

Fenton (芬顿)技术在农药废水处理中的研究进展

朱蕾雨, 杨兴发, 吴菊珍, 邱 诚

成都工业学院, 材料与环境工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年3月10日; 录用日期: 2024年3月30日; 发布日期: 2024年4月26日

摘 要

本文综述了Fenton技术在农药废水处理中的研究进展。首先介绍了农药废水的特点和危害, 强调了处理农药废水的必要性和紧迫性。然后详细阐述了Fenton技术的反应机理和影响因素, 包括pH值、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加比例、反应时间和温度等。接着综述了Fenton技术在处理农药废水中的实际应用和效果, 并指出了该技术在实际应用中具有广阔的前景。最后, 对Fenton技术在农药废水处理中的未来研究方向进行了展望。

关键词

农药废水, Fenton技术, 组合工艺

Research Progress of Fenton Technology in Pesticide Wastewater Treatment

Leiyu Zhu, Xingfa Yang, Juzhen Wu, Cheng Qiu

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: Mar. 10th, 2024; accepted: Mar. 30th, 2024; published: Apr. 26th, 2024

Abstract

This paper reviews the research progress of Fenton technology in the treatment of pesticide wastewater. Firstly, the characteristics and hazards of pesticide wastewater are introduced, emphasizing the necessity and urgency of treating pesticide wastewater. Then the reaction mechanism and influencing factors of Fenton technology are elaborated in detail, including pH value, the dosing ratio of Fe^{2+} and H_2O_2 , reaction time, and temperature. The practical application and effectiveness of Fenton technology in pesticide wastewater treatment are reviewed, and it is pointed

out that this technology has broad prospects in practical applications. Finally the future research directions of Fenton technology in pesticide wastewater treatment are prospected.

Keywords

Pesticide Wastewater, Fenton Technology, Combined Process

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

我国是世界第一农业大国。随着农业的现代化,为了提高农作物的产量,不可避免地会使用到农药。而在农药的制作和使用过程中,会产生大量农业废水,对环境和人体健康都有极大的危害[1]。

Fenton (芬顿)技术作为一种高效的高级氧化技术,已经在农药废水的处理研究和工程应用中得到了广泛的关注和推广。Fenton 技术可以有效地去除农药废水中的有机污染物,降低废水的 COD (化学需氧量)、BOD (生化需氧量)、毒性等指标,提高废水的可生化性(Biodegradability) [2],从而达到废水处理的目的。Fenton 技术反应条件温和,设备简单,操作成本低,是一种环保的绿色技术[3]。随着科学技术的进步,该技术可以与其他生物法、吸附法、膜法等进行组合,以提高农药废水处理的效率和效果,拓宽该技术的应用范围。

2. Fenton 技术在处理农药废水中的应用及发展

农药废水处理是指对农药生产和使用过程中产生的废水进行净化和回收的技术方法。根据工艺技术的原理或需求主要分为:物理法、化学法、生物法、组合法等[4]。

Fenton 法是学农药废水处理法中的一种,是一种高级氧化技术,利用 Fe^{2+} 作为催化剂 H_2O_2 在酸性条件下产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),可以氧化一些难以被一般氧化剂氧化的物质,从而使得污染物中的有机物得以降解。Fenton 法具有反应速度快、操作简单、成本低等优点,已经被广泛应用于各种难降解的农药废水中[5]。

2.1. Fenton 技术反应效果的影响因素

Fenton 反应效果受到多种因素的影响,主要有以下几个方面:

1) pH 值: Fenton 反应的最佳 pH 值范围很小,所以过高或者过低的 pH 值都会降低其反应速率[6]。若 pH 值过高,会导致溶液中的羟基离子浓度增加,与二价铁离子发生反应,生成不溶于水的氢氧化铁沉淀,如(1)式所示:



同时溶液中的过氧化氢分子会受到碱性环境的影响,加速分解成水和氧气,如(2)式所示:



所以 pH 值过高会降低过氧化氢的有效浓度,减少羟基自由基的生成。相反,若 pH 值过低,会增加氢离子的浓度,从而抑制羟基自由基的活性。

2) Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加比例: Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加量和比例是影响 Fenton 反应效果的重要因素,一般

需要通过实验确定最佳的投加量和比例。过多或过少的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 都会影响 Fenton 反应的效率。过多的 Fe^{2+} 会导致 Fe^{3+} 的积累和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀, 从而消耗 H_2O_2 和降低羟基自由基的产生; 过多的 H_2O_2 会导致 H_2O_2 的自分解和羟基自由基的互相消耗, 从而降低羟基自由基的有效利用。

3) 反应时间和温度: 反应时间和温度一般需要根据具体的废水特性和处理要求进行选择。反应时间过长或过短都会影响 Fenton 反应的效率。反应时间过长会导致 Fenton 反应的饱和及反应物的损失, 从而降低 Fenton 反应的效果。反应时间过短会导致 Fenton 反应的不充分和有机污染物的残留, 从而影响 Fenton 反应的效果。反应温度的提高一般会促进 Fenton 反应的进行, 但是过高的温度也会加速 H_2O_2 的分解和 Fe^{2+} 的沉淀, 最终降低 Fenton 反应的效果。

2.2. Fenton 技术应用进展

法国科学家 Fenton 自 1893 年提出 Fenton 反应以来, Fenton 技术在处理难降解废水中得到广泛应用 [7]。但传统 Fenton 法仍存在一些问题。例如: pH 值的限制增加了运行成本和操作难度; 污泥的产生会增加环境负担和处理费用; 药剂的利用率不高容易造成药剂的浪费和反应的不完全; 有机物的矿化不充分产生的中间产物可能会对环境和人体健康有危害还有可能会对后续的处理过程有抑制作用。

传统 Fenton 技术存在很多不足之处, 如成本较高、可能存在二次污染, 且对 pH 要求较高等。为了更好的处理废水中的污染物带来的问题, 更多的工艺开始出现。其中由 Fenton 工艺与高级氧化工艺结合的技术是一种有助于降解这些污染物的潜在方法 [8]。除此之外, 单一的 Fenton 技术不能达到废水处理工艺的要求和条件, 在实际应用中技术的发展, 更多的 Fenton 组合技术结合来提来工艺的处理能力, 例如: 光-Fenton 法、电-Fenton 法、微电解-Fenton 组合工艺等。这些类 Fenton 技术都可以有效的解决传统 Fenton 技术存在的问题。

光-Fenton 法是一种利用紫外光辅组 Fenton 试剂产生羟基自由基来氧化降解有机物的高级氧化技术。该技术提高了 Fenton 试剂的氧化效率和利用率, 降低了药剂的投加量和成本; 扩大了适用范围; 减少了 Fenton 试剂对 pH 值敏感性。

电-Fenton 法是一种利用电化学方法产生过氧化氢和二价铁离子作为 Fenton 试剂的持续来源, 对废水中的有机物进行氧化降解的高级氧化技术。该技术自动产生过氧化氢的机制较完善, 避免了运输、储存和操作的危险和成本; 增加了导致有机物降解的因素。

目前在农药废水预处理领域中微电解-Fenton 组合工艺的应用较为广泛。Fenton 微电解组合工艺是一种高级氧化技术, 主要由铁碳微电解法和传统 Fenton 技术相结合 [9]。该技术不但提高了氧化效率和 COD 去除率而且节省了药剂成本, 并且产生的污泥量少, 且易于絮凝沉淀, 方便后续的污泥处理。

