

知识介绍

Fenton 法中拓宽 pH 范围的方法

吴耀国,冯文璐,王秋华,陈培榕

(西北工业大学应用化学系,陕西 西安 710072)

摘要:传统的 Fenton 法处理废水时,须调节处理前后废水溶液的 pH,制约 Fenton 技术的广泛应用。本文分析了拓宽 Fenton 法 pH 范围的可能途径,综述了关于络合剂、类铁金属的离子及固体催化剂等方法的研究成果,指出了值得进一步深入研究的问题。

关键词:Fenton 法;拓宽;pH 值

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)03-0087-04

Ways to widen pH range in Fenton process

WU Yao-guo, FENG Wen-lu, WANG Qiu-hua, CHEN Pei-rong

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The traditional Fenton oxidation process always needs solution with pH value under 3 in treatment of wastewater, this limits its application. The ways to widen pH range in Fenton process are discussed in this paper, with the advances of several methods reviewed such as using chelates, iron-like ions or solid catalysts. Some problems which ought to be deeper in research are also pointed out.

Key words: Fenton process; widen; pH value

Fenton 法是 Fenton 于 100 多年前发明的一种基于过氧化氢与二价铁体系的化学氧化水处理技术^[1]。该技术不需要高温、高压而且工艺设备简单,可有效地去除难降解污染物,但常要求反应体系 pH 在 3 左右^[1-6]。由于多数的实际废水呈中性甚至碱性,而且废水的排放标准也多要求为近中性,因而传统的 Fenton 法在废水处理的实际应用中,必须调节处理前后废水的 pH。这样势必需要额外的投入,制约着 Fenton 技术的广泛应用。为拓宽 Fenton 法作用的 pH 范围,国内外研究者研究了络合剂^[7-10]、类铁金属的离子^[11-15]、固体催化剂^[16-21]等方法的可能性及效果,取得了明显进展。本文将介绍国内外关于拓宽 Fenton 法 pH 范围途径的研究成果与进展。

1 拓宽 pH 范围的可能途径

由 H_2O_2 与 Fe^{2+} 构成 Fenton 法的氧化体系,之所以能高效氧化难降解污染物的根源在于,氧化体系作用过程中产生羟基自由基($\cdot OH$)^[1],必须保证体系中维持理想浓度的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 。对于 H_2O_2 理想浓度,可以通过向体系连续供应 H_2O_2 的方式获得与维持;Fenton 体系中存在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 循环,而且 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 在中性环境中都可能产生氢氧化物

沉淀,同时也可能消耗体系所产生的 $\cdot OH$,以致对 Fe^{2+} 理想浓度的获得与维持显得相对较难,也可能是传统的 Fenton 法常要求 pH 约为 3 的根源所在。

为维持 Fenton 体系作用的高效性,并在一定程度上拓宽其 pH 应用范围,理论上可以通过以下几种方式实现:①选择适宜的络合剂,维持系统中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的理想浓度,保证较高浓度的 $\cdot OH$ 的连续生成;②选用类铁金属(Cu、Fe 及 Mn 等 3d 轨道过渡金属;在相同的摩尔浓度条件下, Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 开始沉淀的 pH 都大于 Fe^{3+})离子替代 Fe^{2+} ;③利用固体催化剂,同时进行溶解作用,维持溶液中铁或类铁离子浓度。

2 Fenton 法拓宽 pH 范围的方法

2.1 利用络合剂

在 Fenton 试剂中加入草酸或 EDTA 等,或者直接利用铁的某些络合物影响并控制溶液中铁的形态分布,维持体系中在比较高 pH 条件下铁离子浓度的稳定在某理想值,产生更多的 $\cdot OH$,增加对目标有机物的去除效果。该体系常被称为配体-Fenton 试剂^[4]。

Goodell^[7]等最先于 1997 年尝试使用配体-Fen-

ton 体系的。在密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum*) 等菌株作用下,木材分解就会产生草酸、苯氧基类等小分子有机物(相对分子质量 < 1 000), Goodell 等^[7] 实验研究了利用它们作为配位体时 Fenton 体系羟基自由基的产生情况。研究发现,无论是含(苯)酚的,还是含邻二羟基取代的苯甲酸类都可以拓宽 pH 范围,维持体系中羟基自由基的连续产生。不过不同有机物拓宽 pH 的能力不一致,如草酸可拓宽 pH 至 4,苯氧基类可拓宽至 6,而多种有机物共存条件下可拓宽至 7。Georgi 等^[3] 研究 Fenton 反应降解苯时发现,以胡敏酸为络合剂可将体系的 pH 拓宽到 5。受此影响,人们开始尝试研究人工合成化合物拓宽 pH 的可能性。

