

PHOTOCATALYSIS FOR
WATER TREATMENT

光催化 水处理技术

张峰 著

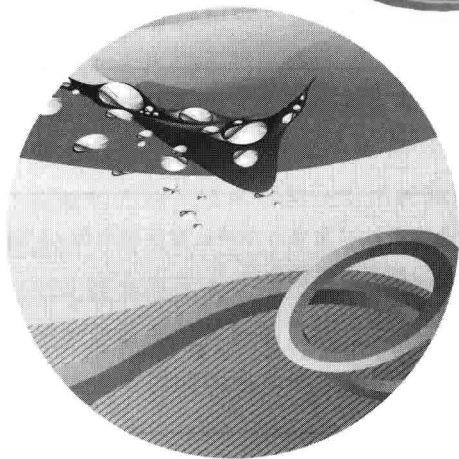


化学工业出版社

PHOTOCATALYSIS FOR
WATER TREATMENT

光催化 水处理技术

张峰 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书基于光催化水处理技术中制约其大规模应用的关键瓶颈问题,系统介绍了光催化技术的发展和光催化水处理技术的机理,总结并介绍了近年来光催化水处理技术的联合应用并详细介绍了光电联合处理难降解有机废水、电化学-光催化序批式组合工艺处理印染废水、磁场辅助光催化降解协同效应研究以及生物慢滤-光催化串联组合工艺处理硝酸盐微污染地下水等联合应用实例。

本书具有较强的技术性和应用性,可供环境工程、市政工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等院校相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

光催化水处理技术/张峰著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 5

ISBN 978-7-122-23517-6

I. ①光… II. ①张… III. ①光催化-应用-水处理
IV. ①TU991. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 066763 号

责任编辑: 刘兴春

装帧设计: 韩 飞

责任校对: 王素芹

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 193 千字 2015 年 5 月北京第 1 版
第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

水资源在被人类利用的社会循环过程中，一些杂质和污染物不可避免地被带入水体之中，降低了水的使用价值。随着现代工业文明的发展和人口的增长，人类社会对于洁净水资源的需求比以往显得更加迫切。而水资源的短缺，特别是环境污染导致的“水质型”缺水已经成为全球化的问题。在解决水资源短缺的“开源节流”过程中，寻找经济、高效、低耗的水污染控制技术成为研究学者们的重要任务。

在众多的水处理技术中，光催化水处理技术被研究学者们公认为是最具发展潜力的技术之一。1972年 Fujishima 和 Honda 在光催化技术发展史上具有划时代意义的研究报道发表不久，1976年加拿大内陆水中心的 Carey 等研究学者就将光催化技术引入到了水处理领域。近年来的发展中，为实现利用太阳能在温和条件下激发光催化水处理过程这一目标，大量的研究集中于可见光响应、电子-空穴高分离率等新型光催化剂的开发工作。但现阶段，在制约光催化技术规模化应用的瓶颈问题无法得到根本解决，新型光催化剂尚无法成熟使用的背景下，尝试采用传统的物理、化学、生物工艺与二氧化钛光催化水处理技术联合运用，以达到弥补光催化缺陷、提升联合系统整体效率等目标的方法，已成为一种行之有效的水处理技术手段，是一种值得考虑的加速光催化水处理技术推广应用速度的可选择模式。

本书共分6章，其中第1章对光催化技术的发展和光催化水处理技术的机理进行了概述；第2章对近年来光催化水处理技术的联合应用进行了总结介绍；第3章~第6章，结合著者研究成果，对光电联合处理难降解有机废水、电化学-光催化序批式组合工艺处理印染废水、磁场辅助光催化降解协同效应研究以及生物慢滤-光催化串联组合工艺处理硝酸盐微污

染地下水等几个联合应用实例进行了介绍。

本书是在著者近年来从事光催化水处理技术研究成果的基础上，参考国内外该领域众多研究资料完成的，具有较强的技术性和应用性，可供环境工程、市政工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

