

光催化处理含酚废水研究进展

胡长峰¹, 张润宇², 王立英^{2,*}, 阿木日沙那¹, 白雅琴¹

(1. 呼和浩特职业学院 生物化学工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘 要:含酚废水主要来源于煤化工、石油化工和以苯酚或酚醛为原料的生产过程, 毒性高、难降解, 对所有生物个体都有毒害作用。高浓度的含酚废水可回收利用, 而目前对低浓度含酚废水还没有理想的处理方法。文章阐述了半导体光催化材料光催化降解机理和光催化剂的研究进展, 重点讨论了光催化材料在处理含酚废水中的应用, 并对光催化材料应用的发展前景进行了展望。

关键词:光催化; 降解; 含酚废水

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2014)03-0450-06

酚类化合物是一种原型质毒物, 对所有生物个体都有毒害作用, 可通过皮肤及黏膜的接触而吸入或经口腔浸入生物体内, 与细胞原浆中的蛋白质接触形成不溶性蛋白质, 而使细胞失去活性, 尤其对神经系统有较大的亲和力, 使神经系统发生病变, 危害人体健康安全。酚类化合物是重要的化工原料或中间体, 焦化、煤气、炼油行业均会产生大量含酚废水, 并随着工业废水的排放进入水体, 严重破坏自然生态平衡。目前地下水正普遍受到由工业生产和矿业活动导致的污染威胁, 特别是一些大中城市地下水供水水源水质恶化, 并逐步向深部含水层转移^[1]。因此, 含酚废水的防治引起世界各国的普遍重视, 在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一。

含酚废水的处理方法是随着对含酚废水危害性的认识和水处理技术的不断发展而逐渐发展起来的。目前国内外处理含酚废水的常用方法有物理法、化学法和生化法, 主要包括吸附、萃取、气提及蒸馏、离子交换、膜分离、化学氧化等^[2]。常规方法处理含酚废水, 难以满足净化处理技术和经济上的要求。自 Carey 等^[3]研究发现在紫外光照射下, 纳米 TiO₂ 可使多氯联苯脱氯以来, 已经发现有数千种难

降解的有机物可通过光催化迅速降解。尤其是当水中有机污染物浓度较低或者用其它方法很难降解时, 该技术就更显示出其明显的优势。在众多难降解有机污染治理方法中, 半导体多相光催化氧化成为较理想的方法之一^[4], 其优势在于操作温度低、成本低、能耗小、无二次污染。因此, 无论是理论或是应用研究都具深远意义。

1 半导体材料的含酚废水光催化降解机理

光催化纳米材料主要为金属氧化物或复合氧化物半导体材料。金属的能带是连续的, 而半导体的能带是不连续的, 具有相对特殊的电子结构。半导体导带与价带之间的能量差(E_g)称为禁带。稳定状态下, 能量较低的价带充满电子, 能量较高的导带则是空的, 当半导体受到能量大于禁带的光照射时, 价带中的电子吸收能量可被激发跃迁进入导带, 变成高活性的电子(e^-), 同时价带则产生一个带正电荷的空穴(h^+)。吸附在半导体催化剂表面上的 H₂O 在电子-空穴对的作用下生成 HO·, 而 HO· 反应活性高, 可与有机污染物分子发生一系列降解反应^[5]。若要实现价带电子向导带跃迁, 照射光的能

收稿日期: 2013-10-28; 改回日期: 2014-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 41273148)。

第一作者简介: 胡长峰(1980—), 男, 硕士, 讲师, 从事催化化学研究。E-mail: hcf800603@126.com.

* 通讯作者: 王立英。E-mail: wangliying@vip.gyig.ac.cn.

