

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.10.003

焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法强化处理锡多金属选矿废水性能研究

唐林旺^{1,3}, 农运礼¹, 梁秀霞¹, 李树根¹, 张周杰^{2,3}, 王俊峰^{2,3*}

(1. 广西高峰矿业有限责任公司, 广西 河池 547205; 2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;
3. 矿冶环境污染防治江西省重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 针对芬顿法处理成分复杂矿山废水中常因 Fe^{2+} 消耗快、循环慢导致的药剂消耗大、易反色及稳定性差等问题, 本研究将具有 Fe^{2+} 络合能力的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 引入芬顿体系, 探究其对锡多金属选矿废水的强化处理性能。结果表明: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的添加使废水 COD_{Cr} 、Sb和SS的去除率分别提升9.6%、8.7%和8.3%。以 COD_{Cr} 去除率为指标, 通过单因素试验考察了pH、 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 、 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和反应时间对其的影响。在 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD}_{\text{Cr}})=3:1$ 的条件下, 响应面优化得到最佳工艺参数为pH=3, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:3$, 反应时间为29.8 min。沉淀物的SEM和XRD对比分析表明, 添加 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的芬顿体系沉淀物结晶度更高, 结构规则且边缘清晰, 主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和钙磷石。推测 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 通过稳定 Fe^{2+} 浓度促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 从而强化芬顿反应性能。

关键词: 锡多金属选矿废水; 芬顿法; 焦磷酸钠; 络合; 性能强化

中图分类号: TQ128; X703

文献标识码: A

Enhanced performance of Fenton process with sodium pyrophosphate/ Fe^{2+} for treating multi-metallic-containing tin dressing wastewater

Tang Linwang^{1,3}, Nong Yunli¹, Liangxiuxia¹, Li Shugen¹, Zhang Zhoujie^{2,3}, Wang Junfeng^{2,3*}

(1. Guangxi Gaofeng Mining Co., Ltd., Hechi 547205, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
3. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention and Control in Mining and Metallurgy, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Aiming at the problems of large agent consumption, easy to turn back and instability due to the fast consumption and slow circulation of Fe^{2+} in the treatment of complex mine wastewater by the Fenton method, sodium pyrophosphate possessing Fe^{2+} complexing ability was applied into the Fenton process system to explore its enhanced performance in treating multi-metallic tin dressing wastewater. The results showed that the addition of sodium pyrophosphate increased the removal rates of COD_{Cr} , Sb, and SS in the wastewater by 9.6%, 8.7% and 8.3%, respectively. Using the COD_{Cr} removal rate as the evaluation metric, single-factor experiments were conducted to investigate the effects of pH value, $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD}_{\text{Cr}})$, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ and reaction time. Under the condition of $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD}_{\text{Cr}})=3:1$,

收稿日期: 2025-01-06

修回日期: 2025-02-23

作者简介: 唐林旺(1993—), 男, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为矿山环境污染治理技术, email: jeffery1125@126.com

通信作者: 王俊峰, email: wangjf8591@jxust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(42377234); 企业合作项目(HXYS040405202308093)

引用信息: 唐林旺, 农运礼, 梁秀霞, 等. 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法强化处理锡多金属选矿废水性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(10): 17-25.

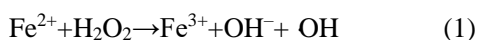
Tang Linwang, Nong Yunli, Liangxiuxia, et al. Enhanced performance of Fenton process with sodium pyrophosphate/ Fe^{2+} for treating multi-metallic-containing tin dressing wastewater[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(10): 17-25.

the response surface optimization determined the optimal parameters as pH=3, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:3$, and a reaction time of 29.8 min. Comparative SEM and XRD analysis of the precipitates revealed that the Fenton system with sodium pyrophosphate produced precipitates with higher crystallinity, regular structure, and sharper edges, primarily composed of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and calcium phosphate. It is hypothesized that sodium pyrophosphate stabilized Fe^{2+} concentration, thereby promoting the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycle and enhancing the Fenton reaction performance.

Keywords: multi-metallic-containing tin dressing wastewater; Fenton process; sodium pyrophosphate; complexation; enhanced performance

随着锡多金属选矿工艺的不断升级，其流程复杂化导致选矿废水量显著增加。此类废水具有水量大、悬浮物(SS)浓度高、污染物种类复杂的特点，主要污染物包括由有机选矿药剂引发的化学需氧量 COD_{Cr} 、悬浮物及锑(Sb)等重金属离子^[1]。值得注意的是，这些污染物常以络合态或螯合态的有机团聚物形式存在，化学结构高度稳定，传统方法难以有效降解。若未经处理直接排放，将对周边水体及生态系统造成严重危害。因此，开发高效稳定、药剂消耗低的废水处理技术，实现重金属深度去除与有机物彻底降解，对环境保护及可持续发展具有重要意义。

芬顿法(Fenton Process)作为一种高级氧化技术，在矿山废水处理中展现出独特优势。其核心机理是通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，反应式为：



反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 可高效降解难分解有机物，将其转化为无害的无机小分子^[2-4]。在此过程中， $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环至关重要， Fe^{2+} 作为电子供体驱动反应进行，而 Fe^{3+} 通过调节pH至6~8后发生水解，形

