

# 上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

## 学士学位论文 BACHELOR'S THESIS



论文题目：硼修饰零价铁催化臭氧化去除乙二胺四乙酸镍络合物的研究

学生姓名： 邹幸玥

学生学号： 517111910252

专业： 环境科学与工程

指导教师： 龙明策研究员

学院(系)： 环境科学与工程学院

# 上海交通大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文《硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除乙二胺四乙酸镍络合物的研究》，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期：2021 年 06 月 09 日

# 上海交通大学

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密  在\_\_年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名: 邹幸玥 指导教师签名: 龙明秉

日期: 2021 年 06 月 09 日

日期: 2021 年 06 月 09 日

# 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除乙二胺四乙酸镍络合物的研究

## 摘要

传统废水处理技术难以实现络合态金属废水的达标处理。络合态金属废水处理的难点在于同步实现络合物的解络和游离金属的高效去除。本文结合臭氧催化氧化与表面修饰零价铁去除重金属的优势，利用表面硼修饰零价铁催化臭氧同步实现乙二胺四乙酸镍（EDTA-Ni）的高效解络与游离镍离子的快速去除。具体研究内容如下：

我们以商品零价铁和氧化硼为原料，通过简单的球磨技术制备出硼修饰零价铁（B-ZVI<sup>bm</sup>），并构建硼修饰零价铁催化臭氧氧化体系（B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>），用于处理 EDTA-Ni。研究结果表明，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系在两小时内可以去除 88% 的络合镍和 99% 的 EDTA，其去除速率常数分别为对应未修饰球磨零价铁催化臭氧氧化体系（ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>）的 26 倍和 93 倍。乙二胺四乙酸铁定量和总有机碳检测等实验证明 EDTA-Ni 的解络主要依赖于氧化方式。自由基捕获实验、羟基自由基（•OH）定量实验与电子顺磁共振结果则表明 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面吸附态羟基自由基为氧化解络 EDTA-Ni 的主要活性物种。磷酸盐掩蔽实验、氨气程序升温脱附、原位红外光谱、X 射线光电子能谱（XPS）等分析揭示 B-ZVI<sup>bm</sup> 的修饰硼可以作为路易斯酸位点催化臭氧，生成大量的表面吸附态羟基自由基。X 射线衍射、XPS、透射电镜元素分布图等结果证实解络后的镍离子通过还原与成矿作用被 B-ZVI<sup>bm</sup> 成功固定。更为重要的是，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系也表现出优异的实际络合态镍废水解络和镍去除能力，耦合碱沉淀工艺可将实际络合态镍废水中镍的浓度从 240.45 mg/L 降低到 0.06 mg/L（低于上海市电镀络合废水中镍的 0.1 mg/L 排放标准）。

**关键词：**络合态镍，硼修饰零价铁，臭氧，催化氧化，表面吸附态羟基自由基

# EXPLORATIONS OF CATALYTIC OZONATION WITH BORON-MODIFIED ZERO-VALENT IRON FOR EFFICIENT NI-EDTA REMOVAL

## ABSTRACT

Traditional wastewater treatment processes can hardly meet the discharge standard of wastewater with heavy metal complexes, where the difficulty lies in the simultaneous achievement of decomplexation and free metal removal. Herein, we combined the advantages of catalytic ozonation and the superior performance of surface-modified zero-valent iron (ZVI) in removing heavy metals. Catalytic ozonation with boron-modified zero-valent iron ( $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$ ) can simultaneously realize the efficient decomplexation of nickel ethylenediaminetetraacetate (Ni-EDTA) and the rapid removal of nickel ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ). The research content is as follows:

First, the  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  was prepared by ball milling technology using commercial ZVI and boron oxide as raw materials. The constructed system of catalytic ozonation with  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  ( $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}/\text{O}_3$ ) was applied for the treatment of Ni-EDTA. The findings suggested that  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}/\text{O}_3$  can remove 88% of complexed nickel and 99% of EDTA within two hours, and the removal rate constants were 26 and 93 times that of the catalytic ozonation with  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  respectively. Ferric ethylenediaminetetraacetate quantification and total organic carbon detection proved that oxidation is the key routine for Ni-EDTA decomplexation. Radical quenching, hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) quantification and electron paramagnetic resonance results showed that the adsorbed hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ ) on the  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  surface were the main reactive oxygen species. Phosphate competitive adsorption,  $\text{NH}_3$ -temperature programmed desorption, in-situ infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. revealed that the modified boron acted as Lewis acid sites to catalyze ozone, generating a large number of  $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ . X-ray diffraction, XPS, transmission electron microscope-mapping, etc. confirmed that the decomplexed  $\text{Ni}^{2+}$  were fixed on the  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  through reduction and mineralization. More importantly,  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}/\text{O}_3$  also exhibited remarkable decomplexation and nickel removal capabilities in treating industrial wastewater with complexed Ni. Coupled with alkaline precipitation,  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}/\text{O}_3$  can reduce the nickel concentration in the actual complexed Ni wastewater from 240.45 mg/L to 0.06 mg/L (lower than the Shanghai discharge standard of 0.1 mg/L for Ni in electroplating wastewater).

**Key words:** complexed nickel, boron modified zero-valent iron, ozone, catalytic oxidation, surface-adsorbed hydroxyl radical

## 目 录

|   |    |
|---|----|
| 第一章 绪论.....   | 1  |
| 1.1 前言.....   | 1  |
| 1.2 重金属络合物的概况.....  | 1  |
| 1.2.1 重金属络合物的定义和特点.....                                       | 1  |
| 1.2.2 重金属络合物的主要来源.....  | 1  |
| 1.2.3 重金属络合物的危害.....  | 2  |
| 1.2.4 重金属废水排放指标.....  | 3  |
| 1.3 重金属络合物废水的处理研究进展.....                                      | 3  |
| 1.3.1 传统的络合态金属处理方法.....                                       | 3  |
| 1.3.2 高级氧化技术.....   | 4  |
| 1.4 臭氧催化氧化处理重金属络合物的研究进展.....                                  | 8  |
| 1.4.1 臭氧催化氧化破络的性能.....  | 8  |
| 1.4.2 臭氧催化氧化破络的机理.....  | 9  |
| 1.5 零价铁催化臭氧处理重金属络合物及其壳层调控策略.....                              | 9  |
| 1.5.1 零价铁催化臭氧处理废水中重金属络合物.....                                 | 10 |
| 1.5.2 高活性零价铁的壳层调控策略.....                                      | 10 |
| 1.6 研究依据与研究内容.....  | 11 |
| 1.6.1 选题依据.....   | 11 |
| 1.6.2 研究内容与技术路线.....  | 12 |
| 第二章 实验方法.....   | 13 |
| 2.1 原材料与试剂.....   | 13 |
| 2.2 主要实验仪器.....   | 13 |
| 2.3 硼修饰零价铁的制备方法.....  | 14 |
| 2.4 硼修饰零价铁的表征方法.....  | 14 |
| 2.5 硼修饰零价铁催化臭氧氧化性能评价方法.....                                   | 14 |
| 2.5.1 储备液配置.....  | 14 |
| 2.5.2 催化臭氧破络反应.....   | 14 |
| 2.5.3 溶液中臭氧浓度的测定.....   | 15 |
| 2.5.4 溶液中总镍浓度的测定.....   | 15 |
| 2.5.5 溶液中总 EDTA 浓度的测定.....                                    | 15 |
| 2.5.6 溶液中游离镍浓度的测定.....  | 15 |
| 2.5.7 溶液中•OH 浓度的测定.....                                       | 15 |
| 2.5.8 溶液中 Fe <sup>2+</sup> 浓度的测定.....                         | 16 |
| 2.5.9 原位红外监测 B-ZVI <sup>bm</sup> /O <sub>3</sub> 体系的反应过程..... | 16 |
| 第三章 硼修饰球磨零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA .....                            | 17 |
| 3.1 材料表征.....   | 17 |
| 3.1.1 形貌与尺寸.....  | 17 |
| 3.1.2 硼修饰及其对零价铁的影响.....                                       | 18 |

---

|  |    |
|--|----|
| 3.1.3 表面化学环境.....                      | 18 |
| 3.1.4 腐蚀特性表征.....                      | 20 |
| 3.2 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的性能评估 ..... | 21 |
| 3.2.1 性能评估实验.....                      | 21 |
| 3.2.2 环境适用性评价.....                     | 22 |
| 3.2.3 稳定性评价.....                       | 22 |
| 3.2.4 实际电镀废水处理.....                    | 23 |
| 3.3 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的机理研究 ..... | 24 |
| 3.3.1 硼修饰零价铁催化臭氧去除 Ni-EDTA 的途径 .....   | 24 |
| 3.3.2 活性氧物种分析.....                     | 24 |
| 3.3.3 表面吸附态•OH 产生路径.....               | 26 |
| 3.3.4 镍的去除方式.....                      | 26 |
| 3.3.5 硼修饰零价铁催化臭氧去除 Ni-EDTA 机理 .....    | 28 |
| 第四章 总结与展望.....                         | 29 |
| 参考文献.....                              | 30 |
| 谢辞 .....                               | 39 |

## 第一章 绪论

### 1.1 前言

近几十年来，随着经济发展和工业化的迅速推进，大量含有重金属的工业废水被排放入环境中，导致重金属污染事件频发<sup>[1]</sup>。如 2010 年湖南的儿童血铅超标事件，2011 年云南曲靖的铬渣污染事件，2012 年广西龙江河镉污染事件，以及 2013 年湖南大米镉超标事件等<sup>[2]</sup>。重金属污染严重危害群体健康，给当地带来了巨大的经济损失与不可逆转的环境破坏，重金属污染的综合治理已经迫在眉睫。

党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视生态文明建设，把生态文明建设作为统筹推进“五位一体”总体布局的重要内容，环境保护进入了全新的历史发展时期。2015 年，国务院颁布了《水污染防治行动计划》条例，着重致力于水环境污染物的治理，同年出台的新环保法明确规定了重金属及其化合物防治工作的方向。

工业重金属废水，尤其是电镀废水，往往含有大量的有机配体。这些有机配体可以与重金属离子形成络合态金属。络合态重金属具有比游离态重金属更高的稳定性和迁移能力，这为络合态重金属的污染修复带来了巨大的挑战。近年来，基于游离态重金属的水污染治理研究已取得一定成效，但是针对重金属络合废水的研究相对较少，其治理仍存在很多难点尚未攻克。如何高效治理络合态重金属废水，建设中国的水环境生态文明，是当今我国科研人员亟须攻克的堡垒。

### 1.2 重金属络合物的概况

#### 1.2.1 重金属络合物的定义和特点

络合物是指由两个或两个以上能独立存在的简单物种结合而成的物质<sup>[3]</sup>。当其中一种物质是金属离子时，通常会形成以金属为中心的配合物结构。在这种结构形式中，中心金属原子会与配体的配位原子（或供体原子）键合，形成杂环。这种配体形式被称为螯合配体，形成的络合物被称为金属络合物或金属螯合物<sup>[4]</sup>。

当废水中同时存在重金属和络合剂（如乙二胺四乙酸（EDTA）、羟基乙叉二膦酸（HEDP）、柠檬酸（CA）、酒石酸（TA）等）时，重金属离子会与这些配体形成形态更为复杂且稳定性更高的络合态金属（Heavy Metal Complex）<sup>[5,6]</sup>。以 EDTA 为例，它的 4 个羧基和 2 个胺基可以作为配体的齿，与锰（II）、铜（II）、铁（III）、镍（II）和铅（II）等金属离子组成五元或者六元螯合物，其结构如图 1-1 所示。

有机酸配体通常含有羧基、氨基、酚羟基、巯基、膦酸基等官能团，其含有的电子供体元素（如氮、氧、硫原子）可以为金属阳离子提供电子，形成水溶性稳定的络合物，同时显著增强了重金属的迁移转化能力<sup>[7]</sup>。Strawn 和 Baker<sup>[8,9]</sup>曾报道，超过 90% 的铜以络合形态存在于水和土壤环境中，并且在广泛的 pH 范围下都高度稳定。由此可见，重金属络合物具有稳定性高、迁移转化能力强和分布广泛的特点，相较于游离态重金属的污染范围更大，给工业化背景下的环境保护工作带来了严峻的挑战。

#### 1.2.2 重金属络合物的主要来源

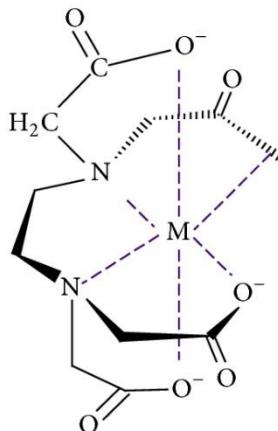


图 1-1 金属离子与乙二胺四乙酸（EDTA）的配位结构<sup>[10]</sup>

重金属络合物的来源十分广泛，电镀业<sup>[11]</sup>、电解业<sup>[12]</sup>、采矿业<sup>[13]</sup>、金属冶炼业<sup>[14]</sup>、制革业<sup>[15]</sup>和印染业<sup>[16]</sup>等工业都会产生大量高浓度重金属络合废水。其中，电镀行业产生的络合金属污染物种类多、排放量大，是重金属络合物最主要的来源<sup>[17-19]</sup>。作为国民经济的支柱产业之一，电镀业在我国长三角地区发展迅速。据统计，我国的电镀点已经超过 20000 个，每年产生的 400 亿吨工业废水中<sup>[20]</sup>，电镀废水占了工业废水排放总量的 10%<sup>[21]</sup>。

电镀废水中的重金属包括镍、铜、铬、锌、镉、金、银、锡、铅等<sup>[22]</sup>，其中，镍是电镀络合废水中最为常见的重金属之一。由于镍镀层具有结构紧密和抗腐蚀能力强的优点<sup>[23]</sup>，电镀镍工艺被广泛应用于汽车制造、机械制造及食品加工等行业中<sup>[24]</sup>。电镀镍废水主要来源于清洗镀件工序<sup>[25]</sup>。在加工过程中，化学镀镍用水会混合大量络合剂、加速剂和缓冲剂以保证镀液的性能稳定和效果持久<sup>[25]</sup>，这些废水中含有柠檬酸、酒石酸和乙二胺四乙酸等，它们极易与金属镍反应生成高稳定的络合态镍。

### 1.2.3 重金属络合物的危害

重金属络合物的危害主要来源于其中心的重金属。重金属在水环境中不能被微生物降解，会借由土壤、水和空气等环境介质迁移，最终通过食物链和食物网在生物体内富集<sup>[26]</sup>。重金属具有致突变性和致癌性<sup>[27]</sup>，普通重金属大约在 1.0-10.0 mg/L 浓度范围内便可产生生物毒性，毒性较强的重金属（如镉）在 0.001-0.1 mg/L 浓度范围即可对人体健康造成严重危害。

镍属于工业废水中的第一类污染物。与其他重金属相类似，镍具有以下几个特点：

#### (1) 毒性强

镍的化合物毒性很大，四羰基合镍 ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) 和镍尘被认定为致癌物质。极少量的镍在水体中即可产生毒性，持续时间长，易与微生物发生作用转化为毒性更强的物质。镍进入人体后会聚集在脊髓、脑和五脏中，主要集中在肺部<sup>[28]</sup>，引起器官的慢性病变。此外，皮肤长期接触镍盐易导致镍皮炎等过敏炎症。据报道，镍会抑制酶的活性，生物体在中毒初期会感到头晕恶心，后期出现高烧伴随呼吸困难，严重时会引起酶系统中毒，甚至危害生命<sup>[29]</sup>。

#### (2) 不可降解

无论镍以何种形式存在，它都不能通过化学反应或者生物降解被完全去除，只能通过改变其化合价态或者化合物的形式来降低毒性<sup>[30]</sup>。

#### (3) 易生物富集

镍容易在水体和土壤中富集，通过食物链以指数富集的形式逐级传递和积累，最终传至生物体中<sup>[31,32]</sup>，在食物链的顶端表现出生物放大效应，威胁人体健康。

重金属与络合剂会通过羧基和氮原子键合生成稳定性和水溶性极强的金属螯合物，提高

了重金属在污染水域等环境介质中的扩散性能<sup>[33]</sup>。Li 等人报道<sup>[34]</sup>，添加 EDTA 可以增强镍在土壤中的溶解度。在正常土壤的 pH 环境下，镍会优先与各种螯合物结合，表现出比锌和镉更强的络合能力<sup>[35]</sup>。废水中的重金属络合物比游离态重金属离子更难处理，潜在危害更为严峻。这些具有高毒性和高稳定性的重金属络合废水如果不加以处理就直接排放到水体中，不仅会影响水生植物和动物的健康，还会间接污染土壤和农作物，最终侵害生命健康。由此可见，深度处理电镀重金属络合废水，使其满足排放标准，是当今水污染处理亟须解决的关键性难题<sup>[36]</sup>。

### 1.2.4 重金属废水排放指标

随着国家对重金属污染的日益重视，重金属废水的排放标准日趋严格。在电镀废水的排放标准中，镍的排放限值已经从 1996 年发布的《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 的 1.0 mg/L 提高到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008) 规定的 0.5 mg/L。地方标准的要求则更加严格，如上海市的《电镀水污染物排放标准》(DB31/199-2018) 规定镍的排放限制为 0.1 mg/L<sup>[37,38]</sup>。因此，发展有效的络合态金属去除技术，实现络合态金属的达标排放刻不容缓。

表 1-1 电镀污染物重金属排放标准

| 重金属        | 国标                 |                    |                      | 上海市地标          |                |                | 污染物排放监控位置    |
|------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
|            | 现有企业排放限值<br>(mg/L) | 新建企业排放限值<br>(mg/L) | 水污染物特别排放限值<br>(mg/L) | 一级标准<br>(mg/L) | 二级标准<br>(mg/L) | 三级标准<br>(mg/L) |              |
| 总铬 Cr      | 1.5                | 1.0                | 0.5                  |                | 0.5            |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 六价铬 Cr(VI) | 0.5                | 0.2                | 0.1                  |                | 0.1            |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总镍 Ni      | 1.0                | 0.5                | 0.1                  |                | 0.1            |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总镉 Cd      | 0.1                | 0.05               | 0.01                 |                | 0.01           |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总银 Ag      | 0.5                | 0.3                | 0.1                  |                | 0.1            |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总铅 Pb      | 1.0                | 0.2                | 0.1                  |                | 0.1            |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总汞 Hg      | 0.05               | 0.01               | 0.005                |                | 0.005          |                | 车间或生产设施废水排放口 |
| 总铜 Cu      | 1.0                | 0.5                | 0.3                  | 0.2            | 0.5            | 2.0            | 企业废水总排放口     |
| 总锌 Zn      | 2.0                | 1.5                | 1.0                  | 1.0            | 2.0            | 5.0            | 企业废水总排放口     |
| 总铁 Fe      | 5.0                | 3.0                | 2.0                  | 2.0            | 3.0            | 10.0           | 企业废水总排放口     |
| 总铝 Al      | 5.0                | 3.0                | 2.0                  | -              |                |                | 企业废水总排放口     |

## 1.3 重金属络合物废水的处理研究进展

### 1.3.1 传统的络合态金属处理方法

当重金属离子以游离形态存在时，膜分离<sup>[39]</sup>、离子交换<sup>[40]</sup>、化学沉淀<sup>[41]</sup>以及鳌合分离<sup>[42]</sup>等常规的重金属污染治理技术能够有效地去除废水中的重金属离子。与游离态重金属相类似，膜分离法<sup>[43]</sup>、吸附法<sup>[44]</sup>、化学沉淀法<sup>[45]</sup>等传统水处理技术也被应用于络合态重金属的污染修复中。

#### 1.3.1.1 膜分离技术

膜分离技术包括微滤、超滤、纳滤、电渗析、反渗透等。在重金属络合废水处理领域，膜分离技术通常利用含有大量孔隙结构的超滤膜。如图 1-2 所示，重金属与水溶性大分子聚

合物或高分子络合物结合后，生成聚合物的分子量大于超滤膜的切割分子量，在通过膜的时候会被截留下来，从而实现重金属的分离<sup>[46]</sup>。2018年，Gao等人<sup>[46]</sup>使用聚丙烯酸钠作为络合剂，采用络合超滤法从废水中回收镍，在最佳条件下镍的回收率达到98.26%，为金属回收提供了一种低成本且可持续的方法。膜分离法的分离效率高、能耗低、二次污染小，并且可以实现重金属的回收。但是，超滤膜很容易被杂质堵塞导致膜通量下降<sup>[47,48]</sup>，其使用寿命短、价格成本高、清洗困难的问题，限制了该技术在电镀重金属络合废水处理的广泛应用。

