

Bi₂WO₆光催化联合过一硫酸盐降解橙黄 II

庞瑞林¹, 莫创荣¹, 许雪棠², 潘杰¹

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530000; 2. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530000)

[摘要] 利用简便的水热法制备 Bi₂WO₆ 光催化材料, 研究光照条件下 Bi₂WO₆ 活化 PMS 降解橙黄 II 溶液的效果, 考察了 Bi₂WO₆ 投加量、PMS 质量浓度、初始 pH、共存阴离子及腐殖酸(HA)对降解效果的影响。采用 XRD、SEM 和 FT-IR 对材料的晶体结构、表面形貌及反应前后结构进行表征分析, 结果显示该材料在反应后表现出良好的稳定性。当 Bi₂WO₆ 投加量为 0.6 g/L、PMS 质量浓度为 0.8 g/L、橙黄 II 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 7.5 时, 反应 60 min 内橙黄 II 的降解率超过 97%。实验体系在弱碱性条件下的降解效果最佳。共存离子实验结果表明, 溶液中的 Cl⁻ 能促进橙黄 II 降解, NO₃⁻ 对降解的影响不明显, SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和腐殖酸则对降解有抑制作用。猝灭实验结果显示 O₂⁻、¹O₂ 和 h⁺ 为体系中的主要活性物种。通过电化学阻抗测试对比了不同体系的电子传输效率, 光照能有效提高 PMS 均相体系的电子转移。Bi₂WO₆ 经过 5 次循环实验后, 依旧表现出良好的降解效果。

[关键词] 光催化; 过一硫酸盐; 钨酸铋; 橙黄 II

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0071-07

Degradation of orange II by Bi₂WO₆ photocatalysis combined with peroxymonosulfate

PANG Ruilin¹, MO Chuangrong¹, XU Xuetao², PAN Jie¹

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China)

Abstract: Hydrothermal method was used to prepare Bi₂WO₆ photocatalytic materials. The degradation effect of Bi₂WO₆-activated PMS on orange II under light conditions was investigated, as well as the influence of Bi₂WO₆ dosage, PMS mass concentration, initial pH, coexisting anions and humic acid (HA). The crystal structure, surface topography and structure of catalyst before and after the reaction were characterized by XRD, SEM and FT-IR, and the results showed that the material exhibited good stability. When Bi₂WO₆ was added at 0.6 g/L, the mass concentration of PMS was 0.8 g/L, the mass concentration of orange II was 10 mg/L and the pH was 7.5, the degradation rate of orange II within 60 min of the reaction was over 97%. The experimental system showed the best degradation effect under weak alkaline conditions. The results of coexistence ion experiment showed that Cl⁻ in water could promote the degradation of orange II, NO₃⁻ had no significant effect on the degradation, while SO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻ and humic acid had an inhibitory effect on the degradation. The results of quenching experiments showed that O₂⁻, ¹O₂ and h⁺ were the main active species in the system. The electron transport efficiency of different systems was compared by electrochemical impedance spectroscopy, and light could effectively improve the electron transfer of PMS homogeneous system. Bi₂WO₆ continued to show good degradation after five cycles of experiments.

Key words: photocatalysis; peroxymonosulfate; bismuth tungstate; orange II

偶氮染料占合成染料总产量的 60% 以上^[1], 广泛用于工业中。橙黄 II 是偶氮染料的典型代表, 常用于纺织业、皮革业及印刷等领域, 相关废水排放引

发的环境问题不容忽视。常规的物理、生物法难以实现对橙黄 II 印染废水的有效降解, 高级氧化法是降解此类废水中有机物的有效手段。相较于传统的

[基金项目] 国家自然科学基金地区项目(22065003)

Fenton法,基于过硫酸盐的高级氧化法(SR-AOP)具有更高的氧化还原电位、更短的半衰期及更强的pH适应性,被广泛研究^[2]。过一硫酸盐(PMS)的不对称结构更易被激活,可被紫外线、热、超声波、过渡金属及氧化物、碳基材料等活化,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性物质。

