

光同时诱导水中 Cr(VI) 的还原与橙黄 II 的氧化

丁世敏^{a, b} 封享华^{a, b} 吴峰^a 邓南圣^{a*} Nikolai Bazhin^c^(a) 武汉大学环境科学系 武汉 430072; ^(b) 重庆涪陵师范学院化学与环境科学系 重庆;^(c) Institute of Chemical Kinetics and Combustion, ul. Institut'skaya 3, Novosibirsk 630090 Russia)

摘要 利用照明金属卤化物灯为光源,研究了含 Cr(VI)和染料橙黄 II 模拟混合废水中 Cr(VI)的还原和橙黄 II 的氧化脱色,讨论了 pH 值、Cr(VI)、橙黄 II 初始浓度对光反应的影响,对反应机理进行了初步探讨。实验表明,卤灯照射 Cr(VI)和橙黄 II 混合溶液能同时实现 Cr(VI)的光还原和橙黄 II 的脱色,同时提高 Cr(VI)和橙黄 II 的浓度更利于 Cr(VI)和橙黄 II 的处理,酸度越大, Cr(VI)的光还原率和橙黄 II 的脱色率越大; Cr(VI)浓度越大, Cr(VI)还原率越小;反应初始速率越大,橙黄 II 的脱色率越大,橙黄 II 浓度越大, Cr(VI)的光还原率、橙黄 II 的脱色率及反应初始速率越大。橙黄 II 是影响反应速率的主要浓度因素,发生反应的首先是橙黄 II 吸收光能成为活化状态,然后 Cr(VI)与激发态橙黄 II 发生氧化还原反应。利用可见/紫外光诱导水中高价重金属(如 Cr(VI))的还原和有机污染物(如偶氮染料)的氧化,能实现对重金属和有机污染物的同时处理。

关键词 染料 橙黄 II Cr(VI) 光还原 光降解

中图分类号: O691; X781

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)08-0813-05

近年来,有害高价重金属的光化学还原^[1,2]和有机污染物的光化学氧化^[3,4]的研究已有许多报道,这些研究通常是在污染废水处理过程中添加其它还原剂或氧化剂,以实现重金属的光化学还原或有机污染物的光化学氧化,其方法必然会耗费资源,处理成本高,甚至带来二次污染。对于不同污染物同时发生光氧化和光还原反应在 TiO₂多相光催化体系中曾有过研究,研究对象分别包括羧酸、氯酚及重金属 Cr(VI)和汞^[5-7]。在均相光催化下,直接利用高价重金属(如 Cr(VI))的氧化性和有机污染物(如偶氮染料)的还原性,能否实现对重金属和有机污染物的同时处理,本文对这一问题进行了初步研究。结果表明,在可见/紫外光诱导下,同时实现了水中 Cr(VI)的还原和染料橙黄 II 的氧化,为污染废水的光化学处理提供了新的思路和数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

商品染料橙黄 II, K₂Cr₂O₇、FeCl₃·6H₂O、HCl、NaOH、二苯碳酰二肼均为分析纯试剂;二次蒸馏水; Delta-320-S pH 计(Mettler);同心圆光反应支架^[8];UV-1601 紫外可见分光光度计(Shimaduz,日本);30 W 紫外杀菌灯(λ=254 nm);250 W 照明金属卤化物灯(λ≥313 nm,锦州晨光明电器有限公司)。

1.2 实验方法

配制含有一定浓度 Cr(VI)及橙黄 II 的水溶液,以 HCl 及 NaOH 溶液调节 pH 值,分别装入 8 支 10 mL 石英比色试管至刻度,置于同心圆光反应支架,用 250 W 照明金属卤化物灯照射(试管表面光照强度为 1.2 × 10⁵ lx)上述溶液,间隔一定时间取样,加酸化的二苯碳酰二肼^[9]显色后,同时测定 485 和 543 nm 下的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试样中橙黄 II 和 Cr(VI) 的分析

