

The Research of Purification Wastewater Containing Cd²⁺ and RhB Dye by a One-Pot Photocatalytic Method

Ying Xiao, Wenfei Guan, Wen Ma, Tingjiang Yan*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu Shandong
Email: *tingjiangn@163.com

Received: Oct. 29th, 2016; accepted: Nov. 15th, 2016; published: Nov. 18th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This work proposes a one-pot photocatalytic method to purify wastewater containing Cd²⁺ and RhB dye. In briefly, by addition of phosphates to immobilize cadmium ions, Cd₅H₂(PO₄)₄·4H₂O precipitates were initially formed. The Cd₅H₂(PO₄)₄·4H₂O could be excited by UV to generate active species and then degraded RhB *in situ*, addressing the simultaneous removal of Cd²⁺ and RhB solution. The effect of cadmium ion species, phosphate type and light irradiation on the structure of the formed products and the removal performance for Cd²⁺-RhB solution was investigated. The results showed that all cadmium ions such as Cd(CH₃COO)₂, CdSO₄ and Cd(NO₃)₂ could be immobilized to form Cd₅H₂(PO₄)₄·4H₂O, which indicated the activity order for RhB as Cd(NO₃)₂ > CdSO₄ > Cd(CH₃COO)₂. Three phosphates like Na₃PO₄, Na₂HPO₄ and NaH₂PO₄ could immobilize cadmium ions to obtain Cd₅H₂(PO₄)₄·4H₂O that possessed the activity order for RhB as Na₃PO₄ > NaH₂PO₄ > Na₂HPO₄. In the absence of UV light and photocatalyst, RhB could not be degraded.

Keywords

Cd²⁺, RhB, One-Step Photocatalysis

一步光催化法净化处理Cd²⁺和RhB废水溶液的研究

肖莹, 管文菲, 马文, 颜廷江*

*通讯作者。

曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜
Email: tingjiangn@163.com

收稿日期: 2016年10月29日; 录用日期: 2016年11月15日; 发布日期: 2016年11月18日

摘要

以 Cd^{2+} 离子和罗丹明B (RhB)分子共存的废水溶液为研究对象, 提出了一步光催化净化思路: 即首先向溶液中加入磷酸盐使 Cd^{2+} 固化形成 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 再利用 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在紫外光照射下产生的活性物种原位氧化分解RhB, 实现了溶液中 Cd^{2+} 和RhB同时去除的目的。研究了镉盐种类、磷酸盐种类以及光照三个因素对 Cd^{2+} -RhB溶液处理的影响, 结果发现, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CdSO_4 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 都能被磷酸盐固化形成 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 在紫外光照射下, 降解RhB的顺序为: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdSO}_4 > \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 都能与镉离子反应生成 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 在紫外光照射下, 降解RhB的顺序为: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{HPO}_4$; 而没有紫外光和催化剂的条件下, RhB分子不会降解。

关键词

Cd^{2+} , RhB, 一步光催化

1. 引言

随着社会经济的飞速发展, 环境污染成为当前人们面临的重大问题。在生产和应用的工业、农业和生活废水中包含多种有机和无机物, 其中有机物是最主要的一类, 由于其成分相对复杂、色度高、毒性大, 并且难以被生物降解, 已成为污水处理的难点和水体的重要污染源之一[1] [2]; 而无机污染物最常见的包括金属离子与无机阴离子, 目前金属离子污染的处理方法包括高分子络合、活性炭吸附、沉淀法、离子交换及电化学法等[3] [4]。近年来, 半导体光催化由于可以直接利用太阳能、高效、无污染等优点, 已成为环境净化领域的研究热点[5]。光催化为有机物与金属离子污染物的消除提供了一条新途径[6]-[11], 比如 Serpone [12]等报道了用 TiO_2 光催化法从 $\text{Au}(\text{CN})_3^-$ 中还原 Au, 同时氧化 CN^- 为 NH_3 和 CO_2 , 并指出将该方法用于电镀工业废水的处理, 不仅能还原镀液中的贵金属, 而且还能消除镀液中氰化物对环境的污染, 是一种具有实用价值的处理方法。

镉(Cd^{2+})是污水中广泛分布的有害重金属, 对人体和环境有很大的危害性, 因而开发高效、廉价的治理镉污染的方法和材料显得格外重要。最近, 我们提出了镉离子固化的策略, 即向镉离子溶液中添加磷酸盐, 得到 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 花状微球。该物质经过煅烧处理后转变为 $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 微球, 后者在紫外光照射下可以高效降解染料废水[13]。

