

# 喹啉的微波辅助光催化氧化降解研究

## Study on Microwave Assisted Photocatalytic Oxidation Degradation on Quinoline

王 嘉 周 涛 任大军 陆晓华

(华中科技大学环境科学研究所 武汉 430074)

**摘要** 对微波辅助紫外光催化(MW UV /P25)处理喹啉模拟废水的工艺条件进行了实验研究,并比较了 MW、UV、UV /曝气、MW UV 曝气、MW UV /P25等五种体系下喹啉的降解,结果表明,微波辐射与紫外光催化(MW UV /P25)在喹啉的降解过程中具有很好的协同作用,在反应进行到 1h时,喹啉的去除率达到了 64.9%。实验还对 MW UV /P25体系中喹啉降解的影响因素进行了研究。

**关键词** 喹啉 微波 光催化 焦化废水

**Abstract** Microwave assisted UV photocatalytic(MW UV /P25) degradation on quinoline simulated wastewater was investigated. Degradations of quinoline in five different processes(MW, UV, UV /Aeration, MW UV /Aeration, MW UV /P25) show that microwave can enhance the photocatalytic degradation efficiency significantly and the removal rate of quinoline achieves to 64.9% in 1hr. The factors influenced quinoline degradation rate were also studied.

**Key words** Quinoline Microwave Photocatalysis Coking Wastewater

焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水<sup>[1]</sup>。焦化废水中含多种高污染、难降解有机物,尤其是酚类化合物以及杂环类有机化合物等,属于典型的难降解工业废水。

喹啉(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)是焦化废水中的代表性有机污染物之一<sup>[2]</sup>。喹啉及其它的含氮杂环化合物,对动物和人体具有毒性、致突变性和致癌性,且在较高级的生物体中有通过食物积累的可能性,对环境有较大威胁,已日益引起人们的关注<sup>[3]</sup>。目前研究者主要是通过厌氧或好氧,以及筛选优势菌种来处理喹啉,但是微生物培养处理时间长,优势菌种的生活环境严格,因此在实际的生化处理系统中,这类化合物的降解较为困难,导致生化处理后的出水中常可检出这些有机物的存在<sup>[4]</sup>。

我们曾对武汉钢铁厂焦化公司生化处理系统外排水进行了GC-MS分析,也发现有喹啉、异喹啉等物质存在,这表明这些物质并没有在生化系统中得到有效降解。因此,研究含氮杂环化合物的处理

技术具有实际的意义。

微波辅助紫外光催化氧化是一种新的高级氧化技术。微波和紫外被认为有协同作用<sup>[5]</sup>,微波辐照能加快反应过程中羟基自由基的形成,提高TiO<sub>2</sub>的表面活性,有效的促进光催化反应<sup>[6]</sup>。有文献表明这种技术已经成功被用来处理染料<sup>[7]</sup>以及4-氯酚<sup>[8]</sup>等实验室模拟废水。但就微波辅助光催化氧化处理喹啉的研究尚未有报道。

本文主要对微波辅助光催化反应体系下喹啉模拟废水的降解及反应的影响因素进行了实验研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、仪器和反应装置

1.1.1 试剂与仪器 喹啉(AR)、冰醋酸(CR),甲醇(色谱纯),由天津科密欧化学试剂有限公司提供。TiO<sub>2</sub>(P25):比表面积 53m<sup>2</sup>/g,粒径 20~30nm,锐钛矿含量 83%,金红石含量 17%,德国 Degussa提供;离心机,IG10-2.4A;液相色谱采

收稿日期: 2006-05-12

基金项目:湖北省科技攻关重大专项资助项目,NO. 2006ABD005

作者简介:王嘉(1982-),女,湖北咸宁人,硕士研究生。

用 Hitachi 公司的 HPLC (高效液相色谱) 测定, 配置 Hitachi 泵 L-7100 和 Hitachi 动态混合器, 并配以 UV-VIS L-7420 型检测器和 Hypersil C-18 反相柱 (250mm × 4.6mm I.D., 5mm), 根据有机物特征吸收波峰的标准曲线测定。TOC 由 Tekmar Dohmann 公司提供的 Apollo 9000 TOC 测定仪测定。

