

超导磁分离在造纸厂污水净化中的应用

陈显利¹, 焦雨红², 张浩³, 徐向东³, 龚领会³, 李来风³

1. 东北大学工商管理学院, 沈阳 110012
2. 沈阳水务集团有限公司水业技术研发中心, 沈阳 110015
3. 中国科学院理化技术研究所低温工程学重点实验室, 北京 100190

摘要 针对小型造纸厂污水处理问题, 开展了超导磁分离技术研究。设计并研制出制冷机直接冷却的高温超导磁体, 磁体中心磁场在直流运行状态下达到 1.48 T, 交流运行状态达 3.92 T。利用该超导磁体对造纸厂废水进行了磁分离处理。实验中, 预先在废水中加入经过表面等离子有机改性的铁磁性颗粒, 并与污水中非磁性有害物质絮接, 通过强磁场实现水中污染物的分离。实验结果表明, 经磁分离处理的集水池废水 COD 值由起始的 1 780 mg/L 降到 147 mg/L, 净化效果良好。讨论了利用等离子体聚合薄膜制备具有强捕捉能力的磁性粒子工艺。

关键词 超导; 磁分离; 污水处理

中图分类号 TU991.22

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)03-0061-06

Superconducting Magnetic Separation and Its Application in the Purification of Wastewater in Paper Factories

CHEN Xianli¹, JIAO Yuhong², ZHANG Hao³,
XU Xiangdong³, GONG Linghui³, LI Laifeng³

1. School of Business Administration, Northeastern University, Shenyang 110012, China
2. The Water Industrial Technique Research and Development Center, Shenyang Water Group Co. Ltd., Shenyang 110015, China
3. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Traditional wastewater purifying methods are expensive and involve heavy facility investment, long time in treatment, and a requirement of large land area. In this paper, the purification of wastewater in small scale paper factories by using superconducting magnetic separation method is proposed. High T_c superconducting magnet cooled directly by cryocooler is designed. The central

magnetic field can reach 1.48 Tesla and 3.92 Tesla in Direct Current (DC) and Alternating Current (AC) modes, respectively. In order to separate the nonmagnetic contaminants in the wastewater, the magnetic seeding particles modified by plasma polymerization technique were employed to realize the co-precipitation between contaminants and magnetic seeds. The results indicate that the Chemical Oxygen Demand (COD) of the wastewater can be reduced to 147 mg per liter after superconducting magnetic separation. The preparation of magnetic seeds by plasma polymerization is also discussed in detail.

Keywords superconductivity; magnetic separation; wastewater purification treatment

0 引言

工业废水处理方法主要有化学法和生物化学法。然而, 目前实用的化学法和生物化学法存在投资大、运行成本高、反应时间长、占地面积大、效率低、能耗高等问题。对于小型造纸厂废水处理, 这些问题更加突出, 厂家因建设污水处理设施投资过高, 大多采取直排, 给环境造成危害。因此, 开展新型、高效、低成本工业废水处理技术的研究显得重要而迫切。

磁分离是一种通过磁体提供的磁场吸力来实现物质分离的技术, 属于物理分离法, 是 20 世纪 70 年代初在美国发展起来的一种磁分离技术^[1-2], 它能快速地分离混合物中的磁性

收稿日期: 2008-10-09

基金项目: 中国高技术研究发展计划(863 计划)项目(2006AA06Z324); 中国科学院海外杰出学者基金项目(2005-2-9)

作者简介: 陈显利, 博士研究生, 研究方向为水业技术管理, 电子信箱: hanyi1230@sina.com; 李来风(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E494206941M), 研究员, 研究方向为应用超导, 电子信箱: lli@mail.ipc.ac.cn

杂质。以往用于磁分离的磁体大多为普通电磁体或永久磁体,所提供的磁场在 1 T 左右,磁分离效果不是很明显。磁体的磁场强度是影响磁分离效率的重要参数,随着超导技术的发展,采用超导材料绕制的超导磁体可获得高磁场,磁场强度很容易达到 3 T 甚至更高,而且能在较大的空间范围内提供强磁场及高梯度磁场,用于磁分离可显著提高处理量。

