

无机盐离子对 Bi_2WO_6 可见光催化剂去除水中四环素的光敏化作用

张译心¹, 马春萌², 柳鹏¹, 冯立民¹, 张凤君¹

1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130021

2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100049

摘要 以 Bi_2WO_6 作为催化剂的光催化反应对废水中四环素的去除具有较好效果。为通过直接在光催化反应中加入光敏化剂的方法, 进一步提高 Bi_2WO_6 光催化剂对四环素废水的处理效率, 本研究制备了 Bi_2WO_6 催化剂并进行了XRD和SEM表征分析, 探究了其晶型结构和形貌特征; 研究了无机盐离子光敏化剂的阴阳离子、光敏化剂加入量、四环素初始浓度、四环素溶液初始pH值5个因素对四环素去除的影响。结果表明, 光催化剂成功制备且未对其晶格结构造成破坏, 光敏化剂的加入可提高 Bi_2WO_6 对四环素的吸附率和去除率, 优化了催化剂的催化活性。其中, 阴离子 Cl^- 和阳离子 Cu^{2+} 的促进效果较好, 经过对比后选择的最佳光敏化剂为硫酸铜; 最佳条件为在硫酸铜加入量为1.5 mL以及四环素初始浓度为70 mg/L时, 光催化剂对四环素的去除率可达88.79%; pH值为5或8时吸附效果最佳, 吸附率分别为51.50%和55.01%。

关键词 四环素; 钨酸铋; 无机盐离子; 光敏化剂

四环素是从放线菌金色链丛菌的培养液等分离出来的抗菌物质, 是一种广谱抗菌剂, 能够杀死或抑制细菌生长, 由于价格便宜、杀菌效果好而被广泛用于保障人类身体健康及预防动植物病虫害^[1-2]。但近些年来, 随着人口的增长, 四环素滥用的情况逐年加重, 使得环境中四环素残留情况日益严重。含四环素类抗生素的废水一般具有难于生物降解、成分复杂、不易处理等特点^[3]。目前, 处理四环素的常用方法中, 物理法只是简单地将水中的四环素吸附去除, 而不能将其矿化, 存在

着吸附剂的再生利用及后续处理问题^[4]; 而四环素类抗生素本身具有的生物毒性和生物抑制性, 使得生物法的应用也受到了限制^[5]; 化学法中, 一般化学法在处理方面有一定效果, 但仍存在成本高或产生毒性更强的副产物等弊端^[6], 从而逐步被性能更加优越的高级氧化技术所取代。光催化氧化技术即是一种能有效处理四环素类废水的高级氧化技术, 其具有处理效果显著、去除彻底、无二次污染等特点。

在光催化剂的选择上, 新型铋系化合物由于具有

收稿日期: 2017-05-25; 修回日期: 2018-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472214)

作者简介: 张译心, 硕士研究生, 研究方向为水处理, 电子信箱: 820995633@qq.com; 张凤君(通信作者), 教授, 研究方向为水处理技术, 电子信箱: zhang-fengjun@jlu.edu.cn

引用格式: 张译心, 马春萌, 柳鹏, 等. 无机盐离子对 Bi_2WO_6 可见光催化剂去除水中四环素的光敏化作用[J]. 科技导报, 2018, 36(8): 71-78; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.08.008

较低的禁带宽度和较强的可见光响应能力,在环境领域中显示出一定的应用前景^[7]。其中, Bi_2WO_6 是一种典型的具有层状结构的钙钛矿型氧化物,比单层结构的催化剂具有更理想的可见光吸收范围、更高的可见光催化性能以及更好的稳定性^[5],大量研究显示,在近紫外光或是可见光的驱动下, Bi_2WO_6 可有效光催化去除水中的有机污染物^[8]甚至是持久性有机物^[9],因此在去除水中有机污染物方面具有重要的应用价值。但是,目前大部分学者认为,单一的 Bi_2WO_6 催化剂的量子效率较低,因此导致 Bi_2WO_6 的可见光催化活性较低,所以如何提高其在可见光照射下的光催化活性,成为了目前研究的主要方向。

