

光催化降解甲胺磷的动力学研究

徐悦华¹, 古国榜², 刘国武¹

(1 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642; 2 华南理工大学 理学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用高压汞灯作为光源, 研究了在二氧化钛悬浮体系中甲胺磷光催化降解反应动力学. 考察了甲胺磷起始浓度、溶液 pH 值及温度对甲胺磷光催化降解速率的影响, 结果表明甲胺磷光催化降解符合表观零级动力学规律. 由于速率常数 k 与甲胺磷起始浓度有关, 表明甲胺磷光催化降解反应不是一个简单的零级反应.

关键词: 光催化; TiO_2 ; 动力学; 甲胺磷

中图分类号: O643.322; TQ453.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)02-0084-03

有机磷农药废水浓度高, 所含有毒物质具有生物抑制性, 使生物处理效果受到影响. 研究表明, 光催化氧化可以有效地降解有机磷农药^[1~2]. 目前, 研究光催化反应动力学时, 均通过测定不同时间被降解物的浓度, 再根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程式计算出反应速率常数, 对于有机磷农药的光催化降解也一样. 有机磷农药浓度的测定目前均采用气相色谱法, 但有机磷农药色谱分析重现性差^[3], 而有机磷农药最终降解产物之一 PO_4^{3-} 离子浓度可方便地用分光光度法测定. 本文通过实验研究与理论分析, 获得了用有机物降解最终产物的生成速率来表示反应速率的公式, 为今后有机污染物光催化降解的进一步深入研究和实际应用提供理论依据. 并探讨了甲胺磷光催化降解反应动力学规律.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

7230G 紫外可见分光光度计, pH5-25 数字式酸度计.

甲胺磷为标准样品, 纳米 TiO_2 光催化剂为日本 Titan Kogyok K 公司生产(锐钛矿型, 晶粒直径为 19 nm, 比表面积为 $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 其他试剂均为分析纯.

1.2 实验方法及分析方法

光催化反应实验前, 打开光源 15 min, 待其光强基本稳定后, 开始光催化降解反应. 在玻璃反应管($d=70 \text{ mm}$, $h=210 \text{ mm}$)中加入 500 mL 一定浓度的甲胺磷试液和 0.2 g TiO_2 , 构成悬浮体系, 将 125 W 高压汞灯悬挂在反应管中央, 再把玻璃反应管置于恒温槽中, 温度为 300.6 K. 空气由反应管底鼓入, 搅拌反应液并提供氧气. 通气量为 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 光照时间为 2 h, 隔 10 min 取样 1 次, 经离心分离, 去除催化

剂, 所得澄清液用钼锑抗分光光度法^[3]测定 PO_4^{3-} 浓度.

2 结果与讨论

2.1 理论分析

光催化研究均采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程分析光催化降解反应动力学^[4]:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC}, \quad (1)$$

式(1)中: C 为反应物浓度, k 为反应速率常数, K 为吸附平衡常数, t 为反应时间. 式(1)以反应物的消失速率来表示反应速率(r). 由于有些被降解有机物浓度的测定不方便, 而有些降解最终产物浓度则比较容易测定, 所以, 本研究采用降解产物的生成速率来表示反应速率:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} = \frac{kKC_i}{1+KC_i}, \quad (2)$$

式(2)中: ν_i 为产物 i 的计量系数, C_i 为产物 i 的浓度.

(1) $t=0$ 时, 产物 i 的浓度为零, 即 $C_{i(0)}=0$; t 时刻时, 产物 i 的浓度为 C_i , 对式(2)积分得:

$$t = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{kK} \ln C_i + \frac{1}{\nu_i} \frac{C_i}{k}, \quad (3)$$

(2) 如果 C_i-t 作图为一直线, 表明可忽略式(3)中的第一项, 简化为:

$$C_i = \nu_i kt, \quad (4)$$

此时, 光催化反应为零级反应.

