

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

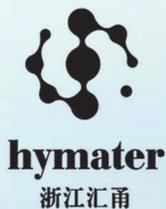
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



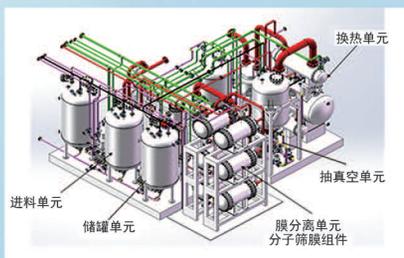
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

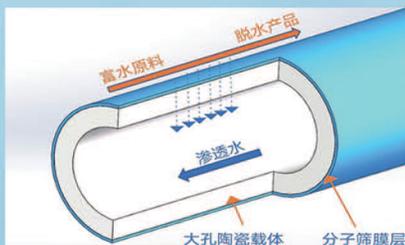


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

光催化技术在水处理中的应用研究进展

杨跃武, 凌冉冉, 周书葵*, 段毅*, 姜培焯, 王坤

(南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 光催化技术应用于水处理领域, 既可以提高水质安全, 也可以缓解全球水资源短缺问题, 是一项具有广泛应用前景的技术。该文介绍了光催化技术的机理及常见光催化剂的特点, 重点综述了光催化技术在饮用水中的除臭、消毒, 在染料废水、含油废水、制药废水、催化还原重金属离子、养殖废水、焦化废水方面的应用。自由基途径与非自由基途径在该技术中发挥重要作用, 在光催化材料中, TiO_2 、金属-有机框架 (MOFs) 基光催化材料及其类似材料 (如 MIL 系列、ZIFs 系列等) 可产生更多的 $\cdot\text{OH}$; TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料可产生更多的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 e^- ; CdS 、 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料可产生更多的 h^+ 。最后对光催化技术的机理、光催化材料、水处理方向及实际应用进行了总结与展望。

关键词: 光催化; 饮用水; 染料废水; 含油废水; 制药废水; 重金属离子; 养殖废水; 焦化废水

中图分类号: TB33; X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0707-12

Research progress on application of photocatalytic technology in water treatment

YANG Yuewu, LING Ranran, ZHOU Shukui*, DUAN Yi*, JIANG Peixuan, WANG Kun

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: The water treatment application of photocatalytic technology, a technology with broad application prospects, not only can improve water quality safety, but also alleviate the global water resource shortages. In this review, the basic principles of photocatalytic technology and the characteristics of common photocatalysts were introduced, followed by an emphatic review on the application of photocatalytic technology in odor removal and disinfection in drinking water, dye wastewater, oily wastewater, pharmaceutical wastewater, catalytic reduction of heavy metal ions, aquaculture wastewater, and coking wastewater. Meanwhile, it was found that free radical and non-free radical pathways played important roles in this technology. Among photocatalytic materials, TiO_2 , metal-organic frameworks (MOFs) based photocatalytic materials and other similar materials (such as MIL series, ZIFs series, etc.) could produce more $\cdot\text{OH}$; While TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based photocatalytic materials could produce more $\cdot\text{O}_2^-$ and e^- , and CdS , TiO_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based photocatalytic materials could produce more h^+ . Finally, the photocatalytic mechanism, photocatalytic materials, future development in water treatment direction and practical application were summarized and prospected.

Key words: photocatalysis; drinking water; dye wastewater; oily wastewater; pharmaceutical wastewater; heavy metal ions; aquaculture wastewater; coking wastewater

随着社会的进步, 工业化进程的加快, 大量的工农业废水、生活污水排入自然水体, 破坏了水体的生态平衡, 对人们身体健康带来了重大威胁, 因

此, 如何有效地去除水中污染物, 研发更高效、绿色的现代水处理技术具有十分重要的现实意义^[1]。在传统水处理中, 对污染物的处理以物理方法、化

收稿日期: 2023-05-26; 定用日期: 2023-07-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230424

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51174117); 湖南省教育厅科研平台项目 (15K106); 湖南省自然科学基金项目 (2023JJ40543)

作者简介: 杨跃武 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1981529061@qq.com。联系人: 周书葵 (1965—), 男, 教授, E-mail: zhoushukui@usc.edu.cn; 段毅 (1987—), 男, 工程师, E-mail: duanyi1987@163.com。

学方法、生物方法及其联合应用技术为主，随着在水处理领域研究的深入，研究者发现光催化技术具有绿色、不产生二次污染、反应条件温和等特点，是解决环境污染问题的最有效方法之一^[2]。

1938 年，DOODEVE 等^[3]发现，TiO₂可以在氧气存在的条件下作为漂白染料的光敏剂；1972 年，FUJISHIMA 等^[4]发现了“半导体电化学光解”现象，并将这一研究领域概括为半导体光催化，揭开了光催化新时代的序幕；1976 年，CAREY 等^[5]发现，TiO₂在紫外光条件下能有效分解多氯联苯和氰化物，这一发现推动了光催化研究热潮；1977 年，FRANK 等^[6]在 TiO₂粉末的水溶液中发现了氰化物离子的非均相光催化氧化，开始利用光催化技术对污染物进行处理；1983 年，PRUDEN 等^[7]发现，光催化能降解烷烃、烯烃和芳香烃的氯化物等一系列污染物。近年来，新型非金属半导体材料（石墨相 g-C₃N₄）^[8]、磷酸盐基光催化材料（Ag₃PO₄）^[9]、Bi 基光催化材料（卤氧化铋）^[10]、金属-有机框架（MOFs）^[11]等相继被发现。

为了解决当前水污染问题，有必要对光催化技术在饮用水、废水处理领域的应用进行总结，以提供相应的参考价值。本文聚焦于光催化技术的机理及其在水处理中的应用，并对该技术存在的主要问题和发展方向进行总结与展望。

1 光催化机理

光催化技术属于高级氧化法，是利用激发态的光媒触产生的·OH、·O₂、¹O₂的氧化作用将太阳能转换成化学能，光触媒在反应过程中使反应物发生链式氧化还原反应，直至其转化为 CO₂、H₂O 和无机离子，同时保证自身在反应前后不变。即在光照条件下，当输入光照的能量 (hν) 大于禁带宽度 (E_g) 时，其独特的能带结构〔价带 (VB) 和导带 (CB)〕

充当光诱导化学反应的催化剂，光催化剂会激发在导带中产生电子 (e⁻) 和在价带中产生空穴 (h⁺)，激发的电荷载体 (e⁻、h⁺) 与 O₂、H₂O 等结合，形成自由基将污染物氧化降解，如图 1 所示。

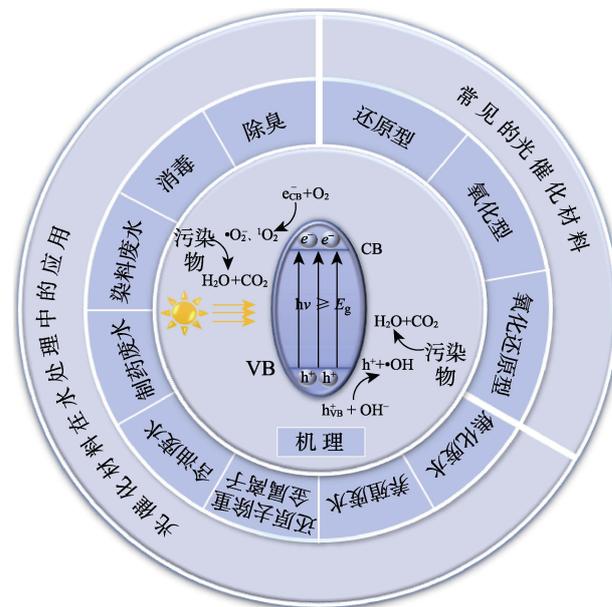


图 1 光催化机理及光催化材料在水处理中的应用
Fig. 1 Principles of photocatalytic materials and their application in water treatment

2 常见的光催化材料

根据光催化剂的性质可分为还原型、氧化型、氧化还原型^[12]。常见的还原型光催化材料有 g-C₃N₄、CdSe、BiOX (X=Cl、Br、I) 等，氧化型光催化材料有 WO₃、Ag₃PO₄ 等，氧化还原型光催化材料有 TiO₂、CdS 等。表 1 列举了几种常用的光催化材料的参数及其特点。

表 1 常见的光催化材料及其特点
Table 1 Common photocatalytic materials and their characteristics

