

水 处理新技术 与能源自给途径

SHUI CHULI XINJISHU YU NENGYUAN ZIJI TUJING

陆煜康 等编著

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



水处理新技术与能源自给途径

陆煜康 等编著



机械工业出版社

本书汇集了当前国内外水处理技术最新的研究成果和发展动向，特别是国外研究的三大水处理技术：膜处理技术、超临界水氧化技术、光催化氧化技术。探讨了可再生能源在水处理中的开发和应用、新型混凝剂技术、电子射线消毒技术、新型接触载体技术、剩余污泥炭化技术、IT 控制与管理技术等。对每一种新技术都介绍了基本原理、处理工艺、应用实例和出现的问题及其解决的方法，并介绍了不同的工艺处理流程。以有利于研究者吸取国内外有益的经验，缩短研究过程，加快新技术的开发和应用。

水处理的节能和能源自给是一个重要问题，直接关系到水处理的发展和环境保护，书中重点探讨了如何利用水处理厂的现有条件，实现能源自给的途径，以降低处理费用，促进水处理技术的发展。

图书在版编目 (CIP) 数据

水处理新技术与能源自给途径/陆煜康等编著. —北京：机械工业出版社，2008.6
ISBN 978-7-111-24331-1

I. 水… II. 陆… III. 再生资源：能源-应用-水处理 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 088409 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑：何文军 责任校对：张晓蓉

封面设计：陈沛 责任印制：杨曦

三河市国英印务有限公司印刷

2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm · 22.75 印张 · 560 千字

标准书号：ISBN 978-7-111-24331-1

定价：48.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

销售服务热线电话：(010) 68326294

购书热线电话：(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话：(010) 88379510

封面无防伪标均为盗版

编者的话

为了解当前给水排水技术和工艺的发展趋势，探讨水处理节能和能源自给途径，跟踪水处理技术的发展，在参阅国内外文献的基础上，以当前三大新技术为主线，力图从技术原理、工艺流程、存在问题和解决方法等方面加以介绍。对三大新技术以外的给水排水技术的发展也加以收集整理，并对这些新技术的应用价值和发展前景提点不成熟的看法。

本书综合介绍了膜处理技术、超临界水氧化技术、光催化氧化技术、节能和能源自给的途径、新型混凝剂技术、电子射线消毒技术、新型接触载体技术、剩余污泥炭化技术、IT控制与管理技术等。在此要说明一点：在介绍膜处理技术中采用的“膜式活性污泥法（Membrane activated sludge process）”是国外普遍采用的技术名词，国内将此命名为“膜生物反应器（Membrane Bioreactor, MBR）”，笔者认为“反应器”应理解为“容器”，是规模较小的处理设备。而膜处理的规模现在已经较大，名称不能反应内容。同时，为便于国际交流，采用国外普遍采用的技术概念为宜，故笔者采用了 Membrane activated sludge process 的名称。

本书对上述这些技术的基本原理、处理工艺、实际应用情况都作了介绍，并指出在处理过程中出现的问题及其解决方法，并介绍了城市给水处理、生活污水处理和各种工业废水处理的不同处理工艺的特点。

超临界水、光催化氧化是处于发展中的技术，除介绍了基本原理、流程、设备及其发展趋势外；也尽可能地介绍当前应用情况。在当前能源紧张的情况下，给水排水处理厂如何实现能源自给，是一个重要的技术课题。编者企图根据处理厂的自身地域条件，从太阳能、风能和生物能源（污泥处理的利用）几个方面进行了探讨，以便逐步实现部分或全部能源自给。

本书可作为水处理研究院、所、新技术公司研究、开发新技术参考；也可供大专院校毕业生撰写论文时参考。

技术在不断的发展，本书汇集的仅仅是 2000 年以来国内外的技术发展情况和研究成果。希望与广大读者一起不断地探索，为发展我国的给水排水技术尽一点义务。

本书涉及的技术范围较广，限于笔者水平，难免有对技术的理解不透或理解错误之处，恳请广大读者指正，以便准确地研究和应用这些技术。

编者

前 言

近年来，国内水处理刊物相继报道了国内外水处理新技术的发展概况，但由于文章遍布各个刊物，零星分散，缺乏对新技术发展和应用的完整概念。为了使读者能够系统地了解当前国内外水处理新技术的发展情况，编者查阅了大量期刊和文献，跟踪了解水处理技术的发展过程和当前达到的水平。对近年来水处理界出现的三大新技术（膜处理技术、光催化氧化技术、超临界水氧化技术）作了较为系统的整理。这些新技术至2000年已初步进入实用阶段，并经过不断完善，取得了很大的改进。为了对这些新技术有个系统的、完整的了解，探讨其原理、借鉴其成熟的工艺流程及明确其尚需要解决的问题，以有助于我国水处理技术的研究开发，提高水处理技术水平。

水处理耗能大是影响水处理普及的重要原因。如何节能和如何利用水处理厂的自身有利条件，解决能源问题，大幅度降低水处理成本，是一个重大的课题。本书第五篇根据水处理厂现有的条件探讨利用太阳能、风能和污泥沼气发电，以减少对外部能源的需求，逐步实现部分或全部能源自给。只有解决能源问题，水处理，特别是污水处理才能稳定发展。水处理厂自行发电，减少市电的能耗，降低水处理成本，降低水价。也有利于污水排放单位积极解决污染源问题。

