

Bi₄O₅Br₂ 超小纳米片原位耦合多壁

碳纳米管复合材料的制备及其光催化降解四环素的机理研究

杨涛 夏杰祥 殷伟庆 (丹阳市环境监测站, 江苏 丹阳 212300)

摘要: 本文阐述了 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料对四环素的降解原理, 列出 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 的合成步骤, 分别通过 X 射线衍射法、透射电镜 (TEM) 法对材料的结构进行表征, 探究 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 在可见光照射下降解四环素的光催化活性, 结果显示, MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 在四环素光降解方面具有良好的降解效果, 具有良好的应用前景。

关键词: Bi₄O₅Br₂; MWCNT/Bi₄O₅Br₂; 光催化; 降解; 四环素

作为一种广谱抗生素, 四环素被广泛应用到杀菌方面, 但是由于在医疗、畜牧和水产养殖方面的使用不当, 造成大量四环素被释放到水体中, 造成水体抗生素污染^[1]。光催化降解技术作为一种绿色高级氧化技术, 可以在光照环境下将水中的污染物矿化降解成小分子的二氧化碳和水。相比传统的化学氧化法, 光催化技术有更多的优点, 如价格低廉、能耗低、反应条件温和、反应过程不产生二次污染等, 在环境治理和能源发展方面具有广阔的应用前景。目前为止, 多种不同类型的光催化材料已被合成并用于污染物的光催化绿色降解, 同时取得了一系列突破性的成果。

1 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料的光催化反应机理

在可见光照射到 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料上后, Bi₄O₅Br₂ 价带上的电子被激发到导带, 并在价带上留下空穴。随后, 由于 MWCNT 优良的电子传导能力, 电子从 Bi₄O₅Br₂ 导带转移到 MWCNT, 使得载流子得到有效分离。然后, 电子还原吸附的氧分子产生超氧自由基。超氧自由基和光生空穴作为主要的活性物种参与接下来的光催化降解过程。

2 Bi₄O₅Br₂ 超小纳米片原位耦合多壁碳纳米管复合材料的制备和表征

2.1 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的制备

将 1mmol[C16mim]Br 和一定量的 MWCNT 加入到 0.1mol/L 的甘露醇溶液中并不断搅拌。然后将 1mmolBi(NO₃)₃·5H₂O 加入到上述混合溶液中, 并且用 2mol/LNaOH 溶液调节 pH 到 11.5。所得悬浮液在室温下持续搅拌 30min, 然后转移至 25mL 聚乙烯高压釜中, 放到 140℃ 的烘箱中反应 24h 后逐渐冷却至室温。将所得沉淀物用分别用水和醇各洗三次并在 50℃ 烘箱中烘干。将得到的复合物命名为 Xwt% MWCNT/Bi₄O₅Br₂, Xwt% 是 MWCNT 的初始重量比。Bi₄O₅Br₂ 单体材料的制备方法一致, 不加入 MWCNT。

2.2 材料的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

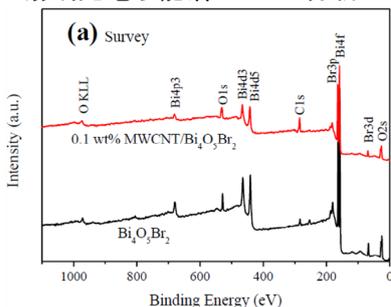


图 1 Bi₄O₅Br₂ 和 0.1wt%MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料的 XPS 表征图谱

为了验证所制备 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料的表面组成和化学价态, 进行了 X 射线光电子能谱表征, 结果如图 1。

2.3 材料的透射电镜 (TEM) 分析

通过透射电镜研究了 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 的微观形貌和结构信息。如图 2 (a), MWCNT 和 Bi₄O₅Br₂ 纳米片一起交错排列, 并且 MWCNT 和 Bi₄O₅Br₂ 纳米片之间紧密接触。从图 4 (b) 可以看出 Bi₄O₅Br₂ 纳米片的尺寸小于 20nm, 说明到了超小的 Bi₄O₅Br₂ 纳米片, 并且与 MWCNT 复合。MWCNT 的引入能诱导更小尺寸的 Bi₄O₅Br₂ 纳米片的产生, 进一步说明 MWCNT 和 Bi₄O₅Br₂ 存在强的耦合作用而不是简单的机械结合。