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。对于废水中的有机、无机污染物,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;采用预先添加磁性颗粒,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。超导磁分离法与传统的化学法、生物法以及普通电磁体磁分离不同,不仅具有投资小、占地少、处理周期短、处理效果好等优点,还可达到普通电磁体 3 倍以上的磁场强度,从而提高磁分离能力,是未来极具潜在应用价值的技术^[3-4]。

近年超导高梯度场磁分离污水处理技术引起一定关注。日本大阪大学自 1987 年开始进行超导磁分离污水处理的基础研究^[5-8],目前已研制出超导高梯度场磁分离污水的原型样机进行实验室规模的试验,经磁分离处理的污水其 COD 值从 1 000 mg/L 降到 20 mg/L。其采用的是液氮冷却低温超导磁体,磁场强度为 3 T,“磁种”采用的是 Fe_3O_4 颗粒加聚氯化铝絮凝剂。但其存在 2 个问题:① 液氮为冷源,导致成本增加,定期灌注液氮带来不便;② 仍需添加有机絮凝剂,水中不可避免残留有机絮凝剂,带来二次污染,这是较难克服的技术难点。如何设计“磁种”材料,使其既保持磁性又具有絮凝功能,是超导磁分离处理污水中无磁性污染物的关键。纸厂、化工厂、制药厂等工业污水磁分离要比选矿、钢厂废水直接分离磁性杂质复杂得多^[9-11]。

本研究组开展了非磁性污染物磁分离方面的研究,选择小型造纸厂污水处理为研究对象,根据污染物特点,采用等离子表面有机聚合技术在 Fe_3O_4 磁性颗粒镀带官能团的有机薄膜,研制的“磁种”材料可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,通过研制的制冷机直接冷却的高温超导磁体进行实际污水分离实验。

1 超导磁分离系统设计

1.1 超导磁分离流程

超导高梯度磁分离造纸厂污水处理的基本过程是,先在污水中加入磁种,磁种与污水中的污染物结合,形成以磁种为核的浆团。其中部分大颗粒团会直接沉淀,其余废液通过超导高梯度磁分离设备中的超导磁体,强磁场产生的磁力将这些浆团吸附到多重金属筛网,通过筛网的连续更换流程达

到连续净化污水的目的。最后磁种及吸附的污染物被分离得到污泥和水,污泥中的磁种可回收利用。图 1 为利用超导磁分离处理造纸厂污水系统流程图。该系统主要包括磁种混合器和超导磁分离器,混合器接有入水管,用于将磁种与废水充分混合,磁分离器的一端与混合器通过管道连接,另一端接出水管。此外还包括与磁分离器连接的回收器,用于将磁种从污泥中分离并回收磁种循环使用。回收器由机械振动板和超声波清洗槽组成,机械振动工序可将磁种颗粒上大部分污泥去掉,然后磁种进入超声波清洗槽进一步去除表面残留污染物。

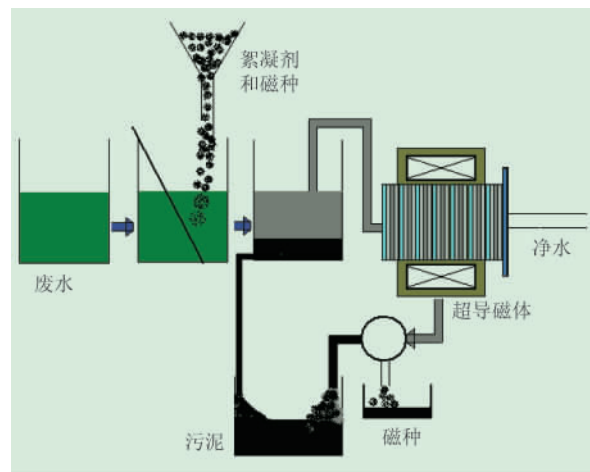


图 1 超导高梯度磁分离造纸厂污水处理过程示意
Fig. 1 Schematic diagram of process of purifying wastewater from paper factories by superconducting high gradient magnetic separation

