

目 录

1 研究背景与研究现状	2
1.1 应用背景	2
1.2 常规类 Fenton 体系处理难降解工业废水的研究现状	2
1.2.1 FeO/H ₂ O ₂ 类 Fenton 体系	2
1.2.2 Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂ 类 Fenton 体系	3
1.2.3 Fe ₃ O ₄ 负载型类 Fenton 体系	3
1.3 强化类 Fenton 氧化法处理难降解工业废水的研究现状	3
1.3.1 电-类 Fenton 氧化法	3
1.3.2 光助类 Fenton 氧化法	4
1.3.3 微波、超声波强化类 Fenton 氧化法	4
2 Fenton 氧化法的核心技术	5
2.1 原理	5
3 Fenton 氧化法的主要工艺及应用	5
3.1 传统 Fenton 氧化工艺	5
3.2 微电解-Fenton 氧化工艺	6
3.3 Fenton 流化床氧化工艺	6
3.4 UV-Fenton 氧化工艺	7
3.5 电 Fenton 氧化工艺	7
4 总结与展望	8
4.1 研究结论	8
4.2 天马行空	8
4.3 课程心得感悟	8
4.4 课程老师评语	9
参考文献	9

1 研究背景与研究现状

1.1 应用背景

近年来,随着我国工业快速发展,难降解工业废水的大量排放,对环境以及人们的身体健康都造成了非常恶劣的影响[1],目前经济有效的处理难降解工业废水是当务之急。Fenton 氧化法具有强氧化性, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的氧化作用下产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),具有强氧化性[2],类 Fenton 氧化法作为传统 Fenton 氧化法的改良不仅加强了处理效果还有效节约了资源。

1.2 常规类 Fenton 体系处理难降解工业废水的研究现状

工业废水通常具有色度高、有机物组成复杂等特点,同时兼具水量大、毒性大的特点,传统的 Fenton 氧化法难以有效处理,针对 Fenton 氧化法中的不足,在传统 Fenton 氧化法的基础上,衍生出了铁类、铁氧化物以及掺杂了除了铁以外的金属等类 Fenton 氧化法,不仅解决了 Fenton 氧化法 H_2O_2 投加量大的问题,实现了催化剂的重复利用,还避免了铁泥的二次污染,处理效果较好。同时通过超声波、微波等强化方式,更加强了 Fenton 氧化法的处理效果。

1.2.1 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系

$\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系,仅通过投加铁粉实现对 Fenton 体系的强化作用,蓝惠霞[10]等采用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 氧化法处理制浆中断废水,研究了反应初始 pH 值、 H_2O_2 的投加量、铁粉投加量和反应时间对制浆中断废水处理效果的影响。试验结果表明,当初始 $\text{pH}=3$, H_2O_2 的投加量为 $0.32 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、铁粉投加量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应 40 min, COD_{Cr} 的去除率为 79.21%。SEGURA[11]等采用超声辅助 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系降解苯酚,试验结果表明,短时间的超声波辐射,成功地实现了苯酚的矿化,反应 24 h 矿化达到 90%。就总有机碳 (TOC) 而言,超声波辐射还增强了 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 系统的活性。FAHNG 等采用在常规生物处理以后,用 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 氧化法作为深度处理法,处理煤化工废水中的顽固性化合物。试验研究表明,当初始 $\text{pH}=6.8$ 、 H_2O_2 的投加量为 $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^0 的投加量为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率为 66%,脱色效率为 63%。 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系操作简便,适用于大规模处理工业废水,但去除率较低。

