

科研与开发

光催化反应器中光降解重金属 Cr(VI) 的研究

徐明芳¹, 陈心满², 徐开强³

(1. 暨南大学生物工程系, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学水生生物研究所, 广东 广州 510632;
3. 东华大学环境工程与科学学院, 上海 200052)

摘要:在光催化反应器中进行不同酸性条件下 Cr(VI) 吸附转化试验。结果表明 TiO₂ 对 Cr(VI) 吸附在 pH 值为 1.5~2.5 时最大, 在此期间光照 3 h 后, Cr(VI) 降解转化率可大于 95%。在 pH 值为 1.5 时, 酸性反应阻抑作用可按磷酸 > 硫酸 > 盐酸 > 硝酸依次减弱, 因为 TiO₂ 表面不同酸根离子对 Cr(VI) 离子的竞争吸附能力有差异。在 pH 值为 4.0 时, 以甲醛、甲酸作为空穴消除剂, 二氧化钛吸附性能及反应速率都明显提高, 但在同一条件下, 甲酸协同作用效果优于甲醛。在磷酸存在时, 甲酸、甲醛对反应促进作用不明显。

关键词:光催化; 铬; 二氧化钛; 光催化反应器

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0030-04

Study on photocatalytic reduction of Cr(VI) in photobioreactor system

XU Ming-fang¹, CHEN Xin-man², XU Kai-qiang³

(1. Department of Bioengineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Institute of Aquatic Ecoscience, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3. Department of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200052, China)

Abstract: The effect of acid solution on photocatalytic decomposition of Cr(VI) was studied in a photobioreactor system. The absorption of chromium on titanium oxide surface reaches a max value at a pH of 1.5 - 2.5, and the photocatalytic decomposing ratio of Cr(VI) can be more than 95% after 3 hour's photocatalysis. The acid inhibition ability to reduce chromium can be ordered as follows: phosphoric acid > sulfuric acid > hydrochloric acid > nitric acid, based on the various absorption competence for Cr(VI) on the titanium oxide surface. It is evident that the rate of the reduction and the capability of absorption of titanium oxide increase in the presence of formaldehyde and formic acid serving as hole scavengers at a pH value of 4.0. Formic acid can accelerate the photocatalytic decomposing ratio more rapidly than formaldehyde in the absence of phosphoric acid at the same condition.

Key words: photocatalysis; chromium; titanium oxide; photobioreactor

金属铬(Cr)是一种很常见的重金属污染物^[1-2],尤其是在电镀、冶金、化工等一些加工行业废水中Cr含量很大。Cr常常以Cr(VI)离子和Cr(III)离子两种形式出现,Cr(VI)离子具有极强的致癌性和毒性,其毒性比Cr(III)离子高出100倍^[3],消除水体中Cr的污染日益受到人们的关注^[4]。通常去除Cr(VI)离子的方法主要是把Cr(VI)转化成Cr(III)后在碱性条件下以Cr(OH)₃形式去除。TiO₂表面能发生水的持续氧化还原特性^[5],光催化反应器中TiO₂光催化氧化法去除Cr是一种新技术,已引起国内外广泛关注^[6]。Cr(VI)离子转化成为Cr(III)需要大量的氢离子参与反应,反应体系的酸度对反应有很大影响。笔者主要探讨在光催化反应器

中,不同种类酸、不同酸度及在不同空穴消除剂(甲醛、甲酸)协同作用下TiO₂光催化降解Cr(VI)的特性及对整个过程的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

反应器外由铝合金制成,内由夹套式双层玻璃制作,夹套内通循环水维持温度的恒定,GGZ-125W高压汞灯(上海亚明)紫外线灯泡外用绝缘石英玻璃套管密封后插入水体(如图1箭头所示),作为内置光源,并固定在盖体上,这种设计有利于热量的散发。箱子前部为活动式的拉门,方便在实验中取样。在反应容器的底部配有磁力搅拌装置,以便反应溶

收稿日期:2004-11-16

基金项目:广东省科技攻关(No.2KM02501G)资助项目

作者简介:徐明芳(1962-),女,博士后,副教授,主要研究方向为环境及生物技术和生化反应动力学,020-85225853, xmxmxm2004@yahoo.com.cn。