钨酸铋(Bi_2WO_6)由钙钛矿状的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 堆叠组成^[3],窄带隙、结晶度高、光响应敏感,是理想的光催化剂,能在可见光下氧化降解污染物^[4]。但目前仅采用 Bi_2WO_6 光催化降解有机物仍存在光生电子-空穴复合率高、氧化能力难以满足要求等问题。研究表明,光催化产生的光生电子能够激活过硫酸盐和 H_2O_2 ,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等物质^[5]。PMS作为电子受体参与光催化反应时^[6],可消耗光生电子,又能阻碍光生电子的复合,提高光催化效率,二者在体系中可起到良好的协同作用。B. SHAO等^[7]制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoAl-LDHs}$ 异质结材料并建立光Fenton体系,对土霉素的降解率达到98.48%。然而, Bi_2WO_6 联合PMS光催化降解印染废水的研究还较少。

笔者采用简便的水热法制备 Bi_2WO_6 材料,通过XRD、SEM和FT-IR对材料晶面结构和表面形貌进行表征,研究 Bi_2WO_6 联合PMS光催化体系对橙黄Ⅱ溶液的降解效果,探究不同反应体系、 Bi_2WO_6 投加量、PMS浓度、初始pH、共存阴离子和腐殖酸(HA)对降解效果的影响,通过自由基猝灭实验探究体系的活性物质,并评价材料的重复利用性能,以期对印染废水的降解提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 H_2SO_4 、 KI 、 $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ 、橙黄Ⅱ、 NaHCO_3 、 KCl 、 KNO_3 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 、腐殖酸(HA)、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、对苯醌(BQ)、L-组氨酸(LH),均为分析纯。实验用水为去离子水。

X射线衍射仪,德国Bruker公司;Sigma 300扫描电镜,德国Zeiss;Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪,美国Thermo Scientific;BL-GHX-V型光反应仪,上海比朗仪器制造有限公司;pH计,仪电科学仪器股份有限公司;Zeta电位分析仪,美国Brookhaven;UV-1800PC紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;TOC-VSH总有机碳测定仪,日本岛津;

CHI660E电化学工作站,美国CH Instruments公司。

1.2 Bi_2WO_6 催化剂的制备

取6 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入20 mL去离子水中,磁力搅拌30 min使其溶解;取3 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入20 mL去离子水中,磁力搅拌30 min溶解;将两种溶液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,180 °C下恒温保持24 h进行水热反应。反应结束后待反应釜冷却至室温,离心收集固体,用去离子水和乙醇交替洗涤数次,所得产物在60 °C空气中干燥12 h,得到乳白色固体。

1.3 实验方法

降解反应在50 mL石英试管中进行。将石英试管置于光反应仪中,氙灯距离石英试管8 cm,灯周围有双层石英冷阱。取一定量 Bi_2WO_6 加入盛有50 mL橙黄Ⅱ溶液(10 mg/L)的石英试管中,除非特殊说明,溶液pH均未调整,在黑暗条件下搅拌30 min达到吸附-脱附平衡。取一定量的PMS加入石英试管中,开启500 W氙灯开始反应,间隔10 min抽取4 mL溶液,用0.45 μm 水系滤膜过滤,用紫外-可见分光光度计在484 nm处测定溶液吸光度,计算橙黄Ⅱ降解率。PMS浓度测定采用改进碘量法^[8]。

1.4 分析方法

采用X射线衍射仪($\text{Cu-K}\alpha$ 辐射,40 kV,40 mA)分析晶体结构,采用扫描电子显微镜分析表面形貌,采用傅里叶红外光谱仪分析结构变化,采用Zeta电位分析仪分析催化剂表面电荷,采用电化学工作站(1 000 kHz~0.01 Hz)分析不同体系的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

样品的XRD图谱如图1所示。

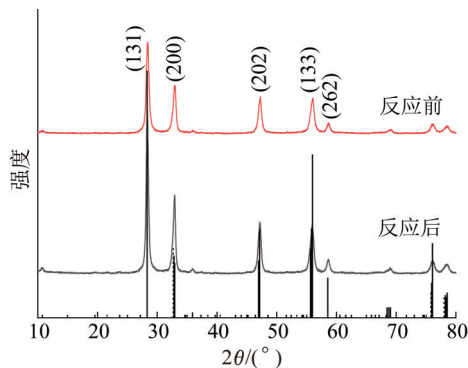


图1 催化剂反应前后的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts before and after reaction

由图1可见,制备的样品在28.30°、32.79°、47.14°、55.99°、58.54°处有5个特征峰,可归因于(131)、(200)、(202)、(133)、(262)平面结晶Bi₂WO₆(No. 39-0526)^[9],说明成功制备出高纯度和结晶度的Bi₂WO₆。反应前后样品的衍射峰高度一致,表明催化剂反应后能保持良好的结构稳定性。

