

纳米 TiO₂ 光催化技术在工业废水处理中的应用

孙剑辉¹, 祁巧艳², 王晓钰³

(1. 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007; 2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007;
3. 新乡师范高等专科学校, 河南 新乡 453000)

摘要 介绍纳米 TiO₂ 的光催化特性, 概述纳米 TiO₂ 光催化技术在降解印染废水、农药废水、造纸废水、表面活性剂废水以及含苯酚类、石油类和重金属污染物废水处理中的应用研究进展, 总结了纳米 TiO₂ 应用于废水工业化处理所存在的问题, 认为该技术研究领域近期内的主要发展方向为: 大力开展纳米 TiO₂ 的改性技术、固定化技术和纳米 TiO₂ 光催化降解实际工业有机废水的试验研究及其高效、多功能、集成式光催化反应器的研制。

关键词 纳米 TiO₂ 光催化降解 工业废水

中图分类号 X703 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-6933(2005)03-0029-04

Application of nanometer TiO₂ photocatalytic technology to treatment of industrial wastewater

SUN Jian-hui¹, QI Qiao-yan², WANG Xiao-yu³

(1. Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China; 2. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. Xinxiang Teachers' College, Xinxiang 453000, China)

Abstract: Photocatalytic characteristics of nanometer TiO₂ are introduced. The application of nanometer TiO₂ photocatalytic technology to the degradation of wastewater from dyeing and printing, pesticides, paper making, and surfactant, and the treatment of wastewater containing phenol, petroleum and heavy metals are reviewed. Problems existing are also summarized. It is presented that the development tendency of the technique in recent years includes: experimental study on the modifying and immobility technology of nanometer TiO₂, experimental study on the application of the technology to the treatment of industrial organic wastewater, and the development of photocatalytic reactors of high efficiency, multi-function and integration.

Key words nanometer TiO₂; photocatalytic degradation; industrial wastewater

我国印染、农药、造纸等有机工业废水排放量大, 有机物特别是难降解的污染物浓度高, 是严重污染水体环境与危害人体健康的重大污染源。采用传统的物化或生化处理方法处理此类工业废水难以达到污水的排放标准。因此, 各国学者对无毒、反应速度快、降解效率高、无二次污染的纳米 TiO₂ 光催化氧化技术给予了更多的关注。

自 1976 年 Carey 等^[1]报道了纳米 TiO₂ 在紫外

光照射下可使水中难生化降解的有机化合物多氯联苯脱氯的结果后, 已发现废水中有 3 000 多种难降解的有机污染物可以通过纳米 TiO₂ 的光催化作用使其降解为 CO₂、H₂O 和无毒的氧化物^[2]。本文对纳米 TiO₂ 在光催化降解废水中的污染物研究进行了评述, 展望了该技术领域近期内的发展方向, 以使这项新技术尽快在我国难降解工业有机废水的处理中得以应用。

1 纳米 TiO₂ 的光催化特性

光催化是指纳米材料在光照射下,通过把光能转化为化学能,促进有机物降解的过程。TiO₂ 是一种 N 型半导体材料,具有性质稳定、抗化学与光腐蚀、无毒、价廉、催化活性高、反应速度快、对有机物的降解无选择性且能使之彻底矿化、无二次污染等显著优点,是一种性能良好的光催化剂。TiO₂ 的光催化作用主要源于自身特殊的电子结构和良好的光电特性。TiO₂ 的电子结构是由充满电子的低能价带和空的高能导带组成,价带和导带之间存在一个禁带,当受到大于禁带宽度能量($\lambda \leq 388\text{ nm}$)的光子照射时,价带电子被激发跃迁到导带,形成电子-空穴对(e^-/h^+),并向 TiO₂ 粒子表面迁移。在纳米 TiO₂ - H₂O 悬浮液体系中, h^+ 被溶液中的 H₂O、OH⁻ 和有机物俘获,生成氧化能力及反应活性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),能够将许多难降解的有机物氧化为 CO₂、H₂O; e^- 被吸附在 TiO₂ 表面的 O₂ 俘获,生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 等氧化性自由基。另外, e^- 具有很强的还原能力,可以还原去除水中的金属离子。

