

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.112



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



UV/Fe(III)工艺对络合态重金属的去除效果及机理

丁语馨¹, 杨正恒¹, 马晓明², 余瑾², 金青海², 何頔¹

(1. 广东工业大学生态环境与资源学院; 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 深圳市盘古环保科技有限公司, 广东 深圳 518055)

摘要: UV/Fe(III)工艺是一种处理络合态重金属的新型组合工艺,该工艺先通过Fe(III)的置换作用释放游离重金属离子,然后通过UV辐照对有机配体进行降解,最后通过碱性沉淀去除络合态重金属。以Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA为目标污染物,采用UV/Fe(III)工艺对其进行去除,通过去除效果对比和机理分析,对组合工艺去除效果差异的内部机理进行阐述,并提出相应的优化方案。结果表明,UV/Fe(III)工艺对Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA的去除效果存在较大差异,对两种络合态重金属中Cu、Ni的去除率分别为70%和41%。通过高效液相色谱(HPLC)、分光光度法、苯甲酸(BA)探针实验,确定Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA去除效果差异的主要原因是Fe(III)对Cu(II)、Ni(II)的置换效果有明显差异,置换率分别是85%、22%。对Ni(II)-EDTA置换过程分别进行Fe(III)投加量和反应温度优化,结果表明,反应温度优化可以显著提升Fe(III)对Ni(II)-EDTA的置换效率。将反应温度提升至35℃,Ni去除率从41%提升至60%。反应温度在UV/Fe(III)工艺中对Ni(II)-EDTA的去除至关重要,适当升温有助于提高置换率,进而提升去除率。

关键词: 络合态重金属; 三价铁置换; UV辐照; 碱性沉淀; 反应温度

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2025)01-0213-08

Removal of heavy metal complexes by UV/Fe(III) process: Performance and mechanism

DING Yuxin¹, YANG Zhengheng¹, MA Xiaoming², YU Jin², JIN Qinghai², HE Di¹

(1. School of Ecology, Environment and Resources; Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;
2. Shenzhen Pangu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenzhen 518055, Guangdong, P.R. China)

Abstract: The UV/Fe(III) process is a new combined process for treating heavy metal complexes. This process first releases free metal ions through the replacement of Fe(III), then, it degraded the organic ligands via UV irradiation, and finally, heavy metals were removed by alkaline precipitation. In this study, heavy metal complexes, Cu(II)-EDTA and Ni(II)-EDTA, were removed by UV/Fe(III) process. Through the comparison of removal effects and mechanism analysis, the internal mechanism of the difference in removal effects of the

收稿日期: 2023-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(42007314); 国家重点研发计划(2022YFC3901302)

作者简介: 丁语馨(2000-), 女, 主要从事络合态重金属处理研究, E-mail: doubleding2000@126.com。

何頔(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: di.he@gdut.edu.cn。

Received: 2023-07-26

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 42007314); National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFC3901302)

Author brief: DING Yuxin (2000-), main research interest: treatment of heavy metal complexes, E-mail: doubleding2000@126.com. HE Di (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

combined process was described, and the corresponding optimization scheme was proposed. The results showed that the removal efficiency of Cu(II)-EDTA and Ni(II)-EDTA was quite different, and the removal rates of Cu and Ni were 70% and 41%, respectively. The main reason for the difference in removal efficiency between Cu(II)-EDTA and Ni(II)-EDTA was determined through high-performance liquid chromatography (HPLC), spectrophotometric analysis, and benzoic acid (BA) probe experiments, showing that Fe(III) had a noticeable difference in displacing Cu(II) and Ni(II), with replacement rates of 85% and 22%, respectively. Optimal Fe(III) dosages and reaction temperatures were separately optimized for the Ni(II)-EDTA replacement process. The results showed that the reaction temperature optimization can significantly improve the Fe(III) displacement efficiency on Ni(II)-EDTA. When the reaction temperature was increased to 35 °C, the removal efficiency of Ni was increased from 41% to 60%. The reaction temperature is very important for the removal of Ni(II)-EDTA by UV/Fe(III) process, proper heating is helpful to increase the replacement rate and further improve the removal efficiency.

