



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113087207 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 09

(21) 申请号 202110373510.3

(22) 申请日 2021.04.07

(71) 申请人 山东理工大学

地址 255086 山东省淄博市高新技术产业
开发区高创园A座313室

(72) 发明人 陆帅帅 张彩娥 闫平科 王儒
高玉娟 白阳 崔万顺

(74) 专利代理机构 淄博市众朗知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 37316

代理人 程强强

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

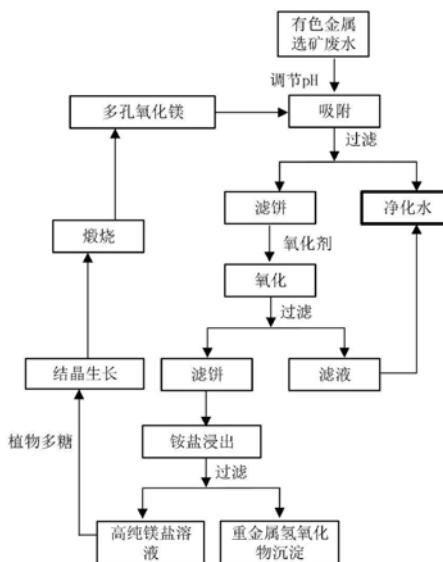
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿
废水净化方法

(57) 摘要

本发明属于选矿废水净化技术领域,具体的
涉及一种基于多孔氧化镁循环制备的有色金属
选矿废水净化方法。取有色金属选矿废水,调
节温度和pH,加入植物多糖调控制备的多孔
氧化镁,振荡吸附,得到废水悬浊液;废水悬
浊液过滤得到净化水和滤饼,滤饼加水分散
后加入氧化剂降解,得到降解悬浊液;降解
悬浊液过滤,滤饼投入到铵盐溶液,加热搅
拌条件下浸出,得到高纯镁盐浸出液和重金
属离子氢氧化物沉淀;调节浸出液pH,加入
植物多糖和碳酸盐,结晶、过滤、干燥,得
到多孔氧化镁前驱体,煅烧多孔氧化镁前
驱体,得到再生的多孔氧化镁。本发明所述
的方法实现了巯基捕收剂和重金属离子的
共吸附同步去除,多孔氧化镁能够循环再生
利用。



1. 一种基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:由以下步骤组成:

(1) 吸附反应

取有色金属选矿废水溶液,调节溶液的温度及pH,以植物多糖调控制备的多孔氧化镁为吸附剂,将其加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡,得到废水悬浊液;

(2) 氧化降解

将步骤(1)得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼分散于水中进行搅拌,并调节所得悬浊液的pH,然后加入氧化剂进行氧化降解,得到降解悬浊液;

(3) 铵盐浸出

将步骤(2)得到的降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到铵盐溶液中进行浸出,得到高纯镁盐浸出液和重金属离子氢氧化物沉淀;

(4) 多孔氧化镁再生

将步骤(3)所得高纯镁盐浸出液pH调节为6~9,加入植物多糖和碳酸盐进行结晶,所得晶体过滤并用水洗涤,然后进行干燥,得到多孔氧化镁前驱体,最后将多孔氧化镁前驱体进行煅烧,得到再生的多孔氧化镁,继续用于有色金属选矿废水的吸附净化。

2. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(1)所述有色金属选矿废水,其有害杂质为残余的巯基类捕收剂和重金属离子,其中,巯基类捕收剂浓度为5~200mg/L,重金属离子浓度为0.1~50mg/L;

所述的巯基类捕收剂为乙基黄药、丁基黄药、异戊基黄药、丁铵黑药或苯胺黑药中的一种或多种,所述的重金属离子为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 中的一种或多种;步骤(1)中所采用的植物多糖与步骤(4)中相同;

步骤(1)中所述的调节有色金属选矿废水溶液的温度为25~50℃,pH为6~9;所述的以植物多糖调控制备的多孔氧化镁的投加量为0.1~10g/L,恒温振荡60~180min。

3. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(2)中滤饼以质量比0.5~2:10分散于水进行搅拌5~10min,并调节所得悬浊液的pH为6~8。

4. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(2)中所述的氧化剂为次氯酸钠、双氧水或过硫酸钠中的一种或多种,氧化剂用量为有色金属选矿废水中巯基类捕收剂质量的1.5~3倍;所述的氧化降解的时间为120~300min。

5. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(3)中所述的滤饼和铵盐溶液的固液比为20~100g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩尔比为2~6:1,铵盐为氯化铵、硫酸铵或硝酸铵中的一种或多种;

步骤(3)中所述的浸出温度为75~95℃,搅拌速率为50~200r/min,浸出时间为60~180min。

6. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(4)中所述的结晶温度为40~75℃,时间为60~120min;所述的洗涤次数为3次。

7. 根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其

特征在于:步骤(4)中所述的于40~60℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于450~550℃条件下煅烧0.1~1h,得到再生的多孔氧化镁。

8.根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(4)中所述的植物多糖为羧甲基淀粉、羧甲基纤维素或瓜尔胶中的一种或多种,用量为高纯镁盐浸出液中镁盐质量的0.5~2.5%。

9.根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:步骤(4)中所述的碳酸盐为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵或碳酸氢铵中的一种或多种,与高纯镁盐浸出液中镁盐的摩尔比为1~2.5:1。

10.根据权利要求1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,其特征在于:有色金属选矿废水处理得到的净化水中,巯基捕收剂的含量为0.1~3.0mg/L,重金属离子的含量为0.005~0.50mg/L。

基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法

技术领域

[0001] 本发明属于选矿废水净化技术领域,具体的涉及一种基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法。

背景技术

[0002] 我国选矿废水排放量巨大,约占全国每年工业废水总量的十分之一,仅有色金属选矿废水排放量高达560多万吨/天。有色金属选矿废水残余的黄药、黑药等巯基捕收剂具有高污染、高毒性的特点,残留的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子具有累积性、不可逆性和持续污染性,对生态系统具有极大的危害。在选矿废水回用时,残余的巯基捕收剂和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子可降低浮选作业的选择性,恶化产品指标,必须对有色金属选矿废水的关键有害组分(巯基捕收剂和重金属离子)进行有效的净化处理,这也是建设绿色矿山的必然要求。

[0003] 目前净化有色金属选矿废水常用处理方法有絮凝沉淀法、化学氧化法、吸附净化法等。其中,吸附法是一种利用固体吸附剂的物理吸附和化学吸附性能,同时去除废水中多种污染物的过程。吸附法处理废水中有机污染物或重金属离子具有效果好、工艺简单的优点。常用吸附剂包括活性炭、石墨烯、碳纳米管、聚合物树脂、沸石、改性硅藻土、膨润土等。但是,针对有色金属选矿废水来说,目前仍然存在吸附剂用量大、再生困难、成本高的难题。

[0004] 多孔氧化镁作为一种重要的多孔矿物材料,具有较高的比表面积、丰富的孔道、良好的形貌和大量活性位点,被广泛用作催化剂、抗菌剂、吸附剂等。制备多孔氧化镁多采用可溶性镁盐、低品位菱镁矿、卤水为镁源,具有成本低廉、产品附加值高的特点。前驱体热分解法是常用的合成多孔氧化镁的方法,它是利用前驱体在热分解过程中释放 H_2O 和 CO_2 而产生大量孔结构的原理。制备多孔氧化镁前驱体常用的晶型调控剂包括SDS(十二烷基磺酸钠)、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、SDBS(十二烷基苯磺酸钠)、PEG(聚乙二醇)、P123等。植物多糖普遍存在于自然植物界,由许多相同或不同单糖以 α -糖苷键或 β -糖苷键所组成的一类大分子化合物,在有机体中参与多种生命活动,在食品、医药、化工、造纸、建筑、陶瓷、日化、石油、印染等行业有广泛的应用。然而,采用植物多糖调控制备多孔氧化镁前驱体的结晶过程,未见相关报道。

[0005] 综上所述,以植物多糖调控制备多孔氧化镁前驱体的结晶过程和煅烧成孔过程,并以此多孔氧化镁作为吸附剂,在有色金属选矿废水的净化处理上具有巨大的实践价值和广阔的应用前景。

