

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化在废水治理中的研究与应用

胡 涛, 吴 洁, 何其中, 严 群

(淮阴工学院生命科学与化学工程学院, 江苏 淮安 223003)

**摘要**: 介绍了纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化机理, 讨论了其在废水处理中的不足之处以及近年来的改进手段。概述了光催化技术在处理含油废水、含药废水、印染废水、造纸废水、表面活性剂废水、重金属污染物废水等方面的最新应用研究进展, 指出了其在废水处理中还存在阳光效率低、回收再利用困难、降解效率有限等问题及今后的研究趋势。

**关键词** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 光催化; 废水处理

**中图分类号**: X703      **文献标识码**: A      **文章编号**: 1004-693X(2007)04-0077-05

## Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysis to wastewater treatment

HU Tao, WU Jie, HE Qi-zhong, YAN Qun

(Department of Biological and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223001, China)

**Abstract**: Photocatalytic mechanism of nanometer TiO<sub>2</sub> and its disadvantages in wastewater treatment as well as improvement methods in recent years were discussed. The latest application of nanometer TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology to the degradation of pesticide wastewater dyeing and printing waste waters, papermaking waste water and wastewater with surfactant, petroleum, heavy metals were reviewed. At last existing problems were pointed out, such as low utilization efficiency of sunlight, difficulties in recycles, and limits in removal efficiency, as well as further study trends.

**Key words** nanometer TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; wastewater treatment

随着现代工农业的迅猛发展, 产生了大量污染物, 大部分以废水的形式排放到环境中去。多年来, 研究人员采用了包括生物处理、化学处理、热处理等方法应用于废水处理中, 但目前这些方法都存在着局限性, 而且处理费用太高。20 世纪 70 年代以来, 出现了一种新型的污水处理技术——光催化, 以其催化活性高、稳定性好、对人体无毒、价格低廉等独特的优点, 日益受到重视<sup>[1]</sup>。二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)光催化技术也是近年来国内外最活跃的研究领域之一。

### 1 TiO<sub>2</sub> 光催化反应机理

TiO<sub>2</sub> 属于一种 n 型半导体材料, 禁带宽度为 3.2eV, 当受到波长小于或等于 387.5nm 的光线照射时, 价带中的电子就会被激发到导带上, 形成带负电的高活性电子, 同时在价带上产生带正电的空穴 h<sup>+</sup>

(h<sup>+</sup> 的氧化电位为 3.0V, 比氯气的(1.36V)和臭氧的(2.07V)高, 其氧化性也强得多), 形成电子—空穴对的氧化还原体系。分布在表面的空穴 h<sup>+</sup> 可以将吸附在 TiO<sub>2</sub> 的 OH<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>O 分子氧化成羟基自由基(·OH, 其标准电极电位 2.80V)。·OH 的氧化能力是水体中存在的氧化剂中最强的, 能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物, 将其最终降解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无害物质, 甚至能够氧化细菌体内的有机物, 生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>。

### 2 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化处理废水的不足与改进

#### 2.1 阳光利用率低

由光催化机理可知, 纳米 TiO<sub>2</sub> 对光波的吸收阈值小于 387.5nm, 对太阳光的利用率不高。可见光的波长在 380~780nm 之间, 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化利用

作者简介: 胡涛(1976—), 男, 四川成都人, 副教授, 博士, 主要从事化工分离、水处理研究。E-mail: hutaotao@mail.hyit.edu.cn

的仅为紫外光(380~420 nm)中的极少部分波长<sup>[3]</sup>。材料表面的光生电子和光生空穴易复合,造成较低的光量子效率和较慢的反应速率等问题,同样影响了纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化在处理废水的应用。近年来对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面进行处理,在提高其光催化性能方面进行了大量的研究,主要集中在表面沉积贵金属、与半导体材料复合以及掺杂过渡金属或稀土金属。