Li 与 Leonidas 等^[8] 室内实验研究发现,柠檬酸钠与多聚腺苷酸(即 PAA)作为络合剂可以将 pH 范围拓宽到 5 左右。张道斌等^[9] 研究了以橙黄 II 溶液模拟染料废水为对象,以络合物 Fe-NTA [$N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$] 和 H_2O_2 混合而成的类 Fenton 试剂作为氧化剂,发现 NTA 可将 pH 拓宽至 6,而且仍可保持较好的作用效果。如在 NTA 存在条件下,反应 30 min、pH = 6 时体系的脱色效果与 pH 为 3 的常规 Fenton 体系的作用效果相当,而常规体系在 pH = 6 时几乎无脱色能效。V. Arantes 等^[10] 考察了邻苯二酚类(catecholate-type)[以 3,4-双羟苯乙酸(3,4-dihydroxyphenilacetic acid, DOPAC)、2,3-二羟基苯甲酸(DHBA)为代表]和异羟肟酸盐类(hydroxamate)[以 acetohydroxamic acid (AHA)和 deferroxamine B (DFB)为代表]的 2 类配合物拓宽 Fenton 法对含 Poly R-478 废水脱色时 pH 的可能性,研究发现, DOPAC 与 DHBA 甚至将 pH 拓宽到 8,仍然可以实现常规 Fenton 技术在其最优工况时的效果,然而 AHA 与 DFB 却不能;相比而言,虽然邻苯二酚类中的 DOPAC 与 DHBA 可以拓宽 pH 范围,但含 DOPAC 体系的作用效果更优,且其每摩尔物质可使约 6 mol 的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 HBA 只还原 5 mol 的 Fe^{3+} 。可见,与天然络合剂一样,人工合成络合剂对 pH 范围的拓宽能力与其种类有关。

另有部分实验还研究了多种共存情况下对 Fenton 法作用 pH 范围的拓宽效果,但目前仍很难将 pH 拓至大于 8。

2.2 利用类铁金属的离子

Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等氢氧化物的溶度积小于 Fe^{2+} , 但也可与 H_2O_2 反应产生羟基自由基,而且不像 Fe^{2+} 对 pH 要求严格。研究表明,利用 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等均相催化剂和铁粉、石墨、铁锰的氧化矿物等非均相催化

剂同样催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。Ayrton 等^[11] 利用类 Fenton 试剂 Fe^{3+} 研究了 pH 对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的影响,在该反应体系中,当加入大量的 FeCl_3 和 H_2O_2 可产生较好的效果,将 pH 拓宽至 5。Verma 等^[12] 利用 Fenton 技术对印染废水脱色时,考察利用 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 及 $\text{Zn}(\text{II})$ 代替 $\text{Fe}(\text{II})$ 以拓宽 pH 范围的可能性,发现 pH = 3.97 时,除 $\text{Fe}(\text{II})$ 沉淀外,其他体系均未见沉淀出现,但含 $\text{Zn}(\text{II})$ 体系几乎没有脱色率,而含 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 体系的脱色率分别为 90%、45%、39% 及 21%,表明利用这些离子虽然可以拓宽 pH 范围,但多以牺牲去除率为代价。相比而言 $\text{Cu}(\text{II})$ 具有大的优越性。但当进一步提高 pH 时,仍不可避免出现沉淀,而且 H_2O_2 的消耗量较大,其拓宽 pH 的潜力有限。

