



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102895956 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201210405592. 6

(22) 申请日 2012. 10. 22

(71) 申请人 山西大学

地址 030006 山西省太原市小店区坞城路
92 号

(72) 发明人 宋慧平 程芳琴 薛芳斌 郑楠

(74) 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 杨耀田

(51) Int. Cl.

B01J 20/24(2006. 01)

B01J 20/28(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

C02F 101/20(2006. 01)

C02F 101/30(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

高磁响应粉煤灰微团及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种高磁响应粉煤灰微团及其制备方法,以及利用高磁响应粉煤灰微团进行重金属废水和有机污染物废水处理的方法。高磁响应粉煤灰微团的制备:取粉煤灰进行调浆、粗选、精选、清洗,得到粉煤灰磁珠;取包埋剂溶于水中,调节 pH 为 10~11,在 50~65℃下搅拌,加入粉煤灰磁珠,继续搅拌 0.5~1h,冷却至室温,经磁分离,清水漂洗,低温干燥得到。本发明适用于煤炭、煤矸石等燃烧、煅烧产生的粉煤灰,本发明将固废处理、环境污染修复及回收利用有机结合,操作简单,处理效果好,治理成本低。

1. 一种高磁响应粉煤灰微团,其特征在于,通过包括如下步骤的方法制得:

1) 取粉煤灰进行调浆、粗选、精选、清洗,得到粉煤灰磁珠;

2) 取包埋剂溶于水中,调节 pH 为 7~11,在 50~65℃下搅拌,加入粉煤灰磁珠,继续搅拌 0.5~1h,冷却至室温,经磁分离,清水漂洗,低温干燥得到高磁响应粉煤灰微团;

其中,包埋剂、水和粉煤灰磁珠的质量比为 1~3 : 8~20 : 1;所述的包埋剂为天然高分子材料。

2. 如权利要求 1 所述的一种高磁响应粉煤灰微团,其特征在于,所述的包埋剂、水和粉煤灰磁珠的质量比为 1~2.5 : 8~12 : 1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种高磁响应粉煤灰微团,其特征在于,所述的天然高分子材料为交联淀粉、多糖、琼脂、蛋白质、环糊精、壳聚糖或纤维素。

4. 一种高磁响应粉煤灰微团处理重金属离子废水的方法,其特征在于,步骤为:

1) 将权利要求 1 所述的高磁响应粉煤灰微团加入至重金属离子废水中,调节 pH 值为 1~6,搅拌 5~15 分钟,投加的高磁响应粉煤灰微团与重金属的质量比为 5~50 : 1;

2) 将步骤 1) 处理后的高磁响应粉煤灰微团与废水混合液进入高梯度磁分离器中,使高磁响应粉煤灰微团得到分离,废水排放或回用;

3) 将步骤 2) 分离的高磁响应粉煤灰微团,加入到脱附剂水溶液中,搅拌 20~40 分钟;经磁分离,清水漂洗得到再生高磁响应粉煤灰微团,脱附液通过电解法或其他方法回收金属;

所述的脱附剂为硫脲、乙二胺四醋酸、NaOH、HCl、H₂SO₄、HNO₃ 或 NaNO₃。

5. 如权利要求 4 所述的一种高磁响应粉煤灰微团处理重金属离子废水的方法,其特征在于,所述的重金属为 Au、Ag、Cu、Ni、Pt、Pb、Pd、Zn 或 Cd。

6. 一种高磁响应粉煤灰微团处理有机污染物废水的方法,其特征在于,步骤为:

1) 将权利要求 1 所述的高磁响应粉煤灰微团加入至有机污染物废水中,调节 pH 值为 2~7,搅拌 15~30 分钟;投加的高磁响应粉煤灰微团与有机污染物的质量比为 10~100 : 1;

2) 将步骤 1) 处理后的高磁响应粉煤灰微团与废水混合液进入高梯度磁分离器中,使高磁响应粉煤灰微团得到分离,废水排放或回用。

高磁响应粉煤灰微团及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及煤炭、煤矸石燃烧产生的粉煤灰资源化利用的方法,具体为一种高磁响应粉煤灰微团及其制备方法,以及用高磁响应粉煤灰微团处理重金属及有机污染物废水的方法。

