

废水处理

超磁分离技术在水处理中的应用研究进展

刘苏宁 丁剑 李诺 孙宁磊

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 超磁分离技术具有出水效果好、处理速度快、工艺流程简洁等优势,近年来在水处理领域推广较快,应用范围逐步拓宽。该技术的核心包括超磁粉体的选择、超磁分离和磁种回收设备的选择等。本文总结了超磁分离技术已应用领域及效果,介绍磁种的研发进展,指出高性能磁粉的开发是未来研究方向之一,并介绍了采用共沉淀法制备磁性四氧化三铁微粉材料的研究成果。

[关键词] 水处理; 絮凝沉淀; 超磁分离; 磁性粉体; 共沉淀法

[中图分类号] X703

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2022)05-0060-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.012

0 前言

絮凝是水处理工艺中的重要环节之一,其作用是将水中的微小颗粒、胶体和其他悬浮物聚集从而实现分离^[1]。常见的絮凝方法有斜板沉淀、加砂沉淀、旋流分离、磁加载沉淀以及超磁分离等。根据废水组成特点不同,这些方法可应用于不同水处理工艺中^[2]。其中,超磁分离技术具有出水效果好、处理速度快、能力强、工艺流程短、设备体积小、占地少、药剂投加量少、污泥浓度高、脱水性能好等诸多优点被广泛应用于各种水体的处理^[3]。

超磁分离技术原理是在磁粉体材料和絮凝剂(磁种)的共同作用下,使水体中的悬浮物与磁种凝聚在一起,形成具有一定磁性的絮体,再利用永磁材料所产生的高强磁场力的作用将磁性絮团快速分离。该技术的核心是磁微粉的选择、超磁分离和磁种回收设备的选择。该技术已广泛应用于黑臭水

体、河道水、景观水、湖水、煤矿矿井水、市政污水一级强化、含磷废水、重金属废水等水处理领域,得到市场的重视和认可^[4-6]。

由于磁选技术与设备比较成熟,现有工程应用研究大多针对设备选型搭配以及系统的集成化,有关磁种即磁性粉末的制备及性能的研究较少,而磁性粉末的物化性能对磁絮凝以及磁分离效果都有显著影响,因此,对磁性粉末制备工艺的研究具有重要意义。

1 超磁分离技术的应用及研发进展

1.1 超磁分离技术的应用

超磁分离技术源于早期的磁加载沉淀技术,一般包括悬浮物预处理、混凝絮凝、超磁分离、磁介质分离回收、污泥处理等工序。首先进行废水预处理,去除其中的大颗粒和其他杂物,接着加入一定浓度的磁性物质、PAC 和 PAM,将其混合均匀后形成微磁性絮团;含有这种微磁性絮团的废水进入超磁分离设备中被分离出磁种和污泥混合物,再经打散后进行二次磁选得到磁性粉末循环使用^[7]。超磁分离设备一般采用稀土永磁材料,磁场强度高,可快速分离含磁性物质^[8]。

有关超磁分离技术在煤矿矿井水悬浮物处理中的应用研究较多。煤矿矿井水中的悬浮物主要为采掘时带入的煤粉尘、岩粉等,含量为 100~400 mg/L。由于微粉密度和粒径都较小,因此自然沉降时间长且

[收稿日期] 2022-05-30

[作者简介] 刘苏宁(1984—),女,陕西西安人,博士,高级工程师,研究方向为有色金属冶炼。

[通讯作者] 孙宁磊(1980—),男,河北宣化人,博士,教授级高级工程师,研究方向为有色金属冶金。

[引用格式] 刘苏宁,丁剑,李诺,等.超磁分离技术在水处理中的应用研究进展[J].有色冶金节能,2022,38(5): 60-63,68.

效果不佳。根据多个实际应用项目^[9],采用超磁分离技术处理矿井水处理效率高,设备占地面积小,运行稳定,管理简单。此外,磁分离技术还可应用于其他废水处理,见表1。

由表1可以看出,超磁分离技术应用的适应性广,对各种废水中悬浮物的富集絮凝都有显著效果,尤其与其他处理技术配套组合后,出水品质更好。

1.2 超磁分离技术研究进展

关于超磁分离技术成套设备的研究较多,近年来授权的多数专利都围绕集成装置中各子设备的选型和核心设备的改进优化,还有少数专利围绕采用超磁分离工艺处理各种不同废水,目的是降低废水中悬浮物含量,减小浊度(表2)。

