

UV/Fenton 处理三唑磷农药废水

荆国华 周作明

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 对 UV/Fenton 氧化降解模拟三唑磷农药废水进行实验研究. 通过测定废水 COD_{Cr} 的变化, 考察 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, H_2O_2 投加量、pH 值和初始浓度等因素对三唑磷废水处理效果的影响. 结果表明, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:20$, H_2O_2 为理论投加量 Q_{th} , pH 值为 5~7 时, 光解效果较佳, 反应速率常数在 0.03 min^{-1} 以上, COD_{Cr} 去除率达到 90%. 对光解过程的分析表明, 三唑磷农药废水的 UV/Fenton 催化降解过程符合拟一级反应动力学模式.

关键词 UV/Fenton, 三唑磷, 农药废水, 水处理, 光催化氧化

中图分类号 X 786.03; TQ 454.2⁺7

文献标识码 A

三唑磷($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SPO}_3$, O, O-二乙基-O-1-苯基-1,2,3-三唑-3-基硫代磷酸酯)是一种广谱性硫逐式-硫代磷酸酯类杀虫杀螨剂. 该农药对许多害虫, 如螟虫、蚜虫、棉铃虫、菜青虫等都具有优异的防治效果^[1], 自 20 世纪末引入以来, 在我国已得到非常广泛的使用. 与其他有机磷农药一样, 它也是一种难降解有毒化合物, 难以在常规水处理工艺中脱除, 因而有必要对其工业废水处理进行研究. Fenton 试剂是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的组合, 是一种强氧化剂. 最近的研究表明, 紫外光 UV 的引入可大大提高其反应速率, 在处理难生化降解的高浓度有毒有机废水中, 表现出了较好的效果. 与 UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 等相比, 它具有光催化效率更高、氧化能力更强的特点, 成为当前研究的热点^[2~6]. 因此, 本文选择 UV/Fenton 法处理三唑磷农药废水, 考察了实验因素的影响, 并对其反应动力学进行探讨.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三唑磷(体积分数为 20% 的乳油, 湖南天宇农药化工集团股份有限公司, 农药登记号为 LS95648), H_2O_2 (质量分数为 30%), FeSO_4 , NaOH 和 H_2SO_4 均为分析纯.

1.2 水样的配制

实验用模拟废水, 由市售体积分数为 20% 的三唑磷乳油与自来水按一定体积比配制而成.

1.3 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示. 取 2.0 L 模拟废水置于恒温三口烧瓶中, 废水以 $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量由计量泵送入石英反应器. 反应器为内径 3.2 cm, 外径 5.2 cm 的环形套管, 套管中心放置 300 W 高压汞灯, 水样经汞灯照射后流入蛇形管冷却器, 被冷却后流回三口烧瓶. 反应液的温度恒定在 35°C , 高压汞灯工作稳定后(实验中稳定时间取 5 min, 稳定后光照度为 70 000 lx 左右), 按一定比例向三口烧瓶中投加 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , 混匀, 废水在循环流动中进行光氧化处理. 以加入 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的时刻为起始时刻, 每隔一定时间取样测定废水 COD 值.

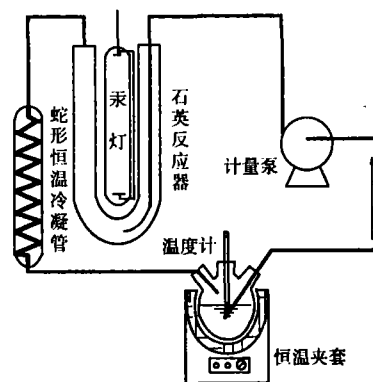


图 1 实验装置流程图

收稿日期 2005-08-15

作者简介 荆国华(1975-), 女, 讲师, 博士, 主要从事环境污染物治理技术的研究. E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn

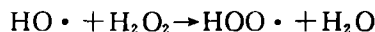
1.4 分析测定方法

COD 值采用重铬酸钾法测定,水样 pH 值采用 pH S-3B 数显酸度计(江苏电分析仪器厂)测定.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 对处理效果的影响

