

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化臭氧氧化降解糖蜜酒精废水的研究

刘自力^{1,2}, 刘红梅¹

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广州大学 化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 采用固相合成法制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂, 研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化与臭氧氧化协同降解糖蜜酒精废水的多相催化降解过程, 并采用 X 射线衍射光谱 (XRD)、紫外漫反射光谱 (DRS)、热重-差热扫描 (TG-DSC) 等手段对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 催化剂进行了表征. 研究发现: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 是一性能良好的光催化剂, 臭氧强化了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化氧化过程, 反应 2 h 后, 糖蜜酒精废水的脱色率可达 90.2%. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂的禁带宽度为 2.92 eV, 其中 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 是其活性中心. 焙烧温度对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂的活性有较大的影响, 其中 1 073 K 为适宜的焙烧温度.

关键词: 光催化; 臭氧; 降解; 糖蜜酒精废水; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 催化剂

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

糖蜜酒精废水是难降解废水, 虽然有很多种处理方法, 如氧化塘法^[1]、堆肥法^[2]、生化处理^[3]、浓缩处理^[4]、膜处理^[5, 6]、气浮法^[7]、活性炭^[8]、臭氧处理^[9]、光催化法^[10]等, 但因处理效率低、或运行成本高等诸多问题不能很好地运行, 所以研究多种技术集成的办法来处理难降解废水具有现实意义.

催化臭氧化技术^[11]是用臭氧降解有机物的方法, 是利用臭氧化反应过程中产生大量高氧化性的羟基自由基, 通过羟基自由基来氧化降解有机物的过程, 从而达到净化水质的目的. 光催化技术是一种新型的水处理技术^[12], 近年来已成为有机废水处理中的研究热点^[13], 将光催化与臭氧氧化耦合, 强化了氧化降解能力, 但如何利用通过催化剂来强化臭氧的氧化能力, 并与光催化反应过程有机地结合起来, 强化过程的氧化降解能力, 其关键仍然是光催化剂的选择. 目前光催化剂研究最多的是 TiO_2 , 但由于 TiO_2 禁带宽度宽, 光利用率不高, 为提高光催化活性及 TiO_2 的利用率, 常采用贵金属改性 TiO_2 ^[14], 稀土掺杂 TiO_2 ^[15] 及多种金属氧化物与 TiO_2 复合^[16~18] 等多种方法, 但关键还是离不开 TiO_2 这一主体氧化物. 然而 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂是有别于 TiO_2 改性研究的新一类光催化剂, 其特殊的结构和一系列催化特性已引起材料与催化方面学者的关注^[19~22], 在光催化反应中具有很好的应用前

景. 臭氧强化了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化降解过程, 这种强化过程不是臭氧反应与光催化降解反应的简单加和, 而是呈现出特有的催化反应规律, 所以我们对这一过程进行了研究, 得到了一系列有意义的研究结果.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

1.1.1 药品 硝酸铋 (AR, 广东汕头西陇化工厂); 钨酸铵 (CP, 上海胶体化工厂); 糖蜜酒精废水: 广西南宁蒲庙糖厂.

1.1.2 仪器 SGY-1 型多功能光化学反应仪 (南京斯东柯电气设备有限公司); TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); Nabertherm 程序式智能焙烧炉 (德国 TUV. GS 公司); NPF30W 臭氧发生器 (山东绿邦光电设备有限公司).

1.2 催化剂的制备

催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 采用固相法制备, 按原子摩尔比 $\text{Bi}/\text{W} = 1 : 1$ 称量硝酸铋和钨酸铵放于研钵中充分研磨至完全均匀混合, 然后把装有均匀混合物的坩埚放入恒温干燥箱中恒温 4 h, 之后, 再放在研钵中研磨至一定的粒度, 装进坩埚, 放入空气气氛的程序式智能焙烧炉中焙烧, 除特别指出外, 焙

收稿日期: 2006-11-27; 修回日期: 2007-03-23.

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (20466001)、广西大学科学技术研究重点项目 (2004ZD01)、广州市属高校科技项目 (62040).

