

文章编号: 1009-3087(2011)01-0208-06

超声波降解乐果的动力学和影响因素分析

郭洪光¹ 黄 鑫^{2*} 高乃云¹ 姚娟娟¹ 马 艳¹ 隋铭皓¹

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 针对传统工艺难以去除水中的农药微污染问题,采用超声波工艺降解有机磷农药乐果,研究了超声波频率、功率、初始浓度、初始pH值、无机离子及腐植酸对乐果去除率的影响。结果表明,超声波降解乐果最佳频率为600 kHz;降解速率常数随着输出功率增加而提高,随初始浓度增大而减小;溶液中无机离子对降解速率有不同影响, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 具有抑制作用, Br^- 和 Fe^{2+} 具有促进作用;初始溶液中的腐植酸会降低反应速率,且随着腐植酸浓度的增加,其抑制作用加强;在反应初始阶段,较低pH有利于乐果降解。试验证明超声波可以有效去除水中残余乐果。

关键词: 超声降解; 乐果; 动力学

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

Analysis on the Impact Factors and Kinetics of the Sonolytic Degradation of Dimethoate

GUO Hong-guang¹ HUANG Xin^{2*} GAO Nai-yun¹ YAO Juan-juan¹ MA Yan¹ SUI Ming-hao¹

(1. State Key lab. of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji Univ. Shanghai 200092, China;

2. School of Environment and Chem. Eng., Shanghai Univ. Shanghai 200444, China)

Abstract: The presence of phosphorus pesticides in the aquatic environment has raised concerns due to its poor degradation in conventional water treatment plants. Sonolytic degradation of dimethoate in aqueous solution was investigated. The effects of ultrasonic frequency and power, dimethoate's initial concentration and initial pH value, and the concentration of humic acid and different ions on its degradation rate were studied. The results indicated that 600 kHz is the optimal frequency for dimethoate degradation and the degradation rate of dimethoate increases with the enhancement of input power and the decrease of initial concentration. The added inorganic ions can contribute diverse effects on the degradation. Carbonate and bicarbonate ions have negative effect while bromonium and ferrous ions have positive effects. During the initial period, lower pH value is favorable, however, the constant of degradation rate decreases as the concentration of pre-existing humic acid increases. It is proved that sonolytic process has great potential for the removal of dimethoate.

Key words: sonolytic degradation; dimethoate; kinetics

近年来由于环境污染导致的水源微污染日益受到重视,在各种微污染物中,有机磷农药是一种污染面较广和污染程度较深的物质。其中,又以植物易吸收、杀虫效果好的乐果($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}_2\text{P}$)使用最为普遍^[1]。水体中残留的乐果会对水生动物及微生物

产生毒性,且具有生物积累效应和难降解性,从而污染地表水和地下水^[2]。有机磷农药又是具有挥发性的内分泌干扰物的一种,会引起人体内乙酰胆碱的蓄积,引起神经传导生理功能紊乱,具有致癌性、生殖毒性和神经毒性^[3]。欧盟对其有严格的规定,将其归为持久性有机污染物,中国新颁布的《生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)》中明确规定了乐果的残留值为0.08 mg/L。传统的常规工艺难以将其彻底去除,因此,急需开放出新的高效降解水中乐果残余量的技术^[2]。

目前针对有机磷农药乐果去除的研究有氯化、混凝沉淀、活性炭吸附、微生物降解、光催化降解、化学氧化降解、Fenton试剂及其催化氧化法等^[2-4],其

收稿日期: 2010-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878163 50708067);

国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002);

国家高技术研究发展计划(“863”)资助项目
(2008AA06A412)

