

太阳光下 TiO_2 光催化还原 Cr(VI) 影响因素研究

黄云镜 于计生 唐丽梅 李青松*

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,青岛 266580)

摘 要 在模拟太阳光下,探讨了催化剂加入量、 Cr(VI) 离子初始浓度、pH、反应温度及部分无机盐对光催化还原过程的影响。结果表明: Cr(VI) 离子去除率随催化剂加入量的增大而升高;随 Cr(VI) 离子初始浓度的增大, Cr(VI) 离子去除率逐渐减小,当初始浓度达到 0.025g/L 时, Cr(VI) 去除率几乎不再随光照时间的增加而变化;体系酸碱度对还原过程影响较大, Cr(VI) 离子去除率随 pH 减小逐渐增大;反应温度为 25℃ 时 Cr(VI) 离子还原程度最高;在相同的加入量下, Na_2SO_3 溶液能够提高 Cr(VI) 离子光催化还原率,而 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaCl 溶液具有明显的抑制作用。

关键词 Cr(VI) 、 TiO_2 催化剂,光催化还原

Study on the reduction of Cr(VI) by TiO_2 catalyst under simulated sunlight irradiation

Huang Yunjing Yu Jisheng Tang Limei Li Qingsong

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China),
Qingdao 266580)

Abstract The influence of the amount of catalyst, the initial concentration of Cr(VI) ion, pH value, reaction temperature and some inorganic salts on the photocatalytic reduction process were investigated under simulated sunlight. The results showed that Cr(VI) ion removal rate increased with increasing the amount of Cr(VI) ions. Cr(VI) removal rate decreased gradually with the increase of initial concentration. When the initial concentration reached 0.025g/L, the removal rate of Cr(VI) almost did not change with the prolonging of irradiation time. The state of Cr(VI) ion and the oxidation-reduction reaction were greatly affected by pH value of system. The removal rate of Cr(VI) increased with the decrease of pH value. The reaction temperature was 25℃. The reduction of Cr(VI) was the highest when the reaction temperature was 25℃. The photocatalytic reduction rate of Cr(VI) ions was enhanced by Na_2SO_3 solution, while $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and NaCl solution had obvious inhibitory effect.

Key words Cr(VI) , TiO_2 catalyst, photocatalytic reduction

Cr(VI) 是水体中常见的重金属污染物,主要来源于电镀、纺织、印染、冶金、医药等行业。 Cr(VI) 具有极强的毒性,是 Cr(III) 的 100 多倍,在生物体内累计到一定程度会诱发生物体产生畸变、癌变等病变^[1]。因此,含 Cr(VI) 废水的处理一直是研究的热点。目前处理含 Cr(VI) 废水的常用方法为化学还原法,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Fe_2SO_4 还原剂价格较高,使得含 Cr(VI) 废水的处理成本增大。

光催化技术起源于 20 世纪 70 年代,自 Fujishima 和 Honda 发现光催化现象以来,已有诸多研究人员采用 TiO_2 光催化降解 Cr(VI) ^[2-3]。在实际含

Cr(VI) 废水体系中,光催化还原反应机理复杂,影响因素较多。本研究以商业化 TiO_2 (P25) 为催化剂,在模拟太阳光下系统探究了 pH、 Cr(VI) 初始浓度、催化剂加入量、水中常见盐及温度对光催化还原效果和速率的影响,并对以上因素影响光催化还原 Cr(VI) 的原因进行了多方面的分析。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 、氯化钠、过硫酸钾、亚硫酸钠、蒸馏水、二苯碳酰二肼及其他试剂,均为分析纯; TiO_2 (P-25

基金项目:国家自然科学基金(51172284)

作者简介:黄云镜(1991-),女,硕士研究生,主要从事光催化及无机膜等方面的研究。

联系人:李青松。

型),德国 Degussa 公司,物相组成为 80:20 的锐钛矿和金红石,表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 30nm 。

紫外-可见分光光度计(759S 型),上海棱光技术有限公司;氙灯(300W),北京泊菲莱科技有限公司;数显加热型磁力搅拌器(MS-H280-Pro LED 型),北京新诺立华仪器有限公司;pH 计(PHS-3C 型),上海维菱科学仪器有限公司。