样品的SEM照片如图2所示。

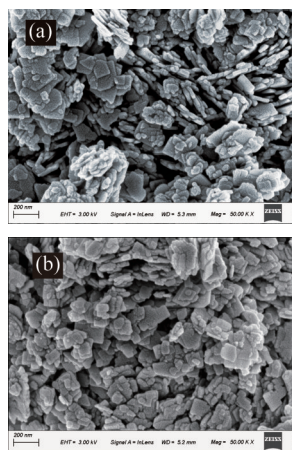


图2 催化剂反应前后的SEM照片

Fig. 2 SEM images of catalysts before and after the reaction

由图2可见,催化剂材料由不规则纳米片状结构堆积而成,表面粗糙,厚度在30~40 nm。反应前后材料的表面和结构无明显变化,表明该材料能保持良好的稳定性。

由FT-IR表征结果可知,样品在580、730、1 380 cm⁻¹处的吸收峰可归因于Bi—O—Bi、W—O和W—O—W的伸缩振动^[7],3 400、1 647 cm⁻¹的峰是水分子的羟基振动所致。红外表征结果进一步证明Bi₂WO₆光催化材料的成功合成,且反应前后峰未出现明显变化,表明降解催化剂的活性位点完好,结构稳定。

2.2 不同体系中橙黄 II 的降解效果

在光照、催化剂投加量为0.6 g/L、氧化剂投加量为0.8 g/L、橙黄 II 溶液质量浓度为10 mg/L的条件下,考察60 min内不同体系对橙黄 II 的降解效果,见图3。

由图3可知,光/Bi₂WO₆/PMS体系在60 min内对橙黄 II 表现出优异的降解效果(>97%),而光照下仅有少量PMS被激活,光/PMS体系降解率为17.29%。Bi₂WO₆材料单独的光催化效果并不显著,且电子空穴复合率高,光/Bi₂WO₆体系的降解率为6.28%,远低于光催化Bi₂WO₆联合PMS体系。氙灯照射下橙黄 II 表现出较强的稳定性,降解率为1.09%。无光

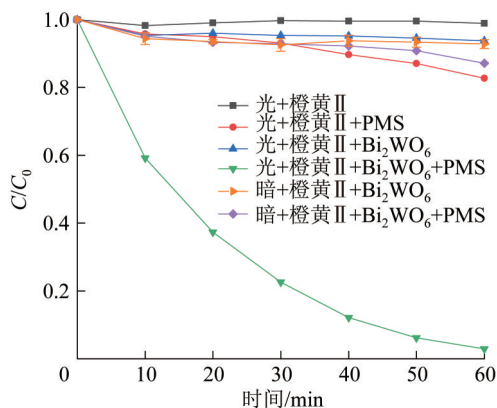


图3 不同体系中橙黄 II 的降解效果

Fig. 3 Degradation effect of orange II in different systems

条件下,Bi₂WO₆/PMS体系的降解率为12.89%,表明Bi₂WO₆无法通过电子转移激活PMS^[10]。实验结果表明,在光/Bi₂WO₆/PMS体系中,光催化效率大幅提高并能有效激活PMS,二者协同作用产生大量活性物种,实现对橙黄 II 的有效去除。