在本文中, 我们在前期工作基础上提出了一步光催化同时净化 Cd^{2+} 和染料溶液(罗丹明 B, RhB)的思路, 即在固化镉离子的同时将水溶液中的有机染料一并降解, 该法更加简单、有效。在实验中重点研究了镉盐、磷酸盐、有无光照对镉离子固化和光催化降解 RhB 性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

乙酸镉($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), 罗丹明 B(RhB), 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公

司；硫酸镉(CdSO_4)，磷酸钠(Na_3PO_4)，磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)，分析纯，购于天津市广成化学试剂有限公司。

2.2. 实验过程

将 0.9991 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于 100 mL 去离子水中搅拌 10 min 至完全溶解，加入 50 mL 罗丹明 B 溶液(10 mg/L)，磁力搅拌 10 min 使之混合均匀得溶液 A。称取 0.9 g Na_2HPO_4 溶于 60 mL 去离子水中得溶液 B，将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中，得到白色沉淀。滴加完成后，将悬浮液在暗室环境中持续搅拌 30 min 以建立催化剂与有机染料之间的吸附-脱附平衡。以 4 个波长为 254 nm 的紫外灯管为辐射光源进行光催化降解实验，每隔一定时间抽取 4 mL 溶液离心得清液，在 554 nm 处检测其吸光度，降解率表示为 C/C_0 ，其中 C_0 是罗丹明 B 的初始吸光度值，C 表示在一定时间光照后的吸光度值。

2.3. 样品表征

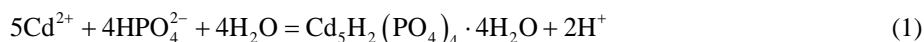
本实验采用日本理学社 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)表征产物物相；采用 JEOL JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征产物的表面形貌；采用 UV-756CRT 型紫外分光光度计测定染料的吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. 一步光催化净化机制

本文提出的一步光催化净化 Cd^{2+} 和 RhB 分子的过程如图 1 所示。首先 Cd^{2+} 与 PO_4^{3-} 在常温下发生沉淀反应生成 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (反应 1)；在紫外光照射下， $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 产生光生电子(e^-)和空穴(h^+) (反应 2)，空穴(h^+)和电子(e^-)会与溶液中的水或氧气反应生成活性自由基(羟基自由基($\cdot\text{OH}$)或超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)) (反应 3 和 4)；在自由基的作用下，RhB 分子被分解成小分子产物(反应 5)。

Cd^{2+} 固化反应：



在紫外光激发下 RhB 的光催化降解过程：

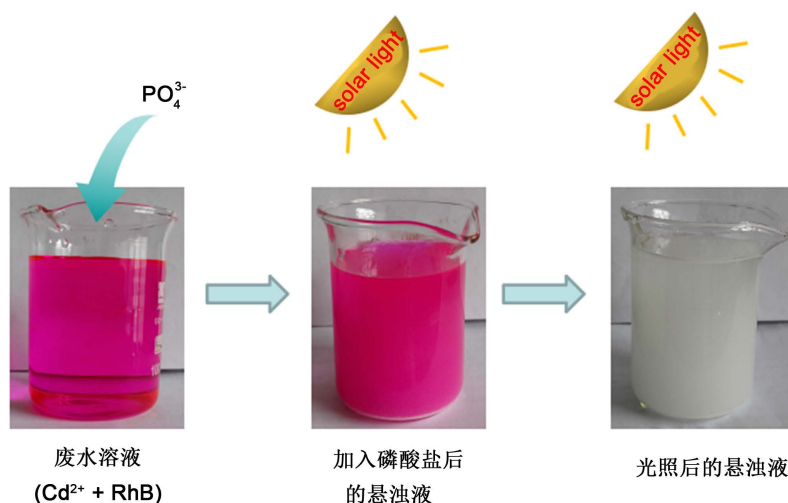
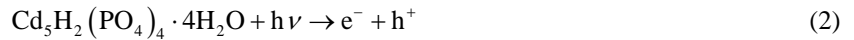


Figure 1. The one-step photocatalytic purification route for solutions containing Cd^{2+} and RhB
图 1. 一步光催化净化 Cd^{2+} 和 RhB 过程图