本书除介绍当前三大水处理技术外，对水处理厂的能源自给、绿色高效的凝聚技术、污泥炭化处理技术、IT控制的图像处理技术等也都专列篇章加以简略介绍。但由于篇幅和编著者的水平限制，对某些环节未作更深入的探讨，这有待于读者在实践中进一步探索。

本书由陆煜康、张延灿、侯立安等编著，郭珍珍也参加了编写。并得到了中国建筑工业出版社石振华的帮助。詹才英在书稿素材的分类整理工作中做了大量的工作，张素春绘制了大量的插图，在此表示诚挚的感谢。

本书内容适于各大学、设计研究院、水处理公司在研究新技术、开发新产品时参考，也可作为大学生、硕士生、博士生撰写论文时的参考读物。

目 录

编者的话

前言

第一篇 水处理新技术与能源自给途径综述	1
第一章 膜分离水处理技术.....	1
第二章 光催化氧化技术.....	5
第三章 超临界水氧化技术.....	12
第四章 自然能源的应用.....	14
第五章 电凝聚技术.....	16
第六章 污泥碳化技术.....	18
第七章 水处理自动控制.....	20
第二篇 膜处理技术	21
第一章 膜处理技术综述.....	21
第二章 膜式给水处理.....	28
第三章 膜式活性污泥法.....	34
第四章 膜式活性污泥法在工业废水处理中的应用.....	53
第五章 膜处理技术在小区污水处理中的应用.....	62
第六章 膜堵塞的原因和解决方法.....	67
第七章 膜处理工艺的设计与管理.....	77
第八章 应用实例.....	87
第三篇 超临界水氧化技术及其应用	113
第一章 超临界水的特征和原理.....	113
第二章 水热电解氧化处理装置.....	120
第三章 有机污泥转换为能源、资源型的处理系统.....	123
第四章 低温区域水热反应剩余污泥减量化.....	127
第五章 废弃物回收和无害化处理.....	133
第六章 超临界水氧化处理技术的应用实例.....	136
第四篇 光催化氧化水处理技术	143
第一章 光催化技术综述.....	143
第二章 光催化氧化的原理.....	145
第三章 光催化氧化的应用.....	148
第四章 光催化水处理技术.....	152
第五章 几种光催化反应装置.....	160
第六章 光催化纤维组件.....	163
第七章 可视光催化反应技术.....	167
第八章 光催化氧化应用实例.....	171

第五篇 水处理节能和能源自给的途径	177
第一章 什么是可再生能源.....	177
第二章 风能的开发和利用.....	199
第三章 利用水处理设施发电.....	218
第四章 生物能—污水处理自身能源回收利用.....	220
第五章 可再生能源应用实例.....	229
第六篇 新型混凝技术	237
第一章 生物降解性混凝剂—聚谷氨酸架桥物.....	237
第二章 电凝聚技术.....	243
第三章 混凝技术应用实例.....	248
第七篇 电解水处理技术	252
第一章 生物膜电极水处理技术.....	252
第二章 电子射线水处理.....	262
第三章 电子灭菌装置.....	267
第四章 含油废水的处理.....	277
第五章 电解脱氮装置.....	280
第六章 电解法的几种组合方法.....	283
第七章 电解的应用.....	287
第八章 电解水处理实例.....	290
第八篇 剩余污泥碳化技术	295
第一章 剩余污泥碳化.....	295
第二章 污泥碳化设备.....	297
第三章 碳化污泥的有效利用.....	300
第四章 污泥碳化实例.....	301
第九篇 IT 控制与管理	304
第一章 给水检测与控制.....	304
第二章 水质预测模式控制污水处理工艺.....	312
第三章 污水处理检测与控制.....	317
第十篇 预处理及其方法	321
第一章 预处理技术.....	321
第二章 滤料自净处理设备和新型滤料.....	325
第三章 不同水源的预处理.....	336
第四章 预处理实例.....	340
附件 1 中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要（有关环境和 水处理部分）	343
附件 2 国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006~2020 年）（有关节能和水处理 部分）	345
名词索引	348
后记	350
参考文献	351

第一篇

水处理新技术与能源自给途径综述

随着科学技术的进步，水处理技术也在不断的发展，传统的水处理技术已不能满足社会发展和人们对水质的要求。由于环境污染的严峻性，对处理出水也提出了更高的排放标准，因而对传统水处理工艺进行了突破性的改进。新技术的研究不仅改进了传统处理工艺、简化了处理流程、还提高了出水水质，达到了节能、不产生二次污染、保护人类生存环境的目的。

近年来研制和发展的有三大水处理新技术：即物理化学处理技术，如臭氧、紫外线、过氧化氢、光照射等促进氧化法（Advanced Oxidation Process, AOP），超临界氧化技术及膜过滤技术。

在这些技术中，引人注目的背景是由于：过剩的营养盐类所产生的富营养化和异臭问题、硝酸盐使地下水污染问题、自然和人为的有害重金属污染问题、有机氯化物和挥发性有机化合物问题、酚等消毒副产物问题。由于对环境危害的认识逐渐加深，对病原微生物污染的认识更进了一步，不仅认识到对人类健康的影响和水的再利用，还进一步认识到对生态环境的影响。靠传统水处理技术解决这些问题相对较为困难，必须对微污染物质进行深度处理。