光敏化剂用于光化学反应中可将光能转移到一些对可见光不敏感的反应物上,以提高其感光性能^[10]。同时还能拓展半导体光催化材料的光响应范围,降低光生电子与空穴的负荷率,从而提高半导体材料的光催化活性^[11]。目前,光敏化剂广泛应用于医疗行业、太阳能电池等领域的研究,而在废水处理中的应用研究较少^[12]。在光催化中,广泛应用的光敏化剂包括有色的有机物和无机化合物,如普通染料、叶绿素、腐殖质、不饱和脂肪酸和芳香碳氢化合物等^[13-14]。徐志兵等^[15]以光敏化 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合物为催化剂,在可见光下光催化还原含 Cr^{6+} 废水 180 min 后, Cr^{6+} 脱除率达到 78.7%。杨传玺等^[16]发现由于导电聚合物的光敏化作用,降低了光催化过程中空穴-电子对激发所需要的能量,因此 CPs/TiO_2 纳米材料具有更高的光催化活性。黄泱等^[17]采用简单的化学吸附法制备亚甲基蓝表面修饰的纳米 TiO_2 光催化剂,发现该催化剂波长响应范围红移至可见光区 575 nm 处,对造纸废水的 COD 去除率可达 94.7%。

由于传统的敏化方法仍存在如效率低、制备成本较高、光降解或脱附造成二次污染等问题^[18],且敏化剂的吸收光谱与太阳光谱还不能很好的匹配,因此,染料敏化改性的催化剂在催化分解有机物方面的应用受到了一定限制^[19]。

针对以上问题,本研究拟通过在光催化实验中直接加入光敏化剂的方法,提高四环素的光催化反应的去除率,由于选用的敏化剂均为无机盐,且采用直接加入的方式,因此避免了高成本、脱附和二次污染等问题。同时,探讨光敏化剂的阴阳离子、光敏化剂加入量、四环素初始浓度及溶液 pH 值对光催化反应的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

本实验所使用的试剂均为分析纯,包括:十二烷基苯磺酸钠(国药集团化学试剂有限公司)、钨酸钠(天津市光复精细化工研究所)、五水硝酸铋(国药集团化学试剂有限公司)、氯化钠(天津市光复科技发展有限公司)、氯化钙(汕头市西陇化工厂有限公司)、硝酸锌(西陇化工股份有限公司)、硫酸铜(天津市光复精细化工研究所)、硝酸铁(国药集团化学试剂有限公司)、氯化钾(国药集团化学试剂有限公司)、氯化铁(天津市华东试剂厂)、硫酸锌(天津新通精细化工有限公司)、硝酸钠(天津市光复精细化工研究所)、氯化锌(国药集团化学试剂有限公司)。

本实验所使用的实验仪器及设备包括:UV2600PC 型紫外可见分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、101-E 电热恒温鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司)、TGL-16G 离心机(上海安亭科学仪器厂)、FA1004 分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、85-2 磁力搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂)、Lightcube 2.3 光催化反应器(北京泊菲莱科技有限公司)。

1.2 实验方法

催化剂的制备:钨酸铋催化剂采用溶剂热法制备,本文参考了文献[20]中的制备方法。

1) A 溶液:取 0.8000 g SDBS 加入 40.0 mL 乙二醇,搅拌至全部溶解后,加入 1.9404 g 硝酸铋,搅拌至全溶。

2) B 溶液:取 0.6600 g 钨酸钠加入 30.0 mL 乙二醇,搅拌至全溶。

3) 将 B 溶液倒入 A 溶液中,搅拌 1 h。

4) 将 A 溶液导入反应釜中,于 180℃烘箱中反应 16 h。

5) 取出反应釜,冷却至室温后,倒出上清液,将剩余催化剂冲出至烧杯中。

6) 待溶液沉淀分层后,倒出上清液,加入适量乙醇:水为 1:1 的溶液。

7) 重复步骤 6) 7~8 次,倒出上清液,将催化剂至于 60℃烘箱中,烘干至恒重。

光催化活性评价实验于光催化反应器中进行,可见光光源为 300 W 的氙灯,目标污染物四环素溶液为 100 mL,催化剂投加量为 1.0 g/L。首先无光照磁力搅

拌 30 min, 使催化剂达到吸附饱和, 然后在光照条件下进行光催化反应。每 15 min 取一次样, 每次取样量 3 mL, 样品经离心后取上清液, 用紫外可见分光光度计在四环素最大吸收波长(357 nm)下测其吸光度^[21], 计算四环素的去除率。

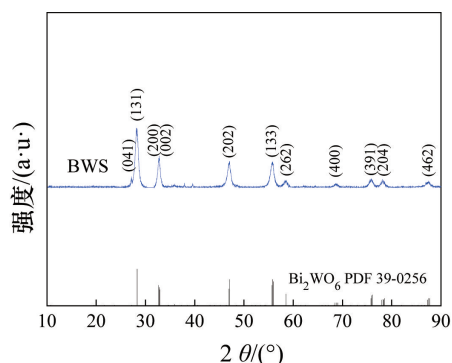
实验主要考查光敏化剂无机盐离子种类、投加量、四环素初始浓度、反应液 pH 值等条件对四环素去除率的影响。

