

微波催化氧化降解结晶紫废水及其氧化机理

周继承,尹静雅,殷诚,罗羽裳

湘潭大学化工学院;绿色催化与反应工程湖南省高校重点实验室,湘潭 411105

摘要 针对工业染料废水处理难的问题,采用微波催化氧化降解(MCOD)方法,不添加氧化剂处理结晶紫模拟废水。首先用浸渍法制备CuO/AC催化剂,采用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)技术对催化剂样品进行表征。考查CuO担载量及催化剂用量、微波功率、微波反应时间、催化剂用量、反应液初始质量浓度等因素对结晶紫去除率的影响。结果表明,在微波功率400 W条件下,使用0.6 g CuO担载量为质量分数0.8%的微波催化剂CuO/AC,处理100 mL初始质量浓度为100 mg/L的结晶紫模拟废水6 min,降解率可达99.48%,相应有机碳去除率为94.01%。通过添加不同氧化基团清除剂的实验发现,反应过程中产生了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。这种微波催化氧化降解(MCOD)新方法可高效处理结晶紫模拟废水。

关键词 微波;催化氧化;结晶紫;CuO/AC;微波辐照;羟基自由基

中图分类号 TQ610.9

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.07.011

Microwave catalytic oxidation degradation of crystal violet over microwave catalyst CuO/AC and its mechanism

ZHOU Jicheng, YIN Jingya, YIN Cheng, LUO Yushang

Key Laboratory of Green Catalysis and Chemical Reaction Engineering of Hunan Province; School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract As a treatment for the industrial dye wastewater, this paper proposes a novel method of the microwave catalytic oxidation degradation (MCOD) using CuO/AC catalyst, and this novel method is used for the treatment of the crystal violet contaminant as a model wastewater in the aqueous solution without adding oxidant. The activated carbon-supported copper oxide (CuO/AC) is prepared by using the impregnation method and is characterized by using the XRD and the FT-IR. The effects of the metal loadings, the microwave catalyst dosage, the microwave power, the irradiation time and the initial crystal violet concentration on the degradation are investigated. It is shown that the removal rate of the crystal violet reaches up to 99.48%, with the removal rate of TOC being 90.4% under the optimized conditions: 0.8% of the CuO loading, 400 W of the MW power, 0.6 g of the dosage of the microwave catalyst, 6 min of the reaction time, and 100 mg/L of the initial concentration. The experiment of adding several different radical scavengers shows that the hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) exist in the reaction process. The results indicate that the microwave catalytic oxidation degradation method could degrade the crystal violet wastewater effectively.

Keywords microwave; catalytic oxidation; crystal violet; CuO/AC; MW irradiation; hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)

印染技术的发展极为迅速,染料品种急剧增多,染料废水中的有机物在结构上环数增加、碳链增长、染色基团很多,废水中含有的污染物多为致癌物质,且难以降解。结晶紫是

芳香族化合物,分子结构稳定,是一种难降解的顽固性有机分子^[1],在印染行业中作为染色剂。处理结晶紫废水的方法很多,例如生物法^[2]、吸附法^[3]、光催化法^[4]、超声催化氧化法^[5]

收稿日期:2014-10-14;修回日期:2014-12-16

作者简介:周继承,教授,研究方向为催化材料的合成与环境友好催化工艺,电子信箱:zhoujicheng@sohu.com;尹静雅(共同第一作者),硕士研究生,研究方向为催化新材料及催化,电子信箱:735854852@qq.com

引用格式:周继承,尹静雅,殷诚,等.微波催化氧化降解结晶紫废水及其氧化机理[J].科技导报,2015,33(7):67-73.

等。以上方法存在反应时间长,处理浓度低,操作条件繁杂,同时还存在二次污染等实际问题,因此需要开发一种新型、高效、环境友好的处理结晶紫废水的方法。

微波技术在水处理领域的运用已成为人们研究的热点问题。张国宇等^[6]在三相流化床中对微波诱导氧化处理含酚废水研究。吕敏春^[7]等对微波、热催化和光催化氧化效果进行比较,发现微波辐照能够加快反应速率^[8]、提高降解率^[9]。现有处理染料废水的方法是通过添加氧化剂,如 ClO_2 ^[10]、 H_2O_2 ^[11]或 O_2 、 O_3 ^[12]、Fenton试剂^[13]等,再采用微波强化(MECD)^[14]、微波辅助(MACD)^[15]或微波诱导(MICD)^[16]等技术降解,未见不添加氧化剂的微波催化氧化降解技术相关研究的公开报道。

