

• 研究论文 •

## 不同复合体系对含钛高炉渣光催化还原 Cr(VI)的影响

雷雪飞\* 薛向欣

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

**摘要** 采用煅烧的硫酸盐掺杂的含钛高炉渣(sulfate-modified titanium-bearing blast furnace slag, STBBFS)作为光催化剂,研究了Cr(VI)-柠檬酸[Cr(VI)-CA]复合体系和Cr(VI)-柠檬酸-硝酸铁[Cr(VI)-CA-FN]复合体系对STBBFS催化剂光催化活性的影响. 结果表明: 酸性条件下, 不同复合体系对STBBFS催化剂光催化活性的促进作用按Cr(VI)-CA-FN复合体系>Cr(VI)-CA复合体系>Cr(VI)单一体系增强. Cr(VI)-CA复合体系在pH=2.5, 反应50 min后STBBFS催化剂光催化活性为 $0.426 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 时将溶液中的Cr(VI)全部还原; 而Cr(VI)-CA-FN复合体系在pH=2.5, 反应16 min后STBBFS催化剂光催化活性为 $1.2425 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 时将溶液中的Cr(VI)全部还原. 两种复合体系中, Cr(VI)离子的光催化还原过程都遵循L-H动力学规律, 虽然加入CA和FN后, 降低了吸附对光催化还原Cr(VI)的影响, 但是Cr(VI)吸附至催化剂表面仍然是整个反应过程的关键.

**关键词** 硫酸盐掺杂的含钛高炉渣; Cr(VI)-柠檬酸复合体系; Cr(VI)-柠檬酸-硝酸铁复合体系; 光催化活性; Cr(VI)

## Effect of the Different Compound Systems on Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Titanium-Bearing Blast Furnace Slag

LEI, Xue-Fei\* XUE, Xiang-Xin

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

**Abstract** Using calcined sulfate-modified titanium-bearing blast furnace slag (STBBFS) as photocatalyst, the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst toward a Cr(VI)-citric acid [Cr(VI)-CA] system and a Cr(VI)-citric acid-ferric nitrate [Cr(VI)-CA-FN] system was studied. The results indicate that the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst is more efficiently enhanced in the Cr(VI)-CA-FN compound system than in the single Cr(VI) or Cr(VI)-CA system, indicating that the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst can be improved in the presence of citric acid and ferric nitrate. The acidic solutions are favorable for the photocatalytic reduction of Cr(VI), and the optimum pH for the photocatalytic reduction of Cr(VI) is 2.5 in both compound systems. For the Cr(VI)-CA system, Cr(VI) is completely reduced after 50 min reaction when the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst is  $0.426 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . As for the Cr(VI)-CA-FN system, Cr(VI) is completely reduced after 16 min reaction when the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst is  $1.2425 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Both the photocatalytic reductions of Cr(VI) in the Cr(VI)-CA system and Cr(VI)-CA-FN system follow a Langmuir-Hinshelwood kinetic model. Though the effect of adsorption on the photocatalytic reduction of Cr(VI) was decreased, the adsorption of Cr(VI) on the catalyst surface still affected the photocatalytic activity of STBBFS photocatalyst remarkably.

**Keywords** sulfate-modified titanium-bearing blast furnace slag; Cr(VI)-citric acid compound system; Cr(VI)-citric acid-ferric nitrate compound system; photocatalytic activity; Cr(VI)

\* E-mail: leixuefei69@163.com

Received April 27, 2008; revised June 3, 2008; accepted July 21, 2008.

国家自然科学基金(No. 50274025)、教育部重大科技(No. 307009)和 973 计划(No. 2007CB613504)资助项目.

Cr(VI)主要来源于电镀、制革、采矿、铬盐化工等工业排出的废水<sup>[1]</sup>,是一种毒性较大的致畸、致突变剂.目前常用的处理 Cr(VI)的方法有亚铁还原法、离子交换法、光催化还原法、微生物法、硫化物及 H<sub>2</sub>S 还原法等<sup>[2,3]</sup>.其中光催化还原法由于钙钛矿型氧化物在紫外-可见光的照射下,具有较高的反应速率,在较短的反应时间内能达到理想的处理效果,而成为最有应用前景的方法.在过去的研究中,往往只注重有机污染物的光催化氧化或无机污染物的光催化还原方面的单一研究,很少涉及有机和无机污染物共存的复杂体系.然而很多工业废水和天然水中不仅包含着 Cr(VI)等重金属离子,还包含着有机污染物,而且研究已经证明,在光催化过程中,添加有机物作为空穴清除剂或与催化剂发生螯合反应,能够促进 Cr(VI)的还原<sup>[4-11]</sup>.

在中国每年钢铁业冶炼生铁时将产生大量的含钛高炉废渣.传统的再利用过程是将含钛高炉渣作为混凝土骨料、水泥混合材料、道路水泥等建筑材料,或者作为制取金红石、TiCl<sub>4</sub>、钛白粉等的原料.将含钛高炉渣像普通高炉渣一样处理,作为水泥或混凝土的组分材料,虽然可以处理大量的高炉渣,却是对渣中 TiO<sub>2</sub> 的巨大浪费;且矿渣中的 TiO<sub>2</sub> 含量大于 4% 时,将明显地降低水泥强度.作为制取钛的原料时, TiO<sub>2</sub> 的品位又太低,导致成本过高,而且易造成二次污染.为了充分利用含钛高炉渣中的钛资源,缩小高炉渣对环境污染的影响,提出了将含钛高炉渣整体作为光催化材料的思想.杨合等<sup>[12]</sup>利用磁选复合高能球磨以及高温煅烧的方法获得了具有一定光催化活性的含钛高炉渣催化剂(titanium-bearing blast furnace slag, TBBFS),结果表明:600 °C 获得的催化剂活性最高,反应 1 h 后,亚甲基蓝的脱色率达到 P25 TiO<sub>2</sub> 的 27%.用含钛高炉渣代替 TiO<sub>2</sub> 作为光催化材料,可以充分利用我国现有的固体废弃物,不但降低光催化材料的成本,而且为我国大量堆积的含钛高炉渣找到合理的利用途径,达到以废治废的目的.目前,虽然利用 TBBFS 作为光催化剂降低了催化剂的成本,但是光催化效果不理想.本文针对这种状况,提出了应用硫酸盐掺杂的含钛高炉渣作为光催化剂(sulfate-modified titanium-bearing blast furnace slag, STBBFS; 其化学成分见图 1)处理有机和无机污染物共存的复杂体系,以期进一步提高 STBBFS 光催化剂的光催化活性.考察 Cr(VI)-柠檬酸(CA)复合体系和 Cr(VI)-CA-FN 复合体系对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响,探索添加不同污染物提高 STBBFS 催化剂光催化活性的新途径,探讨 Cr(VI)-CA 复合体系和 Cr(VI)-CA-硝酸铁(FN)复合体系的光催化反应机理,建立相关动力学方程,为进一步在实际废水处理方面的应用提供所需的工艺参数.