光催化材料类型	光催化材料	晶体结构	吸收截止波长/nm	禁带宽度/eV	优点	缺点	参考文献
氧化还原型	TiO ₂	锐钛矿型、金红石型、板钛矿型	387	2.96~3.20	低毒、低成本、稳定性好以及良好的带隙和带边位置，化学性质稳定	只能在紫外光区应用，仅能响应 4% 左右的大禁带能、光生电子-空穴复合率高	[13-15]
	CdS	立方相闪锌矿、六方相纤锌矿	490	2.42	可见光催化效率高，可见光响应	易发生光刻蚀，光生电子-空穴对易复合	[16-17]
氧化型	WO ₃	六方、立方、正交、三斜和单斜等 73 种	480	2.4~2.8	稳定性强、寿命长、无毒、成本低、带边合适	可见光响应能力低、比表面积低，由于 CB 位置较低，光生电子-空穴对复合速率快	[18-20]
	Ag ₃ PO ₄	菱形十二面体、立方体、四面体、二十四面体	527	2.45	氧化性强、催化活性高、易制备	自身化学性质不稳定，易光解	[21]

续表 1

光催化材料类型	光催化材料	晶体结构	吸收截止波长/nm	禁带宽度/eV	优点	缺点	参考文献
还原型	C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄ 、 β -C ₃ N ₄ 、 γ -C ₃ N ₄	475	2.7	化学性质稳定、热稳定性高, 禁带宽适中、具有可见光活性以及易制备	只能在蓝紫光区应用, 光生电子-空穴对易复合, 表面活性位点有限	[22-23]
	BiOI	四方的氟氯化铅 (PbFCl) 晶型结构	615	1.77	BiOI 热稳定性良好、可见光响应度高、易制备	BiOI 光生载流子复合速率快, 氧化还原性较低	[24-25]
	BiOBr		400	2.64	BiOBr 具有高比表面积、表面暴露原子比例大、无毒、化学稳定性好	BiOBr 太阳光利用率低、量子效率以及光生电子还原能力低	
	BiOCl		345	3.22~3.50	BiOCl 稳定性好、耐腐蚀、无毒无害、成本低	BiOCl 光吸收性不强, 仅能利用紫外光	

3 光催化材料在水处理中的应用

以改变光催化材料形态结构和能带结构, 提高光催化效率, 达到去除污染物的目的。光催化技术在不同水质领域中的应用见表 2。

对常见的光催化材料进行改性 (元素掺杂、半导体异质结、表面光敏化、贵金属沉积、材料负载),

表 2 光催化材料在水处理中的应用
Table 2 Application of photocatalytic materials in water treatment

水处理类型	催化剂 (质量浓度或用量)	合成方法	目标污染物及浓度	氧化剂及浓度	循环次数 (降解率/%)	降解率/% (时间/min)	主要活性基团	参考文献
消毒	Fe-Zn-TiO ₂ (1 g/L)	湿法浸渍法	金黄色葡萄球菌 (1×10 ⁴ CFU/mL)	—	—	100(90)	•OH、h ⁺ 和 e ⁻	[26]
	BiSnSbO ₆ -TiO ₂ (500 mg/L)	固相烧结法	细菌和真菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、铜绿假单胞菌和白色念珠菌	—	—	73.33(180)、100.00(240)、100.00(180)、100.00(360)、61.16(300)	•OH、h ⁺ 和 e ⁻	[27]
	g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ /Ag(3 g/L)	水热法	大肠杆菌(1×10 ³ CFU/mL)、枯草芽孢杆菌 (1×10 ³ CFU/mL)	—	—	100(30)、100(150)	•OH	[28]
	Ag/OKCN(0.5 g/L、0.20 g/L)	一锅反应热共聚法	四环素、大肠杆菌 (>7logCFU/mL)	—	—	80.4(60)、100(60)	•O ₂ ⁻	[29]
除臭	TiO ₂ -USY	逐层浸渍涂层法	土臭素(质量分数为 1×10 ⁻¹⁰)	—	3(97.5)	99.0(120)	•OH	[30]
	Pd/WO ₃ (150 mg/L)	机械混合法	土臭素(1.0 μg/L)	—	4(94)	99(20)	•OH	[31]
	Zn-Al-La-MMO(1 g/L)	共沉淀法	2-甲基异炭醇(200 ng/L)	—	—	95(360)	•OH、•O ₂ ⁻	[32]
	Fe-N/TiO ₂ (1 g/L)	溶胶-凝胶法	2-甲基异炭醇(1 μg/L)	—	—	99.90(300)	•OH、•O ₂ ⁻	[33]
染料废水	g-C ₃ N ₄ @ZrO ₂ (0.025 g/mL)	煅烧法	罗丹明 B(质量分数为 1×10 ⁻⁷)	—	5(> 85)	100(50)	•O ₂ ⁻ 、h ⁺	[34]
	NaNbO ₃ /g-C ₃ N ₄ (0.25 g/L)	超声混合法	罗丹明 B(10 mg/L)	—	—	95.9(30)	•OH、•O ₂ ⁻ 、h ⁺	[35]
	TiO ₂ /rGO(1.2 g/L)	水热法	罗丹明 B(质量分数为 1.5×10 ⁻⁵)	—	5(82)	94.55(120)	•OH	[36]
	CdS/BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ (10 mg)	水热法	亚甲基蓝(20 mg/L)	—	5(94.5)	94.5(120)	•O ₂ ⁻	[37]
含油废水	ZrO ₂ -TiO ₂ (1 g/L)	溶胶-凝胶法	切削油和 SDBS 混合物(质量分数为 1×10 ⁻⁴)	—	4(81)	95(300)	•O ₂ ⁻	[38]
	紫外光(UV)/TiO ₂ /H ₂ O ₂ (1.5 g/L)	物理混合法	油脂(1 g/L)	H ₂ O ₂ (3 mL)	5(60.00)	98.43(40)	•OH	[39]
	固定化 TiO ₂	浸涂法	十二烷基苯磺酸钠(质量分数为 4×10 ⁻⁵)	H ₂ O ₂ (1 mol/L)	—	100(240)	•OH	[40]

续表 2

水处理类型	催化剂 (质量浓度或用量)	合成方法	目标污染物及浓度	氧化剂及浓度	循环次数 (降解率/%)	降解率/ (时间/min)	主要活性基团	参考文献
制药废水	NH ₂ -MIL-125(Ti)/Ti ₃ C ₂ -Mxene 量子点/ZnIn ₂ S ₄ (0.3 g/L)	溶剂热法	TC(20 mg/L)、SMZ(30 mg/L)	—	5(95)、5(96)	96(50)、98(40)	•O ₂ ⁻	[41]
	BiOBr/MIL-101(Cr)(0.5 g/L)	溶剂热法	TC-HCl(20 mg/L)	—	5(84)	94(100)	•OH、•O ₂ ⁻	[42]
	Ag@Ag ₃ PO ₄ /TiO ₂ -(F ₂)(200 mg/L)	水热法	TC-HCl(10 mg/L)	—	5(81.05)	94.14(150)	•OH、•O ₂ ⁻	[43]
	ZnO 纳米棒/Bi ₂ MoO ₆ /MIL-101(Fe)(0.38 g/L)	溶剂热法	TC(质量分数为 2×10 ⁻⁵)、TOC(质量分数为 2×10 ⁻⁵)	—	5(89.1)、—	96.1(60)、87.4(90)	•OH、h ⁺ 、•O ₂ ⁻	[44]
还原重金属离子	MTCA	硬模板和水热法	U(VI)(0.75 mg/L)	—	—	99.61(15)	•O ₂ ⁻ 、e ⁻	[45]
	2D/1D Ti ₃ C ₂ MXene/CdS(0.2 g/L)	静电组装法	U(VI)(质量分数为 5×10 ⁻⁵)	—	3(85)	97(40)	h ⁺ 、e ⁻	[46]
	TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (0.5 g/L)	水热法	U(VI)(1.78 mg/L)	—	—	85.64(60)	e ⁻	[47]
	CdS/g-C ₃ N ₄	水热法	U(VI)(质量分数为 2×10 ⁻⁵)	—	3(100)	100(6)	•O ₂ ⁻ 、e ⁻	[48]
养殖废水	CNTS-TiO ₂ (60 mg)	溶胶-凝胶法	氨氮(10 mg/L)	H ₂ O ₂ (0.5 g/L)	—	75.78(150)	•OH	[49]
	TiO ₂ /CF(2.0 g/L)	溶胶-凝胶法	氨氮(30 mg/L)	H ₂ O ₂ (0.8 g/L)	—	93.25(60)	•OH	[50]
	纳米 ZnO(0.4 g/L)	直接沉淀法	氨氮(100 mg/L)	H ₂ O ₂ (质量分数为 4×10 ⁻⁸)	—	86.66(60)	•OH、•O ₂ ⁻	[51]
	纳米 Fe ₂ O ₃ -SnO ₂ (0.4 g/dm ³)	共沉淀法	氨氮(50 mg/dm ³)	—	—	85.1(120)	•OH	[52]
焦化废水	Fe-BiOBr/rGA(50 mg)	超声混合法	苯酚(质量分数为 2×10 ⁻⁵)	H ₂ O ₂ (50 μL)	5(91.64)	99.50(30)	•OH	[53]
	Ag ₃ PO ₄ -LaFeO ₃ /EB-40%(0.5 g/L)	原位沉积-沉淀法	苯酚(20 mg/L)	—	4(81.6)	97.0(300)	•OH、h ⁺	[54]
	Fe-BiOBr(0.6 g/L)	微波法	苯酚(质量分数为 2×10 ⁻⁵)	H ₂ O ₂ (50 μL)	5(90.00)	98.23(60)	•OH、h ⁺	[55]

