

文章编号: 1005-0523(2004)04-0042-03

TiO₂ 光催化降解技术在废水污染物处理中的研究

丰桂珍, 江立文

(华东交通大学 土木建筑学院 江西 南昌 330013)

摘要: 半导体多相光催化降解废水中污染物的研究倍受环境科学工作者关注. 本文对 TiO₂ 光催化剂的光催化降解机理及其在废水处理方面的研究和进展进行了综述.

关键词: 纳米 TiO₂; 光催化; 污染物降解; 废水

中图分类号: U41

文献标识码: A

1 TiO₂ 光催化的机理

半导体粒子含有能带结构, 其能带结构和具有连续电子态的金属不同, 通常情况下是由一个充满电子的低价能带(valence band, VB)和一个空的高能导带(conduction band, CB)构成, 价带和导带之间有一个“空能量”没有可供光激发产生电子和空穴再结合的能级的区域(从充满的价带扩展到空着的导带底边的“空能量”区域称为禁带), 价带和导带之间由禁带分开. 当用能量大于或等于禁带宽度(也称带隙, TiO₂ 带隙为 3.2eV)的光照射半导体时, 其价带上的电子(e⁻)被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴(h⁺), 形成光生电子-空穴对, 光生电子具有很强的还原作用, 空穴具有强氧化作用. 半导体水悬浮液中, 在能量作用下电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置, 参与加速氧化还原反应, 还原和氧化吸附在半导体颗粒表面的物质. 光致空穴有很强的得电子能力, 可夺取半导体颗粒表面有机物或溶剂中的电子, 使原本不吸收光的物质被活化氧化. 水溶液中的光催化氧化反应, 在半导体表面失去电子的主要是水分子, 水分子经变化后生成氧化能力很强的·OH自由

基^[2], ·OH 是水中存在的反应活性最强的, 能氧化大多数有机污染物及部分无机污染物的氧化剂, 能将污染物最终氧化为 CO₂ 和 H₂O.

2 在废水处理中的研究

用纳米 TiO₂ 等半导体光催化降解水中的污染物的研究已成为环境科学领域的一个热点, 被认为是最有前途、最有效的处理方法之一^[3]. TiO₂ 光催化降解技术在常温常压下就可以进行, 能有效的将有机污染物转化为 H₂O、CO₂、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、卤素离子等无机小分子, 达到完全无机化的目的^[4]. 许多难降解或用其他方法难以去除的物质, 如氯仿、多氯联苯、有机磷化合物、多环芳烃等可利用此法去除. 此外, 还可用于无机污染废水的处理.

目前, 用 TiO₂ 光催化剂处理废水主要有悬浮法和固定法, 悬浮法是将 TiO₂ 光催化剂悬浮于有机废水中, 这种方法催化活性较高, 但由于催化剂颗粒细小, 难以回收, 难于重复使用; 固定法是将纳米 TiO₂ 负载于一定的载体上, 常用的载体如石英砂、空心玻璃珠、耐火砖、活性炭、硅胶、沸石等等, 固定法虽使光催化活性有所降低, 但可重复使用.

2.1 染料废水

收稿日期: 2004-03-10

作者简介: 丰桂珍(1977-), 女, 山东潍坊人, 助教.

中国知网 <https://www.cnki.net>

在生产和应用染料的工厂排放的废水中往往残留有许多染料,含有苯环、胺基、偶氮基团的染料属于致癌物质^[5],会造成严重的环境污染,采用生化处理水溶性染料的降解效率通常很低.胡春、王怡中^[6]用凹凸棒负载TiO₂对偶氮染料和纺织废水光催化脱色进行了研究,实验表明利用太阳能光催化脱色偶氮染料及毛纺织废水,光照2h活性艳红K-2G脱色率达91.59%,活性黄KD-3G脱色率达94.56%,活性艳红K-2BD脱色率90.57%,阳离子兰X-GRC脱色率为97.81%,毛纺织废水脱色率79.5%;樊邦棠等^[7]研究了酸性红-1G、直接耐酸大红4BS的光催化降解,在10.0mg/l染料溶液中加入2g/l的TiO₂,光照20min后,溶液变成无色.国内外学者在TiO₂光催化降解染料废水方面进行了大量的研究^[8-11].