本研究提出一种新型的、环境友好的处理结晶紫废水的方法——微波催化氧化降解(MCOD)技术。此法具有快速、高效、不需要添加任何氧化剂且不会造成二次污染等显著优点。采用浸渍沉淀法制备的CuO/AC催化剂,以结晶紫为模拟污染物,考查该催化剂在微波催化反应氧化降解技术下的催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

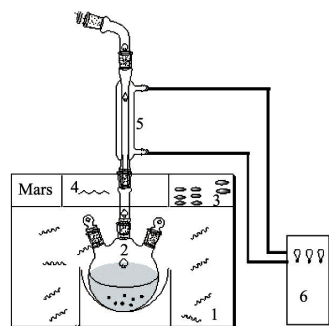
将载体颗粒活性炭用去离子水煮沸洗净,干燥12 h;采用浸渍法将活性炭等体积浸渍在一定浓度的硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)水溶液中,室温下静置12 h后干燥;将干燥后的样品置于马弗炉内于250℃焙烧2 h,即得实验所需微波催化剂CuO/AC。

1.2 催化剂表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征使用日本理学Rigaku D/Max-2550型X射线衍射仪进行,CuK α 射线源,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描步长为 $0.01^\circ/\text{min}$,管电压40 kV,管电流为50 mA。傅里叶红外光谱(FT-IR)红外表征使用美国PE公司Spectrum One型傅里叶变换红外光谱仪进行,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。制片中采用高纯KBr作稀释剂,待测样品的量与KBr的质量比约为1:100。

1.3 实验装置

实验装置如图1所示。



1—微波反应器;2—反应烧瓶;3—参数设置界面;4—显示界面;
5—冷凝回流管;6—低温冷却循环泵

图1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

采用美国CEM公司的微波反应器(Mars-5),在250 mL三口烧瓶反应器中进行,反应装置置于微波催化发生器内,反应器由空气冷凝管与微波装置外的冷凝回流管相接,低温冷却水循环泵控制水温度为 0°C 。通过微波反应器Mars-5的设置界面设置反应时间、功率、温度等参数。

1.4 实验方法

实验所用结晶紫溶液自配,取100 mL一定质量浓度的结晶紫模拟废水和适量的催化剂置于三口烧瓶反应器中,在一定的微波功率下反应一段时间后冷却、取样、测定,并计算该水溶液中的结晶紫质量浓度及降解率。微波装置内废水溶液的温度升高至 100°C 保持不变。

1.5 分析方法

利用紫外分光光度计在590 nm处对溶液的吸光度进行测定,总有机碳分析仪(TOC-L CPH CN200,日本岛津公司)用来考查反应后结晶紫溶液的矿化情况。

溶液质量浓度为

$$A = \alpha CL \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; α 为摩尔吸光系数, $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{cm})$; C 为溶液质量浓度, g/L ; L 为吸收层厚度, cm 。由式(1)可知,溶液质量浓度与吸光度成正比。

溶液降解率为

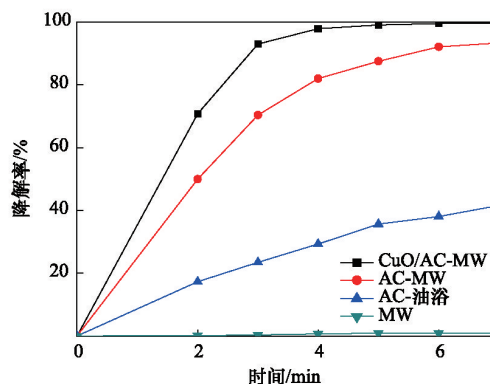
$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 、 C_t 分别为结晶紫初始溶液及反应后溶液质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 不同条件对结晶紫废水降解率的影响

不同反应条件对结晶紫降解率的影响如图2所示。



废水体积为100 mL;初始结晶紫质量浓度100 mg/L;催化剂用量0.6 g;
微波功率400 W

图2 不同条件对结晶紫降解率的影响

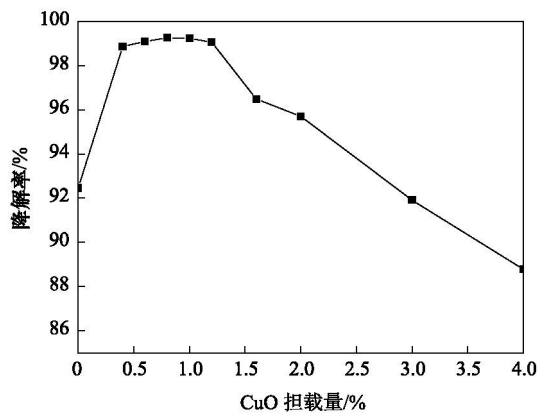
Fig. 2 Effect of different treatment processes on crystal violet degradation

