

# 氯苯酚类污染物光化学降解研究进展

刘铁兵<sup>a,b</sup>,毛建卫<sup>a,b</sup>,吕成学<sup>c</sup>

(浙江科技学院 a.中德农产品加工工业研究院;b.浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室;c.学科处,杭州 310023)

**摘 要:** 氯代苯酚类物质是环境中对人的健康十分有害的重要难降解污染物,利用光化学技术处理难以降解的含酚废水的研究日益引起重视。以半导体物质( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$  等)作为光敏剂的催化光致降解研究,特别是以  $\text{TiO}_2$  作为催化剂进行氯代苯酚类化合物催化光解的研究取得了一定的进展;而超声和金属络合物、氧化剂等物质的协同作用也是光解处理氯代苯酚化合物的重要研究方向。苯醌类化合物可能是氯代苯酚类物质光降解的中间产物,而其降解最终是苯环被破坏,生成二氧化碳和水。

**关键词:** 氯代苯酚;光降解; $\text{TiO}_2$

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2010)02-0113-07

## Review on photochemical degradation of chlorophenol

LIU Tie-bing<sup>a,b</sup>, MAO Jian-wei<sup>a,b</sup>, LU Cheng-xue<sup>c</sup>

(a. The Sino-Germany Institute of Agriculture Products Processing Industry; b. Zhejiang Provincial Key Lab for Chem & Bio Processing Technology of Farm Product; c. Office of Discipline Establishment, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** Chlorophenol is an important environmental pollutant, featuring the difficult degradation. Efforts are made to treat the wastewater containing chlorophenol by the photochemical degradation technique. The possible intermediates derived from the photochemical degradation reaction are mainly benzoquinones, subsequently; the benzene rings in intermediate molecules are destroyed to release carbon dioxide and water. Herein, a short review is made to elucidate the progress on the photochemical degradation of wastewater containing chlorophenol. Semiconductor materials, such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{CdS}$ , are usually employed to act as photosensitizers of photocatalysis degradation, especially  $\text{TiO}_2$  due to its easy preparation, low expense and preferable catalytic behavior. At the same time, some attentions are concentrated on the synergy effects of ultrasonic treatment, metal complex compound and oxidant addition.

**Key words:** chlorophenol; photochemical degradation;  $\text{TiO}_2$

氯代苯酚是一类重要的有机化合物,在化工生产中有重要的作用,同时也是一类常见的环境有机污染物。近年来,自然环境中氯代酚类化合物所引起的严重的环境问题及对人类与生物的可持续发展影响已受到人们的高度重视。环境中氯酚类化合物主要来源于大量的有机化工生产,和使用杀虫剂与除草剂、焚烧废弃物、造纸、水质处理,等等。炼油、炼焦、造纸、塑料等化工废水中氯代苯酚的含量也较大。氯酚化合物具有较大的神经毒性、致癌性和器官感应性。同时由于人类频繁的工业活动,氯酚类化合物大量残留于地表水和地下水等天然水体以及土壤中,对人类的健康会产生直接或间接的危害,甚至对下一代有潜在影响。酚类化合物作为有机化学工业的基本原料是环境中一类主要污染物,属极性、疏水、可离子化的弱酸性有机化合物,氯苯酚类化合物是其中的一种。近年来,研究人员<sup>[1]</sup>通过生化法来处理废水中酚类物质,能将其部分或完全降解,但由于投资较大、管理要求高,因此在应用上受到限制。利用光化学技术处理难降解的有机物废水的研究日益引起人们的重视,特别是以半导体物质( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$  等)作为光敏剂的催化光致降解研究,4-氯苯酚和 2,4-二氯苯酚是公认的比较典型的代表物,关于它们的光化学降解国内外也做过不少的研究。本文总结了氯代苯酚的光化学降解研究进展,希望从中获得对含氯代酚类的废水处理有价值的启示。