注: Ag/OKCN 代表 Ag 包埋 O、K 共掺杂的 g-C₃N₄; USY 代表超稳 Y 沸石; MMO 代表混合金属氧化物; rGO 代表还原氧化石墨烯; SDBS 代表工业级十二烷基苯磺酸钠; MIL 代表金属有机框架材料; SMZ 代表磺胺二甲嘧啶; TOC 代表总有机碳; MTCA 代表 MnO_x@TiO₂@CdS@Au; CNTS 代表碳纳米管; CF 代表碳纤维; rGA 代表石墨烯气凝胶; EB 代表剥离膨润土。

3.1 在饮用水中的应用

饮用水卫生安全与人们的健康息息相关, 在水处理中, 原水通常需要通过混凝、沉淀、过滤、消毒这 4 个关键步骤, 其中消毒步骤至关重要, 因为消毒过程能够消灭大多数的致病菌等有害人体健康的潜在危险因素, 同时, 除臭在水处理中也不可忽视, 研究者发现, 将光催化技术引入到饮用水的处理中, 可以得到较好的处理效果。

3.1.1 消毒

光催化消毒是使光催化材料在光照下变为激发态, 改变细胞的通透性, 破坏其内部结构, 从而影响微生物的正常生命活动, 最终使其失活的过程, 机理如图 2 所示^[56], 含有 Ag 的 ZnO-Ag 复合材料, 抑制了电子空穴的复合, 增加了活性氧 (ROS) 的产生, 迅速提高了致病菌的降解速率, ROS、金属离子和纳米颗粒可以发生并损害细菌的重要部分, ROS 和金属离子可以损伤 DNA、线粒体和细菌蛋白质, 并对细胞膜和细菌的其他重要部分施加氧化应

激, 同时, 纳米颗粒结构可引起细胞壁损伤和氧化应激。在传统水处理技术中, 多以液氯、臭氧、二氧化氯等作为主要的消毒剂用于去除水中大部分致病微生物, 但这些消毒剂的存在会产生消毒副产物、自身性质不稳定等缺点, 而光催化技术则可以规避这些缺陷, 进而也逐渐被水消毒领域所重视。

RIAZ 等^[26]通过湿法浸渍法将 Fe、Zn 共掺杂 TiO₂ (锐钛矿) 合成 Fe-Zn-TiO₂ 纳米复合材料 (NC), 在 Fe : Zn 最佳质量比为 0.1 : 0.4、煅烧温度为 300 °C、可见光照射时间为 90 min 时, 对金黄色葡萄球菌降解率为 100%, 与大肠杆菌相比, 对金黄色葡萄球菌灭菌效果更好。CHEN 等^[27]用固相烧结法将 BiSnSbO₆ 和 TiO₂ 偶联形成 II 型异质结 BiSnSbO₆-TiO₂, 分别光照 3、4、3、6 和 5 h, 对细菌和真菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、铜绿假单胞菌和白色念珠菌的降解率分别可达 73.33%、100%、100%、100%和 61.16%, 与单一 BiSnSbO₆ 和 TiO₂ 相比, 复合材料的杀菌效果更佳, 且不会产生消毒副产物, 毒害细胞。GHODSI 等^[28]采用水热

法制备了纳米复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$, 在纳米复合材料用量为 3 g/L 、细菌密度为 $1\times 10^3\text{ CFU/mL}$ 、 $\text{pH}=7$ 时, 大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的有效灭活分别需要 30 和 150 min , 降解率均达 100% 。LU 等^[29] 采用一锅反应热共聚法成功构建了一种嵌入单原子

Ag 的新型 O、K 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂 (Ag/OKCN), 当 $\text{pH}=5.73$, 在 60 min 内可消除 80.4% 的四环素 (TC), 是原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 4.98 倍, 同时, Ag/OKCN 还可完全灭活大于 $7\log\text{CFU/mL}$ 的大肠杆菌。

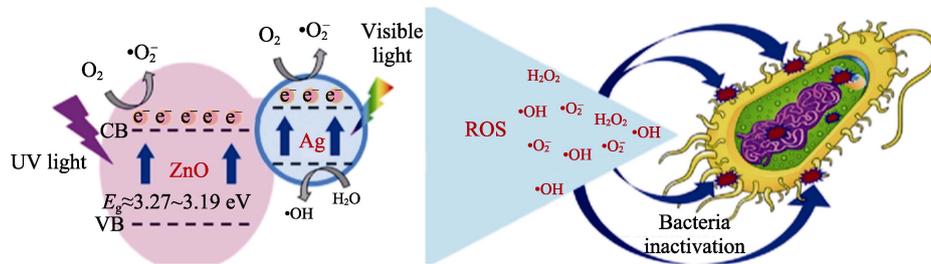


图2 光催化技术消毒机理^[26]

Fig. 2 Disinfection principle of photocatalytic technology^[26]

综上, 通过水热法、浸渍法等对 TiO_2 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行金属掺杂、负载、贵金属沉积改性, 所产生的 $\bullet\text{OH}$ 在金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的去除中起主要作用, 但由于金黄色葡萄球菌细胞壁由肽聚糖和磷壁酸组成, 其细胞壁的通透性较强, 而大肠杆菌由于其细胞壁结构含有外膜、孔蛋白、脂蛋白及脂多糖, 其中脂多糖具有部分选择性屏障功能, 在一定程度上阻碍了光催化剂中 $\bullet\text{OH}$ 进入细胞, 且对羟基自由基的敏感性弱于金黄色葡萄球菌, 所以造成了后者去除效率往往低于前者。因此, 可考虑加强针对病原菌细胞壁通透性的光催化剂研发, 同时也要注意光催化剂的普适性, 以期能以一种光催化剂同时针对多种污染物进行降解。

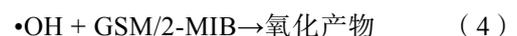
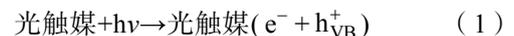
3.1.2 除臭

臭味是人们评价饮用水水质最直接的参数, 在极低的臭阈值下 ($2\sim 16\text{ ng/L}$) 即可感知, 因此, 水处理过程中必须去除水中绝大多数的致臭化合物才能有效降低饮用水的臭味强度。现代水处理工艺中, 常采用吸附处理技术、氧化处理技术、生物处理技术及组合工艺等多种方式进行除臭处理。较为常见的嗅觉异味及致臭物划分轮见图 3^[57], 其中, 2-甲基异炭醇 (2-MIB) 和土臭素 (GSM) 是导致饮用水中含有土臭味的最为常见的臭味物质。在传统水处理中, 在紫外线下利用活性炭吸附-臭氧氧化-过氧化氢辅助的光降解可能导致危险副产物的形成, 因此, 基于光催化技术绿色、高效的特点, 研究者们开始将光催化技术运用到除臭领域。

WEE 等^[30] 通过逐层浸渍涂层法制备了具有强稳定性的 TiO_2 和 Y 沸石复合涂层 ($\text{TiO}_2\text{-USY}$), 在紫外光照射下, 温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其在 120 min 内可降解土臭素水溶液中 (质量分数为 1×10^{-10}) 99.0% 的土臭素, 远高于单一的沸石和 TiO_2 , 重复使用 3 次

后, 降解率仍可达 97.5% 。XUE 等^[31] 通过机械混合法制备了钯 (Pd) 修饰的三氧化钨 (WO_3) 光催化剂, 其在模拟太阳光照射下从水中去除 GSM, 在 20 min 、 $\text{pH}=5.0\sim 9.0$ 、溶解氧 (DO) 为 1.8 mg/L 的条件下, 可降解 99% 的 GSM, 在重复使用 4 次后, 降解率仍保持在 94% 。GUO 等^[32] 基于层状双氢氧化物 (LDH) 材料的特性, 采用共沉淀法合成了一系列含有稀土元素镧 (La) 的 Zn 基混合金属氧化物 (Zn-Al-La-MMO), 当 2-MIB 初始质量浓度为 200 ng/L 时, 6 h 后其降解率可达 95% 以上。刘丹等^[33] 采用溶胶-凝胶法制备了 Fe-N 共掺杂的 TiO_2 (锐钛矿) 催化剂粉末, 在煅烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{N}^{3-}) = 0.001 : 0.5$ 、可见光源照射 5 h 后, 水中 2-MIB 的降解率为 99.90% 。