作者简介: 郭洪光(1986-),男,博士生。研究方向: 水处理技术。E-mail: forebloomer@126.com

* 通讯联系人 E-mail: huangxin_china@163.com

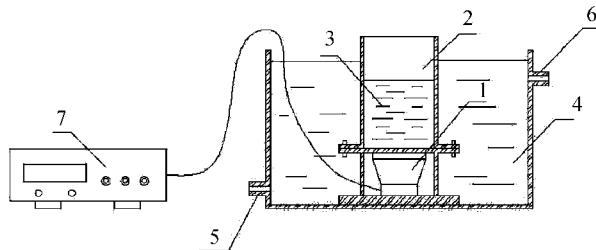
中高级氧化技术中的超声波氧化技术以其降解速率快、氧化效率高、不需进行后续处理、产物无害化、操作简单的优点而备受关注^[5]。先前研究者利用超声波降解乐果大多考虑了基本效果,而未对详细的参数作出说明。作者以乐果为研究对象,探究了影响该工艺的因素,以期对水体中残留的有机磷农药去除提供一定的理论支撑^[2]。

1 实验部分

1.1 试验材料

1.1.1 试验设备

试验用超声波反应器由超声波发生器、超声波换能器以及反应容器组成。超声波发生器的频率为200、400、600和800 kHz,输出电功率为0~100 W可调(中科院声学研究所)。超声波反应在一个开放的不锈钢圆筒中进行(内径Φ=10.0 cm,H=20.0 cm)。不锈钢的圆筒的底部直接与超声波换能器相连,并且连接部位采用聚四氟乙烯O型圈密封。不锈钢圆筒置于水浴系统中(如图1所示),实验反应的温度控制在(20.0±1.0) °C。在所有的实验中,乐果反应溶液均为现场配置,体积均为300 ml。在预定的反应时间点取样并立即进行分析。



1. 超声波换能器; 2. 不锈钢反应桶; 3. 反应液; 4. 水浴;
5. 冷却水进口; 6. 冷却水出口; 7. 超声波发生器

图1 试验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.1.2 试验药品

试验用乐果购自Dr Ehrenstorfer,萃取剂二氯甲烷与内标液三磷酸苯酯均购自sigma-aldrich; NaOH、Na₂HCO₃、N_aBr和FeSO₄·7H₂O购自国药集团化学试验有限公司。

1.2 分析方法

乐果的定量分析采用液液萃取-气相色谱/质谱法。液液萃取的过程如下:5.0 ml水样中加入,内标200 μg/L混匀后,再加入1.0 ml二氯甲烷进行萃取。萃取液采用岛津GC/MS-QP2010气相色谱-质谱仪进行分析。GC分析条件:样品进样量

1.0 μl; RTX-5MX毛细管柱(30 m×0.25 mm 0.25 μm);载气为高纯氦(纯度>99.999%),流速1.5 ml/min。升温程序如下:初始温度40 °C,保持1 min;以25 °C/min的速度升温至200 °C,以10 °C/min的速度升温至220 °C,再以30 °C/min的速度升温至270 °C,保持5 min。MS分析条件:电子轰击能为70 eV,EI源温度200 °C;选择离子模式(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 超声波频率的影响

乐果初始浓度约为471.35 μg/L,输出功率固定为100 W,为与天然水pH值接近,初始pH值设为7.0。通过更换不同的超声波发生器的换能装置来调节超声波频率,分别为200、400、600和800 kHz,试验结果如图2所示。

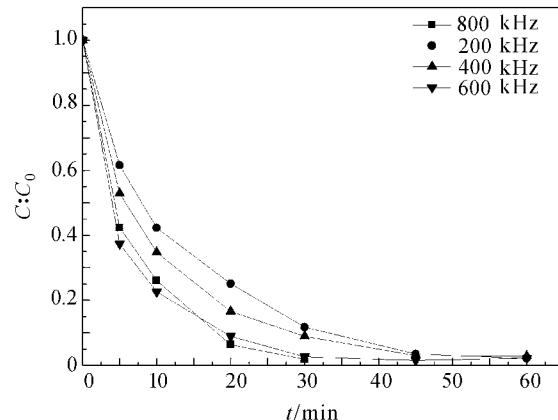


图2 不同频率对超声波工艺降解乐果的影响

Fig. 2 Effect of different frequencies on the sonolytic degradation of dimethoate