发明内容

[0006] 本发明的目的是:提供一种基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法。该方法能够高效去除有色金属选矿废水中的巯基捕收剂和重金属离子等关键有害组分,并同时实现多孔氧化镁的再生制备及使用。

[0007] 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步

骤组成：

[0008] (1) 吸附反应

[0009] 取有色金属选矿废水溶液，调节溶液的温度及pH，以植物多糖调控制备的多孔氧化镁为吸附剂，将其加入到有色金属选矿废水中，恒温振荡，得到废水悬浊液；

[0010] (2) 氧化降解

[0011] 将步骤(1)得到的废水悬浊液过滤，滤液为净化水，滤饼分散于水中进行搅拌，并调节所得悬浊液的pH，然后加入氧化剂进行氧化降解，得到降解悬浊液；

[0012] (3) 铵盐浸出

[0013] 将步骤(2)得到的降解悬浊液过滤，滤液与步骤(2)净化水合并，滤饼投入到铵盐溶液中进行浸出，得到高纯镁盐浸出液和重金属离子氢氧化物沉淀；

[0014] (4) 多孔氧化镁再生

[0015] 将步骤(3)所得高纯镁盐浸出液pH调节为6~9，加入植物多糖和碳酸盐进行结晶，所得晶体过滤并用水洗涤，然后进行干燥，得到多孔氧化镁前驱体，最后将多孔氧化镁前驱体进行煅烧，得到再生的多孔氧化镁，继续用于有色金属选矿废水的吸附净化。

[0016] 其中：

[0017] 步骤(1)中所述的金屬選礦廢水，其關鍵有害雜質為殘余的巖基類捕收劑和重金屬離子，其中，巖基類捕收劑濃度為5~200mg/L，重金屬離子濃度為0.1~50mg/L。所述的巖基類捕收劑為乙基黃藥、丁基黃藥、異戊基黃藥、丁銨黑藥或苯銨黑藥中的一種或多種，所述的重金屬離子為Cu²⁺、Pb²⁺或Zn²⁺中的一種或多種。

[0018] 步驟(1)中所採用的植物多糖與步驟(4)中相同。

[0019] 步驟(1)中所述的調節金屬選礦廢水溶液的溫度為25~50℃，pH為6~9；所述的以植物多糖調控制備的多孔氧化鎂的投加量為0.1~10g/L，恆溫振蕩60~180min。

[0020] 步驟(2)中濾餅以質量比0.5~2:10分散於水進行攪拌5~10min，並調節所得懸濁液的pH為6~8。

[0021] 步驟(2)中所述的氧化劑為次氯酸鈉、雙氧水或過硫酸鈉中的一種或多種，氧化劑用量為金屬選礦廢水中巖基類捕收劑質量的1.5~3倍。

[0022] 步驟(2)中所述的氧化降解時間為120~300min。

[0023] 步驟(3)中所述的濾餅和銨鹽溶液的固液比為20~100g/L，銨根離子與濾餅中氧化鎂的摩爾比為2~6:1，銨鹽為氯化銨、硫酸銨或硝酸銨中的一種或多種。

[0024] 步驟(3)中所述的浸出溫度為75~95℃，攪拌速率為50~200r/min，浸出時間為60~180min。

[0025] 步驟(4)中所述的結晶溫度為40~75℃，時間為60~120min。

[0026] 步驟(4)中所述的洗滌次數為3次。

[0027] 步驟(4)中所述的於40~60℃乾燥，得到多孔氧化鎂前驅體，將多孔氧化鎂前驅體置於450~550℃條件下煅燒0.1~1h，得到再生的多孔氧化鎂。

[0028] 步驟(4)中所述的植物多糖為羧甲基澱粉、羧甲基纖維素或瓜爾膠中的一種或多種，用量為高純鎂鹽浸出液中鎂鹽質量的0.5~2.5%，所述的碳酸鹽為碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸銨或碳酸氫銨中的一種或多種，與高純鎂鹽浸出液中鎂鹽的摩爾比為1~2.5:1。

[0029] 金屬選礦廢水處理後得到的淨化水中，巖基捕收劑的含量為0.1~3.0mg/L，

重金属离子的含量为0.005~0.50mg/L。

[0030] 作为一个优选的技术方案,本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0031] (1) 吸附反应

