

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.042



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



配体-金属电子转移强化类芬顿技术的 破络特性与机制

荆世超¹, 李杰², 王赞², 宋丽¹, 刘福强^{1,2}

(1. 南京大学环境学院, 南京 210023; 2. 南京华创环境技术研究院有限公司, 南京 211106)

摘要:为有效分解近中性废水中典型难降解强络合物 Ni-EDTA, 构建配体-金属电子转移强化类芬顿技术(LFGR), 基于 Ni(II) 去除效能等系统分析其在近中性条件下对 Ni-EDTA 的破络特性, 重点探究 Fe(III) 与 H₂O₂ 投加量、pH 值、浊度、常见有机酸与常规无机盐对 LFGR 破络特性的影响。结合 H₂O₂ 消耗观测、自由基淬灭实验、自由基信号检测与降解产物分析等科学识别 LFGR 体系中主要活性氧物种, 并进一步剖析 Ni-EDTA 的破络过程与主导机制。定量比较分析 LFGR 与其他 UV 活化氧化技术去除多种重金属 EDTA 络合物(M-EDTA) 的特性, 并进一步阐明 LFGR 的运行成本优势。对于络合物浓度为 1.0 mmol/L 的近中性模拟废水, LFGR 的优化反应条件为: Fe(III) 投加量为 0.1 mmol/L, H₂O₂ 投加量为 50 mmol/L, UV 光照时间为 20 min。该条件下, EDTA 可完全转化, 且经碱沉淀后 Ni(II) 去除率可高达 99.40%; LFGR 对水中常见有机酸与常规无机盐呈现出良好的抗干扰性; H₂O₂ 主要通过配体-金属电子转移产生的 Fe(II) 发生类芬顿反应消耗; LFGR 的主要作用过程是 Fe(III) 置换 Ni(II) 并激发配体-金属电子转移反应从而促进 EDTA 光解, UV 进一步驱动 Fe(III) 还原并加快 Fe 物种循环, 进而强化类芬顿技术活性氧自由基(主要为 ·OH 和 ·O₂⁻) 的催化作用。LFGR 可在近中性条件下实现多种 M-EDTA 的良好破络效果, 水处理费用合计为 4.21 元/t, 具有良好技术经济性。

关键词:络合物; 破络; 配体-金属电子转移; 类芬顿; 近中性废水

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2024)04-0220-11

Complexes breaking characteristics and mechanism of ligand-to-metal charge-transfer enhanced Fenton-like technique

JING Shichao¹, LI Jie², WANG Yun², SONG Li¹, LIU Fuqiang^{1,2}

(1. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China; 2. Nanjing Huachuang Institute of Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing 211106, P. R. China)

Abstract: A ligand-to-metal charge-transfer synergistic and Fenton-like gathered reaction (LFGR) was developed to effectively decompose Ni-EDTA, a typical strong complex in near-neutral wastewater. Based on

收稿日期: 2023-03-08

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07204-008); 南京扬子江生态文明创新中心“扬子江菁英计划”(2020)

作者简介: 荆世超(1997-), 男, 主要从事重金属废水处理研究, E-mail: hzaujsc@163.com。

刘福强(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: lfq@nju.edu.cn。

Received: 2023-03-08

Foundation items: Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment of China (No. 2014ZX07204-008); Yangtze River Innovation Center for Ecological Civilization “Yangzijiang Elite Program” (2020)

Author brief: JING Shichao (1997-), main research interest: heavy metal wastewater treatment, E-mail: hzaujsc@163.com.

LIU Fuqiang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: lfq@nju.edu.cn.

the removal efficiency of Ni(II) and other systems, the complex broken characteristics of Ni-EDTA under near-neutral conditions were analyzed. The effects of Fe(III) and H₂O₂ dosage, pH, turbidity, common organic acids and conventional inorganic salts on the complex broken characteristics of LFGR were investigated. The main reactive oxygen species in the LFGR system were identified in combination with the observation of H₂O₂ consumption, free radical quenching experiment, free radical signal detection and degradation product analysis, and the complex broken process and dominant mechanism of Ni-EDTA were further analyzed. The removal properties of heavy metal EDTA complexes (M-EDTA) by LFGR and other UV activated oxidation technologies were quantitatively compared, and the operating cost advantages of LFGR were further clarified. For the near-neutral simulated wastewater with 1.0 mmol/L complex concentration, the optimal reaction conditions of LFGR are as follows: Fe(III) salt dosage = 0.1 mmol/L, H₂O₂ dosage = 50 mmol/L, and UV illumination time is 20 min. Under the above reaction conditions, the EDTA can be completely transformed and the Ni(II) removal rate of Ni-EDTA can reach 99.40% after alkali precipitation; LFGR shows good anti-interference to common organic acids and conventional inorganic salts in water. H₂O₂ is consumed by Fenton-like reaction with Fe(II) produced by ligand-to-metal charge-transfer. The main process of LFGR is that Fe(III) replaces Ni(II), stimulates the ligand-to-metal charge-transfer reaction and promotes the photolysis of EDTA, UV further drives Fe(III) reduction and accelerates Fe species cycling, and further coordinates with Fenton-like reactive oxygen species (mainly ·OH and ·O₂⁻) to enhance the complex decomposition. LFGR can achieve a variety of M-EDTA good breaking effect under near-neutral conditions, the total cost of treatment of each ton of water is 4.21 Yuan, with good technical economy.

Keywords: complex; complex broken; ligand-to-metal charge-transfer; Fenton-like; near-neutral wastewater

电镀废水分布广、组分杂、处理难,对生态环境及人类健康的潜在危害大,一直是工业水处理的难题^[1]。伴随络合剂、稳定剂、光亮剂等多种有机物的使用,重金属赋存形态更加多样化,致使含重金属有机络合物的废水成为达标与提标处理的瓶颈^[2]。其主要原因在于,典型重金属(Ni等)可与乙二胺四乙酸(EDTA)等常用强络合剂发生稳定配位作用,受制于配体的竞争和屏蔽效应,采用常规化学沉淀、吸附与离子交换等技术难以有效去除^[3-6]。

目前,针对重金属有机络合物已开发出多种破络技术,主要包括重金属捕集、金属离子还原、配体氧化破络等,其中配体氧化破络技术因适用范围广、作用效率高而备受关注^[7-9]。然而,常用的芬顿/类芬顿氧化、臭氧氧化、光催化氧化、电催化氧化、光电协同氧化及非热等离子体氧化等配体氧化破络技术,大多仅适用于酸性条件,存在药耗能耗高、危废产量大等缺陷^[10]。Yuan等^[11]针对Cu-EDTA络合废水,开发了低Fe(III)驱动紫外(UV)/空气工艺,可在pH值为3.0时将Cu(II)浓度从64.5 mg/L降至0.5 mg/L以下,但受限于近中性条件下Fe(III)较弱的置换能力以及难以实现Fe(III)/Fe(II)有效循环,无法在近中性条件下实现有效破络;Xu等^[12]利用配体-金属电子转移(LMCT)机制,采用“UV/Fe(III)+碱沉淀”技术处理Cu-EDTA络合废水,在pH值为2.2条件下优化预处理后再经碱沉淀过程可将

