



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812139

中图分类号 X703

文献标识码 A

秦宝雨, 唐海, 严律, 等. 紫外活化过硫酸盐/甲酸体系还原水中 Cr(VI) 机理及影响因素[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2121-2129.

QIN Baoyu, TANG Hai, YAN Lü, et al. Mechanism and influencing factors of aqueous Cr(VI) reduction by carbon dioxide anion radical based on the UV-activated sodium persulfate/formic acid system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2121-2129.

紫外活化过硫酸盐/甲酸体系还原水中 Cr(VI) 机理及影响因素

秦宝雨, 唐海*, 严律, 苏春景

安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000

第一作者: 秦宝雨(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染治理与资源化利用。E-mail: 1209368573@qq.com

*通信作者: 唐海(1976—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 水污染治理与资源化利用。E-mail: tanghai@ahpu.edu.cn

摘要 采用紫外活化过硫酸盐/甲酸体系所产生的还原性二氧化碳阴离子自由基(CO_2^-), 研究了水溶液中高浓度 Cr(VI) 的去除效果; 使用电子自旋共振(ESR)技术, 鉴定识别了体系中产生的活性自由基; 分析了体系的活化机理及其对 Cr(VI) 的还原机制; 考察了过硫酸盐投加量、初始 pH、腐殖酸、无机阴离子(Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^-)及初始 Cr(VI) 浓度等对 Cr(VI) 去除的影响。结果表明: 紫外活化过硫酸盐/甲酸体系可以有效还原 Cr(VI), 当过硫酸钠与甲酸浓度分别为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 未调初始 pH 为 2.4 时, 初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr(VI) 在 50 min 内基本完全可被还原; 此外, Cr(VI) 还原去除率随过硫酸盐浓度升高而增强, 在酸性条件下(pH=2.4), 体系对 Cr(VI) 的还原效率最高, 随着 pH 的增大, 还原效率明显降低。进一步研究表明, Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 对 Cr(VI) 的还原都存在抑制作用, 在相同浓度下, 其抑制程度分别为 $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 腐殖酸也对 Cr(VI) 的去除存在抑制作用。紫外活化过硫酸盐/甲酸体系还原 Cr(VI) 过程符合零级反应动力学方程, 其动力学常数为 $78.467 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 。本研究结果为 Cr(VI) 废水的处理提供了一种高效的还原新技术。

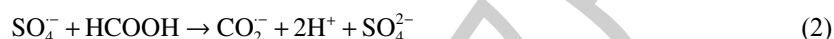
关键词 紫外活化过硫酸盐/甲酸体系; 二氧化碳阴离子自由基; 六价铬还原

铬是一种易致癌、致突变和高毒性的环境污染物^[1], 环境中铬含量主要来自于电镀、冶金和制革行业等工业活动废水的排放^[2]。铬主要为 Cr(III) 和 Cr(VI), Cr(III) 可以通过简单加碱沉淀的方法予以去除。相较而言, Cr(VI) 毒性是 Cr(III) 的 100 倍, 且高迁移性使得 Cr(VI) 更容易在生物体和人体中积累, 对生态环境及人体健康造成了严重的威胁^[3-4]。当前含铬废水的处理方法主要有离子交换法^[5]、膜分离法^[6]和化学还原法^[7]等, 然而大量实践表明, 这些处理方法仍然存在处理费用高和较严重的二次污染问题。目前, 高毒性的 Cr(VI) 向低毒性的 Cr(III) 转化的高效还原方法, 由于降低了其对环境的危害, 已成为是含铬废水处理的研究热点之一。高级还原技术(ARPs)是在高级氧化技术(AOPs)基础上发展起来的, 区别在于前者可产生还原性自由基, 包括水合电子(e_{aq}^-)、原生态氢($\text{H}\cdot$)和二氧化碳阴离子自由基(CO_2^-)等。近年来, 对于 CO_2^- 的研究屡有报道^[8-9], CO_2^- 被证实是

收稿日期: 2018-12-20; 录用日期: 2019-03-27

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(1608085ME118); 安徽省优秀人才基金资助项目(gxyqZD2016120)