## 1 光化学降解法

光化学降解技术是近年迅速发展的一种高级技术,利用该法处理难降解毒性有机污染物已成为国内外研究的热点,该法具有反应条件温和、氧化能力强、适用范围广等优点。根据其催化剂使用的不同,可以分为以下三类。

### 1.1 直接光降解

自然环境中的部分近紫外光(290~400 nm),极易被有机污染物吸收,在有活性物质存在时即发生强烈的光化学反应,从而使有机物降解。

葛利云等<sup>[2]</sup>研究不同光源下 2,4-二氯苯酚直接光解,并考虑了光强、浓度、pH 值等一些影响因素。研究表明,在紫外灯光照下,2,4-二氯苯酚水溶液发生了光解。Qiaolin Yang 等<sup>[3]</sup>也研究了室温下氯化酚的光降解行为。

### 1.2 光催化降解

氯代酚类化学物质作为持久性污染物,直接光降解有些困难,需要有催化剂存在的条件下,才能比较容易光降解。自从 20 世纪 70 年代 Fujishinla 和 Honda 开展  $\text{TiO}_2$  光催化研究以来,半导体光催化反应的研究有了很大的发展,其在消除和降解有机污染物方面的应用已成为环境领域最为活跃的一个研究方向<sup>[4-5]</sup>。1995 年,祝华等人<sup>[6]</sup>就提出使用将  $\text{TiO}_2$  固定于玻璃螺旋管内壁的光降解装置,在此催化光解条件下,水溶液中苯酚及对氯苯酚可迅速降解并遵守动力学一级反应。向溶液中增加  $\text{O}_2$  或加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  和少量铜离子可提高两者的光降解效率。同时指出:  $\text{Cl}^-$  不利于苯酚和对氯苯酚的降解,两者降解的最佳 pH 值分别在 4.5 和 5 左右,降解时间约为 1 h。许宜铭等<sup>[7]</sup>用铂修饰  $\text{TiO}_2$  进行氯苯酚类的光解研究,在  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化作用下水溶液中苯酚、对氯苯酚、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚均能发生光致降解( $\lambda \geq 345 \text{ nm}$ )。在反应器内壁的薄层  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化作用下,这些化合物的光致降解均呈现一级反应动力学,表现反应速率常数  $K$  的相对大小为:苯酚<对氯苯酚<2,4-二氯苯酚<2,4,6-三氯苯酚,少量  $\text{H}_2\text{O}_2$  能提高这些化合物的光解速率。光照 1.0~5.0 h 后,这些化合物的降解率大于 97%,COD 去除率大于 95%。铂修饰  $\text{TiO}_2$  进行氯苯酚类的光解研究证明,单一的催化物质有时效果并不明显,而多种因素的协同作用往往能起到非常好的催化降解效果。

20 世纪 90 年代以来,国内外开始研究将超声波应用于水污染控制,尤其在降解有毒有机污染物的治理方面,已经取得了一定的进展<sup>[8-12]</sup>。US(超声波)/UV(紫外光)协同催化氧化处理技术是在超声波氧化基础上发展起来的,其基本原理主要包括超声波的空化作用及自由基反应。超声波在空化过程中产生局部的高温高压,从而引起有机物的热解;同时使水分子裂解产生自由基,自由基可以在空化泡周围界面重

