

文章编号: 2096-1618(2016)06-0665-06

钴掺杂 Bi_2O_3 的制备及其 可见光催化降解孔雀石绿废水的研究

王新智, 杨迎春, 屈静

(成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225)

摘要:采用共沉淀法制备钴掺杂 Bi_2O_3 光催化剂,用 X 射线衍射及固体紫外可见漫反射对其进行表征。研究孔雀石绿废水脱色率及化学需氧量去除率的影响因素,催化剂的重复使用性及反应动力学。结果表明,Co- Bi_2O_3 形成了稳定的晶体结构,光吸收边带延伸至650 nm以上;Co/Bi = 10 %,投加量为1.25 g/L,5 mg/L的模拟废水,反应90 min后的脱色率达92.7%,4 h后化学需氧量去除率达92.9%,循环使用5次以后脱色率仍在80%以上;材料光催化降解5~50 mg/L范围内的孔雀石绿废水遵循一级反应动力学。材料对孔雀石绿染料废水的处理有很大应用价值。

关键词:水污染控制;染料废水; Bi_2O_3 ;光催化;孔雀石绿;动力学

中图分类号:X52

文献标志码:A

0 引言

孔雀石绿曾被广泛用于纺织、皮革、食品着色、细胞化学染色等方面^[1]。同时,在水产养殖方面^[2]及驱虫剂、杀菌剂、防腐剂制备领域^[3]也被大量使用。然而国内外学者研究发现孔雀石绿及其代谢产物(无色孔雀石绿)具有高毒、高残留、高致癌、致畸性^[4]。有关孔雀石绿在环境中的监测^[5]、毒理效应^[6-7]以及含孔雀石绿废水的处置处理等的相关研究也逐步展开。目前对孔雀石绿废水进行处理的方法主要有吸附法^[8-9]、生物法^[10-11]、光催化氧化^[12-15]等。其中半导体多相光催化氧化技术因其操作简便、成本低、能耗小、无二次污染,成为理想的方法之一。

Bi_2O_3 ^[16]作为一种窄带隙半导体氧化物光催化剂,具有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 及 ω 等多种晶体形态,其带隙宽度为2.58~2.85 eV,能吸收波长在400 nm以上的可见光,是一种具有潜在应用价值的可见光催化材料。然而 Bi_2O_3 光生电子和空穴容易复合,使其可见光催化活性不能满足实际应用。研究者们对 Bi_2O_3 进行掺杂改性^[17-18],以及与其他半导体氧化物进行复合^[19-21],使光催化活性得到不同程度的提高。Co作为一种重要的金属元素掺杂剂,曾被应用于 TiO_2 ^[22-24]等半导体光催化剂的改性研究中,Co的掺杂会在 TiO_2 禁带下部接近价带顶的位置形成杂质能级并与O 2p轨道复合形成价带顶,减小禁带宽度提高光催化活性。文中采

用共沉淀法制备Co掺杂 Bi_2O_3 光催化剂,采用XRD、UV-Vis DRS对其进行表征,并研究其对孔雀石绿废水的可见光催化活性。

1 材料和方法

1.1 实验试剂与仪器

实验用水为实验室自制去离子水,所用试剂均为分析纯,购于成都科龙化学试剂厂。主要试剂药品有硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、孔雀石绿(MG, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$)。

实验中所用仪器主要有SGY-I型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司),TGL-16G型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂),UV-2550型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),JB-2型恒温磁力搅拌器(上海雷磁新泾仪器有限公司),Acculab Acc-210.4型电子天平(上海实验仪器厂),WMX型微波密封消解COD速测仪(汕头环海工程总公司),A-1型马弗炉(沈阳市节能电炉厂),DHG-9070型恒温干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),501型超级恒温水浴(上海实验仪器厂有限公司)。

1.2 实验部分

1.2.1 Co掺杂 Bi_2O_3 的制备

收稿日期:2015-10-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21106009);四川省教育厅科研计划资助项目(14TD0020)