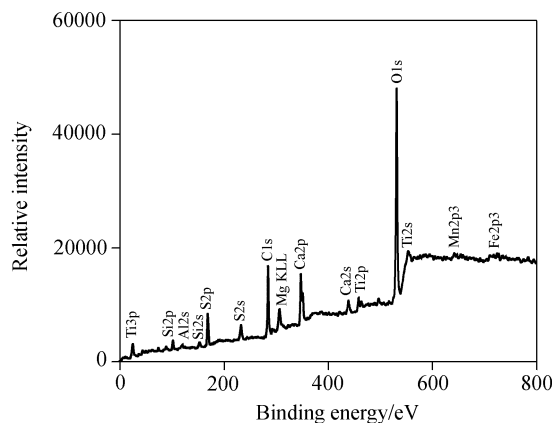


图 1 STBBFS 催化剂表面的 XPS 全分析光谱  
Figure 1 The XPS survey spectrum of STBBFS catalyst

## 1 实验部分

### 1.1 材料

STBBFS 光催化剂由攀枝花钢铁有限公司的含钛高炉废渣为原料制备;其中 STBBFS 催化剂的制备方法在其它论文中已经论述.硫酸铵(AR, 国药集团化学试剂有限公司),纯度为 99.0%;二苯碳酰二肼(AR, 国药集团化学试剂有限公司);柠檬酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司);硝酸铁(AR, 国药集团化学试剂有限公司);重铬酸钾(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司),纯度  $\geq 99.8\%$ ;磷酸(AR, 沈阳经济技术开发区试剂厂),纯度  $\geq 85\%$ ;硫酸(AR, 沈阳经济技术开发区试剂厂),纯度为 95%~98%;丙酮(AR, 国药集团化学试剂有限公司),纯度为 99.5%;实验用水为二次蒸馏水.

### 1.2 分析方法

Cr(VI)的吸光度用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本, Shimadzu)测定;催化剂的 XPS 能谱在 PHI-5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(美国, Perkin-Elmer)上测定;催化剂的 Zeta 电位由 Zeta 电位分析仪测定(英国, Malvern);pH 值由 PHS-25 型 pH 计测定(上海, 雷磁仪器);光催化反应在 XPA-4 型流动式光化学反应器中进行(南京, 胥江机电).催化剂的光催化活性(A)以单位催化剂单位时间催化还原的 Cr(VI)绝对量来表征.

$$A = m / (t \cdot m_R) \quad (1)$$

A: 催化剂活性,  $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ; m: 被还原的 Cr(VI)绝对量, mg; t: 反应时间, min;  $m_R$ : 催化剂质量, g. Cr(VI)的浓度采用二苯碳酰二肼比色法测定.

### 1.3 光催化实验

Cr(VI)的光催化还原实验在流动式光化学反应器中进行(图 2),反应器中心设有一只 500 W 的汞灯,在灯和

反应液之间用石英冷阱隔开, 石英冷阱内循环冷却水, 利用循环冷却水保持反应液温度基本恒定. 实验过程中控制反应温度在 25 °C 左右. 称取 0.5 g 的 STBBFS 加入 1000 mL 含有六价铬(0.4~1.0 mmol·L<sup>-1</sup>)、柠檬酸(1.5 mmol·L<sup>-1</sup>)、硝酸铁(0.5 mmol·L<sup>-1</sup>)的储液槽中, 通过磁力搅拌维持反应器中催化剂处于悬浮状态, 通过蠕动泵使得反应液在储液槽和反应器中循环(流量为 25 mL·min<sup>-1</sup>). 进行光催化反应前, 在黑暗中搅拌反应液直到溶液浓度不再变化, 以达到吸附平衡时的浓度作为光催化反应的初始浓度, 抵消暗态吸附对光催化还原反应的影响.

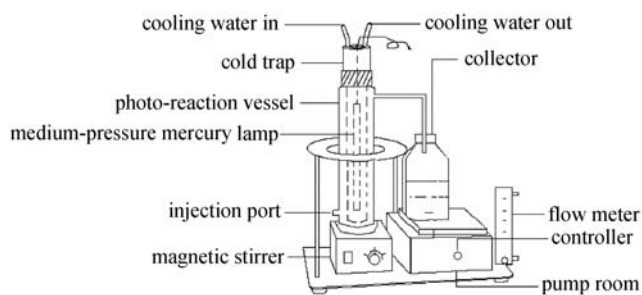


图 2 光催化反应装置图

Figure 2 Schematic illustration of photochemical reactor

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cr(VI)-CA 复合体系对 Cr(VI)平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂光催化活性的影响