纳米 TiO₂ 由于粒径的降低,导致能带和价带能级由连续变为分离,电子寿命延长,从而提高了光催化活性。粒径尺寸越小,表面积越大,表面 OH⁻ 的数目也随之增加,从而提高了光催化反应效率。

纳米 TiO₂ 光催化剂在实际应用中主要有两种形式:一种是直接将粉体混入溶液中,通过搅拌使其悬浮在溶液中,称为悬浮体系;另一种则是将纳米 TiO₂ 负载到某种载体上。

2 纳米 TiO₂ 光催化在降解废水处理中的应用研究

2.1 印染废水

有机染料是纺织与其它生产颜料、墨水、化妆品等产品的工厂所排放废水中的主要污染物,根据美国 Color Index 统计,目前使用的染料达万种之多,它们不但具有特定的颜色,结构复杂,而且大多不易生物降解,具有潜在的毒性^[3]。

Gary A. Epling 等^[4]采用纳米 TiO₂ (P25) 与可见光诱导漂白 8 种类型的 15 种染料,分析得到这 8 种类型染料的脱色顺序:靛蓝染料 $\approx$ 菲染料 > 三苯甲烷染料 > 偶氮染料 $\approx$ 喹啉染料 > 咕吨染料 $\approx$ 噻嗪染料 > 蒽醌染料。C. M. So 等^[5]用光催化氧化降解普施安红 MX-5B 偶氮染料发现:紫外光光照 80 min 即可使染料矿化 90%。Maria Styliadi 等^[6]采用纳米 TiO₂ (P25) 与氙弧光灯处理偶氮染料酸性橙 7

(AO7),光照 25 h 后 AO7 完全转化为 CO₂、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻,COD 降为 0,用 GC/MS 联用仪分析出了 22 种中间产物,并讨论了 AO7 的降解机理。Keiichi Tanaka 等^[7]用 500W 的高压汞灯照射锐钛矿型 TiO₂ 悬浮溶液中的偶氮染料,采用高效液相色谱测得它们的降解中间产物,并得出单偶氮染料比重偶氮染料易降解的结论。王成国等^[8]以纳米 TiO₂ 为催化剂,采用光催化氧化法处理酞菁类染料废水,可将染料分子逐步降为无机小分子,降解更为彻底。李耀中等^[9]采用流化床光催化氧化中试处理系统,处理难降解偶氮染料 4BS 和高分子化学浆料 CMC 配制的模拟印染废水,其工艺系统对配制的印染废水有较好的处理效果,光照 74 min,色度去除率可超过 80%,光照 150 min,COD 去除率可超过 70%,达到了较好的光催化效果。

2.2 农药废水

农药的种类繁多,主要有除草剂、杀虫剂、有机磷农药、三氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯酚、DDVP、DTHP、DDT、三氮硝基甲烷等,该废水所含有机污染物毒性大,难以降解,具有生物积累性。