一种强还原性自由基, 氧化还原电位为 $-1.9\text{ V}^{[10]}$, 目前有研究^[11-12]表明, CO_2^- 可以与 $\text{Hg}(\text{II})$ 、取代苯化合物^[13]、四氯化碳^[10]、 $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[14]等反应, 且均具有较好的还原去除效果。有研究^[13]表明, CO_2^- 产生的主要方法为向 AOPs 体系中加入甲酸或者甲酸盐, 使含有 SO_4^- 、 $\text{HO}\cdot$ 的氧化性体系转化为还原性体系(如式(1)和式(2)所示), 进而对高氧化态的污染物表现出明显的去除效果。JIANG 等^[15]向过碳酸钠/ $\text{Fe}(\text{II})$ 和过氧化钙/ $\text{Fe}(\text{II})$ 类芬顿体系中加入 HCOOH 之后, 可以明显降解四氯化碳。REN 等^[14]在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 HCOO^- 初始浓度分别为 50 、 30 和 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 热活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{HCOO}^-$ 体系, 反应 240 min 之后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率可以达到 99% 。



本研究采用紫外(UV)活化过硫酸盐(PS)/甲酸(FA)体系还原高浓度 $\text{Cr}(\text{VI})$, 利用UV、UV/PS和UV/PS/FA体系对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原效果的对比, 结合电子自旋共振(ESR)对体系中产生的主要自由基进行了检测分析, 研究了UV/PS/FA体系的活化机制及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原机制, 并考察体系主要反应条件以及复杂水体环境中天然有机物(NOM)、无机阴离子对体系还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响, 以期高浓度 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原提供新型高效的、实用性较强的均相光催化处理方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、硝酸钠(NaNO_3)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、氢氧化钠(NaOH)、甲酸(HCOOH)、二苯碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)均为分析纯; 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)为优级纯; 腐植酸(黄腐酸 $\text{FA} \geq 90\%$)。

紫外分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司)、光催化反应仪(PL-02, 北京普林塞斯科技有限公司)、pH计(PHS-3C, 上海天达仪器有限公司)、ESR检测仪(A300, 布鲁克)。

1.2 实验与分析方法

用重铬酸钾和去离子水配置模拟不同浓度的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水。采用石英玻璃圆底试管作为反应瓶($V=50\text{ mL}$), 先将一定浓度的PS、FA和模拟废水取至反应瓶混合均匀, 置于光催化反应仪里, 开启磁力搅拌($400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)和紫外光源($P=500\text{ W}$)进行反应(预开启紫外灯管 30 min 保证光强稳定), 按照既定时间取样分析, 每组实验另外设置2个平行实验组。

$\text{Cr}(\text{VI})$ 含量采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-1987)测定; 采用ESR进行检测分析主要自由基种类, ESR检测条件: 中心磁场为 350.00 mT ; 扫描宽度为 15.00 mT ; 扫描时间为 30.00 s ; 微波功率为 3.99 mW ; 调制幅度为 0.10 mT ; 转化时间为 40.00 s 。

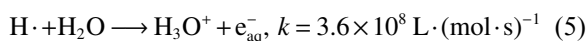
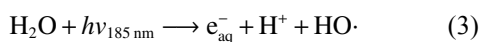
2 结果与讨论

2.1 UV活化PS耦合FA体系降解 $\text{Cr}(\text{VI})$ 对比及还原机制分析

在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 分别对比了单独UV、UV/PS和UV/PS/FA体系对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原效率, 实验结果如图1所示。由图1可知, 当PS和FA分别为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始pH为 2.4 (未调节), 单独UV和UV/PS体系在 50 min 内对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 没有还原去除效果; 当向UV/PS体系中加入FA之后, 在 50 min 内 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率高达 100% 。由此可见, UV/PS/FA体系对高浓度 $\text{Cr}(\text{VI})$ 具有很好的去除效果。

