

超声气升式环流反应器降解乐果水溶液的动力学研究

刘越男, 吕效平*, 韩萍芳

(南京工业大学化学化工学院超声化工研究所, 南京 210009)

摘要:采用超声气升式环流反应器(UALR),以臭氧气体为氧化剂,以有机磷农药乐果为典型污染物,研究其降解反应动力学规律.通过对乐果降解过程的表现动力学研究,发现乐果在单独超声辐射(不通入气体,即臭氧)、臭氧(O_3)氧化和超声气升式环流反应器(UALR/ O_3)协同下的降解均符合表现一级动力学.在乐果初始质量浓度为 50 mg/L、溶液初始 pH 为 6.0、反应液体积 80 mL、超声声强 0.5 W/cm^2 、 O_3 流量 200 L/h、温度 20°C 、处理时间 4 h 的条件下,采用超声(US)、 O_3 和 UALR/ O_3 工艺,乐果的去除率分别为 27%、15% 和 90%,乐果降解的速率常数增强因子可达到 4.816.进一步从 UALR/ O_3 系统中存在 US、 O_3 和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)协同作用的降解机理,推导出了简化的机理动力学模型.

关键词:超声;气升式环流反应器;臭氧;乐果;协同效应;动力学

中图分类号:X786 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)06-1502-06

Kinetics on Dimethoate Aqueous Solution Degradation in Ultrasonic Airlift Loop Reactor

LIU Yue-nan, LÜ Xiao-ping, HAN Ping-fang

(Institute of Sonochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The kinetic rules of degradation were studied in ultrasonic airlift loop reactor (UALR) in which O_3 was introduced as oxidant and the organophosphorus pesticide dimethoate was used as typical contaminant. It was found that the dimethoate degradations under the individual ultrasonic radiation treatment without O_3 (US), the oxidation of O_3 gas (O_3) and the synergetic effect of UALR and O_3 (UALR/ O_3) were all consonant with the apparent first-order reaction by the kinetics investigations. The dimethoate removal rates of US, O_3 and UALR/ O_3 methodologies under the conditions of dimethoate initial concentration of 50 mg/L, initial solution pH of 6.0, dimethoate solution volume of 80 mL, ultrasonic intensity of 0.5 W/cm^2 , O_3 flow of 200 L/h, temperature of 20°C and the treatment time of 4 h were 27%, 15% and 90%, respectively. Under these conditions, the rate constant enhancement factor of dimethoate degradation reached 4.816. Furthermore, a simplified mechanistic kinetic model was derived from the degradation mechanism of the synergetic effect of US, O_3 and hydroxyl free radical ($\cdot\text{OH}$) in the UALR/ O_3 system.

Key words: ultrasound (US); airlift loop reactor; O_3 ; dimethoate; synergetic effect; kinetics

乐果($C_5H_{12}NO_3S_2P$)是一种使用十分广泛的有机磷农药.植物易吸收,杀虫效果好.在我国,乐果大量生产并使用.由于长期不科学用药,使土壤、地下水和大气环境面临着不断增加的农药污染问题^[1].另一方面,由于其对人、畜毒性较高,常因使用、保管等不慎,发生中毒事件,严重威胁到人和动物的健康.

气升式反应器(airlift loop reactor, ALR)是用于气-液两相或气-液-固三相过程的接触性反应装置,由于 ALR 的混合、传质性能好,供气效率高,剪切力低^[2],目前已被广泛应用于处理有机废水^[3,4]、生物发酵^[5]、合成^[6]等领域.为了拓宽 ALR 的应用领域,近年来发展了光^[7]、磁^[8]等高能气升式反应器.超声已越来越多地应用于处理有机废水中,本研究将超声与环流气升式反应器相结合,构成超声波内环流

气升式反应器,它是一种新型的声化学反应器.徐宁等^[9,10]用其降解酚类废水,取得了良好的降解效果;汤立新等^[11~13]研究了这种新型反应器的流体力学性能、传质性能等;Zhang 等^[14,15]应用该反应器合成 ϵ -己内酯,获得了较好的转化率和选择性.