新组合,或者与气相中挥发性溶质反应,或者在气泡界面区甚至在本体溶液与可溶性溶质反应,形成最终产物。同时催化剂在紫外光源的照射下,产生高活性的空穴/电子对,空穴具有强氧化性,能与  $\text{H}_2\text{O}$  作用产生  $\cdot\text{OH}$ 。将 US 与 UV 结合,可使二者互相补充,发挥优点,增加羟基自由基产率,促进有机物降解,提高反应速率<sup>[13-16]</sup>。这种声光联合协同作用同样也适用于催化降解氯苯酚类物质。赵德明等<sup>[17]</sup>选择掺杂过渡金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  的纳米  $\text{TiO}_2$  为催化剂,研究了 US/UV 协同催化氧化水中对氯苯酚的降解效果,考察了对氯苯酚的起始浓度、超声波声强、溶液初始 pH 值、饱和气体种类、反应温度和催化剂投加量对氯苯酚降解速率的影响。研究表明:US/UV 协同催化氧化处理比单独超声波处理或光化学处理,4-氯苯酚降解速率提高了 1.5~1.7 倍,证实了声光联合技术具有明显的协同效应。陈琳等<sup>[18]</sup>研究了 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解对氯苯酚废水的过程及动力学,结果表明,反应降解速率与双氧水加入量、污染物初始浓度及载气种类有关。在双氧水理论投加量一半的情况下,通入氧气或空气,总酚的降解率可达到 96%, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率接近 50%,反应体系加入载气,显著影响污染物的去除率。毛传峰等人<sup>[19]</sup>利用  $\text{O}_3$ /UV,  $\text{TiO}_2$ /UV 和  $\text{O}_3$ / $\text{TiO}_2$ /UV 降解对氯苯酚,表明臭氧与  $\text{TiO}_2$ /UV 具有明显的协同作用,实验条件下降解 5 min 后,上述三者对氯苯酚的去除率分别为 55%, 10% 和 77%。他们推测  $\text{O}_3$ / $\text{TiO}_2$ /UV 协同作用的本质是由于臭氧能带走  $\text{TiO}_2$  光致电子空穴对中的电子,从而产生了更多的羟基自由基,加速了有机物的降解。

利用  $\text{TiO}_2$  光催化剂对 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)进行光催化降解很早就有报道。但是,在悬浮体系中催化剂回收困难,不利于实现工业化大规模的应用。另外,在固定膜体系中,由于与反应液接触的比表面积较悬浮态的要小,所以存在传质限制,降解效率并不高。因此,对现有的催化剂进行改性、寻找降解效率更高的催化剂就显得尤为重要。庄惠生等<sup>[20]</sup>利用活性炭粉末对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行改性,并对 2,4-二氯苯酚进行光催化降解,改性后  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光催化活性较之改性前有很大的提高,在  $\text{pH}=10$ ,活性炭粉末掺杂量为 10 mg/mL 时,300 W 高压汞灯下光催化降解 120 min,2,4-DCP 的去除率可达 96.75%。夏璐等<sup>[21]</sup>以对二氯苯作为目标模型物,考察了多种光敏剂对模型物的降解情况,优化筛选出光敏剂碱性品红、溴甲酚紫、荧光桃红、甲基橙。通过光敏化剂和  $\text{TiO}_2$  协同非均相体系除去水中的对二氯苯,筛选出光敏剂荧光桃红协同效果最佳。李太友等<sup>[22]</sup>以日光作光源,Fenton-草酸铁络合物为光氧化剂,对水中 2,4-二氯苯酚进行了光氧化降解试验研究。结果表明:草酸铁络合物/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化降解 2,4-二氯苯酚的速率显著高于 Fenton 试剂,前者的光解初始速率大约是后者的 4 倍;溶液 pH 值对光氧化有很大影响,pH 值在 3 左右,2,4-二氯苯酚的光降解脱氯的效果较佳,pH 值超过 4,光降解脱氯效率明显下降;在晴天和多云日照下,草酸铁络合物/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化降解有机物的速率很快,在阴天的光解速率相对较慢,但效率仍然很高。

