

文章编号:1674-2869(2011)09-0064-04

# Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料处理模拟染料废水试验

段颖姗,陈 云,张文蓉,陈金毅,蔡忠丽,孙家寿\*

(武汉工程大学环境与城建学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以累托石为载体,用液相合成法制备和表征了 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料,并以吸附降解二甲酚橙的效果,探讨复合材料的吸附及光催化氧化性能.试验结果表明:当模拟二甲酚橙染料废水的初始质量浓度为 20~30 mg/L,初始 pH 值为 13,搅拌时间为 40 min,纳米累托石/Cu<sub>2</sub>O 复合材料的投加量为 5 g/L 时,对模拟二甲酚橙染料废水中二甲酚橙的去除率可达 81.56%.三次重复使用后的复合材料对二甲酚橙的去除率仍可达 70%.

**关键词:**累托石;纳米 Cu<sub>2</sub>O;光催化氧化;染料废水

**中图分类号:**O631.11;TQ330.1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.016

## 0 引 言

氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)是一种禁带宽度约为 2.0 eV 的 P 型半导体.在太阳能电池的应用中,证明了 Cu<sub>2</sub>O 是一种可见光催化剂,能在可见光激发下催化降解有机污染物<sup>[1]</sup>,最终可使水中有机污染物完全氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O.但纳米 Cu<sub>2</sub>O 颗粒极易团聚而长成粗大颗粒,若将其分散在某一基体中构成复合材料,阻止纳米 Cu<sub>2</sub>O 团聚,便可维持其形态而充分发挥纳米材料的尺寸效应.因此寻找合适的载体,制备负载型纳米 Cu<sub>2</sub>O 复合光催化氧化材料是目前国内外学者关注的重点.研究表明累托石不仅可以固定 TiO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>、羟基锆<sup>[3]</sup>等纳米半导体光催化氧化剂,并能同时满足固定纳米 Cu<sub>2</sub>O、控制其颗粒大小并可作为电子的俘获中心以及具备吸附性能等要求,提高其光催化氧化性能<sup>[4]</sup>.本研究利用累托石为载体制备了 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料,并考察了复合材料对二甲酚橙染料废水的降解效果.

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料与仪器

试验所用试剂主要有:CuCl,NaCl,十二烷基苯磺酸钠,Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,均为市售分析纯(AR).

试验所用累托石为湖北名流累托科技股份

有限公司所提供<sup>[2]</sup>.

试验所用仪器:JA2003 型电子精密天平(上海精密科学仪器有限公司),85-2 型数控恒温磁力搅拌器(金坛市岸头国瑞试验仪器有限公司);3-30K 型高速台式冷冻离心机(德国 SIGMA 公司),UV-2800 型紫外可见分光光度计(上海朗柏仪器有限公司),DZF-6090 型真空干燥箱(上海精宏试验设备有限公司),SHB-III 型循环水式真空泵(河南省太康教材仪器厂)等.复合材料表征所用仪器见参考文献<sup>[5]</sup>.

### 1.2 Cu<sub>2</sub>O/累托石复合光催化氧化材料的制备

Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料的制备见参考文献<sup>[5]</sup>.

### 1.3 试验用的模拟废水

称取二甲酚橙 500 mg 置 250 mL 烧杯中,加入一定量的蒸馏水,搅拌溶解后,转入 1 000 mL 的容量瓶中,此溶液的质量浓度大约为 500 mg/L.在此基础上配制其他不同浓度的模拟二甲酚橙染料废水.

### 1.4 试验装置和试验方法

1.4.1 试验装置 试验装置为自制的玻璃光催化氧化反应器如图 1,壁厚(内壁与外壁间隔的中空部分)约 1.5 cm;外壁直径约 10 cm;内壁直径约 7 cm;内壁高度约为 6 cm;外壁高度约为 7.5 cm.

收稿日期:2011-06-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804035);湖北省自然科学基金项目(2008CBD375)

作者简介:段颖姗(1986-),女,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:纳米环境材料的研制及应用.

