

微波诱导金属氧化物去除模拟污染土壤中的 PCB77

黄冠^{1,2,3}, 赵玲^{1,2}, 董元华^{1,2,3*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用硅藻土模拟实际土壤, 选用纳米金属氧化物为催化剂, 在密封体系中研究了微波诱导催化反应对 PCB77 污染土壤的修复效果, 考察了微波辐射时间、不同纳米金属氧化物、酸的浓度和类型、MnO₂ 添加量对 PCB77 去除效果的影响。结果表明, 与无微波辐射的对照相比, 微波诱导催化反应 1 min 后 PCB77 的去除率提高了 1 倍。仅微波辐射条件下, PCB77 的去除率随着辐射时间的增加而提高, 10 min 趋于平衡。此时, 在加入 8 mol/L H₂SO₄ 体系中 PCB77 可去除 50%; 在加入水的体系中, 去除率约为 20%; 而在加入 10 mol/L NaOH 或无水体系中去除率几乎为 0。微波诱导 MnO₂ 催化去除 PCB77 的效果最好, 反应 1 min 去除率高达 90% 以上, 而 Fe₂O₃、CuO 和 Al₂O₃ 的催化去除效果较差。在微波诱导 MnO₂ 催化条件下, 随着 H₂SO₄ 溶液浓度从 1 mol/L 增加到 8 mol/L, PCB77 的去除率从 37.0% 增加到 98.5%, 且 H₂SO₄ 溶液主要是起酸化作用。此外, 添加 0.01、0.03 和 0.05 g MnO₂ 对 PCB77 催化去除效果基本相同。

关键词: 纳米金属氧化物; 微波诱导催化反应; 多氯联苯; 去除

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2402-06

Catalytic Degradation of PCB77 by Microwave-induced Nano-particle Metal Oxides in Diatomite

HUANG Guan-yi^{1,2,3}, ZHAO Ling^{1,2}, DONG Yuan-hua^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Joint Open Laboratory of Soil and the Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences and Hongkong Baptist University, Nanjing 210008, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The degradation of PCB77 in diatomite by microwave-induced catalytic oxidation was studied in a sealed vial, including four effects such as microwave (MV) radiating time, addition of different nano-particle metal oxides, concentration and type of acids and dosage of MnO₂. The results indicated that PCB77 could be removed significantly by microwave-induced catalytic oxidation. Compared to control reactor (without MV radiation), the removal rate of PCB77 increased by twice after 1 min. In addition, the removal rate of PCB77 under MV radiation was gradually increased with time of radiation and then reached equilibrium after 10 min. The removal rates are about 50% and 20% by addition of H₂SO₄ and ultrapure water respectively. No significant removal was observed by addition of NaOH and without aqueous media. Moreover, catalytic degradation of PCB77 by microwave-induced nano-particle MnO₂ had best removal rate was up to 90% after 1 min, in contrast with addition of nano-particle Fe₂O₃, CuO and Al₂O₃. The removal rate raised from 37.0% to 98.5% rapidly with the concentration of H₂SO₄ ranged from 1 mol/L to 8 mol/L, and H₂SO₄ mainly played a role of acidification but not oxidation. The addition of 0.01, 0.03 and 0.05 g MnO₂ showed the similar result.

Key words: nano-particle metal oxides; microwave-induced catalytic oxidation; polychlorinated biphenyls; removal

多氯联苯(PCBs)是由 209 种同类物组成的一组氯代芳烃化合物, 具有许多优良物理化学性质, 被广泛应用于电力工业、塑料加工业、化工行业和印刷业等领域。截至 1989 年, 世界各国因公害原因基本停止其生产。据估计, 全球 PCBs 总产量 > 1.5 × 10⁶ t, 约 78% 通过各种渠道进入了环境中, 并导致了局部水污染、土壤污染和水体底泥污染等问题。Harad 等^[1]对英国环境中 PCBs 进行研究, 发现, 存留在土壤中的 PCBs 占环境中残留总量的 93.1%。另有研究表明, 受工业污染的土壤中 PCBs 可高达 10 mg/kg 以上^[2]。PCBs 作为典型的环境雌激素, 具有潜在的致

