

# $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-O}_3$ 协同催化降解染料废水的研究



林双龙, 崔宇菲, 齐跃红, 周娟, 胡江浦, 周二鹏\*

石家庄学院化工学院石家庄市低碳能源材料重点实验室, 河北石家庄 050035

**摘要:** 采用水热法制备两种不同形貌特征的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂, 通过 SEM、XRD 等一系列手段对样品进行了形貌和结构表征, 验证了水热法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂时在一定范围内提高反应温度会使  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的形貌特征与结构得到改善。利用亚甲基蓝 (MB) 溶液作为模拟工业有机污水进行单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{O}_3$  单变量平行实验和正交实验验证了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  协同臭氧 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$ ) 的光催化处理存在协同效果。共考察催化剂投加量、臭氧投加量、pH 等条件并优化处理条件及工艺参数以优化协同处理效果, 为处理实际污水提供理论基础。结果表明: 当催化剂添加量 3g/L、 $\text{O}_3$  加入量 0.05m<sup>3</sup>/h、pH 值为 7 时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$  的降解率最高可达 98.8%, 是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单体的 7.77 倍, 是  $\text{O}_3$  单体的 1.48 倍。此外, 根据实验结果, 对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$  在可见光下降解 MB 的机理进行初步预测: 对 MB 的降解起作用的主要是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  产生的空穴 ( $h^+$ ), 其次是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{O}_3$  共同作用生成的  $\text{O}_2^{\cdot-}$  基团, 这说明在一定量  $\text{O}_3$  加入范围内,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  比  $\text{O}_3$  对污水处理的影响效果更大。

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 亚甲基蓝 (MB); 臭氧; 降解

**DOI:** [10.57237/j.res.2023.03.001](https://doi.org/10.57237/j.res.2023.03.001)

## Study on $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-O}_3$ Synergistic Catalytic Degradation of Dye Wastewater

Lin Shuanglong, Cui Yufei, Qi Yuehong, Zhou Juan, Hu Jiangpu, Zhou Erpeng\*

Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemical Technology, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

**Abstract:** Two  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalysts with different morphology characteristics were prepared by hydrothermal method. The morphology and structure of the samples were characterized by a series of methods such as SEM and XRD, verifying that increasing the reaction temperature to a certain extent during the hydrothermal preparation of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalysts can improve the morphology and structure of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The use of methylene blue (MB) solution as a simulated industrial organic wastewater for single variable parallel experiments and orthogonal experiments of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{O}_3$  verifies the synergistic effect of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and ozone ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$ ) in photocatalytic treatment. We jointly investigated the conditions of catalyst dosage, ozone dosage, pH, and optimized the treatment conditions and process parameters to optimize the synergistic treatment effect, providing a theoretical basis for treating actual wastewater. The results show that when the catalyst dosage is 3g/L and  $\text{O}_3$  dosage is 0.05m<sup>3</sup>/h. When the pH value is 7, the highest

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金 (B2021106003); 河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (BJ2021097).

\*通信作者: 周二鹏, [zhouep@126.com](mailto:zhouep@126.com)

收稿日期: 2023-04-17; 接受日期: 2023-05-23; 在线出版日期: 2023-10-09

<http://www.resenvsci.org>

degradation rate of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$  can reach 98.8%, which is 7.77 times that of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  monomer and 1.48 times that of  $\text{O}_3$  monomer. In addition, based on the experimental results, a preliminary prediction was made on the mechanism of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$  degrading MB under visible light: the holes ( $\text{h}^+$ ) generated by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  played the main role in MB degradation, followed by the  $\text{O}_2^-$  group generated by the joint action of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{O}_3$ . This indicates that within a certain amount of  $\text{O}_3$  addition range,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  has a greater impact on sewage treatment than  $\text{O}_3$ .

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; Methylene Blue (MB); Ozone; Degradation

## 1 引言

随着工业生产的迅速崛起发展以及国家排放污水的标准不断提高。因工业而产生的各类废水的种类与数量迅猛增加,所带来的环境污染也日益积累,对水体的污染也日趋严重。对水污染的处理问题引起了科学家们的广泛关注。其中,可见光催化课题因其节约能源、绿色环保等的优点更适合于工业废水的处理,具有很大的发展潜力。现今工业有机污水的处理方法包括吹脱法、混凝法、萃取法、稀释法、浓缩法、超声降解法、化学氧化法、化学水解法、生物处理法等措施。其中,属于化学氧化法的半导体光催化技术因其绿色节能、安全性高等优点备受关注[1, 2]。

