

Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系氧化处理乙二胺四乙酸水溶液的性能

樊金红, 郝燕, 刘忻

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要: 研发了常温常压下由 O₂ 自发还原而产生 H₂O₂ 和 ·OH 等活性氧(ROS)的 Fe⁰-Al⁰/O₂ 绿色高级氧化工艺, 以乙二胺四乙酸(EDTA)模拟废水为研究对象, 考察了溶液的初始 pH 值、铝铁的质量比、EDTA 的初始浓度等因素对 EDTA 降解的影响。采用 N,N-二乙基对苯二胺-辣根过氧化物酶(DPD-POD)法、苯甲酸捕捉法、氧气吹脱、溶液总有机碳(TOC)的变化以及 EDTA 的降解产物等证实了 H₂O₂ 和 ·OH 的原位产生及 EDTA 的氧化降解机制。结果表明: Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系对 EDTA 的去除率随溶液初始 pH 的升高而降低, 但在 pH=3~9 范围内, 始终具有较好的 EDTA 去除率; 随 Al⁰:Fe⁰ 质量比增加以及 EDTA 初始浓度降低, EDTA 的去除率增大; 在初始 pH=9、EDTA 初始浓度为 0.5 mmol·L⁻¹、铝铁的质量比为 1:1 的条件下反应 3 h 之后 EDTA 的去除率达到了 90% 以上; EDTA 主要通过 ·OH 的高级氧化去除, 其中间产物为亚氨基二乙酸、甲酸和乙酸, 最终被矿化降解为 CO₂ 和 H₂O, 3 h 内 TOC 去除率达到 72.5%。研究表明: Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系处理 EDTA 水溶液, 无需外加 H₂O₂, 此体系节省运行操作费用, 且适用 pH 范围广。

关键词: Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系; 活性氧; Fenton; 乙二胺四乙酸(EDTA); 降解机理

中图分类号: X522

文献标志码: A

Oxidative Treatment of Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid Aqueous Solution by Bimetallic Fe⁰-Al⁰/O₂ System

FAN Jinhong, HAO Yan, LIU Xin

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Fe⁰-Al⁰/O₂ green advanced oxidation process in which reactive oxygen species (ROS) of H₂O₂ and ·OH is generated by the O₂ spontaneous reduction at normal temperature and pressure was developed. Ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) simulated wastewater as the research object, effects including the initial pH, the mass

ratio of Fe⁰ and Al⁰ and the initial EDTA concentration were investigated. The in-situ generation of H₂O₂ and ·OH, as well as the oxidative degradation mechanism of EDTA degradation were confirmed by the determine methods of N,N-diethyl-p-phenylene diamine-horseradish peroxidase (DPD-POD), benzoic capturing, oxygen stripping, total oxygen carbon (TOC) changes and EDTA degradation products. The results show that EDTA degradation efficiency by the Fe⁰-Al⁰/O₂ system decreases with the initial pH increasing, but it is still high at the pH range of 3~9. With the mass ratio of Al⁰ and Fe⁰ increasing and the initial concentration of EDTA reducing the removal rate of EDTA increases. Under the conditions that the initial pH is 9, initial EDTA concentration is 0.5 mmol·L⁻¹ and mass ratio of Fe⁰:Al⁰ is 1:1, the EDTA removal efficiency reached at 90% above. EDTA is removed mainly through advanced oxidation. The intermediates include iminodiacetic acid, formic acid and acetic acid which are eventually mineralized to CO₂ and H₂O. The TOC removal efficiency reaches 72.5% after 3 h. The studies indicate that Fe⁰-Al⁰/O₂ system for the EDTA degradation shows many advantages, such as no external H₂O₂ adding, running cost saving and wide range of pH for application.