液混合均匀。

$K_2Cr_2O_4$ 、甲醛、甲酸、二次蒸馏水、各类无机酸等,均为分析纯。 TiO_2 采用德国德固赛(Degussa)公司生产的P-25型 TiO_2 粉末,其比表面积为 $59\text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径为 27 nm ,物相组成: $m(\text{锐钛矿}):m(\text{金红矿})=73:30$ 。采用酸和NaOH调节反应体系酸碱度。

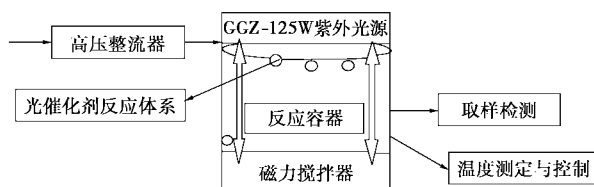


图1 光催化反应器装置示意图

1.2 反应过程

反应在自制温控光催化反应器中进行,取 1 L 预先配好的 $Cr(VI)$ 浓度为 0.4 mmol/L 的溶液置于光催化反应器中,准确调节反应溶液的pH值后,加入 1 g/L 的P-25型 TiO_2 ,充分搅拌以消除固-液两相的边界阻力,暗反应 30 min 后取适量体系中的溶液以确定其吸附性能。再经紫外线(UV)照射后,每隔一定时间取样分析。

1.3 分析测试

所有取得的样品在高速离心机上以 $8\ 000\text{ r/min}$ 转速离心 10 min 后,以二苯碳酰二肼为显色剂,用分光光度法在 540 nm 波长处测定 $Cr(VI)$ 离子浓度^[7-8]。

2 结果和讨论

2.1 不同酸度下 TiO_2 对 $Cr(VI)$ 吸附作用的影响

$Cr(VI)$ 离子在 TiO_2 体系中剧烈搅拌,暗反应 30 min 达到饱和状态。在不同的pH值体系中 TiO_2 吸附 $Cr(VI)$ 的量如图2所示。

结果表明吸附量在pH值为 $1.5\sim 2.5$ 时达到最

大值。pH值大于 2.5 时,随着pH值的增大,吸附量明显减小,并到达一恒定值;而在pH值小于 1.5 时,吸附量却随着pH值的增大而增加,这归结于 TiO_2 表面的水解作用,主要是 TiO_2 表面的质子化和去质子化过程^[9]。

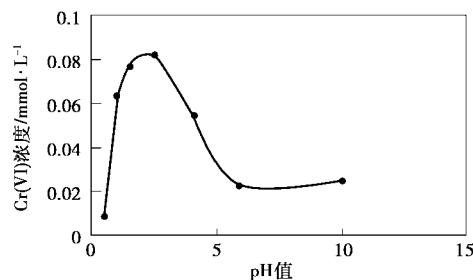


图2 pH值对吸附性能的影响

在酸性条件下 TiO_2 表面带正电荷,而 $Cr(VI)$ 的任何一种存在形态都以负离子的形态出现($Cr_2O_4^{2-}$, $H_2CrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$),因此有利于 $Cr(VI)$ 吸附到 TiO_2 表面。相反在碱性条件下, TiO_2 表面带负电荷,由于负电之间的相互排斥作用^[10]而阻碍 TiO_2 对 $Cr(VI)$ 吸附。另外,由于 $Cr(VI)$ 的水解作用, $Cr(VI)$ 离子的存在形式随pH值的改变而改变^[8]。

TiO_2 对不同形式 $Cr(VI)$ 离子的吸附能力也不相同,对 $Cr_2O_4^{2-}$ 的吸附能力比对其他形式 $Cr(VI)$ 离子的强^[8]。当pH值小于 1.5 时,体系中 $Cr(VI)$ 主要以 $H_2CrO_4^-$ 形式存在,且此时溶液中的 H^+ 含量比较大, H^+ 同 TiO_2 的接触机会也大大增加,部分 H^+ 会被竞争吸附到 TiO_2 表面,减少了 TiO_2 为 $Cr(VI)$ 离子所提供的有效吸附^[8],同时也消耗 TiO_2 表面的电子,不利于 $Cr(VI)$ 的转化。

