



复合磁絮凝剂的制备及其对黄药废水的处理

彭映林¹, 余 旺², 郑雅杰², 李长虹³

(1. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 益阳 413000;

2 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

3. 中南大学 云浮研究院, 云浮 527300)

摘 要: 以磁种(Fe_3O_4)和聚合硫酸铁(PFS)为主原料,通过复配工艺制备新型复合磁絮凝剂(CMF),并将其应用于黄药废水的处理。结果表明:当 Fe_3O_4 球磨时间为 40 h、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和壳聚糖(CTS)在 PFS 中的添加量分别为 480、280 和 60 g/L 时, Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS、 Fe_3O_4 -PVP-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 的沉降时间分别可达 248、1035 和 507 h。当黄药废水初始 pH 为 9、 Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS 中复合絮凝剂投加量分别为 180 和 160 mg/L、 Fe_3O_4 添加量分别为 5%和 20% 时,与 PFS 相比, Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS 对 COD 总去除率分别提高 17.28%和 20.16%,对黄药总去除率分别提高 1.91%和 2.48%,且 Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 都获得了更快的絮体沉降速度和更密实的絮体结构。

关键词: 磁絮凝; 复合絮凝剂; 黄药废水; Fenton 试剂; 絮体

文章编号: 1004-0609(2018)-08-1676-12

中图分类号: X522

文献标志码: A

磁絮凝技术是向水中投加磁种和絮凝剂,使污染物、磁种和絮凝剂结合为一体,形成带有磁性的复合体,然后通过磁分离装置或自身的快速沉降,实现固液分离,从而将污染物去除^[1-2]。磁种通常采用磁铁矿粉(主要为 Fe_3O_4),常用的絮凝剂有硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、三氯化铁(FeCl_3)、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚丙烯酰胺(PAM)等^[3]。其中, PFS 具有水解速度快、絮凝体密度大、沉降迅速、适用范围广、处理效果好、原料来源广泛、价格低廉等优点,具有很强的竞争力^[4]。相比传统絮凝技术,磁絮凝技术具有沉降性能好、占地面积小、耐冲击负荷能力强、运行成本低等优点,目前已广泛应用在含油废水、含重金属废水、市政污水、含磷废水、焦化废水、造纸废水等水处理领域^[2]。

传统的磁絮凝工艺,一般将磁种和絮凝剂分别投加,这将增加水处理成本,并且磁絮凝效果难以保证^[5]。若把磁种和絮凝剂在一定条件下通过混合或者反应形成一种复合磁絮凝剂使用,则可提高水和废水的絮凝效果、拓宽其应用范围和降低处理成本。周正等^[6-7]通过在二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和丙

烯酰胺(AM)的共聚过程中引入经过油酸改性的 Fe_3O_4 颗粒,合成了一种新型阳离子复合磁絮凝剂;在 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和 AM 的共聚过程中引入经过油酸改性的 Fe_3O_4 颗粒,合成了一种新型阴离子复合磁絮凝剂,将两种复合磁絮凝剂应用于模拟废水处理,与 PAC、PAM 等相比,复合磁絮凝剂的综合性能最佳。刘占孟等^[8]采用纳米 Fe_3O_4 与 PFS 复合制备磁性聚合硫酸铁(MPFS),利用 MPFS 混凝- NaClO 氧化组合工艺处理垃圾渗滤液,结果表明 MPFS 对 COD 的去除效果优于 PFS。樊帆等^[9]以某造纸厂所产生 Fenton 铁泥作为原料,制备絮凝剂 PFS 及 MPFS,并将其用于造纸废水处理,研究表明 MPFS 对浊度和 COD 的去除率均高于商品 PFS,MPFS 混凝絮体在沉降速度与致密程度上远优于无磁性的 PFS 与商品 PFS。

选矿废水中常含有一定浓度黄药,若该类废水直接排放,会严重污染矿山周围的生态环境;在废水的回用过程中,残余的黄药如不除去,对金属矿石的选别指标有不利影响^[10]。在黄药废水的常用处理方法中,自然降解法处理时间长,不能彻底将其去除^[11];

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ6017); 湖南省教育厅项目(15C0245); 湖南省重点研发计划项目 (2017SK2254)

收稿日期: 2017-09-01; 修订日期: 2018-01-10

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 13974810738; E-mail: zyj@csu.edu.cn

吸附法吸附剂用量大, 处理成本高^[12]; 生物法处理周期较长, 水质水量的变化会明显影响处理效果; Fenton 氧化法操作简单、处理效果显著、无需复杂设备^[13], 但其对废水的 COD 去除效果一直不佳, 黄药不能被完全矿化, 易造成二次污染^[14-15]; 混凝沉降法工艺简单, 成本低, 去除 COD 效果较明显, 大量研究表明处理黄药废水, 聚合硫酸铁是一种理想的混凝剂^[10]。

本文作者以自制磁种和 PFS 为主原料, 通过与 PDMDAAC、PVP 或 CTS 等有机高分子絮凝剂复配制备新型复合磁絮凝剂(CMF), 并将其应用于黄药废水的处理, 可为磁絮凝技术在黄药废水处理中的应用提供科学依据。

1 实验

1.1 实验材料

磁种为自制球形四氧化三铁颗粒^[16], 平均粒径 (D_{50}) 2.48 μm , Fe_3O_4 质量分数 94.35%, 饱和磁化强度 $83.66 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$, 磁种的 XRD 谱和 SEM 像如图 1 所示。

无机絮凝剂 PFS 为红褐色液体, 其全铁质量分数为 11.20%, 密度为 $1.46 \text{ g}/\text{cm}^3$, 二价铁质量分数为

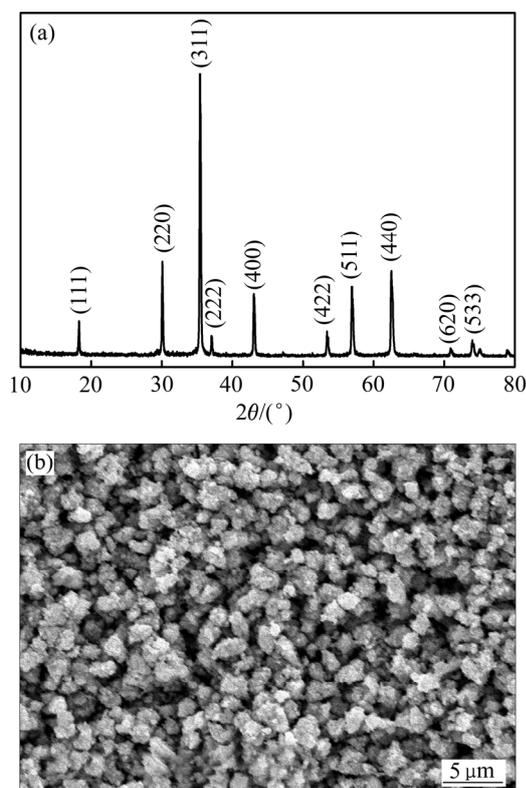


图 1 磁种的 XRD 图和 SEM 像

Fig. 1 XRD pattern(a) and SEM image(b) of magnetic seed

0.01%, 盐基度为 13.32%, pH 值(1%水溶液)为 2.5。

有机絮凝剂为 PDMDAAC(水溶液, 质量分数为 40%)、PVP(分析纯)、CTS(分析纯)。

1.2 CMF 的制备

1) 磁种预处理: 采用罐装式球磨机对磁种进行球磨预处理^[16], 水与磁种质量比为 40:1, 不锈钢球与磁种质量比为 3:1, 球磨转速为 130 r/min, 球磨时间设为 0~50 h, 球磨后所得磁种经 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥后备用。

2) 复合絮凝剂的制备: 取 200 mL PFS 放入圆底烧瓶中, 加入一定量有机絮凝剂, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌混合 2 h, 冷却后得到复合絮凝剂并测定其黏度。

