

NTA-零价铁/过碳酸钠的非均相类 Fenton 体系去除水中双酚 A 的研究

曹群,郭波*,冯凡,金史怡

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西太原 030024)

摘要:利用氨基三乙酸(NTA)强化零价铁/过碳酸钠(Fe^0/SPC)的类 Fenton 法进行去除双酚 A(BPA)的研究。分别考察了 Fe^0 、SPC 和 NTA 的投加量、初始 pH 值以及温度对 BPA 去除效果的影响。结果显示,在室温、pH=7 以及优化投加量的条件下反应 30 min,NTA- Fe^0/SPC 体系对 BPA 的去除率可达到 98.8%。不同方法的对比研究以及反应中铁离子浓度的测定结果表明,NTA 与铁离子的络合维持了体系中稳定浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$,从而拓宽了 NTA- Fe^0/SPC 体系的 pH 适用范围;投加的 Fe^0 不仅提供了催化剂 $\text{Fe}(\text{II})$,同时还可加速反应中 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 的循环,提高利用率。自由基淬灭实验结果表明,去除 BPA 的主要作用来自于 $\cdot\text{OH}$ 。伪一级动力学模型($R_1^2=0.9834\sim 0.9933$)能更好描述 NTA- Fe^0/SPC 去除 BPA 的行为,表明该过程以化学氧化为主,表观活化能为 34.68 kJ/mol,属于表面控制的反应。热力学研究显示,去除 BPA 的反应是自发和吸热的过程。本研究为近中性条件下去除 BPA 提供了一种高效且环境友好的方法。

关键词:氨基三乙酸;零价铁;过碳酸钠;双酚 A;羟基自由基

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0159-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.030

A heterogeneous Fenton-like system with nitrilotriacetic acid- Fe^0 /sodium percarbonate for removal of bisphenol A from water

CAO Qun, GUO Bo*, FENG Fan, JIN Shi-yi

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A heterogeneous Fenton-like system with nitrilotriacetic acid- Fe^0 /sodium percarbonate (NTA- Fe^0/SPC) is used to remove bisphenol A (BPA) from water at neutral pH. The effects of the dosages of Fe^0 , SPC and NTA, initial pH, and temperature on the removal of BPA are respectively investigated. Results show that the removal rate of BPA can reach 98.8% after 30 min reaction in NTA- Fe^0/SPC system under the optimized dosages at a pH of 7 and room temperature. The comparison of different treatments and the change of iron ion concentration during the reaction indicate that the complexation between NTA and iron ion maintains a stable concentration of $\text{Fe}(\text{II})$ in the system, and hence broadens the application of pH range in NTA- Fe^0/SPC . The addition of Fe^0 provides the source of $\text{Fe}(\text{II})$ as the catalyst, and also can accelerate the cycling of $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ in the reaction, improving the utilization of Fe . Free radical quenching experiment implies that $\cdot\text{OH}$ plays a main role in removing BPA. The pseudo-first-order kinetic model ($R_1^2=0.9834\sim 0.9933$) can describe the removal behavior of BPA in NTA- Fe^0/SPC better, indicating that the process is mainly controlled by chemical oxidation. The value of apparent activation energy is 34.68 kJ·mol⁻¹, implying a surface-controlled reaction. Thermodynamic study indicates that the removal reaction of BPA in the system is a spontaneous and endothermic process. This study provides an efficient and eco-friendly method for BPA removal at neutral pH.

Key words: aminotriacetic acid; zero valent iron; sodium percarbonate; bisphenol A; hydroxyl radicals

双酚 A(BPA)作为世界上用途极为广泛的工业化合物之一,主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料^[1-2],也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品^[3]。但 BPA 也是水中导致人体内分泌失调的一种干扰物,长期接触会对人体健康产生严重危害^[4-6]。因此,寻求高效快速降解水体中 BPA 的技

术对人类环境和健康有着重要意义。

近年来,水中 BPA 的去除多采用基于 Fenton 法的高级氧化技术^[1-6],如 Pishnamaz 等^[2]采用含铁石墨改性泡沫镍阴极的电 Fenton 法去除 BPA; Cai 等^[4]利用石墨化碳纳米零价铁催化的非均相 Fenton 和光 Fenton 协同体系去除 BPA。然而这些协同 Fenton 法的技术,如光 Fenton、电 Fenton、超声 Fenton 法受到能量转化效率低的影响而存在不稳定

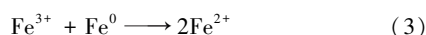
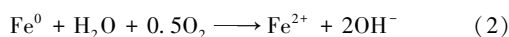
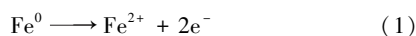
收稿日期:2024-01-05;修回日期:2024-05-20

基金项目:山西省专利转化专项计划项目(202202055)

作者简介:曹群(1999-),男,硕士生,研究方向为水处理,915653909@qq.com;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质保障,通讯联系人,guobo@tyut.edu.cn。