图1谱线 *a* 为橙黄 II 的紫外光谱曲线, 图1谱线 *b* 为 Cr(VI) 以二苯碳酰二肼显色后的光谱曲线, 图1谱线 *c* 为 Cr(VI) 和橙黄 II 混合溶液二苯碳酰二肼显色后的光谱曲线, 图1谱线 *d* 为图1谱线 *a* 与谱线 *b* 的数学加合。图中可见, 图1谱线 *c* 和谱线 *d* 重合, 说明 Cr(VI) 和橙黄 II 之间并没有发生反应形成配合物等。因此, Cr(VI) 和橙黄 II 浓度的定量可采用多组分混合试样的测定方法进行计算。先用实验方法分别测定出橙黄 II 的标准曲线及 Cr(VI) 加二苯碳酰二肼显色后的标准曲线, 利用加和性用数学方法导出如下混合溶液中橙黄 II 及 Cr(VI) 浓度计算公式:

$$c_{\text{Dye}} = 52.77A_{485} - 19.84A_{543} - 0.76$$

$$c_{\text{Cr}} = 33.87A_{543} - 3.73A_{485} - 0.90$$

式中 c_{Dye} 为橙黄 II 浓度 (mg/L), c_{Cr} 为 Cr(VI) 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)。

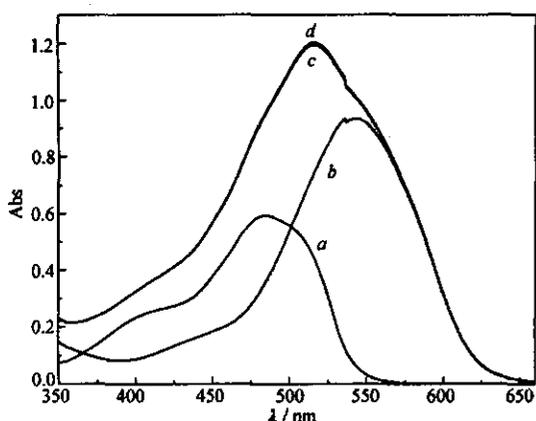


图1 Cr(VI) 和橙黄 II 的紫外光谱

Fig. 1 Ultraviolet spectra of Cr(VI) and Orange II

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 30 \mu\text{mol/L}$,

$[\text{Orange II}]_0 = 30.0 \mu\text{mol/L}$, pH = 3.0

a. Orange(II); b. Cr(VI);

c. Cr(VI) + Orange(II); d. a + b

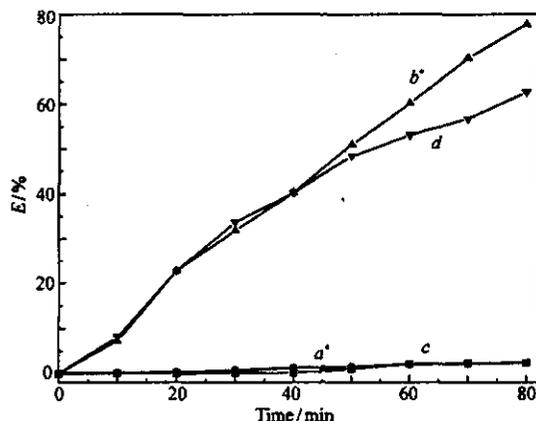


图2 对照实验中 Cr(VI) 光还原率及橙黄 II 脱色率的变化

Fig. 2 Concentration changes of Cr(VI) and Orange II in the control experiments

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 30 \mu\text{mol/L}$, $[\text{Orange II}]_0 = 30.0 \mu\text{mol/L}$, pH = 3.0

a*. Cr(VI); b*. Cr(VI) + Orange(II);

c. Orange(II); d. Cr(VI) + Orange(II)

