

Application and Prospect of Magnetic Separation Technology in the Treatment of Heavy Metal Wastewater

Luyuan Li^{1,2}, Yang Chen^{2*}, Lianqin Yin¹, Liyuan Liu², Baojun Jia², Qinzong Feng², Xiaoxia Wu^{1,2}

¹North China Electric Power University, Baoding

²Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing

Email: *chenyang.hky@126.com

Received: Jul. 26th, 2014; revised: Aug. 25th, 2014; accepted: Sep. 3rd, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

With the development of magnetic separation technology, the technology has extended from the traditional dressing to the field of waste gas, waste residue, waste water treatment and other environmental protection. As a new water treatment technology, high gradient magnetic separation (HGMS) technology has been widely applied in the separation of magnetic material and COD₅ of organic pollutants in wastewater. Study of superconducting high gradient magnetic separation technology with advantages as high removal efficiency, energy saving and simple operation in the separation of small particle size and nonmagnetic contaminants such as heavy metal ions has become a hot research topic. This paper introduces the basic principle of this technology, the research results of this technique for the treatment of heavy metal wastewater at home and abroad, and has made the forecast.

Keywords

Magnetic Separation, Heavy Metal, Water Treatment, Superconducting

磁分离技术在重金属废水处理中的应用及前景

李路远^{1,2}, 陈 扬^{2*}, 尹连庆¹, 刘俐媛², 贾保军², 冯钦忠², 吴晓霞^{1,2}

*通讯作者。

¹华北电力大学, 保定

²中国科学院高能物理研究所, 北京

Email: chenyang.hky@126.com

收稿日期: 2014年7月26日; 修回日期: 2014年8月25日; 录用日期: 2014年9月3日

摘要

随着磁分离技术的发展, 磁分离已从传统选矿应用扩展到废气、废渣、废水处理等环保领域。高梯度磁分离(HGMS)技术作为一种新型的水处理技术, 目前已在分离废水中的磁性物质及COD₅等有机污染物方面已得到广泛应用, 超导高梯度磁分离技术在分离重金属离子等微粒径无磁性污染物方面的研究也成为热点, 具有污染物去除效率高、节能环保和设备简单等优势。本文介绍了此技术的基本原理, 综述了国内外学者应用该技术处理重金属废水的研究现状, 并做出了展望。

关键词

磁分离, 重金属, 水处理, 超导

1. 序言

中国水资源公报显示, 2010年中国污水排放总量达617.3亿m³。工业废水排放量379.8m³, 占2/3, 水体污染对社会经济发展的制衡作用愈加严重。作为世界公认的严重工业污染源之一, 废水中所含的重金属对环境 and 人体健康危害大、持续时间长。重金属废水的传统处理方法有: 化学沉淀、离子交换、吸附、膜分离、氧化还原、电解及萃取等方法, 但这些方法往往受水温、pH值、水质等变化影响大, 对某些可溶物质去除率低, 而且存在二次污染。

超导高梯度磁分离技术以独特分离原理和诸多优点成为最有发展前途的新型污水处理技术之一。随着技术理论和设备不断发展, 其应用领域日益增加, 成功地应用于工业废水、生活污水、污染河水及湖水, 在处理废水中的弱磁及无磁性污染物方面具有独特的优势, 本文就超导HGMS技术的发展及在重金属废水处理中的应用进行简单综述。

2. 磁分离技术的发展历程

磁分离技术最早应用在选矿领域。1792年英国首次发明了用来精选铁矿的磁分离技术专利, 1845年美国发明了工业磁选机, 到了20世纪20年代, 各种类型的磁选机相继问世, 磁分离技术在选矿领域得到不断的发展完善。但此时的磁分离技术只能分离磁性很强的大颗粒粒子, 而对大量的顺磁性和磁性更弱的细小颗粒的分离显得无能为力, 磁分离技术的应用受到很大的限制。