第一章 膜分离水处理技术

膜技术的应用开始于20世纪60年代，最早使用反渗透膜进行海水淡化。其后膜技术得到了迅速的发展，并被众多的领域应用。自用于反渗透脱盐后，又开发出纳滤、超滤和微滤技术。这些不同的膜都有其独特的性能，可满足不同的处理要求。早期大部分膜过滤采用错流过滤形式，即液体沿膜面水平的方向流动。这种过滤形式可以防止产生“膜垢”，但净化量很小，能耗很大，影响了在大规模水处理设施中的应用。

水处理中用的滤膜可分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜，各种膜的特点如下：

■ **微滤**（Microfiltration, MF）又称为微孔过滤，它属于精密过滤，其基本原理是筛分过程，在静压差作用下滤除 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的微粒，操作压力为 $0.7 \sim 7 \text{kPa}$ ，原料液在压差作用下，其中水（溶剂）透过膜上的微孔流到膜的低压侧，为透过液，大于膜孔的微粒被截留，从而实现原料液中的微粒与溶剂的分离。微滤过程对微粒的截留机理是筛分作用，决定膜分离效果的是膜的物理结构，孔的形状和大小。

■ **超滤**（Ultrafiltration, UF）是以压力为推动力，利用超滤膜不同孔径对液体进行分离的物理筛分过程。超滤同反渗透技术类似，是以压力为推动力的膜分离技术。在从反渗透到电微滤的分离范围的谱图中，居于纳滤（NF）与微滤（MF）之间，截留物分子量范围为 $50 \sim 50$ 万道尔顿，相应膜孔径大小的近似值为 $50 \sim 1000 \text{\AA}$ 。

纳滤 (Nanofiltration, NF) 一个很大特性是膜本体带有电荷, 这是它在很低压力下具有较高除盐性能和截留相对分子质量为数百的物质, 也可脱除无机盐的重要原因。

目前纳滤膜多为薄层复合膜和不对称合金膜, 纳滤膜有如下特点:

1) NF 膜主要去除直径为 1nm (纳米) 左右的溶质粒子, 故被命名为“纳滤膜”, 截留物相对分子质量为 200 ~ 1000 道尔顿。

2) NF 膜对二价或高价离子, 特别是阴离子的截留率比较高, 可大于 98%, 而对一价离子的截留率一般低于 90%。

3) NF 膜的操作压力低, 一般为 0.7MPa, 最低为 0.3MPa。

4) NF 膜多数为荷电膜, 因此, 其截留特性不仅取决于膜孔大小, 而且还有膜静电作用。

反渗透 (reverse osmosis, RO) 最早应用的反渗透膜醋酸纤维素和芳香聚酰胺非对称膜是按照海水和苦咸水除盐要求开发的, 对 NaCl 的截留率高达 99.5% 以上, 操作压力高达 10.5MPa, 称为高压 RO, 以后开发的一些高压 RO 复合膜使海水反渗透除盐的操作压力可降至 6.5MPa, 1995 年以后开发的低压 RO 膜可在 1.4 ~ 2MPa 下进行苦咸水除盐, 对 NaCl 的截流率仍高达 99% 以上。

目前, 在水处理领域, 膜的利用已逐渐普及, 半导体制造厂、食品厂、医疗单位等都要生产纯净水, 几乎都采用了膜处理技术。在给水处理中已进入到应用阶段, 一般用膜处理代替常规的砂滤池或滤池。另外, 在活性污泥池中浸没型膜式活性污泥法也已开发, 已经应用到有机工业废水和生活污水处理中。膜式水处理是组成闭合系统和循环系统不可缺少的技术。超滤技术现已在水处理领域中应用, 主要用于以下几个方面: 饮用水供水终端、地表水处理、海水淡化处理、污水回用处理。

第 1 节 膜法水处理技术的现状及趋势

以高分子分离膜为代表的膜分离技术作为一种新型的流体分离单元操作技术, 30 年来取得了令人瞩目的巨大发展。

膜分离水处理技术的适用范围如图 1-1-1 所示。

膜传递模型可以分为两大类: 一类是非平衡热力学或称不可逆热力学为基础的模型, 另一类是以膜及分离物质的物化性质和传递特性为基础的模型。在前一类模型中, 膜被划分成很多薄层来考虑, 当所划分的体积足够小时, 每个体系都可以作为平衡体系来处理。这类模型不涉及有关膜物理化学性质及传递特性。在后一类模型中, 通量与过程作用力之间的关系符合某种传递机理。因

