

TiO₂ 光催化技术降解废水有机物的研究

马晓轩 (山东理工大学资源与环境工程学院, 山东淄博 255049)

摘要 从 TiO₂ 光催化反应机理分析了催化剂类型、污染物性质、反应条件等因素对光催化氧化法降解有机污染物的影响, 从催化剂改性及光催化与其他技术联用等方面探讨提高光催化氧化效率的途径, 并结合现有的研究成果和不足, 展望 TiO₂ 光催化氧化法发展前景及其将来需解决的关键问题。

关键词 光催化氧化; 有机污染物降解; TiO₂; 污水处理

中图分类号 X327 **文献标识码** A **文章编号** 0517 - 6611 (2009) 08 - 03739 - 04

Degradation of Organic Pollutants in Waste Water with Photocatalytic Oxidation of TiO₂

MA Xiao-xuan (School of Resource and Environment Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049)

Abstract This study aimed to analyze the influencing factors of photocatalytic degradation for organic pollutants, such as properties of catalysts and pollutants as well as reaction conditions through photocatalytic oxidation mechanism of TiO₂. The approaches to improve the photocatalytic efficiency by catalyst modification, high efficiency photocatalytic reactor and the integration of photocatalytic and other technologies were also discussed. The key problems in its industrial application and the prospects were put forward finally with the researches and their deficiency.

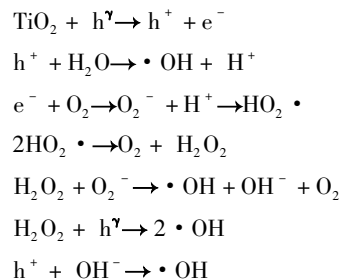
Key words Photocatalytic oxidation; Degradation of organic pollutants; TiO₂; Waste water treatment

随着锐钛 TiO₂ 在紫外光照射下的具有较好催化能力的发现和进一步研究, 利用光催化剂来降解和处理废水中有机污染成为环境领域非常活跃的一个研究方向。用光催化剂处理污水具有很多优点, 如, 催化反应在常温常压下就可以进行, 能耗比较低; 降解速度比较快, 操作简便; 几乎能降解废水中所有的有机物, 有机物被矿化或降解为 CO₂ 和 H₂O, 没有二次污染, 是现代生产的清洁工艺。光催化降解有机废水技术是一种有发展前途的水处理新技术。笔者就光催化剂的反应机理, 影响因素和提高催化剂的途径、在有机废水处理中的应用及发展趋势进行综述。

1 TiO₂ 光催化反应机理

光催化氧化技术是利用半导体作为催化剂, 半导体被价电子占有的能带称价带, 相邻的那个较高能带即激发态称为导带, 在价带与能带之间存在禁带。当用能量大于禁带宽度的光照射时, 能量大于禁带宽度的光电子被吸收, 将价带的电子激发到导带, 在导带中带有电子, 在价带中产生空穴。电子具有还原性, 空穴具有氧化性。空穴具有极强的获取电子的能力, 能将水中的 OH⁻ 和 H₂O 分子氧化成具有强氧化性的 OH· 自由基, OH· 自由基具有 402 MJ/mol 的反应能, 可以破坏有机物中的 C - C, C - H, C - O, C - N, N - H 键, 将许多难降解的有机物氧化成为 CO₂ 和 H₂O 等无机物。以 TiO₂ 为例, TiO₂ 的禁带宽度 (E_g) 为 312 eV, 用波长小于 387 nm 的光照射 TiO₂ 时, 由于光子的能量大于禁带宽度, 其价带上的电子被激发, 跃过禁带进入导带, 同时在价带上形成相应的空穴 (h⁺), 生成具有高度活性的空穴电子对。在电场作用下, 溶液中半导体的电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置。光产生的空穴获得电子能力很强, 可夺取半导体颗粒表面的有机物或溶剂中的电子, 使原来不吸收入射光的物质被活化氧化, 而电子接受体则可以通过接受表面上的电子而被还原。水溶液中的光催化氧化反应在半导体表

面上失去电子的主要是水分子, 水分子经变化后生成氧化能力极强的羟基自由基 ·OH, 其机理可表示为:



羟基自由基是水中存在的氧化剂中反应活性最强的氧化剂, 对作用物几乎无选择性, 可以氧化包括难以生物降解的各种有机物质, 并使之矿化^[1]。研究证明, 有机物在光催化体系中的反应属于自由基反应。

常见催化剂有 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃、Fe₂O₃, 其中 TiO₂ 以其无毒、催化活性高、光化学性质稳定以及抗氧化能力强等优点而成为光催化氧化法常用催化剂, TiO₂ 光催化活性与粒径、表面状态及晶型等有关, 一般认为, 催化剂的粒径越小, 光生载流子越容易迁移到粒子表面, 电子与空穴简单复合的几率就越小, 光催化活性就越高, 具有高光催化活性的 TiO₂ 多数为 2 种晶型的混合物, TiO₂ 也可通过贵金属及金属氧化物、金属离子掺杂、复合半导体、外加电场等方式来提高光催化降解效率, 可降解很多有机物。对 TiO₂ 光催化机理研究后发现, N 型半导体在一定波长的紫外光照射下, 吸收一定光能后激发产生一电子/空穴对, 空穴有极强的能力夺取半导体颗粒表面有机物或溶剂的电子, 使原本不吸收紫外光的物质被活化, 同时电子转移到催化剂表面, 再进入水溶液, 诱发链反应产生氧化能力极强的 ·OH, 从而可降解有机物。TiO₂ 在有机污染物去除中的应用^[2] 如表 1 所示。

2 光催化氧化反应速率的影响因素

2.1 催化剂性能 锐钛型 TiO₂ 是目前光催化氧化常用的催化剂, 这是由其独特性决定的。事实上, 即便都是锐钛型 TiO₂, 各个厂家产品的活性也不同, 这是由其表面特征所决定的。催化剂粒子越小, 溶液中分散的单位质量粒子数目就

基金项目 山东理工大学博士科研启动基金资助项目 (2008KQ11)。

作者简介 马晓轩 (1981 -), 男, 山东淄博人, 博士, 讲师, 从事环境中污染物的研究工作。

收稿日期 2008-12-18

多,光吸附效率就高;光吸收不易饱和,体系的比表面大,反应面积就大,也有助于有机物的预吸附,反应速率和效率就大;粒径越小,电子与空穴的简单复合几率就小,光催化活性也就好。其他如孔隙率、平均孔径、表面电荷、退火预处理、纯度等都是影响光催化活性的因素,试验条件(如波长、降解物等)不同,催化剂的最佳投量也就不同。在半导体表面负载体可提高 TiO₂ 活性。Harad 发现,在 TiO₂ 表面载 Pt 能将光催化降解有机磷杀虫剂的速率提高 4~6 倍^[3]。Gao 发现, TiO₂ 载 Au 后,其光催化活性明显提高^[4]。

表 1 TiO₂ 在有机污染物去除中的应用

废水类别	催化对象	降解产物
Waste water type	Catalyzing object	Degradation products
农药废水	对硫磷	PO ₃ ⁴⁻ , SO ₂ ⁴⁻ , Cl ⁻ , CO ₂ , H ₂ O
染料废水	久效磷、马拉硫磷、甲拌磷	CO ₂ , H ₂ O, PO ₃ ⁴⁻ , SO ₂ ⁴⁻
	偶氮染料、酸性橙	CO ₂ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , SO ₂ ⁴⁻
	阳离子蓝	CO ₂ , H ₂ O, NO ₃ ⁻
表面活性剂废水	氯化十二烷基二甲基铵	CO ₂ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻
	十二烷基苯磺酸钠	CO ₂ , SO ₂ ⁴⁻ , H ₂ O
含卤素的有机物	氟利昂	CFCI ₁₃ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
有机小分子化合物	氯代二苯并对二恶英	F ⁻ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
	1,2-丁烯	CO ₂ , H ₂ O
	甲醛、甲苯、1,3,2-丁二烯	CO ₂ , H ₂ O

2.2 光强和反应物浓度 Bahanemann 等研究表明,光强对催化氧化降解速率的影响程度与光强的大小有关^[5]。在低光强下,降解速率与光强呈线性关系;中等强度的光强下,降解速率与光强的平方根存在线性关系;当光强大于 6×10^{-5} Einstein 时,增大光强几乎不影响降解速率。反应物浓度对降解速率的影响类似于光强的影响。当反应物浓度很低时,降解速率与浓度成正比,即 $V = KC$ 。式中, V 为降解反应速率, C 为反应物浓度, K 为速率常数。当反应物浓度增加到某一程度时,随着反应物浓度的增加,反应速率的增加与反应物浓度不存在正比关系;浓度达到某一高度时,反应速率将不再随浓度的变化而变化。