Keywords: heavy metal complex; ferric iron displacement; UV irradiation; alkaline precipitation; reaction temperature

重金属普遍存在于天然水和工业废水中,其对人类和环境的负面影响已被广泛调查并得到充分证明^[1]。一般来说,水中的游离金属离子可以通过沉淀、吸附和离子交换等传统过程轻易去除。然而,除自由离子外,络合剂(农药、化肥、洗涤剂、增塑剂、药品、油类等)的共同存在使含重金属废水的组成更加复杂^[2]。重金属离子很容易与柠檬酸(citrate)、乙二胺四乙酸(EDTA)、硝化三乙酸(NTA)、氰化物、抗生素、腐殖酸(HA)等普遍存在的配体络合,形成结构和毒性不同的稳定的络合态重金属^[3]。它通常包含金属中心结构,在这种结构形式中,配合物的中心金属原子与配体的配位原子结合,有些配体与金属原子配位多于一个给体原子,形成杂环。这种络合作用不仅提高了重金属在水中的迁移率和毒性^[4],而且使其难以使用上述传统方法进行深度去除。据调查,电镀业、制革业、采矿业、印染业排放的废水中含有大量的络合态重金属^[5]。与降解有机物和分离重金属离子相比,络合态重金属的处理非常复杂^[6],若不及时处理,会对水环境构成严重威胁^[1]。

近年来,人们对废水中络合态重金属的关注不断增加,并研究了许多去除络合态重金属的方法^[7]。目前,对于废水中络合态重金属的主要处理思路是先破络合再利用常规方法进行处理,常采用高级氧化法破坏重金属与有机配体之间的配位结构并释放游离态金属离子,随后可以通过化学沉淀法、吸附法等常规方法进一步消除或回收重金属^[5]。UV/Fe(III)工艺就是在此原理基础上对络合态重金属进行处理的一项工艺,已有研究表明,它可以对废水中Cu(II)-Citrate进行高效去除^[8]。UV/Fe(III)工艺包括Fe(III)置换络合物中的重金属离子、UV辐照

对铁络合物破络光解、碱性沉淀去除重金属3个步骤^[3]。UV/Fe(III)工艺组合了置换-沉淀和UV光解2种常用的处理技术,具有以下优势:1)Fe(III)可通过简单的置换效应释放出游离重金属离子;2)Fe(III)羧基配合物可以在UV辐照下发生配体到金属的电荷转移(ligand to metal charge transfer, LMCT),促进有机配体脱羧破络;3)Fe(III)在UV辐照下产生 $\cdot\text{OH}$;4)Fe(III)可以作为混凝剂,促进沉淀,调碱后原位形成的铁氧化物具有共沉淀-吸附作用^[9]。并且该工艺对实际电镀废水也有良好的处理效果,具有广阔的应用前景^[10]。

铜、镍质地坚硬且有延展性,能够高度磨光且抗腐蚀,是重要的有色金属材料。EDTA是一种广泛应用于工业的强螯合剂,是多齿氨基多酸络合剂中的一种,具有4个羧基和2个氨基6个位点,可以与Cu、Ni按照等摩尔比配位结合形成具有多个五元环的稳定络合物^[11]。Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA二者的络合稳定常数差别不大,都远低于Fe(III)-EDTA的络合常数($\lg K=25.10$)^[5]。因此,理论上Fe(III)可以直接置换Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA中的Cu、Ni。当络合物中的金属为Cu时,Cu可通过自身价态改变来加速破络过程,该过程也叫作Cu离子的自催化作用^[12]。已有不少研究证明了高级氧化处理Cu(II)-EDTA过程中存在自催化降解的现象,如UV/Chlorine处理Cu(II)-EDTA过程中,Cu(II)-Complex可以通过分子内电荷转移生成Cu(I)-Complex,后者可以介导活性氯生成氯自由基从而加快Cu(II)-EDTA的降解^[13]。也有研究表明,络合态Ni(II)-EDTA在碱性条件下可以被PMS氧化为高价镍^[14],但只有在高pH值条件下OH⁻替代[EDTA-Ni(II)]²⁻中一个羧基O的络合配

位点形成[EDTA-Ni(II)-OH]³⁻,此时PMS直接进攻[EDTA-Ni(II)-OH]³⁻络合物中心的重金属Ni(II)才会生成高价态Ni(IV)=O^[15]。综上,Cu的变价过程在UV辐照过程中容易发生,而Ni的变价需要碱性环境和强氧化剂等实验条件才能实现。

笔者通过UV/Fe(III)工艺对相同配体的不同种络合态重金属(Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA)进行去除,对比去除效果并探讨去除过程中的相关反应与机理,并在此基础上提出对应的优化方案,为UV/Fe(III)工艺用于实际络合态重金属废水处理提供理论借鉴。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器装置

1.1.1 主要试剂

实验所采用的乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA·2Na·2H₂O, AR级)、三氯化铁六水合物(FeCl₃·6H₂O, AR级)、氯化铜二水合物(CuCl₂·2H₂O, AR级)、氯化镍六水合物(NiCl₂·6H₂O, AR级)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸(HCl, AR级)购自广州市化学试剂厂;苯甲酸(BA, AR级)、氢氧化钠(NaOH, AR级)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.1.2 实验装置