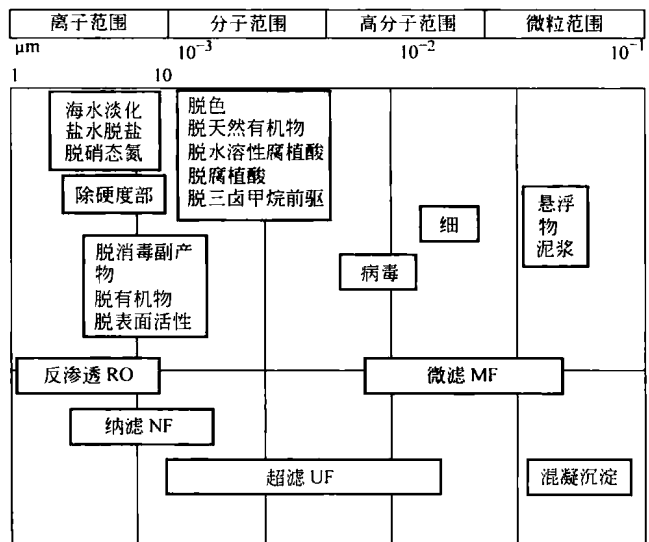


图 1-1-1 膜法水处理的适用范围

此, 在这类模型中往往包含膜和溶液的物理化学性质与传递特性。

第 2 节 膜分离法在水处理中的应用

膜分离法在水处理中大致用于如下几个方面:

(1) 饮用水处理 超滤膜可去除细菌和病毒, 由于饮用水的质量很高 (浊度和悬浮固体都非常低), 可以采用高通量的滤膜。

(2) 地表水处理 UF 系统大多用在地表水处理上, 处理后的水用于灌溉或作为反渗透的进水来制备工业用水。在荷兰采用这类工艺的工厂较普遍。

(3) 海水淡化 中东地区是水资源缺乏最严重的地方。从 20 世纪 60 年代起, 膜技术就用于海水淡化以解决缺水问题。但由于传统的预处理方法存在的问题, 无法提供合格的进水水质, 膜污染严重。在这种工况下处理, 出水量达不到最初设计的 30%。

(4) 污水回用 城市污水经处理后作为工业用水, 甚至作为饮用水的资源。这在技术上是完全可以实现的。目前在纳米比亚的 Windhoek 已经在建设一个 850T/h 的水厂, 就是采用膜技术将污水处理厂的出水回用为饮用水。

下面介绍膜分离原理及膜分离装置。

(1) 膜分离原理 为使膜在高浓度活性污泥悬浊液中连续过滤而不堵塞, 大多采用侧向流过滤。侧向流过滤方式是原液与膜表面呈平行流动, 产生剪切力, 清除附于膜表面的泥层, 保持高通量的过滤方法。

浸没型有机平膜材料为聚乙烯, 孔径为 $0.4\mu\text{m}$ 的精密过滤膜。这种精密过滤膜, 在过滤活性污泥悬浊液时, 膜表面会形成泥饼层, 过滤阻力的模型, 见公式 (1-1)。

$$J = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_g + R_p)} \quad (1-1)$$

式中 J ——滤速 (通量) (m/s);

Δp ——操作压力 (Pa);

η ——粘性系数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

R_m ——膜自身阻力 ($1/\text{m}$);

R_g ——膜表面形成泥饼层的阻力 ($1/\text{m}$);

R_p ——膜微孔堵塞产生的阻力 ($1/\text{m}$)。

在实际运转中的阻力以 R_g 最大。通量与压力成正比例, 但由于操作压力增加, 泥饼层密实 R_g 增大, 处理水单位流量的能耗增加。在低压力下转运则能耗降低, 药剂清洗次数减少。在实施中, 处理方式因污水的性质不同而不同。表 1-1-1 是操作压力、通量和药液清洗次数。

表 1-1-1 浸没型有机平膜的运转条件

处理方式	污泥种类	设计通量/ m/d	操作压力/ kPa	清洗频率/月	药液
UM 系统	活性污泥	5	10 ~ 30	2 ~ 3	次氯酸钠
	混凝污泥	1	10 ~ 30	2 ~ 3	草酸
J 系统	活性污泥	5	10 ~ 30	2 ~ 3	次氯酸钠
	沼气发酵污泥	0.1	0.1	2 ~ 3	柠檬酸

浸没型有机平膜材料为聚乙烯、孔径为 $0.4\mu\text{m}$ 的精密过滤膜。这种精密过滤膜，在过滤的活性污泥呈悬浊液时，膜表面会形成泥饼层。在实际运转中，由于操作压力增加，泥饼层密度增大，处理水单位流量的能耗增加。在低压力下转运则能耗降低，药剂清洗次数减少。在实施中，因处理方式和污水的性质不同而不同。

(2) 膜分离装置 用浸没型有机平膜开发的常规膜分离装置，需要用高压泵压送，浸没型使用抽出压力，可大幅度地节省能量。但是，膜的强度问题使膜组件的组成较为困难，以无纺布为基材用聚乙烯材料的处理膜，采用 ABS 树脂的膜用滤板固定技术开发的浸没型有机平膜已实用化。

为使有机平膜错流过滤，采用向活性污泥中曝气的方法。处理的水单位流量能耗与常规内压型相比下降 20%。由于曝气，产生错流对膜表面进行有效的清洗。可减少药液清洗次数，管理方便。常规膜的清洗采用次氯酸钠，药液的清洗易使膜老化，影响膜的使用寿命。而浸没型平膜材料，用次氯酸钠清洗不会使膜老化，也不会影响膜的寿命。可干燥保存，膜的更换容易。与管状内压型膜比较，如表 1-1-2 所列。