本研究利用超声气升式环流反应器,以臭氧为氧化剂,乐果水溶液为处理对象,在 US、 O_3 和 UALR/ O_3 3 种不同工艺条件下,分别对水中乐果的降解情况进行分析,推导出 US 和 O_3 协同降解乐果的动力学模型.

收稿日期:2007-06-21;修订日期:2007-09-10

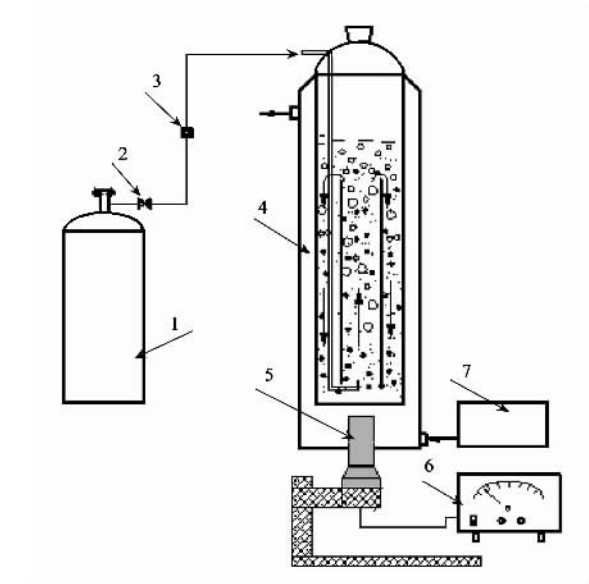
作者简介:刘越男(1979~),女,博士研究生,主要研究方向为超声气升式环流反应器降解废水, E-mail: liuyuenan067000@163.com

* 通讯联系人, E-mail: Xplu@njut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验所设计的超声气升式环流反应器由 2 个同心圆筒构成,实验装置见图 1.反应器全部用玻璃制成,外筒(降液管)高度为 30 cm,内直径为 2.8 cm;内筒(升气管)高度为 18 cm,内直径为 2.2 cm;喷嘴直径为 0.2 cm,离底座高度为 1.5 cm,工作体积为 80 mL.冷凝水通过夹套进出,以保持恒定的反应温度.反应器底部夹套内装有直径 2.2 cm、长 20 cm 的不锈钢磁至伸缩超声波探头.



1. 臭氧发生器;2. 截止阀;3. 转子流量计;4. 气升式环流反应器;
5. 超声探头;6. 超声波发生器;7. 冷凝水

图 1 实验装置流程
Fig.1 Flow diagram of experimental apparatus

1.2 主要仪器

SP-6800A 型气相色谱仪: 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司, ECD 检测, 色谱柱, 检测条件: 柱温 190℃, 汽化室温度 21℃, 检测器温度 210℃; DGC-1200 型超声处理器: 无锡嘉德电子公司, 工作频率 20 kHz, 0~250 W 可调.

1.3 实验步骤

将市售乐果溶解于二次蒸馏水中, 配制成一定浓度的乐果水溶液. 在反应装置中加入反应液 80mL, 开启冷凝水, 控制反应温度为 20℃. 通臭氧, 同时开启超声处理器, 形成环流循环搅动, 在超声波作用下反应 4 h, 用气相色谱仪分析产物组成, 进而确定乐果的浓度与去除率. 乐果去除率(η)定义如下:

$$\eta = 1 - [R]/[R_0]$$
式中, $[R_0]$ 和 $[R]$ 分别为降解 0 时刻和 t 时刻的乐果测定值(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 UALR/O₃ 系统协同效应

初始质量浓度为 50 mg/L 的乐果分别在 US、O₃ 和 UALR/O₃ 工艺下的降解情况如图 2 所示.