作者简介: 刘自力, 男, 生于 1965 年, 博士, 教授, E-mail: gzdxlzl@163.com.

烧温度为 1 073 K, 焙烧时间为 3 h.

1.3 糖蜜酒精废水的降解反应

糖蜜废水以 1 : 30 稀释, 常温常压下间歇式反应, 废水用量 200 mL/釜, 催化剂用量 0.25 mg/mL, 光源为 300 W 高压汞灯(辐射主波长为 365 nm), 气体流量 48 L/h, 臭氧浓度 0.062 g/L, 反应时间 2 h.

1.4 废水降解率的计算方法

本文采用紫外-可见分光光度计对糖蜜酒精废水降解后不同时段废水的色度进行检测, 根据文献[23]选择 475 nm 的吸光度作为分析波长. 脱色率 D 的计算公式为:

$$D \% = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100\% \tag{1}$$

式中:D 代表脱色率; A₀代表初始溶液的吸光度; A_i代表反应 i 时刻溶液的吸光度.

1.5 催化剂表征

热分析(TG-DSC)在美国 TA 公司生产的 SDTQ600 型综合热分析仪上进行热分析实验, 实验参数为: 初温 323 K, 终温 1 273 K, 升温速度 20 K/min.

催化剂的晶相 X 射线衍射实验(XRD)在北京普析 MASAL XD-3 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 测试, 实验参数为: CuKα 辐射, 管压 36 kV, 管流 20 mA, 带石墨单色器, 连续扫描, 扫描速度 4°/min.

紫外漫反射光谱扫描(DRS)在配有积分球的 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计上进行催化剂的紫外漫反射光谱测试. 扫描范围为 850 ~ 230 nm, 分辨率为 1 nm, 以 BaSO₄粉末作为标准白板进行基线校正. 光催化剂的禁带宽度 E_g(eV)由公式(2)^[24]计算, 式中 λ₀(nm)为吸收边. λ₀可由下述方法确定:对漫反射光谱进行一次微分得到微分曲线, 此曲线的极值点即为吸收边所对应的光波长.

$$E_g(\text{eV}) = 1240 / \lambda_0(\text{nm}) \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 光催化与臭氧氧化协同效应对脱色率的影响

不同反应条件下糖蜜废水的脱色率比较如表 1 所示. 由表 1 可知, 在无光照、无臭氧、无催化剂的第 1 个实验中, 仅通入空气搅拌, 废水的色素没有减少, 因为废水的色素主要由不易挥发的焦糖色素之类的有机物组成, 难以挥发离开废水体系. 在第 2 个实验中, 虽无光照, 不能进行光化学降解反应, 但色素仍有少量降低, 脱色率为 2.8%, 这是催化剂的吸附作用所引起. 但催化剂的用量很少,

吸附总量很有限, 因而脱色率就很低. 第 3 个实验只有光解, 废水的脱色率只有 31.8%. 因为紫外光具有较高的能量, 会激发溶液中的部分有机物产生活性基团^[25,26], 所以纯光照也有降解作用, 但单纯的光解效果不好, 脱色率不高. 第 4 个实验是在第 3 个实验的基础上加入催化剂. 由于光催化反应的进行, 色素下降很快, 脱色率达 38.7%. 第 5 个实验是在第 3 个实验基础上通入臭氧, 由于臭氧的强氧化作用, 脱色率进一步提高, 达到 56%. 第 6 个实验是综合第 4 和第 5 个实验, 由于光、臭氧、催化剂的共同作用, 脱色率迅速提高, 达到 90.2%. 当臭氧引入到光催化过程时, 由于臭氧具有很强的亲电性, 能捕获 cat/UV 过程中产生的光致电子(e⁻), 生成了更多的强氧化剂羟基自由基, 同时还抑制了电子和空穴的简单复合, 提高了光量子效率, 从而使降解速率迅速提高. 第 7 个实验是将 Bi₂O₃-WO₃催化剂改为投入铋、钨氧化物重量比一致的 Bi₂O₃和 WO₃混合物, 脱色率大幅度下降, 由此说明, 在 Bi₂O₃-WO₃催化剂中, 铋、钨氧化物通过高温固相反应, 形成了相应的高活性催化中心.

