

敌百虫农药废水 Photo-Fenton 处理方法研究

陈心满¹, 徐明芳², 彭延治¹, 葛湘峰¹

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学生物工程系, 广东 广州 510632)

摘要 :以含敌百虫有机磷农药的溶液为研究对象,采用 Photo-Fenton 试剂进行氧化降解处理,使其成功转化为无机磷(PO_4^{3-})。实验表明,在 pH 值 = 3.0, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.72 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \text{ mmol/L}$ 的酸性条件下,Photo-Fenton 处理方法对敌百虫废水有机磷转化成无机磷的转化率可达 70%,这可能是因为 Fe^{3+} 络合物对光的吸收产生的配合基的作用以及产生羟基自由基($\text{OH}\cdot$)的速率加快。还对 photo-Fenton 处理有机磷农药的影响因素进行探讨。

关键词 :photo-Fenton ;农药 ;敌百虫 ;光氧化作用

中图分类号 :X786 文献标识码 :B 文章编号 :1004-693X(2006)05-0053-03

Photo-Fenton technique in the degradation of pesticide wastewater of trichlorfon

CHEN Xin-man¹, XU Ming-fang², PENG Yan-zhi¹, GE Xiang-feng¹

(1. Hydrobiological Research Center of Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Department of Bioengineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract :The solution of organophosphorus pesticide with trichlorfon was oxidized and degraded by photo-Fenton technique, and the organic phosphorus was transformed into its inorganic form (PO_4^{3-}) successfully. The experiment shows that in the acid system at $\text{pH} = 3.0$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.72 \text{ mmol/L}$, and $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \text{ mmol/L}$, 70% of the organic phosphorus in the trichlorfon solutions can be transformed into the inorganic phosphorus by photo-Fenton, which can be attributed to the ligand form by Fe^{3+} complex after the absorption of irradiation and the accelerated formation rate of $\text{OH}\cdot$. On the basis of the experiment, the influencing factors during these processes were analyzed.

Key words :photo-Fenton ; pesticide ; trichlorfon ; photo-oxidation

农药对工农业生产起到了巨大的作用。据统计,全世界每年因使用农药增加了 3.0~3.5 亿 t 粮食。但农药的广泛使用对生态环境造成了很大的破坏^[1],特别是有机磷农药,用常规方法难以降解,并且在降解过程中形成的中间产物毒性更强,这使得科学工作者纷纷寻找有效方法来解决这一难题。

目前有机磷农药废水处理方法主要采用生化法,但此法效果并不理想,投资也大。高级氧化技术的问世给有机磷农药废水的处理提供了新的思路,其中光催化技术和 Fenton 技术的研究和应用比较广泛。陈士夫等用二氧化钛(TiO_2)做催化剂及其负载体系在短时间内将久效磷农药完全光催化降解至无

机磷(PO_4^{3-})^[2,3],并证明了羟基自由基($\text{OH}\cdot$)作用降解有机磷农药的可能。

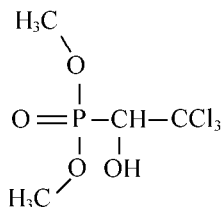
本文通过实验证明 Photo-Fenton 法降解农药过程中有机磷转化成无机磷的可能性,并对其反应过程的影响因素作一探讨分析。

1 实验部分

1.1 实验试剂和材料

双氧水(H_2O_2),硫酸亚铁(FeSO_4 , AR),重蒸馏水,硫酸(H_2SO_4 , AR)其他所用试剂均为分析纯;敌百虫农药(trichlorphon, 90%纯度,湖北荆州沙隆达农药厂生产)化学名称为 O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-

羟基乙基)磷酸脂,分子式为 $C_4H_8O_4PCl_3$,其化学结构式如下:



1.2 实验仪器设备

GGZ-125W 高压汞灯,自制温控反应器,pHs-29A 酸度计,磁力搅拌器,722 型可见分光光度计,UV-A 紫外辐射计(主吸收波长 365 nm)。

1.3 实验步骤和计算方法

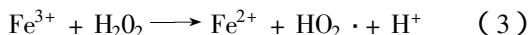
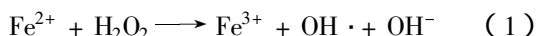
预先分别准确配置所需浓度的农药、 Fe^{2+} 、 H_2O_2 等溶液,置于反应器,用 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液调节混合液的 pH 值到所需水平,在充分搅拌情况下用高压汞灯光照 90 min,用钼蓝抗分光光度法测定出水无机磷(PO_4^{3-})浓度^[4]。初始敌百虫反应溶液中含磷浓度为 0.1 mmol/L,均为有机磷。敌百虫农药的有机磷转化成无机磷的转化率或有机磷的生成率(η)可按下式计算:

$$\eta = P_t/P_0 \times 100\%$$

式中: P_t 为反应 90 min 后溶液中的无机磷的浓度,mmol/L; P_0 为反应初始有机磷的浓度,mmol/L; η 为有机磷转化率或无机磷生成率。

2 实验结果与讨论

Photo-Fenton 的反应原理为:利用 Fe^{2+} 为催化剂在酸性条件下氧化分解 H_2O_2 以及 Fe^{3+} 的光还原反应两过程所产生的 $OH\cdot$ 来攻击有机物分子内键,其中 $OH\cdot$ 的产生主要反应可用下式说明^[5-7]。



式中 $h\nu$ 表示紫外光,下同。

而 $OH\cdot$ 的产生受诸多因素的限制,从而影响敌百虫有机磷农药的降解率。

实验以 COD 和 PO_4^{3-} 生成率为指标作对比,如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,随着反应时间的延长,COD 去除率和 PO_4^{3-} 生成率两种指标的百分率均逐步提高,但 COD 的去除率相对要比无机磷生成率小。有机磷农药的 Photo-Fenton 降解主要依靠 $c(Fe^{2+})/c(Fe^{3+})$ 和 H_2O_2 的动态循环产生的 $OH\cdot$ 等活性基团,使得敌百虫有机磷农药中的 $P=O$ 键断裂,并继

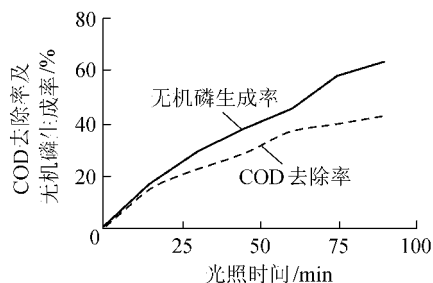


图 1 COD 去除率和 PO_4^{3-} 生成率的对比

续氧化成 PO_4^{3-} 和 CO_2 等其他终产物,该降解过程会产生许多难被化学氧化的中间产物^[4],这说明 COD 的去除率不能完全反映 Photo-Fenton 敌百虫降解过程中有机磷转化为无机磷的过程,因此以终产物 PO_4^{3-} 的生成率更能体现整个反应中敌百虫的降解程度。因此本文均采用无机磷的生成率作为敌百虫的降解效率。

2.1 pH 值对 Photo-Fenton 降解敌百虫农药的影响

不同 pH 值对 Photo-Fenton 降解敌百虫的影响较大,如图 2 所示。在 pH 值 = 3.0 附近时,反应时间 90 min,Photo-Fenton 对敌百虫无机磷的生成率最大。当 pH 值小于 3.0 时,敌百虫的降解随着 pH 值的升高而增大,pH 值大于 3.0 时,生成率随 pH 值升高反而减小。

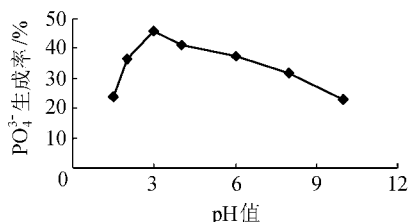


图 2 初始 pH 值对 Photo-Fenton 降解敌百虫农药的影响

pH 值的高低直接和间接影响 $OH\cdot$ 产生速率。由于式(1)反应的最佳 pH 值等于 3~4^[8],小于这个范围时,pH 值的升高有利于 $OH\cdot$ 的形成,而大于这个范围时会抑制 $OH\cdot$ 的产生。按照 Fenton 反应原理,pH 值的过高会使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀,导致 Fe^{2+} 失去催化能力。pH 值的升高可以阻碍体系中光的穿透力^[9],也会导致敌百虫降解率的降低。当 pH 值小于 3.0 时,溶液中的 H^+ 浓度高从而抑制反应(2)式的进行, $c(Fe^{2+})/c(Fe^{3+})$ 循环动态平衡被打破,随着反应的进行, Fe^{2+} 浓度逐渐减小,催化生成 $OH\cdot$ 的数量逐渐下降导致生成率降低。

