

1、项目名称

高效光催化材料的制备及处理工业有机废水技术研究

2、推荐奖种

滨州市科技进步奖

3、项目简介

利用光催化材料的光催化作用几乎可以分解所有的有机化合物，具有广谱性，并且反应条件温和，操作便利，不产生二次污染，对其他的有机废水也有较好的处理效果。该研究项目的成果可应用于环境保护（如工业废水的处理、环境空气的净化）、资源再生利用（如中水处理）以及饮用水深度处理（如小区直供水、食品饮料工业、自来水中消毒副产物的清除）等领域，既可作为单独处理，又可与其他处理过程相匹配，作为生化处理的预处理或深度处理，降低处理成本，有助于建立有自主知识产权的环保产业，形成新的产业生长点。具有深厚的技术依托和广泛的经济效益和应用前景。主要技术内容及创新点如下：

（1）复合光催化材料的制备。采用溶剂热化学氧化还原法将石墨烯与 TiO_2 良好复合。采用四氯化钛溶液为母液，将氧化石墨通过化学反应溶于 TiO_2 溶胶中，然后在一定的条件下水解四氯化钛溶液，反应后将其过滤、烘干、煅烧而得到石墨烯/ TiO_2 复合光催化剂。

（2）不同有机污染物吸附性能研究。对有机污染物的吸附能力是光催化氧化的前提，因此吸附性能直接影响催化剂的降解效率，开展复合催化剂对不同有机污染物的吸附性能研究及多组分吸附性能研究，对吸附过程作动力学热力学分析。

（3）单组分有机污染物降解实验。对不同敏化剂种类、不同初始污染物浓度、不同光强度的条件下有机物浓度和 COD 的去除率进行研究，考察 pH 值、温度、催化剂用量、添加剂种类及用量对催化效果的影响。

（4）多组分有机废水降解实验。研究多种有机污染物在催化剂表面的竞争吸附、降解效率及交互影响。进行结晶紫内酯有机废水降解实验，确定最佳操作参数。

（5）建立流化床降解工艺。进行流化床光催化降解和催化剂分离再生工艺条件实验研究，处理后的水可直接回用，催化剂的回收再生率达到 95% 以上，实现催化剂的分离和再生重复利用。流化床降解处理后的出水 CODCr 低于 10 mg/L。

4、客观评价

2017 年 11 月 12 日，滨州市科技局在滨州学院主持召开了“石墨烯/ TiO_2 复合光催化剂的制备及处理高浓度有机废水技术研究”项目鉴定会。鉴定委员会听取了项目组汇报，审阅了相关材料，经质询、讨论，形成鉴定意见如下：

1.提供的资料完整齐全，数据翔实可信，符合鉴定要求。

2.通过对 TiO_2 进行石墨烯复合改性，实现了催化材料的光吸收性能从紫外区到可见光区的拓展，提高了可见光的利用率。

3.利用光催化高级氧化复合技术处理结晶紫内酯生产废水成本低，效率高，可实现废水的资源化利用和明显的经济效益、环境效益。

鉴定委员会认为，该成果达到国内领先水平。

5、技术推广应用情况与社会经济效益

山东海岳化工有限公司是一家主要生产结晶紫内酯的化工企业,生产过程排放大量的离心脱碱性废水、精制萃取分层酸性废水。用传统的化学、生化处理成本高,采用光催化对废水中的有机污染物进行处理,成本低,效率高,且不会产生二次污染,达到废水回用的目的。

另外,利用光催化材料的光催化作用几乎可以分解所有的有机化合物,具有广谱性,并且反应条件温和,操作便利,不产生二次污染,对其他的有机废水也有较好的处理效果。该研究项目的成果可应用于环境保护(如工业废水的处理、环境空气的净化)、资源再生利用(如中水处理)以及饮用水深度处理(如小区直供水、食品饮料工业、自来水中消毒副产物的清除)等领域,既可作为单独处理,又可与其他处理过程相匹配,作为生化处理的预处理或深度处理,降低处理成本,有助于建立有自主知识产权的环保产业,形成新的产业生长点。具有深厚的技术依托和广泛的经济效益和应用前景。