半导体光催化技术可以直接利用太阳能通过能量转换,产生具有强氧化性的活性物种进而分解有机污染物,具有极大的研究和应用前景。但是随着全球环境与能源问题的不断恶化,一些传统的光催化材料已经不能满足高效与环保的需求[3]。而  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  这些传统的长禁带宽度半导体光催化材料指在紫外光下产生光响应,并且这两钟材料具有毒性,较难在实际中大规模地应用[4]。近年来,这些传统的光催化剂逐渐被一些无毒、性能更突出且能在可见光下响应的光催化剂所取代。而  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为一种新型光催化剂,因其独特的层状结构和适合的禁带宽度具有良好的可见光响应更适合催化处理污水[5]。其中水热法以其操作简单,成本低廉等优点被广泛应用于工业生产中。 $\text{O}_3$  可对发色集团进行氧化,能使染料类废水的发色基团的双价键断裂,同时破坏构成发色基团的苯、萘、蒽等环状化合物,从而使废水脱色[6]。并且  $\text{O}_3$  对亲水性染料脱色速度快、效果好,含亲水性染料的废水,一般用  $\text{O}_3$  20~50mg/L,处理 10~30min,可达到 95% 以上的脱色效果。 $\text{O}_3$  氧化在光催化方面具有协同作用, $\text{O}_3$  有极强的捕获电子能力,可促进光催化剂中光生电子与空穴的快速分离,以便提高光催化降解有机污染物的效率;同时光催化剂可进一步促进臭氧的分解,提

高  $\text{O}_3$  的利用效率,二者的协同作用实现了对有机污染物的深度处理。

L. Sanchez 等[7]用  $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  协同技术降解苯胺废水,并考察了  $\text{O}_3$  添加量、PH、 $\text{TiO}_2$  投加量等条件对于处理效率的影响,并证明了协同比单体处理效果好,还对协同技术处理污水的机理进行初步探究。陆泽伟等[8]用  $\text{TiO}_2$  微珠催化剂流动床方式的深紫外湿式催化氧化反应器降解亚甲基蓝溶液,通过实验发现, $\text{O}_3$  氧化撞击流反应器降解亚甲基蓝溶液的效果比普通反应器的效果好。考察了溶液初始浓度、反应时间、单一实验因素等对降解率的影响。田小可[9]制备出了负载型纳米  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂和花瓣形纳米  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂,用太阳光作为光源降解罗丹明和邻硝基苯酚,通过调整反应参数可使邻硝基苯酚的降解率达到 98.81%、罗丹明的降解率达到 80.76%。

综上,光催化-臭氧氧化处理比单体光催化和单体臭氧氧化效率高,相比其他工艺而言具有明显协同作用,此工艺流程短操作简单方便,绿色环保。通过对其协同高效性的验证,以及对其最佳反应条件的探索,并对数据进行分析讨论为处理实际污水提供理论基础处及研究思路。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

五水硝酸铋 [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]、二水钨酸钠 [ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸,北京化工厂;氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、无水乙醇,天津百世化工有限公司;亚甲基蓝,天津市惠天新精细化工开发中心。

电子分析天平 (JJ224BC) 常熟市双杰测试仪器厂;数显恒温磁力搅拌器 (SCJ), 巩义市予华仪器有限责

任公司；电热恒温烘箱（KSL-1400-A3），合肥科晶材料技术有限公司；电动离心机（MODEL 0406-1），金坛市鑫鑫实验仪器有限公司；玻璃转子流量计（LZB-6）余姚工业自动化仪表厂。

## 2.2 催化剂的制备

(1) a 型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : 首先准确称取 2.4g  $\text{BiNO}_3$  和 0.86 g  $\text{Na}_2\text{WO}_6$  分别溶于 10ML 蒸馏水中，然后在室温下将  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液缓慢加到  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液中，充分混合，在磁力搅拌器上搅拌 30min，最后将混合液转移至高压反应釜中（填充度为 80%），将反应温度设为 180  $^\circ\text{C}$ ，持续反应 720min。反应结束后将反应液自然冷却，当温度低至室温（25  $^\circ\text{C}$ ）时，再用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤数次，然后将最终产物在 80  $^\circ\text{C}$  下干燥 480min。