采用分光光度计测定了在紫外光照射下 RhB 的分解情况, 如图 2 所示, 随光照时间的增加, RhB 在 554 nm 处的特征吸收峰峰值逐渐降低, 10 min 后完全消失, 溶液的颜色也由最初的粉红色变成无色, 这说明 RhB 的结构被破坏并被分解成小分子结构。

待 RhB 溶液完全脱色后, 将溶液中的沉淀洗涤、干燥, 对其晶相结构和形貌进行表征。XRD 结果如图 3(a)所示, 所得产物在 2θ 为 10.689° 、 18.469° 、 19.153° 、 26.914° 、 27.593° 、 30.126° 和 30.399° 出现了特征衍射峰, 与 JCPDS 标准卡 14-0400 一致, 说明所得产物为 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。图 3(b)为产物的 SEM 图, 从图中可以看出, $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是由纳米颗粒团聚形成的无规则结构, 纳米颗粒尺度在几百纳米左右。

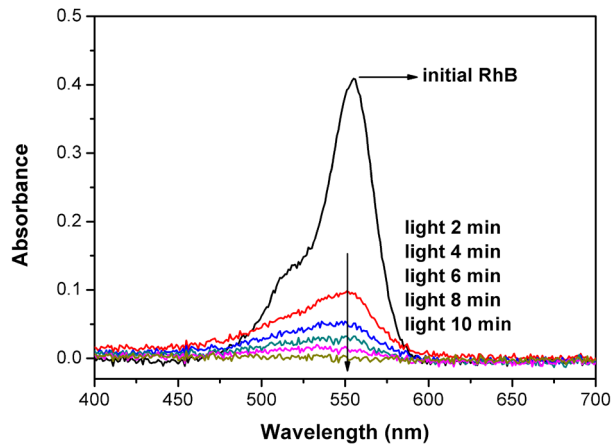


Figure 2. The spectral changes of RhB as a function of irradiation time under UV light
图 2. RhB 随光照时间的光谱变化图

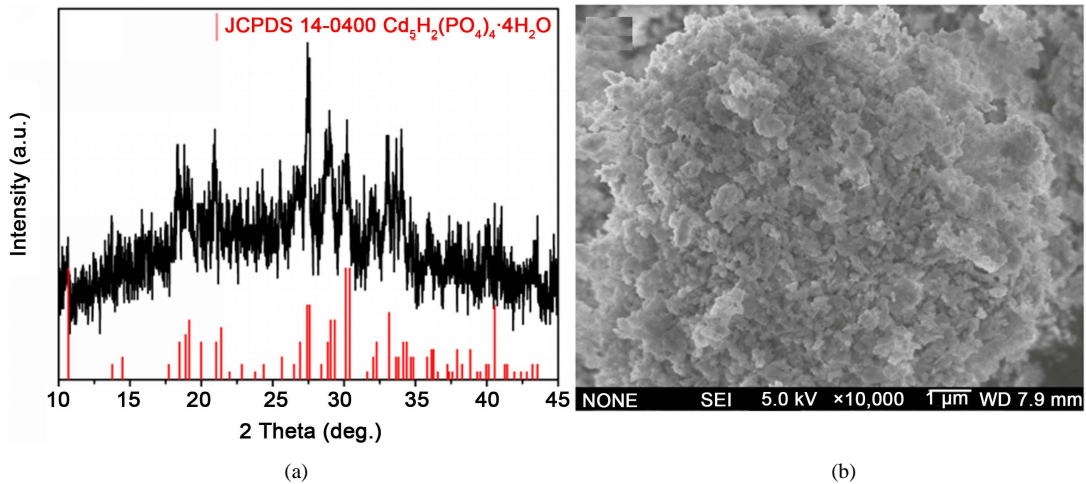


Figure 3. XRD and SEM images of $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
图 3. $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱和 SEM 图

3.2. 影响因素研究

从上述表征结果可以看出, 该一步法不仅可以将有机污染物 RhB 降解, 还能将 Cd^{2+} 成功固化得到紫外型光催化剂 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。接下来我们又考察了不同镉盐种类、不同磷酸盐种类和有无光照对所得固体产物结构和 RhB 降解活性的影响。