癌、致畸、致突变作用, 严重危害生态环境和人体健康^[3]。其中, 某些类二-英结构的非邻位取代共平面结构的 PCBs 具有远高于其它同系物的毒性, 例如 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)、3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB126)和 3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB169)最为典型, 其毒性当量因子 TEF 分别为 0.0005、0.1 和

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2009-01-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604); 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0720)

作者简介: 黄冠 (1985-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染过程与生态修复。E-mail: gyhuang@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

0.01^[4]。PCB77 是人体内含量很高的 17 种 PCBs 之一,是极容易危害人体的 PCBs 之一。目前用于修复 PCBs 污染土壤的方法主要有物理修复方法、化学修复方法、生物修复方法及物理化学与生物技术相结合的修复方法^[3,5,6]。但这些方法技术大都存在着一些缺点,物理方法费用高,化学方法易造成二次污染,生物方法效率低且不稳定等,因此研究和开发高效、无污染、低成本的修复方法是十分必要的。

微波诱导催化反应是指当反应物不直接明显地吸收微波时,可以利用某种强烈吸收微波的“敏化剂”把微波能传给这些物质而诱导化学反应,如果选用这种“敏化剂”作为催化剂的载体,就可在微波辐射下实现某些催化反应^[7]。已有报道微波诱导催化反应能有效地降解有机污染物,具有反应速率快,作用时间只需几分钟,且降解彻底,无二次污染,安全可靠等特点^[8-12]。其中, Abramovitch 等^[13,14]采用封闭的石英管作为反应容器,在实验室模拟 PCB52 污染土壤的微波修复,研究发现酸性条件下(HCl 溶液)不同的添加剂对 PCB52 的去除率影响较大,以添加锌粉效果最好,微波辐射 25 min 去除率可达 98.7%。Di 等^[15]利用微波产生蒸汽使污染土壤中 PCB 受热从土壤中挥发出来,在蒸汽和土壤质量比为 3:1 时,PCB 去除率达 98% 以上。Liu 等^[16]在添加了颗粒活性炭的污染土壤中研究微波降解 PCB29,表明微波功率、土壤湿度和颗粒活性炭量对 PCB29 的降解有较大影响。而金属氧化物,如 MnO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 等作为土壤中常见的组分,具有吸收微波的能力,但到目前为止,利用微波技术联合金属氧化物降解污染土壤中 PCBs 的研究还鲜见报道。因此本研究选取 MnO₂、Fe₂O₃ 等常见的纳米金属氧化物为催化剂,初步探讨微波诱导催化降解 PCBs 的动力学及其影响因素,通过了解微波降解污染土壤 PCBs 的可行性和机制,以期修复污染土壤中 PCBs 提供一种新的途径。由于实际土壤组成复杂,铁锰氧化物含量很高,为避免其干扰微波降解反应的研究,本实验选用硅藻土模拟实际土壤,在密封体系中研究微波诱导催化反应对 PCB77 污染土壤的修复效果。

1 材料与方 法

1.1 实验材料和仪器

1.1.1 试剂

PCB77 固体标样,美国 Accustandard 公司;硅藻土,上海化学试剂公司;丙酮、正己烷(色谱纯),美国 TEDIA 公司;氢氧化钠、硫酸、盐酸,分析纯,南京化

学试剂有限公司;超纯水。

1.1.2 纳米金属氧化物

二氧化锰,参照文献[17]自制,SEM 测定估算粒径约 70~80 nm;氧化铜(99%),粒径 40 nm,南京埃普瑞纳米材料有限公司;氧化铁(>99.9%),粒径 20 nm;氧化铝(>99.9%),粒径 20 nm,北京纳辰科技有限公司。

1.1.3 实验仪器

MG08S-2B 微波实验仪,南京汇研微波系统工程 有限公司;带盖 15 mL 棕色玻璃瓶;WH-2 微型旋涡混合仪;KQ-600DE 型数控超声波清洗器;Agilent 6890 N 气相色谱仪;Mill-Q 超纯水系统;低速台式大容量离心机;恒温振荡器;电子天平。