指导老师:孙家寿,男,侗族,教授.研究方向:矿物环境材料的研制与应用、废弃物的处理与资源化利用等.\*通信联系人

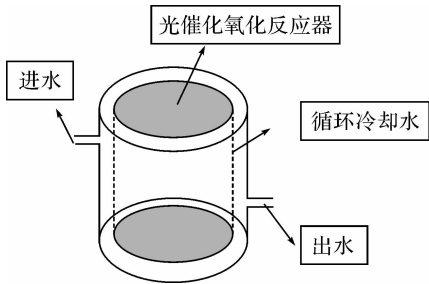


图 1 光催化反应器简图

Fig. 1 Figure of photocatalytic degradation reactor

1.4.2 试验方法 将一定体积某浓度的模拟染料废水和适量的复合材料加入光催化反应器中,在开启循环冷却水系统的情况下,经磁力搅拌形成复合材料—染料废水的悬浊液.用 500 W 卤素灯准确照射,定时取样,经高速离心机分离,取上清液测定其吸光度值,并计算二甲酚橙降解率.试验分别于无光(对比试验)和可见光光照条件(光源为卤素灯)下处理模拟染料废水,并分别考察了光照射搅拌时间、废水 pH、废水初始浓度以及固液比等因素对二甲酚橙降解率的影响.

1.5 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料光催化氧化效果评价

利用自制的 Cu<sub>2</sub>O/累托石复合纳米材料,在可见光照射下对模拟二甲酚橙染料废水进行了光催化氧化降解,测其光催化氧化降解前后的二甲酚橙浓度,计算二甲酚橙的去除率.计算式为:

$$\eta = (1 - \frac{C_n}{C_0}) \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: $\eta$  为二甲酚橙的去除率(%); $C_n$  为光催化反应后模拟二甲酚橙染料废水中剩余二甲酚橙的质量浓度(mg/L); $C_0$  为模拟二甲酚橙染料废水中二甲酚橙的初始质量浓度(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料表征

通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外—可见漫反射吸收(UV-Vis)对 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料进行表征.表征结果见参考文献[5].

2.2 Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料处理模拟二甲酚橙染料废水试验

2.2.1 无光照条件下的吸附速率曲线 由于累托石本身具有一定的吸附性,在进行复合材料的光催化氧化试验之前,考察了无光照条件下累托石对二甲酚橙的吸附性能.图 2 系在常温、无光照、pH 为 7.0 左右的条件下,0.1 g 钠化累托石于

不同时间对 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的二甲酚橙的吸附速率曲线.由图 2 可以看出,累托石对二甲酚橙吸附 30 min 时已经趋于稳定,吸附率为 25.77%.

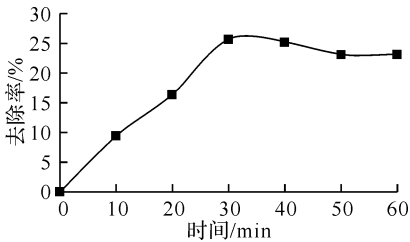


图 2 钠化累托石处理二甲酚橙模拟废水随时间变化曲线

Fig. 2 Adsorption velocity curve of XO with sodium metastatic rectorite

2.2.2 光照条件下搅拌时间对二甲酚橙去除率的影响 图 3 系在无光照吸附饱和后用卤素灯照射继续反应,0.1 g Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料于不同时间对 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的二甲酚橙的光降解速率曲线.试验仍于室温、pH 值为 7.0 左右的条件下进行.

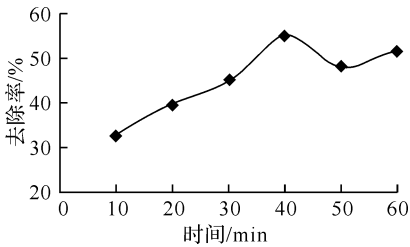


图 3 复合材料处理二甲酚橙模拟废水随时间变化曲线

Fig. 3 Adsorption velocity curve of simulate xlenol orange with rectorite/Cu<sub>2</sub>O

由图 3 可以看出,Cu<sub>2</sub>O/累托石纳米复合材料在可见光条件下对二甲酚橙的去除率增加幅度较大,当反应时间为 40 min 时二甲酚橙的去除率可达到 55.27%,而反应 40 min 后随时间的延长二甲酚橙的去除率反而有所下降,故试验选用反应搅拌时间为 40 min.