* reduction efficiency of Cr(VI)

un-marked discoloration rate of Orange II

2.2 光降解脱色的对比实验

从图2中可见, 卤灯下单独光照 Cr(VI) 和橙黄 II 80 min, 二者的浓度没有变化, 将 Cr(VI) 和橙黄 II 混合在一起无光照也没有浓度改变, 将混合物光照 80 min, Cr(VI) 还原率为 77.7%, 橙黄 II 脱色率为 62.6% (图中有 * 标识的是 Cr(VI) 的还原率, 没有标识的是橙黄 II 的脱色率, 后面的图皆如此)。这一结果表明, 对于含 Cr(VI) 和橙黄 II 混合废水的处理不需要额外添加其他还原剂和氧化剂, 只须进行光照, 避免了其它高级处理方法带来的二次污染, 因而具有较好的处理效果。

2.3 pH 值的影响

分析图3可知, 在 pH 值为 2.0 ~ 5.0 范围内, Cr(VI) 光还原率及橙黄 II 降解脱色率都随 pH 值增大而减小。当 pH = 2.0 时, Cr(VI) 光还原率和橙黄 II 降解脱色率分别为 81.3% 和 61.7%, 当 pH = 5.0 时, 则分别为 10.4% 和 9.0%。这一规律的出现可能和 Cr(VI) 的氧化能力密切相关, 酸度越大, Cr(VI) 的电极电势越大, 氧化能力越强, 反应速率越大, 因而 Cr(VI) 光还原率及橙黄 II 降解脱色率越大。

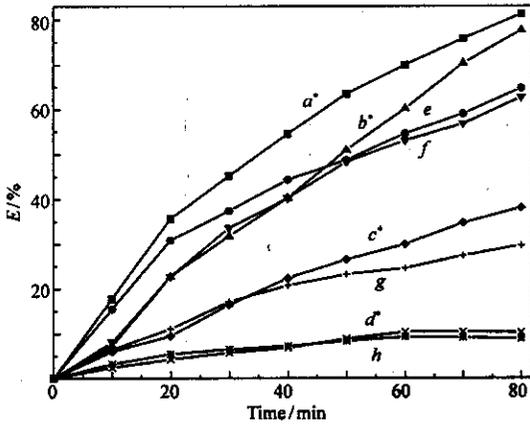


图 3 pH 值对 Cr(VI) 还原率及橙黄 II 脱色率的影响

Fig. 3 Effect of pH on the reduction rate of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II

[Cr(VI)]₀ = 30 μmol/L ,
[Orange II]₀ = 30.0 μmol/L ;
pH a* 2.2 ; b* 3.3 ; c* 4.4 ; d* 5.5

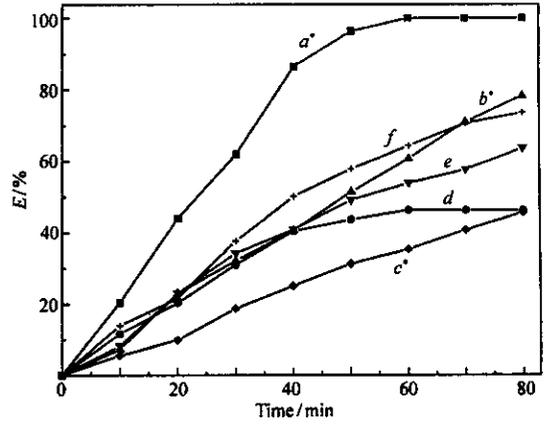


图 4 Cr(VI) 浓度对 Cr(VI) 还原率及橙黄 II 脱色率的影响

Fig. 4 Effect of Cr(VI) concentration on the reduction rate of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II