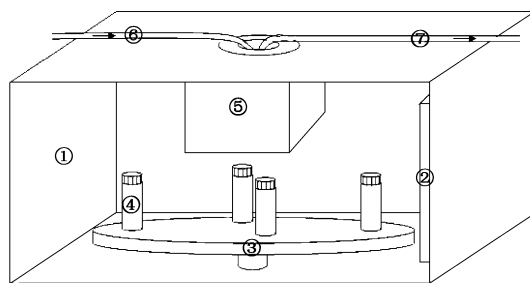
1.2 实验方法

1.2.1 PCB77 污染土壤的制备

称取 5.00 mg PCB77 固体粉末于 10 mL 棕色容量瓶中,配制成 500 mg/L 的 PCB77 丙酮溶液。称取 100 g 干燥的硅藻土,用移液管加入 1 mL 上述配制的溶液,加入丙酮辅助混合,液面高于硅藻土,搅拌均匀后,放置在空气中使丙酮自然挥发除去,得到含 5.00 μg/g PCB77 的污染土壤。

1.2.2 微波辐射降解 PCB77

称取 0.50 g 污染土壤于 15 mL 棕色带盖反应瓶中,以模拟土壤含水率为 20% 的情况,分别加入 0.15 mL 超纯水或 0.15 mL 8 mol/L H₂SO₄ 溶液或 0.15 mL 10 mol/L NaOH 溶液(以无水体系作为对照)后,立即盖上盖子,摇匀,放置于微波实验仪中。接好冷凝水,选择 800 W 微波功率,设定微波辐射时间,开启微波,微波辐射结束后样品取出冷却,进行样品预处理和分析。每种样品处理方式均做 3 次重复。微波实验反应装置如图 1 所示。



①微波炉腔;②微波发生器;③转盘;④带盖反应瓶;

⑤冷凝水;⑥进水管;⑦出水管

图 1 微波反应装置示意

Fig. 1 Equipment of microwave reaction

1.2.3 微波诱导不同纳米金属氧化物催化降解 PCB77

称取 0.50 g 污染土壤于 15 mL 棕色带盖反应瓶中, 分别加入 0.05 g 的 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 或 Al_2O_3 (以未加金属氧化物的体系作为对照), 以模拟土壤含水率为 20% 的情况, 加入 0.15 mL 8 mol/L 的 H_2SO_4 溶液后, 立即盖上盖子, 摇匀, 放置于微波实验仪中. 此后实验操作同 1.2.2.

1.2.4 酸浓度和类型对 PCB77 降解效果的影响实验

称取 0.50 g 污染土壤于 15 mL 棕色带盖反应瓶中, 加入 0.05 g MnO_2 , 以模拟土壤含水率为 20% 的情况, 分别加入 0.15 mL 浓度为 1、2、4 和 8 mol/L 的 H_2SO_4 溶液或 0.15 mL 8 mol/L 的 HCl 溶液后, 立即盖上盖子, 摇匀, 放置于微波实验仪中. 此后实验操作同 1.2.2.

1.2.5 不同 MnO_2 添加量对 PCB77 降解效果的影响实验

称取 0.50 g 污染土壤于 15 mL 棕色带盖反应瓶中, 分别加入 0.01、0.03 和 0.05 g MnO_2 (以未加 MnO_2 体系作为对照), 以模拟土壤含水率为 20% 的情况, 加入 0.15 mL 8 mol/L 的 H_2SO_4 溶液后, 立即盖上盖子, 摇匀, 放置于微波实验仪中. 此后实验操作同 1.2.2. 为了同常规条件进行对比, 另取 1 份加入 0.05 g MnO_2 的样品直接放入恒温振荡器中 25 °C 振

荡 24 h.