(2) b 型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : 将 0.825g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶于 20ml 蒸馏水中，2.425g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 10mL 的 1.0mol/L 硝酸溶液形成混合溶液。将  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液逐滴滴加入  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液中以生成白色悬浊液，在整个过程中将其始终保持磁力搅拌。随后将悬浊液搅拌 30min，使悬浊液混合均匀后放置于 100mL 聚四氟乙烯反应釜中，加入超纯水使反应液总体积占反应釜体积的 80%，在 160  $^\circ\text{C}$  下加热 20h。冷却至室温后，过滤出样品，大量水洗再乙醇洗，在 100  $^\circ\text{C}$  下烘干 6h，研磨后备用。

## 2.3 材料表征

采用日本理学公司生产的 Smart Lab 型 X-射线衍射仪测定了样品的物质组成及晶相结构；采用日本日立公司生产的 S-3000N 型扫描光电子显微镜观察了样品的微观形貌。

## 2.4 活性测试

采用 MB 溶液作为实验模拟废水，称取一定量的 a 型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品置于 100ml 0.01g/LMB 溶液中，先进行暗反应搅拌 30min，继续进行光反应并搅拌，每隔 15min 取适量上清液，进行高速离心后得澄清溶液，用分光光度计测其吸光度并计算降解率。

# 3 结果与分析

## 3.1 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XRD 分析

对不同焙烧温度下制得的两种类型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  进行

XRD 表征，由图可以看出：两种  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在  $2\theta$  为 28.36  $^\circ$ 、32.98  $^\circ$ 、47.25  $^\circ$ 、56.05  $^\circ$  处出现比较明显的特征衍射峰，晶面依次为（131）、（002）、（202）、（133）。与标准卡 PDF#39-0256 基本符合，说明所制备两种  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  基本符合实验预期。另外，图中所示的衍射峰较尖锐，表明此催化剂结晶度较高。观察到 a 线比 b 线的特征衍射峰高，说明高压反应釜温度 180  $^\circ\text{C}$  比 160  $^\circ\text{C}$  制备出来的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  特征衍射峰高。得出用简单水热法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  时改变高压反应釜的温度，制备出的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的特征衍射峰高也会随之变化的结论。

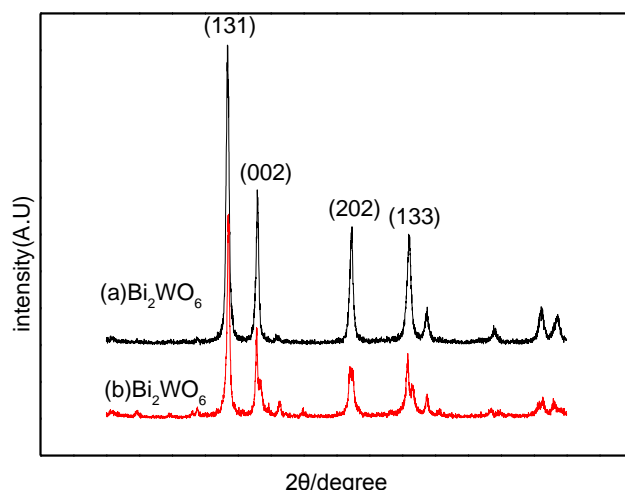


图 1 两种  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 图  $2\theta/\text{degree}$

Figure 1 XRD patterns of two  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

## 3.2 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的形貌分析

两种  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 SEM 图如图 a、b、c、d 所示。从图 a 可以看到 a 型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的形貌是三维花球状的特殊结构，图 c 可以更加清楚地看到“花瓣”形的片层结构。二维的片层结构因为相互交叠而形成了三维花状微球结构，而且从图 c 中并没有看到单独一个的片层结构，这也就说明所有的纳米片都自发的形成了花状球体结构。三维花球状结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  可以有效地增大比表面积，从而能使有机物分子可以得到更好的吸附，并增加更多的反应活性位点，使催化剂的光催化效率得到显著提高。从图 b 中可以看出 b 型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  为无规则的堆叠在一起的花棒状结构，从图 d 中可以看出样品形状不规则，表面粗糙不光滑，且存在一定的团聚现象，说明分散性不是很好。说明温度对制得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂的形貌特征存在一定影响。