综上, 在除臭过程中, 通过金属元素掺杂改性光催化剂能够促进 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 的生成, 效果稳定, 2 种活性基团对 2-MIB 和 GSM 脱水、开环, 使其结构中的 C—O 键、C—H 键断裂, 生成无环烯烃类、烯醛类、酮类等中间产物, 最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机酸。这 2 种活性基团在光催化处理臭味物质的反应过程如下:



3.2 在废水处理中的应用

水污染已经成为一个全球性的环境问题, 在水源中经常能检测到纺织业、医药业和工业等排出的有机污染物, 这些有机污染物在水中难降解、毒性强、持久性强, 目前大多数水处理工艺 (物理法、化学法、生物法、组合工艺等) 无法简易地去除此类污染物, 而光催化技术则是有望能够有效处理这些难降解的新型水污染处理技术之一。

3.2.1 染料废水

纺织工业是中国的传统行业之一，而染料废水的排放一直处于工业废水排放总量的前列，是难降解有机废水的主要来源，该类废水含有高浓度难降解有机氮，具有色度大、浓度高、水质差异大、成

分复杂、pH 变化大等特点，染料废水流入自然水体不能被生物直接降解，会破坏废水的自净性，甚至危害人体的生命健康^[58]。半导体光催化材料具有廉价、高效等特点。

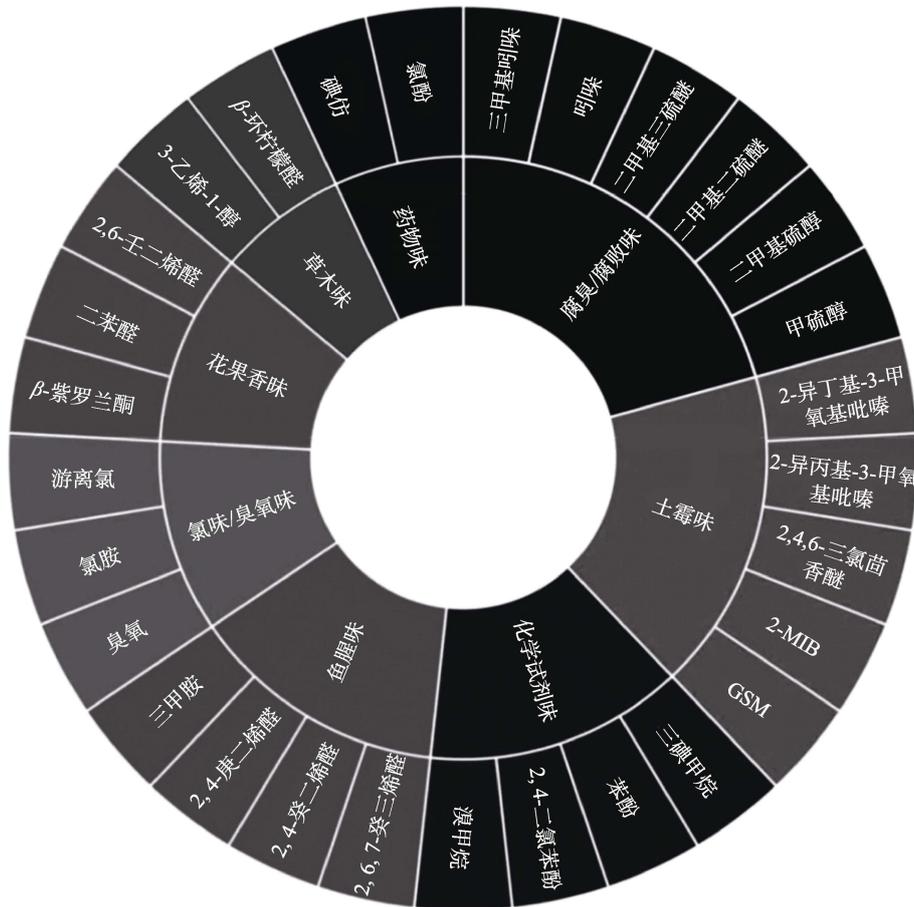


图 3 嗅觉异味分类及典型致臭物质^[57]

Fig. 3 Classification of olfactory odor and typical odor-causing substances^[57]

为了分解染料废水中的染料，YANG 等^[34]通过将 MOF-808 前驱体与三聚氰胺混合在空气中热分解，合成了一系列具有多孔结构的 $g-C_3N_4@ZrO_2$ 复合材料，该复合材料在 50 min 内可将罗丹明 B (RhB) 几乎完全去除，经过 5 次循环实验，复合材料对 RhB 的降解率仍可达 85% 以上。YAN 等^[35]通过超声混合方法制备了 $NaNbO_3/g-C_3N_4$ 异质结光催化剂， $NaNbO_3$ 纳米线附着在 $g-C_3N_4$ 表面，解决了 $g-C_3N_4$ 光催化剂中载流子快速复合和载流子氧化还原能力下降的问题，促进载流子分离的同时提高氧化还原能力，从而有效降解 RhB，通过可见光照射和超声振动的协同作用， $NaNbO_3/g-C_3N_4$ ($NaNbO_3$ 的最佳质量分数为 5%) 异质结可在 pH 为 6.8、30 min 内降解 95.9% 的 RhB 溶液，反应速率常数 (k) 是纯 $g-C_3N_4$ 的 2.7 倍。ALWAN 等^[36]通过简单的水热合成法制备了一系列还原氧化石墨烯 (rGO) 涂层的

二氧化钛纳米复合材料 (TiO_2/rGO)，在最佳条件下 (pH=9, 催化剂剂量为 1.2 g/L, 辐照时间为 120 min), TiO_2/rGO (rGO 的最佳质量分数为 5%) 纳米复合材料对 RhB 的降解率为 94.55%，该纳米复合材料在循环使用 5 次后降解率为 82.00%。RANJITH 等^[37]通过水热法制备了 $CdS/BiVO_4/g-C_3N_4$ (CBG) 三元杂化半导体光催化剂并用于去除亚甲基蓝实验。结果表明，与原始材料 (CdS) 和 $CdS/BiVO_4$ 相比，CBG 杂化半导体显示出优异的光催化活性 (120 min 后降解率为 94.5%)，所制备的光催化剂在 5 次循环后，光催化降解率基本不变，表明其具有良好的稳定性和可重复使用性。

光催化剂降解染料废水主要通过以下 2 种机制：(1) 电荷注入致敏染料。染料分子在光催化剂表面吸附后，可以接受光生空穴或电子，从而使染料分子处于激发态，然后发生分解或转移电荷给其

他物质。这种机制需要染料分子与光催化剂有一定的能级匹配,以便电荷的注入;(2)氧化/还原间接降解染料。光生空穴或电子与水或溶解氧反应,产生活性氧物种(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$),这些活性氧物种与染料分子发生氧化或还原反应,使其降解为无机物或低分子有机物。这种机制不依赖于染料分子与光催化剂的能级匹配,但需要光催化剂有较高的光生载流子分离效率和活性氧物种产生效率。

3.2.2 含油废水

含油废水难以被生物降解,通常含有脂肪酸、多环芳烃、有机酸类和酚类等多种有机成分,该类废水具有极高的毒性、稳定性和难降解性,对水体生态系统和人类健康具有很大的威胁。传统的水处理方法对其进行处理存在一定的问题,如效率低、适用范围小及运行成本高等^[59-60],故研究者们基于这些缺陷聚焦于光催化技术,并取得了较好的效果。

YAACOB 等^[38]采用溶胶-凝胶法成功合成了 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 异质结光催化剂,其中 ZrO_2 在 TiO_2 中的摩尔分数为1%的 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (1 g/L)对切削油和SDBS混合物制成的含油废水在300 min时降解率为95%,在经过4次循环使用后,降解率仍可达81%,表明制备的光催化剂具有良好的稳定性。ELGAWAD 等^[39]通过物理混合法制备了紫外光(UV)/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$,并用于对模拟废水中油脂的分解,结果发现,在初始油脂质量浓度为1 g/L, TiO_2 质量浓度为1.5 g/L,转速为850 r/min,pH为8, H_2O_2 为3 mL,反应时间为40 min时,其对含油废水中油脂的降解率为98.43%,循环使用5次后,降解率为60.00%。MAHMOUD 等^[40]提出了一种简单灵活的用于去除含油废水中的石油污染物的太阳能解毒系统(图4),使用浸涂法将 TiO_2 催化剂固定在Pyrex玻璃管上进行了光催化降解含油废水的实验,在人工紫外线灯照射,含油废水(十二烷基苯磺酸钠)流速为18 mL/s的条件下,其对含油废水的降解率为75%;当初始含油废水质量分数为 4×10^{-5} 且加入1 mol/L H_2O_2 后,其在240 min时对含油废水的降解率达到100%。