3) CMF 的制备: 取 1 g 球磨后磁种加入 100 mL PFS 或上述所得复合絮凝剂中, 充分搅拌混合 10 min, 得到 CMF, 其中磁种+PFS 简称为 MPFS, 然后将 CMF 放在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥、研磨后得到固体产物。

1.3 CMF 在黄药废水处理中的应用

采用 Fenton 氧化-磁絮凝工艺处理黄药废水, 由于黄药会发生自然降解, 故采用丁基黄药配制模拟废水, 现配现用, 其中丁基黄药的浓度为 25 mg/L, 废水 pH 为 7.5。

1) Fenton 氧化。取 1 L 模拟黄药废水于 1 L 混凝烧杯中, 置于六联搅拌机上, 用氢氧化钠溶液和硫酸溶液调节废水初始 pH 为一定值, 加入一定量的硫酸亚铁和过氧化氢(质量分数为 30%), 先快搅(250 r/min) 2 min, 然后慢搅(50 r/min) 25 min, 静置 30 min 后, 取上清液测定黄药和 COD 浓度, 确定 Fenton 试剂降解丁基黄药的适宜工艺条件。

2) 常规絮凝。取 1 L 经 Fenton 氧化处理后黄药废水于 1 L 混凝烧杯中, 置于六联搅拌机上, 用氢氧化钠溶液调节废水初始 pH 为一定值, 加入一定量的 PFS 或复合絮凝剂, 先快搅(250 r/min) 2 min, 然后慢搅(50 r/min) 25 min, 停止搅拌, 观察絮凝体的沉降现象, 静置 30 min 后, 取上清液测定黄药和 COD 浓度, 确定适宜的废水初始 pH 和复合絮凝剂投加量。

磁絮凝实验如下: 在上述适宜的废水初始 pH 值和复合絮凝剂投加量条件下, 往复合絮凝剂中加入一定量的磁种, 改变磁种添加量(以磁种与复合絮凝剂的质量分数表示), 考察复合磁絮凝剂对黄药废水的处理效果, 实验步骤同常规絮凝步骤。

1.4 分析与检测

1.4.1 CMF 分散稳定性能的评价

对于磁种、PFS 和有机高分子絮凝剂复配制备

CMF, 首要条件是磁种均匀分散在絮凝剂中。采用静态沉降法来评价 CMF 的分散稳定性能。CMF 制备完成后, 立即将其倒入 10 mL 试管中, 开始计时, 观察 CMF 的沉降情况; 经过一段时间静置沉降后, 悬浮液开始出现分层, 上层为澄清液, 下层为 CMF 悬浮液, 下层的体积为沉降体积; 沉降体积越来越小, 当沉降体积稳定不变时, 停止计时, 记录沉降时间。

1.4.2 絮凝体沉降速度的测定

在磁絮凝试验中, 停止搅拌即开始计时, 定时观察絮凝体下沉情况并记录沉降高度, 绘制沉降高度与沉降时间的关系图。

1.4.3 絮凝体形貌的观察

为减少转移絮体时对絮体结构的影响, 先在扫描电镜的样品台上贴好导电胶, 然后将样品台水平置于混凝烧杯的底部, 磁絮凝实验中产生的絮体将直接沉降在样品台的导电胶上; 待絮体沉降完毕, 将烧杯中液体慢慢引出, 取出样品台于 60 °C 下烘干, 用扫描电镜观察样品台上絮体的形貌。

1.4.4 其他分析项目及方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-TTR III) 分析固体产物物相(发光源为 Cu K α 靶, 管压为 40 kV, 管流为 250 mA, λ 为 1.54056 nm, 扫描速率为 10 (°)/min, 2θ 为 10°~80°); 采用扫描电镜(SEM, FEI Quanta 200)分析固体产物的表面形貌; 采用激光粒度分析仪(LS-POP(6), 珠海欧美克仪器有限公司) 分析颗粒粒径; 采用乌氏毛细管黏度计(上海青浦前明玻璃工艺品厂)分析产物黏度, 根据《黏度测量方法》(GB/T10247-2008)在 20 °C 下测定。采用数显酸度计(PHS-3C, 杭州雷磁分析仪器厂)分析溶液 pH; 采用紫外可见分光光度计(WFZ UV-4802, 尤尼柯(上海)仪器有限公司) 分析黄药浓度; 采用《水质化学需氧量的测定—快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)和《水质化学需氧量的测定—重铬酸盐法》(GB 11914-89)分析 COD。

2 结果与讨论

2.1 CMF 的制备

2.1.1 磁种粒径对 MPFS 分散稳定性能的影响

图 2 所示为不同球磨时间下所得磁种的平均粒径 (D_{50}) 和 MPFS 的沉降时间。由图 2 可以看出, 随着球磨时间的增加, 磁种的 D_{50} 逐渐变小, MPFS 的沉降时间逐渐延长。球磨时间从 0 增加到 40 h 时, 磁种的 D_{50} 从 2.48 μm 减小至 1.04 μm , MPFS 的沉降时间从

1 h 延长至 3.5 h; 球磨时间增至 50 h 时, 磁种粒径的减小幅度趋缓, D_{50} 为 0.95 μm , 而 MPFS 的沉降时间保持不变。在球磨过程中, 磁种被反复球磨而破碎, 产生大量新的结合界面, 形成细化的多层状复合颗粒, 随后复合颗粒裂纹萌生、扩展并最终破碎, 磁种粒径变小、粒径分布均匀; 当球磨一定时间后, 磁种粒径减小到一定程度, 继续延长球磨时间, 细化后的颗粒表面能增大, 可能发生颗粒的团聚现象, 从而最终导致磁种粒径基本不变^[17-18]。而在 MPFS 悬浮体系中, 磁种粒子粒径越小, Zeta 电位的绝对值就越大, 体系分散稳定性就越好, 即分散粒子可以抵抗聚集; 同时, 磁种在 PFS 中的分散稳定性越好, 则磁种在该体系中的悬浮时间长, 其沉降速度越慢, 沉降时间越长^[19]。综合考虑球磨成本和絮凝剂的分散稳定性能, 适宜的球磨时间为 40 h。

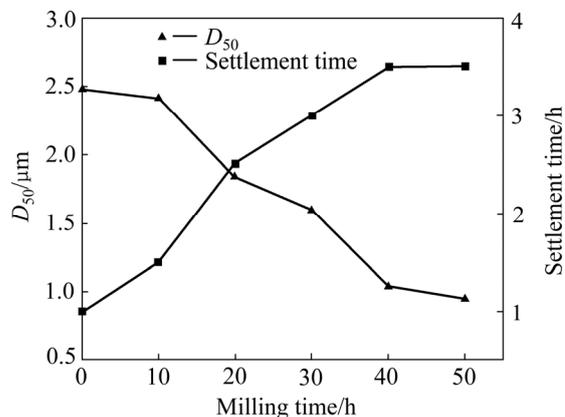


图 2 球磨时间对磁种平均粒径(D_{50})和 MPFS 沉降时间的影响

Fig. 2 Effects of milling time on average particle size (D_{50}) of magnetic seed and settlement time of MPFS

2.1.2 有机絮凝剂对 CMF 分散稳定性能的影响

由上可知, 直接在 PFS 中投加磁种所得 MPFS 的分散稳定性差, 其沉降时间仅为 3.5 h。因此, 考虑将 PFS 与有机絮凝剂复合, 再在复合絮凝剂中投加磁种制备 CMF, 以期提高 CMF 的分散稳定性能。当磁种球磨时间为 40 h 时, 在 PFS 中分别加入不同浓度的 PDMDAAC、PVP 和 CTS, 考察它们的添加对复合絮凝剂黏度和 CMF 沉降时间的影响, 结果见表 1、2 和 3。