表1 部分超磁分离技术应用项目

废水类型	处理目的	应用效果
高浊度含磷废水 ^[10]	降低废水SS值及除磷	水中悬浮物去除率大于90%,总磷去除率大于80%
城镇污水 ^[11]	降低废水SS值、COD、TP	出水COD去除率51%,SS去除率91%,TP去除率82%
生态景观水 ^[12]	降低废水浊度,缓解水体富营养化状态	浊度(NTU)从29.8降至5.3,藻浓度从2620个/mL降至125个/mL
过境断面水质 ^[12]	改善过境断面水质	出水COD从62 mg/L降至28 mg/L,SS从128 mg/L降至12 mg/L,TP从1.95 mg/L降至0.36 mg/L

表2 部分关于超磁分离技术和系统的专利

专利名称	发明人	主要内容
一种集装箱式一体化污水处理装置 ^[12]	何学军等	将超磁分离机、磁种回收、叠式污泥脱水机、加药系统等集成后用于中小型污水厂
可循环式超磁混凝分离装置 ^[13]	刘艳江等	用于超磁分离技术中混凝物的收集,设置的刮板可连续反复将磁性絮状物刮除
一种煤炭及矿石堆场废水处理装置 ^[14]	尤鑫等	将调节沉淀池、混凝反应箱、超磁分离机及磁鼓机集成为集装箱式结构
一种超磁分离水体净化系统 ^[15]	李团圆等	将加药罐、超磁分离设备、磁种回收设备集成为一体
一种用于油田污水处理的超磁分离装置 ^[15]	吴海涛等	用磁辊代替传统磁盘收集磁性絮凝物
一种基于超磁分离的水体净化装置 ^[17]	蒋建谊等	该设备为一种混凝反应器,通过可移动磁种加药装置使加药均匀,提高加药效率
一种强磁分离-磁性生物炭吸附的水体净化方法及装置 ^[18]	许航等	提出以一种微米级网状超顺磁性生物炭作为磁种,表面负载壳聚糖磁性颗粒,比表面积大,吸附效果好
一种磁粉回收的超磁分离器和磁粉回收的超磁分离系统 ^[19]	田小明等	该设备为磁种回收设备,分离罐顶部设置排泥管和反冲洗进水管,内部强磁棒可在一定范围内移动,磁粉回收率高
一种石板材生产废水处理工艺 ^[20]	陈钟敏等	提出采用超磁分离技术处理高浊度板材废水的工艺
一种高氯盐含量分散染料废水的处理方法 ^[21]	秦树林等	提出一种结合多种预处理手段的超磁分离和生物增浓工艺,实现对高氯盐分散染料废水的稳定达标处理

2 超磁粉体的研发进展

超磁分离技术研发的核心为磁性物质富集设备和磁种分离。磁性物质富集设备可依据各类磁选设备改进,但磁种的选择要兼顾制备成本和性能。常见的具有磁性的材料较多,如铁、钴、锰等软磁合金,各类铁氧体、 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、非晶态的稀土-过渡族合金等。其中 Fe_3O_4 具有优异的物化性质,如安全性高、制备简单、磁各向异性、矫顽力高、磁性伸缩系数大等,多被直接用作磁种或磁种基材。

超磁分离技术的磁种主要有天然磁铁矿粉体和以 Fe_3O_4 为基材的复合材料。天然磁铁矿粉体纯度

不高,杂质较多,有二次污染的风险。合成 Fe_3O_4 的方法主要有固相法和液相法:固相法是采用铁及铁氧化物粉末,在氧化或还原气氛下高温反应得到 Fe_3O_4 材料;液相法包括共沉淀法、水热法、微乳液法、高温液相等,其优点是制备工艺简单、产物纯度高、粒径分布均匀。为了改善 Fe_3O_4 的吸附和沉降性能,各类复合型材料也成为研究热点之一,如将磁性材料与有机物高分子聚合物、无机纳米材料等材料复合改性。此外,针对某些含有特定污染物的废水,也有研究人员以不同的功能基团(弱酸基团、弱碱基团、强碱基团等)对 Fe_3O_4 颗粒进行表面修饰,获得具有特殊功能的复合材料(表3)。