在著作出版之际，感谢中国地质大学（北京）冯传平教授、中国水利水电科学研究院李文奇教授级高工以及太原理工大学崔建国教授在研究工作中的悉心指导。感谢武婕、李玉娟、廖光聪、陈坤等同志在研究进行中的大力帮助。感谢姜俐峰、王佼等同志在书稿校对和图形输入方面所做的工作。

本著作的完成得益于国家“十一五”科技支撑计划重点项目（2006BAD01B03）、山西省青年科技研究基金项目（2013021011-8）、国家自然科学基金青年科学基金项目（51408397）以及太原理工大学校基金青年团队启动项目（2013T082）的共同资助，在此致以真挚的谢意。

由于著者的学识水平和经验阅历所限，本书虽经过多次修改，但书中难免有疏漏及不当之处，还恳请有关专家和广大读者给予批评、指正。

著者

2015年1月

目 录

第 1 章 光催化水处理技术概述 1

1.1 绪论	1
1.1.1 光催化技术的出现和发展	1
1.1.2 光催化技术的应用领域	2
1.2 非均相光催化水处理技术原理	13
1.2.1 半导体能带理论	13
1.2.2 半导体光激发及电荷迁移过程	14
1.2.3 非均相光催化水处理反应过程	17
1.2.4 水处理效率的影响因素	21
1.2.5 光催化水处理反应动力学模型	32
1.3 光催化水处理技术处理不同废水的研究进展	34
1.3.1 光催化技术处理难降解有机物研究进展	35
1.3.2 光催化技术处理印染废水研究进展	37
1.3.3 光催化技术处理氮污染废水研究进展	38
1.3.4 光催化技术处理其他废水研究进展	40
1.4 制约应用的瓶颈问题	41
参考文献	42

第 2 章 光催化水处理技术与其他技术联合运用 52

2.1 联合运用的提出	52
2.2 常见联合运用模式及研究进展	54
2.2.1 光催化与电化学联合运用	55

2.2.2	光催化与吸附、过滤等物理方法联合运用	58
2.2.3	光催化与化学氧化技术联合运用	62
2.2.4	光催化与超声、微波及磁场的联合运用	64
2.2.5	光催化与生物法联合运用	68
	参考文献	71

第3章 光电联合协同处理难降解有机废水 78

3.1	引言	78
3.2	材料与方法	80
3.2.1	主要试剂与仪器	80
3.2.2	固载型光催化剂的制备	80
3.2.3	实验装置的构建	81
3.2.4	实验方法	82
3.2.5	测试方法	83
3.3	光电联合氧化运行效果及影响因素	83
3.3.1	联合工艺与单独工艺比较	83
3.3.2	协同作用机理分析	87
3.3.3	动力学分析	91
3.3.4	运行条件对于光电联合降解苯酚的影响	94
3.3.5	反应条件的优化分析	100
3.4	小结与应用展望	106
	参考文献	107

第4章 电化学-光催化序批式组合工艺处理印染废水 110

4.1	引言	110
4.2	材料与方法	111
4.2.1	主要试剂与仪器	111
4.2.2	固载型光催化剂的制备	112
4.2.3	实验装置的构建	113
4.2.4	实验方法	114

4.2.5	测试方法	115
4.3	电化学-光催化序批式组合工艺运行效果分析	115
4.3.1	电化学技术处理酸性橙 II 废水	115
4.3.2	光催化技术处理酸性橙 II 废水	125
4.3.3	电化学-光催化序批式组合工艺处理酸性 橙 II 废水	131
4.4	小结与应用展望	136
	参考文献	137

第 5 章 磁场辅助光催化降解协同效应研究 139

5.1	引言	139
5.2	材料与方法	140
5.2.1	主要试剂与仪器	140
5.2.2	固载型光催化剂的制备	141
5.2.3	实验装置的构建	144
5.2.4	实验方法	145
5.3	磁场辅助光催化降解协同效应实验	145
5.3.1	磁场作用对于催化活性的影响	145
5.3.2	磁场辅助情况下的光催化动力学分析	147
5.3.3	磁场强度对于催化活性的影响	149
5.3.4	催化剂种类对于磁场辅助光催化效率的 影响	151
5.3.5	机理分析	152
5.4	小结与应用展望	156
	参考文献	157