2.2 不同酸度对 $Cr(VI)$ 转化降解的影响

TiO_2 受紫外线照射后,表面产生空穴和高能电子,见式(1)。 $Cr(VI)$ 离子能通过利用 TiO_2 表面产

(上接第29页)

高萃取效果,而且可减少生产废水。

4 结语

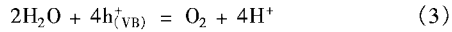
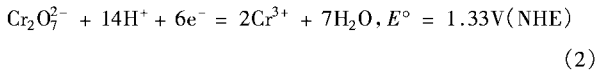
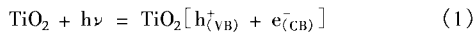
我国几套大型丁辛醇装置满负荷运行,副产物丁醛达 15万 t/a ,而其开发尚在初期阶段^[6]。随着新戊二醇应用领域逐渐拓宽和涂料产量的增加,国内NPG市场消费量还要增大。在原料资源丰富、用户相对集中的地区,适当建设新的大型加氢法工艺

生产装置,提高国内NPG的产量和质量是必要的。

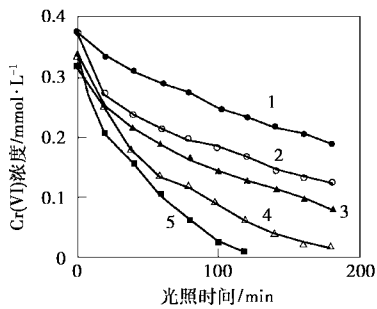
参考文献

- [1] 山东新华制药股份有限公司. 新戊二醇的制备方法[P]. CN 1301685A, 2001-07-04.
- [2] 张少华, 袁景辉. 从新戊二醇副产甲酸钠中回收新戊二醇的方法[P]. CN 1258668A, 2000-07-05.
- [3] 吴国军.[J]. 化学与粘合, 1997, (1): 55-57.
- [4] 吕志果, 郭振美, 刘秀兰, 等.[J]. 山东化工, 2003, (2): 6-8.
- [5] 黄凤兴, 刘小红, 安静, 等.[J]. 石油化工, 1999, 28(12): 824-826.
- [6] 秦伟程.[J]. 化工中间体, 2004, (5): 19-22. ■

生的高活性电子还原转化成 Cr(III) 离子,而使 Cr(VI) 易被去除,其反应见式(2)和式(3)。



不同 pH 值条件下用紫外线照射 3 h,结果如图 3 所示,随着 pH 值升高,反应速率随之减缓(曲线斜率变化减慢)。但当 pH < 1.0 时,Cr(VI)还原为 Cr(III)的转化速率比 pH 值为 1.5 时的慢(图中未示出),这主要是因为 H⁺ 吸附到 TiO₂ 表面,消耗电子所致。



pH 值: 1—10; 2—6.1; 3—4.0; 4—2.5; 5—1.5
0 时刻表示暗反应 30 min

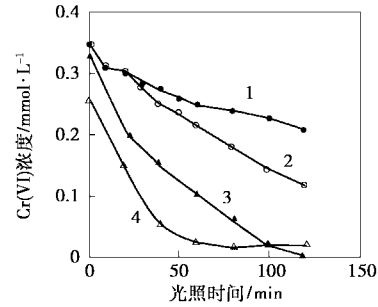
图 3 不同 pH 值下的 Cr(VI) 光催化还原动力学

实验结果同吸附实验的结果相一致,在一定 pH 值范围内,pH 值升高,Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的转化速率减慢。因为根据能斯特方程,随着 pH 值的上升,Cr⁶⁺/Cr³⁺ 的氧化还原电位大大降低了,Cr(VI) 离子的氧化能力就下降,使其还原速率降低^[11],且导带和价带的电位随 pH 值均有 0.059 V 跨度的变化^[1]。而 TiO₂ 的光催化反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 方程,TiO₂ 对 Cr(VI) 离子的吸附作用是决定反应能否进行的一个关键步骤^[12]。体系 pH 值的改变,导致 Cr(VI) 形态变化,使其对 TiO₂ 吸附性能发生变化,从而影响反应速度。当 Cr(VI) 离子转化成 Cr(III) 后,以 Cr(OH)₃ 或 Cr(III) 的其他形式,覆盖在 TiO₂ 表面上,也会减缓反应速率^[6]。