综上,以 TiO_2 为光催化剂的条件下, $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的产生提高了光催化剂降解污染物的反应速率。这是因为一定量的氧化剂对反应的进行有正面效应,氧化剂作为良好的电子受体能够捕获催化剂表面的电子,可以大幅度地减少空穴和电子的复合率,使其更有效地参与目标反应;另外,氧化剂的适量加入还可以抵消反应体系缺氧的倾向,可加快反应的进行。

3.2.3 制药废水

制药废水主要来自医药生产、农业用药及制备等方面,通常以含有大量难降解有机化合物、高浓度铵和盐、可生化性差、毒性高、色度深为特征^[61],

以典型的抗生素为主要污染物,对人类和动物的健康带来了极大威胁。近年来,随着光催化技术的不断发展,研究者将光催化技术运用于制药废水处理中,已取得了较好的效果。

为了解决抗生素污染问题,LIU 等^[41]采用溶剂热制备了一种全固态 Z-scheme $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 量子点/ ZnIn_2S_4 (Ti-MOF/QD/ZIS)光催化剂,对四环素(TC,50 min内降解率为96%)和磺胺二甲嘧啶(SMZ,40 min内降解率为98%)的降解非常有效,在循环使用5次后,对TC和SMZ的降解率仍可达95%和96%。

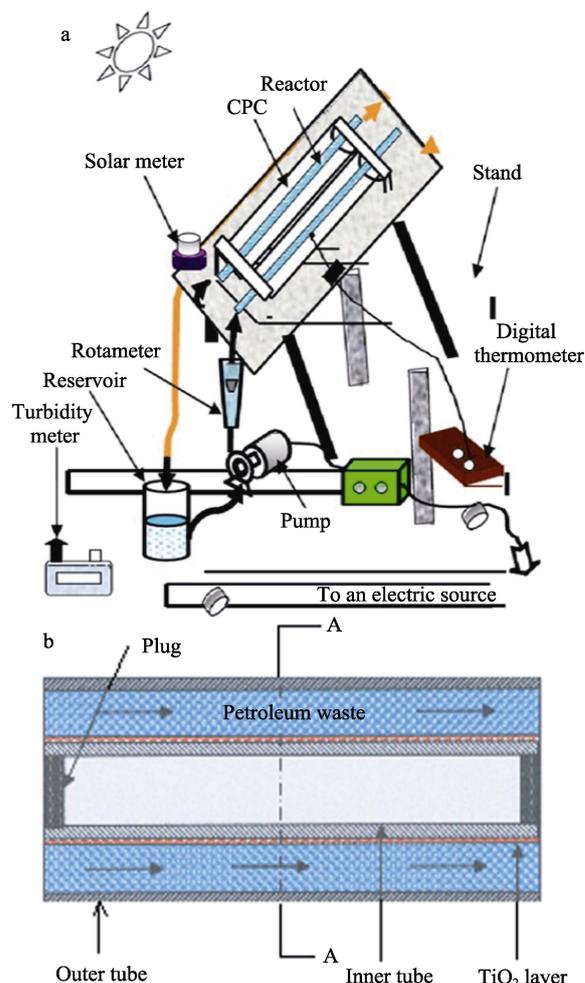


图4 实验装置(a)和环形光反应器示意图(b)^[40]
CPC代表抛物面槽收集器;A代表反应器固定在CPC的焦线
Fig. 4 Schematic diagram of experimental setup (a) and ring photoreactor (b)^[40]

WU 等^[42]通过溶剂热将 BiOBr 固定在 MIL-101(Cr) 框架上,构建了一种具有大比表面积的Büchner漏斗状三维(3D)多孔 BiOBr/MIL-101(Cr) 异质结构,3D孔结构的形成赋予了 BiOBr/MIL-101 (BM-35,含质量分数为35%的 MIL-101)比纯 BiOBr 高2倍的吸附量,TC-HCl的降解率达到94%,并在5次循环使用后降解率保持在84%,其光催化

反应机理如图 5 所示, BiOBr 的 CB 中的光生电子与 MIL-101 的 VB 中的光生空穴复合, MIL-101 中 CB 的光生电子还原能力强的 Cr 与溶于 H₂O 中的 O₂ 反应生成大量·O₂⁻, 使 TC-HCl 矿化, 而 BiOBr 中 VB 的光生空穴具有较强的氧化能力, 可直接将 TC-HCl 分解为 CO₂ 和 H₂O。HOU 等^[43]采用水热法构建了全固态 Z 型 Ag@Ag₃PO₄/TiO₂-(F₂) (TFAP) 异质结光催化剂, 经过 2.5 h 的太阳光模拟照射, 200 mg/L (TFAP1-1) 纳米复合材料对初始质量浓度为 10 mg/L 的 TC-HCl 的降解率达到 94.14%, 远高于纯 TiO₂、TiOF₂ 和 Ag₃PO₄ 样品。HAJIALI 等^[44]采用溶剂热法合成了 ZnO 纳米棒/Bi₂MoO₆/MIL-101(Fe)光催化剂, n(ZnO) : n(Bi₂MoO₆) : n [MIL-

101(Fe)]=2 : 1 : 0.52, 在污染物质量分数为 2×10⁻⁵、催化剂用量为 0.38 g/L、pH 为 7、辐照时间为 60 min 的条件下, 对四环素和总有机碳 (TOC) 的降解率分别为 96.1%和 87.4%, 在循环使用 5 次后, 对 TC 的降解率仍可达 89.1%, 对细胞无毒害作用。

综上, MIL 系列金属-有机框架材料 (Ti 基、Cr 基、Fe 基等) 对抗生素具有良好的降解效果, 主要利用溶剂热法对金属-有机框架进行负载改性, 其独特表面和高孔隙率, 引起更多的光吸收并产生更多的光活性位点, 使电子易于转移, 同时减少纳米颗粒的积累和组合光催化剂的分散, 减少电子-空穴对的复合率, 产生更多的·OH、·O₂⁻来降解制药废水中的抗生素。

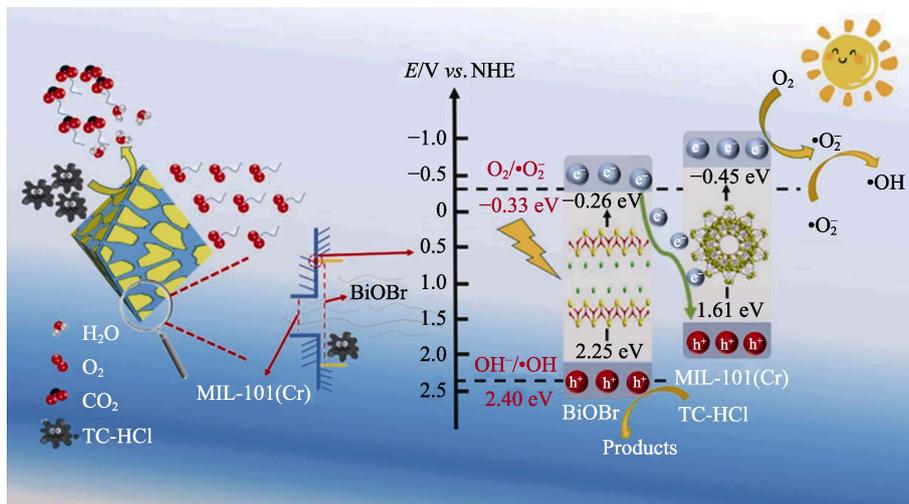


图 5 可见光照射下 BiOBr/MIL-101(Cr)复合材料通过 Z 型异质结构降解 TC-HCl 的光催化机理示意图^[42]

Fig. 5 Schematic diagram of photocatalytic mechanism for TC-HCl degradation by BiOBr/MIL-101(Cr) composites through Z-scheme heterostructure under visible-light irradiation^[42]

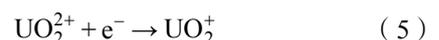
3.2.4 重金属离子

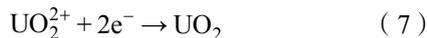
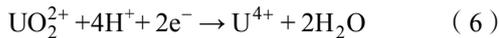
重金属离子 (Cr⁶⁺、U⁶⁺、Co³⁺、Hg²⁺、Mn⁴⁺等) 主要来自冶炼、化工行业的生产中, 重金属离子难以去除, 一部分留在生态环境中, 破坏自然环境; 另一部分重金属离子会随着食物链, 逐级富集, 最终以食物的形式在人体内汇集, 危害人的身体健康。光催化技术是利用光生电子的还原能力, 将高价有害的重金属离子还原成低价无害的离子。