3.2.1. 不同镉盐的影响

首先研究了 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 CdSO_4 三种镉盐与 Na_2HPO_4 反应后产物的结构和对 RhB 降解活性的影响。固化不同镉盐得到的产物 XRD (图 4(a)) 结果显示, 三种镉盐均可被固化, 所得产物均为 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 相比之下, 由 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 得到的样品衍射峰强度高于 CdSO_4 和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 制备的样品, 说明前者的结晶性更好。从图 4(b) 可以看出, 三种镉盐固化后光催化降解 RhB 的活性顺序为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdSO}_4 > \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 这可能与所得产物的结晶性有关。文献报道, 光催化材料的结晶度越高, 表面及体相的缺陷或杂质越少, 越有利于光生电子的高效传递及分离[14]。此外, 体系中存在的阴离子对光催化反应也有重要影响, 如 NO_3^- 在紫外光照射下会生成 NO_2 自由基, 具有极强氧化性, 也能够促进 RhB 的分解[15]。

3.2.2. 不同磷酸盐的影响

实验中还探究了 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 三种磷酸盐固化 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 反应后所得产物的晶相结构及其对 RhB 降解活性的影响。从图 5(a) 可以看出, 由 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 固化得到的产物均为 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 而由 Na_3PO_4 固化得到的产物无明显衍射峰。我们前期工作已证明 pH 在 Cd^{2+} 固化过程中发挥重要作用, 高 pH 条件下得到的产物为无定型相材料[13]。尽管 Na_3PO_4 固化得到的产物结晶性差, 但产物的颗粒尺寸更小、表面活性位更多, 在降解 RhB 时表现出更高的活性(图 5(b))。

3.2.3. 光照的影响

考察了光照对 Cd^{2+} 固化和 RhB 降解的影响。在保证其它条件一致的情况下, 一组实验用紫外灯照射, 另一组实验不用紫外灯照射。图 6(a) 的 XRD 图显示, 有无紫外灯照射, Cd^{2+} 都可以被固化为 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。但在没有光照时, RhB 分子不会被分解(图 6(b)); 另外在紫外光照而不加催化剂时, RhB 分子也不会被降解。这说明光照和 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化剂对 RhB 的降解是必要条件。

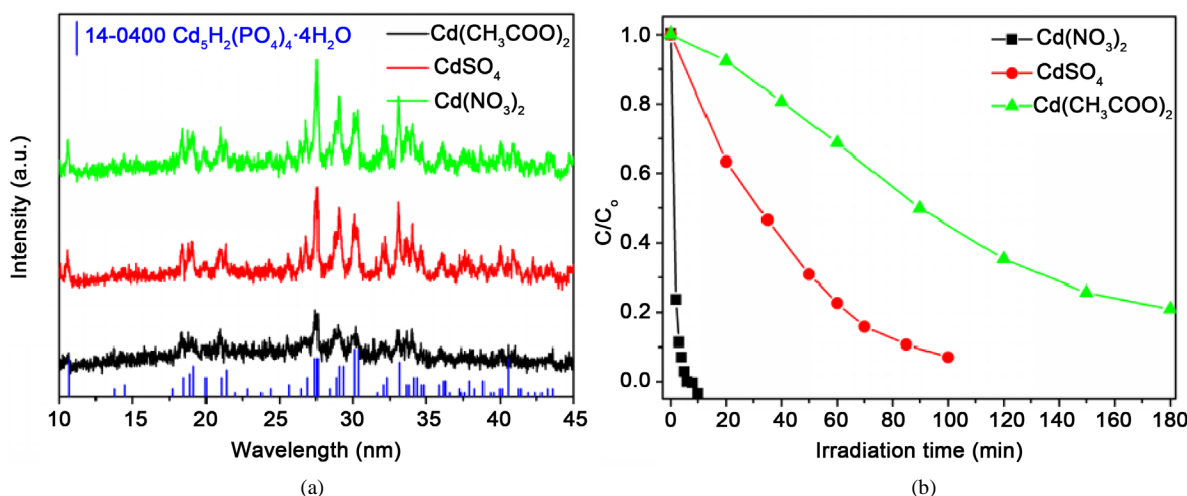


Figure 4. (a) XRD images of the samples derived from different Cd^{2+} and (b) the photocatalytic curves for RhB degradation
图 4. (a) 固化不同镉盐所得产物的 XRD 图; (b) RhB 溶液的光催化降解图