有研究表明, 水分子在真空紫外(VUV, $\lambda=185\text{ nm}$)照射的条件下能够产生具有还原性的原生态氢($\text{H}\cdot$)和水合电子(e_{aq}^-)^[16-19], 见式(3)~式(5)。为避免 $\text{H}\cdot$ 和 e_{aq}^- 对本体系带来的干扰, 实验所用紫外光波长范围为 $200\sim 350\text{ nm}$, 故单独UV对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 不存在还原效果。UV活化PS过程中会产生 SO_4^- 和 $\text{HO}\cdot$, 加入FA之后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效果明显增强, 这是由于FA可以与 SO_4^- 反应产生 CO_2^- , 通

过 CO_2^- 与 Cr(VI) 的相互作用，进而高效还原 Cr(VI) 为 Cr(III) 。



2.2 反应自由基的 ESR 表征

为了进一步探明 UV/PS/FA 的活化机制及对 Cr(VI) 的还原机理，以 DMPO 为自由基捕获剂，采用 ESR 对体系中的自由基进行了检测分析。在 PS 浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下，通过改变 FA 和 Cr(VI) 的浓度，以 UV 照射 15 min 所捕获的自由基信号峰强度为依据，考察了自由基信号强度与 FA 浓度、 Cr(VI) 浓度之间的变化关系，结果如图 2 所示。由 ESR 表征结果可知，图 2(a)~图 2(c) 均出现了明显且强度相同的 DMPO- CO_2^- 加合物信号峰，与 LIU 等^[20] 和 VILLAMENA 等^[21] 报道的 DMPO- CO_2^- 加合物峰值相一致，从而证实了 UV/PS/FA 体系确实可以产生 CO_2^- 。通过比较图 2(a) 和图 2(b) 可知，在没有 Cr(VI) 干扰的条件下，FA 浓度由 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，UV/PS/FA 体系中出现的 DMPO- CO_2^- 加合物信号峰强度得到明显提高，这表明升高 FA 浓度可以提高 CO_2^- 产率，证明 FA 直接参与了 CO_2^- 的生成反应。由图 2(b) 和图 2(c) 可以看出，UV/PS/FA 体系中有 Cr(VI) 存在时，DMPO- CO_2^- 加合物信号峰强度明显减弱，这说明体系中产生的 CO_2^- 可以与 Cr(VI) 发生反应，并将 Cr(VI) 还原去除，初步推断反应机理如图 3 所示。

2.3 单因素影响实验

2.3.1 PS 浓度对 Cr(VI) 还原效果的影响

当初始 Cr(VI) 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，FA 浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，PS 浓度为 $10 \sim 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应在 60 min 内， Cr(VI) 去除率的变化情况如图 4 所示。从图 4 可以看出，当 PS 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，在 40 min 内 Cr(VI) 去除率仅为 35.2%；当 PS 增加为 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， Cr(VI) 去除率提高至 100%，PS 对 Cr(VI) 的还原具有明显的促进效果。导致上述结果的主要原因是：随着 PS 浓度的增加，体系可以产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[22]，而随着 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的增加，提高了 FA 的利用率，加快了体系产生 CO_2^- 的速率，进而增强了 Cr(VI) 还原的效率。

2.3.2 初始 pH 的影响

初始 Cr(VI) 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、FA 浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，考察在 60 min 内，随着初始 pH 改变， Cr(VI) 去除率的变化趋势，实验结果见图 5。反应前后体系 pH 存在微

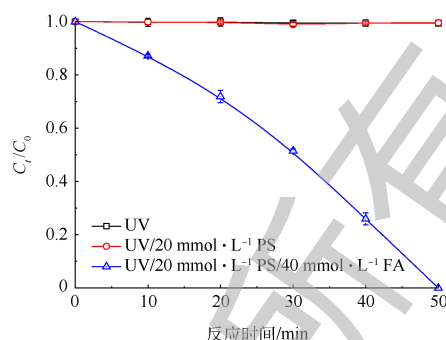


图 1 UV、UV/PS、UV/PS/HCOOH 还原 Cr(VI)
Fig. 1 Reduction of Cr(VI) by UV, UV/PS and UV/PS/HCOOH