管道式紫外反应器(定州六联环保科技有限公司)如图1所示。其中紫外汞灯功率为40 W,波长为253.7 nm,每次反应前10 min打开紫外汞灯进行预热。

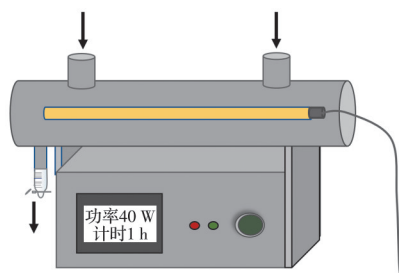


图1 管道式紫外反应器

Fig. 1 Pipeline type UV reactor

1.2 实验步骤

1.2.1 Fe(III)置换

在烧杯中分别将重金属(CuCl₂、NiCl₂)和有机配体(EDTA)按摩尔比1:1配制1 mol/L重金属络合物(Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA)。用1 mol/L NaOH和1 mol/L HCl调节pH值为2.9±0.1,将溶液放置于磁力搅拌器上进行搅拌,向烧杯中投加相应的FeCl₃·6H₂O使Fe(III)与络合态重金属的摩尔比为2:1,继续保持搅拌并置换10 min。

1.2.2 UV辐照

将置换后的溶液转移至已提前预热的紫外反应器中,在配有40 W紫外汞灯的管道式紫外反应器中进行UV辐照实验。紫外光反应器在使用过程中与曝气泵联用以保持溶液的循环通气,UV辐照总时长60 min。

1.2.3 碱性沉淀

在UV辐照过程计时,每隔10 min取样,用1 mol/L NaOH将样品溶液的pH值调节至7.8±0.3,产生沉淀后静置片刻,使用0.45 μm滤膜过滤进行固液分离。

1.3 分析方法

pH值采用上海雷磁pHB-4型pH计测定;总有机碳(TOC)采用总有机碳测定仪(TOC-L,岛津)测定;重金属含量(Cu、Ni、Fe)采用电感耦合等离子发射光谱仪(iCAP 7000 SERIES,赛默飞)测定;Cu(I)用浴铜灵显色法通过紫外可见分光光度计(UV-Vis, Shimadzu)测定;沉淀物中的元素价态通过X射线光电子能谱(XPS Escalab 250Xi,赛默飞)进行检测分析;Fe(III)-EDTA和苯甲酸(BA)采用高效液相色谱仪(Alliance e2695, waters)测定。

2 结果与讨论

2.1 UV/Fe(III)对Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA的去除效果

为了探讨UV/Fe(III)工艺对不同种络合态重金属的去除效果,选择络合能力较强且广泛存在于废水中的Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA作为目标污染物进行去除。

通过文献调研^[8, 16-17],选择初始pH=3、Fe(III)投加量为2 mmol/L、置换时长为10 min、辐照时长为60 min,沉淀pH=7.5作为实验条件,对1 mmol/L Cu(II)-EDTA、1 mmol/L Ni(II)-EDTA分别进行去除。去除效果如图2、图3所示,UV/Fe(III)对Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA均有一定程度的去除,二者之间的去除效果存在较大差异,对于重金属去除率,Cu的去除率为70%,远高于Ni的去除

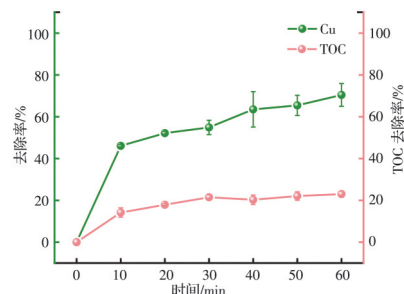


图2 Cu(II)-EDTA的去除效果

Fig. 2 Removal effect of Cu(II)-EDTA

率,仅有 40%;相反,对于 TOC 去除率,Cu(II)-EDTA 中 TOC 去除率为 23%,Ni(II)-EDTA 中 TOC 去除率为 30%,Ni(II)-EDTA 略高于 Cu(II)-EDTA。

