

Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制*

陈传好, 谢波, 任源, 吴超飞, 韦朝海* (华南理工大学化工学院, 广州 510640, E-mail: cecchwei@scut.edu.cn)

摘要: 以洗胶废水为研究对象初步研究了 Fenton 试剂处理有毒有机废水时各影响因子的作用机制, 通过正交实验确定了 Fenton 反应各种影响因子的最佳操作条件为: $[H_2O_2] = 0.2\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 、 $[Fe^{2+}] = 40\text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 、反应温度 85°C 、反应时间 60 min 、反应体系的 pH 值为 3 左右. 此条件下废水 COD 的去除率普遍大于 80%. 试验发现紫外光和配体络合物可提高 Fenton 试剂对有机物的降解能力. 在各影响因子与 COD 去除率的关系曲线基础上, 分析了混合废水中各影响因子的作用机理和综合反应机理的关键及控制步骤, 提出了改进的思路.

关键词: Fenton 试剂, 羟基自由基, 废水处理.

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0093-04

The Mechanisms of Affecting Factors in Treating Wastewater by Fenton Reagent*

Chuanhao Chen, Bo Xie, Yuan Ren, Chaofei Wu, Chaohai Wei (College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China E-mail: cecchwei@scut.edu.cn)

Abstract: The mechanisms of affecting factors in treating toxic organic wastewater such as wood-glue wastewater by Fenton reagent were preliminarily investigated. The optimal operating conditions determined by orthogonal experiments are as following: $[H_2O_2] = 0.2\text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 40\text{ mmol} \cdot L^{-1}$, 85°C and 60 min at $\text{pH} = 3$. Under these conditions, the COD removals are over 80% for most experiments. Furthermore, the degradation ability of Fenton reagent to organic compounds can be enhanced due to ultraviolet light and complex compounds. The curves between affecting factors and COD removals were obtained. Based on the above results, the mechanisms of affecting factors in complex wastewater are analyzed, the key and controlling steps of reaction are expounded, and the suggestion for further study is proposed.

Keywords: Fenton reagent, hydrogen peroxide, wastewater treatment.

在传统的 Fenton 试剂基础上人们通过对反应条件的改变和耦合开发出一系列有针对性的类 Fenton 试剂, 如光-Fenton 试剂、电-Fenton 试剂等, 研究涉及了温度、pH 值、反应时间、氧化剂浓度和种类、催化剂浓度和种类等方面的因素, 并以芳香烃、多氯烷烃、多氯联苯、除草剂、染料等有毒有机物质作为对象进行探索^[1~6]. 但关于综合废水的降解效率、对毒性物质的优先降解性及其控制步骤的确定等反应机理与工艺理论的研究欠深入, 本文以实际混合废水为对象, 研究影响因子及其量化关系, 并从动力学方面剖析 Fenton 试剂的作用机理, 为废水处理高级氧化技术如湿式催化氧化法和超临界催化氧化法奠定试验与理论基础.

1 实验部分

废水取自珠江钢琴厂的洗胶废水, 水样的 COD

(COD_{Cr}) 值约为 $4000\text{ mg} \cdot L^{-1}$, 水样中的主要污染物质是脲醛树脂胶、甲醛和活性黑 K-BR. 脲醛树脂胶是尿素和甲醛在催化剂的作用下, 经加热生成的热固性树脂, 在酸性固化剂 NH_4Cl 的作用下, 可使其快速发生缩聚反应, 生成不溶于水的脲醛树脂, 同时放出甲醛和水. 此种废水毒性大、色度高, 难以生化降解.

取水样 50 mL 加入到 300 mL 的锥形瓶中, 用硫酸或

* 国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金、国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目 (Project Supported by Trans-Century Training Programme Foundation for the Talents by the State Education Commission, National Natural Science Foundation of China, numbered, 29877009, 970507)

** 项目负责人, 通讯联系人.

作者简介: 陈传好(1974~), 男, 硕士研究生.

收稿日期: 1999-10-27

氢氧化钠调节 pH 值,加入一定量的催化剂和氧化剂(H_2O_2),置于温度一定的恒温水浴锅中恒温加热一定时间,取样分析其 COD 值的变化,从而计算出 Fenton 试剂对废水的氧化降解效率.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的正交试验

Fenton 试剂是利用 Fe^{2+} 在酸性条件下催化 H_2O_2 分解产生的 $\text{OH}^\cdot$ 来进攻有机物分子内键,而 $\text{OH}^\cdot$ 的产生又受许多因素限制,不同的废水成分所需的最佳操作条件不尽相同,对于实际工业废水的处理必须先确定其最佳操作条件.在对实际废水初步研究的基础上,参考文献[8、9、10],综合考虑各种因素设计了以 H_2O_2 用量、 Fe^{2+} 浓度、反应温度和反应时间为变量的 4 因素 4 水平的正交试验如表 1 所示,试验结果列于表 2.