2.3 Bi₂WO₆投加量的影响

在光照、PMS投加量为0.8 g/L、橙黄 II 溶液质量浓度为10 mg/L的条件下,考察Bi₂WO₆投加量对降解效果的影响,结果如图4所示。

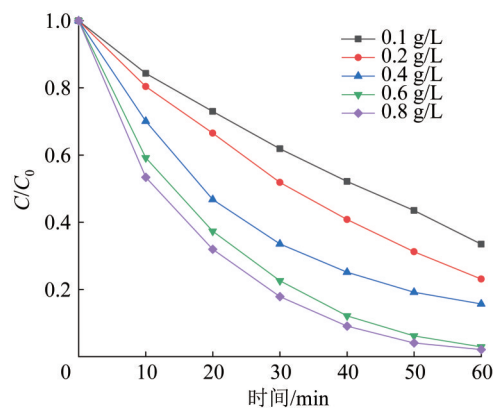


图4 Bi₂WO₆投加量对橙黄 II 降解的影响

Fig. 4 Effects of Bi₂WO₆ dosage on orange II degradation

由图4可知,随着Bi₂WO₆投加量从0.1 g/L增至0.6 g/L,橙黄 II 降解率显著上升,这是由于催化剂提供的反应位点增加,体系生成的光生电子-空穴对和自由基增加,使得降解率升高^[11]。当Bi₂WO₆投加量由0.6 g/L增至0.8 g/L时,橙黄 II 降解率提升不明显,过量的催化剂会发生团聚和遮光现象,使反应速率提升有限,故选取Bi₂WO₆用量为0.6 g/L进一步研究。

2.4 PMS投加质量浓度的影响

在光照、 Bi_2WO_6 投加量为0.6 g/L、橙黄Ⅱ溶液质量浓度为10 mg/L的条件下,探究PMS投加质量浓度对降解效果的影响,结果如图5所示。

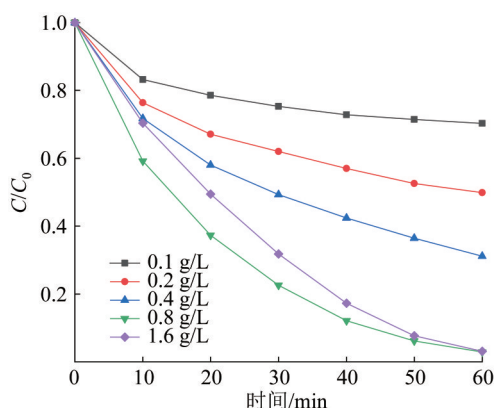


图5 PMS投加质量浓度对橙黄Ⅱ降解的影响

Fig. 5 Effects of PMS mass concentration on orange II degradation

由图5可见,随着PMS由0.1 g/L增至0.8 g/L,橙黄Ⅱ降解率由29.68%逐渐升至97.11%,原因在于PMS增加后,体系中被激活产生的活性物质增多。当PMS增至1.6 g/L时,橙黄Ⅱ降解速率有所下降,反应60 min后降解率为96.91%,是由于过量PMS会与活性物质发生猝灭反应,导致降解速率下降^[12]。故后续实验选择PMS投加质量浓度为0.8 g/L。

2.5 溶液初始pH的影响

PMS在强碱性条件下($\text{pH} \geq 10$)极易发生碱活化与橙黄Ⅱ反应^[13],相同条件下,碱活化均相体系的降解速率要大于非均相体系。为排除碱活化PMS对降解效果的影响,设置最高pH为9.5。在光照、催化剂投加量为0.6 g/L、氧化剂投加量为0.8 g/L、橙黄Ⅱ质量浓度为10 mg/L的条件下,对比在不同初始pH下橙黄Ⅱ的降解效果,结果如图6所示。

由图6可知,光/ Bi_2WO_6 /PMS体系受溶液初始pH的影响:酸性条件下降解受到抑制,初始pH为3、5时60 min内降解率分别为79.16%、84.10%;碱性条件下橙黄Ⅱ降解率先上升后下降,初始pH为8.5、9.5时60 min内降解率分别为99.44%、91.90%。

PMS的 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 为9.4($\text{p}K_{\text{a}1} < 0$),在溶液中以阴离子形式存在。橙黄Ⅱ分子的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 为1,因存在磺酸基而在溶液中带负电^[14]。酸性环境中,在静电作用下,表面带负电的 Bi_2WO_6 会与橙黄Ⅱ和 HSO_5^- 产生排

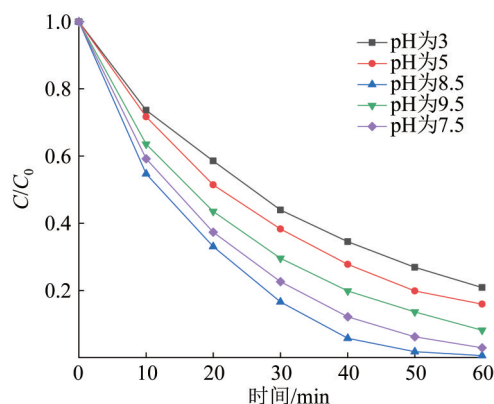
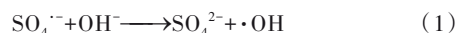