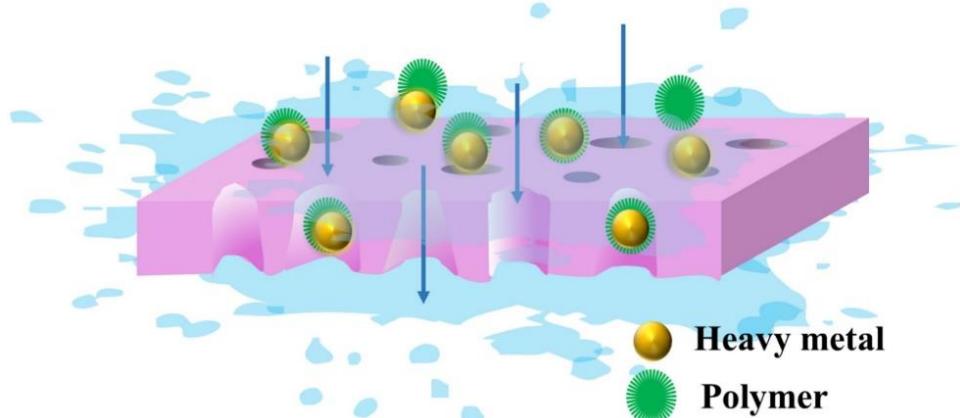


图 1-2 膜分离技术的原理<sup>[49]</sup>

### 1.3.1.2 吸附法

吸附法主要利用吸附剂的多孔性，直接吸附废水中的重金属络合物<sup>[50]</sup>。Wu等人<sup>[51]</sup>制备了三铵化介孔二氧化硅 SBA-15 (NNN-SBA-15)，成功吸附水溶液中低浓度的乙二胺四乙酸铜 (Cu(II)-EDTA)。结果表明，该材料能在两分钟内实现 0.1 mmol/L Cu(II)-EDTA 的吸附平衡，吸附过程符合朗缪尔 (Langmuir) 模型，静电吸引作用和氢键效应在 Cu(II)-EDTA 去除中起主要作用。近年来，研究者发现生物吸附剂的表面官能团能与金属形成有机配体，表现出良好的吸附去除金属络合物的能力。Chen等人<sup>[52]</sup>利用磁性离子壳聚糖与三价铁离子的复合材料吸附去除实际水样中的镉-四环素 (Cd(II)-TC)，该材料对四环素和镉的最大吸附容量分别达到了 516.29 mg/g 和 194.31 mg/g。吸附法具有成本低、操作简单、适用范围广、二次污染小的优点，但也有局限性，例如吸附材料寿命短、再生困难、只能在有限的 pH 范围内工作<sup>[53]</sup>。

### 1.3.1.3 化学沉淀法

化学沉淀法是重金属废水处理常用的一种方法，它的原理是通过添加与金属络合的稳定常数更高的化学物质，与金属离子复合形成不溶性沉淀物<sup>[54]</sup>。但是，由于络合态金属的高稳定性，迄今为止，只有很少的研究表明可以使用单一的化学沉淀法高效去除螯合金属污染。近年来，有学者尝试将硫化物沉淀法和螯合沉淀法作为辅助手段处理废水中的络合态金属。例如，Peng等人<sup>[55]</sup>发现，向含有铜氨络合物的溶液中添加鸟粪石，在氢键和静电力的作用下，铜被粘附在鸟粪石的表面，共沉淀为氢氧化铜，实现了 99.5% 的铜去除率。采用沉淀法的时候需要注意，在酸性环境下使用硫化物沉淀法会产生有害的硫化氢气体。此外，硫化物和螯合剂的投加量需要严格控制，避免因沉淀剂过量产生二次污染。

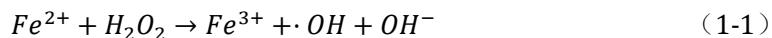
### 1.3.2 高级氧化技术

高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 是一种在常温常压下进行的水处理过程，该过程能产生强氧化剂，如羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[56]</sup>。具有强氧化性的自由基可以破坏络合态金属，释放重金属离子，这些自由离子可以进一步通过化学沉淀<sup>[57,58]</sup>或吸附法等传

统工艺进行去除。与此同时，络合剂会被氧化为无毒或低毒产物，如水、二氧化碳和无机盐等。近年来，基于高级氧化技术去除废水中重金属络合物的研究日益增多，已涉及到的金属部分有 Cu(II)、Ni(II)、Cr(III)、Cd(II)、Zn(II)、Pb(II)，配体部分包括 EDTA、氨、柠檬酸、酒石酸、抗生素。目前，广泛应用于去除络合态重金属的 AOPs 技术主要分为以下几类：化学氧化法（芬顿/类芬顿氧化、臭氧氧化、过硫酸盐氧化、过碳酸盐氧化）、电化学氧化法、光催化氧化法、光电催化氧化法、等离子体电解氧化法等，其研究案例汇总如表 1-2 所示。

### 1.3.2.1 芬顿/类芬顿氧化

芬顿法（Fenton）是一种深度氧化技术，具有操作简便、试剂绿色环保、不产生有毒有害产物等优势，在环境领域被广泛应用<sup>[59]</sup>。芬顿法利用二价铁（Fe<sup>2+</sup>）和过氧化氢（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）之间的链式反应，生成具有强氧化性的•OH，降解和矿化有机物<sup>[60]</sup>。式 1-1 描述了芬顿法的反应机制<sup>[61]</sup>。在芬顿法的基础上，为了进一步提高反应活性和降低运行成本，研究者提出了类芬顿氧化法<sup>[62]</sup>。Fenton 反应中产生的•OH 可以氧化络合态金属的有机配体，实现中心离子的释放。例如，可以运用芬顿/类芬顿—氢氧化物沉淀的方法去除 Ni-EDTA。实验发现，Ni-EDTA 会在•OH 的氧化作用和三价铁离子(Fe<sup>3+</sup>)的配体置换作用下释放二价镍离子(Ni<sup>2+</sup>)<sup>[63]</sup>。但是，芬顿氧化技术对废水的 pH 有严格的要求，消耗的试剂量较多，并且会产生大量的铁泥，后续的处理成本也是需要纳入考虑的因素之一。



### 1.3.2.2 光催化与光电催化

光催化法是常用的 AOPs 之一，其工作原理是利用光能促使半导体的电子从价带跃迁到导带，产生光生电子/空穴。带正电的空穴具有氧化性，可以氧化吸附在催化剂表面上的有机化合物，整个处理过程迅速且不产生二次污染。但是，单独的光催化技术受制于半导体载流子分离效率低以及催化剂回收困难的缺点。为了进一步提高降解效率，有研究者将电化学技术与光催化技术相结合，利用对太阳光具有高利用效率且可以循环利用的光电极，实现了重金属络合物的高效光电联合催化降解<sup>[17]</sup>。Zhao 等人<sup>[64]</sup>利用二氧化钛/钛 (TiO<sub>2</sub>/Ti) 作为光阳极，不锈钢作为阴极，通过光电联合技术同步实现降解 Ni-EDTA 与回收金属镍。研究发现，降解率和回收率随着电流密度的升高而升高，在偏酸性的条件下更有利。目前，大多数的光催化和光电催化处理络合态重金属污染废水的研究仍处于实验室阶段，使用的电极面积较小，与实际废水处理应用仍有较大的距离。如何进一步降低电极成本，提高光电转化效率，并与实际工程结合，将是光电催化技术处理络合态重金属发展和应用的必然趋势。

### 1.3.2.3 放电等离子体氧化

放电等离子体氧化是一种新型高级氧化技术。当放电等离子体被触发时，氧化活性物质（如羟基自由基、原子态氧、过氧化氢、臭氧）会伴随着高能量电子的出现而产生，进而分解 EDTA 等有机螯合物<sup>[65-67]</sup>。Wang 等人<sup>[68]</sup>利用放电等离子体结合碱沉淀的方法处理 Cu-EDTA，发现经放电等离子体氧化 60 分钟后，Cu-EDTA 的解络合效率达到近 100%，线性态氧 (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)、超氧自由基 (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>)、臭氧分子 (O<sub>3</sub>) 和•OH 的共同作用促进了污染物的去除。反应过程中检测到了乙二胺二乙酸铜 (Cu-EDDA)、亚氨基二乙酸铜 (Cu-IDA)、氮川三乙酸铜 (Cu-NTA) 等小分子有机酸，以及铵根 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 和硝酸根 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)，证明其解络合机制是乙二胺四乙酸的逐步脱羧过程。

放电等离子体技术具有氧化效率高和不产生二次污染的优势，但是消耗的电能较高，目前将该技术用于处理重金属络合物方面的研究较少。已有研究仍侧重在条件因素的考察上，有关络合物降解的机理和规律的探索十分欠缺，这也是阻碍放电等离子体技术工业化应用的原因之一。

表 1-2 基于高级氧化技术去除络合态重金属的研究案例汇总

| AOPs   | Heavy metal complexes | Initial Concentration <sup>1</sup> | Time   | pH  | Parameters  | Heavy metal removal rate    | TOC degradation      | Ref  |
|--|-----------------------|------------------------------------|--|---|---|-----------------------------|----------------------|------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV  | Pb-EDTA               | 2 mM                               | 16 min   | 6   | T=21.0±0.5°C<br>pH <sub>0</sub> =3<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =0.04 M   | 100%                        | -                    | [69] |
| Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-BAF <sup>2</sup> | Cu & Ni complex       | -                                  | HRT=2.5 h  | pH <sub>r</sub> =4<br>pH <sub>p</sub> =8.0    | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =5.0 mM<br>n(Fe <sup>2+</sup> )/n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) =0.8                            | Cu<0.5 mg/L<br>Ni< 0.3 mg/L | COD<40 mg/L          | [70] |
| Fenton (ZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-chemical precipitation (NaOH)  | Ni-EDTA               | 50.0 mg/L                          | 60 min   | pH <sub>0</sub> =2.5<br>pH <sub>p</sub> =11.5 | ZVI=2.0 g/L<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =35.2 mM   | 98.4%<br>1.0 mg/L           | 78.8% COD            | [71] |
| O <sub>3</sub> /UV   | Pb-EDTA (soil)        | 4529±143 mg Pb/kg                  | 24 h   | 9.11 ± 0.02                                   | Flow rate=0.15 ml/min   | 58.4%<br>(soil)             | -                    | [72] |
| O <sub>3</sub>   | Cd(II)-EDTA           | 11 mM                              | -  | pH <sub>0</sub> =8.2                          | 0.5-0.7 gO <sub>3</sub> /gDOC<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =1.0 ml/L  | 40%                         | -                    | [73] |
| Fenton-O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup>                                    | Ni-EDTA               | <21.0 mg/L                         | 10 min Fenton<br>30 min O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup> | pH <sub>0</sub> =3.0                          | n(Fe <sup>2+</sup> )/n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) =1.46<br>O <sub>3</sub> = 252 mg/L<br>Fe <sup>2+</sup> =150 mg/L<br>Flow rate=0.5 ml/min | 99.84%<br><0.1 mg/L         | 57.13%               | [11] |
| O <sub>3</sub> /UV   | Cu(II)--EDTA          | EDTA/CA=100 mg/L                   | 60 min   | pH <sub>0</sub> =4.7-5.0                      | O <sub>3</sub> =40 mg/L<br>λ=254 nm   | 64%                         | 68.5%                | [74] |
| O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                          | Cu(II)--CA            | Cu <sup>2+</sup> =40 mg/L          |  | pH <sub>0</sub> =2.5-3.0                      | O <sub>3</sub> = 40 mg/L<br>λ=254 nm<br>O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =4:1  | 78%                         | 77%                  |      |
| O <sub>3</sub> /SAO3II-MDCR <sup>3</sup>                                   | Ni complexes from     | 2.04 mg/L                          | 50 min   | pH <sub>0</sub> =7.0-                         | Flow rate=2-4 L/min   | 95.6%                       | CCN <sup>5</sup> not | [75] |

|   |                      |  |        |                      |  |   |                        |      |
|---|----------------------|--|--------|----------------------|--|---|------------------------|------|
|   |                      | ENPW <sup>4</sup>                        |        | 10.0                 | SAO3II/ENPW=1:1.5<br>MDCR=40 mg/L<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =20 mL/L                            | <0.1 mg/L   | completely mineralized |      |
| Fenton-O <sub>3</sub> -coagulation              | Cu/Ni-EDTA           | Cu: 100-301 mg/L<br>Ni: 44-51 mg/L       | 55 min | 3.0 and<br>6.0       | Fe <sup>2+</sup> =1200 mg/L<br>n(Fe <sup>2+</sup> )/n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )=1:12<br>O <sub>3</sub> =166 mg/L | Ni 99.7%<br>Cu 99.72%                                 | -                      | [76] |
| O <sub>3</sub> -alkaline precipitation          | Cu(II)/Ni(II)-EDTA   | 5 mg/L                                   | 25 min | 7.0-9.0              | Flow rate=2 L/min<br>O <sub>3</sub> =24.79 mg/min  | >90%  | 50%                    | [77] |
| O <sub>3</sub> /UV                              | Pb/Zn-EDTA<br>(soil) | Pb: 1243 mg/kg<br>Zn: 1190 mg/kg         | 96 h   | 7.1                  | Flow rate=0.45 L/min<br>$\lambda$ =320 nm  | Pb 49.6±0.6%<br>Zn 19.7±1.7%                          | -                      | [78] |
| O <sub>3</sub> -chemical precipitation          | Cu(II)-EDTA          | 64 mg/L                                  | 40 min | 3.1-6.3 to<br>6-7    | T=25°C<br>O <sub>3</sub> =30 mg/(min • L)  | 90-97%  | 75-80%                 | [79] |
| O <sub>3</sub> /EDTA (activator)-precipitation  | Cu(II)-DMP5          | Cu <sup>2+</sup> =0.05 mM<br>DMP=50 mg/L | 60 min | pH <sub>0</sub> =5.7 | Flow rate=1.8 mg/min<br>T=20±5°C<br>EDTA <sup>2-</sup> =0.15mM   | Low concentration                                     | 100% DMP removal       | [80] |
| Surface discharge plasma-alkaline precipitation | Cu(II)-EDTA          | 0.3 mmol/L                               | 60 min | 2.0                  | Discharge voltage=16 kV<br>Cu/EDTA=4:1<br>T=22±0.2 °C  | 99.6%   | 82.1%                  | [81] |
| Photo-oxidation (UV)/Fe <sup>2+</sup>           | Cr(III)-EDTA         | 0.2 mM                                   | 60 min | 6.0 to 9.0           | Light intensity= 1.26 mW/cm <sup>2</sup><br>Fe <sup>2+</sup> =20 mg/L<br>Light intensity= 1.26 mW/cm <sup>2</sup>      | Cr(VI) < 0.1 mg/L<br>Total Cr < 1.0 mg/L<br>(180 min) | 70-80%                 | [82] |
| UV/Chlorine                                     | Cu(II)-EDTA          | 0.3 mM                                   | 60 min | 11.0                 | T=25±0.2 °C<br>ClO <sup>-</sup> =3mM   | 60%   | 70%                    | [83] |

注：1.没有特殊注明，初始浓度指金属浓度；2. BAF: biological aerated filter; 3. MDCR: Magnetic dithiocarbamate chelating resin; 4. ENPW: Electroless nickel plating wastewater; 5. CCN: coordination complexes of Ni; 6. DMP: dimethylphthalate。



### 1.3.2.1 臭氧氧化

臭氧法是常用的高级氧化技术之一。近五年来，越来越多的研究人员尝试通过臭氧化解络合的方式处理电镀重金属络合废水。臭氧在酸性溶液中具有较高的氧化电势（2.07 V vs. 标准氢电极（NHE））<sup>[84-87]</sup>，既能以臭氧分子的形式对目标污染物直接亲电攻击，也可以通过链式反应形成氧化能力更强的羟自由基以实现间接攻击<sup>[88-90]</sup>，并且臭氧氧化对有机物的矿化能力很强<sup>[5]</sup>。但是，由于臭氧在水中的溶解度和稳定性相对较低，反应速率缓慢<sup>[91]</sup>，且其发生需要消耗较高能量，操作费用高，臭氧法距离工业化应用仍存在一定距离。为了提高臭氧化工艺效率，基于臭氧氧化的耦合高级氧化技术受到了广泛研究，如 O<sub>3</sub>/Fenton<sup>[74,76]</sup>, O<sub>3</sub>/UV<sup>[92]</sup> 以及 O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[74]</sup>。在 Fenton 试剂和紫外线催化下，溶液中能产生更多强氧化性的羟基自由基。但是，这类组合工艺会消耗较多试剂（Fenton）或能量（UV）<sup>[93]</sup>，且往往在最后需要加碱沉淀重金属离子，对配套设施的要求高，步骤繁琐，提高了经济成本。基于此，为了在提高臭氧化性能的同时降低工艺成本，新型臭氧化耦合技术的开发势在必行。

综上所述，高级氧化技术虽然可以通过氧化破解络合态，并降解络合配体防止再络合的发生，但通常需要耦合树脂吸附、碱沉淀等技术才能去除解络的金属离子，工艺复杂、成本较高、去除效率有限，难以满足日益严格的废水排放标准的达标排放。因此，发展基于高级氧化技术的联合体系，尤其是以绿色环保、具备工业应用前景的臭氧氧化技术的耦合体系，从而实现氧化解络与重金属的同步去除，在重金属络合废水领域显得尤为重要。合理构建耦合体系的基础是对臭氧氧化机理的深层认识。

## 1.4 臭氧催化氧化法处理重金属络合物的研究进展

### 1.4.1 臭氧催化氧化破络的性能

臭氧催化氧化法是一种提高臭氧化性能的思路<sup>[94-96]</sup>。臭氧催化剂可以分为基于水溶液中的金属离子活化臭氧的均相催化剂，以及基于载体上的金属氧化物或金属/金属氧化物活化臭氧的非均相催化剂<sup>[97]</sup>。鲜有研究构建臭氧催化体系用于去除废水中的重金属络合物。最近，Guan 等人<sup>[98]</sup>采用 SAO<sub>3</sub>II 作为臭氧催化剂处理电镀废水中的镍络合物，经过催化臭氧氧化、重金属螯合、絮凝沉淀、过滤等步骤的处理（图 1-3），水中总镍的浓度小于 0.1 mg/L，实现了达标排放。但是实验发现，镍络合物没有被完全降解，重金属的去除依赖磁性二硫代氨基甲酸酯树脂（MDCR）的螯合作用，处理过程复杂，难以工业应用。开发具有工业应用前景的臭氧氧化修复络合态金属污染体系仍然是一个巨大的挑战。

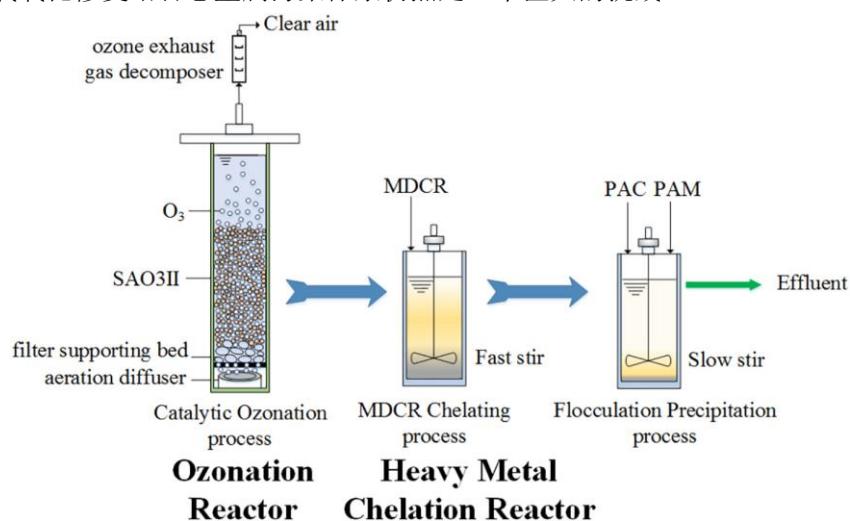


图 1-3 耦合和絮凝沉淀辅助催化臭氧氧化处理电镀废水的实验过程<sup>[98]</sup>

#### 1.4.2 臭氧催化氧化破络的机理

在异相臭氧催化体系中，氧化途径可以分为自由基氧化和非自由基氧化（图 1-4a）。在自由基体系中，臭氧会被吸附在催化剂上，分解产生束缚态氧自由基和羟基自由基<sup>[94]</sup>（式 1-2 到 1-5）。已有研究报道，金属氧化物的表面羟基可以作为催化臭氧的活性位点。在静电力和氢键的作用下，臭氧分子会与表面的质子化水分子 ( $\text{OH}_2^+$ ) 相互作用，引发自由基链式反应，逐步形成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[99]</sup>。此外，金属基催化剂表面的路易斯酸位点也被认为是臭氧催化活性位。路易斯酸位点 (Lewis active site) 是具有空轨道并且能够接受电子对的位置<sup>[100]</sup>，它可以是过渡金属表面的氧化壳层，也可以是金属本身。当路易斯酸位点出现在氧化壳层上，表面羟基群和化学吸附水是与  $\text{O}_3$  作用产生活性物种 (Reactive Oxygen Species, ROS) 的关键物质，其反应途径与表面羟基被认为是活性位时的反应途径非常相似<sup>[101]</sup>。当金属本身被视为路易斯酸位点时，臭氧会在该位点分解，转化为吸附态的羟基 ( $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ )、超氧自由基 ( $\text{O}_2^-$ )、表面原子态氧 ( ${}^*\text{O}$ ) 以及表面过氧化物 ( ${}^*\text{O}_2$ )<sup>[102]</sup>。在臭氧的非自由基氧化体系中，主要有两种氧化目标污染物的途径：①  $\text{O}_3$  和有机污染物同时被吸附到催化剂表面形成表面复合结构，通过分子间的电子转移诱导非自由基氧化；②  $\text{O}_3$  被吸附到催化剂的活性位点，分解出  ${}^1\text{O}_2$  间接降解有机污染物。



