Cr(VI) 离子在 TiO_2 表面的吸附与光催化还原消除

付宏祥 吕功煊 张 宏 李树本*

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要 随着体系 pH 值增大, Cr(VI) 离子在 TiO_2 表面的吸附下降. 当 Cr(VI) 离子初始浓度为 300μmol/L 时, 其在 TiO_2 表面具有最大值吸附. $H_2PO_4^-$ 阴离子及乙酸的存在对 Cr(VI) 离子的吸附有阻抑作用, 甲酸存在会提高 Cr(VI) 离子的吸附. Cr(VI) 离子在 TiO_2 半导体催化剂表面的光催化还原受体系的酸度影响较大. $H_2PO_4^-$ 阴离子或 Mn^{2+} 离子存在会降低 Cr(VI) 离子的光催化还原效率. 在太阳光照下, Cr(VI) 离子在 TiO_2 上的光催化还原也可实现. 通过调节反应结束后水溶液的酸碱度, Cr(VI) 离子得以消除. 反应后催化剂经酸处理, 其活性恢复并可重复使用.

关键词 重金属 Cr(VI) 离子, 暗态吸附, 光催化还原, 消除污染, TiO_2 半导体催化剂.

Adsorption and Photocatalytic Detoxification of Cr(VI) Ion on TiO_2

Fu Hongxiang Lu Gongxuan Zhang Hong Li Shuben

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Adsorption of Cr(VI) on TiO_2 decreased with the increase of the suspension pH. The largest Cr(VI) adsorption appeared when its initial concentration was about 300 μmol/L. The existence of $H_2PO_4^-$ anion and acetic acid decreased the adsorption efficiency of Cr(VI), and formic acid promoted its adsorption efficiency. Other organic molecules had noninterference with Cr(VI) adsorption, and competitive adsorption did not happen between them. System pH had remarkable effects on photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO_2. $H_2PO_4^-$ anion and Mn^{2+} cation both had inhibition on Cr(VI) reduction. Different organic compounds had different influences on Cr(VI) reduction because of their different electrical properties. Under the sunlight irradiation, Cr(VI) reduction was also observed on TiO_2 photocatalyst. After separation of the catalyst, chromium was removed and detoxified from the waste water by adjusting the pH of the system. TiO_2 photocatalyst was reactivated and reused after it was washed in acidic medium.

Keywords Cr(VI) ion, adsorption, photocatalytic reduction, detoxification, TiO_2 photocatalyst.

Cr(VI) 离子的光催化还原已有较多研究[1—8], 报道表明, TiO_2、WO_3、$SrTiO_3$、ZnO、CdS 等半导体催化剂对 Cr(VI) 离子均表现出较好的光催化还原特性.

但是, 以往大都忽视了 Cr(VI) 离子在催化剂表面的暗态吸附研究, 另外, Cr(VI) 离子光催化还原后具体的消除以及半导体催化剂的回收再利用也未见有报道. 为弥补以上这些研究中的不足, 尽快将光催化消除污染推向实际应用, 本工作主要研究了 Cr(VI) 离子在 TiO_2 光催化剂表面的暗态吸附以及紫外光与太阳光下的光催化还原, 并通过对还原后体系的酸碱度调节以及对催化剂的后处理, 使 Cr(VI) 离子达到较完全的消除, 并使催化剂得以活性恢复, 实现其回收再利用. 从而也进一步证实了光催化还原消除重金属离子污染的可行性及有效性.

1 实验部分

采用分析纯 $K_2Cr_2O_7$ 以二次蒸馏水配制 Cr(VI) 离子溶液. 实验所用其它无机和有机试剂均为分析纯. 催化剂为德国 Degussa 公司生产的 P-25 TiO_2, 其比表面积 50±15 m^2/g, 物相组成为 70∶30 锐钛矿与金红石. 采用适当浓度的硝酸或氢氧化钠溶液调节反应体系酸碱度.