2.3 反应温度 光催化反应对温度的变化不敏感,光催化降解酚、草酸时反应速率常数与温度之间存在阿累尼乌斯关系,其表观活化能分别为 10、13 kJ/mol。由此可见,光催化氧化反应的活化能较低,温度的变化对光催化氧化反应影响不大。由于不同的反应物其降解历程不同,有些物质(如,酚)开始的反应速率随温度的升高略有增高,而另一些物质(如,三氯甲烷)的反应速率随反应温度的增加反而减少^[5-6]。

2.4 溶液 pH 值 无论在低或高 pH 值时,光催化氧化的较高速率都可能出现。pH 值的变化对不同反应物降解的影响不同。同济大学李田等发现,中性条件下三氯甲烷和六氯苯有较高的初始反应速率和降解速率,据此,可不调节 pH 值直接处理受污染水体^[7]。Bahanemann 等的研究表明,光催化反应与溶液 pH 值有一定的依数关系,随着溶液 pH 值的增大,光催化氧化的速率有一定程度的增加,增加的程度与光强有关。当光强较大时,随 pH 值的增加,反应速率略有增加;光强较小时 ($< 10^{-8}$ Einstein), 反应速率随 pH 值的增大急剧增大。因此在决定光催化氧化的最佳 pH 值时,应考虑光强

的大小。

3 提高催化活性的途径

3.1 添加 Fe³⁺、Cu²⁺、Ag⁺ 等金属离子 研究发现,在溶液中添加适量的 Fe³⁺、Cu²⁺、Ag⁺ 等金属离子,能不同程度地提高光催化分解效率^[8]。因为金属离子能捕获导体中的电子,所以减少了 TiO₂ 表面的光致电子与空穴的复合,使 TiO₂ 表面产生了更多 OH· 和 O²⁻, 提高了催化活性。蒋伟川等研究载银 TiO₂ 光催化剂降解染料水溶液时发现,其光催化活性明显提高^[9]。余家国等采用 sol-gel 工艺在普通玻璃表面制备了均匀透明的掺银锐钛矿型 TiO₂ 复合薄膜^[10]。对甲基橙水溶液的光催化降解试验表明,掺银 TiO₂ 复合薄膜的表观降解速率常数明显高于未掺银 TiO₂ 薄膜的表观降解速率常数。

3.2 添加氧化剂 氧化剂是导带电子强有力的俘获剂,减少了光致电子与光致空穴简单复合的几率,提高催化剂的催化活性。常用的氧化剂有 O₂、H₂O₂、过硫酸盐、高碘酸盐等。目前,在研究硫酸盐(K₂S₂O₈) 和 H₂O₂ 的添加效果中发现^[11],由于需要对残留在溶液中的 K₂S₂O₈ 进行后处理,在某种程度上限制了其应用性,而 H₂O₂ 能够完全分解。试验发现,与未加入 H₂O₂ 而其他条件均相同的情况相比较,添入一定浓度的 H₂O₂ 能够有效地促进 Triclopyr 的分解。

3.3 在催化剂表面担载惰性金属 在催化剂表面担载 Pt、Au、Pb、Rh、Nb 等惰性金属,由于金属离子是电子的有效接受体,可捕获导带中的电子 e⁻, 由于金属离子对电子的争夺,减少了光催化剂表面光致电子 e⁻ 与光致空穴 h⁺ 的复合,从而使光催化剂表面产生了更多的 OH· 和 O²⁻, 提高了催化剂的活性。Pichat 研究了甲醇、乙醇、氯仿及二氯甲苯在 TiO₂、TiO₂-Pt、Pd/TiO₂ 悬浮液中的光催化氧化,试验发现,乙醇的氧化产物随光催化剂的不同而变化,在相同条件下,以 TiO₂/Pt 光催化活性更强^[12]。张金龙等利用 3 种不同负载方法将 Pt、Ru、Rh、Pd 和 Ag 负载在 TiO₂, 在丙炔和水的光催化水解反应中,通过测试其 XPS 和光催化活性和选择性发现,在紫外线照射下 ($\lambda > 270$ nm), Pd 负载的 TiO₂ 光催化剂表现出最高的光催化活性。