已有研究表明，臭氧氧化破络的机制不是自由基直接破坏络合态，而是活性物种促进 EDTA 的逐步脱羧<sup>[79]</sup>。如图 1-4b 所示，首先，末端-N-(CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>2</sub> 基团的氮碳键 (N-C) 键裂解，产生乙二胺三乙酸铜 (Cu-ED3A)，之后依次产生乙二胺二乙酸铜 (Cu-ED2A)、二甲基丙烯酸乙二醇 (Cu-EDMA) 和乙二胺铜 (Cu-EDA)。另一方面，Cu-ED3A 的-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 基团中的氮碳键断裂，生成咪唑铜 (Cu-IMDA)，并进一步分解成游离二价铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 以及甘氨酸和草氨酸等小分子酸。最终，通过逐步脱羧作用实现 Cu-EDTA 的去除。

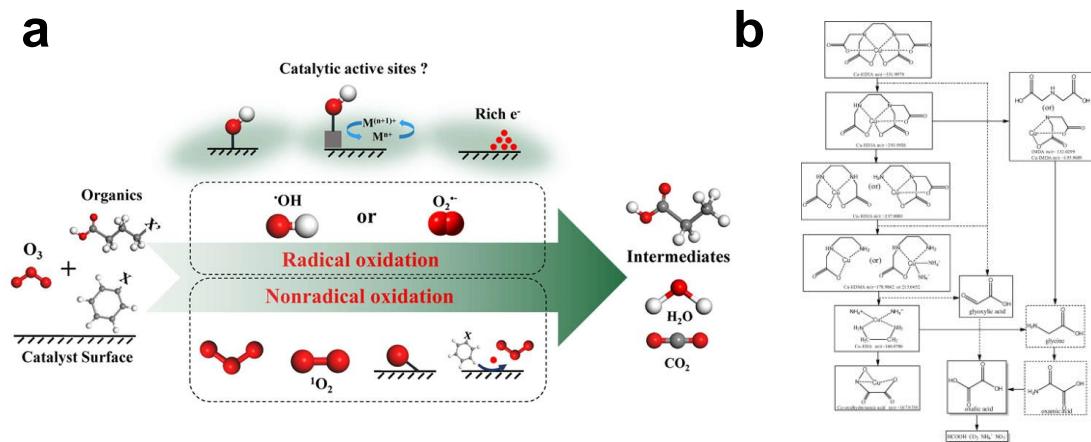


图 1-4 (a) 异相臭氧催化体系中的自由基和非自由基氧化途径<sup>[94]</sup>；(b) Cu-EDTA 的逐步脱羧解络合<sup>[79]</sup>

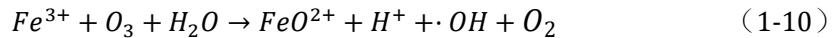
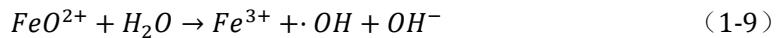
然而，鲜有研究报道基于臭氧催化氧化法去除络合态金属的机理。在臭氧耦合催化剂的体系中，主要的活性物种以及其进攻络合物的途径也有待深入研究。

#### 1.5 零价铁催化臭氧处理重金属络合物及其壳层调控策略

### 1.5.1 零价铁催化臭氧处理废水中重金属络合物

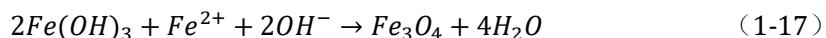
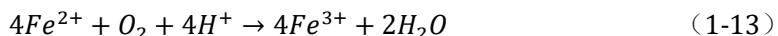
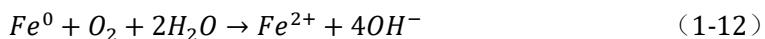
#### 1.5.1.1 零价铁催化臭氧处理重金属络合物的潜力

零价铁 (Zero-Valent Iron, ZVI) 是一种价廉、易获得、无毒性且还原能力很强的固相药剂<sup>[103]</sup>。目前，ZVI 在去除游离重金属中表现出优异的活性，并且已经作为渗透反应墙填料，应用于实际重金属废水的修复中，为 ZVI 耦合臭氧 (ZVI/O<sub>3</sub>) 氧化实现络合态金属的解络和去除提供了可能。此外，ZVI 在水溶液中会生成 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>，Fe<sup>2+</sup> 可以催化臭氧产生强氧化性的羟基自由基 (式 1-6 到 1-10)。另一方面，ZVI 表面壳层在水中会发生羟基化过程，形成大量的表面羟基吸附并活化臭氧，生成 ROS 破坏络合态，释放重金属离子。游离态的金属离子可以被吸附在零价铁表面的氧化物上<sup>[104] [105]</sup>，之后被 ZVI 核心还原，或者被包裹在氧化铁氢化物中共同沉淀下来<sup>[106]</sup>。ZVI 的上述特性为构建 ZVI/O<sub>3</sub> 体系，实现 1+1>2 的效益提供了基础<sup>[103]</sup>。



#### 1.5.1.2 零价铁技术的挑战

然而，在储存和使用过程中，ZVI 会发生腐蚀，在表面形成一层致密的铁氧化物壳层，具体过程如下（式 1-11 到 1-19）：水溶液中，零价铁会通过析氢腐蚀产生 Fe<sup>2+</sup><sup>[107]</sup>，铁核则逐步水解产生氢氧化亚铁 (Fe(OH)<sub>2</sub>)。另一方面，Fe<sup>2+</sup> 会被进一步氧化为 Fe<sup>3+</sup><sup>[108,109]</sup>，进而水解、沉淀并转化为氧化铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和四氧化三铁 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 等铁氧化物<sup>[110]</sup>。即便在干燥空气中，单质铁也会被氧气缓慢氧化产生铁氧化物，沉积到 ZVI 的表面形成致密钝化层。



ZVI 表面的致密铁氧化物壳层是影响其活性的根本原因<sup>[111]</sup>。ZVI 的铁氧化层位于铁核和溶液之间，其结构影响着壳层内外间的物质传输和电子转移过程<sup>[112]</sup>，在去除溶液中重金属过程中有以下两种作用。第一，铁氧化物壳层表面含有大量的羟基(=OH)，可以为重金属离子提供络合吸附位点；第二，ZVI 的钝化壳层会抑制溶液中污染物和铁核内铁离子间的传输<sup>[113]</sup>，从而抑制金属离子的还原和固定<sup>[114]</sup>。由此可见，采取有效的策略调控 ZVI 的壳层结构，提高内部电子的转移效率和表面羟基含量，对于构建 ZVI/O<sub>3</sub> 体系去除金属络合物至关重要。

### 1.5.2 零价铁的壳层调控策略

近年来，广大科研工作者一直致力于通过壳层改性提高 ZVI 活性，其策略包括：硫化改性<sup>[115]</sup>、液氮改性<sup>[116]</sup>、草酸化改性<sup>[117]</sup>和磷化改性<sup>[117]</sup>等。

#### 1.5.2.1 液氮活化零价铁

胡月等采用液氮浸泡零价铁策略对 ZVI 壳层进行调控<sup>[116]</sup>。液氮活化零价铁 (LZVI) 的表面出现了平均深度约 200 nm 的裂缝，表面生成了更多的  $\text{Fe}^{2+}$ 。与原始零价铁相比，LZVI 去除六价铬 (Cr(VI)) 的表观速率常数提高了 4-120 倍。LZVI 去除 Cr(VI) 的机制如图 1-5a 所示。利用液氮浸泡后，ZVI 的氧化铁壳出现裂缝，为外界的水或氧气分子进入铁核提供通道，原位生成大量表面结合态  $\text{Fe}^{2+}$ 。这些  $\text{Fe}^{2+}$  能快速还原预吸附到氧化层表面的 Cr(VI)，形成具有丰富多孔结构的铁铬氧化物，实现 Cr(VI) 的还原固定。

### 1.5.2.2 草酸化零价铁

近年来，有研究学者在高能球磨技术的辅助下，利用成本低廉且对环境友好的含羧酸对零价铁表面壳层进行改性。例如，Hu 等人<sup>[117]</sup>以商业微米零价铁和二水合草酸为原料，制备了草酸修饰的球磨零价铁，用于去除水中的 Cr(VI)。经草酸修饰的零价铁表面壳层组成由铁氧化物转变为草酸亚铁水合物，由于其具有层状结构和分子结晶水，表现出更强的质子传输性能。因此，草酸修饰零价铁在水中释放  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度是未修饰零价铁的近 5 倍，ZVI 还原去除 Cr(VI) 的反应速率提升了 15-80 倍，且在连续反应中失活被大幅度抑制，其去除 Cr (VI) 机理如图 1-5b 所示。

### 1.5.2.3 磷酸化零价铁

Li<sup>[118]</sup>等人通过浸渍法制备了磷酸化纳米零价铁，用于高效去除 Ni(II)、Cu(II)、Cr(VI) 和 Hg(II) 等重金属。如图 1-5c 所示，磷酸化可以破坏结构密集的球形纳米零价铁 (nZVI)，在其表面产生许多径向的纳米裂纹，作为离子扩散通道，促进  $\text{Ni}^{2+}$  电子向内扩散和  $\text{Fe}^{2+}$  向外传输。同时，破裂的磷酸化纳米零价铁可以增加  $\text{Ni}^{2+}$  的表面浓度梯度，抑制了铁核还原水中的溶解氧。磷酸化纳米零价铁可以快速还原  $\text{Ni}^{2+}$  并将其固定在氧化物壳层内部，表现处很高镍去除容量 (258 mg Ni/g Fe)。

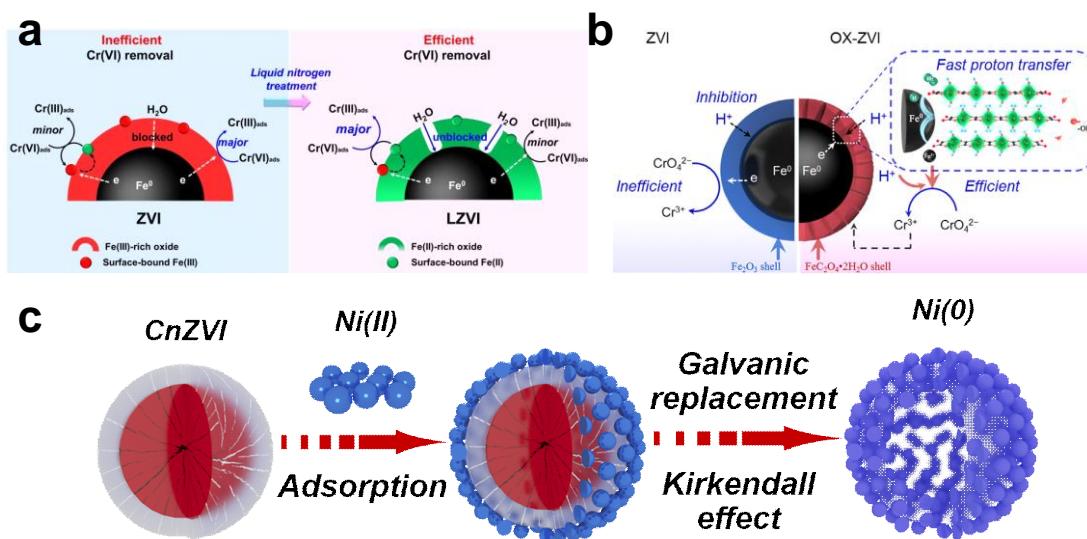


图 1-5 (a) 液氮活化零价铁增强去除 Cr(VI) 的机理<sup>[116]</sup>；(b) 草酸化零价铁增强去除 Cr(VI) 的机理<sup>[117]</sup>；(c) 磷酸化纳米零价铁去除 Ni(II) 的机理<sup>[118]</sup>

## 1.6 研究依据与研究内容

### 1.6.1 选题依据

电镀行业是世界三大污染源之一，每年都会产生几十亿吨的高浓度重金属络合废水，严重危害水体环境与人体健康，然而传统的重金属处理技术难以有效去除络合态金属。目前高

级氧化技术在络合态金属解络领域的研究被广泛开展，然而，单一的氧化解络并不能从根本上去除重金属离子，通常还需要外加吸附、化学沉淀等技术来实现重金属去除，造成工艺繁琐、成本提高。构建氧化解络—金属离子去除耦合体系对于络合态金属的有效去除尤为重要。

臭氧催化氧化具有绿色清洁、产生方便、成本低廉等优点，被应用于污水处理领域。与单独臭氧氧化相比，臭氧在催化剂的作用下可以分解产生•OH 等活性氧成分，与目标污染物的反应速率高，氧化性强，有望高效氧化破解重金属络合物。

零价铁具有还原性强，价格低廉，环境友好等特点。ZVI 既可以通过电化学腐蚀机制生成 Fe<sup>2+</sup>催化臭氧，又可以通过羟基化的表面铁氧化物活化臭氧。此外，ZVI 还具有良好的重金属去除性能。这为构建 ZVI/O<sub>3</sub> 体系实现络合态金属的同步解络与金属离子去除提供了理论依据。为了打破 ZVI 表面氧化壳层对活性的制约，本课题提出通过硼修饰对零价铁壳层结构进行改性，在高能球磨技术的辅助下，小尺寸的硼原子可能通过进入零价铁核心和表面铁氧化物的晶格间隙，提高 ZVI 的腐蚀速率和电子传输能力，硼原子也可能通过取代氧原子，在壳层表面引入路易斯酸位点活化臭氧。

### 1.6.2 研究内容与技术路线

本课题拟选用可工业化的球磨法探索制备硼修饰零价铁，考察其作为臭氧催化剂去除水中 Ni-EDTA 的性能。同时，结合材料表征手段和原位反应表征技术阐明所得材料催化臭氧破解重金属络合物和去除重金属的机理，为构建高效氧化解络与重金属去除体系提供发展思路和研究基础。拟解决的关键性科学问题如下：

- (1) 球磨硼化对零价铁表面性能的改性表现；
- (2) 溶液中重金属络合物去除的主要途径；
- (3) 臭氧催化氧化的主要活性氧物质和解络合机制；
- (4) 硼化零价铁去除重金属离子的方式。

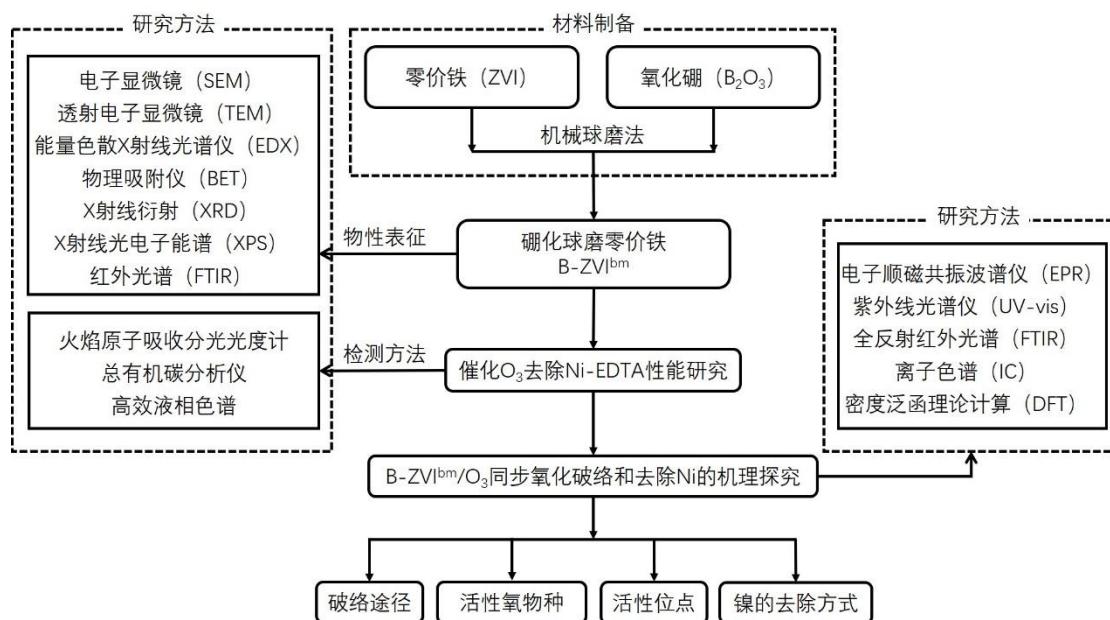


图 1-6 技术路线图

## 第二章 实验方法

### 2.1 原材料与试剂

表 2-1 主要原料和试剂

| 试剂         | 化学式   | 纯度                 | 生产厂家             |
|------------|---|--------------------|------------------|
| 还原铁粉       | Fe  | 分析纯, 100 目         | 阿拉丁试剂            |
| 三氧化二硼 (硼酐) | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 乙二胺四乙酸二钠   | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 六水合氯化镍     | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 氢氧化钠       | NaOH  | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 氯化氢        | HCl   | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 无水乙醇       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O   | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 四丁基溴化铵     | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NBr   | 离子色谱级, ≥99.0%      | 上海麦克林生化科技有限公司    |
| 甲酸         | HCOOH   | 液相色谱级              | 霍尼韦尔贸易 (上海) 有限公司 |
| 甲酸钠        | CH <sub>3</sub> COONa   | 液相色谱级, ≥99.0% (NT) | 上海麦克林生化科技有限公司    |
| 氟化钠        | NaF   | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 磷酸二氢钾      | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>   | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 苯甲酸        | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                                  | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司     |
| 娃哈哈饮用纯净水   | H <sub>2</sub> O  | -                  | 杭州娃哈哈集团有限公司      |

### 2.2 主要实验仪器

表 2-1 主要实验仪器

| 仪器        | 型号                   | 生产厂家           |
|-----------|----------------------|----------------|
| 行星式球磨机    | QM3SP2               | 南京驰顺科技发展有限公司   |
| 臭氧发生器     | WH-H-Y5A             | 南京沃环科技实业有限公司   |
| 回旋振荡器     | HY-5A                | 国华电器有限公司       |
| pH 计      | PHS-3C               | 上海仪电智能科技有限公司   |
| 高速离心机     | HC-3018              | 安徽中科中佳科学仪器有限公司 |
| 等离子体发射光谱仪 | iCAP 6000 SERIES     | 赛默飞世尔科技公司      |
| 智能多参数消解仪  | LH-25A               | 北京连华永兴科技发展有限公司 |
| 高效液相色谱仪   | UltiMate 3000        | 赛默飞世尔科技公司      |
| 扫描电子显微镜   | MAIA3 GMU model 2016 | 泰思肯贸易有限公司      |
| 透射电子显微镜   | F200X G2             | 塔罗斯科技股份有限公司    |
| X-射线衍射仪   | 6100-X               | 岛津公司           |
| X-射线光电子能谱 | AXIS Ultra DLD       | 赛默飞世尔科技公司      |
| 紫外可见分光光度计 | UV-2550              | 岛津公司           |

|            |            |                  |
|------------|------------|------------------|
| 比表面积及孔径分析仪 | NOVA 2000e | 康塔克默仪器贸易有限公司     |
| 电化学工作站     | CHI 660E   | 上海辰华仪器有限公司       |
| 分析天平       | BSA224S    | 赛多利斯科学仪器（北京）有限公司 |
| 水中臭氧检测仪    | PGD4-W     | 深圳市鑫海瑞科技开发有限公司   |
| 超声波清洗机     | SB-5200D   | 宁波新芝生物科技股份有限公司   |

## 2.3 硼修饰零价铁的制备方法

球磨法制备硼修饰零价铁的实验流程如图 2-1 所示。在 100 ml 的不锈钢球磨罐中加入 10 mm 不锈钢珠 20 个，6 mm 不锈钢珠 60 个，再加入 4 g 铁粉和 0.2 g 氧化硼。将装置密封，然后固定于行星球磨机上，设置转速 500 r/min，正反交替运行两次，共 4 h。球磨结束后收集粉末，标记为 B-ZVI<sup>bm</sup>。在同样的实验条件下，不加氧化硼球磨零价铁粉作为对照样，命名为 ZVI<sup>bm</sup>。



图 2-1 球磨法制备 B-ZVI<sup>bm</sup>

## 2.4 硼修饰零价铁的表征方法

表 2-3 材料的表征方法

| 表征技术             | 仪器型号                            | 表征信息       |
|------------------|---------------------------------|------------|
| X-射线衍射 (XRD)     | SHIMADZU XRD-6100 XRD           | 物相结构及结晶度   |
| X-射线光电子能谱 (XPS)  | Kratos AXIS Ultra DLD XPS       | 表面元素组成及化合价 |
| 扫描电子显微镜 (SEM)    | LEO 1450VP                      | 表面形貌及颗粒尺寸  |
| 透射电子显微镜 (TEM)    | JEOL JEM-2010                   | 元素分布及颗粒尺寸  |
| 比表面积及孔径分析仪 (BET) | Quantachrome NOVA 2000e         | 比表面积       |
| 电子顺磁共振 (ESR)     | Bruker E500                     | 自由基        |
| 傅里叶红外光谱 (FTIR)   | Nicolet iS50 FT-IR spectrometer | 臭氧催化活性位点   |