成具有絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体，进一步通过网捕作用去除重金属离子^[5-9]。然而，在处理成分复杂的锡多金属选矿废水时， Fe^{2+} 的快速消耗与低效循环导致药剂投加量增加、出水易反色且稳定性差，制约了其实际应用。针对上述问题，亟需对芬顿法进行优化研究。

焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)是一种无机络合剂，其分子中的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团可与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子形成稳定络合物，从而延缓 Fe^{2+} 氧化速率。研究表明，添加磷酸盐类络合剂(如焦磷酸盐、四聚磷酸盐)可提高金属离子溶解度，进而强化芬顿体系的氧化效能^[10-12]。基于此，本研究将 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 引入芬顿体系，通过其与 Fe^{2+} 的络合作用稳定浓度，旨在解决 Fe^{2+} 快速消耗导致的药剂效率低、运行不稳定等问题，最终实现芬顿法处理性能的显著提升。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验中主要所用试剂见表1，其中实验分析用水均采用实验室自制去离子水。

表 1 实验用主要试剂

Tab.1 List of main reagents for the experiment

| 药剂名称 | 化学式 | 纯度 | 厂家 |
|---------|---|----|---------------|
| 硫酸 | H_2SO_4 | AR | 江西洪都生物化学有限公司 |
| 氢氧化钠 | NaOH | AR | 西陇化工股份有限公司 |
| 七水合硫酸亚铁 | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 30%过氧化氢 | H_2O_2 | AR | 西陇化工股份有限公司 |
| 无水焦磷酸钠 | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | AR | 天津科密欧化学试剂有限公司 |

1.2 主要仪器

SN-MS-6D型磁力搅拌器、P70F23P-G5(S0)型微波炉、AS30600BT型超声波清洗器、pH-3C型pH计、PNG-9247A电热恒温鼓风干燥箱、ZEISS Gemini

300扫描电子显微镜、Axiosmax X射线荧光光谱仪型号。

1.3 实验废水性质

实验废水来自公司矿山锡多金属选矿厂，主要

含有 COD_{Cr} 、锑和悬浮物等重金属离子,废水呈现强碱性。水质指标见表2。

表2 锡多金属选矿废水主要水质指标

Tab.2 Main water quality indicators of tin ore processing wastewater

| $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\text{Sb}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\text{SS}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | pH |
|--|---|---|-------|
| 161.2 | 4.18 | 1 500 | 11.48 |

1.4 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法处理工艺

为探究 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 对芬顿体系的强化作用,基于传统芬顿法药剂组合,引入适量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 作为 Fe^{2+} 络合剂,系统研究其对反应体系氧化效能及稳定性的影响。具体工艺流程如图1所示。

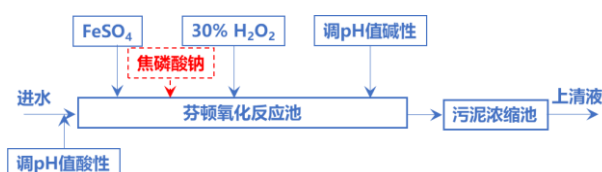


图1 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法处理工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of sodium pyrophosphate complexation Fe^{2+} Fenton system

1.5 实验方法

1.5.1 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法处理探索实验

(1) 对比实验

实验在常温常压下分2组进行。分别取每组水样体积为200 mL。根据废水中 COD_{Cr} 初始浓度 $161.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,按质量比 $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 1 : 1$ 计算理论 H_2O_2 投药量。其中, H_2O_2 溶液浓度为30%(质量分数),密度为 $1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。同时物质的量比 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$ 计算七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)的投加量。具体实验步骤如下:

① 调节初始pH:采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硫酸溶液将废水pH调至设定值 3.0 ± 0.1 ;

② 药剂投加:依次加入 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 及 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,于350 r/min转速下搅拌30 min;

③ 中和絮凝:反应结束后,以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液调节pH至7~8絮凝沉淀。必要时投加聚丙烯酰胺(PAM)溶液促进絮凝;

④ 沉淀与检测:静置30 min沉淀后取上清液,测定 COD_{Cr} 、Sb及SS浓度,计算污染物去除率。

(2) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 用量实验

在实验(1)的基础上,分别改变 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 用量为70、100、130、160和190 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,转速350 r/min,

充分反应后,调节pH至8,静置沉淀后取上清液检测,分别计算 COD_{Cr} 、Sb和SS的去除率。

1.5.2 单因素影响实验

为明确 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 强化芬顿体系的关键影响因素并确定最佳工艺条件,本研究在探索实验的基础上,以 COD_{Cr} 去除率为评价指标,选取pH、 $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 质量比、 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 物质的量比及反应时间为单因素变量,开展系统实验研究。每组实验设置5个变量,实验于常温(25 ± 2) $^\circ\text{C}$ 、常压条件下进行,药剂投加量基于理论计算值按比例梯度递增,数据采集后通过方差分析($p < 0.05$)确定显著性差异。