图 3 是 Cr(VI)单一体系、Cr(VI)-CA 复合体系中 STBBFS 催化剂光催化活性随时间变化曲线; 图 4 是 Cr(VI)单一体系、Cr(VI)-CA 复合体系中不同初始 pH 对 Cr(VI)的平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂光催化活性 (Reaction time=90 min)的影响. 从图 3a 和 4a 中可看出, Cr(VI)单一体系中, 改变体系的初始 pH 值, 对 Cr(VI)平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂光催化活性都有显著影响; 随着溶液初始 pH 值增大, Cr(VI)平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂光催化活性都明显降低. 一方面这可由 Cr(VI)在不同 pH 值下存在的形式解释. 六价铬在酸性条件下, 主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 形式存在, 增加溶液的 pH 值, 促进 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 向 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 转换. 但是不同 Cr(VI)物种在催化剂表面上的吸附程度是不同的, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的吸附程度远比 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 强<sup>[13,14]</sup>, 因此随着溶液 pH 值增大, STBBFS 催化剂对 Cr(VI)平衡吸附效率降低, 同时由于六价铬离子与氢氧根离子竞争催化剂表面的活性吸附位置<sup>[15]</sup>, 从而进一步导致了平衡吸附效率的降低. 另一方面, 催化剂在溶液中的等电点影响催化剂表面电荷的分布. 图 5 是 pH 对 STBBFS 催

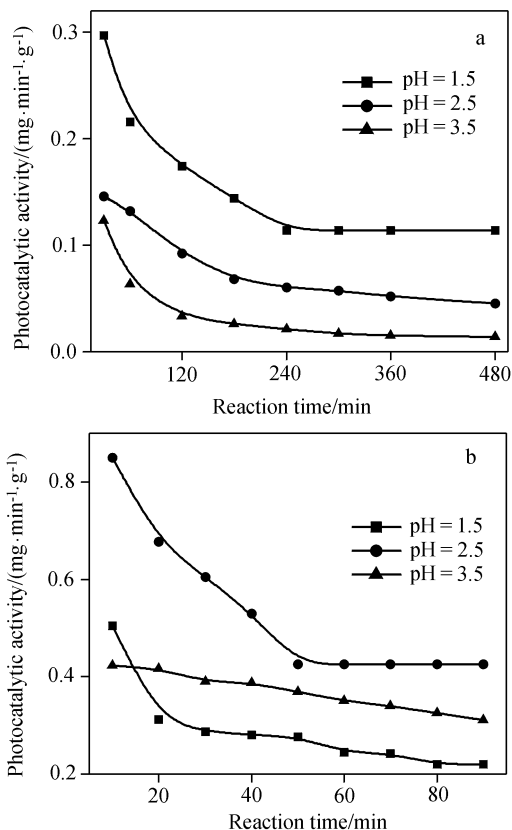


图 3 (a) Cr(VI)单一体系; (b) Cr(VI)-CA 复合体系中 STBBFS 催化剂的光催化活性随时间变化曲线

Figure 3 The photocatalytic activity of STBBFS catalyst at different pH in (a) Cr(VI); (b) Cr(VI)-CA system

化剂 Zeta 电势的影响. 从图中可看出, pH<6.88 时, STBBFS 催化剂的 Zeta 电势皆为正值; pH>6.88 时, STBBFS 催化剂的 Zeta 电势皆为负值. 因而, STBBFS 催化剂的等电点为 6.88. 当溶液 pH 值低于 6.88 时, STBBFS 催化剂表面质子化, 表面变得“更正”, 一方面易于 Cr(VI)吸附至催化剂表面, 另一方面也易于光生电子向表面转移<sup>[16,17]</sup>, 从而促进了 STBBFS 催化剂光催化活性的提高; 反之当溶液 pH 值增大, 催化剂表面变得“更负”, 增加了催化剂表面与 Cr(VI)离子之间的静电力, 同时也抑制了光生电子向表面的转移, 导致 STBBFS 催化剂光催化活性降低. 由图 3b 和 4b 中可看出, 在 Cr(VI)-CA 复合体系中, 改变体系的初始 pH 值, 对 Cr(VI)平衡吸附效率有显著影响; 酸性条件下, 对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响不大. 在相同反应条件下(不包括 pH 值), Cr(VI)单一体系在 pH=1.5, 反应 240 min 后, STBBFS 催化剂光催化活性为 0.114 mg·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>时将溶液中的 Cr(VI)全部还原; 而 Cr(VI)-CA 复合体系在 pH=2.5, 反应 50 min 后, STBBFS 催化剂光催化活性为 0.426 mg·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>时将溶液中的 Cr(VI)全部还原. 此外, 从图 4a 和 4b 中可进一步看出, 添加柠檬

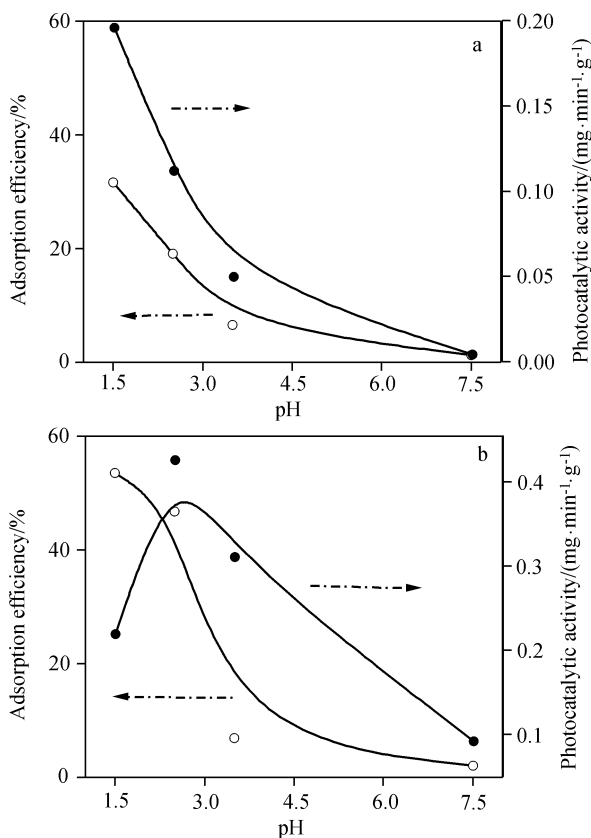


图4 (a) Cr(VI)单一体系; (b) Cr(VI)-CA 复合体系中初始 pH 对 Cr(VI)的平衡吸附效率以及反应 90 min 后光催化剂活性的影响

