



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001152

中图分类号 X703

文献标识码 A

程帅龙, 林亲铁, 肖荣波, 等. 铜基生物炭活化过硫酸钠处理废水中 EDTA-Cu[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3298-3307.  
CHENG Shuailong, LIN Qintie, XIAO Rongbo, et al. Removal of EDTA-Cu in wastewater by copper-based biochar activated sodium persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3298-3307.

## 铜基生物炭活化过硫酸钠处理废水中 EDTA-Cu

程帅龙, 林亲铁\*, 肖荣波, 罗昊昱, 傅恒奕

广东工业大学环境科学与工程学院, 广东省工业污染场地修复技术与装备工程技术研究中心, 广州 510006

第一作者: 程帅龙 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: [chengshuailong829@163.com](mailto:chengshuailong829@163.com)

\*通信作者: 林亲铁 (1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污染场地修复及高级氧化。E-mail: [qintlin@163.com](mailto:qintlin@163.com)

**摘要** 为实现废水中 EDTA-Cu 的快速破络和去除, 以铜基生物炭 (CuO@BC) 为催化材料活化过硫酸钠 (PS), 探究了 EDTA-Cu、TOC 和铜的去除效率及影响因素, 初步揭示了催化机理。结果表明, CuO@BC-PS 体系能够在 60 min 时有效去除 97.1% 的 EDTA-Cu 和 69.6% 的 TOC, 并且通过沉淀去除 62.2% 的铜。氧化铜 (CuO) 是提高复合材料催化作用的关键因素, 降解反应体系中自由基作用不大, 非自由基途径活化 PS 是降解 EDTA-Cu 的主要原因。以上研究结果可为络合态重金属污染废水的高级氧化处理提供参考。

**关键词** 铜基生物炭 (CuO@BC); 过硫酸钠 (PS); EDTA-Cu; 破络; 非自由基途径

废水中重金属离子往往会与一些有机配体 (EDTA、有机酸等) 形成可溶性络合物, 对微生物和水生动植物产生毒害作用<sup>[1]</sup>。由于络合物稳定性较强, 因此, 在对重金属进行调碱沉淀去除之前, 需要对络合物进行氧化破络, 使其释放出重金属离子<sup>[2-3]</sup>。高级氧化技术目前已被广泛应用于络合物的破络处理, 如光催化法、电化学法、芬顿法及类芬顿法<sup>[4-6]</sup>。光催化氧化法反应条件要求较高, 在实际应用中局限性较大。电化学法受电极材料限制较大, 对于高浓度络合态重金属的去除效果较差。芬顿法的氧化能力较强且反应速度快, 但是传统芬顿法对过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 利用率低, 所需氧化剂和催化剂的浓度较高, 增加了处理成本。PS 作为类芬顿法中的一种氧化剂, 廉价易得, 能在高效催化剂的活化的作用下, 快速高效地催化降解污染物<sup>[7]</sup>。

研究表明, 结构对称的 PS 易被过渡金属类催化剂活化<sup>[8]</sup>。然而, 单独的过渡金属类催化剂具有金属离子较易溶出和碱性条件下催化性能偏低等缺陷, 将金属类催化剂与 BC 结合, 能够提高催化剂整体的稳定性和石墨化程度, 进而提升催化性能。目前碳基金属负载型材料被广泛应用于水中有机污染物的降解。YAN 等<sup>[9]</sup>将零价铁和 BC 负载活化 PS 降解水中的三氯乙烯, 负载后材料整体的抗氧化性和催化活性得以提升; OUYANG 等<sup>[10]</sup>将磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 BC 负载, 使催化材料的活性点位增多, 从而更有效地活化 PS 降解水中的 1,4-二恶烷。在多种过渡金属材料中, CuO 由于具有优异的物理和化学性质而被广泛应用在催化, 传感和电极材料等领域, 尤其是在活化 PS 的过程中, 具有较强导电性的 CuO 材料可以充当电子中间体, 加快电子转移, 通过非自由基途径加速污染物的降解, 这使得 CuO 负载型材料在催化性能方面脱颖而出<sup>[11-12]</sup>。目前关于碳基 CuO 负载型材

收稿日期: 2020-01-22; 录用日期: 2020-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21677041); 国家重大科技研发专项 (2018YFC1802803)

料活化 PS 的研究大多集中在降解水中有机污染物方面, 而在处理 EDTA-Cu/Ni/Zn 络合物方面的研究鲜有报道, 同时研发出快速高效去除水中络合态污染物新技术尤为重要。本研究利用 CuO@BC 活化 PS 对 EDTA-Cu 废水进行氧化破络处理, 实现对有机物的降解, 再进行调碱沉淀实现对重金属的去除, 研究 CuO@BC-PS 体系对 EDTA-Cu、TOC 和铜的去除效果及影响因素, 通过淬灭实验和 EPR 图谱初步阐明了该体系降解 EDTA-Cu 的机理。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 CuO@BC 的制备及表征方法

1) CuO@BC 的制备。生物炭来源于木质燃料在 450~550 °C 条件下热解后的副产物, 破碎研磨后, 利用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸对其进行浸渍改性, 再采用水热法和高温煅烧法将 CuO 负载至生物炭表面, 清洗干燥后得到 CuO@BC<sup>[12-13]</sup>, 以进行相关表征和降解实验。