### 1.3 其他元素掺杂催化剂

光电协同催化氧化技术能有效地分离光生电子和光生空穴,但对于可见光的利用并未得到改善。近年来,学者们提出掺杂其他相关元素可以改变  $\text{TiO}_2$  催化剂的光催化活性。郑旭煦<sup>[23]</sup>等以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为氮源,采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$ ,以 4-氯苯酚和 TOC 降解率为指标,考察灼烧温度、搅拌速度、溶液 pH 值等因素对 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  可见光活性及动力学方程的影响。结果表明:N 掺杂  $\text{TiO}_2$  对 4-氯苯酚具有良好的降解作用,在灼烧温度 400  $^{\circ}\text{C}$ 、快速搅拌、pH 值为 4.6 下,4-氯苯酚降解率最大,在可见光辐射 6 h 时达到 8%。赵慧敏<sup>[24]</sup>等采用阳极氧化-浸渍法制备 Zn 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管电极,对其进行了性能表征,并考察了它对五氯酚(PCP)的光电催化降解效果。结果表明:在紫外光(400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )或可见光(4 500  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )的照射下,Zn 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管电极对 PCP 的降解率分别为 73.5% 和 18.4%,而  $\text{TiO}_2$  纳米管电极对 PCP 的降解率分别为 48.5% 和 3.2%。Zn 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管电极光电催化降解 PCP 的准一级反应动力学常数分别为  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的 2.0 倍和 5.8 倍,Zn 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的稳定性良好。

## 2 氯代酚的光化学反应机理

贺飞<sup>[25]</sup>等用电分析监测的手段对 4-氯苯酚催化光解的全过程(图 1)进行了监控,根据反应中的电位

变化推断羟基氢醌和羟基苯醌是可能的中间产物,由反应过程中紫外—可见吸收光谱推断最终苯环完全打开,终产物为水和二氧化碳等。

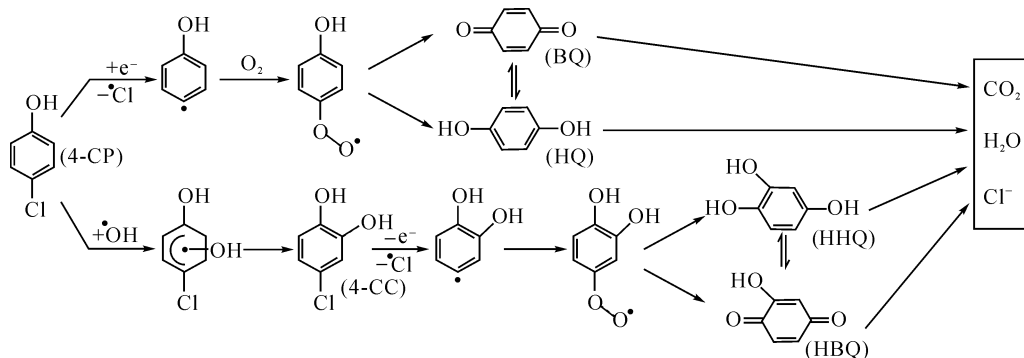


图 1 4-CP 光催化反应历程

Fig.1 Mechanism of 4-CP degradation under photocatalysis

用 GC/MS、高效液相色谱检测到 DCP 以  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂催化降解过程有 2-氯对苯醌和 2-氯对苯二酚等物质生成<sup>[26-28]</sup>; OCP 有苯醌、邻苯二酚等物质生成; PCP 有对苯醌、对苯二酚等物质生成<sup>[29-30]</sup>。从氯酚类物质结构分析, OCP 受到紫外光激发后成为邻氯苯酚激发态, 反应初期在光辐射的作用下, 由于  $\text{C-H}$  键能  $>$   $\text{C-Cl}$  键能使得  $\text{C-Cl}$  键裂解成  $\cdot\text{Cl}$ ,  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{Cl}$  同时存在的情况下, 体系中  $\cdot\text{Cl}$  和  $\cdot\text{OH}$  有一个竞争的过程, OCP 和生成的邻苯二酚有一个相互转化平衡的过程, 生成的邻苯二酚又进一步氧化成苯醌, 同时, 苯酚自由基自身发生聚合生成联苯二酚。随着反应的进一步进行, 这些中间产物又转化为有机小分子化合物, 最后被氧化为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ 。DCP 由于邻位氯原子可以和 H 原子形成氢键, 使得对位的  $\text{C-Cl}$  键更容易裂解成  $\cdot\text{Cl}$ ,  $\cdot\text{OH}$  和邻氯苯酚自由基结合成 2-氯对苯二酚后又被氧化为 2-氯对苯醌。PCP 由于  $\text{C-Cl}$  键裂解后生成对苯二酚进一步氧化成对苯醌, 苯醌的相对稳定性使 PCP 一方面容易氧化为苯醌生成有颜色的化合物, 另一方面使 PCP 不容易进一步变化, 可初步推断其机理 (图 2)。