1.6 响应面法优化分析

基于单因素实验结果,选取pH、硫酸亚铁用量、 H_2O_2 用量及反应时间为优化变量,采用Box-Behnken设计(BBD)构建三因素三水平响应面模型,以 COD_{Cr} 去除率最大化为目标函数。实验在固定质量比 $m(\text{H}_2\text{O}_2) : m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 3 : 1$ 的条件下进行,利用Design-Expert 11软件完成实验设计与数据分析。通过拟合二次多项式回归方程,解析各因素主效应及交互作用对 COD_{Cr} 去除率的影响,并绘制三维响应曲面与二维等高线图量化变量间关系。结合方差分析与显著性检验($p < 0.05$),筛选出关键影响因素,最终通过模型预测最优工艺参数组合。优化后的条件经三次平行实验验证,相对误差控制在5%以内,确保模型可靠性。

1.7 污染物去除率计算

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为污染物去除率,%; C_0 为污染物初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为污染物最终浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法处理探索实验

2.2.1 对比实验结果

对比实验结果如图2所示。从图2可以看出,焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法处理效果好于传统芬顿法处理。废水中的主要污染物 COD_{Cr} 、Sb和SS的去除率分别提高9.6%、8.7%和8.3%,处理效果显著。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 用量影响的实验结果如图3所示。随着反应进行, COD_{Cr} 去除率均呈现逐渐增加的趋势。当 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 浓度为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD_{Cr} 、Sb和SS去除率分别为92.2%、94.7%和98%。随着 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 用量的增加,三者去除率中最大仅增加了1.2%,提升效果不显著,这与有关报道一致^[6]。鉴于SS与Sb的去

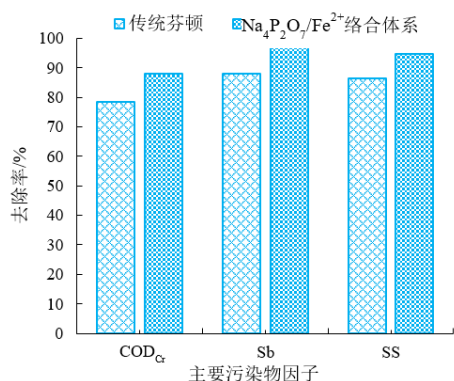


图2 焦磷酸钠/Fe²⁺芬顿法与传统芬顿对比结果

Fig.2 Comparison results of Na₄P₂O₇/Fe²⁺ Fenton system and traditional Fenton

除效果已接近极限, 后续实验选择COD_{Cr}作为核心评价指标, 以期更好地反映工艺优化效果。

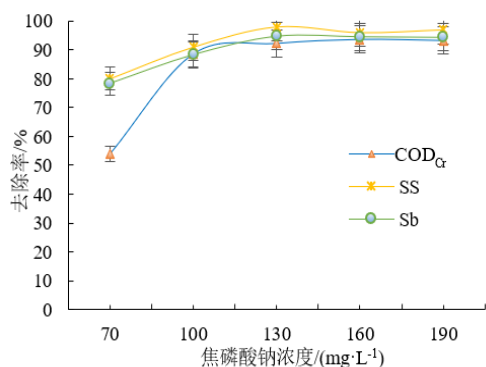


图3 焦磷酸钠用量变化的影响结果

Fig.3 Effects of changes in sodium pyrophosphate dosage

2.2 单因素影响实验结果

2.2.1 反应体系 pH 变化的影响

调节反应体系的pH分别为2、2.5、3.0、3.5和4.0, 实验结果如图4所示。从图4中可以看出, 当体系pH从2.0提高到3.0时, COD_{Cr}去除率由82.1%提升至峰值91.8%; 继续升高pH至4.0时, 去除率显著下降至76.5%, 呈现先增后减趋势。这一现象与芬顿反应中Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原平衡及·OH生成效率密切相关。当pH=3时, 充足的H⁺可抑制Fe²⁺的快速氧化(Fe²⁺→Fe³⁺), 维持较高的Fe²⁺浓度, 促进H₂O₂持续分解生成·OH, 从而增强氧化能力^[3]。pH<2时, 过量H⁺导致H₂O₂以H₃O₂⁺形式稳定, 降低·OH产率。当pH>3时, Fe²⁺氧化速率急剧升高, Fe³⁺浓度上升(溶液颜色由浅绿渐变为红棕), 导致H₂O₂无效分解; Fe³⁺水解生成Fe(OH)₃胶体, 抑制Fe²⁺/Fe³⁺循环; H₂O₂的氧化还原电位(E⁰=1.76 V)随pH升高而降低, 削弱其氧化能力^[4, 13]。

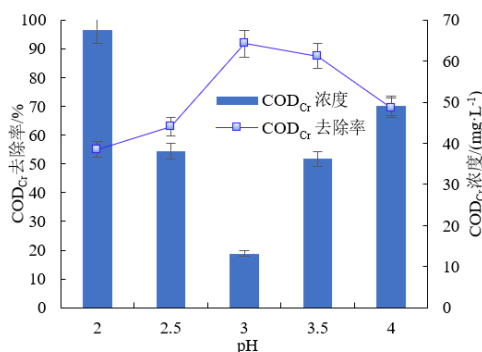


图4 反应体系 pH 变化对 COD_{Cr} 去除效果的影响

Fig.4 Effect of pH changes in reaction system on COD_{Cr} removal efficiency

2.2.2 m(H₂O₂):m(COD_{Cr})变化的影响

按照m(H₂O₂):m(COD_{Cr})质量比分别为1:1、2:1、3:1、4:1和5:1分别加入H₂O₂溶液。实验结果如图5所示。从图5中可以看出, 随着H₂O₂氧化剂添加量的增加, COD_{Cr}去除率呈先增后减的趋势, 并于m(H₂O₂):m(COD_{Cr})质量比为3:1时达到峰值93.3%。出现这一现象的原因是H₂O₂投加量较低时, ·OH生成量受限, 导致有机物氧化不完全。足量的H₂O₂与Fe²⁺反应生成充足·OH, 实现高效降解。过量H₂O₂引发自淬灭效应, 消耗·OH, 降低氧化效率。