表 1-1-2 浸没型有机平膜与管状内压型膜的比较

膜的类别	浸没型有机平膜	管状内压型膜
型式	板状、外压式(设于池内)	管状、内压式(设于池外)
膜材质	聚乙烯	聚丙烯
形状	平板状, $\text{m}^2/\text{组}$	管状 $2.3\text{m}^3/\text{堆}$ (18 根)
膜保管方法	干燥状态	湿润状态(防霉措施)
原液(污泥)流路	膜间和水池内自由流动(不易堵塞)	窄路内强制流动(易堵塞)
操作压力	小(-30kPa 左右, 吸附式)	大(250kPa 左右, 加压过滤)
清洗方式	自动清洗, 药剂清洗	定期药剂清洗
配管、控制系统	简单	自动阀多, 复杂

第二章 光催化氧化技术

第1节 光催化概述

光催化（Photocatalysis）是在光的照射下产生类似光合作用的光催化反应，产生出氧化能力极强的自由羟基和活性氧，具有很强的光氧化还原功能，可氧化分解各种有机化合物和部分无机物，能破坏细菌的细胞膜和固化病毒的蛋白质，可杀灭细菌和分解有机污染物，把有机污染物分解成无污染的水和二氧化碳，因而具有极强的杀菌、除臭、防霉、防污、自洁、清除甲醛和净化空气功能。

光催化的特性为利用空气中的氧分子及水分子将所接触的有机物转换为二氧化碳和水，自身不起变化，却可以促进化学反应的物质，理论上有效期较长、维护费用低。同时，二氧化钛本身无毒无害，已广泛用于食品、医药、化妆品等各种领域。

光催化氧化在我们身边就经常发生，植物的光合作用形成叶绿素，就是有机金属络合物的一种。称为光催化。科学研究表明，光催化可以处理空气中极低浓度的有害化学物，而且本身不会释放出有害物质。在实际应用中，光催化是以纳米级二氧化钛（Titanium Dioxide, TiO_2 ）为代表的具有光催化功能的光半导体材料的总称。光催化反应如图 1-2-1 所示。

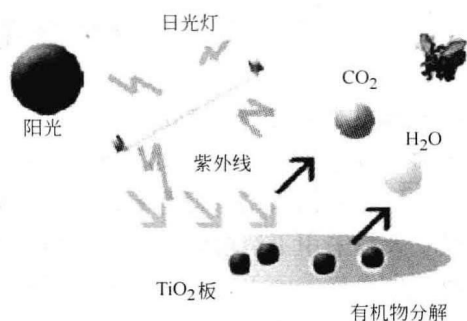


图 1-2-1 光催化反应

光催化在光的照射下产生氧化能力极强的氢氧自由基和活性氧，具有很强的光氧化还原功能。可氧化分解各种有机化合物和部分无机物，能破坏细菌的细胞膜和固化病毒的蛋白质，可杀灭细菌和分解有机污染物，把有机污染物分解成无污染的水（ H_2O ）和二氧化碳（ CO_2 ），因而具有极强的杀菌、除臭、防霉、防污自洁及净化空气的功能。

（1）光催化基本原理 光催化的原理是光催化剂纳米材料被太阳光、灯光（紫外线）照射后，表面电子（ e^- ）被激励，同时生成带电的正孔（ h^+ ），正孔（ h^+ ）和空气中的氧（ O_2 ）、水（ H_2O ）发生反应，产生具有极强氧化作用的活性氧。有机物污染物、臭气、细菌等被氧化分解，而电子（ e^- ）还原成空气中的氧。

光催化反应可分为下列几个步骤：

①反应物、氧气及水分子吸附于二氧化钛表面；②经光照射后，二氧化钛产生电子及空穴；③电子和空穴分别扩散到二氧化钛粒子表面；④电子、空穴和氧及水分子形成氢氧自由基；⑤氢氧自由基和反应物进行氧化反应；

光催化是利用特定波长光源的能量产生催化作用，使周围氧及水分子激发成极具活性的 OH^- 及 O^{2-} 自由离子基，这些氧化力极强的自由基几乎可分解所有对人体或环境有害的有

机物质及部分无机物质。

(2) 光催化材料 用作光催化的化合物有 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 等氧化物及 CdS 、 ZnS 等硫化物。其中二氧化钛具有强大的氧化还原能力，化学稳定性高且无毒，常用作光催化剂。

TiO_2 为 N 型半导体，分子结为闪锌晶格，其中钛原子具有 22 个电子，利用外围 3d 轨道的 4 个价电子与氧原子形成共价键 (Covalent Bond)。在自然界中，二氧化钛以锐钛矿 (Anatase)、金红石 (Rutile) 及板钛矿 (Brookite) 三种结晶组态存在，广泛使用的为锐钛型和金红型。作为光催化材料的二氧化钛，一般为锐钛矿结晶或锐钛矿与金红石的混合结晶；而用于工业颜料的钛白粉则为金红石结晶。这两种不同用途的 TiO_2 的比较如表 1-2-1 所列。