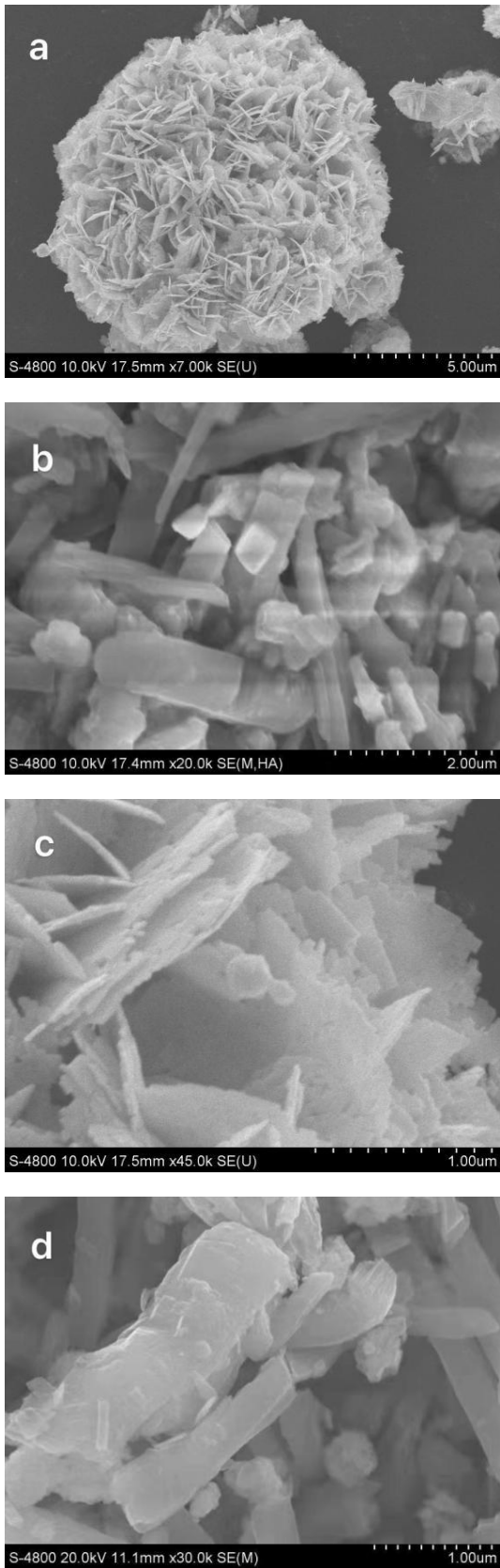


图 2 两种 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 SEM 图  
Figure 2 SEM of two Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