2.2 农药废水

农药一般分为除草剂和杀虫剂^[12],其危害范围很广,在大气、土壤和水体中停留时间长,故其分解去除倍受人们的关注.采用光催化虽然不能使所有的污染物完全矿化,但是至少不会产生毒性更高的中间产物^[12].污染物中的S、P和N原子分别被转化为SO₄²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻等无机盐类,减轻或完全消除了原先污染物的危害性^[13].葛飞等^[14]用TiO₂固定膜光催化降解甲胺磷农药取得了较好的效果,对有机磷的去除率达到了100%,COD_{Cr}的去除率达到85.64%,排放废水COD_{Cr}的降至59.3mg/l,达到国家工业废水一级排放标准;陈士夫等^[15]报道了玻璃纤维负载TiO₂光催化降解四种有机磷农药,除一种农药的处理效果不十分理想外,其余三种在90min内可100%去除;Erick R. Bandala等^[16]人研究了光催化降解三爱尔德林(一种杀虫剂)在TiO₂和H₂O₂同时存在的条件下该杀虫剂的去除率达到了90%;TiO₂光催化还可以使最复杂的含氯有机物DDT中的氯完全去除^[17].

2.3 含油废水

石油工业产生的含油废水对水体及海岸环境造成严重污染,对于这种不溶于水且漂浮于水面上的油类污染物的处理,也是近年来人们很关注的一个课题^[13].TiO₂密度远大于水,为使其能漂浮于水面与油类进行光催化反应,必须寻找一种密度远小于水,能被TiO₂良好附着而又不被TiO₂光催化氧化的载体.常用的载体有:空心玻璃、陶瓷、活性炭、木屑等^[13].方佑龄等^[18]用硅偶联剂将纳米TiO₂偶联在硅铝空心球上,制备了漂浮于水面上的TiO₂光催

化剂,并以辛烷为代表研究了水面油膜污染物的光催化分解,取得了满意效果.Heller等用直径100μm玻璃球负载TiO₂,制成能漂浮于水面上的TiO₂光催化剂,用于降解水面石油污染,并进行了中等规模的室外应用实验,此工作已得到了美国政府的高度重视和支持^[19].

2.4 含表面活性剂废水

含表面活性剂的废水不但易产生异味和泡沫,而且还会影响废水的可生化性,非离子型和阳离子型表面活性剂不但难生物降解,有时还会产生有毒或者不溶解的中间体^[19].采用纳米TiO₂光催化分解表面活性剂已取得了较好的结果,Hidaka等^[20]对表面活性剂的降解作了系统的研究,实验结果表明,含芳环的表面活性剂比仅含烷基或烷氧基的更易断链降解实现无机化,直链部分的降解速度极慢.

2.5 造纸废水

造纸厂的漂白废水中含有多种氯化物,其中2/3以上是有机氯化物,许多是毒性很强的,对人体和动物有三致效应^[21].张志军等^[22]利用中压汞灯做光源,研究了氯代二苯并对二恶英(CDDS,包括DCCD、PcDD和OCDD)在TiO₂催化下的光解反应,结果表明,在室温下,4h内DCCD、PcDD和OCDD分别降解了87.2%、84.6%和91.2%.M. Cristina Yeber等^[23]研究了将TiO₂和ZnO固定在玻璃上光催化降解漂白废水,经过120min处理后废水的总酚含量减少了85%,TOC减少了50%,色度可完全去除,处理后残留有机物的毒性比处理前大大减少,高分子有机化合物几乎全部降解.