由表 1、2 和 3 可知, 随着各有机絮凝剂浓度的增大, 复合絮凝剂的黏度都逐渐增大, CMF 的沉降时间都逐渐延长。当 PDMDAAC 浓度为 480 g/L 时, 复合絮凝剂 PDMDAAC-PFS 的黏度增大至 1997.74 mm^2/s , 复合磁絮凝剂 Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS 的沉降时间延长至 248 h; 浓度继续增大时, 黏度和沉降时间趋于稳定, 这是由于 PDMDAAC 本身黏度的限制。当 PVP 和 CTS

表 1 不同 PDMDAAC 浓度下 PDMDAAC-PFS 的黏度和 Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS 的沉降时间

Table 1 Viscosities of PDMDAAC-PFS and settlement times of Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS under different concentrations of PDMDAAC

PDMDAAC concentration/ (g·L ⁻¹)	Viscosity of PDMDAAC-PFS/ (mm ² ·s ⁻¹)	Settlement time of Fe ₃ O ₄ -PDMDAAC-PFS/ h
0	10.09	3.5
160	243.14	34
240	402.38	41
320	685.30	68
400	1492.18	119
480	1997.74	248
560	2000.12	253
640	2001.52	260

表 2 不同 PVP 浓度下 PVP-PFS 的黏度和 Fe₃O₄-PVP-PFS 的沉降时间

Table 2 Viscosities of PVP-PFS and settlement times of Fe₃O₄-PVP-PFS under different concentrations of PVP

PVP concentration/ (g·L ⁻¹)	Viscosity of PVP-PFS/(mm ² ·s ⁻¹)	Settlement time of Fe ₃ O ₄ -PVP-PFS/h
0	10.09	3.5
40	26.49	11.5
80	70.67	25
120	189.46	63
160	1623.02	133
200	3798.82	227
240	7545.21	371
280	13797.14	1035
320	Gelation	-

表 3 不同 CTS 浓度下 CTS-PFS 的黏度和 Fe₃O₄-CTS-PFS 的沉降时间

Table 3 Viscosities of CTS-PFS and settlement times of Fe₃O₄-CTS-PFS under different concentrations of CTS

CTS concentration/ (g·L ⁻¹)	Viscosity of CTS-PFS/(mm ² ·s ⁻¹)	Settlement time of Fe ₃ O ₄ -CTS-PFS/h
0	10.09	3.5
10	37.26	7
20	305.51	34
30	783.04	102
40	2303.60	152
50	6882.68	310
60	11820.91	507
70	Gelation	-

浓度分别为 280 和 60 g/L 时, PVP-PFS 和 CTS-PFS 的黏度分别增大至 13797.14 和 11820.91 mm²/s, Fe₃O₄-PVP-PFS 和 Fe₃O₄-CTS-PFS 的沉降时间分别延长至 1035 和 507 h; 浓度继续增大时, 两者的复合絮凝剂均出现凝胶化现象, 失去流动性。

综上所述, 有机絮凝剂的添加可以提高 CMF 的分散稳定性能。这是由于分散介质的黏度对磁种粒子有支撑作用, 能克服粒子的重力场作用, 提高分散介质的黏度可以有效提高磁种的分散稳定性; 另外, 3 种有机絮凝剂的分子质量相对于 PFS 均有较大提高, 且分子具有较长链长, 能在颗粒表面形成足够空间位阻, 提高颗粒分散度, 有效抑制颗粒沉降^[20-21]。

2.1.3 CMF 的结构表征

将 PFS 和 CMF 液体样品干燥、粉碎后得到固体样品, 对固体样品进行 XRD 分析, 结果分别如图 3 和 4 所示。由图 3 可知, 固体聚合硫酸铁(SPFS)和固

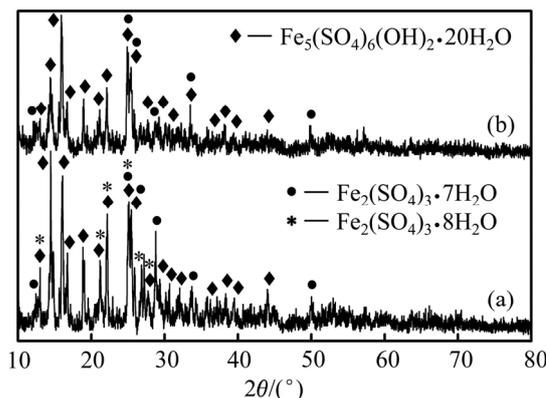


图 3 SPFS 和固体 MPFS 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of SPFS (a) and solid MPFS (b)

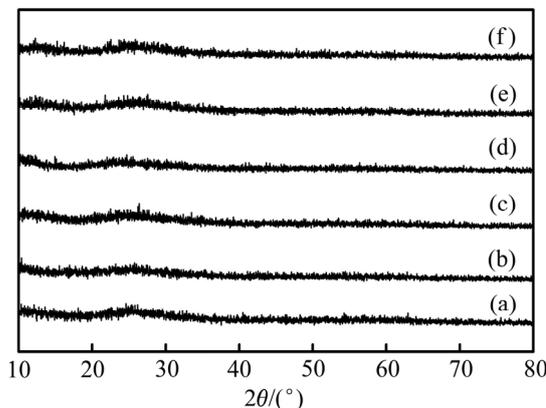


图 4 有机絮凝剂添加下固体 CMF 的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of solid composite magnetic flocculants obtained with addition of organic flocculant: (a) Fe₃O₄-PDMDAAC(240 g/L)-PFS; (b) Fe₃O₄-PDMDAAC(480 g/L)-PFS; (c) Fe₃O₄-PVP(120 g/L)-PFS; (d) Fe₃O₄-PVP(280 g/L)-PFS; (e) Fe₃O₄-CTS(40 g/L)-PFS; (f) Fe₃O₄-CTS(60 g/L)-PFS

体 MPFS 都呈现明显的晶态结构, 它们的主要物相为 $\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; SPFS 样品中还存在物相 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。固体 MPFS 中无 Fe_3O_4 衍射峰, 加入有机絮凝剂的固体 CMF 中没有观察到晶态峰(见图 4), 这有两方面原因, 一是 Fe_3O_4 含量较

低, 低于检测限; 二是 Fe_3O_4 被絮凝剂包裹, Fe_3O_4 、PFS 与有机絮凝剂很好的融合在一起。

SPFS 和固体 CMF 的 SEM 像分别如图 5 和 6 所示。

由图 5 可知, PFS 和磁种复合后, 形貌发生了变

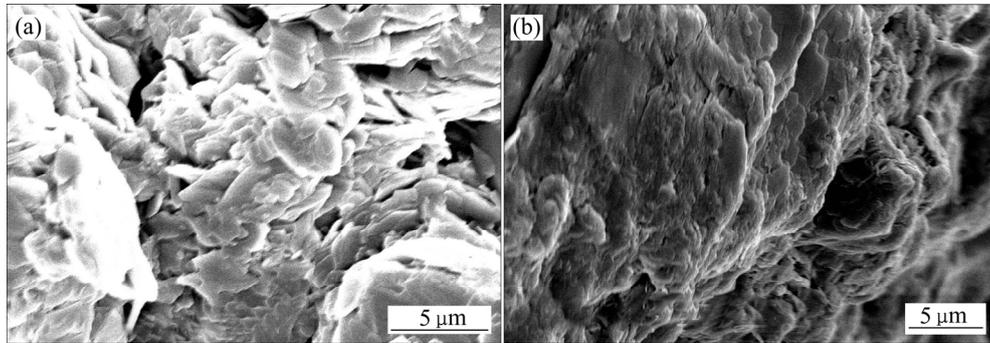


图 5 SPFS 和固体 MPFS 的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of SPFS(a) and solid MPFS(b)