图6 溶液初始pH对橙黄Ⅱ降解的影响

Fig. 6 Effects of initial pH on orange II degradation

斥,而中性和弱碱性环境中,带正电的 Bi_2WO_6 则会吸附橙黄Ⅱ和PMS,促进降解反应的进行。此外, Bi_2WO_6 在酸性条件下会分解为 H_2WO_4 和 Bi_2O_3 ^[15],导致体系的光催化效率下降,而弱碱性条件有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成〔见式(1)〕^[16]。鉴于体系在中性和弱碱性下都能有效降解橙黄Ⅱ,考虑到工程实际应用,选择不调节溶液初始pH进一步研究。



2.6 不同体系中PMS消耗量

活化效率是反应经济性的重要参考,为进一步探究体系中PMS的活化效率,对比了不同体系中PMS的消耗量,结果见表1。

表1 不同体系中PMS消耗量

体系	光/ Bi_2WO_6 /PMS	暗/ Bi_2WO_6 /PMS	光/PMS
PMS消耗量/%	23.66	9.36	5.28

由表1可见,相较于其他体系,光/ Bi_2WO_6 /PMS体系中的PMS消耗量较高,60 min可达23.66%,光生电子激活PMS使其浓度明显下降。无光条件下, Bi_2WO_6 /PMS体系中PMS消耗量约为9%,光/PMS体系中PMS消耗量约为5%。表明光催化 Bi_2WO_6 产生的电子-空穴对可以协同PMS活化分解,提升体系的氧化能力,从而实现对橙黄Ⅱ的有效去除。

2.7 共存离子和腐殖酸对橙黄Ⅱ降解的影响

实际水体中往往含有无机阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 和腐殖酸(HA)等天然成分,对橙黄Ⅱ降解存在影响。在光照、催化剂投加量为0.6 g/L、氧化剂投加量为0.8 g/L、橙黄Ⅱ质量浓度为10 mg/L的条件下,探究 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、

H₂PO₄⁻、HA 对降解效果的影响,结果如图 7 所示。

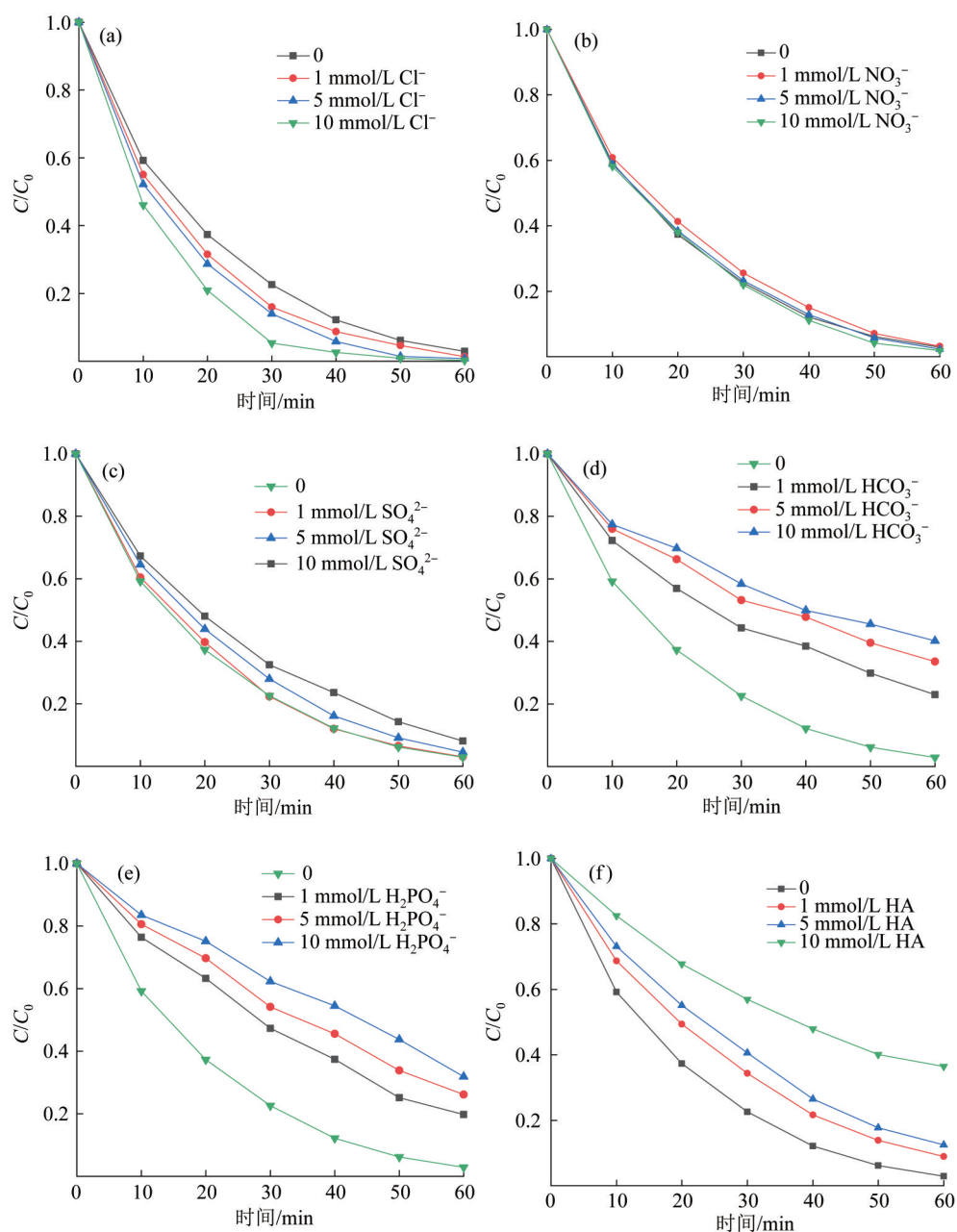
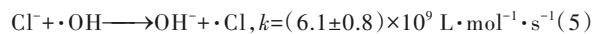
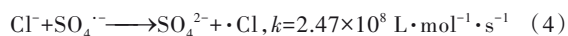
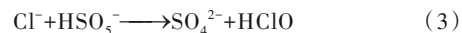