## 2.5 硼修饰零价铁催化臭氧氧化性能的评价方法

### 2.5.1 储备液配置

- (1) 1 mM Ni-EDTA: 称取 0.3722 g EDTA-2Na 和 0.2377 g NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O，按照 Ni 与 EDTA 的物质的量之比为 1: 1 配置，定容于 1L 的棕色容量瓶中。
- (2) 0.1 mM Ni-EDTA: 量取 100 ml 1 mM Ni-EDTA，定容于 1L 的容量瓶中。
- (3) 0.1 mM NiCl<sub>2</sub>: 量取 0.0119 g NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O，定容于 500 mL 容量瓶中。

### 2.5.2 催化臭氧破络反应

取 100 ml 0.1 mM Ni-EDTA 溶液于 200 mL 锥形瓶中，在回旋振荡器上以 250 r/min 的转速震荡。先以 100 sccm 的流速通臭氧 10 min 至水中的臭氧饱和，然后加入 0.1 g 催化剂开

启反应，每隔 20 min 取样 2 mL，所取样立即用 0.45 微米尼龙滤头过滤。实际电镀废水来源于常州市洛阳第二电镀厂。ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧处理 Ni-EDTA 的体系分别命名为 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 和 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>。

### 2.5.3 溶液中臭氧浓度的测定

溶液中臭氧浓度采用臭氧检测仪测定。检测原理为臭氧与显色剂反应生成有色化合物，通过臭氧检测仪测定该有色化合物的吸光度，通过比色法定量臭氧浓度。

具体测试步骤如下：用塑料吸管移取被测水样至比色瓶 10 mL 刻度线处，旋紧比色瓶定位器，擦净比色瓶外壁，将比色瓶放入比色槽中锁定。按“调零”键进行空白测量。向比色瓶中加入臭氧试剂（一）1 支，混合均匀，再加入臭氧试剂（二）1 支，上下摇动 5 次使试剂溶解，擦净比色瓶外壁，静止 3 分钟，按“浓度”键进行臭氧浓度测定，仪器显示的数据即为水样中臭氧浓度 (mg/L)。

### 2.5.4 溶液中总镍浓度的测定

总镍浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱测定。具体的测试步骤如下：在消解管中加入 1 mL 样品，0.5 ml 浓硝酸和 3.5 ml 去离子水，放置于消解仪中，于 120°C 消解两小时。测试波长为 232 nm，每个样品平行测定三次取平均值。

### 2.5.5 溶液中总 EDTA 浓度的测定

EDTA 浓度采用高效液相色谱法测定。由于 Ni-EDTA 在液相色谱 DAD 检测器中没有特征波长，因此采用置换法将 EDTA-Ni 置换为 EDTA-Fe，EDTA 的降解效果视为体系的氧化破络能力。

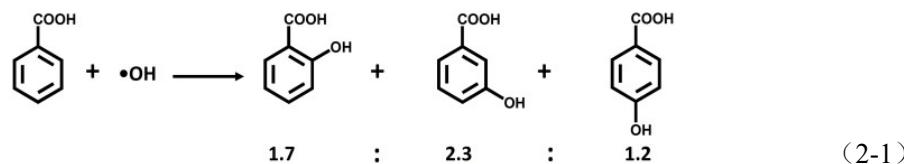
- (1) 流动相：92%的甲酸—甲酸钠溶液（甲酸 15 mM，甲酸钠 5 mM，四丁基溴化铵 1 mM）和 8%的乙腈。
- (2) 样品准备：配置 2 mM 的硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)，用甲酸调节 pH 至 2。取 0.5 mL 样品和 0.5 mL 硝酸铁溶液，加热至 100°C，自然冷却后过 0.22 μm 尼龙滤头，转移入 1.5 mL 棕色进样瓶中，用 HPLC 法测定 Fe-EDTA 的浓度。
- (3) 进样条件：流速为 1 mL/min，柱温为 25°C，检测波长为 258 nm，进样体积为 100 μL。

### 2.5.6 溶液中游离镍浓度的测定

游离镍浓度采用丁二酮肟分光光度法测定。具体的测试步骤如下：用移液枪准确移取 0.2 mL 样品，1.8 mL 去离子水和 0.1 mL 碘溶液于离心管中，混合均匀，再依次加入 0.2 mL 丁二酮肟和 0.2 mL EDTA 溶液。另取 0.2 mL 样品加入 2.3 mL 去离子水，混合均匀。扫描紫外全谱 (700 nm-400 nm)，于 460 nm 处测试吸光度，上述两个样品的吸光度差值对应溶液中游离镍的浓度。

### 2.5.7 溶液中•OH 浓度的测定

以苯甲酸为分子探针定量溶液中•OH 的浓度。苯甲酸和•OH 在水溶液中会快速反应，二级反应速率常数为  $4.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，按 1.7:2.3:1.2 的比例生成邻羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸三种物质（式 2-1）<sup>[119]</sup>。其中，p-HBA 的浓度可利用 HPLC 测定得到。5.87 ±



0.18 mol •OH 与可与苯甲酸反应生成 1 mol p-HBA。因此，溶液中累积•OH 的浓度可根据 p-HBA 的浓度按照式 2-2 计算得出<sup>[120]</sup>。

$$\text{Cumulative}[\bullet\text{ OH}] = [p - \text{HBA}] \times 5.87 \quad (2-2)$$

- (1) 流动相：70%的纯水和30%的乙腈。
- (2) 进样条件：流速为 1ml/min，柱温箱温度为 25°C，紫外检测器波长为 270 nm，进样体积为 10 μL。

### 2.5.8 溶液中 Fe<sup>2+</sup>浓度的测定

Fe<sup>2+</sup>的浓度采用零二氮菲显色分光光度法测定。具体的测试步骤如下：取 0.5 mL 的溶液样品，加水稀释至 1.0 mL，加入 1.0 mL 浓度为 2 g/L 的 1,10-邻二氮菲和 1 mL 10% 无水乙酸钠溶液，摇匀后避光保存 0.5 h，扫描紫外全谱 (700 nm-400 nm)，最大出峰位置在 510 nm。

### 2.5.9 原位红外监测 B-ZVI<sup>bm</sup> 和 ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的反应过程

利用全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 表征 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧体系在去除 Ni-EDTA 反应过程中的物质变化 (图 2-2)。首先，将 20 mg 的材料分散于 1 mL 水中，超声 10 s 得到均匀分散的悬浮液。取 10 μL 悬浮液滴至样品台表面，并将其烘干成薄膜。此时，在分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>、扫描范围为 500-4000 cm<sup>-1</sup> 内扫描 64 次采集背景光谱。然后，将溶有臭氧的溶液滴加至薄膜表面，在一定时间间隔内监测红外光谱的变化。

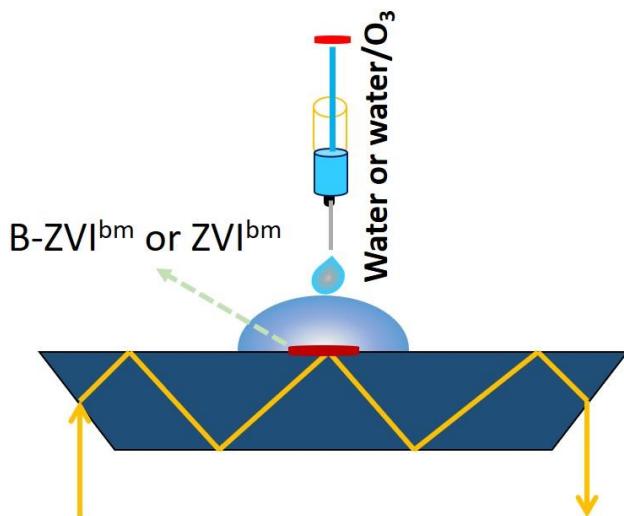


图 2-2 原位红外监测 B-ZVI<sup>bm</sup> 和 ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的反应过程

### 第三章 硼修饰球磨零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA

#### 3.1 材料表征

##### 3.1.1 形貌与尺寸

首先，通过 SEM 表征机械球磨和氧化硼修饰对零价铁形貌与尺寸的影响。如图 3-1 与 3-2 所示，ZVI 颗粒呈不规则球状，表面较平滑，粒径为  $81.2 \pm 20.5 \mu\text{m}$ ；经过球磨过程， $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  的粒径减小为  $5.6 \pm 4.3 \mu\text{m}$ ，表面粗糙程度增加；相较于  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$ ，B-ZVI<sup>bm</sup> 颗粒表面粗糙度进一步提高，粒径减小  $1.5 \pm 1.1 \mu\text{m}$ ，说明氧化硼既是修饰剂又是助磨剂。随后，通过氮气吸附-脱附曲线测定三种材料的比表面积（图 3-3）。ZVI、 $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的比表面积分别为  $0.41$ 、 $0.81$  和  $2.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，该结果与 SEM 中材料表面粗糙度的变化趋势一致，更大的比表面积有助于提供更多臭氧催化反应活性位点。

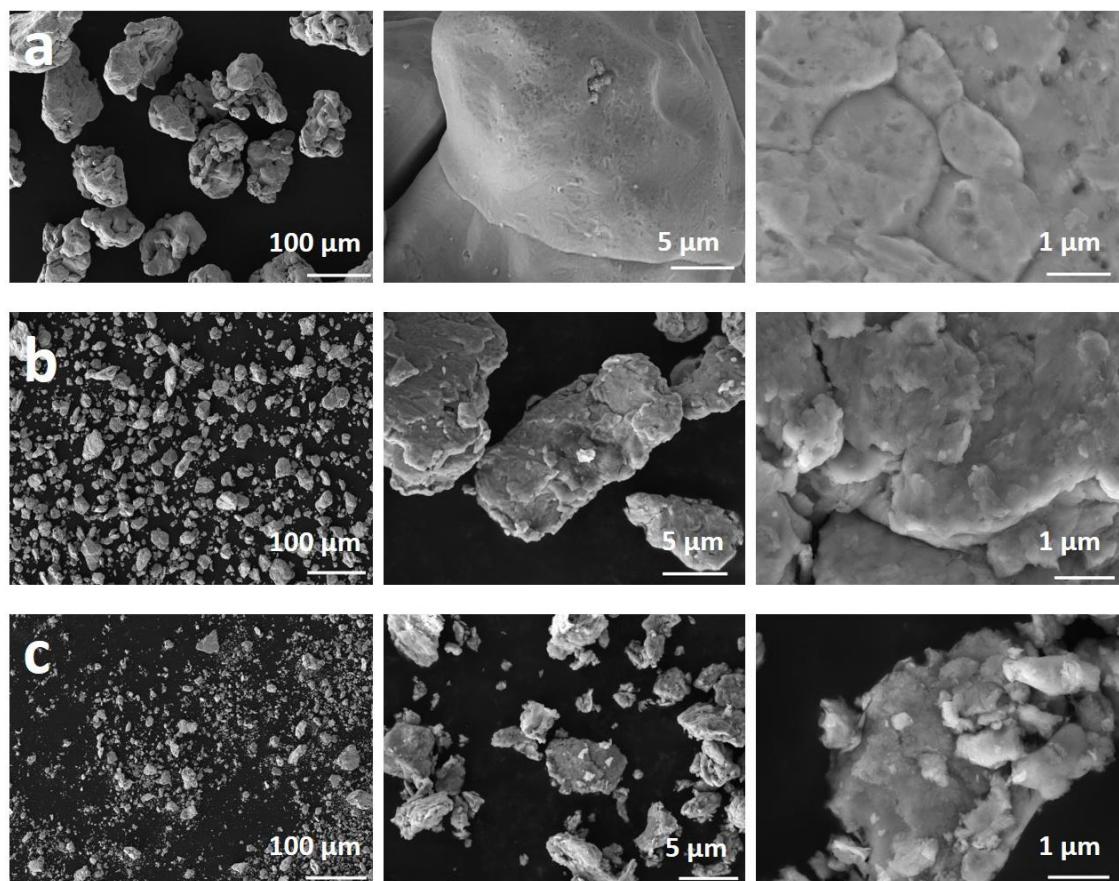


图 3-1 扫描电镜图：(a) 零价铁 ZVI；(b) 球磨零价铁  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$ ；(c) 硼化球磨零价铁 B- $\text{ZVI}^{\text{bm}}$

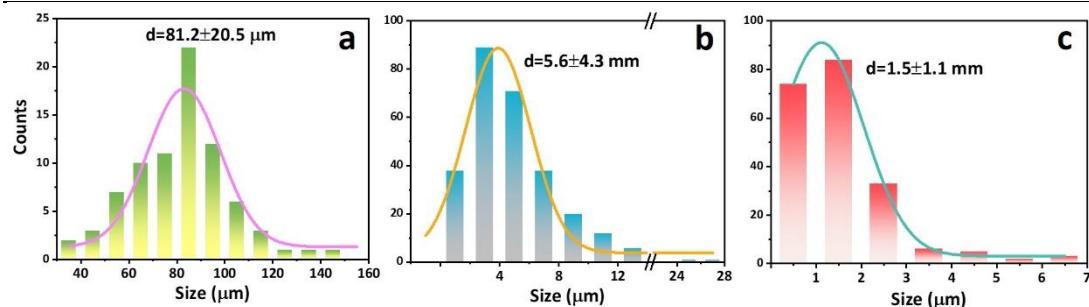


图 3-2 ZVI、ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的粒径分布

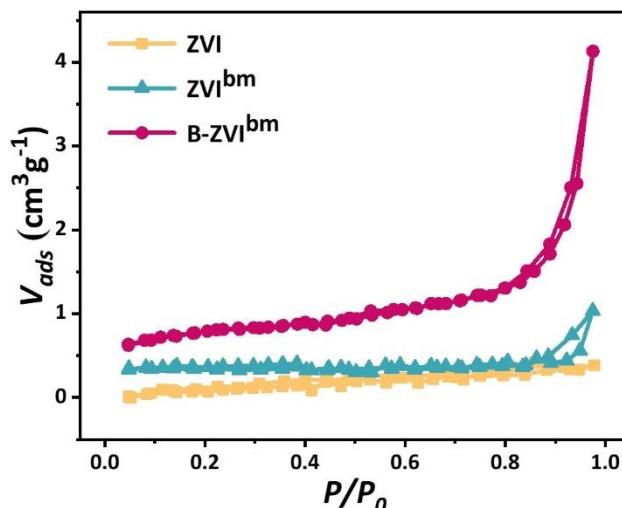


图 3-3 ZVI、ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的氮气吸附-脱附曲线

表 3-1 BET 比表面积测试结果

|   | ZVI  | ZVI <sup>bm</sup> | B-ZVI <sup>bm</sup> |
|---|------|-------------------|---------------------|
| Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 0.41 | 0.81              | 2.51                |

### 3.1.2 硼修饰及其对零价铁的影响

为了验证硼成功修饰到零价铁上，我们利用透射电镜能谱仪（TEM-EDS）分析 B-ZVI<sup>bm</sup> 的元素分布（图 3-4a），发现在球磨机械力的辅助下，硼元素被成功引入到 B-ZVI<sup>bm</sup> 上且主要分布在零价铁的表面。从 XPS 元素全谱图（图 3-4b）中可以发现，ZVI<sup>bm</sup> 表面没有出现硼元素的特征峰（约 191.8 eV），而 B-ZVI<sup>bm</sup> 的表面出现了硼元素的特征峰，进一步证明硼被成功修饰到零价铁上。随后，从 XRD 结果（图 3-4c）发现，引入到零价铁上的硼不是以氧化硼的形式存在，说明氧化硼与零价铁在球磨过程中发生了化学反应，不是物理混合。图 3-4d 为 ZVI、ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 XRD 表征结果。三种样品都只出现了铁的衍射峰（JCPDS, NO: 85-1410），对应  $2\Theta$  为 44.7° 和 65.0°。除此之外，没有观察到其他衍射峰的出现，说明球磨和硼修饰没有改变零价铁的晶体结构，仍为  $\alpha$ -Fe。

### 3.1.3 表面化学环境

随后，我们利用高分辨 X-射线光电子能谱（HR-XPS）分析 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面 B、O、Fe 元素的价态。如图 3-5a 所示，相对于  $\text{B}_2\text{O}_3$  中 B 1s 的结合能（193.9 eV）<sup>[121,122]</sup>，B-ZVI<sup>bm</sup> 中 B 的结合能向负结合能方向偏移了 1.7 eV。根据文献报道，结合能在 192.2 eV 处的峰可以归属于 B 取代过渡金属氧化物中晶格氧的峰<sup>[123]</sup>，而取代晶格氧位置的 B 可以充当路易斯酸位点，吸附并活化臭氧。

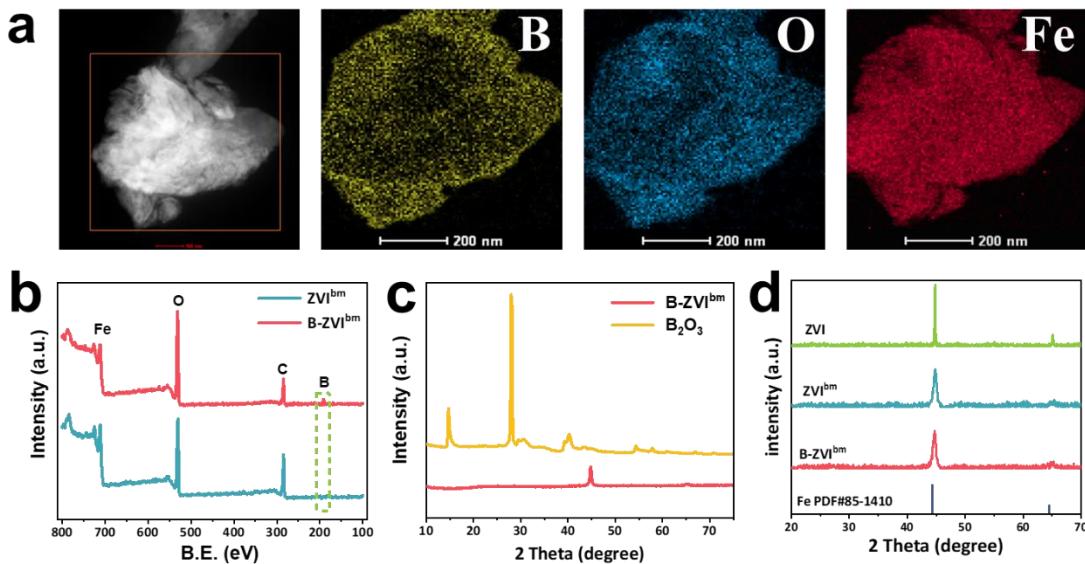


图 3-4 (a) B-ZVI<sup>bm</sup> 的 TEM-EDS 元素分布; (b) ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的表面 XPS 全谱图; (c) B-ZVI<sup>bm</sup> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 图谱; (d) ZVI、ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 XRD 图谱

ZVI<sup>bm</sup> 的 O 1s HR-XPS 图谱可拟合成 3 个峰，分别归属于晶格氧 (530 eV)、铁羟基 (532 eV) 和吸附水 (533 eV)<sup>[124]</sup> (图 3-5b)，各部分所占比例分别为 51.3%、36.2% 和 12.5% (表 3-2)，说明球磨零价铁表面包覆着一层铁氧化物壳层。相类似地，B-ZVI<sup>bm</sup> 的 O 1s HR-XPS 图谱可拟合得到 4 个峰，分别归属于晶格氧 (530 eV)、硼羟基 (531 eV)、铁羟基 (532 eV) 和吸附水 (533 eV)<sup>[125]</sup>，比例依次为 18.8%、24.0%、36.1% 和 26.1%。经过硼修饰后，B-ZVI<sup>bm</sup> 表面晶格氧含量显著下降，进一步证明 B 可能以取代铁氧化物晶格氧的方式修饰于零价铁表面<sup>[117]</sup>。B-ZVI<sup>bm</sup> 表面出现了硼羟基 (B-OH) 和铁羟基 (Fe-OH) 两种羟基氧，说明硼化有利于在表面产生更多羟基，并提高其吸附水的性能，从而改善材料催化臭氧产生羟基自由基的活性<sup>[126,127]</sup>。此外，水接触角测定发现，B-ZVI<sup>bm</sup> 与水的接触角为 7.2°，相比于 ZVI<sup>bm</sup> 与水的接触角 (32.4°) 有所减小，证明确硼修饰零价铁具有更好的亲水性<sup>[128]</sup>，佐证了 XPS 拟合中吸附水含量增加的结论。

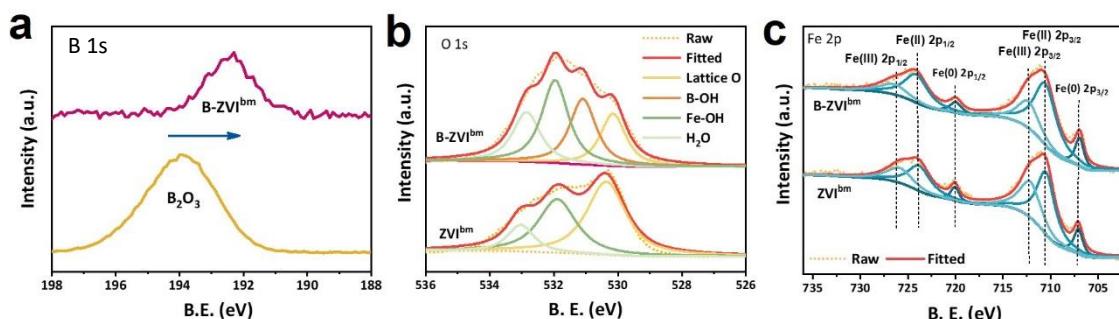


图 3-5 (a) B-ZVI<sup>bm</sup> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B 1s XPS; (b) B-ZVI<sup>bm</sup> 和 ZVI<sup>bm</sup> 的 (b) O 1s XPS 和 (c) Fe 2p XPS