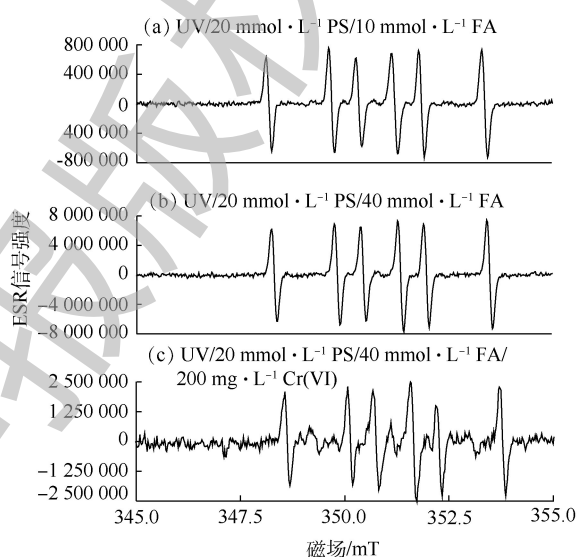


图 2 UV/PS/FA 反应体系 ESR 表征谱图
Fig. 2 ESR spectra for UV/PS/FA system

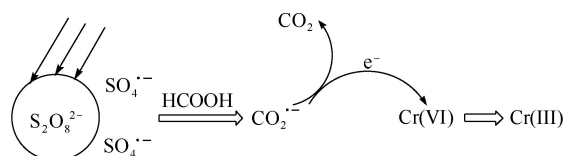


图 3 UV/PS/FA 体系还原 Cr(VI) 机理
Fig. 3 Mechanism of Cr(VI) reduction by UV/PS/FA system

弱改变,由图5可知,随着pH由2.4升高到9.0时,Cr(VI)还原效率呈现明显的下降趋势。当pH=2.4时,在50 min内Cr(VI)可以完全被去除;当pH=9.0时,Cr(VI)在50 min内的去除率仅为16.8%。这说明UV/PS/FA在酸性条件下具有较好的还原效果,而在中性尤其是碱性条件下,还原性能会受到明显抑制。这是因为FA的 $pK_a=3.75$,改变体系pH会影响FA在溶液中的存在形态,即分子态(HCOOH)或离子态(HCOO⁻),两者与SO₄^{·-}的反应速率常数存在差异性,FA分子态更容易与SO₄^{·-}反应产生CO₂⁻[20],因此,随着pH的升高,Cr(VI)还原效率逐渐降低。

2.3.3 无机离子的影响

图6为初始Cr(VI)浓度为200 mg·L⁻¹、PS浓度为20 mmol·L⁻¹、FA浓度为40 mmol·L⁻¹,水中常见阴离子Cl⁻、HCO₃⁻和NO₃⁻对UV/PS/FA体系降解Cr(VI)的影响,每种离子浓度均为100 mmol·L⁻¹。由图6可知,Cl⁻、HCO₃⁻和NO₃⁻3种离子均会抑制Cr(VI)的还原去除,在相同浓度条件下,其抑制程度强弱的顺序为HCO₃⁻>NO₃⁻>Cl⁻。当Cl⁻浓度为100 mmol·L⁻¹时,50 min内Cr(VI)的去除率由100%降低为74.3%,这表明高浓度的Cl⁻对Cr(VI)降解存在严重的抑制效果。其主要原因是:Cl⁻可以与SO₄^{·-}反应生成低活性的氯自由基(Cl[·])和超氯自由基(Cl₂^{·-}),从而减少了体系SO₄^{·-}的量[23],见式(6)和式(7);同时,生成的Cl₂^{·-}会进一步与HCOOH发生反应[24],故Cl⁻抑制了体系中CO₂⁻的产生,从而进一步抑制了Cr(VI)的降解。XU等[25]在四氯化碳降解研究中也发现,低浓度Cl⁻存在微弱抑制效果,高浓度Cl⁻的抑制效果更加明显。

当NO₃⁻投加量是100 mmol·L⁻¹时,50 min内Cr(VI)去除率降低为41.6%。推断原因是:溶液中NO₃⁻的增加会消耗体系中氧化性自由基SO₄^{·-}[26](式(8)),虽然反应产物为硝酸根自由基(NO₃[·]),可以替代SO₄^{·-}与HCOOH反应产生主要还原性自由CO₂⁻[27](式(9)),但增加的反应步骤,大大降低了整体的反应速率,因此,NO₃⁻对Cr(VI)还原亦表现出抑制作用。