Rabindranathan Sandhya 等^[10]利用半导体氧化剂 TiO₂ 和 ZnO 对有机磷杀虫剂大灭虫进行光催化降解研究表明:TiO₂ 是一种比 ZnO 更有效的光催化剂,在低浓度下其反应遵循动力学第一定律,可直接利用太阳光对大灭虫进行降解。E. Moctezuma 等^[11]用紫外光与纳米 TiO₂ (P25) 在 pH 值为 9 时进行光催化降解除草剂百草枯,光照 3 h 百草枯完全降解。Misook Kang^[12]也对百草枯进行了研究,采用水热合成的纳米 TiO₂ 薄膜与紫外光对其进行光催化分解,15 h 后百草枯的转化率约为 100%,其最终产物分别为 CO₂、NH₄⁺、NO₃⁻/NO₂⁻、H₂O 和 HCl 等。Bandala Erick R. 等^[13]用聚太阳光与 TiO₂ 作用于杀虫剂(艾氏剂),艾氏剂完全降解,实验中测得中间产物为狄氏剂、六氯和十二羟基狄氏剂。Lu Ming-chun 等^[14]采用负载型纳米 TiO₂ 紫外光催化降解杀虫剂(残杀威),活性炭/TiO₂ 对其矿化速率最快,而未负载的 TiO₂ 对其降解速率最快。文献^[15]还研究了除草剂-2,4-D 和杀虫剂(残杀威)光催化降解过程中其毒性的变化情况:反应开始后毒性逐渐增大,而随着反应的进行,毒性又慢慢降低,7 h 后其毒性低于母体毒性,矿化率分别达到 96.8% 和 73.4%。K. Tennakone 等^[16]用负载型 TiO₂ 光矿化杀虫剂(虫螨威),15 h 后达到完全矿化的目的,且负载型 TiO₂ 重复使用时不会失活。周波等^[17]以天然沸石负载 TiO₂ 光催化降解敌敌畏和对硫磷,在最佳条件下农药光照 2 h 左

右可完全被光催化氧化为 PO_4^{3-} 。

2.3 造纸废水

造纸废水成分复杂,含有苯酚、氯代酚类、卤代烃类等难降解有机污染物,且 COD 浓度高,色度大。

I. Akmehmet Balcioglu 等^[18]对 Seka Dalaman 造纸厂的 C/E-H 阶段和 D/E-D 阶段的废水进行了光催化降解研究,两阶段的废水和它们 1:1 的混合水经 5 h 的光催化氧化后,COD 的去除率分别为 24%,38% 和 30% 而经过生物预处理后的废水再进行光催化反应,COD 的去除率可达到 57%;同时氯化物减少了 42%,说明光催化反应还具有脱卤作用。H. D. Mansilla 等^[19]用 O_2/TiO_2 (P25)/UV 光催化氧化造纸厂漂白阶段所排放废水中的酚与多酚化合物,废水初始色度为 4510 度,初始 COD 质量浓度为 1787 mg/L,反应 1 min 即可使色度降低 40%,COD 质量浓度下降 50%。吴育飞等^[20]以造纸废水的光催化降解作为研究体系,紫外光照射 4 h,COD 质量浓度降低了 78.3%。

2.4 表面活性剂废水

家用或工业使用表面活性剂是造成水体污染的一种主要污染源,而表面活性剂又难于自然降解或生物降解,且残留期长,对生态系统造成严重的危害。其中以阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(DBS)最具有代表性。

C. Domínguez 等^[21]以 TiO_2 为催化剂,在 400 W 模拟日光照射下光催化降解 DBS,150 min 后 30% DBS 分解;而在 TiO_2 和 FeCl_3 存在下,150 min 后有 70% DBS 分解。N. Hageswara Rao 等^[22]以 TiO_2 (P25) 为催化剂,在 400W 的中压汞灯照射下处理 DBS 废水,初始 COD 质量浓度为 290 mg/L 时,18 h 后 COD 质量浓度降低 96%,当初始 COD 质量浓度为 658 mg/L 时,18 h 后 COD 质量浓度可降低 85%。冯良荣等^[23]以自制纳米级 TiO_2 作为催化剂,在 500W 高压汞灯照射下光催化氧化 DBS 5 h(初始 COD 质量浓度为 397 mg/L),COD 去除率达到 91% 以上。

2.5 其它废水

Mohamed Ksibi 等^[24]以 TiO_2 (P25) 为催化剂,125W 的紫外灯光催化降解苯酚化合物,反应符合准一级动力学方程,降解反应速率顺序为 2,4,6-三硝基苯酚 > 间苯二酚 > 2,4-二硝基苯酚 > 对苯二酚 > 苯酚 > 4-硝基苯酚。对于此 6 种化合物,5 h 后 COD 均减少了 90% 以上,硝基苯酚通过中间产物 NO_2^- 最终转化为 NO_3^- 。赵峰等^[25]采用光学纤维载 TiO_2 膜光催化氧化降解苯酚,初始浓度为 1 mg/L 的苯酚溶液光照 80 min 后降解率为 97.8%。赵文宽等^[26]