2.6 无机污染物废水

除有机物外,许多无机物在TiO₂表面也具有光催化活性,例如对Cr₂O₇²⁻离子水溶液的处理,早在1977年就有报道,Miyaka等^[24]进行了用悬浮TiO₂粉末,经光照将Cr₂O₇²⁻还原为Cr³⁺的工作.戴遐明等^[25]研究了TiO₂和ZnO超细粉末对水溶液中Cr⁶⁺的光催化还原作用,结果表明TiO₂的光催化效率比ZnO的高,光照90min后,Cr⁶⁺的含量达到国家标准,并探讨了此法在处理工艺上的可行性.Frank等^[26]研究了以TiO₂等为催化剂将CN⁻氧化成OCN⁻,再进一步反应生成CO₂、N₂和NO₃⁻的过程.Bhakta^[27]研究了铁氰络离子、镍氰络离子的TiO₂光催化降解,取得了满意的效果.Serpone等^[28]利用TiO₂光催化将Hg²⁺还原为Hg沉积在TiO₂表面,在

体系中加入 20% (体积分数) 甲醇能出促进还原反应的进行, 实验表明 200 min 后, 100 mg/l 的 HgCl_2 溶液中 Hg^{2+} 的浓度降到了 1 mg/l 以下.

3 结束语

TiO_2 光催化降解处理废水对保护环境, 实现可持续发展具有重大意义, 它具有传统废水处理方法无法比拟的优势, 具有降解产物彻底、无选择性、不产生二次污染等特点. 目前 TiO_2 光催化降解污染物的研究工作主要处于实验阶段. 笔者认为光催化氧化技术的应用研究工作, 主要将对以下方面进行探讨:

1) 此种技术适用于废水的深度处理. 光催化反应是基于体系对光能量的吸收, 要求被处理体系具有良好的透光性, 对高浓度的工业废水, 若杂质多、浊度高、透光性差, 反应则难以进行;

2) 利用太阳光直接作为 TiO_2 光催化反应的光源, 降低运行成本. 采用紫外线光源 (如汞灯、黑光灯、紫外灯等), 能量消耗大, 对纳米 TiO_2 进行有效、稳定的敏化, 扩展其吸收光谱范围, 直接利用太阳光作光催化反应的光源, 提高太阳光下 TiO_2 的光催化效率, 这都将具有十分重要的工程意义;

3) 在实验室阶段对实际工业废水的 TiO_2 光催化降解的特性进行研究. 目前实验研究大多是集中在单一组分有机污染物的 TiO_2 光催化降解, 而对多种组分或实际工业废水的 TiO_2 光催化降解的研究甚少. 因此, 研究实际废水的光催化降解特性, 对 TiO_2 光催化氧化技术的实际工程化具有重要意义;

4) 对实际应用中的处理装置 (光催化反应器) 进行研究. 目前有关反应器的开发及其工业设计、放大和应用方面的研究尚处于实验研究阶段, 而对实际应用中的光催化反应器的研究是光催化氧化技术实现工业化的必经途径之一.

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductou Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37—38.

[2] 魏刚, 黄海燕, 熊荣春. 纳米二氧化钛的光催化性能及其在有机污染物降解中的应用[J]. *现代化工*, 2003, 23 (1), 20—23.

[3] 秦玉春, 王海涛, 吴凤清, 等. TiO_2 纳米晶材料光催化降解印染废水的研究[J]. *东北电力学院学报*. 2002, 22

(4): 45—47

[4] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[5] 付红亮, 谢云波, 魏开华. TiO_2 光催化在废水处理中的应用[J]. *河南化工*. 2002, 4(2002), 4—6.

[6] 胡春, 王怡中. 凹凸棒负载 TiO_2 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污[J]. *环境科学*, 2001, 21(1): 123—125.

[7] 樊邦棠, 等. 可溶性染料光催化降解研究[J]. *环境污染防治*. 1989, 11(4): 16

[8] Chun Hu 等. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(2003): 47—55.

[9] Debabrata Chatterjee, Anima Mahata. Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO_2 surface[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, 153(2002): 199—204.

[10] Joanna Grzechulska, Antoni Waldemar Morawski. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36(2002): 45—51.

[11] B. Neppolian etc. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2002, 89(2002): 303—317.

[12] 李晓平, 徐宝琨, 刘国范, 等. 纳米 TiO_2 光催化降解有机污染物的研究与发展[J]. *功能材料*. 1999, 30(3) 242—245.

[13] 付红亮, 谢云波, 魏开华. TiO_2 光催化剂在废水处理中的应用[J]. *河南化工*, 2002, 4(2002): 4—6.