和高成本的问题^[1]。

传统 Fenton 法是在酸性条件下利用 Fe^{2+} 催化液态 H_2O_2 产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 的均相反应过程, 酸碱试剂的耗用和大量铁泥的产生与处置是该工艺的主要费用支出^[7]。而零价铁(Fe^0)替代 Fe^{2+} 的非均相 Fenton 法不仅可以减少铁泥的产生量, 且 Fe^0 可回收再利用^[8-10]。 Fe^0 经腐蚀产生催化剂 Fe^{2+} [式(1)、式(2)], 也可以通过与 Fe^{3+} 的氧化还原反应[式(3)]产生 Fe^{2+} , 为防止 Fe^{2+} 发生沉淀, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应须在酸性条件下进行, 反应前后仍需耗费大量酸碱。近年来, 研究者利用络合剂, 如柠檬酸^[11]、乙二胺四乙酸(EDTA)^[12]、氨基三乙酸(NTA)^[13]等, 维持稳定浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$ 。其中 NTA 分子较小, 具有更强的生物可降解性和还原性, 可为金属离子提供 4 个配位原子(1 个 N 和 3 个 O)而形成 3 个稳定的五元环螯合物, 且 NTA 是少数几个能在中性及弱碱性条件下与 OH^- 竞争 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的金属络合剂, 从而使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在较宽 pH 范围内以游离态的形式存在于水中, 保持其催化活性^[14-15]。另外, 液态 H_2O_2 有毒、易爆、不稳定, 使其储存、使用和运输存在安全隐患, 而固体 H_2O_2 来源物质如过碳酸钠(SPC), 不仅价廉、无毒、易于贮运, 且易于通过溶解控制 H_2O_2 产生量, 避免 H_2O_2 投加过多带来的副反应^[16]。



综上所述, 本文构建了 NTA- Fe^0 /SPC 的非均相类 Fenton 体系氧化去除 BPA, 分别考察了 Fe^0 、SPC、NTA 的投加量以及温度、初始 pH 等因素对去除 BPA 的影响; 通过自由基淬灭试验、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 浓度变化的测定以及反应动力学的研究探求其反应机理, 为近中性 pH 下的 NTA- Fe^0 /SPC 氧化去除水中 BPA 提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 双酚 A (BPA)、过碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)、氨基三乙酸(NTA)、甲醇(MeOH)、硫酸(H_2SO_4 , 98%)、氢氧化钠(NaOH), 均为分析纯。铁粉(Fe^0)纯度为 99.5%, 实验用水均为超纯水。

仪器: 高效液相色谱仪(Agilent-1260 Infinity II)、磁力加热搅拌器(HJ-4A)、紫外分光光度计(UV-1900PC)、pH 计(pHS-3C)、电子天平(LC-

FA2004)。

1.2 实验方法

实验均在 100 mL 锥形瓶中批量进行, 在一定浓度 BPA 的 100 mL 溶液中加入一定量的 Fe^0 、NTA 以及 SPC, 反应在搅拌下进行, 并于不同时间间隔采样, 待测样品经过滤(0.22 μm 滤膜)后使用高效液相色谱仪测定 BPA 浓度, 平行测定 3 次, 取平均值作为结果。

1.3 分析方法

1.3.1 BPA 浓度测定

BPA 的浓度采用安捷伦公司的高效液相色谱仪进行测定, 色谱条件: 流动相为甲醇和水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=70:30$), 流速 1 mL/min, 进样量 50 μL , 分析波长 278 nm^[17]。

1.3.2 $\cdot\text{OH}$ 产生量

采用褪色光度法^[18]进行 $\cdot\text{OH}$ 产生量变化的测定, $\cdot\text{OH}$ 与甲基紫发生反应后甲基紫褪色, 以加入 Fenton 试剂组测定的吸光度值为 A_1 , 不加入 Fenton 试剂组吸光度值为 A_0 , 得 $\Delta A = A_1 - A_0$, ΔA 的大小可以反映出 $\cdot\text{OH}$ 产生量的变化情况。

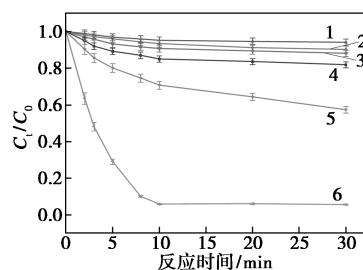
1.3.3 铁含量测定

采用邻二氮菲分光光度法测定铁含量^[19], 在 pH=3~9 范围内, 邻二氮菲可与 Fe^{2+} 形成橘红色络合物, 通过盐酸羟胺(HA)将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 并在 508 nm 下测定样品中吸光度 A, 以求得样品中铁的含量。