表 3-2 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 O 1s HR-XPS 峰位置和面积比

|  | Lattice O/O <sub>(total)</sub><br>530 eV<br>ZVI <sup>bm</sup> | B-OH/O <sub>(total)</sub><br>531 eV<br>0 | Fe-OH<br>532 eV<br>36.2% | H <sub>2</sub> O/O <sub>(total)</sub><br>533 eV<br>12.5% |
|--|---|--|--------------------------|--|
|  |   |  |                          |  |

|                     |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| B-ZVI <sup>bm</sup> | 18.8% | 24.0% | 31.1% | 26.1% |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|

ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 Fe 2p HR-XPS 图谱的分峰结果如图 3-5c 所示<sup>[116]</sup>, 发现两种材料均含有 Fe<sup>0</sup> (707 eV & 720 eV), Fe<sup>2+</sup> (710 eV & 724 eV) 和 Fe<sup>3+</sup> (712 eV & 726 eV)。其中, B-ZVI<sup>bm</sup> 中 Fe<sup>0</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的含量分别从 10.6% 和 53.5% 提升至 11.6% 和 62.1%, 表面更多的 Fe<sup>0</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 有助于催化臭氧分解产生活性自由基。

表 3-3 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 Fe 2p HR-XPS 峰位置和面积比

|                     | Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>(total)</sub>                  | Fe <sup>2+</sup> /Fe <sub>(total)</sub>                 | Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>(total)</sub>                 |
|---------------------|---|---|---|
|                     | 707 eV(2p <sub>1/2</sub> ) & 720 eV(2p <sub>3/2</sub> ) | 710 eV(2p <sub>1/2</sub> ) & 724 eV(2p <sub>3/2</sub> ) | 712 eV(2p <sub>1/2</sub> ) & 726 eV(2p <sub>3/2</sub> ) |
| ZVI <sup>bm</sup>   | 10.6%   | 53.5%   | 35.9%   |
| B-ZVI <sup>bm</sup> | 11.6%   | 62.1%   | 26.3%   |

### 3.1.4 材料的腐蚀特性表征

ZVI 的电子释放能力既影响了其催化臭氧的活性又决定着它还原去除镍的能力。因此, 我们通过塔菲尔 (Tafel) 曲线表征 B-ZVI<sup>bm</sup> 的腐蚀特性<sup>[129,130]</sup>。由图 3-6a 可知, ZVI<sup>bm</sup> 的腐蚀电位值是 -0.68 V, B-ZVI<sup>bm</sup> 的腐蚀电位值是 -0.77 V。腐蚀电位越负, 从热力学上越容易发生腐蚀, 释放电子的能力越强<sup>[131]</sup>。同时, B-ZVI<sup>bm</sup> 的腐蚀电流更大, 在动力学上腐蚀发生更快<sup>[124]</sup>。以上结果说明, B-ZVI<sup>bm</sup> 的内部电子能更快地传输至表面, 既有助于增强零价铁活化臭氧的能力, 也有利于零价铁还原 Ni<sup>2+</sup>。

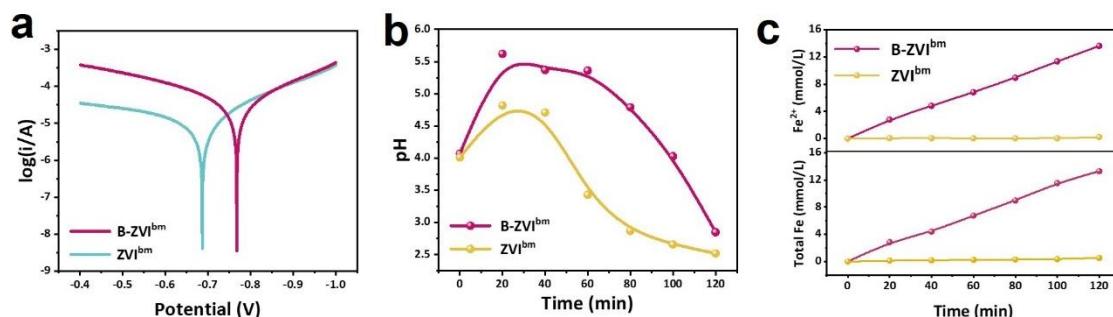
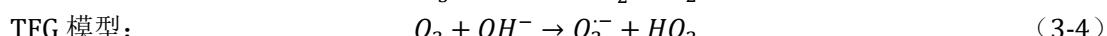
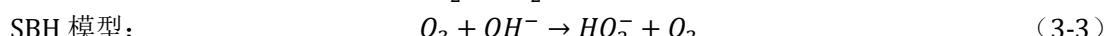


图 3-6 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 (a) 塔菲尔曲线; (b) 反应过程中 pH 的变化; (c) 反应过程中二价铁和总铁的溶出情况

随后, 我们测试了两种材料在催化臭氧反应过程中溶液的 pH 变化以及 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的溶出情况, 进一步考察它们腐蚀特性。ZVI 可以通过析氢腐蚀和吸氧腐蚀产生 OH<sup>-</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> (式 3-1 和 3-2)。如图 3-6b 所示, 随着反应时间的增加, ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 所在溶液的 pH 值都出现升高后降低的趋势。在 20 分钟内, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 的 pH 由 4.1 快速提高到 5.6, 而 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 的 pH 只升高了 0.8, 说明 B-ZVI<sup>bm</sup> 在 O<sub>3</sub> 体系中腐蚀速率更快。反应后期 pH 的降低是由于累积的 O<sub>3</sub> 与 OH<sup>-</sup> 反应 (式 3-3<sup>[90,132]</sup> 和 3-4<sup>[133,134]</sup>), 消耗了溶液中的 OH<sup>-</sup>。伴随着 B-ZVI<sup>bm</sup> 的腐蚀, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 中不断有 Fe<sup>2+</sup> 的溶出 (图 3-6c), 反应两小时后, 溶液中 Fe<sup>2+</sup> 浓度达到了 13.6 mmol/L。相比之下, ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 几乎没有溶出 Fe<sup>2+</sup>, 说明 ZVI<sup>bm</sup> 钝化非常严重, 表面被致密的铁氧化物壳层包覆, 铁核电子无法有效传输出来。综合以上分析, B-ZVI<sup>bm</sup> 比 ZVI<sup>bm</sup> 表现出更强的释放电子能力与释放电子速率, 这与电化学实验的结果一致。



### 3.2 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的性能评估

#### 3.2.1 性能评估实验

为评价硼修饰对零价铁催化臭氧氧化性能的影响, 我们测试了 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 在常温条件下催化臭氧解络溶液中 Ni-EDTA 和去除 Ni 的性能(图 3-7)。ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 在反应两小时内只去除了 4.6% 的 EDTA 和 13.5% 的 Ni, 而 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 在两小时内可以去除 98.6% 的 EDTA 和 87.5% 的 Ni, EDTA 的去除随时间变化符合准一阶反应动力学(图 3-7a 插入图)。B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系和 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系去除 EDTA 的表观速率常数( $k$ ) 分别是  $2.7 \times 10^{-2}$  和  $2.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的 EDTA 降解表观速率常数是 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的 93 倍, 说明硼修饰能明显提高零价铁催化臭氧去除 Ni-EDTA 的性能。

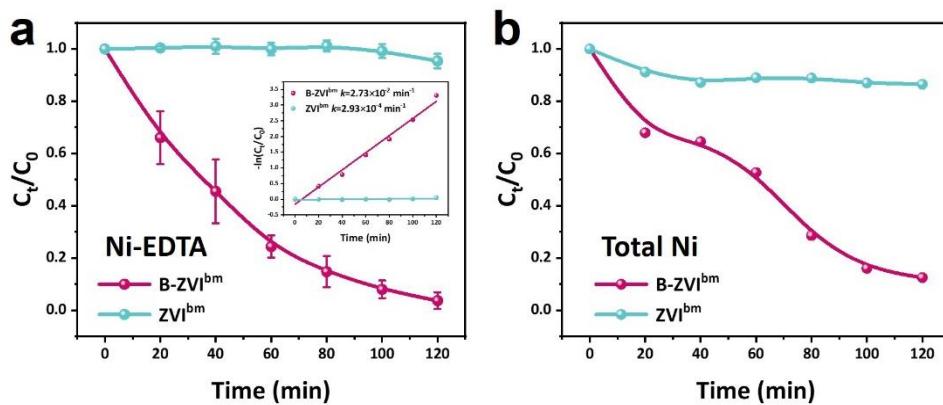


图 3-7 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧 (a) 解络 Ni-EDTA 和 (b) 去除 Ni 的性能, 其中 a 的插入图为 Ni-EDTA 解络的准一级反应动力学拟合。反应条件: O<sub>3</sub> 流速 100 mL/min, 摆床转速 250 r/min, [Ni-EDTA]=0.1 mM, V=100 ml, [Fe]=1 g/L, pH<sub>0</sub>=4.07

由于臭氧的氧化还原电位为 2.07 V, 为了排除臭氧氧化对 Ni-EDTA 解络的影响, 我们考察了单独臭氧体系下 Ni-EDTA 的解络情况。如图 3-8a 所示, 在单独臭氧的作用下, Ni-EDTA 几乎没有被去除, 说明臭氧不能单独氧化解络 Ni-EDTA。B-ZVI<sup>bm</sup> 在只通空气的条件下, 两小时内可以去除 29.6% 的 Ni-EDTA, 推测此时 Ni-EDTA 的去除可能来源于 B-ZVI<sup>bm</sup> 活化分子氧产生活性物种解络 Ni-EDTA, 或者 Ni-EDTA 被 B-ZVI<sup>bm</sup> 直接吸附去除。B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系 Ni-EDTA 的解络速率分别是单独臭氧作用和 B-ZVI<sup>bm</sup>/空气体系的 2000 倍和 10 倍 (图 3-8b), 说明 B-ZVI<sup>bm</sup> 可以活化臭氧解络 Ni-EDTA, 二者的耦合作用对 Ni-EDTA 的解络起到关键作用。

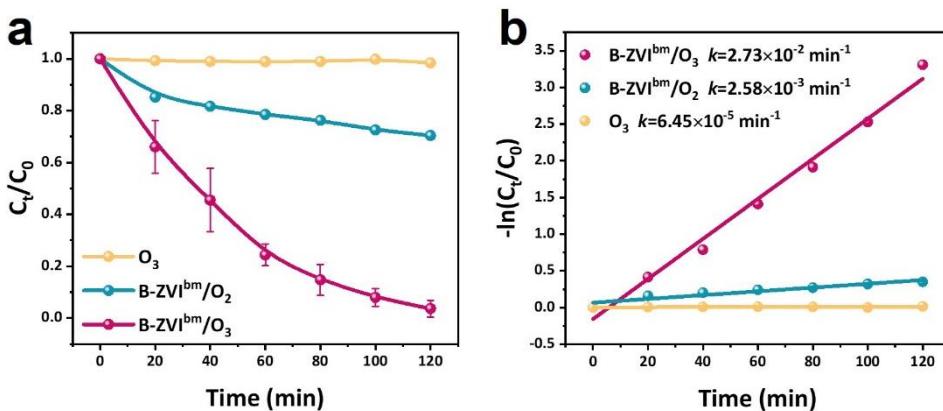


图 3-8 (a) O<sub>3</sub>, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>2</sub>, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 解络 Ni-EDTA 的性能; (b) O<sub>3</sub>, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>2</sub>, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 解络 Ni-EDTA 的准一级反应动力学拟合, 反应条件同上

### 3.2.2 环境适用性评价

由于实际废水的 pH 通常在 4.0-9.0 之间，为了评价 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的实际应用前景，我们考察了 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系在初始 pH=4.0-10.0 范围的 Ni-EDTA 解络性能。如图 3-9a 所示，随着溶液初始 pH 的上升，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系解络 Ni-EDTA 的效果略有下降，但是两小时内 EDTA 的解络率仍然维持在 88.2% 以上。初始 pH 为 4.0、6.0、8.0、10.0 的条件下，EDTA 解络的速率常数分别为  $2.73 \times 10^{-2}$ 、 $2.35 \times 10^{-2}$ 、 $2.01 \times 10^{-2}$  和  $1.80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ （图 3-9b）。由此可见，在酸性、中性和碱性环境下，B-ZVI<sup>bm</sup> 都能高效催化臭氧解络 Ni-EDTA。与传统芬顿氧化技术相比<sup>[135]</sup>，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系可以在中性甚至碱性条件下保持高活性，克服了传统异相芬顿催化剂 pH 工作范围窄的难题，具有良好的工业应用前景。

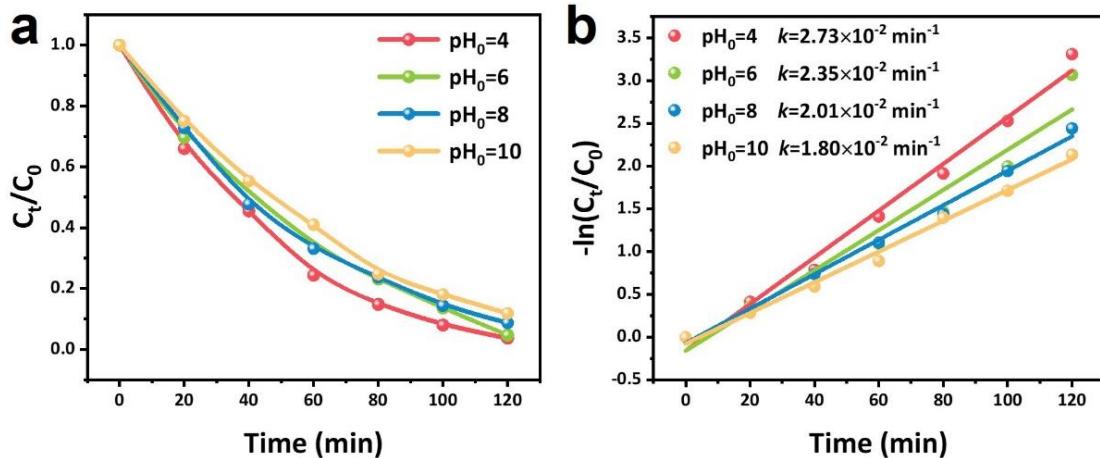


图 3-9 不同初始 pH 条件下，B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧解络溶液中 Ni-EDTA 的 (a) 性能和 (b) 一级反应动力学拟合

### 3.2.3 稳定性评价

接下来，我们考察了 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系解络 Ni-EDTA 的稳定性（图 3-10）。第二次反应可以解络 88.6% 的 Ni-EDTA；第三次反应结束，溶液中残留了 70% 的 Ni-EDTA。第二次循环结束，B-ZVI<sup>bm</sup> 仍然表现出较好的 Ni-EDTA 解络合能力，但是第三次循环时，B-ZVI<sup>bm</sup> 的臭氧催化活性出现了显著下降，主要原因在于，臭氧的氧化能力很强，B-ZVI<sup>bm</sup> 被快速腐蚀。第三次反应结束，B-ZVI<sup>bm</sup> 几乎被完全腐蚀，无法继续催化臭氧解络。

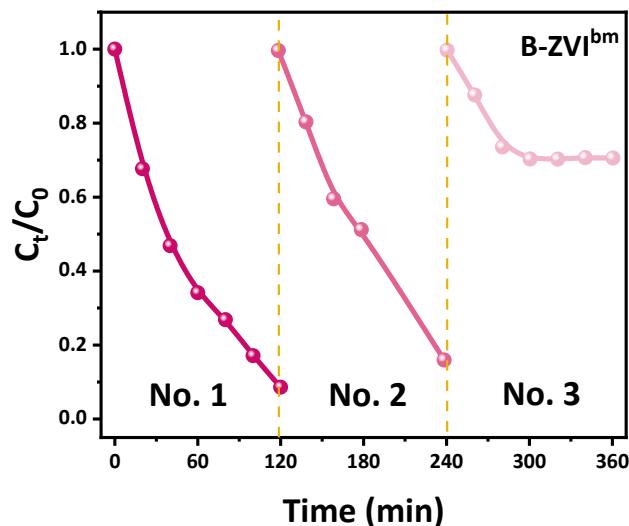


图 3-10 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧连续解络 Ni-EDTA 的性能

### 3.2.4 实际电镀废水处理

最后, 我们用 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 和 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系处理了实际络合态镍电镀废水。从图 3-11a 中可以看出, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 处理高浓度络合态镍的性能显著优于 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>, 6 小时内总镍的去除率分别为 54.27% 和 32.63%。随后, 我们将反应 6 小时后的溶液 pH 调节至 12, 使溶液中游离的镍离子沉淀出来。碱沉淀后, ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 和 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中总镍分别残留 5.685 和 0.057 mg/L, 其中 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系处理的络合态镍电镀废水经过碱沉淀后, 总镍浓度达到上海市电镀水污染物排放标准 (0.1 mg/L)。由此可见, B-ZVI<sup>bm</sup> 耦合臭氧技术有望高效处理实际电镀重金属络合废水, 具有十分可观的工业应用潜力。

表 3-4 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除含 Ni-EDTA 的实际电镀废水的性能

| Time (h)                     | B-ZVI <sup>bm</sup> /O <sub>3</sub> |                  | ZVI <sup>bm</sup> /O <sub>3</sub> |                  |
|------------------------------|-------------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
|                              | C <sub>Ni</sub> (mg/L)              | Removal rate (%) | C <sub>Ni</sub> (mg/L)            | Removal rate (%) |
| 0                            | 240.45                              | 0.00             | 240.45                            | 0.00             |
| 2                            | 151.20                              | 37.12            | 202.5                             | 15.78            |
| 4                            | 125.55                              | 47.79            | 180.75                            | 24.83            |
| 6                            | 109.95                              | 54.27            | 162.00                            | 32.63            |
| After alkaline precipitation | <b>0.06</b>                         | 99.98            | 5.69                              | 97.64            |

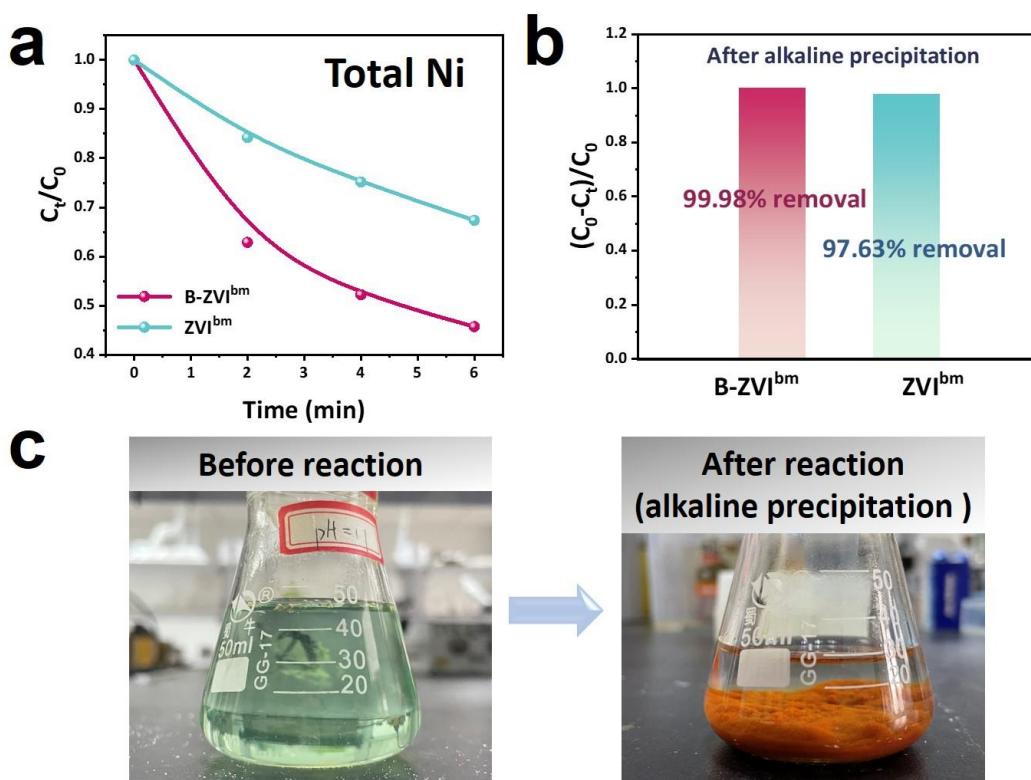


图 3-11 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧处理含 Ni-EDTA 的实际电镀废水的性能: (a) 反应六小时内镍的去除性能; (b) 加碱沉淀后镍的去除率; (c) 反应前后电镀废水的表观情况。反应条件: O<sub>3</sub> 进气流速 100 mL/min, 摆床转速 250 r/min, 溶液体积 V=100 ml, 催化剂投加量 2 g/L

