

Fenton 试剂处理选矿废水的试验研究

顾泽平 孙水裕 肖华花

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510090)

摘要 研究用 Fenton 试剂处理含苯胺黑药(二苯胺基二硫代磷酸)模拟废水和实际选矿废水,分别考查了反应初始 pH 值、 Fe^{2+} 浓度及 H_2O_2 用量对 COD 去除率的影响。结果表明,氧化时间为 10 min,反应初始 pH 值为 4, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 1.83 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$, 模拟废水苯胺黑药的质量浓度为 300 mg/L 时, COD 去除率达到 83.6%。对于实际废水,当 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$, pH 值 = 3.5, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1800 \text{ mg/L}$ 时,出水 $\rho(\text{COD})$ 从 1000 mg/L 降到 32 mg/L, COD 去除率为 96.8%, 达到废水排放标准。药剂成本估计为每处理 1 m^3 废水需要费用 18 元。

关键词 苯胺黑药; Fenton 试剂; COD 值; 废水处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)04-0082-03

Experimental study on treatment of beneficiation wastewater by Fenton reagent

GU Ze-ping, SUN Shui-yu, XIAO Hua-hua

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: The treatment of aniline aerofloat in artificial and actual beneficiation wastewater by Fenton reagent was investigated. The effects of initial pH value, concentration of Fe^{2+} , and H_2O_2 dosage on the removal efficiency of COD were studied respectively. The results indicated that, when reactive time was 10 min, pH = 4, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 1.83 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$, and the initial concentration of aniline aerofloat was 300 mg/L, the removal rate of COD in artificial wastewater could reach 83.6%. As to actual beneficiation wastewater, when $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$, pH = 3.5, and $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1800 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{COD})$ decreased from 1000 mg/L to 32 mg/L, and the removal rate of COD was about 96.8%, reaching the standard for wastewater discharge. The dosage cost was about 18 yuan for 1 m^3 wastewater.

Key words aniline aerofloat; Fenton reagent; COD; wastewater treatment

苯胺黑药(二苯胺基二硫代磷酸)分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PSSH}$, 常用于铅锌硫化矿浮选的捕收剂。苯胺黑药为白色短柱状结晶, 有硫化氢臭味, 不溶于水和有机溶剂而溶于稀碱溶液, 溶解后臭味即消失^[1]。苯胺黑药具有毒性且对铅锌浮选废水 COD 值有很大贡献, 因此, 研究苯胺黑药废水的净化处理对选矿厂实现废水达标排放具有现实意义。

近年来, 高级氧化工艺(AOPs)在处理有毒有害废水中得到成功应用^[2-5]。在众多 AOPs 技术中, Fenton 法以其简单、快速、可产生絮凝等优点而备受人们的青睐。本研究利用 Fenton 试剂来处理苯胺黑药废水, 以便为选矿废水的工程设计提供科学依据。

1 试验部分

a. 仪器与试剂。PHS-25 型 pH 计, 磁力搅拌器, 光电分析天平, COD 快速测定仪, 721 分光光度计; 苯胺黑药, 化学纯, 过氧化氢(质量分数为 30%), 分析纯, 硫酸亚铁, 分析纯。

b. 分析方法。用快速法测定 COD 值; 用 PHS-25 型 pH 计测定溶液 pH 值。

c. 试验步骤。称量 0.3 g 苯胺黑药溶解于质量分数为 1% 的 NaOH 稀碱溶液中, 配成 1 L 溶液, 用 250 mL 烧杯分取 200 mL 溶液, 用 NaOH 和 H_2SO_4 溶液调节 pH 值, 加入 FeSO_4 后, 边搅拌边加入 H_2O_2 ,

反应一定时间后 取过滤后溶液测 COD 值。

2 结果和讨论

2.1 Fenton 试剂处理苯胺黑药模拟废水试验结果

2.1.1 pH 值的影响

控制 H₂O₂ 质量分数为 30% ,质量浓度为 150 mg/L , $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 20 \text{ mg/L}$,反应时间为 0.5 h ,恒温到 45℃ 水浴搅拌 ,pH 值分别调到 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 ,试验结果如图 1。

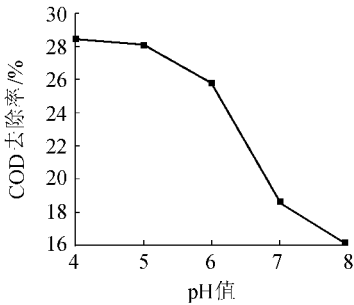


图 1 模拟废水 pH 值与 COD 去除率的关系

由图 1 可知 ,Fenton 试剂在酸性条件下去除 COD 效果比在碱性条件下好 ,在 pH 值为 4 时 ,COD 去除率达到 28.4%。按照经典的 Fenton 试剂反应理论 ,pH 值升高 ,不仅抑制了·OH 的产生 ,而且导致 Fe²⁺ 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力 ,因而 pH 值越高 ,处理效率越低。