1.2.2 Fe₃O₄/H₂O₂ 类 Fenton 体系

Fe₃O₄/H₂O₂ 类 Fenton 体系因 Fe₃O₄ 具有磁性[13]，易回收，可最大限度地节约成本。张宝营[14]采用 Fe₃O₄/H₂O₂ 类 Fenton 法与微波联合处理罗丹明 B 染料废水，微波反应器设定 300 W。试验结果表明，在 pH=4，罗丹明 B 的质量浓度为 100 mg·L⁻¹，H₂O₂ 的投加量为 5.0 mL·L⁻¹，Fe₃O₄ 的用量为 1.25 g·L⁻¹，在 80℃的条件下反应 5 min，罗丹明 B 的脱色率几乎达到 100%。龙开先[15]等采用 Fe₃O₄/H₂O₂ 类 Fenton 氧化法，研究 Fe₃O₄ 粒子对亚甲基蓝废水的降解情况，研究表明在 pH=3 时处理效果最好，质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的亚甲基蓝反应 9 h 时，去除率可达到 98.69%，时间若延长至 21 h，亚甲基蓝可以几乎被完全降解。Fe₃O₄/H₂O₂ 类 Fenton 体系不仅节约成本，而且反应时间短、污染物处理率高，已经被广泛用于工业污水处理中。

1.2.3 Fe₃O₄ 负载型类 Fenton 体系

Fe₃O₄ 负载型类 Fenton 体系主要通过 Fe₃O₄ 与 TiO₂、PAC 等新型材料结合成的负载型催化剂加快反应速率[16]，复合型材料内部蓬松多孔[17]，让 Fenton 体系与污水充分接触反应。张姗姗[18]等采用 Fe₃O₄/TiO₂ 复合物与 H₂O₂ 组成类 Fenton 体系，对 3,4-DCBTE 的处理效果进行研究。在最佳反应条件 pH=3、H₂O₂ 的投加量为 45 mg·L⁻¹、n(Fe₃O₄):n(TiO₂)=1:1、反应温度 40℃时，3,4-DCBTE 的去除率达到 99.1%。马翠[19]等制备铅柱撑膨润土负载纳米 Fe₃O₄ 材料，应用于多相类 Fenton 体系中，对老龄垃圾渗滤液进行处理。试验结果显示，当初始 pH=2，H₂O₂ 浓度为 0.1 mmol·L⁻¹，催化剂质量浓度为 1.0 mg·L⁻¹，COD 去除率下·下·达到 68%。Fe₃O₄ 负载型类 Fenton 体系中，经过催化氧化后，大分子物质、难降解有机物被分解成了易处理的小分子物质，尤其对处理酸类化合物去除效果明显。

1.3 强化类 Fenton 氧化法处理难降解工业废水的研究现状

虽然类 Fenton 氧化法在一定程度上改善了传统 Fenton 氧化法的不足，但仍有一些问题没有解决，例如 pH 的适用范围小、运行处理成本高[20]、许多类 Fenton 反应体系还会出现铁离子溶出的现象，因此还需要进一步的研究。许多研究学者采用强化类 Fenton 氧化法，来改善类 Fenton 氧化法的不足。

1.3.1 电-类 Fenton 氧化法

近年来电 Fenton 法已经被广泛应用于国内外工业废水处理中，相比之下，电-类 Fenton 催化氧化体系具有更强的氧化性，并能节省反应时间。李常青等采用光谱纯石墨和负载型 Fe₂O₃ 组成了电-类 Fenton 催化氧化体系，对石化反渗透浓水进行处理。试验表明，H₂O₂ 分两段加入，每次投加 1.0 mL，反渗透浓水进水 COD 质量浓度 235 mg·L⁻¹，槽电压设置为 4 V，催化剂填充体积分数为 40%的条件下反应 2.5 h，COD 的去除率可达到 82.1%。张佳发等分别研究了电-Fenton 法和电-类 Fenton 法对染料普施安红和分散蓝的去除效果。试验表明，对染料普施安红的脱色和矿化上，电-类 Fenton 法明显优于电-Fenton