仅微波辐照时,结晶紫去除率为1%左右,这表明单独的微波辐照并不能破坏废水中的结晶紫有机物质;用传统油浴加热,加入活性炭催化剂,因活性炭吸附作用使废水中结晶

紫去除率达到41.94%；微波辐照加入催化剂CuO/AC和活性炭后结晶紫降解率可分别达到99.56%和93.31%。由此可知,使用CuO/AC催化剂的降解率较使用AC催化剂的高。这表明AC负载金属氧化物的CuO/AC催化剂与微波能更好地匹配并具有更好的催化性能。金属氧化物CuO和AC都具有良好的吸波性能,CuO/AC微波催化剂有利于吸收微波辐射并与微波作用,通过微波催化反应将反应体系中的水或空气转化为具有强氧化能力的·OH,从而降解结晶紫有机物。因此通过筛选,选取合适的微波催化剂CuO/AC进行微波催化反应氧化降解废水中的结晶紫。

2.2 CuO_x理论负载量对微波催化活性的影响

不同CuO负载量对结晶紫降解的影响如图3所示。根据浸渍时所用硝酸铜与活性炭用量计算CuO的理论负载量,即CuO与AC的质量比。考查了CuO理论负载量为0~5%时,微波催化剂活性对结晶紫废水降解率的影响。随着CuO负载量由0至0.8%,结晶紫废水降解率逐步提高,当CuO负载量为0.8%时,去除率达到最大值99.26%；继续增加CuO负载量直至5%,结晶紫废水降解率逐步下降。此现象可能的原因是:0.8%的CuO负载量为载体AC发生单分子层覆盖的最大量,CuO负载量不断增加时,在AC表面出现堆积,导致CuO分散性差;还可能使载体AC孔径变小或出现孔堵塞,有效反应面积下降,致使催化剂活性下降。当低于0.8%的载铜量,CuO在AC表面覆盖度较低,还存在裸露部分的AC表面,因而也呈现出较低的活性。因此选择金属氧化物负载量0.8%的CuO/AC作为微波催化剂用于降解结晶紫废水。



废水体积 100 mL; 初始结晶紫质量浓度 100 mg/L; 催化剂用量 0.6 g; 反应时间 5 min; 微波功率 500 W

图3 金属负载量对结晶紫降解率的影响

Fig. 3 Effect of metal loadings on crystal violet wastewater degradation

改变CuO/AC催化剂中CuO的负载量所得FT-IR谱图如图4所示。由图4可知,当CuO负载量为0、0.8%、2%时,催化剂中O—H的伸缩振动吸收峰依次出现在3425.23、3433.47、3439.78 cm⁻¹处,这表明CuO负载量增大时,O—H的伸缩振动

吸收峰向高波数方向移动,O—H的能量提高,在微波辐照下,催化剂表面的O—H可以参与反应产生羟基自由基,有利于氧化降解有机物,因此提高了催化剂的微波催化活性。另外,CuO/AC相比AC在588.69 cm⁻¹和585.32 cm⁻¹处^[17]出现了明显的Cu—O的伸缩振荡峰,与CuO特征吸收峰为580 cm⁻¹的标准图谱相比^[18],CuO的红外光谱没有太大的变化,再次证明,CuO负载到活性炭上,且负载量越大时,吸收峰波数向低波数移动,导致催化剂活性随之下降。当CuO负载量为0.8%时,由于CuO的粒度变化使峰宽化越明显,CuO的粒径越小^[19],这也是0.8%CuO/AC催化活性较好的原因。同时CuO微晶的表面原子效应在1380~1487 cm⁻¹出现吸收峰^[17]。由FT-IR谱图可知,CuO已负载到活性炭上,0.8%的CuO/AC表面CuO的粒径比2%的CuO/AC的小。

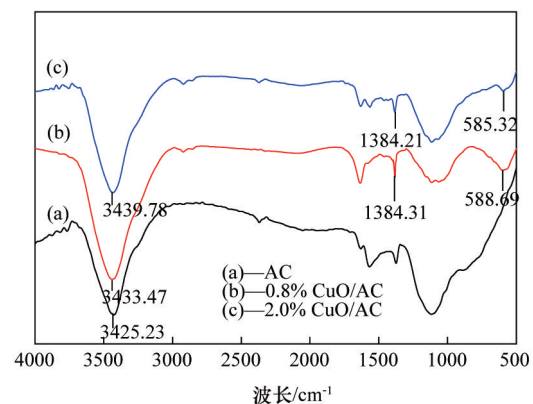


图4 不同金属氧化物负载量的CuO/AC的IR谱
Fig. 4 IR spectrum of CuO/AC of different $m(\text{CuO})/m(\text{AC})$ ratios