Figure 4 The effect of the initial pH on the photocatalytic activity of STBBFS catalyst after 90 min and adsorption efficiency of Cr(VI) in (a) Cr(VI) and (b) Cr(VI)-CA system

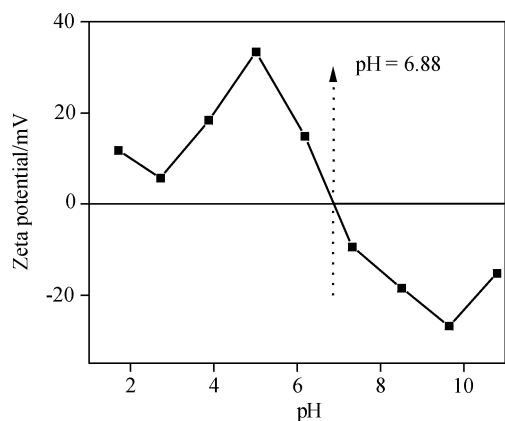


图5 pH 对 STBBFS 催化剂 Zeta 电势的影响

Figure 5 Zeta potential as a function of pH for STBBFS catalyst

酸后, 增大了 Cr(VI)的平衡吸附效率; 同时降低了吸附对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响. 这说明添加柠檬酸作为空穴清除剂/电子供体后, 不仅增大了 Cr(VI)的平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂的光催化活性, 而且也降

低了吸附对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响. 这个结果进一步证实, 柠檬酸在改善 STBBFS 催化剂光催化活性中所起的作用: 柠檬酸通过消耗空穴作为电子供体, 促进了电子-空穴对的分离, 因而增强 STBBFS 催化剂的光催化活性<sup>[11]</sup>.

图 6 显示的是 Cr(VI)单一体系、Cr(VI)-CA 复合体系中最终 pH 值与初始 pH 值的关系. 从图中可看出, Cr(VI)单一体系的最终 pH 值与初始 pH 值相比, 发生了明显的改变, 特别是在初始 pH=3.5 时, 反应结束时, 最终 pH 值已接近于 7, 此时反应液中含有较多的 OH<sup>-</sup>, 易与 Cr(III)生成 Cr(OH)<sub>3</sub>并沉积在催化剂表面的有效吸附位, 减少了催化剂为 Cr(VI)离子所提供的有效吸附位, 不利于六价铬还原反应的进行, 因而导致 STBBFS 催化剂光催化活性降低; 而在 Cr(VI)-CA 复合体系中, 最终 pH 值与初始 pH 值相比, 几乎没有变化(特别是 pH=1.5 和 pH=2.5). 这进一步说明了 Cr(VI)-CA 复合体系中 STBBFS 催化剂光催化活性高的原因.

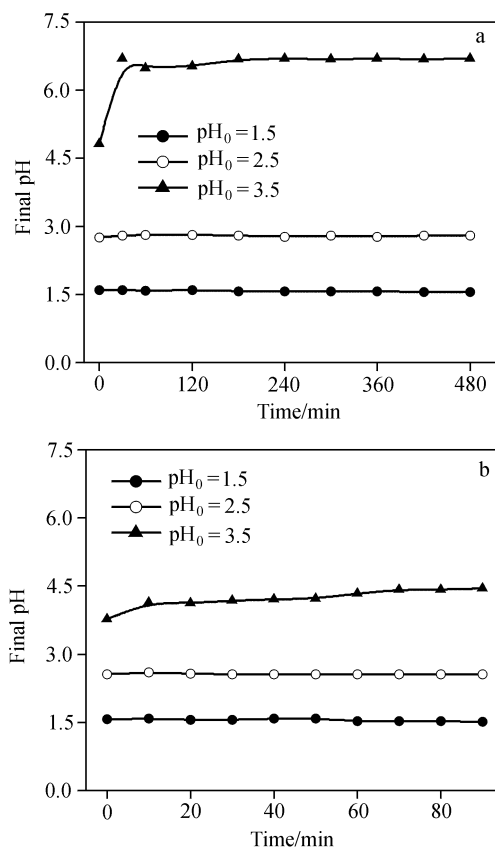


图6 (a) Cr(VI)单一体系; (b) Cr(VI)-CA 复合体系中最终 pH 值与初始 pH 值的关系(0 min 时对应的初始 pH 为达到吸附平衡后的 pH)

Figure 6 Relation between the initial pH and the final pH in (a) Cr(VI) and (b) Cr(VI)-CA system (pH after the sorption equilibrium is the initial pH)

光催化反应主要由光源以及催化剂的本身性质决定,但是光催化氧化还原机理很复杂,很难从基元反应步骤描述反应动力学,因而提出了很多模型来描述光催化动力学,其中最为常用的模型是 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型. 根据 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学机理,对于稀溶液( $c_0 < 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),反应符合一级反应动力学;对于浓溶液( $c_0 > 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),则反应属于零级反应动力学<sup>[18]</sup>. 式(2)是 L-H 模型最简单的形式:

$$1/r = 1/k + 1/(kKc_0) \quad (2)$$

$r$  是反应速率常数;  $k$  是发生在催化剂表面活性位置的表观反应速率常数;  $K$  是表观吸附平衡常数,  $c_0$  是  $t$  时刻反应物浓度.