20世纪70年代初, 在美国发展起来了高梯度磁分离(HGMS)技术, 它利用不同磁性颗粒与磁场中的过滤器内的填料介质(一般为铁磁性金属纤维)之间相互作用——即磁场力的作用大小不同, 使铁磁性的纤维在磁场中形成一个磁场强度分布不均匀的高梯度磁场区域, 区域内磁性粒子被磁力所作用, 从而使磁性颗粒与非磁性颗粒分离, HGMS能大规模、快速地分离磁性微粒。所以, HGMS的应用范围已超越了传统的磁力选矿, 进入了废气、废渣处理以及给水处理、废水处理等环境保护领域。但由于磁场的限制, 一般水流速度较低, 处理废水量较小, 一些无磁性和弱磁性的污染物很难分离。

经过一系列的探索之后, 超导HGMS技术应运而生, 超导HGMS技术是由常规强磁技术发展而来,

利用超导线圈代替常规铜线圈,可获得 10 T 以上的高梯度磁场,超导的引入、磁场梯度的升高使其应用范围大大扩展,不仅可处理强磁污染物,而且对弱磁甚至无磁性的污染物也能吸附分离。

超导 HGMS 技术的发展使磁分离应用于重金属废水的处理成为可能,且超导运行零电阻,耗电量极低,占地少,操作简便,是节能减排形势下最具发展潜力的新型技术,具有环境友好和节能降耗的优点,所以其在重金属废水处理领域会有良好的发展前景和工业化应用的潜力。

3. 磁分离技术在重金属废水处理中的应用现状

目前,对于利用磁分离技术处理含重金属废水的研究方向主要是通过投加药物使废水中的重金属离子形成水合金属氧化物,再投加不同性质的接磁种,接磁种具有铁磁性且表面经过不同官能团的修饰,可在表面吸附水合金属氧化物,形成可被磁场力吸附的絮凝团从而达到处理重金属的目的。

国内外学者的相关研究随磁分离技术的发展历经永磁分离、高梯度磁分离和超导高梯度磁分离三个阶段。

3.1. 永磁体装置处理重金属废水

永磁体是自然界中广泛存在并且容易得到的天然磁铁矿,又称天然磁石,也可以由人工制造。永磁体来源广泛,造价低廉,常态下即具有磁性,但磁场强度和方向不可变,应用范围有限。

傅贤书[1]等提出了化学沉淀—铁氧体法与天然磁黄铁矿处理法联合处理重金属废水新工艺。通过向废水中投加铁盐,通过控制工艺条件,使废水中的重金属离子在铁氧体的包裹、夹带作用下进入铁氧体的晶格中形成复合铁氧体,然后再采用固液分离的手段,一次脱除多种重金属离子。在最佳实验条件下,该技术对废水中的重金属离子去除率可达 90% 以上。但此方法对 pH 值、温度、反应时间等条件要求苛刻,无法单独回收有用的金属,且消耗大量的苛性钠,处理成本过高。

赵谨[2]等利用重金属离子可在水合金属氧化物和氢氧化物矿物表面产生吸附作用的原理,进行了天然磁铁矿处理含 Hg^{2+} 废水的实验研究。结果表明:当温度为 25℃、吸附平衡时间为 60 分钟、试样用量为 20 g/L、试样粒径为 200 目以下、pH 值为 6.4、离子强度为零时, Hg^{2+} 初始浓度为 1.12 mg/L 的溶液的吸附率可达 98%,使废水中 Hg^{2+} 的浓度达到国家排放标准。此技术适用于处理低浓度重金属废水,但技术工艺复杂,相对传统化学处理法无经济优势。

舒浩华[3]等应用趋磁性细菌—磁场技术处理含镍废水,发现在磁场作用下,具有吸附重金属能力的微生物的生物活性大大提高了。在对比实验中,添加磁场组比对照组去铜率高 13.24%,并且磁场在高温下对菌株生长仍具有促进作用。