当体系中HCO₃⁻浓度为100 mmol·L⁻¹时,对体系还原Cr(VI)的抑制效果最为明显,50 min去除率降低至26.7%。这是由于当溶液中加入HCO₃⁻,会使溶液pH升高,由2.3.2节可知,提高pH不利于Cr(VI)降解。此外,随着HCO₃⁻浓度的增加,其会与体系产生的SO₄^{·-}发生反应并产生具有氧化性的碳酸根自由基(CO₃^{·-})(见式(10)),从而降低SO₄^{·-}与FA反应产生CO₂⁻的概率[28],且过量的HCO₃⁻还可

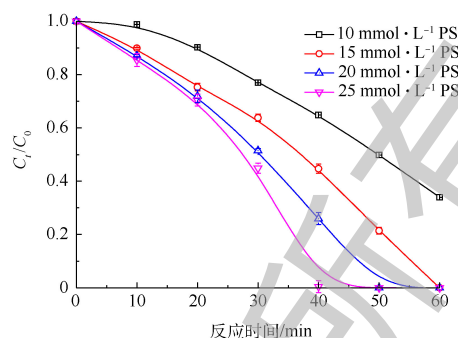


图4 PS浓度对Cr(VI)还原效果的影响
Fig. 4 Effect of PS dosage on Cr(VI) reduction

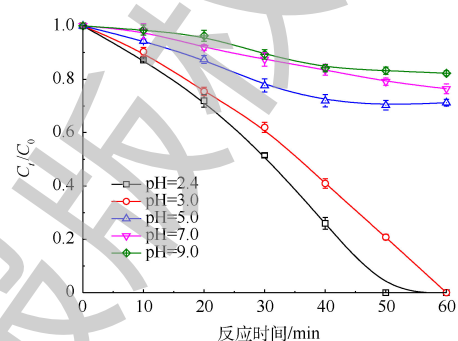


图5 初始pH对Cr(VI)去除率的影响
Fig. 5 Effect of initial pH on Cr(VI) removal efficiency

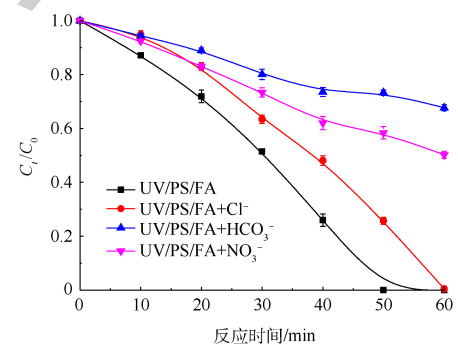


图6 Cl⁻、HCO₃⁻和NO₃⁻浓度对Cr(VI)还原去除效果的影响
Fig. 6 Effects of Cl⁻, HCO₃⁻ and NO₃⁻ on Cr(VI) removal efficiency

能与 CO_2^- 相互反应产生 CO_3^- ^[29](见式 (11)), 故高浓度 HCO_3^- 也会抑制 Cr(VI) 的还原。



2.3.4 天然有机物 (NOM) 的影响

腐殖酸 (HA) 是天然水体中的主要有机物^[30]。实验中以 HA 模拟自然水体中的有机物, 当 Cr(VI) 初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、FA 浓度为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察不同浓度 HA 对 Cr(VI) 降解效果的影响, 实验结果见图 7。由图 7 可知, 当 HA 浓度为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 50 min 内 Cr(VI) 的去除率为 100%; 当 HA 浓度提高到 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI) 的去除率降低为 68.1%。因此, HA 会抑制 Cr(VI) 的还原。这可能是由于 HA 是一种天然有机物, 会与强氧化性的自由基反应得到矿化^[31], 故 HA 的加入会减少 SO_4^- 的量, 从而抑制 CO_2^- 的产生, 最终降低了 Cr(VI) 还原去除速率。