1.2 高温超导磁体设计

超导磁分离污水处理装置中,磁分离器中关键部件是超导磁体,选择高温超导带材绕制超导磁体,为了满足制冷机冷却高温超导磁体磁场强度和冷却需求,首先对磁体采用的高温超导带材的各种电磁性能进行仔细研究,包括各向异性、机械特性(拉伸和弯曲)、均匀性、热稳定性和交流损耗特性,为制冷机冷却的超导磁体的设计提供重要依据。其次,完成高温超导带材绝缘材料的选择和绝缘工艺及半包叠机械的研制,完成高温超导磁体的结构设计及绕制工艺的研究,并且解决磁体的力、热稳定和加固结构新工艺。实验采用美国超导公司(ASC)生产的银包套加强 BSCCO 超导带材,其临界超导转变温度 110 K,临界电流 $I_c=120$ A,最小弯曲半径 60 cm,强度 250 MPa。

根据高温超导带材的电磁性能、机械性能、均匀性及各向异性,磁体采用饼式线圈结构。中心磁场为

$$B_0 = J\alpha F(\alpha, \beta)$$

$$F(\alpha, \phi) = \mu_0 \beta \ln \left\{ \frac{\alpha + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}}{1 + (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}} \right\}$$

其中, α 为磁体外直径与内直径之比, β 为磁体高度与磁体

内直径之比。磁体采用单线双绕的 6556 结构,共 22 个双饼线圈(图 2)。磁体性能测试表明,在直流运行状态下磁体中心磁场达到 1.48 T,在交流工况下磁体中心磁场达 3.92 T,可满足磁分离所需要的磁场强度。



图 2 高温超导磁体线圈

Fig. 2 High T_c superconducting magnet coils

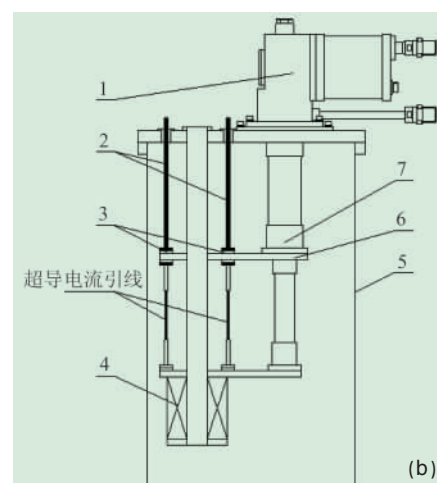
1.3 制冷机传导冷却高温超导磁体的低温系统研制

对于制冷机传导冷却的高温超导磁体,除了在制作高温超导磁体时要考虑其与制冷机传导冷却高温超导磁体的传导冷却特点外,低温系统中低温制冷机的选择、低温容器的设计、冷量传导结构形式至关重要。重点解决了电流引线的冷却、电绝缘和真空密封问题。

由于 Bi-系高温超导带材的热导较小,在制作超导磁体时,必须对其热传导性能在结构和材料的选择方面给予充分注意,同时要兼顾磁体骨架的强度。所以,磁体上下法兰和芯桶选择黄铜材料,并在每个高温超导饼式线圈之间夹以紫铜环片,以增加磁体内部热量传输给周围传热铜板的传导通道。在组装好线圈后,需用若干根长杆螺栓紧固整个磁体。另外,超导线圈与磁体骨架之间必须要有良好的电绝缘,虽然这样会使传热性能有所下降,但绝缘非常重要。