量必需等于或大于半导体禁带的宽度,如图1所示。

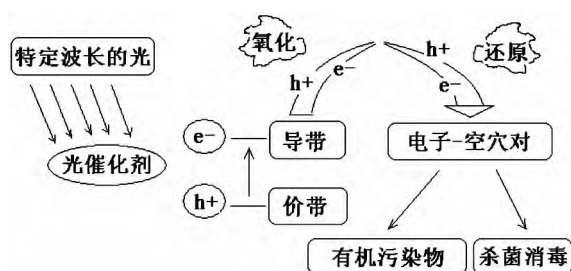
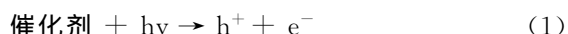


图1 电子-空穴对生成示意图

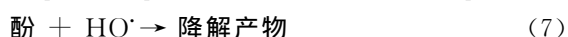
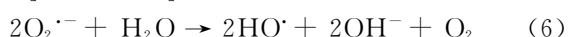
Fig.1 Schematic diagram of electron-hole pairs generation

由图1可见,半导体催化剂的禁带宽度小,则较低能量的光照射就可使其发生价带电子激发跃迁产生电子-空穴对。若禁带宽度足够小,可见光即可激发,催化剂对太阳光的利用率则会大大提高。光激发产生的电子和空穴在极短的时间(10^{-12} 至 10^{-9} s)便可发生复合。因此,除了光激发以外,能否成功捕获空穴,并与给体或受体发生有效的作用是光催化反应能否有效进行的关键。如何减少电子和空穴在半导体粒子的内部或表面简单复合,成为人们又一个关注的问题。

动力学观点认为,预先吸附在催化剂表面的电子受体或供体,才有机会俘获和传递界面电荷。在光催化剂悬浮水溶液中,催化剂表面吸附的水分子、 OH^- 及有机物分子均可充当空穴俘获剂,如(1)~(4)式所示:



催化剂表面上被捕获的光生电子(e^-)使氧分子(O_2)还原为氧分子离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),这些氧分子离子与水分子作用生成羟基自由基,如式(5)~(7)所示:



Naeem等认为,预先吸附在催化剂表面的酚可被空穴(h^+)氧化,而高活性的 $\text{HO}^\cdot$ 的作用使其进行更彻底的降解反应。 $\text{HO}^\cdot$ 是一种主要活性物质,它在吸附相或溶液相中均可引发有机物的降解反应,是光催化氧化反应主要的氧化剂,且 $\text{HO}^\cdot$ 可以氧化包括难以生物降解的各种有机物并使之矿化,对有机污染物无选择性,对光催化氧化起决定性作用^[6]。

2 酚类的光催化降解

2.1 TiO_2 光催化降解酚类

关于 TiO_2 多相光催化处理有机污染物的报道很多,它通过人工光源或太阳光照射可完全分解液相和气相中难以降解的有机污染物。作为代表性的光催化材料, TiO_2 在治理污水方面得到了广泛的关注,它具有良好的光催化活性,且稳定、无毒、价廉易得,被认为是光催化剂的首选物^[7]。

Bahnemann等^[8]对比多种光催化剂光催化氧化五氯苯酚的活性研究发现, TiO_2 的催化活性最好,而且性质十分稳定。在金红石型、锐钛矿型和板钛矿型结构中,锐钛矿型 TiO_2 的光催化活性最高。施宝昌等^[9]在平板反应器中,研究了 TiO_2 光催化降解含酚废水的活性,并指出紫外光辐照度及废水流速对反应速度均有影响,同时还对辐照度相当的太阳光照射条件下催化氧化苯酚废水情况进行了考查。其结果表明,当辐照度较低时,单位辐照度的COD去除率高,当流速较高时,含酚废水总COD去除率高,当辐照度相当时,太阳光与紫外光的处理效果相同。

虽然 TiO_2 的光催化性能得到了广泛的证实,但其本身也存在一些不足,半导体载流子的复合率高、量子效率低,其禁带约为3.2 eV,需要在紫外光照射下才能有效地激发,太阳光的利用率低。在 TiO_2 光催化性能评价实验中,多数研究人员采用了紫外灯作为光源,而实际上它只能利用太阳能的极小部分,因此这项技术的应用受到了限制。多年来,人们进行了大量的研究,试图利用掺杂^[10,11]、离子注入^[12,13]、附载^[6]等方法来改善 TiO_2 的性能,以便提高其可见光利用率及光催化效率。