1.2 最大波长的确定及标准曲线的绘制

采用紫外分光光度计对 Cr(VI) 溶液在 $300\sim 800\text{nm}$ 范围内进行全波段扫描,确定最大吸收波长在 545nm 处。

分别配制 0.002 、 0.005 、 0.01 、 0.015 和 0.02g/L 的 Cr(VI) 标准溶液,采用分光光度计在 545nm 处测量样品的吸光度,以浓度 c 对吸光度 A 作图,得到标准曲线方程 $c=0.0049A$, $R^2=0.9929$ 。

1.3 实验方法

反应在带有夹套的反应器中进行。反应时,取一定量的 P25 分散在 Cr(VI) 溶液中,采用氢氧化钠溶液及盐酸调节溶液 pH。光催化反应之前,先将混合反应溶液在黑暗状态下用磁力搅拌器充分搅拌 1h ,使得 Cr(VI) 同 TiO_2 催化剂达到吸附脱附平衡。经光照反应后,每隔 15min 取 1 次样品进行分析。

1.4 Cr(VI) 的测定^[4]

以加入 1mL 蒸馏水和 2mL 显色剂的空白溶液作为参比溶液,采用紫外-可见分光光度计在 545nm 处测定水样吸光度,并根据测定的 Cr(VI) 标准曲线计算浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂加入量对光催化反应的影响

为探讨催化剂加入量对 P25 光催化还原 Cr(VI) 的影响,实验在 25°C 、 $\text{pH}=3$ 、 Cr(VI) 离子初始浓度为 0.01g/L 的条件下分别加入 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 和 0.5g/L P25 进行光催化反应,检测结果见图 1。

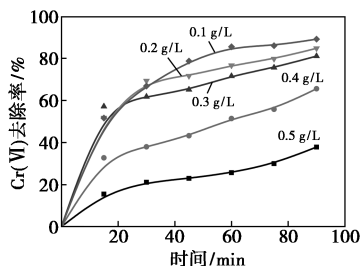


图 1 催化加入量对 Cr(VI) 去除率的影响

由图可知,催化剂加入量对光催化还原 Cr(VI)

影响较大。在一定范围内,随催化剂加入量增加, Cr(VI) 去除率相应增加。在 $0.1\sim 0.3\text{g/L}$ 范围内, Cr(VI) 去除率随催化剂增加呈现较大增长, $0\sim 20\text{min}$ 内降解速率也显现出明显变化。在 $0.3\sim 0.5\text{g/L}$ 范围内, Cr(VI) 去除率呈现一定程度的增长, $0\sim 20\text{min}$ 内降解速率并未显现出明显变化。这些现象的产生与暗吸附及 P25 表面的有效电子数有关。研究表明^[5],暗吸附为光催化还原 Cr(VI) 的前提,吸附过程遵循 Langmuir 定律,在一定的反应体系下,随催化剂加入量的增加,有效表面活性位相应增加。当催化剂加入量增加到一定值后, Cr(VI) 吸附量达到最大,此时催化剂继续增加并不会对暗吸附过程产生影响,因此初始降解速率产生不同的变化。此外,光催化还原反应取决于光照下催化剂表面自由电子和空穴数目,在一定光强度下,当催化剂加入量达到一定值后,自由电子并不会再随催化剂的增加产生较大的变化,而催化剂达到一定浓度后,光的散射作用相应增强,会对光催化还原反应产生不利影响。

2.2 Cr(VI) 离子初始浓度对光催化反应的影响

为探讨 Cr(VI) 离子初始浓度对光催化反应的影响,实验在 25°C 、 $\text{pH}=3$ 、P25 加入量为 0.2g/L 的条件下分别加入 0.005 、 0.01 、 0.015 、 0.02 和 0.025g/L Cr(VI) 进行光催化反应,检测结果见图 2。