采用拟一级动力学反应拟合不同频率下乐果浓度随反应时间t的变化规律,其反应速率常数K、相关系数值及半衰期θ_{1/2}如表1所示。

表1 比较不同超声波频率下乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

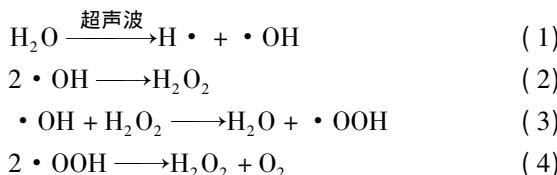
Tab. 1 Comparison of fitting parameters of kinetics models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate using different frequencies

频率/kHz	K/min ⁻¹	R ₂	θ _{1/2} /min
200	0.0688	0.9835	10.0741
400	0.0810	0.9791	8.5568
600	0.1355	0.9929	5.1151
800	0.1244	0.9734	5.5715

在不同频率降解乐果时,600 kHz的降解效率

最高,在反应30 min后乐果降解率达到98.15%,如图2所示。而200、400和800 kHz相同情况下分别为88.29%、91.05%和97.37%。而在反应时间为45 min后,由于乐果基本被完全降解至未检出,因此,频率影响已不显著。

实验研究的超声波频率范围内,存在一个最优的乐果降解频率。这主要是由于随着超声波频率的增大,空化泡共振半径以及破灭时间减小^[6]。在较低的频率作用下,由于空化泡的半径较大,因此破灭更加剧烈,从而在空化点产生更高的局部高温和高压,更有利于进入空化泡内部的H₂O的均裂,产生更多的。但是空化泡较长的生长时间以及破灭时间使得超声波空化产生的高活性的自由基更容易在空化泡的气/液界面上重组或者是被捕获,如式(1)~(4)所示^[7~8],而·OOH的氧化活性远不及·OH。在较高的超声波频率作用下,尽管空化泡的破灭过程不如低频时那样剧烈,但是空化过程的周期缩短,在单位时间内能产生更多的超声波空化效应,同时也对传质起到一定的促进作用。因此,超声波频率对乐果一级动力学参数的影响受多个因素控制。



2.2 超声波功率的影响

乐果初始浓度约为471.35 μg/L,初始pH值为7.0。通过在600 kHz超声波发生装置上调节输出功率,获得分别为33、66和100 W的输出功率,对初始情况相同乐果溶液进行降解,试验结果如图3所示。

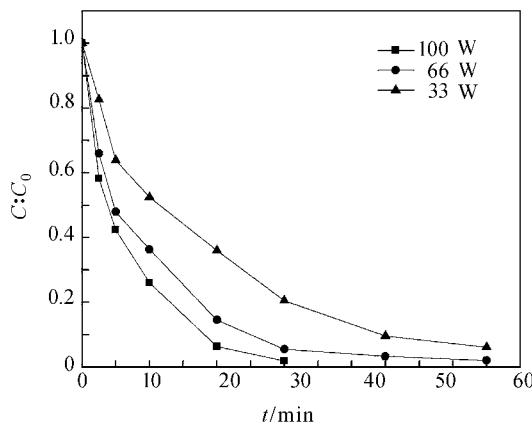


图3 不同功率对超声波降解乐果的影响

Fig. 3 Effect of different powers on the sonolytic degradation of dimethoate

采用拟一级动力学反应拟合不同功率下乐果浓度随反应时间t的变化规律,其反应速率常数K、相关系数及半衰期θ_{1/2}如表2所示。

表2 比较不同超声波功率下乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

Tab. 2 Comparison of fitting parameters of kinetics models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate using different powers

功率/W	K/min ⁻¹	R ²	θ _{1/2} /min
100	0.1355	0.9929	5.1151
66	0.0747	0.9195	9.2784
33	0.0496	0.9835	13.9738