将磁体与紫铜材料制作的传热铜板用螺钉连接在一起,并在接触面之间用铜片改善其热接触。磁体连同大法兰一起用不锈钢管制作的若干根长螺杆掉在恒温器屏蔽罩的大法兰上。制冷机冷头用螺钉与导热铜带束连接在一起,导热铜带束的另一端与磁体连接在一起,接触面之间也需夹铜片改善热接触。电流引线用变截面的铜板制成,其冷端与制冷机一级冷头、屏蔽罩保持良好热接触,从而使电流引线的漏热被制冷机的一级吸收,而 70 K 以下温区的电流引线用高温超导棒材制成,从而确保超导磁体的总热载小于 5 W。通过计算分析各种漏热及线圈热负载,要求总制冷量应大于总热负载,取 1.5 倍裕度,这样对制冷机冷头一级和二级的制冷冷量要求为:一级冷头>20 W,二级冷头>5 W。选择 CryoMech AL330 G-M 制冷机,制冷机一级在 70 K 时制冷量大于 60 W,完全能够满足一级 20 W 的热负载要求;制冷机第二级在 20 K 时制冷量大于 8 W,完全满足二级 5 W 的热负载要求。

图 3 为实际 G-M 制冷机冷却磁体结构,第一级到第二级电流引线采用高温超导带材。



1—G-M 制冷机;2—第一级电流引线;3—导热陶瓷电绝缘片;
4—高温超导磁体;5—真空绝热容器;6—热桥;7—制冷机冷头

图 3 G-M 制冷机冷却高温超导磁体装置(a)和结构(b)
Fig. 3 Apparatus of superconducting magnet cooled by G-M refrigerator (a) and the schematic diagram of its structure (b)

2 磁种颗粒表面等离子改性

实现超导磁分离污水处理包含两方面工作:一是超导磁体,二是“磁种”。磁分离污水处理的关键问题是如何制备高品质的“磁种”材料。

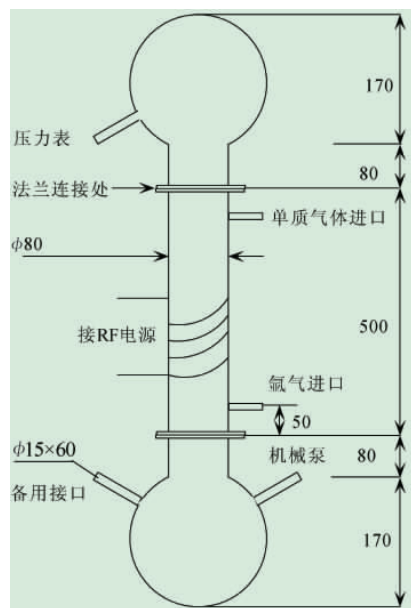
从工业污水成分看,污染物中除少量金属离子,绝大部分为无磁性的有机物和无机物,这些污染物因不具备磁性,因而无法用磁分离技术分离,而通常采用的絮凝剂如硫酸铝、氯化铝、丙烯酰胺也都没有磁性。这些物质本身不带有磁性,通过磁场时,不能被吸附,因而无法实现磁分离。为了改变常规磁分离器只能分离污水中带磁性的污染物的状况,使磁分离可以分离无磁性的有机、无机有害物质,必须研制具有磁性又有絮凝效果的所谓“磁种”颗粒材料^[10]。 Fe_3O_4 颗粒

材料是非常便宜的磁性材料,也是各国普遍采用的磁种材料,但纯 Fe_3O_4 不能与污染物吸附絮凝,需要进行表面有机功能化处理,这也是磁种颗粒材料研究的核心技术。颗粒材料表面修饰方法有很多种,如涂敷、浸涂、溶剂浇铸法等,但这些方法具有过程复杂,而且存在膜强度低、易剥落、厚度不可控等不足。本研究采用等离子体有机聚合改性技术,在磁种表面沉积某些特定官能团的有机物,成为带电极性的磁种。等离子体聚合表面改性具有快速、成膜均匀、膜致密无针孔、膜机械强度高、可在原子尺度上控制膜厚、适用范围广(对单体几乎没有限制)、膜纯度高(没有其他杂质)等特点^[12-14];经过表面等离子体有机聚合改性的颗粒,在与污水搅拌时,可与污水中有机物、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。