2 实验结果与讨论

2.1 对比不同处理方法对 BPA 去除的影响

控制溶液 pH=7, 分别利用 Fe^0 、SPC、NTA、 Fe^0 /NTA、 Fe^0 /SPC、NTA- Fe^0 /SPC 去除水中的 BPA, 不同处理方法对 BPA 去除效果的影响对比结果如图 1 所示。



1—NTA; 2— Fe^0 /SPC; 3—SPC; 4— Fe^0 ; 5— Fe^0 /NTA;
6—NTA- Fe^0 /SPC

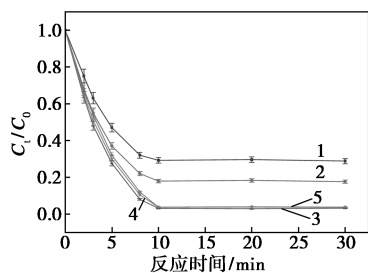
图 1 不同处理方法对 BPA 去除效果的影响

反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, Fe^0 = 0.6 mmol/L, SPC = 0.6 mmol/L, NTA = 1.0 mmol/L, $T = 298.15$ K。

反应 30 min, Fe^0 、SPC、NTA、 Fe^0/NTA 、 Fe^0/SPC 、NTA- Fe^0/SPC 体系对 BPA 去除率分别为 18.1%、11.9%、5.9%、42.7%、9.8% 和 98.8%, 可以看出单一体系 Fe^0 、SPC、NTA 甚至 Fe^0/SPC 体系对 BPA 的去除作用较小, 尤其是中性 pH 值下的 Fe^0/SPC 体系对 BPA 的去除非常有限; 而 Fe^0/NTA 对 BPA 具有一定的去除作用, 这可能与 Fe^0/NTA 的吸附有关; 值得说明的是 NTA- Fe^0/SPC 类 Fenton 体系, 由于 NTA 的加入使得中性 pH 值条件下的 BPA 的去除率大大提高, 这可能是 NTA 与铁离子之间的络合作用维持了体系中稳定浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$, 从而拓宽了该类 Fenton 体系的 pH 适用范围^[15]。

2.2 NTA- Fe^0/SPC 体系中 Fe^0 投加量对 BPA 去除效率的影响

NTA- Fe^0/SPC 体系中 Fe^0 投加量对 BPA 去除效果的影响如图 2 所示。

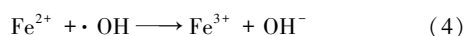


1—0.4 mmol/L; 2—0.5 mmol/L; 3—0.6 mmol/L;
4—0.7 mmol/L; 5—0.8 mmol/L

图 2 Fe^0 的投加量对 BPA 去除效果的影响

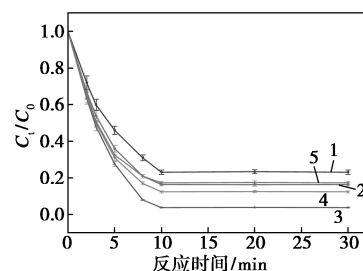
反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, SPC = 0.6 mmol/L, NTA = 1.0 mmol/L, pH = 7, $T = 298.15 \text{ K}$ 。

当 Fe^0 投加量从 0.4 mmol/L 增加到 0.6 mmol/L 时, BPA 的去除率显著提高, 从 71.2% 增至 98.8%; 然而, 随着投加量的进一步增加到 0.7 mmol/L 和 0.8 mmol/L, 对应的 BPA 去除率略微降至 96.4% 和 96.2%, 这是因为在一定阈值之内增加 Fe^0 的投加量会增大 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度, 加快反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的速率, 然而当投加过多 Fe^0 时, 过量的 $\text{Fe}(\text{II})$ 可能消耗 Fenton 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ [式(4)], 反而不利于反应的进行^[20]。因此, 本研究 Fe^0 的投加量确定为 0.6 mmol/L。



2.3 NTA- Fe^0/SPC 体系中 SPC 投加量对 BPA 去除效率的影响

SPC 作为本实验 H_2O_2 的固体来源物, 也是影响 BPA 去除的重要因素之一。图 3 显示了不同 SPC 投加量对 BPA 去除率的影响。

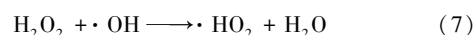
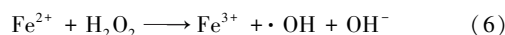
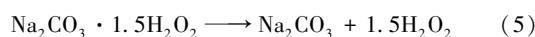


1—0.4 mmol/L; 2—0.5 mmol/L; 3—0.6 mmol/L;
4—0.7 mmol/L; 5—0.8 mmol/L

图 3 SPC 投加量对 BPA 去除效果的影响

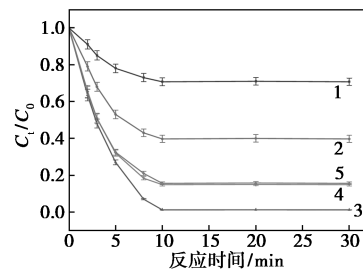
反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, $\text{Fe}^0 = 0.6 \text{ mmol/L}$, NTA = 1.0 mmol/L, pH = 7, $T = 298.15 \text{ K}$ 。