典型工艺路线优缺点对比分析见表 1。

Table 1. Fenton typical process route

表 1. Fenton 典型工艺路线

工艺路线类型	优点	缺点	适用条件
光-Fenton 法	<ol style="list-style-type: none"> 降低了 Fe^{2+} 的用量, 提高了 H_2O_2 的利用率, 减少了污泥产生 增强了 Fenton 试剂的氧化性能, 提高了有机物的矿化程度, 改善了出水质量 可以在较宽的 pH 范围内运行, 不需要严格控制酸碱度。 	<ol style="list-style-type: none"> 光子效率低, 能耗较大, 处理设备费用较高 受水中的色度、浊度、盐度等因素的影响, 可能降低光的穿透性和反应效率。 需要添加外源的 Fenton 试剂, 可能造成二次污染或腐蚀问题。 	<ol style="list-style-type: none"> 通常在 pH 为 3-4 条件下进行 光照 (Fe^{2+} 在紫外光照射下产生羟基自由基) 有足够的 H_2O_2 供应, 适量的 Fe^{2+} 作为催化剂

续表

电-Fenton 法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 避免了 H_2O_2 的运输和储存, 降低了成本和安全风险 2. 可以在阴极将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}, 节省了 Fe^{2+} 的投加量, 减少了铁泥的产生。 3. 可以在较宽的 pH 范围内运行, 不需要严格控制酸碱度。 4. 除了自由基氧化之外, 还存在阳极氧化、电吸附、电絮凝等作用, 提高了有机物的降解效率。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 需要耗费电能, 能耗较大, 处理设备费用较高。 2. 受水中的电导率、电流密度、电极材料等因素的影响, 可能影响反应效率和稳定性。 3. 需要添加外源的氧气或空气, 可能造成气泡的产生和脱落, 影响电极的表面活性 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 有稳定的电源供应 2. 有添加的外源氧气或空气
微电解-Fenton 组合工艺	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可以在中性或近中性的 pH 条件下运行, 不需要添加酸碱调节剂, 减少了二次污染和运行成本。 2. 可以有效地解决 Fenton 工艺中 Fe^{2+} 的投加量和 H_2O_2 的利用率的问题, 提高了反应效率和经济性。 3. 可以利用微电解产生的氢气和氧气, 增强了反应液的混合和氧化能力, 改善了出水质量[10]。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 需要耗费电能, 能耗较大, 处理设备费用较高。 2. 受水中的电导率、电流密度、电极材料等因素的影响, 可能影响反应效率和稳定性。 3. 需要添加外源的 H_2O_2, 可能造成气泡的产生和脱落, 影响电极的表面活性。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 有稳定的电源工艺 2. 适宜的电流密度和反应速度

2.3. Fenton 技术应用项目实例

某从事生产医药的大型药企, 其生产中排出的废水中含有多种化学合成物质、大量的盐分以及具有生化抑制毒性的较发酵类废水。传统污水处理装置不能达到废水实际处理所需的排放标准。因此, 技术人员对项目技术进行改造, 针对该化学制药类废水特征, 原系统中膜技术存在的问题和缺陷较多, 故采用“Fenton 氧化 + 次氯酸钠催化氧化”技术[11]。将高级氧化技术与 Fenton 技术相结合从而达到去除废水中难降解有机物等。

由印染行业生产的废水中, 还原桃红 R 废水是一种有机物含量较高、含盐量高且可生化性差的高难度工业废水, 一般的生化工艺很难将其中的有机物降解进生化处理的要求。而根据染料废水的特性, 针对性的选择了“微电解 + Fenton”组合工艺进行深度处理, 这种工艺虽去除率相较于传统的直接投加亚铁溶液低, 但微电解-Fenton 连用系统技术大大的节约了运行成本, 显著的提高了废水的可生化性[12]。

3. 国内外 Fenton 技术对比及发展趋势

3.1. Fenton 技术国内外研究对比

目前, 我国农药废水处理措施不完善, 导致废水的成分复杂多变; 除此之外农药废水处理发展起步较晚, 导致如今发展相比国外要迟缓。我国农药废水由于高 COD、高总氮及含有有毒有害物质浓度高等原因, 技术一直处于探索阶段, 主要突出难题包括出水不达标, 可生化性较差, 工艺老旧, 运行费用高等问题。而国外在 Fenton 技术的研究中, 更加注重对环境的影响和可持续发展性。在技术的使用中开发能耗、排放、成本都更低的 Fenton 处理技术, 以减少对环境的影响。特别的他们还关注废水中铁离子的回收利用, 以降低处理成本并减少资源浪费[13]。