研究者尝试将上述 2 种方法相结合。Verma 等^[13] 在对含偶氮、杂环、三苯基甲烷类和高分子染料的废水进行脱色处理研究时,第一次尝试向 Fenton 体系中添加吡啶作为络合剂,发现可以将 pH 范围从 3 拓宽到 9,而且该体系仍有很好的脱色效果,且几乎不受 pH 变化的影响。他们^[12] 又将络合剂 (*D*-arabinono-1,4-lactone) 引入 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对印染废水脱色的体系中,发现该络合剂也可将 pH 拓宽到 9。Ulusoy Bali 等^[14] 尝试该体系对含 Remazol Turquoise Blue G-133 染料废水的脱色效果,结果表明吡啶的加入可以将反应体系的 pH 拓宽到 7,且脱色效果达 92%,而 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的最优脱色效果仅为 56.2%,但 H_2O_2 /吡啶/ Cu^{2+} 体系,消耗 H_2O_2 的量较大,最优 H_2O_2 的质量浓度为 4250 mg/L,而 Fenton 法仅消耗 25 mg/L。Verma 等^[13] 将维生素 C 引入到 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,研究对含偶氮、吡啶、蒽醌、噻嗪和三苯基甲烷类染料废水的脱色效果,并与 $\text{Cu}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{Mn}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的功效做比较,发现在 pH = 3.9 时,加入了维生素 C 的 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系可以在 15 min 内使废水的脱色率超过 93%,除含三苯基甲烷类染料的废水脱色率为 75%,而其他体系反应 6 h 也不能达到这个效果,而且 Co^{2+} 的最佳浓度也较其他金属的小。将加入了维生素 C 的 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的 pH 调节为 9,各废水的脱色率几乎与 pH = 3.9 时的一样。这说明,对于不同金属的 Fenton 或类 Fenton 体系 pH 范围的拓宽,同一种络合剂的有效性不同,表现出一定的选择

性。同样,添加同一络合剂的 Fenton 或类 Fenton 体系对不同污染物的去除效果也不一致,表现出一定的针对性。Shah 等^[15]深入研究了用草酸、琥珀酸以及苹果酸等小分子有机酸作为络合剂,在有机酸浓度 200 mmol/L、金属离子 10 mmol/L 及 pH = 2.9 的条件下,考察基于 Cu(II)、Cd(II)、Co(II)、Mn(II) 及 Zn(II) 的类 Fenton 体系,在反应进行 24 h,对含雷玛唑艳蓝 R(Remazol Brilliant Blue R)、活性蓝、Poly B-411、芝加哥天蓝(Chicago Sky Blue)、依文思蓝和甲基橙废水的脱色效果,发现无论是对哪种废水,都是以琥珀酸为络合剂,基于 Cu(II) 的类 Fenton 反应的脱色效果最佳,同时还发现在 pH 为 9 时,体系仍具有比较高的脱色效果。

可见,拓宽 Fenton 法 pH 范围,单纯利用类铁离子的方法,不仅受金属离子种类的制约,还消耗大量的 H₂O₂,更重要的是其能力有限,但将其与络合剂法联合使用,可比较容易地将 pH 范围拓宽至 9。

2.3 利用固体催化剂

利用固-液作用及离子溶度积原理,可以大致控制体系中金属离子的浓度,以促进 Fenton 反应在较高 pH 条件下的高效率进行。Fe-SBA-15 是一种主要由赤铁矿晶粒和 SBA-15 母岩组成的新型催化剂。Molina 等^[16]利用该催化剂用在类 Fenton 反应中氧化苯酚,考察了 2 个初始 pH(3.0 和 6.5)条件下的实验结果,发现 pH = 6.5 条件下的 TOC 去除率明显较大,而且 H₂O₂ 浓度也较低。为增加固相催化剂与溶液的接触面积,以保证更多的催化离子进入到溶液中,近来,龙明策等^[17]采用 Nafion 膜、分子筛、蒙托石等载体固定铁离子,构成非均相类 Fenton 体系氧化降解有机污染物,可以拓宽 pH 范围且避免铁泥沉淀的产生。Fernandez 等^[18]首次报道采用 Nafion 膜固载 Fe(II) 在 H₂O₂ 存在和可见光下成功降解橙黄 II,随后该研究组对固载铁催化材料的制备和非均相 Fenton 反应机理开展了系列研究,但该体系在 pH > 4.8 时降解效果大大降低,并且 Nafion 膜的价格昂贵。为降低成本、进一步拓宽反应体系适用的 pH 范围,Dhananjeyan 等^[19-20]采用吸附性能很好的玻璃纤维垫,或碳纤维布作为基体,浸渍涂附 Nafion 膜,然后通过 Nafion 的离子交换固载铁离子,采用制备的 C-Nafion/Fe 或玻璃纤维-Nafion/Fe 催化剂能在较宽 pH 范围内(pH = 2 ~ 10)有效降解橙黄 II,提高处理后溶液的可生化性,同时也大大降低了成本。

