

新型复合絮凝剂的制备及尾矿废水处理

江元汝*, 刘子娟, 徐婷, 李兆, 郭卫华, 孙强强
(西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

摘要:将羧甲基纤维素钠(CMC)接到镁铜锌铁氧体表面,再用戊二醛把巯基乙酰亚胺(MAPEI)交联到组装后的铁氧体上,制备出含羰基、氨基、巯基以及高磁性的新型高分子复合絮凝剂(Ferrite-CMC-MAPEI)。针对尾矿废水,考察了该絮凝剂对废水中溶解态重金属与有机物的捕集性。实验结果表明,该复合絮凝剂能够同时处理尾矿废水中的溶解态重金属与有机物,其絮凝时间为90~120 min,投药量为15~20 mg,最佳pH为6.1;絮体沉降分离较快且具有良好的稳定性,不易引起二次污染且残渣中的有价重金属可用酸液有效回收。

关键词:高分子复合絮凝剂;复合絮凝;尾矿废水

中图分类号:X783

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0129-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.030

Preparation of a new type of composite flocculant and treatment of tailings wastewater

JIANG Yuan-ru, LIU Zi-juan, XU Ting, LI Zhao, GUO Wei-hua, SUN Qiang-qiang
(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A new type of polymer composite flocculant (Ferrite-CMC-MAPEI) with different functional groups (carbonyl, amino and thiol) and high magnetic properties is prepared through firstly attaching sodium carboxymethyl cellulose (CMC) to the surface of Mg-Cu-Zn ferrite and then crosslinking MAPEI to the assembly of the ferrite by using glutaraldehyde as crosslinker. The flocculants are used to investigate the trapping of dissolved heavy metals and organic compounds in tailings wastewater. The results show that the composite flocculant could simultaneously treat the dissolved heavy metals and organic matter in the tailings wastewater. The optimal conditions are 90 - 120 minutes of the flocculation time, 15 - 20 mg of dose and 6.1 of pH. Under the optimal condition, the flocculants exhibit a fast settling separation process and has good stability to avoid secondary pollution. At the same time, the residue of valuable metals can also be effectively recovered with acid.

Key words: ferrite; polymer flocculant; composite flocculation; tailings wastewater

尾矿废水排放量大、成分复杂,不仅有溶解的金属盐、矿泥、残余选矿药剂,还含铜、铅、铬等多种低浓度的重金属离子^[1]。这些污染物渗入地下或流入河流,污染地下水和水源^[2],渗入环境中的重金属易蓄积、难降解,对生态环境具有持久性危害^[3]。

常用高分子絮凝剂在絮凝沉降过程中能除去大部分有机物和金属不溶物,不能有效去除溶解态的重金属,对重金属离子的螯合能力较低,不能有效处理矿区复合废水^[4-5]。将重金属离子的强配位基引入到高分子絮凝剂中,合成新型含螯合官能团的高分子重金属絮凝剂,通过絮凝沉降实现重金属和浊度的同步去除^[6],提高高分子絮凝剂的综合处理性能是当前水处理研究的发展趋势^[7-9]。

将羧甲基纤维素钠(CMC)接枝到镁铜锌铁氧体表面,再用戊二醛把MAPEI交联到组装后的铁氧体上,制备出含有羰基、氨基、巯基以及高磁性能的新型高分子复合絮凝剂。一方面,由于其分子上拥有亲重金属的巯基,可以与重金属形成稳定配位键的胺基、亚胺基、羧氧基等多个强配位基团;另一方面,其与重金属离子生成溶度积极小的螯合物而发

生沉淀,从而达到去除重金属离子的良好效果。

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

试剂:羧甲基纤维素钠,利安隆博华医药化学有限公司生产;聚乙烯亚胺、巯基乙酸、多肽试剂(EDC·HCL)、戊二醛,阿拉丁生产,所有药品都为分析纯。

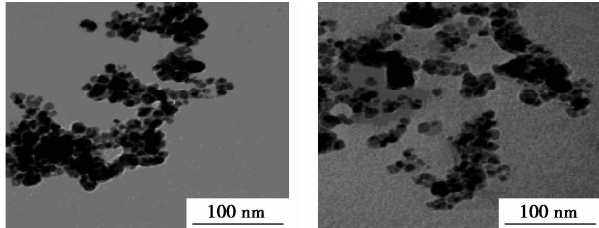
仪器:原子吸收分光光度仪,北京四环科学仪器厂生产;MAGGNA-IR560型红外光谱仪,美国Nicolet公司生产;X射线衍射仪,日本理学Rugaku仪器有限公司生产;透射电镜,荷兰Philips-PEI公司生产。