2 结果与讨论

2.1 钨酸铋催化剂的结构及形貌表征

1) XRD 图谱分析。通过 XRD 表征测试对本实验制得的钨酸铋催化剂的化学相态和组成进行分析, 结果如图 1 所示。

实验制得的催化剂样品的衍射角 $2\theta=28.30^\circ$ 、 32.79° 、 32.91° 、 47.14° 、 55.99° 、 75.92° 、 78.53° 和 87.50° 处的衍射峰分别对应斜方晶相 Bi_2WO_6 的 (131)、(200)、(002)、(202)、(133)、(391)、(204) 和 (462) 晶面的特征峰, 与 JCPDS 标准卡片 No. 39-0256 的衍射数据相一致, 说明本实验成功制备了钨酸铋催化剂。



PDF 指 Bi_2WO_6 的 PDF 标准卡片, 与制备的催化剂的图谱作对比

图 1 Bi_2WO_6 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Bi_2WO_6 catalyst

2) 表面微观结构分析。为考查制得的 Bi_2WO_6 催化剂的表面情况, 采用 SEM 对其进行微观结构分析, 结果如图 2 所示。可以看出, 催化剂颗粒较为均匀的分散在视野图像内, 制备效果较好, 颗粒尺寸较为均一。

2.2 光催化反应实验

2.2.1 Bi_2WO_6 催化剂的光催化活性

为了考查通过上述方法制得的 Bi_2WO_6 催化剂的光催化活性, 在目标污染物四环素溶液为 100 mL, 催化剂投加量为 1.0 g/L 时, 首先无光照磁力搅拌 30 min, 然后