3.2. 高梯度磁分离装置处理重金属废水

磁性颗粒通过分离器时,受到磁场力、自身重力、流体粘滞力、浮力、流体惯性力、离心力以及分子间的引力等力的作用。

颗粒在不均匀磁场中受到磁场力大小为:

$$F_m = X_m V H \frac{dH}{dx}$$

式中 H : 磁场强度; V : 颗粒体积; X_m : 磁化率; dH/dx : 磁场强度梯度。

从上式可以看出,磁颗粒受到的磁场力(F_m)的大小主要与磁场强度(H)、磁场强度梯度(dH/dx)以及颗粒本身的磁化率(X_m)成正比。对于一定粒度的颗粒(V 一定)来说,增大这 3 个参数中的任何一个都可以增大磁场力。

HGMS 是内部填充磁性介质的金属容器,通常填充不锈钢钢毛,由于钢毛导磁率极高,当容器外加

磁场，磁力线集中从钢丝毛内部通过，在钢丝毛表面附近形成一个磁力线密度衰减，形成一个强的磁场强度梯度。当磁场力的分离作用大于其他几个合力的反作用时，磁性颗粒就会在磁力的作用下轨迹发生偏移，形成有效的颗粒捕集和聚集区域。

高磁场梯度的优点在于磁场梯度很大，即使外加磁场强度较小，磁性颗粒受到的磁场力仍很大，足以克服诸多作用力，获得良好的分离效果，此技术适用于有一定粒度和磁性的颗粒多相分离。

对于含重金属离子的废水，目前研究应用比较广泛的方法是氢氧化亚铁共沉淀法、铁氧体法及“磁种-磁分离”化学沉淀法。氢氧化亚铁共沉淀法就是在废水中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，溶解后迅速加入 NaOH ， Fe^{2+} 在 pH 为 10 时生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，最后与金属离子反应生成 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4$ 。被还原的金属离子吸附在 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4$ 上，而后进行磁分离。沈晓鲤等采用该法进行了电镀含镍废水处理的中间实验。实验中采用加入 NaOH 或 Na_2CO_3 调节 pH 值在 9~9.5，使镍离子生产氢氧化物沉淀并与预先加入的磁种混凝生成矾花，借助于高磁分离加以去除，去除率平均可达 95% [4]。

铁氧体法是日本电气公司(NEC)研究出来的一种从废水中除去重金属的工艺技术。是指在废水中加入铁盐，并在碱性条件下加热氧化，形成强磁性的铁氧体沉淀物。因铁氧体比重大，用自然沉淀法即可沉淀出大部分颗粒。而剩下的细小颗粒，用高磁过滤法分离效果很好，去除率达 95% 以上 [5]。铁氧体很稳定，不会造成二次污染。加磁种的化学沉淀法就是在污水中预先投入均匀悬浮态的磁种，而后调节 pH 值使金属离子生成沉淀物，吸附了磁种的沉淀物是带有磁性的，通过高梯度磁分离器即可除去。

“磁种-磁分离”是一种选矿方法，作为水处理技术首先是澳大利亚国立工业研究组织(CSIRO)研究和开发的，并注册为“Sirofloc”。该工艺用磁铁矿粉作磁种，磁分离除去饮用水中的色度和浊度。随着磁分离设备的发展，特别是高梯度设备的开发和应用，该工艺在城镇给水、排水和工业废水处理的研究和应用，国内外都有较大的发展。

康小红 [6] 等利用加载磁絮凝-高梯度磁分离技术对洗铜废水中铜离子的去除效果进行了实验研究，加入 PAC60 mg/L，磁粉 500 mg/L，pH 值为 7.5 时，铜离子的去除率可达 97%。林峰 [7] 等针对电镀废水中含有大量多种形态的重金属离子，一般化学法处理成本高，且不能稳定达标的点。利用脉冲电絮凝针对电镀废水重金属破络方面发挥独特的优势，结合后续加载磁絮凝技术，整体工艺占地面积小，重金属的处理效率高。对于车间镀锌、铬、铜等产品排放的综合废水处理有显著的效果，通过本工程应用，出水水质各项指标均达到电镀污染物排放标准(GB21900-2008)表 2 要求，六价铬离子、锌离子、铜离子去除率均在 99% 以上。