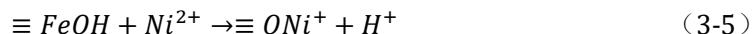
### 3.3 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 的机理研究

#### 3.3.1 硼修饰零价铁催化臭氧去除 Ni-EDTA 的途径

B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系去除溶液中 Ni-EDTA 有三种途径，分别是 Fe 的络合置换<sup>[136]</sup>、零价铁/铁氧化物直接吸附<sup>[137,138]</sup>和氧化破络<sup>[139-142]</sup>。

首先，B-ZVI<sup>bm</sup>会被臭氧氧化，溶出 Fe<sup>2+</sup>并进一步被氧化为 Fe<sup>3+</sup>。由于 Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>与 EDTA 之间的络合常数大小顺序为：Fe<sup>3+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup><sup>[5]</sup>，溶液中的 Fe<sup>3+</sup>可能与 Ni-EDTA 中的 Ni 发生置换，生成 Fe(III)-EDTA 和游离态的 Ni<sup>2+</sup>。因此，我们检测了溶液中 Fe(III)-EDTA 浓度（图 3-12a），发现 Fe(III)-EDTA 的浓度在反应过程中始终很低。其原因在于，Fe<sup>3+</sup>与 Ni-EDTA 中 Ni 的交换动力学十分缓慢<sup>[143]</sup>，需要通过加热的方式促进生成 Fe(III)-EDTA<sup>[144,145]</sup>。因此，在常温下几乎不会发生 Fe<sup>3+</sup>或 Fe<sup>2+</sup>与 Ni-EDTA 的络合置换反应，该途径对 Ni-EDTA 去除的贡献可以忽略不计。

其次，Ni-EDTA 存在被 B-ZVI<sup>bm</sup>直接吸附的可能。B-ZVI<sup>bm</sup>表面的大量羟基（≡OH）能为 Ni<sup>2+</sup>提供吸附位点（式 3-5）；五齿结构的络合态 Ni-EDTA 会以三元表面配合物的模式吸附在铁氧化物壳层上<sup>[146]</sup>。在 B-ZVI<sup>bm</sup>催化臭氧反应结束后，我们向溶液中添加了磷酸盐，通过强吸附作用将吸附在 B-ZVI<sup>bm</sup>上的 Ni-EDTA 脱附，发现 35.9% 的 Ni-EDTA 被脱附下来。因此，我们认为存在 B-ZVI<sup>bm</sup>直接吸附去除 Ni-EDTA 的途径。随后，我们对比了体系中 EDTA 和 TOC 的去除率。如图 3-12a 的插入图所示，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中 EDTA 的去除率达到了 98.6%，但是仍然有 74.5% 的 TOC 残留在溶液中，说明大部分 EDTA 不是简单地被 B-ZVI<sup>bm</sup>吸附去除，而是发生了氧化降解。



综合以上分析，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 氧化去除了体系中 57.7% 的 EDTA，说明氧化在去除 Ni-EDTA 的过程中起主要作用（图 3-12b）。

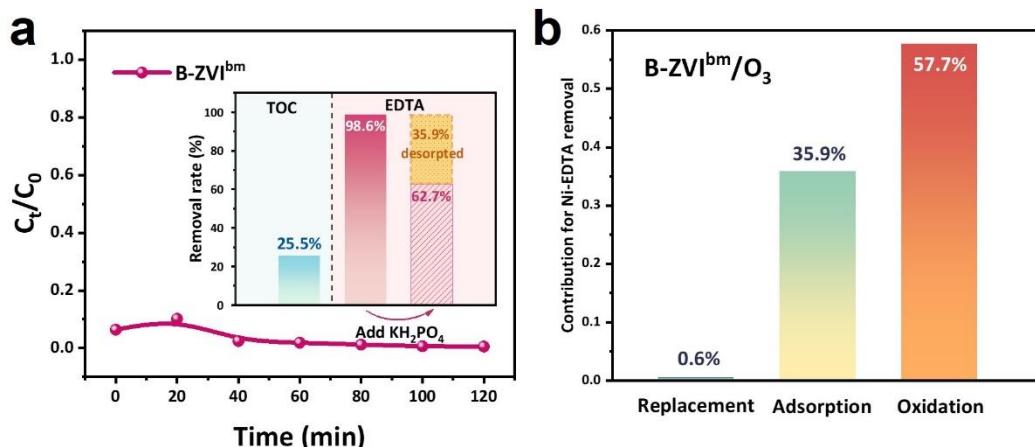


图 3-12 (a) B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 中 Fe(III)-EDTA 的浓度变化，插入图为 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中 Ni-EDTA 和 TOC 的去除率对比；(b) B-ZVI<sup>bm</sup> 耦合臭氧去除溶液中 Ni-EDTA 的途径

#### 3.3.2 活性氧物种分析

为了确定 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 氧化解络的活性物种，我们向体系中添加了过量的糠醇（FFA，猝灭  $^1O_2$ ）、叔丁醇(TBA，捕获游离羟基自由基)和甲醇（捕获表面和游离羟基自由基）。如图 3-13a 所示，添加 FFA 和 TBA 几乎没有抑制 Ni-EDTA 的氧化解络，而添加甲醇对氧化解络 Ni-EDTA 的抑制率达到 56.1%，(图 3-13b)，推测 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的主要活性氧物种是 B-

ZVI<sup>bm</sup> 表面的吸附态羟基自由基。

随后，我们通过 EPR 进一步检测体系中的自由基<sup>[147,148]</sup>。如图 3-13c，在 O<sub>3</sub> 和 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中没有出现明显的自旋信号，在 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中出现了 HDMPO-OH、DMPOX 和 DMPO-R（碳中心自由基）的峰信号<sup>[149]</sup>。由于该体系中存在强氧化性的 O<sub>3</sub> 和 Fe<sup>3+</sup>，会将 DMPO-OH 氧化为 HDMPO 和 HDMPN，两者会进一步与•OH 结合分别生成 HDMPO-OH 和 DMPOX（图 3-13d），从而表现为三重峰的 EPR 信号。随后，我们向溶液中添加盐酸羟胺还原 Fe<sup>3+</sup>，发现 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中 EPR 信号强度出现了减弱（图 3-13e）。同时，EPR 信号出现归属于 DMPO-OH 的四重峰，相对强度为 1:2:2:1，进一步证明 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的活性物种为•OH。在添加甲醇后，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中 EPR 信号消失，再一次佐证了•OH 为 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 的活性物种的结论。如图 3-13g，60 分钟后体系中 EPR 信号逐渐减弱，在 90 分钟时信号几乎消失，说明此时均相溶液中已经不能产生羟基自由基，此时向溶液中加入 NaF 脱附表面吸附态的•OH，信号重新出现（图 3-13h），表明 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面吸附态的•OH 是氧化解络的主要活性物种。

最后，我们以苯甲酸为分子探针定量测定溶液中•OH（图 3-13i）。ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 只能产生少量•OH，在 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 中检测到了更多•OH，但是 40 分钟后累积•OH 的量有所降低。随后我们向体系中引入 NaF，将表面吸附态的•OH 脱附到溶液中，再测定溶液中•OH 产量<sup>[150,151]</sup>。结果表明，加入 NaF 后，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中•OH 的浓度明显增大，在 60 分钟时达到了 21.0 μM，说明体系中的•OH 主要以表面吸附态存在，该结果与掩蔽实验和 EPR 结果相吻合。

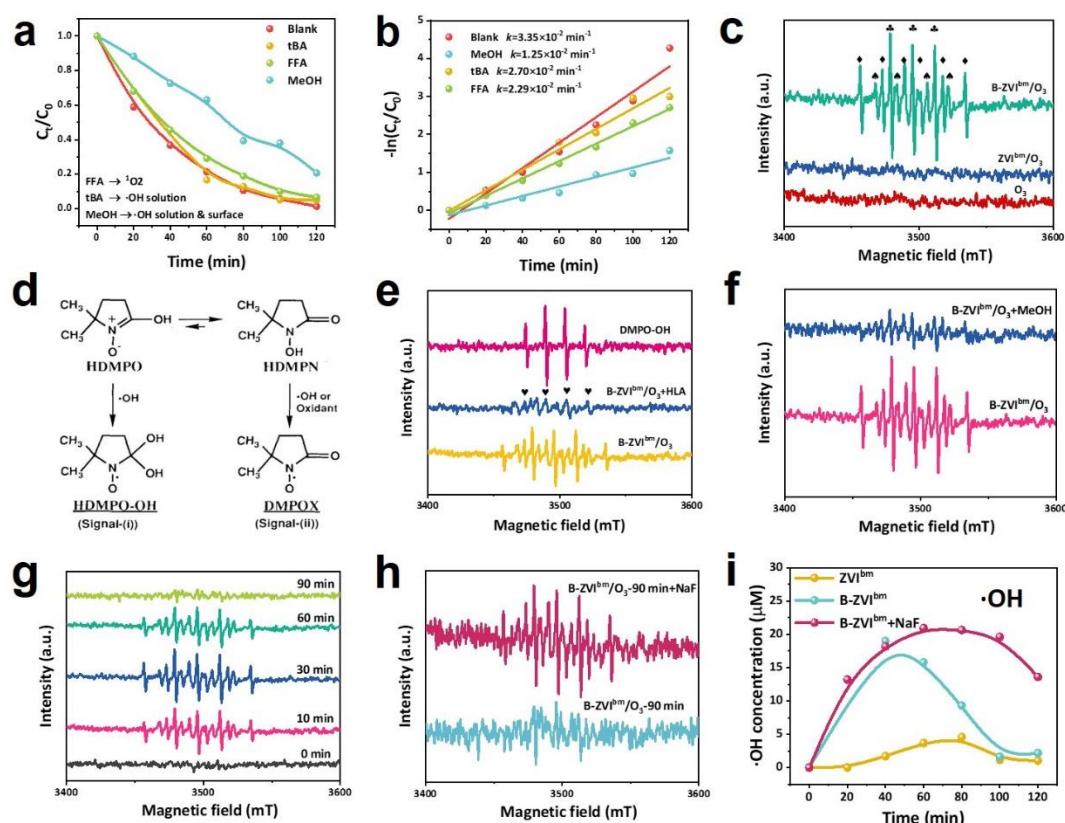


图 3-13 不同猝灭剂抑制 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 氧化解络 Ni-EDTA 的 (a) 性能和 (b) 一级动力学拟合（糠醇捕获  ${}^1\text{O}_2$ ，叔丁醇捕获溶液游离态•OH，甲醇捕获表面吸附态和溶液游离态•OH）；EPR 谱图（以 DMPO 为探针）：(c) O<sub>3</sub>、ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 和 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中的信号， $\blacktriangle$  为 HDMPO-OH、 $\blacklozenge$  为 DMPOX、 $\blacklozenge$  为 DMPO-R；(d) HDMPO-OH 和 DMPOX 的生成路径；(e) 添加盐酸羟胺后的信号变化；(f) 添加甲醇掩蔽表面吸附态和溶液游离态•OH 后的

信号; (g) B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>在不同时间下的信号; (h) 添加氟化钠脱附表面吸附态•OH 的信号; (i) 不同体系中•OH 的产量随时间的变化

### 3.3.3 表面吸附态•OH 的产生路径

根据之前的研究, 催化剂表面的路易斯酸位点是吸附并活化臭氧的活性中心。为了验证 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面路易斯酸位点的作用, 我们向溶液中添加 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 作为路易斯碱吸附在路易斯酸位点上以抑制臭氧的吸附和活化<sup>[152,153]</sup>。如图 3-14a, 添加磷酸盐后, B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧的破络效率被抑制了 84.6%, 表明 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的路易斯酸位点是吸附、催化臭氧产生表面吸附态•OH 的主要活性位点。然后, 我们测试了 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的氨气程序升温脱附曲线 (图 3-14b), 发现 B 修饰将 ZVI<sup>bm</sup> 表面的酸浓度从 16.68 μmol/g 提高到 33.36 μmol/g, 证明硼修饰能在零价铁表面引入更多的酸活性位点<sup>[154,155]</sup>。此外 B-ZVI<sup>bm</sup> 在 150°C 左右出现明显的氨气脱附峰, 该峰可以归属于引入的 B 扮演的路易斯酸位点。接着, 我们通过原位红外监测 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的反应过程。如 3-14c, 随着反应进行, 在 1340 cm<sup>-1</sup> 处出现明显新峰, 可以归属于 O<sub>3</sub> 与 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面路易斯酸位点 (B) 相互作用而形成的 B-O 键<sup>[156,157]</sup>。该峰的强度随着时间增加逐渐增强, 说明臭氧可以不断地被 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面 B 位点吸附, 继而被分解生成•OH。在 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>、ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 体系中没有观测到 1340 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰 (图 3-14d), 证明 ZVI<sup>bm</sup> 中的金属铁位点不是臭氧活化的路易酸活性位, B-ZVI<sup>bm</sup> 表面引入的 B 是臭氧活化产生 ROS 的催化位点。

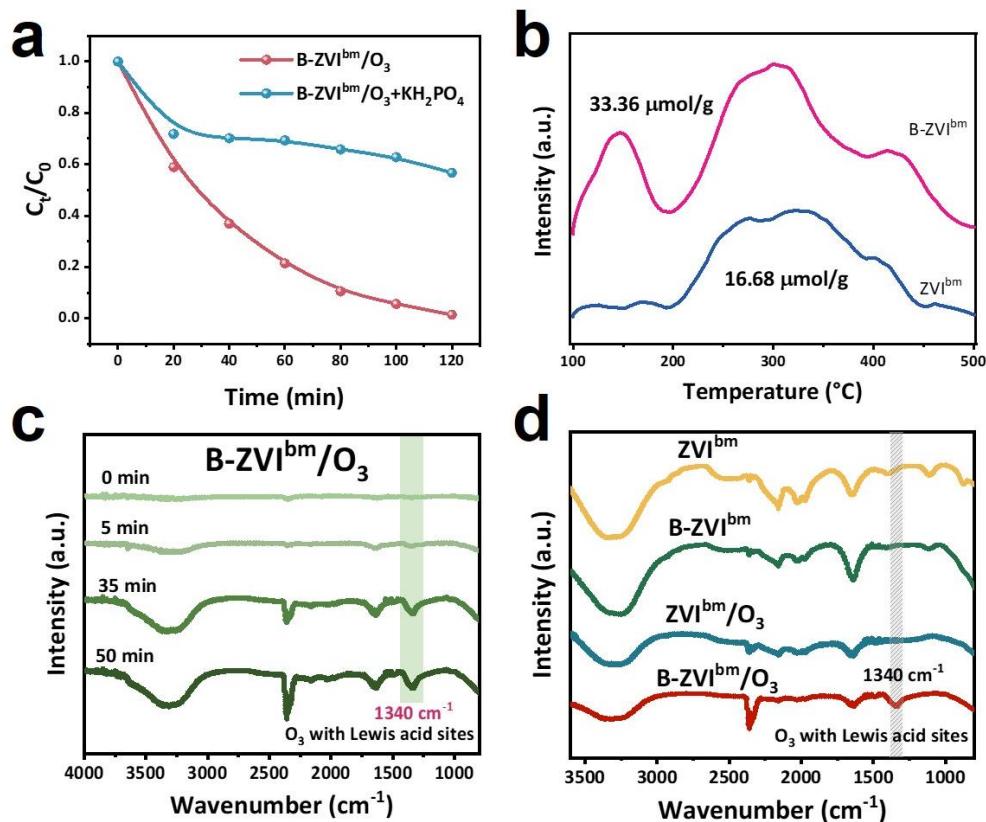


图 3-14 (a) 添加 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 抑制 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面吸附态羟基后催化臭氧氧化解络 Ni-EDTA 的活性; (b) ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线; FTIR 谱图: (c) 不同时间下 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系氧化解络 Ni-EDTA; (d) B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>、ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>、B-ZVI<sup>bm</sup>、ZVI<sup>bm</sup> 反应 50 分钟

### 3.3.4 镍的去除方式

首先，我们通过 XRD 表征了催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 两小时后的 B-ZVI<sup>bm</sup>（图 3-15b），发现反应后的 B-ZVI<sup>bm</sup> 的 XRD 图谱中出现归属于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的特征峰，说明破络后的游离镍可以通过与铁成矿的形式固定于 B-ZVI<sup>bm</sup> 上，TEM-Mapping 结果也佐证了镍的固定（图 3-15a）。随后，我们对催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 两小时后的 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 进行 Ni 2p XPS 表征（图 3-15c），在结合能 851.5 eV 和 856.1 eV 处分别出现了 Ni<sup>0</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 的峰 [158]，说明 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除溶液中游离镍的方式包括吸附和还原。为了进一步验证 B-ZVI<sup>bm</sup> 可以快速去除解络后的 Ni<sup>2+</sup>，我们测试了 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 去除游离镍的能力，发现 B-ZVI<sup>bm</sup> 去除镍的速率常数是 ZVI<sup>bm</sup> 的 30 倍。前文中已经通过 Tafel 曲线证明 B-ZVI<sup>bm</sup> 具有更高的电子释放与传输性能，这有助于吸附镍离子在 B-ZVI<sup>bm</sup> 上的还原固定。

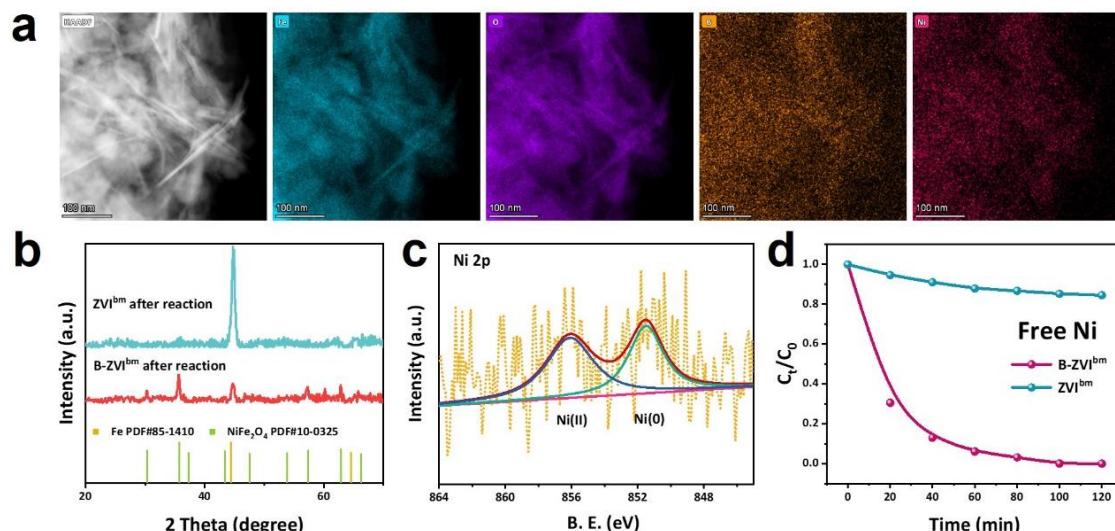


图 3-15 (a) B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除 Ni-EDTA 两小时后的透射电镜元素分布图 (TEM-Mapping); (b) ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除 Ni-EDTA 两小时后的 XRD 图谱; (c) B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除 Ni-EDTA 两小时后的 Ni 2p 高分辨 XPS; (d) ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 去除游离镍的性能。反应条件:  $[NiCl_2]=0.1\text{ mM}$ , 摆床转速 250 r/min, V=100 ml,  $[Fe]=1\text{ g/L}$

此外，我们通过 SEM 观测了反应前后材料的表面形貌。如图 3-16，反应后 ZVI<sup>bm</sup> 的表面仍然光滑，说明 ZVI<sup>bm</sup> 被严重钝化，在 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 反应体系中不具备活化臭氧的能力。反应后的 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面被腐蚀，产生了大量的氧化物颗粒。铁氧化物表面羟基既可以提供吸附活性位点，又可以与 Ni<sup>2+</sup>发生配位（式 3-6 到 3-8），将游离 Ni<sup>2+</sup>吸附固定。

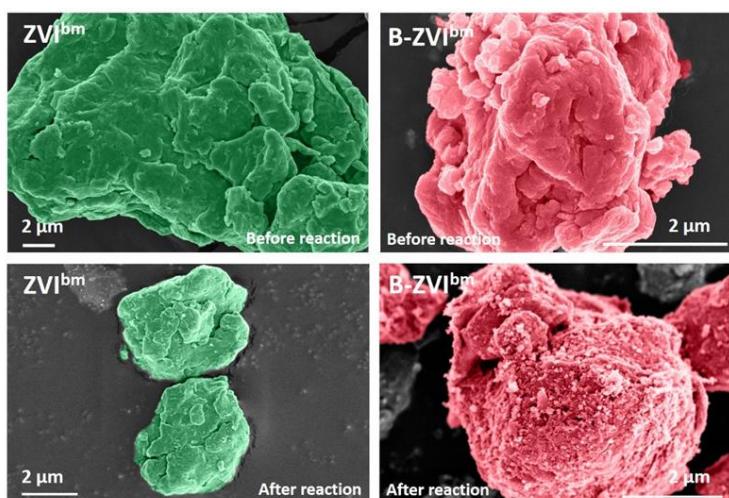
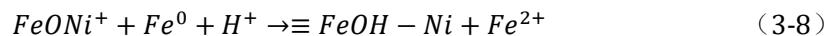
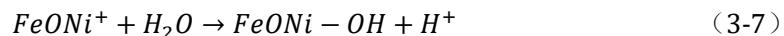
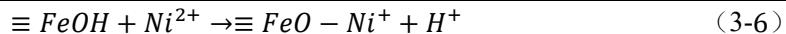