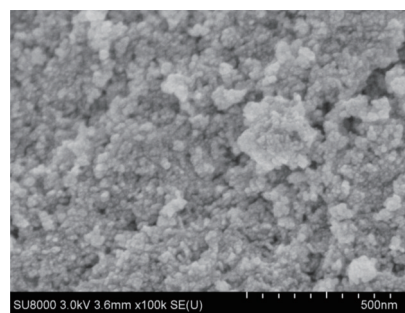


图 2 Bi_2WO_6 催化剂 SEM 图

Fig. 2 SEM image of the Bi_2WO_6 catalyst

在光照条件下进行光催化反应。每 15 min 取一次样, 每次取样量 3.00 mL, 结果如图 3 所示。

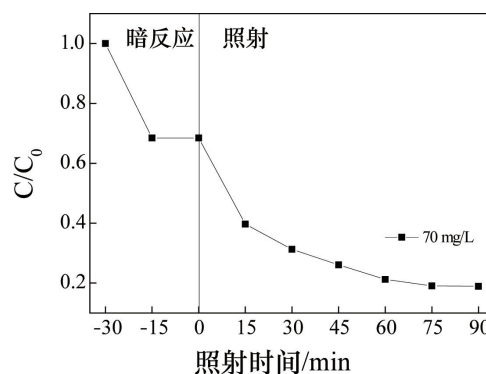


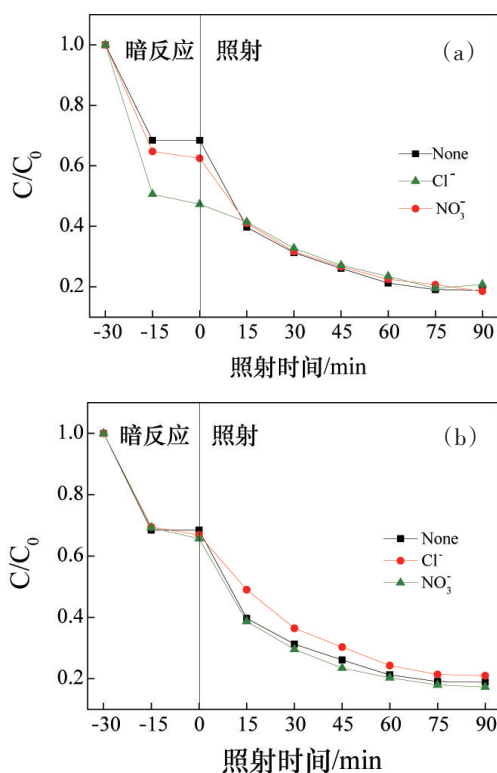
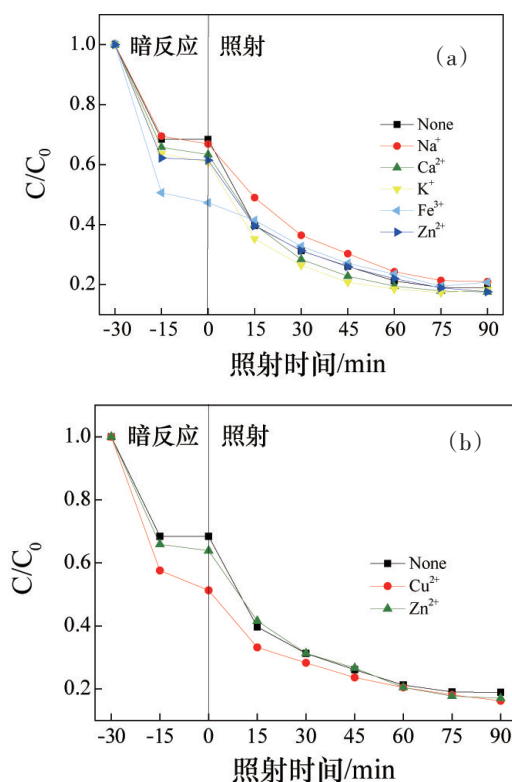
图 3 Bi_2WO_6 催化剂对四环素的去除曲线

Fig. 3 Removal curve of tetracycline by Bi_2WO_6 catalyst

从图 3 可看出, 暗反应 15 min 内, 四环素可完全达到吸附-解吸平衡, 吸附量为 30% 左右。开灯照射后, 去除曲线呈明显下降趋势, 90 min 后, 去除率约为 80%。说明 Bi_2WO_6 催化剂对四环素有较好的吸附及催化作用。

2.2.2 光敏化剂阴阳离子对四环素去除的影响

本实验选用 10 种无机化合物作为光敏化剂, 探究金属阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对于光催化效果的影响。实验条件为四环素浓度 70 mg/L、体积为 100 mL、光敏化剂浓度为 1 g/L、加入量为 1.5 mL。其中, 基于对前期实验数据的分析和后期实验结果的整理, 本实验仅选择数据规律相对较好, 有探究价值的几组阴阳离子进行结果讨论, 即控制光敏化剂阳离子分别为 Fe^{2+} 和 Na^+ , 探究阴离子 Cl^- 和 NO_3^- 对光催化效果的影响。同样, 控制阴离子为 Cl^- , 探究 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 以及控制阴离子为 SO_4^{2-} , 探究 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对光催化效果的影响, 结果如图 4、图 5 所示。

图4 光敏化剂阳离子为 Fe^{2+} (a)和 Na^+ (b)时四环素的去除曲线Fig. 4 Removal curves of tetracycline under the sensitizer cation Fe^{2+} (a) and Na^+ (b)图5 光敏化剂阴离子为 Cl^- (a)和 SO_4^{2-} (b)时四环素的去除曲线Fig. 5 Removal curves of tetracycline under photosensitizer anions Cl^- (a) and SO_4^{2-} (b)

1) 光敏化剂阳离子对钨酸铋催化剂去除四环素的影响。

由图4(a)可看出,阳离子为铁离子时,两种阴离子主要影响四环素去除的吸附阶段,两条曲线均在前15 min就已接近吸附平衡,且能将吸附率由未加入光敏化剂前的31.56%提高到37.51%和52.70%, Cl^- 更将吸附率提高了50%以上,效果优于 NO_3^- 。而在光催化阶段,这两种不同阴离子的光敏化剂并不能对最终去除率有提高作用。

由图4(b)可以看出,阳离子为钠离子时,在暗反应阶段,加入光敏化剂的2组曲线与未加入光敏化剂的对照组去除曲线基本重合,即加入的光敏化剂对吸附量和吸附效率均无明显影响。在光反应阶段,对照组、 NaCl 和 NaNO_3 的3组曲线的去除率分别为81.07%、79.02%、82.71%。其中阴离子为 NO_3^- 的光敏化剂对四环素的去除基本没有影响。阴离子为 Cl^- 时的曲线较未加入光敏化剂的对照组曲线缓,且最终的四环素去除率低于对照组,说明当金属阳离子是 Na^+ 时, Cl^- 对四环素的去除有抑制作用。