3.4 复合半导体 复合半导体是通过 2 种甚至多种半导体组分性质差异的互补性,来提高催化剂的活性,其修饰方法包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。所报道的复合体系有 CdS - TiO₂、CdS - ZnO、Fe₂O₃ - TiO₂、Fe₂O₃ - ZnO、CdS - AgI 和 AgI - Ag₂S 等,其中 CdS - TiO₂ 体系研究得最普遍、深入。付贤智等采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/SiO₂ 和 TiO₂/ZrO₂ 复合体对乙烯光催化降解,二者的最佳混合比(质量比)分别为 12% 的 Zr 和 16% 的 Si,复合体对乙烯的降解效率显著高于单一的 TiO₂。

3.5 光催化氧化与其他方法结合 由于废水中污染物比较复杂,只使用单一的技术效果有很多局限性,优化组合多种单一的处理技术是一种新的有效途径。刘惠玲等通过阳极氧化法,在钛网表面制成 TiO₂ 膜,将该 TiO₂ 膜作用于光电催化氧化体系的催化剂来降解若丹明 B,结果表明,外加偏压可以有效地提高有机物的光催化降解效率,若丹明 B 几乎完全被矿化,并且,在 UV 的激发下,若丹明 B 在光电催化过程

中,生色基团的破坏与脱乙基几乎同时发生。

3.6 光催化反应器设计 由于在悬浮液中进行催化氧化反应,不利于催化剂的分离回收和处理工艺的实际应用,所以研究催化剂的固定和非悬浮浆反应体系势是必要的。目前催化剂的固化方法有 2 种,一是直接将催化剂固定在反应器内壁上,二是将催化剂固定在催化剂载体的表面,所选的载体通常比表面积大,能漂浮或固定在水上,如硅胶、玻璃纤维、吸附剂等。利用固定化催化剂,设计高效的流化床和固定床反应器有广阔的应用前景。李耀中等设计了一种流化床光催化氧化中试处理系统,用负载型 TiO₂ 作催化剂,用高压汞灯作光源,降解偶氮燃料 4BS 和高分子化学浆料 CMC 配制的模拟印染废水,在 pH 值为 3.2~6.8 时催化降解效果较好。

4 光催化在降解废水有机物中的应用

纳米 TiO₂ 等半导体光催化降解水中的污染物的研究已成为环境科学领域的一个热点,被认为是最有前途、最有效的处理方法之一。TiO₂ 光催化降解技术在常温常压下就可以进行,能有效地将有机污染物转化为 H₂O、CO₂、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、卤素离子等无机小分子,达到完全无机化的目的。许多难降解或用其他方法难以去除的物质,如氯仿、多氯联苯、有机磷化合物、多环芳烃等可利用此法去除。此外,还可用于无机污染废水的处理。

目前,用 TiO₂ 光催化剂处理废水主要有悬浮法和固定法,悬浮法是将 TiO₂ 光催化剂悬浮于有机废水中,这种方法催化活性较高,但由于催化剂颗粒细小,难以回收,所以难于重复使用;固定法是将纳米 TiO₂ 负载于一定的载体上,常用的载体如石英砂、空心玻璃珠、耐火砖、活性炭、硅胶、沸石等,固定法虽使光催化活性有所降低,但可重复使用。

4.1 染料废水 在生产和应用染料的工厂排放的废水中往往残留有许多染料,如含有苯环、月安基、偶氮基团的染料属于致癌物质,会造成严重的环境污染,采用生化处理水溶性染料的降解效率一般很低。如胡春等用凹凸棒负载 TiO₂ 对偶氮染料和纺织废水光催化脱色进行了研究,结果表明,利用太阳能光催化脱色偶氮染料及毛纺织废水,光照 2 h 活性艳红 K-2G 脱色率达 91.59%,活性黄 KD-3G 脱色率达 94.56%,活性艳红 K-2BD 脱色率达 90.57%,阳离子兰 X-GRC 脱色率为 97.81%,毛纺织废水脱色率为 79.5%^[13]。