表 1-2-1 两种不同用途的 TiO_2

技术指标	光催化级	颜料级
颗粒粒径/nm	0.5 ~ 20	210
比表面积/(cm^2/g)	200	8
密度/(cm^3/g)	3.9	4.2

注：纳米 (nm) = 10^{-9}m

第 2 节 光催化氧化技术在污水处理中的应用

1. 光催化氧化技术的应用

光催化技术的研究始于 20 世纪 70 年代的后半期，用作催化的化学物有 TiO_2 、硫化镉、硫化亚铅、铈或钛系层状复合氧化物、二氧化铁等。用光照射催化剂时由于光生成空穴，氧化力强。大都采用不溶解的、稳定的半导体粉末二氧化钛，与水分解成氧和氢。从含乙醇的水溶液中生成氢，因水和氮合成氨，还原二氧化碳。含氨和二氧化碳的水溶液合成氨基酸，氰基化离子或酪酸离子，变为纳米 TiO_2 能处理多种有毒化合物，包括工业有毒溶剂、化学杀虫剂、木材光催化技术也被用于无机污染物的处理。利用光催化法在柠檬酸根离子存在下，可以使 Hg^{2+} 被还原成 Hg 而沉积在 TiO_2 表面；此法同样适用于铅。 TiO_2 光催化可能降解的无机污染物还有氰化物， SO_2 、 H_2S 、 NO 和 NO_2 等有害气体也能被吸附在 TiO_2 表面，在光的作用下转化成无毒无害物质，并可回收贵金属。水污染有机物的分解研究几乎都涉及到 TiO_2 光催化。

光催化是与常规热能催化相对应的催化技术，光催化主要是有机金属络合物和半导体。现在商用的光催化剂几乎都是二氧化钛 (TiO_2)，可以说是半导体光催化。半导体光催化的一般机能是脱臭、抗菌、灭菌、防污、去除有害物等。

所谓促进氧化法 (Advanced Oxidation Process, AOP) 是在紫外线、放射线、超声波等的照射下使臭氧氧化、过氧化氢和金属离子共存下的臭氧氧化，在电解下的臭氧氧化、高 pH 下的臭氧氧化等，由于羟基基团具有强力的氧化力，是分解难分解有机物的技术。羟基基团是一种强氧化剂，几乎可分解所有的有机物，但不能有选择性的分解。如有碳酸离子或重碳酸离子参与反应，则反应停止。促进氧化法对二恶英、邻苯二甲酸化合物或农药的分解都是很有效的方法。因为不能有选择性的分解去除污水中的有机物，影响了对某一处理物的

反应。反之,有可能产生有害的副产物。为此,应了解促进氧化法的特性,合理地开发应用技术,使之与其他方法组合,以达到最佳的处理效果。

光催化技术是用光照射二氧化钛等半导体产生空穴和电子的氧化还原,对污染物进行处理,是利用光能分解处理有机化学物质。光照射二氧化钛和太阳能电池相同,保持负电荷与保持正电荷的电子产生空穴。这种电子的还原力很强,在空穴处具有很强的氧化力,由于水和溶解氧等的反应,产生OH基和超氧化的活性氧(O^{-2})。这种OH基的能量构成有机物分子中的碳-碳或碳-氧、碳-氮、氧-氢等的结合能量相当于120kcal/mol。这些结合可简单的阻止水和二氧化碳等的氧化分解。不使用有毒的化学剂,只用光照射就可以使有机物全部分解,成为无害化物质。而且二氧化钛资源丰富,价格便宜,耐久性也好,用作光催化剂时自身不发生变化,可半永久使用。

二氧化钛光催化剂与臭氧都产生强的氧化力,几乎分解所有的有机物和二氧化碳。这种光催化作用,对水中溶解的各种有害的有机物,包括二恶英几乎可以全部分解。

光催化反应是表面反应,污染物与光催化剂表面接触,分解反应受到制约。因此,需要有比表面积大的光催化剂,使污染物易于与光催化剂表面接触,产生高活性。为此,采用超细微粒的光催化剂,与含有有害物的水混合并悬浮于水中,经光照射使有机物分解的方法。但是,使用这种粉末的光催化剂制作较困难,水处理后的催化剂不易分离。

为了克服这些缺点,采用溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法是以二氧化钛溶胶为基材,烧结成涂层,烧结后的二氧化钛为透明的薄膜。可以在水处理中连续运行,不需要维护。为提高光催化剂性能,研究了一种透明的硅溶胶薄膜涂层,即用硅溶胶在光催化剂内壁的细孔内涂有二氧化钛透明薄膜,比表面积保持在 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。因硅溶胶透明,光可照射到内部,产生良好的光催化反应。因而可分解去除有害的有机物。

2. 光催化在水处理中的应用

光催化氧化技术可去除生化处理无法降解的有机污染物,用作预处理,可降低生化处理负荷或有利于下一级的处理;用于后处理,可使残余的污染物氧化成 CO_2 和 H_2O ,达到零排放。

传统的水处理方法存在效率低、成本高、二次污染等问题,污水治理一直得不到好的解决。纳米技术的发展和运用很可能彻底解决这一难题。

研究表明,纳米 TiO_2 能处理多种有毒化合物,可以将水中的烃类、卤代烃、酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂、木材防腐剂 and 燃料油等很快地完全氧化为 CO_2 、 H_2O 等无害物质。此外,纳米 TiO_2 在降解毛纺染料废水、有机溴(或磷)杀虫剂等方面也有一定效果。无机物在 TiO_2 表面也具有光化学活性。例如,废水中的 Cr^{6+} 具有较强的致癌作用,在酸性条件下, TiO_2 对 Cr^{6+} 具有明显的光催化还原作用。在pH值为2.5的体系中,光照1h后, Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 。还原效率高达85%。迄今为止,已经发现有3000多种难降解的有机化合物可以在紫外线的照射下通过纳米 TiO_2 或 ZnO 而迅速降解,特别是当水中有机污染物浓度很高或用其他方法很难降解时,这种技术有着明显的优势。德国开发出了利用阳光和光催化剂对污水进行净化的装置。