1.1.2 喹啉分析方法 配置浓度为 1g/L 的喹啉标准贮备液于棕色试剂瓶中, 避光保存。将此标准贮备液分别稀释为 50mg/L, 40mg/L, 30mg/L, 20mg/L, 10mg/L, 5mg/L, 取样品于液相色谱中分析, 得峰面积 A, 作峰面积 A 与实际浓度 C 的回归曲线, 曲线方程为  $C = 2 \times 10^{-5} A + 0.0511$ , 线性相关系数  $R^2$  为 0.9994 以此作为喹啉的定量测定的依据。

液相色谱中喹啉浓度的测定条件: 流动相为甲醇和水 (含 1% 醋酸) (50 : 50 V/V), 流速为 0.6mL/min, 检测波长为 313nm, 进样量为 30 $\mu$ L。

1.1.3 实验装置 反应装置由功率 750W、频率 2450MHz 的家用微波炉改装而成 (微波发生器, 鼓风机, 隔膜泵, 冷凝管, 无极紫外灯, 反应器, 取样口)。微波炉腔体内放置 1L 密闭玻璃反应器, 反应器的周边分别开有进样口、取样口, 通过隔膜泵、冷凝管进行循环, 室温下反应体系的温度为 25 $^{\circ}$ C ~ 29 $^{\circ}$ C。无极紫外灯的峰值波长为 254nm, 光强为 14501x。

## 1.2 实验步骤

(1) 实验前配置浓度为 50mg/L 的喹啉标准使用液, 取 100mL 转移至反应器中, 分别在单独 MW、单独 UV、UV 曝气、MW UV 曝气、MW UV/P25、40 $^{\circ}$ C 水浴 曝气六种体系中进行反应, 在 0min, 5min, 10min, 15min, 30min, 45min, 60min 时取样。样品离心, 取 5mL 上清液, 于液相色谱中测定 313nm 处的峰面积。

(2) MW UV/P25 体系中, 分别考察以下实验条件: 不同 pH 值、不同催化剂用量、不同初始浓度、通气条件 (空气)。样品处理操作同 (1)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同体系中喹啉的降解效果比较

取 100mL 浓度为 50mg/L 的喹啉溶液, 分别

在单独 UV、单独 MW、UV 曝气、MW UV 曝气、MW UV/P25 (TD<sub>2</sub> 催化剂用量为 0.2g)、40 $^{\circ}$ C 水浴 曝气六种体系中反应 1h。其去除率变化可见图 1, 在反应 1h 后, 六种体系中喹啉的降解率分别为: 5.9%、30.4%、9.0%、37.8%、64.9%、4.4%, TOC 的去除率为: 2.0%、20.6%、5.8%、23.9%、33.4%、4.3% (见表 1)。常规的加热方式对喹啉几乎没有去除作用, 体系的吹脱作用很小。单独的紫外光对喹啉的作用也很小, 紫外与曝气的联用能对喹啉的降解产生一定的效果, 但是微波作用下喹啉的降解更为显著。而微波与紫外辐射的联用则对喹啉有很好的去除作用。而且这些体系中喹啉均有不同程度的矿化, 其中 MW UV/P25 体系中有 33.4% 的喹啉被矿化了。由此也可以看出, 微波和紫外对喹啉的降解有协同作用, 微波能强化光催化对喹啉的降解效果。