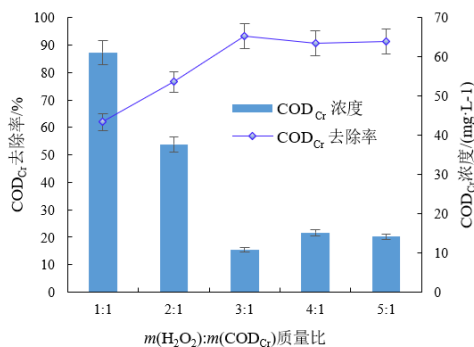


图5 m(H₂O₂):m(COD_{Cr})变化对 COD_{Cr} 去除的影响结果

Fig.5 Results of m(H₂O₂):m(COD_{Cr}) changes on COD_{Cr} removal

2.2.3 n(Fe²⁺):n(H₂O₂)变化的影响

按照n(Fe²⁺):n(H₂O₂)物质的量比为1:1、1:2、1:3、1:4和1:5分别加FeSO₄。实验结果如图6所示。从图6中可以看出, 随着FeSO₄投加量的增加, COD_{Cr}去除率呈先增后减的趋势, 当n(Fe²⁺):n(H₂O₂)为1:3时达到峰值92.5%。这一现象与Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原平衡及·OH生成效率密切相关。Fe²⁺浓度较低时, H₂O₂分解生成·OH的速率受

限, 导致有机物氧化不完全。足量 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成充足 $\cdot\text{OH}$, 实现高效降解。过量 Fe^{2+} 被 H_2O_2 迅速氧化为 Fe^{3+} (溶液颜色由浅绿渐变为红棕), 导致 Fe^{3+} 积累; Fe^{3+} 与 H_2O_2 反应生成 Fe^{2+} , 消耗 H_2O_2 并抑制 $\cdot\text{OH}$ 生成; Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 阻碍反应传质^[9]。

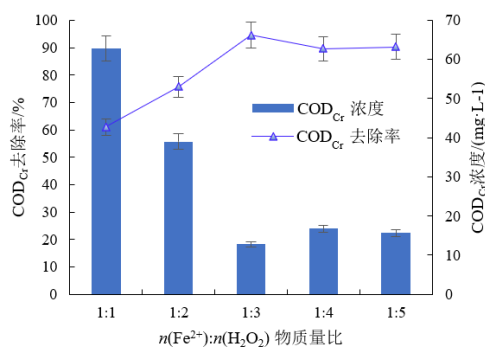


图6 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 变化对 COD_{Cr} 去除率的影响结果

Fig.6 Effect of $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ changes on COD_{Cr} removal rate

2.2.4 反应时间的影响

反应时间分别设置为10、20、30、40和50 min, 实验结果如图7所示。从图7中可以看出, 在10~50 min反应时间范围内, COD_{Cr} 的去除率呈先快速上升后趋于平稳的趋势, 反应时间为30 min时去除率达峰值92.3%, 进一步延长反应时间至50 min, 去除率仅小幅提升0.8%, 表明体系内氧化反应于30 min后基本达到动力学平衡。此结果说明, 废水中可降解有机物在30 min内已被充分矿化, 后续反应主要对

难降解组分进行缓慢氧化。因此, 综合处理效率与能耗成本, 确定该体系最佳反应时间为30 min。

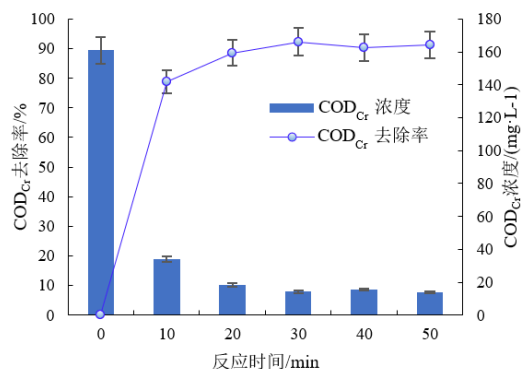


图7 反应时间变化对 COD_{Cr} 去除率的影响结果

Fig.7 Results of the effect of reaction time changes on COD_{Cr} removal efficiency

2.3 响应面优化分析

2.3.1 响应面设计

单因素实验结果表明, pH、 FeSO_4 投加量及反应时间对芬顿法处理锡多金属选矿废水的 COD_{Cr} 去除率具有显著影响, 且各因素间作用规律存在差异。为进一步优化工艺参数, 在固定质量比 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD}_{\text{Cr}})=3:1$ 的条件下, 基于Box-Behnken设计(BBD)构建三因素三水平响应面模型。以 COD_{Cr} 去除率为响应值, 利用Design-Expert 11.0软件进行实验设计、数据拟合及方差分析, 探究各变量主效应与交互作用对去除率的影响。实验因素及水平设计如表3所示。