贵金属沉积在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面作为光生电子的接收器,可促进复合系统界面的载流子输运,使光生电子 e<sup>-</sup> 在金属表面积累,而空穴 h<sup>+</sup> 则留在 TiO<sub>2</sub> 表面。能级的持平则使电子从 TiO<sub>2</sub> 向贵金属流动,构成微电池,有利于光生电子和空穴的分离,从而提高其在处理废水中的光催化反应速率<sup>[4]</sup>。贵金属的沉积方法对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响也是至关重要的,常用的方法有溶胶-凝胶法、光化学沉积法、电子束蒸发法、超声化学法和磁控溅射法。如在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面负载质量分数为 0.15% 的银后,不但能较好地提高催化活性和使用寿命,还能表现出特有的絮凝作用,使催化剂易于分离,达到多次循环使用的目的,降低废水处理的成本<sup>[5]</sup>。目前研究较多的贵金属主要还有 Au<sup>[6]</sup>、Pt、Pd。

纳米 TiO<sub>2</sub> 通过与半导体的复合,有利于不同能级之间光生载流子的输送和分离,提高系统的电荷分离效果,扩展其光谱响应范围,使吸收波长红移,提高太阳光的利用率。近年来与 TiO<sub>2</sub> 复合用于处理废水的半导体材料研究较多,主要有 WO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、ZrO<sub>2</sub>、CdSe<sup>[7]</sup>等。

过渡金属离子掺杂到纳米 TiO<sub>2</sub> 中则有利于光电子捕获,抑制电子-空穴的复合,提高光催化活性,而且多种过渡金属离子具有比 TiO<sub>2</sub> 更宽的吸收范围,故可更有效地利用太阳能。如 Cu<sup>2+</sup> 掺杂到 TiO<sub>2</sub> 粉体后还可提高 TiO<sub>2</sub> 对氧的吸附能力,从而加速了废水光降解反应。Fe<sup>3+</sup> 掺杂不但在 TiO<sub>2</sub> 半导体中形成电子浅势捕获阱,而且使 TiO<sub>2</sub> 的最大激发波长由 387.5 nm 拓展至 600 nm,大大提高了其对太阳光的利用率和在废水处理中的光催化活性。常用于掺杂的过渡金属离子还有 V<sup>4+</sup><sup>[8]</sup>、Co<sup>2+</sup> 等。

稀土元素一直在催化反应中扮演着重要的角色。由于稀土元素的 4f 轨道处于全空,容易得到一个电子,在 TiO<sub>2</sub> 晶格表面发生氧化还原反应,然后通过扩散产生氧空位或晶隙钪,从而提高其光催化活性。如负载稀土元素 Ce 的纳米 TiO<sub>2</sub> 反射光谱特性就向可见光方向红移到了 500 nm,并且在可见光区域的吸光率也明显提高了 3 倍,从而大幅度提高

了其在废水处理中的光催化活性。常用的掺杂稀土元素还有 La<sup>[9]</sup>、Eu 等。

## 2.2 回收再利用困难

我国的钛资源较为丰富,但将纳米 TiO<sub>2</sub> 大规模应用于废水处理的并不多,这主要是由于光催化多采用悬浮分散法,TiO<sub>2</sub> 的微小颗粒易流失,处理后与水分离较困难等。最简单的解决办法是采用半透膜等隔离方法进行光催化降解,使纳米 TiO<sub>2</sub> 不与溶液混杂,减少悬浮颗粒因回收困难而造成催化剂的浪费,而且也便于回收再利用<sup>[10]</sup>,但该工艺受到半透膜对废水中污染物的通量制约,应用并不广泛。

采用好的载体对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行固化处理是解决该问题的研究热点。大部分实验都集中在多孔材料上。利用其比表面积巨大的特点,可以充分分散纳米 TiO<sub>2</sub> 实现固载,同时多孔材料也是良好的吸附剂,有利用吸附废水中的有害物质,增加催化剂与污染物的接触,增大光降解速率。

近几年来,主要研究的固化载体有多孔矿物,如膨润土、沸石、硅藻土、蛇纹石、凹凸棒石<sup>[11]</sup>、珍珠岩等;其他多孔材料,如活性炭、分子筛、陶瓷、碳纳米管<sup>[12]</sup>等;还有负载在 SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>、玻纤以及不锈钢<sup>[14]</sup>上的研究。

## 2.3 降解效率有限

废水种类繁多,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化并不是对所有废水都有较高的降解效果,尤其是对高浓度、高色度的废水降解效率低下。与其他处理手段相结合的复合工艺能弥补纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化处理某些废水的不足。