法,前者电解 1 h,矿化率约达 50%,后者电解 2 h,矿化率才约为 20%。而分散蓝没办法用电化学氧化法进行有效的脱色和矿化。

1.3.2 光助类 Fenton 氧化法

光辅助类 Fenton 法与电-类 Fenton 法相比具有安全、可靠性高的优点,利用紫外光辐照,加速反应进行。班福忱[23]等研究了光助非均相类 Fenton 法对硝基苯酚废水的处理效果。试验表明 100 mL 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的硝基苯酚废水,调节初始 pH=4,当催化剂 Fe-Ce/Al₂O₃ 投加量为 100 g·L⁻¹、H₂O₂ 的投加量为 150 mmol·L⁻¹ 的条件下反应 100 min 后,硝基苯酚的去除率为 98.9%,COD 的去除率为 73.1%。林金清[24]等采用光助类 Fenton 氧化法降解结晶紫染料废水。试验表明,紫外光对结晶紫染料废水的脱色和矿化都起到了促进作用。当 pH=2.7、H₂O₂ 的投加量为 340 mg·L⁻¹、Fe³⁺ 质量浓度 28 mg·L⁻¹ 的条件下反应 80 min,结晶紫的脱色率接近 100%。紫外光的辅助加速了·OH 的生成,从而加快了硝基苯酚的降解,紫外线存在于太阳光之中,利用日光进行催化也成为了学者们研究的课题。

1.3.3 微波、超声波强化类 Fenton 氧化法

类 Fenton 体系中,经过微波、超声波的辐照,可形成空化泡[25],破裂可产生极大键能,加快反应进行。吴娜娜[26]等选择活性艳红 X-3B 染料废水为目标对象,用微波强化类 Fenton 法进行处理。试验表明,微波的辅助对类 Fenton 法降解活性艳红 X-3B 染料废水起到协同作用,在最佳反应条件下,色度最高可去除 99.08%,COD 最高可去除 89.12%。

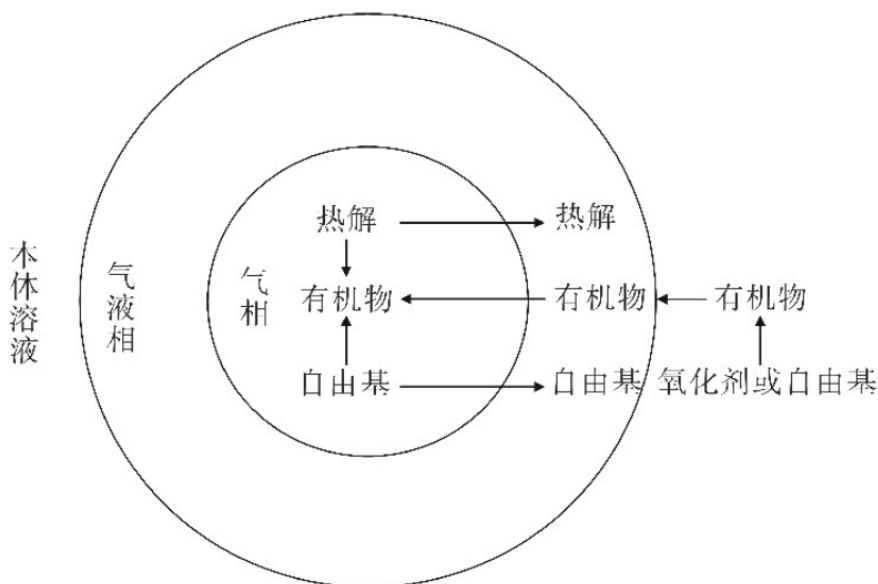


图 1 超声波空化效应反应区域示意图

2 Fenton 氧化法的核心技术

2.1 原理

1894 年,法国科学家 Fenton 发现,酸性条件下 H_2O_2 在 Fe^{2+} 离子的催化作用下可有效的将酒石酸氧化,后人将 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的混合反应体系称为 Fenton 试剂。1964 年 Eisenhouser 首次使用 Fenton 试剂处理苯酚及烷基苯废水,开创了 Fenton 试剂在环境污染物处理中应用的先例[2]。

目前,普遍被认可的 Fenton 反应机理是由 Haber 和 Weiss 于 1934 年首次提出的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)机理[3]。Haber 和 Weiss 指出 Fe^{2+} 在反应过程中起催化作用, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的电子转移催化分解 H_2O_2 产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基的氧化电位达 2.80V,仅低于氧化性最高的氟(3.03 V),由 Fe^{2+} 和 H_2O_2 引发的自由基链式反应。