2.3.5 Cr(VI) 初始浓度的影响及动力学拟合

当 PS 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、FA 浓度为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 改变 Cr(VI) 初始浓度, 考察 Cr(VI) 初始浓度对 Cr(VI) 去除的影响, 实验结果见图 8。由图 8 可知, Cr(VI) 去除率随着 Cr(VI) 初始浓度的增加而降低, 但 UV/PS/FA 体系对不同浓度的 Cr(VI) 都有很好的去除效果。当 Cr(VI) 初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 20 min 内 Cr(VI) 去除率就可以到达 100%, 将 Cr(VI) 完全去除, 当 Cr(VI) 初始浓度提高为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 60 min 内的去除率仅为 56%。这是因为当 PS 和 FA 浓度一定时, 单位时间内产生的 SO_4^- 和 CO_2^- 的量基本维持不变, CO_2^- 还原 Cr(VI) 的能力也是一定的, 随着 Cr(VI) 浓度的增加, 被还原 Cr(VI) 的量与起始 Cr(VI) 的量的比值下降, 表观去除率变小。

当初始 Cr(VI) 浓度为 200、240 和 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在一定的反应时间内, 对 Cr(VI) 的还原过程进行反应动力学拟合, 拟合结果如图 9 所示。由图 9 可知, dC 与 dt 有很好的线性关系, 这说明 UV/PS/FA 降解 Cr(VI) 的反应符合零级反应动力

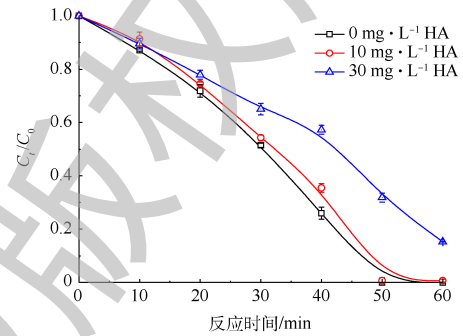


图 7 腐植酸对 Cr(VI) 降解的影响
Fig. 7 Effect of humic acid on Cr(VI) reduction

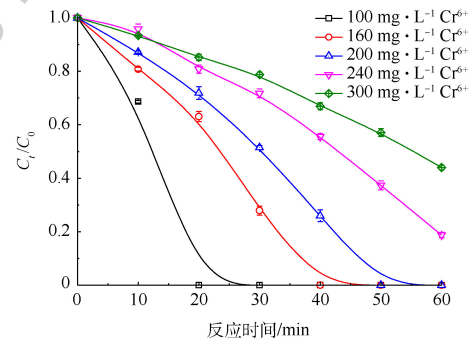


图 8 Cr(VI) 初始浓度的影响
Fig. 8 Effects of initial concentration on Cr(VI) reduction

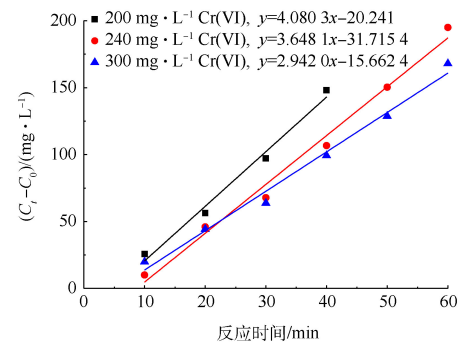


图 9 不同初始浓度下 Cr(VI) 还原过程的零级动力学分析
Fig. 9 Zero-order kinetics of Cr(VI) reduction with different initial concentrations

学。通过拟合得到 Cr(VI) 不同初始浓度下还原速率常数 (见表 1)。由表 1 可知, 当 Cr(VI) 初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、FA 浓度为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI) 还原反应速率常数为 $78.467 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 。WANG 等^[32] 发现 Fe(III) 浓度为 $179.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 1.0 时, 均相光催化还原 Cr(VI) 也遵循零级动力学反应方程式, 且反应动力学常数仅为 $0.934 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, 相对而言, UV/PS/FA 体系对 Cr(VI) 具有更加高效的还原效率。

3 结论

1) 采用 UV/PS/FA 体系, 实现了对高浓度 Cr(VI) 的还原处理。当 Cr(VI) 初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、FA 浓度为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在反应 50 min 后 Cr(VI) 基本完全被还原去除。对反应过程中的活性自由基采用 ESR 技术进行表征, 证实了 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的存在。