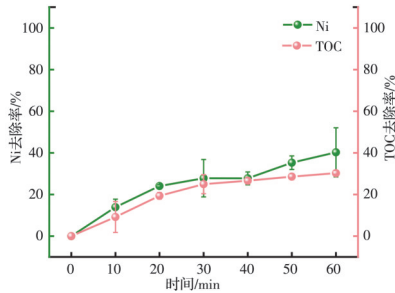


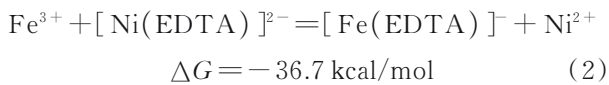
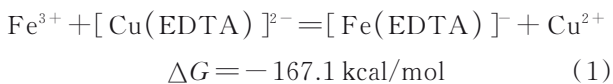
图 3 Ni(II)-EDTA 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of Ni(II)-EDTA

2.2 效果差异分析

2.2.1 Fe(III)置换反应

Fe(III)置换过程是该工艺去除络合态重金属的第 1 步,也是关键步骤,会对后续反应过程和去除效果产生重要影响^[18]。Fe(III)置换的原理基于金属离子和有机配体之间结合能力的差异。因为 Fe(III)-EDTA 的稳定常数($\lg K=25.1$)比 Cu-EDTA($\lg K=18.8$)和 Ni-EDTA($\lg K=18.6$)高几个数量级,理论上可以将 EDTA 络合物中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 替换为 Fe^{3+} ^[19]。在 298.15 K 时,置换反应及相应的吉布斯自由能差值^[18-19]见式(1)、式(2),说明该过程是热力学自发过程。综上所述,采用 Fe(III)置换 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 在热力学上是可行的。



通过 HPLC 对 Fe(III)分别置换 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 过程生成的 Fe(III)-EDTA 进行定量检测分析^[20],置换时长 60 min 的定量结果如图 4 所示。

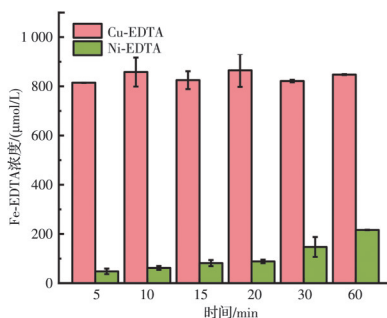


图 4 Fe(III)置换反应后的定量分析

Fig. 4 Quantitative analysis of Fe(III) replacement reaction

结果表明,Fe(III)对 Cu(II)-EDTA 和 Ni(II)-EDTA 的置换效果存在明显不同:Cu(II)-EDTA 的置换 5 min 就能完成,与 60 min 置换效果无明显差异,置换率高达 84%;Ni(II)-EDTA 置换效果极差,置换量随时间延长而增加,60 min 时置换率仅有 22%。显然,置换效果越好,释放游离重金属越高相对应的重金属去除效果也就越好,Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 置换效果的巨大差异,是重金属去除率存在明显差异的主要原因。

2.2.2 UV 辐照反应

置换过程差异会导致进入 UV 辐照过程中物质形态的变化,如 Fe(III)通过置换 Cu(II)-EDTA 则会释放游离金属 Cu(II),而已有研究证明在 UV 辐照下,乙酰丙酮(AA)可以通过将 Cu(II)还原为 Cu(I)来促进光芬顿进程^[21]。该工艺处理 Cu(II)-EDTA 过程中,在 Cu(II)-EDTA 完成置换反应后,体系中 Cu^{2+} 以游离态形式存在,极有可能产生 Cu(I)进而发生类芬顿反应促进去除^[22]。为了验证处理过程中金属价态是否发生改变,用浴铜灵显色法对 UV 辐照过程中的 Cu(I)进行定量检测分析。对 Cu(I)的检测结果如图 5 所示,采用 UV/Fe(III)工艺处理 Cu(II)-EDTA 的 UV 辐照过程中确实有 Cu(I)的存在;1 mmol/L 的 Cu(II)会在辐照过程中生成 162~201 $\mu\text{mol/L}$ 的 Cu(I)。在测得 Cu(I)的同时,采用草酸钛钾比色法检测 UV 辐照过程中的过氧化氢浓度,并没有检测到过氧化氢的生成,说明该反应不是通过 Cu(I)介导的类芬顿来促进 Cu(II)-EDTA 的去除。

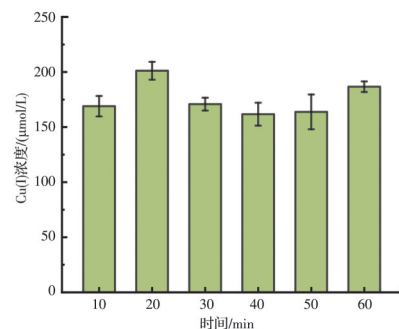


图 5 辐照过程中生成的 Cu(I)