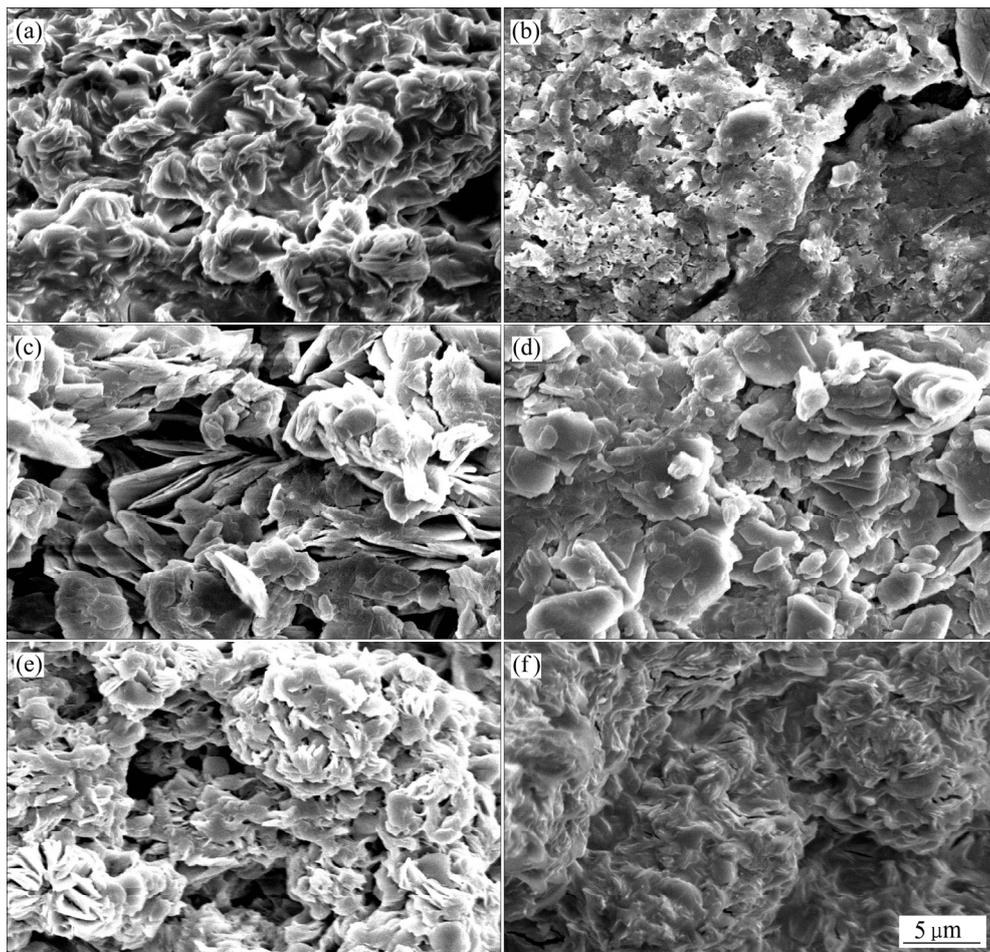


图 6 有机絮凝剂添加下固体 CMF 的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of solid composite magnetic flocculants obtained with addition of organic flocculant: (a) Fe_3O_4 -PDMDAAC(240 g/L)-PFS; (b) Fe_3O_4 -PDMDAAC(480 g/L)-PFS; (c) Fe_3O_4 -PVP(120 g/L)-PFS; (d) Fe_3O_4 -PVP(280 g/L)-PFS; (e) Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS; (f) Fe_3O_4 -CTS(60 g/L)-PFS

化。SPFS 为多种尺寸的块状聚集体, 与 Fe_3O_4 复合后, 形貌变得更加密实。此结果说明了 Fe_3O_4 与 PFS 之间相互渗透、相互结合, 这种紧密的包埋结构使 MPFS 的吸附架桥能力更强, 其混凝性能得到强化^[22]。

由图 6 可知, 磁种、PFS 和有机絮凝剂复合后, 形貌发生了很大改变; 相比 SPFS 的块状, 固体 Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS 变成棉絮团并分瓣(见图 6(a)), 固体 Fe_3O_4 -PVP-PFS 变成竹叶状(见图 6(c)), 固体 Fe_3O_4 -CTS-PFS 变成松球状(见图 6(e))。总的变化趋势是磁种、PFS 与有机絮凝剂复合后, 形貌都向较疏松的絮团状转变, 聚集体体积增大, 比表面积增加。PFS 和各有机絮凝剂有较好的相容性, CMF 是互相融合的复合体系。此结果和图 4 的 XRD 分析结果一致。

2.2 CMF 在黄药废水处理中的应用

2.2.1 Fenton 氧化法处理黄药废水

根据前述实验步骤, 采用 Fenton 试剂处理黄药废水。当 Fe^{2+} 浓度为 10 mg/L 、 H_2O_2 浓度为 2 mL/L 时, 废水初始 pH 值对黄药去除率的影响如图 7(a)所示。由图 7(a)可知, 黄药去除率随废水初始 pH 值的增加先升高后降低, 当废水初始 pH 值为 7 时, 黄药去除率最高为 94.36%。Fenton 试剂能够降解黄药, 主要原因在于 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下分解产生氧化性很强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。废水 pH 值低时, 黄药的去除是 H^+ 和 Fenton 试剂共同作用的结果, 因为部分黄药在酸性介质中会发生自然降解, 但 pH 过低, 将导致 H_2O_2 被分解从而降低黄药去除率; 选矿废水一般为碱性, 导致加酸量增多, 成本增加, 且低 pH 条件对设备的耐腐蚀性要求较高^[10]。废水 pH 值升高不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 且 Fe^{2+} 会生成氢氧化物沉淀而失去催化能力。因模拟黄药废水的 pH 值为 7.5, 接近 7, 所以黄药废水的初始 pH 值无需调节。

当废水初始 pH 值为 7.5、 H_2O_2 浓度为 2 mL/L 时, Fe^{2+} 浓度对黄药去除率的影响如图 7(b)所示。结果表明, 黄药去除率随 Fe^{2+} 浓度的增加先升高后降低。这是因为 Fe^{2+} 对 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 起催化作用; 当 Fe^{2+} 浓度较低时, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的量不足, 黄药降解效果差; 随着 Fe^{2+} 浓度的增大, Fe^{2+} 对 H_2O_2 的催化作用逐渐增大, 加快 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 从而提高黄药的降解效果; 当 Fe^{2+} 浓度过高时, Fe^{2+} 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 而减少与黄药进行反应的 $\cdot\text{OH}$ 量, 从而降低黄药降解效果^[23]。因此, 适宜的 Fe^{2+} 浓度为 10 mg/L 时, 此时, 黄药去除率最高为 94.14%。