3.3. 超导高梯度磁分离技术处理重金属废水研究现状

HGMS 与其他普通磁分离技术相比，能大规模、快速地分离磁性微粒，解决了普通磁分离技术难以解决的许多问题，但是随着处理量的增加，分离器的成本与耗电量也显著增加，而且，若超过一定流速，HGMS 的分离能力就要下降。超导磁分离器可克服上述缺陷，其磁场强度可达 14 T，由于超导体在临界温度以下无电阻。因此，运行时耗电极低，能在较大的空间范围内提供强磁场及高梯度磁场，因而可提高处理量，且具有投资小、占地少、处理周期短、处理效果好等优点，是未来极具潜在应用价值的技术。

采用超导磁体分离矿石、煤、高岭土等固体物质中磁性杂质，在国内外已得到广泛应用，但废水分离净化中尚少采用。近年采用超导磁分离技术分离净化钢厂、铝厂等废水中磁性金属杂质颗粒，分离效果明显，但还局限在分离废水中磁性金属污染物。对于废水中的重金属离子等污染物，由于这些污染物本身没有磁性，靠磁场产生的磁吸引力无法分离，必须预先加入磁种(经过表面有机改性的铁磁性粒子)，使本身无磁性的有害物质通过氢键、范德瓦尔斯力与经表面官能团修饰的磁种絮接，才能实现超导磁分离净化污水。普通电磁体因磁场强度太低，只有 1 T 左右，分离效果不明显，因而在污水处理领域一直

未得到应用。超导高梯度磁分离技术的发展极大扩展了磁分离在水处理领域的应用，使利用磁分离净化废水中如重金属一类无磁性污染物成为研究热点。

实现重金属废水磁分离包含两方面工作，一是超导磁体，二是磁种。超导磁体制备已是非常成熟的技术，可以方便地从商业产品得到。磁分离关键问题是如何制备高品质的磁种。

王宏[8]等在开展超导高梯度磁分离处理造纸厂污水的研究过程中，采用了等离子体聚合改性技术在传统 Fe_3O_4 磁种表面沉积有机物，使其成为了带电极性磁种。成功研制出表面聚合沉积丙烯酸(Acrylic Acid, 简称 AA)、吡咯(Pyrrole)薄膜等氧化锌(ZnO)纳米颗粒，当污水与磁种混合搅拌时，磁种可与污水中可溶性离子、无机盐等有害成分极性链接，使之在通过高梯度超导磁分离设备时能较好地实现分离。该纳米颗粒聚合覆膜等离子体反应装置如图 1 所示。

此研究还表明覆有 AA 膜的 ZnO 纳米颗粒可用于离子交换，由于 ZnO 纳米颗粒极大的比表面积，其效率比其它传统类型要高，在与废水中的重金属离子交换效果良好。覆有 AA 膜的 ZnO 纳米颗粒的离子交换示意图见图 2。

4. 技术特点及展望

4.1. 磁分离技术在重金属废水处理中的特点

将磁分离技术应用在废水处理，尤其是处理废水中弱磁性及无磁性污染物，是近年来新兴的科研方

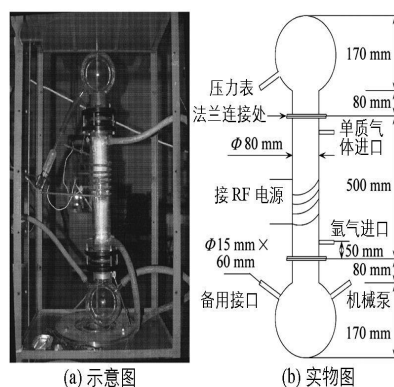


Figure 1. Reaction apparatus for plasma polymerization for thin polymer filmcoating of the nanoparticles
图 1. 纳米颗粒聚合覆膜等离子体反应装置