Fe^{2+} 在 Fenton 反应体系中起激发和传递氧化自由基的作用,对反应效果产生直接影响.通过测定水样的 COD 值,计算出 H_2O_2 的理论投加量 Q_{th} (完全将有机物无机化所需氧量),在维持 H_2O_2 投加量为 Q_{th} ,三唑磷初始浓度为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,分别考察了 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 1:40, 1:30, 1:20 和 1:10 时 4 种情况下(分别对应图 2 曲线 1,2,3,4)的光解效率,结果如图 2 所示.从图 2 可见,光氧化初期,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的增大,COD 去除率(η_{COD})迅速提高.当比值为 1:40 时,光解 50 min 后,COD 去除率仅为 60.5%;而相同反应时间内,当比值为 1:10 时,COD 去除率提高到 85.3%.反应一段时间以后,光解速率随 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 增大而增加的幅度减小,COD 去除率不断趋于接近.光解 70 min 后,不同配比下的 COD 去除率(%)分别为 78.1,85.4,89.5,91.5.这是因为 Fe^{2+} 的投加量对 $\cdot\text{OH}$ 的产生有重要的影响,投加量过小, $\cdot\text{OH}$ 产生的数量相对较少.同时, H_2O_2 是 $\cdot\text{OH}$ 捕捉剂, H_2O_2 相对过高会发生如下反应^[7]



使产生的 $\cdot\text{OH}$ 大大减少,导致氧化速率较小.但由于配比大于一定值以后,增加对比对最终 COD 去除率的提高作用不显著.这一点通过比较 70 min 后的去除率就可以发现. Fe^{2+} 投加量过高时,还会造成反应初期 H_2O_2 在高浓度催化剂的作用下产生大量的 $\cdot\text{OH}$,使得部分 $\cdot\text{OH}$ 彼此之间发生反应生成 H_2O ,导致浪费.另外, Fe^{2+} 的过量投加还会提高水体色度,造成更多沉淀,使水体腐蚀性增强.因此,如何选择比较合适的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的投配比,需要根据实际情况确定.从实验结果看,反应时间取 1 h 时, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:20$ 效果较佳.如果反应时间适当延长, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 在更小比例条件下也可达到较好的处理效果.用一元线性回归方程对图 2 中不同 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的 COD 去除率对时间的相关分析表明,一级回归方程的相关系数大于临界相关系数($R>0.95$),说明在不同 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 条件下,COD 去除过程均符合一级反应动力学模式.即 $\ln(C_t/C_0)=-kt+a$, k 为一级速率常数 k ,如表 1 所示.

SD 为标准方差.从表 1 可见,在实验条件下,随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 增大,COD 去除速率常数也逐渐增大.

2.2 H_2O_2 投加量的影响

H_2O_2 是 Fenton 试剂中起氧化作用的部分,其投加量对反应系统将会产生决定性的影响.固定 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:20$,三唑磷初始浓度为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,考察 H_2O_2 投加量 Q 对水样 COD

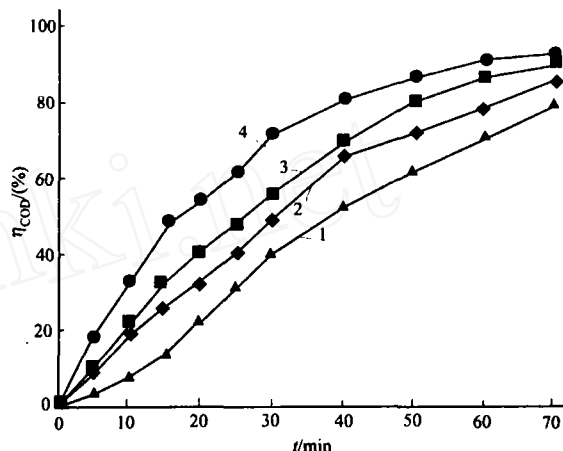


图 2 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的影响

表 1 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 下的光解速率常数

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	k/min^{-1}	R	SD
1:40	0.019 2	0.991 25	0.104 22
1:30	0.025 62	0.994 65	0.086 25
1:20	0.031 03	0.995 33	0.105 03
1:10	0.037 75	0.996 12	0.078 75