铀在水中多以五价和六价稳定存在, 且六价铀易溶于水, 且毒性高, 而四价铀难溶于水, 毒性低, 多以此特性对水中的铀进行处理^[62-64]。DONG 等^[45]通过硬模板和水热法合成一种中空纳米球 MnO_x@TiO₂, 组装了一个仿生光催化系统 MnO_x@TiO₂@CdS@Au (MTCA), 在 TiO₂@CdS 的内表面和外表面上负载 MnO_x 和 Au 纳米粒子 (AuNP) 助催化剂, 在模拟阳光照射 15 min 后, MTCA 可有效降解 99.61%的 U(VI), 优于大多数先前报道的光催化剂。

在太阳光照射下, MTCA 可去除天然铀矿废水中 91.83%的 U(VI)。LIANG 等^[46]通过静电组装法制备了 2D/1D Ti₃C₂ MXene/CdS 纳米棒复合材料, 在弱碱性下, 可见光照射 40 min 可降解 97%的 U(VI), 循环使用 3 次后, 降解效率为 85%。粟阳藩等^[47]采用水热法将 TiO₂ 纳米片固定在中空管状 g-C₃N₄ 上制备了 TiO₂/g-C₃N₄ (T-CN) 复合催化剂, TiO₂ 与 g-C₃N₄ 的质量百分比为 20%时制得的 T-CN-20 复合催化剂在 60 min 内对 U(VI)的降解率可达 85.64%, 是纯相 g-C₃N₄ 的 6.7 倍。LI 等^[48]采用水热法制备了 CdS/g-C₃N₄ (CdS/CN) 复合材料, 仅在 6 min 内 U(VI) 被还原, CdS/CN-33 (CdS 的质量分数为 33%) 的最佳反应速率分别是 CdS 和 g-C₃N₄ 的 9.67 和 64.10 倍, 在循环使用 3 次后, 20 min 内可完全去除 U(VI)。

在光催化剂还原铀的过程中·O₂⁻、e⁻、h_{VB}⁺起着重要作用:





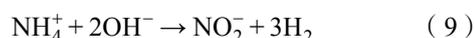
但光催化技术对重金属 U(VI) 的处理较难, 其主要原因归结于: (1) 光反应速率需要足够高, 才能抵消矿山废水中高盐度的负面影响; (2) 在大多数研究中通常需要额外的空穴牺牲剂, 这对于实际应用来说是不经济和不现实的。

3.2.5 养殖废水

养殖废水可分为畜禽养殖废水和水产养殖废水, 是一种含有高浓度有机污染物、高氮磷含量和高致病微生物以及部分抗生素的“三高”废水, 是废水处理领域的一大难题^[65]。

GUO 等^[49]采用溶胶-凝胶法制备了 CNTS-TiO₂ 复合光催化剂, 在紫外光照射下, 当催化剂用量为 60 mg, 氨氮初始质量浓度为 10 mg/L, pH 为 9, H₂O₂ 质量浓度为 0.5 g/L, 光照时间为 2.5 h, 煅烧时间为 1 h 时, 氨氮降解率可达 75.78%。YU 等^[50]采用溶胶-凝胶法在 TiO₂ 上掺杂碳纤维 (CF) 制得 TiO₂/CF 复合光催化剂对海洋水产养殖废水中的氨氮进行处理, 当 TiO₂/CF 用量为 2.0 g/L, 氨氮初始质量浓度为 30 mg/L, 煅烧温度为 600 °C, H₂O₂ 质量浓度为 0.8 g/L, 光照时间为 1 h 时, TiO₂/CF 对氨氮的降解率为 93.25%, 纯 TiO₂ 和纯 CF 对氨氮的降解率分别为 49.15% 和 55.82%, 其脱除氨氮的机理如图 6 所示, 由于碳纤维具有良好的吸附性能, 氨氮可以在碳纤维表面迅速吸附, 当 TiO₂ 被紫外光照射时, 光生电子从价带激发到导带, 并在 VB 中留下空穴, 从而产生光生电子-空穴对。电子可以充当 O₂ 还原剂以形成羟基自由基。由于 CF 的导电性, 激发电子可以转移到 CF, 这有助于有效地分离光生电子, 延长光生电子-空穴对的寿命。SONG 等^[51]采用直接沉淀法制备了纳米 ZnO 光催化剂, 当催化剂用量为 0.4 g/L, 溶液 pH 为 10, 2 mL 质量分数为 4×10⁻⁸ 的 H₂O₂, 反应时间为 1 h 时, 对初始质量浓度为 100 mg/L 的氨氮降解率可达 86.66%。金晓杰等^[52]通过共沉淀法得到纳米 Fe₂O₃-SnO₂ 光催化剂, 在催化剂投加量为 0.4 g/dm³, 煅烧时间为 3 h, Fe₂O₃ 与 SnO₂ 物质的量比为 1:2, 氨氮初始质量浓度为 50 mg/dm³, 紫外灯光照反应时间为 2 h, 氨氮降解率为 85.1%, 可见光照下降解率可达 82.3%。

综上, 光催化降解养殖废水中的氨氮参与反应的主要活性基团为 •O₂, 反应式如下:



光催化对养殖废水中氨氮的降解效率并不理想, 可能是由于养殖废水中的成分复杂, 共存物质或其降解中间体可能与氨竞争氧化, 其中一些无机物 (如碳酸盐、氯化物、溴化物) 和少量有机酸 (如甲酸、乙酸) 降低了 •O₂ 的氧化效率。从对氨氮传统的处理方向考虑, 可将硝化细菌、反硝化细菌与光催化技术联合应用, 利用光催化剂材料收获自由太阳能, 并以廉价稳定的方式为微生物脱氮过程提供光生电子产生 •O₂, 从而突破传统技术在反应动力学和处理效率方面的瓶颈, 但现阶段对该方法后续催化剂的稳定性和经济可行性没有较好的解决方法, 需进一步的研究。

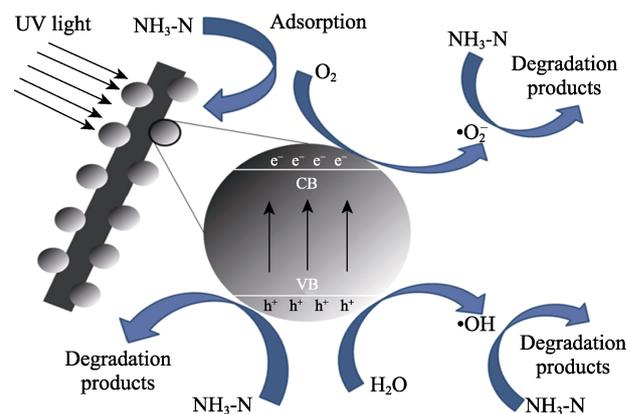


图 6 TiO₂/CF 复合材料催化脱除氨氮机理示意图^[50]
Fig. 6 Schematic diagram of catalytic removal of ammonia nitrogen by TiO₂/CF composite material^[50]

3.2.6 焦化废水

焦化废水主要来源于焦炉煤气出冷和焦化生产过程中的生产用水以及蒸汽冷凝废水, 是一种成分复杂、浓度高且难降解的有机废水, 同时还伴有无机盐, 对生物体具有毒害作用, 其中有机污染物有挥发酚及苯系化合物、多环芳烃等^[66], 无机盐主要有氨氮、氰化物和硫化物等。

AN 等^[53]在三维石墨烯气凝胶 (3D rGA) 表面修饰 Fe-BiOBr, 构建 Fe-BiOBr/rGA 复合材料, 利用石墨烯的表面快速吸附污染物, 结合 Fe-BiOBr 催化剂的光催化 Fenton 降解, 在 pH=9.5, H₂O₂ 为 50 μL 时, Fe-BiOBr/rGA 复合材料在可见光照射 30 min 后对苯酚的降解率高达 99.50%, 分别是 rGA 与 Fe-BiOBr 的 2.92 和 2.70 倍, 经过 5 次催化降解实验, 对苯酚的降解率在 91.64% 以上。田鑫等^[54]以剥

离膨润土 (EB) 为载体, 采用原位沉积-沉淀法制备出 *n-p* 异质结型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-LaFeO}_3/\text{EB-40\%}$ ($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-LaFeO}_3$ 质量分数为 40%) 复合光催化剂, 提高了材料对可见光的利用, 拓宽了 Ag_3PO_4 的光吸收范围, 有效促进了光生电子-空穴对的分离, 使 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-LaFeO}_3/\text{EB-40\%}$ 的反应速率常数约为纯 Ag_3PO_4 的 4.2 倍, 在中性条件下, 5 h 后对苯酚的降解率为 97.0%, 且循环 4 次后对苯酚的降解率仍可达 81.6%。AN 等^[55]采用简单的微波法制备了具有丰富表面氧空位 (Ovs) 的 Fe 掺杂三维花状结构 BiOBr (Fe-BiOBr), 在 pH 为 7, 50 μL H_2O_2 的条件下, Fe-BiOBr 复合材料在可见光照射 60 min 后可降解 98.23% 苯酚溶液 (初始质量分数为 2×10^{-5}), 经过 5 次循环后, 对苯酚的降解率仍高达 90.00%, 具有良好的结构稳定性。