图5为CuO负载量不同的CuO/AC催化剂的XRD谱图。

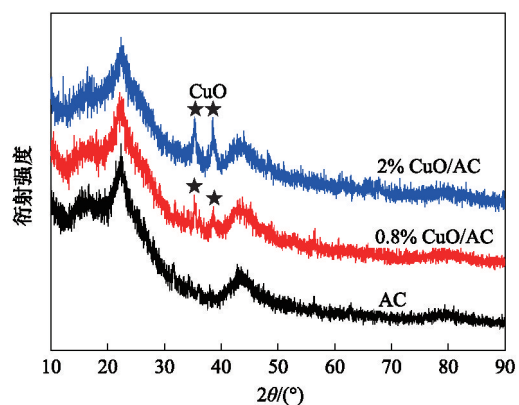


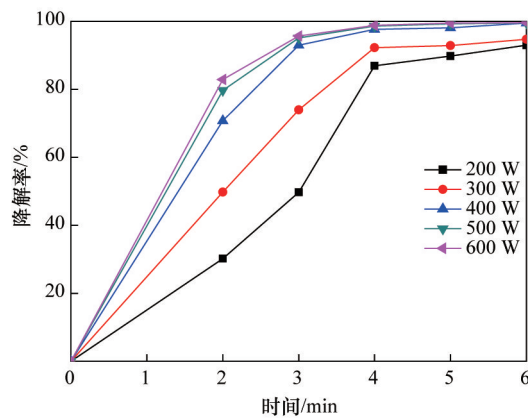
图5 不同金属氧化物负载量的CuO/AC催化剂的XRD谱
Fig. 5 XRD patterns of CuO/AC catalyst-sorbents with different metal loadings

可以看出,不同负载量的CuO/AC催化剂的Cu物种均以CuO为主^[20]。CuO/AC在2θ为35.4°和38.7°出现明显的晶相CuO衍射峰,负载量为0.8%的CuO/AC催化剂的衍射峰明显

小于担载量为2%的CuO/AC。这说明,随着金属担载量的增加,CuO/AC催化剂表面的CuO聚集形成晶体颗粒,并且晶体颗粒逐渐增大,CuO的分散性变差^[21]。由XRD图可知,活性炭上负载的是晶相CuO,微波催化剂为CuO/AC,0.8%的CuO/AC表面CuO的分散性比2%的CuO/AC的好。

2.3 微波功率对结晶紫降解率的影响

不同微波功率对结晶紫降解率的影响如图6所示。在相同反应时间下,随着微波功率的增加,结晶紫废水降解率不断提高;当微波功率增加到400 W以上时,功率的增加对降解率的影响变小。微波催化反应过程中,在一定微波功率范围内,微波功率越大,微波辐射的电磁波越多,即与微波催化剂CuO/AC作用的电磁波越多,因而通过微波催化作用产生的·OH数量就越多,结晶紫降解率也就不断增大。因此可选择400 W为微波催化氧化降解结晶紫最佳微波功率。



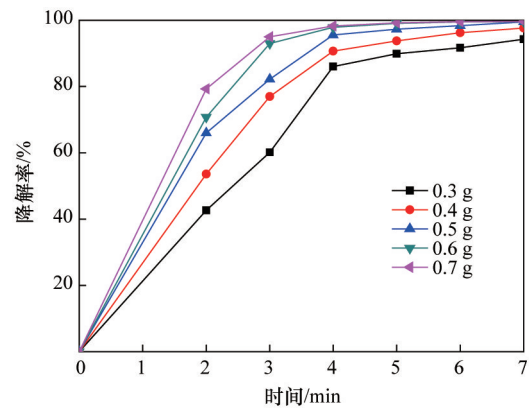
废水体积 100 mL; 初始结晶紫质量浓度 100 mg/L; 催化剂用量 0.6 g; 反应时间 7 min

图6 微波功率对结晶紫降解率的影响

Fig. 6 Effect of microwave power on crystal violet wastewater degradation

2.4 微波催化剂用量对结晶紫降解率的影响

不同微波催化剂用量对结晶紫降解率的影响如图7所示。分别考查催化剂用量为3~7 g/L时结晶紫去除率的变化。结果表明,结晶紫去除率随催化剂用量的增加而不断提高,这是因为单位时间内微波与一定量CuO/AC作用产生的·OH数量是一定的。增加催化剂用量,可以使催化剂表面吸附更多的结晶紫物质,增加吸收电磁波的表面积;又可以使更多的催化剂参与微波催化反应,产生更多的·OH用于氧化降解吸附在催化剂表面的结晶紫,因此提高单位时间结晶紫的去除率。但在高催化剂用量时(6~7 g/L),降解率升高缓慢,在催化剂为6 g/L时,与微波作用已经可以产生足够的·OH,无须继续增加催化剂用量,因此本实验选择微波催化剂CuO/AC用量为6 g/L进行反应。



