

纳米光催化剂处理难降解性有机物的研究进展

杨晓龙^{1,2} 张 义^{1*} 刘子森¹ 夏世斌³ 贺 锋¹ 吴振斌¹

(1.中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室,武汉 430072;

2.中交广州水运工程设计研究院有限公司,广州 510220;

3.武汉理工大学资源与环境工程学院,武汉 430070)

摘 要 难降解性有机物来源广泛,性质稳定,能在环境中长期残留,对人类健康和生态环境造成危害。纳米光催化剂因其氧化性强、分解率高、低价安全等优点,在处理难降解性有机物的研究和应用上备受关注。综述了难降解性有机物处理技术的研究现状,阐述了纳米光催化剂处理难降解性有机物的机理和研究进展,并预测了未来光催化技术的发展方向。

关键词 纳米光催化剂,光催化技术,难降解有机物

Study on progress of nano-photocatalyst treating with refractory organic pollutant

Yang Xiaolong^{1,2} Zhang Yi¹ Liu Zisen¹ Xia Shibin³ He Feng¹ Wu Zhenbin¹

(1.State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology,

Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072; 2.CCCC Guangzhou Water Transport

Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510220; 3.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract With a wide range of sources and stable property, refractory organic matter can remain in the environment for a long time, which is harmful to human health and the ecological environment. Nano-photocatalyst has attracted wide attentions in the research and application of decomposing refractory organic compounds, because of its strong oxidizing property, high decomposition rate, low cost and safety. The research status of refractory organic treatment technologies were reviewed. The mechanism and research progress of nano-photocatalyst for treating refractory organic compounds were described. Finally, the development direction of photocatalytic technology in the future was predicted.

Key words nano-photocatalyst, photocatalytic technique, refractory organic pollutant

1 难降解性有机物的概述

难降解有机污染物,亦被称为持久性有机污染物(POPs),通常指在自然条件下难以被微生物利用,性质稳定,成分复杂,不易发生分解的一类化学物质。这类化学物质种类繁多,除了常见的卤化烃、多环芳烃(PAHs)、有机氰化物、硝基化合物和杂环类化合物^[1],还包括表面活性剂^[2]、农药和制药产物等有毒难降解有机物^[3]。难降解有机物来源广泛,制药、印染、农药、化工、石化、塑料和橡胶等行业^[4]

在生产过程中会产生大量富含难降解有机物的工业副产物^[5]。其中大部分化学性质稳定,一旦进入环境后能长期存在,并通过食物链传递,富集在人体内,对人类健康造成威胁^[6]。

1.1 难降解性有机物的污染现状和危害性

多年来,难降解有机物的种类、数量已达到历史峰值,成分也越来越复杂。难降解有机物具有高毒性、生物蓄积性、残留性和半挥发性,对环境和生态系统的破坏程度难以估量。其危害情况大致可分为急性危害、慢性危害和潜在危害三类。

基金项目:国家自然科学基金(51709254);中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目(0754021111)

作者简介:杨晓龙(1989-),男,硕士,助理工程师,主要从事水污染控制技术的研究。

联系人:张义(1985-),男,博士后,副研究员,主要研究方向为新型环保材料、湖泊底泥修复等。

(1)急性危害。早在 1984 年 12 月,印度的博帕尔农药厂曾发生震惊世界的氰化物泄漏事件^[7]。此次恶性环境事故最终造成 2.5 万人直接致死,55 万人间接死亡,另外有 20 多万人终身残废。1986 年,瑞士巴塞尔市一家化学品仓库发生爆炸事故^[8],数千吨的剧毒农药排入莱茵河,不仅造成下游数百公里内鱼虾中毒死亡,还导致沿岸居民生活用水困难。

(2)慢性危害。如果人体长期接触低浓度的某些毒性污染物,会在体内累积,引起慢性中毒。1956 年,位于日本熊本县的肥料公司将大量未经处理含汞废水排入水体中^[9],这些汞在鱼虾体内富集生成甲基汞,人们食用污染的鱼虾后,开始出现神经衰弱、精神障碍、昏迷和瘫痪等症状,重者肝肾功能急性衰竭。1979 年,我国台湾省彰化县居民长期食用含有多氯联苯(PCBs)的米糠油^[10],出现皮肤溃烂、四肢疼痛、手脚乏力、头晕眼花和局部浮肿等症状。

