

Study on Fenton-Activated Carbon Treatment of Potassium Feldspar Reverse Flotation Wastewater

Qunying Zhang, Hongjun Huang, Pan Wang, Jiao Peng

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: 2387781891@qq.com

Received: Mar. 19th, 2020; accepted: Apr. 9th, 2020; published: Apr. 16th, 2020

Abstract

In this paper, Fenton-activated carbon was used in combination to treat the high concentration COD value of K-feldspar mine reverse flotation wastewater, and the treatment conditions were optimized. The final dosage of Fenton reagent was 15 ml/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$, the response time was 70 min, and the initial pH of the solution is 3. At the same time, 2.5 g of activated carbon is added. The results show that Fenton reagent and activated carbon can reduce the COD value and the removal rate is not high, but the combination of Fenton-activated carbon can significantly reduce the COD value, and the removal rate can reach 97.35%.

Keywords

Fenton Oxidation, Activated Carbon Adsorption, Potash Feldspar Reverse Flotation, High Concentration COD

芬顿 - 活性炭处理钾长石反浮选废水的研究

张群英, 黄红军, 王盼, 彭姣

中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙
Email: 2387781891@qq.com

收稿日期: 2020年3月19日; 录用日期: 2020年4月9日; 发布日期: 2020年4月16日

摘要

本文研究Fenton-活性炭联合使用处理钾长石矿反浮选废水的高浓度COD值,并对处理条件进行优化,最终确定Fenton试剂的 H_2O_2 投加量为15 ml/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$, 反应时间为70 min, 溶液初始pH值为3。同时加入2.5活性炭。结果表明:Fenton试剂与活性炭分别单独使用能够降低COD值,去除率不高,但Fenton-活性炭联合使用会显著降低COD值,去除率可达97.35%。

关键词

Fenton氧化, 活性炭吸附, 钾长石反浮选, 高浓度COD

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 介绍

钾长石是一种储藏非常丰富的非金属矿产资源,占地壳矿物组成50%~60%,虽然我国钾长石资源丰富,但可直接开采应用的低铁钾长石资源并不多,大多数矿石含铁量较高,需要降铁提纯,才能满足工业生产的需求[1][2]。目前,国内外在钾长石除铁研究上,主要集中在磁选、浮选与酸浸工艺[3][4]。其中以浮选为主的除铁方法虽然具有效果好,适应性强等优点,但在浮选过程中,要想得到较好的浮选效果,需要使用的药剂种类较多,且用量大,需要耗用大量的水资源,同时也会产生大量的废水,而且废水组分复杂,有害物质含量高,如果直接排放会对环境和人体健康产生极大的危害,这样的废水不仅不能直接排放,而且如果不经处理直接回用更是对浮选过程产生很大的影响。因此要想钾长石浮选除杂得到较好的工业应用,废水处理是要解决的一个重要问题。目前处理选矿废水的方法一般包括中和法、混凝法、氧化法、吸附法、自然降解法以及生化法。每种处理方法都有其优点以及相应的缺点。

Fenton氧化技术是催化氧化法历史上里程碑式的发现,1894年Fenton通过实验发现在酸性条件下 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合后对废水中的处理特别好[5][6]。为了纪念这一具有里程碑意义的重大发现,后人把亚铁离子和双氧水组成的混合反应试剂定义为Fenton试剂。同时,研究表明Fenton氧化法也逐渐在废水处理中得到了一定的应用。顾泽平等[7]利用Fenton试剂处理含苯胺黑药二苯胺基二硫代磷酸废水,研究表明:在初始pH值为4, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5155 \text{ g/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1183 \text{ g/L}$,模拟苯胺黑药废水的质量浓度为300 mg/L时,COD去除率达到83.6%。Fenton氧化法因其反应条件温和、设备简单、试剂易得易储、允许大水量连续运行等优点而逐渐在废水处理中得到广泛应用[8][9][10][11][12]。而钾长石矿反浮选除杂的过程加入的药剂种类多,废水组成成分复杂,且COD值非常高,仅仅使用某种单一的处理方法并不能达到良好的处理效果,需要结合多种方法综合使用,才能有效的处理这种复杂的选矿废水。研究表明,活性炭不仅对废水中的污染物具有吸附功能,同时对过氧化氢有催化作用,活性炭与与过氧化氢的协同作用能更好的处理废水。[13]鲁俊东、龙超、张波等[14]通过活性炭和双氧水催化氧化处理DSD废水发现,与单独的活性炭处理相比效果有很大的提升,在25℃时,添加0.35%的双氧水,脱色率达到90%以上,TOC的去除率也在40.0%以上。