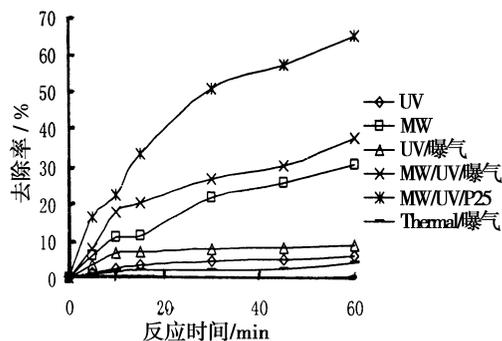


图 1 不同体系中喹啉的降解

表 1 不同体系下 TOC 去除率 (%) 与反应时间的关系

反应体系	反应时间 /min						
	0	5	10	15	30	45	60
UV	0	0.33	0.54	0.97	1.13	1.54	2.00
MW	0	2.20	9.40	14.8	18.5	19.3	20.6
UV 曝气	0	3.40	3.70	4.50	5.70	5.70	5.80
MW UV 曝气	0	14.2	17.2	20.7	22.6	23.1	23.8
MW UV/P25	0	6.50	7.50	20.6	26.1	29.2	33.4
Thermal 曝气	0	3.40	3.50	3.50	4.20	4.30	4.30

艾智慧等人在对 4-氯酚<sup>[8]</sup> 的研究中也得出了这样的结果。微波辐射在 TD<sub>2</sub> 颗粒表面产生了更多的缺陷, 阻碍空穴和电子的复合, 而且半导体光催化剂在微波场的作用下, 物质发生驰豫过程, 介电常数发生改变, 导致介电损耗, 与微波发生

局部共振耦合的缺陷部位温度升高,从而提高了光催化剂的光催化氧化性能。因而微波与紫外有协同作用<sup>[9]</sup>。

### 2.2 MW UV /P25体系下反应的影响因素

**2.2.1 不同 pH 值对喹啉降解的影响** 取浓度为 50mg/L 的喹啉标准使用液 1000mL (pH 为 7), 用 5% 的 HNO<sub>3</sub> 溶液和 5% 的 NaOH 溶液调节其初始 pH 值为 2、5、7、9、11 (以 pH 试纸计), 加入 0.2g P25 催化剂, 分别使之在 MW UV /P25 体系下反应 1h 取样分析。反应 1h 后喹啉的降解率分别为 48.3%、58.6%、64.9%、38.6%、46.1% 见图 2。TOC 的去除率为 25.1%、40.1%、23.6%、17.4%、18.4% 见表 2。

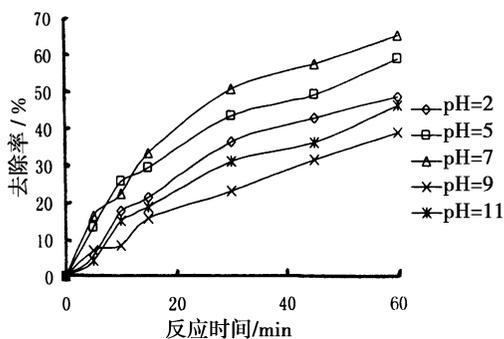


图 2 不同 pH 值下喹啉的降解

图 2 可知, 喹啉在 pH 为 5、7 时的降解率明显高于 2、9、11 时的降解率, 且分别有 40.1% 以及 23.6% 的喹啉被矿化, 偏酸性的环境更利于喹啉的降解。

这与光催化剂本身的性质也有一定的关系。研究表明<sup>[10]</sup>, TDO<sub>2</sub> 非均相反应体系中固液面 (即双电层) 的性质是随着溶液 pH 的变化而变化的。电子-一空穴对的吸附-解吸过程也会受到 pH 的明显影响。当光降解对象不同时, pH 的变化也会产生不同的影响。pH 介于 3~9 时 TDO<sub>2</sub> 通常具有较好的催化活性。对于喹啉而言, 最佳降解的 pH 值介于 5~7。

### 2.2.2 不同初始浓度对喹啉降解的影响

配置浓度为 50mg/L、100mg/L、200mg/L、400mg/L、500mg/L 的喹啉溶液, 分别取 1000mL。加入 0.2g TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 使之在 MW UV /P25 体系中反应 1h 隔一定时间取样测定, 在反应 1h 后, 喹啉的