去除率的影响,如图 3 所示.图中,曲线 1,2,3 和 4 分别对应 H_2O_2 投加量 $2Q_{\text{th}}$, Q_{th} , $0.5Q_{\text{th}}$ 和 $0.25Q_{\text{th}}$.从图 3 可见,投加量在小于 Q_{th} 的情况下,随着 H_2O_2 投加量的增大,COD 去除率显著提高;投加量为 $0.25Q_{\text{th}}$,水样反应 70 min 后,COD 去除率仅为 26.2%;投加量为 $0.5Q_{\text{th}}$,COD 去除率增加为 75.2%,而增加至 Q_{th} 时,COD 去除率高达 90%.随后再增加投加量,对 COD 最终去除率并没有促进作用.这是因为 H_2O_2 是氧化自由基 $\cdot\text{OH}$ 的直接来源,其投加量的多少将直接影响 $\cdot\text{OH}$ 的产生量.理论投加量

的 H_2O_2 可取得较高的 COD 最终去除率,但 H_2O_2 过量以后,投加量的增加对废水 COD 的去除影响不大,而且 H_2O_2 相互之间的消耗加剧,降低利用率.用一级反应动力学模式对图 3 中的数据点进行拟合,可得到不同 H_2O_2 投加量下一级速率常数 k ,表 2 所示.从表 2 可知,在实验范围内,随着 H_2O_2 投加量增大,COD 去除速率常数也逐渐增大.

表 2 不同 H_2O_2 投加量下的光解速率常数

Q	k/\min^{-1}	R	SD
$0.25Q_{th}$	0.004 71	0.986 16	0.019 66
$0.5Q_{th}$	0.021 03	0.993 45	0.056 33
Q_{th}	0.032 04	0.995 73	0.077 95
$2Q_{th}$	0.035 03	0.990 25	0.132 80

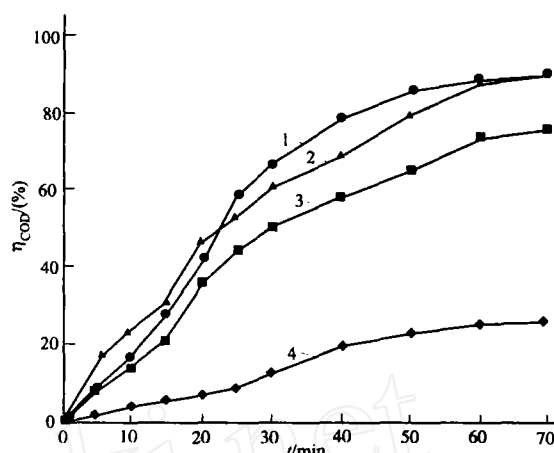


图 3 H_2O_2 投加量的影响

2.3 pH 值的影响

pH 值对 Fenton 系统的影响较大,过高或过低都会影响 $\cdot OH$ 的产生.固定 H_2O_2 投加量为 Q_{th} , $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=1:20$,在 pH 值分别为 1.0,3.0,5.0,7.0 和 10.0 的条件下进行 UV/Fenton 反应,三唑磷初始浓度为 $0.5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,结果如图 4 所示.由图 4 可知,当 pH 值小于 7 时,随着水样初始 pH 值升高,COD 去除率也逐渐加大;而当 pH 值进一步升高时,COD 去除率反而有所下降.同时,通过 pH 计在线测定反应过程中溶液 pH 值的变化情况,如图 5 所示.由图 5 可知,UV/Fenton 处理水样过程中 pH 值变化很快,反应体系的 pH 值总体上呈下降趋势,且在较短的反应时间内,pH 值均降低到 3.0 以