由图3可知,当其它反应条件不变时,经相同的反应时间,乐果的降解速率随着超声波功率的增大而提高。当输出功率为100 W时,反应时间为30 min时,乐果降解率达到98.15%;而相同条件下输出功率为33 W时,在30 min时乐果去除率仅为79.44%;输出功率为66 W,反应时间60 min时,降解率才能达到97.97%。在超声波降解乐果的反应体系中,输出功率是控制空化泡数量的重要参数,功率的提高有利于空化泡生成过程的进行,且使空化泡爆炸更加激烈,有利于目标物的降解^[9]。同时试验发现提高输出功率不能成比例提高反应速率,这与张光明得出的结论相同^[10]。

当超声波功率在33~100 W内变化时,乐果的降解速率常数K与输出功率P的关系可表述为:

$$K = 0.0013 P + 0.0014, R^2 = 0.9494 \quad (5)$$

2.3 乐果初始浓度的影响

试验时超声波发生器的频率恒定控制在600 kHz,输出功率恒定为100 W,初始pH值7.0,乐果初始浓度分别控制在200.51、481.47和794.76 μg/L,试验结果如图4所示。

采用拟一级动力学曲线拟合乐果浓度随反应时间t的变化规律,其反应速率常数K、相关系数R²值及半衰期θ_{1/2}如表3所示。

表3 比较不同初始浓度下乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

Tab. 3 Comparison of fitting parameters of kinetics models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate under different initial concentrations

C ₀ /(μg·L ⁻¹)	K/min ⁻¹	R ²	θ _{1/2} /min
200.51	0.1493	0.9718	4.6423
481.47	0.1339	0.9906	5.1763
794.76	0.1168	0.9564	5.9341

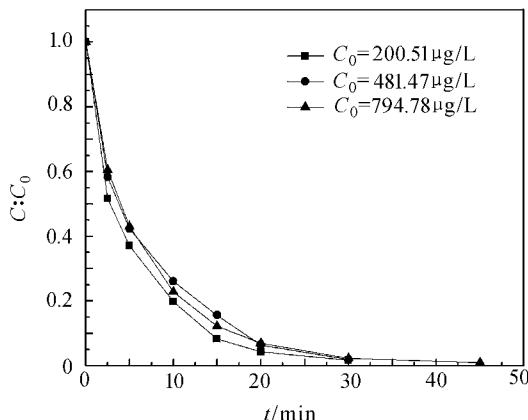


图4 乐果初始浓度对超声波降解乐果的影响

Fig. 4 Effect of different initial concentrations on the sonolytic degradation of dimethoate

在超声波降解体系中,目标物作为自由基受体,其初始浓度的大小会对降解速率产生影响,然而在超声波降解乐果的试验中发现,初始浓度在反应初始阶段会对反应速率产生一定影响,而反应较短时间后基本无太大影响,这是由于超声波工艺的高效性,在一定的反应时间内,100 W 的输出功率足以使不同初始浓度($< 1 \text{ mg/L}$)的有机物获得足够数量的 $\cdot\text{OH}$ 而充分反应。根据 Mendez 等^[11]的研究,在较高的初始浓度下,随着初始浓度的增加反应速率得到上升,在本试验中未出现显著促进作用表明反应物底物浓度没有超出范围。同时,乐果的初始浓度在 200.51~794.76 $\mu\text{g/L}$ 范围内变化时,降解速率常数 K 与初始浓度的关系可概括为:

$$K = 5.0 \times 10^{-5} C_0 + 0.1603 \quad R^2 = 0.9993 \quad (6)$$

2.4 无机离子的影响

由于天然水体中存在多种离子,其中包括许多自由基抑制剂,为考察无机离子对自由基抑制作用,试验中控制超声波发生器频率为 600 kHz,输出功率为 100 W,初始浓度为 794.76 $\mu\text{g/L}$,初始 pH 值 7.0。分别向反应体系中投加 0.001 mol/L 的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaBr 和 0.0001 mol/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,试验结果如图 5 所示。采用拟一级动力学曲线拟合投加不同离子情况下乐果浓度随反应时间 t 的变化规律,其反应速率常数 K 、相关系数 R^2 值及半衰期 $\theta_{1/2}$ 如表 4 所示。