3.3 协同高效性验证实验

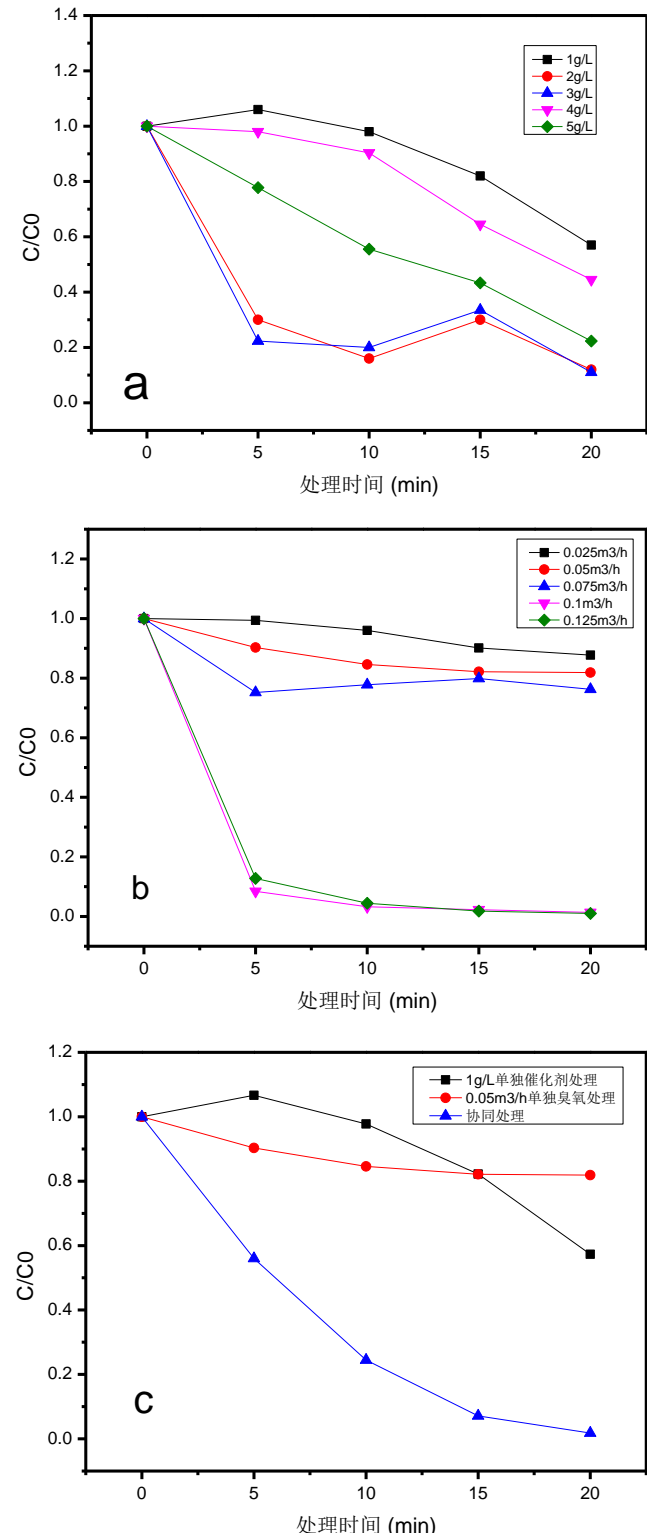


图 3 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 单体、臭氧单体、Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 协同臭氧降解 MB 图  
Figure 3 Synergistic ozone degradation of MB by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> monomer, ozone monomer and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>



图 a、c 纵坐标  $C$  为溶液处理各时刻的浓度,  $C_0$  为暗反应 0.5h 后溶液的浓度, 暗反应处理后溶液  $C/C_0$  数值为 1, 所有曲线起点均从 1 开始, 横坐标为光反应处理时间。

图 b 纵坐标  $C$  为溶液处理各时刻的浓度,  $C_0$  为未处理溶液的浓度, 未处理溶液  $C/C_0$  数值为 1, 所有曲线起点均从 1 开始, 横坐标为处理时间。

由图 a 可知, 当光时间  $>10\text{min}$  时部分催化剂处理效果  $C/C_0$  数值可达 0.5 以下, 降解率可达 95%。另外,  $3\text{g/LBi}_2\text{WO}_6$  催化剂投料量处理效果优于  $2\text{g/L}$ , 其次是  $5\text{g/L}$ 。在规定时间范围内, 不同投料量单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂处理 MB 溶液  $C/C_0$  数值随光反应时间的增加而递减, 说明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂对 MB 溶液是有降解效果的。不同投料量单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂暗反应处理后 MB 溶液  $C/C_0$  数值也会下降, 且随投料量的不同呈正相关关系, 说明暗反应下的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂对 MB 溶液也是有降解效果的, 但降解速度比之光反应稍显不足。

图 b 为在  $\text{O}_3$  通入量为 0.025、0.05、0.075、0.1、0.125  $\text{m}^3/\text{h}$  条件下降解 MB 溶液的对比实验。由图可知,  $\text{O}_3$  通入量和时间对降解率影响较大。当  $\text{O}_3$  通入量为 0.1、125  $\text{m}^3/\text{h}$  时处理 15min 时降解率可达 94.5%、95.7%。

由图 c 可知,  $0.1\text{g}$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂单体、 $0.05\text{m}^3/\text{hO}_3$  单体分别处理 MB 溶液以及两者协同处理 MB 溶液的  $C/C_0$  数值均随时间的增大而减小, 且协同处理的  $C/C_0$  数值在测量范围时间内均小于单独处理的效果。当时间为 15min 时, 处理效果最好, MB 溶液的降解率分别可以达到 12.4%, 65.3%, 96.4%。由此验证在一定范围内进行的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{O}_3$  协同处理 MB 溶液实验是有良好的协同处理效果。

后续最佳反应条件探究实验将采用  $1\text{g/LBi}_2\text{WO}_6$  投料量、 $0.05\text{m}^3/\text{hO}_3$  通入量进行单变量探究实验。

### 3.4 最佳反应条件探究实验

#### 3.4.1 臭氧加入量对降解率的影响

如图所示, 为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂在在  $\text{O}_3$  通入量为 0.025、0.05、0.075、0.1、0.125  $\text{m}^3/\text{h}$  条件下降解 MB 溶液的对比实验。由图可知降解率在一定催化剂添加量下随  $\text{O}_3$  加入量的增大呈正态分布, 可以看出在  $1\text{g/LBi}_2\text{WO}_6$  催化剂条件下当  $\text{O}_3$  通入量为  $0.05\text{m}^3/\text{h}$  时协同处理 20min 时协同处理效果最好, 降解率可达 99%。