Fenton 链式反应过程是一个复杂的反应体系,关键在于通过 Fe^{2+} 的激发和反应传递作用,使链式反应持续进行,进而使 H_2O_2 能持续释放出羟基自由基($\cdot\text{OH}$),直至 H_2O_2 耗尽。羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 在反应体系中,捕获有机物污染物分子夺取氢,起断链和分解作用,将大分子有机物降解为小分子有机物或矿化为 CO_2 和 H_2O 等无机物,从而提高废水的可生化性,降低废水的 COD_{Cr} 。

3 Fenton 氧化法的主要工艺及应用

3.1 传统 Fenton 氧化工艺

传统 Fenton 氧化工艺为均相 Fenton 反应过程,在废水溶液体系中,加入 Fe^{2+} 离子和 H_2O_2 形成均相的反应溶液体系,反应在酸性条件下进行,一般先加入适量的酸调节 pH ,控制 pH 在 2~5 之间,在均质的溶液中进行 Fenton 链式氧化反应,产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化有机物分子,氧化反应后再调节 pH 在 8~9 之间,使氧化反应过程产生的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 起混凝沉淀的作用,进一步去除水中的 COD_{Cr} 。传统 Fenton 氧化工艺是 Fenton 法最基本的工程应用形式,反应操作控制简便,只需配置相应的加药、搅拌和反应沉淀设备即可,广泛应用于难降解工业废水处理的预处理和深度处理环节。

在应用传统均相 Fenton 氧化工艺时,应根据不同行业工业废水的污染物特点及工艺应用环节,优化反应过程的加药条件和工艺参数,是决定 Fenton 工艺效果及处理成本的关键。何士龙等以 Fenton 试剂作为含高浓度硝基苯的石化废水的前处理方法,在 $pH=3.0$, $\rho(H_2O_2)=500\text{ mg/L}$, $\rho(H_2O_2)/\rho(Fe^{2+})=6$, 反应时间 150 min 条件下,废水中的硝基苯得到有效去除,其生化性得到较大的改善, $BOD_5/CODCr$ 的值从最初的 0.03 提高到 0.47。李再兴等采用 Fenton 氧化法对青霉素和土霉素混合废水二级处理出水进行深度处理,实验结果表明, Fenton 氧化法处理的最佳反应条件为: 初始 $pH=4$ 、 $H_2O_2(30\%)$ 投加量 50 mL/L 、 Fe^{2+}/H_2O_2 摩尔比 1/20、反应时间 60 min,处理后出水 $CODCr$ 小于 120 mg/L , $CODCr$ 去除率在 75 %以上。

3.2 微电解-Fenton 氧化工艺

铁碳微电解工艺原理是利用铁和碳在具有传导性的废水中形成无数个微小原电池,电极反应产物具有较高的化学活性,其中新生态的 $[H]$ 和 Fe^{2+} 能与废水中的污染物发生氧化还原反应。微电解-Fenton 氧化工艺联用,既可利用铁碳微电解的氧化预处理作用,又可利用微电解处理过程产生的 Fe^{2+} 为 Fenton 反应提供 Fe^{2+} 源,再投加 H_2O_2 即可发生 Fenton 链式氧化反应,产生羟基自由基($\cdot OH$)进一步对污染物进行分解,降低废水 $CODCr$,提高可生化性[7]。微电解-Fenton 氧化工艺可充分发挥微电解和 Fenton 氧化的协同作用,同时,反应产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是良好的絮凝剂,可进一步絮凝沉淀污染物。

吕任生等采用铁炭微电解-Fenton 工艺对半焦废水进行预处理,结果表明,在铁屑粒径为 5~7 mm,活性炭粒径为 2~3 mm,铁炭体积比为 1:1,微电解反应 90 min,进水 pH 为 8.0~9.0, H_2O_2 投加量为 4 mL/L , Fenton 试剂反应 90 min 的条件下,半焦废水 $CODCr$ 去除率可达 55 %以上, $BOD_5/CODCr$ 由处理前的 0.24 提高到 0.43,可生化性能良好。时永辉[9]等采用铁炭微电解-Fenton 联合工艺深度处理制药废水生化出水,结果表明,当初始 $pH=2.5$,曝气量为 $0.6\text{ m}^3/\text{h}$,间歇加酸 30 min/次,微电解反应 2 h,出水投加 1 mL/L 的 H_2O_2 进行 Fenton 氧化 2 h, $CODCr$ 总去除率可达 81.33 %。