Key words: Fe⁰-Al⁰/O₂ system; reactive oxygen species (ROS); Fenton; ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA); degradation mechanism

Fenton 法是一种高级氧化处理技术, 通过 Fe²⁺ 催化分解 H₂O₂ 产生高活性 ·OH, 利用产生的自由基攻击有机污染物, 使之降解为低毒或者无毒的无机盐、水、二氧化碳等物质, 从而达到去除污染物的目的。但传统均相 Fenton 反应适用 pH 范围较为苛刻(pH=2.0~3.0), pH 值升高不仅抑制了 ·OH 的产生, 而且使溶液中 Fe²⁺ 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力, Fe³⁺ 沉淀后不能顺利地还原为

收稿日期: 2013-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(51108330)

第一作者: 樊金红(1978—), 女, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为工业废水处理。E-mail: jinhongfan@tongji.edu.cn

Fe²⁺,催化反应受阻。

此外,使用 H₂O₂ 导致的费用增加是限制 Fenton 高级氧化技术广泛使用的一个瓶颈。为此,学者们一直在探索摒弃人工添加 H₂O₂ 而利用环境中的 O₂ 生成活性氧 ROS(H₂O₂·OH)的方法,其中最受青睐的是零价铁法。但是,Fe⁰ 在有氧条件下的反应伴随着两个对反应不利的过程:(1)OH⁻ 的产生导致溶液 pH 上升,降低了体系的氧化能力,因为 Fe⁰/O₂ 界面 H₂O₂ 的原位形成和后续的 Fenton 反应在酸性 pH 下才有效;(2)铁的氢氧化物沉淀在 Fe⁰ 表面反应位点累计,导致 Fe⁰ 表面钝化以及反应活性的逐步丧失。除了常见的 Fe⁰ 以外,Al⁰ 也具有将分子氧活化产生 ROS 的能力^[1],且具有一定的优势:(1)Al⁰ 可以为电子转移提供更多的热力学驱动力;(2)反应过程伴随产生的 Al³⁺ 在较大 pH 范围内不发生沉淀。比 Fe⁰/O₂ 体系更易产生 H₂O₂。然而,Al⁰/O₂ 体系中生成 H₂O₂ 后,其类 Fenton 反应产生·OH 的过程较慢,成为 Al⁰/O₂ 体系氧化降解有机污染物的控制反应。因此,提出双金属 Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系,充分利用 Al⁰/O₂ 体系高效产生 H₂O₂ 以及 Fe⁰/O₂ 体系连续提供铁源并快速发生类 Fenton 反应产生·OH 的优势,协同强化 ROS 的原位产生,解决 Fenton 氧化受 pH 制约的问题^[2]。

乙二胺四乙酸(EDTA)是一种氨羧络合剂,常作为生产的洗涤剂。EDTA 本身对生物无毒性,但若排入水体,其可溶解已沉积的有毒重金属,给环境带来危害。传统生物方法耗时长、效率低,不能有效地去除废水中的 EDTA^[3]。另外 EDTA 还是一种络合剂,可以促进铁离子的溶解,降低 Fe⁰ 的表面钝化;且能够扩大类 Fenton 反应的 pH 范围,提高其反应效率^[4]。

基于以上思路,本文采用 Fe⁰-Al⁰/O₂ 绿色高级氧化工艺处理 EDTA 模拟废水,达到快速产生·OH 同时矿化降解 EDTA 的目的,考察了 EDTA 溶液的初始 pH 值、铝铁的质量比、反应时间、EDTA 的初始浓度等因素对 EDTA 降解的影响,初步分析了 H₂O₂ 和·OH 的原位产生及 EDTA 的降解机制,理解了该体系在中性条件下自发进行 Fenton 反应的调控规律,为将来发展一种高效处理其他有机污染物的类 Fenton 体系提供理论和应用依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

铁粉、铝粉,国药集团化学试剂有限公司提供,

纯度>98%,平均粒径为 100~200 目;实验所用药品均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 试验方法