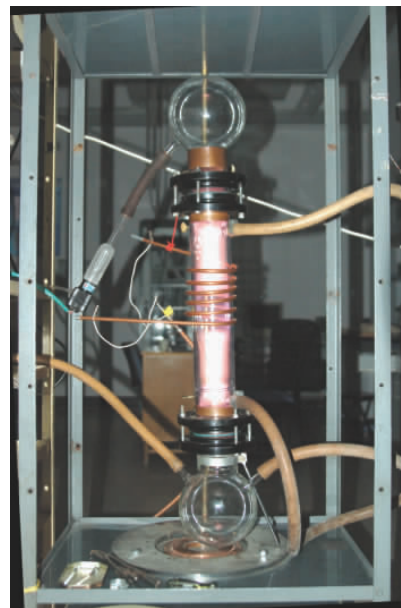
等离子体表面有机覆膜的基本原理是:利用等离子体技术将

有机单体分子离子化或激活,在反应腔内这些激活的分子可以沉积在颗粒的表面,从而达到修饰颗粒表面的作用。可根据要达到的目的,选择不同功能的有机单体。针对造纸、制药、化工等污水组份,选择具有羧基、氨基、羟基活性基团的丙烯酸(Acrylic Acid, AA)、吡咯、乙酸乙烯酯 3 种单体作为覆膜材料。图 4 为本研究研制的等离子镀膜装置,它是一种具有外感应线圈通过射频激发放电的圆筒状颗粒等离子体覆膜反应装置。其主体设备是一个直立的耐高温玻璃(Pyrex)制成的容器,有机单体通过进孔进入容器并通过缠绕在玻璃容器外面射频放电线圈放电等离子体化,被处理的纳米颗粒放在容器底部并通过磁力搅拌器搅拌,表面不断更新暴露,便于等离子体有机薄膜沉积。射频电源频率为 13.65 MHz,整个处理过程在真空中下进行。

本实验选择尺度在 150~1 000 nm 范围的 Fe_3O_4 颗粒作



(a) 示意图(mm)
(a) Schematic diagram



(b) 实物图
(b) Diagram of goods

图 4 纳米颗粒聚合覆膜等离子体反应装置

Fig. 4 Reaction apparatus for plasma polymerization for thin polymer filmcoating of the nanoparticles

为处理对象,等离子体镀膜处理后发现 Fe_3O_4 颗粒表面均匀沉积了一层极薄聚合物薄膜。图 5 是 AA 覆膜的 Fe_3O_4 颗粒高分辨电镜(HRTEM)照片,能够清楚地看见均匀的 AA 膜,厚约 1 nm,证明等离子镀膜确实可行。

研究了经等离子体有机聚合表面覆膜的 3 种 Fe_3O_4 磁种子材料的性能,即丙烯酸薄膜、吡咯薄膜和乙酸乙烯酯。亲水性实验发现,表面经丙烯酸覆膜的磁性颗粒具有最大接触角,图 6 为未经丙烯酸覆膜和经丙烯酸覆膜的接触角实验结果,证明表面改性后其亲水能力得到提高。

对经丙烯酸覆膜导致亲水性提高及吸附能力提高的机理进行了分析。 Fe_3O_4 -AA 覆膜纳米颗粒的结构见图 7。AA 的长链以缠绕和部分键合的方式覆盖在 Fe_3O_4 颗粒的表面形

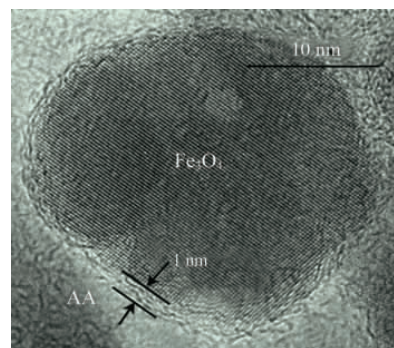


图 5 等离子有机聚合 Fe_3O_4 颗粒表面 AA 镀膜 HRTEM 照片
Fig. 5 HRTEM photo of Fe_3O_4 particle coated by AA thin film using plasma polymerization technique

