

# 以UV/TiO<sub>2</sub>光還原程序處理含六價鉻廢水之反應行為研究 = Photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution by UV/TiO<sub>2</sub> process

張琮祐、申永順

E-mail: 9708076@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

中文摘要 本研究旨在以UV/TiO<sub>2</sub>光還原程序處理含六價鉻廢水之反應行為，針對不同溶液的pH值、二氧化鈦劑量、反應物初始濃度、均相三價鐵離子、電洞捕捉劑種類與劑量等效應，對六價鉻去除效率與反應行為之影響，並建立六價鉻於水溶液中之成份分布型態、反應動力模式、反應路徑選擇率，進而評估光還原系統之效率與反應途徑，以作為還原程序之效能及操作條件之取決依據。以UV/TiO<sub>2</sub>光還原程序處理含六價鉻溶液進行批次式反應時，六價鉻之去除速率常數會隨溶液pH值的提高而降低，主要影響因素為在不同溶液pH值下，其還原電位差、氫離子濃度與物種表面帶電荷性亦相異所致。此外，以質量平衡之觀點探討反應過程中鉻之型態分布，實驗結果發現反應過後溶液相總鉻濃度會降低，但在溶液pH值為3.0時並不會生成氧化鉻沉澱，因此三價鉻可能進一步捕捉電子而還原成零價鉻，推測此乃二階段還原反應。以UV/TiO<sub>2</sub>/EDTA光還原程序處理含六價鉻溶液進行批次式反應時，有機物EDTA之添加可促進光還原六價鉻反應之進行，因EDTA可有效捕捉電洞，避免電子與電洞發生再結合的現象；此外，亦可增加六價鉻在二氧化鈦表面之吸附能力。在溶液pH值3.0、二氧化鈦劑量1.0 g/L、六價鉻初始濃度20 mg/L及EDTA劑量0.768 mM等反應條件下，六價鉻於反應時間50分鐘後可完全去除。以UV/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>光還原程序處理含六價鉻溶液進行批次式反應時，添加適量鐵離子可促進光還原六價鉻反應之進行，因鐵離子可迅速捕捉電子產生亞鐵，而與六價鉻發生氧化還原反應；但若鐵離子濃度過高時，則會增加氫氧自由基的生成量，因而抑制光還原反應之進行。以UV/TiO<sub>2</sub>/EDTA/Fe<sup>3+</sup>光還原程序處理含六價鉻溶液進行批次式反應時，比較各反應系統之六價鉻還原效能，在UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>/EDTA/Fe<sup>3+</sup>系統可得到最佳的六價鉻還原效率，此結果顯示同時添加有機物與鐵離子對六價鉻還原具有加成效應。以XRD及EDS分析反應前後二氧化鈦粉體，無法有效偵測出鉻的存在。觀察各系統反應前後二氧化鈦粉體實際圖可得知，在UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>系統與UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>/EDTA系統中，二氧化鈦粉末由反應前的白色轉變為反應後的淡綠色，此現象顯示部分六價鉻已還原為固態鉻。在UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>/Fe<sup>3+</sup>系統與UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>/EDTA/Fe<sup>3+</sup>系統中，可發現鐵銹沉積物。相較於傳統的化學沉澱法，本研究僅須添加適量的有機電洞捕捉劑及三價鐵離子，即可得到甚佳的六價鉻還原效率，因此不僅可降低還原藥劑與鹼劑之使用量，以減少污泥產量，同時亦可縮短處理時間，使其更符合經濟效益，進而提高光觸媒反應器之實用性。