2) 光敏化剂阴离子对钨酸铋催化剂去除四环素的影响。

从图5(a)中可看出,在暗反应阶段,加入光敏化剂的5组对四环素的吸附均有促进作用,在15 min内基本达到吸附平衡。5种光敏化剂阳离子分别为 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 时对四环素的吸附率分别为33.13%、39.15%、38.55%、36.67%、52.70%。其中, Fe^{3+} 的促进效果更好,这是由于 Fe^{3+} 能够与四环素生成不溶性络合物,促进催化剂对四环素的吸附。在光反应阶段,5种光敏化剂的影响不尽相同,但对最终去除率均无明显影响。光敏化剂的阳离子分别为 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 时对四环素的去除率分别为79.02%、81.62%、82.40%、82.44%、79.21%: K^+ 对光反应稍有促进作用,而 Na^+ 则稍有抑制作用,其他3种离子几乎没有影响。

由图5(b)可知,当阴离子为硫酸根时,阳离子为 Cu^{2+} 的光敏化剂够提高催化剂对四环素的吸附量,同时也能够提高约2%的四环素去除率。而阳离子为 Zn^{2+} 的光敏化剂只对四环素的吸附段有促进作用。在吸附段, Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 均能够与四环素反应生成络合物,但反应的最佳溶液酸度不同^[22],而四环素溶液的弱酸性更接近于 Cu^{2+} 的最佳络合酸度,故 Cu^{2+} 对吸附段的促进作用优于 Zn^{2+} 。在光反应阶段,加入 Cu^{2+} 的一组在开灯后15

min 内即基本达到光反应平衡,比未加入光敏化剂的对照组提前 15 min,能够优化催化剂的去除性能,而 Zn^{2+} 则对光反应段几乎没有影响。

对于对光反应有促进作用的无机盐离子,究其原因主要是光敏化剂能促进光电子的转移,产生更多的光生电子,拓展半导体光催化材料的光响应范围,从而提高半导体材料的光催化活性;对吸附段的促进作用多因为产生的络合物的吸附作用;而对于抑制或不产生作用的离子,可能由于他们与四环素产生了吸附位点上的竞争,在不产生络合的情况时更会有抑制作用,不适合作为直接加入的光敏化剂。

2.2.3 光敏化剂加入量对四环素去除的影响

通过对不同阴阳离子光敏化剂的去除效果的对比分析,发现 Cu^{2+} 具有较好的光敏化性质,而在含 Cu^{2+} 的各类无机盐中,发现硫酸铜的效果最佳,因此在以后的影响因素探究中,均选择硫酸铜作为光敏化剂。

在污染物浓度为 70 mg/L、体积为 100 mL、光敏化剂浓度为 1 g/L、pH 值为 7 的条件下,考查光敏化剂硫酸铜的加入量分别为 0.5、1、1.5、2 mL 时对四环素去除率的影响,结果如图 6 所示。

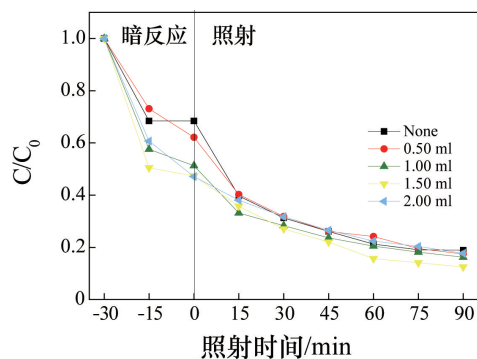


图6 不同硫酸铜光敏化剂加入量时四环素的去除曲线

Fig. 6 Removal curves of tetracycline under different amounts of sensitizer

从图6中可看出,硫酸铜光敏化剂的加入量对四环素的去除效果影响较大。

在吸附阶段,当硫酸铜加入量由 0.5 mL 逐渐增大时,对四环素的吸附量也逐渐提高,到 2 mL 时达到最大值,此时四环素吸附率为 52.89%。而对于吸附速率,当硫酸铜加入量由 0.5 mL 逐渐升高时,吸附速率逐步增大,到 1.5 mL 时达到峰值,之后吸附速率开始下降。其原因为反应产生的络合物能在一定程度上促进催化剂

对四环素的吸附。但离子浓度较高时,过大的络合物粒径影响了进一步的吸附,且高浓度的铜离子会与四环素竞争有效位点,抑制吸附反应的进行^[23]。

在光反应阶段,随着硫酸铜加入量的不断增加,四环素的去除率逐渐升高,在 1.5 mL 时达到最高点,去除率为 87.51%,随后开始下降。这是因为虽然更多的光敏化剂的加入可以促进光电子的转移,但同时也会导致溶液中的离子浓度增加,影响光催化效果^[24]。故可以得出结论,硫酸铜光敏化剂的加入量为 1.5 mL 时,对吸附段与光反应段均有一定的促进效果。