席红安等用“后合成”法在介孔二氧化硅SBA-15的孔壁表面键接了二氧化钛,SBA-15规则的介孔结构没有改变,在孔壁表面形成了类似于锐钛矿型的Ti-O-Ti网络结构,在光催化降解对氯苯酚试验中表现出了较高的光催化效率^[14]。梁延荣等以主波长254 nm的紫外灯作为光源,研究了锐钛矿型纳米 TiO_2 对邻硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚的光催化降解行为,并与普通 TiO_2 作了对比表明,纳米 TiO_2 表现出很高的光催化活性,催化降解过程符合一级动力学规律^[15]。魏凤玉等以各种载体负载 TiO_2 催化剂,研究了硝基苯酚废水光催化氧化表明,活性炭负载 TiO_2 溶胶型催化剂具有较高的光催化活性,当采用300 W高压汞灯、催化剂质量分数为0.3%、pH=3.8、光催化降解180 min时,对硝基苯酚水溶液的COD去除率达93%,工业含酚废水

的 COD 去除率为 80%~83%^[16]。

Niu 等用溶胶凝胶法低温合成了 Fe-S 共掺杂的 TiO₂ 光催化剂,进行了物理化学性能表征,与未掺杂的 TiO₂ 和 S-TiO₂ 比较,显示出较高的可见光光催化活性。由于进入 TiO₂ 晶格的 Fe³⁺ 和 S⁴⁺ 在其禁带之间形成了新的能级,Fe-S 共掺杂的 TiO₂ 光催化剂的禁带明显降低,可见光响应范围变宽。铁离子的掺杂形成了氧化态(Fe³⁺/Fe⁴⁺)和还原态(Fe³⁺/Fe²⁺)两个能级,Fe³⁺/Fe²⁺ 能级接近 S⁴⁺ 的能级。在可见光照射下,存在三种电子-空穴对形成途径,分别为电子从 Fe³⁺/Fe²⁺ 能级激发到 TiO₂ 的导带,从 Fe³⁺/Fe²⁺ 能级激发到 S⁴⁺ 或 Fe³⁺/Fe²⁺ 能级,从 TiO₂ 的价带到 S⁴⁺ 或 Fe³⁺/Fe²⁺ 能级等。同时,TiO₂ 表面的 Fe³⁺ 和 SO₄²⁻ 有利于光生空穴与电子的分离,抑制其再结合,促进羟基自由基的生成^[13]。

Chin 等用溶胶凝胶法将合成的 TiO₂ 薄膜附着在玻璃反应器管壁上,提出了新的 TiO₂ 薄膜合成配比(摩尔比),即 1(钛的异丙醇盐):8(异丙醇):3(乙酰丙酮):1.1(H₂O):0.05(醋酸),对降解水中的酚显示出了卓越的光催化活性^[17]。曹亚安等采用等离子体化学气相沉积法制备了 Sn⁴⁺ 离子掺杂的 TiO₂ 纳米颗粒膜催化剂(TiO₂-Sn),研究其对苯酚的光催化降解活性及 Sn⁴⁺ 离子的掺杂方式对光催化活性的影响。Sn⁴⁺ 离子的掺入可引起 TiO₂-Sn 相对 TiO₂ 晶格参数和晶胞体积的增加,晶格发生扭曲变形,形成许多晶格缺陷或表面缺陷,这些表面缺陷可以捕获更多的 O₂。Sn⁴⁺ 的定域态能级高于 O₂/H₂O₂ 电极电位,Sn⁴⁺ 定域态能级光生电子能够直接传递给表面吸附 O₂,在固液界面发生如式(8)~(10)所示反应:



由于 Sn⁴⁺ 定域态能级的存在,有利于价带产生更多的光生空穴和光生载流子的分离,与 TiO₂ 相比,提高了可见光的利用率^[18]。Cao 等采用溶胶凝胶法制成了新型 Sn 掺杂金红石型 TiO₂ (R-TiO₂-Sn)与 N 掺杂锐钛矿型 TiO₂ (A-TiO₂-N)复合的膜材料,其光催化活性比 R-TiO₂-Sn 和 A-TiO₂-N 都高^[19]。复合膜材料展现出优越的光催化活性主要是由于界面晶格缺陷和掺杂态光生电荷的捕获和传递数量的增加有关。

在光催化反应体系中,水和氧对 TiO₂ 光催化活性有一定影响,表面吸附的水会抑制 TiO₂ 能带向上弯曲,促进电子和空穴的复合,O₂ 的参与致使能带向上弯曲,而抑制电子和空穴的复合,光活性也就更为有效。吸附的水可视为电子和空穴的复合中心,而氧是有效的电子捕获剂,可阻止电子和空穴的复合。从另一方面来看,水被空穴氧化为羟基自由基,表面吸附的氧与光生电子作用生成氧分子离子,最终经过一系列反应生成羟基自由基。在光催化反应过程中生成的具有较高氧化活性的 HO[·],HO₂[·],O₂^{·-},H₂O₂,OH⁻,HOO[·] 等都能促进酚类的降解^[20]。

2.2 Cu₂O 光催化降解酚类

Cu₂O 作为一种 p 型半导体,其禁带和导带宽度只有 2.0 eV,在太阳光的照射下能够有效地产生光生载流子,在环境污染治理研究中受到了广泛重视。

1998 年,日本科学家 Hara 等发现 Cu₂O 粉末在日光的照射下能够稳定地将水分解为氢气和氧气,表现出和 TiO₂ 粉末相近的光催化效果^[21],表明 Cu₂O 有望成为一种能够有效利用太阳光降解水中有机污染物的光催化剂。梁宇宁及刘洪禄等用氯化亚铜水解法制备 Cu₂O 粉末,用 250 W 日光灯色镉灯和生物效应灯模拟自然光源,研究了 Cu₂O 对水中难降解有机污染物对硝基苯酚的光催化降解效果,对硝基苯酚 10 h 内降解率达到 90%^[22],降解反应符合一级反应动力学^[23]。

孟楠等分别采用自制的纳米 TiO₂ 和 Cu₂O 进行对硝基苯酚的光催化降解研究发现,在 SGY-1 多功能光化学反应器中,生物效应灯模拟阳光条件下,100 mg/L 对硝基苯酚水溶液的 Cu₂O 催化反应半衰期为 20.0 min,TiO₂ 催化降解对硝基苯酚的半衰期是 48.1 min。产物分析表明^[24],n 型半导体 TiO₂ 的光催化反应存在两种降解历程,生成硝基苯二酚或脱除硝基。导致两种降解机制并存的原因之一是由于羟基的给电子作用与硝基的强吸电子能力,对硝基的邻、对位易受到亲核试剂的攻击,而生成硝基苯二酚;原因之二是硝基受溶液中羟基自由基的进攻,而脱除硝基。而 p-型半导体 Cu₂O 催化的光降解反应未检出脱硝基产物,只检出 4-硝基邻苯二酚和大量的开环产物。这种结果表明,由于 Cu₂O 是 p-型半导体,羟基自由基诱导的脱硝基反应不是主导历程,而硝基苯酚对空穴的俘获在一定

程度上决定了反应的快慢。

光催化反应过程中,一些有机物的完全矿化时间比较长,其间生成的一些稳定的中间产物可通过气相或液相色谱进行鉴定。一般情况下,光催化反应中间产物都较为复杂,单凭气相或液相色谱难以鉴定,而气-质联用或液-质联用技术分离及定性定量分析,可得到中间产物-时间分布图,进而推断反应物的光催化降解机理。运用气-质联用或液-质联用手段,首要的是得到反应中途所取试样的总离子流图。如果色谱的条件选择的比较好,分离效果好,则总离子流图中反应目标物和多种稳定中间产物都能出峰。Guo等利用气-质联用技术,研究苯酚光催化降解中间产物,证明有邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、连苯三酚、2-丁烯二酸、3-羟基丙酸、甘油、2-羟基丙醛、羟基乙酸等^[25]。