第 6 章 生物慢滤-光催化串联组合工艺处理硝酸盐微污 染地下水 159

6.1	引言	159
6.2	材料与方法	160

6.2.1	主要试剂与仪器	160
6.2.2	固载型光催化剂的制备	161
6.2.3	生物慢滤改性活性炭的制备	162
6.2.4	实验装置的构建	163
6.2.5	实验方法	165
6.2.6	测试方法	167
6.3	串联组合工艺运行效果考察	168
6.3.1	光催化剂氧化性能实验	168
6.3.2	生物慢滤性能实验	176
6.3.3	生物慢滤-光催化组合工艺研究	184
6.4	小结及应用展望	192
	参考文献	193

第 1 章

光催化水处理技术概述

1.1 绪论

1.1.1 光催化技术的出现和发展

从学术界定义来讲，光催化技术是指光催化剂吸收利用紫外光、可见光、红外光中的光子能量后，改变催化剂表面化学反应速率或反应初始状态以及所涉及的化学反应成分的过程^[1]。而从实际应用效果来看，光催化技术可以在相对温和的反应条件下（甚至是自然状态下，如自然光照射下）完成许多原先需在苛刻的人为设定条件下才能完成的化学反应。正是由于其所具有的技术优越性和光明的应用前景，光催化技术从出现伊始就成为前沿的科学热点之一，并且涉及物理、化学、材料科学、能源、环境保护、健康等多个研究领域。

一般来讲，学术界公认的光催化技术正式提出的标志是 20 世纪 70 年代 Fujishima 和 Honda 在《Nature》杂志上发表的关于利用二氧化钛电极在近紫外光照射下分解水制氢的研究论文。但实际上从 20 世纪 30 年代起，科研人员就已经陆续发现了光催化现象的存在，包括自然环境下掺杂在涂料中的二氧化钛会使涂料产生褪色现象^[2]，使用含有二氧化钛成分颜料的帐篷布料其强度损失速度更快^[3]，乙烯等有机物气体可以在二氧化钛表面被氧化为二氧化碳和水^[4]。这一时段，科研人员已经从不同的材料中看到光催化现象，并尝试从机理上对这种现象加以解释。由于研究条件和社会阶段的局限性，这些发现并没有在当时社会引起足够的重视。

之后的二十多年间，随着 Fujishima 和 Honda 研究成果的发布，光催化技术在能源和环境治理领域的应用潜力开始引人关注，与彼时的社会需

求相对吻合，光催化的研究进入到一个繁荣阶段。研究人员采用各种手段分析和解释光催化的反应过程和内在机理，并在此基础上开发典型的光催化剂（特别是二氧化钛），积极拓展光催化技术在不同领域的应用功能。

进入 21 世纪后的近十余年以来，纳米材料技术的出现给光催化技术带来了新的活力。纳米材料所具有的纳米效应，也被应用于光催化技术。人们一方面利用新兴的纳米技术对传统的光催化剂进行改性，使其具有更高活性或拓展其激发光波段，另一方面致力于开发新型纳米光催化材料。

从清洁能源的开发，到环境污染的治理，光催化始终与人类社会的重大问题紧密联系，而且随着其在日常生活领域的诸多应用，光催化技术已经逐渐从理论研究走向实际应用。可以预见的是，由于光催化技术所具有的巨大发展潜力，未来光催化将会为人类社会带来更多的惊喜和革新。

1.1.2 光催化技术的应用领域

从 1972 年光催化技术正式提出至今，在各国科学家的共同努力和各国政府、企业的重点关注下，经过近半个世纪的研究和开发，光催化技术已经在众多技术领域中取得了相关的发展，有些已经具有了一定规模化应用的可能。特别是在以光分解水制氢、敏化太阳能光伏电池以及二氧化碳光还原为代表的能源转化应用领域，以及以污染物净化、微生物杀菌以及表面自洁材料为代表的环境治理领域，涌现出大量的创新研究成果及开发专利产品，这些应用都显示出光催化技术所具有的巨大社会效益和经济效益。