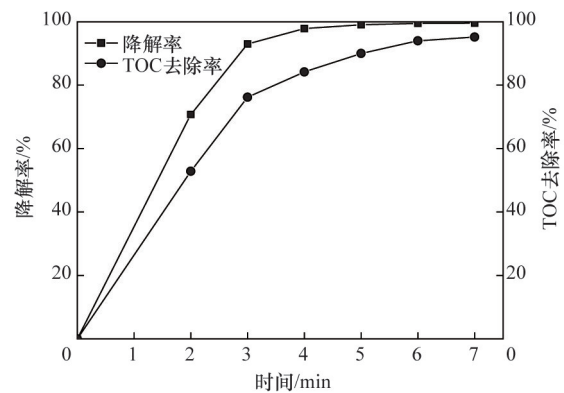
废水体积 100 mL; 初始结晶紫质量浓度 100 mg/L; 微波功率 400 W; 反应时间 7 min

图7 微波催化剂用量对结晶紫降解率的影响

Fig. 7 Effect of CuO/AC quality on crystal violet wastewater degradation

2.5 反应时间对结晶紫降解率的影响

不同微波反应时间对结晶紫降解率的影响如图8所示。在一定条件下,随着反应时间的延长,降解率和有机碳(TOC)去除率不断提高,时间继续延长降解率增加趋势变得缓慢。但对实际工程来说,不可能无限地延长处理样品的微波辐照时间,为此,应该结合实际情况以及处理成本综合考虑微波催化氧化工艺的微波辐照时间,当6 min时降解率达到99.48%,已基本反应完全,所以实验选用微波辐照6 min。



废水体积 100 mL; 初始结晶紫质量浓度 100 mg/L; 催化剂用量 0.6 g; 微波功率 400 W

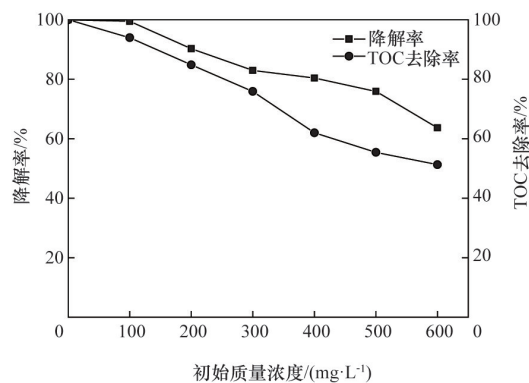
图8 反应时间对结晶紫降解率的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on crystal violet wastewater degradation

2.6 结晶紫初始质量浓度对结晶紫降解率的影响

不同结晶紫溶液初始质量浓度对结晶紫降解率的影响如图9所示。在一定条件下,随着结晶紫质量浓度增大,降解

率不断降低;结晶紫废水的TOC去除率也显出下降趋势。当反应液浓度较低时, $\cdot\text{OH}$ 相对浓度较大,在反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 与结晶紫有机物碰撞概率较大,反应速率相对较快,因此低质量浓度时,结晶紫的降解率和TOC去除率相对较高;反之,高质量浓度结晶紫废水降解率和TOC去除率降低。实验发现结晶紫降解率和TOC去除率相接近,说明在微波照射下反应,大部分结晶紫完全降解为 CO_2 和 H_2O 。为进一步证实 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解结晶紫,处理结晶紫废水时,将尾气通入饱和澄清石灰水,即刻变浑浊,直接证明氧化降解反应的尾气中有 CO_2 存在。



废水体积 100 mL; 催化剂用量 0.6 g; 微波功率 400 W; 反应时间 6 min

图9 初始结晶紫溶液质量浓度对结晶紫降解率影响
Fig. 9 Effect of initial concentration on crystal violet wastewater degradation