降解率分别为: 68.9%、63.4%、46.8%、42.8%、44.8% 见图 3。TOC 去除率分别为: 23.6%、19.6%、33.8%、33.8%、35.9% 见表 2。可以看出, 浓度升高时喹啉的降解率降低。TOC 去除率随着浓度的增加而升高, 但是没有很显著的差距。低浓度下喹啉的降解效果好。

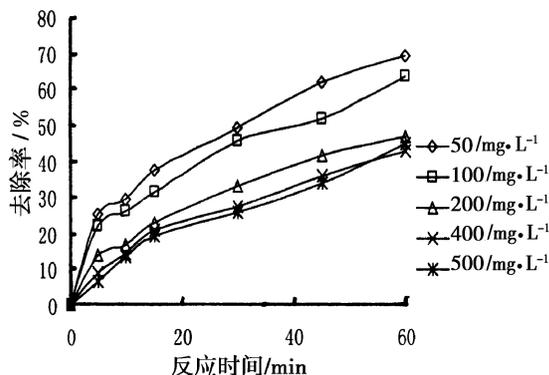


图 3 不同初始浓度下喹啉的降解

表 2 MW UV /P25 体系中不同反应条件下 TOC 去除率 (%) 与反应时间的关系

影响因素	反应时间 / min							
	0	5	10	15	30	45	60	
pH 值	pH=2	0	1.70	5.60	9.70	19.0	20.6	25.1
	pH=5	0	21.7	23.5	24.4	29.8	35.6	40.1
	pH=7	0	1.60	10.3	13.9	16.5	17.4	23.6
	pH=9	0	4.80	6.90	12.3	14.1	17.3	17.4
	pH=11	0	2.00	10.6	11.2	14.7	17.9	18.4
		0.1	0	1.20	4.50	7.90	10.5	12.7
催化剂量 / g · L <sup>-1</sup>	0.2	0	1.60	10.3	13.9	16.5	17.4	23.6
	0.4	0	5.00	15.3	21.5	27.0	33.4	35.8
	0.6	0	2.80	4.10	7.60	7.70	9.70	16.8
	0.8	0	5.20	12.6	13.6	15.5	16.9	18.3
	1.0	0	4.10	5.40	7.60	7.70	9.70	10.8
	反应初始浓度 / mg · L <sup>-1</sup>	50	0	1.60	10.3	13.9	16.5	17.4
100		0	1.40	5.70	9.70	11.6	16.1	19.6
200		0	2.40	7.60	16.3	21.3	25.9	33.8
400		0	13.0	15.5	21.1	28.3	32.5	33.8
500		0	6.30	16.9	24.7	29.9	33.0	35.9

### 2.2.3 不同催化剂量对喹啉降解的影响

配置初始浓度为 50mg/L 的喹啉标准使用液, 分别加入 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0g TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 使之在 MW UV /P25 体系中反应 1h 隔一定时间取样分析, 反应结果可见图 4。在反应 1h 后, 上述不同催

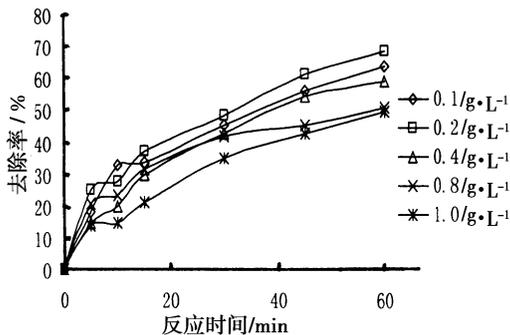


图 4 同催化剂用量下喹啉的降解

化剂用量下喹啉的降解率分别达到了 63.8%、68.9%、59.1%、51.2%、49.7%，TOC 去除率分别为：12.8%、23.6%、35.8%、18.3%、10.8%。催化剂的用量太少，在紫外光激发下产生的·OH 数量较少，对于光催化氧化作用不能起到作用，反应物的降解不完全，而催化剂投加量太大时，紫外光的光透性以及微波的透过性会受到影响，降解对象的降解率也会降低<sup>[19]</sup>。