1.2.6 样品预处理和分析方法

将微波辐射完毕的样品冷却至室温后, 打开盖子, 加入 5 mL 正己烷, 立即盖上盖子. 在微型旋涡混合仪混合 1 min, 再超声辅助萃取 30 min. 萃取后以 4000 r/min 离心 5 min, 倾出上清液 1 mL 进行气相色谱分析.

采用 Agilent 6890 N 气相色谱仪对 PCB77 进行分析, 配备 ECD 检测器、BD-5 毛细管柱(30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 和自动进样器. 色谱分析条件: 进样口温度为 250 °C, 检测器温度为 300 °C, 不分流进样 1 μL; 使用高纯氦气(99.999%) 为载气, 流速为 1 mL/min, 高纯氮(99.999%) 作为尾吹气, 流速为 60 mL/min; 程序升温过程: 150 °C 停留 2 min, 以 10 °C/min 速率升温到 280 °C, 保留 1 min; 用外标法进行测定.

1.3 PCB77 回收率测试

对于土壤中有机的定量分析, 一般比较困难, 特别是当土壤中含有一定的水分时, 有机物萃取过程的高回收率更加难以达到^[18]. 为了确保样品预处理和分析方法符合实验要求, 测试了不同处理方式下 PCB77 的回收率, 如表 1 所示. 回收率测试结果可以看出, 预处理和分析方法对 PCB77 的回收率都能达到 70% 以上, 可以进行定量分析.

表 1 不同处理方式下 PCB77 的回收率¹⁾

Table 1 Recovery rate of PCB77 under different treatments

处理方式	PCB77/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率/%
0.5 g Diatomite	5.33	82.6 ± 4.2
0.5 g Diatomite + 0.05 g MnO_2	5.33	72.6 ± 3.2
0.5 g Diatomite + 0.15 mL H_2SO_4	4.87	84.8 ± 1.0
0.5 g Diatomite + 0.05 g MnO_2 + 0.15 mL H_2SO_4	5.12	89.6 ± 4.4
0.5 g Diatomite + 0.05 g MnO_2 + 0.15 mL NaOH	5.33	74.0 ± 8.5
0.5 g Diatomite + 0.05 g MnO_2 + 0.15 mL H_2O	4.87	83.2 ± 6.7
0.5 g Diatomite + 0.05 g MnO_2 + 0.15 mL HCl	4.87	86.6 ± 5.1
0.5 g Diatomite + 0.05 g Al_2O_3 + 0.15 mL H_2SO_4	5.12	88.5 ± 5.1
0.5 g Diatomite + 0.05 g Fe_2O_3 + 0.15 mL H_2SO_4	5.12	96.1 ± 5.0
0.5 g Diatomite + 0.05 g CuO + 0.15 mL H_2SO_4	5.12	71.8 ± 4.5

1) Diatomite 为 PCB77 模拟污染的硅藻土, 下同

2 结果与讨论

2.1 微波辐射降解 PCB77 的效果

微波作为电磁波, 既有热效应, 也存在一种不是由温度引起的非热效应. 微波加热是一个内部加热过程, 直接作用于介质分子, 通过极性分子运动摩擦

获得能量, 以热的形式表现出来, 介质的温度也随之升高, 从而可以高温氧化降解有机污染物. 微波加热的非热效应, 会使分子激烈振荡, 使化学键断裂, 也有利于有机污染物的降解^[19]. 因而, 首先需考察在无金属氧化物存在下微波辐射时间对 PCB77 降解的影响, 结果见图 2.

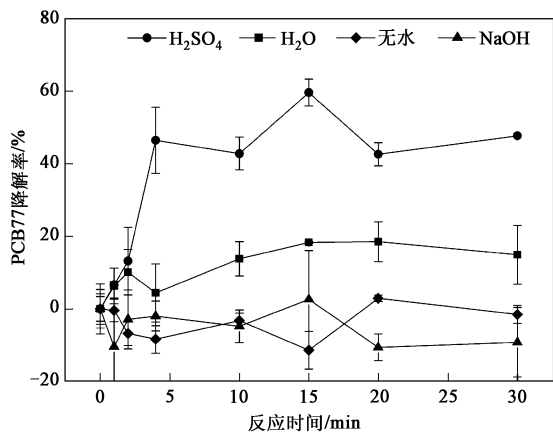


图2 不同液相介质存在下微波辐射对 PCB77 的降解效果

Fig. 2 Removal efficiency of PCB77 by microwave irradiation in different aqueous media