2) UV/PS/FA 体系在酸性条件下具有较强的还原能力, 随着体系 pH 的升高还原作用呈现明显下降趋势。随着体系中 PS 浓度的升高, Cr(VI) 去除率逐渐提高。水溶液中存在的 HA 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 都会在不同程度对 Cr(VI) 的还原产生抑制作用。

3) 对不同初始浓度下 Cr(VI) 降解过程进行动力学分析推导, 可知其符合零级反应动力学, 且初始 Cr(VI) 浓度为 200、240 和 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对应的反应速率常数分为 78.467、70.156 和 $56.577 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 。本研究为 Cr(VI) 废水的处理提供了高效的还原方法。

参考文献

- [1] CHAKRABARTI S, CHAUDHURI B, BHATTACHARJEE S, et al. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 153(1): 86-93.
- [2] BRAHIMI R, BESSEKHOUD Y, NASRALLAH N, et al. Visible light CrO_4^{2-} reduction using the new $\text{CuAlO}_2/\text{CdS}$ hetero-system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219-220(6): 19-25.
- [3] MITRA P, SARKAR D, CHAKRABARTI S, et al. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(1): 54-60.
- [4] WU P X, LI S Z, JU L T, et al. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219-220(6): 283-288.
- [5] BALAN C, VOLF I, BILBA D. Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure[J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2013, 19(4): 615-628.
- [6] CHEN S S, LI C W, HSU H D, et al. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 1075-1080.
- [7] SU C, LUDWING R D. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(16): 6208-6216.

表 1 不同初始浓度下 Cr(VI) 的还原反应速率常数
Table 1 Zero-order rate constant of Cr(VI) reduction with different initial concentrations

Cr(VI)初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$k/(\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
200	78.467	0.981
240	70.156	0.986
300	56.577	0.985

- [8] TACHIKAWA T, TOJO S, FUJITSUKA M, et al. Direct observation of the one-electron reduction of methyl viologen mediated by the CO_2 radical anion during TiO_2 photocatalytic reactions[J]. *Langmuir*, 2004, 20(22): 9441-9444.
- [9] XU M H, GU X G, LU S G, et al. Degradation of carbon tetrachloride in thermally activated persulfate system in the presence of formic acid[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2016, 286(3): 1-9.
- [10] JIANG W C, TANG P, LU S G, et al. Enhanced reductive degradation of carbon tetrachloride by carbon dioxide radical anion-based sodium percarbonate/Fe(II)/formic acid system in aqueous solution[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2018, 12(2): 6-15.
- [11] BERKOVIC A M, GONZALEZ M C, RUSSO N, et al. Reduction of mercury(II) by the carbon dioxide radical anion: A theoretical and experimental investigation[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(49): 12845-12850.
- [12] FAN L, ZHOU A L, ZHONG L R, et al. Photoinduced reduction of high concentration Hg(II) to Hg_2Cl_2 from acid wastewater with the presence of fulvic acid under anaerobic conditions[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 13-20.
- [13] ROSSO J A, BERTOLOTTI S G, BRAUN A M, et al. Reactions of carbon dioxide radical anion with substituted benzenes[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2010, 14(5): 300-309.
- [14] REN H J, HOU Z M, HAN X, et al. Highly reductive radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ deriving from a system with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and formate anion: Implication for reduction of Cr(VI) from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 638-645.
- [15] JIANG W C, TANG P, LU S G, et al. Comparative studies of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{formic acid}$, sodium percarbonate/Fe(II)/formic acid and calcium peroxide/Fe(II)/formic acid processes for degradation performance of carbon tetrachloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 453-461.
- [16] GONZALEZ M C, BRAUN A M. VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1995, 21(8/9): 837-859.
- [17] IMOBERDORF G, MOHSENI M. Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 240-246.
- [18] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [19] MOUSSAVI G, HOSSAINI H, JAFARI S J, et al. Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 290(1): 86-93.
- [20] LIU X W, ZHONG J E, FANG L, et al. Trichloroacetic acid reduction by an advanced reduction process based on carboxyl anion radical[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 56-63.

