

# Fenton 试剂降解含有机磷农药废水的研究

田澍, 顾学芳\*, 石健 (南通大学钟秀校区化学化工学院, 江苏南通 226007)

**摘要** [目的] 寻求一种有效降解含有机磷农药废水的方法。[方法] 研究了 Fenton 反应的反应时间、pH 值、 $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  浓度对降解率的影响, 同时考察了光和超声波对反应的促进作用。[结果] 对于 125 mg/L 的乐果溶液, 在温度 60 °C, 溶液 pH 值为 3,  $H_2O_2$  加入量为 5 mmol/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  加入量为 0.3 g 条件下, 30 min 内降解率可达 100%, 延长反应时间为 8 h, COD 去除率可达 100%。光与超声波对 Fenton 试剂有很强的协同催化作用, 3 h 内 COD 去除率可达 90%。[结论] Fenton 试剂可使有机磷农药有效降解。

**关键词** Fenton 试剂; 乐果; 有机磷农药; 废水处理

**中图分类号** X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)31-15354-02

## Study on the Degradation of Organophosphorus Pesticide Wastewater by Fenton Reagent

TIAN Shu et al (School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007)

**Abstract** [Objective] The aim of the study was to seek a good method for the degradation of organophosphorus pesticide wastewater containing dimethoate. [Method] The influence of reaction time, pH value, the concentration of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  on degradation efficiency of Fenton reaction were analyzed, and the stimulating effects of photo and ultrasonic on Fenton reaction were also researched. [Result] Under the condition of 60 °C, pH3,  $H_2O_2$  5 mmol/L, the addition of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.3 g, the degradation efficiency was 100% within 30 min, the COD removal efficiency could reach 100% in 8h. Furthermore, photo and ultrasonic could enhance the degradation ability of Fenton reagent, under the same condition, the COD removal efficiency could be 90% within 3 h. [Conclusion] Fenton reagent can be applied in the efficient degradation of organophosphorus pesticide wastewater containing dimethoate.

**Key words** Fenton reagent; Dimethoate; Organophosphorus pesticide; Wastewater treatment

广谱类有机磷农药因较易降解、在生物体内残留低, 逐渐取代了有机氯农药而得到广泛应用<sup>[1]</sup>, 但有机磷农药在水中溶解度比有机氯农药要大得多, 不可避免的造成农药残留及地表和地下水的污染。同时有研究表明鸟类和海洋生物及大多数哺乳动物对有机磷农药敏感<sup>[2-3]</sup>, 对该类废水处理效果的好坏直接关系着水中生物及人类自身的身体健康和生命安全。

1893 年, 化学家 Fenton H J 发现,  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  的混合溶液具有强氧化性, 后来研究表明其反应生成的  $\cdot OH$  可以将当时很多已知的有机化合物如羧酸、醇、酯类氧化为无机态<sup>[4]</sup>, 氧化效果十分明显。20 世纪 80 年代末研究发现, Fenton 试剂在用于持久性有机物的降解方面具有独特的优势, 可以将有机磷农药直接氧化为  $PO_4^{3-}$ 。笔者利用 Fenton 试剂处理含有机磷农药废水, 通过高效液相色谱外标法测定废水中有机磷的含量, 考察了试剂配比、溶液酸度、反应时间、光照与超声、温度等因素对处理效果的影响, 以期为该类废水的处理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

**1.1.1 仪器。** Agilent 1100 高效液相色谱仪(紫外检测器, Agilent 色谱仪器公司); Shimadzu UV-1601 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); Mettler AE 240 十万分之一分析天平(梅特勒-托利多仪器上海公司); 精密酸度计(北京赛多利斯); 六联电动搅拌器(江苏常州国华仪器厂); NH-6 型化学耗氧量测定仪(江苏江分电化学分析仪器厂); 超声波清洗仪(上海医用仪器厂)。