光催化反应过程是比较复杂的,受到催化剂种类及物理化学性能、光源的种类、反应体系的特点等多种因素的影响,其降解机理和稳定的中间产物也不尽相同。

2.3 其它材料光催化降解酚类

研究人员在提高传统光催化材料性能方面做了大量工作,同时又在寻求新型的,更为高效的光催化剂,并逐渐成为一个新的研究热点。由于电子结构和晶体结构的多样性,多元金属复合氧化物在光催化领域得到了关注,它具备相应可见光激发的能带结构,产生的光生载流子有较好的移动性。随着研究工作的不断深入,这些光催化剂也被用于含酚废水光催化降解研究。

2.3.1 ABO₃复合氧化物

SrTiO₃是一种较早受到关注的钙钛矿型光催化材料。Ahuja等利用苯酚溶液的光催化降解反应评价了湿化学法制备的纳米SrTiO₃粉末的光催化性能。结果表明,无论SrTiO₃纳米粉末还是H₂O₂,单独存在时对苯酚的降解都十分微弱,而SrTiO₃与H₂O₂共同存在时的苯酚降解效果显著,90 min苯酚降解率达99%以上^[26]。波长小于380 nm的光辐射可以使H₂O₂光解为羟基自由基,O₂^{·-}也能与H₂O₂作用生成羟基自由基。如式(10)和(11)所示:



相对氧分子来说H₂O₂是一种更加优良的电子受体,与电子反应仅需能量2.2 eV,而电子被氧捕获的过程需能量3.0 eV。酚光催化降解反应过程

中HO[·]的生成和有效利用,对反应的进行至关重要。因此,光催化剂和H₂O₂共同存在条件下,苯酚降解效果更加显著。

除了SrTiO₃外,其它钙钛矿型催化剂也得到了人们的关注,被应用于酚类降解。Jia等用柠檬酸盐微波照射法制备了纳米结构的SrFeO_{3-x}催化剂,在450 W高压汞灯照射下研究其对苯酚水溶液的光催化降解活性,认为钙钛矿型催化剂结构的不同会导致光催化活性的差异^[27]。ABO₃钙钛矿型光催化剂A位离子为惰性组分,而B位为活性中心,光催化剂的导带和价带分别为B_d轨道和O_p轨道。可通过B位掺杂产生点缺陷和氧缺位,点缺陷的存在使得形成局域能级,降低禁带,氧缺位致使非晶格活性氧增多,光催化活性提高。虽然A位活性较低,但通过A位原子设计,掺杂也能够影响点缺陷和氧空位的产生,从而改变光催化活性。

2.3.2 BiVO₄复合氧化物

BiVO₄复合氧化物禁带较窄,氧化还原能力强,光化学稳定性好,因此也被作为光催化剂进行研究。Kohtani等^[28]用模拟日光作光源比较了BiVO₄和TiO₂光催化降解烷基苯酚活性,虽然BiVO₄比表面明显小于TiO₂,却表现出较好的光催化性能。但是即便禁带较窄,BiVO₄的光生电子-空穴复合率高,光催化活性受到了限制。Long等用浸渍法合成了p-n型半导体结构Co₃O₄/BiVO₄复合物,考察了煅烧温度和钴含量对其光催化性能的影响,指出Co以p-型Co₃O₄形态分散在n-型BiVO₄的表面形成杂结复合结构,禁带降低,光生空穴-电子有效分离,光催化活性得到提升^[29]。高晓明等以Ag和Cu对BiVO₄催化剂进行改性,400 W金卤灯作光源降解模拟含酚废水,其活性高于纯BiVO₄。对改性BiVO₄的物理化学性能表征证明,Ag和Cu的掺杂没有改变BiVO₄稳定的晶形,却使得吸收边带红移,禁带宽度变窄,可见光吸收范围可延伸到^[30,31]。

