

# 有机磷农药光催化降解 动力学研究\*\*\*

陈士夫 赵梦月 陶跃武 彭国胜

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 低浓度有机磷农药光催化降解符合一级动力学方程。本文根据 Langmuir—Hinshelwood 方程,把气固催化反应动力学理论应用到液固催化反应,建立了有机磷农药光催化降解的动力学模型,验证了实验结果。

**关键词:** 光催化, 动力学, 有机磷

**中图分类号:** O621

近年来,利用光催化法处理各类有机污染废水的研究越来越引起不同领域学者的重视,每年都有大量的有关光催化反应机理及其动力学实验结果研究的报道<sup>[1-3]</sup>。文献<sup>[4-7]</sup>先后报道了利用光催化法分解有机磷农药的研究,实验结果表明:低浓度有机磷农药光催化降解反应符合一级动力学方程,且反应发生在光催化剂表面。但有关动力学模型的建立及其在理论上的深入探讨尚未见详细报道。本文从 Langmuir—Hinshelwood 方程出发,把气固催化反应动力学理论应用到液固催化反应,建立了有机磷农药光催化降解的动力学模型,通过适当的假设,验证了实验结果。

## 1 实验部分

### 1.1 药品、试剂

对硫磷农药纯度大于 99.8%, 结构式:

S

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O

P—O—

NO<sub>2</sub>, 光催化剂 TiO<sub>2</sub> 系作者自制(锐钛矿型:金红石型

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O

=2:1, 比表面为 8.17m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 颗粒直径为 5μm 左右)。

\* 河南省自然科学基金项目

\*\* 收稿日期: 1995-03-13

## 1.2 实验方法

光催化降解反应在光反应器中进行<sup>[7]</sup>, 光反应器为三层同心圆筒的石英容器, 中间空筒内悬有光源(375w 中压汞灯), 内层夹套为冷却水套管(实验时通入冷却水可控制反应液温度在 30℃ 左右, 同时滤除掉波长小于 290nm 的红外光), 外套管为反应器套管, 每次可装入含有光催化剂  $\text{TiO}_2$  粉末的悬浮反应液 400ml, 反应器底部可通入空气, 用以搅拌反应液并提供反应所需氧气。实验时, 先开光源使其稳定 5—7 分钟后向反应管内加入反应液, 同时开启空气泵并计时, 隔一定时间取样, 离心沉淀取清液分析。

## 1.3 分析方法

用美国 Waters 公司高效液相色谱仪测定对硫磷农药在不同反应时间的残留量。条件是  $\text{C}_{18}$  柱, 流动相为甲醇: 水 = 80: 20, 对硫磷农药紫外检测波长为 254nm, 外标法定量。

## 2 动力学实验结果

对硫磷农药的初始浓度  $C_0 = 1.99 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 光催化剂  $\text{TiO}_2$  的含量为 0.30%, 实验结果如图 1 所示。通过分析对硫磷农药的残留量  $C$  与光照时间  $t$  的关系, 可以看出对硫磷农药的光催化降解符合一级动力学方程。拟合知动力学方程为:

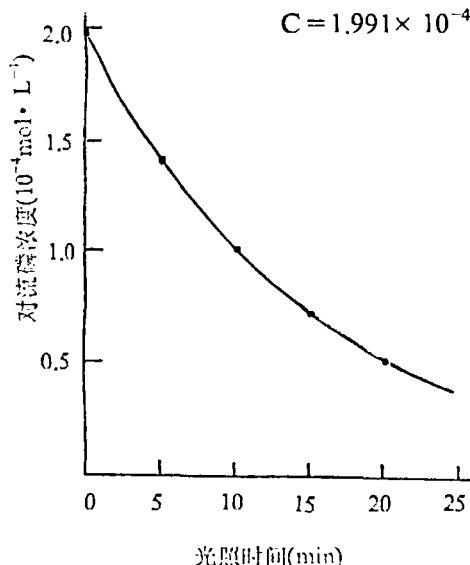


图 1 对硫磷残留量  $C$  与光照时间  $t$  的关系

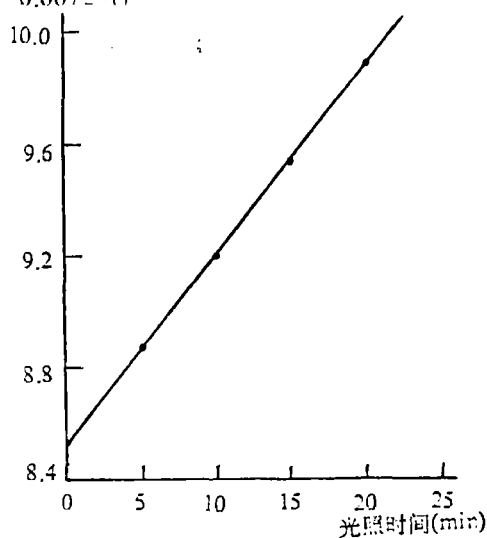


图 2  $-\ln C-t$  关系

以  $-\ln C$  对  $t$  作图见图 2 所示。表观反应速率常数  $K = 0.06725 \text{min}^{-1}$ , 相关系数  $r = 0.9960$ , 直线方程为  $-\ln C = 0.06725t + 8.5218$ , 对硫磷农药的初始浓度  $C_0 = 1.99 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\ln C_0 = -8.522$ , 所以直线方程可变换为  $\ln \frac{C_0}{C} = 0.06725t$ 。

### 3 动力学模型的建立

根据多相气固催化反应动力学, 我们把此原理推广到液固催化反应。由于  $\text{TiO}_2$  颗粒较小空气流速较大, 反应液流动较快, 所以可忽略内外扩散的影响; 同时假定光催化剂表面吸附和解吸进行也较快, 每一瞬间都建立吸附和解吸的动力学平衡, 表面反应为控制步骤。

根据 Langmuir—Hinshelwood 方程<sup>[9, 10]</sup>, 假定有机磷农药和降解形成的中间产物都强烈地吸附在光催化剂表面, 则有机磷农药光催化降解动力学方程可用下式表示:

$$R_{LH} = K_{LH} \theta = \frac{K_{LH} K_1 [C]}{1 + K_1 [C] + K_2 [D] + \sum_{i=1}^n K_i [C_i]} \quad (1)$$

由于溶剂水的浓度  $D$  远远大于反应物浓度  $C$  及降解形成的中间产物  $\sum_{i=1}^n C_i$ , 因此可以认为溶剂水的浓度  $D$  基本上为一不变值, 所以上式(1)可变化为:

$$R_{LH} = \frac{K_{LH} K'_1 [C]}{1 + K'_1 [C] + \sum_{i=1}^n K'_i [C_i]} \quad (2)$$

其中:

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + K_D [D]}; \quad K'_i = \frac{K_i}{1 + K_D [D]}$$

实验结果表明<sup>[4-8]</sup>: 在缺氧的条件下, 光催化反应无法进行, 因此反应液中的溶解氧在光催化降解反应中起着非常重要作用, 并且反应液中的溶解氧和有机反应物吸附在光催化剂表面不同的活性位上<sup>[9]</sup>, 所以方程(2)应改写为:

$$R_{LH} = \frac{K_{LH} K'_1 [C]}{1 + K'_1 [C] + \sum_{i=1}^n K'_i [C_i]} \cdot \frac{K_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]} \quad (3)$$

实验过程中由于空气流速较大, 反应液中的溶解氧可以认为处于饱和状态,

即  $\frac{K_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]}$  恒为一常数。上式(3)可以变换为:

$$R_{LH} = \frac{K'_{LH} K'_1 [C]}{1 + K'_1 [C] + \sum_{i=1}^n K'_i [C_i]} \quad (4)$$

式中:  $K'_{LH} = K_{LH} \cdot \frac{K_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]}$

把(4)式改写为(5)式:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K'_{LH} K'_1 [C]}{1 + K'_1 [C] + \sum_{i=1}^n K'_i [C_i]} \quad (5)$$