2) CuO@BC 的表征。使用扫描电子显微镜 (SEM, S-3 400) 对负载前后材料的形貌进行观察。

### 1.2 主要试剂与仪器

1) 主要试剂: 乙二胺四乙酸二钠 (分析纯), 三水合硝酸铜 (优级纯), 过硫酸钠 (99%), 六水合三氯化铁 (优级纯), 四丁基溴化铵 (分析纯), 乙酸铵 (分析纯), 乙醇 (分析纯), 叔丁醇 (分析纯), 2,5-二甲基咪唑 (分析纯)。

2) 主要仪器: 高效液相色谱仪 (Alliance e2695, 美国 Waters 公司), 火焰原子吸收分光仪 (Z2000, 日本日立公司), 总有机碳分析仪 (TOC-L CPH, 日本岛津公司), 恒温水浴振荡器 (PHS-3C, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 和 pH 计 (FE28-Standard, 瑞士梅特勒托利多公司), 电化学工作站 (Multi Autolab/204, 瑞士 Metrohm Autolab B.V. 公司)。

### 1.3 EDTA-Cu 废水处理

1) 模拟废水的配制。按照 EDTA 与 Cu<sup>2+</sup> 摩尔比为 1:1 称取适量的三水合硝酸铜 (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 溶解于去离子水中, 保持搅拌 24 h 使其充分络合<sup>[14-15]</sup>。EDTA-Cu 模拟废水贮备液中含 110 mg·L<sup>-1</sup> 的铜和 500 mg·L<sup>-1</sup> 的 EDTA。

2) EDTA-Cu 的降解。将 EDTA-Cu 贮备液稀释 25 倍, 取 200 mL 稀释后的使用液至 500 mL 锥形瓶内, 调节 pH 至 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 后, 分别按照 0.2、0.5、1、2 和 4 mmol·L<sup>-1</sup> 加入 PS 和按照 0.2、0.5、0.8、1.0 和 1.5 g·L<sup>-1</sup> 加入 CuO@BC, 在 298、308、318 和 328 K 条件下于恒温水浴振荡器内以 180 r·min<sup>-1</sup> 分别匀速反应 5、15、30、60 和 120 min, 反应结束后, 加入乙醇并摇匀, 待络合处理。

### 1.4 分析检测方法

1) 络合。在进行上机测定前, 取 5 mL 样品于 10 mL 比色管内, 加入 0.3 mL 0.5% (体积分数) 稀盐酸和 1 mL 230 mg·L<sup>-1</sup> 氯化铁溶液使溶液中剩余 EDTA 及其化合物全部转化为 EDTA-Fe 以供测定, 定容至刻度线, 混匀后黑暗条件下络合 16 h 以保证转化完全<sup>[16]</sup>。

2) 高效液相色谱 (HPLC) 的测定。测定条件<sup>[16]</sup>: 色谱柱为 C18 (150 mm×4.6 mm×5 μm); 检测器为 Waters 2998 PDA; 柱温为 30 °C; 流动相 A 为四丁基溴化铵-乙酸铵溶液 (乙酸, pH=4.00), 流动相 B 为乙腈, A 与 B 的体积比为 97.5:2.5; 测定波长为 254 nm; 流速为 0.5 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量为 10 μL。

3) 标准曲线的测定。分别准确移取 1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 mL EDTA-Cu 使用液至 10 mL 容量瓶内并定容, 配制浓度为 2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 EDTA-Cu 标准溶液。按照上述条件进行处理与测定。

4) 铜的测定。使用浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 将待测样品的 pH 调节至 6.0~12.0, 充分搅拌均匀后, 取上清液并通过 0.45 μm 滤膜, 使用火焰原子吸收光谱仪对溶液中剩余的铜含量进

行测定。

5) TOC的测定。使用660℃燃烧法对废水TOC进行测定,以研究该反应体系对污染物的矿化能力。

### 1.5 机理探索

1) 淬灭实验。为了研究硫酸根自由基( $\text{SO}_4^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )在本催化氧化体系中的作用,反应开始前分别在反应液中添加 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙醇、叔丁醇和2,5-二甲基咪唑作为自由基淬灭剂,其余步骤按照1.3中的EDTA-Cu的降解方法进行处理。

2) 自由基捕获。采用电子顺磁共振技术(EPR)技术对 $\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 进行捕获。向含EDTA-Cu溶液中加入适量的PS与CuO@BC,向体系中加入一定量的5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)作为 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂,保持2种捕获剂的浓度均为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上以保证捕获效率,保持振荡反应10 min后制样并进行上机测定<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuO@BC的表征结果

图1为材料的SEM图。通过负载后的CuO@BC的SEM结果(图1(a)、图1(b))可以看出,CuO成功负载至BC表面和结构内部,可见负载后CuO的稳定性和分散程度都有明显的提高。图1(c)、图1(d)显示了CuO团聚体以针状生长,这种形状可能带来更大的比表面积和更多的活性位点有利于后续的催化降解反应的进行<sup>[12]</sup>。对催化材料的深入表征及分析已在本课题组先前研究中报道,并指出,BC表面的纳米CuO结晶度低,稳定性高<sup>[18]</sup>。由于本研究重点在于CuO@BC在催化PS降解络合污染物的性能研究,具体表征本文不再过多分析。