按照一定的 Co/Bi 物质的量比(表示为 Co/Bi = 0.5 %, 1.0 %, 5.0 %, 10 %, 20 %, 50 %), 将适量硝酸钴及硝酸铋溶于去离子水中, 在磁力搅拌下将 0.1 mol/L SDBS 溶液滴加于混合溶液中, 然后滴加 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 12, 继续搅拌直至反应完全。所得沉淀物在空气中陈化后颜色加深为红褐色时过滤, 分离出沉淀物, 用无水乙醇和去离子水各冲洗 3~5 次以使沉淀疏松。将洗净后的沉淀物于烘箱中 60 °C 下烘干后, 放入马弗炉中, 在 500 °C 下煅烧 4 h。自然冷却后取出, 用玛瑙研钵研磨备用。

1.2.2 Co 掺杂 Bi₂O₃ 的表征

使用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-1000 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K α 射线, 波长 0.154 055 8 nm) 分析所制得样品的晶体结构, 工作温度为室温, 工作电压 40 kV, 电流 25 mA, 扫描步长 0.06 °, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。使用岛津 UV-2550 型紫外-可见光谱仪对样品进行固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS) 测量, 测试条件: 以 BaSO₄ 做参比, 样品与 BaSO₄ 研磨均匀后分别放入各标准样品池中压片制样, 进行漫反射光谱测试, 扫描范围 200 ~ 800 nm。

1.2.3 光催化降解实验

光催化反应在 SGY-I 型多功能光化学反应仪旋转型反应器中进行, 采用 350 W 氙灯作为可见光源。反应中, 各石英反应管安插在转盘之上并均匀通入空气, 随转盘转动以使反应液与催化剂充分接触且受光均匀; 同时还需要通冷凝水以使石英冷阱及反应器温度恒定在 (25 \pm 1) °C。采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计获得溶液的吸收光谱, 根据反应前后 MG 在 617 nm 处吸光度的变化计算脱色率; 采用快速微波消解法测定反应前后溶液 COD_{cr}, 计算 COD 去除率。空白实验: 在不加入光催化剂条件下, 向孔雀石绿废水中通入空气并光照 180 min, 测其脱色率。吸附/脱附实验: 在无光条件下, 以 0.5 g/L 的投加量向孔雀石绿废水中投加光催化剂, 通入空气反应 180 min 使之达到吸附/脱附平衡, 每隔 30 min 取样, 离心分离测其脱色率及 COD 去除率。光催化实验: 以不同投加量投加 Co-Bi₂O₃ 样品于孔雀石绿废水中, 通入空气, 暗反应达到吸附/脱附平衡后光照反应, 每隔一定时间取样, 离心分离后测其脱色率及 COD 去除率。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为未掺杂和 Co 掺杂 (Co/Bi = 10 %) Bi₂O₃

样品的 XRD 谱图。

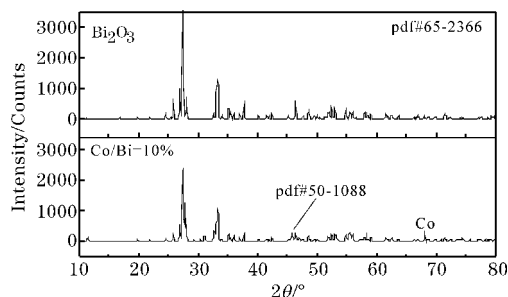


图 1 Bi₂O₃ 与 Co-Bi₂O₃ 的 XRD 谱图

由谱图可知, 样品主要特征衍射峰半峰宽较窄, 峰形尖锐, 说明样品的结晶度较好。与标准卡对照后可知, 未掺杂样品的特征衍射峰对应于单斜相 α -Bi₂O₃ (PDF#65-2366), 而 10 % Co-Bi₂O₃ 的特征衍射峰中出现了三斜晶相的 Bi₂O₃ (PDF#50-1088) 的衍射峰。

2.2 UV-Vis DRS 分析

图 2 为未掺杂和 Co 掺杂 (Co/Bi = 10 %) Bi₂O₃ 样品的 UV-Vis DRS 光谱图。从谱图中可以看出, 相对于未掺杂的 Bi₂O₃, Co 掺杂 Bi₂O₃ 对波长在 430 nm 以上光的吸收明显增强, 而对紫外部分光的吸收有所降低, 说明 Co 掺杂使 Bi₂O₃ 光响应范围拓宽了, 吸收边带明显红移。根据边带公式 $\lambda(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV})$ 可以计算出, Co-Bi₂O₃ 对应带隙能为 1.79 eV, 比 Bi₂O₃ (2.69 eV) 降低 0.9 eV。因此, Co 掺杂能够降低 Bi₂O₃ 的禁带宽度, 拓宽光谱响应范围, 从而提高光能利用率。