(3)潜在危害。部分难降解有机物,不仅毒害作用显著,还可能通过遗传作用影响子孙后代的正常发育。此类物质通过对细胞产生难以逆转的“突变”作用,对人类健康构成潜在危害。已有医学研究证明,环境因素是诱发细胞癌变的罪魁祸首,而难降解有机污染物在已发现的所有致癌物中所占的比例已超过 80%^[11]。

如今,无论是大气、水体、土壤还是沉积物中;无论是在热带还是南北极区域,都发现了难降解有机物的踪迹。杨丹等^[12]在南极海鸟体内发现多种有机氯农药的存在,为难降解有机物的全球性污染提供了有力佐证。张文浩等^[13]从我国胶州湾近海鱼虾体内提取出多种难降解有机物进行研究。刘小真等^[14]研究发现,鄱阳湖底泥中滴滴涕(DDTs)高达 19.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。可见,研究广泛存在于环境中的难降解有机物的含量、形态及来源是一个事关人类安全健康的重要课题。

1.2 难降解性有机物的常用处理技术

近年来,针对难降解有机物的处理,人们开发了许多新技术,包括物理化学法、膜分离法、超声波处理法和生物处理方法等^[15]。喻胜飞等^[16]使用活性炭填充的方法,制备出具有良好渗透性能的改性壳聚糖超滤膜,并用该膜处理酸性红染料废水,最大脱色率近 100%。马江权等^[17]采用微滤-纳滤组合工艺处理印染废水,结果发现废水的透明度明显增大,可生化性显著提高,化学需氧量(COD)去除率达到 50%。金重阳等^[18]制得具有纤维结构的活性炭材料,用它吸附 PCBs 废水中的污染物,得到很好的去

除效果。林中祥等^[19]采用萃取法处理含有硝基苯工业废水,经过多次萃取后废水中的硝基苯含量大幅度下降,满足国家规定的排放标准。胡学伟^[20]采用超声波技术处理垃圾渗滤液,改善了渗滤液中的碳氮比,提高了可生化性,使 COD 的去除率超过 60%。Aivarez 等^[21]发现,苯及其同系物,在硝酸盐氮存在的缺氧条件下,可以达到良好的降解效果。周应坤等^[22]采用自行设计的静态实验装置处理 60mg/L 硝基苯溶液,得到有效降解。Kavita 等^[23]采用升流式厌氧污泥床反应器对含有甲苯的废水进行缺氧反硝化研究。

在众多新技术中,光催化技术因具有化学稳定性高、成本低、氧化性强、降解效率高和无毒且无二次污染等优点^[24],在环境治理和新能源领域崭露出广阔的应用前景,尤其是在处理难降解性有机物方面,越来越受到人们的关注。

2 纳米光催化技术处理难降解性有机物

早在 1972 年,日本东京大学 Fujishima 等^[25]率先采用二氧化钛(TiO_2)单晶电极与铂(Pt)电极组成光电化学池光分解水产氢,这一突破性发现点燃了人们利用太阳光直接分解水制氢的希望,引起了研究热潮。1976 年,Carey 等^[26]尝试用光催化技术处理多氯联苯这种难降解有机物,实验结果发现多氯联苯的脱氯率接近 100%。1977 年 Frank 等^[27]发现 TiO_2 能有效催化降解 CN^- ,开启了光催化技术应用于污染治理的诗篇。从此,在难降解有机物的处理上,光催化氧化技术的研究取得了突飞猛进的发展。

2.1 光催化技术的反应机理

一般来说,大部分半导体都是 N 型半导体材料,他们具有特殊能带结构,即在价带和导带之间存在一个禁带^[28]。当某一特定波长的光照射到半导体表面能激发出光生电子空穴,但这类光往往位于紫外光的波长范围。在光的激发作用下,价带上的电子跃迁到导带上,同时留下空穴。在电场力或扩散方式的驱动下,光生电子和空穴发生运动、迁移。迁移到半导体表面的空穴能够被 OH^- 和 H_2O 俘获,生成羟基自由基,它能够将任何大分子有机物氧化分解为小分子^[29]。光生电子容易被 O_2 捕获,生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 并进一步与 H^+ 作用生成 $\cdot\text{OH}$ ^[30] 等,这些自由基对有机物的分解有促进作用。但是,光生电子、空穴可能在半导体表面或内部重新复合,以热量的形式释放激发能,无法产出更多的自由基,这就大大