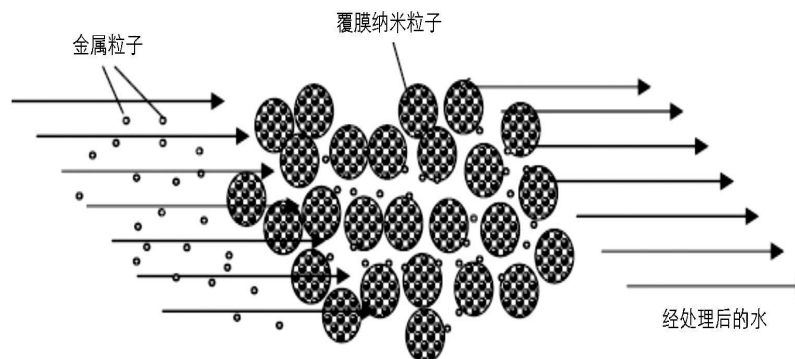


Figure 2. Schematic diagram of ZnO nano particles coated with AA film and metal ion in the process of exchange
图 2. 覆有 AA 膜的 ZnO 纳米颗粒的离子交换示意图

向。磁分离技术尤其是超导高梯度磁分离技术处理重金属废水有其独特的优势。

高梯度磁分离技术可以在小范围内形成一个强的磁场强度梯度，具有磁性的附着重金属离子的絮凝团通过磁场区域时，磁性颗粒就会在磁力的作用下轨迹发生偏移，形成有效的颗粒捕集和聚集区域，此技术适用于有一定粒度和磁性的颗粒多相分离。但由于磁场的限制，一般水流速度较低，处理废水量较小，一些无磁性和弱磁性的污染物很难分离。

超导高梯度磁分离法与高梯度磁分离技术相比，可达到普通电磁体 3 倍以上的磁场强度，在交大的空间范围内提供强磁场及高磁场梯度，使废水中的弱磁性颗粒充分磁化，不需投加此种直接去除弱磁性颗粒。还可用廉价的顺磁性材料代替强磁材料做磁种，处理非磁性的重金属废水。从而提高磁分离能力，具有投资小、占地少、处理周期短、处理效果好等优点，是未来极具潜在应用价值的技术，且整个系统紧凑，可以灵活运输，特别适合中小型企业的污水处理。

4.2. 超导高梯度磁分离技术在重金属废水处理中的展望

超导高梯度磁分离用于分离污水中非磁性污染物尚停留在研究阶段，尤其是开展超导高梯度磁分离处理重金属废水的研究才刚刚开始。超导高梯度磁分离用于重金属废水处理还存在很多关键技术需要深入研究和突破，如磁种的表面改性、磁种与废水中金属离子的相互作用规律、磁种与污染物结合强度的有效控制、捕捉率、磁种的回收工艺、磁过滤器设计与优化等，这些问题都影响了超导高梯度磁分离处理重金属废水的应用，是迫切需要深入研究的内容。

参考文献 (References)

- [1] 傅贤书, 李东亮, 黄琼玉, 等 (1991) 天然磁黄铁矿在重金属废水处理中的应用. *环境化学*, **10**, 63-70.
- [2] 赵谨, 等 (2001) 天然磁铁矿处理含 Hg(II) 废水实验研究. *岩石矿物学杂志*, **1**, 449-454.
- [3] 舒浩华, 王艳红, 孙津生, 白明, 等 (2005) 趋磁性细菌—磁场处理含镍废水的研究. *离子交换与吸附*, **8**, 9-16.
- [4] 沈晓鲤 (1988) 高梯度分离处理重金属废水应用——电镀镍废水中间试验. *环境科学与技术*, **1**, 37-40.
- [5] Takeda, S., Furuyoshi Tad, I., et al. (2000) Separation of Iga with magnetic iron oxide particles using superconducting high gradient magnetic field. *The Chemical Society of Japan*, **9**, 661-663.
- [6] 康小红, 杨云龙, 等 (2011) 磁絮凝去除工业废水中铜离子的试验研究. *工业用水与废水*, **1009-2455**, 24-27.
- [7] 林峰, 姜素华, 涂云鹏 (2013) 高压脉冲电絮凝+加载磁絮凝工艺处理电镀废水. *广州化工*, **8**, 149-150.
- [8] 王宏, 黄传军, 李来风, 等 (2009) 超导高梯度磁分离造纸厂污水处理. *西南大学学报*, **3**, 61-66.