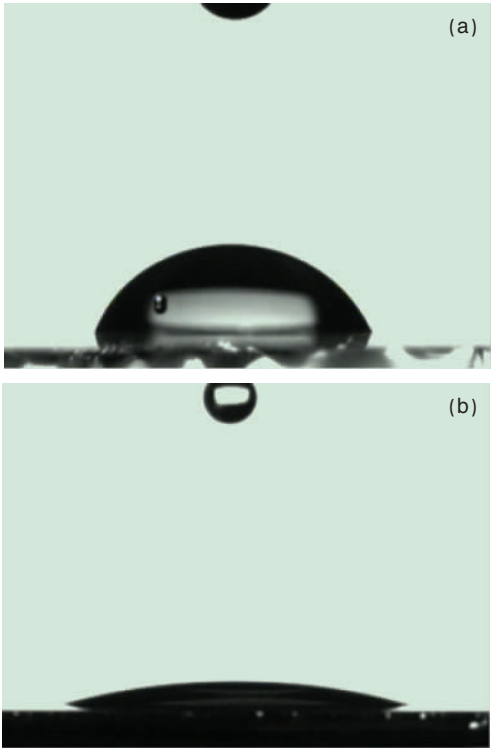


图 6 等离子 AA 覆膜表面亲水性实验结果：
未经覆膜(a),经过覆膜(b)

Fig. 6 Hydrophilicity of the surfaces before (a) and after (b) plasma polymerization coated by AA

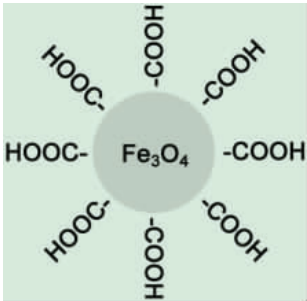


图 7 Fe_3O_4 —AA 覆膜颗粒表面的结构

Fig. 7 Surface structure of Fe_3O_4 coated by AA

成薄膜，因此颗粒表面存在着大量—COOH 官能团。颗粒用 Na_2CO_3 洗涤后，部分羧基成为—COO— Na^+ 的形式，在水中

Na^+ 解离出来，颗粒本身则带负电荷。由于颗粒很小，表面积相对很大，因此具有很高的活性。将其加入污水后，它能够通过削弱污染物表面的双电层、静电吸附及架桥、网捕等方式使污染物形成絮团而沉降。

3 超导高梯度场磁分离污水处理

选择陕西圣龙纸业公司污水，从各池提取实验样水。造纸工业生产过程中多个工序都排放污染物，其中主要污染源来自蒸煮工序中的黑液或红液（酸法蒸煮废液称红液），蒸煮工序排放的废液占总污染负荷 80%以上，污水处理主要指蒸煮工序的废水的处理。造纸工业污水主要有有机污染物是木素、纤维素、聚丙烯酸，无机物为硫酸钠、碳酸钠、硅酸钠、 NaOH 、 Na_2S 、糖类和黑液染料等，此外造纸厂污水具有粘度大、悬浮物高等特点，废水中污染物 80%以上为有机物，磁化率极低，而且废水色度较大。

采用研制的等离子表面有机聚合 AA 的 Fe_3O_4 磁种材料，进行了超导磁分离污水处理实验研究。 Fe_3O_4 表面只有几个纳米厚度的 AA 薄膜，带羧基的 AA 薄膜比表面积大、活性强，且薄膜和 Fe_3O_4 颗粒间结合力强，不宜剥离，从而可多次重复使用。表 1 是经过磁分离的实验结果。结果表明，造纸厂取样的污水，经磁分离处理，集水池 COD 值由起始的 1 780 mg/L，最低降低至 147 mg/L，单循环去除率达 91%。其他水池取样污水，去除率均超过 90%，达到中国对造纸业水污染物排放标准(350 mg/L)。图 8 是集水池水样单循环处理效果照片，可见磁分离污水净化效果非常明显。