表 3 部分复合型 Fe₃O₄ 材料制备方法和效果

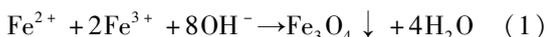
改性方法	改性材料	改性效果
共沉淀法 + 包覆	多巴胺和丙烯酸酰胺 ^[23]	核壳 Fe ₃ O ₄ 材料在一定条件下,出水浊度去除率达到 79.6%,絮凝沉淀时间减少
氨基功能化表面修饰 ^[24]	3-氨基丙基三甲/乙氧基硅烷、乙二醇、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、邻苯二胺等 ^[22]	经氨基功能化的 Fe ₃ O ₄ 核壳微球复合材料对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 具有较高的吸附性能
巯基功能化表面修饰	3-巯丙基三甲氧基硅烷、二巯丁二酸、硫脲类 ^[25]	经巯基功能化的 Fe ₃ O ₄ 核壳微球复合材料对 Hg ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Ag ²⁺ 、Zn ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Co ²⁺ 、Cd ²⁺ 、As ³⁺ 等重金属具有较高的吸附性能
羧基功能化表面修饰	羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠 ^[26-28]	新型羧基化 Fe ₃ O ₄ 磁性纳米粒子拥有良好的超顺磁性,可吸附重金属 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 等
烃类表面接枝	4-磺酰杯 ^[6] 芳烃 ^[29]	制备的功能化 Fe ₃ O ₄ 具有超顺磁性,其饱和磁化强度 65 emu/g,轴的吸附率达 94.39%
碳纳米管修饰	碳纳米管 ^[30]	磁性碳纳米管具有中空间隙结构,吸附能力极佳,可吸附废水中弱磁性污染物
共沉淀 + 化学交联	壳聚糖和海藻酸分子 ^[31]	磁性四氧化三铁-壳聚糖/海藻酸纳米材料具有较好的顺磁性和生物相容性
共沉淀 + 水热法纳米碳包覆	蔗糖 ^[32]	碳包覆磁性 Fe ₃ O ₄ 颗粒,吸附轴效果较好

常见的 Fe₃O₄ 有机修饰材料主要有表面活性剂和偶联剂两类,无机材料主要为 SiO₂,可通过硅烷类材料制备包覆有 SiO₂ 的磁性材料。高分子聚合物包覆材料常见的有聚苯乙烯、聚氨酯、纤维素、壳聚糖、蔗糖等^[22]。

通过采用不同的表面修饰方式及材料,不仅可以使纳米 Fe₃O₄ 材料具有特殊吸附性能,也可使其在水中的分散性更好。

3 共沉淀法制备四氧化三铁

成本问题是制约共沉淀法制备的 Fe₃O₄ 材料在水处理领域推广的重要因素之一,如何简化制备工艺及操作条件成为未来研究的重要方向。本课题组采用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 的原理如下:



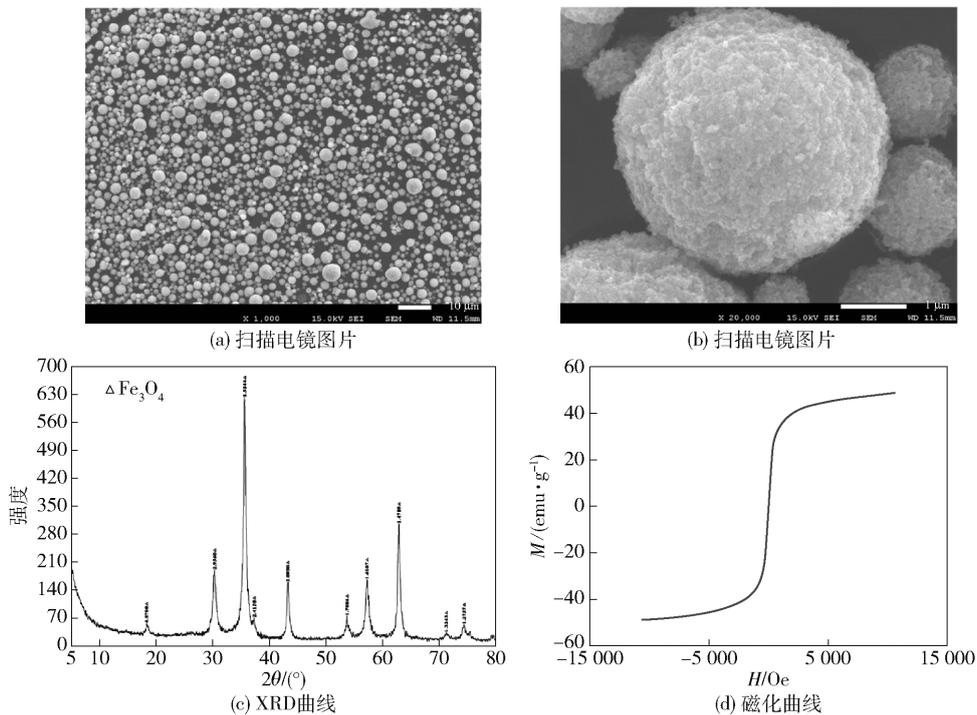
以 Fe₂(SO₄)₃ 和 FeSO₄ 为铁源,以 NaOH 为沉淀剂,常温下未加入任何添加剂,制备微米级的 Fe₃O₄ 粉体材料,其比表面积为 58 m²/g,扫描电镜图片如图 1 所示。从图 1 可以看出,Fe₃O₄ 粉体颗粒分散性好,呈较为规整的球型,粒径范围为 0.2 ~ 5.0 μm,一次颗粒非常细小。XRD 特征峰与 Fe₃O₄ 特征峰吻合得极好,没有其他明显的杂峰,说明产物纯度较高,结构完整。此外,从图 1(d)中看到,该粉末的磁化曲线和退磁曲线完成重合,呈现超顺磁性的特点,饱和磁化强度为 48 emu/g。