**1.1.2 试剂。** 流动相甲醇(色谱纯, 美国 Tedia), 水(乐百氏

瓶装水),  $H_2O_2$  (分析纯, 经高锰酸钾法测定含量为 29.80%),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $H_2SO_4$ 、NaOH 为分析纯; 分析物质标准储备溶液由农药标准品用二氯甲烷稀释, 标样储备液中乐果的含量为 101.3 mg/L; 取农田灌溉水与市售农药按照正常使用比例 25 g/100 kg 水, 配制成模拟废水, 浓度约为 125 mg/L。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 测定方法。** 配制不同浓度的混合标样系列, 在如下色谱条件进行测定: 色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (250 mm × 4.6 mm × 5 μm), 柱温 35 °C, 检测波长 254 nm, 流动相 V(甲醇): V(水) = 75:25, 进样量 20 μl。

**1.2.2 废水处理方法。** 取 100 ml 有机磷农药混合模拟废水加入一定量的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  溶液和  $H_2O_2$ , 调节溶液 pH 值, 反应一定时间后取样, HPLC 测定有机磷农药残留量。反应液中加入 NaOH 使铁离子沉淀完全, 过滤, 取滤液进行 COD 测定。

## 2 结果与分析

**2.1 线性方程及方法学评价** 精密吸取标准储备液 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 ml 分别置于 10 ml 容量瓶中, 二氯甲烷定容。按上述色谱条件进样, 测定 5 次, 取峰面积平均值, 以峰面积和各自浓度作图, 得到回归方程为:  $y = 45.3675x + 1.5469$  ( $r = 0.9997$ )。这表明标准曲线呈良好的线性关系, 线性范围为 0.01 ~ 80 mg/L, 检出限 < 10 μg/L, 回收率为 90.63% ~ 108.87%, 标准偏差  $RSD < 2.96\%$ , 可满足农药残留分析的要求。

### 2.2 影响农药降解率的因素

**2.2.1 反应时间。** 取 100 ml 试液置于 400 ml 烧杯中, 60 °C 水浴加热, 加入 0.5 ml  $H_2O_2$  和 0.3 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 调节 pH 值 3, 搅拌, 反应时间分别为 3、5、10、20、25、30 min, 取上清液测定, 结果见图 1。由图 1 可知, 反应前期由于溶液中  $\cdot OH$  浓度较大, 氧化速率很快, 随后曲线趋于平缓, 这主要是因为一方面  $H_2O_2$  不断分解而减少, 另一方面反应生成的小分子如

**基金项目** 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK2006545)。

**作者简介** 田澍(1973-), 男, 江苏泰州人, 硕士, 副教授, 从事水处理剂的开发和废水处理技术应用研究。\* 通讯作者。

**收稿日期** 2009-07-08

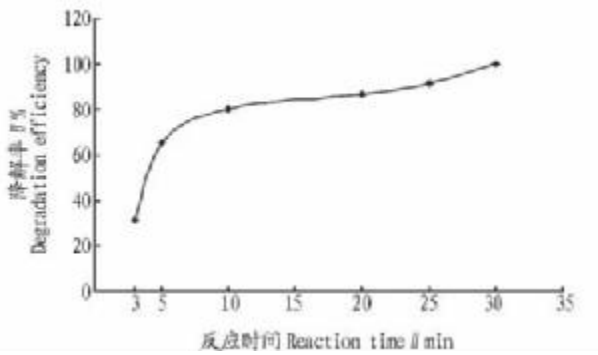


图1 反应时间对乐果降解率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the degradation efficiency of dimethoate

醇、甲酸、乙酸、丙酮、甲酰胺等进一步降解相对较困难,需要消耗大量的·OH。当反应时间为 30 min 时,降解率已达 100%。由此可知,整个降解过程在 30 min 内即可完成。

2.2.2 pH 值。取 100 ml 试液置于 400 ml 烧杯中,60 °C 水浴加热,加入 0.5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 0.3 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,调节溶液 pH 值分别为 1.0、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5,搅拌,反应时间为 30 min,取上清液测定,结果见图 2。由图 2 可知,酸度过