处理焦化废水的主要活性基团为 h_{VB}^+ 、 $\bullet\text{OH}$, 由于 BiOBr 半导体光催化剂具有优异的化学稳定性和独特的能带结构, 在降解有机污染物方面表现出较高的光催化活性; 此外, 这种由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 和 Br^- 相互交织组成的层状结构很容易失去氧原子, 形成表面氧空位, 而表面氧空位对其电导率、光学性能和催化活性有重要影响, 氧空位不仅可以通过诱导缺陷态的形成来降低带隙, 增强光捕获能力, 还可以促进光生电子-空穴对的有效分离, 而将 Fe 掺杂到 BiOBr 纳米片中以诱导氧空位的形成, 进一步提高了光催化效果, 由于改性 BiOBr 对焦化废水有较好的处理效果, 故可考虑其他 Bi 基卤化物的改性以及与其他水处理方法联用。

光催化技术在水处理中的途径可分为自由基途径和非自由基途径。自由基途径中, $\bullet\text{OH}$ 对消毒 (金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、细菌、真菌)^[26-27]、除臭 (2-MIB^[31]、GSM^[32-33])、染料废水 (RhB)^[35-36]、含油废水 (油脂)^[39]、制药废水 (抗生素)^[42-44]、养殖废水 (氨氮^[49-52])、焦化废水 (苯酚^[54-55]) 等处理效果好; $\bullet\text{O}_2^-$ 对 2-MIB^[33]、RhB^[34] 和亚甲基蓝^[37]、切削油^[38]、抗生素^[41-44] 以及 U(VI) 还原^[45,48] 发挥重要作用。非自由基途径一种是引入氧空位作为高活性催化中心, 通过电子转移非自由基反应途径降解有机污染物, 如金黄色葡萄球菌^[26-27]、罗丹明 B^[34-35]、抗生素^[44]、苯酚^[54-55]; 另一种可能的非自由基反应途径是含有不成对电子的传统自由基键合在材料表面并与之反应产生永久性自由基, 其作为一种亚稳态中间体可以通过电子转移直接降解有机化合物, 如对饮用水消毒 (金黄色葡萄球菌^[26-27]、大肠杆菌^[27]、枯草芽孢杆菌^[27] 等) 和 U(VI)^[45-48] 的还原。相较其他光催化材料, TiO_2 、金属-有机框架 (MOFs) 基光催化材料及其类似材料 (如 MIL 系列、ZIFs 系列

等) 可产生更多的 $\bullet\text{OH}$; TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料可产生更多的 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 e^- ; CdS 、 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料可产生更多的 h^+ 。

4 结束语与展望

在中国水资源紧缺、供需失衡、再生水利用效率低的背景下, 为响应国家“双碳”目标和“谁污染, 谁治理”的原则, 光催化技术作为一种高效、环保的新型水处理工艺, 具有广泛的适用性, 有望成为水处理领域的热点技术。

但在饮用水和废水治理产业化方面仍存在诸多挑战:

(1) 机理方面, 光催化技术非自由基 (如 $^1\text{O}_2$ 等) 的作用机制需要进一步明确, 在水处理方面的作用机制和影响因素需进一步完善。

(2) 光催化材料方面, 现阶段以水处理 (如 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等) 为主, 但该类材料仍存在回收难、效率不高等问题, 开发高效、易制备的可见光催化剂是未来研究的主要方向之一。

(3) 水处理方面, 核能是当前的重要能源之一, 是科技发展的重要动力, 而核废水的污染逐步趋于不可控, 因此需更加注重该类废水的研究。

(4) 技术实际应用方面, 光催化技术有着技术不成熟、技术标准不统一、技术创新性低、技术推广难度大等问题。

未来, 光催化技术产业化发展要从以下几个方面着手:

(1) 加强光催化技术的机理研究, 完善光催化反应中非自由基降解水中污染物的机制, 为光催化技术在水处理领域提供更广泛的应用空间。

(2) 加强基础性研究。加强对光催化剂水处理后材料回收问题的研究, 如将光催化剂负载在一定的载体 (如纳米膜、石英纤维布、单螺旋结构等) 上, 使其能够固定在反应器中, 能避免粉末催化剂的分散和损失; 通过改性光催化剂 (如 Fe、Zn 共掺杂 TiO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 异质结等)、优化光源、开发更多的新型材料 (如抑制电子-空穴对复合的高熵合金、钙钛矿型催化剂等) 等, 提高电荷分离效率、降低电子-空穴对的复合率, 为适应可持续发展, 还可向仿生光催化方向发展。

(3) CdS 、 TiO_2 、 Ti_3C_2 基光催化剂具有窄的带隙和合适的导带位置, 对驱动 U(VI) 的光还原具有很好的效果。同时还可根据这几类光催化剂创新反应器以及联合其他技术处理废水。

(4) 加强应用化研究、建立统一的技术标准和规范、强化宣传力度。通过高校、研究机构和企业

之间的合作和交流, 形成有效的创新机制和激励机制; 通过加强国际合作和引进, 消化吸收、借鉴和学习国外的先进技术和经验; 通过加强光催化技术在水处理中的应用示范和案例展示, 提高市场认知度和政策支持, 进而提高社会关注度。

参考文献:

- [1] DONG S Y, FENG J L, FAN M H, *et al.* Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(19): 14610-14630.
- [2] WANG H J, LI X, ZHAO X X, *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 178-214.
- [3] GOODEVE C F, KITCHENER J A. Photosensitisation by titanium dioxide[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34: 570-579.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, 16(6): 697-701.
- [6] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 303-304.
- [7] PRUDEN A L, OLLIS D F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17(10): 628-631.
- [8] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [9] YI Z G, YE J H, KIKUGAWA N, *et al.* An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 559-564.
- [10] ZHAO L J, ZHANG X C, FAN C M, *et al.* First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X=Cl, Br, I) crystals[J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2012, 407(17): 3364-3370.
- [11] XU H Q, HU J H, WANG D K, *et al.* Visible-light photoreduction of CO₂ in a metal-organic framework: Boosting electron-hole separation via electron trap states[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(42): 13440-13443.
- [12] ZHANG S J (张双健), GUO H Q (郭会琴), WANG T (王涛). Research progress of photocatalytic materials and their application in wastewater treatment[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2020, 49(11): 2896-2900, 2905.
- [13] JIANG D F, OTTOJU T A, OUYANG Y Y, *et al.* A review on metal ions modified TiO₂ for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Catalysts*, 2021, 11(9): 1039.
- [14] NASIR A, KHALID S, YASIN T, *et al.* A review on the progress and future of TiO₂/graphene photocatalysts[J]. *Energies*, 2022, 15(17): 6248-6248.
- [15] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO_n surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [16] SHARMA B, LALWANI R, DAS R. Nanocrystalline CdS thin films deposited by sol-gel spin coating method: Effect of aging and doping on structural, optical, and electrical properties[J]. *Optik*, 2023, 281: 170831.
- [17] PRASAD C, MADKHALI N, WON J S, *et al.* CdS based heterojunction for water splitting: A review[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2023, 292: 116413.
- [18] NI Z N, WANG Q W, GUO Y X, *et al.* Research progress of tungsten oxide-based catalysts in photocatalytic reactions[J]. *Catalysts*, 2023, 13(3): 579.
- [19] LIAO M J, SU L, DENG Y C, *et al.* Strategies to improve WO₃-based photocatalysts for wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(26): 1-32.
- [20] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M. *In-situ* synthesis of direct solid-state dual Z-scheme WO₃/g-C₃N₄/Bi₂O₃ photocatalyst for the degradation of refractory pollutant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 277: 376-385.
- [21] NACIRI Y, HSINI A, BOUZIANI A, *et al.* Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag₃PO₄-based semiconductor photocatalysts: Recent progress, new trends, and future perspectives [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(13): 2339-2382.
- [22] LYU Q, CAO C B, ZHU H S. Solvothermal synthesis of crystalline carbon nitrides[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(6): 519-522.
- [23] DARKWAH W K, AO Y H. Mini review on the structure and properties (photocatalysis), and preparation techniques of graphitic carbon nitride nano-based particle, and its applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 388.
- [24] GANOSE A M, CUFF M, BUTLER K T, *et al.* Interplay of orbital and relativistic effects in bismuth oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 2016, 28(7): 1980-1984.
- [25] KERAMIDAS K G, VOITSAS G P, RENTZEPERIS P I. The crystal structure of BiOCl[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1993, 205(1): 35-40.
- [26] RIAZ N, FEN D A C S, KHAN M S, *et al.* Iron-zinc co-doped titania nanocomposite: Photocatalytic and photobiocidal potential in combination with molecular docking studies[J]. *Catalysts*, 2021, 11(9): 1112.
- [27] CHEN J, SHAN M D, SHI X Y, *et al.* BiSnSbO₆-TiO₂ composites enhance LED light-driven photocatalytic antibacterial activity[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 19036-19046.
- [28] GHODSI S, ESRAFILI A, SOBHI H R, *et al.* Synthesis and application of g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag nanocomposite for the efficient photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* bacteria in aqueous solutions[J]. *Applied and Industrial Microbiology*, 2021, 11(1): 161.
- [29] LU H, LI X R, LI F, *et al.* Construction of single-atom Ag embedded O, K co-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic efficiency for tetracycline degradation and *Escherichia coli* disinfection under visible light[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 352: 118655.
- [30] WEE L H, JANSSENS N, VERCAMMEN J, *et al.* Stable TiO₂-USY zeolite composite coatings for efficient adsorptive and photocatalytic elimination of geosmin from water[J]. *Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability*, 2015, 3(5): 2258-2264.
- [31] XUE Q, LIU Y G, ZHOU Q, *et al.* Photocatalytic degradation of geosmin by Pd nanoparticle modified WO₃ catalyst under simulated solar light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 614-621.
- [32] GUO Y W, HU W N, LU H T, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol by Zn-Al-La multi-metal oxide composites derived from LDH[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022, 234(1): 24.
- [33] LIU D (刘丹), YUAN R F (袁蓉芳), ZHOU B H (周北海). Preparation and characterization of Fe-N co-doped TiO₂ and its effect on photocatalytic oxidation of 2-MIB in water[C]. *Proceedings of the 2nd Conference on Energy, Environment and Sustainable Development 2017 (2017 第二届能源、环境与可持续发展大会论文集)*, 2017: 98-104.
- [34] YANG Y, ZHAO Y X, HU H, *et al.* Synthesis and characterization of