表 1 不同反应条件下糖蜜废水的脱色率(D%)

Table1 The decolorizing rate(D, %) of molasses wastewater under different reaction conditions

No.	Experimental condition	D(%)
1	Air	0.0
2	Bi ₂ O ₃ -WO ₃ catalyst	2.8
3	Only light	31.8
4	Light/Bi ₂ O ₃ -WO ₃	38.7
5	Light/O ₃	56.0
6	Light/O ₃ / Bi ₂ O ₃ -WO ₃	90.2
7	Light/O ₃ /Bi ₂ O ₃ /WO ₃	82.4%

Reaction conditions: solution volume 200 mL, catalyst dosage 0.25 g · L⁻¹, gas flux 48 L · h⁻¹, reaction, ozone concentration 0.062 g · L⁻¹, irradiation time 2 h, irradiated by 300 W high voltage mercury-vapor lamp, main wavelength 365 nm

2.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

图 1 为不同焙烧温度所得的 Bi₂O₃-WO₃催化剂降解活性比较. 由图 1 可知, 焙烧温度对 Bi₂O₃-WO₃催化剂的活性影响较大, 在 773 ~ 1 073 K 间焙烧的催化剂活性随焙烧温度的升高而增大, 在 1 073 K 时达到最大值 90.2%, 比 773 K 焙烧的催化剂降解率增加了 17.3%. 之后, 再升高焙烧温

度, 催化剂的活性反而下降, 说明催化剂活性中心的形成与焙烧温度有关, 适当的焙烧温度有利于催化剂的活性中心的形成, 温度太高, 催化剂烧结, 不仅降低了催化剂的比表面, 还破坏了催化剂的结构, 所以其活性降低.

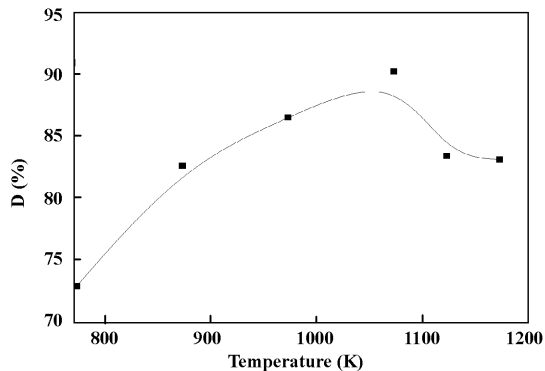


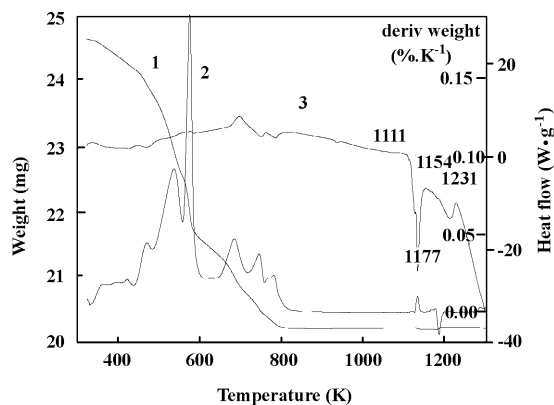
图 1 120 min 不同焙烧温度对 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂催化活性的影响

Fig. 1 The effect of different calcination temperature on activity of Bi_2O_3 - WO_3 catalysts at 120 minutes

2.3 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂的 TG-DTG-DSC 分析

图 2 为 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂前驱体(由硝酸铋与钨酸铵研磨构成, 393 K 干燥, 未经焙烧)的 TG-DTG-DSC 曲线图.