由于有机磷农药的浓度较低, 随着光催化降解反应的不断进行, 新形式的中间产物与已完全降解掉的中间产物的浓度近似处于一动态平衡, 同时假定中间产物的吸附平衡常数  $K_i$  相差不大, 所以可以认为  $\sum_{i=1}^n K_i [C_i]$  为一动态恒定值。因此上述方程 (5) 可变换为:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K'_{LH} K''_1 [C]}{1 + K''_1 [C]} \quad (6)$$

其中: 
$$K''_1 = \frac{K'_1}{1 + \sum_{i=1}^n K_i [C_i]}$$

(6)式积分可得:

$$\int_{C_0}^C \frac{1 + K''_1 [C]}{K'_{LH} K''_1 [C]} dC = - \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = K'_{LH} K''_1 \left[ t - \frac{C_0 - C}{K'_{LH}} \right] \quad (7)$$

再作进一步简化, 由于有机磷农药的初始浓度  $C_0$  较小,  $K'_{LH} \gg C_0$  [6], 则  $\frac{C_0 - C}{K'_{LH}}$  可近似为 0, 所以方程 (7) 可变化为:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K'_{LH} K''_1 t = Kt$$

因此低浓度有机磷农药的光催化降解符合一级动力学方程, 验证了实验结果。

## 4 结论

4.1 低浓度有机磷农药光催化降解符合一级动力学方程。

4.2 从 Langmuir—Hinshelwood 方程出发建立了有机磷农药光催化降解的动力学模型,

推导出  $\ln \frac{C_0}{C} = Kt$ , 验证了实验结果。

### 符号说明

$R_{LH}$ : 有机磷农药光催化降解速率。

$K_{LH}$ : 有机磷农药光催化降解速率常数, 与光强度, 反应液浓度, 催化剂用量等因素有关。

- $\theta$ : 光催化剂表面有机磷农药覆盖率。  
C: 有机磷农药的浓度。  
 $K_1$ : 有机磷农药的吸附平衡常数。  
D: 溶剂的浓度。  
 $K_D$ : 溶剂的吸附平衡常数。  
 $C_i$ : 降解形成中间产物的浓度。  
 $K_i$ : 中间产物的吸附平衡常数。  
 $O_2$ : 反应液中溶解氧的浓度。  
 $K_{O_2}$ : 溶解氧的吸附平衡常数。  
K: 有机磷农药光催化降解的表观速率常数。

### 参 考 文 献

- 1 Pelizzetti E., Serpone N., Pramauro E. and Minero C. Waste Management, 1990, 10(1):65—71.
- 2 Olls D. F. Environ Sci Technol, 1989, 19(6): 480—484.
- 3 Olls D. F., Pelizzetti E., Serpone N. Environ Sci Technol, 1991, 25(9):1522—1529.
- 4 Harada K., Hisanaga T., Tanaka K. New Journal of Chemistry, 1987, 11(3): 597—600.
- 5 Harada K., Hisanaga T., Tanaka K. Wat Res, 1990, 24(11): 1415—1417.
- 6 董庆华等. 感光科学与光化学. 1992, 10(1): 71—76.
- 7 赵梦月等. 化工环保. 1993, 13(2): 74—79.
- 8 Zhao Mengyue, Chen Shifu. The Second International Symposium On Modern Chemistry, 1993, 58—59.
- 9 Terzian R., Serpone N., Minero C., Pelizzetti E. Journal of Catalysis, 1991, 128 (2): 352—365.
- 10 Pelizzetti E., Serpone N., Ollis D. F. Photocatalysis, 1990.

## Study on the Kinetics of Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides

Chen Shifu    Zhao Mengyue    Tao Yaowu    Peng Guosheng  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** The rates of photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides follow the first order reaction kinetics. In this paper, according to Langmuir-Hinshelwood equation, put the theory of gas-solid catalytic reaction kinetics directly applied to the liquid-solid catalytic reaction, kinetics model of photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides were established. The experimental result was confirmed.

**Keywords:** Photocatalytic, Kinetics, Organophosphorous