$\text{O}_3$  是臭氧催化氧化技术的核心,  $\text{O}_3$  浓度的提高有

助于反应体系中  $\text{OH}$  的生成。但过高的  $\text{OH}$  浓度反而会互相碰撞淬灭, 降低降解率。并且实际运行中对  $\text{O}_3$  的利用率有限, 过高浓度的  $\text{O}_3$  不仅会造成  $\text{O}_3$  的浪费、生产成本的提高, 也会带来一定的安全隐患。

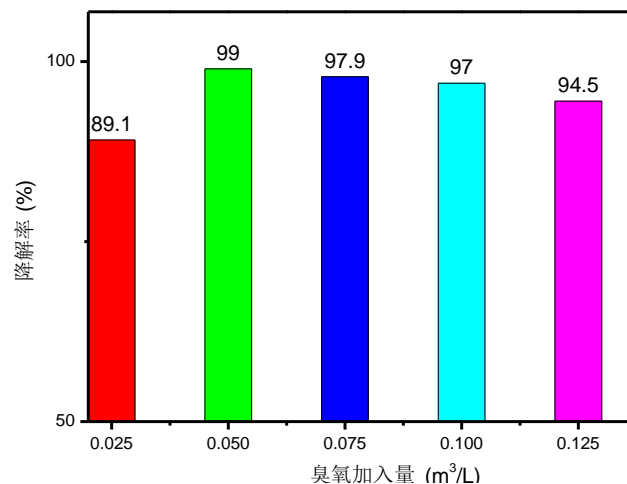


图 4 不同臭氧量的光催化降解 MB 图

Figure 4 Diagram of photocatalytic degradation of MB with different amount of ozone

#### 3.4.2 不同 PH 值对降解率的影响

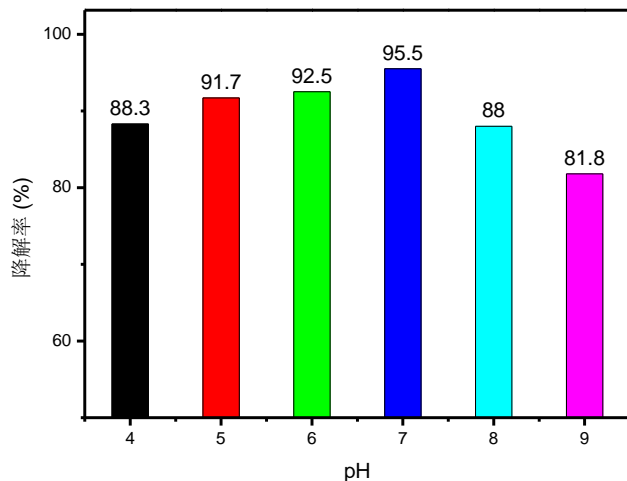


图 5 不同 pH 光催化协同臭氧降解 MB 图

Figure 5 Photocatalytic synergistic ozone degradation of MB with different pH

如图 5 可知, pH 区间在 4-9 之间时 pH 对降解率的影响呈现先上升后猛烈下降的趋势。在酸性条件下较稳定, 在碱性条件降解率会加速下降。当 pH 为 9 时, 降解率最低, 为 81.8%; 当溶液 pH 为 7 时, 溶液降解率最高, 可达 95.5%。经测试  $0.01\text{g/LMB}$  溶液的 pH 处于 7-8 之间, 可知  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂在工业生产的应用

中, 适用于处理中性污水。

一般来说, 酸性条件下的 O<sub>3</sub> 催化氧化效果不如碱性条件下的。这是因为碱性条件下会促成 O<sub>3</sub> 生成 OH, 氧化能力得到提高。但并不意味着反应时 pH 值越高越好, 高碱性时反应体系中 OH 含量相对过多, 相互之间发生碰撞淬灭, 使得最终投入反应中的 OH 反而较少, 降解效果下降。并且对于催化剂而言, 当碱性过强时, 催化剂的晶体结构遭到破坏, 使降解率急速下降。

### 3.4.3 不同催化剂添加量对降解率的影响

经分光光度仪测试, 0.01g/L 的 MB 溶液原液光反应 20min 后的降解率为 12.5%。加入催化剂暗处理 30min 后 MB 溶液的降解率最低为 72.9%, 通过对比发现, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂降解速率曲线只有在光照下才会快速高效的发生, 后趋于平稳。又对比不同投料量 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂的降解效率, 发现 3g/L 效率最高, 其次是 5g/L, 最后是 2g/L。同时也可以看出 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂自身具有降解作用, 但光照可以提高低浓度的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂降解作用。