表3 响应面实验因素

Tab.3 Response surface experimental factors

| 因素 | 编码 | 水平 | | |
|---|-----|-----------|-----------|----------|
| | | -1 | 0 | 1 |
| pH | x | 2.5 | 3 | 3.5 |
| 反应时间/min | y | 20 | 30 | 40 |
| $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ | z | 0.25(1:4) | 0.33(1:3) | 0.5(1:2) |

2.3.2 响应面优化拟合

采用Design-Expert 11.0软件中的Box-Behnken对实验结果进行回归拟合和方差分析, 模型的拟合结果见表4。以 COD_{Cr} 去除率(R_e)为因变量, 以pH(x)、反应时间(y)和 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ (z)为自变量, 拟合方程如下:

$$R_e = 90.28 - 0.23x + 0.13y + 2.75z + 0.47xy - 0.27xz - 1.38yz - 3.95x^2 - 3.40y^2 - 7.72z^2 \quad (3)$$

由表4可知, 该回归模型的 $R^2=0.9780$, 表明模型可解释97.8%的响应值变异。 $R^2_{\text{Adjusted}} - R^2_{\text{Predicted}} = 0.1881 < 0.2$, 说明模型具有较高的预测精度与拟合优度。此外, 变异系数 $C.V.=1.31\% < 10\%$, 表明实验重复性良好; 信噪比为 $16.421 > 4$, 进一步验证了模型的可靠性。由图8~10可知, 模型的失拟项 $P < 0.0001$, 表明该回归方程是显著的, 能较好地预测实验条件对 COD_{Cr} 去除率的影响; 模型的失拟项

表 4 Box-Behnken 实验结果方差分析

Tab.4 Analysis of variance of Box-Behnken experiment results

| | | | |
|-----------------|----------|-------------------------|---------|
| 标准偏差(Std. Dev.) | 1.078 95 | 拟合度(R^2) | 0.978 |
| 均值(Mean) | 82.23 | 校正拟合度(Adjusted R^2) | 0.949 7 |
| 变异系数(C.V.%) | 1.31 | 预测拟合度(Predicted R^2) | 0.761 6 |
| 误差平方预测(PRESS) | 88.23 | 信噪比(Adeq Precision) | 16.421 |

$P=0.2003 > 0.05$, 模型失拟项不显著, 表明不存在失拟因素, 预测模型较稳定。综上所述, 各因素对 COD_{Cr} 去除率影响强度排序为 $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2) >$ 反应体系 $pH >$ 反应时间。

2.3.3 双因素交互作用分析

为定量解析各因素间交互作用对 COD_{Cr} 去除率的影响, 本研究借助 Design-Expert 11.0 软件生成的等高线图与三维响应曲面图进行综合分析。同心圆状等高线表明两因素交互作用不显著 ($p > 0.05$); 椭圆形等高线反映交互作用显著 ($p < 0.05$), 且椭圆长

轴方向代表敏感性更高的因素。响应曲面坡度越大, 表明该因素主效应越显著(如 $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ 对 COD_{Cr} 去除率影响最显著)。曲面趋于平缓, 则因素效应较弱(如反应时间的影响相对较小)。通过上述分析可知, 在芬顿体系优化中, $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ 与 pH 的交互作用对 COD_{Cr} 去除率影响最为显著(图 8~图 10), 而反应时间与其他因素的交互效应较弱。

由图 8 可知, 固定 $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ 因素, 时间和 pH 两个因素形成的坡度比较平缓且等高为圆形, 说明这两个因素对 COD_{Cr} 去除率的影响较小。

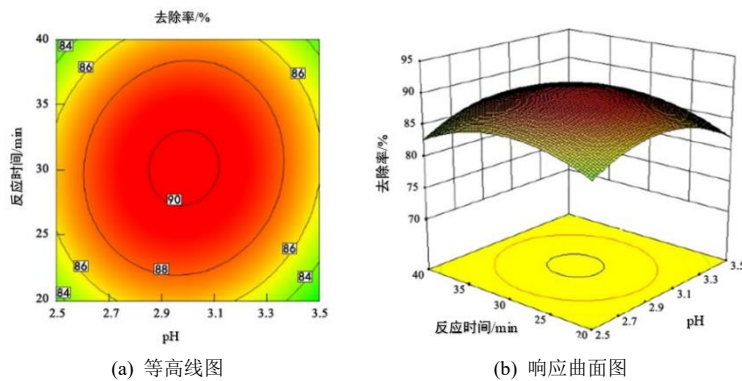


图 8 反应时间和 pH 对 COD_{Cr} 去除率的等高线图和响应曲面图

Fig.8 Contour and response surface plots of COD_{Cr} removal rate with reaction time and pH value

由图 9 可知, 固定反应时间因素, $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ 和 pH 两个因素形成的坡度陡且等高线为椭圆