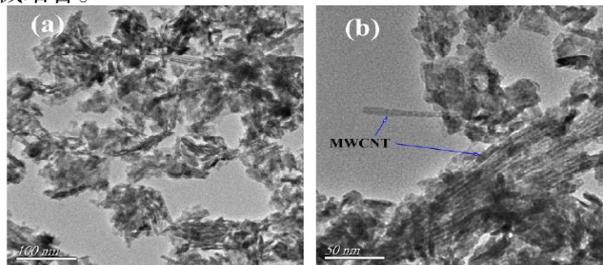


图 2 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 光催化材料的透射电镜 (TEM) 图

3 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料的光催化活性分析

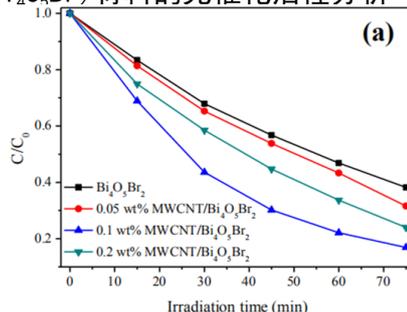


图 3 Bi₄O₅Br₂ 和 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料对 RhB 的降解活性图

如图 3 所示, 在 75min 光照后, 纯的 Bi₄O₅Br₂ 能降解 61.8% 的 RhB。在 MWCNT 通过在可见光照射下降解 RhB 来评价制备的 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 材料的光催化活性引入到 Bi₄O₅Br₂ 后, 光催化活性有较大的提高, 0.05wt%, 0.1wt% 和 0.2wt% 的 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 对 RhB 的降解率分别为 68.4%, 83.1% 和 76.0%。0.1wt% MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 表现出最佳的光催化活性。当少量的 MWCNT 修饰到 Bi₄O₅Br₂ 上时, 由于 MWCNT 优异的电子传导能力, 在可见光照射后 MWCNT 能够从 Bi₄O₅Br₂ 有效传导电子。但是, 当 MWCNT 含量高于 0.1% 时, Bi₄O₅Br₂ 降解 RhB 的光催化活性随着 MWCNT 含量 (下转第 230 页)

表 4 末站进站阀门匀速 180s 关断水力瞬变计算结果

时间 (s)	泵出口流量 (m ³ /d)	泵出口压力 (kPa)	止回阀后压力 (kPa)	末站关断阀流量 (m ³ /d)	末站关断阀前压力 (kPa)
0	30070	3188.91	3188.83	30070	300.505
45	30070	3188.92	3188.84	30062	300.897
90	30070	3189.22	3189.14	30043.9	302.016
120	30070	3189.7	3189.62	30001	304.524
160.325	30070	3193.94	3193.86	29645.2	341.082
170.872	30070	3196.16	3196.07	26702.5	454.786
175.872	30070	3197.78	3197.7	19902.9	715.747
176.872	30070	3198.17	3198.08	17063.8	823.711
177.872	30070	3198.57	3198.49	13397.7	963.77
178.872	30070	3198.99	3198.91	8900.53	1139.35
179.872	30070	3199.43	3199.35	1009.46	1405.97
180	30070	3199.51	3199.43	0	1557.17
228.491	30070	3800.98	3800.9	0	2695
229.491	30070	3830.11	3830.03	0	2711.93
230.491	25202.4	3800	3799.95	0	2728.36
320.328	-66.7149	3800	3800	0	3623.07
322.354	0	3800	3801.48	0	3623.33
392.375	0	3800	3877.59	0	3576.72
603.368	0	3800	3847.2	0	3567.66
1100	0	3800	3799.54	0	3519.53

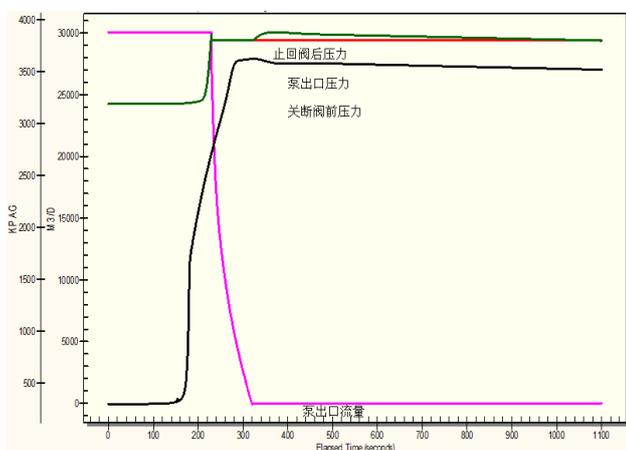


图 2 末站进站阀门匀速 180s 关断水力瞬变计算结果图示

分析：①之所以出现上述情况，主要是因为水击是由于液体的流动被阻滞而产生的，从计算结果看出，实际在阀门的关断过程中，前面的行程对液体的流量影响很小，只是在最后的几秒钟阀门开度 < 6% 后液体流量才急剧减少，这与阀门的流量系数和流量特性（即阀门的流通能力）