由于硝酸铋的分解温度通常在 473 K^[27], 所以在 485 K 以下的失重可归属硝酸铋的分解, 失重为 3.25%. 钨酸铵一般在 473 ~ 573 K 温度下失去结晶水, 高于 573 K 则分解^[28], 所以 485 ~ 605 K 失重主要是钨酸铵分解及失去结晶水所致, 这一阶段



1: TG 曲线 2: DTG 曲线 3: DSC 曲线

图 2 催化剂 Bi_2O_3 - WO_3 前驱体的 TG-DTG-DSC 谱图

Fig. 2 TG, DTG and DSC curves of uncalcinated Bi_2O_3 - WO_3 catalyst

的失重为 9.07%. 648 ~ 821 K 再度失重, 并且在 DSC 曲线的 700 K、763 K 处有一小放热峰, 可能与混合物在升温过程中分子之间相互渗透、发生固相反应所致. 此后在 823 ~ 1 300 K 温度区间几乎没有质量损失, 但从 1 111 K 开始出现一强吸收峰, 可能是晶体发生相变.

2.4 不同焙烧温度对催化剂 XRD 的影响

图 3a 为不同温度下焙烧的 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂的 XRD 谱图, 图中用符号#, * 分别标出 γ - Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的特征线. 为了比较分析, 将在 1 073 K 下焙烧的 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂的 XRD 谱图与在同等条件下焙烧的纯氧化物 Bi_2O_3 、 WO_3 的谱图进行了对比, 比较结果如图 3b 所示.

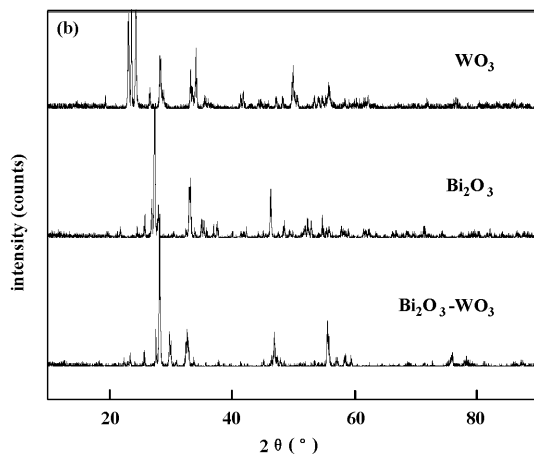
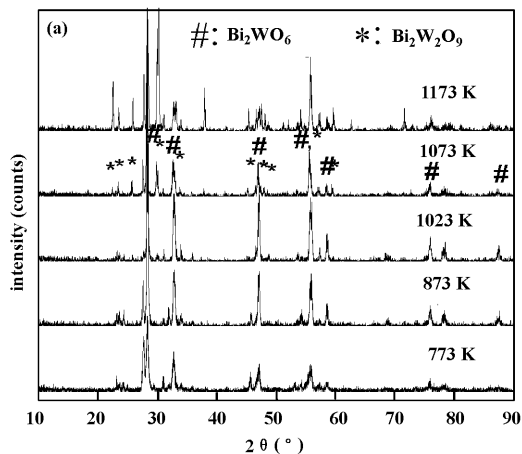


图 3 不同温度焙烧的 Bi_2O_3 - WO_3 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Bi_2O_3 - WO_3 catalysts at different calcination temperature

a: catalysts at different calcination temperature

b: catalysts Bi_2O_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 - WO_3 calcinated at 1 073 K

对照标准卡可知,图 3a 中在 $2\theta = 28.23^\circ$, 32.67° , 46.97° , 47.12° , 55.66° , 55.82° , 58.54° 和 76.08° 处出现的峰分别归属于 γ -Bi₂WO₆ 的 (131)、(060)、(002)、(202)、(206)、(133)、(331)、(191)、(262) 和 (2 10 2) 的特征峰,同时还有小部分 Bi₂O₃、WO₃ 的晶格线. 事实上 Bi₂O₃ 具有良好的光催化活性,随着焙烧温度的升高, Bi₂O₃ 粒子晶型向四方晶型转变,光催化活性加强^[29],但随着焙烧温度的进一步升高, Bi₂O₃、WO₃ 粉体的特征峰强度降低,从图 3b 中可以看出,当焙烧温度升高到 1 073 K 时,基本上看不见属于 WO₃ 的峰,而出现了一些新峰,对照标准卡可知,这些新峰分别归属于 Bi₂W₂O₉ 的 (006)、(111)、(113)、(114)、(115)、(008)、(020)、(200)、(221)、(222)、(113)、(314)、(134) 和 (229) 的特征峰,当焙烧温度超过 1 173 K 时,又有新的峰出现,说明有新物质生成,这时 γ -Bi₂WO₆、Bi₂W₂O₉ 的特征峰宽化,说明 γ -Bi₂WO₆、Bi₂W₂O₉ 晶相结构被破坏. 从图 1 的催化剂活性比较可知,随着焙烧温度的升高,催化剂的活性增强,到 1 073 K 时,催化剂的活性最好,随后随着焙烧温度的升高,催化活性下降,这与催化剂结构中先后出现 γ -Bi₂WO₆ 和 Bi₂W₂O₉ 有对应关系,说