2.2.4 污染物初始浓度对四环素去除率的影响

在光敏化剂硫酸铜浓度为 1 g/L、加入量为 1.5 mL、四环素体积为 100 mL 的条件下考查四环素初始浓度分别为 50、60、70、80、90、100 mg/L 时对四环素去除率的影响,四环素的去除曲线如图 7 所示。

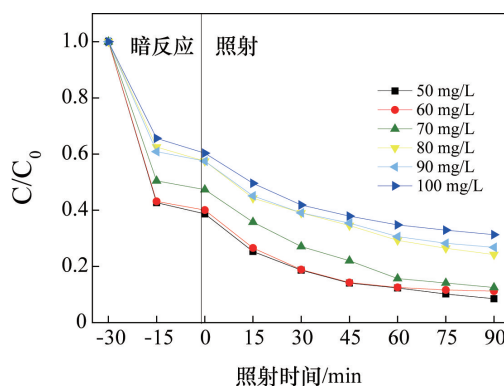


图7 不同初始浓度的四环素去除曲线

Fig. 7 Removal curves of tetracycline under different initial concentrations

从图7中可以看出,在吸附阶段,四环素初始浓度较小(50~70 mg/L)时,催化剂对四环素的吸附率较高,均在 50% 以上,且在 50 mg/L 时达到最大值 61.29%。当四环素浓度进一步增大到 70~100 mg/L 时,吸附率则呈现出下降的趋势,在 40% 左右。说明催化剂有限的表面积限制了四环素的吸附,且硫酸铜光敏化剂与四环素的量之比逐渐减小,削弱了光敏化剂的作用。

光反应阶段,当四环素浓度为 50~70 mg/L 时,四环素最终的去除率均在 85% 以上,70 mg/L 时去除率最高,为 91.51%。初始浓度在 70~100 mg/L 时,去除率下降。探究其原因,虽然四环素浓度增大有利于初始去除速率的提高,但在催化剂表面由光照而产生的光生电子和空穴的量是一定的,且过高的初始浓度会使自由基

与四环素分子的有效结合对数降低,而导致去除率下降。

2.2.5 初始溶液 pH 值对四环素去除效果的影响

在污染物浓度为 70 mg/L、体积为 100 mL、光敏化剂硫酸铜浓度为 1 g/L、加入量为 1.5 mL 时,用氨水和硝酸调节四环素的初始 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9、10,探究初始 pH 值对四环素去除率的影响,四环素溶液的去除曲线如图 8 所示。

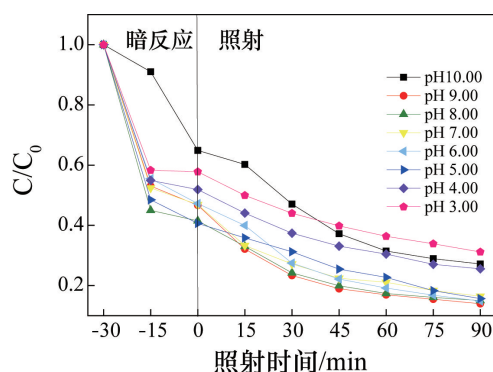


图 8 不同初始溶液 pH 值时四环素的去除曲线

Fig. 8 Removal curves of tetracycline under different initial pH values

由图 8 可知,在吸附阶段,催化剂对四环素的吸附量分别在 5.00 和 8.00 处出现 2 个峰值,吸附率分别达到 51.50% 和 55.01%。

在光反应阶段,当 pH 值从酸性 (pH=5) 到弱碱性 (pH=9) 时,四环素的去除率基本稳定在 84% 左右,其中 pH=9 时,出现四环素去除率的峰值,而 pH<5 或 >9 时,四环素的去除率较低。这是因为四环素在酸性条件下会发生两种反应生成脱水四环素以及表四环素^[25]。两反应同时发生时生成脱水差向异构化产物。碱性条件下,四环素会发生亲核反应生成异四环素^[26]。故四环素在酸碱条件下的去除率均不高。