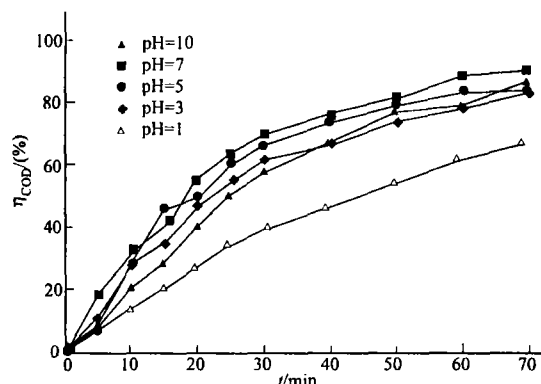


图 4 反应液初始 pH 值的影响

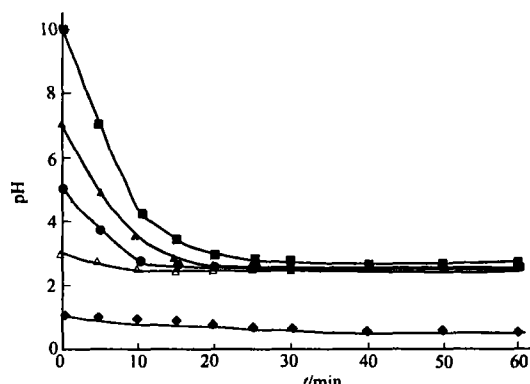


图 5 反应过程溶液 pH 的变化情况

下.说明了反应过程中有酸性的中间产物或者质子生成,而此条件下正好适合 Fenton 试剂发生氧化作用.当 Fe^{2+} 为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 298.15 K 时, $Fe(OH)_2$ 的溶度积为 8.0×10^{-16} .因此,当 pH 值大于 7.6 后,便会形成 $Fe(OH)_2$ 沉淀,使 Fe^{2+} 失活.由此可知,当初始 pH 值为 10 时,溶液中的游离 Fe^{2+} 较少,影响了 COD 的去除率;但随着反应的进行,溶液 pH 值降低,沉淀中的 Fe^{2+} 重新释放,从而使系统维持持续均匀的 COD 去除率.当初始 pH 值小于 7 时,水样中不会生成 $Fe(OH)_2$ 的沉淀, Fe^{2+} 浓度较高,所以在较短的时间内达到较高的 COD 去除率.当 pH 值很低时, H^+ 浓度过高,Fenton 系统反应中的 $Fe^{3+}+H_2O_2\rightarrow Fe^{2+}+HOO\cdot+H^+$ 步骤受到抑制, Fe^{3+} 很难还原为 Fe^{2+} ,从而使催化过程受阻,不利于 $\cdot OH$ 的产生,影响了去除效果^[7].用一级反应动力学模式对图 4 中的数据点进行拟合,得到不同初始 pH 值条件下的一级速率常数 k ,如表 3 所示.

从表 3 可知,溶液初始 pH 值在 5~7 范围内时,反应速率常数较大,可以达到较高的 COD 去除率.

2.4 三唑磷水样初始浓度的影响

调节水样初始 pH 值为 7,在其他条件不变的情况下,比较不同三唑磷初始浓度的水样 COD 去

表 3 不同初始 pH 值下的光解速率常数

pH	k/\min^{-1}	R	SD
1	0.015 83	0.999 23	0.014 27
3	0.026 80	0.993 52	0.078 75
5	0.029 17	0.978 32	0.147 05
10	0.027 68	0.996 26	0.064 94

除效果,如图 6 所示. 图中曲线 1,2,3 分别对应三唑磷初始浓度($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)为 0.2,0.5,1.0. 由图 6 可见,COD 在 60 min 内的最终去除率随着三唑磷投加量的增加而增加. 这是由于三唑磷起始浓度越高,初始反应速率越快,在 Fenton 体系氧化能力充足的条件下,相对去除比例就越高,但当处理到一定的程度后,COD 去除率的增长就趋于平缓.