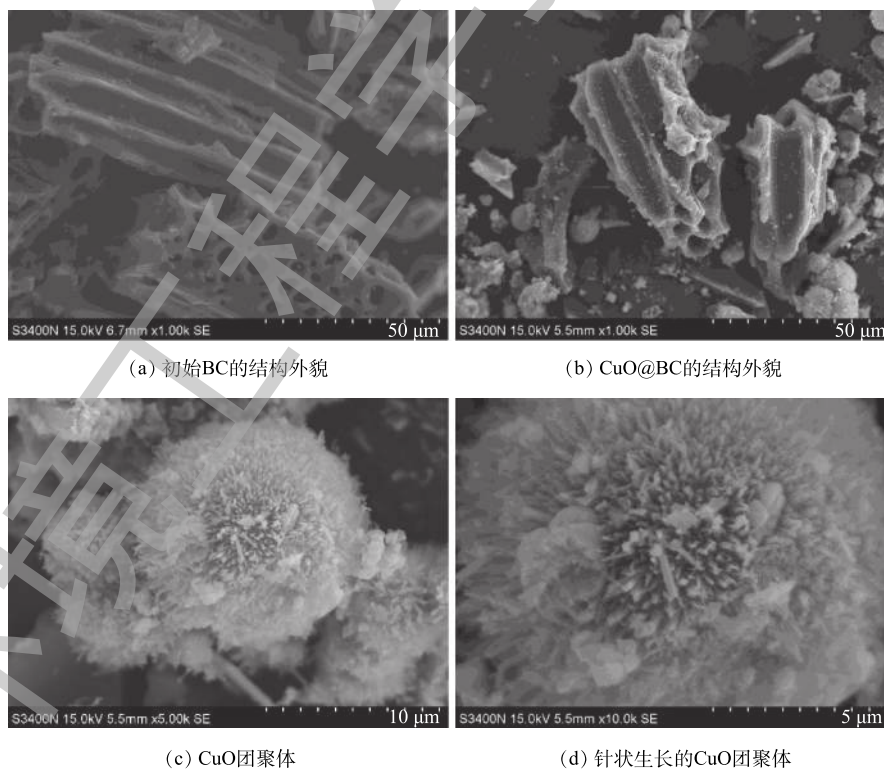


图1 材料的SEM图

Fig. 1 SEM images of materials

## 2.2 PS 浓度对 EDTA-Cu 降解的影响

根据预实验结果, 调节 EDTA-Cu 络合废水 pH 至 7.0, 分别加入不同的摩尔浓度的 PS, 混合均匀后按  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  加入 CuO@BC, 在 298 K 条件下 EDTA-Cu 的降解情况如图 2 所示。当体系中 PS 浓度达到  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 30 min 时可降解 74.6% 的 EDTA-Cu, 并且反应 60 min 后基本达到完全降解。随着 PS 浓度进一步地提高, EDTA-Cu 的降解速率提升甚微, 这可能是因为体系中 CuO@BC 提供的活性位点是一定的, 当 CuO@BC 与 PS 之间的反应达到平衡状态时, 体系的活性维持将在一定的水平<sup>[18]</sup>。

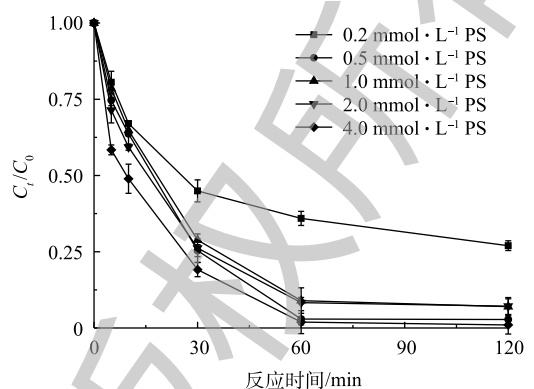
## 2.3 CuO@BC 的投加量对 EDTA-Cu 降解的影响

在温度为 298 K 条件下, 向 pH 为 7.0 的 EDTA-Cu 模拟废水中加入摩尔浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PS, 分别按不同投加量加入 CuO@BC。由图 3 可见, 当反应进行 5 min 时, 投加  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CuO@BC 仅可降解 29.1% 的 EDTA-Cu, 而投加  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CuO@BC 便可降解 71.9% 的 EDTA-Cu, 此时 CuO@BC 的投加量直接决定了 EDTA-Cu 的降解速率。随着反应时间的增加, 反应进行 60 min 时,  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CuO@BC 投加量便可降解 97.1% 的 EDTA-Cu, 与投加量为 0.8、1.0 和  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时的降解效率基本保持一致, 所以在 60 min 后, CuO@BC 投加量的继续增加对 EDTA-Cu 的降解率的提升效果并不明显。这可能是因为反应刚开始时, CuO@BC 投加量的增加可以提供更多的活性位点, 进一步活化 PS 而产生更多的反应活性物质, 从而大大地提升了反应速率; 随着反应时间的增加, 污染物浓度降低, 而 CuO@BC 的投加量达到一定程度后对 EDTA-Cu 的降解效果差异不大<sup>[19]</sup>。

## 2.4 初始 pH 和温度对 EDTA-Cu 降解的影响

反应开始前, 将反应液分别调节至不同的 pH, 然后加入  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PS 和  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CuO@BC, 在 298 K 条件下 EDTA-Cu 的降解趋势如图 4 所示。当反应液的 pH 为 5.0、7.0 和 9.0 时, 反应体系对 EDTA-Cu 均具有较好的降解效果, 60 min 时降解效率分别为 97.0%、97.1% 和 96.3%。然而在 pH 为 3.0 时, 降解效率有所减弱, 这可能是因为当溶液中  $\text{H}^+$  浓度高时, CuO@BC 表面的 CuO 会更容易被转化成  $\text{Cu}^{2+}$ , 而游离态的  $\text{Cu}^{2+}$  并不能有效地活化 PS, 从而减弱降解效果<sup>[12]</sup>。此外, 当溶液 pH 为 11.0 时, 高浓度的  $\text{OH}^-$  会消耗体系中 PS, 减少了活性物质, 不利于污染物的降解<sup>[20]</sup>。因此, 在非强酸或强碱的环境中 (pH 为 5.0~9.0), CuO@BC-PS 体系对 EDTA-Cu 均具有良好的降解效果。