2.2 Fe^{2+} 浓度对无机磷生成率的影响

Fe^{2+} 在反应过程中是一催化剂,是反应产生 $OH\cdot$ 的必要条件,因此溶液中 Fe^{2+} 浓度的高低直接影响敌百虫的降解率。在 pH 值 = 3.0 的条件下,固定 H_2O_2 浓度为 3 mmol/L,测定不同 Fe^{2+} 浓度条件下

Photo-Fenton 反应系统中无机磷的生成率,结果如图 3 所示。

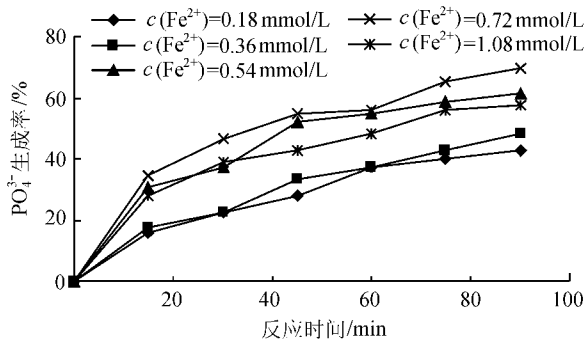
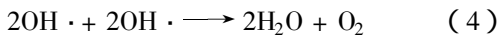
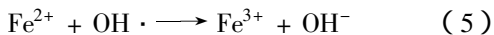


图 3 初始 $c(\text{Fe}^{2+})$ 值对 Photo-Fenton 降解敌百虫的影响

实验表明,在其他条件固定的情况下, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.72 \text{ mmol/L}$ 时敌百虫的有机磷转化率最高。当 Fe^{2+} 浓度较低时,反应式(1)的进行受到限制,导致 $\text{OH}\cdot$ 产生的量和速率比较缓慢^[10],因此转化率比较低,而适当的增加 Fe^{2+} 的浓度有利于 $\text{OH}\cdot$ 的产生。过量的 Fe^{2+} 会使转化率下降,因为大量的 Fe^{2+} 虽然可能促进 $\text{OH}\cdot$ 的产生,同时自身也被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的增加导致溶液浑浊度增加,阻碍 UV 的吸收, $\text{OH}\cdot$ 则迅速复合:



同时,过量的 Fe^{2+} 可以充当 $\text{OH}\cdot$ 消除剂,消耗产生的 $\text{OH}\cdot$:



2.3 H_2O_2 浓度对无机磷生成率的影响

H_2O_2 浓度是 Photo-Fenton 反应的一个主要影响因素之一。在 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.72 \text{ mmol/L}$, pH 值 = 3.0 的情况下,不同 H_2O_2 浓度对敌百虫有机磷转化率影响如图 4 所示,实验反应时间为 90 min。

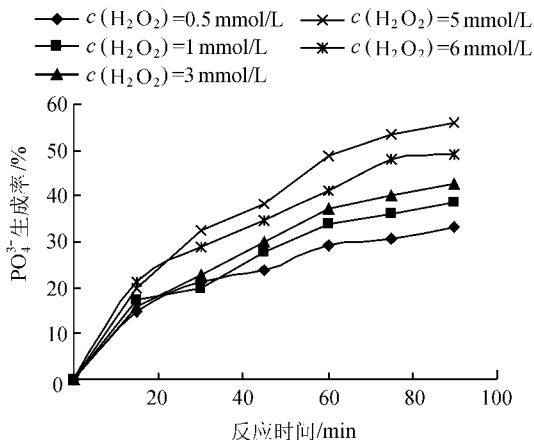
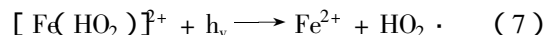


图 4 初始 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 值对 Photo-Fenton 降解敌百虫的影响