4.2 农药废水 农药一般分为除草剂和杀虫剂,其危害范围很广,在大气、土壤和水体中停留时间长,故其分解去除倍受人们的关注。采用光催化虽然不能使所有的污染物完全矿化,但至少不会产生毒性更高的中间产物^[14]。污染物中的 S、P 和 N 原子分别被转化为 SO₄²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻ 等无机盐类,减轻或完全消除了原先污染物的危害性^[15]。葛飞等用 TiO₂ 固定膜光催化降解甲胺磷农药,取得了较好的效果,对有机磷的去除率达到了 100%,COD 的去除率达到 85.64%,排放废水的 COD 降至 5.93 mg/L,达到国家工业废水一级排放标准^[16];陈士夫等报道了玻璃纤维负载 TiO₂ 光催化降解 4 种有机磷农药,除 1 种农药的处理效果不十分理想外,其余 3 种在 90 min 内可 100% 去除^[17];Bnadaal 等研究了光催化降解三爱尔德林(一种杀虫剂)在 TiO₂ 和 H₂O₂ 同时存在的条

件下该杀虫剂的去除率达到了 90%^[18];TiO₂ 光催化还可以使最复杂的含氯有机物 DDT 中的氯完全去除^[19]。

4.3 含油废水 石油工业产生的含油废水对水体及海岸环境造成严重污染,对于这种不溶于水且漂浮于水面上的油类污染物的处理,也是近年来人们很关注的一个课题。TiO₂ 密度远大于水,为使其能漂浮于水面与油类进行光催化反应,必须寻找一种密度远小于水,能被 TiO₂ 良好附着而又不被 TiO₂ 光催化氧化的载体。常用的载体有空心玻璃、陶瓷、活性炭、木屑等。方佑龄等用硅偶联剂将纳米 TiO₂ 偶联在硅铝空心球上,制备了漂浮于水面上的 TiO₂ 光催化剂,并以辛烷为代表研究了水面油膜污染物的光催化分解,取得了满意效果^[20]。Heller 等用直径 100 nm 的玻璃球负载 TiO₂,制成能漂浮于水面上的 TiO₂ 光催化剂,用于降解水面石油污染,并进行了中等规模的室外应用试验,该工作已得到了美国政府的高度重视和支持^[21]。

4.4 含表面活性剂废水 含表面活性剂的废水不但易产生异味和泡沫,而且还会影响废水的生化,非离子型和阳离子型表面活性剂不但难生物降解,有时还会产生有毒或不溶解的中间体。采用纳米 TiO₂ 光催化分解表面活性剂已取得了较好的成果。Hdikaa 等对表面活性剂的降解作了系统的研究,结果表明,含芳环的表面活性剂比仅含烷基或烷氧基的更易断链降解实现无机化,直链部分的降解速度极慢^[22]。

4.5 造纸废水 造纸厂的漂白废水中含有多种氯化物,其中 2/3 以上是有机氯化物,许多是毒性很强、对人体和动物有三致效应的。张志军等利用中压汞灯做光源,研究了氯代-苯并对二恶英(CDDS,包括 DCCD、PcDD 和 OCDD)在 TiO₂ 催化的光解反应,结果表明,室温下,4 h 内 DCCD、PcDD 和 OCDD 分别降解了 87.2%、84.6% 和 91.2%。M. Csrintia Yeber 等将 TiO₂ 和 ZnO 固定在玻璃上光催化降解漂白废水,经过 120 min 处理后废水的总酚含量减少了 85%,TOC 减少了 50%,色度可完全去除,处理后残留有机物的毒性比处理前大大减少,高分子有机化合物几乎全部降解^[23]。

4.6 无机污染物废水 除有机物外,许多无机物在 TiO₂ 表面也具有光催化活性,例如对 Cr₂O₇²⁻ 离子水溶液的处理,早在 1977 年就有报道,Miykaa 等进行了用悬浮 TiO₂ 粉末,经光照将 Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺ 的工作^[24]。戴遐明研究了 TiO₂ 和 ZnO 超细粉末对水溶液中 Cr⁶⁺ 的光催化还原作用,结果表明, TiO₂ 的光催化效率比 ZnO 的高,光照 90 min 后,铬的含量达到国家标准^[25]。Farkn 等研究了以 TiO₂ 等为催化剂将 CN⁻ 氧化成 OCN⁻,再进一步反应生成 CO₂、N₂ 和 NO₂ 的过程^[25]。Bhkat 等研究了铁氰络离子、镍氰络离子的 TiO₂ 光催化降解,取得了满意的效果^[26]。Seprnoe 利用 TiO₂ 光催化将 Hg²⁺ 还原为 Hg 沉积在 TiO₂ 表面,在体系中加入 20% (体积分数) 甲醇能促进还原反应的进行,结果表明,200 min 后,100 mg/L 的 HgCl₂ 溶液中 Hg²⁺ 的浓度降到了 1 mg/L 以下^[27]。