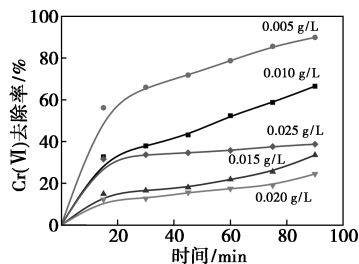


图 2 Cr(VI) 离子初始浓度对光催化反应的影响

由图可知,在 $0.005\sim 0.020\text{g/L}$ 浓度范围内,随 Cr(VI) 离子初始浓度的增加, Cr(VI) 去除率逐渐降低。而继续提高浓度去除率呈现增加趋势。原因可以归结为 3 个方面:(1)暗吸附过程的影响。在既定的催化剂加入量下表面活性位一定,随 Cr(VI) 离子初始浓度增加,催化剂表面所吸附的 Cr(VI) 相应增加,这导致部分 Cr(VI) 离子同 Ti^{4+} 竞争直接从导带得到电子, Ti^{3+} 减少,从而影响 Cr(VI) 离子的还原速率。(2)对可吸收光的影响。 Cr(VI) 离子初始浓度升高,溶液的透光率随之下降,同时 Cr(VI) 对光的散射作用逐渐增强,从而影响反应速率。(3) Cr(VI) 离子在催化剂表面的存在状态。随着浓

度的增加,Cr(VI)会产生二聚,使得离子在 TiO₂ 表面的吸附状态产生变化,从而导致吸附能力及初始光催化反应速率发生变化。当 Cr(VI)离子初始浓度为 0.025g/L 时,Cr(VI)去除率几乎不再随光照时间的变化而增加。

2.3 pH 对光催化反应的影响

为探讨 pH 对光催化还原 Cr(VI)离子的影响,实验在 25℃、Cr(VI)离子初始浓度为 0.01g/L、P25 加入量为 0.2g/L 的条件下,将 pH 分别调为 3、5、7、9、11 进行反应,结果见图 3。

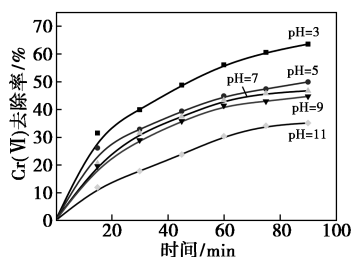


图3 pH 对 Cr(VI)去除率的影响

由图可知,随 pH 增加,Cr(VI)离子去除率逐渐降低。pH 对 Cr(VI)离子光催化还原效果有较大的影响,已经有许多研究人员对此进行了研究探讨^[6-7]。根据作用机理,pH 对反应过程的影响主要可以归纳为 3 个方面:(1)pH 同 pH_{zpc} 间的关系。TiO₂ 等电位点 $pH_{zpc}=6.25$,当 $pH < pH_{zpc}$ 时催化剂表面带正电荷,有利于 Cr(VI)离子基团的吸附。(2)pH 影响 Cr(VI)离子的存在状态,从而影响 Cr(VI)离子的电极电势及在催化剂表面的吸附方式。当 $pH < 2.5$ 时,Cr(VI)离子主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在,电极电势 $E(Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O)$ 为 0.98V。当 $pH > 5$ 时,Cr(VI)离子主要以 CrO_4^{2-} 、 $HCrO_4^-$ 形式存在,电极电势 $E(CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-)$ 和 $E(HCrO_4^- + 3H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 4OH^-)$ 分别为 0.56V 和 0.65V。当 $pH > 11$ 时,Cr(VI)离子几乎全部以 CrO_4^{2-} 形式存在。pH 越低,Cr(VI)电极电势越大,越容易得到电子被还原。(3)pH 影响 TiO₂ 催化剂价带和导带的氧化还原电势。TiO₂ 价带和导带的氧化还原电势随 pH 降低而增大,从而使催化剂在光照下更容易产生电子和空穴,使 Cr(VI)离子更容易被还原。

2.4 温度对光催化反应的影响

为探讨温度对光催化还原 Cr(VI)离子的影响,实验在 Cr(VI)离子浓度为 0.01g/L、P25 加入量为 0.2g/L、pH=3 的条件下,分别在 15℃、25℃、35℃