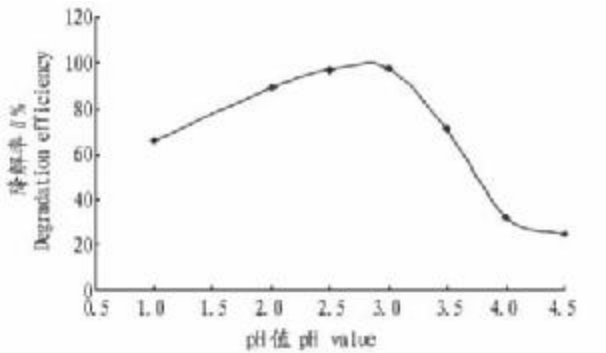


图2 溶液 pH 值对乐果降解率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the degradation efficiency of dimethoate

高或过低均使降解率降低。降解率先随 pH 值的升高而升高,在 pH 值 3 附近达到最高,随后 pH 值进一步升高时降解率急剧下降。这是因为在 Fenton 试剂中 Fe<sup>2+</sup> 是作为催化剂存在的,Fe<sup>2+</sup> 量的多少直接影响羟基自由基的生成量及速率,其反应除生成·OH 外,还生成了 Fe<sup>3+</sup> [6]。研究表明,Fe<sup>3+</sup> 在 pH 值 2.3 时发生水解, pH > 4.1 时几乎沉淀完全,体系中 Fe<sup>2+</sup> 无法再生,催化作用丧失,阻碍·OH 的生成。由图 2 还可知, pH > 4 时仍有一定的降解率,这可能是因为在溶液中残留 Fe<sup>2+</sup> 以及生成的 Fe(OH)<sub>3</sub> 吸附作用而产生的结果;但酸度过高 pH < 2 时,Fe<sup>2+</sup> 在强酸性条件下易被空气中氧气氧化为 Fe<sup>3+</sup>,催化作用减弱,从而影响 Fenton 试剂的氧化能力。

2.2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量。取 100 ml 试液置于 400 ml 烧杯中,60 °C 水浴加热,分别加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 ml 和 0.3 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,调节溶液 pH 值为 3,搅拌,反应时间为 30 min,取上清液测定,结果见图 3。由图 3 可知,随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加,降解率先呈上升趋势,投加量为 0.5 ml (5 mmol/L) 时达到最大,随后呈缓慢下降趋势。这是因为随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量的增加,·OH 浓度也增加,降解率提高;但加入过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,生成过多的·OH 会与溶液中 Fe<sup>2+</sup> 发生副反应,

生成 Fe<sup>3+</sup> 和 OH<sup>-</sup>,该反应使催化剂的量大幅减少,因而降解率降低。

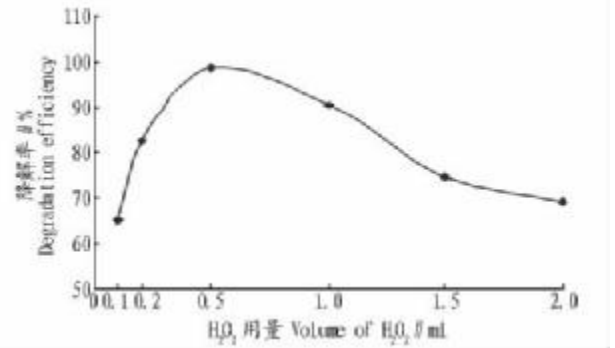


图3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对乐果降解率的影响

Fig. 3 Effect of the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the degradation efficiency of dimethoate

2.2.4 Fe<sup>2+</sup> 投加量。取 100 ml 试液置于 400 ml 烧杯中,60 °C 水浴加热,分别加入 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.0、0.1、0.2、0.3、0.6、1.0 g 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5 ml,调节溶液 pH 值为 3,搅拌,反应时间为 30 min,取上清液测定,结果见图 4。由图 4 可知,当溶液中未加入 Fe<sup>2+</sup> 时,溶液中的乐果几乎未发生降解,说明单独的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化剂不足以使乐果分子氧化降解。加入催化剂后,降解率急剧上升,当 Fe<sup>2+</sup> 加入量为 0.3 g 时,降解速率最快,降解率也达到最高;随加入量的继续增大,降解率反而下降,这主要是因为过量的 Fe<sup>2+</sup> 与·OH 发生了反应,消耗了一部分自由基。