關鍵詞：六價鉻、電洞捕捉劑、UV/TiO<sub>2</sub>光催化程序、光還原

## 目錄

目錄封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vi	誌謝	ix	目錄	x	圖目錄	.....	xvi	表目錄	...xxviii	第一章	前言	1																																																																																																																																																																																																											
1.1	研究背景	1	1.2	研究動機與內容	2	第二章	理論背景與文獻回顧	.....	4	2.1	六價鉻之特性及處理方式	4	2.1.1	六價鉻之污染源	4	2.1.2	六價鉻對人體及生物之危害	6	2.1.3	目前產業界對六價鉻之處理方式	7	2.2	光觸媒反應理論	8	2.2.1	光觸媒反應理論與特性	9	2.2.2	光觸媒表面吸附現象	16	2.2.3	光分解反應原理	22	2.2.4	紫外線/光觸媒處理程序之反應原理	23	2.3	影響光觸媒程序反應因子之探討	31	2.3.1	紫外線光強度	32	2.3.2	光觸媒添加量	33	2.3.3	反應物初始濃度	35	2.3.4	溶液pH值	37	2.3.5	電洞捕捉劑	40	2.3.6	陰、陽離子種類與濃度	43	2.3.7	光觸媒製備方法	45	2.4	紫外光/光觸媒還原程序之發展與應用	56	第三章	研究目的與架構	59	第四章	實驗程序與設備	61	4.1	實驗藥品	61	4.2	實驗設備與儀器	64	4.3	實驗裝置	65	4.4	實驗步驟	67	4.4.1	背景實驗	67	4.4.2	以UV/TiO <sub>2</sub> 程序處理含六價鉻水溶液之實驗	69	4.5	分析測定方法	71	4.5.1	吸光度分析	72	4.5.2	六價鉻之比色法分析	72	4.5.3	鉻、鐵檢量線製作	74	4.5.4	二價鐵之比色法分析	75	4.5.5	EDTA之檢量線製作	76	4.5.6	X-射線繞射分析	77	4.5.7	能量散佈光譜分析	78	第五章	結果與討論	80	5.1	背景實驗	80	5.1.1	二氧化鈦之定性分析	80	5.1.2	吸光度實驗	82	5.1.3	六價鉻吸附實驗	85	5.1.4	六價鉻以單獨UV光還原實驗	86	5.1.5	含EDTA之六價鉻溶液吸附實驗	87	5.1.6	含EDTA之六價鉻溶液於二氧化鈦上之吸附動力行為	89	5.1.7	含EDTA之六價鉻溶液光催化還原實驗	92	5.1.8	水溶液中鉻之成分分佈	93	5.1.9	含EDTA之六價鉻溶液於不同曝氣階段實驗	95	5.2	以UV/TiO <sub>2</sub> 程序處理含六價鉻水溶液	96	5.2.1	溶液pH值效應	96	5.2.1.1	六價鉻之去除率	97	5.2.1.2	溶液中鉻之成份分布	101	5.2.2	二氧化鈦劑量效應	106	5.2.2.1	六價鉻之去除率	106	5.2.2.2	溶液中鉻之成份分布	111	5.2.3	反應物初始濃度效應	116	5.2.3.1	六價鉻之去除率	116	5.2.3.2	溶液中鉻之成份分布	118	5.2.4	UV/TiO <sub>2</sub> /Cr <sup>6+</sup> 系統之反應機制圖	123	5.3	以UV/TiO <sub>2</sub> /EDTA程序處理含六價鉻水溶液	124	5.3.1	溶液pH值效應	124	5.3.1.1	六價鉻之去除率	125	5.3.1.2	溶液中鉻之成份分布	129	5.3.2	二氧化鈦劑量效應	134	5.3.2.1	六價鉻之去除率	134	5.3.2.2	溶液中鉻之成份分布	138	5.3.3	反應物初始濃度效應	143	5.3.3.1	六價鉻之去除率	143	5.3.3.2	溶液中鉻之成份分布	145	5.3.4	EDTA添加劑量效應	150	5.3.4.1	六價鉻之去除率	151	5.3.4.2	溶液中鉻之成份分布	157	5.3.5	NTA添加劑量效應	162	5.3.5.1	六價鉻之去除率	162