2.1.2 Fe²⁺ 质量浓度的影响

控制溶液 pH 值为 4 ,H₂O₂ (质量分数为 30%)投加量为 55.5 g/L ,分别向反应体系中加入 Fe²⁺ ,质量浓度分别为 1.83 g/L、2.27 g/L、3.02 g/L、4.53 g/L、6.24 g/L ,水浴恒温 30℃ 搅拌 ,反应 2 h 后 ,取过滤液测 COD 值 ,试验结果如图 2。

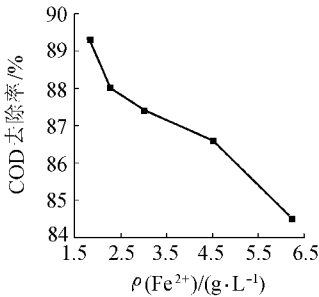


图 2 模拟废水 Fe²⁺ 质量浓度与 COD 去除率的关系

由图 2 可以看出 , $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 为 1.83 g/L 时 ,COD 去除率可达 89.3% ,当 FeSO₄·7H₂O 增大时 ,COD 去除率反而降低 ,表明 Fe²⁺ 是催化 H₂O₂ 产生自由基的必要条件。 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 较低时 ,H₂O₂ 分解速度慢 ,产生的自由基少 ,COD 的去除率差 ;随着 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 增加 ,Fe²⁺ 对 H₂O₂ 的催化达到一个最大值 ;当 Fe²⁺ 过量时 ,会大量消耗 H₂O₂ ,产生无效分解。因此 ,溶液

中 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的比例必须适中 ,才能有较好的降解效果。

2.1.3 H₂O₂ 质量浓度的影响

控制溶液 pH 值为 4 , $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 1.83 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别为 5.55 g/L、11.1 g/L、27.75 g/L、55.5 g/L、83.25 g/L ,恒温 (30℃) 水浴搅拌 ,反应时间 2 h ,取反应后过滤液测 COD 值 ,试验结果如图 3。

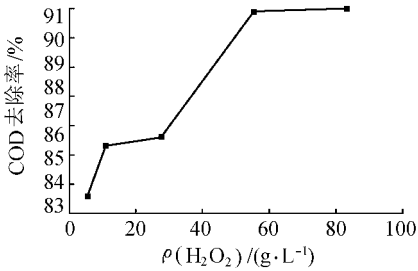
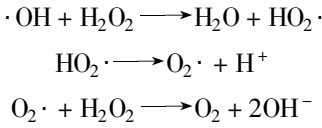


图 3 模拟废水 H₂O₂ 质量浓度与 COD 去除率的关系

由图 3 可以看出 ,当 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 83.25 \text{ g/L}$ 时 ,COD 去除率最高 ,达到 90.0%。从理论上说 ,H₂O₂ 加入量过多或过少 ,COD 去除效果都不好 ,因为在 Fenton 反应体系中 ,存在如下反应 :



在 H₂O₂ 的质量浓度较低时 ,以上反应可以忽略 ,H₂O₂ 投加量增加 ,产生的·OH 增加 ,COD 的去除率随 H₂O₂ 投加量增加而增大 ;当 H₂O₂ 投加量过高时 ,必须考虑以上反应 ,部分 H₂O₂ 会发生无效分解 ,因而 COD 去除率反而会下降。 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$ 时 ,COD 去除率达到了 83.6% ,与 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 83.25 \text{ g/L}$ 时效果比较接近 ,考虑到药剂成本 ,H₂O₂ 加入量以 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$ 最好。

2.1.4 反应时间的影响

控制苯胺黑药模拟废水的浓度为 300 mg/L ,反应 pH 值为 4 , $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 1.83 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$,恒温 (30℃) 水浴搅拌 ,反应时间分别为 10 min、30 min、1 h、2 h、3 h ,取反应后过滤液测 COD 值 ,试验结果见图 4。

由图 4 可以看出 ,当反应时间为 10 min 时 ,COD 去除率可以达 80.3%。随着反应时间的增加 ,COD 去除率增加不大。当反应时间为 2 h 时 ,COD 去除率达 85.3% ,当反应时间为 3 h 时 ,COD 去除率反而下降 ,估计是反应达到一定时间后生成了新的 COD 物质 ,导致 COD 升高 ,因此反应时间应控制在 2 h。

2.2 Fenton 试剂对选矿厂实际废水的处理试验

2.2.1 pH 值的影响

取南京某选矿厂现场废水 ,废水中含苯胺黑药等

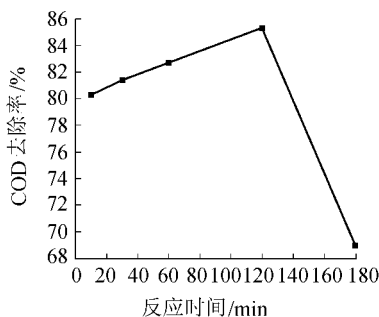


图 4 模拟废水反应时间与 COD 去除率的关系

捕收剂, $\rho(\text{COD}) = 1012 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 30 \text{ mg/L}$, 反应时间为 0.5 h, 取过滤后溶液测 COD 值, 试验结果如图 5。