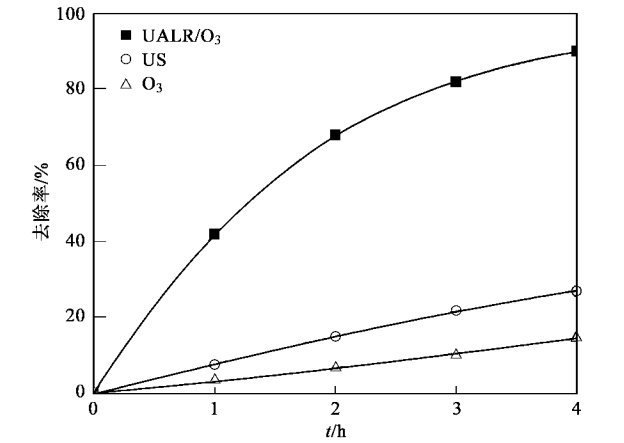
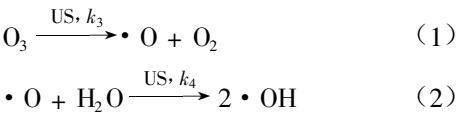


图 2 US、O₃ 和 UALR/O₃ 工艺的比较
Fig.2 Comparison of three processes: US、O₃、UALR/O₃

由图 2 可见, 在 US 工艺中, 4h 后乐果的去除率仅为 27%. 因此单独 US 辐照降解乐果的效果并不是很明显. 在 O₃ 工艺中, O₃ 流量 200L/h, 4h 后乐果去除率仅为 15%. 在 UALR/O₃ 系统中, 乐果降解速率随着时间的增加明显提高, 4h 后降解率达到了 90%. 通过上述实验结果发现, 在同一时间内 UALR/O₃ 系统中乐果的去除率大于在单一 US、O₃ 工艺中各自去除率的加和. 因此, 在 UALR/O₃ 系统中发生了超声波、臭氧相互促进, 协同降解的作用. 文献 [16] 表明, 超声波的存在起到了激活臭氧的作用, 发生下列反应产生氧化能力更强的羟基自由基.



式中, k_3 、 k_4 为反应速率常数[h·(L·s)⁻¹]. 因此在 US、O₃、·OH 三者共同作用下, 大大提高了乐果的降解速率. 用下面表观拟一级反应动力学方程拟合乐果在上述 3 种工艺下的降解.

$$\ln([R_0]/[R]) = kt \quad (3)$$

式中, $[R_0]$ 、 $[R]$ 分别为乐果的初始质量浓度和在 t

时刻的浓度(mg/L), k 为表观拟一级反应动力学常数(s^{-1}). k_{US} 、 k_{O_3} 、 k_{UALR/O_3} 分别表示乐果在 US、 O_3 、UALR/ O_3 3 个工艺中降解速率常数(s^{-1}). 3 种工艺拟合得到乐果降解的表观拟一级反应速率常数分别为 $k_{US} = 2.234 \times 10^{-5} s^{-1}$, $k_{O_3} = 1.069 \times 10^{-5} s^{-1}$, $k_{UALR/O_3} = 15.907 \times 10^{-5} s^{-1}$, 相关系数分别为 0.999 3、0.993 2、0.999 9. 拟合的相关系数比较高, 表明 3 种工艺下乐果的降解符合表观一级动力学.

UALR/ O_3 工艺中存在 US 和 O_3 的协同作用, 引入增强的表观一级动力学速率常数 k_{UALR/O_3} 来表示, 则有:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{UALR/O_3} [R] = k_{US} [R] + k_{O_3} [R] + k_{UALR-O_3} [R] \tag{4}$$

k_{UALR-O_3} 表示羟基自由基作用于乐果降解的反应速率常数(s^{-1}). 在 UALR/ O_3 工艺中总的反应速率常数可表示为上述三者作用的线性相加. UALR/ O_3 工艺中增强因子 f 可表示为:

$$f = \frac{k_{UALR/O_3}}{f_{US} + k_{O_3}} \tag{5}$$

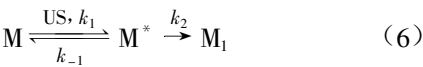
通过上述数据计算出 $f = 4.816$, 可看出 UALR/ O_3 协同作用很明显. UALR/ O_3 系统比单独 US 或 O_3 工艺处理乐果废水有很广阔的实际应用前景. 因此, 从机理上研究该 UALR/ O_3 系统协同降解的动力学规律, 并拟合动力学模型, 为实际工业废水的处理提供参考依据.