5.3.5.2 溶液中鉻之成份分布 167 5.3.6 Citric Acid添加劑量效應 172 5.3.6.1 六價鉻之去除率 172 5.3.6.2 溶液中鉻之成份分布 177 5.3.7 Oxalic Acid添加劑量效應 182 5.3.7.1 六價鉻之去除率 182 5.3.7.2 溶液中鉻之成份分布 187 5.3.8 螯合劑種類與劑量之比較 192 5.3.9 UV/TiO<sub>2</sub>/Cr<sup>6+</sup>/EDTA系統之反應機制圖 198 5.4 以UV/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>程序處理含六價鉻水溶液 200 5.4.1 溶液pH值效應 200 5.4.1.1 六價鉻之去除率 200 5.4.1.2 溶液中鉻之成份分布 204 5.4.1.3 溶液中鐵之成份分布 210 5.4.2 二氧化鈦劑量效應 213 5.4.2.1 六價鉻之去除率 214 5.4.2.2 溶液中鉻之成份分布 217 5.4.2.3 溶液中鐵之成份分布 222 5.4.3 反應物初始濃度效應 227 5.4.3.1 六價鉻之去除率 227 5.4.3.2 溶液中鉻之成份分布 230 5.4.3.3 溶液中鐵之成份分布 235 5.4.4 鐵離子添加劑量效應 239 5.4.4.1 六價鉻之去除率 240 5.4.4.2 溶液中鉻之成份分布 246 5.4.4.3 溶液中鐵之成份分布 251 5.4.5 UV/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>系統之反應機制圖 256 5.5 以UV/TiO<sub>2</sub>/EDTA/Fe<sup>3+</sup>程序處理含六價鉻水溶液 258 5.5.1 溶液pH值效應 258 5.5.1.1 六價鉻之去除率 258 5.5.1.2 溶液中鉻之成份分布 262 5.5.1.3 溶液中鐵之成份分布 268 5.5.1.4 EDTA之去除率 271 5.5.2 二氧化鈦劑量效應 275 5.5.2.1 六價鉻之去除率 275 5.5.2.2 溶液中鉻之成份分布 280 5.5.2.3 溶液中鐵之成份分布 286 5.5.2.4 EDTA之去除率 291 5.5.3 反應物初始濃度效應 296 5.5.3.1 六價鉻之去除率 296 5.5.3.2 溶液中鉻之成份分布 298 5.5.3.3 溶液中鐵之成份分布 304 5.5.3.4 EDTA之去除率 309 5.5.4 UV/TiO<sub>2</sub>/EDTA/Fe<sup>3+</sup>系統之反應機制圖 314 5.6 各反應系統之綜合比較 316 5.6.1 溶液pH值效應 316 5.6.2 二氧化鈦劑量效應 321 5.6.3 六價鉻初始濃度效應 326 5.6.4 反應動力分析 331 5.7 反應前後二氧化鈦之定性分析 333 5.7.1 X-射線繞射分析 333 5.7.2 能量散佈光譜分析 336 第六章 結論與建議 340 參考文獻 346