Cu(II)浓度从19.2 mg/L降至1.0 mg/L以下,但该技术仍无法适用于中性条件。分析近中性条件下常规破络技术效果显著下降的原因,主要包括3个方面:H₂O₂等氧化剂在中碱性条件下难以稳定发挥氧化能力;·OH等活性氧物种(ROS)在酸性条件下具有更高的氧化还原电位;近中性条件不利于均相体系中过渡金属不同价态间的有效循环;近中性条件下基于Fe(III)的配体置换能力下降^[13-17]。

由于调酸预处理过程会大幅增加酸碱消耗量与废水含盐量,不利于生化、沉淀、吸附等后续处理过程,亟须开发适用于近中性条件下高效经济的破络技术^[18]。针对近中性体系中强络合物Ni-EDTA,笔者成功构建配体-金属电子转移强化类芬顿技术(LFGR),系统优化主要反应参数并深入阐释主导作用机制。

1 实验

1.1 实验仪器和材料

1.1.1 实验仪器

鼓风干燥箱(AL404),上海森信实验仪器有限公司;分析天平(ML204T/02),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;pH计(PHS-3C),上海精密科学仪器有限公司;电子自旋共振仪(EPR)(ELEXSYS 580),布鲁克拜厄斯宾有限公司;溶氧仪(HQ30d),美国哈希公司;光反应器(XPA-7),南京胥江机电

厂;恒温水槽(2G-0515),南京晋江机电厂;高效液相色谱仪(HPLC)(Agilent 1260 Infinity),美国安捷伦有限公司;飞行时间质谱(TOF-MS)(Agilent 6545),美国安捷伦有限公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES ICPA 6000),美国赛默飞世尔公司;紫外-可见分光光度计(Agilent 8453),美国安捷伦有限公司;浊度仪(2100AN),美国哈希公司。

1.1.2 实验材料

硝酸铁水合物、硝酸铜水合物、硝酸镍水合物、乙二胺四乙酸二钠、对苯醌、氯化硝基四氮唑蓝、异丙醇(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);腐殖酸钠(45%~70%,国药集团);草酸钠、苯甲酸钠、乙酸钠(分析纯,西陇科学股份有限公司);甲酸钠(分析纯,永华化学股份有限公司);30%过氧化氢(优级纯,阿拉丁试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);硝酸(分析纯,南京化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 LFGR破络实验

配制Ni(II)浓度为1.0 mmol/L,EDTA为1.0 mmol/L的混合溶液作为储备液,各取50 mL储备液,向其中按比例投加EDTA或Fe(III),调节溶液pH值为6.0~8.0,调整光反应器磁力搅拌转速为900 r/min,确保反应液均匀混合。关闭遮光罩,UV灯管预热10 min以上,确保灯管光强输出稳定。移取初始样后,加入一定浓度H₂O₂,开启遮光罩,在近中性体系中开始类芬顿反应。反应过程中用注射器定时抽取样品,用0.22 μm滤头进行过滤后待测。

1.2.2 重金属分离实验

取目标储备液或光降解后各个样品溶液,向其中加入2 mol/L NaOH溶液调节pH值为10.0或12.0,调整光反应器磁力搅拌转速为900 r/min,持续30 min后关闭磁力搅拌器使溶液静置2 h确保充分沉淀,用注射器抽取上清液,用0.22 μm滤头进行过滤后待测。

1.3 分析方法

1.3.1 络合物形态分析

应用Visual minteq 3.0软件对溶液中Ni-EDTA、Fe-EDTA在不同pH值下的络合物赋存形态进行模拟分析。

1.3.2 重金属浓度分析

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定溶液中的重金属浓度。向待测样品中加入适量质量分数为2%的稀HNO₃,进行酸化处理后,用0.45 μm滤膜过滤去除杂质。对样品进行稀释处理,控制重金属浓度不超过2.0 mg/L。

1.3.3 高价铁物种分析

采用高效液相色谱(HPLC)测定反应体系中高价铁物种Fe(IV)。测试方法为:以1 mmol/L甲基苯基亚砷(PMSO)作为探针,以1 mmol/L甲基苯基砷(PMSO₂)为PMSO与Fe(IV)反应后标准产物,并将PMSO作为目标污染物,按1.2.1所述方法进行实验,反应过程中用注射器定时抽取样品,用0.22 μm滤头进行过滤后用HPLC进行测定,流动相为0.1%甲酸溶液与乙腈(色谱纯),比例设为8:2(体积比)。流动相流速为1 mL/min,进样体积为10 μL,检测波长为230 nm,色谱柱为C18柱(4.6×250 mm),柱温箱设定为30 ℃。

1.3.4 自由基种类分析

采用电子自旋共振仪(EPR)分析反应体系中自由基种类。1)样品处理:在pH值为7.0条件下向所取Ni-EDTA储备溶液中投加0.1 mmol/L Fe(III)及50 mmol/L H₂O₂,并在500 W的UV灯下光照,在相应时刻取样后,将样品立即加入含有浓度为100 mmol/L等量DMPO的1 mL离心管中迅速混合,用毛细石英管吸取液体后,将毛细管放入EPR的谐振腔中进行检测;2)EPR测试参数为:中心场强3 350 Gs,扫频宽度100 Gs,波功率1.0 mW,调谐幅度0.30 Gs,扫描时间41.96 s。

1.3.5 Ni-EDTA降解分析

通过飞行时间质谱(TOF-MS)分析Ni-EDTA降解及生成产物。1)样品处理:所有样品均需采用0.22 μm亲水性滤膜过滤以去除其中杂质,取0.2 mL样品于HPLC测试小瓶中待测;2)TOF-MS测试参数为:质谱采用负离子模式,离子源温度为823 K,毛细管电压为-5.5 kV,去簇电压为-80 V,扫描范围为(*m/z*) 100~400 amu。

2 实验结果与讨论

2.1 反应参数优化

2.1.1 Fe(III)投加量

Fe(III)作为LFGR体系中重要的催化剂,其投加量直接影响Ni-EDTA中Ni(II)的置换速率以及LMCT过程^[10],进而影响Ni-EDTA破络效果与Ni(II)去除率。在Ni-EDTA初始浓度为1.0 mmol/L(测得Ni浓度C_{Ni}=58.71 mg/L)、初始pH值为7.0、H₂O₂投加量为50 mmol/L、反应时间为20 min、沉淀pH值为12.0的条件下,探究不同Fe(III)投加量对Ni(II)去除效果的影响,如图1所示。