[14] 葛飞, 易晨俞, 等. TiO_2 固定膜光催化降解甲胺磷农药废水. *中国给水排水*, 2001, 10(2001): 9—11.

[15] 陈士夫, 赵梦月, 等. 玻璃微球负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J]. *环境科学*, 1996. 17(4): 33—37.

[16] Erick R. Bandala, Silvia Gelover, Maria Teresa Leal. Solar photocatalytic degradation of Aldrin[J]. *Catalysis Today*. 2002, 76(2002): 189—199.

[17] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. [J]. *Environ Sci Techno*. 1991, 25(9): 1552—1559.

[18] 方佑龄, 等. 纳米 TiO_2 空心微球的固定化及光催化分解辛烷[J]. *应用科学*, 1997, 14(2): 81.

[19] Hidaka H, Yamada S, Suenage S. *et al.* [J]. *J Mol Cat*. 1990, 59: 279—290.

[20] 蒋其昌. 造纸工业环境保护概论[M]. 中国轻工出版社. 1992.

[21] 张志军, 包志成, 等. TiO_2 催化下的氯代二苯并对二恶英光解反应[J]. *环境化学*, 1996, 15(1): 47.

[22] M Cristina Yeber, Jaime Rodriguez et al. Photocatalytic Degradation of Cellulose Bleaching Effluent by Supported TiO_2 and ZnO [J]. *Chemosphere*, 2000, 41, 1193.

安全等级.但是,毕竟交换路由设备的主要功能是数据的交换和路由,过多的使用 ACL 将可能消耗系统的大量资源,进而影响交换路由设备的数据交换和路由性能.这样,就等于是牺牲网络运行效率来提高网络安全性.因此,如果需要进行较大规模的访问权限控制及数据安全过滤,最好选择专门的硬件防火墙.综上所述,笔者认为,网络管理员必须充分了解网络的实际应用状况,网络设备的功能和处理能力以及网络安全相关的最新信息,结合实际情

况,在网络中合理、适当地使用 ACL 访问控制列表进行网络层访问权限控制,网络性能将得到大幅提升,从而让 ACL 这一先进技术的优势得以充分发挥.

参考文献:

- [1]李逢天,张帆,译·Karen Webb· 组建 Cisco 多层交换网络[M].北京:人民邮电出版社,2000.
[2]赵刚,等译·Rajesh Kumar Shama, NIT· Cisco 网络安全宝典[M].北京:电子工业出版社,2002.

Research on Technique to Control Access to Network Layer Based on ACL

FAN Ping¹, LI Han-wei²

(1.School of Information Eng.; 2. Modern Educational Technology Center, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: This paper expatiates on the theory of ACL and a simple method to configure it and then explains the method how to improve capability and security of network using some instances.

Key words: ACL; network layer; access control

(上接第 44 页)

- [23] Miyake M etc. The correlation between photo-electrochemical cell reactions and photocatalytic reactions on illuminated rutile ·Bull. chem. Soc. Jpn., 1977, 50(6):1492-1496.
[24] 戴遐明. 半导体氧化物超细粉末对 Cr(IV) 的光催化还原研究[J]. 环境科学. 1996, 17(6): 34.
[25] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous at power. [J]. Am. Chem. Soc., 1977, 99(1):303-304.

- [26] Bhakta D, Shukla S S, Chandrasdeharaish M S. A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes[J]. Environ[J]. Sci. Technol, 1992, 26(1992): 625.
[27] Serpone N, Ah-You Yk, Tran T P. AM¹ simulated sunlight photoreduction and elimination of Hg(II) and CH³Hg(II) chloride salts from aqueous suspensions of titanium dioxide [J]. Solar Energy, 1987, (39):491.

Development of TiO₂ Photocatalytic on Pollutants of Wastewater Treatment

FENG Gui-zhen, JIANG Li-wen

(School of Civil Engineering and Architecture East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The development of multiphase photocatalytic technology used in wastewater treatment has been paid more attention by environmentalist. This article summarizes the mechanism of TiO₂ photocatalyst and development of photocatalytic applications on wastewater treatment.

Keywords: TiO₂; photocatalysis; pollutant degradation; wastewater