当 SPC 投加量从 0.4 mmol/L 增加到 0.6 mmol/L 时, BPA 的去除率由 76.9% 增加到 98.8%, 说明增加 SPC 的投加量有利于体系产生更多 H_2O_2 , 进而反应产生更多 $\cdot\text{OH}$, 提高 BPA 的去除效果 [式(5)、式(6)]; 但是当 SPC 投加量增加到 0.7 mmol/L 和 0.8 mmol/L 时, 对应的 BPA 去除率却分别下降到 87.6% 和 82.7%。这是因为过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力较弱的自由基 $\cdot\text{HO}_2$ [式(7)], 从而导致 BPA 去除效果降低^[21]。因此, 本研究中 SPC 投加量确定为 0.6 mmol/L。



2.4 NTA- Fe^0/SPC 体系中 NTA 投加量对 BPA 去除效率的影响

如前所述, NTA 在 NTA- Fe^0/SPC 体系中对 BPA 的去除起到非常关键的作用。图 4 展示了 NTA 投加量对 BPA 去除率的影响。



1—0.1 mmol/L; 2—0.5 mmol/L; 3—1.0 mmol/L;
4—1.5 mmol/L; 5—2.0 mmol/L

图 4 NTA 投加量对 BPA 去除效果的影响

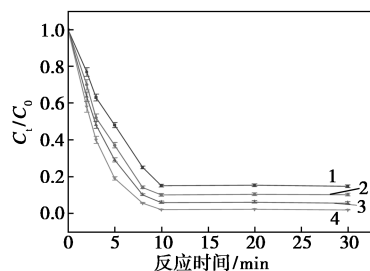
反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, $\text{Fe}^0 = 0.6 \text{ mmol/L}$, SPC = 0.6 mmol/L, pH = 7, $T = 298.15 \text{ K}$ 。

随着 NTA 投加量从 0.1 mmol/L 增加到 1.0 mmol/L, BPA 去除率由 29.3% 显著提高至

98.8%;显然,NTA 的引入极大地增强了该类 Fenton 体系去除 BPA 的能力,这主要归因于可溶性 Fe(II)-NTA 或 Fe(III)-NTA 的形成,维持了体系中较高浓度的游离态 Fe(II),催化体系中的 H₂O₂ 产生更多活性自由基·OH,从而提高体系去除 BPA 的能力^[22];然而当 NTA 投加量继续增加至 1.5 mmol/L 和 2.0 mmol/L 时,BPA 去除率分别降到 85.1% 和 84.4%,原因可能是超出形成铁-NTA 络合物的 NTA 量会与体系中的自由基发生反应而消耗自由基,导致 BPA 的去除率下降^[23]。因此,本研究 NTA 的最佳投加量为 1.0 mmol/L。

2.5 NTA-Fe⁰/SPC 体系中温度对 BPA 去除效率的影响

在 NTA-Fe⁰/SPC 体系中,温度的变化对 BPA 去除效率的影响如图 5 所示。



1—288.15 K;2—293.15 K;3—298.15 K;4—303.15 K

图 5 温度对 BPA 去除效果的影响

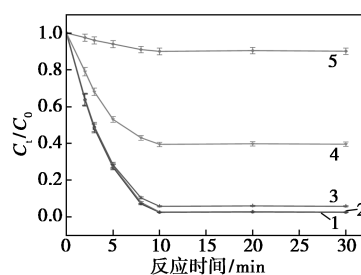
反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, Fe⁰ = 0.6 mmol/L, SPC = 0.6 mmol/L, NTA = 1.0 mmol/L, pH = 7。

在温度分别为 288.15、293.15、298.15 K 和 303.15 K 的条件下,反应时间为 30 min 时 BPA 的去除率分别为 85.3%、89.9%、98.8% 和 99.6%。可以看出,随着温度的升高,反应体系中 BPA 的去除率和反应速率都有一定的提升。说明提高温度有利于反应的进行。温度的升高有助于活化分子的增多,继而加速反应产生更多活性自由基,从而提高反应效率。考虑到 298.15 K 时 BPA 的去除率已达较高水平,本研究中温度确定为 298.15 K。

2.6 NTA-Fe⁰/SPC 体系中初始 pH 对 BPA 去除效率的影响

pH 是影响 Fenton 反应的关键因素,它直接关系到溶液内铁离子的赋存形态及其稳定性,继而对·OH 产生重要影响。考察初始 pH 值对 NTA-Fe⁰/SPC 体系中 BPA 去除效果的影响,结果见图 6。