Cr(VI)-CA 复合体系中 Cr(VI)的光催化还原过程遵循 L-H 动力学规律( $R=0.999$ ),通过拟合得,  $k=0.2367 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $K=0.0432 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ . 由此可看出,在 Cr(VI)-CA 复合体系中, Cr(VI)光催化还原反应的速率决定步骤是 Cr(VI)在催化剂表面的吸附. 因此,加入柠檬酸后,虽然降低了吸附对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响,但是 Cr(VI)吸附至催化剂表面仍然是整个反应过程的关键.

## 2.2 Cr(VI)-CA-FN 复合体系对 Cr(VI)平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂光催化活性的影响

图 7 是 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中 STBBFS 催化剂光催化活性随时间变化曲线. 图 8 是 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中不同初始 pH 对 Cr(VI)的平衡吸附效率以及 STBBFS 催化剂光催化活性(Reaction time = 18 min)的影响. 从图 7 和 8 中可看出, Cr(VI)-CA-FN 复合体系中,改变体系的初始 pH 值对 STBBFS 催化剂的光催化活性和 Cr(VI)平衡吸附效率都有显著影响. 随着溶液初始 pH 值增大( $\text{pH}=2.5\sim 7.5$ ), STBBFS 催化剂光催化活性和 Cr(VI)平衡吸附率都明显降低. 在  $\text{pH}=2.5$ , 反应 16 min 后 STBBFS 催化剂光催化活性为  $1.2425 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  时将溶液中的 Cr(VI)全部还原. 对比图 4b 和图 8, 虽然 Cr(VI)-CA 复合体系和 Cr(VI)-CA-FN 复合体系在  $\text{pH}=1.5$  时, Cr(VI)的平衡吸附效率最高,但是两种体系中,  $\text{pH}=1.5$  时的 STBBFS 催化剂的光催化活性都低于  $\text{pH}=2.5$  和  $\text{pH}=3.5$  时. 这是因为加入 CA 后, 将近 15% 的 Cr(VI)在光催化过程中转变为 Cr(V)-CA 络合物<sup>[11]</sup>, 降低了 Cr(VI)离子对  $\text{H}^+$  含量的需求; 而加入 FN 后, Fe(III)-CA 络合物成为溶液中的主要物种<sup>[19,20]</sup>, 在光的激发下, 发生光解生成 Fe(II)-CA 络合物<sup>[21,22]</sup>, 形成了 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对, 电子经由 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对转移到 Cr(VI)离子上<sup>[23]</sup>, 将 Cr(VI)离子还原为

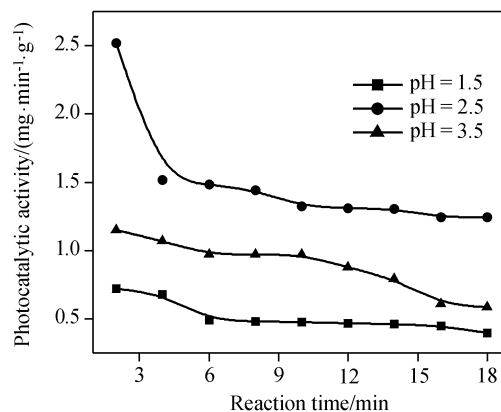


图 7 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中 STBBFS 催化剂的光催化活性随时间变化曲线

Figure 7 The photocatalytic activity of STBBFS catalyst at different pH at different reaction time in Cr(VI)-CA-FN system

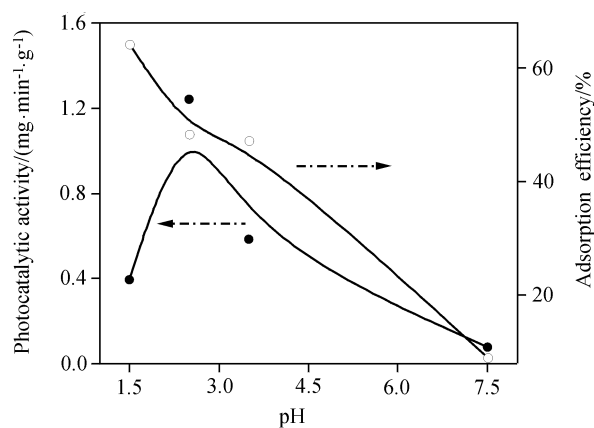


图 8 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中初始 pH 对 Cr(VI)的平衡吸附效率以及反应 18 min 后光催化活性的影响

Figure 8 The effect of the initial pH on the photocatalytic activity of STBBFS catalyst after 18 min and adsorption efficiency of Cr(VI) in Cr(VI)-CA-FN system

Cr(III), 因而也降低了 Cr(VI)离子对  $\text{H}^+$  含量的需求; 而  $\text{pH} \leq 1.5$  时, 溶液中的  $\text{H}^+$  含量比较大, 使得  $\text{H}^+$  含量有些“过剩”,  $\text{H}^+$  同催化剂的接触机会也大大增加, 在光催化过程中, 部分  $\text{H}^+$  会被竞争吸附到催化剂表面, 减少了催化剂为 Cr(VI)离子所提供的有效吸附位, 同时也消耗催化剂表面的光生电子, 不利于 Cr(VI)的还原<sup>[24]</sup>, 因而导致两种体系中, STBBFS 催化剂的光催化活性降低. 此外, 柠檬酸在  $\text{pH}=2.5$  时主要以  $\text{H}_3\text{CA}$  形式存在, 而在  $\text{pH}=3.5$  时则主要以  $\text{H}_2\text{CA}^-$  形式存在<sup>[19]</sup>, 因而在  $\text{pH}=3.5$  时会增加柠檬酸与 Cr(V)物种之间的静电阻力, 减少了柠檬酸与 Cr(V)形成络合物的机会, 因而会导致  $\text{pH}=3.5$  时 Cr(VI)的平衡吸附率和 STBBFS 催化剂的光催化活性都降低.