表 1 正交试验因素水平

水样 (50m l)	H_2O_2 / $\text{m ol}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe^{2+} / $\text{m m ol}\cdot\text{L}^{-1}$	反应温度 / $^\circ\text{C}$	反应时间 / m in
水平 1	0.12	20	60	30
水平 2	0.16	32	70	60
水平 3	0.24	40	80	90
水平 4	0.32	80	85	120

从正交试验的结果可以看出,所选定的影响因素中, H_2O_2 的投加量对 COD 去除率影响最大,其次是催化剂 Fe^{2+} 的浓度,再次是反应时间,最后是反应温度.由此确定的初步试验操作条件中: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 $0.2\text{m ol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]$ 为 $40\text{m m ol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 85°C ,反应时间为 60m in .

2.2 各因子对 COD 去除率的影响

(1)pH 值 Fenton 试剂是在酸性条件下发生作用的,在中性和碱性的环境中, Fe^{2+} 不能催化 H_2O_2 产生 $\text{OH}^\cdot$,因为 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值. pH 值对 COD 去除率的影响曲线如图 1 所示.可以看出, pH 值在 3 附近时去除率最大, pH 值超过 3 以后随 pH 值的增大 COD 去除率降低,当 pH 值大于 6 时,废水中的 COD 成分基本上没有被去除.按照经典的 Fenton 试剂反应理论, pH 值升高不仅抑制了 $\text{OH}^\cdot$ 的产生,而且使溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力.当 pH 值低于 3 时,溶液中的 H^+ 浓度过高,反应(4)受到抑制, $\text{Fe}(\text{III})$ 不能顺利地被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$,催化反应受阻.即 pH 值的变化直接影响到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的络合平衡体系,从而影响 Fenton 试剂的氧化能力.

表 2 正交试验结果

试验 序号	H_2O_2 / $\text{m ol}\cdot\text{L}^{-1}$	FeSO_4 / $\text{m m ol}\cdot\text{L}^{-1}$	反应温 度/ $^\circ\text{C}$	反应时 间/ m in	COD 去除 率/%
1	0.12	20	60	30	59.8
2	0.12	32	70	60	54.6
3	0.12	40	80	90	57.9
4	0.12	80	85	120	48.9
5	0.16	20	70	90	61.2
6	0.16	32	60	120	57.8
7	0.16	40	85	30	61.2
8	0.16	80	80	60	67.6
9	0.24	20	80	120	77.7
10	0.24	32	85	90	79.4
11	0.24	40	60	60	69.5
12	0.24	80	70	30	69.3
13	0.32	20	85	60	84.7
14	0.32	32	80	30	62.1
15	0.32	40	70	120	79.9
16	0.32	80	60	90	74.0
$K_{1j}/\%$	55.32	70.85	65.58	63.10	
$K_{2j}/\%$	61.95	63.48	64.83	69.10	
$K_{3j}/\%$	73.98	67.14	66.33	68.13	
$K_{4j}/\%$	75.14	64.79	68.57	66.01	
$R_j/\%$	19.82	7.37	3.74	6.00	

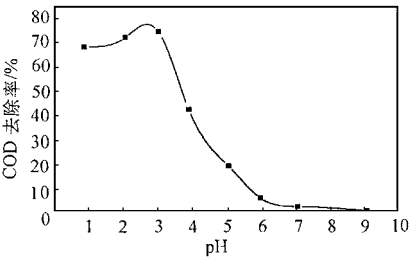


图 1 pH 值对 COD 去除率的影响

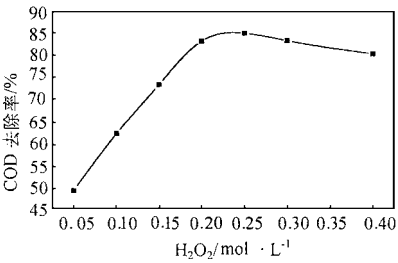


图 2 H_2O_2 浓度对 COD 去除率的影响

(2) H_2O_2 浓度 从图 2 可以看出,随着 H_2O 用量的增加 COD 的去除率先增大,而后出现下降.这种现象被理解为在 H_2O_2 的浓度较低时, H_2O_2 的浓度增加,

产生的 $\text{OH}^\cdot$ 量增加; 当 H_2O_2 的浓度过高时, 过量的 H_2O_2 不但不能通过分解产生更多的自由基, 反而在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} [$k=53\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$], 而使氧化在 Fe^{3+} 的催化下进行, 这样既消耗了 H_2O_2 又抑制了 $\text{OH}^\cdot$ 的产生, 并且过量的 H_2O_2 其还原性从一定程度上增加了出水中的 COD 值.