图 7 共存离子和腐殖酸对橙黄 II 降解的影响

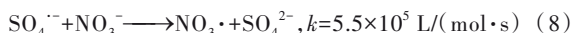
Fig. 7 Effects of coexisting ions and humic acid on orange II degradation

由图 7(a) 可知,随着溶液中的 Cl⁻ 由 0 增至 10 mmol/L,反应体系的降解速率逐渐加快,原因是 Cl⁻ 会与空穴反应生成 Cl₂〔见式(2)〕,减少电子空穴对的复合,产生更多自由基。此外,Cl⁻ 与 PMS 反应可生成对偶氮染料有很强脱色作用的 HClO,加速橙黄 II 的分解〔见式(3)〕^[17]。但也有研究表明,过高浓度的 Cl⁻ 可与 SO₄²⁻ 和 ·OH 反应生成氧化还原电位

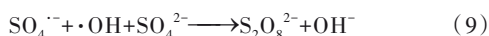
更低的 Cl₂^{·-} (2.1 eV)〔见式(4)~式(6)〕^[18]。



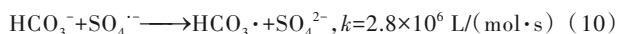
由图7(b)可知,当溶液中 NO_3^- 由0增至10 mmol/L时,降解率变化很小,变化范围在1.31%以内。高浓度 NO_3^- 能与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力更弱的 $\text{NO}_3\cdot$ 〔见式(7)、式(8)],但通常反应速率较低,所以对降解效果影响不大^[10]。



由图7(c)可见,当溶液中 SO_4^{2-} 由0增至10 mmol/L时,降解率可维持在较高水平,高浓度的 SO_4^{2-} 对橙黄Ⅱ降解有较轻的抑制作用,可归因于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应〔见式(9)〕^[11]。



由图7(d)可见,当 HCO_3^- 由0增至10 mmol/L时,降解率由97.11%降至59.83%,表明 HCO_3^- 可显著地抑制橙黄Ⅱ的降解。这可以解释为 HCO_3^- 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭反应〔见式(10)、式(11)〕^[19]。



由图7(e)可见,当溶液中的 H_2PO_4^- 由0增至10 mmol/L时,降解率由97.11%降至68.13%,阻碍橙黄Ⅱ的降解。原因在于 H_2PO_4^- 对金属具有螯合作用,可占据催化剂表面的反应位点^[20]。此外, H_2PO_4^- 也会与自由基发生反应〔见式(12)、式(13)〕^[19]。