2.2.3 废水初始 pH 值对二甲酚橙去除率的影响

按 2.2.2 节选取的试验条件,用盐酸溶液(约 1 mol/L)和氢氧化钠溶液(约 1 mol/L)调节二甲酚橙模拟废水至不同的 pH 值进行光降解试验,试验结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,废水的初始 pH 值对光降解有较大的影响:碱性条件下,二甲酚橙模拟废水的降解率较高,且 pH=13 时去除效果最好,去除率可以达到 72.28%,随着 pH 值降低,二甲酚橙的降解率明显呈下降趋势.故试验选取二甲酚橙模拟废水的初始 pH 值为 13.

2.2.4 二甲酚橙溶液初始浓度对其去除率的影响

按 2.2.3 节选取的试验条件,改变模拟废

水的初始质量浓度分别为 10、20、25、30、40、50、70、100 mg/L,进行光降解试验,试验结果如图 5 所示.由图 5 可以看出,二甲酚橙的去除率随初始浓度变化的总体趋势是:先上升,后下降,且在 20~30 mg/L 时去除率最大.故试验选取二甲酚橙模拟废水的初始质量浓度为 30 mg/L.

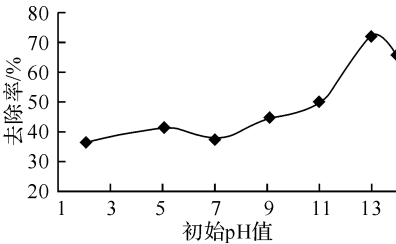


图 4 pH 值对复合材料处理模拟废水的影响  
Fig. 4 The effect of pH valve on the degradation the of XO with composites

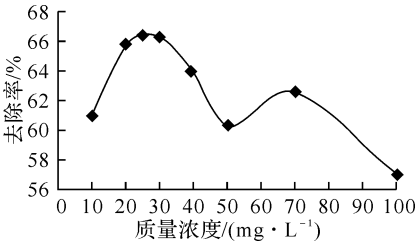


图 5 浓度对复合材料处理模拟废水的影响  
Fig. 5 The effect of different concentrations on of XO with composites

2.2.5 固液比( $\text{Cu}_2\text{O}$ /累托石纳米复合材料投加量)对降解率的影响 按 2.2.4 节选取的试验条件, $\text{Cu}_2\text{O}$ /累托石纳米复合材料投加量分别按 1、2、3、4、5、7 g/L 进行光催化降解二甲酚橙模拟废水试验.试验结果如图 6 所示.由图 6 可以看出,复合材料用量在 5.0 g/L 以下时,二甲酚橙的降解率随其用量的增加而不断增大,而复合材料用量高于 5.0 g/L 时,该趋势不再明显.分析其原因,光催化反应中催化剂用量过低会导致光源产生的光子效率得不到充分利用,降解率较低;而用量过高时,会因为颗粒对光源的散射加强了,减少了进入溶液中可以被利用的光子,抵消了因催化剂增加的正面影响,导致催化效率有所下降.经综合考选取复合材料的最佳用量为 5.0 g/L 左右.

2.3 重复利用试验

称取 0.5 g 复合材料,加入到装有 100 mL 质量浓度为 30 mg/L、pH 值为 13.0 的二甲酚橙模拟废水的反应器中,在卤素灯照射下搅拌反应 40 min,取样测定降解率,然后将所有溶液离心取其沉淀,烘干后,加入相同浓度相同体积相同 pH 的二甲酚橙溶液,重复光降解试验.共进行 3 次,

每次的质量分别是 0.5、0.447、0.421 g,回收率分别是 89.4%、94.18%;去除率分别是 81.56%、72.04%、70%,复合材料催化剂重复利用的结果如图 7 所示.