明 γ -Bi₂WO₆ 和 Bi₂W₂O₉ 是催化剂的活性中心,并且 Bi₂W₂O₉ 具有更好的催化活性.

2.5 不同焙烧温度对催化剂 DRS 谱图的影响

UV-Vis 的 DRS 谱在表征固体材料的光响应性能方面具有重要的作用,并通过 DRS 谱计算出光催化剂的禁带宽度. 不同焙烧温度的 Bi₂O₃-WO₃ 催化剂 DRS 谱图如图 4 所示,DRS 微分后得到的吸收边、峰强度和计算出的禁带宽度如表 2 所示.

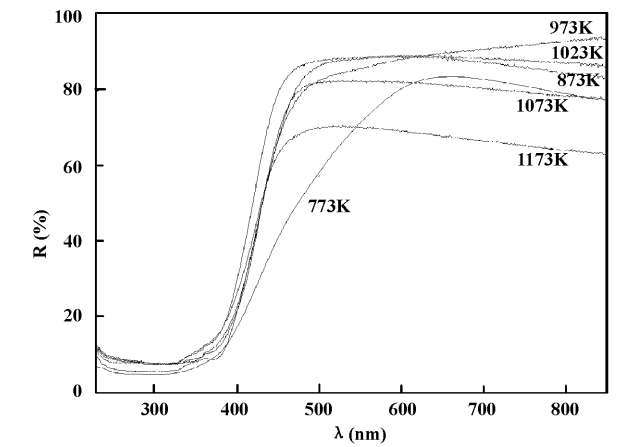


图 4 不同温度焙烧的 Bi₂O₃-WO₃ 催化剂的 DRS 谱图
Fig. 4 DRS spectra of Bi₂O₃-WO₃ catalyst at different calcination temperature

表 2 不同焙烧温度对 Bi₂O₃-WO₃ 催化剂漫反射紫外扫描微分谱 DDRS 吸收边及吸收峰的影响

Table 2 The absorption band edge and absorption intensity of Bi₂O₃-WO₃ catalysts calcinated at different temperature

Calcinations temperature (K)	Absorption band edge (λ ₀ , nm)	Band-gap energy (eV)	Peak of differential coefficient (ΔR/Δλ)	Decolorizing rate* (%)
773	425	2.92	0.519	73
873	426	2.91	1.029	83
973	425	2.92	1.034	87
1 023	426	2.91	1.118	89
1 073	426	2.91	1.251	90
1 123	423	2.93	1.187	84
1 173	426	2.91	0.933	81

* Catalyst 0.25 g · L⁻¹, gas flux 48 L · h⁻¹ reaction, ozone concentration 0.062 g · L⁻¹, time 2 h, irradiated by 300 W high voltage mercury-vapor lamp

催化剂的固相合成需要一定的温度,温度太低,难以发生固相反应,所以图 4 中 773 K 下焙烧的催化剂 DRS 谱与其它高温下焙烧的催化剂 DRS 谱有较大的差异,产生差异的主要原因是未反应的氧化物所引起. 从表 2 可知, Bi₂O₃-WO₃ 催化剂光响应的吸收边比较接近,在 425 nm 附近,其吸收阈

值在 2.92 eV 左右. DRS 微分曲线表述的是 ΔR/Δλ 变化, ΔR/Δλ 之最大值构成微分曲线的峰高,由表 2 可知,微分峰高与其催化活性有较好的对应关系,峰愈高,其催化活性愈好,其中以 1 073 K 焙烧的催化剂的微分峰高最大,其催化活性最好.