1.1.2.1 太阳能光催化分解水制氢

化学元素氢（H-Hydrogen）是元素周期表中排名第一位的元素，是所有原子中最小的，宇宙中最常见的元素。氢及其同位素占到了太阳总质量的 84%、宇宙质量的 75%。众所周知，氢的一般单质形态氢气（ H_2 ）是密度最小的气体，是无色无味、极易燃烧的双原子气体。氢能作为理想的清洁能源之一，燃烧释放能量的同时产生唯一的产物——水。同时，氢能的燃烧值高，每千克氢燃烧后的热量约为汽油的 3 倍，焦炭的 4.5 倍。作为世界上最干净的能源，氢气可以由其燃烧后的产物水分解制取，而水又是地球上最为丰富的资源之一。这一循环往复的过程演绎了自然物质循

循环利用、持续发展的经典过程。

现阶段，氢能制备的主要工艺为利用水电解制氢和利用甲醇等化石燃料衍生材料化学重整制氢，其中化学重整制氢的产能比例占到现阶段氢能消耗总量的95%^[5]。总体来看，这两类氢能制备的技术工艺都已经相对较为成熟，而制约氢能成为主流能源的关键问题还在于制备能耗大、成本高。因此，利用太阳辐射中紫外线、可见光区的光子能量，在可以重复使用的催化剂表面进行光催化分解水制氢，成为了学术界公认的可供选择的氢能源制备途径，图1-1为二氧化钛光催化分解水制氢的反应过程。

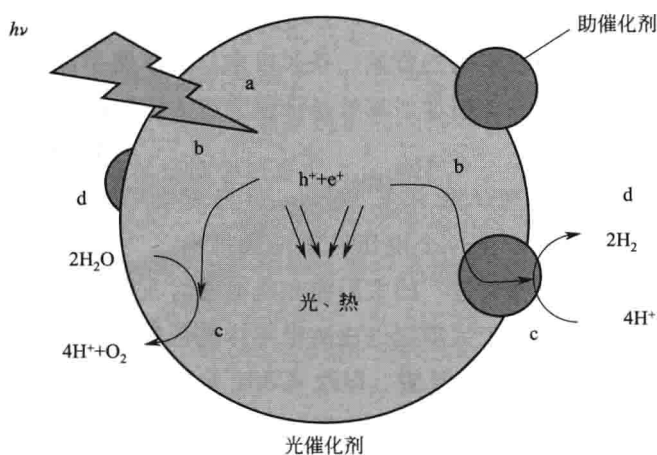


图1-1 二氧化钛光催化分解水制氢反应过程^[6]

a—光吸收；b—电荷转移；c—氧化还原反应；
d—吸附、脱附以及传质扩散；e—电子-空穴复合

1972年，Fujishima和Honda^[7]在《Nature》杂志上关于二氧化钛光电极在氙灯照射下光催化分解水产生氢气的报道标志着光催化分解水制氢研究方向的正式开启。由于这一研究存在巨大的应用前景，因此吸引了诸多研究人员的关注^[8~11]。特别是在近20年，由于全球能源危机的愈演愈烈以及环境问题的日益突出，光催化分解水制氢的研究步入加速期。

在光催化分解水制氢的研究中，开发高效稳定可见光响应的新型光催化剂，揭示特殊光催化剂材料结构与催化活性之间的内在联系，是现阶段以及未来很长一段时间内研究的焦点问题。除了二氧化钛、氧化锌、氧化

锡、二氧化锆等多种氧化物半导体具有光催化活性外，铈、钼、镓、铟、铋等元素的氧化物、氮氧化物或卤氧化物也先后被发现具有响应可见光的光催化特性，这些均可用于太阳能光催化分解水制氢^[6]。太阳能光催化分解水制氢，这个涉及多学科的基础研究问题，具有光明的工业应用前景，但在工业化应用的前期，尚有许多基础性研究工作需要科研人员进行持续的工作。