5 发展趋势

TiO₂ 光催化降解处理废水对保护环境、实现可持续发展具有重大意义,具有传统废水处理方法无法比拟的优势,具有降解产物彻底、无选择性、不产生二次污染等特点。目前

TiO₂ 光催化降解污染物的研究工作还处于试验阶段,光催化氧化技术的应用还有待研究,如光催化反应是基于体系对光能量的吸收,要求被处理体系具有良好的透光性,对高浓度的工业废水,若杂质多、浊度高、透光性差,反应则难以进行;对纳米 TiO₂ 进行有效、稳定的敏化,扩展其吸收光谱范围,直接利用太阳光作为光催化反应的光源,或在 TiO₂ 表面引进可见光区或红外光区有很大吸收的基因;目前试验研究大多集中在单一组分有机污染物的 TiO₂ 光催化降解,而对多种组分或实际工业废水的 TiO₂ 光催化降解的研究甚少,因此,研究实际废水的光催化降解特性,对 TiO₂ 光催化氧化技术的实际工程化具有理论上的指导意义;目前有关反应器的开发及其工业设计、放大和应用方面的研究尚处于试验研究阶段,而对实际应用中的光催化反应器的研究是光催化氧化技术实现工业化的必经途径之一。

光催化氧化法是一项新型的水处理技术,目前,该技术还不太成熟,未来的研究将集中于以下几方面,一是制备高效的催化剂。通过在催化剂表面担载惰性金属或利用掺杂其他物质改变催化剂晶型结构的方法,降低能带宽度,使其能被长波长光激发,提高对太阳光的利用率;二是寻找合适的载体和固定化方法,制备负载型催化剂,进行光催化剂薄膜的改性研究,以提高其催化活性效率,研制开发高效、多功能、集成式实用的光反应器。三是在基础理论研究方面,将着重探讨固液界面或固气界面的光催化氧化机理,沉积金属或掺杂金属离子的作用机理,光生电子的移动和再结合规律,有机物的结构与反应活性的关系等。可以预见,随着光催化氧化技术理论和实际应用研究的深入进行,实用高效型的光催化氧化反应装置以及成熟的光催化氧化工艺将在水处理领域中发挥重要作用。