反应在 40ml 石英反应器中, 常温常压下进行. 紫外光源采用 125W 高压汞灯. 反应结束后, 取适量反应溶液离心分离, 取上层清液采用分光光度法测定溶液

* 联系人
付宏祥: 男, 26 岁, 博士生
收稿日期: 1997-09-01

中的 Cr(VI) 离子浓度, 以二苯卡巴肼为显色剂, 测定波长 546nm. 体系中总铬离子的含量采用 ICP-AES 法测定, 所用仪器: ARL-3520. 体系 pH 值测定采用台湾制造 Model 6200 型酸度计.

2　结果与讨论

2.1　Cr(VI) 离子的暗态吸附

Cr(VI) 离子的暗态吸附量受体系酸度及 Cr(VI) 离子初始浓度影响较大. 如图 1a 所示, 当 Cr(VI) 离子初始浓度低于 300μmol/L 时, 其在 TiO_2 表面的吸附随初始浓度的增大而增大, 而当初始浓度大于 300μmol/L 时, 其在 TiO_2 表面的吸附则随初始浓度的增大而减少. Cr(VI) 离子初始浓度为 300μmol/L 时, 其在 TiO_2 催化剂表面具有最大值吸附. 这种趋势主要是因为随着初始浓度的变化, Cr(VI) 离子在体系中的存在方式会发生变化: 即随其初始浓度增大, Cr(VI) 离子会发生二聚[9]:

$$2HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad K_d = 35.5 \qquad (1)$$

从而使得 Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂表面的结合状态发生变化, 表现为其吸附能力随初始浓度变化而变化. 当 Cr(VI) 离子初始浓度低于 30μmol/L 时, 其在 TiO_2 催化剂表面的暗态吸附可简化为线性吸附:

$$[Cr(VI)]_{吸附} = T + k[Cr(VI)]_{初始} \qquad (2)$$

由图 1b 可得: $T = 1.6\mu mol/L$, $k = 0.58$.

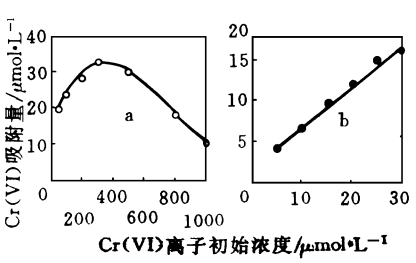

图 1　不同 Cr(VI) 初始浓度对 Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂上吸附的影响(TiO_2: 1g/L　pH2.5　吸附时间: 1h)

由图 1 可见, 当 Cr(VI) 离子初始浓度较低时, 其在 TiO_2 催化剂上的吸附相对较为明显. 所以本文采用 Cr(VI) 离子初始浓度为 30μmol/L, 考察了体系酸度、气氛、温度、固液比以及无机阴、阳离子和有机物的存在对 Cr(VI) 离子吸附的影响.

实验表明, 体系 pH 值上升, Cr(VI) 离子的吸附下降. 随着 pH 值由 2.5 上升到 6.0, Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂表面的暗态吸附量由 50% 下降到 5%. 这种变化一方面是因为体系 pH 的变化引起 TiO_2 催化剂表面的物化特性的变化, 如表面电荷分布以及表面羟基浓度等, 另一方面是由于 Cr(VI) 离子的存在方式也会随着体系 pH 值变化而发生变化[9]:

$$HCrO_4^- = H^+ + CrO_4^{2-} \quad pK_a = 6.52 \qquad (3)$$

体系的气氛对 Cr(VI) 离子的吸附不会造成影响, 这表明空气中的氧分子等其它成分在 TiO_2 催化剂表面的暗态吸附不足以对 Cr(VI) 离子的吸附产生竞争. 温度变化对 Cr(VI) 离子吸附的影响也较小. 随着体系温度由 15℃升高到 50℃, Cr(VI) 离子的吸附量由 50% 上升到 56%. 这表明 Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂表面的暗态吸附热较小, 所以吸附随温度变化不大. 图 2 表明, 随着体系固液比的增大, 催化剂提供给 Cr(VI) 离子的吸附位增多, 从而使得 Cr(VI) 离子的吸附量增大.

