性炭相比,麦饭石对镍离子(Ni^{2+})、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力明显增强。

在地下水污染处理中,狄军贞^[11]将阜新麦饭石改性用以吸附垃圾填埋场渗滤液中的锰离子(Mn^{2+})和镍离子(Ni^{2+})。

近年来,麦饭石过滤器的发明,让麦饭石净化饮用水成为一种可能。郭建新^[12]用改性麦饭石来净化饮用水,其中对铅(Pb)的去除率可达到 81.9%。

在环境检测领域,将麦饭石用于制作电极测量痕量元素。Li 等^[13]将麦饭石-全氟磺酸膜作为掺杂电极的涂料,测量超痕量铅、镉。

通过利用麦饭石的不同性能,可将麦饭石运用到不同处理技术中。由此,开发麦饭石的特性进而拓展其在环保领域的应用将是未来研究热点之一。

2 在固体废物处理领域的研究和应用

麦饭石在环保领域除了应用于水处理,还可应

用于固体废物处理。

周涛等^[14]研究了麦饭石对有机固体废弃物厌氧酸化性能的影响。有机酸是重要的酸化产物,有机酸的过量积累,不仅会对有机物的水解有抑制作用,同时还会抑制酸化产物的产生,从而影响固体废物的处理效率。研究结果表明,麦饭石的添加能够显著降低有机酸的产量,提高系统的 pH,促进基质颗粒的分解速度,加快酸化进程,从而提高固体废物处理效率,优化处理效果;其中 1%(wt,质量分数,下同)的添加量去除效果最明显。

麦饭石也可用于畜禽养殖业的污染处理。Wang 等^[15]用麦饭石处理猪粪堆肥过程中产生的氮,得出麦饭石的应用可同时减少氨氮、硝酸氮和亚硝酸氮的产生量。

综上所述,麦饭石在固体废物处理中并不常见,多为利用麦饭石的生物活性、吸附性来调节固体废物处理过程中的 pH,或吸附固体废物处理过程中产生的中间产物,加快固体废物处理速度,提高处理效率以达到处理效果。未来可进一步研究麦饭石对生活垃圾、餐饮垃圾和畜禽业垃圾等常见固体废物的处理。

3 在净化空气领域的研究和应用

由于麦饭石具有吸附性和溶出性,还可用于净化空气。牛季凡等^[16]研究了麦饭石对空气中 SO_2 的吸附作用。董练昌^[17]发明了一种空气净化方法,将空气水洗并通过麦饭石的混合物去除水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- ,可显著提高空气质量。周建利等^[18]利用高锰酸钾改性麦饭石,用于吸附分解甲醛,最终将甲醛分解为 CO_2 和水。 NO 和 NO_2 是典型的大气污染物^[19],韩周祥等^[20]研究了不同预处理的麦饭石对 NO_x 的吸附效果,得出吸附率为 99% 的条件为:麦饭石粒径为 0.18mm、经 400~600℃活化 1h。经 4 次重复活化后,麦饭石对 NO_x 的吸附效果仍高于 99%。麦饭石原料价格低廉、易于获取,将麦饭石用于大气污染处理是未来麦饭石应用研究的方向之一。

4 在土壤改良领域的研究和应用

张振华^[21]将麦饭石作为土壤调理剂,用以改善土壤的性质。实验结果表明,施用麦饭石可以吸附土壤中的重金属铬,从而消除土壤中的重金属污染。同时麦饭石能够降低土壤容重,增加土壤孔隙度,特别是对土壤理化性质具有明显的调理作用,土壤有

肌质、全氮和速效氮、磷、钾含量及阳离子交换量明显提高,pH有下降趋势。麦饭石能起到改善土壤性质增加作物产量的作用。

徐京平^[22]将麦饭石应用于处理被石油污染的土壤。将麦饭石与废弃蘑菇培养基(SMW)等材料混合作为堆肥填料,利用白腐真菌处理石油污染土壤,实验结果表明对石油的降解率可达81.12%。

戴佰林^[23]研究麦饭石对农田土壤中镉(Cd)的吸收,而且利用麦饭石调整土壤pH。其原理是利用麦饭石中存在的大量铝元素提高酸性土壤的pH,降低重金属Cd的可交换态。同时利用其多孔结构吸附Cd²⁺等重金属离子。实验结果表明:麦饭石混合调理剂对重金属污染稻谷中Cd含量具有良好的减量效果,普遍可使稻谷中Cd含量降低50%左右,其中最高值可达63.59%。