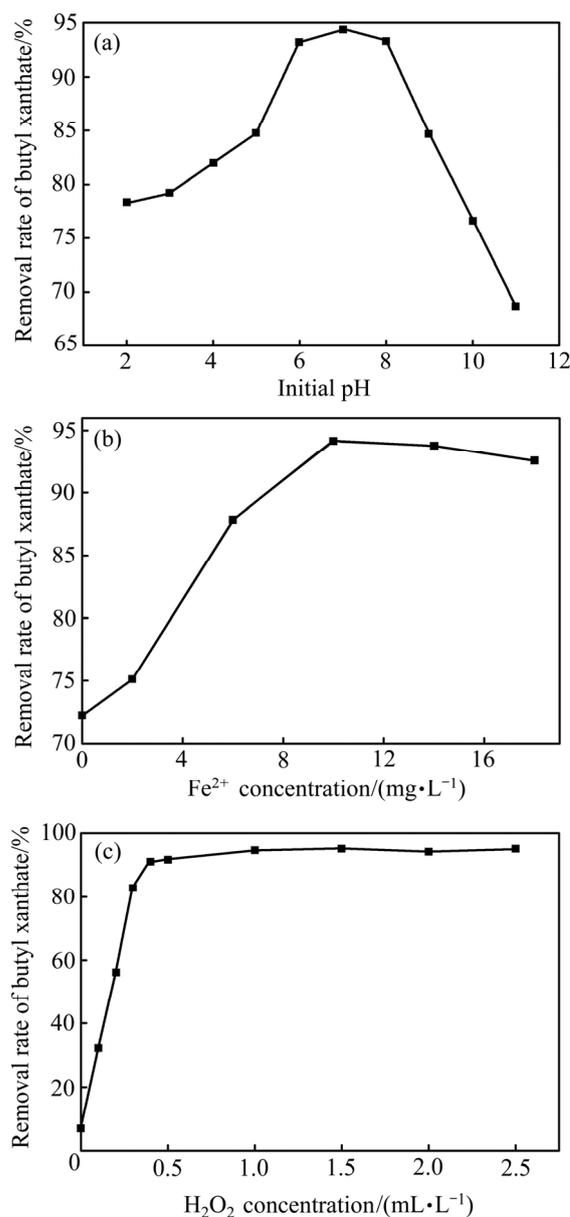


图 7 初始 pH 值(a)、 Fe^{2+} 浓度(b)和 H_2O_2 浓度(c)对废水中黄药去除率的影响

Fig. 7 Effects of initial pH(a), Fe^{2+} concentration(b) and H_2O_2 concentration(c) on removal rate of butyl xanthate in wastewater

当废水初始 pH 值为 7.5、 Fe^{2+} 浓度为 10 mg/L 时, H_2O_2 浓度对黄药去除率的影响如图 7(c)所示。由图 7(c)可知, 黄药去除率随 H_2O_2 浓度的增加先升高后趋于稳定; 当 H_2O_2 浓度为 0.4 mL/L 时, 黄药去除率为 91.03%; 继续增大 H_2O_2 浓度, 黄药去除率趋于稳定。这是由于过量的 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 使 H_2O_2 无效分解, 黄药的降解效果降低; 并且过量的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[24]。

综上所述, Fenton 氧化法处理黄药废水的适宜工艺条件为如下: 废水初始 pH 值为 7.5, Fe^{2+} 浓度为 10 mg/L, H_2O_2 浓度为 0.4 mL/L, 在此条件下, 废水终点 pH 降低为 3.35, 废水中黄药去除率为 91.03%, 经检测其 COD 去除率仅为 60.66%。因此, 在后续磁絮凝工艺中, 以 COD 总去除率(即废水经 Fenton 氧化和磁絮凝处理后 COD 的总去除率)为评价指标, 依次考察 PFS、 Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS、 Fe_3O_4 -PVP-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 对黄药废水处理效果的影响。

2.2.2 磁絮凝法处理黄药废水

首先, 在 PFS 投加量为 20 mg/L 的条件下, 考察废水初始 pH 值对 COD 总去除率的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, COD 总去除率随废水初始 pH 值的增加先增大后减小, 当废水初始 pH 值为 9 时, COD 总去除率最大为 61.44%。因此, 后续试验的废水初始 pH 值选为 9。

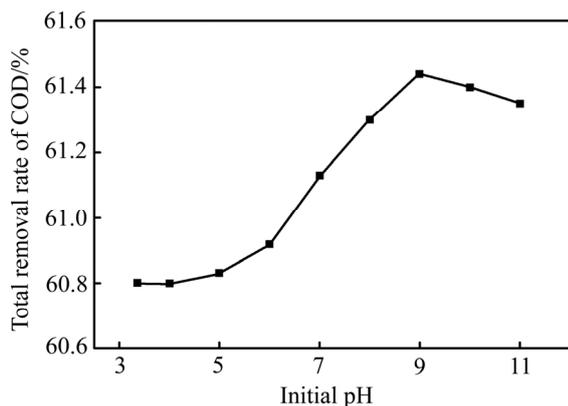


图 8 初始 pH 对废水中 COD 总去除率的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on total removal rate of COD in wastewater

图 9 所示为不同 PFS 和复合絮凝剂投加量下废水中 COD 总去除率变化图。从图 9 可以看出, 随着 PFS 和复合絮凝剂投加量的增大, COD 总去除率均先增大后减小。PFS、PDMDAAC(240 g/L)-PFS、PDMDAAC(480 g/L)-PFS、PVP(120 g/L)-PFS、PVP(280 g/L)-PFS、CTS(40 g/L)-PFS 和 CTS(60 g/L)-PFS 分别在投加量为 200、180、120、160、140、160 和 120 mg/L 时取得最大的 COD 总去除率, COD 总去除率分别为 64.94%、72.08%、66.92%、68.44%、63.67%、71.92% 和 69.80%。PFS 和复合絮凝剂均可进一步去除 Fenton 试剂氧化处理后黄药废水中的 COD, 且除 PVP(280 g/L)-PFS 外, 其余复合絮凝剂对 COD 的去除效果均优于单独投加 PFS 的。然而, 复合絮凝剂中有机絮凝剂含量越高, 其 COD 总去除率越低。无机-有机复合絮凝剂是利用

无机和有机絮凝剂之间的协同效应, 使絮凝剂同时具备较强的电中和能力和吸附架桥能力, 增强絮凝效果。但是, 当复合絮凝剂中有机絮凝剂含量过高时, 有机部分带入的过量电荷可以使胶体颗粒重新稳定, 出现反混现象。另外, 复合絮凝剂中无机部分的电中和作用与有机部分的吸附作用还未完全达到平衡时, 污染物即被有机部分强大的架桥卷扫作用沉淀, 部分残留在溶液中, 不能取得好的去污效果。

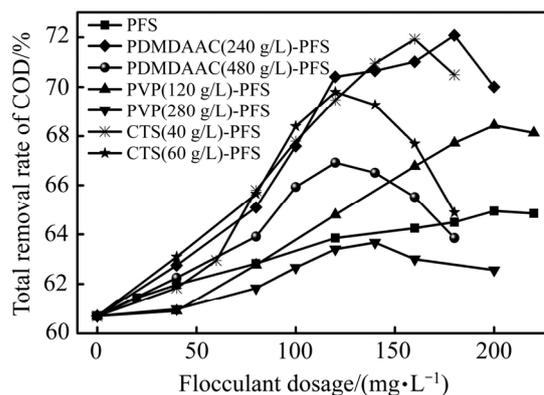


图 9 絮凝剂投加量对废水中 COD 总去除率的影响

Fig. 9 Effect of flocculant dosage on total removal rate of COD in wastewater

在上述适宜的复合絮凝剂投加量条件下, 往复合絮凝剂中加入一定量的磁种, 改变磁种添加量, 考察复合磁絮凝剂 Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS、 Fe_3O_4 -PVP-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 对废水中 COD 总去除率的影响, 结果如图 10 所示。由图 10 可知, 随着磁种添加量的增大, 废水中 COD 总去除率均先增大后减小; CMF 中有机絮凝剂含量越高, 其 COD 总去除率越低。 Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS、 Fe_3O_4 -PVP-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 分别在磁种添加量为 5%、10% 和 20% 时取得最大的 COD 总去除率; Fe_3O_4 -PDMDAAC(240 g/L)-PFS、 Fe_3O_4 -PDMDAAC(480 g/L)-PFS、 Fe_3O_4 -PVP(120 g/L)-PFS、 Fe_3O_4 -PVP(280 g/L)-PFS、 Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS(60 g/L)-PFS 的最大 COD 总去除率分别为 82.22%、80.55%、70.81%、64.02%、85.10% 和 83.69%。相比复合絮凝剂, CMF 对黄药废水的 COD 去除效果更佳。与 PFS 相比, Fe_3O_4 -PDMDAAC-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 的 COD 总去除率均显著增加, 两者的最大升幅分别可达 17.28% 和 20.16%; 而 Fe_3O_4 -PVP(280 g/L)-PFS 的 COD 总去除率降低 0.92%。