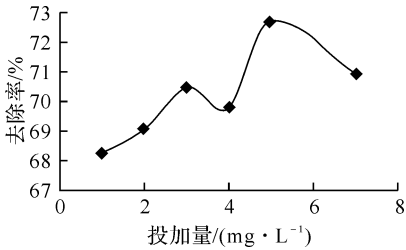


图 6 复合材料的投加量对模拟废水降解率的影响  
Fig. 6 The effect of composites quantity on the degradation ratio of XO

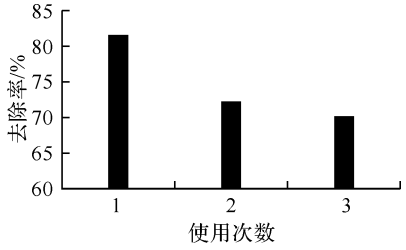


图 7 复合材料重复使用的降解率  
Fig. 7 The degradation rate of composite materials used repeatedly

3 结 语

- a. 在可见光下, $\text{Cu}_2\text{O}$ /累托石纳米复合材料在碱性条件下对模拟二甲酚橙染料废水中二甲酚橙有较好的去除率,当模拟二甲酚橙染料废水的初始质量浓度为 20~30 mg/L,初始 pH 值为 13,搅拌时间为 40 min,纳米累托石/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料的投加量为 5 g/L 时,对模拟二甲酚橙染料废水中二甲酚橙的去除率可达 81.56%.
- b. 该复合材料容易回收,重复利用率较高,三次重复使用光催化剂后对模拟二甲酚橙染料废水中二甲酚橙的去除率仍可达到 70%.

参考文献:

[1] 魏明真,霍建振.一种新型的半导体光催化剂——纳米氧化亚铜[J].材料导报,2007,21(6):130-133.  
[2] 张 静,孙家寿,陈金毅,等.累托石/ $\text{TiO}_2$  复合材料的制备及其光催化性能[J].武汉工程大学学报,2010,32(9):35-37.  
[3] 孙家寿,秦海燕,张立娟,等.累托石层孔材料在废水处理中的应用(IX)[J].武汉工程大学学报,2007,29(1):29-31.  
[4] 张文蓉,孙家寿,陈金毅.累托石/氧化亚铜纳米复合材料的制备及光催化性能研究[J].环境工程学报,

2011,5(4):247-251. 催化材料的制备及表征[J]. 非金属矿,2010,33(2):  
[5] 张文蓉,陈金毅,张静,等. 累托石/Cu<sub>2</sub>O 纳米复合光 60-62.

**Treating dye wastewater by nano-composites with Cu<sub>2</sub>O/rectorite**  
*DUAN Ying -shan , CHEN Yun , ZHANG Wen -rong , CHEN Jin -yi , CAI Zhong -li , SUN Jia -shou*  
(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074,China)

**Abstract:** The Cu<sub>2</sub>O/rectorite composite which took the rectoite as the carrier was prepared by liquid phase synthesis and was characterized by means of SEM and XRD. The adsorption performances and photocatalysis properties of the composite was based on the photocatalytic degradation of simulate xylenol orange dye wastewater. The results indicate that the photodegradation efficiency of rectorite / Cu<sub>2</sub>O is 81.56% when stirring time is 40 min,initial pH of 13;simulate xylenol orange dye wastewater is 20—30 mg/L and the addition of composite is 5 g/L. The photodegradation rate still reaches 70% even after repeated use for three times.  
**Key words:** rectorite; nano cupper oxide; photocatalysis properties; dye wastewater

本文编辑:龚晓宁

☆  
(上接第 63 页)

**Study on preparation of composite particles of rectorite and adsorption performance**  
*CHENG Chuan -lin , XIA Tian -ming , QIN Fang , MING Yin -an , WANG Ying -ru*  
(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074,China)

**Abstract:** Composite particles of rectorite were made with rectorite as adsorbing material, polyvinyl alcohol (PVA) as caking agent, sodium alginate(SA) as stabilizing agent and saturation boracic acid containing percent 2 of calcium chloride as cross-linking agent. This paper was mainly based on effect of dosage of rectorite, PVA and SA, time of cross-linking soak and grain size on adsorption performance of composite particles of rectorite. The results showed that the best adsorption effect was gained at static condition when the dosage ratio of rectorite and PVA was 3 to 2, the dosage of SA was 0.03 g (rectorite 3 g), the cross-linking time was 4 h, and the grain size was 3 mm. The adsorption process accords with the pseudo-second-order kinetic model.  
**Key words:** composite particles of rectorite; polyvinyl alcohol (PVA); methylene blue trihydrate; adsorption kinetics

本文编辑:龚晓宁