2.3.3 LaFeTiO₆复合氧化物

由于双钙钛矿型催化剂稳定的结构和电磁输运性能,也引起了人们对其光催化性能的关注。胡瑞生等对A₂BTiO₆型稀土双钙钛矿型复合氧化物的光催化性能进行了研究,通过A位镧掺杂对La₂FeTiO₆进行改性,以对氯苯酚溶液为探针,300 W金卤灯作光源,考察了La₂FeTiO₆的物理化学性能及可见光光催化活性的变化。其研究结果表明,催化剂的光催化活性与其电磁性能有关,镧掺杂影响了

$\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ 催化剂的磁性和导电性,促进催化剂中铁的还原,可见光催化活性明显提高^[32]。

3 结 论

光催化降解含酚废水和其它催化研究一样,核心是找出性能优良的催化材料。所以,设计合成催化活性高,太阳光利用率高的光催化剂是研究工作的重点。利用掺杂方法改善晶体结构,减小催化剂的禁带宽度,增加太阳光利用率,降低能耗是关键问题。通过合适的载体负载和固定方法解决光催化剂的分离、回收及重复利用问题,降低成本等也是研究的重要切入点。高效多功能集成型光催化反应仪的研制,也将为光催化这种新型水处理方法的研究提供良好条件。随着半导体催化材料合成技术的不断

发展,各种光催化材料和含酚废水无害化处理方法间还进行着相互的渗透组合,势必会取得更为显著的成效。

光催化剂本身是一个多学科的交叉学科领域,虽然光催化剂的研究取得了很大进展,仍然存在许多不足有待解决。在光催化剂的作用机理方面,半导体材料制备方法开发和晶型、粒径的控制方面,粉体的表征手段的多样化方面,结构与光催化性能的关联方面还需深入研究。美国利用太阳能在室外进行了工业试验,而我国目前还停留在理论研究阶段,实际应用较少。光催化作为一项很有前途的水处理技术,不论基础研究还是应用研究都还有大量的工作要做。

参 考 文 献

- [1] 张新钰,辛宝东,王晓红,等.我国地下水污染研究进展[J].地球与环境,2011,39(3):415—422.
- [2] 高超,王启山,夏海燕.国内外高级氧化技术降解含酚废水的研究进展[J].工业水处理,2011,31(5):9—12.
- [3] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16: 697—701.
- [4] 陈金媛,彭图治,肖燕风.高效二氧化钛/膨润土复合材料的制备及光催化性能研究[J].化学学报,2003,61(8):1311—1315.
- [5] Zhang H, Chen G, Bahnemann D. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19: 5089—5121.
- [6] Naeem K, Ouyang F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Journal of Environmental Sciences 2013, 25: 399—404.
- [7] Akpan U G, Hameed B H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 520—529.
- [8] Bahnemann D, Bockelmann D, Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions[J]. Solar Energy Materials, 1991, 24: 564—583.
- [9] 施宝昌,沈维榕,王勤娜.光催化氧化处理苯酚废水[J].北京化工大学学报(自然科学版),2002,29(6):86—88.
- [10] Chiou C H, Juang R S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 1—7.
- [11] Kirilov M, Koumanova B, Spasov L, *et al.* Effect of Ag and Pd modifications of TiO_2 on the photocatalytic degradation of p-chlorophenol in aqueous solution[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2009, 41: 343—348.
- [12] Takeuchi M, Yamashita H, Matsuoka M, *et al.* Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO_2 thin film photocatalyst[J]. Catalysis Letters, 2000, 67: 135—137.
- [13] Niu Y, Xing M, Zhang J, *et al.* Visible light activated sulfur and iron co-doped TiO_2 photocatalyst for the photocatalytic degradation of phenol[J]. Catalysis Today, 2013, 201: 159—166.
- [14] 席红安,方能虎,李中凯,等. SBA-1 的二氧化钛改性及其光催化降解对氯苯酚[J]. 化学学报, 2002, 60(12): 2124—2128.
- [15] 梁延荣,姚秉华,卞文娟.水中硝基酚的纳米 TiO_2 光催化降解[J]. 分析测试学报, 2002, 21(1): 1—4.
- [16] 魏凤玉,彭书传,崔鹏,等.非均相光催化氧化法处理含酚废水[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2002, 25(4): 565—568.