由图7(f)可见,溶液中的HA由0增至10 mmol/L时,体系降解率由97.11%逐渐降至63.54%,这是由于HA含有多种富电子基团,可与橙黄Ⅱ分子竞争自由基,导致反应速率下降。此外,HA浓度增加会对光辐射造成阻碍,也会限制光催化效率,减弱PMS的活化效果,使体系氧化能力下降^[21]。

2.8 猝灭实验结果

为研究反应体系中产生的活性物质,在光照、催化剂投加量为0.6 g/L、氧化剂投加量为0.8 g/L、橙黄Ⅱ溶液质量浓度为10 mg/L的条件下,添加不同自由基清除剂进行猝灭实验。选取MeOH作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k = 2.5 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)、 $\cdot\text{OH}$ ($k = 9.7 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)的猝灭剂^[22],选取BQ作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的猝灭剂 ($k = 9.6 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)^[23],选取LH作为 $^1\text{O}_2$ 的猝灭剂 ($k = 3.2 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)^[24],选取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为 h^+ 的猝灭剂^[9]。TBA与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 [$k = (3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 远高于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k = (4.0 \sim 9.1) \times$

$10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$),可作为 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂^[25]。

猝灭实验结果如表2所示。

表2 自由基猝灭实验结果

Table 2 Results of free radical quenching experiments

猝灭剂	BQ	LH	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	TBA	MeOH
降解率/%	5.04	13.66	26.49	68.68	56.90

由表2可见,分别添加BQ和LH猝灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 后,橙黄Ⅱ的降解率分别降至5.04%、13.66%,表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 在降解中起到主要作用。溶液中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 可能存在相互转化,协同实现对橙黄Ⅱ的降解^[21]。加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后橙黄Ⅱ降解率降至26.49%,说明 h^+ 对橙黄Ⅱ的降解也起到重要作用。添加TBA后,橙黄Ⅱ降解率为68.68%,表明 $\cdot\text{OH}$ 在降解过程中发挥一定作用。添加MeOH后橙黄Ⅱ降解率为56.90%,相较于加入TBA的降解率,下降不明显,表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不是体系中的主要活性自由基。综上可知,体系中活性物种的贡献作用由大到小依次为 $\text{O}_2^{\cdot-} > ^1\text{O}_2 > \text{h}^+ > \cdot\text{OH} > \text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

2.9 矿化度及电化学性能分析

总有机碳(TOC)是一项重要水质指标。为探究体系对橙黄Ⅱ的矿化程度,测定了最佳条件下反应60 min后体系中的TOC。结果显示,TOC由初始的3.62 mg/L降至2.93 mg/L,矿化率为19.06%,表明大部分橙黄Ⅱ被分解为小分子有机物,无法完全矿化为 CO_2 和 H_2O 。

通过电化学工作站测定不同体系中的电子转移效率,得到3个体系的电化学阻抗谱,如图8所示。

由图8可见,相比PMS均相体系,光/ Bi_2WO_6 /PMS非均相体系具有更长的圆弧半径,表明非均相

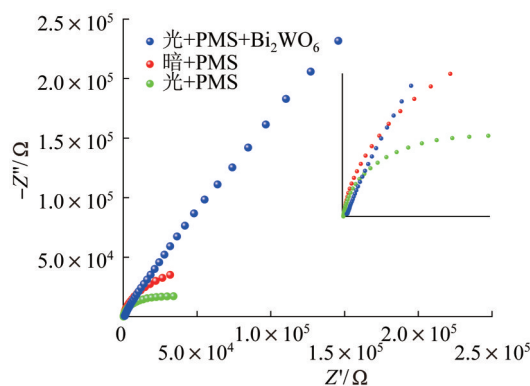


图8 不同体系的电化学阻抗图谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy in different systems

体系的阻抗更强,电子传递效率相对较低^[19]。而光照能有效加速 PMS 均相体系的电子转移,这是光/PMS 体系能获得较好降解效果的原因。

2.10 材料重复利用性

催化剂稳定性对于实际应用至关重要,因此进一步探究了 Bi₂WO₆ 催化剂的重复利用性。在光照、催化剂投加量为 0.6 g/L、氧化剂投加量为 0.8 g/L、橙黄 II 溶液质量浓度为 10 mg/L 的条件下,以反应时间 60 min 为一个周期,反应结束后进行离心、洗涤、烘干,再次用于活化 PMS 降解橙黄 II 的实验,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂的重复利用性