除此之外, 国外研究者不断开发新型催化剂, 以提高 Fenton 反应的效率和选择性。这些催化剂可能

包括纳米材料、复合材料或经过特殊处理的传统催化剂，它们能够加速羟基自由基的生成，从而提高有机物的降解速率。而选择适当的反应器材质对于防止催化剂失活和延长反应器寿命至关重要。国外在这方面的研究较为深入，能够选择出更适合 Fenton 反应的材质，如耐腐蚀、耐高温的材料。综上所述，Fenton 农药废水处理在国内外都受到了广泛的关注和研究。随着研究的深入和技术的发展，Fenton 试剂在农药废水处理中的应用前景将更加广阔。

3.2. Fenton 技术发展方向

1) 生物强化技术的发展。Fenton 技术可以用于生物强化技术所需的生物材料或生物分子的制备和改性。例如，Fenton 技术可以用于制备具有抗菌、抗炎、抗氧化、抗肿瘤等活性的纳米金属或金属氧化物，这些纳米材料可以用于生物医学领域的药物输送、成像、诊断、治疗等。Fenton 技术也可以用于改性天然高分子或合成高分子，使其具有更好的生物相容性、生物降解性、生物活性等，这些高分子可以用于生物医学领域的组织工程、药物输送、创伤修复等。

除此之外，Fenton 技术可以用于生物强化技术所面临的环境问题的解决和预防。例如，Fenton 技术可以用于处理生物强化技术产生的废水或废气，通过 Fenton 氧化法，可以有效地去除废水或废气中的有机污染物、重金属、臭氧层破坏物等，达到环境保护的目的[14]。Fenton 技术也可以用于预防生物强化技术引起的生物安全问题，通过 Fenton 消毒法，可以有效地杀灭生物强化技术所用的或产生的病原微生物、转基因生物、外来入侵生物等，达到生物安全的目的[15]。

2) 物理化学方法的发展。主要包括针对于复杂多变的农药废水的适应性与高效性，其次是降低化学方法的成本，并且提高废水可生化性[16]。例如：Fenton 法与吸附法的组合：吸附法是一种常用的废水处理方法，具有反应速度快、效果好、操作方便等优点，但是对于高浓度的有机污染物，吸附法往往容易饱和，因此，可以先用 Fenton 法对废水进行预处理，将有机污染物的浓度降低，然后再用吸附法进行后处理，将剩余的有机物完全去除，从而达到废水处理的目的是。Fenton 法与吸附法的组合可以充分发挥两者的优势，既可以提高废水的去除率，又可以降低吸附剂的用量和再生频率，从而降低废水处理的成本和难度。

3) 采用新工艺路线降低成本，提高系统运行的稳定性。这是农药废水处理工艺的一个核心难点，近十年已经取得较好的进展。目前，国外提出了一种集成纳米气泡曝气和牺牲铁阳极的新型无试剂电 Fenton 工艺，实现了无试剂、经济、绿色的工艺[17]。

4) 对膜法工艺技术改进与创新。膜法是一种常用的废水处理方法，合理发挥膜在整个处理工艺中的作用。Fenton 法与膜法的组合可以充分发挥两者的优势，既可以提高废水的分离质量，又可以降低膜的污染程度和更换频率，从而降低废水处理的成本和难度。此外 Fenton 试剂对燃料电池质子交换膜的热稳定性有很大程度的影响。所以，创新探索膜法技术与生物化学电子等工艺技术的融合能够产生很大的影响[18] [19]。