- g-C₃N₄@ZrO₂ composites through calcination method for enhanced photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(11): 946.
- [35] YAN X, XIE M, PAN L F, *et al.* Piezo-photocatalytic activity of NaNbO₃/g-C₃N₄ heterojunction for dye wastewater degradation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(8): 695.
- [36] ALWAN S H, SALEM K H, ALSHAMSI H A. Visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B dye onto TiO₂/rGO nanocomposites[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104558.
- [37] RANJITH R, KARMEGAM N, ALSAWALHA M, *et al.* Construction of g-C₃N₄/CdS/BiVO₄ ternary nanocomposite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation in the aqueous phase[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 330: 117132.
- [38] YAACOB N, SEAN G P, NAZRI N A M, *et al.* Simultaneous oily wastewater adsorption and photodegradation by ZrO₂-TiO₂ heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 39: 101644.
- [39] ELGAWAD H A, EBRAHIEM E E, GHALY M Y, *et al.* An application of advanced oxidation process on industrial crude oily wastewater treatment[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 3420.
- [40] MAHMOUD M A, TAYEB A M, ABDEL-WAHAB M Z, *et al.* Degradation of oily effluents using immobilized photocatalyst: Laboratory experimentation and plant design[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2023, 65: 295-305.
- [41] LIU S B, JIANG X H, ZHANG Z M, *et al.* A novel Z-scheme NH₂-MIL-125(Ti)/Ti₃C₂ QDs/ZnIn₂S₄ photocatalyst with fast interfacial electron transfer properties for visible light-driven antibiotic degradation and hydrogen evolution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121094.
- [42] WU M K, HUANG M N, ZHANG B W, *et al.* Construction of 3D porous BiOBr/MIL-101(Cr) Z-scheme heterostructure for boosted photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122744.
- [43] HOU C T, LI Y J, NIU M M, *et al.* Construction of an all-solid-state Z-scheme Ag@Ag₃PO₄/TiO₂-(F₂) heterostructure with enhanced photocatalytic activity, photocorrosion resistance and mechanism insight[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 925: 166765.
- [44] HAJIALI M, FARHADIAN M, TANGESTANINEJAD S. Novel ZnO nanorods/Bi₂MoO₆/MIL-101(Fe) heterostructure immobilized on FTO with boosting photocatalytic activity for tetracycline degradation: Reaction mechanism and toxicity assessment[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154389.
- [45] DONG Z M, HU S X, LI Z F, *et al.* Biomimetic photocatalytic system designed by spatially separated cocatalysts on Z-scheme heterojunction with identified charge-transfer processes for boosting removal of U(VI)[J]. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2023, 19(20): e2300003.
- [46] LIANG P L, YUAN L Y, DU K, *et al.* Photocatalytic reduction of uranium(VI) under visible light with 2D/1D Ti₃C₂/CdS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(P1): 129831.
- [47] SU Y F (粟阳藩), WU L Z (吴林珍), LI Y L (李依林), *et al.* Construction of type-II TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction promoting efficient photocatalytic reduction of U(VI)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2023, 39(4): 689-698.
- [48] LI P, WANG J J, WANG Y, *et al.* Ultrafast recovery of aqueous uranium: Photocatalytic U(VI) reduction over CdS/g-C₃N₄[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131552.
- [49] GUO M C, YU X C, LIU J H, *et al.* Composite photocatalysts of CNTS-TiO₂: An efficient photocatalyst for the degradation of ammonia nitrogen pollutant in mariculture wastewater under UV light irradiation[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 301(1): 012138.
- [50] YU R Q, YU X C, FU J Y, *et al.* Removal of ammonia nitrogen in aquaculture wastewater by composite photocatalyst TiO₂/carbon fibre[J]. *Water and Environment Journal*, 2021, 35(3): 962-970.
- [51] SONG K S, YU X C, HU D D, *et al.* Photocatalytic degradation of ammonia nitrogen in aquaculture wastewater by using nano-ZnO[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 610/611/612/613: 564-568.
- [52] JIN X J (金晓杰), LIU J C (刘继晨), ZHANG T (张涛), *et al.* Photocatalytic degradation of ammonia nitrogen in mariculture wastewater with nanometer Fe₂O₃-SnO₂[J]. *Journal of Applied Oceanography (应用海洋学报)*, 2018, 37(1): 77-83.
- [53] AN W J, YANG T, WANG Y S, *et al.* Adsorption and *in-situ* photocatalytic Fenton multifield coupled degradation of organic pollutants and coking wastewater via Fe[SBND]BiOBr modification of three-dimensional graphene aerogel[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155495.
- [54] TIAN X (田鑫), CAI L L (蔡琳琳), QIAO Y (乔燕), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of n-p heterojunction Ag₃PO₄-LaFeO₃/EB composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2284-2292.
- [55] AN W J, WANG H, YANG T, *et al.* Enriched photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants and coking wastewater via surface oxygen vacancies over Fe-BiOBr composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451(P2): 138653.
- [56] DNURFINA Y, ANDRI H, YULIATI H, *et al.* Single-step laser ablation synthesis of ZnO-Ag nanocomposites for broad-spectrum dye photodegradation and bacterial photoinactivation[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023, 441: 114717.
- [57] SHUI B Y (水博阳), SONG X S (宋小三), FAN W J (范文江), *et al.* Research progress on order of drinking water and removal technology[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2022, 51(10): 3075-3081.
- [58] ALI A, RAMIN N, SIMIN N, *et al.* Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies[J]. *Chemosphere*, 2020, 250(C): 126238.
- [59] SAMER A, ALTAF H, JOEL M M, *et al.* Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry[J]. *Desalination*, 2018, 440: 2-17.
- [60] PENDASHTEH A R, ABDULLAH L C, FAKHRU L A, *et al.* Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, 90(1): 45-55.
- [61] ZHU C B (朱崇兵), JIANG X X (姜小祥), CHU F H (楚飞虎), *et al.* Experiment research on the WAO and CWAO process for the pretreatment of pharmaceutical wastewater[J]. *Water Treatment Technology (水处理技术)*, 2023, 49(3): 124-127.
- [62] LI X Y (李小燕), WANG Y (王杨), HE D W (何登武), *et al.* Photocatalytic reduction of U(VI) with Cu-doped Bi₂WO₆[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2021, 49(5): 1025-1032.
- [63] LI P, WANG J J, PENG T, *et al.* Heterostructure of anatase-rutile aggregates boosting the photoreduction of U(VI)[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 670-676.
- [64] LEI J, LIU H H, YUAN C P, *et al.* Enhanced photoreduction of U(VI) on WO₃ nanosheets by oxygen defect engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129164.
- [65] YANG Y W, XING S C, CHEN Y X, *et al.* Profiles of bacteria/phage-mediated ARGs in pig farm wastewater treatment plants in China: association with mobile genetic elements, bacterial communities and environmental factors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 404(PartB): 124149.
- [66] BAI Y H, SUN Q H, SUN R H, *et al.* Bioaugmentation and adsorption treatment of coking wastewater containing pyridine and quinoline using zeolite-biological aerated filters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1940-1948.