本研究主要研究降低反浮选废水中高浓度 COD 的问题, 采用 Fenton-活性炭吸附的方法去除 COD, 通过正交试验和单因素试验确定最佳处理工艺, 以期为后期废水回用处理提供参考。

2. 实验部分

2.1. 废水水质

本实验废水取自钾长石矿中试反浮选废水, 废水中含有很多反浮选残余药剂, 导致废水的 COD 值较高, 成分复杂, 有强酸性, COD 为 2641 mg/L, pH 为 1.35。

2.2. 实验材料与设备

H₂O₂ 溶液(质量分数 30%), FeSO₄·7 H₂O, NaOH, 聚丙烯酰胺(PAM), 硫酸银, 重铬酸钾, 硫酸汞, 硫酸(98%), 活性炭。实验所用试剂均为分析纯, 用水为超纯水。实验仪器包括电子天平, pHS-3C 数字酸度计, 超声波清洗器, COD 快速测定仪, 实验室专用超纯水机。

2.3. 实验方法

本实验在实验室常温下进行, 实验所用废水样品为某钾长石中试反浮选废水, 实验主要采用芬顿-活性炭协同处理反浮选废水。具体实验步骤如下: (1) 取 100 ml 水样, 首先加入活性炭; (2) 加入 30% H₂O₂ 溶液和 FeSO₄·7 H₂O, 氧化; (3) 氧化后加入氧化钙, 并调节 pH 至 9 左右去除多余的 H₂O₂ 或 Fe³⁺; (4) 置于六联搅拌机搅拌 10 min 钟; (5) 再加入 PAM 搅拌 5 min 后静沉、过滤, 取滤液测定 COD。

2.4. 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定[15], 计算 COD 去除率(R, %): $R = \frac{\rho_0 - \rho_i}{\rho} \times 100\%$ 。

式中: ρ_0 为初始溶液 COD, mg/L; ρ_i 为处理好溶液的 COD, mg/L。

3. 结果与讨论

3.1. 正交试验结果

实验设计了 4 因素 3 水平正交实验, 考察了 H₂O₂ 投加量、n(H₂O₂):n(Fe²⁺)、反应时间和初始 pH 值对 COD 去除率的影响。正交实验因素水平见表 1, 正交实验结果见表 2。

Table 1. Factor levels of orthogonal experiments

表 1. 正交试验因素水平

水平	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
	H ₂ O ₂ 投加量/(ml·L)	n(H ₂ O ₂):n(Fe ²⁺)	反应时间 min	初始 pH 值
1	12	10	30	1
2	15	15	50	2
3	18	20	70	3

由表 1 可知: (1) 当 30% H₂O₂ 投加量为 15 ml、n(H₂O₂):n(Fe²⁺) = 20、反应时间为 70 min, 初始 pH 值为 3 时, COD 去除效果最好, 去除率为 97.35%。(2)影响 COD 去除率因素的主次顺序为 H₂O₂ 投加量 > n(H₂O₂):n(Fe²⁺) > 反应时间 > 初始 pH 值, H₂O₂ 投加量对 Fenton 处理效果影响最大, 较优水平为 A2B3C3D3。(3) 虽然各因素对 COD 去除率有不同程度的影响, 但每个因素都存在最佳水平, 即 30% H₂O₂

投加量为 15 ml、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$ 、反应时间为 70 min，初始 pH 值为 3，为进一步确定最优反应条件，在正交试验基础上进行单因素实验，实验条件：30% H_2O_2 投加量 15 ml， $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$ ，反应时间为 70 min，初始 pH 值为 3。

Table 2. Orthogonal test results

表 2. 正交试验结果

实验号	因素水平				COD
	A	B	C	D	去除率/%
1	1	1	1	1	94.40
2	1	2	2	2	93.18
3	1	3	3	3	95.68
4	2	1	2	3	96.29
5	2	2	3	1	96.21
6	2	3	1	2	97.35
7	3	1	3	2	95.83
8	3	2	1	3	95.46
9	3	3	2	1	95.38
k1	94.42	95.51	95.73	95.33	
k2	96.62	94.95	94.95	95.46	
k3	95.56	96.14	95.91	95.81	
R	2.20	1.19	0.96	0.48	
优水平	A2	B3	C3	D3	