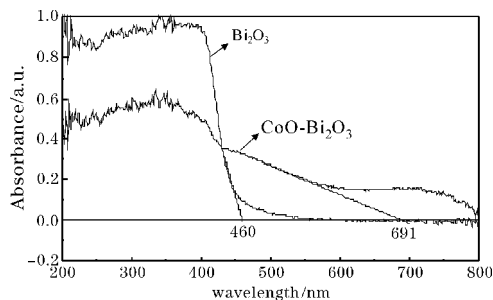


图 2 Co-Bi₂O₃ 漫反射谱图

2.3 光催化降解孔雀石绿

空白实验中孔雀石绿的脱色率仅为 0.81 %, 说明孔雀石绿在光照下是稳定的。在无光且添加催化剂后, 反应 30 min 脱色率达到 4.2 %, 继续反应, 脱色率基本不变, 因此 Co-Bi₂O₃ 样品对孔雀石绿具有吸附作用, 且 30 min 达到吸附平衡。0.5 g/L 的投加量达到吸

附平衡后进行光照反应180 min,测得孔雀石绿废水脱色率达到了81.8 %,表明 Co-Bi₂O₃ 能够很好地光催化降解孔雀石绿,在水环境污染物处理方面具有一定潜在应用价值。

2.3.1 Co/Bi 的影响

将不同 Co/Bi (0.5 %, 1.0 %, 5.0 %, 10 %, 20 %, 50 %)样品以0.5 g/L投加量加入到5 mg/L的孔雀石绿溶液中进行光催化反应2 h,测定其对 MG 溶液的脱色率,结果如图3所示。从图3可看出,随着催化剂中 Co/Bi 的增加,其对 MG 的脱色率变大。当 Co/Bi 为10 %时,孔雀石绿经光催化降解后脱色率达到最大(84.1 %)。当 Co/Bi 增大到20 %,50 %时降解效果开始下降,脱色率仅为77.2 %和79.4 %。

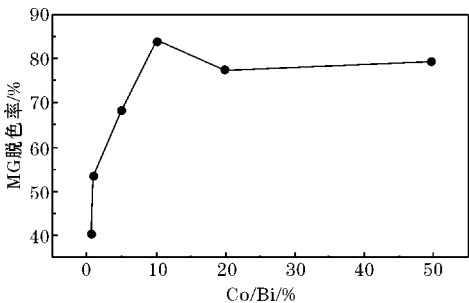


图3 Co/Bi 对 MG 脱色率的影响

当金属离子掺杂量较大时无法有效的渗入晶格中,而堆积在晶体表面,易形成电子-空穴复合中心降低光催化活性^[25]。所以,当 Co/Bi 较大时,有可能使 Co²⁺在 Bi₂O₃ 表面堆积而减少 Bi₂O₃ 对光的吸收,导致对 MG 光催化脱色率降低。因此,后续实验采用 Co/Bi 为10 %的催化剂样品进行。

2.3.2 催化剂投加量影响

按实验方法将 Co-Bi₂O₃ (Co/Bi = 10 %)样品以不同投加量加入到 5 mg/L 的孔雀石绿溶液中,进行光催化反应 3 h,测定 MG 溶液脱色率及 COD 去除率,结果如图4、图5所示。