[0032] 取有色金属选矿废水溶液,调节废水溶液的温度至25~50℃,调节pH为6~9,以植物多糖调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为0.1~10g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡60~180min,得到废水悬浊液;

[0033] (2) 氧化降解

[0034] 将步骤(1)得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比(0.5~2):10分散于水中,搅拌5~10min,调节悬浊液pH为6~8,然后加入氧化剂氧化120~300min,得到降解悬浊液;

[0035] (3) 铵盐浸出

[0036] 将步骤(2)得到的降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到铵盐溶液中,加热温度至75~95℃,搅拌速率为50~200r/min,浸出60~180min,得到高纯镁盐浸出液和重金属离子氢氧化物沉淀;

[0037] (4) 多孔氧化镁再生

[0038] 将步骤(4)所得浸出液pH调节为6~9,加入植物多糖和碳酸盐,结晶反应60~120min,反应温度为40~75℃,所得晶体过滤并用水洗涤三次,于40~60℃中干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于450-550℃条件下煅烧0.1~1h,得到再生的多孔氧化镁,可继续用于有色金属选矿废水的吸附净化。

[0039] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0040] (1) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,能够高效去除有色金属选矿废水中的巯基捕收剂和重金属离子等关键有害组分,并同时实现多孔氧化镁的再生制备及使用,降低吸附处理成本,实现多孔氧化镁在有色金属选矿废水净化处理中的应用。

[0041] (2) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,选用多孔氧化镁作为有色金属选矿废水的吸附剂,以价格低廉的可溶性镁盐和碳酸盐为原料,具有来源广的特点,制备工艺简单,前驱体结晶反应温度条件温和,晶体生长过程易于调控,晶型调控剂植物多糖用量少,成本低廉,产品产率高、稳定性好。

[0042] (3) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,选用植物多糖调控多孔氧化镁前驱体的结构过程和煅烧成孔过程,所制备的多孔氧化镁具有多级孔结构,同时含有大量微孔、介孔和大孔,吸附性能好,能实现小尺寸重金属离子和大尺寸巯基捕收剂的共吸附同步去除,两种关键有害组分的去除率均在90%以上,填补了以植物多糖作为晶型调控剂制备多孔氧化镁的空白,在有色金属选矿废水的净化处理上具有巨大的实践价值和广阔的应用前景。

[0043] (4) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,铵盐浸出法可将净化有色金属选矿废水后的多孔氧化镁转化为高纯镁盐,高纯镁盐在植物多糖类晶型调控剂的诱导下,再次制备出前驱体,煅烧后得到多孔氧化镁,实现了多孔氧化镁的再生,再次应用于吸附净化有色金属选矿废水,经多次循环制备后,多孔氧化镁对巯基捕收

剂和重金属离子的去除率仍大于90%。

[0044] (5) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,所述多孔氧化镁投加量少,吸附效率高,仅吸附工序需要在废水处理现场进行,吸附净化后回收的多孔氧化镁的氧化降解、铵盐浸出和再生三个工序可另行集中处置,操作简单,适合推广应用。

[0045] (6) 本发明所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,在吸附降解巯基捕收剂的同时,可实现重金属离子的沉淀回收,提高经济效益。

附图说明

[0046] 图1本发明所述的工艺流程图;

[0047] 图2本发明实施例1所述的多孔氧化镁的孔径分布图;

[0048] 图3本发明对比例1所述的多孔氧化镁的孔径分布图。

具体实施方式

[0049] 以下结合实施例对本发明作进一步描述。

[0050] 实施例1-4所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法的工艺流程图如附图1所示。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0053] (1) 取含丁基黄药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,丁基黄药浓度11.78mg/L, Cu^{2+} 浓度为0.18mg/L、 Pb^{2+} 浓度为2.4mg/L、 Zn^{2+} 浓度为4.1mg/L。调节废水溶液的温度至25℃,pH为7,以羧甲基纤维素调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为0.5g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡60min,得到废水悬浊液。

[0054] (2) 将得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比2:10分散于水中,搅拌5min,调节悬浊液的pH为7,然后加入1.5倍丁基黄药含量的次氯酸钠,氧化120min,得到降解悬浊液。