3.2. 最佳工艺参数的确定

3.2.1. H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

取 100 ml 废水，在 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$ 、反应时间为 70 min，初始 pH 值为 3 条件下，改变 30% H_2O_2 投加量，考察其对 COD 去除效果的影响，结果见图 1。如图，随着 H_2O_2 的增加，COD 值先增加后又降低，当用量为 1.5 ml 时，COD 值达到最大为 94.32%。一方面 H_2O_2 在 Fenton 反应中是 $\cdot\text{OH}$ 的生成来源，有利于催化反应的进行，使去除率升高；另一方面，过量的 H_2O_2 也与生成的 Fe^{3+} 和 $\cdot\text{OH}$ ，减弱了催化反应，同时，过量的 H_2O_2 残留在溶液中未清除，用重铬酸钾测定 COD 值时，会引起 COD 的虚假增加，导致 COD 去除率计算值降低。故本实验选择 H_2O_2 投加量为 1.5 ml 时较合适。

3.2.2. $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 对 COD 去除率的影响

取 100 ml 废水，在 H_2O_2 投加量为 15 ml、反应时间为 70 min，初始 pH 值为 3 条件下， $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 对废水 COD 去除率的影响见图 2。由图可知： $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 较小时，过量的 Fe^{2+} 会和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 Fe^{3+} ，COD 去除率较低；当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$ 时，COD 去除率最高，达到 93.56%；随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 的增大，溶液中 Fe^{2+} 浓度过低， H_2O_2 的催化分解速率减慢，溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 较低，COD 的去除率又下降。故本实验选择 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$ 较合适。

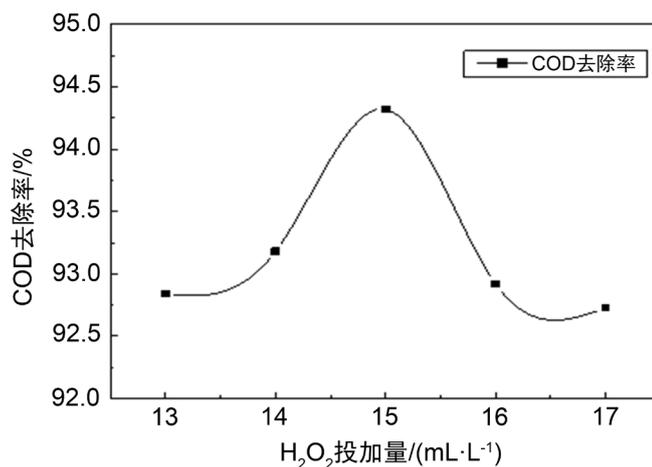


Figure 1. Effect of H₂O₂ dosage on COD removal rate

图 1. H₂O₂ 投加量对 COD 去除率的影响

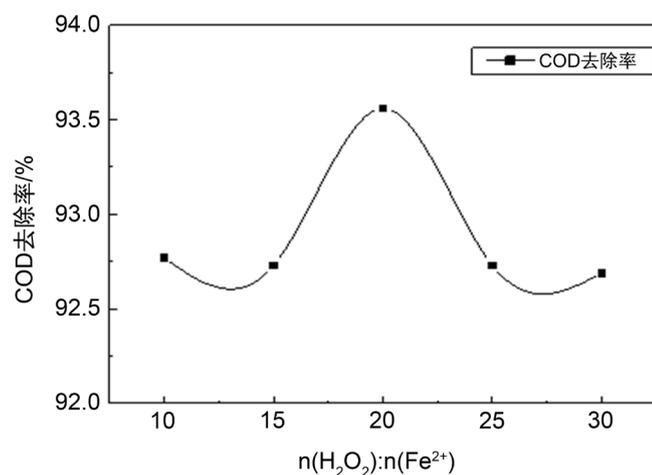


Figure 2. Effect of n(H₂O₂):n(Fe²⁺) on COD removal rate

图 2. n(H₂O₂):n(Fe²⁺)对 COD 去除率的影响

3.2.3. 反应时间对 COD 去除率的影响

取 100 ml 废水，在 H₂O₂ 投加量为 15 ml、n(H₂O₂):n(Fe²⁺) = 20、初始 pH 值为 3 条件下，改变反应时间，考察其对 COD 去除效果的影响，结果见图 3。由图可知：Fenton 反应的初始速率较快，去除率显著提高，而后再增加反应时间，去除率变化不明显，尤其是后趋于稳定，故采 70min 为最佳反应时长。