4 结束语

超磁分离技术处理的应用已逐步扩展到各个领域的废水处理中。目前市场上的磁分离设备集成系统比较成熟,但对磁种的开发和选用是该技术推广应用的核心之一。磁性四氧化三铁粉末,制备方法相对简单,成本较低,用作磁种既可降低水体浊度,经不同的改性方法处理后还可吸附各类重金属杂质。因此,实现不同功能磁种的定制化生产,降低生产成本,是推进超磁分离技术快速发展的重要因素。

[参考文献]

- [1] 张鹤清,吴振军,吕志国,等. 絮凝快速分离水处理技术简介及发展趋势[J]. 环境工程, 2018,36(7):56-61.
- [2] 吕尤,李星,俞岚,等. 典型的高效混凝与沉淀工艺[J]. 净水技术,2012,31(1):38-41.
- [3] 唐纲,王吉白,杨平. 超磁分离在污水处理中的研究及应用现状[J]. 四川化工, 2017,20(4):47-51.
- [4] 吴小城. 关于超磁分离净化技术处理城市污水一级强化系统工艺设计方法分析[J]. 工程技术(全文版), 2017(3):26.
- [5] 肖培民. 磁分离技术在城市生活污水应急预处理的应用[J]. 水务世界, 2018(6):22-25.
- [6] 周建忠,靳云辉,周文彬,等. 超磁分离水体净化技术在污水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2011, 33(6):4-7.
- [7] 阳旭. 高浊度原水磁加载混凝应急饮用水处理试验研

图1 Fe_3O_4 粉体材料检测结果

究及工艺设计[D]. 杭州:浙江大学,2017.

- [8] 黄启荣,霍槐槐. 磁絮凝与磁分离技术的应用现状与前景[J]. 给水排水,2010,46(7):150-152.
- [9] 刘艳辉,陈明阔,刘媛,等. 超磁分离技术在矿井水处理中的应用[J]. 给水排水,2015,51(4):55-57.
- [10] 肖波,王吉白,潘国强,等. 超磁分离技术在污水厂除浊去磷中的应用研究[J]. 环境保护科学,2015,41(6):41-63-68.
- [11] 王哲晓,吕志国,张勤. 超磁分离水体净化技术在水环境领域的典型应用[J]. 中国给水排水,2016,32(12):34-37.
- [12] 何学军,徐爱华,卜军,等. 一种集装箱一体化水处理设备:CN112225299A[P]. 2021-01-15.
- [13] 刘艳江,解文成. 可循环式超磁混凝分离装置:CN213112924U[P]. 2021-05-04.
- [14] 尤鑫,雷培树,胡新立,等. 一种煤炭及矿石堆场废水处理装置:CN213012436U[P]. 2021-04-20.
- [15] 李团圆,刘路路. 一种超磁分离水体净化系统:CN212894051U[P]. 2021-04-06.
- [16] 吴海涛,姜波,李勇敢,等. 一种用于油田污水处理的超磁分离装置:CN212770299U[P]. 2021-03-23.
- [17] 蒋建谊,戚汝毅,凌威,等. 一种基于超磁分离的水体净化装置:CN212609738U[P]. 2021-02-26.
- [18] 许航,高晓宏,陈卫,等. 一种强磁分离-磁性生物炭吸附的水体净化方法及装置:CN105906133A[P], 2016-08-31.
- [19] 田小明,赵坤,葛文杰,等. 一种磁粉回收的超磁分离器及磁粉回收的超磁分离系统:CN103341403A[P]. 2013-10-09.
- [20] 陈钟敏,陈群. 一种板材生产废水处理工艺:CN104370357A[P]. 2015-02-25.
- [21] 秦树林,高亮,王坤,等. 一种高氯盐含量分散染料废水的处理方法:CN106242161A[P]. 2016-12-21.
- [22] 邵玉蕾. 四氧化三铁基磁性聚合物的合成、表征及应用研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [23] 李元璐,张志东,张太亮,等. Fe_3O_4 核壳磁性絮凝剂的制备及其应用[J]. 材料保护,2019,52(4):153-158.
- [24] 段正洋,刘树丽,徐晓军,等. 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备、功能化及在重金属废水中的应用[J]. 化工进展,2017,36(5):1791-1801.
- [25] TANG Y L, LIANG S, WANG J T, et al. Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ removal[J]. Journal of Environmental Sciences,2013,25(4):830-837.
- [26] SINGH S, BARICK K C, BAHADUR D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1539-1547.
- [27] 郑群雄,刘煌,徐小强,等. 羧基化核壳磁性纳米 Fe_3O_4 吸附剂的制备及对 Cu^{2+} 吸附性能[J]. 高等学校化学学报,2012,33(1):107-113.