图 9 显示的是 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中最终 pH 值

与初始 pH 值的关系. 从图中可看出, 与 Cr(VI)-CA 复合体系一样(图 6b), 最终 pH 值与初始 pH 值相比, 几乎是没有什么变化(特别是 pH=1.5 和 pH=2.5). 这进一步说明了 Cr(VI)-CA-FN 复合体系和 Cr(VI)-CA 复合体系中 STBBFS 催化剂光催化活性高的原因.

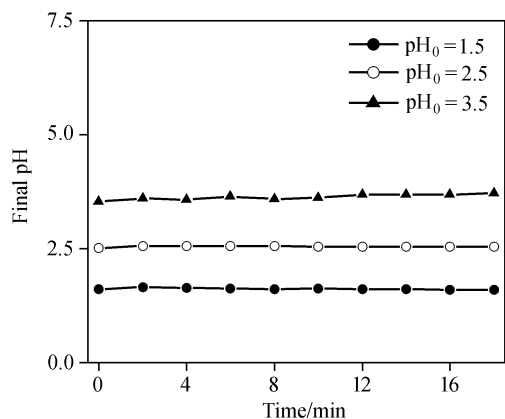


图 9 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中最终 pH 值与初始 pH 值的关系(0 min 时对应的初始 pH 为达到吸附平衡后的 pH)

Figure 9 Relation between the initial pH and the final pH in Cr(VI)-CA-FN system (pH after the sorption equilibrium is the initial pH)

对比图 4b 和 8 中可看出, 无论是 Cr(VI)-CA 复合体系, 还是 Cr(VI)-CA-FN 复合体系, Cr(VI)平衡吸附效率最大时, STBBFS 催化剂光催化活性并不是最大. 这说明添加柠檬酸和 Fe(III)后, 不仅增大了 Cr(VI)的平衡吸附效率和 STBBFS 催化剂的光催化活性, 而且也降低了吸附对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响.

Cr(VI)-CA-FN 复合体系中 Cr(VI)的光催化还原过程同样也遵循 L-H 动力学规律( $R=0.998$ ), 通过拟合得,  $k=0.8657 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $K=0.0823 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ . 由此可看出, 在 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中, Cr(VI)光催化还原反应的速率决定步骤仍然是 Cr(VI)在催化剂表面的吸附. 因此, 虽然加入柠檬酸和硝酸铁后, 降低了吸附对 STBBFS 催化剂光催化活性的影响, 但是 Cr(VI)吸附至催化剂表面仍然是整个反应过程的关键.

### 2.3 Cr(VI)-CA 复合体系和 Cr(VI)-CA-FN 复合体系的光催化机理探讨

STBBFS 催化剂的钙钛矿结构及其表征在其它论文中已经讨论过, 这里只讨论复合体系中, STBBFS 光催化还原六价铬的机理. 通常认为钙钛矿型催化剂的光催化活性是由  $\text{BO}_6$  八面体结构以及 B 位阳离子的价态所决定的<sup>[25,26]</sup>. 对于 STBBFS 催化剂来说, 因其具有 38% 的钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ ), 在紫外-可见光的激发下, 产生光生电子和光生空穴对, 其中光生电子, 在酸性介质中, 能将 Cr(VI)还原为 Cr(III), 降低 Cr(VI)浓度, 逐步达到排放标

准.

图 10 显示的是相同反应条件下, Cr(VI)单一体系; Cr(VI)-CA 复合体系; Cr(VI)-CA-FN 复合体系中 STBBFS 催化剂的光催化活性随时间变化曲线. 从图中可看出, 在 Cr(VI)单一体系中, 反应非常缓慢, 18 min 后, STBBFS 催化剂光催化活性为  $0.0387 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 此时仅有 2.15% 的 Cr(VI)被还原; 在 Cr(VI)-CA 复合体系中, 18 min 后, TBBFS 催化剂光催化活性为  $0.6933 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 67.06% 的 Cr(VI)被还原; 而在 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中, 反应 16 min 时, STBBFS 催化剂光催化活性为  $1.2425 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 此时, Cr(VI)的还原效率已达到 100%. 大量的研究已经证明, 在存在有机物种, 如水杨酸、草酸盐、氯苯酚、苯酚、染料、腐殖酸、柠檬酸<sup>[4-11]</sup>等有机物的情况下, 可以快速的清除催化剂表面的光生空穴, 抑制电子-空穴对的再结合, 因而促进了光生电子还原 Cr(VI), 增加了 STBBFS 催化剂的光催化活性. 此外, Meichtry 等<sup>[11]</sup>利用定量电子顺磁共振波谱分析 Cr(VI)-CA 复合体系后发现, 将近 15% 的 Cr(VI)在光催化过程中转变为 Cr(V)-CA 络合物, 然后逐步转化为 Cr(III)物种. 因此, 添加有机物时, 不仅消耗了光生空穴, 而且有机物与金属离子之间形成络合物, 进一步促进了 Cr(VI)向 Cr(III)的转化. 而在 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中添加 Fe(III)后, Cr(VI)的还原效率呈快速增长, 明显高于 Cr(VI)-CA 复合体系. 这是由于柠檬酸在 pH=2.5~4.0 之间的主要物种是  $\text{H}_3\text{CA}$  和  $\text{H}_2\text{CA}^{-[19]}$ ; 加入 Fe(III)后, Fe(III)-CA 络合物成为溶液中的主要物种, Fe(III)-CA 络合物的生成能够降低 CA 表面负电荷的数量, 降低了 Cr(VI)与 CA 之间的静电阻