降低了催化剂的对有机物的分解能力。

一般认为, TiO_2 表面的 $\cdot\text{OH}$ 自由基是去除有机物的关键要素。这是因为 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有极强的氧化性, 能在极短时间内与有机物分子碰撞结合发生反应。部分有机物甚至能够被完全矿化为 CO_2 和 H_2O 。

2.2 光催化技术去除难降解有机物的研究现状

光催化技术在水体净化、废气治理和抗菌消毒等领域得到广泛应用。但是光催化技术也存在自身的局限性, 如: ①光谱响应范围窄, 对太阳光的利用率低^[31]; ②位于光催化剂表面的光生电子空穴对极易复合^[32], 降低了催化剂活性; ③光催化剂在溶液难以与水分离, 回收再利用率低^[33]; ④处理高浓度的有机废水时, 易受到光透性影响, 降解率低。为了解决以上问题, 研究人员对光催化剂采取半导体复合、贵金属沉积、光敏化和离子掺杂等手段^[34]进行改性处理。

2.2.1 半导体复合

半导体复合, 是指通过研磨、溶解等方式将多种半导体材料混合, 形成复合半导体材料, 这种方法极大地改善了单种半导体光催化剂的性质, 拓宽了光谱吸收范围。胡晓洪^[35]制备了炭- TiO_2 复合材料, 发现载体的比表面积越大, 有机物的降解效率越高。刘亮等^[36]在凹凸棒石表面负载一层 TiO_2 薄膜, 采用这种复合材料处理甲基橙溶液, 得到很好的降解效果。徐广飞等^[37]采用不同的方法制备了 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化复合材料, 使用一定次数后仍然对亚甲基橙溶液有良好的去除效果。

2.2.2 贵金属沉积

常用的贵金属通过修饰光催化剂能够使体系中的电子分布发生改变, 影响 TiO_2 的表面性质, 提高光催化活性。一般来说, 与半导体催化剂相比, 贵金属具有更高的功函数。当半导体催化剂与金属材料接触时, 金属会不断从半导体材料获得电子流。电子从半导体向沉积金属迁移, 当两种材料之间的费米能级达到平衡时, 电子流的转移停止。但是金属因为吸收大量电子表现为负电荷, 半导体表面因为失去过多的电子而呈现正电荷, 此时在两者界面上产生浅势阱能垒, 它能够捕获电子, 减少光生电子和空穴复合的几率。席北斗等^[38]采用 Pt 沉积的 TiO_2 催化剂处理五氯苯酚, 降解效果显著优于纯 TiO_2 。许怡学等^[39]采用钯(Pd)、银(Ag)、铂(Pt)三种贵金属对氧化铜(CuO)催化剂进行掺杂, 结果发现 Pt 掺杂的催化剂活性最高。楚婷婷^[40]制备了

Pt-Pd 双金属沉积的材料, 研究了 Pt/Pd/CdS 分解水产氢的影响因素。但是, 对含有难降解有机物的废水的处理, 并不是所有贵金属沉积的方法都能取得很好的效果。处理某一特定的污染物, 只有采用与之适合的贵金属掺杂, 才能提高降解效果。

2.2.3 光敏化

光催化剂在可见光波长范围内, 由于不能激发出足够的光生电子空穴, 所以其催化活性很低^[41]。但是, 光敏化处理能够通过扩展催化剂的激发波长, 从而有效解决了这一困难。常用的敏化剂, 主要有罗丹明、花青素、曙红和玫瑰红等^[42]。这些敏化剂可以更有效地吸收光能, 向外释放激发态的电子。由于催化剂具有很强的吸附作用, 当敏化剂与催化剂接触后, 激发态的电子转移到催化剂表面, 提高了光电转换率。蔡金华等^[43]采用卟啉对 TiO_2 复合微球进行光敏化处理, 发现卟啉能有效地提高松油烯的去除率。朱红乔^[44]使用曙红对 TiO_2 进行光敏化处理, 探究光催化作用对三价砷的氧化机理。但是也有一些研究人员提出, 光敏化可能造成二次污染。