及 45℃ 条件下进行反应,结果见图 4。由图可知,反应温度为 25℃ 时 Cr(VI)的去除率最高,随着温度的进一步升高去除率逐渐降低。从温度与传质之间的关系分析,传质速率随温度的升高而增大,因此随温度的升高,Cr(VI)去除率逐渐增大。但从实验结果可以看出,当温度升高至 25℃,Cr(VI)去除率随温度升高而逐渐降低。这一现象同溶液中 O₂ 的溶解及脱除有关^[8-9]。O₂ 在光催化过程中会捕获电子生成 O₂⁻,而空穴会同 H₂O 反应生成 O₂ 和 H⁺,温度的升高会影响这两个过程,从而对 Cr(VI)离子的去除率产生影响。

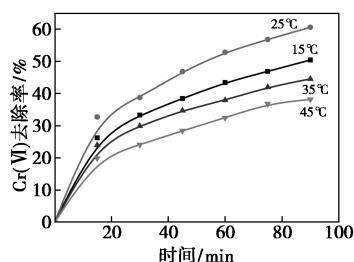


图4 反应温度对 Cr(VI)去除率的影响

2.5 无机离子对光催化反应的影响

为探讨无机盐对 P25 光催化还原 Cr(VI)的影响,实验在 25℃、pH=3、Cr(VI)离子浓度为 0.01g/L、P25 加入量为 0.2g/L 的条件下,分别加入 0.2g/L 的 NaCl、Na₂SO₃、K₂S₂O₈ 进行反应,结果见图 5。

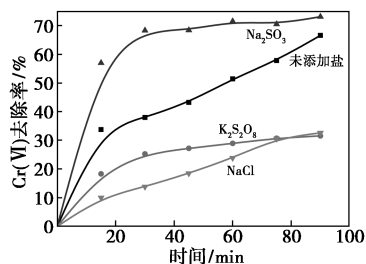


图5 无机盐对 Cr(VI)去除率的影响

由图可知,同未加入盐的光催化还原过程进行对比,加入 Na₂SO₃ 能有效促进反应过程,而加入 NaCl 和 K₂S₂O₈ 对光催化过程起到了抑制作用。从理论上讲,K⁺、Na⁺ 已经达到最高价氧化态,不能捕获电子或者空穴,对光催化反应过程的影响较为微弱,因此影响光催化还原效果的主要为 Cl⁻、SO₃²⁻ 及 S₂O₈²⁻ 等阴离子。因为元素在无机盐中所具有的价态不同,因此在光催化反应中的机理也并不相同。Cl⁻、SO₃²⁻ 等离子可以捕获·OH 形成相应的自由基,而 S₂O₈²⁻ 离子则会捕获电子形成 SO₄⁻。在吸附及反应过程中,S₂O₈²⁻ 离子同 Cr(VI)

离子竞争活性位及电子,从而影响 Cr(VI)离子的去除率。 Cl^- 、 SO_3^{2-} 均可以捕获空穴,从理论上分析这两种离子均可以促进 Cr(VI)的还原,但从实验结果来看, Cl^- 对还原过程具有抑制作用。这一现象同暗吸附过程有关。暗吸附过程为光催化反应的前提,当阴离子浓度较低时,对 Cr(VI)离子在催化剂表面的吸附并不会产生较大影响,此时阴离子在催化剂表面捕获 $\cdot\text{OH}$,可以有效抑制电子空穴复合,对 Cr(VI)离子的还原具有促进作用。当阴离子浓度较高时,阴离子会同 Cr(VI)离子产生竞争吸附,从而降低 Cr(VI)离子的去除率。加入相同质量的 Na_2SO_3 和 NaCl , Cl^- 浓度远高于 SO_3^{2-} 浓度,在此浓度下 Cl^- 对 Cr(VI)还原产生抑制作用。因为此抑制作用作用于吸附过程而不是反应过程,随着光催化反应时间的延长, Cl^- 浓度逐渐降低,抑制作用减弱,Cr(VI)去除率又会呈一定程度的增长。

3 结论

(1)随着催化剂加入量的增多,Cr(VI)离子去除率增大,当催化剂增加到 0.3g/L 时,Cr(VI)达到饱和和吸附,随催化剂增多去除率变化较小。

(2)随 Cr(VI)离子初始浓度增加,去除率逐渐降低。当 Cr(VI)离子初始浓度达到 0.025g/L 时,Cr(VI)去除率几乎不再随光照时间的变化而增加。