圆形, 说明这两个因素对 COD_{Cr} 去除率的影响显著, 且交互作用明显。

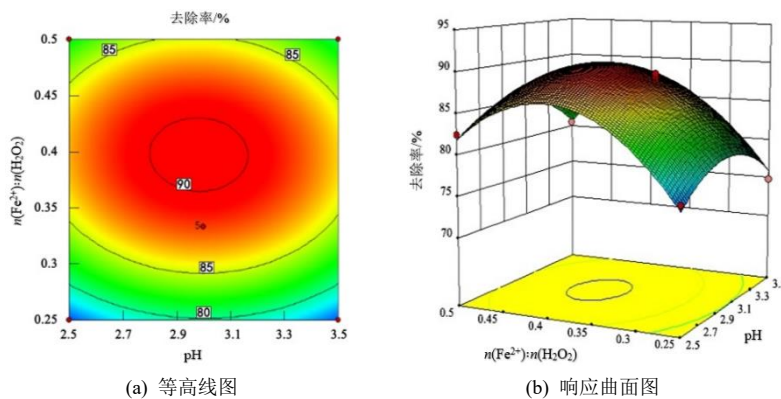


图 9 $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ 和 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的等高线图和响应曲面图

Fig.9 Contour and response surface plots of $n(Fe^{2+}) : n(H_2O_2)$ and pH values on COD_{Cr} removal rate

由图10可知,固定pH因素, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和时间两个因素形成的坡度陡且等高线为椭圆形,说明这两个因素对 COD_{Cr} 去除率的影响显著,且交互作用明显。

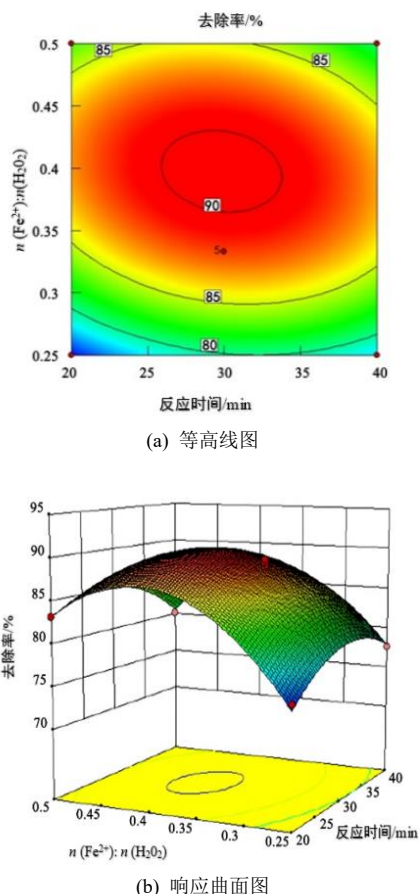


图10 反应时间和 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 COD_{Cr} 去除率的等高线图和响应曲面图

Fig.10 Contour and response surface plots of reaction time and $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ on COD_{Cr} removal rate

2.3.4 最优条件分析与验证

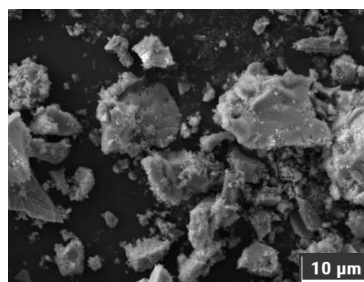
通过Box-Behnken响应面模型优化,得出了以下最优工艺参数: $\text{pH}=3$,反应时间控制在29.8 min, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为1:3。在此条件下,模型预测 COD_{Cr} 去除率理论值为90.52%。

为了验证这一预测结果的准确性,在最优参数条件下进行三组平行验证实验,实测 COD_{Cr} 去除率分别为89.8%、90.2%和89.3%,平均值为(89.9±0.5)%。实测值与预测值的相对误差分别为0.79%、0.35%和1.35%(均<5%),表明模型预测精度满足工程要求($R^2_{\text{Predicted}}=0.7616$)。该结果证实,响应面模型能够有效指导实际工艺优化,具备较高的可靠性与应用价值。

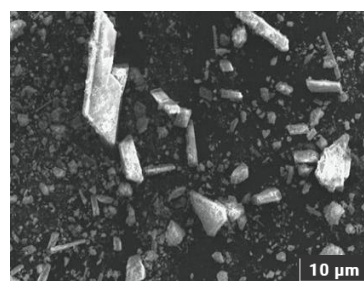
3 沉淀物表征对比分析

3.1 扫描电镜(SEM)对比分析

采用扫描电镜(SEM)对传统芬顿法及 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 强化芬顿法产生的沉淀物进行形貌对比分析(图11)。在1 000倍放大(10 μm)下观察发现,传统芬顿法沉淀物(图11(a)),颗粒呈无定形团聚态,分散性较差,表面粗糙且边缘模糊; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 强化芬顿法沉淀物(图11(b)),颗粒呈规则晶体结构,分散均匀,粒径分布集中(1~3 μm),面棱角清晰,可见典型 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 立方晶型及钙磷石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 针状结晶。上述差异表明, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的添加可通过络合 Fe^{2+} 延缓氧化速率,促进 Fe^{3+} 有序水解并诱导晶体定向生长,从而改善沉淀物结晶度与分离性能。



(a) 芬顿法沉淀物 SEM 图(1 000 倍)



(b) 焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法沉淀物 SEM 图(1 000 倍)