(3) 当被降解物浓度很低时, 任何时刻 $KC_i \ll 1$, 则式(2)可简化为:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt} = kKC_i, \quad (5)$$

$t = 0$ 时, $C_{i(0)} = 0$; t 时刻时, 产物 i 的浓度为 C_i , 对式(5) 积分得:

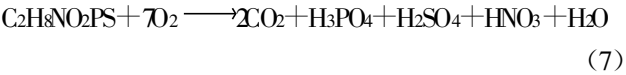
$$t = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{kK} \ln C_i . \tag{6}$$

此时, $\ln C_i - t$ 为直线关系, 光催化反应为一级反应.

2.2 甲胺磷光催化降解动力学规律

本研究采用降解最终产物 PO_4^{3-} 离子的生成速率来表示甲胺磷光催化降解反应速率.

甲胺磷光催化降解的总反应可由以下反应式表示:



2.2.1 甲胺磷起始浓度对光催化降解速率的影响
反应液起始 pH 值为 6.8, 通空气量为 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 光照时间为 2 h, 催化剂 TiO_2 用量 0.2 g , 温度为 300.6 K . 改变甲胺磷的起始浓度, 考察甲胺磷起始浓度对光催化降解速率的影响. 由图 1 结果可见, PO_4^{3-} 浓度与反应时间为直线关系, 表明甲胺磷起始浓度在 $7.06\sim70.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 甲胺磷的光催化降解均为零级反应.

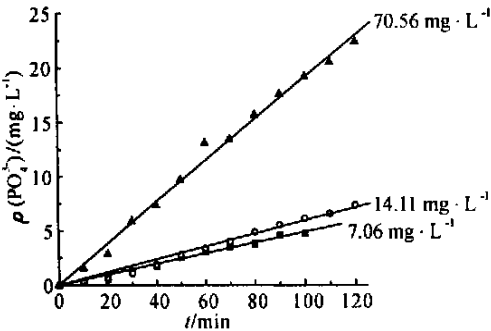


图 1 甲胺磷起始浓度对甲胺磷光催化降解的影响
Fig. 1 Effect of initial methamidophos concentration on the photocatalytic degradation of methamidophos

由图 1 可见, 随着甲胺磷起始浓度增大, 速率常数(k)增大, 即反应速率增大. 由于速率常数与甲胺磷的初始浓度有关, 表明该反应不是一个简单的零级反应, 因此, k 称为表观速率常数.

2.2.2 pH 值对甲胺磷光催化降解速率的影响
改变溶液 pH 值(分别为 10.0、8.9、6.8、3.2、2.2), 甲胺磷起始浓度为 $14.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他条件固定不变, 考察 pH 值对甲胺磷光催化降解速率的影响. 从图 2 结果可以看出, 在酸性和碱性条件下, 光催化降解速率都提高. 甲胺磷在碱性条件下易分解. 此外, 溶液中 OH^- 作为空穴俘获剂($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$), 故在碱性条件下有利于甲胺磷的降解. 而酸性越强对光催化降解越有利, 这除了因为甲胺磷在酸性条件下易水解外, 还因为当反应液中 H^+ 浓度增大时, 有利于 H_2O_2 的生成, H_2O_2 再进一步形成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$.

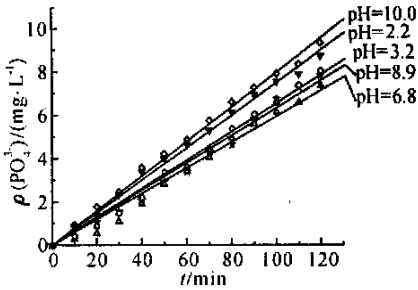


图 2 pH 值对甲胺磷光催化降解的影响
Fig. 2 Effect of pH value on the photocatalytic degradation of methamidophos

2.2.3 温度对甲胺磷光催化降解速率的影响
改变甲胺磷光催化降解温度(分别为 300.6 、 293.6 、 290.6 K), 固定其他条件不变, 实验结果见图 3. 由图 3 可知, 温度升高, 甲胺磷光催化降解速率(k)增大.