- [21] VILLAMENA F A, LOCIGNO E J, ROCKENBAUER A, et al. Theoretical and experimental studies of the spin trapping of inorganic radicals by 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO). 2. Carbon dioxide radical anion[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(49): 13253-13258.
- [22] XIE P C, MA J, LIU W, et al. Impact of UV/persulfate pretreatment on the formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination of natural organic matter[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 203-211.
- [23] DENG J, SHAO Y S, GAO N Y, et al. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222(2): 150-158.
- [24] HASEGAWA K, NETA P. Rate constants and mechanisms of reaction of Cl_2^- radicals[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(8): 854-857.
- [25] XU M H, GU X G, LU S G, et al. Degradation of carbon tetrachloride in thermally activated persulfate system in the presence of formic acid[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2016, 286(3): 438-446.
- [26] NETA P, HUIE R E. Rate constants for reactions of nitrogen oxide (NO_3) radicals in aqueous solutions[J]. *Meat Technology*, 1986, 90(19): 4644-4648.
- [27] EXNER M, HERRMANN H, ZELLNER R. Rate constants for the reactions of the NO_3 radical with $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ and $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ in aqueous solution between 278 and 328 K[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, 18(4): 359-378.
- [28] DRAGANIC Z D, NEGRON-MENDOZA A, SEHESTED K, et al. Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range[J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C: Radiation Physics and Chemistry*, 1991, 38(3): 317-321.
- [29] PADMAJA S, NETA P, HUIE R E. Rate constants for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature and solvent dependence[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2010, 25(6): 445-455.
- [30] HALL E S, PACKHAM R F. Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants[J]. *Journal American Water Works Association*, 1965, 57(9): 1149-1166.
- [31] LIU S, LIM M, FABRIS R, et al. Removal of humic acid using TiO_2 photocatalytic process: Fractionation and molecular weight characterisation studies[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 263-271.
- [32] WANG S L, CHEN C C, TZOU Y M, et al. A mechanism study of light-induced Cr(VI) reduction in an acidic solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 223-228.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Mechanism and influencing factors of aqueous Cr(VI) reduction by carbon dioxide anion radical based on the UV-activated sodium persulfate/formic acid system

QIN Baoyu, TANG Hai*, YAN Lü, SU Chunjing

School of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China

*Corresponding author, E-mail: tanghai@ahpu.edu.cn

Abstract The removal of high concentration of Cr(VI) in aqueous solution was studied by using ultraviolet activated persulfate/formic acid system to produce carbon dioxide anion radicals ($\text{CO}_2^{\cdot-}$). The active free radicals produced in the system were identified by Electron paramagnetic resonance (EPR), and the mechanisms of radical activation and Cr(VI) reduction in this system were also discussed. The effects of persulfate dosages, initial pH, humic acid, inorganic anions (Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-) and the initial concentration of Cr(VI) on Cr(VI) removal were systematically investigated. The results showed that an effective Cr(VI) reduction occurred in ultraviolet activated persulfate/formic acid system, and Cr(VI) with an initial concentration of $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ could be almost completely reduced within 50 min at the sodium persulfate concentration of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, formic acid concentration of $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the initial pH of 2.4 (without the adjustment). In addition, the reduction efficiency of Cr(VI) increased with the increase of persulfate concentration. The highest reduction efficiency of Cr(VI) appeared at acidic conditions of $\text{pH}=2.4$. The reduction efficiency decreased significantly with the increase of pH. Further studies revealed that Cl^- , HCO_3^- and NO_3^- inhibited the reduction of Cr(VI), the order of their inhibition degree at the same concentration was $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, and humic acid was also an inhibition factor for the removal of Cr(VI) at the same concentration. Ultraviolet activated persulfate/formic acid system was well fitted with the zero-order kinetic equation with the kinetic constant of $78.467 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, which provides an efficient new reduction technology for Cr(VI) wastewater treatment.

Keywords ultraviolet activated persulfate/formic acid system; carbon dioxide anion radical; Cr(VI) reduction