(下转第68页)

Application of FeCl₂ Absorption Process in Chlorine-containing Tail Gas Treatment of Copper Anode Slime Metallurgy

DONG Jing-cheng, HUA Hong-quan, YOU Jun, LI Ying-wei, ZHANG Ji-run,
SHA Mei, ZHANG Shang-fa, SUN Xing-hua

Abstract: In view of the problems such as instantaneous excessive chlorine gas at the outlet of the chlorine-containing tail gas spray tower, high content of valuable metal elements in the absorption liquid and frequent damage to the circulating pump in anode slime metallurgy of a company, FeCl₂ process was adopted to treat the chlorine-containing tail gas. The results show that after five stages of absorption, the chlorine absorption efficiency of the FeCl₂ solution prepared by reaction of FeCl₃ and iron powder is higher than 99%, and the chlorine content at the outlet of the absorption tower is less than 60 mg/m³. The chlorine emission can reach the standard. The process reduces the damage rate of circulating pump by more than 70%, and chlorine gas emission by more than 50%, and also reduces the loss of Cu, Se, Te, etc., caused by being brought into the absorption system. It provides a reference for reducing the emission of chlorine-containing tail gas in metallurgy and green production.

Key words: FeCl₂; copper anode slime; chlorine-containing tail gas; emission reduction

(上接第 63 页)

- [28] 贺盛福,张帆,程深圳. 聚丙烯酸钠包覆 Fe₃O₄ 磁性交联聚合物的制备及其对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附性能[J]. 化工学报,2016,67(10):4290-4299.
- [29] 廖琪,李乐,袁亚莉. 功能化磁性纳米粒子制备及其铀吸附性能研究[J]. 应用化工,2018,47(7):1336-1338,1341.
- [30] 欧阳文璟,王磊,吴林涛,等. 磁性碳纳米复合材料的

- 制备及其吸附性能研究[J]. 技术与信息,2018(33):194-196.
- [31] 唐若谷. 磁性壳聚糖/海藻酸钠纳米颗粒的制备和表征[J]. 科技创新导报,2019,16(12):78-80.
- [32] 张雨,花榕,李阳,等. 碳包覆磁性 Fe₃O₄ 的制备及其对废水中铀的吸附行为研究[J]. 湿法冶金,2019,38(5):398-403.

Research Progress of Super-magnetic Separation Technology in Water Treatment

LIU Su-ning, DING Jian, LI Nuo, SUN Ning-lei

Abstract: The super-magnetic separation technology has the advantages of good water discharge effect, fast treatment speed, simple process flow, etc. In recent years, it has been rapidly promoted in the field of water treatment and its application scope has gradually increased. The core of the technology includes the selection of super-magnetic particles, super-magnetic separation and magnetic seed recovery equipment. This paper summarized the application fields and effects of the super-magnetic separation technology, reviewed the development of magnetic seeds, point out that the development of high performance magnetic particles is one of the future research directions, and also introduces the research results on the preparation of magnetic ferroferric oxide particles by co-precipitation method.

Key words: water treatment; flocculation and precipitation; super-magnetic separation; magnetic particles; co-precipitation method