3.3 Fenton 流化床氧化工艺

Fenton 流化床氧化工艺是在非均相 Fenton 氧化技术基础上发展而来,主要原理是在 Fenton 流化床中加入石英砂等载体, Fenton 氧化过程产生的 Fe^{3+} 在石英砂载体表面产生铁氧晶体($FeOOH$),铁氧晶体本身也是 H_2O_2 的一种催化剂,因为有铁氧晶体的存在,可以大幅降低 Fe^{2+} 催化剂的用量,进而降低操作成本和污泥产生量。Fenton 流化床氧化工艺会加入 Fe^{2+} 离子和 H_2O_2 ,工艺具有均相氧化(Fenton 法)、异相氧化(H_2O_2 /铁氧化物)流化床结晶及铁氧化物还原溶解等功能,并使产生的 Fe^{3+} 结晶或沉淀覆盖在载体表面上,减少铁泥的排放。

黎玉香等研究通过新型 Fenton 流化床反应体系对甲基橙(MO)废水进行降解处理以验证 Fenton 流化床的作用。结果表明,常规 Fenton 反应最佳条件为:

初始 pH 为 3~4, H_2O_2 投加量 $10\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 初始浓度 $0.67\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。常规 Fenton 体系对 MO 的降解能力不如 Fenton 流化床体系, 相对于 Fenton 流化床, 常规 Fenton 对 MO 的 TOC 去除率较低, 反应 80 min 后只有 35 %, 而 Fenton 流化床则有 51.2 %。马厚悦等将 Fenton 流化床氧化技术应用于制浆造纸废水的深度处理, 结果表明, 在进水 $CODCr=500\text{mg/L}$ 、色度 600 倍的情况下, 经 Fenton 流化床氧化处理后的出水 $CODCr$ 为 30~50 mg/L 、色度 3~5 倍, $CODCr$ 的去除效率可以达到 90 % 以上, 色度去除率 99 % 以上, 与传统 Fenton 氧化工艺相比, Fenton 流化床氧化技术可以使 H_2SO_4 用量节省约 30 %、 $FeSO_4$ 用量节省 40 % 以上, 同时因铁氧晶体的生成减少污泥产生量约 40 %, 吨水综合处理成本只有传统 Fenton 工艺的 51.2 %。

3.4 UV-Fenton 氧化工艺

UV-Fenton 氧化工艺是 Fe^{2+} - H_2O_2 与 UV- H_2O_2 两种工艺的结合, 紫外光和 Fe^{2+} 对 H_2O_2 催化分解存在协同效应, 由于铁的某些羟基络合物可发生光敏化反应生成羟基自由基($\cdot OH$), 使 H_2O_2 的分解速率远大于单独 Fe^{2+} 和单独紫外光催化分解速率的简单加和, 从而加速 Fenton 氧化反应速率。

赵丽红等研究 Fenton 和 UV-Fenton 两种工艺对苯酚的降解效率, 结果表明, UV-Fenton 工艺比传统的 Fenton 工艺增加了降解和矿化效率, 最大的矿化效率分别是 98 % 和 40 %, 在 Fenton 工艺中, 苯酚的最终产物是醋酸和草酸, 而在 UV-Fenton 工艺中, 在 120 min 的反应时间内苯酚几乎完全氧化。李东伟[14]等采用 UV-Fenton 试剂对实际焦化废水进行氧化处理, 在综合考虑经济性和去除效果的前提下, 提出反应的最佳条件: $FeSO_4$ 为 0.2 $\text{g}/100\text{mL}$ 、 H_2O_2 为 0.59 $\text{g}/100\text{mL}$ 、反应时间 75 min、溶液 pH 为 6, 试验结果表明, 焦化废水经过 UV-Fenton 氧化处理后, $CODCr$ 去除率能达到 86 % 以上, 挥发酚基本能被完全去除。