图 3-16 ZVI<sup>bm</sup> 和 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 前后的 SEM 表征



### 3.3.5 硼修饰零价铁催化臭氧氧化去除 Ni-EDTA 机理总结

B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 同时氧化解络 Ni-EDTA 和去除游离镍的机理如图 3-17。硼取代铁氧化物晶格氧，修饰在 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面作为路易斯酸位点。在 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中，臭氧吸附于 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面上的 B 位点，被进一步活化生成表面吸附态羟基自由基 ( $\cdot OH_{ads}$ )，表面吸附态羟基进攻 Ni-EDTA 实现氧化解络。被释放出的镍离子既可以被 B-ZVI<sup>bm</sup> 传输输出的铁核电子还原，又可以通过 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的铁氧化物吸附固定，还可以通过成矿作用被去除。

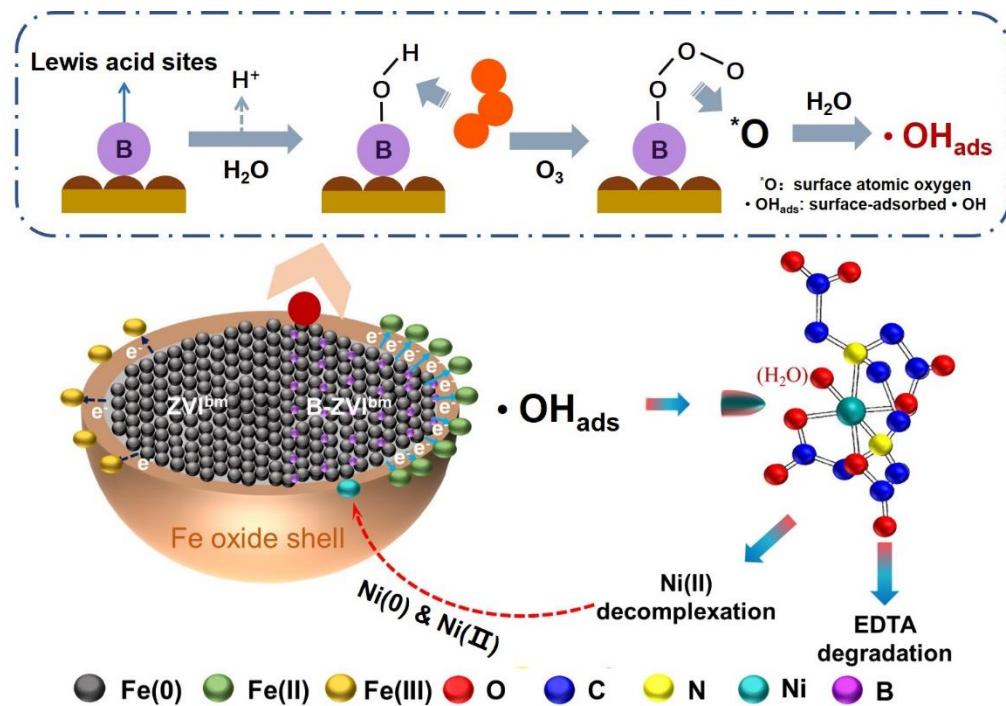


图 3-17 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 氧化去除 Ni-EDTA 的机理

## 第四章 总结与展望

传统废水处理技术难以实现络合态金属废水的达标处理，其难点在于同步实现络合物的解络和游离金属的快速去除。为了高效去除废水中的重金属络合物，发展基于臭氧催化的高级氧化技术具有良好的工业应用前景。本文结合臭氧催化氧化法与表面修饰零价铁去除重金属的优势，构建表面硼修饰零价铁/臭氧体系，同步实现 Ni-EDTA 的高效氧化解络与游离镍离子的快速去除。具体研究内容如下：

(1) 在高能球磨技术的辅助下，以商业零价铁和氧化硼为原料制备 B-ZVI<sup>bm</sup>。

SEM、氮气吸脱附等表征技术证明，机械球磨和氧化硼改性有利于减小零价铁的粒径，增大比表面积。TEM-EDS、XPS 和 XRD 表明硼以化学成键的途径被修饰到零价铁的表面。从 B、O、Fe 元素的 HR-XPS 结果可知，B 可以取代表面铁氧化物晶格氧，充当 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的路易斯酸位点。此外，硼修饰有利于在零价铁表面形成更多的 Fe<sup>2+</sup>、羟基和吸附水。电化学等测试结果说明 B-ZVI<sup>bm</sup> 比 ZVI<sup>bm</sup> 表现出更强的电子释放和电子传输能力。

(2) 探究 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧去除 Ni-EDTA 的性能。

B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系在两小时内可以去除 88% 的络合镍和 99% 的 EDTA，其去除速率常数分别为 ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系的 26 倍和 93 倍。此外，该体系具有较宽的 pH 值工作范围(4.0-10.0)，具备一定的循环利用性。在实际络合态镍废水的处理中也表现出优异的解络和镍去除能力，耦合碱沉淀工艺可将实际络合态镍废水中镍的浓度从 240.45 mg/L 降低至 0.057 mg/L (低于上海市电镀络合废水镍的 0.1 mg/L 排放标准)。

(3) 研究 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧同步氧化解络和去除游离镍的机理。

首先，通过 Fe(III)-EDTA 定量和 TOC 检测等实验证明氧化为 Ni-EDTA 解络的主要方式。随后，自由基捕获、•OH 定量实验与 EPR 结果表明 B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系中 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面吸附态羟基自由基为氧化解络 Ni-EDTA 的主要活性物种。磷酸盐掩蔽实验、NH<sub>3</sub>-TPD、原位红外光谱、XPS 等分析揭示 B-ZVI<sup>bm</sup> 的表面硼是吸附并催化臭氧的路易斯酸位点，可以生成表面吸附态羟基自由基。最后，XRD、XPS、TEM-mapping 等结果证实解络后的镍离子可以通过还原与成矿作用固定于 B-ZVI<sup>bm</sup> 上。

上述的研究结果表明，B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> 体系可以同步实现络合态金属的解络和和重金属的去除，该体系在实际废水处理中表现出卓越的活性，有望应用于实际电镀工业废水的处理中。然而，尽管我们初步确定了 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的硼位点是活化臭氧的路易斯酸位点，可以产生吸附态羟基自由基实现氧化破络，但是材料表界面的结构需要进一步确认。臭氧如何吸附在 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的路易斯酸位点上并进一步分解产生•OH<sub>ads</sub>，以及 EDTA 的降解路径都有待进一步阐明。基于此，我们计划继续深入研究 B-ZVI<sup>bm</sup> 催化臭氧的机理，通过密度泛函理论计算，结合 X 射线吸收精细结构谱表征等技术阐明臭氧在 B-ZVI<sup>bm</sup> 表面的吸附模式和分解路径，利用质谱或离子色谱分析 Ni-EDTA 被破络后的中间产物，为发展基于臭氧催化氧化的高级氧化技术提供理论支撑。

## 参考文献

- [1] 孙玉阳, 宋有涛, 王慧玲, et al. 中国六大流域工业水污染治理效率研究[J]. 统计与决策, 2018, 34(19): 100-104.
- [2] 王艳. 我国重金属污染事件频发若干问题的再思考——以广西龙江镉污染事件为例[J]. 郑州轻工业学院学报(社会科学版), 2014, 15(06): 36-40.
- [3] Rossotti F, Rossotti H S. The Determination of Stability Constants[J]. McGraw-Hill, 1961.
- [4] Dwyer F P, Mellor D P. Chelating Agents and Metal Chelates - ScienceDirect[J]. Academic Press, New York and London, 1966.
- [5] Yang S, Xue Y, Wang M. Complexed Heavy Metal Wastewater Treatment: Decomplexation Mechanisms Based on Advanced Oxidation Processes[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(8): 1187-1198.
- [6] 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.
- [7] Tunay O, Kabdasli N I. Hydroxide precipitation of complexed metals[J]. Water Research, 1994, 28(10): 2117-2124.
- [8] Strawn D G, Baker L L. Speciation of Cu in a Contaminated Agricultural Soil Measured by XAFS,  $\mu$ -XAFS, and  $\mu$ -XRF[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 37-42.
- [9] Strawn D G, Baker L L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(10): 2813-2821.
- [10] Kumar S, Jain S. History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials[J]. Journal of Chemistry, 2013, 2013: 957647.
- [11] Zhao Z, Liu Z, Wang H, et al. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents[J]. Chemosphere, 2018, 202: 238-245.
- [12] Chen B, Chen Y, Xu L, et al. Research and development on industrial heavy metal wastewater treatment technology[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 585: 012051.
- [13] Gaikwad R W, Gupta D V. Review on Removal of Heavy Metals from Acid Mine Drainage[J]. Applied ecology and environmental research, 2008, 6(3): 81-98.
- [14] Huang D, Deng R, Wan J, et al. Remediation of lead-contaminated sediment by biochar-supported nano-chlorapatite: Accompanied with the change of available phosphorus and organic matters[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 348: 109-116.
- [15] Kosinska K, Miskiewicz T. Precipitation of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Desulfovibrio Desulfuricans[J]. Environment Protection Engineering, 2012, 38(2): 51-60.
- [16] Liu Q, Li Y, Chen H, et al. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 382: 121040.
- [17] 王筱雯, 王聪, 李刚. 光电催化技术处理重金属络合物废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(07): 11-15.
- [18] 陈培榕, 吴耀国, 刘保超, et al. 重金属吸附剂壳聚糖的改性研究进展[J]. 化工环保, 2009, 29(02): 126-130.
- [19] 杨桂蓉. 可见光电极研制及光电催化去除络合态重金属研究[D]. 河北工业大学, 2013.

- [20] Xie Liping F F, Tang Bing. Research progress in the treatment of complex heavy metal wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(8): 1-4, 40.
- [21] 肖晓. 重金属捕集剂 EDTC 的制备及对酸性电镀废水络合重金属的去除特性研究[D]. 广东工业大学, 2016.
- [22] 常青. FeS 处理电镀重金属废水的研究[D]. 西安科技大学, 2006.
- [23] 王文琪. 化学法处理电镀废水的研究进展[J]. 电镀与环保, 2017, 37(2): 1-4.
- [24] 戴文灿, 周发庭. 电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J]. 工业水处理, 2015(7): 14-18.
- [25] 聂颖. 电镀含镍废水的处理[D]. 大连理工大学, 2018.
- [26] Zhang B, Wang S, Diao M, et al. Microbial Community Responses to Vanadium Distributions in Mining Geological Environments and Bioremediation Assessment[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(3): 601-615.
- [27] Koedrith P, Kim H, Weon J-I, et al. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2013, 216(5): 587-598.
- [28] 陈天明, 严金龙, 陈艳虹, et al. 活性炭纤维对电镀废水中镍的电吸附性能研究  
Research on the electrosorption capacity for nickel from electroplating wastewater by activated carbon fiber[J]. 工业水处理, 2014(11): 36-39.
- [29] Coogan T P, Latta D M, Snow E T, et al. Toxicity and Carcinogenicity of Nickel Compounds[J]. CRC Critical Reviews in Toxicology, 1989, 19(4): 341-384.
- [30] Moodley K, Singh R, Musapatika E, et al. Removal of nickel from wastewater using an agricultural adsorbent[J]. Water SA, 2011.
- [31] Pyle G, Couture P: Nickel: Elsevier, 2011: 253-289.
- [32] Jakubus M, Graczyk M. Availability of Nickel in Soil Evaluated by Various Chemical Extractants and Plant Accumulation[J]. Agronomy, 2020, 10(11): 1805.
- [33] Olcay, Tünay, Isik, et al. Pretreatment of Complexed Metal Wastewaters[J]. Water Science & Technology, 1994.
- [34] Li Z, Shuman L M. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA[J]. Science of The Total Environment, 1996, 191(1): 95-107.
- [35] Sommers L E, Lindsay W L. Effect of pH and Redox on Predicted Heavy Metal-Chelate Equilibria in Soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1979, 43(1): 39-47.
- [36] Yuan Y, Li J, Fu L, et al. Development and Prospect of Heavy Metal-Organic Acid Complex Wastewater Treatment Technology[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 42(8): 76-85.
- [37] 上海市电镀水污染物排放标准, 2018.
- [38] 电镀污染物排放标准, 2008.
- [39] Sunil K, Karunakaran G, Yadav S, et al. Al-Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a mixed metal oxide based composite membrane: A unique membrane for removal of heavy metals[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 678-684.
- [40] Ma A, Abushaikha A, Allen S, et al. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds[J]. Chemical engineering journal (1996. Print), 2019, 358: 1-10.
- [41] Chen Q, Luo Z, Hills C, et al. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide[J]. Water Research, 2009, 43(10): 2605-2614.
- [42] Liu P, Yan T, Zhang J, et al. Separation and recovery of heavy metal ions and salt ions from wastewater by 3D graphene-based asymmetric electrodes via capacitive deionization[J]. Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability, 2017, 5(28): 14748-14757.

- [43] Garba M D, Usman M, Mazumder M a J, et al. Complexing agents for metal removal using ultrafiltration membranes: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(3): 1195-1208.
- [44] Chen B, Zhao H, Chen S, et al. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 69-80.
- [45] Xiao X, Ye M, Yan P, et al. Disodium N,N-bis-(dithiocarboxy)ethanediamine: synthesis, performance, and mechanism of action toward trace ethylenediaminetetraacetic acid copper(II)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(19): 19696-19706.
- [46] Gao J, Qiu Y, Hou B, et al. Treatment of wastewater containing nickel by complexation-ultrafiltration using sodium polyacrylate and the stability of PAA-Ni complex in the shear field[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1878-1885.
- [47] Fiyadh S S, Alsaadi M A, Jaafar W Z, et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 230: 783-793.
- [48] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W-H, et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1): 83-98.
- [49] Zhu Y, Fan W, Zhou 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.
- [50] Li X, Lu T, Wang Y, et al. Study on the controllable synthesis of SH-MCM-41 mesoporous materials and their adsorption properties of the La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(12): 2318-2322.
- [51] Wu L, Wang H, Lan H, et al. Adsorption of Cu(II)-EDTA chelates on tri-ammonium-functionalized mesoporous silica from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 117: 118-123.
- [52] Chen A, Shang C, Shao J, et al. Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 155: 19-27.
- [53] Ahmed M J K, Ahmaruzzaman M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 10: 39-47.
- [54] Du J, Zhang B, Li J, et al. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2575-2582.
- [55] Peng C, Chai L, Tang C, et al. Study on the mechanism of copper-ammonia complex decomposition in struvite formation process and enhanced ammonia and copper removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 51: 222-233.
- [56] Glaze W H, Kang J-W, Chapin D H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation[J]. Ozone: Science & Engineering, 1987, 9(4): 335-352.
- [57] Wang Q, Yu J, Chen X, et al. Non-thermal plasma oxidation of Cu(II)-EDTA and simultaneous Cu(II) elimination by chemical precipitation[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248: 109237.
- [58] Lin Q, Pan H, 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.
- [59] Ying Z, Mzab C. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 436-450.
- [60] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation

- technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1): 33-50.
- [61] Argun M E, Dursun S, Karatas M, et al. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8691-8698.
- [62] Yang X, Cheng X, Elzatahy A A, et al. Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine, highly-dispersed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for removal of organics under mild conditions[J]. 中国化学快报:英文版, 2019(2): 324-330.
- [63] Fu F, Wang Q, Tang B. Fenton and Fenton-like reaction followed by hydroxide precipitation in the removal of Ni(II) from NiEDTA wastewater: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 769-774.
- [64] Zhao X, Guo L, Hu C, et al. Simultaneous destruction of Nickel (II)-EDTA with TiO<sub>2</sub>/Ti film anode and electrodeposition of nickel ions on the cathode[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 144: 478-485.
- [65] Zhang C, Sun Y, Yu Z, et al. Simultaneous removal of Cr(VI) and acid orange 7 from water solution by dielectric barrier discharge plasma[J]. Chemosphere, 2018, 191: 527-536.
- [66] 曹洋. 放电等离子体对水体重金属络合物去除性能研究[D]. 西北农林科技大学, 2020.
- [67] Using dielectric barrier discharge and rotating packed bed reactor for NO<sub>x</sub> removal[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116141-1-116141-7.
- [68] Wang T, Cao Y, Qu G, et al. Novel Cu(II)-EDTA decomplexation by discharge plasma oxidation and coupled Cu removal by alkaline precipitation: Underneath mechanisms[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(14): 7884-7891.
- [69] Jiraroj D, Unob F, Hagège A. Degradation of Pb-EDTA complex by a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process[J]. Water Res, 2006, 40(1): 107-12.
- [70] Huang R M, He J Y, Zhao J, et al. Fenton-biological treatment of reverse osmosis membrane concentrate from a metal plating wastewater recycle system[J]. Environmental Technology, 2011, 32(5): 515-522.
- [71] Fu F, Xie L, Tang B, et al. Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189-190: 283-287.
- [72] Lestan D, Finzgar N. Leaching of pb contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(7): 1575-1584.
- [73] Thalmann B, Von Gunten U, Kaegi R. Ozonation of municipal wastewater effluent containing metal sulfides and metal complexes: Kinetics and mechanisms[J]. Water Res, 2018, 134: 170-180.
- [74] Wang Z, Li J, Song W, et al. Decomplexation of electroplating wastewater by ozone-based advanced oxidation process[J]. Water Science and Technology, 2019, 79(3): 589-596.
- [75] Guan Z, Guo Y, Li S, et al. Decomplexation of heterogeneous catalytic ozonation assisted with heavy metal chelation for advanced treatment of coordination complexes of Ni[J]. Science of The Total Environment, 2020, 732: 139223.
- [76] Nguyen M K, Tran V S, Pham T T, et al. Fenton/ozone-based oxidation and coagulation processes for removing metals (Cu, Ni)-EDTA from plating wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39: 101836.
- [77] Xu S, Yan N, Cui M, et al. Decomplexation of Cu(II)/Ni(II)-EDTA by ozone-oxidation process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1): 812-822.
- [78] Finžgar N, Leštan D. Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants[J]. Chemosphere, 2006, 63(10): 1736-1743.

- [79] Huang X, Xu Y, Shan C, et al. Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299: 23-29.
- [80] Liu Y, Feng Y, Zhang Y, et al. Highly efficient degradation of dimethyl phthalate from Cu(II) and dimethyl phthalate wastewater by EDTA enhanced ozonation: Performance, intermediates and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 378-385.
- [81] Wang T, Cao Y, Qu G, et al. Novel Cu(II)-EDTA Decomplexation by Discharge Plasma Oxidation and Coupled Cu Removal by Alkaline Precipitation: Underneath Mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(14): 7884-7891.
- [82] Huang X, Wang X, Guan D X, et al. Decomplexation of Cr(III)-EDTA and simultaneous abatement of total Cr by photo-oxidation: efficiency and in situ reduction of intermediate Cr(VI)[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2019, 26(9): 8516-8524.
- [83] Huang X, Wang Y, Li X, et al. Autocatalytic Decomplexation of Cu(II)-EDTA and Simultaneous Removal of Aqueous Cu(II) by UV/Chlorine[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(4): 2036-2044.
- [84] Hoigne J, Bader H. Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes[J]. Ozone: Science & Engineering, 1979, 1(1): 73-85.
- [85] Pi Y, Zhang L, Wang J. The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3): 707-712.
- [86] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [87] Hoigné J. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes[J]. Quality and Treatment of Drinking Water II. The Handbook of Environmental Chemistry (Part C: Water Pollution), 1998, 5(5C): 83-141.
- [88] Hoigné J, Bader H. Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates[J]. Science, 1975, 190(4216): 782-784.
- [89] Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 219-256.
- [90] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10): 676-681.
- [91] Agustina T E, Ang H M, Vareek V K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, 6(4): 264-273.
- [92] Prasetyaningrum A, Riyanto T, Djaeni M, et al. Photochemical Oxidation Process of Copper from Electroplating Wastewater: Process Performance and Kinetic Study[J]. Processes, 2020, 8(10).
- [93] 赵雷. 超声强化臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化去除水中有机物的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2008.
- [94] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [95] 赵雷, 孙忠忠, 马军. 金属催化臭氧化应用在水处理中的机理研究进展  
Research advances in mechanism of ozonation catalyzed by metal for application in water treatment[J]. 现代化工, 2007, 27(z1): 78-82.
- [96] 亓丽丽. 非均相臭氧催化氧化对氯苯酚机理研究及其工艺应用[D]. 哈尔滨工业大学, 2013.