(3) 催化剂(Fe^{2+}) 浓度 Fe^{2+} 是催化产生自由基的必要条件, 在无 Fe^{2+} 条件下, H_2O_2 难以分解产生自由基, 当 Fe^{2+} 的浓度过低时, 反应(1) 速度极慢, 因此自由基的产生量和产生速度都很小, 降解过程受到抑制; 当 Fe^{2+} 过量时, 它还还原 H_2O_2 且自身氧化为 Fe^{3+} , 消耗药剂的同时增加出水色度. 图 3 为 Fe^{3+} 添加量对废水 COD 成分去除率的影响. 从图 3 可以看出, 当 Fe^{2+} 的浓度小于 $3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着 Fe^{2+} 浓度的增加 COD 去除率增大; 而当 Fe^{2+} 的浓度高于 $3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着 Fe^{2+} 的浓度增加 COD 去除率不再增加反而有减小的趋势. 如果采用添加络合物的方法维持溶液中适当的 Fe^{2+} 浓度将会有利于反应的进行, 从而提高降解效率.

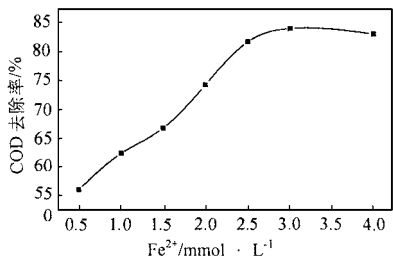


图 3 Fe^{2+} 浓度对 COD 降解率的影响

(4) 反应时间 图 4 显示开始加入 H_2O_2 前 70m in, COD 的去除率随时间的延长而增大, 而且基本上维持着一种线性关系; 当时间超过 80m in 以后, COD 去除率基本维持稳定. 被认为是从动力学上反应速度的降低或产生了难以被 $\text{OH}^\cdot$ 氧化的一些中间体. 欲使 COD 得到进一步降解, 必须通过改变反应条件或引入新的催化剂来实现.

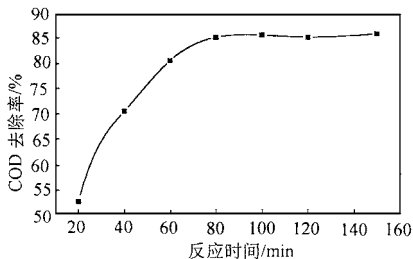


图 4 反应时间对 COD 降解率的影响

(5) 反应温度 对于一般的化学反应随反应温度的升高反应物分子平均动能增大, 反应速率加快; 对于一个复杂的反应体系, 温度升高不仅加速主反应的进行同时加速副反应和相关逆反应的进行, 但其量化研究非常困难. 反应温度对 COD 降解率的影响如图 5 所示. 试验结果指出, 当温度低于 80°C 时, 温度对降解 COD 有正效应; 当温度超过 80°C 以后, 则不利于 COD 成分的降解. 针对 Fenton 试剂反应体系, 适当的温度激活了自由基, 而过高温就会出现 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O . 试验发现压力可以缓解 H_2O_2 热分解.

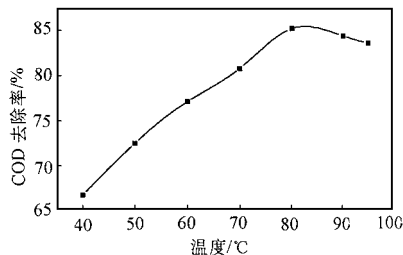


图 5 反应温度对 COD 降解率的影响

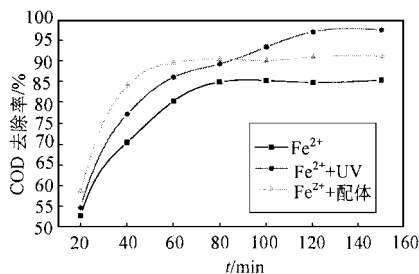


图 6 紫外光、配体对 COD 去除率的影响

(6) 紫外光、配体 该体系的 Fenton 反应过程中, 溶液曾一度出现棕红色, 而此时相应出现了 COD 的迅速降解. 因此, 分离出该棕红色物质 ($\text{Fe}+\text{配体}$) 代替 Fe^{2+} 用于催化 Fenton 反应, 试验结果表明配体的引入可以提高 COD 的去除率(图 6). 此外, 在体系中引入紫外光可以使废水 COD 成分的降解率提高 10% 以上, 以后应加强这方面的研究.