将配置好的 1 L 0.5 mmol·L⁻¹ 的 EDTA 溶液装入 2 L 烧杯中,采用 H₂SO₄ 或 NaOH 溶液调至实验所需的 pH 值,然后进行搅拌曝气至溶解氧达到饱和和质量浓度 8.90 mg·L⁻¹。称取实验所需的 Al⁰ 和 Fe⁰ 分别或同时置于 EDTA 溶液中,进行搅拌曝气反应,在 0、5、30、60、90、120、150、180 min 的时间点取样置于液相瓶。·OH 用苯甲酸捕捉,试验方法与前述类似。所有试验在室温(25±2)℃下进行。

1.3 分析方法

1.3.1 高效液相色谱法(HPLC)分析法测定 EDTA 浓度

采用 Agilent1260 搭配二极管阵列(Diode Array Derector, DAD)检测器,流动相为 100% 0.03 mol·L⁻¹ 乙酸-乙酸盐缓冲溶液(1 L 溶液中含 20 mL 20% 四丁基氢氧化铵溶液,用冰醋酸调 pH 至 4.0),流速为 0.5 mL·min⁻¹,检测器波长 258 nm,柱温 30℃,进样量 20 μL。进样前,每个样品中先加入 1 滴高浓度 FeCl₃ 溶液和冰醋酸混合液(Fe³⁺ 与 EDTA 摩尔比大于 50:1),于暗处充分混合反应 1.5 h 以上。

1.3.2 N,N-二乙基对苯二胺-辣根过氧化物酶(DPD-POD)法测定 H₂O₂

调节样品的 pH,然后加入 DPD 和 POD 溶液。用紫外分光光度仪在波长为 551 nm 处测定 H₂O₂^[5]

1.3.3 HPLC 分析法对 p-HBA(对羟基苯甲酸)的分析

采用 Agilent1260 搭配 DAD 检测器,色谱柱为反相的 ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱(4.6 mm×150 mm,5 μm)。流动相为 30% 甲醇和 70% 超纯水(含体积分数 0.1% 的冰醋酸),流速为 1.0 mL·min⁻¹,检测器波长 255 nm,柱温 35℃,进样量 100 μL。

1.3.4 总有机碳(TOC)和总氮(TN)的分析方法

EDTA 的矿化程度和总氮去除量用 TOC 和 TN 表示,由 TOC-VCPN (Shimadzu, Japanese)测定。

2 实验结果与讨论

2.1 初始 pH 的影响

如引言部分所述,传统均相 Fenton 反应发生在

酸性条件下, pH 值对其影响很大, 因此, 研究 pH 值对 $\text{Fe}^0\text{-Al}^0/\text{O}_2$ 体系的影响规律, 可以评价该体系实际应用的性能。

如图 1 所示, 可知 pH 值对三种体系去除 EDTA 效果的影响, 在 pH=3~9 范围内反应 3 h 后单纯的 Al^0/O_2 体系对 EDTA 的去除率几乎为零; 而对于单纯的 Fe^0/O_2 体系, pH 对 EDTA 的去除效果有一定的影响, 在 pH 为 3、5 的条件下 EDTA 去除率达到 90% 以上, 而当 pH 为 7、9 的条件下 EDTA 去除率仅 60% 左右; 对于 $\text{Al}^0\text{-Fe}^0/\text{O}_2$ 体系, pH 对 EDTA 去除率的影响较小, Fe^0/O_2 反应体系可克服均相 Fenton 反应极为苛刻的酸性 pH 范围, 是因为体系能利用 O_2 还原生成 H_2O_2 , 继而在较宽 pH 范围内产生 $\cdot\text{OH}$ 。此外, pH 可以通过影响溶液中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的赋存形态和浓度, 从而改变 Fe^0/O_2 体系的氧化能力。在酸性条件下, Fenton 反应会形成具有降解 EDTA 作用的铁水络合物, 当 pH 为 3~5 时, 这些络合物的浓度最高, EDTA 的去除效果最好。当 $\text{pH} > 7$ 时, 由于铁氧化物与氢氧化物的沉淀以及 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的共沉降作用使 $\cdot\text{OH}$ 产量显著