一些高分子有机化合物也可作为固定铁的载

体。如 Fernandez 等^[21]利用海藻酸钠固定铁制备了海藻酸铁凝胶微球催化剂,大部分的 Fe 在这种载体催化剂表面,内部交联的海藻酸铁只占很少一部分。利用 20 mg 该催化剂及 H₂O₂(4 185 mmol/L),pH 在 5 ~ 8 的条件下,反应不到 1 h 橙黄 II 被完全降解。该 pH 范围适合生化处理的要求,对废水耦合 Fenton-生化处理具有现实意义。

3 结语与展望

综上所述,采用适宜络合剂的添加、选用类铁金属离子替代 Fe²⁺ 及利用可释放出 Fe²⁺ 的固体催化剂等可有效拓宽 Fenton 法 pH 范围,使该技术可适用于较高 pH 的废水处理,降低其工程及运行成本。但它们都有各自的适用条件,而且还存在拓宽 pH 范围能力的有限性。结合水处理技术发展的趋势及工程实际需求的角度,如何使 Fenton 技术能在更宽的 pH 范围达到最佳功效,笔者认为,尚存一些值得研究的问题。

(1)多种方法或措施的联合使用。在基于 Fenton 法原理出发而发展的拓宽 pH 技术联合使用的同时,还尝试研究与其他技术联合拓宽 pH 的可能性,如 Katsumata 等^[22]在研究 UV/Fe(II)/柠檬酸盐/H₂O₂ 降解乙酰苯胺灭草剂时发现,在柠檬酸盐作为络合剂存在而没有 UV 时,Fenton 法作用的 pH 仅拓宽至 5,当 UV 存在可使 pH 拓宽至 6。Jeong 与 Yoon^[23]将光催化技术引入可以将 pH 范围拓延的更宽(pH = 7)。该研究发现,以自由离子 Fe(II) 的浓度在体系中并非为主要的,而是以络合态的为主,而且络合态浓度几乎不随 pH(从 4 到 7)变化。很可能意味着原来“维持铁的理想浓度”的假设遭受质疑:络合态铁所参与的反应也同样可以产生自由基,且数量更大。倘若如此的话,表明还存在其他可以拓宽 pH 范围的途径与方法。所有这些,都需要进一步研究加以证实与发展。

(2)适宜催化剂或络合剂的筛选及其使用工况的优化。越来越多的研究证实,不同种类的催化剂或络合剂拓宽 pH 的能力不同,甚至同一种类的不同存在形态物质的能力也相差很远,迫使研究者去开发与优化有机酸络合剂,选用活性更高的催化剂。另外,虽然多种技术的联合使用可以增加对 pH 范围的拓宽能力,但其相应的使用工况值得进一步优化,如在使用络合与类铁离子联合拓宽 pH 范围时,如何减少 H₂O₂ 的使用量^[14],或者关于络合剂种类,尤其是共存时的比例及浓度影响的研究。

(3) 催化剂或络合剂作用发挥的持续性及环保性。无论是同相技术还是异相技术拓宽 Fenton 法 pH 范围, 都可能向体系中引入了新的化学物质, 研究者必须足够重视这些物质是否会成为污染物。已有研究证实^[3], 在 Fenton 反应过程中, 络合剂也不可避免地被氧化, 这些消除了人们对络合剂的引入可能引起新污染的担心, 但它仍然引发催化剂的失活现象。如何保持作用的持续性及环保性是目前必须解决的问题, Goodell 等^[7]与 Pignatello 等^[1]认为, 具有抗氧化难降解且非自由基清除作用特点的物质, 可能是比较理想的选择, 尤其是生物络合剂可能是一个有前景的方向。