2.2.4 离子掺杂

采用物理或化学方法, 将离子引入 TiO_2 晶格内部, 这种改性方法改变了催化剂晶格类型或造成缺陷, 对光生电子空穴的迁移运动产生影响, 从而导致催化剂活性的改变。离子掺杂一般以金属离子掺杂为主, 还包括过稀土元素、过渡金属离子和部分非金属离子。Choi 等^[45]研究了多种过渡金属离子掺杂的 TiO_2 对四氯化碳的催化性能。Liang 等^[46]制备了稀土元素掺杂的 TiO_2 催化剂, 探讨了其对橙黄 I(Orange I)的降解效果。潘仲巍等^[47]采用铜钼共掺杂的方式改性 TiO_2 , 发现铜掺杂的催化剂活性更高。高岳君等^[48]发现氟离子的掺杂可以提高 TiO_2 对甲苯的降解速率。近年来, 碳、硫和氮等非金属掺杂的研究也越来越引起广大研究人员的瞩目。

3 存在的问题及展望

光催化难降解性有机物的研究存在以下主要问题: ①难降解有机物往往具有疏水亲油性, 难以与光催化剂有效接触; ②光催化反应主要在紫外光下才能进行, 对太阳光的利用率较低; ③光生电子-空穴容易复合, 抑制了光催化剂的活性, 使催化降解有机物的效率降低; ④光催化材料在溶液中呈分散状态, 难以回收再利用。

针对上述难题, 为促进光催化技术实用化进程,

需开展以下研究:(1)加强学科间交叉融合,将光催化降解技术与其他环境净化工艺相结合,优势互补,如活性污泥法、人工湿地等;(2)借助材料科学发展的新方法和新思路,制备高效、稳定和具有可见光响应的新型光催化剂;(3)设计高效的光催化处理工艺,提高催化剂回收利用率。