### 2.3.1 与超声波集合

光线对非透明物质的穿透能力是有限的,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在处理类似于染料这样色度高、浑浊或透明度很低的污水时,光的利用率是相当低的。而超声波则不存在这样的问题,采用超声波代替紫外光能大大缩短其降解时间。同时可利用超声的空化效应,在气泡崩溃时产生的强烈冲击波和高速射流能破坏固-液界面上的滞留层,使纳米 TiO<sub>2</sub> 表面更新为多相系统,加快其与水中未催化的污染物接触。超声波辅助还可增加质子的传送能力,同样也能提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[15]</sup>。

### 2.3.2 与微波结合

把微波场对相流物化反应的强烈催化作用、穿透作用及其杀灭微生物的功能与纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化联合起来,能将色度高、有机污染物浓度大、可生化性差的(如二苯并六元氧杂环系,罗丹明 B 染料)废

水彻底降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无毒的氧化物<sup>[16]</sup>,降解效率高,速度快,且无二次污染。

### 2.3.3 与电场结合

光电催化法能将水中有害物质完全矿化,通过控制条件还可将其分解为有用成分,这是其他方法难以比拟的<sup>[17]</sup>。同时外加电场可以在光电极内部产生一个电位梯度,光生电子在电场的作用下迁移到对电极,使载流子得以分离,有利于充分发挥光生空穴的氧化作用,提高纳米  $\text{TiO}_2$  对废水的光催化反应效率,发挥光电协同作用。

### 2.3.4 与磁场结合

磁场作为一种物理场,能够对水的物理化学性质产生一定的影响,使水的吸光系数在 400 nm 以下和大于 600 nm 的范围有显著增加<sup>[18]</sup>,从而增加可见光的利用率,提高纳米  $\text{TiO}_2$  光催化效率。

### 2.3.5 与氧化结合

一方面利用氧化剂(如臭氧、 $\text{H}_2\text{O}_2$ )直接氧化废水中的有机物,另一方面,用这些氧化剂做电子受体可以明显提高纳米  $\text{TiO}_2$  光催化效率<sup>[19]</sup>。

### 2.3.6 与多种工艺相结合

针对某些特殊废水,还可以采用更多处理工艺相结合,得到深度降解的目的。如:絮凝—光催化—氧化法、光催化—氧化—生物法、光催化—电—氧化结合法<sup>[20]</sup>等。

## 3 纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化在废水处理中的应用

### 3.1 含油废水

含油废水主要是由油田开采、炼油或事故泄漏等产生的。在油气田开采过程中,随着开发时间的延长,采出原油的含水率不断上升,我国油田每年大约有 3000 万 t 此类污水外排。处理这种污水的关键是消除存在于油水界面膜的天然表面活性剂,这样油滴就可以发生重排、凝聚、析出。纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂粒子很容易进入并存在于界面层,光照射时发生催化反应,可清除废水中的石油污染物。

炼油厂废水含高浓度的酚、硫化物、硫醇、环烷酸等物质,较油田废水还难以处理。通常要采用复合工艺,如  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  联合<sup>[21]</sup>进行降解才能取得较好的效果。

油轮破裂或其他事故泄漏而漂浮在水体上大面积的含油污染物,很难用通常的化学方法来清理,处理不当还会产生二次污染。不同于前两类含油废水,它的发生往往很突然,更难于收集处理。这类含油废水不是乳浊液,而是以油膜漂浮于水面的形式

存在。纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的密度远大于水,会沉于水底,因此可将纳米  $\text{TiO}_2$  负载于一种密度小于水的载体如膨胀珍珠岩上,使其能与水面油层充分接触进行光降解。

### 3.2 药物废水

药物废水主要是指药物生产以及使用后产生的废水。有机磷农药是世界上生产和使用得最多的农药品种,其废水毒性大,具有生物积累性,且难以降解<sup>[22]</sup>。采用纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜与紫外光对百草枯进行光催化分解,15 h 后百草枯的转化率约为 100%。有时仅采用纳米  $\text{TiO}_2$  光催化,降解效果并不理想,可采用复合型催化剂。如  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合型光催化剂经 10 次使用后,对敌敌畏的降解率仍然保持在 86% 以上。复合工艺对处理大量的制药废水效果明显,如吸附—混凝—紫外光催化氧化法处理利福平废水,其  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和色度去除率分别可达 97.0% 和 98.3%。纳米  $\text{TiO}_2$  光催化与超声联合降解甲基对硫磷农药,50 min 时的降解率即可达到 95% 以上<sup>[23]</sup>。