研究 TiO_2 催化剂对水面石油污染物的光催化降解而制备了漂浮负载型 TiO_2 光催化剂,实验结果表明,掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2 光催化剂具有较高的光催化活性,经高压汞灯照射 8h,水面原油可降解 75%。陈爱平等^[27]开发了能长时间漂浮在水面的表面亲油性的负载型纳米二氧化钛光催化剂,经约 7h 的太阳光照射,可使 96% 以上癸烷浮油降解。该负载型光催化剂粒度在毫米级,易于在水面拦截和回收,具有实际应用前景。Ding-wang Chen 等^[28]利用纳米 TiO_2 (P25)光催化去除水体中有毒金属离子 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$,其中 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化为 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 存在于水溶液中, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Ag}(\text{I})$ 则还原为 Hg 和 Ag 沉积在 TiO_2 表面,有效地解决了水体中有毒金属离子污染问题。杨祝红等^[29]利用 TiO_2 晶须催化剂的连续光催化处理设计出的(中试阶段)废水装置,处理难降解有毒有机物废水的效率与小试相比,提高了 5 倍以上,为工业化应用开拓了广阔的应用前景。

3 废水工业化处理存在的问题及发展方向

纳米 TiO_2 光催化作为一种新型的水污染控制技术,对于高浓度难降解工业有机废水的研究虽然在理论和实践上取得了较大的成果,但绝大多数尚处于实验室和理论探索阶段,目前中试放大的成果报道极少。限制该技术工业化推广应用的主要原因有 ①由于纳米 TiO_2 带隙较宽,能利用的太阳能仅占太阳光强的 4% ~ 6%,利用率极低,而采用紫外灯或汞灯为光源能耗大。②纳米 TiO_2 粒度细小,在废水处理过程中易随水流失,回收困难。③缺乏大型高效光催化氧化反应器。④对单一组分的降解研究与实际多组分复杂废水的情况相距甚远。因此,纳米 TiO_2 光催化技术在工业有机废水处理领域的发展方向应主要集中在以下几个方面:

a. 开展纳米 TiO_2 的改性研究。通过光敏化、掺杂等技术,一方面可拓宽激活 TiO_2 的光谱范围,使之光响应波长红移至可见光区,从而解决对 UV 的局限依赖型,以直接利用太阳能辐射;另一方面可提高纳米 TiO_2 的光催化效率,缩短反应时间。

b. 开发纳米 TiO_2 的固定化技术。筛选出比表面积高、孔径大、活性好、固载量多、耐冲击性能强的载体,通过溶胶-凝胶等方法将纳米 TiO_2 固定于载体上,制备出高效、不易流失、不易失活且可以回收利用的负载型纳米 TiO_2 ,以利于其工业化应用。

c. 研制低耗、高效、多功能、集成式实用的光催化反应器。

d. 积极进行实际工业有机废水的处理研究,通过分析有机污染物光催化降解过程中形成的中间产物,并根据定量的理论推导、计算,探讨催化反应机理,以更好的控制反应条件,有效地利用催化剂的催化活性。

随着纳米 TiO₂ 应用研究的不断深入开展,纳米 TiO₂ 光催化技术必将在保护生态环境、实现可持续发展事业中发挥愈来愈大的作用。

参考文献：

[1] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of TiO₂ in aqueous suspensions [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16 :697 ~ 700.

[2] 钟理, 吕扬效. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. 化工进展, 1998, 17(4) :51 ~ 53, 64.

[3] Chung K T, Stevens S E. Degradation of azo dye by environmental microorganisms and helminthes [J]. Environ Toxicol Chem, 1993, 13(11) :2121 ~ 2132.

[4] Epling G A, Lin C. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light [J]. Chemosphere, 2002, 46 :561 ~ 570.

[5] Cheng M Y, Yu J C, Wong P K. Degradation of azo dye Procion Red MX - 5B by photocatalytic oxidation [J]. Chemosphere, 2002, 46(6) :905 ~ 912.