5 展望

麦饭石在环保领域的应用仍处于研究阶段,还未大量实际应用。原因有二,一是天然麦饭石的孔隙中多含杂质,限制了其吸附能力;二是不同地区的麦饭石其孔隙元素等可能不同,研究工作较复杂。研究麦饭石解吸以提高重复利用率,对麦饭石进行改性以去除杂质提高吸附能力,探究麦饭石的改机理及其作用于污染物的原理等将成为今后的研究热点。

麦饭石的吸附性、溶出性和生物活性等,每一项都能单独应用于不同的处理工艺中,这些性能的集合又往往能提高单一性能的效果。麦饭石在环保领域中多应用于水处理。在水处理中,又可分别利用其吸附性吸附水溶液中的氮磷和重金属;利用溶出性作为微生物生长的载体用于处理地下水污染等。麦饭石易于改性的特点,也为提高麦饭石的性能或找寻麦饭石更多性能提供了可能,使其在环保领域的应用前景更为广阔。当前工业生产中往往面临污染处理成本高等问题,若能发展无污染的环保材料及其制备、加工、使用和回收技术,则此问题将得到解决。

参考文献

- [1] 冯光化.中国麦饭石资源与开发研究[J].矿物岩石地球化学通报,2001,20(1):14-15.
- [2] 李娟.麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J].环境科学与技术,2008,31(10):63-66.
- [3] Gao Guanhui.Synthesis of nanocomposites of silver nano particles with medical stone and carbon nanotubes for their anti-bacterial applications[J].Materials Express,2012,2(2):85-87.
- [4] 牛佳.麦饭石的研究现状及发展展望[J].中山大学研究生学刊,2013,34(2):27-28.
- [5] 吕景才,赵元凤,赵睿,等.麦饭石对海水及水溶液中铜、锌、镉的吸附规律[J].中国水产科学,2000,7(1):88-89.
- [6] 常新强.改性麦饭石去除饮用水中的钼[D].昆明:昆明理工大学,2013.
- [7] Fu Kan, Yue Ping, Li Hui, et al. Modified dalian medical stone for removing ammonium from aquaculture water [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(3): 1698-1700.
- [8] 陈琳荔, 邹华. 改性麦饭石对水中氮磷的去除[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(3): 288-289.
- [9] 周栋, 陈振楼, 毕春娟, 等. 沸石和麦饭石组合滤料对城市降雨径流氮磷去除效率的研究[J]. 华东师范大学学报, 2011, 1(1): 185-189.
- [10] Gao Tianpeng, Wang Wenbo, Wang Aiqin, et al. A pH-sensitive composite hydrogel based on sodium alginate and medical stone: synthesis, swelling, and heavy metal ions adsorption properties[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(7): 739-740.
- [11] 狄军贞, 戴男男, 朱志涛, 等. 埠新麦饭石及其改性吸附 Mn²⁺和 NH₄⁺-N 的特性试验[J]. 非金属矿, 2014, 37(2): 63-65.
- [12] 郭建新. 麦饭石优化生活饮用水的改性研究[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 387-388.
- [13] Li Hongbo, Li Jing, Yang Zhanjun, et al. Simultaneous determination of ultratrace lead and cadmium by square wave stripping voltammetry with in situ depositing bismuth at nafion-medical stone doped disposable electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191(1/3): 26-31.
- [14] 周涛. 麦饭石对有机固体废弃物厌氧酸化性能的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- [15] Wang Quan, Wang Zhen, Mukash Kumar Awasthi, et al. Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting[J]. Bioresource Technology, 2016, 220: 297-304.
- [16] 牛季凡, 邱珊玖, 郭瓦力, 等. 麦饭石用于净化空气中 SO₂ 的研究[J]. 辽宁化工, 1987, 1(5): 27-29.
- [17] 董练昌. 一种空气净化方法: 中国, CN105157130A[P]. 2015-12-16.
- [18] 周建利, 陈彦国. 一种吸附分解甲醛的麦饭石净化剂的制备方法: 中国, CN102872796A[P]. 2013-01-16.
- [19] Boehm H P, Setton R, Tump E S, et al. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds[J]. Carbon, 1986, 24(2): 241-245.
- [20] 韩周祥, 魏剑英, 赵玛, 等. 麦饭石对 NO_x 的吸附[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 218-220.
- [21] 张振华. 麦饭石作为土壤调理剂在不同作物上的应用效果研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
- [22] 徐京平. 以农业废弃物为底物的白腐真菌处理石油污染土壤的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [23] 戴佰林. 重金属污染水稻中镉的减量化控制技术研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.

收稿日期: 2016-12-08

修稿日期: 2018-02-28