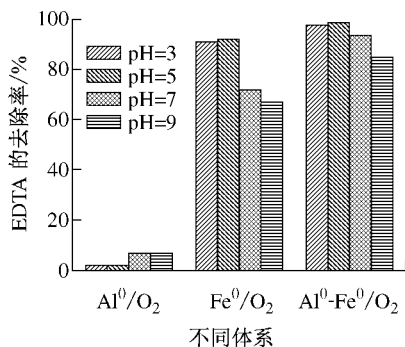


图 1 初始 pH 对 EDTA 去除效果的影响

Fig.1 Influence of initial pH on EDTA removal

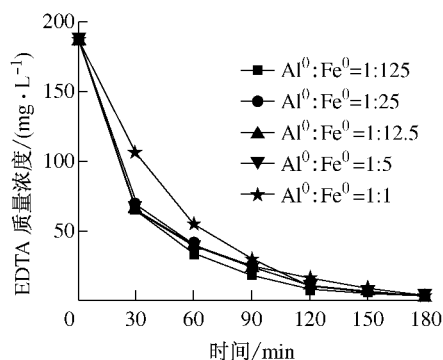


图 2 pH=3 条件下 Fe^0 和 Al^0 不同质量比对 EDTA 去除效果的影响

Fig.2 Influence of different mass rates of Al^0 and Fe^0 on EDTA removal for pH=3

下降。在 Fe^0/O_2 体系中加入 Al^0 , 由于 Al^0 可以为电子转移提供更多的热力学驱动力且反应过程伴随产生的铝离子在较大 pH 范围内不发生沉淀, 则在碱性条件下 $\text{Al}^0\text{-Fe}^0/\text{O}_2$ 体系的产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的能力强于 Fe^0/O_2 体系。

2.2 Al^0 与 Fe^0 质量比的影响

EDTA 去除效果与溶液中 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的产生量密切相关, 因此, 需要对 $\text{Al}^0\text{-Fe}^0/\text{O}_2$ 体系中的 Al^0 和 Fe^0 的量进行优化。图 2—3 显示了 pH=3、9 时 Fe^0 和 Al^0 质量比对 EDTA 去除效果的影响, 其中 Fe^0 质量浓度为 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图 2 可以看出 EDTA 的去除率变化不大。如 2.1 节所述, 在酸性条件下, 单纯的 Fe^0/O_2 体系对 EDTA 的去除率也能到达 90%, Al^0 曝气具有更高的 H_2O_2 原位生成率, 因此只要保证 Fe^0 的投加量, 再加入少量的 Al^0 , 就能将 EDTA 的去除率提高到 95% 以上。由图 3 可知, pH=9 时 EDTA 的去除率随着铝铁质量比的增加而增大, 当铝铁的质量比为 1:5 时, EDTA 的去除率能达到 90% 左右。然而, 继续提高铝铁质量比至 1:1 时, EDTA 去除率提高并不显著, 因为当铁量不足时, H_2O_2 产生量的减少导致 $\cdot\text{OH}$ 产生量的减少, 继而氧化降解的效果会变差, 而当铁过量时, 过量的铁则会消耗产生的 $\cdot\text{OH}$, 也会降低氧化效果。因此, 在 Fe^0/O_2 体系中加入 Al^0 , 当铝铁的质量比小于 1:1 时, 不仅 EDTA 的去除效果好, 而且能适应的 pH 范围更宽。这是因为, 在碱性条件下, Fe^0 表面会由于生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而逐渐钝化, 而属于两性金属在反应过程伴随产生的 Al^{3+} 在较大 pH 范围内不发生沉淀, 能稳定地提供 H_2O_2 与 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应。

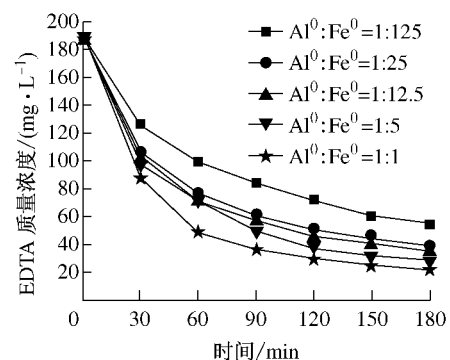


图 3 pH=9 条件下 Fe^0 和 Al^0 不同质量比对 EDTA 去除效果的影响

Fig.3 Influence of different mass rates of Al^0 and Fe^0 on EDTA removal for pH=9