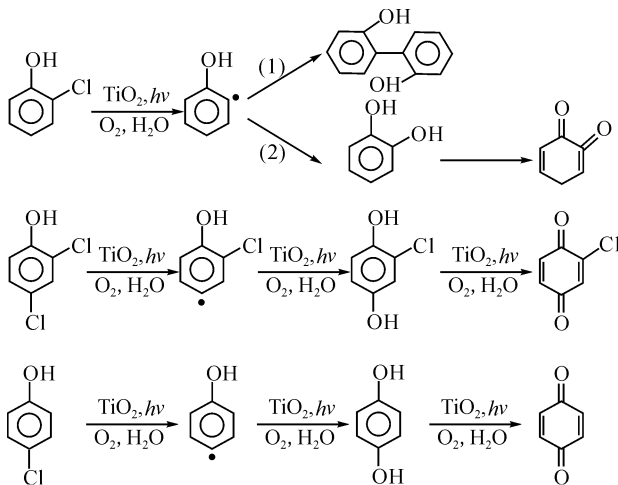


图 2 3 种苯酚类物质光催化降解可能的机理

Fig.2 Mechanism of chlorophenols degradation under photocatalysis

由于氯代苯酚类物质在环境中难以降解,为了解决日益严重的酚类污染问题,寻找一条合适的处理途径是处理酚类污染的关键。作者利用准分子紫外光技术波长单一、能量集中,不需要使用试剂,不产生二次污染的特点对其降解进行了研究<sup>[31]</sup>,取得了较好的结果。环境中的氯代酚类物质基本都属于小分子化合物,利用激光降解飞秒级的成分检测仪,检测瞬间存在的成分,用红外光谱、核磁共振、质谱等手段不难

推测出其基本的降解机理,国内关于其降解机理的研究并不多。不过研究这种化合物的降解机理对于了解其降解过程、找寻适当的催化降解途径也是非常必要的。

### 3 光降解的影响因素

罗进飞等<sup>[32]</sup>对五氯苯酚光催化降解的影响因素进行了实验研究和分析。首先对  $O_2$ 、 $H_2O_2$ 、 $K_2S_2O_8$  外加氧化剂在环境、工艺和经济三方面进行比较,研究表明  $O_2$  (空气)是较好的选择。通过正交实验对光催化降解五氯苯酚的操作条件 pH 值、流量、光强、催化剂用量进行研究,结果表明,流量对光催化降解五氯苯酚的影响很小,光催化效果随着 pH 值的增加和光强的增加而增加,催化剂用量对光催化降解五氯苯酚的影响存在峰值。

葛利云等<sup>[33]</sup>研究了 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)水溶液在模拟太阳光和紫外光照射下的直接光解,以及水溶液中  $Fe(III)-OH$  络合物对 2,4-二氯苯酚光解的影响,并考虑了光强、浓度、pH 值等一些影响因素。结果表明:2,4-二氯苯酚水溶液在紫外光光照下可发生直接光解,而在模拟太阳光下无明显变化。紫外光的光强及 2,4-二氯苯酚初始浓度对此反应体系有影响。 $Fe(III)-OH$  络合物对 2,4-二氯苯酚水溶液光降解有催化作用,特别是在模拟太阳光下它的催化作用较明显。一定条件下,pH 值和  $Fe(III)$  离子初始浓度对此反应体系的影响较大。这两个反应体系的反应动力学均为是假一级反应动力学。

梁喜珍等<sup>[34]</sup>研究了  $TiO_2$  光催化降解对氯苯酚的影响因素。结果表明:紫外光是有效的辐射光源;对氯苯酚浓度越低,光催化降解率越高; $TiO_2$  的适宜质量浓度为 200 mg/L;采用曝气装置可以提高对氯苯酚降解率;pH 值越低,降解率越高;助氧化剂  $H_2O_2$  可提高对氯苯酚降解率, $H_2O_2$  的适宜质量浓度为 15 mg/L。