虽然利用纳米光催化 TiO_2 进行水处理目前还未得到广泛应用,但可以看出它未来的应用前景必将非常广阔。

(1) TiO_2 处理污水中的有害污染物 使氯化化的碳氢化合物用于金属脱脂和电子部件的

清洗、干洗等。氯化的碳氢化合物中产生的三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE) 是地下水污染的化合物。TCE 有毒性, 在天然水和饮用水中是一个严重的问题。为使污染物分解, 采用 TiO_2 与阳光组合处理已有数年。特别是在室外采用阳光方法是有效的。对于含 TCE 的水中用污泥状的 TiO_2 与固化的 TiO_2 的方法对分解的可行性也有人进行了研究。

(2) 添加氧化剂的影响 在水溶液中的 TiO_2 进行光催化时的问题之一是 h^+ 和 e^- 的再结合, 为提高对 TCE 的分解效率, 必须控制再结合的形成。但是, 由于布气装置问题, 未对光催化分解 TCE 进行评价。因此, 用氧代替氧化剂, 投加 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 结果提高了 TCE 分解速度。用污泥状 TiO_2 与用固化的 TiO_2 取得同样的效果。

总之, TCE 分解采用 TiO_2 + 阳光是有效的。光催化的 TCE 分解以一次性反应速度表示, 依赖于阳光的强度, 以晴天为佳。使用 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化剂可以控制 h^+ 和 e^- 再结合, 提高 TCE 分解速度。 TiO_2 + 阳光的方法使 TCE 分解, 不使用人工的 UV (ultraviolet ray) 光, 可以节省电费。

3. 国内光催化应用简况

国内光催化氧化技术的研究应用也取得一系列成果, 证实了 TiO_2 光催化氧化对城市污水和印染废水、含酚废水、有机磷农药等废水有降解净化效果。当前国内采用的光催化氧化技术大致有如下几个方面:

(1) 悬浮型光催化反应器 以太阳能代替紫外光, 处理染料废水。实验结果表明: 在晴天条件下, 经过 2h 太阳能辐射以后, 阳离子蓝 x-GRRL 染料脱色率在 80% ~ 93% 之间。

(2) 阳极氧化法 在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中氧化 Ti 板和 Ti 网制取半导体薄膜光电极, 对含酚废水进行降解实验, 获得了中国专利。

(3) TiO_2 薄层光催化 对降解含磷农药进行了试验, 结果表明: 0.65×10^{-4} mol/L 的长效磷经 375W 中压汞灯照射 60min, 可完全降解至 PO_4^{3-} , 加入微量的 Fe^{3+} 或 H_2O_2 可提高降解率。

(4) 旋转式光催化反应器 对印染废水进行了降解试验, 已进入中间试验阶段。

4. 国外光催化应用现状

在当今世界性的环境污染问题越来越受到各国政府重视的情况下, 利用纳米材料进行环境治理已经成为各国高科技竞争中的一个热点。在纳米光催化方面日本、美国等国家均投入巨资开展研究与开发工作, 并大力推动其产业化, 目前已有多种产品出现, 其中所使用的纳米光催化材料绝大多数都是 TiO_2 。

(1) 日本 日本对于纳米 TiO_2 光催化的研究较早, 现在已有多家日本公司生产出了多种纳米光催化的实用产品, 如表 1-2-2 所列。

表 1-2-2 日本前十大催化公司及其主要产品

公司名称	主要产品	公司名称	主要产品
东芝	有除臭作用的光催化材料	松下电器	光催化空气净化器
	隧道照明防污灯具		具抗菌功能的照明灯具
	应用于照明灯具防污光催化膜		除臭净化设备
	具有光催化功能的高压钠灯管		低折射率且具光催化功能薄膜
	透光率好且平面光滑的照明灯具		用于空气净化的光催化剂

(续)

公司名称	主要产品	公司名称	主要产品
三菱纸业	具除臭效能的纸箱	东陶机器	汽车用防污用光催化膜
	空气净化器		光催化亲水性薄膜复合材料
	具除臭效能的热风干燥器		防污抗菌陶瓷器
	具除臭抗菌作用的冷藏柜		空气净化系统
	适用于高温高湿下的除臭板		油性防污材料
	除臭抗菌面罩		光催化防污导电建材
石川岛播磨重工业	密室环境的净化设备	大庆工业	空气净化器
	货车与船舶防污		建筑物空调系统
	储柜内部的净化设备		车用空气净化设备
	土壤净化方法与器具		光催化净化设备
	抗菌功能食品储藏柜	汇丰汽车	小型化空气净化机
	短时间内分析光催化机能的设备		具有湿度调节极高清洁能力的设备
	密闭空间空气净化器		合金半导体复合光催化剂
	气体净化设备		应用于燃烧室内防污光催化剂
三菱	大气 NO _x 分解且防污应用	日立	光催化剂附着光源
	防带电效果光催化膜		利用光催化的配水系统
	有机衬底光催化剂制备方法		光催化除臭器