3.2.4. 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

取 100 ml 废水，在 H₂O₂ 投加量为 15 ml、n(H₂O₂):n(Fe²⁺) = 20、反应时间为 70 min 条件下，改变初始 pH 值，考察其对 COD 去除效果的影响，结果见图 4。由图 4 可知，随着溶液 pH 的升高，COD 值先升高再降低。原因是 H₂O₂ 的分解速率受 pH 值得影响，pH 值较低时，H₂O₂ 分解较慢，H⁺ 会在一定程度上影响·OH 的作用，与·OH 反应生成 H²O，并会影响 Fe³⁺ 的还原，不利于 Fe²⁺ 的催化再生，阻碍了氧化反应的进程；当溶液的 pH 偏高时，会抑制 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 反应生成·OH；而在碱性环境下，H₂O₂ 会自分解生成 H₂O 和 O₂，使生成的·OH 浓度降低，同时 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 也会发生沉淀反应而失去催化能力，导致 COD 去除率下降。故本实验选择初始溶液 pH 为 3 较合适，此时 COD 去除率在 93.56%。

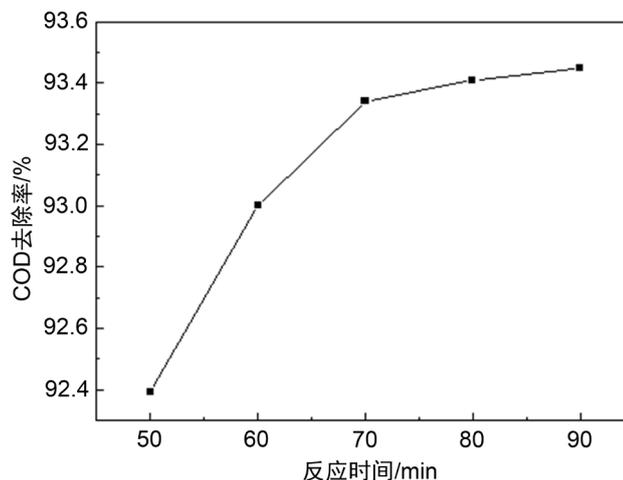


Figure 3. Effect of reaction time on COD removal rate

图 3. 反应时间对 COD 去除率的影响

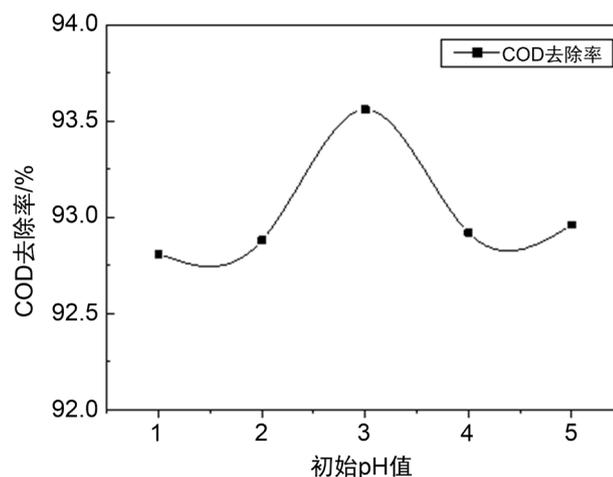


Figure 4. Effect of initial pH value on COD removal rate

图 4. 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

3.2.5. 活性炭用量影响

本实验考察 fenton 与活性炭的协同影响, 做两组对比实验, 单一 fenton 氧化和加活性炭同时协同氧化两组, 主要实验步骤如下: 实验将废水分为 2 组, 每组 5 个样品, 进行活性炭吸附实验, 实验步骤如下:

- 1) 调节废水的 pH 值为 3;
- 2) 在一组废水中加入的 fenton 氧化, 在另一组中加入 fenton 和活性炭氧化;
- 3) 用 NaOH 调节氧化后的废水 pH 值到 9~10;
- 4) 调节后加入混凝剂 200 r/min 搅拌 2 min;
- 5) 再向样品中加入助凝剂 PAM, 以 300 r/min 搅拌 3 min;
- 6) 搅拌后静置 30 min, 取上清液测 COD 值。