1.2 新型高分子复合絮凝剂的制备

(1)将一定浓度的硝酸盐溶液加入适量预热氢氧化钠溶液中,制成一定浓度的沉淀剂,搅拌的同时缓慢加入混合金属离子溶液,用氨水调节pH至10.5,静置,用蒸馏水反复洗涤,抽滤,在真空干燥箱中于90~110℃下干燥至恒重,即可得到 $Mg_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 。再将一定浓度的镁铜锌铁氧体置于250 mL三颈烧瓶中,调节pH至6,适时滴

2.2 镁铜锌铁氧体及复合絮凝剂的 TEM 分析

图2是 $Mg_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 和 Ferrite-CMC-MAPEI 的 TEM 照片。由图2(b)可以看出,复合微球分散性好,但是复合微球之间有团聚现象,与铁氧体微球相比,明显得到改善。微球之间出现团聚现象是因为复合铁氧体粉体上的高分子链与多个铁氧体粒子上的分子链发生了桥联作用^[10-12]。

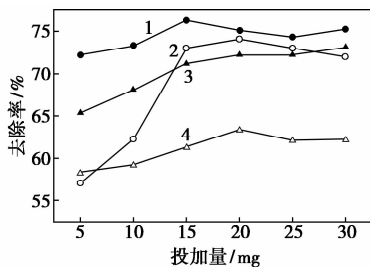


(a) $Mg_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (b) Ferrite-CMC-MAPEI

图2 铁氧体复合物的透射电镜图

2.3 投药量对重金属离子去除率的影响

在 $pH = (6.10 \pm 0.05)$, 向 10 mL 的尾矿废水中投加 5、10、15、20、25、30 mg 复合铁氧体进行絮凝实验,絮凝沉淀后用火焰原子吸收仪测定溶液中各离子的浓度,根据吸附前后溶液各离子浓度差计算吸附容量。结果如图3所示。



1—Cu;2—Pb;3—Cr;4—Cd

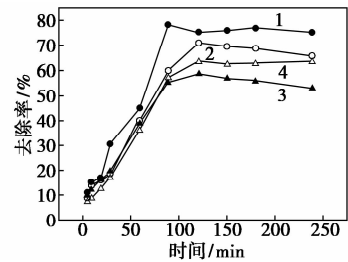
图3 投药量对离子去除率的影响

由图3可以看出,复合絮凝剂 Ferrite-CMC-MAPEI 对尾矿废水中各个金属离子都存在最佳投药量,分别为 20、15、20 mg,在最佳点之前,离子的去除率较低,并且去除率随着投药量增加而增大;在最佳点之后,如继续增加投药量,去除率反而下降。这是因为 MAPEI 分子由于巯基(-SH)的解离带有大量的负电荷,金属离子与 MAPEI 分子中的部分-S-发生螯合作用形成细小微粒,微粒上过剩的负电荷使螯合体之间存在着静电斥力,使之不能聚沉,从而导致去除率降低。所以,复合絮凝剂的最佳投药量为 15~20 mg。

2.4 时间对重金属离子去除率的影响

在 $pH = (6.10 \pm 0.05)$, 向 10 mL 的尾矿废水中

加入 20 mg 复合絮凝剂进行絮凝实验,间隔(5、10、20、30、60、90、120、150、180、240 min)取样,絮凝沉淀后用火焰原子吸收仪测定溶液中各离子的质量浓度。结果如图4所示。



1—Cu;2—Pb;3—Cr;4—Cd

图4 吸附时间对重金属离子去除率的影响

由图4可以看出,在 125 min 以内,随着吸附时间的增加,各离子的去除率逐渐增加, Cu^{2+} 在 90 min 时,去除率最大, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 离子的去除率在 120 min 达到最大值。在 125 min 以后,各离子去除率略有下降,这是由于离子质量浓度的降低,导致离子强度发生变化,引起复合絮凝剂大分子链上的官能团发生解离。综合 4 种离子的去除情况,优选离子质量浓度为 10 mg/L 的尾矿废水,吸附时间为 90~120 min。

2.5 絮体残渣稳定性与离子回收

根据以上实验结果,在最佳投药量为 20 mg 和最佳吸附时间为 120 min 的条件下对 100 mL 尾矿废水进行絮凝,絮凝沉降后用磁铁进行分离,过滤,烘干,称重,用 100 mL 去离子水浸泡,间隔一段时间测定上清液中离子浓度,计算离子浸出率,结果如表1所示。

表1 絮体残渣中离子浸出率检测结果 ($\mu g/L$)

浸泡时间/d	Pb	Cu	Cd	Cr
1	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.1	0.1	0.0	0.0
3	0.5	0.3	0.5	0.2
5	0.8	0.6	0.7	0.6
7	0.9	1.1	1.0	1.3
10	1.1	1.4	1.5	1.4
15	2.3	2.0	2.1	2.5