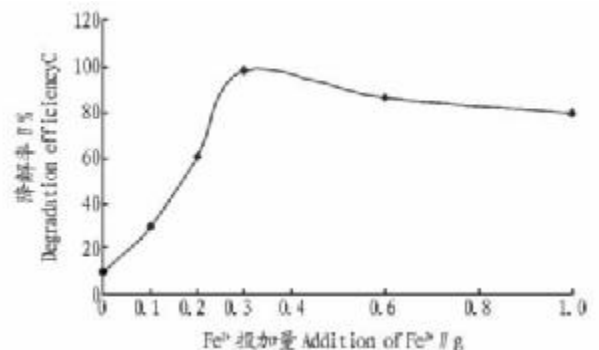


图4 Fe<sup>2+</sup> 投加量对乐果降解率的影响

Fig. 4 Effect of the addition of Fe<sup>2+</sup> on the degradation efficiency of dimethoate

2.3 Fenton 试剂对 COD 的去除作用 取 100 ml 试液置于 400 ml 烧杯中,60 °C 水浴加热,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5 ml 和 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.3 g,调节溶液 pH 值为 3,搅拌,反应时间为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 h,结果见图 5。由图 5 可知,反应前 2 h, Fenton 反应速率较快, COD 去除率可达 70%, 随后逐渐减缓,当反应时间为 8 h 时, COD 去除率可达 98%。由此可见,在适当条件下, Fenton 试剂使有机磷农药完全降解可以控制在 30 min 内,但完全矿化则需要更长的时间。有机磷农药降解形成的中间体虽已不是有机磷农药原来的结构,但仍会对溶液的 COD 值有所贡献,该研究表明,反应时间为 0.5 h 时,农药降解率可达 100%, COD 去除率却为 29.4%。复杂中间体进一步降解会生成小分子醇、酮、酸等,要使其降解为无机的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、H<sub>2</sub>O 等则需要较长时间, COD 的完全去除需要 8 h 以上。

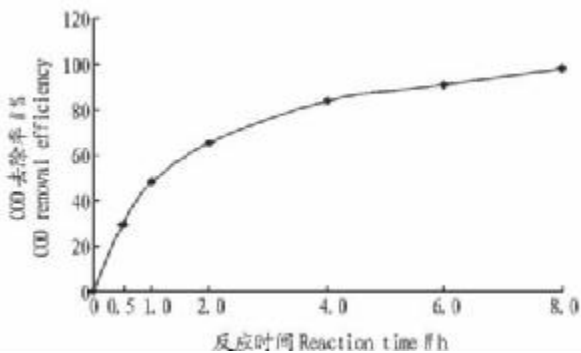


图5 反应时间对 COD 去除率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on the removal efficiency of COD

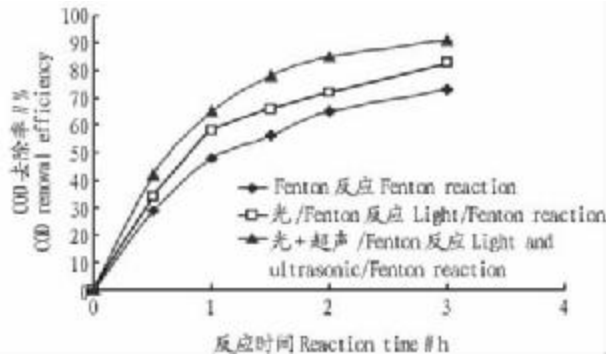


图6 光与超声波对 Fenton 反应的影响

Fig.6 Effect of light and ultrasonic on Fenton reaction

2.4 光与超声波的协同作用 采用相同的操作条件,将反应分别置于 20 W 紫外灯照射以及紫外光和超声波同时作用

下,测定不同反应时间的 COD 去除率,结果见图 6。由图 6 可知,在光和超声共同作用下,COD 去除率在 3 h 内可达 90%,而单纯 Fenton 反应 COD 的去除率仅 60% 左右,这说明光与超声波使 Fenton 反应的处理能力和反应速率明显增加。这是因为在反应过程中,光和超声波对·OH 的生成均起到了促进作用。