Fig. 5 Cu(I) generated during irradiation

为了深入了解 Cu(I)的贡献作用,通过 X 射线光电子能谱对 UV/Fe(III)工艺处理后的 Cu(II)-EDTA 的沉淀物中的 Cu 元素价态进行检测分析,XPS 谱图如图 6 所示。基于 Cu 2p 和 Cu LM2 俄歇峰分析铜反应后的价态,当 Cu(II)-EDTA 经过 UV/Fe(III)工艺处理调碱产生沉淀后,含铜沉淀物的 Cu 2p 的 XPS 光谱在 932.7 eV 处具有 Cu(I) 2p

的强峰,同时 Cu LM2 俄歇峰的强峰位于 916.8 eV 处,为 Cu₂O 特征峰。可以判定 UV 辐照过程产生的 Cu(I) 通过形成 Cu₂O 沉淀促进去除。

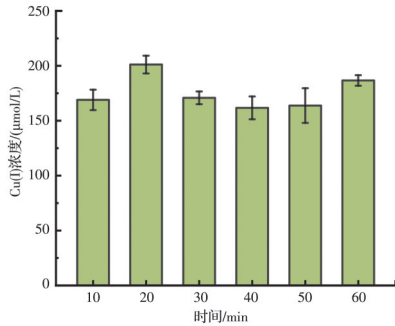


图 6 沉淀物中 Cu 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of Cu in Sediments

除金属价态的改变,在 UV 辐照过程中还会伴随·OH 的产生。选择竞争反应动力学来测定不同体系(Cu-EDTA 和 Ni-EDTA)产生·OH 的稳态浓度^[23]。选择添加 50 μmol/L 苯甲酸(BA)作为探针化合物进行实验,BA 和·OH 的反应速率常数为^[24]

$$k_{BA,\cdot OH} = 4.3 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \quad (3)$$

已有大量研究证实,BA 的去除速率与·OH 的稳态浓度和 BA 的瞬时浓度成正比^[25],可以通过表观速率常数反推计算出羟基自由基的稳态浓度,计算公式为

$$-\frac{dC_{BA}}{dt} = k_{BA,\cdot OH} C_{BA} C_{(\cdot OH)ss} \quad (4)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{BA,t}}{C_{BA,0}}\right) = k_{BA,\cdot OH} C_{(\cdot OH)ss} \times t \quad (5)$$

式中: C_{BA} 为 BA 的浓度; $k_{BA,\cdot OH}$ 为 BA 和·OH 的反应速率常数; $C_{(\cdot OH)ss}$ 为·OH 的稳态浓度; $C_{BA,t}$ 为 BA 的瞬时浓度; $C_{BA,0}$ 为 BA 的初始浓度。

用 $-\ln(C_{BA,t}/C_{BA,0})$ 对反应时间 $t(0\sim 3600 \text{ s})$ 作图,对 BA 降解过程进行二级动力学拟合,如图 7 所示。BA 在 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 体系中的二级反应动力学拟合效果线性很好,相关系数 R^2 分别为 0.995 2、0.992 5。

BA 在 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 体系中拟

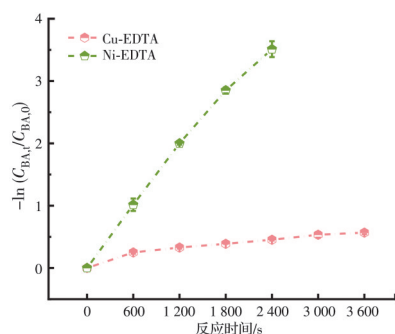


图 7 BA 的二级反应动力学拟合

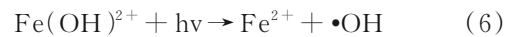
Fig. 7 Second-order kinetic fitting of BA

合出的 $k_{BA,\cdot OH}$ 、 $C_{(\cdot OH)ss}$ 分别为 $1.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,通过式(5)计算得到羟基自由基的稳态浓度,如表 1 所示。

表 1 BA 降解的表观速率常数和羟基的稳态浓度

Table 1 k_{obs} of BA and the value of $C_{(\cdot OH)ss}$		
络合态重金属	$k_{obs}(10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$C_{(\cdot OH)ss}/(10^{-13} \text{ mol/L})$
Cu(II)-EDTA	0.11	0.26
Ni(II)-EDTA	1.40	3.26