[6] Styliidi M, Kondarides D I, Verykios X E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions [J]. Applied Catalysis B :Environmental, 2003, 40 :271 ~ 286.

[7] Tanaka K, Padernpole K, Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes [J]. Water Res, 2000, 34 (1) :327 ~ 333.

[8] 王成国, 邓兵. 纳米 TiO₂ 光催化氧化处理直接耐晒翠蓝染色废液 [J]. 印染, 2004(7) :10 ~ 12.

[9] 李耀中, 孔欣, 周岳溪, 等. 流化床光催化氧化处理印染废水中试研究 [J]. 中国环境科学, 2003, 23 (3) :230 ~ 234.

[10] Rabindranathan S, Devipriya S, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 102(2/3) :217 ~ 229.

[11] Moctezuma E, Leyva E, Monreal E, et al. Photocatalytic degradation of the herbicide “ paraquat ” [J]. Chemosphere, 1999, 39(3) :511 ~ 517.

[12] Kang M. Preparation of TiO₂ photocatalyst film and its catalytic performance for 1, 1'-dimethyl-4, 4'-biimidium dichloride decomposition [J]. Applied Catalysis B :Environment, 2002, 37 :187 ~ 196.

[13] Bandala E R, Gelover S, Leal M T, et al. Solar photocatalytic degradation of Aldrin [J]. Catalysis Today, 2002, 76(2 ~ 4) :189 ~ 199.

[14] Lu Ming-chun, Chen Jong-nan, Chang Kuo-tai. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur [J]. Chemosphere, 1999, 38 (3) :617 ~ 627.

[15] Lu Ming-Chun, Chen Jong-Nan. Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(2 ~ 3) :117 ~ 122.

[16] Tennakone K, Tilakaratne C T K, Kottegode I R M. Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst [J]. Water Research, 1997, 31 (8) :1909 ~ 1912.

[17] 周波, 鲍长利, 冯志兵, 等. 天然沸石负载 TiO₂ 光催化降解敌敌畏和对硫磷 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(6) :33 ~ 35.

[18] Balcioglu I A, Arslan I. Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry [J]. Environmental Pollution, 1998, 103 :261 ~ 268.

[19] Mansilla H D, Yeber M C, Freer J, et al. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(4) :273 ~ 278.

[20] 吴育飞, 胡瑞省. 纳米二氧化钛粉体的制备及光催化活性的研究 [J]. 河北化工, 2002(6) :37 ~ 39.

[21] Domínguez C, García J, Pedraz M A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water [J]. Catalysis Today, 1998, 40(1 ~ 2) :85 ~ 101.

[22] Rao N N, Dube S. Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap/detergent products using suspended TiO₂ catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A :Chemical, 1996, 104(3) :1197 ~ 1199.

[23] 冯良荣, 谢卫国, 吕绍结, 等. 纳米 TiO₂ 对光催化降解 SDBS 的影响 [J]. 水处理技术, 2002, 28(3) :149 ~ 151.

[24] Mohamed K, Asma Z, Rachid B. Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO₂ [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry, 2003, 159 :61 ~ 70.

[25] 赵峰, 魏宏斌, 徐迪民, 等. 光学纤维载 TiO₂ 膜光催化氧化降解苯酚 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(12) :51 ~ 53.

[26] 赵文宽, 覃榆森, 方佑龄, 等. 水面石油污染物的光催化降解 [J]. 催化学报, 1999, 20(3) :368 ~ 372.

[27] 陈爱平, 卢冠忠, 杨阳, 等. TiO₂/膨胀珍珠岩漂浮光催化剂的成膜和浮油降解机理 [J]. 华东理工大学学报, 2004, 30(1) :57 ~ 60, 77.

[28] Chen Ding-wang, Ray A K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56 :1561 ~ 1570.

[29] 杨祝红. 二氧化钛晶须的制备及光催化处理废水研究 [D]. 南京 南京工业大学, 2003.