将初始反应液调节至 7.0, 然后加入  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PS 和  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CuO@BC, 分别在温度为



注:  $C_t$  为  $t$  时刻 EDTA-Cu 浓度;  $C_0$  为 EDTA-Cu 初始浓度。

图 2 不同 PS 浓度对 EDTA-Cu 降解的影响

Fig. 2 Effects of different PS concentration on EDTA-Cu degradation

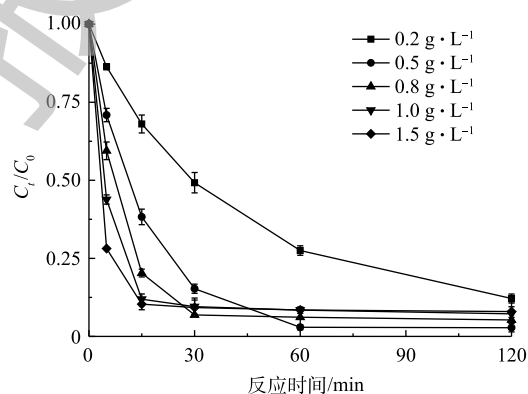


图 3 不同 CuO@BC 的投加量对 EDTA-Cu 降解的影响

Fig. 3 Effects of different CuO@BC dosage on EDTA-Cu degradation

298、308、318 和 328 K 条件下进行降解实验, 由图 5 可见, 随着反应温度的升高, 体系对污染物的降解速率有明显的提升。328 K 条件下, 降解 94.1% 的污染物仅需 15 min, 相比于常温条件下缩短近 1 倍的时间。一方面, 该体系对 EDTA-Cu 的降解反应为吸热反应, 因此, 升高反应温度有利于反应的进行<sup>[21-22]</sup>。另一方面, 升高温度可在 CuO@BC 活化 PS 的同时起到热活化的作用, 加快活性物质的产生, 从而加速了污染物的降解<sup>[23]</sup>。

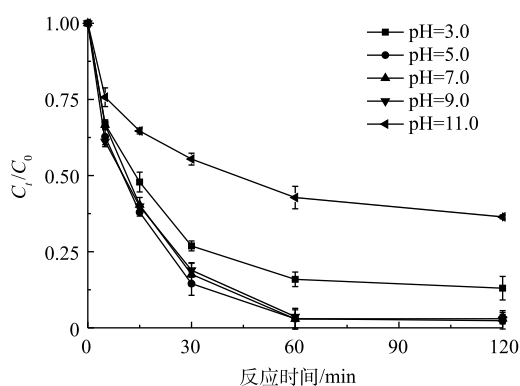


图 4 不同初始 pH 对 EDTA-Cu 降解的影响

Fig. 4 Effects of different initial pH on EDTA-Cu degradation

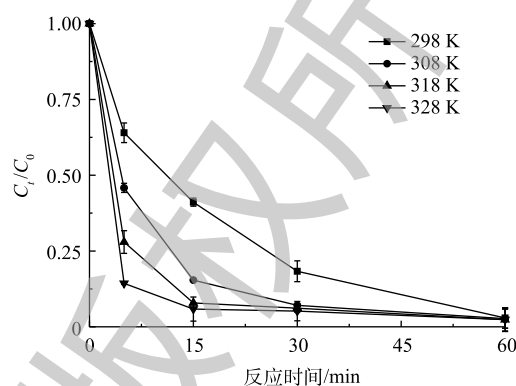
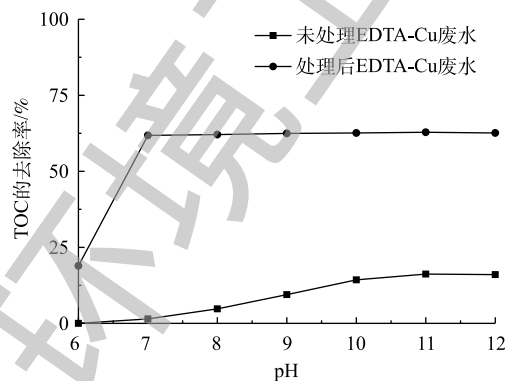


图 5 不同反应温度对 EDTA-Cu 降解的影响

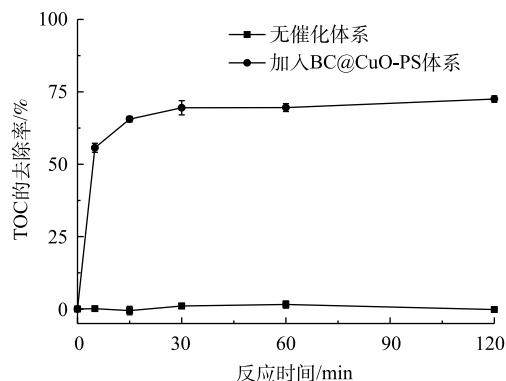
Fig. 5 Effects of different reaction temperature on EDTA-Cu degradation