3 Fenton 试剂的作用机理分析

虽然 Fenton 试剂被发现已有百年, 但其作用机理一直不甚明了, 目前公认的是 Fenton 试剂通过催化分解产生羟基自由基($\text{OH}^\cdot$) 进攻有机物分子, 并使其矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机质. Walling 提出了羟基自由基($\text{OH}^\cdot$) 参与氧化各种有机物的证据. Fenton 试剂参与的氧化过程为链式反应, 其中 $\text{OH}^\cdot$ 的产生为链的开

始,而其它的自由基和反应中间体构成了链的节点,各种自由基之间或自由基与其它物质的相互作用使自由基被消耗,反应链终止。反应机理归纳如下^[7-10]:

链的开始: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$ (1)

链的传递: $\text{OH}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (2)

$\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (3)

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+$ (4)

$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ (5)

$\text{HO}^\cdot + \text{R} - \text{H} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (6)

$\text{HO}^\cdot + \text{R} - \text{H} \rightarrow [\text{R} - \text{H}]^{\cdot+} + \text{HO}^-$ (7)

链的终止: $2\text{HO}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (8)

$\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (9)

$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ (10)

$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$ (11)

$\text{HO}_2^\cdot + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ (12)

$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^\cdot \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (13)

$\text{O}_2^\cdot + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ (14)

$\text{HO}^\cdot + \text{R}_1 - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}_2 \rightarrow$

$\text{R}_1 - \text{C}(\text{OH})\text{H} = \text{CH} - \text{R}_2$ (15)

Fenton 试剂参与反应的主要控制步骤是自由基尤其是 $\text{OH}^\cdot$ 的产生及其与有机物相互作用的过程。影响 $\text{OH}^\cdot$ 产生的因素较多,反应条件是首要的方面,温度、pH 值、压力改变都将直接影响到链的产生和传递。此外,光照不仅可以促进 $\text{OH}^\cdot$ 的产生,加强 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原,而且还可以光解反应中间体(铁的络合物)产生各种自由基,同时使有机物得以进一步降解。

近来的热力学计算表明,经典理论中所说的 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 H_2O_2 之间的外层电子转移反应是不可能发生的,因为其反应的中间体 $\text{H}_2\text{O}_2^\cdot$ 难以形成,从热力学来说更易形成 $\text{Fe}(\text{II})-\text{H}_2\text{O}_2$ 络合物。Bossman^[7]等人在试验的基础上提出了 $\text{Fe}(\text{II})$ 的络合物内层电子转移反应理论。按照这一反应机理,在体系中引入适当的配体可以改变催化反应和自由基的产生机制,提高反应效率和改善反应条件,同时实现难降解物质或有毒物质的优先氧化降解。因此,引入配体改善催化反应机制是 Fenton 试剂未来研究的关键。Huston^[1]等人已经通过在 Fenton 反应体系中引入草酸实现了对 $\text{OH}^\cdot$ 无法降解的多氯烷烃的降解。

4 结论

通过正交实验确定了 Fenton 试剂体系中 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应温度及反应时间的影响程度,再通

过分别试验确定了相应的最佳操作条件为 0.2mol/L、40mmol/L、85℃ 和 120min。分析了 Fenton 试剂利用自由基氧化降解有机物的作用机理,进而指出提高 Fenton 试剂氧化降解实际有机废水能力的方法不全是通过增加 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量以期获得高的 $\text{OH}^\cdot$ 产生量,而是利用光化学反应、电化学反应或通过引入适当的配体实现对催化氧化反应机制进一步的改善。

参考文献

- Huston P L and Pignatello J J. Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(12): 3457~3463.
- Arnold S M, Hickey W J, Harris R F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(8): 2083~2089.
- Pignatello J J and Sun Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton Reaction. *Water Res.*, 1995, **29**(8): 1837~1844.
- Pignatello J J and Baehr K. Ferric complexes as catalysts for "Fenton" Degradation of 2, 4-D and Metolachlor in soil. *Environ. Qual.*, 1994, **23**(2): 265~370.
- Pignatello J J. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(5): 944~951.
- 徐向荣, 王文华, 李华斌. Fenton 试剂与染料溶液的反应. *环境科学*, 1999, **20**(3): 72~74.
- Bossmann S H, Oliveros E, Gb S et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reaction. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(28): 5542~5550.
- Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(8): 2399~2406.
- Zepp R G. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3~8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: the Photo-Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(3): 313~319.
- Kang C, Sobkowiak A, Sawyer D T. Iron(II)-induced generation of hydrogen peroxide from dioxygen: induction of Fenton chemistry and ketonization of hydrocarbons. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**(1): 79~82.