计算结果表明,Ni(II)-EDTA 体系下的羟基稳态浓度比 Cu(II)-EDTA 高一个数量级,为 $3.26 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 。从羟基的产生路径上分析,因为 Fe(III) 对 Ni(II)-EDTA 置换效果不佳,所以有更多的游离态 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 在酸性条件下以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的形式存在, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 会在 UV 照射下产生羟基自由基(式(6))。因此,Ni(II)-EDTA 中 $C_{(\cdot OH)ss}$ 值更高,拥有更多的·OH 去攻击有机配体,因而 TOC 去除率比 Cu(II)-EDTA 高。



UV/Fe(III) 工艺对 Cu(II)-EDTA 和 Ni(II)-EDTA 去除效果的差异分析如图 8 所示。在 Fe(III) 置换过程中,由于置换过程存在明显差异,Cu(II)-EDTA 和 Ni(II)-EDTA 置换率分别是 85%、22%。置换效果的差异会影响物质形态变化,导致 Cu(II)-EDTA 体系中的铁主要以 $[\text{FeEDTA}]^-$ 的形式存在,而在 Ni(II)-EDTA 体系中主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的形式存在。随后,在 UV 辐照过程中,Cu(II)-EDTA 体系中产生 Cu(I);而 Ni(II)-EDTA 体系中由于 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的存在有更多的·OH 产量。综上,Cu(II)-EDTA 的置换效果好,释放出游离重金属离子 Cu^{2+} ,从而产生 Cu(I) 有利于形成 Cu_2O 沉淀,因而重金属去除效果好;而 Ni(II)-EDTA 体系置换效果不佳, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 在 UV 辐照下产生一定量的·OH,并不足以实现破络释放游离重金属离子,所以重金属去除率低而 TOC 的去除效果略高。

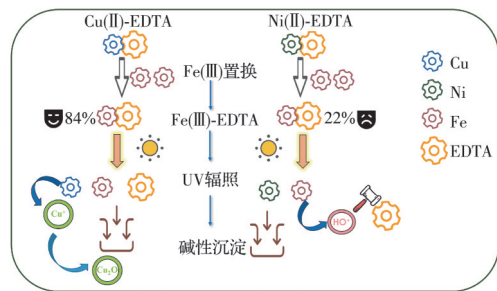


图 8 UV/Fe(III) 工艺对 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 的去除差异机理图

Fig. 8 Summary of differences in removal of Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA by the UV/Fe(III) process

2.3 优化方案

2.3.1 Fe(III)投加量优化

通过分析得出 Fe(III) 置换差异是该工艺对 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 去除效果差异的最主要原因。因此,对置换效果进行优化能最大限度地提升去除效果,首先尝试通过增加 Fe(III) 的投加量来提升 Ni(II)-EDTA 的置换效果,从而达到去除效果的优化。将 [Fe]/[Ni] 增加到 4:1、6:1 后进行去除,其置换效果和去除效果分别如图 9、图 10 所示。结果表明:增加 Fe(III) 的投加量对置换效果的提升并不理想,60 min 内最高置换率并未超过 40%;同样地,增加 Fe(III) 投加量并没有促进 Ni(II)-EDTA 的去除,无论是 Ni 的去除还是 TOC 的去除,其去除效果反而随投加量增加而越来越差。原因是增加 Fe(III) 投加量会增加溶液的色度,同时伴随着絮凝体的形成,在一定程度上抑制紫外光的吸收影响 UV 辐照过程从而影响去除效果。可见,增加 Fe(III) 投加量非但不能提升去除效果,反而起到抑制作用,同时还大大增加了处理成本,并不能起到优化作用。

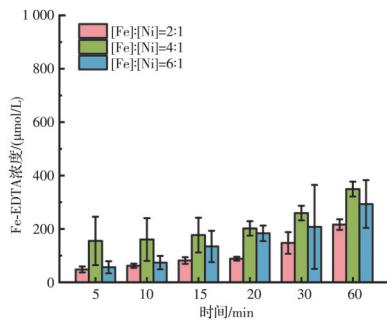


图 9 不同 [Fe]/[Ni] 下的置换效果对比

Fig. 9 Comparison of displacement effect at different ratio of [Fe]/[Ni]

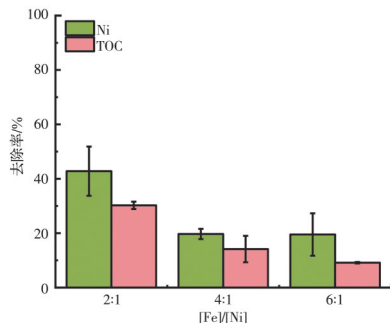


图 10 不同 [Fe]/[Ni] 下的去除效果对比

Fig. 10 Comparison of removal effect at different ratio of [Fe]/[Ni]