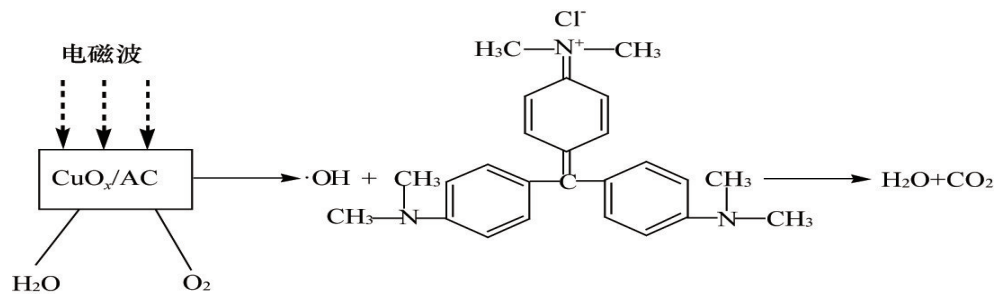


图10 微波催化反应氧化降解过程路径

Fig. 10 Reaction pathway of crystal violet by MCROD method over CuO/AC

在水或空气的情况下微波直接作用于微波催化剂 CuO/AC 上,活性炭首先将结晶紫物理吸附,在微波电磁波辐射下,活性炭对微波有很强的吸附作用^[24],活性炭上被有效活化的“活性位点”^[25-27]周围的结晶紫浓度增大。同时,催化剂上的金属氧化物 CuO 吸收电磁波后,会产生游离的电子(e^-),并在催化剂表面产生电子空穴对(h^+)^[28],进而电荷会转移到 CuO 表面,发生氧化还原反应。

空穴是氧化剂,电子是还原剂,空穴使 CuO 表面吸附的 H_2O 或 OH^- 发生氧化,生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。电子则使 CuO

3 微波催化反应机理探讨

3.1 不同氧化性基团清除剂对结晶紫去除率的影响

为进一步证明在微波催化反应氧化降解结晶紫废水的过程中存在 $\cdot\text{OH}$,在反应液中添加不同的氧化基团清除剂进行实验。一般来说,L-组氨酸(His)可以消除活性氧基团,二甲亚硝胺(DMSO)和硫脲(TU)能去除 $\cdot\text{OH}$ 。维生素C(VC)可以清除各种氧化性基团^[22]。反应液中分别加入10 mL,0.05 mol/L上述氧化性基团清除剂,在最佳条件下反应,反应条件为:废水体积100 mL;初始结晶紫质量浓度100 mg/L;催化剂用量0.6 g;反应时间6 min;微波功率400 W。

结果表明,加入VC后结晶紫去除率显著降低,由99.48%降低至73.49%,VC在较大程度上清除反应生成的氧化性基团;加入His和 $\cdot\text{OH}$ 清除剂TU和DMSO后去除率约降低了7%、10.06%和14.11%,TU、DMSO和His也在一定程度上清除反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2 ,抑制结晶紫的氧化降解,而过程产生的 O_2 最终也会通过反应转变为 $\cdot\text{OH}$ ^[22]。这一实验结果直接证明微波催化反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 是氧化降解结晶紫有机物的氧化剂。Quan等^[23]报道,以活性炭为催化剂,用微波能辐照会有 $\cdot\text{OH}$ 的产生,也佐证实验过程中产生了 $\cdot\text{OH}$ 。

3.2 微波催化反应降解结晶紫的氧化作用机理

在水或空气存在的条件下,微波催化反应氧化降解过程分为2个步骤:微波辐照作用在催化剂表面上时,通过微波催化反应产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 可氧化降解废水中的结晶紫,路径如图10所示。

表面吸附的 O_2 还原为 OH^- ,这是催化剂表面 $\cdot\text{OH}$ 的主要来源。另外,当温度低于 100°C 时, O_2 会和活性炭表面的基团结合,活性炭表面基团如图11所示,经化学作用后生成 $\cdot\text{OH}$ ^[23],成为催化剂表面 $\cdot\text{OH}$ 的另外一个来源,有利于结晶紫的降解,这也是我们选择活性炭为催化剂载体的原因。通过微波催化反应阶段生成的 $\cdot\text{OH}$ 直接参与氧化降解结晶紫有机物的过程, $\cdot\text{OH}$ 能够氧化降解水中结晶紫及反应的中间产物,最终生成 CO_2 和 H_2O 等无机物。