在Fe(III)投加量为0.2 mmol/L以下,随着Fe(III)浓度增加,Ni(II)去除效果明显改善,在Fe(III)投

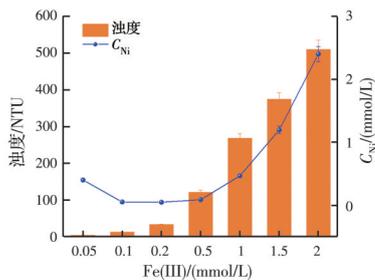


图1 Fe(III)投加量对LFGR反应后Ni(II)浓度以及浊度的影响
Fig. 1 Effect of Fe(III) dosage on Ni(II) concentration and turbidity by LFGR

加量为0.2 mmol/L时达到最佳,出水Ni(II)浓度仅为0.047 mg/L,这与更多Fe(III)有利于提高Ni-EDTA中Ni(II)的置换速率有关,且Fe-EDTA具有更高的UV响应电子转移效率,可更有效地发挥LMCT机制促进EDTA分解^[11]。然而,当Fe(III)投加量超过0.5 mmol/L时,Ni(II)去除效果呈下降趋势,在Fe(III)投加量为2.0 mmol/L时,出水Ni(II)浓度上升为2.40 mg/L,推测是由于过量Fe(III)在中性条件下会形成更多氢氧化铁胶体,增加了反应体系浊度,进而抑制了UV吸收^[19]。图2验证了上述推测,当浊度由3.89 NTU升高至510 NTU时,Ni(II)去除率由99.58%显著下降至66.24%。结合Ni(II)去除效果与技术经济性,优选Fe(III)投加量为0.1 mmol/L。

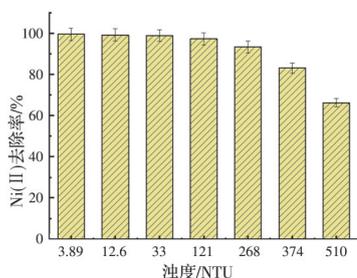


图2 浊度对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响
Fig. 2 Effect of turbidity on Ni(II) removal by LFGR

2.1.2 H₂O₂投加量

H₂O₂是促进Fe(II)/Fe(III)价态循环及类芬顿过程的关键因素,其浓度直接影响体系中ROS产生过程及铁物种循环性能^[20]。H₂O₂浓度对LFGR体系中Ni(II)去除率的影响如图3所示。随着H₂O₂浓度逐步提高至50 mmol/L,Ni(II)去除率呈显著上升趋势,但进一步提高H₂O₂浓度,Ni(II)去除率略有下降,主要原因包括两方面:充足的H₂O₂可以有效保证LFGR体系中Fe(II)/Fe(III)循环速率,且可以在UV照射下通过与Fe(II)产生的类芬顿反应生成ROS;而H₂O₂过量时则会与·OH反应生成HO₂·,不利于反应进行^[21-23]。

为了进一步探究体系中H₂O₂的关键作用,对比

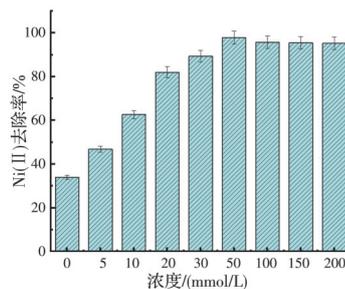


图3 H₂O₂浓度对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响
Fig. 3 Effect of H₂O₂ concentration on Ni(II) removal by LFGR

分析了3种配体氧化破络体系中H₂O₂消耗情况,如图4所示。对于LFGR体系,随着反应推进,H₂O₂消耗量逐渐增加,前10 min内消耗速率较快,10~30 min消耗速率减缓,30 min时H₂O₂累计消耗率为45.20%;在H₂O₂/UV体系中,前5 min内H₂O₂并无明显消耗,在5~30 min内消耗量随反应时间逐渐增加,这主要与UV照射激发H₂O₂分解产生·OH有关,持续光照致使光反应管上口部环境温度逐步上升,进而诱导H₂O₂分解^[20];而Fe(III)/H₂O₂体系中,由于缺少UV照射,无法发生LMCT过程,且无能量输入,H₂O₂较稳定存在,基本未分解^[24]。综上,猜测LFGR体系中H₂O₂的主要作用可能是与LMCT产生的Fe(II)产生类芬顿反应。

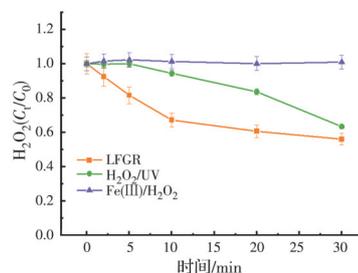


图4 3种配体氧化破络体系中H₂O₂消耗量对比
Fig. 4 Comparison of H₂O₂ consumption in three ligand breaking systems

2.2 环境因素影响

2.2.1 初始pH值

考虑重金属有机络合废水pH值波动^[25],比较分析近中性条件下(pH值为6.0~8.0)LFGR稳定性,如图5(a)所示。随着pH值升高,Ni(II)去除率保持稳定,在初始pH值为8.0时仍可超过98%,表明该技术在近中性条件下具有优良稳定性。

深入分析发现,重金属络合物赋存形态以及反应过程中pH值自调节,均可作为有利因素。分析不同pH值下LFGR体系中初始Fe(III)、Ni(II)的赋存形态,如图5(b)所示。对于pH<6.0的体系,Fe(III)对Ni-EDTA中Ni(II)具有较强置换能力,Fe-EDTA主要以Fe-EDTA⁻的形态存在;当pH值

调至络合物赋存形态过渡阶段(pH值为6.0~8.0), FeOHEDTA²⁻逐渐成为主要形态,相对于Fe-EDTA⁻其UV活性较低^[26],且随着pH值上升,Fe(III)对Ni-EDTA中Ni(II)的置换能力逐渐下降,导致Ni-EDTA²⁻逐渐替代为优势存在络合物;当pH>8.0时,Fe(III)难以有效置换Ni-EDTA中Ni(II)。综上所述,溶液pH值可能是影响Ni(II)去除效果的重要因素,但如图5(a)所示,Ni(II)去除效果基本不受pH值影响。此外,分析图6发现,在近中性条件(pH值为6.0~8.0)反应后体系pH值趋于稳定(6.17~6.20),且溶液浊度也趋于稳定(10~13 NTU),进一步证明LFGR在近中性条件下具有优良稳定性。