[0055] (3) 将降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到氯化铵溶液中,滤饼和氯化铵溶液的固液比为30g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩尔比为2:1,加热温度至75℃,搅拌速率为80r/min,浸出60min,得到高纯镁盐浸出液和氢氧化铜、氢氧化铅和氢氧化锌沉淀。

[0056] (4) 将氯化镁浸出液pH调节为7,加入占浸出液中氯化镁质量1%的羧甲基纤维素,加入与氯化镁摩尔比为1.5:1的碳酸钠,结晶反应60min,反应温度为60℃,所得晶体过滤并用水洗涤三次,于60℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于450℃条件下煅烧0.2h,得到再生的多孔氧化镁,再生多孔氧化镁的孔径特点如图2所示,循环制备的再生多孔氧化镁同时含有大量微孔、介孔和大孔,可再次同步吸附丁基黄药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子。

[0057] 有色金属选矿废水处理得到的净化水中,丁基黄药的含量为0.37mg/L,重金属铜的含量为0.006mg/L,重金属铅的含量为0.014mg/L,重金属锌的含量为0.023mg/L。

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例1所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0060] (1) 取含丁基黄药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,丁基黄药浓度11.78mg/L, Cu^{2+} 浓度为0.18mg/L、 Pb^{2+} 浓度为2.4mg/L、 Zn^{2+} 浓度为4.1mg/L。调节废水溶液的温度至25℃,pH为7,以PEG调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为0.5g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡60min,得到废水悬浊液。

[0061] (2) 将得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比2:10分散于水中,搅拌5min,调节悬浊液的pH为7,然后加入1.5倍丁基黄药含量的次氯酸钠,氧化120min,得到降解悬浊液。

[0062] (3) 将降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到氯化铵溶液中,滤饼和氯化铵溶液的固液比为30g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩尔比为2:1,加热温度至75℃,搅拌速率为80r/min,浸出60min,得到高纯镁盐浸出液和氢氧化铜、氢氧化铅和氢氧化锌沉淀。

[0063] (4) 将氯化镁浸出液pH调节为8,加入占浸出液中氯化镁质量1%的PEG,加入与氯化镁摩尔比为1.5:1的碳酸钠,结晶反应60min,反应温度为50℃,所得晶体过滤并用水洗涤三次,于60℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于500℃条件下煅烧0.4h,得到再生的多孔氧化镁,再生多孔氧化镁的孔径特点如图3所示,循环制备的多孔氧化镁仅含有微孔和少量介孔,不含大孔。

[0064] 有色金属选矿废水经对比例1制备的多孔氧化镁处理后,丁基黄药的含量为3.87mg/L,重金属铜的含量为0.056mg/L,重金属铅的含量为0.726mg/L,重金属锌的含量为1.239mg/L,去除率均低于90%。因丁基黄药以及重金属铜、铅和锌的去除率均<70%,因此无法用于再次吸附。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例2所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0067] (1) 取含丁铵黑药、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,丁铵黑药浓度为18.3mg/L, Pb^{2+} 浓度为2.7mg/L、 Zn^{2+} 浓度为3.6mg/L。调节废水溶液的温度至30℃,pH为8,以羧甲基淀粉调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为1g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡80min,得到废水悬浊液。

[0068] (2) 将得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比1.5:10分散于水中,搅拌6min,调节悬浊液的pH为7.5,然后加入2倍丁铵黑药含量的过硫酸钠,氧化200min,得到降解悬浊液。

[0069] (3) 将降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到硫酸铵溶液中,滤饼和硫酸铵溶液的固液比为50g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩尔比为2.5:1,加热温度至80℃,搅拌速率为100r/min,浸出80min,得到高纯镁盐浸出液和氢氧化铅和氢氧化锌沉淀。

[0070] (4) 将硫酸镁浸出液pH调节为8,加入占浸出液中硫酸镁质量1.5%的羧甲基淀粉,加入与硫酸镁摩尔比为2:1的碳酸氢钠,结晶反应80min,反应温度为55℃,所得晶体过滤并

用水洗涤三次,于50℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于480℃条件下煅烧0.25h,得到再生的多孔氧化镁,同时含有大量微孔、介孔和大孔,可再次吸附丁铵黑药和 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子。