图11为活性炭表面含氧官能团的分布和结构。

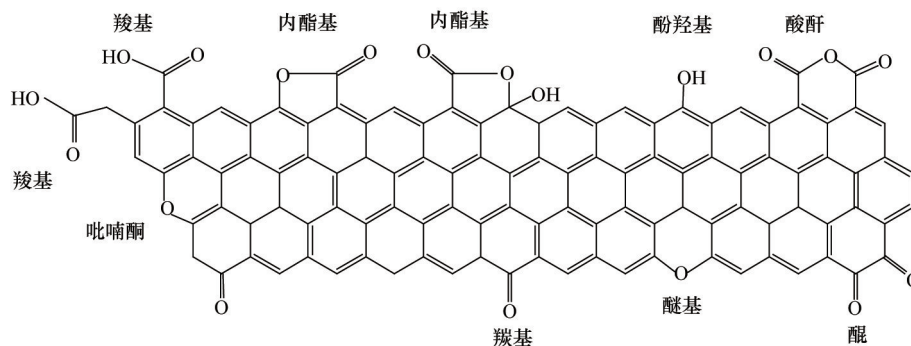


图 11 活性炭中的含氧基团

Fig. 11 Oxygen-containing groups in the activated carbon

4 结论

1) 微波催化氧化降解技术可用于难降解有机物废水的处理,在最佳反应条件:溶液体积 100 mL,初始结晶紫溶液质量浓度 100 mg/L,0.6 g 0.8%的 CuO/AC,微波功率 400 W,反应时间 6 min 下,结晶紫降解率可达到 99.48%,相应 TOC 去除率为 94.01%。

2) 实验证实在微波催化氧化降解过程中·OH 是强氧化剂,微波辐射微波催化剂 CuO/AC 与体系中的水或空气进行微波催化反应产生·OH,·OH 氧化降解溶液中的结晶紫。反应过程中不需要额外添加氧化剂就能达到理想效果。

参考文献 (References)

[1] Chen C C, Liao H J, Cheng C Y, et al. Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida*[J]. *Biotechnology Letters*, 2007, 29(3): 391-396.

[2] 周凤妃,程迎,甘莉,等. Cu(II)对 *Burkholderia vietnamiensis* C09V 生物降解废水中结晶紫的影响[J]. *福建师范大学学报:自然科学版*, 2013, 29(5): 66-70.

Zhou Fengfei, Cheng Ying, Gan Li, et al. Effect of Cu(II) on the bioremoval of crystal violet by *Burkholderia vietnamiensis* C09V[J]. *Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition*, 2013, 29(5): 66-70.

[3] 张敬华,陈慧娟. 改性麦壳对结晶紫的吸附作用研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 61(7): 187-189.

Zhang Jinghua, Chen Huijuan. Study on adsorption of crystal violet by modified wheat shell husk[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 61(7): 187-189.

[4] 苗慧,张慧,张文保,等. 钨掺杂氧化钨纳米管光催化降解结晶紫染料的性能[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(2): 599-603.

Miao Hui, Zhang Hui, Zhang Wenbao, et al. Research on the photocatalytic degradation of crystal violet dye by doping tungsten titanium oxide nanotubes[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30(2): 599-603.

[5] 杨海洋,郭然,齐蒙蒙,等. 超声波辐照和臭氧氧化协同降解废水中的结晶紫[J]. *化学研究*, 2013, 24(3): 269-273.

Yang Haiyang, Guo Ran, Qi Mengmeng, et al. Degradation of crystal violet in wastewater under ultrasonic wave irradiation combined with ozone oxidizing[J]. *Chemical Research*, 2013, 24(3): 269-273.

[6] 张国宇,王鹏,陈小英,等. 三相流化床中微波诱导氧化处理含酚废水

研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(6): 708-711.

Zhang Guoyu, Wang Peng, Chen Xiaoying, et al. Phenol removal by microwave induced oxidation process in three-phase fluidized-bed reactor[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, 36(6): 708-711.

[7] 吕敏春,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*, 2003, 23(8): 36-38.

Lü Minchun, Yan Lianhe, Wang Jianhong, et al. Comparison of photocatalysis oxidation, microwave catalysis oxidation and thermocatalysis oxidation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(8): 36-38.

[8] Ai Z H, Yang P, Lu X H. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 824-827.

[9] 李莉,张秀芬,马禹,等. 微波增强 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 光催化降解染料和水杨酸的研究[J]. *分子催化*, 2008, 22(6): 532-537.

Li Li, Zhang Xiufen, Ma Yu, et al. Microwave enhanced $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ photo-catalytic degradation of dye and salicylic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 22(6): 532-537.

[10] Bi X Y, Peng W, Jiao C Y. Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 895-900.

[11] Hong J, Yuan N N, Wang Y N. Efficient degradation of Rhodamine B in microwave- H_2O_2 system at alkaline pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 364-368.

[12] 赵德明,李敏,张建庭,等. 微波强化臭氧氧化降解苯酚水溶液[J]. *化工学报*, 2009, 60(12): 3137-3141.

Zhao Deming, Li Min, Zhang Jianting, et al. Degradation of phenol aqueous solution by microwave enhanced ozone oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 60(12): 3137-3141.