相同条件下 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的投加不利于乐果的降解,投加后降解速率均有所下降,且对降解速率的影响 $\text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$,如图 5 所示。而 Br^- 、 Fe^{2+} 则有利于乐果的降解,降解速率得到了提升。在反应 5 min 后,投加 Br^- 体系的乐果降解率为 78.63%,

而投加 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 时同一时刻降解率则仅为 40.42%、44.57% 和 66.51%。投加 Br^- 的降解速率常数为 0.2458,是相同条件下投加 HCO_3^- 时的 2.48 倍。 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 作为自由基抑制剂与 $\cdot\text{OH}$ 的反应如式(7)和(8)所示。 Fe^{2+} 会与 H_2O_2 形成类 Fenton 试剂反应,提供更多的羟基自由基加速乐果的降解。而 Br^- 则是由于其多电子性在受到 $\cdot\text{OH}$ 激发时产生了更多的自由基粒子或溴酸盐而使降解速率增大。

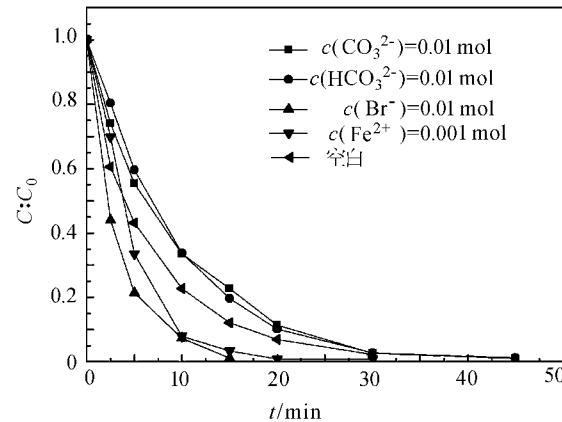
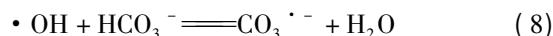
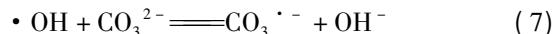


图5 不同无机离子对超声波工艺降解乐果的影响

Fig. 5 Effect of different inorganic ions on the sonolytic degradation of dimethoate

表4 比较投加不同离子情况下乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

Tab. 4 Comparison of fitting parameters of kinetic models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate dosed different inorganic ions

投加离子	K/min^{-1}	R^2	$\theta_{1/2}/\text{min}$
HCO_3^-	0.0993	0.9876	6.9799
CO_3^{2-}	0.1004	0.9801	6.9034
Br^-	0.2458	0.9851	2.8198
Fe^{2+}	0.1956	0.9063	3.5435
空白	0.1168	0.9564	5.9341

2.5 腐植酸的影响

试验中控制超声波发生器频率为 600 kHz,输出功率为 100 W,乐果初始浓度为 205.57 $\mu\text{g/L}$,通过添加不同浓度的腐植酸来考察原水中的有机物对乐果降解速率的影响。本试验分别投加 5、10 和 20 mg/L 的腐植酸,试验结果如图 6 所示。采用拟一级动力学曲线拟合添加不同浓度腐植酸条件下乐果浓度随反应时间 t 的变化规律,其反应速率常数 K 、相

关系数值及半衰期 $\theta_{1/2}$ 如表 5 所示。

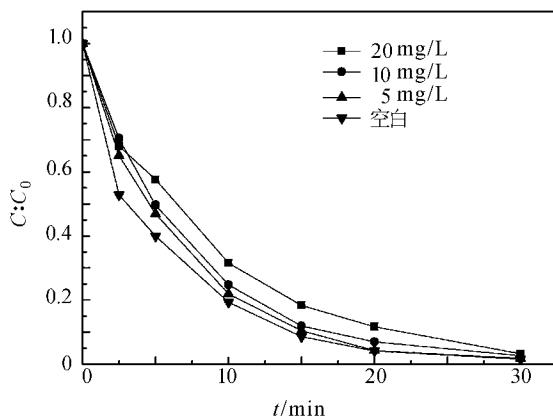


图 6 腐植酸浓度对超声波工艺降解乐果的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of humic acid on the sonolytic degradation of dimethoate