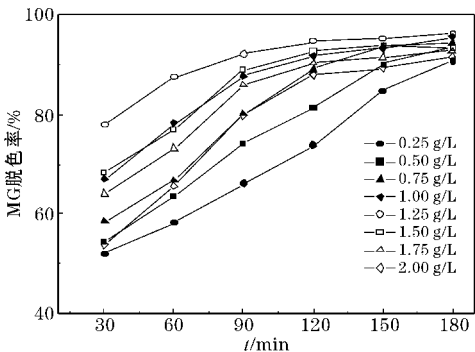


图4 催化剂用量对 MG 降解的影响图

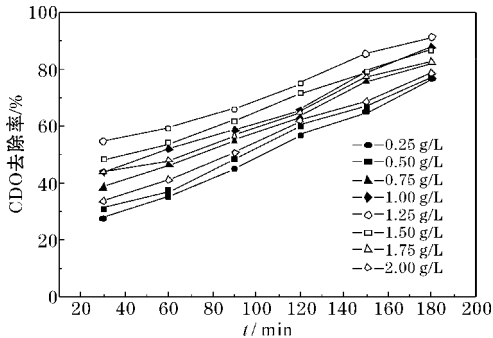


图5 催化剂用量对 COD 去除率的影响

由图4可以看出随着光照时间增加, MG 得到很好的降解,反应180 min后 MG 脱色率均达到90 %以上;投加量为1.25 g/L时,反应90 min分钟时, MG 脱色率已经达到92.1 %。可见1.25 g/L的投加量对孔雀石绿废水表现出了更好的光催化效率。由图5可以看出随着光照时间增加, MG 溶液 COD 得到很好的去除,投加量为1.25 g/L时反应30 min时 COD 去除率已达到54.8 %,表现出了很好的 COD 去除率。

Co-Bi₂O₃ 量增加,其捕捉到的光量子也会增加,形成的光生电子-空穴对增加,从而提高反应速率。但 Co-Bi₂O₃ 用量过多时,催化剂颗粒会引起光散射,影响废水的透光率,导致反应速率下降^[26]。因此,综合 MG 脱色率及 COD 去除率,后续实验将采用1.25 g/L的最佳投加量进行。

2.3.3 光催化反应时间的影响

按实验方法将 Co-Bi₂O₃ (Co/Bi = 10 %)样品以 1.25 g/L 的投加量加入到 5 mg/L 的 MG 溶液中,进行光催化反应420 min,每30 min取样测定溶液的 MG 脱色率及 COD 去除率,结果如图6所示。

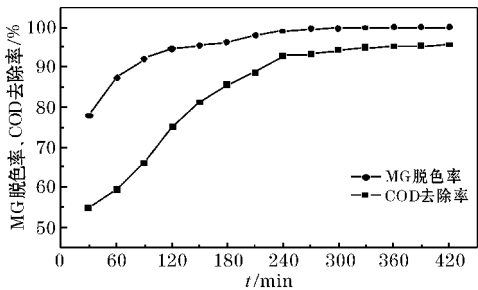


图6 反应时间对 MG 脱色率及 COD 去除率的影响

由图6可知,反应30 min时 MG 脱色率为77.8 %, COD 去除率为54.8 %;随着光催化反应的进行,溶液的 MG 脱色率及 COD 去除率也在不断增加;反应90 min时 MG 脱色率已达到92.1 %, COD 去除率只有66.1 %;反应4 h时 COD 去除率达到92.9 %, MG 脱色率达到98.9 %,且随着反应时间的继续已无明显变化。

结合 MG 溶液光催化降解过程中颜色变化(由蓝

绿色逐渐脱色成蓝色,而后蓝色慢慢变淡,最终脱为无色),考虑 MG 的降解过程首先应是发色基团的断裂,同时伴随着矿化反应。而在 180~420 min 反应时间内脱色率稳定在 99%,而 COD 去除率仍随着时间的增加逐渐增大,说明此阶段脱色反应已经基本完成,大量的中间产物开始矿化降解。

2.3.4 MG 初始浓度的影响及动力学研究

按实验方法将 Co-Bi₂O₃ (Co/Bi = 10%) 样品以 1.25 g/L 的投加量加入到不同初始浓度的 MG 溶液中,进行光催化反应 3 h,测定 MG 溶液的脱色率及 COD 去除率,结果如图 7、图 8 所示。