1. 1. 2. 2 纳米晶染料敏化太阳能电池

据 2010 年相关数据，照射在地球表面的太阳光具有的能量可达到 1.3×10^5 TW，远超过了地球上人类消耗能量的总和 (1.6×10^1 TW)^[6]。作为一种取之不尽用之不竭的资源，长久以来，太阳能一直就是人类梦寐以求的化石能源替代品。但如何高效经济地完成太阳能的转化和利用，一直困扰着研究人员。

1839 年，法国物理学家 A. E. Becquerel 发现半导体和电解质接触形成的结在光照下能够产生一个电压，第一次提出了“光生伏特效应”概念。而基于“光生伏特效应”的太阳能光电池成为人类利用太阳能的最佳方式之一。现阶段，用于太阳能电池的半导体光伏材料主要有单晶硅、多晶硅、非晶硅、GaAs、GaAlAs、InP、CdS、CdTe 等。太阳能作为一种清洁能源，制约其大规模应用的瓶颈问题除了相对较低的能源转化效率外，光伏材料制备中的高成本、高能耗及潜在高污染风险也是不容忽视的问题。而染料敏化太阳能电池由于制备工艺简单，原材料来源丰富，成本相对低廉，迅速成为太阳能电池研究领域的重要方向。

1991 年，Grätzel 等在《Nature》杂志上报道了一种价格低廉的染料敏化二氧化钛纳米晶太阳能电池在模拟太阳光的照射下，获得了 7.1% 的光电转换效率^[12]。这一结果比 1976 年日本科学家 Tsubomura 等^[13]用 ZnO 为电极电池获取的 1.5% 转化效率大为提高。而后，围绕染料敏化太阳能电池的研究越来越多，诸多其他的光催化材料（如氧化锡、氧化铈等）也被发现同样可用作太阳能电池材料，而研究报告中的光电转化效率也达到 15% 以上^[14]，逐渐接近了传统硅太阳能电池的转化效率，具备了一定的应用基础。在染料敏化太阳能发电的过程中，光催化剂被染料敏化为光阳极，成为光生载流子的传输载体，使电子通过透明电极传输到外电

路。虽然这个过程与传统光催化略有不同，但由于采用常见的光催化剂作为电极材料，并且染料敏化也是光催化材料改性的常用方法之一，这些相似的研究思路使得该方向被广大研究人员认为是光催化技术的重要拓展方向之一^[2]。通过二十余年的发展，除了小面积染料敏化太阳能电池在实验室内取得了引人瞩目的成果外，大面积染料敏化太阳能电池产业化制备也取得了一定的进步。以澳大利亚 STI 公司、德国的 INAP 研究所、日本夏普公司、日本日立公司、美国 Konark 公司为代表的科技企业，都在染料敏化太阳能电池实用化和产业化方面投入巨大，并开发出一些实用产品。

虽然备受瞩目，但染料敏化电池走向大规模应用还存在着一些制约因素，例如半导体材料表面的缺陷多、能量损失增大、染料的稳定性差、液态电解质的封装问题、固态电解质的电导率低等，导致总的能量转换效率低^[15]。而这些问题都是该领域研究人员未来研发的重点方向，只有解决了这些问题，价格低廉、制备简单的染料敏化太阳能电池才有可能取代传统硅太阳能电池，成为未来太阳能电池的主导。