表 5 比较不同浓度腐植酸时乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

Tab. 5 Comparison of fitting parameters of kinetics models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate dosed different initial concentrations of humic acid

腐植酸浓度/(mg·L⁻¹)	K/min⁻¹	R²	θ₁₂/min
空白	0.1508	0.9792	4.5961
5	0.1421	0.9871	4.8776
10	0.1285	0.9892	5.3938
20	0.1130	0.9968	6.1336

投加不同浓度的腐植酸后,乐果降解速率受到了抑制,且随着投加浓度的增加,抑制作用愈明显,如图 6 所示。在反应 10 min 后,未投加腐植酸的体系,乐果的降解率为 80.69%,而相同条件下投加 5、10 和 20 mg/L 腐植酸的反应体系,乐果的降解率分别降至 78.09%、75.26% 和 68.47%。这是由于腐植酸作为大分子有机物,其具有的复杂结构可以接受 ·OH 多处轰击,使与乐果反应的 ·OH 浓度减少。随着初始阶段腐植酸浓度的增加,相同条件下 ·OH 与乐果浓度的比值逐渐减少,所以呈现出类似投加自由基抑制离子的抑制规律。这种抑制作用到反应后期由于腐植酸的消耗而变得不明显。

初始腐植酸浓度在 0~20 mg/L 范围内变化时,乐果的降解速率常数 K 与初始腐植酸浓度的关系可概括为:

$$K = -0.0019C + 0.1504 \quad (R^2 = 0.9876) \quad (9)$$

2.6 反应液初始 pH 的影响

超声波发生器频率为 600 kHz,输出功率为 100 W,乐果初始浓度为 600 μg/L,通过 1.0 mol/L HCl 和 1.0 mol/L NaOH 来调节反应初始时刻的 pH 值,本试验各工况设定 pH 值为 8.0、3.0,试验结果如图 7 所示。采用拟一级动力学曲线拟合不同初始 pH 情况下乐果浓度随反应时间 t 的变化规律,其反应速率常数 K、相关系数 R² 值及半衰期 θ₁₂ 如表 6 所示。

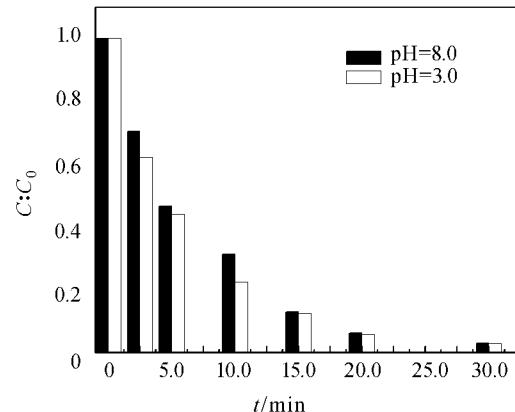


图 7 初始 pH 值对超声波工艺降解乐果的影响

Fig. 7 Effect of initial pH value on the sonolytic degradation of dimethoate

表 6 不同初始 pH 情况下乐果降解的拟一级动力学模型的拟合参数

Tab. 6 Comparison of fitting parameters of kinetics models (pseudo first order) on the sonolytic degradation of dimethoate under different initial pH value

初始 pH	K/min⁻¹	R²	θ₁₂/min
8.0	0.1493	0.9718	4.6423
3.0	0.1355	0.9929	5.1151

如图 7 所示,在反应开始 2.5 min 后,初始 pH=8.0 的反应体系,乐果残留量为初始浓度的 70.51%,而相同条件下初始 pH=3.0 时,乐果残留量为初始浓度的 62.14%。而在反应 10 min 后,两种条件下的乐果降解曲线趋于一致,在反应 30 min 后乐果降解率分别达到 97.03% 和 97.30%。这是因为在碱性条件下,超声波空化作用产生的自由基会中和水体中的 OH⁻,使与乐果接触的自由基浓度降低,导致去除率下降,而由于超声波的较强的自由基发生率使得水体中的碱度被迅速消耗,在之后的反应进程中不同初始 pH 条件下的乐果降解曲线趋于相同。