[0071] 有色金属选矿废水处理得到的净化水中,丁铵黑药的含量为1.29mg/L,重金属铅的含量为0.011mg/L,重金属锌的含量为0.039mg/L。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例3所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0074] (1) 取含异戊基黄药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,异戊基黄药浓度24.7mg/L, Cu^{2+} 浓度为2.9mg/L、 Pb^{2+} 浓度为5.7mg/L、 Zn^{2+} 浓度为13.2mg/L。调节废水溶液的温度至35℃,pH为8.5,以瓜尔胶调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为2.5g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡140min,得到废水悬浊液。

[0075] (2) 将得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比1.8:10分散于水中,搅拌6min,调节悬浊液的pH为7,然后加入2.5倍异戊基黄药含量的双氧水,氧化240min,得到降解悬浊液。

[0076] (3) 将降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到硝酸铵溶液中,滤饼和硝酸铵溶液的固液比为40g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩尔比为3.5:1,加热温度至80℃,搅拌速率为120r/min,浸出60min,得到高纯镁盐浸出液和氢氧化铜、氢氧化铅和氢氧化锌沉淀。

[0077] (4) 将硝酸镁浸出液pH调节为7,加入占浸出液中硝酸镁质量0.5%的瓜尔胶,加入与硝酸镁摩尔比为2.5:1的碳酸氢铵,结晶反应120min,反应温度为55℃,所得晶体过滤并用水洗涤三次,于50℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于550℃条件下煅烧0.1h,得到再生的多孔氧化镁,同时含有大量微孔、介孔和大孔,可再次同步吸附异戊基黄药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子。

[0078] 有色金属选矿废水处理得到的净化水中,异戊基黄药的含量为2.12mg/L,重金属铜的含量为0.013mg/L,重金属铅的含量为0.024mg/L,重金属锌的含量为0.162mg/L。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例4所述的基于多孔氧化镁循环制备的有色金属选矿废水净化方法,由以下步骤组成:

[0081] (1) 取含乙基黄药、苯胺黑药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,乙基黄药浓度3mg/L,苯胺黑药浓度13.9mg/L, Cu^{2+} 浓度为1.2mg/L、 Pb^{2+} 浓度为3mg/L、 Zn^{2+} 浓度为16mg/L。调节废水溶液的温度至45℃,pH为9,以任意比例混合的羧甲基纤维素和瓜尔胶调控制备的多孔氧化镁作吸附剂,多孔氧化镁投加量为5g/L,加入到有色金属选矿废水中,恒温振荡180min,得到废水悬浊液。

[0082] (2) 将得到的废水悬浊液过滤,滤液为净化水,滤饼以质量比1.5:10分散于水中,搅拌10min,调节悬浊液的pH为8,然后加入3倍乙基黄药和苯胺黑药总含量的次氯酸钠和过硫酸钠,氧化100min,得到降解悬浊液。

[0083] (3) 将降解悬浊液过滤,滤液与步骤(2)净化水合并,滤饼投入到氯化铵和硫酸铵1:1复配的铵盐溶液中,滤饼和铵盐溶液的固液比为60g/L,铵根离子与滤饼中氧化镁的摩

尔比为4:1,加热温度至90℃,搅拌速率为90r/min,浸出90min,得到高纯镁盐浸出液和氢氧化铜、氢氧化铅和氢氧化锌沉淀。

[0084] (4)将含氯化镁和硫酸镁的浸出液pH调节为7,加入占浸出液中氯化镁和硫酸镁总质量0.7%的羧甲基纤维素和瓜尔胶,加入与氯化镁和硫酸镁总摩尔比为1.5:1的碳酸铵,结晶反应90min,反应温度为65℃,所得晶体过滤并用水洗涤三次,于60℃干燥,得到多孔氧化镁前驱体,将多孔氧化镁前驱体置于550℃条件下煅烧0.1h,得到再生的多孔氧化镁,同时含有大量微孔、介孔和大孔,可再次同步吸附乙基黄药、苯胺黑药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子。

[0085] 有色金属选矿废水处理得到的净化水中,乙基黄药的含量为0.176mg/L,苯胺黑药的含量为0.478mg/L,重金属铜的含量为0.009mg/L,重金属铅的含量为0.017mg/L,重金属锌的含量为0.059mg/L。