[Orange II]₀ = 30 μmol/L , pH = 3.0
c/(μmol · L⁻¹) a* 15 ; b* 30 ; c* 45 ; d* 60

2.4 Cr(VI) 初始浓度的影响

从图 4 可以看到 ,Cr(VI) 还原率随 Cr(VI) 浓度增大而减小 ,当 Cr(VI) 浓度为 15 μmol/L 时 ,光照 60 min ,Cr(VI) 还原率可达 100% ,当其浓度为 60 μmol/L 时 ,光照 80 min ,Cr(VI) 还原率仅为 45.6% ;橙黄 II 的脱色率随 Cr(VI) 浓度增大而增大 ,当 Cr(VI) 浓度从 15 μmol/L 增加到 60 μmol/L 时 ,橙黄 II 的脱色率从 46.2% 增加到 73.5%。为了考察反应进行的快慢 ,将光反应过程中橙黄 II 浓度 c 随时间 t 变化的关系按一级动力学模式 $\ln c/c_0 = -kt$ 拟合 ,计算不同初始条件下用橙黄 II 表示的反应初始速率 $v_0 = c_0k$,当 Cr(VI) 浓度为 15、30 和 60 μmol/L 时 v_0 分别为 0.29、0.38 和 0.51 μmol/(L · min) ,Cr(VI) 浓度从 15 μmol/L 增加到 60 μmol/L ,反应初始速率仅提高到 1.76 倍。所以 Cr(VI) 浓度的提高对反应速率的贡献并不大。

2.5 橙黄 II 初始浓度的影响

从图 5 可以看出 ,Cr(VI) 还原率随着橙黄 II 浓度增大而增大 ,当橙黄 II 的浓度为 15 μmol/L 时 ,Cr(VI) 的还原率为 15.3% ,当橙黄 II 的浓度为 60 μmol/L 时 ,光照 40 min ,Cr(VI) 还原率就达 100% ,橙黄 II 的脱色率随着橙黄 II 浓度增大而增大 ,当橙黄 II 的浓度从 15 μmol/L 增加到 60 μmol/L 时 ,橙黄 II 的脱色率从 24.6% 增加到 60.0%。采用 2.4 节中类似方法考察反应的快慢 ,当橙黄 II 的浓度为 15、30 和 60 μmol/L 时 , v_0 分别为 0.053、0.38 和 1.83 μmol/(L · min) ,橙黄 II 浓度由 15 μmol/L 增加到 60 μmol/L ,反应初始速率提高到 34.57 倍。

比较 2.4 和 2.5 节中反应初始速率的数据可以看出 ,橙黄 II 是影响反应速率的主要浓度因素 ,在实际处理过程中 ,可以据此适度改变 Cr(VI) 和橙黄 II 浓度比例 ,以满足处理速率的要求。

2.6 不同光源的影响

用 30 W 紫外灯(试管表面光照强度为 1.2 ×

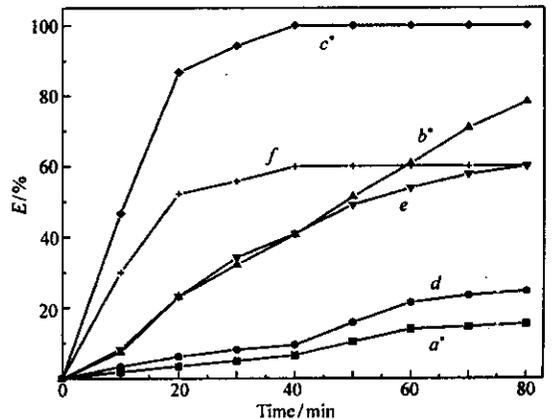


图 5 橙黄 II 浓度对 Cr(VI) 还原率及橙黄 II 脱色率的影响

Fig. 5 Effect of Orange II concentration on the reduction rate of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II

[Cr(VI)]₀ = 30 μmol/L , pH = 3.0
c/(μmol · L⁻¹) a* 15 ; b* 30 ; c* 60

10^{-3} W/cm^2)和250 W 照明金属卤化物灯2种灯源比较了Cr(VI)和橙黄II共存体系中光反应的差异,结果如图6所示。图中可见,在UV光照射下Cr(VI)光还原率及橙黄II降解脱色率都比在UV-Vis下有显著提高。UV光下Cr(VI)通过40 min光照就能彻底还原,与此同时橙黄II降解脱色率也有82.9%,此后40 min脱色率增加到94.3%,这一增加来自于橙黄II在UV光下的直接光解。因为实验证实,10 $\mu\text{mol/L}$ 的橙黄II在30 W紫外光照射下24 min脱色率可以达到12%。从初始速率看,UV光下初始速率(1.17 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$)是UV-Vis下(0.38 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$)的3.08倍。