王敬贤等<sup>[35]</sup>采用传统的土壤薄层光化学实验方法,考察了土壤表面的对硝基酚(PNP)和五氯酚(PCP)在紫外光照射下的光化学行为及影响因素;并在土壤薄层中添加  $TiO_2$  光催化剂,考察其是否对两者的光化学过程起到有效的促进作用。研究发现,紫外光照下,PNP 和 PCP 能够在土壤表面发生光化学转化,并且添加  $TiO_2$  能够加快两者光化学反应的进行。土壤湿度、土壤 pH 值、腐殖酸(HA)是影响 PNP 和 PCP 光化学反应的重要因素。无论是否添加催化剂,土壤水分均显著促进两者反应;而 HA 对两者的光化学反应起抑制作用;PNP 和 PCP 的光化学反应速率在碱性条件下最高,中性条件下次之,酸性条件下最慢。有机污染物在土壤中的迁移过程是影响其光化学反应速率的重要因素。因此,通过加快土壤中有机污染物迁移速率的方式加快光化学反应速率,以及将光催化技术与加快土壤中有机污染物的迁移速率相结合修复土壤有机污染两方面有进一步研究的必要。

郑旭煦等<sup>[23]</sup>以  $NH_4Cl$  为氮源,采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂纳米  $TiO_2$ ,以 4-氯苯酚和 TOC 降解率为指标,考察灼烧温度、搅拌速度、溶液 pH 值等因素对 N 掺杂  $TiO_2$  可见光活性及动力学方程的影响。结果表明:N 掺杂  $TiO_2$  对 4-氯苯酚具有良好的降解作用,N 掺杂  $TiO_2$  的可见光活性与其对可见光的吸收强度紧密相关,且催化剂的晶相组成、晶粒大小等的影响也不可忽略。在灼烧温度 400 °C、快速搅拌、pH 值 4.6 下,4-氯苯酚降解率最大,在可见光辐射 6 h 时达到 87%。降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程。

Xie Quan<sup>[36]</sup>等研究了  $TiO_2$  纳米薄膜电极阳极氧化 PCP 的方法。结果表明:电位偏倚,pH 值和电解质浓度都对采用  $TiO_2$  纳米薄膜电极的 PEC 方法降解五氯酚有显著影响。PCP 的降解随着电位偏倚和电解质浓度的升高而增加,但是与 pH 值成反比。

Marianna Czaplicka<sup>[27]</sup>探讨了氯酚类物质在含有羟自由基和单线态氧的水生环境中紫外一可见光降解动力学和机制,同时也讨论了实验参数的影响,其中包括 pH 值、分离程度、溶液中的氧化剂、氯原子数量和位置及氯酚类降解反应速率常数。直接光解的速率常数取决于 pH 值和化合物的分离度。降解速率常数随分离度的升高而增加,这是由于游离形式的吸收辐射比未解离形式更强烈。降解速率也与氯原子数目和氯原子取代位置有密切联系。

## 4 定量构效法(QSPRs)研究氯苯酚光解

光降解实验测定需要耗费大量的经费和时间,且有机物的直接光降解量子产率和速率常数等数据相当庞大,为此人们引入定量构效法(QSPRs)。QSPR 以容易计算得到且具有明确物理-化学意义的分子的量子化学参数为自变量,采用在化学计量学中广泛应用的偏最小二乘(PLS)算法,对氯苯类化合物的光解量子产率进行研究,考察它们分子描述符和化合物光解量子产率之间的定量关系及预测光降解过程中的相关数据。1992 年,Peijnenburg<sup>[37]</sup>等首次报道了用 QSPR 模型研究人工光源下间位卤代苯的直接光降解量子产率。Chen<sup>[38]</sup>等首次报道了人工光源下用 QSPR 模拟的光降解速率常数。Chen<sup>[39]</sup>等采用量子化学 PM3 算法计算得到了多氯代二苯并二噁英(PCDDs)的 27 种量子化学参数,应用偏最小二乘(PLS)算法,建立了能预测 PCDDs 光解量子产率( $Y$ )的 QSPR 模型。影响其光解量子产率的主要因素是连接在母体结构上的氯原子数目、碳氧键的性质和分子极性。 $\log Y$  随着 PCDDs 的氯原子数量和极性的增加而降低,随着分子最高占据轨道能( $E_{\text{homo}}$ )、分子最低占据轨道能( $E_{\text{lumo}}$ )和分子生成热(HOF)的增加而增加。