2.3.2 反应温度优化

当增加 Fe(III) 的投加量并不能达到优化效果时,尝试通过升高反应温度来提升置换率进而提升去除率。将反应温度分别提升到 35、45、55 °C,其置

换效果如图 11 所示。结果表明:提高温度对 Ni(II)-EDTA 的置换效果有相当显著的提升,当反应温度为 35 °C 时置换率最高可以达到 95%,综合成本和置换效果,选择 35 °C 作为优化后的反应温度。

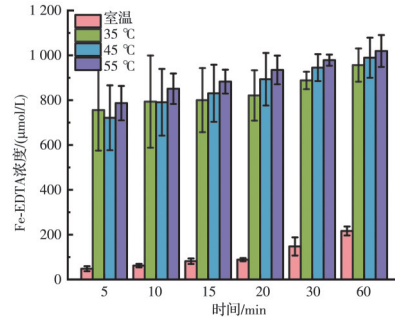


图 11 不同温度下的置换效果对比

Fig. 11 Comparison of displacement effect at different temperatures

将反应温度优化为 35 °C 后重复用 UV/Fe(III) 工艺处理 Ni(II)-EDTA,其去除效果如图 12 所示。实验结果表明:当反应温度为 35 °C 时可以大幅度提高置换率,同时对 Ni(II)-EDTA 的去除效果有明显提升,Ni 去除率可以从 41% 提升至 60%,TOC 去除率也同步提升至 48%。

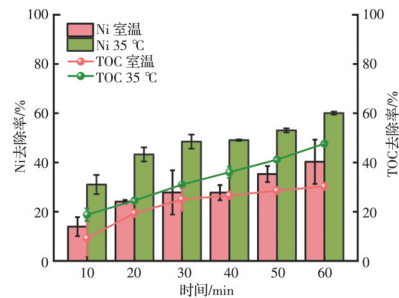


图 12 不同温度下 Ni(II)-EDTA 的去除效果对比

Fig. 12 Comparison of removal effect of Ni(II)-EDTA at different temperatures

3 结论

采用 UV/Fe(III) 工艺分别对 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 两种相同配体的络合态重金属进行处理,对其去除效果差异的内部机理及优化方案进行分析,得出如下结论:

1) 该工艺对 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 的去除效果存在较大差异:Cu(II)-EDTA 中 Cu 的去除率为 70%,TOC 去除率为 23%;Ni(II)-EDTA 中 Ni 的去除率为 40%,TOC 去除率为 30%。重金属去除效果 Cu 远高于 Ni,TOC 去除率 Ni(II)-EDTA 略高于 Cu(II)-EDTA。

2) 通过 HPLC 对 Fe(III) 置换后的 Fe(III)-EDTA 进行定量分析发现,在 60 min 内相同含量的 Fe(III)

对 Cu-EDTA 和 Ni-EDTA 的置换效果有明显不同,置换率分别是 85%、22%。置换效果的差异是 Cu(II)-EDTA、Ni(II)-EDTA 去除效果差异的主要原因。在后续 UV 辐照过程中,Cu(II)-EDTA 体系中置换释放出游离的 Cu^{2+} 由少量 Cu(I) 生成,Cu(I) 生成 Cu_2O 沉淀也在一定程度上促进 Cu(II)-EDTA 的去除。通过探针化合物实验发现,Ni(II)-EDTA 体系中羟基稳态浓度($3.26 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$)比 Cu(II)-EDTA 体系高一个数量级,拥有更多的 $\cdot\text{OH}$ 去攻击有机配体,因而 Ni(II)-EDTA 中 TOC 去除率略高于 Cu(II)-EDTA。

3)对 Ni(II)-EDTA 置换过程分别进行 Fe(III)投加量优化和反应温度优化,结果表明,Fe(III)投加量优化并不可取,不仅提高成本,还抑制 Ni(II)-EDTA 去除效果。而反应温度的优化可以显著提升 Fe(III)对 Ni(II)-EDTA 的置换效率,综合成本和置换效果考量,选择 35 °C 作为优化后的反应温度。将反应温度提升至 35 °C 后,Ni(II)-EDTA 置换率达到 95%,Ni 去除率也能有效提升至 60%。

4)UV/Fe(III)对 Ni(II)-EDTA 去除效果远不如相同配体的 Cu(II)-EDTA 的主要原因是,Fe(III)对 Ni(II)-EDTA 置换效果不佳,而针对 Fe(III)置换的最佳优化方案是提升反应温度。