农药一般在室外喷洒,靠雨水冲刷进入土壤中形成的废水较难集中处理,可将纳米  $\text{TiO}_2$  预先复合进农药制剂中<sup>[24]</sup>,毒力还能明显提高,且在太阳光照下自行降解,在农作物体内的残留期大大缩短,同时避免形成含农药的废水,起到治本的功效。

### 3.3 印染废水

如何消除印染废水中的高色度和高 COD 值,是长期困扰印染废水治理的两个关键问题,目前国内外处理印染废水多以生化法为主,辅以化学法,但运行成本高,且处理效果并不佳。而采用纳米  $\text{TiO}_2$  与氙弧光灯处理偶氮染料酸性橙,光照 25 h 后 COD 降为 0。印染废水里面难降解的染料种类繁多<sup>[25]</sup>,有时单靠纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解效果也不是很理想,通常要与其他处理工艺相结合:与吸附分离相结合,利用如活性炭脱色同时光催化,在太阳光照射 2 h 后,对染料活性艳红 X-3B 的脱色率达 96.86%,其特征峰可彻底消失<sup>[26]</sup>,也可以采用其他便宜的大比表面矿物如凹凸棒石、膨润土<sup>[27]</sup>等复合工艺。还可以与电极相结合、与膜分离相结合、与氧化法相结合等,最终可达到我国现行规定的工业废水排放标准。

### 3.4 造纸废水

造纸废水成分复杂,含有苯酚、氯代酚类、卤代烃类等难降解的有机污染物,且 COD 浓度高、色度大。常规的混凝法、生化法和酸析法等都存在不足之处。仅采用纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解效果也很有限。通常需要采用联合工艺才能达到较好的效果。如采

用吸附-光催化联合处理高 COD<sub>Cr</sub> 的造纸废水,去除率可达 88.76%。光催化-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法处理碱法草浆纸厂废水,COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 96%<sup>[28]</sup>以上,处理后废水达到排放标准。

### 3.5 表面活性剂废水

日常生活废水中含有大量的表面活性剂,这种废水不但容易产生异味和泡沫,而且还会影响废水的生化特性。表面活性剂很难降解,有时还会产生有毒或不溶解的中间体。采用纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂分解表面活性剂可取得较好的效果。虽然表面活性剂中的烷基链较难完全被纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂氧化成 CO<sub>2</sub>,但表面活性剂中芳环的破坏<sup>[29]</sup>,可以大大降低其毒性,对环境危害明显减小。针对表面活性剂易起泡的特点,还可采用与超声破泡联合处理工艺,2h 内几乎可将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)全部降解<sup>[30]</sup>。

### 3.6 处理垃圾填埋场的渗滤液

垃圾填埋场渗滤液成分比较复杂,里面含有大量难生物降解的有机物、氨氮、有毒金属、氯化物和非有机盐<sup>[31]</sup>。常见的生物处理仅能去除部分 COD,很难满足相关的排放标准。用 TiO<sub>2</sub> 光催化对垃圾填埋场经氧化沟处理后的废水进行降解,COD 的去除率为 72%,可见仅依靠光催化氧化法直接处理成分复杂的垃圾渗沥水还存在着较大的困难,通常要辅以其他治理技术的组合工艺,如 吸附—光催化—沉淀法、光催化—膜分离法、光催化—电解氧化法<sup>[32]</sup>,最终实现对垃圾渗滤液的深度处理。

### 3.7 重金属废水

通常,处理废水中重金属离子的方法有中和法、电解法、氧化还原法等,但是在处理来源及组成复杂和低浓度重金属废水时效果有限。而纳米 TiO<sub>2</sub> 表面原子能够与金属离子以静电作用等方式相结合,对一些金属离子具有很强的吸附能力。在光照作用下,溶液中经过一系列的氧化还原反应产生具有强氧化能力的自由基,能够将一些重金属离子氧化还原,达到“变废为宝”的目的。近年来,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化已用于处理废水中的 Hg<sup>[33]</sup>、Cr、Cd、Mn、As<sup>[34]</sup>等金属离子。