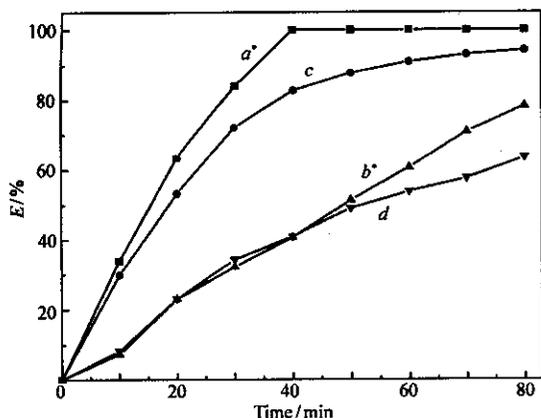


图6 不同光源对Cr(VI)还原率及橙黄II脱色率的影响

Fig. 6 Effect of different light source on the reduction rate

of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II

[Cr(VI)]₀ = 30 $\mu\text{mol/L}$,

[Orange II]₀ = 30 $\mu\text{mol/L}$, pH = 3.0

a* c. UV; b* d. UV-Vis

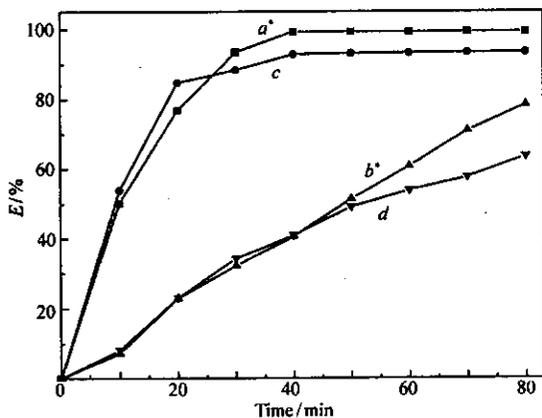


图7 初始浓度对Cr(VI)还原率及橙黄II氧化率的影响(pH = 3.0)

Fig. 7 Effect of the initial concentration on the reduction rate of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II (pH = 3.0)

a* c. 200 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI) + 200 $\mu\text{mol/L}$ Orange(II);

b* d. 30 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI) + 30 $\mu\text{mol/L}$ Orange(II)

2.7 高低浓度的对比

从图7可以看出,相对较高浓度下反应进行的很快,40 min光照,反应已经停止,Cr(VI)已完全还原,橙黄II脱色率已达93.4%,高浓度下的初始反应速率(15.73 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$)是低浓度下的初始反应速率(0.38 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$)的41.4倍。

2.8 反应机理初探

通过上述研究可知,无光照条件下,橙黄II与Cr(VI)的混合溶液并无反应发生。在卤灯照射下的Cr(VI)和橙黄II共存体系中,Cr(VI)发生了还原,橙黄II发生了氧化。结合前人的研究^[10],我们认为反应可能的途径是:由其中的某组分首先吸收光能成为活化态,活化态组分与混合溶液中另一组分发生进一步反应,最终导致Cr(VI)的还原及橙黄II的氧化。

由于(1)橙黄II在254 nm紫外光下能发生光解(2.6节中已有说明),说明橙黄II能吸收光而活化,进而发生分解;(2)由于分子结构的显著差异,在UV-Vis光区橙黄II比Cr(VI)有更大的摩尔吸光系数;(3)从实验结果分析,橙黄II是影响反应速率的最主要的浓度因素,增大橙黄II的浓度,也就增大了活化状态的橙黄II浓度,从而更有利于反应速率的提高。由这3个方面的因素可推论:反应中首先吸收光能成为活化态物质的组分主要是橙黄II,如果是Cr(VI)成为主要的活化状态,其推论与实验结果相悖。活化状态的橙黄II与Cr(VI)反应,使橙黄II的偶氮键断裂^[11],引起橙黄II的脱色,同时Cr(VI)被还原。