背景技术

[0002] 中国是全球人均水资源最贫乏的国家之一,人均占有量不足世界平均水平的三成。近些年来,随着我国社会经济的发展,水资源被过度开发利用,再加上中国约有 1/3 以上的工业废水和 9/10 以上的生活污水未经处理就直接排入江河湖泊,使得全国 90% 的城市水环境恶化,加剧了可利用水资源的不足。因此,废水污染治理受到越来越多的关注。

[0003] 我国以煤为主要能源,电力的 76% 是由煤炭产生的。占全国原煤产量的 1/3。2010 年全国排放粉煤灰已超过 4.5 亿吨,成为世界最大的排灰国,其利用率约为 30~40%,且大多利用水平较低,附加值较低。目前,我国的电力生产以燃煤为主的状况在长时间内不会改变。随着我国电力工业的迅速发展,火力发电厂粉煤灰的排放量逐年锐增。粉煤灰占用土地资源、引起大气和地下水污染的问题日益突出,并对农业生产产生巨大影响。一方面,粉煤灰的堆放加速了耕地减少,危及到了国家的粮食安全;另一方面,粉煤灰经过沉降进入土壤或使用被粉煤灰污染过的水灌溉农田,都将使粉煤灰中的有害物质进入土壤并被植物吸收,最终危害人类健康。所以,对我们这个水资源缺乏,人均耕地少的国家来说,大力开发粉煤灰高值利用和再循环技术显得非常迫切。

[0004] 粉煤灰是煤粉经高温燃烧后形成的一种似火山灰质的混合材料,含有很多空心微珠,其中有一部分具有磁响应,简称磁珠。由于这些微珠的形成过程与活性炭的制作过程有相似之处,具有较大的比表面积,因此也具有一定的吸附作用。王龙贵提到用粉煤灰磁珠处理含磷废水,对于初始浓度为 40mg/L 的含磷废水去除率为 38.57%,对初始浓度为 20mg/L 的含磷废水去除率为 81.48% (《回收粉煤灰中磁珠处理含磷废水》,中国矿业,2003,12 (8): 29~20);专利 200910100684.1 报道从粉煤灰中提取的磁性矿物可以用于修复水体中的重金属污染,其中对 Cu 的去除率为 32%,对 Cd 的去除率为 89%,对 Pb 的去除率为 94%,处理 1 小时可达到 98%。从粉煤灰中直接提取的磁性矿物之所以处理效果有限,是由于粉煤灰磁珠的比表面积及活性组分有限,若将其直接作为水处理材料使用,投加量比较大,势必带来二次污染,后续处理工作比较困难。

[0005] 因此,针对粉煤灰大量堆存及其优良的物化性质,结合排放量日益增多的工业废水处理需求,提供一种操作简单、成本低廉的高磁响应粉煤灰微团处理废水的高效方法很有意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高磁响应粉煤灰微团及其制备方法,所制备的高磁响应粉煤灰微团吸附性能优越,对废水中重金属及有机污染物的去除效果好。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种高磁响应粉煤灰微团处理重金属及有机污染物废水的方法。

[0008] 本发明提供的一种高磁响应粉煤灰微团,通过包括如下步骤的方法制得:

[0009] 1) 取粉煤灰进行调浆、粗选、精选、清洗,得到粉煤灰磁珠;

[0010] 2) 取包埋剂溶于水中,调节 pH 为 7~11,在 50~65℃下搅拌,加入粉煤灰磁珠,继续搅拌 0.5~1h,冷却至室温,经磁分离,清水漂洗,低温干燥得到高磁响应粉煤灰微团;

[0011] 包埋剂、水和粉煤灰磁珠的质量比为 1~3 : 8~20 : 1,优选 1~2.5 : 8~12 : 1;