## 2.5 铜和 TOC 的去除

图 6 反映了废水中铜和 TOC 的去除情况。将未经处理的和在 PS 浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CuO@BC 投加量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.0 和 298 K 条件下处理 120 min 后的 EDTA-Cu 废水调节至不同的 pH(6.0~12.0), 铜的去除效果如图 6(a) 所示。对于未经高级氧化处理的 EDTA-Cu 废水, 当调节 pH 至 11.0 时, 铜的去除率仅有 16.2%。将经过高级氧化处理后的络合废水进行调碱, 当 pH 调节至 7.0 时, 可去除 61.8% 的铜, 继续提升 pH, 去除效果几乎没有变化。这一结果说明 CuO@BC-PS 体系能够有效地对 EDTA-Cu 进行破络, 并且释放出的游离态  $\text{Cu}^{2+}$  在 pH 不低于 7.0 的环境中较易被沉淀去除。图 6(b) 显示了 EDTA-Cu 降解过程中溶液 TOC 的去除情况, 可以看出, 在反应至 120 min 时, TOC 的去除率达到最高, 为 72.5%, 低于同时间 EDTA-Cu 的降解率。结合图 6(a) 中可以发现, 当将处理高级氧化 120 min 后的废水调节 pH 至 11.0 时, 铜的去除率达到最高, 为 62.8%, 同样低于反应 120 min 时 EDTA-Cu 的降解效率。这可能是因为 EDTA-Cu 的分解过程中, 一部分降



(a) 调节至不同 pH 时铜的去除率



(b) TOC 的去除率

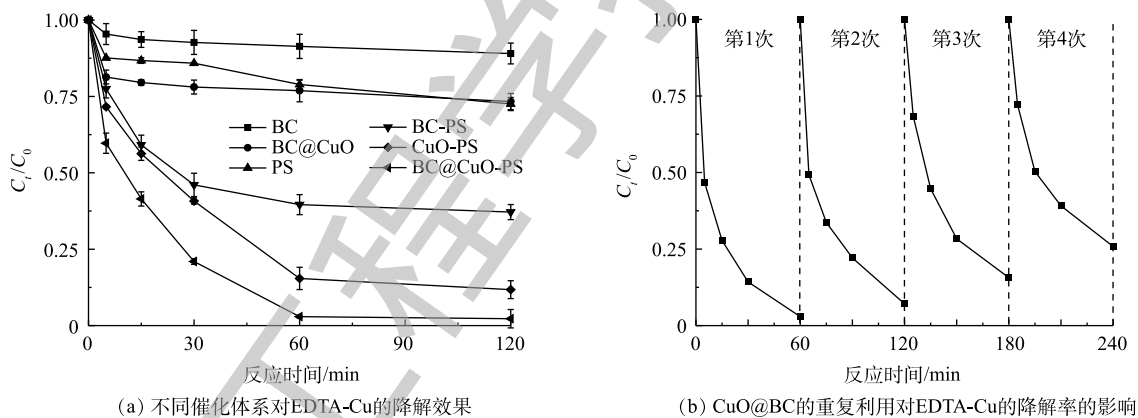
图 6 废水中铜和 TOC 的去除效果

Fig. 6 Removal effect of Cu and TOC in wastewater

解中间产物无法被完全矿化, 比如氨基乙酸、乙二酸和氨等, 这些中间产物能与  $\text{Cu}^{2+}$  形成稳定的配合物, 从而降低了 TOC 和铜的去除效率, 因此反应体系中 EDTA-Cu 的矿化率与铜的去除密切相关<sup>[16, 21]</sup>。

## 2.6 不同体系对 EDTA-Cu 的去除效果及 $\text{CuO@BC}$ 的重复性能评估实验

图 7 反映了不同体系对 EDTA-Cu 的去除效果及  $\text{CuO@BC}$  的重复性利用性能。在 PS 浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CuO@BC}$  投加量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.0 和室温为 298 K 条件下进行了不同催化体系的对照实验和重复性实验以分析  $\text{CuO@BC-PS}$  体系对 EDTA-Cu 的降解效能以及  $\text{CuO@BC}$  的稳定性。如图 7(a) 所示, 单独的 BC 和  $\text{CuO@BC}$  对 EDTA-Cu 去除效果非常有限, 充分反应 120 min 后降解率分别仅有 11.0% 和 26.7%, 说明单独炭基材料的物理吸附作用难以有效去除 EDTA-Cu。无催化剂时, 单独 PS 在 120 min 时仅可降解 27.5% 的 EDTA-Cu; 未经负载的 BC 对 PS 的活化程度也非常有限, 30 min 时可降解 54.0% 的 EDTA-Cu, 且随着反应时间增加, 降解效果并没有明显的提升; 相对于 BC,  $\text{CuO}$  能够相对更加有效的活化 PS, 在 60 min 时可降解 84.6% 的 EDTA-Cu, 但随着反应时间增加, 降解效率的提升并不明显; 而  $\text{CuO@BC}$  可以快速高效地活化 PS, 在 60 min 时基本上可完全降解 EDTA-Cu。实验结果说明  $\text{CuO}$  是活化 PS 的主要物质, 且当  $\text{CuO}$  与 BC 负载后, 相对于单一的催化剂, 复合催化剂的性能得到进一步提升。由图 7(b) 还可以看出, 将  $\text{CuO@BC}$  在与首次反应参数相同的条件下循环使用 4 次后, 仍可有效降解 74.2% 的 EDTA-Cu, 说明此反应体系中  $\text{CuO@BC}$  的活化性能衰减比较缓慢。这可能是因为 BC 能够提高复合材料的石墨化程度和表面官能团种类, 与  $\text{CuO}$  结合后使  $\text{CuO@BC}$  整体的稳定性和转移电子能力进一步增强, 有利于对污染物的高效降解<sup>[11, 24]</sup>。