橙黄II的脱色率反映的是偶氮键断裂的情况,不能说明橙黄II进一步被氧化的情况。为了考察Cr(VI)和橙黄II卤灯照射下反应的定量关系,将本文的全部测定点的的数据进行了分析,计算出每一测定点参与反应的Cr(VI)和橙黄II物质的量之比,其值并非一个常数,而是在0.74~1.37的范围内,而且在每一组随时间变化的测定中都有一个共同的规律:这个比值都随反应时间的增大而增大。也就是

说,Cr(VI)随时间增大,其消耗相对增多。说明反应的发生不仅仅停留在偶氮键断裂上,Cr(VI)会进一步氧化橙黄II偶氮键断裂后的小分子。

参 考 文 献

- 1 Tatsuo K ,Hiroshi Y ,Noriaki S , et al. *Chem Eng J* [J] 2004 **97** 77
- 2 Yurkow E J ,Hong J ,Min S , et al. *Environ Pollu*[J] 2002 **117** 1
- 3 Deng N S ,Wu F ,Luo F , et al. *Chemospher*[J] ,1998 **36** 3 101
- 4 Shen Y S ,Wang D K. *J Hazards Mater*[J] 2002 **B89** 267
- 5 Fu H X ,Lu G X ,Li S B. *J Photochem Photobio A :Chem*[J] ,1998 **114** 81
- 6 Colón G ,Hidalgo M C ,Naviyo J A. *J Photochem Photobio A :Chem*[J] 2001 **138** 79
- 7 Colón G ,Hidalgo M C ,Naviyo J A. *Langmuir*[J] 2001 **17**(22) 7 174
- 8 Wu F ,Deng N S ,Zuo Y G. *Chemospher*[J] ,1999 **39**(12) 2 079
- 9 The Second Edition Office of Standard Press of China(中国标准出版社第二编辑室编). Chinese Environment Protection Standard Compilation(中国环境保护标准汇编) [M] . Beijing(北京) :Standard Press of China(中国标准出版社) 2001
- 10 Herrera F ,Kiwi J ,Lopez A , et al. *Environ Sci Techno*[J] ,1999 **33** 3 145
- 11 Weber E J. *Environ Sci Techno*[J] ,1996 **30**(2) 716

Photo-induced Simultaneous Reduction of Cr(VI) and Oxidation of Orange II in Water

DING Shi-Min^{a,b} , FENG Xiang-Hua^{a,b} , WU Feng^a , DENG Nan-Sheng^{a,*} , Nikolai Bazhin^c

(^aCollege of Resources and Environmental Science ,Wuhan University ,Wuhan 430072 ;

^bDepartment of Chemistry ,Fuling Normal College ,Chongqing ;

^cInstitute of Chemical Kinetics and Combustion ,ul. Institutskaya 3 ,Novosibirsk 630090 Russia)

Abstract Simultaneous treatment of Cr(VI) and Orange II in wastewater was investigated with a metal halide lamp as light source. The affecting factors on the photoreaction were discussed , including pH and the initial concentrations of Cr(VI) and Orange II . The reaction mechanism was preliminarily studied. Under the irradiation of the metal halide lamp , the photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of Orange II occurred simultaneously in wastewater mixtures. It is beneficial to the treatment of Cr(VI) and Orange II to increase the concentrations of Cr(VI) and Orange II . The photoreduction rate of Cr(VI) and the discoloration rate of Orange II increase with increasing acidity. The higher the concentration of Cr(VI) , the lower the photoreduction rate of Cr(VI) . The higher the initial rate , the higher the discoloration rate of Orange II ; the higher the concentration of Orange II , the higher the photoreduction rate of Cr(VI) , the discoloration rate of Orange II and the initial rate. Orange II is the dominant species influencing the reaction rate. The reaction mechanism may be that Orange II is activated by absorbing energy first , and then reacts with Cr(VI) via redox. Simultaneous treatment of Cr(VI) and organic compounds in water can be induced by UV-Vis light. These findings suggest that the method may be a new approach to remove high valent heavy metals and organic compounds simultaneously.

Keywords dye ,Orange II ,chromium ,photoreduction ,photodegradation