- [97] Pirgalioğlu S, Özbelge T A. Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 363(1): 157-163.
- [98] Guan Z, Guo Y, Li S, et al. Decomplexation of heterogeneous catalytic ozonation assisted with heavy metal chelation for advanced treatment of coordination complexes of Ni[J]. Science of the Total Environment, 2020, 732.
- [99] Zhao L, Sun Z, Jun M A. Novel Relationship between Hydroxyl Radical Initiation and Surface Group of Ceramic Honeycomb Supported Metals for the Catalytic Ozonation of Nitrobeniene in Aqueous Solution[J]. Environmental Science & Technology, 2009.
- [100] Leffmann H. Valence and the structure of atoms and molecules: By Gilbert Newton Lewis, University of California. American Chemical Society Monograph Series. 172 pages, 27 illustrations, 8vo. New York, Chemical Catalog Company, Inc., 1923. Price, \$3 net[J]. Journal of the Franklin Institute, 1923, 196(6): 843-844.
- [101] Hui Z, Dong Y, Jiang P, et al. An insight into the kinetics and interface sensitivity for catalytic ozonation: the case of nano-sized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4.
- [102] Bing J, Hu C, Nie Y, et al. Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3).
- [103] Guan X, Sun Y, Qin H, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014)[J]. Water Research, 2015, 75: 224-248.
- [104] Guan X, Jiang X, Qiao J, et al. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu II by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms[J]. J Hazard Mater, 2015, 300: 688-694.
- [105] Liu F, Shan C, Zhang X, et al. Enhanced removal of EDTA-chelated Cu(II) by polymeric anion-exchanger supported nanoscale zero-valent iron[J]. J Hazard Mater, 2017, 321: 290-298.
- [106] Noubactep C. An analysis of the evolution of reactive species in Fe<sub>0</sub>/H<sub>2</sub>O systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 1626-1631.
- [107] Noubactep C. A critical review on the process of contaminant removal in Fe<sup>0</sup>-H<sub>2</sub>O systems[J]. Environmental Technology, 2008, 29(8): 909-920.
- [108] Guan X, Dong H, Ma J, et al. Performance and mechanism of simultaneous removal of chromium and arsenate by Fe(II) from contaminated groundwater[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 80(1): 179-185.
- [109] Aleksanyan A Y, Podobaev A N, Reformatskaya I I. Steady-state anodic dissolution of iron in neutral and close-to-neutral media[J]. Protection of Metals, 2007, 43(1): 66-69.
- [110] Wang J L, Xu L J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, 42(3): 251-325.
- [111] Wang Q, Wang Y. Overcoming the Limiting Step of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reduction via in Situ Sulfide Modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(16): 10334-10342.
- [112] Scherer M M, Balko B A, Tratnyek P G. The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-Water Interface[J]. Acs Symposium, 1998, 715: 301-322.
- [113] Oh S J, Cook D C, Townsend H E. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel[J]. Hyperfine Interactions, 1998, 112(1-4): 59-66.
- [114] Parkinson G S. Iron Oxide Surfaces[J]. Surface Science Reports, 2016, 71(1): 272-365.

- [115] Xu J, Cao Z, Zhou H, et al. Sulfur Dose and Sulfidation Time Affect Reactivity and Selectivity of Post-Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron[J]. Environmental Science and Technology, 2019.
- [116] Hu Y, Peng X, Ai Z, et al. Liquid Nitrogen Activation of Zero-Valent Iron and Its Enhanced Cr(VI) Removal Performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(14): 8333-8341.
- [117] Hu Y, Zhan G, Peng X, et al. Enhanced Cr(VI) removal of zero-valent iron with high proton conductive  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  shell[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124414.
- [118] Zhang L, Li M, Shang H, et al. Kirkendall Effect Boosts Phosphorylated nZVI for Efficient Heavy Metal Wastewater Treatment[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, N/A.
- [119] Joo S, Feitz A, Sedlak D, et al. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1263-1268.
- [120] Lindsey M E, Tarr M A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide[J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 409-417.
- [121] Wang Y, Jia K, Pan Q, et al. Boron-Doped TiO<sub>2</sub> for Efficient Electrocatalytic N2 Fixation to NH3 at Ambient Conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(1): 117-122.
- [122] Li J Y, Lu N, Quan X, et al. Facile method for fabricating boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array with enhanced photoelectrocatalytic properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(11): 3804-3808.
- [123] Low J, Dai B, Tong T, et al. In Situ Irradiated X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on a Direct Z-Scheme TiO<sub>2</sub>/CdS Composite Film Photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2019, 31(5): 1807920.
- [124] Mu Y, Ai Z, Zhang L, et al. Insight into Core–Shell Dependent Anoxic Cr(VI) Removal with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires: Indispensable Role of Surface Bound Fe(II)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1997-2005.
- [125] Liu, Anan, Zhang, et al. Facial boron incorporation in hematite photoanode for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2018.
- [126] Zhao L, Ma J, Sun Z-Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3): 256-264.
- [127] Zhang T, Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 279(1): 82-89.
- [128] 徐志钮, 王国利, 赵丽娟, et al. 亲水性时静态接触角算法及在硅橡胶憎水性检测中的应用 Static Contact Angle Algorithm of Hydrophilicity and Its Application in Silicone Rubber Hydrophobicity Detection[J]. 高电压技术, 2012, 38(8): 1891-1900.
- [129] Melitas N, Farrell J. Understanding Chromate Reaction Kinetics with Corroding Iron Media Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(24): 5476.
- [130] Turcio-Ortega D, Fan D, Tratnyek P G, et al. Reactivity of Fe/FeS Nanoparticles: Electrolyte Composition Effects on Corrosion Electrochemistry[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(22): 12484-12492.
- [131] Nurmi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [132] Buehler R E, Staehelin J, Hoigne J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl ( $\text{HO}_2$ )/hyperoxide ( $\text{O}_2^-$ ) and  $\text{HO}_3/\text{O}_3^-$  as intermediates[J]. The Journal of Physical Chemistry,

1984, 88(12): 2560-2564.

[133] Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 1985, 24(19): 2962-2966.

[134] Nemes A, Fabian I, Gordon G. Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution[J]. Ozone-Science & Engineering, 2000, 22(3): 287-304.

[135] 邓林, 王宏田, 王庆, et al. 高级氧化在工业废水高标准排放中的应用研究  
Research on Application of Advanced Oxidation in High-standard Discharge of Industrial Wastewater[J].  
广州化工, 2020, 48(16): 64-67,71.

[136] Xie S, Shao W, Zhan H, et al. Cu(II)-EDTA removal by a two-step Fe(0) electrocoagulation in near natural water: Sequent transformation and oxidation of EDTA complexes - ScienceDirect[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122473.

[137] Wen R T, Tu B Y, Guo X H, et al. An ion release controlled Cr(VI) treatment agent: Nano zero-valent iron/carbon/alginate composite gel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 692-704.

[138] Bernd, Nowack, Johannes, et al. Modeling the Adsorption of MetalEDTA Complexes onto Oxides[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(7): 2397–2405.

[139] Ye Y, Shan C, Zhang X, et al. Water Decontamination from Cr(III)-Organic Complexes Based on Pyrite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Performance, Mechanism, and Validation[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(18): 10657-10664.

[140] Yang J-K, Davis A P. Photocatalytic Oxidation of Cu(II)-EDTA with Illuminated TiO<sub>2</sub>: Kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2000.

[141] Tian S, Dang C, Mao R, et al. Enhancement of Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu-Cyanide Complexes and Cathodic Recovery of Cu in a Metal-Free System[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8).

[142] Tao Z, Lim T T, Li Y, et al. The role and fate of EDTA in ultrasound-enhanced zero-valent iron/air system[J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 576-582.

[143] Xue H, Sigg L, Kari F G. Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(1): 59-68.

[144] Kari F G. Dissertation, ETH No. 10698, Dubendorf, Switzerland, 1994.

[145] Bergers P J M, De Groot A C. The analysis of EDTA in water by HPLC[J]. Water Research, 1994, 28(3): 639-642.

[146] Nowack B, Sigg L. Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1996, 177(1): 106.

[147] Shi H, Timmins G, Monske M, et al. Evaluation of spin trapping agents and trapping conditions for detection of cell-generated reactive oxygen species[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2005, 437(1): 59-68.

[148] Baćić G, Spasojević I, Šećerov B, et al. Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 69(5): 1354-1366.

[149] Velasco L, Ania C O. Photooxidation reactions promoted by the photochemical activity of nanoporous carbons[J]. boletín del grupo español del carbón, 2014.

[150] Hao, Li, Jian, et al. Oxygen Vacancy Associated Surface Fenton Chemistry: Surface Structure Dependent Hydroxyl Radicals Generation and Substrate Dependent Reactivity[J]. Environ.sci.technol, 2017.

- [151] Yiming, Xu, Kangle, et al. Rate Enhancement and Rate Inhibition of Phenol Degradation over Irradiated Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> on the Addition of NaF: New Insight into the Mechanism[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(51): 19024–19032.
- [152] Afzal S, Quan X, Zhang J. High surface area mesoporous nanocast LaMO<sub>3</sub> (M=Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 692-703.
- [153] Sui M, Sheng L, Lu K, et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1): 94-100.
- [154] Wu W, Weitz E. Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: An in-situ FTIR study[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 405-415.
- [155] Post J G, Van Hooff J H C. Acidity and activity of H-ZSM-5 measured with NH<sub>3</sub>-T.P.D. and n-hexane cracking[J]. Zeolites, 1984, 4(1): 9-14.
- [156] Li Y, Hu C, Nie Y, et al. Surface acidity and reactivity of  $\beta$ -FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 97(3): 340-346.
- [157] Roscoe J M, Abbatt J P D. Diffuse Reflectance FTIR Study of the Interaction of Alumina Surfaces with Ozone and Water Vapor[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(40): 9028-9034.
- [158] Qi K Z, Xie Y B, Wang R D, et al. Electroless plating Ni-P cocatalyst decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic water splitting for H<sub>2</sub> generation[J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 847-853.

## 致辞

回想四年来的求学生活，除去专业知识日益专精的收获，也从许多老师、学长、学姐和同学的身上领悟习得学者应有的严谨治学，积极探索之精神。

从刚进入实验室开始，我就立志要将科研工作做好做踏实。大三学年，我加入了胡云行老师的课题组，在孙朱行老师和阳梦菲学姐的指导下，开展了为期一年的电催化与光电催化产氢的课题研究。我想感谢这三位前辈，他们是我科研生涯的领路人，培养了我作为一名科研工作者必备的基础素养，让我从一个学术“门外汉”成长为科研“小学徒”，也领略到学习新知识带来的快乐。大四上的后半学期，我辗转来到了龙明策老师的课题组，在完成毕业设计的过程中也一直得到张礼知教授和么艳彩老师的悉心指导。在每一次组会和讨论中，几位老师的德高望重感和严谨治学的作风，以及热爱科研并为之乐此不疲、不断探索的精神状态，深深感染着我。课题组里的每一名科研人都在老师们积极的影响下，积极求学，高效探索，把在科研上发现重大突破视为最大的乐趣。

此外，我还要感谢一直手把手教我做实验的魏凯师兄。在与师兄配合工作时，能感觉到他对我们课题付出了的关心与责任心比我更甚。师兄在学术、人生、工作态度上都给予了我很大的支持、理解与帮助。在师兄平日的点滴指导下，我不仅学到了很多学术方面的专业知识，还感悟到了一名合格的科研工作者所具备的品质和素质。魏凯师兄乐观向上、力求完美、锲而不舍地追求真理的精神值得我终身学习。

其实，在日常生活中，一同披星戴月、互相关照的是课题组里所有的师兄姐弟妹们和我最要好的小伙伴。在这里，我想感谢夏依旦·居来提、钟苓玥、余凌潇和贲海婕师姐，她们都是我的好室友，和我一同走过了四个春夏秋冬；感谢邓瑞华和季思彤，他们是我灵魂的伴侣，一同辗转到此刻，熬过许多难顶的时刻，也都收获了理想的未来；感谢梁川师姐、曹诗玉师姐、苗博士、秦博士、Dr. Zhang、张姝琪学姐、陈亚学姐、魏琰学姐、蓝金晶学姐、文学师兄、郑谦、纪玉晏，我们一起并肩走过了一段难忘的科研经历，一起互帮互助，携手成长。我们都是默默坚守在各自岗位的小小英雄，衷心祝愿大家都能有美好的发展和自由快乐的人生。

然后还要感谢一直从小到大培养我、支持我、陪伴我的爸爸妈妈，亲朋长辈。感谢你们在困难的时刻给予我陪伴、理解与帮助，让我的内心可以保持充盈平静。

最后，我深知自己的科研素养远远不够达到一名专业科研人员的水平，我希望这次毕业设计能成为我的科研学术道路的良好开端，接下来的日子里，以更饱满的热情和充沛的精力要迎接和追逐下一段科研，也希望自己可以继续拥抱改变，珍惜流转，砥砺前行，能够继续精力充沛地迎接下一段人生！

# EXPLORATIONS OF CATALYTIC OZONATION WITH BORON-MODIFIED ZERO-VALENT IRON FOR EFFICIENT NI-EDTA REMOVAL

Electroplating industry is one of the major pollution sources over the world. Billions of tons of wastewater containing high-concentration heavy metal complexes are discharged every year, which seriously endangers the water environment and human health. Traditional wastewater treatment processes can hardly meet the discharge standard of wastewater with heavy metal complexes, where the difficulty lies in the simultaneous achievement of decomplexation and free metal removal. Herein, we combined the advantages of catalytic ozonation and the superior performance of surface-modified zero-valent iron (ZVI) in removing heavy metals. Catalytic ozonation with boron-modified zero-valent iron ( $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$ ) can simultaneously realize the efficient decomplexation of nickel ethylenediaminetetraacetate (Ni-EDTA) and the rapid removal of nickel ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ). The research content is as follows:

1.  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  was prepared by high-energy ball milling technology using commercial ZVI and boron oxide as raw materials.

Scanning electron microscope characterization (SEM) showed that after ball milling with boron oxide, the particle sizes of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  were reduced to  $1.5\pm1.1\ \mu\text{m}$  and the surface roughness was greatly increased. Subsequently, we applied the  $\text{N}_2$  adsorption-desorption and determined that  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  owned a much larger specific surface area than  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$ , which could help provide more reactive sites. Transmission electron microscope-Energy dispersion spectrum (TEM-EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that boron was successfully modified to the surface of ZVI by means of chemical bonding instead of physical mixture. X-ray diffraction (XRD) further confirmed that the crystal structure of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  remained to be  $\alpha\text{-Fe}$  which was not changed by ball milling or boron modification.

Then, high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) was employed to analyze the valence states of B, O, Fe on the surface of  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  and  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$ . The binding energy of B shifted negatively by 1.7 eV. This confirmed that B substituted the lattice oxygen on the iron oxide shell and could act as Lewis acid sites for ozone adsorption and activation.

The O 1s HR-XPS results demonstrated that the surface of  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  was covered by a passive iron oxide shell. After boron modification, the lattice oxygen content on the surface of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  decreased significantly, which further proved that B might had replaced the lattice oxygen on the iron oxide. Importantly, boron hydroxyl (B-OH) and iron hydroxyl (Fe-OH) appeared on the surface of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$ , indicating that boronization can produce more hydroxyl groups on the surface and improve its water absorption performance, thereby improving the reactivity of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  to catalyze ozone. In addition, the contact angle of  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  with water was reduced to  $7.2^\circ$  compared to that of the  $\text{ZVI}^{\text{bm}}$  ( $32.4^\circ$ ), which proved that  $\text{B-ZVI}^{\text{bm}}$  possessed better hydrophilicity. This evidence also supported the increased content of adsorbed water in XPS fitting.

The results of Fe 2p HR-XPS showed that both ZVI<sup>bm</sup> and B-ZVI<sup>bm</sup> contained Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. The content of Fe<sup>0</sup> and Fe<sup>2+</sup> in B-ZVI<sup>bm</sup> increased from 10.6% and 53.5% to 11.6% and 62.1%, respectively. More Fe<sup>0</sup> and Fe<sup>2+</sup> on the surface help to catalyze ozone to generate more oxidative radicals.

Lastly, we tested the Tafel curve to characterize the corrosion characteristics of B-ZVI<sup>bm</sup>. The corrosion potential of ZVI<sup>bm</sup> and B-ZVI<sup>bm</sup> was -0.68 V and -0.77 V respectively. The material with a more negative corrosion potential is more likely to corrode thermodynamically, and therefore establishes a stronger ability in releasing electrons. In the meantime, the corrosion current of B-ZVI<sup>bm</sup> was larger, signifying a faster corrosion kinetics. Therefore, the internal electrons of B-ZVI<sup>bm</sup> can transfer to the surface faster, which is helpful to the O<sub>3</sub> catalytic activity and Ni<sup>2+</sup> reduction.

## 2. The performance of catalytic ozonation with B-ZVI<sup>bm</sup> (B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>) to remove Ni-EDTA was tested.

The B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> system can remove 88% of complexed nickel and 99% of EDTA within two hours and the removal rate constants were 26 times and 93 times that of the ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> system respectively. Moreover, compared to the traditional Fenton technology which has a strict pH requirement, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> could efficiently work in a wide pH range (4.0-10.0), and exhibited an acceptable recyclability. More importantly, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> also exhibited remarkable decomplexation and nickel removal capabilities in treating industrial wastewater with complexed Ni. Coupled with alkaline precipitation, B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> can reduce the nickel concentration in the actual complexed Ni wastewater from 240.45 mg/L to 0.06 mg/L (lower than the Shanghai discharge standard of 0.1 mg/L for Ni in electroplating complex wastewater).

## 3. The reaction mechanism of simultaneous Ni-EDTA decomplexation and Ni<sup>2+</sup> removal by B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> was proposed.

First of all, through Fe(III)-EDTA quantification, TOC detection, and phosphate desorption, we can conclude that oxidation is the main routine of Ni-EDTA removal in B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> compared to direct adsorption or complexing displacement. Subsequently, radical quenching tests, •OH quantification and electron paramagnetic resonance (EPR) results demonstrated that the adsorbed hydroxyl radicals (•OH<sub>ads</sub>) on the surface of B-ZVI<sup>bm</sup> are the main reactive oxygen species (ROSSs) for the oxidative decomplexation of EDTA-Ni.

After that, several strategies were employed to elucidate the O<sub>3</sub> activation processes and evolution of ROSSs. First of all, phosphate was used to quench Lewis acid sites on B-ZVI<sup>bm</sup>, and the decomplexing efficiency was strongly inhibited, indicating that Lewis acid sites are the key catalytic sites for ozone adsorption and dissociation to generate •OH. Next, NH<sub>3</sub>-temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) was applied to confirm that boron modification could increase the surface acid concentration. Especially, B-ZVI<sup>bm</sup> presented an obvious NH<sub>3</sub> desorption peak around 150°C, which was attributed to the Lewis acid site. Meanwhile, we monitored the Ni-EDTA removal process of B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> by in-situ infrared. The characteristic peak at 1340 cm<sup>-1</sup> was attributed to the B-O bond formed by the interaction between O<sub>3</sub> and the Lewis acid site (B) on the B-ZVI<sup>bm</sup> surface. The intensity of this peak gradually increased, demonstrating that ozone can be continuously adsorbed by the B sites and then decomposed to generate •OH. No characteristic peak at 1340 cm<sup>-1</sup> was observed in ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub>, ZVI<sup>bm</sup> or B-ZVI<sup>bm</sup> systems, which proved that Fe site in ZVI<sup>bm</sup> was not the Lewis active sites for O<sub>3</sub> activating.

Finally, to establish the removal pathway of Ni<sup>2+</sup>, we detected the XRD pattern of B-ZVI<sup>bm</sup> after reaction and found a characteristic peak of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, confirming that the decomplexed Ni<sup>2+</sup>

were fixed on the B-ZVI<sup>bm</sup> through mineralization which was also supported by transmission electron microscope-mapping (TEM-Mapping). The appearance of Ni<sup>0</sup> and Ni<sup>2+</sup> peak in Ni 2p XPS verified both the adsorption and reduction of Ni<sup>2+</sup> by B-ZVI<sup>bm</sup>. We also tested the ability of ZVI<sup>bm</sup> and B-ZVI<sup>bm</sup> to remove Ni<sup>2+</sup> and found that the removal rate constant of B-ZVI<sup>bm</sup> was 30 times that of ZVI<sup>bm</sup>. The Tafel curve has already proved that B-ZVI<sup>bm</sup> established higher electron transport performance, which was beneficial to the reduction and fixation of adsorbed Ni<sup>2+</sup>.

The above results show that the B-ZVI<sup>bm</sup>/O<sub>3</sub> system can simultaneously realize the degradation of complexed heavy metals and the removal of metal ions. This system is highly potential in actual electroplating industrial wastewater treatment.

However, although we have preliminarily determined that the B site on the surface of B-ZVI<sup>bm</sup> was Lewis acid sites for ozone activation and •OH generation, the structure of the material surface and interface needs to be further confirmed. Furthermore, we should also pay attention to the adsorption pattern of O<sub>3</sub> on Lewis sites and the degradation pathway of EDTA. Based on the above analysis, in order to provide theoretical support for the development of advanced oxidation technology based on catalytic ozonation, we plan to further clarify the adsorption and dissociation mode of ozone on the surface of B-ZVI<sup>bm</sup> through density theoretical calculations (DFT) combined with X-Ray absorption fine structure (EXAFS) characterization. The intermediate products after decomplexation will also be studied by mass spectrometry or ion chromatography.