[13] 袁茂彪,马雄风,王书萍,等. 絮凝-微波辐射-Fenton 试剂氧化法深度处理焦化废水[J]. *化工环保*, 2013, 33(6): 513-516.

Yuan Maobiao, Ma Xiongfeng, Wang Shuping, et al. Advanced treatment of coking wastewater by flocculation-microwave irradiation-fenton reagent oxidation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(6): 513-516.

[14] Ju Y M, Yang S G, Ding Y C. Microwave-enhanced H_2O_2 -based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1): 123-132.

- [15] Li L, Zhang X L, Zhang W Z. Microwave-assisted synthesis of nanocomposite Ag/ZnO-TiO₂ and photocatalytic degradation Rhodamine B with different modes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2014, 457: 134-141.
- [16] He H, Yang S G, Yu K. Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nanonickel dioxide suspensions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1): 393-400.
- [17] 王文亮, 李东升, 王振军, 等. CuO超细粉体的形貌与红外特性研究[J]. 无机化学学报, 2002, 18(8): 823-826.
Wang Wenliang, Li Dongsheng, Wang Zhenjun, et al. Morphology and infrared characteristics of ultrafine powder CuO[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(8): 823-826.
- [18] 刘娟, 焦华, 蔡秀琴. CuO纳米球制备及性质研究[J]. 渭南师范学院学报, 2010, 25(2): 38-41.
Liu Juan, Jiao Hua, Cai Xiuqin. Preparation and properties of CuO nanoparticles[J]. Weinan Teachers College, 2010, 25(2): 38-41.
- [19] 刘成雁, 李在元, 刘海英, 等. 沉淀转化法制备CuO纳米纤维[J]. 中国有色冶金, 2006, 6(3): 34-36.
Liu Chengyan, Li Zaiyuan, Liu Haiying, et al. Preparation of CuO precipitation conversion nanofibers[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, 6(3): 34-36.
- [20] Zhao J H, Liu Z Y, Sun D K. TPO-TPD study of an activated carbon-supported copper catalyst-sorbent used for catalytic dry oxidation of phenol[J]. Journal of Catalysis, 2004, 227(2): 297-2303.
- [21] 赵江红, 刘振宇. 金属担载量对CuO/AC干法催化氧化苯酚的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 75-80.
Zhao Jianghong, Liu Zhenyu. Effect of metal loadings on catalytic dry oxidation of phenol by CuO/AC catalyst-sorbents[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(1): 75-80.
- [22] Guo Y W, Cheng C P, Wang J, et al. Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO₂(R), TiO₂(R/A) and TiO₂(A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 786-793.
- [23] Quan X, Zhang Y B, Chen S. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 263(1): 216-222.
- [24] Zhang Z H, Xu Y, Ma X P. Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO₂-supported activated carbon (supported-TiO₂/AC/MW)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 271-277.
- [25] Lin L, Yuan S, Chen J. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 1063-1068.
- [26] Wang X, Zhang T, Xu C. Microwave effects on the selective reduction of NO by CH₄ over an In-Fe₂O₃/HZSM-5 catalyst[J]. Chemical Communications, 2000(4): 279-280.
- [27] Tang J W, Zhang T, Liang Dm, et al. Microwave discharge-assisted catalytic conversion of NO to N₂[J]. Chemical Communications, 2000 (19): 1861-1862.
- [28] Zhang Z, Jiatieli J, Liu D, et al. Microwave induced degradation of parathion in the presence of supported anatase- and rutile-TiO₂/AC and comparison of their catalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 84-93.

(编辑 田恬)

·学术动态·



第17届中国科协年会 将于2015年5月23—24日在广州举办

由中国科协和广东省人民政府共同主办、主题为“创新驱动先行”的第17届中国科协年会将于2015年5月23—24日在广州举办。

第17届中国科协年会设立15个分会场:经济高速发展下的生态保护与生态文明建设学术研讨会、“机器换人”与智能制造论坛、面向智能制造的先进测控技术学术会议、技术信息传播与移动互联标准技术国际研讨会、可穿戴产业与技术论坛、中国海洋工程装备技术论坛、综合轨道交通体系学术沙龙、交通基础设施安全及耐久性论坛、南海深水勘探开发技术研讨会、媒体融合发展论坛、生物医学工程高技术(含医疗器械)产业变革与技术转化论坛、新时代下大营养观专题论坛、卒中的医疗质量改进、基于实证的科技政策与评估、新兴绿色产业的科技创新与投融资国际研讨会、大数据与城乡治理。

详见第17届中国科协年会网络平台:<http://2015.cast.org.cn>。