3.5 电 Fenton 氧化工艺

电 Fenton 氧化工艺一般是在酸性溶液中, 通过电解的方式使 O_2 在阴极通过还原反应生成 H_2O_2 , 生成的 H_2O_2 能迅速与溶液外加的 Fe^{2+} 或阳极氧化产生的 Fe^{2+} 反应, 生成具有强氧化能力的 $\cdot OH$ 和 Fe^{3+} , 从而氧化分解难降解有机物, Fe^{3+} 能在阴极被还原成 Fe^{2+} , 使氧化反应循环进行, 电 Fenton 法的实质是把用电化学法产生的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 作为 Fenton 试剂的持续来源。杨浩等采用电 Fenton 处理采油废水, $CODCr$ 去除率可达到 80 % 以上, 较单独采用 Fenton 的方法 $CODCr$ 去除率增加 20 %, 电 Fenton 氧化法的 $CODCr$ 去除率随电流强度和 H_2O_2 质量浓度的增加而增大, 在电流强度为 1.5 A、 H_2O_2 质量浓度为 1100 mg/L 时达到最大, 此时, H_2O_2 与 $FeSO_4$ 的最佳物质的量之比为 25 : 1, 最优 pH 为 3。

4 总结与展望

4.1 研究结论

传统 Fenton 氧化工艺应用最广泛,具有适应性强,设备少,能耗低等特点,但相对反应效率较低,但随着 Fenton 氧化法在各工业行业废水处理中的推广应用,Fenton 氧化工艺的形式得到不断延伸和发展,有了类 Fenton 氧化法,相比传统 Fenton 体系,类 Fenton 氧化法的 pH 值的适用范围较宽,反应速率更快,节约成本,在难降解工业废水的处理方面应用广泛。强化类 Fenton 氧化法通过紫外线、微波、超声波等强化,与类 Fenton 体系结合,在现实应用中应结合成本等其他变量因地制宜选择最合适的方法。

4.2 天马行空

通过等离子体技术可以将工业废水降解,我们生活中的生活垃圾如此之多,目前的可回收垃圾实际只占我们生活垃圾的极少一部分,我们是否也可以通过等离子体技术将其余部分变废为宝来缓解我们资源紧张的一个现状。

4.3 课程心得感悟

等离子体的身影就像火焰一样在我心中,犹如刘老师第给我们提出火焰是第几态这个问题一般令我震撼。在生活中等离子体技术的应用无处不在,但我们对其知之甚少,如果没有刘老师的循循善诱,我可能在大学四年生涯中都不能掀起等离子体神秘面纱,十分感谢刘老师为我们带来这难忘的课程,听老师讲述自身的经历让我感受十分触动,终极一生我们能为这个领域更甚是国家带来什么,刘老师身体力行的告诉我们,我们可以,只要努力坚持学习!

4.4 课程老师评语

参考文献

- [1] 莫灼均.Fenton 氧化法处理难降解工业废水的工艺研究进展[J].广东化工,2016,43(14):158-159.
- [2] 邢镇岚,满心祁,李亚峰.类 Fenton 氧化法处理难降解工业废水的研究现状[J].辽宁化工,2021,50(09):1315-1317.DOI:10.14029/j.cnki.issn1004-0935.2021.09.011.
- [3] 邓诗琴.工业废水处理现状与解决对策研究[J].资源节约与环保,2021(02):75-76.DOI:10.16317/j.cnki.12-1377/x.2021.02.039.
- [4] 尤克非,张彦,徐璐.微波强化 Fenton 氧化法处理含烷基酚聚氧乙烯醚废水的研究[J].印染助剂,2015,32(04):31-33.
- [5] 王在钊,徐佰青,任明海,孙云,曾祥永.混凝沉淀-Fenton 氧化法处理工业烟草废水研究[J].当代化工,2021,50(11):2526-2530.DOI:10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.11.002.
- [6] 陈胜兵,何少华,娄金生,谢水波.Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J].环境科学与技术,2004(03):105-107+120.DOI:10.19672/j.cnki.1003-6504.2004.03.045.