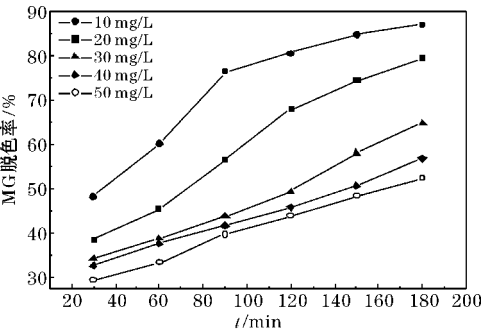


图7 初始浓度对 MG 脱色率影响

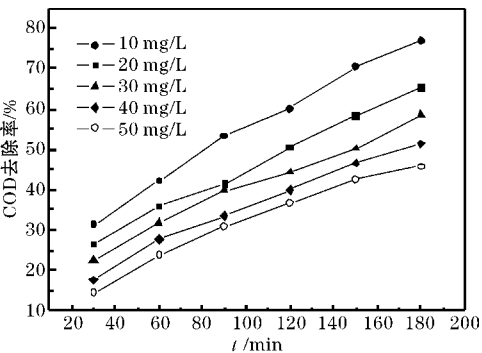


图8 初始浓度对 COD 去除率影响

随着 MG 初始浓度的增加, MG 脱色率及 COD 去除率也随之下降。当 MG 浓度高于 30 mg/L 时,光催化反应 3 h 后 MG 脱色率只达到 64.7%,再增大浓度至 40、50 mg/L 时,脱色率只有 56.9%、52.3%,COD 去除率只有 51.4%、45.7%。这是因为低浓度的溶液可以提供足够的·OH 将 MG 氧化;当溶液的浓度较高时, MG 色度增加,透光性降低,有效光子数量减少,氧化效率降低^[27]。

研究表明,低浓度的有机污染物在光催化氧化过程中遵循假一级反应动力学^[28],其速率方程为

ln(C_t/C₀) = -k_{app} × t (1)

式中, k_{app} 为反应动力学常数 (min⁻¹), 其大小可以表征反应速率的快慢; C_t 为 MG 在反应时间 t 时的浓度 (mg/L), C₀ 为 MG 的初始浓度 (mg/L)。

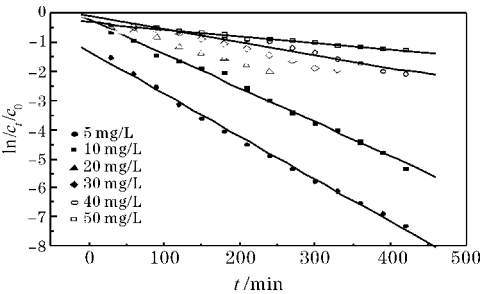


图9 不同初始浓度下 Co-Bi₂O₃ 对 MG 的可见光降解动力学曲线

图 9 为不同 MG 初始浓度下, Co-Bi₂O₃ 对 MG 降解动力学曲线,各初始浓度下实验拟合反应动力学方程及反应动力学常数如表 1 所示。

表1 不同初始浓度下的一级反应动力学方程及参数

C ₀ /mg/L	一级反应动力学方程	k _{app} /min ⁻¹	R ²
5	ln(C _t /C ₀) = -1.28821 - 0.01471t	0.01471	0.9979
10	ln(C _t /C ₀) = -0.25276 - 0.01161t	0.01161	0.9951
20	ln(C _t /C ₀) = -0.44648 - 0.00594t	0.00594	0.9883
30	ln(C _t /C ₀) = -0.14065 - 0.00532t	0.00532	0.9929
40	ln(C _t /C ₀) = -0.0921 - 0.00444t	0.00444	0.9809
50	ln(C _t /C ₀) = -0.30004 - 0.00234t	0.00234	0.9963

由图 9 和表 1 可知,不同初始浓度下的反应动力学常数(k_{app})随 MG 初始浓度的增大而降低,相关系数(R²)均大于 0.98,说明 Co-Bi₂O₃ 光催化降解 MG 的过程遵循一级动力学反应。