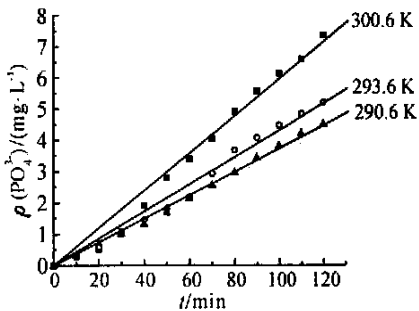


图 3 温度对甲胺磷光催化降解的影响
Fig. 3 Effect of temperature on the photocatalytic degradation of methamidophos

根据 Arrhenius 方程

$$\ln k = \ln A - E_a / RT. \tag{8}$$

式中, A 为指前因子, E_a 为活化能, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度. 表 1 列出的速率常数与温度之间的关系符合 Arrhenius 方程, 并得出 $\ln k = 11.31 - 4\,242/T$, 由此求得 $E_a = 35.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 有文献分别通过实验获得光催化降解酚^[5]、六氯苯^[9] 时活化能分别为 10 、 $29\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此可见, 光催化降解这些有机污染物时活化能都较低, 故一般认为温度对光催化降解有机污染物影响不大.

表 1 不同温度下的速率常数				
Tab. 1 The rate constants at different temperature				
T/K	300.6	293.6	290.6	
速率常数				
rate constant/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.059 51	0.043 04	0.037 18	

3 结论

根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, 通过实验研究与理论分析, 获得了用最终降解产物表示反

应速率常数的方程, 对于那些被降解有机物浓度的测定不方便, 而其某一降解最终产物浓度则比较容易测定时具有很重要的现实意义. 甲胺磷光催化降解反应符合零级动力学规律, 甲胺磷光催化降解速率与甲胺磷起始浓度、溶液 pH 值、温度有关, 其光催化降解反应的活化能为 $35.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

参考文献:

[1] HARADA K, HISANAGA T, TANAKA K. Photocatalytic degradation organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions[J] . Wat Res. 1990, 24(11): 1 415—1 417.
[2] MAK M R S, HUNG S T. Degradation of neat and commercial

samples of organophosphate pesticides in illuminated suspensions[J] . Toxic Environ Chem. 1992, 36: 155—168.
[3] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M] . 北京: 环境科学出版社, 1998. 283—285.
[4] OLLIS D F, TURCHI C. Heterogeneous photocatalytic for water purification: contaminant mineralization kinetics and elementary reactor analysis[J] . Environ Prog. 1990, 9(4): 229—234.
[5] OKAMOTO K, YAMOMOTO Y, TANAKA H, et al. Heterogeneous photocatalysis decomposition of phenol over TiO_2 powder[J] . Bull Chem Soc Jpn. 1985, 58: 2015—2023.
[6] 李田. 光催化氧化去除饮用水中微量有机优先污染物的研究[D] . 上海: 同济大学环境工程学院, 1990.

Kinetic Study on the Photocatalytic Degradation of Methamidophos

XU Yue-hua¹, GU Guo-bang², LIU Guo-wu¹
(1 College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;
2 College of Science, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China)

Abstract: The photocatalytic kinetics of methamidophos in aqueous TiO_2 dispersions under radiation with high-pressure mercury lamp were investigated. It was shown that the kinetics for photocatalytic degradation of methamidophos followed zero order kinetic law, and the initial concentration of methamidophos, pH value and temperature affected the degradation rates. The photocatalytic degradation of methamidophos was not a simple zero order reaction, because the rate constants was related to the initial concentration of methamidophos.

Key words: photocatalysis; TiO_2 ; kinetics; methamidophos

【责任编辑 李晓丹】