1.1.2.3 光催化有机合成

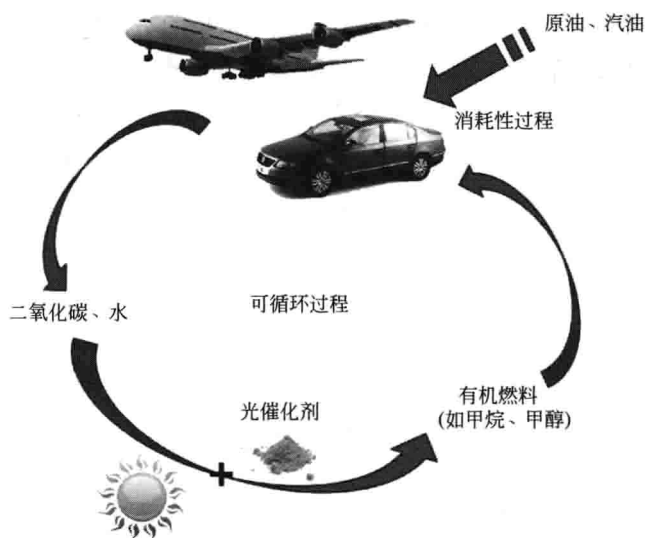
传统的有机合成技术不但步骤繁琐，需要较严格的化学计量比，而且所使用的氧化剂或还原剂通常是一些具有毒性、腐蚀性或危险性的物质，如 ClO^- 、 Cr(IV) 、 Cl_2 、 H_2 、 CO 等，并且氧化还原反应往往还须在高温高压等特定环境下才能进行。科研人员一直尝试寻找一些在简单温和条件下就可完成有机合成的方法，特别是在能源高度紧张的今天，降低合成成本更有利于合成技术及合成产品的推广应用。

作为一种绿色环保技术，光催化氧化还原技术所具有的激发条件温和、反应历程短、发生副反应少的特点符合合成工艺的更新理念，再加上太阳光可以作为激发光源，因此无论从节能还是环保的角度，使用光催化进行有机合成都将是重大突破且具有广阔的市场前景。从目前的研究进展来看，利用光催化作用的合成工艺主要是通过加入 O_2 等绿色环保氧化剂消耗光生电子，从而利用光催化氧化性进行合成；或者加入醇类等电子供体作为空穴清除剂，以利用光催化的还原作用。常见的利用光催化作用有机合成的反应种类见表 1-1。

表 1-1 光催化技术在有机合成中的应用

作用类型	反应分类	合成物质	参考文献
光催化氧化作用	芳香族化合物的羟基化反应	苯→苯酚	[16~18]
	烃类化合物的氧化反应	烷烃→醇、酮、醛和羧酸	[19~21]
	醇类化合物的氧化反应	醇→醛类衍生物	[22,23]
	烯烃的环氧化反应	烯烃→烯烃环氧化物	[24,25]
光催化还原作用	含氮有机物还原反应	含硝基芳香化合物还原	[26,27]
		芳香族叠氮化合物还原	[28]
	含氮无机物还原反应	$N_2 \rightarrow NH_3$	[29,30]
	含碳无机物还原反应	$CO_2 \rightarrow CH_3OH$ 或 CH_4	[31~33]

值得特别注意的是，利用光催化还原作用进行的 CO_2 还原反应，一方面可以将大气中温室气体 CO_2 还原为甲醇、甲烷等烃类化合物，一定程度上抑制温室效应；另一方面所生成的烃类化合物可作为清洁能源使用，对不可再生的化石能源形成有效的替代，其应用意义如图 1-2 所示。再加上以太阳能作为驱动光催化反应的光源和改性开发的廉价高效催化剂，整个物质循环的过程绿色环保、经济性极高。虽然利用光催化作用进

图 1-2 光催化还原 CO_2 在环境保护及能源领域的应用意义（摘自网络）

行化学有机合成的技术在环境和能源领域具有重要意义和极诱人的应用前景,但目前该项技术尚处于理论研究阶段,还需要在催化剂的效率提升和可见光诱发、合成过程的可控度、反应器的设计等瓶颈问题方面进行有效探索。

1.1.2.4 防雾、自清洁

功能材料疏水性表面上的水易以球状水滴状态附着,这是造成起雾的重要原因。特别是在一些需要保持观察清晰度的交通工具、医疗诊断设备上,起雾将带来严重的后果。而提高材料表面水的浸润性,使水在亲水性材料表面容易浸润扩展,不会形成球状水滴,将减少起雾的概率。材料与水滴形成的接触角是评价功能材料浸润性的重要指标,国际公认的发挥防雾功能的条件是水接触角在 5° 以下。