在废水处理过程中, CMF 的作用机理为磁性微粒与絮凝剂的协同作用机理^[25-29]: 磁性微粒粒径小、比表面积大、表面能高、磁力作用强, 首先磁性微粒可

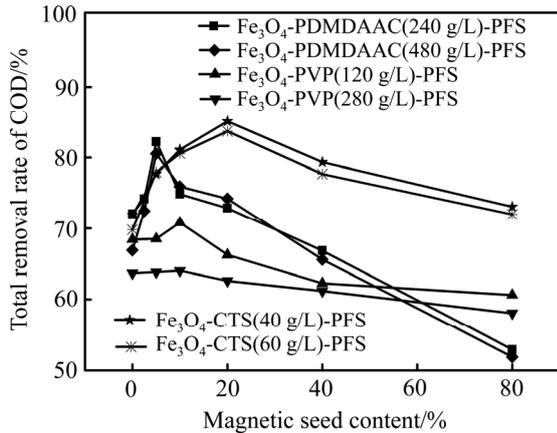


图 10 CMF 中磁种添加量对废水中 COD 总去除率的影响
Fig. 10 Effect of magnetic seed content in CMF on total removal rate of COD in wastewater

以通过自身直接吸附、磁絮凝等作用, 形成以磁性微粒为核心的核壳结构的较大颗粒; 然后 PFS 发挥压缩双电层的作用, 胶粒之间由于范德华力或静电力而进一步凝聚; 最后通过 PDMDAAC 和 CTS 高分子链的架桥、网捕等作用, 形成大而密实的磁嵌合絮体, 沉降速率大大提升; 这种磁性絮体可在外加磁场或重力作用下快速实现固、液分离, 达到最佳的絮凝效果。但是当磁种量过多时会导致磁种颗粒之间相互碰撞凝聚的几率增加, 从而降低磁种的絮凝率; 同时, 过剩的磁种中粒径较小者无法形成磁絮体下沉仍悬浮于水中, 使废水的 COD 去除率下降^[30-31]。

PFS 和 CMF 对废水中黄药的最大总去除率如表 4 所示。由表 4 可知, 与 PFS 相比, Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS 和 Fe₃O₄-CTS-PFS 对黄药总去除率均增大, 两者的最大升幅分别为 1.91%和 2.48%, 而 Fe₃O₄-PVP-PFS 对

表 4 PFS 和 CMF 对废水中黄药的最大总去除率

Table 4 Maximum total removal rates of butyl xanthate in waste water for PFS and CMF

Flocculant	Removal rate/%
PFS	94.84
Fe ₃ O ₄ -PDMDAAC(240 g/L)-PFS	96.75
Fe ₃ O ₄ -PDMDAAC(480 g/L)-PFS	95.13
Fe ₃ O ₄ -PVP(120 g/L)-PFS	94.31
Fe ₃ O ₄ -PVP(280 g/L)-PFS	93.82
Fe ₃ O ₄ -CTS(40 g/L)-PFS	97.32
Fe ₃ O ₄ -CTS(60 g/L)-PFS	96.25

黄药总去除率分别降低了 0.53%和 1.02%。此结果与图 9 和 10 的 COD 总去除率结果一致。

2.2.3 PFS 和 CMF 的絮凝体的比较

图 11 所示分别为 PFS、Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS、Fe₃O₄-PVP-PFS 和 Fe₃O₄-CTS-PFS 处理黄药废水时适宜工艺条件下产生的絮体的沉降速度。从图 11 可以看出, 加入磁种后, 3 种复合磁絮凝剂的沉降速度相对于 PFS 均明显加快, 说明磁种的添加对絮体的沉降有促进作用; 不同絮凝剂的絮体沉降速度顺序为: Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS > Fe₃O₄-PVP-PFS, Fe₃O₄-CTS-PFS > PFS。此结果与图 9 和 10 的分析结果一致。

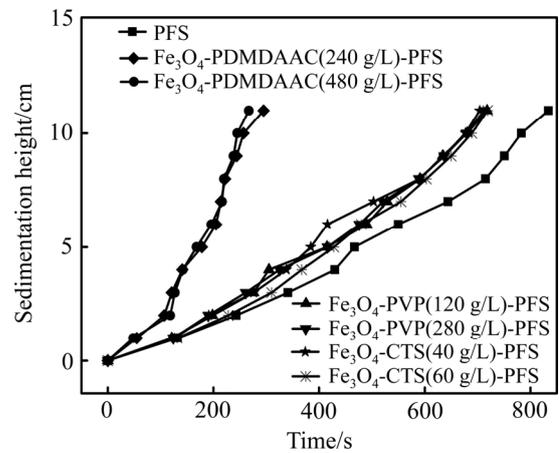


图 11 不同絮凝剂产生的絮体沉降速度
Fig. 11 Settling velocities of flocs produced by different flocculants

PFS 和 CMF 在适宜工艺条件下产生的絮体的扫描电镜照片如图 12 所示。由图 12(a)可知, 单独加入 PFS 时, 黄药废水中产生的絮团中明显的枝状链将絮体连结起来, 但絮团内部颗粒结合仍不紧密; 从图 12(b)、(c)、(f)和(g)可以看出, 加入 Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS 和 Fe₃O₄-CTS-PFS 均产生絮团, 但絮团内部结构变得更紧密。这是由于 CMF 中的 PDMDAAC 和 CTS 拥有较长分子链, 可以强化磁性微粒与胶体颗粒间的吸附和架桥作用, 促使絮体向网状生长, 在高分子链的连结、包覆和多种键合作用下, 絮体内部结构得到重构和调整, 使絮体变得更密实^[32-33]。然而, Fe₃O₄-PVP-PFS 的絮体(见图 12(d)和(e))是比较分散的, 没有明显的絮体结构, 这与实验中观察到的现象一致, 可能也是导致其 COD 和黄药去除效果不佳的原因。

综上所述, 与 PFS 相比, Fe₃O₄-PDMDAAC-PFS 和 Fe₃O₄-CTS-PFS 都获得了更密实的絮体结构, 这和两者更高的 COD 和黄药总去除率的结果是一致的。