## 參考文獻

- 參考文獻 1.經濟部工業局,「廢水物化處理技術彙編」(2004)。 2.施英隆,「環境化學」,五南圖書出版中心(2000)。 3.行政院環保署放流水標準, <http://www.epa.gov.tw/main/index.asp>. (2007)。 4.呂宗昕,「圖解奈米科技與光觸媒」,商周出版(2003)。 5.勞工安全衛生研究所之物質安全資料表(MSDS),網址 <http://www.iosh.gov.tw> (2007)。 6.環保署環境檢驗所,「水中六價鉻檢測方法-比色法」,網址 <http://www.niea.gov.tw> (2007)。 7.經濟部工業局,「電鍍業資源化應用技術手冊」(2002)。 8.楊萬發,「水及廢水處理化學」,茂昌圖書有限公司(1987)。 9.環保署環境檢驗所,「水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法 火焰式原子吸收光譜儀」, <http://www.niea.gov.tw> (2005)。 10.田福助,電化學 理論與應用,高立圖書有限公司(1987)。 11.前台灣省建設廳水污染防治所,「台灣省電鍍廢水解決方案之研究」(1981)。 12.王姮娟,「重金屬廢水處理技術(下)」,台灣環保產業雙月刊,第二十七期(2004)。 13.王文裕,「二氧化鈦光電特性及染料於光觸媒反應器之分解效率」,國立台灣科技大學化學工程研究所博士論文(2006)。 14.王鈴祺,「以紫外線/La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>程序分別處理含染料及異丙醇水溶液之研究」,國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文(2006)。 15.李育群,「半導體光觸媒與吸附劑之複合材料對VOCs處理之研究」,中原大學化學工程研究所碩士論文(2003) 16.周欣穎,「奈米Ag/TiO<sub>2</sub>觸媒進行二氧化碳光催化還原反應」,國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2002)。 17.莊英良,「以紫外線/二氧化鈦程序分別處理含六價鉻及亞素靈水溶液反應行為之研究」,國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所碩士論文(1996)。 18.曾怡享,「奈米金屬氧化鈦觸媒光催化還原二氧化碳」,國立台灣大學化學工程研究所博士論文(2003)。 19.潘志弘,「電鍍業勞工鉻暴露與氧化傷害評估研究」,勞工安全衛生簡訊,第70期(2004)。 20.鄭婉真,「含鈦TiO<sub>2</sub>觸媒進行二氧化碳光催化還原反應」,國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2001)。 21.劉安治,「近紫外光/二氧化鈦催化分解氣相中低濃度四氯乙烯之操作參數探討」,國立中山大學環境工程與科學系碩士論文(1997)。 22.Aarathi, T., Madras, G. " Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub> ", Catalysis Communications, Vol. 9, pp.630-634 (2008). 23.Bouzazam, A., Laplanche, A. " Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO<sub>2</sub> supports ", Journal of photochemistry and PhotoBiology A: Chemistry Vol. 150, pp. 207-212 (2002). 24.Cie ' sla, P., Karocki, A., Stasicka, Z., " Photoredox behaviour of the Cr – EDTA complex and its environmental aspects ", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 162, pp.537-544 (2004). 25.Cho,Y., Kyung, H., Choi,W., " Visible light activity of TiO<sub>2</sub> for the photoreduction of CCl<sub>4</sub> and Cr(VI) in the presence of nonionic surfactant (Brij) ", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 52, pp.23-32 (2004). 26.Chen, S. and Cao, G., " Study on the Photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos ", Chemosphere, Vol. 60, pp.1308-1315 (2005). 27.Colon, G., Hidalgo, M.C., Navio, J.A., " Photocatalytic deactivation of commercial TiO<sub>2</sub> samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid ", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 138, pp.79-85 (2001). 28.Das, D.P., Parida, K. and De, B.R., " Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation ", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 245, pp.217-224 (2006). 29.Daneshvar, N., Rabbani, M. Modirshahla, N., and Behnajady, M. A., " Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red27 in UV/TiO<sub>2</sub> process ", Journal of Photochemistry and Photo-biology A: Chemistry, Vol.168, pp.39-45(2004). 30.Foster, N. S., Noble, R. D., Koval, C. A., " Reversible photoreductive Deposition and Oxidative Dissolution of Copper Ions in Titanium Dioxide Aqueous Suspensions ", Environ. Sci. Technol. Vol. 27, pp.350-356(1993) 31.Hung, C.H. and MariNas, B.J., " Role of Chlorine and Oxygen in the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Vapor on TiO<sub>2</sub> Films ", Environ. Sci. Technol., Vol.31, pp.562 -568(1997) 32.Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., and Serpone, N., " Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth ", Applied Catalysis B: Environmental Vol. 37, pp.117-129 (2002). 33.Iwata, T., Ishikawa, M., Ichino, R, and Okido, M., " Photocatalytic reduction of Cr(VI)on TiO<sub>2</sub> film formed by anodizing ", Surface and Coatings Technology, pp169-170 (2003). 34.Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K., " Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst ", J. Photochem.