总体来说,在 pH = 3~11 的范围内,BPA 的去除率随 pH 的增大而降低。这是由于酸性条件下有利于游离态 Fe(II) 的存在,从而维持其催化活性;另



1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图 6 初始 pH 对 BPA 去除效果的影响

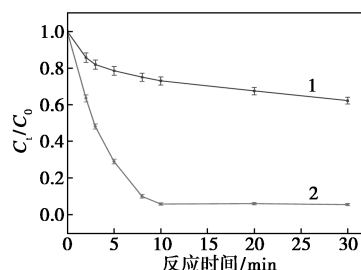
反应条件: BPA = 0.1 mmol/L, Fe⁰ = 0.6 mmol/L, SPC = 0.6 mmol/L, NTA = 1.0 mmol/L, T = 298.15 K。

外,低 pH 值还可以加快 Fe⁰ 的腐蚀以生成更多的 Fe(II)。但值得注意的是 pH 3~7 的范围内,BPA 去除率变化很小,且均可达到很高的去除效果,例如,在初始 pH 分别为 3、5、7 时反应 30 min, BPA 的去除率分别达到 99.6%、99.4%、98.8%;可以看出,NTA 的引入拓宽了该体系的 pH 适用范围,这与体系中较高浓度的可溶性 Fe(II) 有关。然而,当 pH 升高至 9 和 11 时,BPA 去除率分别下降至 60.5% 和 9.9%,过高的 pH 导致 Fe(II) 发生沉淀,失去催化能力,抑制了自由基的产生,使得 BPA 的去除率大幅下降^[24]。考虑到 pH 中性条件下去除 BPA 可以大大减少处理前后的酸碱耗用量,因此,本研究确定 pH = 7。

2.7 自由基淬灭实验

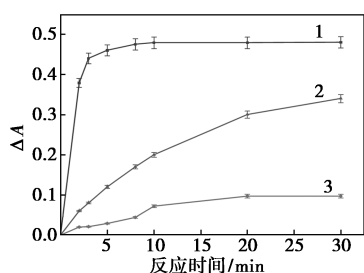
为探明·OH 在 NTA-Fe⁰/SPC 法去除 BPA 过程中的作用,利用 MeOH 作为·OH 淬灭剂进行了自由基淬灭前后的 BPA 去除效果的比较及不同体系中的·OH 生成量,如图 7 所示。

由图 7(a)可知,在 MeOH 存在的情况下,NTA-Fe⁰/SPC 体系中 BPA 的去除率由未加入 MeOH 时的 98.8% 下降到加入 MeOH 时的 37.8%。可以看出,MeOH 对·OH 的快速淬灭导致 BPA 的去除效果大幅下降,·OH 对去除 BPA 的贡献率达 61.0%,说明·OH 在 NTA-Fe⁰/SPC 法去除 BPA 的过程中起着主要作用^[25-26]。



1—加 MeOH;2—不加 MeOH

(a) 自由基淬灭的影响

1—NTA-Fe⁰/SPC;2—Fe⁰/SPC;3—Fe²⁺/H₂O₂

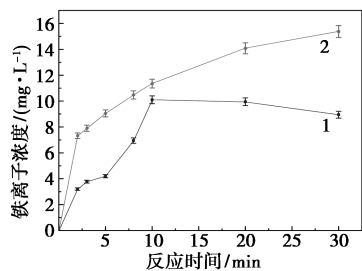
(b)不同体系中·OH的产生量

图7 自由基淬灭对BPA去除的影响及不同体系中的·OH的生成量

由图7(b)可知,采用褪色光度法测定了不同反应体系中·OH的生成量,在pH=7的条件下反应30 min时,各体系·OH的产生量为:Fe⁰/SPC<Fe²⁺/H₂O₂<NTA-Fe⁰/SPC。可以看出NTA-Fe⁰/SPC体系产生的·OH远超其他两个体系,因而也拥有最佳的BPA去除效果。这与前述结果(见图1)相符,同时也再次证实pH中性条件下,NTA显著增强了类Fenton反应产生·OH的作用。

2.8 NTA-Fe⁰/SPC体系中铁离子浓度的变化

以邻二氮菲分光光度法测定溶液内铁离子浓度,根据反应过程中Fe(II)、Fe(III)浓度变化以探究其作用机理。NTA-Fe⁰/SPC反应体系中铁离子浓度的变化如图8所示。



1—Fe(II);2—Fe(III)

图8 NTA-Fe⁰/SPC反应体系中铁离子浓度的变化

在NTA-Fe⁰/SPC体系反应中,Fe(II)以及Fe(III)浓度在10 min内持续升高^[27]。这是由于Fe⁰不断腐蚀溶解,生成Fe(II)进入溶液中[式(1)、式(2)],而后Fe(II)与H₂O₂发生Fenton反应生成·OH和Fe(III),导致Fe(III)浓度升高[式(4)、式(6)];在反应10 min时,NTA-Fe⁰/SPC体系中浓度达到最大,·OH的生成量也最大,Fenton反应基本达到平衡,反应10 min后Fe(II)浓度有所下降,而Fe(III)保持上升,溶解性总Fe量[Fe(II)+Fe(III)]较稳定,占投加Fe⁰量的72%左