2.3 不同种类无机酸对 Cr(VI) 反应体系的影响

使用不同种类的酸来调节反应体系的 pH 值,在 pH 值为 1.5 时,分别对体系进行暗反应和光照反应,暗反应结果表明酸对 Cr 吸附量的影响次序为:磷酸 > 硫酸 > 盐酸 > 硝酸,光照反应结果见图 4。磷酸根离子的存在可以降低 TiO₂ 的光催化还原效率,可能因为磷酸根离子的存在使 TiO₂ 对 Cr(VI) 的吸附有很大的阻抑作用,说明磷酸根离子与 Cr(VI) 在相同条件下在 TiO₂ 表面存在竞争吸附,且磷酸根

离子的吸附能力相对 Cr(VI) 的吸附能力要强得多。同时也进一步说明了 Cr(VI) 在 TiO₂ 体系中的光催化还原反应过程中,Cr(VI) 吸附至 TiO₂ 表面是整个反应过程的关键,由此可以看出在 TiO₂ 表面的竞争吸附能力按 PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ 依次增强。



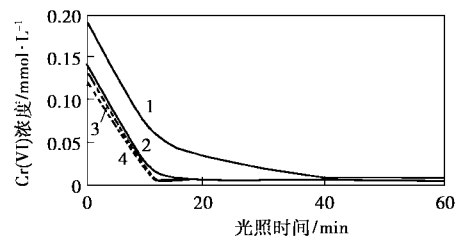
1—磷酸; 2—硫酸; 3—盐酸; 4—硝酸

图 4 不同酸对光催化还原反应的影响

研究表明 TiO₂ 表面受 UV 照射后所激发的电子不会直接转移给电子受体,而是间接地先被 TiO₂ 附近的捕获中心捕获后再转给电子受体^[13-14]。因为电子直接转移到电子受体后还原的过程比较慢(毫秒级),而被 Ti⁴⁺ 捕获转化成 Ti³⁺ 的过程很快(10 ns)^[9],因此 Cr(VI) 必须吸附到 TiO₂ 表面才能从 Ti³⁺ 得到电子而还原。

2.4 甲醛、甲酸对反应体系的影响

如图 5 所示,在反应体系中分别加入体积分数为 1% 的甲醛或甲酸的情况下,光照 40 min 后 Cr(VI) 几乎全部被转化成为 Cr(III),大大提高了光催化还原效率和速率,但实验结果表明,在磷酸根离子存在的情况下,甲醛与甲酸对反应的促进作用不大。

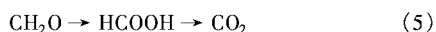
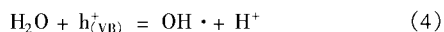


1—盐酸 + 甲醛; 2—硝酸 + 甲醛; 3—硝酸 + 甲酸; 4—盐酸 + 甲酸

图 5 甲醛、甲酸对 Cr(VI) 光催化反应的影响

UV 照射 TiO₂ 表面后激发的电子被捕获并转移到电子受体的过程(毫秒级)要比空穴捕获转移到电子供体这个过程(100 ns)慢得多^[15]。因此在无其他有机物(电子供体)存在的情况下,空穴的消除只能依靠反应(3)来完成。这样 Cr(VI) 光催化还原过程中不断地会有空穴的积累,这有助于 TiO₂ 表面空穴-电子配对,光催化还原反应的速率相应就慢。