实验表明,当 H_2O_2 浓度小于 5 mmol/L 时,敌百虫有机磷转化率随 H_2O_2 浓度的增大而升高,而后 H_2O_2 浓度升高,转化率反而下降,这可能是 H_2O_2 浓

度对 $\text{OH}\cdot$ 的生成速率的影响。反应式(3)主要通过形成一种络合物的中间产物来完成,见式(6)(7)。



因此, H_2O_2 浓度在较低水平时,随 H_2O_2 浓度的增加,中间产物的生成速度加快, Fe^{2+} 形成速率也加快, $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 的循环加剧,但仍处于平衡状态, $\text{OH}\cdot$ 量和生成速率也就大。但过高的 H_2O_2 浓度不仅不能增加 $\text{OH}\cdot$ 的生成速率,反而使敌百虫有机磷转化率下降。高浓度的 H_2O_2 对 Fe^{3+} 的络合作用过度,体系的电动势不能迅速达到最高^[11],而且 Fe^{3+} 的水解速率随 H_2O_2 浓度的增大而下降, Fe^{3+} 的水解受到抑制, Fenton 混凝作用效果也失效^[12],综合这些因素,导致转化率随 H_2O_2 浓度升高而下降。

2.4 光照强度的影响

光照强度对 Fenton 反应的影响通过敌百虫的有机磷转化率可以反映出来。在不同光照强度下,其随时间的变化如图 5 所示。

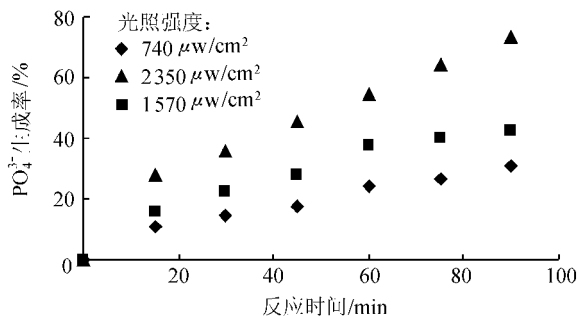
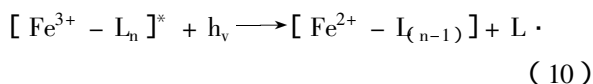


图 5 光照强度对 Photo-Fenton 降解敌百虫的影响

敌百虫的有机磷转化率随光照强度的增大而升高。这是因为在光照强度大的情况下, Fe^{3+} 被迅速转化为 Fe^{2+} , 见反应式(2),加速了 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 循环,并加快 H_2O_2 氧化形成 $\text{OH}\cdot$ 的速率,无机磷的生成率也升高了,通过光解作用自身分解产生 $\text{OH}\cdot$ 。



但此时通过 $\text{OH}\cdot$ 对提高生成率的贡献是有限的,这可能同 Fe^{3+} 形成后可以与溶液中的有机物形成一种络合物(L_n)有关,这种络合物不但可以吸收 UV,而且在光照条件下最后可产生一种配合基($\text{L}\cdot$),见下反应^[6,13]:



形成的配合基($\text{L}\cdot$)对有机物的氧化能力远比羟基自由基($\text{OH}\cdot$)的氧化能力强。因此(下转第94页)

源逐渐减少。因此,今天世界上的许多国家和地区都在不同程度上面临水资源短缺的问题,而中国属于世界上为数不多的贫水国家之一,目前中国人口已超过12.4亿,平均每人占有的径流量仅为 $2\ 186\ m^3$ 。按1995年水平计算,中国人均径流量为世界平均值的31%,列第121位,相当于美国人均量的19%,俄罗斯的8%,巴西的5%,加拿大的2%。年径流总量仅及中国1/5的日本,人均占有量却是中国的2倍^[10]。全中国有城市600多个,缺水城市有300多个,严重缺水的有108个,陷入困境的有40个,北京就是这40个城市中的一员。因此,如何合理有效地利用水资源,保护自然环境,保持生态平衡,是每一个城市必须重视的问题,香港的经验值得借鉴。

参考文献:

[1] 香港水务署. 香港水务[M]. 香港: 水务署印务局(无出版年代).