右。可以看出,在中性条件下,由于NTA与铁离子形成络合物,使得大部分Fe以溶解态存在于溶液中,这是NTA-Fe⁰/SPC法高效去除BPA的根本原因。

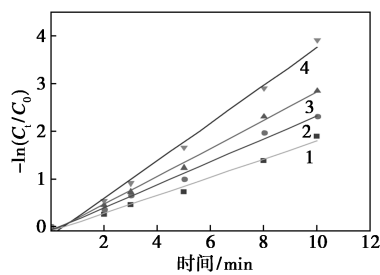
2.9 动力学分析

分别采用伪一级[式(8)]和伪二级[式(9)]动力学模型对NTA-Fe⁰/SPC体系中BPA的去除进行拟合,拟合结果如图9所示,相对应的动力学参数见表1。

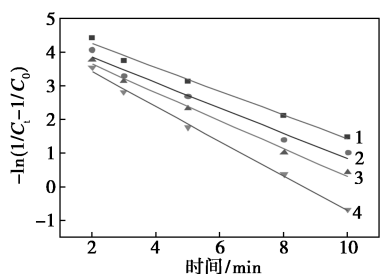
$$-\ln(C_t/C_0) = K_1 t \quad (8)$$

$$-\ln(1/C_t - 1/C_0) = K_2 t \quad (9)$$

式中,C₀为BPA初始浓度,mmol/L;C_t为反应t min时的BPA浓度,mmol/L;K₁(min⁻¹)和K₂[L/(mmol·min)]分别是伪一级和伪二级反应速率常数。



(a)伪一级拟合曲线



(b)伪二级拟合曲线

1—288.15 K;2—293.15 K;3—298.15 K;4—303.15 K

图9 去除BPA的动力学拟合结果

表1 去除BPA的动力学参数

T/K	伪一级		伪二级	
	R ₁ ²	K ₁ /min ⁻¹	R ₂ ²	K ₂ /(L·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)
288.15	0.9834	0.1895	0.9862	0.3530
293.15	0.9878	0.2401	0.9699	0.3753
298.15	0.9933	0.2922	0.9901	0.4159
303.15	0.9901	0.3940	0.9896	0.5130

由表1可见,伪一级和伪二级动力学模型均可拟合BPA去除的过程,说明BPA的去除既包括化学氧化也包括吸附过程,但伪一级(R₁²=0.9834~

0.993 3)更优于伪二级模型($R_2^2=0.969 9\sim 0.990 1$),说明 BPA 的去除以化学反应为主^[17,28],且随着温度的升高反应速率常数增大,该类 Fenton 体系去除 BPA 是吸热反应。根据阿伦尼乌斯公式:

$$\ln K_1 = - (E_a/RT) + \ln A_0 \quad (10)$$

式中: E_a 为表观活化能, J/mol; A_0 为指数前因子, min^{-1} ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为反应温度, K。

由式(10)求得去除 BPA 的表观活化能 E_a 为 $34.68 \text{ kJ}/\text{mol}$,说明该反应是一个表面控制的反应,具有较大的活化能($>29 \text{ kJ}/\text{mol}$)^[29]。

2.10 热力学分析

为了进一步探索该体系去除 BPA 的反应过程,对该反应的热力学进行研究。反应的热力学参数标准自由能(ΔG^0)、标准焓变(ΔH^0)和标准熵变(ΔS^0)由下列方程可得:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_0 \quad (11)$$

$$\ln K_0 = - (\Delta G^0/RT) = - (\Delta H^0/RT) + \Delta S^0/R \quad (12)$$

式中, K_0 (L/g) 是平衡常数, ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 由 $\ln K_0$ 和 $1/T$ 的作图可得^[30],所得热力学参数见表 2。

表 2 BPA 降解热力学参数

T/K	$\ln K_0$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
288.15	5.04	-12.07		395.51
293.15	5.50	-13.40		393.32
298.15	6.09	-15.10	101.89	392.40
303.15	7.20	-18.15		395.95

本研究体系中在各个温度下去除 BPA 的吉布斯标准自由能均为负值,说明该体系反应是自发过程,且随着温度的升高 ΔG^0 的绝对值随之升高,表明温度的升高有利于反应自发的进行。 ΔH^0 为 $101.89 \text{ kJ}/\text{mol}$,可得出该反应为吸热反应且随温度升高反应速率加快。 ΔS^0 在体系任何条件下均为正值,说明固液界面的自由度和无序度增加。

3 结论

(1)NTA- Fe^0 /SPC 体系在 Fe^0 、SPC、NTA 的投加量分别是 0.6 、 $0.6 \text{ mmol}/\text{L}$ 和 $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 的优化条件下,在 $\text{pH}=7$ 和 298.15 K 时经过 30 min 的反应,BPA 的去除率可达 98.8% ,NTA 与铁离子之间的络合作用明显拓宽了该体系的 pH 适用范围。