2.2.4 曝气对喹啉降解的影响 取浓度为 50mg/L 的喹啉标准使用液 100mL 加 0.2gTiO<sub>2</sub> 光催化剂，用微孔鼓风机将空气通入反应器中，使之反应 1h 反应结果可见图 5。

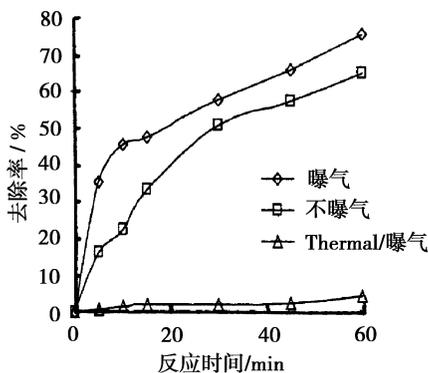


图 5 不同通气条件下喹啉的降解

通气条件下，1h 后，喹啉的降解率达到了 75.5%，与未曝气的 64.9% 以及 40℃水浴加热曝气的 4.30% 相比，降解率有一定幅度的增加，TOC 的去除率分别为 36.4%、23.6% 及 4.30%。可见，对微波辅助紫外反应系统进行曝气，能使喹啉有更好的去除效果。这可能因为空气是电子良好的接收体，一方面可直接作为氧化剂参与反应，还能诱捕表面电子，阻止 h<sup>+</sup> 和 e<sup>-</sup> 重新结合，从而增加反

应速率提高了光催化速率，促进喹啉的降解。因此，对 MW UV P25 体系曝气，可以较好的提高喹啉的降解率。

### 3 结论

本文对单独 UV、单独 MW、UV 曝气、MW / UV 曝气、MW UV P25 等五种体系下喹啉的降解进行了实验研究，它们的处理效果依次为：UV < UV 曝气 < MW < MW UV 曝气 < MW UV P25 表明微波辐射与紫外光催化在氧化降解废水中的喹啉时具有良好的协同作用。

此外，对微波辅助紫外光催化体系中喹啉降解的影响因素进行了实验研究，结果表明，该体系中喹啉氧化降解的最佳 pH 值介于 5 ~ 7 向体系中曝气能大大提高喹啉的降解率。

### 参 考 文 献

- 1 宫磊, 徐晓军. 焦化废水处理技术的新进展 [ J ]. 工业水处理, 2004 24 ( 3 ): 9 ~ 11.
- 2 崔明超, 李丽, 陈繁忠. 喹啉及其衍生物微生物降解研究进展 [ J ]. 上海环境科学, 2003 22 ( 1 ): 52 ~ 56.
- 3 李咏梅, 赵建夫, 顾国维. 含氮杂环化合物在厌氧和缺氧条件下的降解研究 [ J ]. 上海环境科学, 2003 22 ( 3 ): 86 ~ 88.
- 4 杨云龙, 白晓平. 焦化废水中几种典型难降解有机物的特性研究及处理技术 [ J ]. 重庆环境科学, 2001 23 ( 4 ): 39 ~ 41.
- 4 Satoshi Horikoshi, Aiko Saibu and Hisao Hidaka. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Method. V. Thermal and Nonthermal Effects of Microwave Radiation on the Photocatalyst and on the Photodegradation of Rhodamine - B under UV / V is Radiation [ J ]. Environment Sci & Technology 2003 37 ( 24 ): 5813 ~ 5822
- 5 Petr K lán *et al* The electrodeless discharge lamp a prospective tool for photochemistry [ J ]. J Photochem. Photobiol A: Chem., 1999 128 ( 1 - 3 ): 145 ~ 149.
- 6 杨鹏, 艾智慧, 陆晓华. 活性艳红 X - 3B 微波辅助光催化脱色的研究 [ J ]. 环境科学与技术, 2004 27 ( Z ): 1 ~ 3.
- 7 李旦振等. 微波光催化耦合效应及其机理研究 [ J ]. 物理学报, 2002 18 ( 4 ): 332 ~ 335
- 8 艾智慧, 姜军清等. 微波辅助光催化降解 4 - 氯酚的研究 [ J ]. 工业水处理, 2004 24 ( 11 ): 41 ~ 44
- 9 刘国光, 丁雪军, 张学治等. 光催化氧化技术的研究现状及发展趋势 [ J ]. 环境污染治理技术与设备, 2003 4 ( 8 ): 65 ~ 69.
- 10 梁喜珍等. 光催化氧化法处理难降解废水的研究进展 [ J ]. 华东地质学院学报, 2003 26 ( 2 ): 179 ~ 182