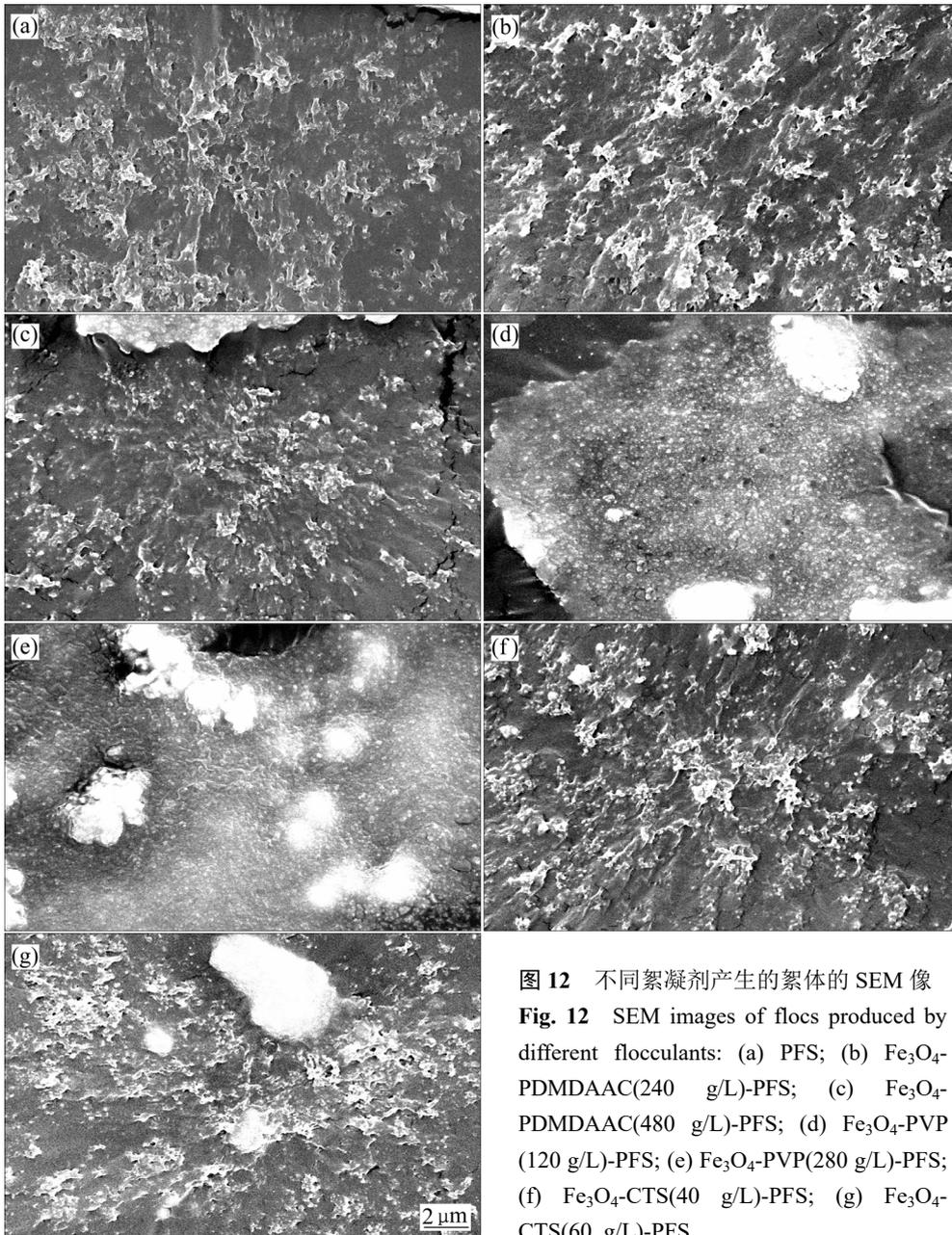


图 12 不同絮凝剂产生的絮体的 SEM 像

Fig. 12 SEM images of flocs produced by different flocculants: (a) PFS; (b) Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS; (c) Fe_3O_4 -PDMAAC(480 g/L)-PFS; (d) Fe_3O_4 -PVP(120 g/L)-PFS; (e) Fe_3O_4 -PVP(280 g/L)-PFS; (f) Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS; (g) Fe_3O_4 -CTS(60 g/L)-PFS

3 结论

1) 以磁种和 PFS 为主原料,通过复配工艺制备新型 CMF。磁种球磨时间为 40 h,有机絮凝剂在 PFS 中的添加浓度越大,所得 CMF 产品的沉降时间越长;PDMAAC、PVP 和 CTS 在 PFS 中的添加浓度分别为 480、280 和 60 g/L 时,产品 Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS、 Fe_3O_4 -PVP-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 分别获得其最大沉降时间为 248、1035 和 507 h。

2) 采用 Fenton 氧化-磁絮凝工艺处理黄药废水。

Fenton 氧化阶段适宜条件为废水初始 pH 值为 7.5, Fe^{2+} 浓度为 10 mg/L, H_2O_2 浓度为 0.4 mL/L; 磁絮凝阶段适宜条件为 Fenton 试剂处理后,黄药废水初始 pH 值为 9, Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS、 Fe_3O_4 -PVP(120 g/L)-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS 中复合絮凝剂投加量和磁种添加量分别为 180、160、160 mg/L 和 5%、10%、20%。在适宜工艺条件下,黄药总去除率分别为 96.75%、94.31%和 97.32%, COD 总去除率分别为 82.22%、70.81%和 85.10%。

3) CMF 在废水处理中的作用机理可归结为磁性微粒与絮凝剂的协同作用机理。相比 PFS, Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS 和 Fe_3O_4 -CTS-PFS 都获得了更

快的絮体沉降速度和更密实的絮体结构, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP-PFS}$ 没有明显的絮体结构。

REFERENCES

- [1] AMBASHTA R D, SILLANPÄÄ M. Water purification using magnetic assistance: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/3): 38–49.
- [2] 庞治邦, 姚吉伦, 刘波, 周振. 磁絮凝技术在水处理中的应用与前景[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2015, 29(10): 99–102.
PANG Zhi-bang, YAO Ji-lun, LIU Bo, ZHOU Zhen. Application and prospects of magnetic Flocculation in water treatment[J]. *Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science)*, 2015, 29(10): 99–102.
- [3] 郑利兵, 佟娟, 魏源送, 王军, 岳增刚, 王钢. 磁分离技术在水处理中的研究与应用进展[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(9): 3103–3117.
ZHENG Li-bing, TONG Juan, WEI Yuan-song, WANG Jun, YUE Zeng-gang, WANG Gang. The progress of magnetic separation technology in water treatment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(9): 3103–3117.
- [4] 张良俊, 陈纪忠, 祝巨, 张少锋, 吴国华. 固体聚合硫酸铁的制取及工艺优化研究[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(4): 494–500.
ZHANG Liang-quan, CHEN Ji-zhong, ZHU Ju, ZHANG Shao-feng, WU Guo-hua. Study on manufacture and technology optimization of solid polymerized ferric sulfate[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2004, 18(4): 494–500.
- [5] 苏毅严, 段淑娥. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PAC}$ 磁絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(10): 1775–1777, 1783.
SU Yi-yan, DUAN Shu-e. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PAC}$ magnetic flocculants and study of flocculation performance[J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(10): 1775–1777, 1783.
- [6] 周正, 单爱琴, 赵宇侠. 一种新型阳离子复合磁絮凝剂的合成及其应用[J]. *工业安全与环保*, 2017, 43(1): 17–20.
ZHOU Zheng, SHAN Ai-qin, ZHAO Yu-xia. Synthesis of a novel cationic magnetic flocculant and its application[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2017, 43(1): 17–20.
- [7] 周正, 单爱琴, 赵宇侠. 一种新型阴离子复合磁絮凝剂的合成及其应用[J]. *工业水处理*, 2016, 36(11): 21–24.
ZHOU Zheng, SHAN Ai-qin, ZHAO Yu-xia. Synthesis of a new type of anionic composite magnetic flocculant and its application[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(11): 21–24.
- [8] 刘占孟, 刘荣荣, 聂发辉. 磁性聚合硫酸铁混凝- NaClO 氧化处理垃圾渗滤液[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(3): 6–19, 24.
LIU Zhan-meng, LIU Rong-rong, NIE Fa-hui. MPFS coagulation- NaClO oxidation for treatment of landfill leachate[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(3): 6–19, 24.
- [9] 樊帆, 朱红祥, 王利军, 熊建华, 王双飞. 回收Fenton铁泥制备高效磁性聚合硫酸铁的研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(11): 48–52, 58.
FAN Fan, ZHU Hong-xiang, WANG Li-jun, XIONG Jian-hua, WANG Shuang-fei. Preparation of efficient magnetic polymeric ferric sulfate with recycled fenton iron sludge[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(11): 48–52, 58.
- [10] 罗丹, 徐名特. 黄药废水处理的研究现状及展望[J]. *新疆环境保护*, 2014, 36(3): 47–50.
LUO Dan, XU Ming-te. Research status and prospects of xanthate wastewater treatment[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 2014, 36(3): 47–50.
- [11] 赵永红, 成先雄, 谢明辉, 罗仙平. 选矿废水中黄药自然降解特性的研究[J]. *矿业安全与环保*, 2006, 33(6): 33–34.
ZHAO Yong-hong, CHENG Xian-xiong, XIE Ming-hui, LUO Xian-ping. Study on the natural degradation of xanthate from effluent of flotation operation[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2006, 33(6): 33–34.
- [12] 程伟, 张覃, 马文强. 活性炭对浮选废水中黄药的吸附特性研究[J]. *矿物学报*, 2010, 30(2): 262–267.
CHEN Wei, ZHANG Qin, MA Wen-qiang. A research on removal of xanthate from floatation wastewater with activated carbon[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30(2): 262–267.
- [13] CHEN Shao-hua, DU Dong-yun. Degradation of n-butyl xanthate using fly ash as heterogeneous fenton-like catalyst[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(4): 1448–1452.
- [14] FU Ping-feng, FENG Jie, YANG Tian-wen, YANG Hui-fen. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O_3 and UV/O_3 processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 81: 128–134.
- [15] FU Ping-feng, FENG Jie, YANG Hui-fen, YANG Tian-wen. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O_3) in comparison with ozone and VUV photolysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 102: 64–70.
- [16] YU Wang, PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie. Recovery of iron from waste ferrous sulphate by co-precipitation and magnetic separation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(1): 211–219.
- [17] 卢百平, 韦雯, 刘灿成, 徐辉. 高能球磨法制备超细 Al_2O_3 粉末[J]. *粉末冶金技术*, 2012, 30(2): 130–134, 139.
LU Bai-pin, WEI Wen, LIU Can-cheng, XU Hui. Superfine Al_2O_3 powder prepared by high-energy milling[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2012, 30(2): 130–134, 139.
- [18] 刘学文, 郑经堂, 李长海, 吴明铂, 李跃金, 贾冬梅. 氧化铝粉体湿法球磨参数优化[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5): 777–781.