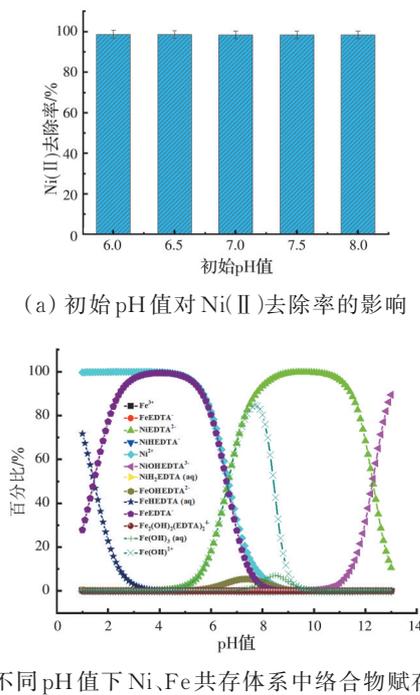


图5 pH值对LFGR反应后Ni(II)去除率及络合物赋存形态的影响

Fig. 5 Effect of pH on Ni(II) removal by LFGR and existing forms of complexes

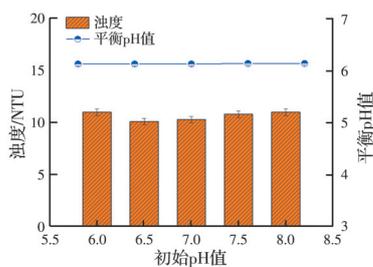


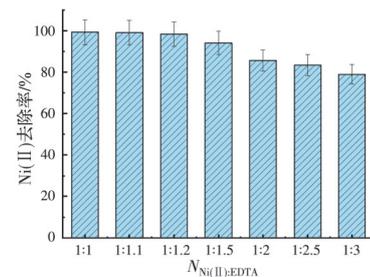
图6 LFGR反应后pH值变化及其对浊度的影响

Fig. 6 The change of pH and its effect on turbidity by LFGR

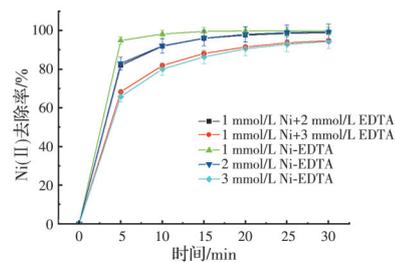
2.2.2 Ni-EDTA初始浓度

实际废水中络合物与重金属浓度及比例存在

明显差异性,为此进一步探究其对LFGR效果的影响规律。如图7(a)所示,当LFGR体系中Ni(II)初始浓度为1.0 mmol/L,Ni(II)与EDTA摩尔比($N_{Ni:EDTA}$)分别为1:1、1:1.1、1:1.2、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3时,随着EDTA比例增加,Ni(II)去除率由99.40%下降至79.06%。图7(b)显示,当体系中EDTA初始浓度相同时,Ni(II)初始浓度增加基本不影响Ni(II)去除效果,而当Ni(II)与EDTA浓度同比例增加或只增加EDTA浓度时,Ni(II)去除率均受到显著抑制,由此推测,较高浓度EDTA配体是影响破络效果的关键因素。另外,EDTA作为目标污染物,相较于其分解产物具有更强的络合能力,其浓度增加又有助于及时捕获从破坏的Fe-EDTA络合物中释放的Fe(II),在近中性条件下可抑制非活性或低活性铁物种的形成,对维持系统的有效性具有积极作用^[13],同时可通过LMCT路径促进自身优先分解^[27]。



(a) 不同 $N_{Ni:EDTA}$ 条件下对Ni(II)去除率的影响



(b) 不同初始污染物浓度下对Ni(II)去除率的影响

图7 Ni(II)与EDTA不同比例及浓度对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响

Fig. 7 Effect of initial proportion and concentration of Ni(II) and EDTA on Ni(II) removal by LFGR

2.2.3 常见有机酸

自然水体以及生化处理后废水中常常共存腐殖酸(HA)、草酸等天然有机物^[28]。在Ni-EDTA初始浓度为1.0 mmol/L、初始pH值为7.0、Fe(III)投加量为0.1 mmol/L、H₂O₂投加量为50 mmol/L、反应时间为20 min、沉淀pH值为12.0的条件下,探究常见有机酸的影响规律。如图8所示,少部分有机酸对体系中Ni(II)去除率产生了轻微抑制,主要原因包括:HA具有较强的吸光性能,随着浓度增加,

溶液透光率下降,从而抑制光反应过程以及ROS的生成速率;有机酸会消耗 $\cdot\text{OH}$ 等ROS,而且有机酸,分解生成的中间产物会与EDTA的ROS分解路径形成竞争。但在研究的浓度范围内,LFGR对Ni(II)的去除率均可达到94%以上,表明该技术具有较强的抗有机酸干扰性。

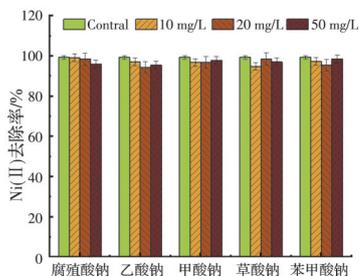


图8 常见有机酸对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响
Fig. 8 Effect of common organic acid on Ni(II) removal by LFGR

2.2.4 常规无机盐

无机盐通常会对ROS的产生与作用过程产生一定影响。Xu等^[12]研究表明, Cl^- 和 NO_3^- 等阴离子均可作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,从而抑制Cu-EDTA在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系中的降解。但另有研究表明^[29],LMCT路径基本不受无机盐影响。基于此,探究 Na_2SO_4 、 NaCl 和 NaNO_3 三种常见无机盐对Ni(II)去除率的影响行为,如图9所示。随着无机盐浓度增加,Ni(II)去除率略有降低,即使在40 mmol/L高浓度无机盐影响下,Ni(II)去除率仍可高达88%以上,表明LFGR具有较强的抗无机盐干扰性,同时表明主要破络路径是基于LMCT而非ROS。

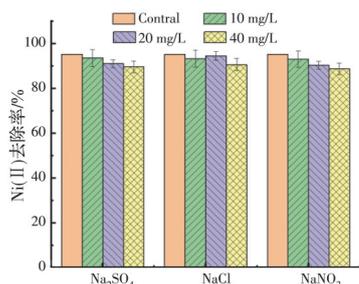


图9 常规无机盐对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响
Fig. 9 Effect of conventional inorganic salt on Ni(II) removal by LFGR

2.3 作用机制分析

2.3.1 Fe(II)产量分析

为进一步明确体系中Fe(II)的生成情况以及 H_2O_2 对Fe(II)/Fe(III)循环的促进作用,对比不同条件下体系中Fe(II)产量情况,结果如图10所示。随着反应进行,Fe(III)/ H_2O_2 体系中并无Fe(II)生成,这是由于缺少UV照射,LMCT机制无法被激

发,Fe-EDTA稳定存在;随着反应进行,Fe(III)/UV体系中Fe(II)积累量逐渐增加,30 min时占总Fe比例可达79.23%,这是由于体系中缺少 H_2O_2 ,Fe(II)可通过LMCT机制不断生成并积累,但受制于近中性条件下溶解氧的氧化作用,体系中Fe无法完全以Fe(II)稳定存在;LFGR体系中Fe(II)积累量呈现先增加后减少的趋势,说明随着反应的进行,经由LMCT路径所积累的Fe(II)被 H_2O_2 转化为Fe(III),实现了Fe(II)/Fe(III)循环。