Hoffmann 等^[9]指出,当有机物(电子供体)存在时,有机物上的电子可以直接同价带上的空穴作用或者通过空穴氧化 H₂O 形成 OH·而氧化有机物,提高光催化还原的效率和速率。在初始溶液为酸性条件下,甲醛的光催化氧化反应只朝生成 CO₂ 的方向进行。因此甲醛在反应体系中的反应可以用式(4)、(5)来概括:



如图 5 所示,甲酸的存在对反应的促进程度明显比甲醛的大,这要归结于不同电子供体(甲酸、甲醛)上的电子转移到 TiO₂ 表面的速度的差异^[14]。实验说明,甲酸的协同作用要强于甲醛,磷酸根离子存在时,甲醛对反应的促进作用不大,这更说明磷酸根离子比 Cr(VI)离子在 TiO₂ 表面的竞争能力要强。

3 结语

光催化反应器中, TiO₂ 光催化还原处理水体 Cr(VI)离子污染是一种新型技术,当体系 pH 值为 1.5~3.0 时反应速率较快。不同酸根离子对反应的阻抑能力按 PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ 减弱,这归结于不同酸根离子同 Cr(VI)在 TiO₂ 表面的竞争吸附能力的差异。用甲醛和甲酸作为空穴消除剂能大大提高 Cr(VI)离子的光催化还原速率和效率,而且甲酸的协同作用要强于甲醛,但是在磷酸根离子存在

的情况下,空穴消除剂的影响作用不大。

参考文献

- [1] Chen Dingwang, Ajay K R. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(4): 1561.
- [2] Chen Lin X, Rajh T, Mićić O, et al. [J]. Nuclear Instr & Meth Phys Res B, 1997, 133(1-4): 8.
- [3] 付宏祥,吕功焯,李新勇,等. [J]. 感光科学与光化学, 1995, 13(4): 325.
- [4] Eliet V, Bidoglio G. [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(20): 3155.
- [5] Fujishima A, Honda K. [J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37.
- [6] Iwata T, Ishikawa M, Ichino R, et al. [J]. Surf Coat Technol, 2003, 169-170: 703.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] Fu Hongxiang, Lu Gongxuan, Li Shuben, et al. [J]. J Photochem Photobiol A, 1998, 114(1): 81.
- [9] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [10] Prairie M R, Evans I. R, Stange B M, et al. [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(9): 1776.
- [11] 付宏祥,吕功焯,李树本,等. [J]. 感光科学与光化学, 1998, 16(3): 235.
- [12] Rajeshwar K, Chenthamarakshan C R, Ming Yong, et al. [J]. J Electro Chem, 2002, 538-539: 173.
- [13] Wang Chongmou, Heller A, Gerischer H, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(13): 5230.
- [14] Gerischer H, Heller A. [J]. J Phys Chem, 1991, 95(13): 5261.
- [15] Mills A, Le Hunte S. [J]. J Photochem Photobiol A, 1997, 108(1): 1. ■

第九届全国化学工艺年会会议通知

第九届全国化学工艺年会将于 2005 年 4 月 18—20 日在北京召开,本次会议由石油大学重质油国家重点实验室和太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室联合承办。本届年会将本着展示我国化学工艺界最新研究成果,探讨工艺技术理论和应用领域的前沿问题,就化学工业发展的现状和趋势展开讨论。会议将设工艺过程的化学与工程基础、催化剂与催化反应工程、过程集成与优化、过程控制与装备、能源环境与材料等 5 个专题,每个专题将邀请国内知名的中青年专家做专题报告。

会议预注册的截止日期为 2005 年 3 月 1 日,版面费 100 元(论文集,论文全文光盘),请

收到论文录用通知后于 2005 年 3 月 1 日前汇出版面费。学生代表注册费 450 元,其他代表注册费 800 元,住宿自理。

论文版面费、会议注册费可采用邮局汇款方式。地址:北京市昌平区石油大学重质油实验室,收款人:许志明;邮编:102200。请务必写对邮编,并在附言中注明单位、与会人员姓名等。

联系人:赵亮、史权

电话:010-89733993、89733738

传真:010-69724721

E-mail: meeting2005@bjpeu.edu.cn

会议网址: <http://www.heavyoil.cn>

第九届全国化学工艺年会组委会