(a) 不同催化体系对 EDTA-Cu 的降解效果

(b)  $\text{CuO@BC}$  的重复利用对 EDTA-Cu 的降解率的影响

图 7 不同体系的对照以及  $\text{CuO@BC}$  的重复利用实验

Fig. 7 Control experiment of different systems and recycling experiment of  $\text{CuO@BC}$

## 2.7 EDTA-Cu 的降解途径和协同机制分析

探索  $\text{CuO@BC-PS}$  体系对 EDTA-Cu 的降解机理, 分别使用乙醇、叔丁醇和 2,5-二甲基咪唑进行淬灭实验, 以鉴别体系中的活性物质种类。根据表 1 中不同淬灭剂对活性物质的淬灭能力, 可以发现乙醇和叔丁醇能够淬灭体系中  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$ , 2,5-二甲基咪唑能够淬灭体系中的  $^1\text{O}_2$ 。图 8 反映了 EDTA-Cu 的降解途径和 Cu 协同作用。由图 8(a) 可以看出, 加入乙醇和叔丁醇对 EDTA-Cu 的降解影响不大, 在 60 min 时均可达到 91.0% 以上的降解率, 这说明反应体系中  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的作用甚微。同时还可以发现, 加入 2,5-二甲基咪唑后, EDTA-Cu 的降解受到一定程度的抑制, 反应 120 min 后, 仅有 55.9% 的被降解。为了准确分析反应体系中活性物质的种类和作用, 采用 EPR 技术对自由基和  $^1\text{O}_2$  进行捕获并分析, 结果如图 8(b) 所示。图谱中 1:2:2:1 和 1:1:1 的特征峰分别证

实了体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的存在,结合淬灭实验和EPR图谱的响应程度,可以看出该体系中 $^1\text{O}_2$ 的作用要高于 $\cdot\text{OH}$ <sup>[25-26]</sup>。此外,利用电化学阻抗谱(EIS)对CuO@BC转移电子能力进行分析,结果如图8(c)所示,可以发现,在EIS曲线中,相比于原始BC,负载后CuO@BC的阻抗曲线斜率明显增大,表明电子较易在复合材料和溶液中进行转移<sup>[27]</sup>。综上可得,CuO@BC-PS体系在对EDTA-Cu进行解络的过程中,自由基的作用甚微,CuO@BC主要通过非自由途径活化PS, $^1\text{O}_2$ 和电子转移是促进EDTA-Cu降解的主要原因。这一结论与先前关于苯环类污染物的降解研究结果较为相似<sup>[12]</sup>。此外,在保持降解参数相同的情况下,利用CuO@BC-PS体系分别对EDTA-2Na、EDTA-Cu和EDTA-Ni进行降解去除,以分析溶液中不同重金属对CuO@BC-PS的协同作用。通过图8(d)可见,CuO@BC-PS对EDTA-2Na和EDTA-Cu的降解效率稍高于EDTA-Ni,可能原因是EDTA-Cu中的Cu以及溶液中游离态的 $\text{Cu}^{2+}$ 能够在一定程度上对PS进行活化,但是活化作用并不明显<sup>[18]</sup>。

表1 常见淬灭剂的淬灭常数  
Table 1 Quenching constants of common quenching reagents  $\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$

淬灭剂	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	$\cdot\text{OH}$	$^1\text{O}_2$
乙醇 <sup>[28]</sup>	$10^7$	$10^9$	—
叔丁醇 <sup>[29]</sup>	$(4\sim 9.1)\times 10^5$	$(3.8\sim 7.6)\times 10^8$	—
2,5-二甲基咪唑 <sup>[30]</sup>	—	—	$8.2\times 10^8$