参考文献

- [1] ZAMORA-LEDEZMA C, NEGRETE-BOLAGAY D, FIGUEROA F, et al. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 22: 101504.
- [2] WU P, JIANG L Y, HE Z, et al. Treatment of metallurgical industry wastewater for organic contaminant removal in China: Status, challenges, and perspectives [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(6): 1015-1031.
- [3] 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.
- [4] WANG Y H, LIU Y X, WU B, et al. Comparison of toxicity induced by EDTA-Cu after UV/ H_2O_2 and UV/persulfate treatment: Species-specific and technology-dependent toxicity [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124942.
- [5] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态重金属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. *化学进展*, 2019, 31(8): 1187-1198.
YANG S Y, XUE Y C, WANG M Q. Complexed heavy metal wastewater treatment: Decomplexation mechanisms based on advanced oxidation processes [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(8): 1187-1198. (in Chinese)
- [6] XU Z, SHAN C, XIE B H, et al. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/ H_2O_2 : Efficiency and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 439-447.
- [7] ZHU Y, FAN W H, ZHOU T T, et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 678: 253-266.
- [8] 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.
- [9] YANG Z H, MA J X, LIU F, et al. Mechanistic insight into pH-dependent adsorption and coprecipitation of chelated heavy metals by in-situ formed iron (oxy) hydroxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 864-872.
- [10] 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.
- [11] 洪永祥. 协同活化过硫酸盐处理 Cu(II)-EDTA 络合废水的研究[D]. 江苏 镇江: 江苏大学, 2022.
HONG Y X. Study on treatment of Cu(II)-EDTA complex wastewater by synergistic activation of persulfate [D]. Zhenjiang, Jiangsu: Jiangsu University, 2022. (in Chinese)
- [12] LAN S Y, XIONG Y, TIAN S H, et al. Enhanced self-catalytic degradation of Cu-EDTA in the presence of H_2O_2 /UV: Evidence and importance of Cu-peroxide as a photo-active intermediate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 371-376.
- [13] HUANG X F, WANG Y, LI X C, et al. Autocatalytic decomplexation of Cu(II)-EDTA and simultaneous removal of aqueous Cu(II) by UV/chlorine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(4): 2036-2044.
- [14] LIANG S, HU X T, XU H L, et al. Mechanistic insight into the reaction pathway of peroxomonosulfate-initiated decomplexation of EDTA-Ni^{II} under alkaline conditions: Formation of high-valent Ni intermediate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120375.
- [15] 梁胜. 化学镀镍废水中亚磷和镍的处理策略: 氧化去除体系构建与机理探索 [D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
LIANG S. Strategies for removal of phosphite and Ni in electroless Ni-plating wastewater: Establishment of oxidation systems and exploring underlying mechanisms

- [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [16] JIANG Z, YE Y X, ZHANG X L, et al. Validation of a combined Fe(III)/UV/NaOH process for efficient removal of carboxyl complexed Ni from synthetic and authentic effluents [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 917-924.
- [17] SHAN C, XU Z, ZHANG X L, et al. Efficient removal of EDTA-complexed Cu(II) by a combined Fe(III)/UV/alkaline precipitation process: Performance and role of Fe(II) [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1235-1242.
- [18] HAN M J, HE J Y, WEI X, et al. Deep purification of copper from Cu(II)-EDTA acidic wastewater by Fe(III) replacement/diethyldithiocarbamate precipitation [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134546.
- [19] LI S, YUE T, SUN W, et al. Intense removal of Ni(II) chelated by EDTA from wastewater via Fe³⁺ replacement-chelating precipitation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 1082-1091.
- [20] XU H L, CHEN R D, LIANG S, et al. Minimizing toxic chlorinated byproducts during electrochemical oxidation of Ni-EDTA: Importance of active chlorine-triggered Fe(II) transition to Fe(IV) [J]. *Water Research*, 2022, 219: 118548.
- [21] ZHANG L, WU B D, ZHANG G Y, et al. Enhanced decomplexation of Cu(II)-EDTA: The role of acetylacetonate in Cu-mediated photo-Fenton reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1218-1226.
- [22] LI J Y, MA J X, DAI R B, et al. Self-enhanced decomplexation of Cu-organic complexes and Cu recovery from wastewaters using an electrochemical membrane filtration system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 655-664.
- [23] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [24] 杨岁芹. 电化学高级氧化技术中 SO₄^{•-}和 HO[•]稳态浓度的测定方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- YANG S Q. Study on determination method of steady-state concentrations of SO₄^{•-} and HO[•] in electrochemical advanced oxidation technology [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [25] YANG S Q, CUI Y H, LI J Y, et al. Determination methods for steady-state concentrations of HO[•] and SO₄^{•-} in electrochemical advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127658.

(编辑 王秀玲)