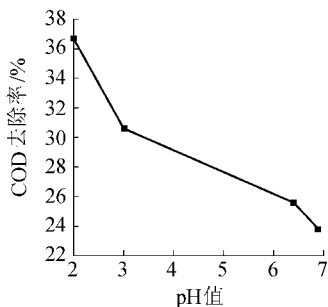


图 5 实际废水 pH 值与 COD 去除率的关系

由图 5 可以看出, 对于选矿厂废水, pH 值越低, 越有利于 COD 的去除。当 pH 值为 2 时, COD 的去除率为 36.7%。但是 pH 值越低, 调节 pH 值所需的酸加入量越多, 所需的药剂成本越高。

2.2.2 Fe^{2+} 质量浓度的影响

控制 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 40 \text{ mg/L}$, 溶液 pH 值为 3.5, 反应时间为 0.5 h, 取过滤后溶液测 COD 值, 试验结果如图 6。

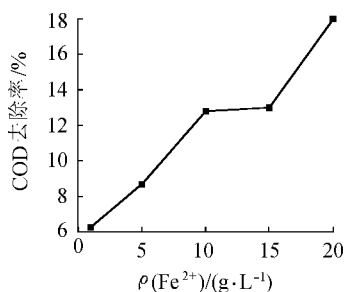


图 6 实际废水 Fe^{2+} 质量浓度与 COD 去除率的关系

由图 6 可以看出, COD 去除率随 Fe^{2+} 质量浓度增加而增大。当 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 20 \text{ mg/L}$ 时, COD 去除率达 18.0%。但总的来说, Fe^{2+} 质量浓度增加对 COD 去除率的提高效果不是很显著。

2.2.3 H_2O_2 质量浓度的影响

控制 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mg/L}$, 溶液 pH 值为 3.5, 反应时间为 0.5 h, 取过滤后溶液测 COD 值, 试验结果如图 7。

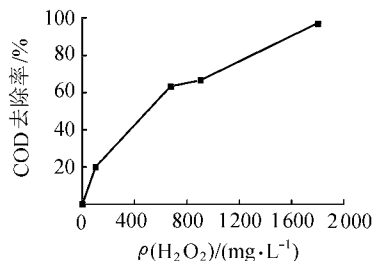


图 7 实际废水 H_2O_2 质量浓度与 COD 去除率的关系

由图 7 可以看出, 随着 H_2O_2 加入量的增加, COD 去除率显著上升。当 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 增加到 1800 mg/L 时, 废水中的 COD 几乎全部去除, 去除率达到 96.8%。如果用 H_2O_2 氧化分解废水中的 COD 物质, 则涉及到药剂消耗有: 加硫酸把混凝出水的 pH 值从 11 降到 3.5, 然后加入 H_2O_2 至 1000 mg/L 和 Fe^{2+} 至 50 mg/L, 然后再加石灰把 pH 值从 3.5 升到 11。估计这样药剂成本为每处理 1 m^3 废水需要 18 元。

3 结 论

a. 氧化时间为 10 min, 反应初始 pH 值为 4, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 1.83 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 5.55 \text{ g/L}$, 加入量为 1 mL, 苯胺黑药模拟废水的浓度为 300 mg/L 时, COD 去除率达到 83.6%。

b. Fenton 试剂处理苯胺黑药模拟废水, 反应有大量气泡生成, 生成物为棕红色, 需用活性炭吸附后续处理, 反应过程十分复杂, 主要发生聚合和氧化分解反应。

c. 对于实际废水, 当 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$, pH 值 = 3.5, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1800 \text{ mg/L}$ 时, 出水 $\rho(\text{COD})$ 从 1000 mg/L 降到 32 mg/L, COD 去除率为 96.8%, 达到废水排放标准。药剂成本估计为每处理 1 m^3 废水需要费用 18 元, 需要进一步研究以降低药剂成本。

参考文献:

- [1] 李有权, 刘蓉蓉. 苯胺黑药物化性质的研究[J]. 矿冶, 1994, 3(4): 50-54.
- [2] 刘勇弟, 徐寿昌. 几种类 Fenton 试剂的氧化特性及其在工业废水处理中的应用[J]. 上海环境科学, 1994, 13(3): 26-28.
- [3] 徐向荣, 王文华, 李华斌. Fenton 试剂与染料溶液的反应[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 72-74.
- [4] 姜家展, 李斌. 高难度抗生素有机废水处理[J]. 中国给水排水, 1999, 15(3): 517-518.
- [5] 王罗春, 沈丽蓉, 丁恒如, 等. Fenton 试剂处理电厂离子交换树脂再生废水[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(5): 238-240.

(收稿日期 2005-05-14 编辑: 傅伟群)