2.3 EDTA 初始浓度的影响

研究发现,EDTA 与溶液中 Fe²⁺、Fe³⁺ 形成络合物后可显著增加 Fe⁰/O₂ 及 Fe²⁺/O₂ 体系中氧化剂产量,从而提高污染物的降解效率^[7-9],原因包括:(1)络合物可提高 Fe²⁺、Fe³⁺ 的溶解性,避免 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的共沉降与金属表面的钝化^[7-8]. EDTA 具有作为络合剂促进 Fenton 反应以及本身作为目标污染物的双重角色,因此需要优化 EDTA 的初始浓度.

图 4 表示了不同 pH 条件下 EDTA 的初始浓度对其去除效果的影响,溶液中 Al⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹,Fe⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹,随 EDTA 的初始浓度增加其去除率减小,但在酸性条件下其减缓的速率要低于碱性条件.配合物 O₂-Fe^{2+/3+}-EDTA 的形成需要中心金属离子 Fe²⁺ 配位数达到 7,而 EDTA 的起始投加量增加会增大其与铁离子含量的比例([EDTA]:[Fe^{2+/3+}]),使 Fe²⁺ 配位数下降,减缓 O₂-Fe^{2+/3+}-EDTA 或 O₂-Fe^{2+/3+}-EDTA 的形成,从而阻碍 O₂ 还原为 H₂O₂^[6,8].

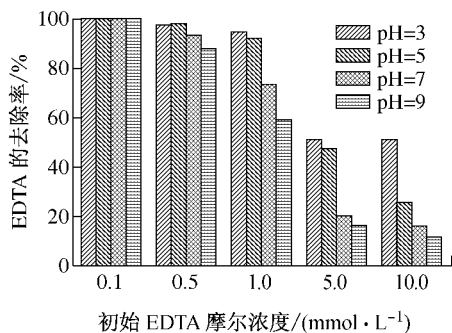


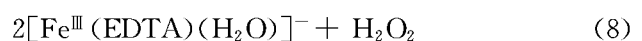
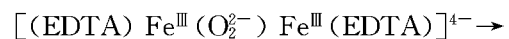
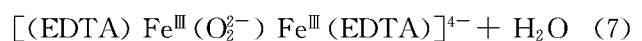
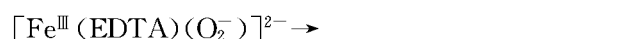
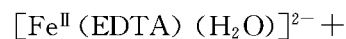
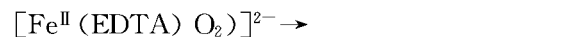
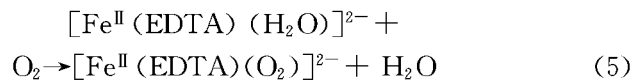
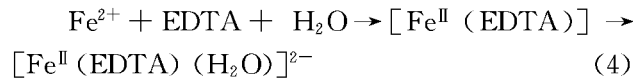
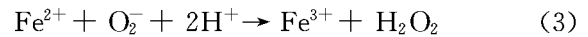
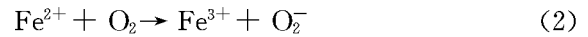
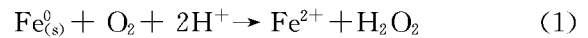
图 4 EDTA 的初始浓度对去除效果的影响

Fig.4 Influence of the initial concentration of EDTA on EDTA removal

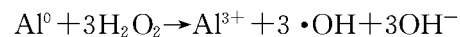
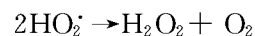
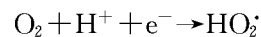
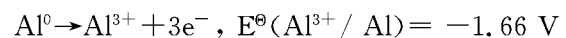
2.4 活性氧化剂 H₂O₂ 和 ·OH 的原位产生及 EDTA 的降解