受 Fenton 法作用高效、操作简单等的吸引, 其在给排水处理工程中的应用更加广泛, 因此也更加重视拓宽 pH 范围的研究, 相关研究成果也越来越多。但几乎所有的研究都是探索性的, 缺乏在一定理论指导下的系统性研究, 而且还存在许多现象目前还不太容易解释, 如不同的络合剂存在条件下, 污染物降解情况不同。为减少研究的盲目性, 促进 Fenton 法应用范围的扩展, 很有必要加强相应作用的机理研究。目前关于实际应用的研究很少, 也应加强生产性试验研究^[3]。可以相信, 在科技工作者的共同关注下, 开发研究出可以使用 pH 范围更为广泛的 Fenton 技术, 这不但进一步降低废水处理的成本, 也具有很强的理论价值。

参考文献

- [1] Pignatello J J, Oliveros E, Mackay A. Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36: 1 - 84.
- [2] Engwall M A, Pignatello J J. Degradation and detoxification of wood preservatives creosote and pentachlorophend in water by the photo-Fenton reaction[J]. *Water Res*, 1999, 33(5): 1751 - 1758.
- [3] Georgi A, Schierz A, Trommler U, *et al.* Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72: 26 - 36.
- [4] 张国卿, 王罗春, 徐高田, 等. Fenton 试剂在处理难降解有机废水中的应用[J]. *工业安全与环保*, 2004, 30(3): 17 - 19.
- [5] 陈传好, 谢波, 韦朝海, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, 21(3): 93 - 96.
- [6] Lu M C, Chen J N, Huang H, *et al.* Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 131 - 136.
- [7] Goodell B, Jellison J, Liu J, *et al.* Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood[J]. *Journal of Biotechnology*, 1997, 53: 133 - 162.
- [8] Li Y C, Leonidas G, *et al.* Kinetics studies of Trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton reaction[J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, 22(6): 756 - 771.
- [9] 张道斌, 张晖, 曾志武, 等. 类 Fenton 反应对偶氮染料橙黄 II 的脱色研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(2): 101 - 104.
- [10] Arantes V, Baldocchi C, Milagres A M F. Degradation and decolorization of a biodegradable-resistant polymeric dye by chelator-mediated Fenton reaction[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(10): 1764 - 1772.
- [11] Martins A F, Vasconcelos T G, Wilde M L. Influence of variables of the combined coagulation-Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent[J]. *Journal of Hazardous Materials B: Environmental*, 2005, 127: 111 - 119.
- [12] Verma P, Baldrian P, Gabriel J, *et al.* Copper-ligand complex for the decolorization of synthetic dyes[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 1207 - 1211.
- [13] Verma P, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 975 - 979.
- [14] Bali U, Karagozlu B, *et al.* Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74: 73 - 80.
- [15] Shah V, Verma P, Pavel Stopka, *et al.* Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen peroxide systems[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46: 287 - 292.
- [16] Molina R, Martínez F, Melero J A, *et al.* Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66: 197 - 206.
- [17] 龙明策, 林金清, 陈建贤. 可见光/H₂O₂/海藻酸铁非均相催化降解吡啶橙的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(10): 49 - 52.
- [18] Fernandez J, Nadochenko V, *et al.* Testing and performance of immobilized Fenton photoreactions via membranes, mats and modified copolymers[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2003, 5(2): 107 - 113.
- [19] Dhananjeyan R, Kiwi J, *et al.* Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe³⁺/Nafion/Glass Fibers[J]. *Helv Chim Acta*, 2001, 84: 3433 - 3445.
- [20] Parra S, Guasaquillo I, *et al.* Abatement of an azo dye on structured C-Nafion/Fe-ion surfaces by photo-Fenton reactions leading to carboxylate intermediates with a remarkable biodegradability increase of the treated solution[J]. *Phys Chem B*, 2003, 107: 7026 - 7035.
- [21] Fernandez J, Dhananjeyan M, *et al.* Evidence for Fenton photoassisted processes mediated by encapsulated Fe ions at biocompatible pH value[J]. *Phys Chem B*, 2000, 104: 5298 - 5301.
- [22] Katsumata H, Kaneco S, Suzuki T, *et al.* Photo-Fenton degradation ofalachlor in the presence of citrate solution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180: 38 - 45.
- [23] Jeong J, Yoon J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system[J]. *Water Research*, 2005, 39: 2893 - 2900. ■