图 8 磁分离前后水样处理效果

Fig. 8 Wastewater before and after magnetic separation treatment

表 1 超导磁分离处理后 COD 实验结果									
Table 1 COD values after superconducting magnetic separation									
污水来源	Fe_3O_4 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_G /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe_3O_4 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_G /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe_3O_4 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_G /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe_3O_4 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_G /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均 去除率/%
集水池	0	1780	3	168	6	147	9	165	91
酸化调节池	0	1625	3	156	6	138	9	146	90
二沉池	0	797	3	46	6	37	9	49	94.5
总排口	0	260	1	21	2	20	4	26	91.5

4 结论

研制出能够絮凝污水中无磁性的有机、无机污染物的磁种子材料,采用超导磁体提供的强磁场可有效实现污水分离净化。对造纸厂污水处理实验表明,平均去除率可达90%以上。造价和运行成本低的超导磁分离技术适合于规模小、分散的中小企业。

参考文献 (References)

- [1] 孙巍, 李真, 吴松海, 等. 磁分离技术在污水处理中的应用 [J]. 磁性材料及器件, 2006, 37(4): 6-10.
Sun Wei, Li Zhen, Wu Songhai, *et al.* *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2006, 37(4): 6-10.
- [2] Su-Hee Shin S H, Kim Y H, Jung S K, *et al.* Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater[J]. *Korean J Chem Eng*, 2007, 21(4): 806-810.
- [3] 胡晖, 高红, 贾绍义. 高梯度磁过滤技术及展望[J]. 过滤与分离, 2000, 10(2): 26-28.
Hu Hui, Gao Hong, Jia Shaoyi. *Journal of Filtration and Separation*, 2000, 10(2): 26-28.
- [4] Takeda S, Yu S, Furuyoshi T, *et al.* Applicability of superconducting magnet to high gradient magnetic separator[J]. *IEEE Trans on Magnetics*, 1987, MAG-23: 573-576.
- [5] Takeda S I, Furuyoshi T, Tari I, *et al.* Separatio of algae with magnetic iron oxide particles using superconducting high gradient magnetic fields [J]. *Chem Soc Japan*, 2000, 9: 661-663.
- [6] Takeda S, Shiomi H, Nakahira A. Analysis of aggregated particle size distribution in various nonaqueous media by ultrasonic attenuation spectroscopy[J]. *Ceramic Transaction*, 2001, 112: 203-208.
- [7] Nishijima S, Izumi Y, Takeda S I, *et al.* Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2003, 13(2): 1596-1599.
- [8] Kakiyama Y, Fukunishi T, Takeda S, *et al.* Superconducting high gradient magnetic separation for purification of wastewater from paper factory[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2004, 14(2): 1565-1567.
- [9] 郑学海, 刘东方, 杨彦涛. 廉价磁种及磁絮凝分离装置的开发与应用 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(8): 33-35.
Zheng Xuehai, Liu Dongfang, Yang Yantao. *China Water and Wastewater*, 2000, 16(8): 33-35.
- [10] Jin J X, Liu H K, Zeng R, *et al.* Developing a HTS magnet for high gradient magnetic separation techniques [J]. *Physica C*, 2000, 341-348: 2611-2612.
- [11] Ohara T, Kumakura H, Wada H. Magnetic separation using superconducting magnets[J]. *Physica C*, 2001, 357-360: 1272-1280.
- [12] Miura M, Williams T M. Advanced in liquid-solid separation [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1978, 74: 66-69.
- [13] Oberteuffer J A. High gradient magnetic separation [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1973, MAG-9: 303-306.
- [14] Shi D, He P, Lian J, *et al.* Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17: 2555-2560.

(责任编辑 陈广仁)



第三届中国智能计算大会

主 办: 中国运筹学会

时 间: 2009年5月15-19日

地 点: 山东省济南市

通信地址: 山东省德州市德州学院计算机系
信息管理教研室

联 系 人: 沙焕滨

邮政编码: 253023

电子信箱: conf2009@dzu.edu.cn