2.4 催化剂的重复使用性

为进一步研究 Co-Bi₂O₃ 复合光催化剂的重复使用性能,采用不同的回收方法对催化剂进行了 5 次循环降解实验,结果如图 10 所示。

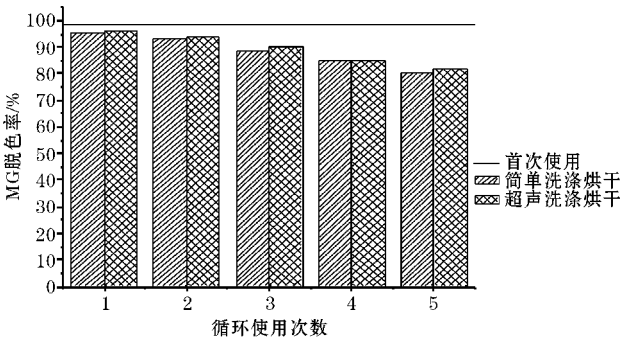


图10 催化剂的循环使用

由图 10 可知,随着催化剂循环使用次数的增加,其对 MG 脱色率逐渐降低;不同回收方法下,催化剂经 5 次循环光催化反应,对 MG 溶液的脱色率仍在 80% 以上;在 1 次循环中,经过超声后进行洗涤烘干的回收方法回收到的催化剂,对 MG 脱色率达 96.1%,比经过简单的洗涤处理的催化剂效果更好,接近初次使用

的水平98.3%。

使用过的 $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂发生了颗粒团聚或者表面吸附了过多的有机物,随重复次数的增加催化效果逐渐下降。经过简单洗涤烘干或超声洗涤烘干后,吸附在 $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ 表面的有机物被洗出或分解挥发出来,超声过程还可以使发生团聚的颗粒分散开,催化活性得到一定程度的恢复。

3 结论

通过 XRD 及 UV-Vis DRS 表征可知,共沉淀法制备的 $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化材料晶体结构稳定,具有较宽的可见光响应范围。可见光下,采用 $\text{Co/Bi}=10\%$ 的 $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化材料,投加量为 1.25 g/L 时,对 5 mg/L 的 MG 模拟废水进行光催化反应,90 min 的 MG 脱色率可达 92.7%,4 h 的 COD 去除率可达 92.9%;采用不同回收方法对催化剂进行 2 次循环使用时,对废水的 MG 脱色率在 90% 以上,5 次循环使用仍在 80% 以上。MG 初始浓度在 $5\sim 50\text{ mg/L}$ 的范围内, $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ 对 MG 溶液的光催化降解动力学过程遵循一级反应动力学过程,实验拟合动力学曲线的线性相关系数均在 0.98 以上。

参考文献:

- [1] 于淑池,沈燕霞,吴霞,等.孔雀石绿诱发的蚕豆根尖细胞微核及染色体畸变[J].环境科学与技术,2012,35(6):22-26.
- [2] 刘国信,郑春宁.孔雀石绿,拉响食鱼安全警报[J].水产科技情报,2006,33(1):11-12.
- [3] Culp S J, Beland F A. Malachite green: a toxicological review[J]. International Journal of Toxicology, 1996, 15: 219-238.
- [4] Shivaji, Srivastava, Ranjana Sinha, et al. Toxicological effects of malachite green[J]. Aquatic Toxicology, 2004, (66): 319-329.
- [5] 赵善贞,周瑶,盛永刚,等.高效液相色谱-四极杆串联线性离子阱质谱法测定水产品中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物[J].理化检验(化学分册),2014,50(1):35-39.
- [6] 翟毓秀,郭莹莹,耿霞,等.孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J].中国海洋大学学报,2007,37(1):27-32.
- [7] 张佳艳,伍金娥,常超.孔雀石绿的毒理学研究进展[J].粮食科技与经济,2011,36(3):43-47.