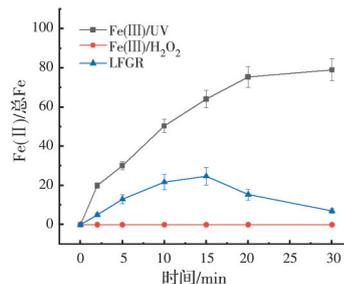


图10 不同体系中Fe(II)产生情况

Fig. 10 Fe(II) production in different systems

2.3.2 Ni-EDTA降解分析

通过TOF-MS对LFGR反应20 min前后溶液中Ni-EDTA及其分解产物进行鉴定,如图11所示。在反应20 min后,Ni-EDTA($m/z=347$)完全分解,同时伴随大量小分子物质生成,并检测到Ni-EDTA的3段脱羧产物Ni-EDMA($m/z=175$)为降解后溶液中络合物的主要组分,其络合稳定性大幅下降。进一步证明经LFGR降解后强稳定性的Ni-EDTA全部分解,且生成大量易失稳的小分子络合态与游离态Ni(II),可通过调碱沉淀有效去除。

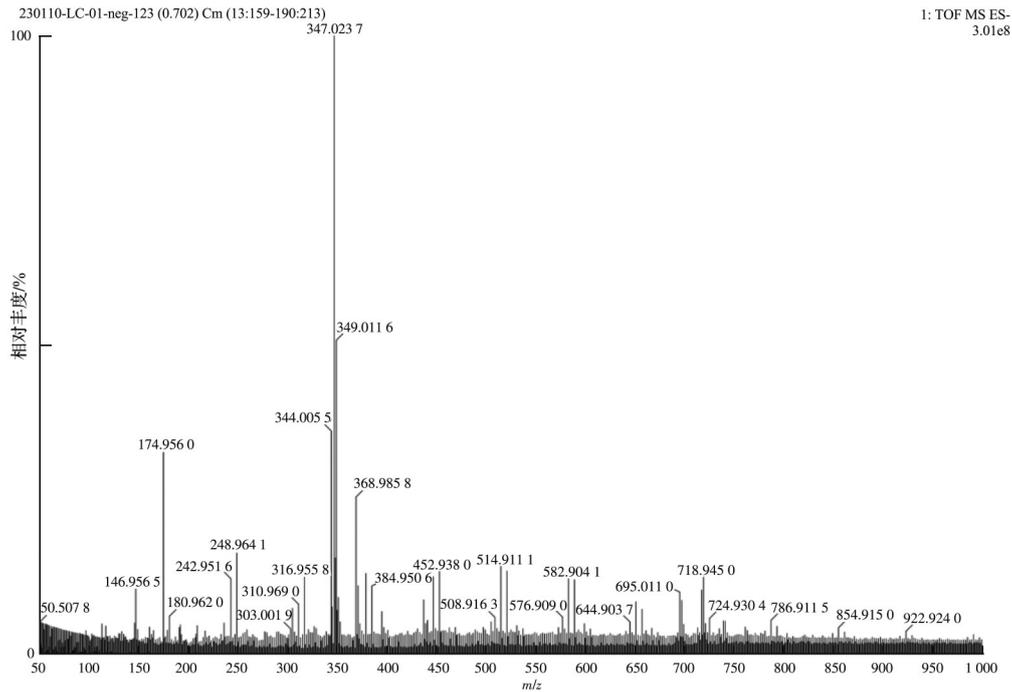
2.3.3 高价Fe物种分析

为进一步分析LFGR反应过程中高价铁物种Fe(IV)生成与贡献情况,选用PMSO作为探针^[30],并通过HPLC进行信号检测,结果如图12所示。由图可见,标准PMSO₂样品在停留时间12~13 min处检测到明显信号峰,而该信号峰并未在LFGR反应中出现,且随着反应进行,PMSO信号峰并未发生明显变化,说明该体系中无Fe(IV)生成。

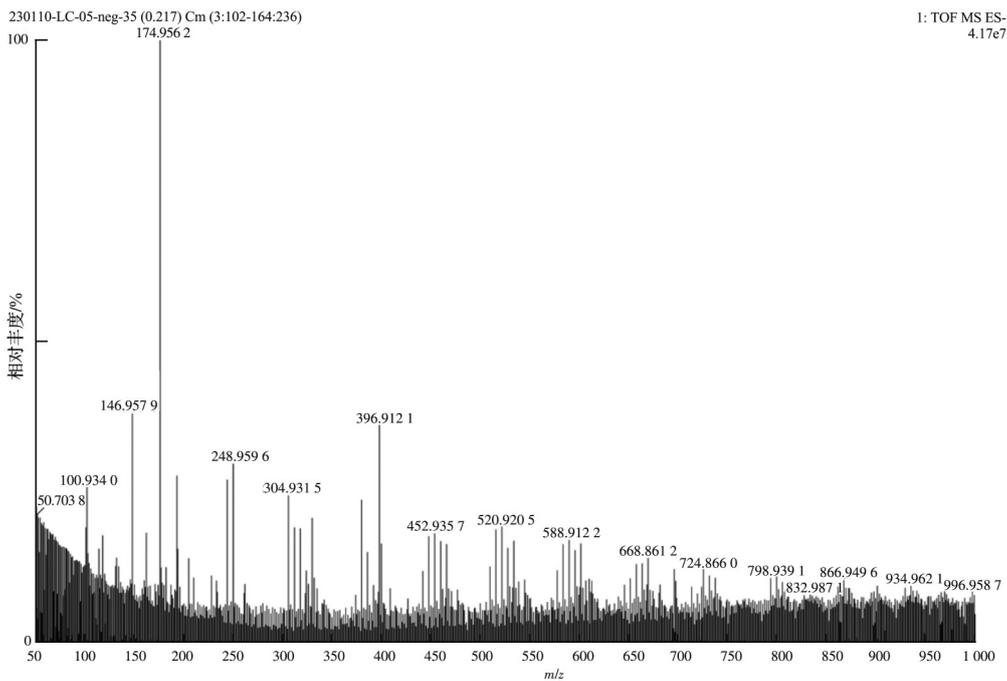
2.3.4 ROS分析

为进一步分析LFGR体系中ROS的种类与贡献情况,明确破络过程与作用机制,优选对苯醌(PBQ)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 淬灭剂,异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,探究其在不同浓度下对Ni(II)去除率的影响规律,并通过EPR对LFGR体系破络过程中ROS进行检测,如图13所示。

图13(a)显示,随着PBQ浓度增加,对Ni(II)去除率的抑制作用显著增强。在PBQ浓度为



(a) 降解前溶液 TOF-MS 谱图



(b) 降解 20 min 时溶液 TOF-MS 谱图

图 11 LFGR 反应前后溶液 TOF-MS 谱图

Fig. 11 TOF-MS spectra of the solution before and after using LFGR

1 mmol/L 时,前 5 min 内破络速率明显低于对照组,5 min 时 Ni(II) 去除率相对下降了 16.86%,而 10 min 时仅下降了 4.65%;当 PBQ 浓度继续增至 5 mmol/L 及 10 mmol/L 时,5 min 时 Ni(II) 去除率分别下降了 70.72% 与 88.99%,抑制作用愈加显著。主要原因是 PBQ 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生了淬灭作用并抑制破络,同时其自身也具有一定吸光度。当 PBQ 浓度增大时,溶液透光率降低成为主导因素,致使目标污染物获得 UV 辐射照度下降,直接抑制破络效