### 3.8 无机物非金属废水

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化在处理含有机物、重金属离子等废水方面效果显著,在处理无机非金属废水方面也有很好的应用。如纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化处理含硫废水,反应时间为 3h,硫化物的去除率可达 95%以上;纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化对化肥厂氨氮废水进行降解,8h 内可使氨氮质量浓度从 238 mg/L 降至 8 mg/L,降解率高达 97%<sup>[35]</sup>。在处理含氯、含氰<sup>[36]</sup>等无机非金属

废水方面也有较好的效果。

### 3.9 其他废水

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化还在处理焦化废水<sup>[37]</sup>,工业含酚废水<sup>[38]</sup>,炸药 TNT<sup>[39]</sup>等废水等方面都有很好的应用。

## 4 结 语

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化作为一种新型的水污染控制技术,以其优异的光催化性能,成为目前开发研究的重点之一,但大多数还处于实验室研究阶段。为了实现其大规模工业化应用,并早日服务于环境治理的各个领域,要解决的问题包括:纳米 TiO<sub>2</sub> 的改性制备高效率的催化剂,选择合适的载体实现其固化,研制低耗、高效、多功能、集成式实用的光催化反应器等。随着纳米 TiO<sub>2</sub> 的应用研究不断深入开展,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化技术必将在工业、农业、环保等领域发挥越来越重要的作用。

### 参考文献:

- [1] ANGEOL A. Green chemistry and photochemistry were born at the same time[J]. Green Chem, 2004, 6(1):1-10.
- [2] 韩文亚,张彭义,祝万鹏,等.水中微量消毒副产物的光催化降解[J].环境科学,2005,26(3):92-95.
- [3] 蒋玉龙,王智宇,唐培松,等.量子尺寸纳米 TiO<sub>2</sub> 的水热制备及光催化性能[J].浙江大学学报,2005,39(3):440-444.
- [4] ARABATZIS I M, STERGIPOULOS T, BERNARD M C, et al. Silver modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 42:187-201.
- [5] 蒋晓凤,赵一先.掺银负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解水中氯苯的动力学研究[J].华东理工大学学报,2005,31(1):122-125.
- [6] 齐世学,邹旭华,刘雪梅,等. Au/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其催化性能[J].化学通报,2005(10):785-788.
- [7] LO S C, LIN C F, WU C H, et al. Capability of coupled CdSe/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 114(1-3):183-190.
- [8] LOMNICKI S, LICHTENBERGER J, XU Z T, et al. Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 46:105-119.
- [9] LI F B, LI X Z, HOU M F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension for odor control[J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 48:185-194.
- [10] 林德娟,陈达.纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及半透膜隔离法降解水中有机染料的研究[J].机械工程材料,2005,29(2):45-47.