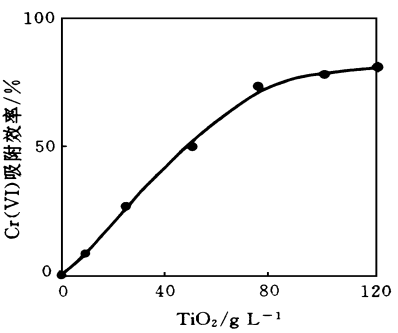

图 2　体系中不同固液比对 Cr(VI) 离子在 TiO_2 上暗态吸附的影响(pH2.5 Cr(VI) 初始浓度: 30μmol/L 吸附时间: 1h)

研究表明, 体系的离子强度对于 Cr(VI) 离子的吸附没有影响. 在此条件下, 本文研究了不同无机离子对于吸附的影响. 发现 Mn^{2+}、Zn^{2+}、Cr^{3+} 等阳离子对 Cr(VI) 离子的吸附无影响, 而 HPO_4^- 阴离子存在则对其吸附有一定的阻抑作用(见表 1). 这种影响作用表明 $H_2PO_4^-$ 阴离子与 $HCrO_4^-$ 负离子之间存在着竞争吸附. Stone 等人[10]曾研究表明, $H_2PO_4^-$ 阴离子在 TiO_2 上具有较强的吸附能力. 选用多种不同有机物研究表明: 在烷烃、氯代烷、烯烃、氯代烯、醇、氯代醇、有机酸、醛、酮、苯、氯代苯、酚以及氯代酚等有机物中, 仅仅只有在乙酸分子的存在下, Cr(VI) 离子的吸附受到一定的抑制, 甲酸的存在对 Cr(VI) 离子的吸附有一定的提高作用(表 1). 这表明大多数有机物与 Cr(VI) 离子在 TiO_2 表面不存在竞争吸附. 乙酸分子离解后产生的 CH_3COO^- 负离子如 $H_2PO_4^-$ 阴离子一样, 与 $HCrO_4^-$ 负离子竞争吸附位. 甲酸对 Cr(VI) 离子吸附的提高作用可能是由于它们之间生成了某种络合物离子, 从而增大了吸附能力.

表 1 无机离子及有机物存在对 Cr(VI) 离子吸附的影响[1)]

种类	浓度/ mmol · L⁻¹	Cr(VI) 离子吸附率/ %
$H_2PO_4^-$	0.03	22
$H_2PO_4^-$	0.1	8.1
乙酸	92	37.8
乙酸	368	23.5
甲酸	120	65.7

1) pH2.5 Cr(VI) 初始浓度: 30μmol/ L TiO_2: 1g/ L 吸附时间 1h

2.2 Cr(VI) 离子的光催化还原

研究表明, 在紫外光照下, Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂表面具有较明显的还原效果. 如文献报道[11], Cr(VI) 离子的光催化还原受体系的光强与酸度影响极大. 氧分子不足以与 Cr(VI) 离子竞争半导体表面的光激发电子, 表现为还原反应进行的气氛对还原效率影响不大. Cr(VI) 离子在 TiO_2 半导体催化剂上的得电子还原过程符合 Langmuir–Hinshelwood 动力学规律: 即

$$1/r = 1/c \cdot k \cdot K + 1/k \quad (4)$$

Zn^{2+}、Cr^{3+} 等阳离子存在对 Cr(VI) 离子还原影响不大, 而 Mn^{2+} 离子以及 $H_2PO_4^-$ 阴离子存在都会降低 Cr(VI) 离子的还原效率(表 2). Mn^{2+} 离子的这种阻抑作用主要是因为它很容易得到半导体导带上的光激发电子, 从而与Cr(VI) 离子得电子还原之间造成竞争, 必然降低其还原效率. 而 $H_2PO_4^-$ 阴离子的降低作用正是由于其对 Cr(VI) 离子在催化剂表面的暗态吸附的阻碍作用而引起的. 这说明 Cr(VI) 离子的吸附是其还原过程中的重要步骤, Cr(VI) 离子只有吸附到催化剂表面, 才能得到光激发电子而得以还原. 所以, Cr(VI) 离子的吸附以及得电子还原是光催化消除污染中的 2 个必要过程. 而且, 他们之间互相联系, 吸附是得电子还原的前提步骤. 无论对于吸附或得失电子反应过程的影响因素都将影响到整个光催化消除的效率. 有机物参与了光催化过程另一半反应, 所以在不同有机物存在下, 由于其各自电子特性的差异, 也必然会对Cr(VI) 离子的光催化还原造成不同程度的影响[11].