关于 Fe⁰/O₂ 体系产生 ·OH 的机理,主要有两种不同的解释,其中体系产生的活性中间体 H₂O₂ 则是形成自由基的重要引发剂.机理一认为 Fe⁰ 通过双电子传递路径与 O₂ 反应产生 H₂O₂ (反应 1)^[6];机理二认为 Fe⁰ 被氧化产生的 Fe²⁺ 通过一系列单电子传递路径与 O₂ 反应产生 H₂O₂ (反应 2~3)^[4,8,10]. Keenan 等^[11] 研究发现,在无配体存在时,酸性条件产生的 H₂O₂ 主要来自反应 1~3;有配体 EDTA 存在时,EDTA 主要通过加快溶液中 Fe²⁺ 氧化(反应 4~7)来增加体系氧化剂产量.此外,EDTA 是少数能与 ·OH 在中性和弱碱性条件下竞争水中 Fe³⁺ 离子的金属络合剂之一,在 Fenton 体系中,

EDTA 与 Fe³⁺ 离子形成的络合物对 H₂O₂ 的分解和有机物的氧化也展示了很好的催化活性,促进 Fenton 反应的发生(反应 7~8).



Al⁰/O₂ 体系生成 H₂O₂ 的机制与 Fe⁰/O₂ 体系类似,但其类 Fenton 反应产生 ·OH 的过程较慢,成为 Al⁰/O₂ 体系氧化降解有机污染物的控制反应.



第 2.1 节研究结果表明,Al⁰-Fe⁰/O₂ 体系的效果优于 Al⁰/O₂ 与 Fe⁰/O₂ 两种体系,通过测定三种体系反应进程中 H₂O₂ 和 ·OH 的累积浓度,进一步考察 Al⁰ 协同 Fe⁰/O₂ 体系强化 ROS 的原位形成机制.

图 5 描述了单纯 Al⁰/O₂ (Al⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹)、Fe⁰/O₂ (Fe⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹) 以及 Al⁰-Fe⁰/O₂ (Al⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹, Fe⁰ 质量浓度为 12.5 g·L⁻¹) 三种体系在 EDTA 摩尔浓度为 0.5 mmol L⁻¹、pH=3、9 条件下 H₂O₂ 的变化,在只加入 12.5 g Al⁰ 的碱性条件下,溶液中 H₂O₂ 的累积含量要高于其他条件下的相应值(包括只加入 Al⁰ 的酸性条件、只加入 Fe⁰,同时加入这两种金属),且 H₂O₂ 的含量先增大后减小.这是因为,Al⁰ 曝气产生 H₂O₂ 的速率较快,然而,在酸性条件下 H₂O₂ 会立即与 Al⁰ 反应生成 H₂O,而在碱性条件下 H₂O₂ 能在一段时间内累积而后才分解.在只加入 12.5 g Fe⁰ 的情况下也会有少量的 H₂O₂,其产生的过程类似于只加入 Al⁰ 的情况,但含量较少的原因是溶液中的 Fe²⁺ 与之发生 Fenton 反应而消耗.当

铁铝同时存在的情况下溶液中的 H_2O_2 含量极少, 此时溶液中的 Fenton 反应剧烈.

图 6 表述了 Al^0-Fe^0/O_2 体系(Al^0 质量浓度为 $12.5 g \cdot L^{-1}$, Fe^0 质量浓度为 $12.5 g \cdot L^{-1}$) 在 EDTA 摩尔浓度为 $0.5 mmol L^{-1}$ 、 $pH=3,9$ 条件下溶液中 $\cdot OH$ 含量与 EDTA 浓度变化的关系, 可以