### 3 结论与讨论

(1) Fenton 试剂对有机磷农药乐果有很强的降解作用。对于 125 mg/L 的乐果溶液,温度 60 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量为 5 mmol/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 加入量为 3 g/L,溶液 pH 值为 3 的条件下,30 min 内降解完全,延长反应时间为 8 h 以上,COD 去除率可达 100%。

(2) 光和超声波对 Fenton 试剂处理有机磷农药废水有协同催化作用,能够大大提高反应速率和处理能力,3 h 内 COD 去除率可超过 90%。

(3) Fenton 试剂是一种使有机磷农药降解的有效方法,在农药废水处理方面必将有着广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] DOONG R A, CHANG W H. Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide[J]. Chemosphere, 1998, 37(13): 2563-2572.
- [2] 齐红莉, 张树林, 戴伟. 农药对水产动物毒理的研究现状[J]. 水利渔业, 2005, 25(1): 73-75.
- [3] 张建国, 朱兆青, 周玲. 农药在植物表面上释放过程的研究[J]. 南通大学学报, 2006, 5(1): 18-21.
- [4] 赵启文, 刘岩. 芬顿试剂的历史与应用[J]. 化学世界, 2005, 46(5): 319-320.

(上接第 15349 页)

与技术支撑体系,特别是在补偿住客体及其转化识别与补偿标准确定中存在较大争议。基于能值分析理论可较为客观地核算能量损益及流动路径,进而可为生态补偿提供重大支撑。在流域生态补偿中,通过水生态效益能值的时空对比和能量流图演变分析,识别补偿主体、客体和补偿依据。还需要进一步分析补偿放量实施后水生态效益能值变化特征及其合理性,以便甄别补偿方案的合理性与可行性;系统建立基于能值分析的流域生态补偿理论与技术体系。

### 3.5 基于能值分析水生态效益数字模拟与调控理论、技术

随着全球变化和人类活动影响的深入,水生态效益影响因素及影响机制更为复杂,不确定性特征日趋显著,给水资源综合管理和水生态修复带来严重挑战。基于能值分析的水生态效益数字模拟技术,可较为系统地识别水生态效益演变的影响因素及驱动机制,同时可通过情景模拟的方式为相关调控方案的制定及实施提供依据。在基于能值分析的水生态效益数字模拟中,要进一步完善能量流图的绘制、逻辑概化及数学表达,还要进一步完善能量转化的动态模拟以及全球变化和人类活动影响的表征。在数字模拟的基础上,通过

情景模拟,提出面向全球气候变化的适应性对策和面向人类活动影响的综合调控对策,通过多维调控实现人与自然的和谐。

### 参考文献

- [1] 李海涛, 许学工, 肖笃宁. 基于能值理论的生态资本价值——以阜康市天山北坡中段森林区生态系统为例[J]. 生态学报, 2005(6): 1384-1390.
- [2] 陆宏芳, 沈善瑞, 陈洁, 等. 生态经济系统的一种综合评价方法: 能值理论与分析方法[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 121-126.
- [3] LAN S F. Emergy analysis of ecosystems[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [4] LAN S F, QIN P. Emergy analysis of ecosystems[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12(1): 129-131.
- [5] 隋春花, 张耀辉, 蓝盛芳. 环境-经济系统能值(Emergy)评价: 介绍 Odum 的能值[J]. 重庆环境科学, 1999, 21(1): 18-20.
- [6] ODUM H T. Environment, power, and society[M]. New York: Wiley Interscience, 1971.
- [7] WIEGERT R G. The past, present and future of ecological energetics[M] // Pomeroy L R, Alberts J J. Concepts of ecosystem ecology: a comparative view. New York: Springer-Verlag, 1988: 29-55.
- [8] 王思远, 徐中民. 生态效益理论与方法概述[J]. 开发研究, 2008(1): 78-82.
- [9] 张伟, 康文星. 基于能值理论的衡东县生态足迹研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2008(4): 57-62.