- LIU Xue-wen, ZHENG Jing-tang, LI Chang-hai, WU Ming-bo, LI Yue-jin, JIA Dong-mei. Optimization on wet ball milling conditions for alumina powder[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(5): 777-781.
- [19] 李启厚, 黄异龄, 王红军, 刘志宏, 杨天足. 粒径 $\leq 2\ \mu\text{m}$ 的超细粉体颗粒分散方式探讨[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12(5): 284-289.
- LI Qi-hou, HUANG Yi-lin, WANG Hong-jun, LIU Zhi-hong, YANG Tian-zhu. Inquiring into dispersion mode of ultra-fine particles with grain size small than $2\ \mu\text{m}$ [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2007, 12(5): 284-289.
- [20] 罗淑湘, 宋振, 李俊领. 纳米 ATO 粉体的高度均匀与稳定分散研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1603-1606, 1611.
- LUO Shu-xiang, SONG Zhen, LI Jun-ling. Research on the dispersion uniformity and stability of nano-ATO[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(11): 1603-1606, 1611.
- [21] 王文昌, 陆春, 顾浩. 黏度与表面张力对硅片切割液稳定性影响的研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(2): 387-391.
- WANG Wen-chang, LU Chun, GU Hao. Study on effect of viscosity and surface tension on stability of cutting fluid for wire saw[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2015, 36(2): 387-391.
- [22] 焦世珺. 无机高分子复合混凝剂 PPFS 的制备、表征及其应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- JIAO Shi-jun. Preparation, characterization and application of new inorganic polymer composite flocculant PPFS[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [23] 潘玉兰. Fenton 试剂氧化降解水和土壤中多环芳烃[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- PAN Yu-lan. The oxidative degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil by fenton's reagent[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [24] 陈传好, 谢波, 任源, 吴超飞, 韦朝海. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- CHEN Chuan-hao, XIE Bo, REN Yuan, WU Chao-fei, WEI Chao-hai. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by fenton reagent[J]. Environmental Science, 2000, 21(3): 93-96.
- [25] BAREKATI-GOUDARZI M, MEHRNIA M R, ROUDSARI F P, BOLDOR D. Rapid separation of microalga chlorella vulgaris using magnetic chitosan: Process optimization using response surface methodology[J]. Particulate Science and Technology, 2016, 34(2): 165-172.
- [26] HAN Hai-sheng, SUN Wei, HU Yue-hua, TANG Hong-hu, TONG Yue. Magnetic separation of iron precipitate from nickel sulfate solution by magnetic seeding[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 182-187.
- [27] SU Tao, CHEN Tie-jun, ZHANG Yi-min, HU Pei-wei. Selective flocculation enhanced magnetic separation of ultrafine disseminated magnetite ores[J]. Minerals, 2016, 6(3): 86-98.
- [28] WANG Ting, YANG Wen-long, HONG Yu, HOU Yang-long. Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297: 304-314.
- [29] ZHANG Shao-peng, DONG Ya-yi, YANG Zhen, YANG Wei-ben, WU Jia-qing. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 325-334.
- [30] 王利平, 何又庆, 范洪波, 胡原君, 魏永. 磁絮凝分离法处理含油废水的试验[J]. 环境工程学报, 2007, 25(3): 12-15.
- WANG Li-ping, HE You-qing, FAN Hong-bo, HU Yuan-jun, WEI Yong. Treatment of oil wastewater by magnetic flocculation technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 25(3): 12-15.
- [31] 管大祥, 袁丽梅, 徐金有, 何东. 磁絮凝法强化煤制油废水处理试验研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(9): 141-144.
- GUAN Da-xiang, YUAN Li-mei, XU Jin-you, HE Dong. Treatment of coal-to-oil production wastewater enhanced by magnetic flocculation technology[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(9): 141-144.
- [32] 田秉晖, 栾兆坤, 潘纲. 阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵的絮凝机理初探[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1874-1880.
- TIAN Bing-hui, LUAN Zhao-kun, PAN Gang. Flocculation mechanism of the cationic polyelectrolyte-polydiallyldimethylammonium chloride(PDADMAC)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11): 1874-1880.
- [33] 焦淑芳, 李瑾, 马启敏. 羧甲基壳聚糖两性混凝剂对高岭土的混凝特性[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 22-25.
- JIAO Shu-fang, LI Jin, MA Qi-min. Flocculation properties of kaolinite suspension by amphoteric carboxymethyl chitosan[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(1): 22-25.

Preparation of composite magnetic flocculant and its application in treatment of butyl xanthate wastewater

PENG Ying-lin¹, YU Wang², ZHENG Ya-jie², LI Chang-hong³

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Yufu Research Institute, Central South University, Yufu 527300, China)

Abstract: The composite magnetic flocculant (CMF) was prepared by the composite process, with magnetic seed(Fe_3O_4) and polyferric sulfate(PFS) as the main raw materials, and its application in the treatment of butyl xanthate wastewater was studied. The results show that when the milling time of Fe_3O_4 is 40 h, and the concentrations of poly dimethyl diallyl ammonium chloride(PDMAAC), polyvinyl pyrrolidone(PVP) and chitosan(CTS) in PFS solution are 480, 280 and 60 g/L, respectively, the settlement time of Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS, Fe_3O_4 -PVP-PFS and Fe_3O_4 -CTS-PFS reach 248, 1035 and 507 h, respectively. When the initial pH of butyl xanthate wastewater is 9, the dosage of composite flocculant in Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS and Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS are 80 and 160 mg/L, respectively, and the Fe_3O_4 content in CMF are 5% and 20%, respectively, compared with PFS, the total COD removal rates of Fe_3O_4 -PDMAAC(240 g/L)-PFS and Fe_3O_4 -CTS(40 g/L)-PFS increase by 17.28% and 20.16%, respectively, the total butyl xanthate removal rates of which increase by 1.91% and 2.48%, respectively, and both Fe_3O_4 -PDMAAC-PFS and Fe_3O_4 -CTS-PFS obtain the faster settling velocity of flocs and denser floc structure.

Key words: magnetic flocculation; composite flocculant; butyl xanthate wastewater; Fenton reagent; floc

Foundation item: Project(2016JJ6017) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project (15C0245) supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China; Project(2017SK2254) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Pvince, China

Received date: 2017-09-01; **Accepted date:** 2018-01-10

Corresponding author: ZHENG Ya-jie; Tel: +86-13974810738; E-mail: zyj@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)