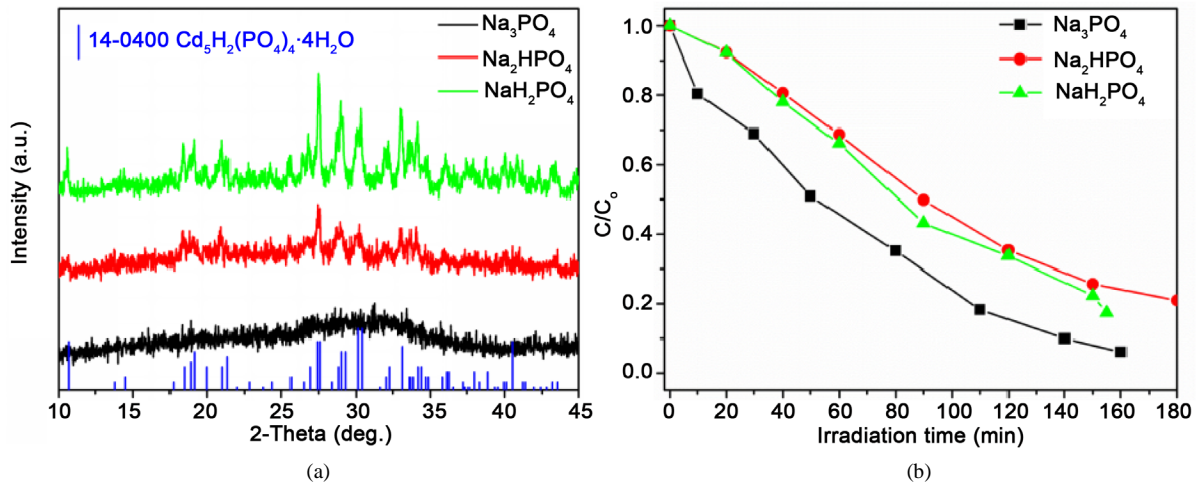


Figure 5. (a) XRD images of the samples derived from different PO_4^{3-} and (b) the photocatalytic curves for RhB degradation

图 5. (a) 不同磷酸盐固化产物的 XRD 图; (b) RhB 溶液的光催化降解图

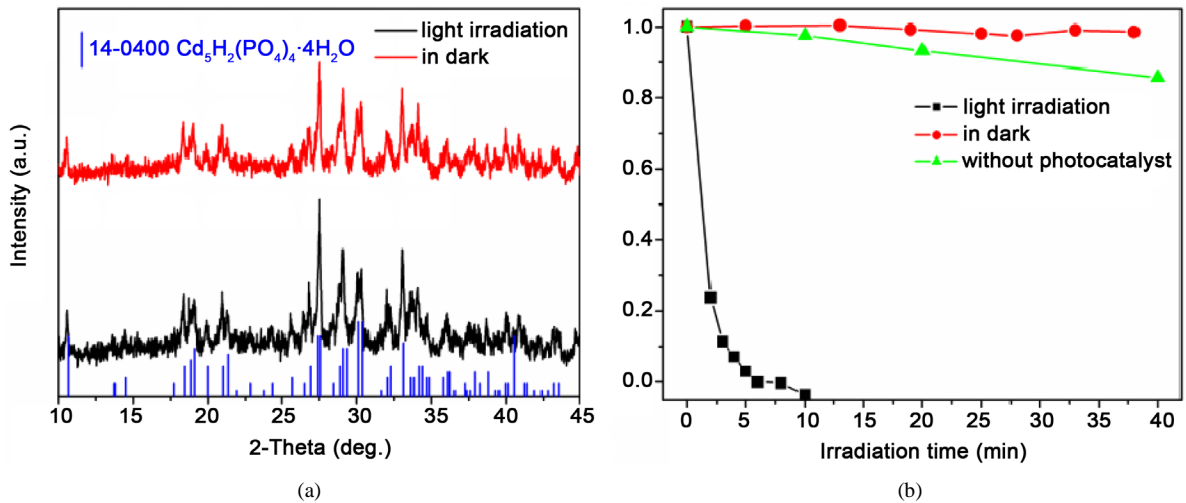


Figure 6. (a) XRD images of the samples derived from light irradiation or in dark; (b) the curves for RhB degradation

图 6. (a) 有无光照下所得产物的 XRD 图; (b) RhB 溶液的催化降解图

4. 结论

采用原位固化的方法成功固化镉离子,同时利用所得固体产物的光催化性质将有机染料 RhB 降解去除,实现了一步净化 Cd^{2+} 和 RhB 溶液的目的。实验中还探究了不同镉盐、磷酸盐、光照对固化产物的结构及光催化降解 RhB 活性的影响。该研究提出了一步净化含有重金属离子和有机污染物分子溶液的简单方法,在实际废水处理过程中具有一定的潜在实施价值,但考虑到实际废水中成分的复杂性,相关研究仍然具有挑战性和研究价值。