从图2可以看出,不同液相介质对微波辐射降解 PCB77 的效果影响较大,总体看来,PCB77 的去除率随着时间的延长而不断上升,10 min 后 PCB77 的降解过程基本趋于平衡。8 mol/L H₂SO₄ 溶液存在条件下 PCB77 去除效果较好,10 min 时即可去除 50%,其次是 H₂O 存在条件下,去除率为 20% 左右,在 10 mol/L NaOH 溶液或无水存在条件下 PCB77 去除率几乎为 0。由此可知,微波辐射降解 PCB77 在 H₂SO₄ 溶液存在条件下效果较好。

微波辐射加热的一个基本条件是物料本身要吸收微波。水是吸收微波很好的介质,因而含水的物质必定会吸收微波。由此可推断无水条件下的反应体系不能有效吸收微波能量是导致 PCB77 降解效果很差的原因。田勳等^[18]研究发现,在微波辐射过程中反应瓶的温度非常高,特别是 H₂SO₄ 介质下,温度明显高于纯水相介质和 NaOH 溶液介质,从而 H₂SO₄ 介质下降解效果最好,这与本研究结果类似。而微波辐射对污染土壤中 PCB77 的去除率只有 50%,这表明了单纯的微波技术难以彻底去除 PCB77。王晔等^[20]研究微波辐射技术降解水中 PCB29,其最大去除率为 70%,也未能完全降解 PCB29。因此微波技术还需借助于氧化剂(还原剂)、吸附剂或催化剂等来提高其降解有机污染物的能力。

2.2 微波诱导不同纳米金属氧化物催化降解 PCB77 的效果

为了提高微波对 PCB77 的降解效率,本研究中选用几种实际土壤中常见的纳米金属氧化物研究其微波诱导催化降解 PCB77 的效果,结果如图3所示。

不同纳米金属氧化物催化下微波诱导降解

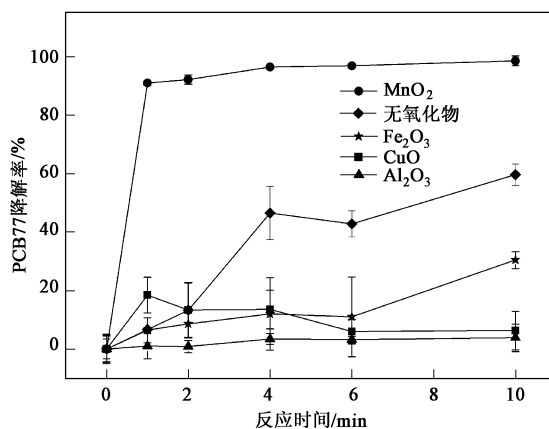


图3 微波诱导不同纳米金属氧化物催化对 PCB77 的降解效果

Fig. 3 Removal efficiency of PCB77 by microwave-induced nano-particle metal oxides catalytic degradation