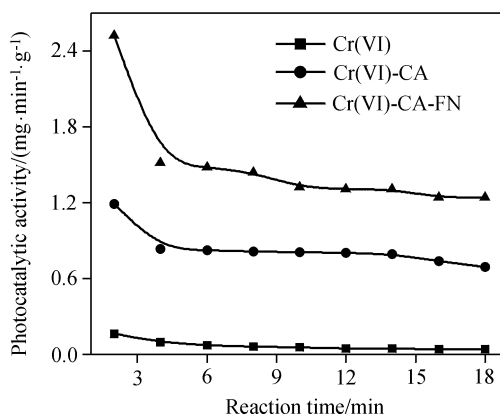
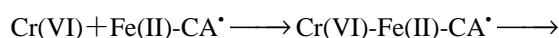
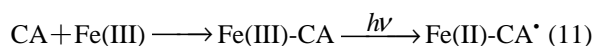
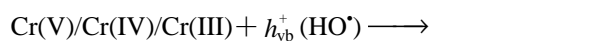
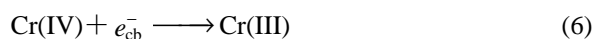
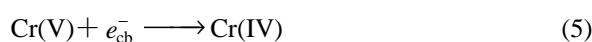
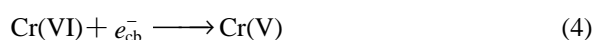
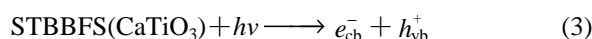


图 10 pH=2.5, 光催化反应时间为 18 min 时, Cr(VI)单一体系、Cr(VI)-CA 复合体系、Cr(VI)-CA-FN 复合体系中 STBBFS 催化剂的光催化活性随时间变化曲线

Figure 10 The photocatalytic activity of STBBFS catalyst system, respectively, at pH=2.5, reaction time=18 min in the presence of Cr(VI), Cr(VI)-CA and Cr(VI)-CA-FN

力<sup>[23]</sup>, 因而增加了 Fe(III)-CA 络合物与 Cr(VI)的碰撞机会. 在 UV-Vis 的照射下, Fe(III)-CA 络合物发生光解, 生成了瞬间的中间产物 Fe(II)-CA 络合物<sup>[21,22]</sup>, 形成了 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对, 电子经由 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对转移到 Cr(VI)离子上<sup>[23]</sup>, 将 Cr(VI)离子还原为 Cr(III). 因此, Cr(VI)-CA-FN 复合体系中光催化还原六价铬的主要反应如下<sup>[11,23]</sup>:



通过对比未反应的 STBBFS 催化剂表面、吸附后催化剂表面以及光催化反应后催化剂表面的 XPS 谱图, 我们发现, STBBFS 催化剂中只有锰离子的价态发生了改变(文中未列出). 未反应前, 催化剂中锰离子以二价态存在; 而在吸附和光催化反应后, 催化剂中锰离子则出现了七价态. 这说明有一小部分的 Cr(VI)离子浓度降低是由二价锰离子还原造成的(反应中锰含量 < 2 mg), 而不是由于光催化引起的 Cr(VI)还原. 图 11 显示的是 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中, pH=2.5 时, Cr2p3/2 在吸附平衡后以及光催化反应 20 min 后的 STBBFS 催化剂表面上的 XPS 光谱. 如图 11a 和 11b 所示, 结合能为 576, 576.5, 577.3, 578.2, 578.6, 579.2 eV 的 Cr 的 2p3/2 峰对应

于 Cr(III)<sup>[27~29]</sup>, 而 580.1, 580.5 eV 则对应于 Cr(VI)<sup>[28]</sup>. 根据光催化反应后催化剂表面的 XPS 全分析, 总铬的含量约为 0.08%. 综上所述: (1)光催化反应结束时, 只有少量的铬以 Cr(VI)形式存在于催化剂表面(<0.1%); (2) Cr(VI)浓度降低, 一部分是由光催化还原导致的, 另一部分则是由催化剂本身含有的二价锰离子还原导致的.

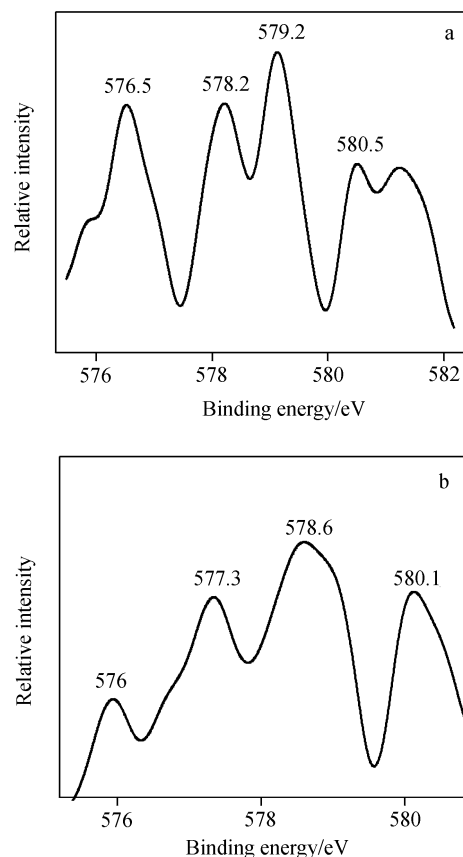


图 11 Cr 2p3/2 在(a)吸附后的 STBBFS 催化剂、(b)光催化后的 STBBFS 催化剂表面上的 XPS 光谱

Figure 11 The XPS spectra of Cr 2p3/2 in (a) catalysts after adsorption and (b) catalysts after photocatalytic experiments

### 3 结论

(1) 在 Cr(VI)-CA 复合体系中, 改变体系的初始 pH 值, 对 Cr(VI)平衡吸附效率有显著影响; 酸性条件下, 对 STBBFS 催化剂的光催化活性影响不大. 在相同反应条件下(不包括 pH 值), Cr(VI)单一体系在 pH=1.5, 反应 240 min 后, STBBFS 催化剂光催化活性为 0.114 mg·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>时将溶液中的 Cr(VI)全部还原; 而 Cr(VI)-CA 复合体系在 pH=2.5, 反应 50 min 后, STBBFS 催化剂光催化活性为 0.426 mg·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>时将溶液中的 Cr(VI)全部还原.