(3)溶液体系酸碱度对光催化还原反应具有较大的影响,Cr(VI)去除率随 pH 减小而逐渐增大。

(4)反应体系的温度主要影响光催化还原反应的活化能及 O_2 溶解脱除过程,从而对光催化反应产生影响。在此实验条件下,反应温度为 25℃ 时光催化还原反应效率最高。

(5)在此实验条件下,同未加入盐的光催化还原过程进行对比,加入 Na_2SO_3 能够有效促进光催化反应过程,而加入 NaCl 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对光催化反应过程起到抑制作用。

参考文献

- [1] 张小庆,王文洲,王卫.含铬废水的处理方法[J].环境科学与技术,2004,27(b08):111-113.
- [2] Testa J J, Grela M A, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(VI) over TiO_2 particles in the presence of oxalate: involvement of Cr(V) species[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(5): 1589-1594.
- [3] Yu H, Chen S, Quan X, et al. Fabrication of a TiO_2 -BDD heterojunction and its application as a photocatalyst for the simultaneous oxidation of an azo dye and reduction of Cr(VI)[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(10): 3791-3796.
- [4] 杨剑方,应佳枚,蒋微,等.改良的二苯碳酰二肼光度法测定水中铬离子浓度[J].山东化工,2015,44(8):65-66.
- [5] 陈心满,徐明芳. UV/ TiO_2 光催化还原 Cr(VI)过程中吸附作用的影响及其消除[J].环境科学,2006,27(5):913-917.
- [6] 齐普荣,王光辉. TiO_2 光催化还原有机废水中 Cr(VI)的研究[J].环境科学与管理,2006,31(6):116-119.
- [7] 任学昌,刘宏飞,张翠玲,等.水体中常见无机阳离子对 TiO_2 薄膜光催化还原 Cr(VI)的影响[J].环境工程学报,2010,4(2):288-292.
- [8] Yang C, Yu J, Li Q, et al. Facile synthesis of monodisperse porous ZnO nanospheres for organic pollutant degradation under simulated sunlight irradiation: the effect of operational parameters[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 87: 72-83.
- [9] Jia Z, Miao J, Lu H B, et al. Photocatalytic degradation and absorption kinetics of cibacron brilliant yellow 3G-P by nanosized ZnO catalyst under simulated solar light[J]. Taiwan Inst Chem Eng, 2016, 6: 267-274.
- [10] 收稿日期:2017-01-10
- [11] Chemistry, 2013, 52(19): 11118-11125.
- [12] Xia J, Zhang J, Yin S, et al. Advanced visible light photocatalytic properties of BiOCl micro/nanospheres synthesized via reactable ionic liquids[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74(2): 298-304.
- [13] Li Y, Tian Y, Zhang R, et al. Hierarchical BiOCl microspheres with narrow band gap as visible light active photocatalysts[J]. Inorganica Chimica Acta, 2016, 439: 123-129.
- [14] Maile F J, Pfaff G, Reynders P. Effect pigments—past, present and future[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(3): 150-163.
- [15] 王莉玮,袁占辉,林棋,等.绿色珠光颜料氯化铋晶体的制备[J].中国陶瓷,2012(12):017.
- [16] 国家技术监督局. ISO787/5-1980 颜料吸油量的测定[S]. 1988.
- [17] 收稿日期:2017-04-06
- [18] 修稿日期:2017-07-14
- [19] (上接第 190 页)
- [14] Zhang X, Wang X B, Wang L W, et al. Synthesis of a highly efficient BiOCl single-crystal nanodisk photocatalyst with exposing {001} facets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7766-7772.
- [15] Deng Z, Chen D, Peng B, et al. From bulk metal Bi to two-dimensional well-crystallized BiOX (X = Cl, Br) micro- and nanostructures: synthesis and characterization [J]. Crystal Growth and Design, 2008, 8(8): 2995-3003.
- [16] Chen L, Yin S F, Huang R, et al. Facile synthesis of BiOCl nano-flowers of narrow band gap and their visible-light-induced photocatalytic property[J]. Catalysis Communications, 2012, 23: 54-57.
- [17] Chen L, Huang R, Xiong M, et al. Room-temperature synthesis of flower-like BiOX (X = Cl, Br, I) hierarchical structures and their visible-light photocatalytic activity [J]. Inorganic