PCB77 的效果明显不同。4 种纳米金属氧化物中, MnO₂ 的效果最好,而 Fe₂O₃、CuO 和 Al₂O₃ 的效果较差。而前人研究已表明, MnO₂ 是微波高损耗物质,具有很强的吸收微波的能力,在微波场中升温速率很快,微波辐射 4 min 升温超过 1200 °C,因而对微波极为敏感,在微波场中具有很高的活性; Fe₂O₃ 和 CuO 是微波升温曲线有一个拐点的物质,需要在微波场中辐照一段时间后才开始急剧升温, Fe₂O₃ 和 CuO 的拐点时间分别是 39.6 min 和 2.9 min, CuO 升温速度很快,微波辐射 5 min 升温高达 1200 °C; Al₂O₃ 是微波低损耗物质,在微波场中不会引起能量损耗,即不能吸收微波^[7,21]。MnO₂ 和 CuO 在微波辐射 10 min 内都能达到很高的温度,而 CuO 在微波辐射升温的同时会被分解成 Cu₂O 和 O₂,从而降低了 CuO 的催化降解能力^[21]。微波诱导纳米 MnO₂ 的催化降解 PCB77 效果最好,反应 1 min 后 PCB77 去除率就能达到 90% 以上,10 min 就能降解完全。这可能与微波辐射时在 MnO₂ 表面会产生很多“热点”,这些“热点”的温度比体系其它部分要高得多,当 PCB77 被吸附到这些“热点”附近时即在高温条件下被 Mn(IV) 氧化而降解有关。Fe₂O₃、CuO 和 Al₂O₃ 的催化降解效果较差,其去除率低于无金属氧化物条件下的。本实验反应过程中,还观察到 Fe₂O₃、CuO 和 Al₂O₃ 与 H₂SO₄ 溶液发生反应,这可能也是导致整个反应氧化降解能力降低的原因之一。朱开金等^[22]研究也表明, pH 值较低时, Fe₂O₃ 即会被酸化减量,从而使得 Fe₂O₃ 对微波能的吸收减弱,氧化能力也减弱。

2.3 酸浓度和类型对 PCB77 降解效果的影响

研究已表明微波辐射降解 PCB77 在 H_2SO_4 溶液存在条件下效果较好. 为了确定是浓硫酸的强氧化性提高了 PCB77 的去除率, 还是酸性条件对 PCB77 降解有利, 本研究就不同酸浓度和类型对微波诱导 MnO_2 催化降解 PCB77 的影响作了进一步研究, 结果见图 4.

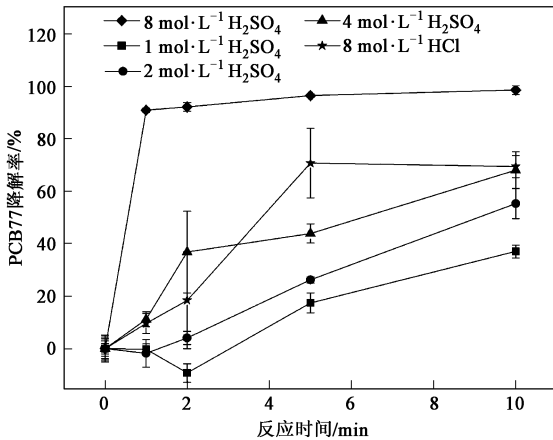


图 4 酸浓度和类型对微波诱导 MnO_2 催化降解 PCB77 的影响

Fig. 4 Effect of concentrations and types of acids on degradation of PCB77 by microwave-induced MnO_2 catalytic oxidation

从图 4 可知, 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增加, PCB77 的降解速率和去除率大幅提高. 反应 10 min 时, 1 mol/L H_2SO_4 溶液存在下 PCB77 去除率仅为 37.0%, 2 mol/L H_2SO_4 溶液存在下 PCB77 去除率为 55.3%, 4 mol/L H_2SO_4 溶液存在下 PCB77 去除率为 68.0%, 8 mol/L H_2SO_4 溶液存在下 PCB77 去除率高达 98.5%. 从酸的类型来看, 8 mol/L HCl 溶液存在下反应 10 min 后 PCB77 去除率为 69.4%, 与 4 mol/L H_2SO_4 溶液存在下 PCB77 去除效果相当. 由此可见, 虽然 4 mol/L H_2SO_4 溶液具有氧化性, 而 8 mol/L HCl 溶液没有氧化性, 但在相同 H^+ 浓度的作用下, 微波诱导 MnO_2 降解 PCB77 的能力相当, 这可能表明了添加的 H_2SO_4 或 HCl 溶液主要起到酸催化 MnO_2 氧化降解 PCB77 的作用. Petrie 等^[23] 在二氧化锰氧化降解五氯酚的研究也得出 MnO_2 氧化能力随体系酸度的升高而增强. 田勳等^[18] 研究微波辐射在二氧化锰诱导下对六氯苯污染土壤的修复中也得出了类似的结论. Abramovitch 等^[13] 研究也发现, 酸性条件下 (HCl 溶液) 添加锌粉对 PCB52 的去除率可达 98.7%.