(2)自由基淬灭实验结果表明,在 NTA- Fe^0 /SPC 去除 BPA 的过程中, $\cdot\text{OH}$ 对去除的贡献率达到了 61.0% 。这表明在该体系中,NTA 与铁离子的络

合作用有助于维持较稳定的 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度,从而显著提高了 $\cdot\text{OH}$ 的产生量。

(3)伪一级 ($R_1^2=0.983 4\sim 0.993 3$) 和伪二级 ($R_2^2=0.969 9\sim 0.990 1$) 动力学模型均能拟合 NTA- Fe^0 /SPC 去除 BPA 的过程,而伪一级模型更优,表明该反应以化学氧化为主;表观活化能为 $34.68 \text{ kJ}/\text{mol}$,属于表面控制的反应。热力学分析结果显示,NTA- Fe^0 /SPC 体系去除 BPA 为自发和吸热的过程。

参考文献

- [1] Chen Q, Lü F, Zhang H, *et al.* Where should Fenton go for the degradation of refractory organic contaminants in wastewater? [J]. *Water Research*, 2023, 229: 119479.
- [2] Nadali Pishnamaz H M, Ranjbar E, Baghdadi M. Application of iron-intercalated graphite for modification of nickel foam cathode in heterogeneous electro-Fenton system: Bisphenol A removal from water at neutral pH [J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139787.
- [3] Ye M, Zhang C, Liu Z, *et al.* E-waste derived CuAu bimetallic catalysts supported on carbon cloth enabling effective degradation of bisphenol A via an electro-Fenton process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122507.
- [4] Cai M, Li J, Wu F, *et al.* Synergistic degradation of bisphenol A in heterogeneous Fenton and photo-Fenton systems catalyzed by graphitized carbon-nano zero valent iron [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110959.
- [5] Han Q, Wang M, Sun F, *et al.* Effectiveness and degradation pathways of bisphenol A (BPA) initiated by hydroxyl radicals and sulfate radicals in water: Initial reaction sites based on DFT prediction [J]. *Environmental Research*, 2023, 216(2): 114601.
- [6] 卢贵玲,朱孟府,邓橙,等.水力空化联合 Fenton 降解双酚 A 的性能研究 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(5): 29-33.
- [7] 马健伟,任淑鹏,宋亚瑞,等.零价铁技术在废水处理领域的应用研究进展 [J]. *化学通报*, 2019, 82(1): 3-11.
- [8] Rezaei F, Vione D. Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-like processes: A review [J]. *Molecules*, 2018, 23(12): 3127.
- [9] Yamaguchi R, Kurosu S, Suzuki M, *et al.* Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334(2): 1537-1549.
- [10] 田凯勋,杨超,肖泉,等.超声强化零价铁/过硫酸钾体系降解 2,4,6-三氯苯酚废水 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3729-3734.
- [11] Xiao K, Pei K, Wang H, *et al.* Citric acid assisted Fenton-like process for enhanced dewaterability of waste activated sludge with in-situ generation of hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2018, 140: 232-242.