[0012] 所述的包埋剂为高分子材料如交联淀粉、多糖、琼脂、蛋白质、环糊精、壳聚糖、纤维素等。

[0013] 制备高磁响应粉煤灰微团,也可以通过共聚、氧化等方法得到。

[0014] 本发明提供的一种高磁响应粉煤灰微团处理重金属离子废水的方法,步骤为:

[0015] 1) 将高磁响应粉煤灰微团加入至重金属离子废水中,调节 pH 值为 1~6,搅拌 5~15 分钟,投加的高磁响应粉煤灰微团与重金属的质量比为 5~50 : 1;

[0016] 2) 将步骤 1) 处理后的高磁响应粉煤灰微团与废水混合液进入高梯度磁分离器中,使高磁响应粉煤灰微团得到分离,废水得以排放或回用;

[0017] 3) 将步骤 2) 分离的高磁响应粉煤灰微团,加入到脱附剂水溶液中,搅拌 20~40 分钟;经磁分离,清水漂洗得到再生高磁响应粉煤灰微团,脱附液通过电解法或其他方法回收金属;

[0018] 所述的脱附剂为硫脲、乙二胺四醋酸(EDTA)、NaOH、HCl、H₂SO₄、HNO₃ 和 NaNO₃ 等。

[0019] 所述的重金属离子废水,可以为 Au、Ag、Cu、Ni、Pt、Pb、Pd、Zn、Cd 等重金属离子废水。

[0020] 本发明提供的一种高磁响应粉煤灰微团处理有机污染物废水的方法,步骤为:

[0021] 1) 将高磁响应粉煤灰微团加入至有机污染物废水中,调节 pH 值为 2~7,搅拌 15~30 分钟;投加的高磁响应粉煤灰微团与有机污染物的质量比为 10~100 : 1;

[0022] 2) 将步骤 1) 处理后的高磁响应粉煤灰微团与废水混合液进入高梯度磁分离器中,使高磁响应粉煤灰微团得到分离,废水得以排放或回用。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优点和效果为:

[0024] (1) 利用高磁响应粉煤灰微团处理废水,既可以解决固废问题、实现其高值利用,又可以净化废水,还可以回收金属,是一种一举多得的工艺手段;

[0025] (2) 高磁响应粉煤灰微团的吸附性能很好,应用时投加量较少,具有较强的磁响应性,机械强度高,处理废水后容易分离,是一种环境友好的废水净化处理方法;

[0026] (3) 本发明废水处理工艺废水处理效果好,速度快,整个工艺操作简单,成本低廉,高磁响应粉煤灰微团可再生循环利用,不产生二次污染,达到固废处理与环境治理、资源再生的有机结合,实现以废治废、变废为宝的现实目的。

具体实施方式

[0027] 实施例 1 高磁响应粉煤灰微团的制备

[0028] 1) 取太原市第一热电厂的粉煤灰,按水灰比为 10 : 1 调成粉煤灰灰浆,用湿式磁选机粗选、精选、清水漂洗获得粉煤灰磁珠,其粒径在 10~150 微米,大部分为 50~80 微米;

[0029] 2)称取 20g 交联淀粉配成 200ml 溶液置于 500mL 四口烧瓶中,调节 pH 为 10,在恒温 60℃的水浴中加热搅拌,加入 10g 步骤 1)中获得的粉煤灰磁珠,进行水热反应 0.5h,冷却至室温,在容器外壁放置永磁铁,倒掉清液后再加清水漂洗 3 次后,50℃下干燥得到高磁响应粉煤灰微团。

[0030] 实施例 2 高磁响应粉煤灰微团的制备

[0031] 称取 5g 实施例 1 中步骤 1)获得的粉煤灰磁珠置于 500ml 四口烧瓶中,加入蒸馏水 100ml,再加入 10g 羟乙基纤维素,调节 pH 为 7,在氮气保护下升温到 65℃,搅拌 1h,冷却至室温,用无水乙醇和蒸馏水漂洗 3 次,50℃下干燥得高磁响应粉煤灰微团。