[0086] 实施例5

[0087] (1)取含乙基黄药、苯胺黑药和 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 重金属离子的有色金属选矿废水溶液,乙基黄药浓度1.833mg/L,苯胺黑药浓度5.716mg/L, Cu^{2+} 浓度为0.647mg/L、 Pb^{2+} 浓度为2.138mg/L、 Zn^{2+} 浓度为5.4mg/L。调节废水溶液的温度至40℃,pH为8.5。

[0088] (2)取实施例1得到的再生多孔氧化镁作吸附剂,其同时含有大量微孔、介孔和大孔。多孔氧化镁投加量为2g/L,加入到有色金属选矿废水中,进行20次吸附试验和循环制备试验。

[0089] (3)将第20次得到的循环再生的多孔氧化镁,再次应用于上述有色金属选矿废水,得到的有色金属选矿废水处理后的净化水中,乙基黄药的含量为0.084mg/L,苯胺黑药的含量为0.231mg/L,重金属铜的含量为0.017mg/L,重金属铅的含量为0.017mg/L,重金属锌的含量为0.072mg/L。再生多孔氧化镁对巯基捕收剂和重金属离子的去除率仍大于90%,证实了多次循环制备的再生多孔氧化镁仍保持较高的吸附性能,吸附净化效果优异。

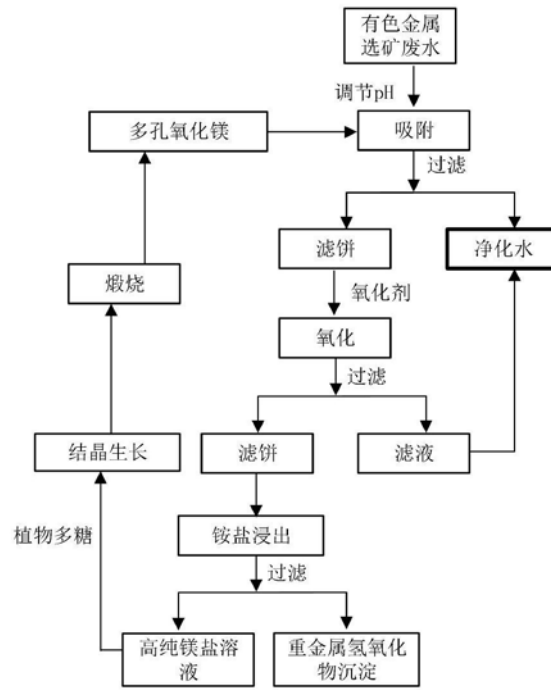


图1

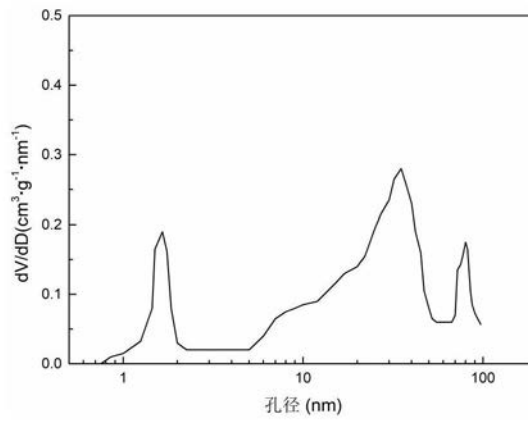


图2

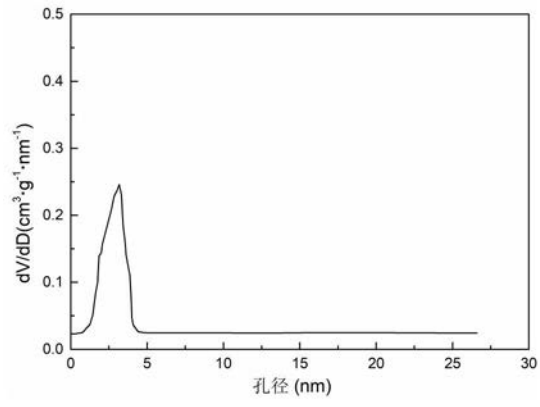


图3