- [17] Chin M L, Mohamed A R, Bhatia S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO_2 film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 547–554.
- [18] 曹亚安, 沈东方, 张昕彤, 等. Sn^{4+} 掺杂对 TiO_2 纳米颗粒膜光催化降解苯酚活性的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(11): 1910–1912.
- [19] Cao Y, He T, Chen Y, *et al.* Fabrication of rutile TiO_2 -Sn/anatase TiO_2 -N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 3627–3633.
- [20] Rasalingama S, Kibombo H S, Wu C M, *et al.* Competitive role of structural properties of titania-silica mixed oxide-sand and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148–149: 394–405.
- [21] Hara M, Kondo T, Komoda M, *et al.* Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. *Chemical Communication*, 1998, 3: 357–358.
- [22] 梁宇宁, 黄智, 覃思晗, 等. Cu_2O 光催化降解水中对硝基苯酚的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 10(4): 36–39.
- [23] 刘洪禄, 张爱茜, 吴海锁, 等. 氧化亚铜光催化降解对硝基苯酚[J]. *环境化学*, 2004, 23(5): 490–494.
- [24] 孟楠, 张爱茜, 吴海锁, 等. TiO_2 与 Cu_2O 光催化降解对硝基苯酚比较研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(6): 659–661.
- [25] Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 119: 55–59.
- [26] Ahuja S, Kutty T R N. Nanoparticles of SrTiO_3 prepared by gel to crystallite conversion and their photocatalytic activity in the mineralization of phenol[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 97: 99–107.
- [27] Jia L, Ding T, Li Q, *et al.* Study of photocatalytic performance of SrFeO_{3-x} by ultrasonic radiation[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 963–966.
- [28] Kohtani S, Makino S, Kudo A, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-n-nonylphenol under irradiation from solar simulator: comparison between BiVO_4 and TiO_2 photocatalysts[J]. *Chemistry Letters*, 2002, 31: 660–661.
- [29] Long M, Cai W, Cai J, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 20211–20216.
- [30] 高晓明, 付峰, 吕磊, 等. 掺杂型光催化剂 Ag-BiVO_4 的制备及其光催化降解含酚废水的研究[J]. *精细石油化工*, 2012, 29(1): 30–34.
- [31] 高晓明, 付峰, 吕磊, 等. 光催化剂 Cu-BiVO_4 的制备及其光催化降解含酚废水[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 1039–1042.
- [32] 胡瑞生, 谭立志, 王欣, 等. 掺杂型稀土双钙钛矿光催化剂 $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ 葡萄糖络合法制备与表征[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(5): 550–555.

Progress in Treatment of Phenol-containing Wastewater by Using Photocatalysis

HU Chang-feng¹, ZHANG Run-yu², WANG Li-ying²,
A-mu-ri-sha-na¹, BAI Ya-qin¹

(1. Biochemical Engineering Institute, Hohhot Vocational College, Hohhot 010051, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Phenol-containing wastewater mainly comes from coal chemical industry, petrochemical industry and production process with phenol or phenolic as raw material. Because of high toxicity and biodegradability, it is harmful to all individual organisms. Wastewater of high phenol concentration can be recycled, whereas there seem to be incapable of dealing with its low concentration wastewater until now. Progress in research on semi-conductor photocatalysis materials and photodegradation was analyzed, and its applications of photocatalysis materials in the treatment of phenol-containing wastewater were also emphasized. The prospect of further development was presented as well.

Key words: photocatalysis; degradation mechanism; phenol-containing wastewater