(2) 韩国 韩国从 1999 年开始有光催化方面的专利出现, 起初重点为纳米光催化材料, 近年开始涉及水处理和空气净化领域。目前韩国纳米光催化商品规模仍较小, 产品以 LG 电子利用光催化生产空气净化式空调系统与 Dohabu Cleantech 的海水净化装置最受好评。

(3) 美国 美国环保署 (EPA) 是美国纳米光催化研发的主要支持单位, 其重点着重于水处理方面, 包括地下水质的改善、废水处理以及河川污染等。河川污染除了针对因农药造成污染的研究外, 对油污的研究 (包含原油) 也有相当不错的成果。

(4) 英国 英国伦敦和安大略核子技术环境公司开发了一种新的常温光催化技术, 利用纳米二氧化钛催化剂, 能将工业废液和被污染地下水中的多氯联苯类分解为 CO₂ 和水。

英国皮尔金顿公司生产出了自洁净玻璃。在玻璃表面镀一层具有光催化作用的纳米二氧化钛薄膜, 经紫外线照射后可有效降解附着在玻璃表面的有机污染物, 同时具有亲水性, 使玻璃长期保持自洁净效果。

5. 应用中需解决的问题

在用于光催化氧化的半导体氧化物中, 证明 TiO₂ 是一种最有效的光催化剂。在环境污染治理方面具有广泛的适用性, 可使芳香烃等难降解有毒有机物完全降解, 且有廉价、无毒等优点。另外, 光催化法可利用太阳光作为光源。国内外学者曾采用各种方法如贵金属沉积、过度金属离子掺杂、半导体复合等有效地提高了 TiO₂ 光催化活性, 但多数停留在试验阶段, 没有实现大规模的工业应用。

第3节 当前国外研究的几种光催化反应技术

所谓光催化是与常规热能催化相对应的，光催化是用光能机理的催化，光催化剂主要是有机金属络合体和半导体。目前，商业上使用的光催化基本上都是二氧化钛，可以说是半导体光催化剂。这种光催化利用于环境净化基本上是光催化的物理、电化学的特性。

1. 可视光

可视光应答型二氧化钛光催化随着薄膜制造技术的发展，光催化在水处理领域中有发展扩大的趋势。

光催化是激励半导体的波长超过禁带宽度的能量。这些电子从外部电路取得光电流，电子到达电极使水还原为氢，在半导体电极上残留有空穴使水氧化而生成氧。二氧化钛的禁带宽度约 3eV ，波长约 400nm ，即， 400nm 以下的波长的紫外线光照射进行反应。这种紫外线光在阳光中几乎不到 5% ，而室内的灯光和太阳光不能充分利用。在这种情况下引起了利用室内灯光和太阳光的可视光激励二氧化钛催化反应进行开发的可能。

从紫外线应答型二氧化钛到可视应答型二氧化钛的改进方法，有迁移金属的注入法和还原型二氧化钛的报道。近来，又有二氧化钛在液氮中改变价电子带能量的可视光应答的报道。使实用型可视光应答型二氧化钛得以开发。室内应用可视光二氧化钛的开发应用还会有进一步的发展。

紫外线应答型二氧化钛可变为可视光二氧化钛膜应答型处理装置的开发，这种装置在氨氛围中进行热处理，可以改进从紫外线光到可视光应答的效率。

2. TiO_2 和 WO_3

光催化反应可使物体表面亲水化易于去除污物，为使材料表面产生光催化反应分解的所有物质必须在光催化剂的表面，这样的反应才能大量去除有机污染物。现已实现了光催化剂的防污、抗菌的涂层薄技术。但，由于亲水反应必须激励起氧化钛表面的结构变化，而与常规的氧化分解反应比较，光子吸收的比较少，即光激励亲水反应的量子很低。提高二氧化钛亲水反应主要注意以下两点：

1) 亲水反应增加空穴。

2) 生成的空穴必须集聚于 TiO_2 表面。为达到这种激励效率，考虑使二氧化钛和氧化钨 (WO_3) 复合， TiO_2/WO_3 结构能量如图 1-2-2 所示。 WO_3 的光带比 TiO_2 窄， TiO_2 不吸收 $400 \sim 450\text{nm}$ 波长的可视光。 WO_3 的价电子带位于传导带 TiO_2 的正侧，在 TiO_2 部位激励的电子移到 WO_3 侧。 WO_3 部位生成的空穴移动到 TiO_2 侧。总之，构成 TiO_2/WO_3 的复合结构，在 WO_3 处产生可视光反应，空穴增加，并且空穴集聚在 TiO_2 部位。 TiO_2/WO_3 复合薄膜如图 1-2-3、图 1-2-4 所示。

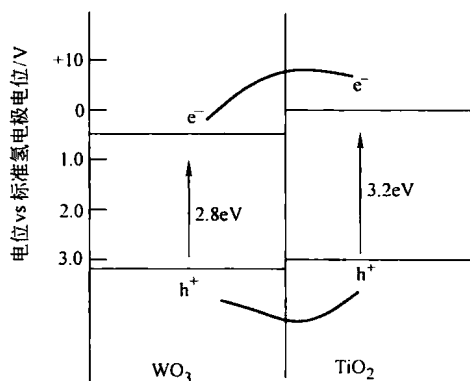


图 1-2-2 TiO_2/WO_3 复合结构