由于催化剂的紫外漫反射扫描的 DRS 谱表征

了催化剂对光的响应情况,微分后的 $\Delta R/\Delta \lambda$ 说明了催化剂的光吸收随入射光波长变化而变化的函数,微分曲线峰愈高,说明入射光波长的扰动对光吸收的影响越大. 当入射光的能量与催化剂的禁带宽度相近时,入射光波长减少,其能量超过催化剂的禁带宽度,就产生光吸收. 这种表征入射光波长的扰动所引发的光吸收变化的函数,反映出催化剂对入射光的敏感程度,微分峰愈高,说明催化剂对入射光的敏感程度愈高,其本质是光电效应中的量子效率,所以与催化剂的光催化活性有较好的对应关系.

3 结 论

采用固相合成法合成了混合物 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂,研究了其光催化与臭氧氧化降解糖蜜酒精废水的多相催化降解过程. 研究发现:(1)臭氧的氧化反应强化了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化过程,反应 120 min 后,废水的脱色率可达 90.2%. (2)焙烧温度影响 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂的晶相结构和催化活性,其中以 1 073 K 为适宜的催化剂焙烧温度,此时催化剂中含有较多的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 晶体结构. (3) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 光催化剂的禁带宽度为 2.92 eV,焙烧温度影响该光催化剂的紫外吸收光谱,催化剂紫外吸收光谱的微分曲线峰高与其催化活性有较好的对应关系,峰愈高,其催化活性愈好,其中以 1 073 K 焙烧的催化剂紫外吸收微分光谱的峰最强,催化活性最好.

参考文献

- [1] Chen Shu-niu (陈淑纽), Li Hong-guang (李红光). *China Beet & Sugar* (中国甜菜糖业) [J], 1995, **4**: 34 ~ 38
- [2] Huang Zhi-jia (黄志甲), Zhang Xu (张旭). *Industrial Water Treatment* (工业水处理) [J], 2002, **22**(10): 19 ~ 22
- [3] Lu Ping (卢平), Zeng Li-xuan (曾丽璇). *Techniques and Equipment for environment Pollute Control* (环境污染治理技术与设备) [J], 2000, **1**(1): 52 ~ 54
- [4] Chen ke-lin (衬可琳). *Guangdong Agricultural Machinery* (广东农机) [J], 1999, (2): 24 ~ 25
- [5] Huang Wei-tian (黄伟添), Chen Le-jun (陈乐军). *Sugarcane and Cane sugar* (甘蔗糖业) [J], 1997, (5): 41 ~ 45
- [6] LI Zhong-min (李仲民); TONG Zhang-fa (童张法). *J. Guangxi Univer. (Natural Science Edition)* (广西大学学报(自然科学版)) [J], 2001, **26**(3): 271 ~ 274
- [7] Zhen Xiao-yun (郑晓云), Fu Hong-gang (付红刚). *China Beet & Sugar* (中国甜菜糖业) [J], 2003, (2): 47
- [8] Bernardo E C, Eciashira R, Kawasaki J. *Carbon* [J], 1997, **75**(9): 1 217 ~ 12
- [9] Li Jian-bin (李坚斌), Liu Hui-xia (刘慧霞), Hu Sheng-lu (扈胜禄) *et al. Food and Fermentation Industries* (食品与发酵工业) [J], **29**(8): 60 ~ 63
- [10] Liu Zi-li, Wei Jian-hui. *Industrial Catalysis* (工业催化) [J], 2004, **12**(2): 31 ~ 33
- [11] Li Lai-sheng (李来胜), Zhu Wan-peng (祝万鹏), Li Zhong-he (李中和). *Water & Wastewater Engineering* (给水排水) [J], 2001, **127**(6): 26 ~ 29
- [12] Feng Xia (冯霞); Luo Ya-tian (罗亚田). *Liaoning Chemical Industry* (辽宁化工) [J], 2001, **127**(6): 26 ~ 29
- [13] Liu Yan (刘琰), Sun De-zhi (孙德智). *Industrial Water Treatment* (工业水处理) [J], 2006, **26**(6): 1 ~ 5
- [14] Li Xin-ping (李新平), Liu Jian-jun (刘建军), Xu Dong-sheng (徐东升), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 355 ~ 359
- [15] Lu Wei-qi (卢维奇), Liu Jin-yun (刘金云), Tang Can-rong (汤灿荣), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 255 ~ 259
- [16] Sang Li-xia (桑丽霞), Zhong Shun-he (钟顺和), Tan Jian-hua (谭建华), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(6): 462 ~ 471
- [17] Tan Jian-hua (谭建华), Zhong Shun-he (钟顺和), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 245 ~ 248
- [18] Chen Xi-hui (陈希慧), Li Shu-ben (李树本), Wang Yong-zhong (王永忠), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2000, **14**(4): 245 ~ 246
- [19] Wuzong Zhou. *J. Sol. State Chem.* [J], 1994, **108**(2): 381 ~ 394
- [20] Tomchenko A A. *Sensors and Actuators B* [J], 2000, **68**: 48 ~ 52
- [21] Finlayson A P, Ward E, Tsanev V N, *et al. J. Power Sources* [J], 2005, **145**: 667 ~ 674
- [22] TANG Jun-wang, ZOU Zhi-gang, YE Jin-hua. *Catalysis Letters* [J], 2004, **92**: 53 ~ 56
- [23] Kumar V, Wali L, Vigam P, *et al. Process Biochemistry* [J], 1998, **33**(1): 83 ~ 88
- [24] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**