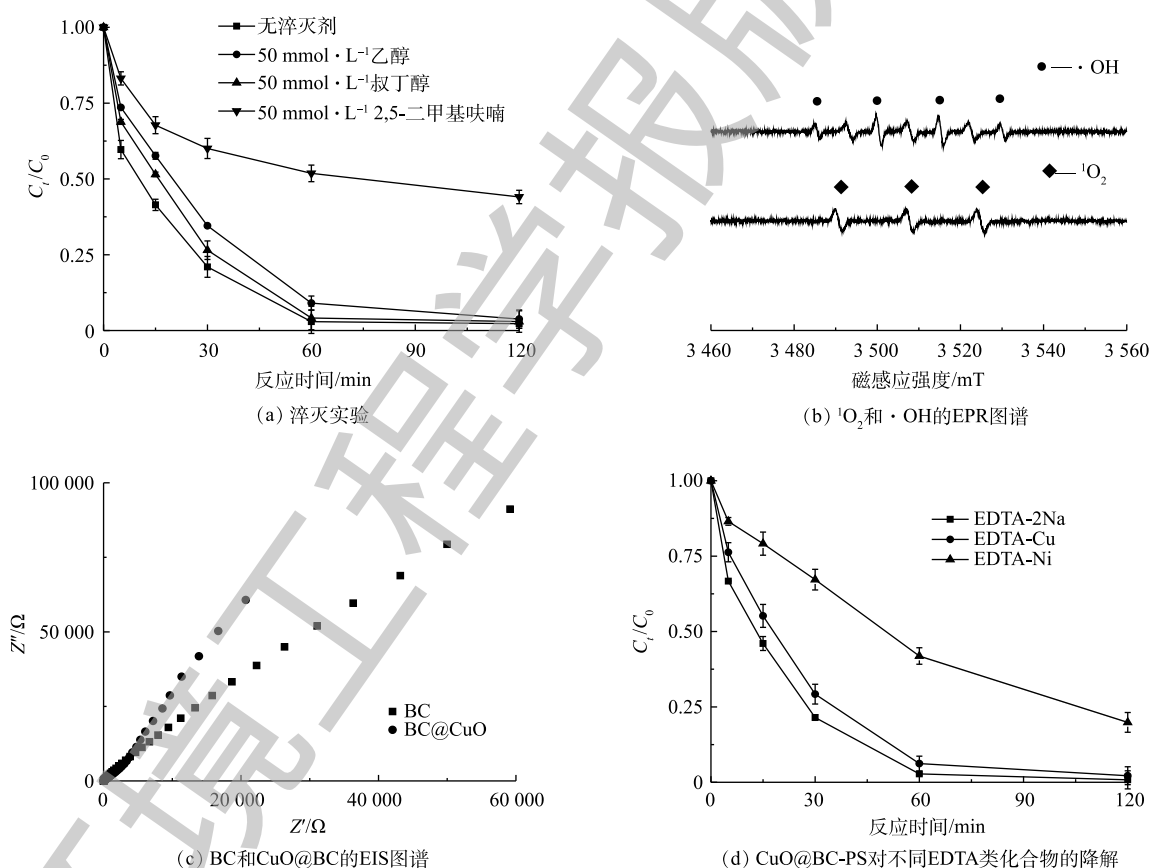


图8 淬灭实验结果、EPR图谱、EIS图谱以及溶液中Cu活化性能探究

Fig. 8 Quenching experiment, EPR spectra, EIS spectra and activation property exploration of Cu in solution

## 2.8 CuO@BC-PS对实际废水的处理效能

收集利用EDTA-草酸对Cu、Ni和Zn污染土壤淋洗处理后的淋洗废液,适当稀释后淋洗废液使用液中EDTA、Cu、Ni和Zn的浓度分别为253.6、20.35、4.65和1.56 mg·L<sup>-1</sup>。根据污染物浓度对氧化剂和催化剂用量进行适当调整,在5 g·L<sup>-1</sup>的CuO@BC、5 mmol·L<sup>-1</sup>的PS和初始pH为7.0的室

温条件下, EDTA 和多种金属的络合物 (EDTA-Cu/Ni/Zn)、COD 和 TOC 的降解情况如图 9 所示。在反应开始后的 10 min 内, EDTA-Cu/Ni/Zn 被快速分解, 当反应至 30 min 时, EDTA-Cu/Ni/Zn 的去除率可达到 67.9%, 当反应 60 min 后, 该体系可去除 67.9% 的 EDTA-Cu/Ni/Zn、60.0% 的 COD 和 54.1% 的 TOC, 随着反应的继续进行, EDTA-Cu/Ni/Zn、COD 和 TOC 的去除率变化不大。可以发现, CuO@BC-PS 对实际废水的处理效能较好, 对 EDTA-Cu/Ni/Zn、COD 和 TOC 的去除规律与模拟废水较为相似, 这是因为 EDTA 与常见二价重金属络合方式大致相同, 产物为五元环结构配合物。另一方面, 相比于模拟废水中的 EDTA-Cu, CuO@BC-PS 体系对 EDTA-Cu/Ni/Zn 的降解效率偏低, 这可能是因为实际淋洗废水中同时存在多种重金属和小分子有机物, 从而影响 CuO@BC-PS 体系对 EDTA-Cu/Ni/Zn 的去除效果<sup>[5]</sup>。

### 3 结论

1) CuO@BC-PS 体系对 EDTA-Cu 废水具有高效的破络和降解效率, 在同时考虑成本和去除效率的情况, 最佳降解条件为: PS 浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CuO@BC 投加量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH=7.0。在室温和上述优化条件下反应 60 min 后, 可降解 97.1% 的 EDTA-Cu, TOC 去除率为 69.6%, 调碱后铜的去除率可达到 62.2%。

2) CuO@BC 在该反应体系内较为稳定, 经重复使用 4 次后, 对 EDTA-Cu 的降解率仍可达到 74.2%, 材料重复性和稳定性良好。

3) 淬灭反应结果和 EPR 图谱阐明了 CuO@BC-PS 体系作用的机理, 体系  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  的作用较弱, CuO@BC 以非自由基途径活化 PS, 主要通过  $^1\text{O}_2$  和电子转移实现 EDTA-Cu 的氧化降解。

### 参考文献

- [1] WANG Y H, LIU Y, WU B, et al. Comparison of toxicity induced by EDTA-Cu after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate treatment: Species-specific and technology-dependent toxicity[J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124942.
- [2] LOFRANO G, MERIÇ S, ZENGIN G E, et al. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461-462: 265-281.
- [3] SHENG G P, XU J, LUO H W, et al. Thermodynamic analysis on the binding of heavy metals onto extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 607-614.
- [4] GUAN W, ZHANG B F, TIAN S C, et al. The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 252-257.
- [5] ZHAO Z, DONG W, WANG H, et al. Simultaneous decomplexation in blended Cu(II)/Ni(II)-EDTA systems by electro-Fenton process using iron sacrificing electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 350: 128-135.
- [6] ZHAO X, GUO L B, ZHANG B F, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of Cu (II)-EDTA at TiO<sub>2</sub> electrode and simultaneous recovery of Cu(II) by electrodeposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4480-4488.