致 谢

感谢国家自然科学基金(21103193)、国家大学生创新训练项目(201510446061)和曲阜师范大学实验室开放基金(sk201403)对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] Oh, J.Y., Choi, S.D., Kwon, H.O. and Lee, S.E. (2016) Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Wastewater Sludge by Ultrasonic Treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, **33**, 61-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.027>
- [3] 李健, 张惠源, 尔丽珠. 电镀重金属废水治理技术的发展现状[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(3): 36-37. http://www.platingcenter.com/pages/news_images/Files/2013/CE_20130628155303166.pdf
- [4] 张文杰, 徐敏, 常青, 等. 具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂 MAC 去除 Cd^{2+} 的性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(4): 777-784. <http://www.cqvip.com/qk/91840x/201104/37094447.html>
- [5] Chen, X.B. and Mao, S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr0500535?src=recsys> <http://dx.doi.org/10.1021/cr0500535>
- [6] 陈士夫, 程雪丽. 空心玻璃微球负载 TiO_2 清除水面漂浮的油层[J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 47-50. <http://www.cqvip.com/qk/91370x/199901/3416584.html>
- [7] 王成国, 邓兵. 纳米 TiO_2 光催化氧化处理直接耐晒翠蓝染色废液[J]. 印染, 2004, 15(7): 10-12. <http://www.cqvip.com/qk/90422x/200407/9536473.html>
- [8] 戴遐明. 半导体氧化物超细粉末对 Cr(VI) 的光催化还原作用研究[J]. 环境科学, 1996, 17(6): 34-36. http://www.hjcx.ac.cn/hjcx/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=19960610
- [9] Pan, C.S. and Zhu, Y.F. (2010) New Type of BiPO_4 Oxy Acid Salt Photocatalyst with High Photocatalytic Activity on Degradation of Dye. *Environmental Science Technology*, **44**, 5570-5574. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es101223n> <http://dx.doi.org/10.1021/es101223n>
- [10] Qiu, R.L., Zhang, D.D., Diao, Z.H., Huang, X.F., He, C., Morel, J.L. and Xiong, Y. (2012) Visible Light Induced Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over Polymer-Sensitized TiO_2 and Its Synergism with Phenol Oxidation. *Water Research*, **46**, 2299-2306. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412000784> <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.046>
- [11] Yan, T.J., Tian, J., Guan, W.F., Qiao, Z., Li, W.J. and You, J.M. (2017) Ultra-Low Loading of Ag_3PO_4 on Hierarchical In_2S_3 Microspheres to Improve the Photocatalytic Performance: The Cocatalytic Effect of Ag and Ag_3PO_4 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **202**, 84-94. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316306981> <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.017>
- [12] Serpone, N. and Borgarello, E. (1987) Photochemical Reduction of Gold(III) on Semiconductor Dispersion of TiO_2 in the Presence of CN^- Ions: Disposal of CN^- by Treatment with Hydrogen Peroxide. *Journal of Photochemistry*, **36**, 273-288. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0047267087800278> [http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670\(87\)80027-8](http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670(87)80027-8)
- [13] Yan, T.J., Guan, W.F., Cui, L.T., Xu, Y.Q. and Tian, J. (2015) Immobilization of Cadmium Ions to Synthesis Hierarchical Flowerlike Cadmium Phosphates Microspheres and Their Application in the Degradation of Organic Pollutants under Light Irradiation. *RSC Advance*, **5**, 43756-43764. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra07224g> <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA07224G>
- [14] Amano, F., Yamakata, A., Nogami, K., Osawa, M. and Ohtani, B. (2008) Visible Light Responsive Pristine Metal Oxide Photocatalyst: Enhancement of Activity by Crystallization under Hydrothermal Treatment. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 17650-17651. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja807438z> <http://dx.doi.org/10.1021/ja807438z>
- [15] Zepp, R.G., Holgné, J. and Bader, H. (1987) Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water. *Environmental Science & Technology*, **21**, 443-450. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00159a004> <http://dx.doi.org/10.1021/es00159a004>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：japc@hanspub.org