果,进一步通过吸光度更低的 NBT 对 $\cdot\text{O}_2^-$ 进行淬灭,在保证淬灭效果的同时下调淬灭剂浓度以降低吸光度对结果的影响,由图 13(b) 可知, $\cdot\text{O}_2^-$ 的淬灭对破络产生了显著抑制。由图 13(c) 可知,当反应进行 5 min 时,随着 IPA 浓度增加,抑制作用随之增强;在反应进行 20 min 后,抑制作用明显减弱,这与低浓度下 PBQ 淬灭实验中影响规律相似。由此推测,作为伴随产生的 ROS 能够辅助增强 EDTA 降解过程^[31],当该过程受到抑制时,并不会直接影响整

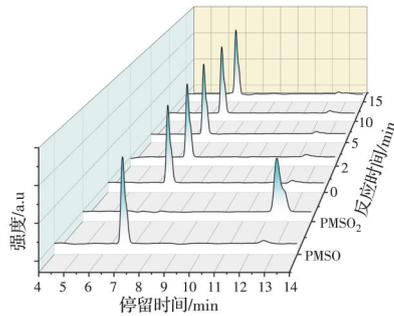


图12 LFGR反应中Fe(IV)检测

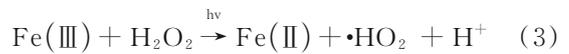
Fig. 12 Detection of Fe(IV) in LFGR reactions

体破络效果,由 H_2O_2 促进的 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 快速循环依旧可以引导LMCT路径下的EDTA高效降解。图13(d)为 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的EPR信号变化。其中 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 的EPR信号相对较弱,而 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的EPR信号更为明显,可见 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 参与了反应过程,而且 $\cdot\text{OH}$ 为主导ROS。

2.3.5 LFGR破络机制分析

LFGR对Ni-EDTA破络主要包括以下作用过程: Fe(III) 对Ni-EDTA中的Ni(II)进行置换,进而在UV下激发 Fe(III)-EDTA 的LMCT反应直接光解EDTA并生成激发态 EDTA^* 与 Fe(II) ,主体反应如式(1)所示^[11];在 H_2O_2 参与的情况下发生类芬顿过程促进 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环并生成大量ROS($\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$),主要反应如式(2)、式(3)所示,促进EDTA及其分解产物的分解与矿化过程;生成的 Fe(III) 可再次将Ni(II)从其络合物中置换出来,并通过UV驱动促进Fe物种循环,同时强化类芬顿技术

ROS的催化作用,反应机制如图14所示。

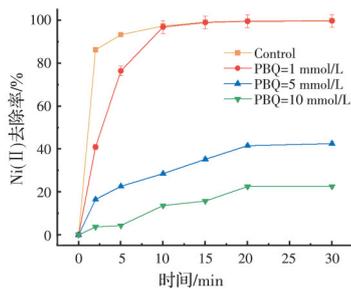


2.4 应用潜力评估

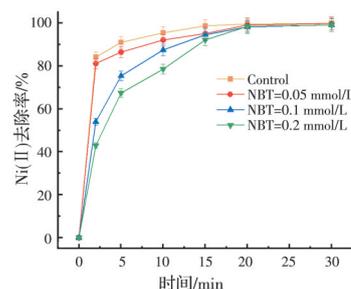
2.4.1 广谱性分析

探究了LFGR对多种重金属EDTA络合物(M-EDTA)的破络效果。在M-EDTA初始浓度为1.0 mmol/L、初始pH值为7.0、 H_2O_2 投加量为50 mmol/L、 Fe(III) 投加量为0.1 mmol/L、反应时间为20 min、沉淀pH值为10.0的条件下,优选Ni-EDTA、Cu-EDTA、Zn-EDTA以及Cd-EDTA体系评估重金属去除效果,如图15所示。

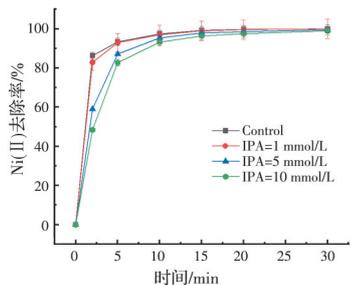
上述4种重金属EDTA络合物进行直接沉淀处理,难以获得良好的重金属去除效果,这是由于共存的EDTA对重金属离子起到了静电屏蔽和配位竞争作用,使得废水中的重金属以稳定的络合态存在,其络合稳定常数通常比自身氢氧化物高出5个数量级以上^[7]。 $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 破络技术对各种重金属络合物并没有起到显著作用,这是由于 Fe(III) 投加量相较目标重金属浓度差别较大,并在中性条件下置换能力大大降低,不能对目标重金属进行充分置换,且没有通过UV驱动进行有效价态循环,EDTA的分解主要依赖Fe-EDTA络合物的高效UV驱动LMCT活性。相较之下, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$ 技术开始呈现出一定的效果,这是由于增加了UV驱动, Fe(III) 在