- [8] 张建,陈素红,张成禄,等.水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究[J].环境污染与防治,2009,31(3):1-5.
- [9] 高如琴,郑水林,张娟,等.硅藻土基多孔陶瓷对孔雀石绿的脱色研究[J].非金属矿,2008,31(4):62-65.
- [10] 韩启灿,霍光华,罗桂祥.三株野生大型真菌对孔雀石绿的脱色作用及其脱色条件[J].菌物学报,2014,33(4):905-915.
- [11] 都林娜,泮琇,李刚,等.孔雀石绿高效脱色菌株的筛选、鉴定与脱色特性研究[J].环境科学学报,2014,34(1):143-151.
- [12] 李明玉,刁增辉,宋琳,等.光电化学协同催化降解孔雀绿的研究[J].环境科学,2010,31(7):1538-1543.
- [13] 陈伟,毕程,李婷婷,等.酞菁锌改性介孔分子筛催化降解孔雀石绿[J].环境化学,2012,31(7):1043-1048.
- [14] 江元汝,李兆,王利静,等.钛酸锶粉体的制备及催化降解孔雀石绿废水[J].化学世界,2012,(8):467-470.
- [15] 陈玉峰,吴英绵,陈震.电生成 Fenton 试剂光催化降解孔雀石绿的研究[J].环境工程学报,2010,4(5):1096-1100.
- [16] 蔡伟民,龙明策.环境光催化材料与光催化净化技术[M].上海:上海交通大学出版社,2011:199-202.
- [17] 卢远刚,杨迎春,叶芝祥,等.氮掺杂 Bi_2O_3 光催化剂的制备及其可见光催化性能[J].无机材料学报,2012,27(6):643-648.
- [18] 卢远刚,杨迎春,刘盛余,等.锡掺杂 Bi_2O_3 可见光响应光催化剂的制备及性能[J].无机化学学报,2013,29(2):360-366.
- [19] Juan Y, Jian-tong L, Juan M. Visible Light Photocatalytic Performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanocomposite Particles[J]. Chinese J Inorg Chem, 2011, 27(3):547-555.
- [20] 李跃军,曹铁平,邵长路,等. $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的制备及光催化性能[J].无机材料学报,2012,27(7):687-692.
- [21] 任泉霖,刘霞,周红珍,等. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ 异质复合材料的制备及其光催化性能[J].材料科学与工程学报,2014,32(5):732-735.
- [22] 梁燕萍,贾剑平,吕向菲,等. $\text{Co}_2\text{+}$ 掺杂的纳米 TiO_2 薄膜光催化特性及电化学阻抗谱研究

- [J]. 无机化学学报, 2010, 26(4): 633–638.
- [23] 宋林云, 吴玉程, 刘晓璐, 等. Co 掺杂改性纳米 TiO_2 颗粒的制备及其光催化性能[J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 167–171.
- [24] 段萍, 罗玉萍, 刘健梅, 等. Co 掺杂 TiO_2 光催化剂的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(12): 12074–12078.
- [25] 陈英, 刘宝生, 岑小龙. 稀土改性 Ni/TiO_2 光催化剂及其重复利用催化活性[J]. 稀土, 2010, 31(1): 40–47.
- [26] 黄卫红, 刘瑞, 王晶博, 等. H3PW12O40/TiO_2 可见光下光催化降解孔雀石绿的研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(8): 1642–1648.
- [27] 王晓萌, 杨绍贵, 孙成, 等. 复合材料 BiOI/BiOCl 的制备及可见光催化降解活性艳红 X-3B[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2226–2232.
- [28] 沙爽, 周少奇, 张小娜, 等. Pr-N 共掺杂 TiO_2 光电催化降解孔雀石绿动力学[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1267–1271.

Preparation of $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ Catalyst and its Visible-light Photocatalytic Degradation of Malachite Green

WANG Xin-zhi, YANG Ying-chun, QU Jing

(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information and Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ composite photocatalyst was prepared by co-precipitation method and was characterized by XRD and UV-Vis DRS. The effects on the photocatalytic decoloration rate and chemical oxygen demand removal rate of malachite green were studied. Properties of the catalyst for repeated use and reaction dynamics for degradation malachite green were investigated. The results showed that the crystal structure of $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ was stable and the absorption edge shifted to more than 650nm. The decoloration rate of malachite green (5 mg/L) was 92.7 % after being treated chemical reaction for 90min under visible-light irradiation using 1.25 g/L $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Co/Bi} = 10\%$) as the photocatalyst, and chemical oxygen demand removal rate of malachite green was 92.9 % after 4h. The activity of the catalyst remained above 80 % after 5 times repeated use. The degradation process obeys the eule of the first-order kinetic reaction with the malachite green concentration range of 5–50 mg/L. $\text{Co-Bi}_2\text{O}_3$ has great application value in the treatment of malachite green wastewater.

Key words: water pollution control; dye wastewater; Bi_2O_3 ; photocatalytic; malachite green; dynamics