Photobiol. A, Vol. 134, pp139-142 (2000). 35. Jose, A.N., Gerardo, C., Maria, T., Jose, P., Xavier, D., Juan J, T., Javier, P., Diana, R. and Marta I, L., " Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction of iron-doped titania prepared by the wet impregnation method " , Applied Catalysis B: Environmental Vol.16, pp.187-196 (1998). 36. Jiang, F., Zheng, Z., Xu, Z., Zheng, S., Guo, Z. and Chen, L., " Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO<sub>2</sub> and sulfated TiO<sub>2</sub> " , Journal of Hazardous Materials B134, pp.94-103 (2006). 37. Ku, Y. and Jung, I. L., " Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide " , Wat. Res. Vol.35, No.1, pp.135-142(2001). 38. Khalil, L.B., Rophael, M.W. and Mourad, W.E., " The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis " , Applied Catalysis B: Environmental Vol. 36, pp.125-130 (2002). 39. Kocot, P., Szaci?owski, K. and Stasicka, Z., " Photochemistry of the [FeIII(edta)(H<sub>2</sub>O)]-and[FeIII(edta)(OH)<sub>2</sub>]-complexes in presence of environmentally relevant species " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 188, pp.128-134 (2007). 40. Khalil, L.B., Mourad, W.E. and Rophael, M.W., " Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination " , Catalysis B: Environmental Vol. 17, pp.267-273 (1998). 41. Liu, Y., Deng, L., Chen, Y., Wu, F. and Deng, N., " Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A induced by Fe(III)-OH complexes in water " , Journal of Hazardous Materials B139, pp.399-402 (2007). 42. Mansilla, H.D., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M.I., Jardim, W.F., Lizama, F., Freer, J., Fernandez, J., " Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub> " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical, Vol. 181, pp.188-194(2006). 43. Munoz, J. and Domenech, X. " TiO<sub>2</sub> Catalysed reduction of Cr(VI) in aqueous solutions under ultraviolet illumination " , Journal of App. Electrochem., Vol.20, pp.518-521(1990). 44. Mohapatra, P., Samantaray, S.K. and Parida, K., " Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 170, pp.189-194 (2005). 45. Nguyen, V.N.H., Beydoun, D., Amal, R., " Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts " , Chemical Engineering Science, Vol.60, pp.5759-5769(2005). 46. Navio, J.A., Colon, G., Macias, M., Campelo, J.M., Romero, A.A. and Marinas, J.M., " Catalytic properties of sulfated and non-sulfated ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: effects of the sulfation submitted before or after the calcination process, in the cyclohexene isomerization reaction " , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol.135, No. 2, pp.155-162(1998). 47. Nguyen, V.N.H., Beydoun, D., Amal, R., " Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO<sub>2</sub> photocatalyst " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical, Vol.171, pp.113-120(2005). 48. Obee, T. N. and Hay, S.O., " Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania " , Environ. Sci. Technol., Vol.31, pp.2034-2038(1997). 49. Park, E.H., Jung, J. and Chung, H.H., " Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)-EDTA system by TiO<sub>2</sub> photocatalysis " , Chemosphere Vol. 64, pp.432-436 (2006). 50. Papadam, T., Xekoukoulotakis, N. P., Poullos, I. and Mantzavions, D., " Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 186, pp.308-315 (2007). 51. Pralrie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M. and Martinez, S. L., " An Investigation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals " , Environ. Sci. Technol. Vol. 27, pp.1776-1782 (1993). 52. Rengaraj, S., Venkataraj, S., Yeon, J.W., Kim, Y., Li, X.Z., Pang, G.K.H., " Preparation, characterization and application of Nd – TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination " , Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 77, pp.157-165 (2007). 53. Rodenas, L.A.G., Weisz, A.D., Magaz, G.E., Blesa, M.A., " Effect of Light on the Electrokinetic Behavior of TiO<sub>2</sub> Particles in Contact with Cr(VI) Aqueous Solutions " , Journal of Colloid and Interface Science, Vol.230, pp.181 – 185 (2000). 54. Siemon, U., Bahnemann, D., Testa, J.J., Rodriguez, D., Litter, M.I., Bruno, N., " Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 148, pp. 247 – 255 (2002). 55. Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K. and Fujishima, A., " An efficient TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 98, No.1, pp. 79-86(8) (1996). 56. Shifu, C. and Gengyu, C., " Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos " , Chemosphere Vol.60, pp.1308-1315 (2005). 57. Schrank, S.G., Jose, H.J. and Moreira, R.F.P.M., " Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 147, pp.71-76 (2002). 58. Tan, T., Beydoun, D. and Amal, R. " Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions " , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 159, pp.273-280 (2003). 59. Tuprakay, S. and Liengcharernsit, W., " Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium " , Journal of Hazardous Materials Vol.124, pp.53-58 (2005). 60. Wang, X., Pehkonen, S. O. and Ray, A. K., " Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO<sub>2</sub> catalysts " , Electrochimica Acta, Vol. 49, pp.1435 – 1444 (2004). 61. Wang, X., Pehkonen, S.O., Ray, A.K., " Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO<sub>2</sub> catalysts " , Electrochimica Acta Vol. 49, pp.1435-1444 (2004). 62. Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H. and Tang, H., " Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO<sub>2</sub> photocatalysts and the effects of dissolved organic species " , Hazardous Materials, Vol. 153, pp.93-99(2008). 63. Xie, B., Zhang, H., Cai, P., Qiu, R. and Xiong, Y., " Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation " , Chemosphere Vol. 63, pp.956-963 (2006). 64. Yang, J.K. and Lee, S.M., " Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis " , Chemosphere, Vol. 63, pp.1677-1684 (2006).