- (1): 49 ~ 68
- [25] Li Hai-yan (李海燕); Shi Yin-tao (施银桃); Zeng Qing-fu (曾庆福). *J. Safety and Environment* (安全与环境学报)[J], 2004, **4**(2): 31 ~ 33
- [26] Jiang Ju-hui (江举辉), Yu Ji-shun (虞继舜), Li Wu (李武), *et al. Industrial Safety and Dust Control* (工业安全与环保)[J], 2001, **27**(12): 16 ~ 20
- [27] Ma Shi-chang (马世昌). *The Dictionary of Inorganic Compounds* (无机化合物辞典) [M], Xian (西安): *Shan Xi Science and Technology press* (陕西科技出版社). 1988. 231
- [28] Tianjin Research Institute of Chemical Industry (天津化工研究院等), *et al. Handbook for Inorganic Salt Industry II* (无机盐工业手册 (下册)) [M], Beijing (北京): *Chemical Industry Press* (化学工业出版社) 1996. 359
- [29] Ding peng (丁鹏). *The Studies on the Photocatalytic Oxidation Properties of VOCs on Bi_2O_3 Nanoparticles*. Doctor dissertation of Jilin university (吉林大学博士学位论文) [D], 2005

Photodegradation of Fermented Molasses Wastewater by Combined $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ Catalysis and Ozonation Processes

LIU Zi-li^{1,2}, LIU Hong-mei¹

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Guangxi Nanning, China*

2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangdong Guangzhou, China*)

Abstract: Photodegradation of fermented molasses wastewater was studied by the method of combined $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ catalysis and ozonation. The catalyst of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ was synthesized by solid-state reaction. The structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ was characterized by X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, TG-DSC curve. The results showed that $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ photocatalysis and ozonation processes exhibited excellent activity in degradation of fermented molasses wastewater. After 120 minutes reaction, the decoloration rate of fermented molasses wastewater was 90.2%. Band-gap energy of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ photocatalysts was 2.92 eV, and $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ was the catalytic centers of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ photocatalysts. The calcinated temperature had a great effect on the activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ photocatalysts. The suitable calcinated temperature was 1 073 K.

Key words: Photocatalysis; Ozone; Degradation; Fermented molasses wastewater; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ catalyst