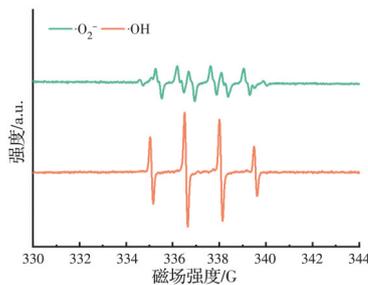
(a) PBQ对Ni(II)去除率的影响



(b) NBT对Ni(II)去除率的影响



(c) IPA对Ni(II)去除率的影响



(d) 自由基EPR信号

图13 自由基淬灭剂对LFGR反应后Ni(II)去除率的影响及EPR信号

Fig. 13 Effect of ROS scavenger on Ni(II) removal by LFGR and the EPR signals

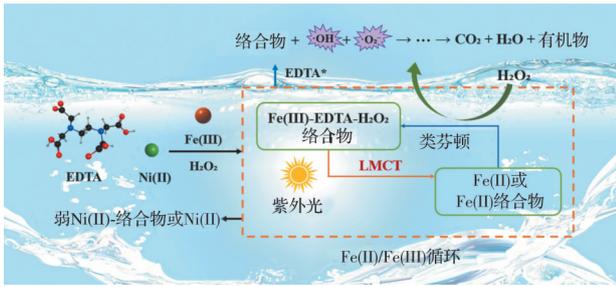


图 14 LFGR 破络反应机制

Fig. 14 Reaction mechanism of LFGR breaking complex

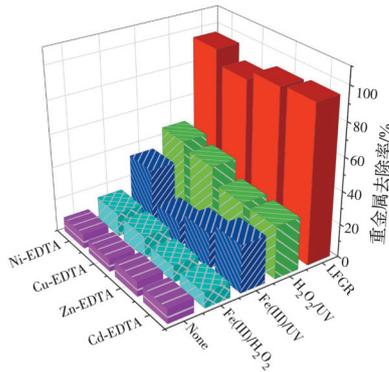


图 15 LFGR 等多种技术对 M-EDTA 的处理效果比较

Fig. 15 Comparison between LFGR and other technologies in M-EDTA removal

与 EDTA 结合后可以进行 LMCT 分解, 转化为

Fe(II), 而在中性条件下, Fe(II) 逐渐被空气中的氧气氧化转为 Fe(III), 但该过程较为缓慢, 且缺乏产生有效数量 ROS 的协同过程, 效果并不理想。H₂O₂/UV 技术对 M-EDTA 的破络效果有进一步提升, 这是因为光芬顿产生了丰富的 ROS 从而促进 M-EDTA 的分解, 且 M-EDTA 自身在 UV 照射下, 可缓慢分解, 但各重金属去除率仍不足 50%。

LFGR 对 4 种重金属络合物都呈现出较好的破络效果, 但不同重金属与 EDTA 的络合常数差异导致 Fe(III) 对其置换效率有所不同, 且不同重金属在溶液中的 pH 稳定性也会影响最终去除率。LFGR 体系在中性下对 Ni-EDTA、Cu-EDTA、Zn-EDTA 以及 Cd-EDTA 四种络合物中重金属去除率分别为 95.91%、87.41%、93.14%、94.71%, 可见 LFGR 具有优越广谱性。

2.4.2 经济性分析

UV 活化氧化等多数高级氧化破络工艺需在酸性条件下运行, 由于消耗大量酸, 增加了运行成本, 因此在近中性条件下直接破络更具实用价值^[10]。如表 1 所示, LFGR 与传统 UV 活化高级氧化技术相比, 成功克服了强酸性反应条件的限制, 可在近中性条件下直接应用, 具有药耗能耗低等综合优势。

表 1 基于 UV 活化氧化的重金属络合物破络技术对比

Table 1 Comparison of technologies on heavy metal complex decomposition based on UV activated oxidation

体系	C _{0,EDTA} /(mmol/L)	pH 值	Fe 投加量/(mmol/L)	H ₂ O ₂ 投加量/(mmol/L)	(光照/曝气时间)/min	参考文献
Fe(III)/UV	0.3	2.2	1.2		10/0	[5]
Fe(III)/UV/O ₂	2.0	3.0	0.1		15/15	[11]
H ₂ O ₂ /UV	1.2	3.0		120	50/0	[22]
Fe(III)+AA/UV	0.3	2.0	0.96		6/0	[32]
LFGR	1.0	7.0	0.1	50	20/0	本研究

LFGR 过程中消耗的电能主要来自 UV 灯照射。采用 E, 即在 1.0 m³ 的水中将目标污染物降解 1 个数量级所需要的电能, 来评价 UV 灯的电能消耗^[33]。电费为 0.8 元/(kW·h)。计算式如式(4)和式(5)所示。计算结果如表 2 所示。

$$E = \frac{1000Pt}{V \cdot \lg\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} = \frac{38.38P}{Vk} \quad (4)$$

$$\text{总电费} = E \times \text{电费单价} \quad (5)$$

式中: P 为 UV 灯输出功率, 0.5 kW; t 为反应时间, 20 min; V 为每根 UV 灯管对应目标废水的最大照射量, 8 × 10⁻² m³; C_i 为目标污染物的初始浓度, mg/L; C_f 为目标污染物的最终浓度, mg/L; k 为目标污染物分解的一级动力学常数, min⁻¹。

LFGR 运行费用如表 2 所示, 主要包括电费、药剂费, 水处理费用合计为 4.21 元/t。综上可知本工

表 2 LFGR 运行成本核算

Table 2 Operating cost of LFGR

项目	单位	药(电)耗量/t ⁻¹	单价	费用/(元/t)
99% NaOH	kg	0.10	2.40 元/kg	0.24
30% HCl	kg	0.30	0.60 元/kg	0.18
27.5% H ₂ O ₂	kg	0.30	1.00 元/kg	0.30
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	kg	0.04	4.02 元/kg	0.16
电耗	kW·h	4.17	0.80 元/(kW·h)	3.33
总费用				4.21

艺在实际应用中具有良好的经济性。

3 结论

1) 基于 Fe(III)/H₂O₂/UV 构建的 LFGR, 在近中性条件下具备较好的 Ni-EDTA 破络效果, Ni-EDTA 初始浓度为 1.0 mmol/L 时在最优化条件下

(Fe(III)投加量为0.1 mmol/L, H₂O₂投加量为50 mmol/L, UV光照时间为20 min, 沉淀pH值为12.0), EDTA可完全转化, 经碱沉淀后Ni(II)去除率可高达99.40%。

2) LFGR在近中性条件下的破络效果主要与H₂O₂和Fe(III)投加量有关, 且EDTA配体浓度具有显著影响。

3) LFGR的主要作用过程是Fe(III)置换Ni(II)的同时激发LMCT反应从而促进EDTA的光解, UV进一步驱动Fe(III)还原并加快Fe物种循环, 进而强化类芬顿技术ROS的催化作用。

4) LFGR在破络过程中产生了丰富的ROS(主要包括·OH和·O₂⁻), 且·OH发挥主要贡献, H₂O₂主要通过与LMCT产生的Fe(II)发生类芬顿反应消耗。

5) LFGR可在近中性条件下实现多种M-EDTA络合物的良好破络效果, 且具有良好的抗环境因子干扰性, 水处理费用合计为4.21元/t, 具有良好的技术经济优势。