4. 结语

1) Fenton 技术的不断进步包括反应条件的逐步优化，例如光-Fenton 法的较宽 pH 值范围，提高了处理农药废水的实用性。

2) Fenton 技术与其他工艺系统组合优化，如采用水机空化反应器和 Fenton 工艺相结合的方法，有效降低了成本开支，包括化学和电力成本等。

3) 药剂投加量减少是另一个关键改进，如在微电解-Fenton 工艺中减少了酸碱调节剂的投加，这降低了处理成本，也减少了二次污染的风险。

4) 随着工程应用需求增多, Fenton 技术跨领域发展, 应用更为灵活, 并致力于向生物化学和物理化方法的深入研究, 以提高农药废水处理的效率和成本。

由此可见, 针对我国农业发展现状, 农药污水问题的解决刻不容缓。传统生物处理难以有效去除有机污染物, 而 Fenton 法的氧化预处理能有效应对。尽管 Fenton 试剂处理农药废水仍存在挑战, 但对高效、环保的废水处理技术的需求持续增加。未来研究应更注重技术创新和实际应用, Fenton 技术有望在农药废水处理领域发挥更大的作用。

资助项目

2023 年四川省大学生创新创业训练计划项目 S202311116035。

参考文献

- [1] 王宜莹, 王彦娜. 化学农药对生态环境的污染与防治措施[J]. 乡村科技, 2022, 13(3): 130-132.
- [2] 乔允江. 污水的可生化性及提高可生化的途径[J]. 黑龙江科技信息, 2016(11): 62.
- [3] 戴军. 农药废水废气处理工艺的研究及其工程应用[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 中国计量大学, 2023.
- [4] 郭全全. Fenton 催化氧化处理农药废水研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2012.
- [5] 马强. Fenton 试剂在处理难降解工业有机废水中的应用[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 27-30.
- [6] 胡泽, 易斯倚, 张魏, 等. 芬顿及其组合工艺在处理农药废水中的研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(13): 151-153.
- [7] 蒋琪. 改良电芬顿法处理农药废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2020.
- [8] 贾凌寒. 高级氧化技术在废水处理中应用进展[J]. 环境工程, 2024(3): 80-82.
- [9] 张佳扬, 常明. 微电解 + 芬顿组合工艺对农药废水预处理效果分析[J]. 地下水, 2022, 44(4): 86-87.
- [10] 王国庆, 党炜, 李田田, 等. 芬顿氧化法在废水处理中的应用及其发展[J]. 濮阳职业技术学院学报, 2020, 33(1): 22-23+46.
- [11] 周正胜, 高映海, 杜利民, 等. 化学合成制药废水处理项目升级改造实例[J]. 广东化工, 2023(17): 114-117.
- [12] 徐俊生, 赵杰, 蒋智民. 树脂吸附-微电解-芬顿组合工艺在桃红 R 染料废水处理中的应用[J]. 山西化工, 2023(5): 213-214.
- [13] 杨学磊, 刘雅慈. 低碳世界不同石油浓度的最佳 Fenton 技术修复方案研究[J]. 低碳世界, 2023, 13(2): 40-42.
- [14] 李静. 零价铁类 Fenton-固定化微生物工艺处理农药废水的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [15] 王宝宗. 铁碳-芬顿-生物法处理丙烯酰胺生产废水[J]. 广东化工, 2023, 50(19): 103-106.
- [16] 李万意, 刘文昭, 张松. 混凝沉淀-芬顿氧化-MBR 工艺在精制棉加工废水处理中的应用[J]. 给水排水, 2023(3): 74-80.
- [17] He, S., Zhao, S., Chen, Z., et al. (2024) Enhanced *in Situ* Production of Fenton Reagent's by Nanobubble Aeration and Sacrificial Iron Anodes in the Electro-Fenton Process. *Electrochemistry Communications*, **158**, Article ID: 107640. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107640>
- [18] Lu, Y.H., Wei, F. and Liu, W.L. (2023) Effect of Fenton Reagent on the Thermal Stability of Proton-Exchange Membrane for Fuel Cell. *Applied Mechanics and Materials*, **217-219**, 780-784.
- [19] Kanthale, P., Pandey, R., Thakur, D., et al. (2022) Application of Combined Hydrodynamic Cavitation and Fenton Reagent for COD Reduction of Cellulosic Fiber Industry Effluents. *Journal of Water Process Engineering*, **56**, Article ID: 104500. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104500>