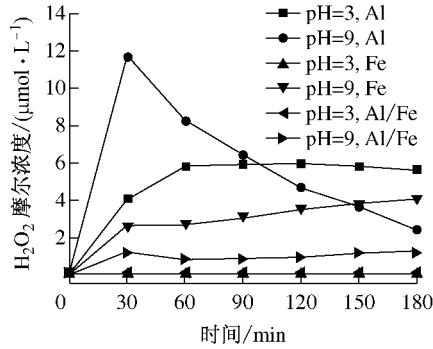


图 5 pH=3,9 条件下 H_2O_2 的变化

Fig.5 The changes of H_2O_2 when pH is 3 and 9

通过对图 5—6 的分析可知, 在 Al^0-Fe^0/O_2 体系中 H_2O_2 主要由 Al^0 曝气产生, 其中 $\cdot OH$ 主要由 Fe^0 溶解而成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生, 并且反应能在较宽的 pH 范围内发生, 此体系克服了 Fe^0/O_2 体系在碱性条件下产生 H_2O_2 困难以及 Al^0/O_2 体系类 Fenton 反应慢的缺点.

由图 7 中的 TOC 和 TN 数据(初始 EDTA 摩尔浓度为 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$, $pH=3$, Al^0 质量浓度为

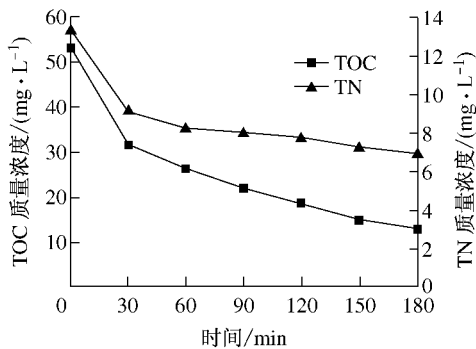


图 7 反应过程中 TOC、TN 质量浓度的变化

Fig.7 The changes of TOC and TN during the reaction

3 h 反应过程中 EDTA 降解产物碳平衡见表 1 (表中各项目的单位以碳质量浓度计). 结果表明: EDTA 在 Fe^0-Al^0/O_2 体系内首先(C—N)键断裂被降解为亚氨基二乙酸(IDMA)和乙酸(Acetate); 然后, IDMA 被进一步被降解为乙酸 Acetate 和甲酸 Formate; 最终, 小分子有机酸被矿化为 CO_2 和 H_2O , 这与前人的相关研究成果一致^[12-13].

看出随着 EDTA 的不断降解 $\cdot OH$ 的累积含量逐渐增加, 因为随着 EDTA 浓度的降低则其被氧化所需要的 $\cdot OH$ 减少, 然而, 充分的 O_2 和 Al^0 、 Fe^0 可以持续产生 H_2O_2 和 Fe^{2+} , 继而发生 Fenton 反应产生 $\cdot OH$.

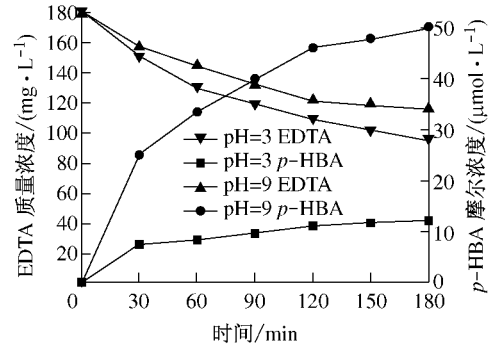


图 6 pH=3,9 条件下 p-HBA 与 EDTA 的变化关系

Fig.6 The relationship of p-HBA and EDTA in changes when pH is 3 and 9

$12.5 g \cdot L^{-1}$, Fe^0 质量浓度为 $12.5 g \cdot L^{-1}$) 以及图 8 中氩气吹脱条件下(初始 EDTA 摩尔浓度为 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$, Al^0 质量浓度为 $12.5 g \cdot L^{-1}$, Fe^0 质量浓度为 $12.5 g \cdot L^{-1}$) EDTA 降解情况可知, EDTA 作为目标污染物主要是被降解而非吸附混凝去除的, 因此非均相 Fenton 反应是 Fe^0-Al^0/O_2 体系降解 EDTA 的主要途径, 但 EDTA 可能被降解为小分子有机酸, 故 EDTA 的去除率稍高于 TOC 的去除率.