## 微波、紫外线、臭氧三位一体的废气、废水处理新方式

### 微波：

可使细胞中极性物质随高频微波场的震动受到干扰和阻碍，引起微生物细胞的蛋白质、核酸等生物大分子受热凝固或变性失活，从而导致其突变或死亡。

### 紫外线：

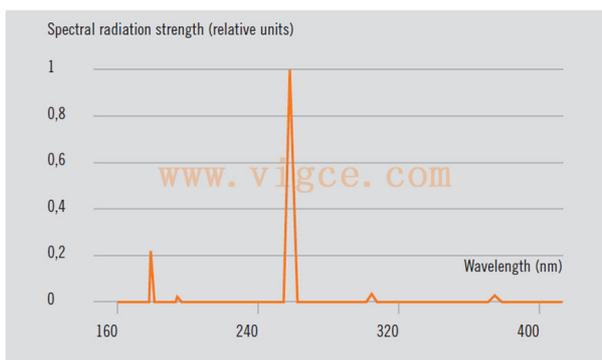
**253.7nm**紫外线通过照射微生物的**DNA**，使其发生光化学反应，从而变性失活，是目前公认的最佳消毒光谱线。

### 臭氧(O<sub>3</sub>)：

微波激发的**185nm**射线与空气中的氧气反应生成的臭氧具有强氧化作用，对从烃到羧酸的种类众多有机物的分解都有效可有效地杀灭细菌；臭氧的弥散性可弥补由于紫外线只沿直线传播、消毒有死角的缺点。

## <电缆传输>微波无极紫外灯系统特点：

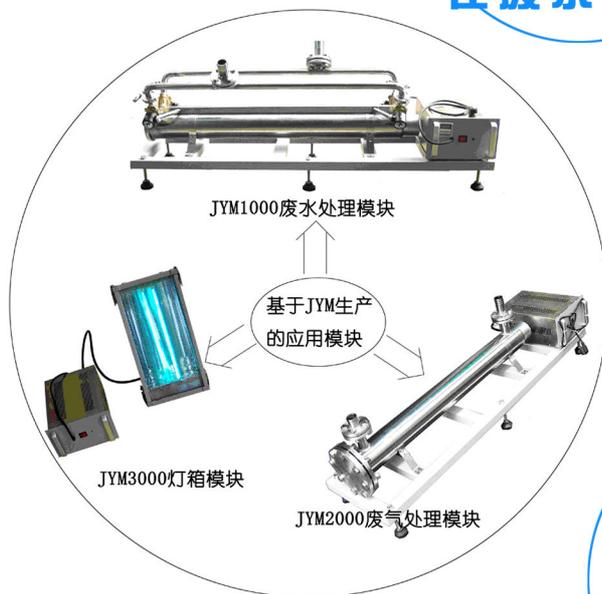
1. 不存在电极老化问题，灯管的寿命可长达十几年；
2. 发光谱线主要为**253.7nm**、**185nm**，是传统紫外灯效率的**20**多倍；
3. 可瞬时启动和再启动，光输出稳定；
4. 灯管的长度任意，可满足窄小场合使用，如各种场合的新风系统等；
5. 灯管的更换维修次数少，适用于维修困难的场合；
6. 灯管以及电源产生的热量极低，适用于处理易燃、易爆炸的气体、液体；
7. 电源和灯管之间采用电缆连接，处理方式更加安全、方便、快捷；
8. 可大量应用于光催化、氧化污染治理，废水废气油烟治理，材料表面改性，干蚀刻，膜沉积，合成有机物，制备超纯水等方面。