## 5 结 语

利用光化学降解氯代酚类物质,具有反应条件温和,无二次污染,可利用日光进行光化学降解处理,运行成本低等优点。降解过程中的设备配置、超声、氧化、光催化剂等因素的选择会影响到降解效率。因此,将这些因素适当地结合,寻找一种最佳结合方式和途径,无疑会对处理含酚废水具有很重要的意义。此外,降解过程中产生的中间产物和氧化产物对环境的可能危害更大,造成二次污染。因此,在研究过程中要对中间产物进行分析,以便采取相应的处理措施。光化学降解技术工业化装置的设计与运行还依赖于其他学科的发展,因此,应结合相关学科的技术发展,开发出新型高效的废水处理设备,以满足日益严格的废水排放要求和需要。

## 参考文献:

- [1] 张春桂,许华夏,姜晴楠,等.五氯酚的微生物降解与光解[J].生态学杂志,1997,16(3):19-22.
- [2] 葛利云,吴峰,邓南圣.水溶液中 2,4-二氯苯酚的光降解研究[J].环境科学与技术,2004,27(1):27-29.
- [3] YANG Qiaolin, DIONYSIOS D. Dionysiou. Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 165(1/3):229-240.
- [4] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Review, 1995, 95(1):69-96.
- [5] BAHNEMANN D W, KHOLISKAYA S N, DILLERT R, et al. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized  $\text{TiO}_2$  particles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(2):161-169.
- [6] 祝华,夏宗凤,张曼平.苯酚和对氯苯酚的二氧化钛光催化降解研究[J].青岛海洋大学学报,1995,25(2):247-254.
- [7] 许宜铭,朱志杰,陈文星,等.苯酚和氯苯酚的  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化光解[J].应用化学,1991,8(6):28-32.
- [8] NAFRECHOUX E, CHANOUX S, PETRIER C, et al. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter [J]. Ultrasonics Chemistry, 2000, 7(4):255-259.
- [9] PETTIER C, JIANG Y, LAMY M F. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloromatic derivatives[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(9):1316-1318.
- [10] HUA L, HOFMAM M R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8):2237-2243.
- [11] 傅敏,高宇,王孝华,等.超声波降解苯胺溶液的实验研究[J].环境科学学报,2002,22(3):402-404.
- [12] SUSHCK K S, DOKTYES S J, FLINT E B. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry[J]. Ultrasonics, 1990, 28(5):280-285.
- [13] NAFRECHOUX E, CHANOUX S, PETTIER C, et al. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7(4):255-259.