表 2 无机离子对 **Cr(VI)** 离子光催化还原的影响[1)]

种类	浓度/ mmol · L⁻¹	Cr(VI) 离子还原效率/ %
		39
$H_2PO_4^-$	1	9.42
Mn^{2+}	1	8.5

1) pH2.5 TiO_2: 1g/ L Cr(VI)初始浓度: 1mmol/ L 反应时间: 紫外光照 0.5h

光催化消除污染研究的最终目标是直接利用太阳能, 这就要求所使用光催化剂具有极好的太阳光谱响应. 到达地面的太阳光波长一般大于 300nm, 对于较为稳定的 TiO_2 半导体光催化剂来说, 其禁带宽度 3.2eV, 能满足其光激发的最大波长为 387.5nm. 这样, 到达地面的太阳光中, 300—387.5nm 段的光就可用来激发 TiO_2 上的光催化反应. 在太阳光下的 TiO_2–Cr(VI) 离子体系中, 同样可以观察到 Cr(VI) 离子的光催化还原. 由表 3 可见, 在 pH1.5 左右, 较好的太阳光照下, 初始浓度 1mmol/ L 的Cr(VI) 离子在约 2h 内即可达到较安全的光致还原. 虽然这种还原受到天气及太阳光变化影响极大, 但它表明了采用较为稳定的 TiO_2 半导体光催化剂直接在太阳光下消除重金属离子污染的可能性.

表 3 太阳光下 **Cr(VI)** 离子的光催化还原[1)]

体系酸度/ pH	Cr(VI) 离子还原效率/ %
6	10
2.5	38
1.5	95

1) TiO_2: 1g/ L Cr(VI) 初始浓度: 1mmol/ L 反应时间: 2h

2.3 铬离子的消除与光催化剂的回收

反应结束后, 离心分离并干燥所得的 TiO_2 催化剂再次使用时活性变化较小(见表 4). ICP 法测定离心后的上层清液(表 5), 表明虽然 Cr(VI) 离子得到较完全的还原, 但体系中总铬含量未发生较大变化, 也就是铬仍以还原产物Cr(III)形式存在于水溶液体系中而未得以消除. 采用 KOH 调节其 pH 至 9.6, 静置后发现有 $Cr(OH)_3$ 沉淀生成, 将此沉淀分离后, 对溶液采用 ICP 测定表明, 重金属离子铬得到了较完全的消除, 其消除效率可达 96%. 随着体系 pH 值上升, Cr(VI) 离子还原效率下降. 这一方面是因为其氧化还原电位下降而引起的, 另一方面是由于随着 pH 值上升, 还原产物 Cr(III) 以 $Cr(OH)_3$ 形式沉积于催化剂表面, 使得催化剂在反应过程中以及再次回收利用时活性下降. 同时, 随着 pH 增大, Cr(VI) 离子吸附下降也是造成这一结果的因素. 对离心后溶液采用 ICP 测定表明, 有近 50% 的铬由于沉积或吸附于催化剂表面而得到消除. 将分离得到的催化剂用一定浓度的硝酸溶液洗涤处理, TiO_2 催化剂活性得以恢复, 从而可再次回收利用于对 Cr(VI) 离子污染的高效率光催化还原消除. 同样, 将离心溶液调至碱性, 分离$Cr(OH)_3$沉淀后 ICP 测定表明, 总铬的消除效率可达 85%.