3 反应机理

超声波降解有机物主要通过2条不同的途径,即羟基自由基氧化和热解。憎水性且具有挥发性的物质其降解主要发生在空化泡的气/液界面以及空化泡内,降解途径主要是依靠羟基自由基氧化和高温热解反应。而对于亲水性且不挥发的物质,其降解主要发生在主体溶液中,降解途径主要是依靠从空化泡气/液界面扩散到溶液中的羟基自由基的氧化作用。乐果由于具有较低的饱和蒸汽压(1.9×10^{-6} MPa)以及较低的辛醇-水分配系数($\log K = 0.78$),因而很难进入空化泡内部。因此,可以推断超声波降解乐果主要依靠自由基的氧化作用,这与Liu等^[12]得出的结论一致。而对于超声降解乐果的产物分析还需做进一步试验探讨。

4 结 论

超声波工艺可以有效地降解乐果,该工艺受超声波发生器的频率、输出功率、乐果初始浓度,反应液初始pH值、无机离子和反应液中腐植酸浓度的影响。

1) 在相同条件下,600 kHz超声波具有最佳的去除效果,随着输出功率的增加,乐果的降解速率加快;

2) 乐果初始浓度增加会降低反应速率;而无机离子对降解速率则有不同影响,其中 HCO_3^- 和 HCO_3^{2-} 具有抑制作用,而 Br^- 和 Fe^{2+} 具有促进作用;

3) 随着初始反应液中腐植酸浓度升高,乐果的降解受到抑制,初始pH值对乐果降解有较大影响,酸性条件下会有利于乐果的降解。

参考文献:

- [1] Mangat E G R, Matzusawa F, Negishi N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel [J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 595-600.
- [2] Ormad M P, Miguel N, Claver A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production [J]. Chemosphere, 2008, 71(1): 97-106.
- [3] Ballesteros M M, Sanchez P J A, Casas Lopez J L, et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation [J]. Water Research, 2009, 43(3): 653-660.
- [4] Zapata A, Oller I, Bizani E, et al. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture [J]. Catalysis Today, 2009, 144(1-2): 94-99.
- [5] Gao Naiyun, Zhang Kejia. The mechanism and application of the combination of ultrasonic irradiation and ozone in water treatment [J]. Water Purification Technology, 2008, 27(3): 1-4. [高乃云, 张可佳. 超声联合臭氧在水处理中的反应机理及应用 [J]. 净水技术, 2008, 27(3): 1-4.]
- [6] Aktar M W, Paramasivam M, Sengupta D, et al. Impact assessment of pesticide residues in fish of Ganga river around Kolkata in west bengal [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 157(1-4): 97-104.
- [7] Neppolian B, Jung H, Choi H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion [J]. Water Research, 2002, 36(19): 4699-4708.
- [8] Torres R A, Petrier C, Combet E, et al. Bisphenol a mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 297-302.
- [9] Tang Yulin, Gao Naiyun, Pang Weihai. Progress on research of ultrasonic technology for drinking water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(12): 113-118. [唐玉霖, 高乃云, 庞维海. 超声波技术在饮用水中应用的研究进展 [J]. 给水排水, 2007, 33(12): 113-118.]
- [10] Zhang Guangming. Ultrasonic abatement of aqueous trace lever pollutants: polychlorinated biphenyls [J]. Water & Wastewater Engineering, 2003, 29(3): 30-33. [张光明. 超声波处理多氯联苯微污染技术研究 [J]. 给水排水, 2003(3): 30-33.]
- [11] Mendez A F, Torres P R A, Petrier C, et al. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen [J]. Water Research, 2008, 42(16): 4243-4248.
- [12] Liu Y, Jin D, Lu X, et al. Study on degradation of dimethoate solution in ultrasonic airlift loop reactor [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5): 755-760.

(编辑 黄小川)