- [12] 张文勃, 李晓玲, 刘心怡, 等. EDTA-2Na/Fe(II)对自养生物体系下硝酸盐还原过程的影响[J]. 中国环境科学, 2022, 42(7): 3149-3155.
- [13] Zhang Y, Klammerth N, Chelme-Ayala P, *et al.* Comparison of classical Fenton, nitrilotriacetic acid (NTA)-Fenton, UV-Fenton, UV photolysis of Fe-NTA, UV-NTA-Fenton, and UV-H₂O₂ for the degradation of cyclohexanoic acid [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 178-185.
- [14] Li Y, Sun J, Sun S. Comparison of metoprolol degradation by Fe^{III}-NTA modified Fenton-like reaction in the absence and presence of manganese; Efficiency and intermediates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313(1): 769-776.
- [15] 马红芳, 杨浩宇, 陈思颖, 等. NTA 强化 Fe(II)/PMS 体系降解橙黄 G 的效能与机制 [J]. 华侨大学学报 (自然科学版), 2023, 44(2): 222-232.
- [16] 陈越, 郭波, 邢海双, 等. 生物纳米铁/铈联用过碳酸钠改善污泥脱水性能 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(9): 4708-4717.
- [17] Guo B, Xu T, Zhang L, *et al.* A heterogeneous Fenton-like system with green iron nanoparticles for the removal of bisphenol A: Performance, kinetics and transformation mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 272: 111047.
- [18] 张乃东, 郑威, 彭永臻. 褪色光度法测定芬顿体系中产生的羟自由基 [J]. 分析化学, 2003, (5): 552-555.
- [19] 廖滢滢, 邻二氮菲分光光度法测定水中铁离子含量实验设计 [J]. 化工管理, 2021, (12): 116-117.
- [20] Xiang W, Huang M J, Wu X H, *et al.* Amplification effects of magnetic field on hydroxylamine-promoted ZVI/H₂O₂ near-neutral Fenton like system [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(3): 1275-1278.
- [21] 崔航, 臧学轲, 吕树光. 抗坏血酸强化 Fe(III) 催化过碳酸钠体系降解水溶液中乙苯 [J]. 环境污染与防治, 2018, 40(11): 1262-1266.
- [22] Liang J, Zhang L, Yan W, *et al.* Mechanistic insights into a novel nitrilotriacetic acid-Fe⁰ and CaO₂ process for efficient anaerobic digestion sludge dewatering at near-neutral pH [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116149.
- [23] Xiong L, Ren W, Lin H, *et al.* Efficient removal of bisphenol A with activation of peroxydisulfate via electrochemically assisted Fe(III)-nitrilotriacetic acid system under neutral condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123874.
- [24] 王真然, 彭蕴澜, 刘义青, 等. 羟胺强化 Fe(III)-NTA 络合物活化过二硫酸盐降解磺胺甲噁唑 [J]. 安全与环境学报, 2024, 24(3): 1163-1172.
- [25] Xu X M, Zhou Y H, Li S S, *et al.* Activation of sodium percarbonate with Fe₃O₄@MXene composite for the efficient removal of bisphenol A [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 11.
- [26] 臧学轲. 羟胺促进柠檬酸-Fe²⁺ 活化过碳酸钠降解三氯乙烯 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2018, 44(3): 454-462.
- [27] Martone L, Minella M, Minero C, *et al.* Effective degradation of ibuprofen through an electro-Fenton process, in the presence of zero-valent iron (ZVI-EF) [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 132894.
- [28] 李赛, 田瑜, 徐婷婷, 等. 绿色纳米零价铁为催化剂的类芬顿法降解甲基橙 [J]. 应用化工, 2020, 49(2): 302-307.
- [29] Lin J, Sun M, Liu X, *et al.* Functional kaolin supported nanoscale zero-valent iron as a Fenton-like catalyst for the degradation of Direct Black G [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 664-672.
- [30] 李赛. 绿色合成纳米零价铁与膨润珍珠岩负载纳米零价铁降解混合染料的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2019. ■

(上接第 158 页)

- [6] 邵怀启, 李会, 林吉超, 等. 聚 α -烯烃合成润滑油催化剂的技术进展 [J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(4): 51-55.
- [7] 张耀, 段庆华, 刘依农, 等. 离子液体催化 1-癸烯齐聚制备聚 α -烯烃的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(11): 62-65.
- [8] Nomura K, Zhang S. Design of vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization [J]. *Chemistry Review*, 2011, 111(3): 2342-2362.
- [9] Wang Y, Zuo M, Li Y. Theoretical investigation of the mechanism of ethylene polymerization with salicylaldehyde vanadium (III) complexes [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(4): 657-666.
- [10] Lahtela M, Pakkanen T A, Nissfolk F. Molecular modeling of poly- α -olefin synthetic oils [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(25): 10267-10271.
- [11] 张大伟. 离子液体催化 1-癸烯齐聚物的合成及其应用研究 [D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [12] 王成欢, 毕玉琦, 杨明. 润滑材料 1-癸烯齐聚物的合成与性能研究 [J]. 航空材料学报, 2015, 35(1): 45-50.
- [13] 李洪梅, 曹祖宾, 石薇薇, 等. 1-癸烯聚合制备高黏度聚 α -烯烃合成油 [J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(9): 81-85.
- [14] Small B L, Marcucci A J. Iron catalyst for the head-to-head dimerization of α -olefins and mechanistic implications for the production of line α -olefins [J]. *Organometallic*, 2001, 20(26): 5738-5744.
- [15] Antonsen D H, Hoffman P S, Stearns R S. Preparation and properties of oligomers from 1-octene [J]. *I & E Product Research and Development*, 1963, 3(2): 224-226.
- [16] 王成欢. AlCl₃-Et₃NHCl 离子液体催化 α -烯烃齐聚反应的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [17] 王京, 吴燕珍, 王乃鑫, 等. 运用多谱学分析技术测定高黏度聚 α -烯烃的结构 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 7(1): 93-100.
- [18] Leckel D, Liwanga-Ehumbu M. Diesel-selective hydrocracking of an iron-based Fischer-Tropsch wax fraction (C₁₅-C₄₅) using a MoO₃-modified noble metal catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2330-2336.
- [19] 吴学谦, 翁惠新. 煤制烯烃合成低黏度聚 α -烯烃基础油工艺研究 [J]. 中外能源, 2013, 18(10): 71-74.
- [20] Peuckert M, Keim W. A new nickel complex for the oligomerization of ethylene [J]. *Organometallics*, 1983, 2(5): 594-597. ■