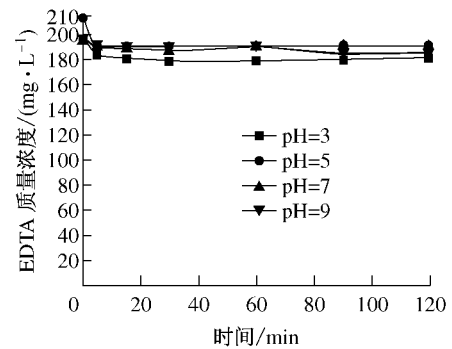


图 8 不同 pH 条件下氩气吹脱时 EDTA 的降解情况

Fig.8 The degradation of EDTA under different pH conditions

表 1 $0.5 m mol \cdot L^{-1}$ EDTA 降解产物碳平衡表

Tab.1 Carbon balance of $0.5 m mol \cdot L^{-1}$ EDTA degradation products

t/min	TOC/ (mg · L^{-1})	EDTA/ (mg · L^{-1})	IDMA/ (mg · L^{-1})	Formate/ (mg · L^{-1})	Acetate/ (mg · L^{-1})
30	32.33	24.58	7.11	0.34	0.04
60	27.57	17.80	8.83	0.44	0.23
180	14.85	2.04	10.70	0.58	1.24

3 结论

(1) Fe⁰/O₂ 反应体系可克服均相 Fenton 反应极为苛刻的酸性 pH 范围,且 Al⁰ 能显著提高 Fe⁰/O₂ 体系在碱性条件下的反应效果。

(2) EDTA 的去除率随其初始浓度的增加而降低。碱性条件下,Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系对 EDTA 的去除率随着 Al⁰ 与 Fe⁰ 质量比的增加而增大,当铝铁的质量比为 1:5 时,3 h 内 EDTA 的去除率能达到 90%左右。然而,继续提高铝铁质量比至 1:1 时,EDTA 去除率提高但并不显著。

(3) 常温常压下,Al⁰ 能自发还原 O₂ 产生 H₂O₂,Fe⁰ 能加速 H₂O₂ 分解产生 ·OH,将 EDTA 降解为亚氨基二乙酸、乙酸和甲酸,最终小分子有机酸被矿化降解为 CO₂ 和 H₂O,3 h 内 TOC 和 TN 的去除率分别达到 72.5%和 41.0 左右。

参考文献:

- [1] Bokare A D, Choi W. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(18): 7130.
- [2] 樊金红,刘忻,马鲁铭. Fe⁰-Al⁰/O₂ 体系高级氧化水处理方法[P]. 中国专利: 201210395930.2, 2013-01-23.
FAN Jinhong, LIU Xin, MA Luming. Advanced oxidation water treatment method by Fe⁰-Al⁰/O₂ system[P]. P R China: 201210395930.2, 2013-01-23.
- [3] Pirkanniemi K, Metsärinne S, Sillanpää M. Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent[J]. *Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2): 556.
- [4] Zhou T, Lu X, Wang J, et al. Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 193.
- [5] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N-N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)[J]. *Water Research*, 1988, 22(9): 1109.
- [6] Lee J, Kim J, Choi W. Oxidation on zerovalent iron promoted by polyoxometalate as an electron shuttle[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3335.
- [7] Feitz A J, Joo S H, Guan J, et al. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 265(1): 88.
- [8] Keenan C R, Sedlak D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(4): 1262.
- [9] Noradoun C, Engelmann M D, McLaughlin M, et al. Destruction of chlorinated phenols by dioxygen activation under aqueous room temperature and pressure conditions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(21): 5024.
- [10] Kang S H, Choi W. Oxidative degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 43(3): 878.
- [11] Keenan C R, Sedlak D L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(18): 6936.
- [12] Noradoun C E, Cheng I F. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zero-valent iron/air/water system[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(18): 7158.
- [13] Wang J, Wang X, Li G, et al. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 333.