- [14] TOMA S, GAPLOVSKY A, LUCHE J L. The effect of ultrasound on photochemical reactions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3):201-207.
- [15] VITTORIO R, ELENA S, RAGAINI V, et al. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3):251-258.
- [16] HAJIME S, TAKAHIDE K, SOHMIYA H, et al. Simultaneous irradiation of ultrasound and UV light. Ultrasonic acceleration of the photochemical disappearance of 4,4-dihalogenated benzils in 1,4-dioxane [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(1):7-10.
- [17] 赵德明,史惠祥,雷乐成,等. US/UV 协同催化氧化降解对氯苯酚的研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5):588-592.
- [18] 陈琳,杜琰珣,雷乐成. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学[J]. 环境科学, 2003, 24(5):106-109.
- [19] 毛传峰,童少平,刘维屏. 臭氧与 TiO<sub>2</sub>/UV 协同降解对氯苯酚[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5):259-261.
- [20] 庄惠生,周璇. 改性 TiO<sub>2</sub> 光催化膜的制备及其光催化降解 2,4-DCP 的研究[J]. 环境化学, 2005, 24(6):654-658.
- [21] 夏璐,黄明孙,潘孝勋,等. 非均相体系中降解对二氯苯的光敏剂筛选[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(1):1-3.
- [22] 李太友,刘琼玉,张小英. 日光/草酸铁络合物/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中 2,4-二氯苯酚[J]. 江汉大学学报, 2004, 32(2):77-79.
- [23] 郑旭煦,於煌,殷钟意,等. N 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 在 4-氯苯酚中的可见光催化活性及动力学研究[J]. 材料工程, 2008(10):39-42.
- [24] 赵慧敏,陈越,全燮,等. Zn 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极制备及其对五氯酚的光电催化降解[J]. 科学通报, 2007, 52(2):158-162.
- [25] 贺飞,沈伟初,赵文宽,等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解 4-氯苯酚过程中的电分析监测[J]. 催化学报, 2001, 22(2):168-170.
- [26] O'OLIVEIRA J C, MINERO C, PELIZZETTI E, et al. Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Positions of Cl Atoms and Identification of the Intermediates [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: Chem, 1993, 72(3):261-267.
- [27] CZAPLICK M. Photo-degradation of Chlorophenols in the Aqueous Solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1/3):45-59.
- [28] SIVALINGAM G, PRIYA M H, MADRAS G. Kinetics of the Photodegradation of Substituted Phenols by Solution Combustion Synthesized TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(1):67-76.
- [29] RAO N N, DUBEY A K, MOHANTY S, et al. Photocatalytic Degradation of 2-chlorophenol: a Study of Kinetics, Intermediates and Biodegradability[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2003, 101(3):301-314.
- [30] 张志翔. 丝光沸石负载 TiO<sub>2</sub> 膜光催化氧化邻氯苯酚的研究[D]. 上海: 东华大学环境科学与工程学院, 2004.
- [31] LIU Tiebing, WU Minghong, DI Yan, et al. Study on Light Degradation of 2,4-dichlorophenol in Aqueous Solution by Using Excimer UV Source[M]//WANG Yajun, LI Shengcai, HUANG Ping, et al. Progress In Environment Science and Technology, North Brunswick: Science Press USA, 2007:820-824.
- [32] 罗进飞,于洪锋,李洪,等. 五氯苯酚光催化降解的影响因素分析[J]. 化工进展, 2009, 28(5):899-903.
- [33] 葛利云,吴峰,邓南圣. 水溶液中 2,4-二氯苯酚的光降解研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1):27-29.
- [34] 梁喜珍,张丽梅,谢宗波,等. 光催化降解对氯苯酚废水的研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(6):2-5.
- [35] WANG Jingxian, CHEN Shuo, QUAN Xie, et al. Enhanced Photodegradation of Phenolic compounds by adding TiO<sub>2</sub> to soil in a rotary reactor[J]. Journal of Environmental Science, 2006, 18(6):1107-1112.
- [36] QUAN Xie, RUAN Xiuli, ZHAO Huimin, et al. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO<sub>2</sub> nanotube film electrode[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2):409-414.
- [37] PEIJNENBURG W J G M, DE BEER K G M, DE HAAN M W A, et al. Development of a structure-reactivity relationship for the photohydrolysis of substituted aromatic halides[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(11):2116-2121.
- [38] CHEN J W, KONG L R, ZHU C M, et al. Correlation between photolysis rate constants of polycyclic aromatic hydrocarbons and frontier molecular orbital energy[J]. Chemosphere, 1996, 33(6):1143-1150.
- [39] CHEN J W, QUAN Xie, SCHRAMM K W, et al. Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis of PCDDs[J]. Chemosphere, 2001, 45(2):151-159.