2.4 不同 MnO_2 添加量对 PCB77 降解效果的影响

MnO_2 属于强微波吸收材料, 是一种良好的微波吸附剂和氧化剂, 其在体系中含量的不同, 对微波的吸收能力也必将不同. 为了得出最佳的 MnO_2 添加量, 本研究还考察不同 MnO_2 添加量对微波诱导催化降解 PCB77 的影响, 结果如表 2 所示.

表 2 不同 MnO_2 添加量对微波诱导催化降解 PCB77 的影响¹⁾

Table 2 Effect of dosage of MnO_2 on degradation of PCB77 by microwave-induced catalytic oxidation

处理过程	去除率/%
Diatomite + 0.05 g MnO_2 + H_2SO_4 ²⁾	45.7 ± 4.9
Diatomite + H_2SO_4 + MW 10 min ³⁾	42.8 ± 4.5
Diatomite + 0.01 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 1 min	93.5 ± 1.5
Diatomite + 0.03 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 1 min	92.7 ± 1.2
Diatomite + 0.05 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 1 min	90.9 ± 0.8
Diatomite + 0.01 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 4 min	97.3 ± 0.1
Diatomite + 0.03 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 4 min	96.8 ± 0.4
Diatomite + 0.05 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 4 min	96.4 ± 0.7
Diatomite + 0.01 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 10 min	98.7 ± 2.7
Diatomite + 0.03 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 10 min	100.0 ± 0.0
Diatomite + 0.05 g MnO_2 + H_2SO_4 + MW 10 min	98.5 ± 1.7

1) MW 为微波辐射; 2) 为对照, 即无微波辐射处理直接放入恒温振荡器中 25℃ 振荡 24 h; 3) 为对照, 即未加 MnO_2 体系

由表 2 可以看出, 在相同条件下, 同一微波辐射时间里, 0.01、0.03 和 0.05 g MnO_2 对 PCB77 催化降解效果基本相同. 这表明了 MnO_2 添加量可以减少到 0.01 g. 由表 2 还可以看出, 无微波辐射有 MnO_2 去除 PCB77 和有微波辐射无 MnO_2 去除 PCB77 的效果都很差; 其去除率分别是 45.7% 和 42.8%; 而微波诱导 MnO_2 去除 PCB77 的效果最好, 去除率在 98% 以上, 由此可推断微波辐射与纳米 MnO_2 催化对 PCB77 的降解具有协同效应. 从反应时间来看, 同一 MnO_2 添加量的条件下, 微波诱导 MnO_2 去除 PCB77 反应随辐射时间增加, 去除率也都略有提高. 在微波诱导催化反应 1 min 后 PCB77 的去除率都达到了 90% 以上, 与无微波辐射的对照相比, 去除率提高了 1 倍. 这表明微波辐射时间可以缩短为 1 min 左右. 由此可见, 微波诱导催化 MnO_2 去除 PCBs 不仅可行, 还具有反应速率快、高效、经济和稳定等优点.

3 结论

(1) 微波辐射降解 PCB77 的去除率随微波辐射时间的延长而增大, 10 min 后 PCB77 的降解趋于平衡.

(2) 在不同水相介质条件下, 浓硫酸对 PCB77 去

除的促进作用明显高于纯水;而碱性和无水条件下 PCB77 基本没有去除效果. PCB77 的去除率随酸浓度的增加而明显提高;且相同 H^+ 浓度下 H_2SO_4 与 HCl 溶液催化 MnO_2 降解 PCB77 的效果相当,主要是起酸化作用.