参考文献

- [1] YE Y X, SHAN C, ZHANG X L, et al. Water decontamination from Cr(III)-organic complexes based on pyrite/H₂O₂: Performance, mechanism, and validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10657-10664.
- [2] XU Z, ZHANG Q R, LI X C, et al. A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 131688.
- [3] FU F L, TANG B, WANG Q, et al. Degradation of Ni-EDTA complex by Fenton reaction and ultrasonic treatment for the removal of Ni²⁺ ions [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, 8(4): 317-322.
- [4] REPO E, KOIVULA R, HARJULA R, et al. Effect of EDTA and some other interfering species on the adsorption of Co(II) by EDTA-modified chitosan [J]. *Desalination*, 2013, 321: 93-102.
- [5] XU Z, GAO G D, PAN B C, et al. A new combined process for efficient removal of Cu(II) organic complexes from wastewater: Fe(III) displacement/UV degradation/alkaline precipitation [J]. *Water Research*, 2015, 87: 378-384.
- [6] 袁媛, 李杰, 符丽纯, 等. 重金属-有机酸络合废水处理技术发展展望[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(8): 76-85.
- YUAN Y, LI J, FU L C, et al. Development and prospect of heavy metal-organic acid complex wastewater treatment technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(8): 76-85. (in Chinese)
- [7] TÜNAY O, KABDAŞLI N I. Hydroxide precipitation of complexed metals [J]. *Water Research*, 1994, 28(10): 2117-2124.
- [8] ZHU J Y, JIN Q, LI A M, et al. Comparison of hybrid membrane systems in electroplating wastewater treatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 74: 105-114.
- [9] SONG L Z, ZHAO R F, YUN D D, et al. Influence of Co(II), Ni(II), tartrate, and ethylenediaminetetraacetic acid on Cu(II) adsorption onto a polyvinylidene fluoride-based chelating membrane [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2014, 96(3): 362-378.
- [10] DU J Q, ZHANG B G, LI J X, et al. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2575-2582.
- [11] YUAN Y, ZHAO W, LIU Z C, et al. Low-Fe(III) driven UV/Air process for enhanced recovery of heavy metals from EDTA complexed system [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115375.
- [12] XU Z, SHAN C, XIE B H, et al. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H₂O₂: Efficiency and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 439-447.
- [13] LING L, ZHANG D P, FAN C, et al. A Fe(II)/citrate/UV/PMS process for carbamazepine degradation at a very low Fe(II)/PMS ratio and neutral pH: The mechanisms [J]. *Water Research*, 2017, 124: 446-453.
- [14] HE F R, REN H J, LI T T, et al. Efficient decontamination of ciprofloxacin at neutral pH via visible light assisted Fenton-like process mediated by Fe(III)-GLDA complexation [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133199.
- [15] 邵天元, 李新宝, 张宝锋, 等. 电芬顿法处理重金属络合物Ni-EDTA的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3): 745-749.
- SHAO T Y, LI X B, ZHANG B F, et al. Removal of Ni-EDTA by electro-Fenton process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3): 745-749. (in Chinese)
- [16] 李秋月, 陈欣冉, 黄开波, 等. 三价铁介导紫外光催化氧化有机磷酸酯同步还原六价铬[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(6): 172-179.
- LI Q Y, CHEN X R, HUANG K B, et al. Fe(III)-induced UV simultaneous photocatalytic oxidation of organophosphate esters and reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(6):

- 172-179. (in Chinese)
- [17] WANG Q W, CHEN J J, ZHENG A H, et al. Dechelation of Cd-EDTA complex and recovery of EDTA from simulated soil-washing solution with sodium sulfide [J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 1200-1207.
- [18] LIN Q T, PAN H P, YAO K, et al. Competitive removal of Cu-EDTA and Ni-EDTA via microwave-enhanced Fenton oxidation with hydroxide precipitation [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(7): 1184-1190.
- [19] SHU Z P, PAN Z Z, WANG X X, et al. Sunlight-induced interfacial electron transfer of ferrihydrite under oxic conditions: Mineral transformation and redox active species production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19): 14188-14197.
- [20] JIRAROJ D, UNOB F, HAGÈGE A. Degradation of Pb-EDTA complex by a H₂O₂/UV process [J]. *Water Research*, 2006, 40(1): 107-112.
- [21] ZHANG P, LI Y J, LI X. Solar to H₂O₂ in-situ generation and utilization: A self-cyclable photocatalytic Fenton-like system [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44: 4-6.
- [22] LAN S Y, XIONG Y, TIAN S H, et al. Enhanced self-catalytic degradation of CuEDTA in the presence of H₂O₂/UV: Evidence and importance of Cu-peroxide as a photo-active intermediate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 371-376.
- [23] 叶鹭婷, 王心如, 陈隋晓辰, 等. 紫外光电芬顿降解四环素性能研究[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 39(1):21-27.
- YE L T, WANG X R, CHEN S X C, et al. Study on the degradation of tetracycline by UV photoelectro-Fenton process [J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 39(1): 21-27. (in Chinese)
- [24] 郭湾, 胡聪意, 甄淑君, 等. 铁基金属有机凝胶衍生的三氧化二铁纳米片用于光芬顿降解罗丹明B [J]. *化学学报*, 2022, 80: 1583-1591.
- GUO W, HU C Y, ZHEN S J, et al. Iron-based metal-organic gel-derived ferric oxide nanosheets for photo-Fenton degradation of rhodamine B [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80: 1583-1591. (in Chinese)
- [25] 艾建平, 李萌, 胡丽玲, 等. EDTA 离子活化磁性 MFe₂O₄(M=Co, Zn)/还原氧化石墨烯光芬顿催化体系研究[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(6): 1068-1079.
- AI J P, LI M, HU L L, et al. Study on the PhotoFenton catalytic system of EDTA ion activated magnetic MFe₂O₄(M=Co, Zn)/reduced graphene oxide [J]. *Journal of Ceramics*, 2022, 43(6): 1068-1079. (in Chinese)
- [26] YE Y X, JIANG Z, XU Z, et al. Efficient removal of Cr(III)-organic complexes from water using UV/Fe(III) system: Negligible Cr(VI) accumulation and mechanism [J]. *Water Research*, 2017, 126: 172-178.
- [27] 关智杰, 郭艳平, 区雪连, 等. 臭氧预破络-重金属捕集耦合体系高效去除废水中络合态镍的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(6): 1754-1762.
- GUAN Z J, GUO Y P, OU X L, et al. Mechanism of high efficiency removal of complex nickel in wastewater by ozone pre-decomposition-coupling heavy metal capture system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(6): 1754-1762. (in Chinese)
- [28] 谢咏柳, 黄河, 赵志伟, 等. 真空紫外/氯高级氧化法去除水中卡马西平试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022(3): 133-140.
- XIE Y L, HUANG H, ZHAO Z W, et al. Experimental study on the synergistic removal of carbamazepine from water by vacuum ultraviolet/chlorine advanced oxidation method [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022(3): 133-140. (in Chinese)
- [29] HE S T, LI T F, ZHANG L, et al. Highly effective photocatalytic decomplexation of Cu-EDTA by MIL-53 (Fe): Highlight the important roles of Fe [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130515.
- [30] CHEN L, WANG S, YANG Z C, et al. Selective interfacial oxidation of organic pollutants in Fenton-like system mediated by Fe(III)-adsorbed carbon nanotubes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120193.
- [31] DONG W Y, SUN S P, YANG X Y, et al. Enhanced emerging pharmaceuticals removal in wastewater after biotreatment by a low-pressure UVA/Fe^{III}-EDDS/H₂O₂ process under neutral pH conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 539-549.
- [32] ZHANG L, WU B D, GAN Y H, et al. Sludge reduction and cost saving in removal of Cu(II)-EDTA from electroplating wastewater by introducing a low dose of acetylacetone into the Fe(III)/UV/NaOH process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121107.
- [33] PAN Y W, ZHANG Y, ZHOU M H, et al. Enhanced removal of antibiotics from secondary wastewater effluents by novel UV/pre-magnetized Fe⁰/H₂O₂ process [J]. *Water Research*, 2019, 153: 144-159.