(2) Cr(VI)-CA-FN 复合体系中, 改变体系的初始 pH 值对 STBBFS 催化剂的光催化活性和 Cr(VI)平衡吸

附效率都有显著影响. 随着溶液初始 pH 值增大(pH=2.5~7.5), STBBFS 催化剂光催化活性和 Cr(VI)平衡吸附率都明显降低. 在 pH=2.5, 反应 16 min 后 STBBFS 催化剂光催化活性为  $1.2425 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  时将溶液中的 Cr(VI)全部还原.

(3) Cr(VI)离子在 Cr(VI)-CA 复合体系和 Cr(VI)-CA-FN 复合体系中的光催化还原过程都遵循 L-H 动力学规律, 通过拟合分别得,  $k=0.2367 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $K=0.0432 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $k=0.8657 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $K=0.0823 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ . 由此可看出, 无论在哪种复合体系中, Cr(VI)吸附至催化剂表面仍然是光催化还原反应的关键.

(4) 根据 XPS 图谱分析, 结果表明: Cr(VI)浓度降低一部分是由光催化还原导致的, 另一部分则是由催化剂本身含有的二价锰离子还原导致的. 柠檬酸通过消耗空穴作为电子供体, 促进了电子-空穴对的分离, 因而增强了 Cr(VI)的还原效率. 而加入硝酸铁后, Fe(III)-CA 络合物成为溶液中的主要物种, 在光的激发下, 发生光解生成 Fe(II)-CA 络合物, 形成了 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对, 电子经由 Fe(III)/Fe(II)氧化还原对转移到 Cr(VI)离子上, 将 Cr(VI)离子还原为 Cr(III).

(5) 实际废水中经常既含有有机物种又含有重金属, 如果我们能选择合适的有机/无机污染物, 进一步提高 STBBFS 催化剂处理 Cr(VI)废水的光催化活性, 那么对于应用 STBBFS 作为光催化剂, 光催化处理实际废水有着深远的意义.

## References

- Gupta, V. K.; Gupta, M.; Sharma, S. *Water Res.* **2001**, *35*, 1125.
- Koby, M. *Bioresource Technol.* **2004**, *91*, 317.
- Wang, L. M.; Wang, N.; Zhu, L. H.; Yu, H. W.; Tang, H. Q. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 93.
- Colo'n, G.; Hidalgo, C.; Naví'o, J. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *138*, 79.
- Testa, J. J.; Grella, M. A.; Litter, M. I. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1589.
- Xi, H.-A.; Fang, N.-H.; Li, Z.-K.; Zhang, Y.-B.; Lu, Q.-H.; Yin, J.; Zhu, Z.-K. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2124 (in Chinese).  
(席红安, 方能虎, 李中凯, 张言波, 路庆华, 印杰, 朱子康, 化学学报, **2002**, *60*, 2124.)
- Lee, S. M.; Lee, T. W.; Choi, B. J.; Yang, J. K. *J. Environ. Sci. Health A* **2003**, *38*, 2219.
- Schrank, S. G.; Jose', H. J.; Moreira, R. F. P. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *147*, 71.
- Selli, E.; Giorgi, A.; Bidoglio, G. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 599.
- Yang, J. K.; Lee, S. M. *Chemosphere* **2006**, *63*, 1677.
- Meichtry, J. M.; Brusa, M.; Maillhot, G.; Grella, M. A.; Litter, M. I. *Appl. Catal., B: Environ.* **2007**, *71*, 101.
- Yang, H.; Xue, X.-X.; Zuo, L. *Chin. J. Process. Eng.* **2004**, *4*, 265 (in Chinese).  
(杨合, 薛向欣, 左良, 过程工程学报, **2004**, *4*, 265.)
- Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Wolfrum, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 2715.
- Chen, X.-M.; Xu, M.-F. *Environ. Sci.* **2006**, *27*, 913 (in Chinese).  
(陈心满, 徐明芳, 环境科学, **2006**, *27*, 913.)
- Malkoc, E.; Nuhoglu, Y. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54*, 291.
- Papadam, T.; Xekoukoulotakis, N. P.; Poullos, I.; Mantzavinos, D. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *186*, 308.
- Mohapatra, P.; Samantaray, S. K.; Parida, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *170*, 189.
- Herrmann, J. *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
- Allison, J. D.; Brown, D. S.; Novo-Gradac, K. J. *MINTE-QA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3. 0 User's Manual*, Environmental Protection Agency, Washington, DC, **1991**.
- Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1992**, p. 337.
- Deng, B.; Stone, A. T. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2484.
- Tzou, Y. M. *Thesis*, Texas A&M University, Texas, **2001**.
- Tzou, Y. M.; Wang, S. L.; Wang, M. K. *Colloids Surf. A* **2005**, *253*, 15.
- Chenthamarakshan, C. R. *Langmuir* **2000**, *16*, 2715.
- Misono, M. *Catal. Today* **2005**, *100*, 95.
- Deng, J.-G.; Wang, G.-Z.; Zhang, Y.-J.; Dai, H.-X.; He, H.; Qiu, W.-G.; Zi, X.-H. *J. Chin. Rare Earth Sci.* **2006**, *24*, 80 (in Chinese).  
(邓积光, 王国志, 张玉娟, 戴洪兴, 何洪, 邱文革, 瞿学红, 中国稀土学报, **2006**, *24*, 80.)
- Stypula, B.; Stoch, J. *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 2159.
- Olofa, C.; Hornstrom, O. S. *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 141.
- Merritt, K.; Milard, M.; Wortman, R. S.; Brown, S. A. *Bio-mater., Med. Dev., Art. Org.* **1983**, *11*, 115.