参考文献

- [1] 杨学福,王蕾,丁强,等.高级氧化与生物技术联用处理难降解有机污染的展望[J].科技与企业,2012(20):287-287.
- [2] Radjenovic J, Petrovic M, Barcelo D. Advanced mass, spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment[J]. Trac-Trends In Analytical Chemistry, 2007, 26(11):1132-1144.
- [3] 徐璇.基于难降解有机污染物特性的光催化-生化废水处理技术[D].重庆:重庆大学,2010.
- [4] 范子红.SDS-CuO/TiO₂光催化剂的制备和污水处理性能实验研究[D].重庆:重庆大学,2009.
- [5] 黄进,魏世强.多环芳烃的环境效应及其生物标志物在环境风险评估中的应用[J].河南预防医学,2003,14(6):370-374.
- [6] 孙雪景,王静,焦岩,等.废水中难降解有机物共代谢实验研究[J].吉林建筑工程学院学报,2011,28(6):28-31.
- [7] 韩柱.低度泄漏特征污染物在居民区扩散过程的模拟研究[D].青岛:青岛科技大学,2011.
- [8] 赵山峰.黄河水污染事件应急调查监测及水利工程处置措施研究[D].郑州:郑州大学,2011.
- [9] 张灵.鱼类毒理蛋白质组学研究进展:以海洋青鳉鱼和斑马鱼为例[J].海洋环境科学,2015,34(4):616-621.
- [10] 程瑛.中国台湾食用油脂工业概况[J].中国台湾农业情况,1985(4):15-14.
- [11] 寿鹿,赵倩,徐晓群,等.难降解有机物对海洋生物影响的研究进展[J].海洋开发与管理,2008,25(5):86-89.
- [12] 杨丹,卢冰,潘建明,等.南极企鹅粪土地层、机体组织与卵中 POPs 含量分布及其生态环境意义[J].环境科学研究,2009,22(4):427-433.
- [13] 张文浩,王江涛,谭丽菊,等.山东半岛南部近海水体及动物石油烃污染状况[J].海洋环境科学,2010,29(3):378-381.
- [14] 刘小真,周文斌,胡利娜,等.鄱阳湖区洲滩底质有机氯农药的垂直污染特征[J].生态环境,2008,17(4):1348-1353.
- [15] 丁真真.难降解有机物废水的处理方法研究现状[J].甘肃科技,2006,22(2):113-115.
- [16] 喻胜飞.填充活性炭的壳聚糖复合超滤膜的研究[J].化学工程师,2006(11):15-18.
- [17] 马江权,郭楠,许守勇,等.微滤/纳滤联用技术深度处理印染废水[J].水处理技术,2010,36(9):65-68,100.
- [18] 金重阳,刘辉,荆志严,等.活性炭纤维处理含多氯联苯废水的研究[J].环境保护科学,1997,23(3):6-7.
- [19] 林中祥,程康华.萃取法去除硝基苯生产废水中的硝基酚[J].环境导报,2000(2):18-20.
- [20] 胡学伟.超声-催化氧化-生物组合技术处理垃圾渗滤液的研究[D].昆明:昆明理工大学,2004.
- [21] Alvarez P J J, Vogel T M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing condition[J]. Wat Sci Tech, 1995, 31(1):15-18.
- [22] 周应坤,何成达,卢勇,等.利用缺氧反硝化降解硝基苯的试验[J].水资源保护,2009,25(4):64-66,85.
- [23] Kavita G M, David S K. Anaerobic biodegradation of toluene under denitrifying conditions in contaminated groundwater and soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45: 219-232.
- [24] 陈璐,曾韬,李竹,等.纳米 TiO₂ 光催化臭氧化技术在处理难降解有机废水中的应用[J].环境工程,2014,32(S1):125-129.
- [25] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37:238-245.
- [26] Carey John H. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bull Environ Contam Toxic, 1976, 16(6):697-701.
- [27] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powder[J]. Phys Chem, 1977, 81(15):1484-1488.
- [28] 李和兴,朱建.特定结构光催化剂的制备及其构效关系[J].催化学报,2008,14(1):91-98.
- [29] Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: design and applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C (Photochemistry Reviews), 2012, 13(3):169-189.
- [30] 赵奇峰,刘宏菊.液相光催化降解有机污染物的研究与进展[J].油气田环境保护,2006(2):39-44,62.
- [31] 郭光美.纳米 TiO₂/ZnO 复合光催化材料的合成、结构分析及应用[D].保定:河北大学,2004.
- [32] 黄徽,王超,杨平,等. Bi 掺杂介孔 CeO₂ 的制备及其可见光催化性能[J].南京工业大学学报(自然科学版),2013,35(6):103-108.
- [33] 赵占中,谢银德,张冰,等.掺杂改性 TiO₂ 可见光光催化剂研究的最新进展[J].硅酸盐通报,2012,31(1):92-95,105.
- [34] 王伟,王吟,王学江,等. TiO₂ 光催化剂掺杂及负载改性研究进展[J].水处理技术,2013,39(3):1-5.
- [35] 胡晓洪.炭吸附材料负载掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其降解有机污染物的研究[D].广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所),2007.
- [36] 刘亮,吕珺,李云,等.纳米 TiO₂/凹凸棒石光催化复合材料的制备及其动力学[J].过程工程学报,2011,11(1):117-123.
- [37] 徐广飞.纳米 Fe₃O₄ 及磁性光催化复合材料 SnO₂/Fe₃O₄ 的制备和性能研究[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [38] 席北斗,刘鸿亮.高效负载型光催化剂制备及其加铂修饰技术[J].环境科学,2002,23(1):66-69.
- [39] 许怡学,康世勋,阎建辉,等.贵金属沉积 CuO 的可见光催化产氢性能[J].湖南理工学院学报(自然科学版),2011,24(3):53-57,82.
- [40] 楚婷婷.贵金属可控制性沉积及其对 CdS 可见光分解水产氢的影响[D].郑州:河南大学,2013.
- [41] Ming H, Ma Z, Huang, H, et al. Nanoporous TiO₂ spheres with narrow pore size distribution and improved visible light photocatalytic abilities[J]. Chemical Communications, 2011(28), 8025-8027.