3 结论

通过直接在光催化反应中加入光敏化剂,进一步提高了 Bi₂WO₆ 光催化剂对四环素废水的处理效率。

1) 表征:从 XRD 图中可看出制得的催化剂的几个衍射峰分别与斜方晶相 Bi₂WO₆ 的特征峰相对应,说明本实验成功制备了钨酸铋催化剂;从 SEM 图中可看出催化剂颗粒均匀分散在视野图像内,制备效果较好,颗粒尺寸较为均一。

2) 无机盐离子:主要影响四环素去除的吸附段,促进吸附作用,阴离子中的 Cl⁻ 及阳离子中的 Fe³⁺、Cu²⁺ 对吸附的促进效果较好。而在光反应阶段,阴离子的影响较小,阳离子中的 Cu²⁺ 对四环素去除的促进效果相对较好,去除率为 82.44%。

3) 光敏化剂加入量:对吸附段及光催化段均有影响。去除率在 1.5 mL 时达到最大值 87.51%,故 1.5 mL 时为最佳。

4) 四环素初始浓度:初始浓度为 70 mg/L 时,去除率较高,达到 88.79%,为最佳浓度;浓度为 80~100 mg/L 时,去除率较低,这是由于催化剂的暴露面积及光生电子和空穴的限制所导致。

5) pH 值:在吸附阶段, pH 值为 5 和 8 时吸附效果最佳,吸附率分别为 51.50% 和 55.01%。在光反应阶段,酸性及碱性条件下的四环素去除率均不高, pH 值为 5~9 时,去除效果均较好。

参考文献 (References)

- [1] 秦松岩, 李杭, 山丹, 等. 四环素类抗生素生产废水处理现状与研究进展[J]. 天津理工大学学报, 2016, 32(2): 50-54.
Qin Songyan, Li Hang, Shan Dan, et al. The present situation and research progress in the treatment of tetracycline antibiotic manufacturing wastewater[J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2016, 32(2): 50-54.
- [2] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素去除途径及其主要去除产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308.
Li Weiming, Bao Yanyu, Zhou Qixing. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8): 2300-2308.
- [3] 解永磊. UASB-A/O-Fenton 组合工艺处理四环素类抗生素废水试验研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015.
Xie Yonglei. Study on tetracycline antibiotics wastewater treatment by UASB-A/O-Fenton combined processes[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015.
- [4] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 等. TiO₂ 光催化去除水中内分泌干扰物 17β-雌二醇[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 120-125.
Li Qingsong, Gao Naiyun, Ma Xiaoyan, et al. Photocatalytic endocrine disruptor 17β-Estradiol(E₂) in drinking water by nano titanium suspended system[J]. Environment Science, 2007, 28(1): 120-125.
- [5] Chen S H, Yin Z, Luo S L, et al. Photoreactive mesoporous carbon/Bi₂WO₆ composites: Synthesis and reactivity[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 7-12.