（上接第 228 页）的增加而下降。这是由于 MWCNT 能吸收可见光从而阻挡了 Bi₄O₅Br₂ 对光的吸收。因此，过高含量的 MWCNT 会导致光催化活性的下降。四环素作为抗生素广泛用于治疗细菌性感染。由于它不能被完全代谢，大部分四环素以活性药物形式释放到水环境中。抗生素的大量排放和缺乏处理会导致污染环境中细菌群落抗药性的产生。在这里，探究 MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 在可见光照射下降解四环素的光催化活性。在光照 30min 后，纯 Bi₄O₅Br₂ 降解了 41.9% 的四环素。在 Bi₄O₅Br₂ 中引入 MWCNT 后，相同的照射时间后，光催化降解效率提高了 21%。当照射时间达到 120min 后，0.1wt% MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 对四环素的降解率达到了 86.2%。

4 结论

通过溶剂热法，以甘露醇为溶剂，[C16mim]Br 为 Br

有关。虽然不同的阀门的流量特性不同，但根据计算结果可知，当阀门开度较大时，可快关阀门，当阀门关断到小开度时，应延长阀门的关断时间，这样可以避免直接水击，从而更有效的减小水击的影响；②由于单泵站长输管道末站进站阀门关断后产生的水击压力远远小于充装压头，因此，设计中应着重考虑管道充装和高程差引起的静压头对系统的影响。但对于泵到泵输送工艺以及短管输送时，水击压力的影响不容忽视，此处不再赘述。

3 结论

①“旁接油罐”输送方式可以看成是若干个上游端是泵、下游端是油罐的单泵站输送系统，管道压力的升高是泵的充装与水击压力波同步及止回阀锁闭管道造成的；②阀门处压头的增量由两部分组成：水击压力和管道充装压头^[3]，管道愈长，充装压头愈大，且水击压头远远小于充装压头；③关断阀门处的水击主要发生在阀门快要关断的最后几秒钟内，而前面的关阀行程对水击的影响不大，先快后慢的关阀方法才可以避免直接水击，从而更有效的减小水击的影响；④设计时不能忽略沿线高程差产生的静压头的影响，尤其在山区等地形起伏较大的地方、存在翻越点或者前高后低的输送系统容易因高程差产生的静压头而导致系统超压；⑤由于单泵站长输管道末站进站阀门关断后产生的水击压力远远小于充装压头，因此，设计中应着重考虑管道充装和高程差引起的静压头对系统的影响。但对于泵到泵输送工艺以及短管输送时，水击压力的影响不容忽视。

参考文献：

- [1] 张国忠, 亓强. 长距离输油管道密闭输送与压力调节保护 [J]. 油气田地面工程, 2002, 21(2): 34-36.
- [2] 袁恩熙. 工程流体力学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- [3] 杨筱衡. 输油管道设计与管理 [M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2006.

作者简介：

王秋萍 (1986-), 女, 汉族, 四川雅安人, 2008 年毕业于中国石油大学油气储运专业, 工程师, 现在中石化石油工程设计有限公司从事储运工程设计。

源, MWCNT 和 Bi₄O₅Br₂ 为原料, 利用 NaOH 调节溶液 pH, 合成了新型材料 MWCNT/Bi₄O₅Br₂。通过 XPS、TEM 表征手段对物料的结构和形貌进行分析并对其光电化学性质进行测试。在可见光照射下, MWCNT/Bi₄O₅Br₂ 对四环素具有良好的催化效果并具有良好的稳定性和可重复利用性, 在苯环结构有机污染物的光降解方面具有非常广阔的应用前景。

参考文献：

- [1] 陈旭鹏. 抗生素废水处理方法的研究进展 [J]. 科技资讯, 2012(18): 112.

作者简介：

杨涛 (1983-), 男, 汉族, 江苏丹阳人, 全日制本科, 工程环境, 工程师。