3 结束语

(1) 增加 Fe^{2+} 投加量可加快 UV/Fenton 反应初始速度,但过高的 Fe^{2+} 投加量反而会降低 H_2O_2 的利用率,较低但有一定浓度的 Fe^{2+} 能够在一定时期内对三唑磷废水 COD 进行有效的降解. (2) 增加 H_2O_2 投加量可以加快 UV/Fenton 反应的初始反应速度,但当 H_2O_2 超过 Q_{th} 后,再增加 H_2O_2 对废水 COD 去除效率没有促进. (3) 溶液初始 pH 值的变化直接影响了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的动态平衡,进而影响了 Fenton 体系的氧化效率,过低的初始 pH 值不利于三唑磷废水 COD 的去除. (4) 当投加 H_2O_2 为 Q_{th} , $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=1:20$, 初始 pH 值为 7.0, 紫外光照 60 min 后,实验水样 COD 去除率可达 90%. (5) 分析表明,三唑磷农药废水的 UV/Fenton 催化降解过程符合拟一级反应动力学模式.

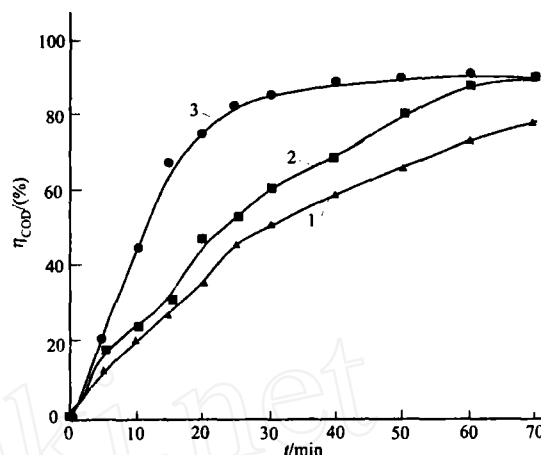


图 6 三唑磷水样初始浓度的影响

参 考 文 献

- 1 方勇军, 王一风. 三唑磷应用技术研究推广[J]. 温州农业科技, 1994, (1): 38~39
- 2 Tobin D, Arvanitidis M, Bisby R H. One-electron oxidation of photo-Fenton reagents and inhibition of lipid peroxidation[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2002, 299(1): 155~159
- 3 Derbalah A S, Nakatani N, Sakugawa H. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction[J]. Chemosphere, 2004, 57(7): 635~644
- 4 Kang S F, Liao C H, Po S T. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1287~1294
- 5 Engwall M A, Pignatello J J, Drassd D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction[J]. Water Research, 1999, 33(5): 1151~1158
- 6 Bandala E R, Martinez D, Martinez E, et al. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and photo-Fenton processes[J]. Toxicon, 2004, 43(7): 829~832
- 7 邓南圣, 吴 峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 276~277

Treatment of Triazophos Pesticide Wastewater by UV/Fenton Reagent

Jing Guohua Zhou Zuoming

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract An experimental study was made on the oxidative degradation of the simulated triazophos pesticide wastewater by UV/Fenton reagent. By measuring the change of chemical oxygen demand (COD_C) of wastewater, the effects of such factors as $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, amount of H_2O_2 input, and pH value on the removal efficiency of triazophos wastewater were investigated. The results showed that, under the conditions including $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ of 1:20, H_2O_2 of theoretic quantity of input (Q_{th}), and pH of 5~7, a fairly good effect of photodegradation could be achieved with a reaction rate content above 0.03 min^{-1} , a COD removal efficiency up to 90%. Analysis of photodegradation shows that the process of UV/Fenton photodegradation of triazophos pesticide wastewater conforms to pseudo-first-order pattern of reaction kinetics.

Keywords UV/Fenton, triazophos, pesticide wastewater, wastewater treatment, photodegradation