## 在印刷中的突出应用



## 在废水处理中的突出应用



## 在材料表面去油以及油烟处理中的突出应用

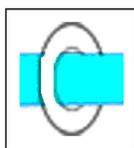


## 材料表面改性中的突出应用



### JYM1000 微波无极紫外废水处理设备

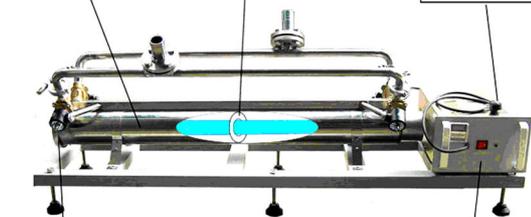
采用304或316食品级不锈钢，防腐、无毒、耐用



自动清洗环可随水流变化，自动、实时清洗灯管表面，无需另加部件或清洗剂



电源采用220V 50HZ市电接入，方便、安全



管箍密封结构，方便、安全、耐用、易清洗

电源内部元件均经过多项测试，安全、耐用、寿命长，可满足多种场合的使用要求



### JYM2000-2 (管箍) 微波无极紫外废气净化设备

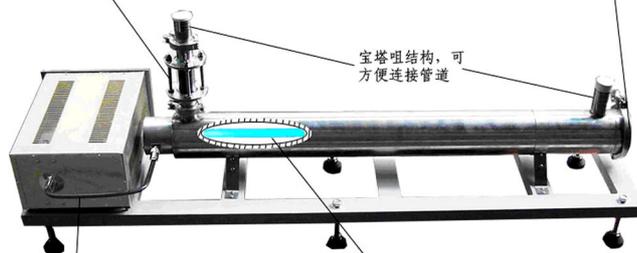


进气口的活性炭过滤装置，可事先吸收部分杂质气体，使之后的反应更充分

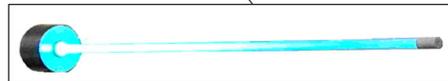
管箍密封结构，方便、安全、耐用、易清洗



宝塔咀结构，可方便连接管道



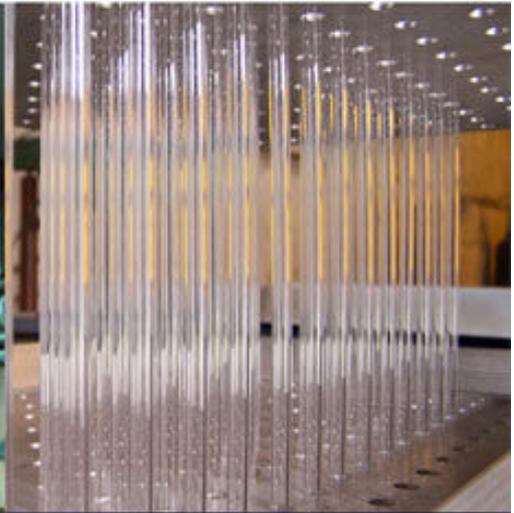
电缆传输微波，我公司研制的专利技术，解决了微波无极灯管与电源无法分离使用的难题



微波无极紫外灯管安装在管道内，与废气充分接触，能达到快速、彻底的处理效果。超长的使用寿命，使维护费用降至最低

# 巨源

VIGCE



SPECIAL LIGHT SOURCE MANUFACTURING EXPERTS

特种光源制造专家

[www.vigce.com](http://www.vigce.com)