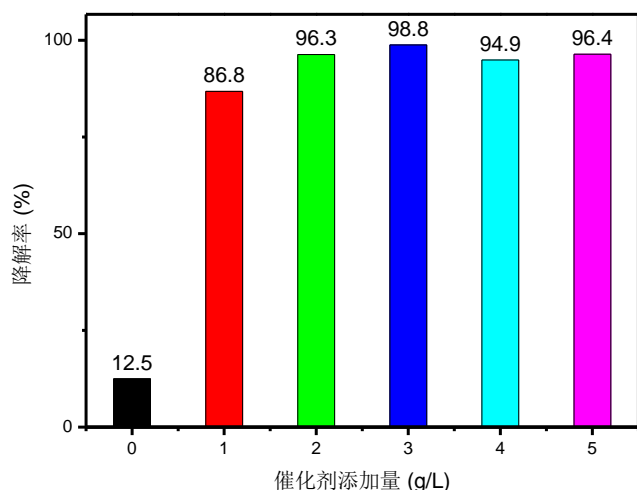


图 6 不同催化剂加入量光催化协同臭氧降解 MB 图

Figure 6 Photo catalytic synergistic ozone degradation with different catalyst dosage

## 3.5 反应机理探究

根据对上述实验测试及表征结果, 对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在可见光下协同 O<sub>3</sub> 降解 MB 的作用机理进行了探讨, 反应机理如下所示。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在光催化反应过程中, 它的价带空穴能将 H<sub>2</sub>O 氧化生成 OH, 并且它的导带电子能通过 O<sub>2</sub> 多电子还原导走, 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 是能发生 O<sub>2</sub> 多电子还原过程的光催化剂。在此过程中, 空穴-

电子对是必不可少的, 尤其是 OH, O<sup>2-</sup> 和 OOH 等具有强氧化性的活性中间体, 也对 MB 有可以不停地与有机物分子进行氧化还原反应, 直至将其降解完全 [10-13]。O<sub>3</sub> 也会在水中存在大量 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等自由基激发剂或促进剂时, O<sub>3</sub> 于水中有机物的氧化反应与 O<sub>3</sub> 的直接氧化反应机理截然不同, 在自由基激发剂及促进剂的作用下, O<sub>3</sub> 使反应体系产生更多的活性自由基 OH, 大量的活性自由基与有机物的反应速度接近于传质扩散速度, 也属于传质控制的化学反应 [14-16]。

综上所述, 对 MB 的降解起主要作用的主要是空穴 (h<sup>+</sup>), 由于 h<sup>+</sup> 具有强氧化性, 将 MB 降解为了 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 同时 OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 OOH 对 MB 也有一定的降解作用, 降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

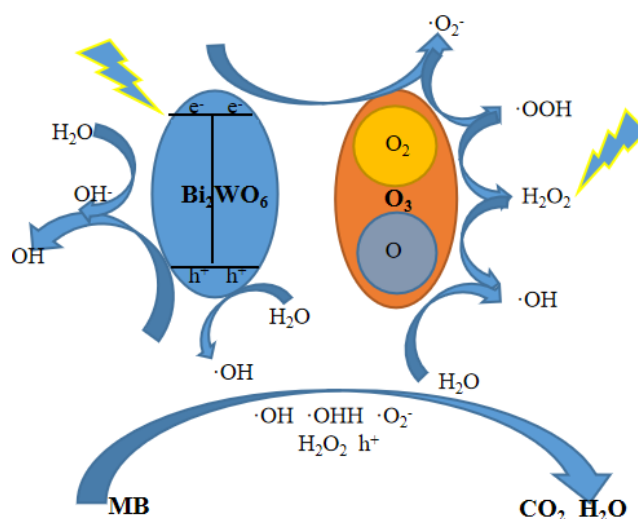
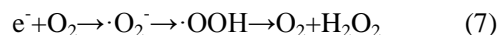
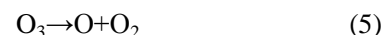
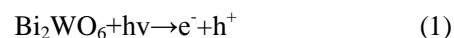


图 7 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/O<sub>3</sub> 体系催化降解 MB 机理示意图

Figure 7 Schematic diagram of MB degradation mechanism catalyzed by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/O<sub>3</sub> system