Table 3 reusability experiment of catalyst

循环次数	第 1 次	第 2 次	第 4 次	第 4 次	第 5 次
降解率/%	97.11	94.94	92.51	91.23	90.97

由表 3 可见,催化剂循环使用 5 次后,表现出良好的重复利用性和稳定性,对橙黄 II 的降解率为 90.97%。其催化活性有所下降可能是因为,材料的活性位点被中间产物占据以及分离洗涤过程中损失。

3 结论

(1) 通过简单的水热法成功制备了 Bi₂WO₆ 光催化材料,在光照条件下活化 PMS 降解橙黄 II 溶液,在最佳实验条件下(Bi₂WO₆ 投加量 0.6 g/L, PMS 投加量 0.8 g/L),对 10 mg/L 橙黄 II 溶液的去除率可达 97.11%,矿化率达 19.06%。

(2) 初始 pH 在 7.5~9.5 时, Bi₂WO₆ 联合 PMS 光催化体系表现出优异的去除率,弱碱性条件下(pH 为 8.5)效果最佳。溶液中的 Cl⁻ 可促进橙黄 II 降解, NO₃⁻ 对降解过程无影响, SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 HA 会抑制降解过程。

(3) 猝灭实验结果表明,反应体系中起到主要作用的是 O₂⁻、¹O₂ 和 h⁺。Bi₂WO₆ 在经过 5 次循环降解反应后,仍表现出较好的催化性能。

参考文献

[1] SONWANI R K, PANDEY S, YADAV S K, et al. Construction of integrated system for the treatment of Acid orange 7 dye from wastewater: Optimization and growth kinetic study[J]. Bioresour Technol, 2021, 337: 125478.

[2] LIU L, CHEN Z, ZHANG J, et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxida-

tion processes and its combination with nanocatalysts: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 42: 102122.

- [3] LIU Y, YANG B, HE H, et al. Bismuth-based complex oxides for photocatalytic applications in environmental remediation and water splitting: A review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 804: 150215.
- [4] LAI M T L, LAI C W, LEE K M, et al. Facile one-pot solvothermal method to synthesize solar active Bi₂WO₆ for photocatalytic degradation of organic dye[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 801: 502-510.
- [5] GUO T, JIANG L, HUANG H, et al. Enhanced degradation of tetracycline in water over Cu-doped hematite nanoplates by peroxymonosulfate activation under visible light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125838.
- [6] ZHANG B, ZHANG M, ZHANG L, et al. BiOBr/MoS₂ catalyst as heterogenous peroxymonosulfate activator toward organic pollutant removal: Energy band alignment and mechanism insight[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 635-649.
- [7] SHAO B, LIU Z, TANG L, et al. Construction of Bi₂WO₆/CoAl-LDHs S-scheme heterojunction with efficient photo-Fenton-like catalytic performance: Experimental and theoretical studies[J]. Chemosphere, 2022, 291(3): 133001.
- [8] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [9] HE Y, WANG D, LI X, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by metal-organic frameworks modified with Bi₂WO₆ nanosheet under direct sunlight[J]. Chemosphere, 2021, 284: 131386.
- [10] SHEN Z, ZHOU H, PAN Z, et al. Degradation of atrazine by Bi₂MoO₆ activated peroxymonosulfate under visible light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123187.
- [11] LIU Y, GUO H, ZHANG Y, et al. Fe@C carbonized resin for peroxymonosulfate activation and bisphenol S degradation[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 1042-1050.
- [12] LI D, ZHAO Q, LI H, et al. Synergetic effect of photocatalysis and peroxymonosulfate activated by ZnM₂O₄/SBA-15 (M=Fe and Mn) for enhanced degradation efficiency of doxycycline hydrochloride under visible light irradiation[J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103315.
- [13] 翟俊, 柳沛松, 赵聚姣. 过一硫酸盐碱催化处理染料废水[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 647-652.
- ZHAI Jun, LIU Peisong, ZHAO Jujiao. Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS)[J]. China Environmental Science, 2020, 40(2): 647-652.
- [14] LONG Y, LI S, YANG P, et al. Synthesis of ZIF-67 derived honeycomb porous Co/NC catalyst for AOT degradation via activation of peroxymonosulfate[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 286: 120470.

(下转第 104 页)