[2] 何佩然. 香港供水150年历史研究报告[M]. 香港: 水务署印务局, 2001.
 [3] 罗楚鹏, 胡鸣高. 新编香港地理[M]. 香港: 龄记出版公司, 1967: 20.
 [4] 陈正祥. 广东地理[M]. 香港: 天地图书有限公司, 1978: 26.
 [5] 段天顺. 燕水古今谈[M]. 北京: 燕山出版社, 1991.
 [6] 霍亚贞. 北京自然地理[M]. 北京: 北京师范学院出版社, 1989: 95.
 [7] 侯仁之. 环境变迁研究(一)[M]. 北京: 海洋出版社, 1984.
 [8] 倪兆球. 环境经济学[M]. 广州: 广东教育出版社, 1995: 150.
 [9] WOUTER L A, JEREMY B, JEREMY B, et al. Towards effective water policy in the asian and pacific region[M]. Manila: Asian Development Bank, 1996: 23.
 [10] 王伟中. 中国可持续发展态势分析[M]. 北京: 商务印书馆, 1999: 139.

(收稿日期 2005-02-23 编辑 高渭文)

(上接第55页)在光照强度较大时,·L·对有机物的氧化反应可能成为主反应,而OH·的氧化反应成为次反应。也正是这个原理,使得Fenton试剂可以利用太阳光来降解有机物。

3 结论

研究证明,通过Photo-Fenton技术对敌百虫有机磷农药的降解,使有机磷成功转化成无机磷(PO_4^{3-})。在本实验中,有机磷初始浓度为 $1\ mmol/L$, pH值=3.0左右, $c(Fe^{2+})=0.72\ mmol/L$, $c(H_2O_2)=3\ mmol/L$ 时有机磷转化成无机磷的效率较高,可达60%。

光照强度可以直接影响反应过程中OH·的速率,从而影响有机磷的转化率。Photo-Fenton技术的影响因素有 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度等。反应过程中产生的 Fe^{3+} 同有机物形成的络合物在吸光后产生的配合基对有机物的降解起着重要作用。

Photo-Fenton反应的机理较复杂,目前对其反应机理还不是十分清楚,但该反应必须在酸性条件下进行,这一条件是Photo-Fenton在实际应用中的障碍。

参考文献:

[1] 王振中, 张友梅, 夏卫生, 等. 有机磷农药对土壤动物群落结构的影响研究[J]. 生态学报, 1996, 16(4): 357-366.
 [2] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武, 等. 光催化降解有机磷农药的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(5): 61-64.
 [3] 陈士夫, 梁新, 陶跃武, 等. 空心玻璃微球负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J]. 感光科学与光化学, 1999, 17(1):

85-91.

[4] 徐悦华, 古国榜, 林新花, 等. 光催化降解有机磷中甲胺磷的降解率的测定[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(4): 61-66.
 [5] SPACEK W, BAUER R, HEISLER G, et al. Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment comparison between photodegradation with TiO_2 and the Photo-Fenton reaction[J]. Chemosphere, 1995, 30(3): 477-484.
 [6] BAUER R, WALDNER G, FALLMANN H, et al. The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment-novel developments[J]. Catalysis Today, 1999, 53: 131-144.
 [7] ZUO Y G, JÜRG H. Formation of hydrogen peroxide and depletion of Oxalic Acid in atmospheric water by photolysis of Iron(III)-Oxalato complexes[J]. Environ Sci & Technol, 1992, 26: 1014-1022.
 [8] 程丽华, 黄君礼, 倪福祥. Fenton试剂生成OH·的动力学研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(5): 12-14.
 [9] MONTASER Y G, GEORG H, ROLAND M, et al. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H_2O_2 and photo-Fenton process: A comparative study[J]. Waste Management, 2001, 21: 41-47.
 [10] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
 [11] 高迎新, 杨敏, 张昱. Fenton反应中氧化还原电势的变化规律[J]. 环境化学, 2004, 25(2): 135-139.
 [12] 高迎新, 杨敏, 王东升, 等. Fenton反应中水解 $Fe(III)$ 的心态分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 551-556.
 [13] HUBERT F, THOMAS K, BAUER R, et al. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides[J]. Catalysis Today, 1999, 54: 309-319.

(收稿日期 2005-06-02 编辑 高渭文)