6、主要知识产权

专利:

- (1) 光催化氧化处理印染废水的方法,授权发明专利,商希礼,李长海,李跃金,贾冬梅,郑晶静,2014102636558,2016.04
- (2) 一种降解废水中染料的光催化剂及其制备方法,授权发明专利,段永正,李长海,贾冬梅,商希礼,CN 105148983 B,2017.11
- (3) 一种新型光催化反应器,授权实用新型专利,杜平,2013ZC1602,2016.07
- (4) 一种光催化反应器,授权实用新型专利,王丽,ZL201420418457.X,2014.12
- (5) 一种紫外光电催化模拟装置,授权实用新型专利,郑晶静,ZL201720650524.4,2017.12

论文:

- (1) Xili Shang, Bin Li, Changhai Li, Xiao Wang, Tianyong Zhang, Shuang Jiang. Preparation and enhanced visible light catalytic activity of TiO₂ sensitized with Benzimidazolone Yellow H3G. Dyes and Pigments. 2013.09.
- (2) Xili Shang, Zhenyu Li, Meiling Liu, Changhai Li. Enhanced photocatalytic activity of N doped TiO₂ deposited on carbon fibers. Desalination and Water Treatment. 2017.07.
- (3) Yuejin Li, Xili Shang, Changhai Li, Xiaoming Huang, Jingjing Zheng. Novel pn junction UiO-66/BiOI photocatalysts with efficient visible-light-induced photocatalytic activity. Water Science and Technology. 2018.02.
- (4) 商希礼,刘美玲,李长海,李贞玉. 石墨相氮化碳复合材料的制备及其可见光光催化性能的研究. 表面技术. 2017.04.
- (5) Ping Du, Xili Shang, Changhai Li. Effective Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Utilizing ZnS/TiO₂/Chitosan Films Under Simulated Solar Irradiation. Applied Mechanics and Materials. 2014.09.
- (6) Xili Shang, Changhai Li, Meiling Liu, Ping Du, Jingjing Zheng. Photocatalytic hydroxylation of phenol to dihydroxybenzenes by TiO₂-RGO Composites.. J. Chem. Pharm. Res.,. 2015.07.
- (7) 杜平,商希礼,李长海. 汉沙黄/TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化活性. 环境工程学报. 2014.06.
- (8) Xili Shang, Tianyong Zhang, Changhai Li, Bin Li, Xiao Wang. Photocatalytic degradation of organic pollutants at solution bulk with pigment/TiO₂ nanocomposite. Key Engineering Materials. 2013.11.
- (9) 李贞玉,刘美玲,商希礼*,李长海. 复合金属氧化物的制备及其光催化性能. 环境工程学

报. 2016.03.

(10) 李长海, 商希礼*, 刘美玲. 杜平, 郑晶静. 复合金属氧化物的制备及其光催化羟基化制备苯二酚的性能研究. 化工新型材料. 2015.04.

7、全部完成人排序及对项目的贡献

(1) 商希礼, 副教授, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(4)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 90%。提出了利用光催化技术处理结晶紫内酯生产废水的工艺路线

(2) 李长海, 教授, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(4)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 20%。

(3) 段永正, 讲师, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。获得发明专利 1 项。

(4) 李跃金, 讲师, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(3)、(4)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。

(5) 杜平, 副教授, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(4)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。获得实用新型专利 1 项。

(6) 郑晶静, 副教授, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(3)、(4)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。获得实用新型专利 1 项。

(7) 贾冬梅, 教授, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(4)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。

(8) 王丽, 讲师, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 30%。获得实用新型专利 1 项。

(9) 李亚萍, 讲师, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(1)、(2)、(3)、(4)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 20%。

(10) 张健, 讲师, 滨州学院, 滨州学院对本项目技术创造性贡献:

对本项目主要技术内容及创新点的(3)、(5)做出了重要贡献, 投入本项目研究的工作量占人贡献, 投入本项目研究的工作量占人 20%。

8、全部完成单位及排序

滨州学院 (独立完成)。