## 4 结论

O<sub>3</sub> 加入量、pH 值、催化剂加入量都是影响降解率的重要因素。

(1) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂与低浓度 O<sub>3</sub> 在处理 MB 溶液方面有明显的协同作用, 当催化剂添加量 3g/L、O<sub>3</sub> 加入量 0.05m<sup>3</sup>/h、pH 值为 7 时降解效果最可取, 可达 98.8%。

(2) 在实验过程中发现: 加入催化剂后暗处理过程中, 应适当提高搅拌速度, 否则会发生催化剂板结现象, 从而影响处理效果; 光反应结束后, 可以明显的观察到 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂出现染色现象, 由白色变为蓝紫色。可以在一定程度上验证光催化反应-空穴原理: 当光电子和空穴在催化剂颗粒表面会与溶剂中的物质或者与其表面粘附的物质进行氧化还原反应, 从而产生具有强氧化能力的自由基并达到降解污水的效果。

光催化剂协同 O<sub>3</sub> 处理技术操作简单、管理方便、可减少光催化剂的使用和工业生产中 O<sub>3</sub> 的排放, 提高了经济效益, 可应用于实际工业有机污水的处理具有良好的工业化应用前景。

## 参考文献

- [1] 赵佳倚, 李聪. 高盐工业废水的处理技术研究进展 [J]. 资源节约与环保, 2021 (03): 100-101.
- [2] 祁海江. 工业废水的生产与治理措施 [J]. 冶金管理, 2020 (23): 143-144.
- [3] Zheng Sijia, Lu Haifeng et al. The recent development of the aerobic granular sludge for industrial wastewater treatment: a mini review [J]. Environmental Technology Reviews, 2020, 9 (1): 55-66.
- [4] Ying Zhang et al. Hierarchically-structured SiO<sub>2</sub>-Ag@TiO<sub>2</sub> hollow spheres with excellent photocatalytic activity and recyclability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 17-26.
- [5] Sheng-Xing Long et al. Differential bioaccumulation of mercury by zooplankton taxa in a mercury-contaminated reservoir Guizhou China [J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 147-160.
- [6] Ronan Guillossou et al. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents [J]. Chemosphere, 2020, 245 (C): 125530.1-125530.11.
- [7] 王佳佳. 新型钨酸铋光催化材料的制备及其在可见光下去除水中有机污染物的研究 [D]. 湖南大学, 2018.
- [8] Zhang Yabin, Tan Haibei, et al. TiO<sub>2</sub>-coated glass hollow fiber membranes: preparation and application for photocatalytic methylene blue removal [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42 (5): 2496-2504.
- [9] 陆泽伟, 黄敏怡, 刘国辉, 谢智浩, 朱豪成, 林洁丽. 光催化协同臭氧氧化降解亚甲基蓝溶液实验 [J]. 现代盐化工, 2021, 48 (01): 18-20.
- [10] Nanotechnology - Photocatalytics; Report Summarizes Photocatalytics Study Findings from Seoul National University of Science and Technology [Highly Efficient Photocatalytic Methylene Blue Degradation Over Sn(O<sub>2</sub>S)/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Fabricated Via Powder Atomic Layer Deposition...] [J]. Chemicals and Chemistry, 2020: 3341-3348.
- [11] 王梦岑, 张淑惠, 张伊晗. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 半导体材料光催化剂研究 [J]. 现代盐化工, 2018, 45 (02): 55-56.
- [12] Gang Zhao et al. Fabrication of electrospun Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microbelts with enhanced visible photocatalytic degradation activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 578: 12-16.
- [13] He Dong-Qing et al. Photo-Induced Charge Transfer on Pt/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Composite Photocatalysts. [J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2020, 20 (3): 1838-1844.
- [14] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素 [J]. 中国环保产业, 2010, 141 (03): 44-47.
- [15] Wang Jie et al. Degradation of organic pollutants by ultraviolet/ozone in high salinity condition: Non-radical pathway dominated by singlet oxygen [J]. Chemosphere, 2021, 268 (04): 128796.1-128796.10.
- [16] Ioannis A. Katsoyiannis and Silvio Canonica and Urs von Gunten. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Water Research, 2011, 45 (13): 3811-3822.

## 作者简介

### 林双龙

1988 年生, 讲师, 博士. 研究方向为催化新材料与新技术.

E-mail: linshuanglong15@126.com

### 周二鹏

1979 年生, 教授, 博士. 研究方向为绿色化学与化工过程研究.

E-mail: zhouep@126.com