(3) 添加不同纳米金属氧化物后,微波诱导纳米 MnO_2 的催化降解 PCB77 效果最好,反应 1 min 后 PCB77 去除率达到 90% 以上,10 min 基本完全降解;而 Fe_2O_3 、 CuO 和 Al_2O_3 降低了微波辐射对 PCB77 的去除率.通过研究表明,浓硫酸条件下微波诱导纳米 MnO_2 对 PCB77 的去除效果最为理想.

参考文献:

- [1] Harrad S J, Sewart A P, Alcock R, *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends [J]. *Environ Pollut*, 1994, **85**(2): 131-146.
- [2] 聂湘平. 多氯联苯的环境毒理研究动态 [J]. *生态科学*, 2003, **22**(2): 171-176.
- [3] 金军, 张岱辉, 蒋可. 多氯联苯毒性、分析方法和治理技术的新进展 [J]. *上海环境科学*, 1996, **15**(7): 29-26.
- [4] Ahlborg U G, Becking G C, Birnbaum L S, *et al.* Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: Report on WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993 [J]. *Chemosphere*, 1994, **28**(6): 1049-1067.
- [5] 赵毅, 孙伟. 化学法处理多氯联苯 [J]. *环境科学进展*, 1997, **5**(1): 43-49.
- [6] Borja J, Taleon D M, Auresenia J, *et al.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. *Process Biochem*, 2005, **40**(6): 1999-2013.
- [7] 李晨曦, 李惠民, 邓兵杰. 微波诱导催化技术在污染治理中的应用 [J]. *四川化工*, 2007, **10**(1): 38-40.
- [8] Bi X Y, Wang P, Jiang H, *et al.* Treatment of phenol wastewater by microwave-induced ClO_2-CuO_x/Al_2O_3 catalytic oxidation process [J]. *J Environ Sci-China*, 2007, **19**(12): 1510-1515.
- [9] Hideaki T, Ren L L, Yoshinori K. Catalytic decomposition of TCE under microwave [J]. *Catal Commun*, 2004, **5**(6): 317-319.
- [10] Salvador R, Casal B, Yates M, *et al.* Microwave decomposition of a chlorinated pesticide (Lindane) supported on modified sepiolites [J]. *Appl Clay Sci*, 2002, **22**(3): 103-113.
- [11] Hideaki T, Martin K, Yoshinori K. Catalytic decomposition of trichloroethylene over Pt/Ni-catalyst under microwave heating [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**(7): 2023-2030.
- [12] 马海云, 韩永忠, 李茂, 等. 污染土壤的微波辐照技术研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2007, **29**(3): 221-225.
- [13] Abramovitch R A, Huang B Z, Davis M, *et al.* Decomposition of PCBs and Other Polychlorinated Aromatics in Soil Using Microwave Energy [J]. *Chemosphere*, 1998, **37**(8): 1427-1436.
- [14] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A, *et al.* *In Situ* Decomposition of PCBs in Soil Using Microwave Energy [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(10): 2227-2236.
- [15] Di P, Chang D P Y. Investigation of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using microwave-generated steam [J]. *J Air Waste Manage*, 2001, **51**(4): 482-488.
- [16] Liu X, Yu G. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(2): 228-235.
- [17] 蔡冬鸣, 任南琪. 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12): 1971-1976.
- [18] 田勔, 袁松虎, 陆晓华. 微波辐射在二氧化锰诱导下对六氯苯污染土壤的修复研究 [J]. *环境保护科学*, 2006, **32**(2): 49-52.
- [19] 吕敬春, 严莲荷, 王剑虹, 等. 光、微波、热催化氧化效果的比较 [J]. *工业水处理*, 2003, **23**(8): 36-38.
- [20] 王晔, 王光龙. 微波降解水相中的多氯联苯 [J]. *化工进展*, 2008, **27**(7): 1085-1089.
- [21] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 17-20.
- [22] 朱开金, 李江, 常西亮, 等. 微波诱导 Fe_2O_3/H_2O_2 体系催化氧化污泥中的酚类有机物 [J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2008, **29**(1): 44-47.
- [23] Petrie R A, Grossl P R, Sims R C. Oxidation of Pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled Eh and pH environments [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**: 3744-3748.