图11 实验沉淀物 SEM 对比结果

Fig.11 SEM image of the precipitate in the comparative experiment

3.2 沉淀物的 XRD 对比分析

沉淀物的XRD对比分析结果如图12所示。图12中a曲线为传统芬顿法处理废水的沉淀物XRD图谱,图12中b曲线为焦磷酸钠/ Fe^{2+} 芬顿法沉淀物图谱。对比可知:传统芬顿法沉淀物(a曲线)主要特征峰对应无定形氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,结晶度较低; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 强化芬顿体系体系沉淀物(b曲线)除 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 特征峰外,新增钙磷石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 及石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的衍射峰,且峰强度显著提高,表明其结晶度与物相纯度更高。

Fe(OH)₃源于芬顿反应中Fe²⁺的氧化水解:



CaSO₄·2H₂O是由废水中残留的Ca²⁺与SO₄²⁻结合生成,其微溶性导致沉淀量较少,Ca₅(PO₄)₃(OH)来自Na₄P₂O₇在酸性条件下部分水解生成PO₄³⁻,再与Ca²⁺经系列反应形成。结合SEM分析(图11)可知,添加的Na₄P₂O₇通过调控Fe²⁺/Fe³⁺氧化动力学,促进Fe(OH)₃晶粒有序生长,同时引入PO₄³⁻诱导钙磷石结晶,最终形成以Fe(OH)₃-Ca₅(PO₄)₃(OH)复合晶体为主的沉淀体系。此类结晶态沉淀不仅提升了重金属离子(如Sb³⁺)的共沉淀效率,还通过表面吸附作用进一步强化污染物去除^[14-18]。

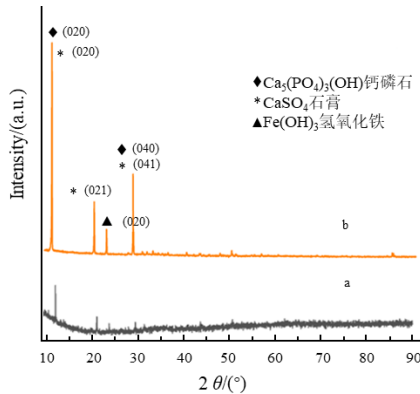


图 12 沉淀物的 XRD 对比结果

Fig.12 XRD comparative analysis results of precipitates

在芬顿/类芬顿反应体系中,Fe²⁺/Fe³⁺的高效循环是维持持续氧化能力的关键,其基础机制已在文献中深入探讨^[16, 19-21]。然而,针对络合剂调控Fe²⁺氧化动力学的作用机理研究仍较为有限。本研究提出Na₄P₂O₇作为Fe²⁺的强效络合剂,通过Fe²⁺缓释与稳态维持,P₂O₇⁴⁻与Fe²⁺形成稳定的Fe(P₂O₇)₂⁶⁻络合物,降低Fe²⁺的氧化速率,避免其过早转化为Fe³⁺。络合态Fe²⁺通过动态平衡逐步释放游离Fe²⁺,维持反应体系中Fe²⁺的足够的稳态浓度。缓释的Fe²⁺与H₂O₂反应生成·OH,同时Fe³⁺被P₂O₇⁴⁻还原再生为Fe²⁺,形成自持循环链。循环效率提升使·OH产率有效增加,显著强化有机物降解能力。在反应终点时,Fe²⁺与Fe³⁺结合形成FePO₄·xH₂O及Ca₅(PO₄)₃(OH)沉淀(图12),实现磷的固定化。并且此类结晶态沉淀通过表面吸附及共沉淀作用,进一步截留废水中的重金属离子(如Sb³⁺、Cu²⁺)。上述提出的作用机理(图13)表明,Na₄P₂O₇不仅通过络合作用优化Fe²⁺/Fe³⁺循环动力学,还通过诱导功能化沉淀生成实现污染物深度去除,为复杂废水处理提供了双重保障

机制。

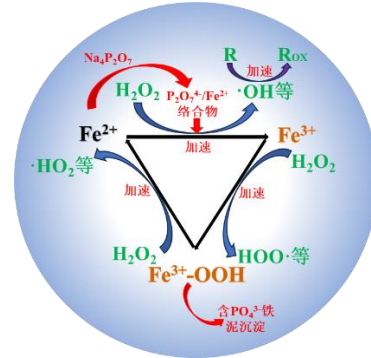


图 13 焦磷酸钠作用机理推测示意图

Fig.13 Schematic diagram of the speculated mechanism of Fenton process with sodium pyrophosphate

4 结论

本研究针对传统芬顿法处理锡多金属选矿废水中存在的Fe²⁺快速消耗、循环效率低导致的药剂成本高及运行不稳定等问题,创新性地引入焦磷酸钠/Fe²⁺芬顿法应用于锡多金属选矿废水处理中。通过对对比实验、Na₄P₂O₇用量、pH、m(H₂O₂):m(COD_{Cr})、n(Fe²⁺):n(H₂O₂)及反应时间等影响因素实验、响应面优化、沉淀物的SEM和XRD对比等系统性研究,确定了最佳条件,推测了Na₄P₂O₇在整个反应过程中作用机理。主要结论如下:

(1) 与芬顿法处理效果相比,添加130 mg·L⁻¹ Na₄P₂O₇的强化体系显著提升了污染物去除效率,其中COD_{Cr}、镉和悬浮物去除率分别提高9.6%、8.7%与8.3%。Na₄P₂O₇通过络合作用延缓Fe²⁺氧化,维持其稳态浓度,从而增强体系持续氧化能力。

(2) 单因素影响和响应面优化研究结果表明,在原水COD_{Cr}浓度为161.2 mg·L⁻¹时,最佳处理条件是:pH为3、m(H₂O₂):m(COD_{Cr})=3:1、n(Fe²⁺):n(H₂O₂)=1:3、反应时间为29.8 min,原水中COD_{Cr}去除率最高可达93.3%,处理效果好。在m(H₂O₂):m(COD_{Cr})=3:1的条件下,对COD_{Cr}去除率的影响大小顺序为n(Fe²⁺):n(H₂O₂)>pH>反应时间。

(3) 沉淀物的SEM和XRD对比分析结果表明,添加Na₄P₂O₇的芬顿法处理废水产生的沉淀物晶体更大,形状规则,边缘清晰。沉淀物主要含有Fe(OH)₃和钙磷石等物质,钙磷石是由焦磷酸根与钙离子转化而来。Na₄P₂O₇不仅通过络合作用优化Fe²⁺/Fe³⁺循环动力学,保证了芬顿反应稳定进行,还通过诱导生成功能化沉淀,实现污染物深度去除,为复杂废水处理提供了双重保障机制。

参考文献

- [1] 索进苗, 赵保卫, 杨茂莺, 等. 铁基类芬顿催化剂的改性及其广用研究进展[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(S1): 145-153.
- [2] 赵登梅. 水滴诱导放电等离子体及其在布洛芬废水处理中的应用[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2018.
- [3] 陈福坤, 邓海涛, 陆冬云, 等. 芬顿深度处理厌氧氨氧化出水影响因素的最优组合[J]. 环境保护科学, 2024, 50(2): 124-128.
- [4] 刘方, 罗思强, 蒙美旭, 等. 芬顿氧化法在高难度制药废水预处理中的应用[J]. 工业微生物, 2024, 54(1): 14-16.
- [5] 刘环宇, 杨春平, 陈宏, 等. Fenton 试剂处理香精香料废水的研究[J]. 给水排水, 2008(11): 187-190.
- [6] 周晓岚, 陈超强, 李炜敏, 等. 芬顿技术处理水中难降解有机污染物的研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53: 262-265
- [7] 肖长君, 费庆志, 刘晓旭. 混凝气浮/生物接触氧化组合工艺治理豆制品废水[J]. 大连铁道学院学报, 2004, 4: 86-89.
- [8] 张晓晨, 葛霖锴, 来文娟, 等. S/C 对 Fenton 处理切削液的优选与污泥分析[J]. 青岛理工大学学报, 2023, 44(2): 102-109.
- [9] 张雷, 徐硕. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}$ 二价铁络合物催化臭氧降解化纤污水[J]. 精细石油化工, 2020, 37(2): 15-20
- [10] 厉鹏远, 邱立平, 孙绍芳, 等. 强化传统芬顿/类芬顿氧化效能的研究进展[J]. 中国给水排水, 2021, 37(10): 34-40.
- [11] Lee H S, Lee H J, Seo J, et al. Activation oxygen and hydrogen peroxide by copper(I) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (15): 8231-8238.
- [12] Du J Q, Zhang B G, Li J X, et al. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2575-2582.
- [13] Zhou H F, Yang J, Wang Y P, et al. Hollow meso-crystalline Mn-doped Fe_3O_4 Fenton-like catalysis for ciprofloxacin degradation: Applications in water purification on wide pH range [J]. Applied Surface Science, 2022, 590: 153120.
- [14] 邹亚辰, 贾小宁, 冉浪, 等. 零价铁类芬顿法处理含低浓度重金属离子有机废水[J]. 化学反应工程与工艺, 2021, 37(2): 167-174.
- [15] 周海飞, 王玉萍. 微电解-芬顿组合工艺去除冶炼废水中的有机物[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 334-339.
- [16] 张柯, 闫云涛, 董勇. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿降解性能及反应机理[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(2): 250-257.
- [17] Yang Z Z, Cui Y D, Pan B C, et al. Peroxymonosulfate activation by Fe(III)-picolinate complexes for efficient water treatment at circumneutral pH: Fe(III)/Fe(IV)[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57, 18918-18928.
- [18] Kim J H, Wang J Y, Ashley D C, et al. Enhanced degradation of micropollutants in a peracetic acid-Fe(III) system with picolinic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(7): 4437-4446.
- [19] Kim M S, Kim H H, Lee K M, et al. Oxidation of microcystin-LR by ferrous-tetrapolyphosphate in the presence of oxygen and hydrogen peroxide[J]. Water Research, 2017, 114: 277-285.
- [20] Xia Q X, Zhang D J, Yao Z P, et al. Revealing the enhancing mechanisms of Fe-Cu bimetallic catalysts for the Fenton-like degradation of phenol[J]. Chemosphere, 2022, 289: 133195.
- [21] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态重金属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. 化学进展, 2019, 31(8): 1187-1198.