实验结果见图 5。由图可知: 单一从活性炭用量上来看, 随着活性炭用量的增加, COD 去除率也随之增加, 这是因为活性炭有着良好的吸附能力, 活性炭用量越多, 比表面积越大, 吸附性能越好。但活

性炭用量持续增加 COD 的去除率并没有很大的提升, 活性炭的利用率在 2.5 g 达到最大。另一方面对比来看, 在 fenton 氧化的基础上加入活性炭效果比不加活性炭效果要好, 活性炭的吸附性能对 fenton 有一定的帮助, 两者合用, 能增加效果。

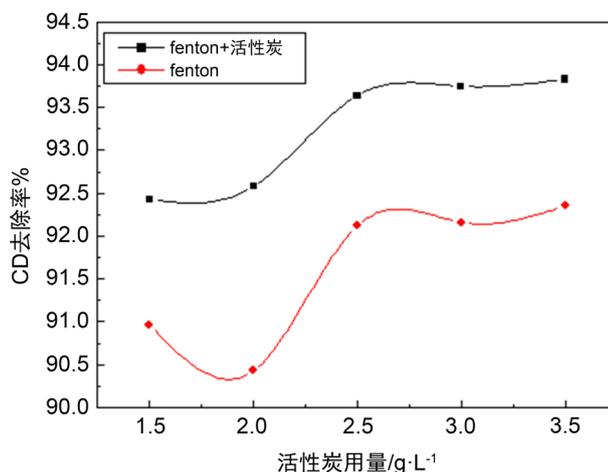


Figure 5. Effect of activated carbon on COD removal rate
图 5. 活性炭对 COD 去除率的影响

4. 结论

1) 通过正交试验确定 Fenton-活性炭反应的影响因素分别为 H_2O_2 投加量、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 、反应时间和初始 pH 值, 各因素对 COD 去除效果的影响主次顺序: H_2O_2 投加量 > $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ > 反应时间 > 初始 pH 值。

2) 根据正交试验结果, 以及单因素实验的最佳工艺的确定, 综合考虑到成本与环保等方面的问题, 确定本实验的最佳工艺条件为: H_2O_2 投加量为 15 ml/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+}) = 20$, 反应时间为 70 min, 初始 pH 值为 3, 在最佳工艺条件下 COD 去除效果最好, 去除率为 97.35%。

3) 采用 Fenton-活性炭联合处理高浓度反浮选废水, 去除效果较单独使用 Fenton 效果好, 且操作简单, 成本不高, 具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 张锦瑞. 钾长石除铁降硅选矿试验[J]. 化工矿物与加工, 1999(6): 1-4.
- [2] 李文军, 岳铁兵, 吕良, 等. 某钾长石选矿除铁试验[J]. 矿冶工程, 2014, 34(1): 44-46.
- [3] 王蓓, 罗兴, 杨晓峰. 某地高碳难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(6): 26-30.
- [4] 孔令强. 刚果(金)某难选铜钴矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(3): 58-61.
- [5] Venkatadri, R. and Peter, R.W. (1993) Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide Fenton Reagent and Titanium Dioxide-Assisted Photo Catalysis. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **10**, 107-149. <https://doi.org/10.1089/hwm.1993.10.107>
- [6] Lam, F.L.Y. and Hu, X.J. (2007) A High Performance Bimetallic Catalyst for Photo-Fenton Oxidation of Orange II over a Wide pH Range. *Catalysis Communication*, **8**, 2125-2129. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.025>
- [7] 顾泽平. 含苯胺黑药废水的物化净化特性研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2006.
- [8] 张雪. Fenton 氧化处理石化二级出水的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- [9] 魏继苗. Fenton 氧化法处理石化二级出水的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2013.
- [10] 魏健, 赵乐, 宋永会, 等. 均相 Fenton 法处理干法腈纶废水工艺优化与分析[J]. 环境科学学报, 2013, 33(8): 2187-2192.

-
- [11] 张晓娟, 刘发强, 王树勛. Fenton 试剂处理污水回用装置反渗透单元浓水的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 156-157.
- [12] 彭人勇, 邱晓. $O_3-H_2O_2$ 氧化法处理印染废水[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 308-311.
- [13] 刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛. 活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2201-2208.
- [14] 鲁俊东, 龙超, 张波, 等. 活性炭-双氧水催化氧化法深度处理 DSD 酸废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 384-386.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.