[0032] 实施例 3 高磁响应粉煤灰微团的制备

[0033] 1)取山西潞安矿业(集团)有限责任公司的粉煤灰,按水灰比为 10 : 1 调成粉煤灰灰浆,用湿式磁选机粗选、精选、清水漂洗获得粉煤灰磁珠,其粒径在 30~120 微米,大部分为 60~80 微米;

[0034] 2)称取 β -环糊精 25g 置于 500ml 四口烧瓶中,加入 150ml 蒸馏水,加热搅拌制成溶液,逐步加入 5g 步骤 1)中获得的粉煤灰磁珠,再加入适量的乙醇,调节 pH 为 7,60℃下搅拌 1h 后,冷却至室温,经磁分离,清水漂洗 3 次后,50℃干燥得到高磁响应粉煤灰微团。

[0035] 实施例 4 交联淀粉包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 Au^{3+} 废水

[0036] 取 1g 实施例 1 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 500ml 200mg/L 的 Au^{3+} 溶液中,调节 pH 为 2,搅拌 10 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用原子吸收分光光度计检测排放水中 Au^{3+} 的浓度,计算去除率达到 99%;分离后吸附有 Au^{3+} 的磁性微团用硫脲脱附,脱附率达到 92.5%。

[0037] 实施例 5 交联淀粉包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 Cu^{2+} 废水

[0038] 取 1g 实施例 1 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 500ml 200mg/L 的 Cu^{2+} 溶液中,调节 pH 为 5,搅拌 10 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用原子吸收分光光度计检测排放水中 Cu^{2+} 的浓度,计算去除率达到 98.5%;分离后吸附有 Cu^{2+} 的磁性微团用乙二胺四醋酸(EDTA)脱附,脱附率达到 96.0%。

[0039] 实施例 6 交联淀粉包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 Au^{3+} 和 Cu^{2+} 废水

[0040] 取 1g 实施例 1 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 500ml 200mg/L 的 Au^{3+} 和 Cu^{2+} 溶液中,调节 pH 为 2,搅拌 10 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用原子吸收分光光度计检测排放水中 Au^{3+} 和 Cu^{2+} 的浓度,计算其去除率分别为 99.5% 和 11.5%。

[0041] 实施例 7 交联淀粉包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理氨氮废水

[0042] 取 1g 实施例 1 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 100ml 200mg/L 的 NH_4Cl 溶液中,调节 pH 为 3,搅拌 20 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用 $\text{COD}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 多元速测仪检测排放水中 NH_4^+ 的浓度,计算去除率达到 94.4%。

[0043] 实施例 8 羟乙基纤维素包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 Pd^{2+} 废水

[0044] 取 1g 实施例 2 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 500ml 200mg/L 的 Pd^{2+} 溶液中,调节 pH 为 5,搅拌 10 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用原子吸收分光光度计检测排放水中 Pd^{2+} 的浓度,计算其去除率为 98.5%。

[0045] 实施例 9 羟乙基纤维素包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 COD 废水

[0046] 取 1g 实施例 2 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 100ml 200mg/L 的 NH_4Cl 溶液中,调节 pH 为 7,搅拌 20 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用 COD/ NH_4^+ -N 多元速测仪检测排放水中 COD 的浓度,计算去除率达到 89.5%。

[0047] 实施例 10 环糊精包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理 Ag^+ 废水

[0048] 取 1g 实施例 3 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 500ml 200mg/L 的 Ag^+ 溶液中,调节 pH 为 2,搅拌 10 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用原子吸收分光光度计检测排放水中 Ag^+ 的浓度,计算去除率达到 99.0%。

[0049] 实施例 11 环糊精包裹制得的高磁响应粉煤灰微团处理氨氮废水

[0050] 取 1g 实施例 3 中制备的高磁响应粉煤灰微团加入至 100ml 200mg/L 的 NH_4Cl 溶液中,调节 pH 为 3,搅拌 20 分钟后,进入磁场强度为 1200Gs 的高梯度磁分离器中,分离后用紫外可见分光光度计检测排放水中 NH_4^+ 的浓度,计算去除率达到 93.5%。