- [6] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO_2 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 192–199.
Tang Yuchao, Hu Chun, Wang Yizhong. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO_2 Photocatalysis[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(3): 192–199.
- [7] Yu H, Liu R, Wang X, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 nanoparticles by Ag_2O cocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111–112(6): 326–333.
- [8] Chen M, Chu W. H_2O_2 assisted degradation of antibiotic norfloxacin oversimulated solar light mediated Bi_2WO_6 : Kinetics and reaction pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 310–318.
- [9] Ma D, Wu J, Gao M, et al. Fabrication of z -scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 136–146.
- [10] 程庆利. 对硝基苯胺的光化学去除研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
Cheng Qinli. Study on photochemical degradation of p -nitroaniline[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [11] Golzadnonakaran B, Habibiyanjeh A. Photosensitization of ZnO with Ag_3VO_4 and AgI nanoparticles: Novel ternary visible-light-driven photocatalysts with highly enhanced activity[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(4): 1427–1437.
- [12] Pirhashemi M, Habibiyanjeh A. Photosensitization of ZnO by AgBr and Ag_2CO_3 : Nanocomposites with tandem $n\text{-}n$ heterojunctions and highly enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 474 (475): 103–113.
- [13] 吴江, 王松, 蒋德山. 纳米 TiO_2 光催化剂改性方法研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1934–1936.
Wu Jiang, Wang Song, Jiang Deshan. Research progress of modification methods of manometer titanium dioxide photocatalysts[J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45 (8): 1934–1936.
- [14] 刘莹, 李建志, 路成刚, 等. TiO_2 可见光催化活性的拓展及应用[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 104–109.
Liu Ying, Li Jianzhi, Lu Chenggang, et al. Development and application of photocatalytic activity of TiO_2 [J]. Science & Technology Review, 2016, 34(18): 104–109.
- [15] 徐志兵, 李晨君, 卢伍阳, 等. 光敏化 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(2): 542–545.
Xu Zhibing, Li Chenjun, Lu Wuyang, et al. Study on preparation and photocatalytic properties of Photosensitized $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Photocatalyst[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(2): 542–545.
- [16] 杨传玺, 王伟亮, 等. 可见光响应 PANI/TiO_2 和 PoPD/TiO_2 纳米材料的氧化机制及协同-光敏化作用[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 102–111.
Yang Chuanxi, Wang Weiliang, et al. Oxidation mechanism and synergetic-photosensitization effect of visible-light-induced PANI/TiO_2 and PoPD/TiO_2 nanocomposites[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 102–111.
- [17] Huang Y, Li S X, Fu B Y. Degradation kinetics of wastewater from papermaking on nanosized titanium dioxide surfacemodified with Methylene Blue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012(8): 2544–2550.
- [18] 张伟. TiO_2 光敏化研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(11): 94–97.
Zhang Wei. TiO_2 photosensitization research progress[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(11): 94–97.
- [19] 王成亮. TiO_2 纳米复合材料的制备与光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
Wang Chengliang. Preparation and photocatalytic property of TiO_2 nanocomposites[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [20] 钟爽. Bi_2WO_6 基可见光催化剂的制备及在连续流反应器中降解四环素废水的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
Zhong Shuang. Preparation of novel Bi_2WO_6 photocatalyst and degradation of tetracycline in continuous flow photocatalytic reactor[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [21] 黄毅, 吴季怀, 黄妙良, 等. 表面活性剂对水热制备钨酸铋形貌及光催化性能的影响[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(1): 44–50.
Huang Yi, Wu Jihuai, Huang Miaoliang, et al. Effect of surfactants on the morphology and photocatalytic properties of bismuth tungstate prepared by hydrothermal method[J]. Science China: Chemistry, 2011, 41(1): 44–50.
- [22] 李喆钦. 基于磁性树脂吸附的水体中四环素的快速吸附去除技术研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
Li Zheqin. Rapid and efficient removal of tetracycline by magnetic resin from aquatic environments[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [23] 王侠. 链霉菌发酵液固液分离过程研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2011.
Wang Xia. Study on the solid-liquid separation process of Streptomyces fermentation broth[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2011.
- [24] 张丽. $\text{MO}/\text{MAl}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) 复合氧化物的可控制备及其光催化性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
Zhang Li. Controllable preparation and photocatalytic properties of $\text{MO}/\text{MAl}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) composite oxides[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [25] 鹿伟. 差示分光光度法测定四环素条件的选择[J]. 山东化

工, 2015, 44(17): 74–79.

Lu Wei. Differential spectrophotometry determination of tetracycline conditions in pharmaceutical preparations[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(17): 74–79.

[26] Wang Y, Zhang H, Chen L. Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air–lift reactor[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 283–292.

Effect of inorganic salts on photosensitization and degradation of tetracycline by photocatalysis using Bi_2WO_6 as the catalyst

ZHANG Yixin¹, MA Chunmeng², LIU Peng¹, FENG Limin¹, ZHANG Fengjun¹

1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China

2. Ecological Environment Research Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The photocatalytic reaction with Bi_2WO_6 as a catalyst is found to be effective for removal of tetracycline in wastewater. In this paper, the treatment efficiency of Bi_2WO_6 photocatalyst for tetracycline wastewater is further improved through directly adding photosensitizer to the photocatalytic reaction. Bi_2WO_6 catalyst is prepared and characterized by XRD and SEM to explore its crystal structure and morphology. Meanwhile, the effects of five factors including anion, cation, photosensitizer dosage, initial concentration of tetracycline, and initial pH of tetracycline on the removal of tetracycline are studied. The results show that the photocatalyst is successfully prepared without any damage to the lattice structure, and that addition of sensitizer can improve adsorption and removal of tetracycline, and that the catalytic activity of Bi_2WO_6 is optimized. The promotion effects of anion Cl^- and cationic Cu^{2+} are better than others, and after comparison the best photosensitizer is found to be copper sulfate. The removal rate of tetracycline can reach 88.79% when the addition of copper sulfate is 1.5 ml and the initial concentration of tetracycline is 70 mg/L. Besides, the adsorption efficiency is the best when pH is 5 or 8, the adsorption rates being 51.50% and 55.01%, respectively.

Keywords tetracycline; bismuth tungstate; inorganic salt ions; photosensitizer ●



(责任编辑 祝叶华)