20世纪末,在先后报道利用二氧化钛光催化分解水、利用光催化杀灭肿瘤细胞后,Fujishima课题组在研究中发现,经过紫外光照射后,二氧化钛光催化剂表面产生光诱导亲水化现象,表面水接触角由 72° 左右锐减到 5° 以下^[34]。这一特性迅速引起科研人员的注意,将催化剂在材料表面镀膜,使材料提高亲水性并间接具备自清洁的性能,自清洁、防雾材料作用效果如图1-3所示。光催化剂表面的光诱导亲水化特性已经在汽车制造和医疗卫生行业有了一定的应用。以日本研究人员的统计,2005年时日本车企50%以上的新车后视镜上都采用了二氧化钛镀膜防雾技术^[35],而且该技术正在逐步尝试被应用于挡风玻璃的加工制作^[35,36]。日本自治医科大学自行开发的二氧化钛涂膜防雾内窥镜已在临床诊断中投入使用,可防止和去除腹腔镜视野障碍中的油膜问题;同时掺混二氧化硅薄膜避免了二氧化钛薄膜的光散射问题,也使内窥镜防雾性能可在暗环境下维持。

目前在反射镜面表面加工二氧化钛薄膜的方法主要分为两类:一类是以真空蒸发及溅射法为代表的干式法;另一类是溶胶-凝胶和黏结剂法为代表的湿式法。干式方法较适合于设备齐全的工厂规模化生产,而湿式方法生产成本相对较低,但不宜进行原子化控制,产品较干式法性能上略差。

自清洁特性是指在自然条件下能够保持自身洁净的性质。长久以来,人们就尝试开发具有表面自清洁能力的功能材料,将这样的材料用在一些

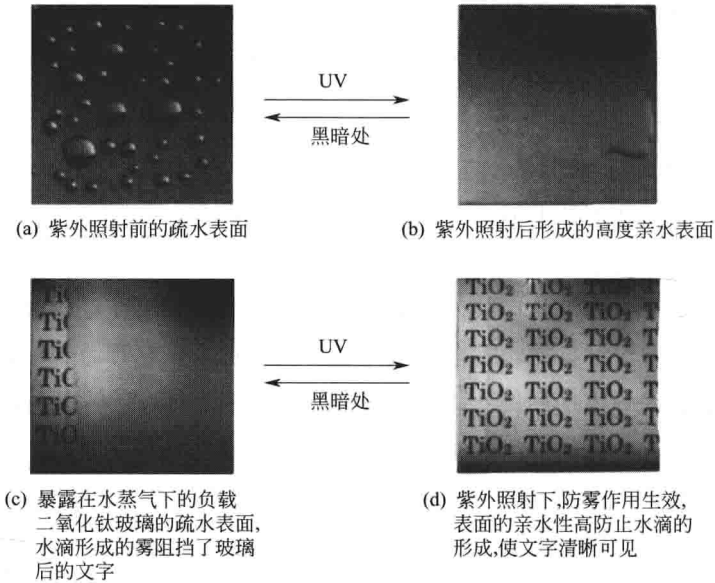


图 1-3 自清洁、防雾材料作用效果示意^[34]

日常不易被清洗的部位，特别是建筑行业经常暴露在室外环境的外表面或厨房等污染物密集的局部空间，减少表面污物的累积，不但可提高美观度还在一定程度上延长了功能材料的寿命。利用纳米光催化剂薄膜具有的光诱导亲水、亲油性，可使污物不易在材料表面直接附着，与外层水膜结合后容易在外部风力、水力、自重作用下从催化剂表面脱离；在阳光中紫外线的照射下，部分污物也可发生光催化降解，从而使功能材料具有了自清洁的特性。

基于光催化机理的自清洁材料的开发已经较为普及，现阶段与涂料、玻璃、水泥、陶瓷等材料结合的建材已经在市场上随处可见，而基于同样原理的防臭纺织物也逐渐成为市场的宠儿。日本光触媒涂料品牌 ARC-FLASH 的产品宣传杀菌率可达 99%；而欧洲科研人员也尝试通过在繁华地区建筑外涂抹具有光催化性能的涂料，以达到净化空气环境的目的^[37]。2002 年英国 Pilkington 公司最先推出了采用热解 CVD 工艺制造的自清洁玻璃；我国耀华玻璃集团公司的自洁净玻璃产品也已于 2004 年投产，具