- [ 11 ] 陈大虎, 史晓莉, 彭书传. 凹凸棒石-TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料制备和表征[ J ]. 硅酸盐通报, 2005( 1 ):112-114.
- [ 12 ] 徐志兵, 周建军, 魏先文. 负载 TiO<sub>2</sub> 的碳纳米管光催化降解腈纶废水的研究[ J ]. 安徽师范大学学报, 2005, 28( 1 ):61-64.
- [ 13 ] HONG S S, LEE M S, PARK S S, et al. Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol [ J ]. Catalysis Today 2003, 87: 99-105.
- [ 14 ] SHANG J, LI W, ZHU Y F. Structure and Photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webne[ J ]. Journal of Molecular Catalysis A :Chemical, 2003, 202: 187-195.
- [ 15 ] WANG J, GUO B D, ZHANG X D, et al. Sonocatalytic degradation of ethyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase[ J ]. Ultrason Sonochem 2005, 12( 2 ):331-337.
- [ 16 ] SATOSHI H, HISAO H, NICK S. Microwave-assisted degradation of rhoda mine-B dye in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions [ J ]. Environmental Science & Technology 2002, 36( 6 ):1357-1366.
- [ 17 ] WALDNER G, POURMODJIB M, BASUER R, et al. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes[ J ]. Chemosphere, 2003, 50: 989-998.
- [ 18 ] 胡波, 黄励, 张高科. 磁化预处理作用下光催化降解水中有机染料[ J ]. 广西师范学院学报, 2005, 22( 2 ):43-46.
- [ 19 ] 袁霞光, 冷冰, 余启炎. 丙烯酸废水湿式氧化催化剂的研究[ J ]. 石油化工, 2005, 34( 7 ):684-687.
- [ 20 ] 方建章, 李浩. 光电催化结合氧化降解碱性品红的研究[ J ]. 环境化学, 2005, 24( 2 ):200-204.
- [ 21 ] 张冬梅, 俞惠敏. 炼油高浓度有机废碱水预处理方法研究[ J ]. 环境工程, 2005, 23( 4 ):36-38.
- [ 22 ] RABINDRANATHAN S, DEVIPRIYA S, YESODHARAN S. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides[ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 102( 2/3 ):217-229.
- [ 23 ] 王君, 潘志军, 张朝红. 纳米锐钛型 TiO<sub>2</sub> 催化超声降解甲基对硫磷农药的研究[ J ]. 环境科学学报, 2005, 25( 6 ):761-766.
- [ 24 ] 司士辉, 颜昌利, 刘国聪. 纳米 TiO<sub>2</sub> 降解源复合型农药制剂[ J ]. 中南大学学报, 2004, 35( 4 ):591-594.
- [ 25 ] SAQUIB M, MUNEEER M, THERON P. TiO<sub>2</sub>/mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye in aqueous suspensions[ J ]. Dyes and Pigments 2003, 56( 1 ):37-49.
- [ 26 ] 孙剑辉, 祁巧艳, 杨明耀. 纳米 TiO<sub>2</sub>/AC 光催化降解罗丹明 B 废水的研究[ J ]. 工业水处理, 2005, 25( 6 ):37-39.
- [ 27 ] 季雅芳, 宋恩军, 任广军. 钇掺杂 TiO<sub>2</sub>/膨润土复合光催化降解染料 X-3B 的研究[ J ]. 当代化工, 2005, 34( 3 ):176-178.
- [ 28 ] 朱亦仁, 解恒参, 张振超. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化法处理草浆纸厂废水的研究[ J ]. 安全与环境学报, 2005, 5( 1 ):20-22.
- [ 29 ] ZHANG R B, GAO L, ZHANG Q H. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium[ J ]. Chemosphere 2004, 54: 405-411.
- [ 30 ] 王君, 郭宝东, 张朝红. 纳米锐钛型 TiO<sub>2</sub> 催化超声降解 SDBS 溶液[ J ]. 水处理技术, 2005, 31( 9 ):21-24.
- [ 31 ] 张徵晟, 李光明, 夏凤毅, 等. 高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[ J ]. 四川环境, 2005, 24( 5 ):72-78.
- [ 32 ] 朱晓君, 高廷耀, 宋洁. 垃圾渗滤液催化电解氧化深度处理的研究[ J ]. 净水技术, 2005, 24( 3 ):7-11.
- [ 33 ] WANG X L, PEHKONEN S O, AJAYK K, et al. Photocatalytic reduction of Hg( II ) on two commercial TiO<sub>2</sub> catalysis[ J ]. Electrochemical 2004, 49( 9 ):1435-1444.
- [ 34 ] 鲁秀国, 翟建, 张全兴, 等. TiO<sub>2</sub> 掺杂 Pt<sup>2+</sup> 吸附剂处理酸性 A( III ) 废水的研究[ J ]. 河北大学学报, 2005, 25( 1 ):55-58.
- [ 35 ] 乔世俊, 赵爱平, 徐小莲, 等. 二氧化钛光催化降解处理氨氮废水[ J ]. 环境科学研究, 2005, 18( 3 ):43-45.
- [ 36 ] 韩选利, 郑红霞, 周新文. TiO<sub>2</sub> 光催化降解含氰废水的影响因素的研究[ J ]. 西安建筑科技大学学报, 2005, 37( 4 ):569-572.
- [ 37 ] 彭贤玉, 董君英. 多相光催化氧化法处理焦化废水的研究[ J ]. 南华大学学报, 2005, 19( 1 ):64-68.
- [ 38 ] MOHAMED K, ASMA Z, RACHID B. Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO<sub>2</sub> [ J ]. J Photochem Photobiol A :Chem 2003, 159: 61-70.
- [ 39 ] 苏俊霞, 柴涛. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 TNT 的小试实验[ J ]. 浙江化工, 2005, 36( 1 ):16-18.

( 收稿日期 2006-03-01 编辑 :傅伟群 )