参考文献

- [1] 魏宏斌. 光催化氧化法的影响因素和发展趋势[J]. 上海环境科学, 1995, 14(3): 7-11.
- [2] 范崇政, 肖建平, 丁延伟. 纳米 TiO₂ 的制备与光催化反应研究进展[J]. 科学通报, 2001, 46(4): 265-273.
- [3] HARADE K. Photocatalytic degradation of organophosphorous in insecticides in aqueous Semiconductor Suspensions [J]. Wat Res, 1990, 24(11): 1415-1417.
- [4] GAO Y M. Improvement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide by dispersion of Au on TiO₂ [J]. Materials Research Bulletin, 1991, 26(12): 1247-1252.
- [5] BAHNEMANN D, BOCKELMANN D, GOLSLICH R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated titania suspensions [J]. Sol Energy-Mater, 1991, 24: 564-569.
- [6] OKAMOTO K. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58: 20-23.
- [7] 李田, 仇雁翎. 水中六六六与五氯苯酚的光催化氧化[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 24-27.
- [8] WEN C, HASEGAWA K, KANBARAT, et al. Visible light-induced catalytic degradation of iprobenfos fungicide by poly (3-octylthiophene-2,5-diyl) film [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2000, 133: 59-66.
- [9] 蒋伟川, 谭湘萍. 载银 TiO₂ 半导体催化剂降解染料水溶液的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(2): 15-18.
- [10] 余家国, 赵修建. 掺银 TiO₂ 复合薄膜的制备和光催化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(6): 390-393.
- [11] POULIOS I, KOSITZI M, KOURAS A. Photocatalytic decomposition of atrazine over aqueous semiconductor suspensions [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 1998, 11(5): 175-183.
- [12] PICHAT P. Investigation of the mechanism of photocatalytic alcohol dehydrogenation over Pt / TiO₂ using poisons and labelled ethanol [J]. J Chem Soc Faraday Trans 1, 1987, 83: 697-704.
- [13] 胡春, 于怡中. 凹凸棒负载 TiO₂: 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污[J]. 环境科学, 2001, 21(1): 123-125.
- [14] KORMANN C, HOFFMANN M R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide [J]. J Phys Chem, 1988, 92: 5196-5201.
- [15] 付红亮, 谢云波, 魏开华. TiO₂ 光催化剂在废水处理中的应用[J]. 河南化工, 2002(4): 4-6.
- [16] 葛飞, 易晨俞, 陈鹏, 等. TiO₂ 固定膜光催化降解甲胺磷农药废水[J]. 中国给水排水, 2001(10): 9-11.
- [17] 陈士夫, 赵梦月, 等. 玻璃微球负载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 33-37.
- [18] BANDALA E R, GELOVERS, LEAL M T. Solar photocatalytic degradation of Aldrin [J]. Catalysis Today, 2002, 76: 189-199.
- [19] OLLIS D F, PELIZZETTI E, SERPONE N. Destruction of water contaminants [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(9): 1552-1559.
- [20] 方佑龄, 赵文宽, 尹少华, 等. 纳米 TiO₂ 在空心陶瓷微球上的固定化及光催化分解辛烷[J]. 应用科学, 1997, 14(2): 81-84.
- [21] 雷乐成, 汪人翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [22] HIDAKA H, YAMADA S, SUENAGE S, et al. Photodegradation of surfactants part IV complete photocatalysis [J]. J Mol Cat, 1990, 59: 279-290.
- [23] CRISTINA YEBER M, JAIME RODRIGUEZ. Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO [J]. Chemosphere, 2000, 41: 1193-1197.
- [24] MIYAKE M, YONEYAMA H, TAMURA H. The correlation between photo-electrochemical cell reactions and photocatalytic reactions on illuminated rutile [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1997, 50(6): 1492-1496.
- [25] 戴遐明. 半导体氧化物超细粉末对 Cr(IV) 的光催化还原研究[J]. 环境科学, 1996, 17(6): 34-38.
- [26] BHAKTA D, SHUKLA S S. A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 626-629.
- [27] SERPONE N. AMI simulated sunlight photoreduction and elimination of Hg(II) and CH₃Hg(II) chloride salts from aqueous suspensions of titanium dioxide [J]. Solar Energy, 1987, 39: 491-498.

(上接第 3730 页)

- [2] 国家环境保护部. HJ/T275-2006 静脉产业类生态工业园区标准(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [3] 魏婷, 吴长年, 蒋林明. 苏州高新区静脉产业循环经济发展的对策[J]. 环境保护科学, 2007, 33(3): 48-51.
- [4] 秦海旭, 王玉秋, 夏远芬. 德日静脉产业发展经验及对中国的借鉴[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 149-153.
- [5] 张戈, 陈浩. 大连市静脉产业现状与特征[J]. 科技信息, 2007(36): 487-488.
- [6] 朱守先, 张雷. 我国城市化与静脉产业发展的实践与探索[J]. 城市问题, 2008(1): 96-100.
- [7] 乔琦, 夏训峰, 姚扬. 生态工业园区规划理论与方法研究[M]. 北京: 新华出版社, 2006: 4-5, 196-197.
- [8] 王军, 岳思羽, 乔琦, 等. 静脉产业类生态工业园区标准的研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 175-179.
- [9] 袁媛, 戴科伟, 凌虹, 等. 张家港三大工业园区生态工业园建设指标体系研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(2): 557-559, 561.
- [10] 元炯亮. 生态工业园区评价指标体系研究[J]. 循环经济, 2003(3): 38-40.
- [11] 黄鹏, 陈森发, 周振国, 等. 生态工业园区综合评价研究[J]. 科研管理, 2004(11): 92-95.