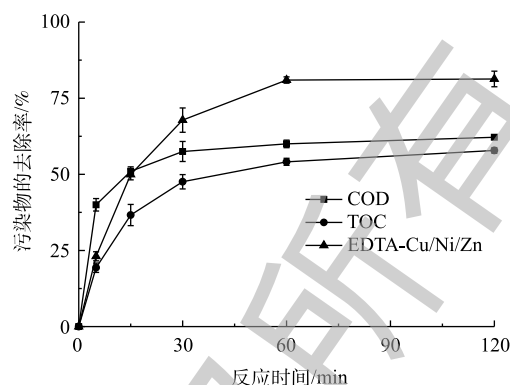


图 9 CuO@BC-PS 催化体系对淋洗废水的处理效能  
Fig. 9 Treatment of soil washing wastewater by CuO@BC-PS catalytic system



- [7] WANG L, WU H H, DENG D Y. Role of surfactants in accelerating or retarding persulfate decomposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123303.
- [8] YUN E, LEE J H, KIM J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: Singlet oxygenation versus mediated electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7032-7042.
- [9] YAN J C, HAN L, GAO W G, et al. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269-274.
- [10] OUYANG D, YAN J, QIAN L, et al. Degradation of 1, 4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 609-617.
- [11] ZHANG Q B, ZHANG K L, XU D G, et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 60: 208-337.
- [12] LUO H Y, LIN Q T, ZHANG X F, et al. Determining the key factors of nonradical pathway in activation of persulfate by metal-biochar nanocomposites for bisphenol A degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019: 123555.
- [13] 孙媛媛. 芦竹活性炭的制备、表征及吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [14] 别旭峰. 微电解和高级氧化工艺处理Cu-EDTA的效能及机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [15] 张君亚. Co-N-MoO<sub>2</sub>和Fe@Co/NC改性石墨毡阴极电芬顿体系处理EDTA-Ni废水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [16] 潘汉平. 微波-Fenton法对络合态重金属与有机物的共去除研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
- [17] LING P, ZHANG C, DUAN X, et al. An insight into metal organic framework derived N-doped graphene for the oxidative degradation of persistent contaminants: Formation mechanism and generation of singlet oxygen from peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(2): 315-324.
- [18] ZHONG Q F, LIN Q T, HUANG R L, et al. Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122608.
- [19] 黎想, 任彦瑛, 丁琳洁. 预磁化零价铁活化过硫酸盐体系降解双氯芬酸钠[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(12): 2808-2815.
- [20] QI C D, LIU X T, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [21] WANG T C, WANG Q, SOKLUN H, et al. A green strategy for simultaneous Cu(II)-EDTA decomplexation and Cu precipitation from water by bicarbonate-activated hydrogen peroxide/chemical precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1298-1309.
- [22] JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S, et al. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(5): 1015-1060.
- [23] ZHOU R, LI T T, SU Y, et al. Oxidative removal of metronidazole from aqueous solution by thermally activated persulfate process: Kinetics and mechanisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(3): 2466-2475.
- [24] SINGH D P, OJHA A K, SRIVASTAVA O N. Synthesis of different Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(9): 3409-3418.
- [25] APPIANI E, OSSOLA R, LATCH D, et al. Aqueous singlet oxygen reaction kinetics of furfuryl alcohol: Effect of temperature, pH, and salt content[J]. *Environmental Science: Processes Impacts*, 2017, 19(4): 507-516.

- [26] HAAG W R, HOIGNE' J R, GASSMAN E, et al. Singlet oxygen in surface waters: Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent[J]. *Chemosphere*, 1984, 13(5): 631-640.
- [27] YUN E, LEE J H, KIM J, et al. Glucose and melamine derived nitrogen-doped carbonaceous catalyst for nonradical peroxymonosulfate activation[J]. *Carbon*, 2020, 156: 399-409.
- [28] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [29] AHMADI M, GHANBARI F. Degradation of organic pollutants by photoelectro-peroxone/ZVI process: Synergistic, kinetic and feasibility studies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 32-39.
- [30] SCULLY F E, HOIGNÉ J. Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water[J]. *Chemosphere*, 1987, 16(4): 681-694.

(本文编辑：曲娜，郑晓梅)

## Removal of EDTA-Cu in wastewater by copper-based biochar activated sodium persulfate

CHENG Shuailong, LIN Qintie\*, XIAO Rongbo, LUO Haoyu, FU Hengyi

Guangdong Industrial Contaminated Site Remediation Technology and Equipment Engineering Research Center, School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: qintlin@163.com

**Abstract** To accelerate the decomplexation and removal of EDTA-Cu in wastewater, the copper-based biochar (CuO@BC) was used as a catalytic material to activate sodium persulfate (PS). The removal efficiency of EDTA-Cu, TOC and Cu and their impact factors were studied, and the catalytic mechanism was preliminarily revealed. The results showed that the CuO@BC-PS system could effectively remove 97.1% EDTA-Cu and 69.6% TOC at 60 min, and 62.2% Cu would be removed by precipitation. Copper oxide (CuO) was the key factor to improve the catalysis of composite materials, free radicals had little effect in the degradation reaction system, and the degradation of EDTA-Cu was mainly achieved by the non-radical pathway for PS activation. The research results provide theoretical basis for advanced oxidation treatment of complexed heavy metal contaminated wastewater.

**Keywords** copper-based biochar (CuO@BC); sodium persulfate (PS); EDTA-Cu; decomplexation; non-radical pathway