表 4 反应结束后 TiO_2 的回收再利用[1)]

催化剂	回收过程中损失量/%	再利用时 Cr(VI) 还原效率/%	催化剂活性恢复/%
TiO_2		39	
pH= 1.5 反应结束后催化剂	3	34	90
pH= 3 反应结束后催化剂(未经酸处理)	3	15	38.7
pH= 3 反应结束后催化剂(经酸洗)	6	36	93

1) pH 2.5 催化剂: 1g/L Cr(VI) 初始浓度: 1mmol/L 紫外光照 0.5h

表 5 Cr(VI) 离子的光催化还原消除[1)]

体系 pH	反应时间/min	Cr(VI) 还原效率/%	$c^{2)}$/mmol·L^{-1}	$c^{3)}$/mmol·L^{-1}	总铬消除效率/%
1.5	30	98	0.99	0.038	96
3	100	87	0.54	0.154	85

1) 紫外光照 Cr(VI) 初始浓度: 1mmol/L TiO_2: 1g/L

2) 反应结束后离心液中总铬浓度

3) 离心液调至碱性并分离沉淀后水中总铬浓度

这样, 通过对光催化还原结束后体系分离并调节酸碱度, 即可使重金属 Cr(VI) 离子达到较高效率的还原消除. 对失活催化剂采用一定的后处理, 可使其活性恢复并重复使用.

3 结论

(1) Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂表面的暗态吸附与其初始浓度和体系酸度有关. $H_2PO_4^-$ 阴离子以及乙酸分子的存在对 Cr(VI) 离子吸附有一定的抑制作用, 而甲酸分子则对其吸附有一定的提高. 其它有机物在催化剂表面与Cr(VI) 离子不存在竞争吸附.

(2) Cr(VI) 离子在 TiO_2 催化剂上的光催化还原受体系酸度及光强影响较大. $H_2PO_4^-$ 阴离子及 Mn^{2+} 阳离子存在会大大减小其还原效率, 不同有机物存在会对 Cr(VI) 离子还原造成不同影响. 在太阳光照下的 TiO_2 悬浮体系中, Cr(VI) 离子同样可被光催化还原.

(3) 还原反应结束后, 通过调节分离催化剂后的溶液的酸碱度, 可对重金属 Cr(VI) 离子达到较为完全的消除. 将分离所得催化剂经酸化处理, 其活性恢复, 从而可回收再利用.

参 考 文 献

1 付宏祥, 吕功煊, 李新勇, 李树本. 重金属离子的光催化还原进展. 感光科学与光化学, 1995, **13**(4): 325—333

2 Yaneyama H, Yamashita Y and Tamura H. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Dichromate on n-type Semiconductor Catalysts. Nature, 1979, **282**: 817—818

3 Lin W Y, Wei C and Rajeshwar K. Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media. J. Electrochem. Soc., 1993, **140**(9): 2477—2482

4 Xu Y, Chen X. Photocatalytic Reduction of Dichromate over Semiconductor Catalysts. Chemistry & Industry, 1990, **15**: 497—498

5 张池明, 姜月顺, 刘旺, 杨洪茂, 李铁津, 肖良质. TiO_2 超微粉光催化还原 $Cr_2O_7^{2-}$ 的研究. 太阳能学报, 1991, **12**(2): 176—180

6 Domenech J, Munoz J. Photocatalytical Reduction of Cr(VI) over ZnO Powder. Electrochimica Acta, 1987, **32**(9): 1383—1386

7 Wang S, Wang Z and Zhuang Q. Photocatalytic Reduction of the Environmental Pollution Cr^{VI} over a Cadmium Sulphide Powder Under Visible Light Illumination. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, **1**: 257—270

8 Selli E, Giorgi A D and Bidoglio G. Humic Acid-Sensitized Photoreduction of Cr(VI) on ZnO Particles. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**: 598—604

9 Elovitz M S, Fish W. Redox Interaction of Cr(VI) and Substituted Phenols: Kinetic Investigation. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(12): 2162—2169

10 Torrents A, Stone A T. Catalysis of Picolinate Ester Hydrolysis at the Oxide/Water Interface: Inhibition by Coadsorbed Species. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**(6): 1060—1067

11 付宏祥, 吕功煊, 李树本. 有机物存在下 Cr(VI) 离子的光催化还原. 物理化学学报, 1997, **13**(2): 106—112