实验结果表明,经 15 d 的去离子水浸泡后,各金属离子溶出极少,说明絮凝剂的残渣稳定性较高,螯合物稳定性好,不易产生二次污染。这是因为高分子复合絮凝剂中的巯基官能团原子半径较大,电负性小,易极化变形产生更稳定的共价型化合物,同时硫原子与金属离子形成四元环螯合物,空间构型

张力小,也使得螯合物稳定性好。

2.6 絮体残渣中金属离子的回收

在最佳投药量为 20 mg 和最佳吸附时间为 120 min 的条件下对 100 mL 尾矿废水进行絮凝,絮凝沉降后用磁铁进行分离,过滤,烘干,称重,用 50 mL HCl 溶液浸泡,每隔一段时间测定上清液中离子质量浓度,计算浸出率,结果如表 2 所示。

表 2 复合絮凝剂残渣中离子回收情况 %

浸泡时间/d	Pb	Cu	Cd	Cr
1	2.3	2.5	2.9	3.0
2	10.7	11.1	12.0	9.5
3	18.9	17.5	16.9	14.9
5	34.7	30.4	35.2	29.8
7	50.1	47.6	43.3	46.7
10	55.9	58.5	45.7	50.6
15	62.4	69.1	56.6	60.5

絮体残渣经酸浸泡 15 d 后,离子的溶出率较高,其中 Cu^{2+} 的浸出率可达 69.1%,由此可见,复合絮凝剂残渣中的金属离子可进行有效回收。

2.7 絮体残渣与废水的磁分离效果

在以上实验较佳条件下,分别采取静置分离和磁铁吸取分离方式对 2 组 100 mL 尾矿废水进行絮凝,每隔一段时间测定上清液中 Cu^{2+} 离子质量浓度,结果如表 3 所示。

表 3 絮体残渣与废水的磁分离效果

分离时间/s	磁分离离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	静置分离离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
30	4.23	8.77
60	3.64	8.64
90	3.63	7.40
120	3.64	6.80
180	3.64	5.45
300	3.64	4.67
600	3.64	4.23

由表 3 可以看出,磁分离方式进行絮体沉降分离操作时,在磁吸附 60 s 时絮体就已经完全与清液分离,而采取静置方式进行絮体自由沉降时,静置 10 min 絮体仍然没有沉降完全,其上清液中离子质量浓度残存较大。由此可见,实验制备所得的 Ferrite-CMC-MAPEI 的磁分离速率快,效率高,能够有效减少整体絮凝时间,提高废水处理的效率,能够更有效地处理低质量浓度重金属和有机物复合废水。

3 结论

(1) 新型高分子复合絮凝剂的巯基中亲重金属的硫端基及羰基、氨基两性基团的网捕卷扫和螯合作用,有效处理了复合废水中的低质量浓度重金属和有机污染,且性能稳定。

(2) 新型复合絮凝剂对尾矿库区废水的最佳絮凝时间短,投药量少,适用 pH 范围宽,絮体残渣稳定性好,在水中不易溶出,二次污染小。

(3) 复合絮凝剂残渣可用酸液有效浸出,各离子都能有效浸出,进而回收利用。复合絮凝剂磁分离比静置沉降的速率快,效率高,能有效减少废水后处理时间,降低经济成本。

参考文献

- [1] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Environ Manage*, 2011, 92: 407-418.
- [2] Srivastava N K, Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. *Hazard Mater*, 2008, 151: 1-8.
- [3] Monier M, Ayad D M, Wei Y, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by modified magnetic chitosan chelating resin[J]. *Hazard Mater*, 2010, 177: 962-970.
- [4] Suopajarvi T, Liimatainen H, Hormi O, et al. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses[J]. *Chem Eng*, 2013, 231: 59-67.
- [5] Chong M. Direct flocculation process for wastewater treatment. In: Sharma, S. K, Sanghi, R. (Eds), *advances in water treatment and pollution prevention*[M]. Netherlands: Springer, 2012: 201-230.
- [6] Aho M, Paakkinen K, Taipale R. Destruction of alkali chlorides using sulphur and ferric sulphate during grate combustion of corn stover and wood chip blends[J]. *Fuel*, 2013, 103: 562-569.
- [7] Chen Y, Qian H, Wu F, et al. Clearance and recovery of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution by magnetic separation technology[J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1214-1219.
- [8] Zhang Y X, Xu S C, Li G G. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3664-3671.
- [9] Zhao D L, Teng P, Xu Y. Magnetic and inductive heating properties of Fe_3O_4 /polyethylene glycol composite nanoparticles with core-shell structure[J]. *Alloys Compd*, 2010, 492(1/2): 656-661.
- [10] Afkhami A, Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174: 398-403.
- [11] Iram M, Guo C, Liu H Z. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 1039-1050.
- [12] Zhang S G, Niu H Y, Cai Y Q. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158: 599-607. ■