2.2 UALR/ O_3 系统降解乐果的动力学模型

由式(4)可见, UALR/ O_3 系统中总的降解动力学方程由 3 部分组成: 在单独超声波、单独臭氧和在 UALR/ O_3 系统中由于产生的羟基自由基的作用而形成增强作用的拟一级反应动力学, 下面分别进行讨论.

2.2.1 单独超声波降解的作用

超声波辐照能启动有机物 M 成启动态的 M^* , 然后转化为反应产物 M_1 .



式中, k_1 、 k_{-1} 、 k_2 为反应速率常数[$h \cdot (L \cdot s)^{-1}$].

在超声波作用下乐果降解反应可表示为:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{US} [R] = k_1 [R] - k_{-1} [R^*] \tag{7}$$

假设启动态的 M^* 处于稳态, 则:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = -k_1 [R] + k_{-1} [R^*] + k_2 [R^*] = 0 \tag{8}$$

由此可得 $[R^*]$, 代入式(7)得乐果在单独超声波作用下降解的反应速率方程:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{US} [R] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [R] \tag{9}$$

从而得到

$$k_{US} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \tag{10}$$

这表明, k_{US} 为一常数, 它主要与超声波和污染物的特性有关.

2.2.2 臭氧的作用

乐果(M)直接被臭氧氧化为有机物 M_2 .



式中, k_5 为反应速率常数[$h \cdot (L \cdot s)^{-1}$].

在单独臭氧作用下乐果降解反应可表示为:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{O_3} [R] = k_5 [R][O_3] \tag{12}$$

在单独臭氧氧化作用下, 考虑到下面的因素, 本实验中的臭氧浓度 $[O_3]$ 可当做常数处理: ①单独臭氧作用中对乐果的处理效率低, 臭氧不易于攻击乐果而消耗; ②臭氧浓度远远大于乐果浓度, 臭氧维持过量; ③由文献[17]可知, 乐果的降解大致为先降解为小分子的有机物 O , O , S -二甲基磷酸酯, 然后小分子有机物被矿化 2 个阶段, 且第 1 阶段远远快于第 2 阶段. 这样就有 $[O_3] \approx [O_3]_0$. 宏观上乐果在单独臭氧氧化工艺中, 呈现表观一级反应, 其表观速率常数可表示为:

$$k_{O_3} = k_5 [O_3]_0 \tag{13}$$

2.2.3 羟基自由基的作用

超声波激活臭氧, 臭氧与水反应产生的羟基自由基, 氧化乐果为有机物 M_3 .

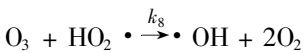
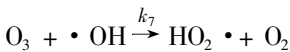


式中, k_6 为反应速率常数[$h \cdot (L \cdot s)^{-1}$].

乐果在上述反应中降解反应可表示为:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{UALR-O_3} [R] = k_6 [R][\cdot OH] \tag{15}$$

由于本实验中臭氧过量, 摩尔比 $[R]/[O_3]$ 很小, 在反应体系中还将发生以下副反应[16]:



式中, k_7 、 k_8 为反应速率常数[$h \cdot (L \cdot s)^{-1}$].

假定 $\cdot\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 处于稳态,则:

$$\frac{d[\cdot\text{O}\cdot]}{dt} = \frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{HO}_2\cdot]}{dt} = 0 \quad (16)$$

从而得到:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{2k_3[\text{O}_3]}{k_6[\text{R}]} \quad (17)$$

考虑为稳态条件,则式(17)可改写为:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{2k_3[\text{O}_3]}{k_6[\text{R}]} = \frac{2k_3[\text{O}_3]_0}{k_6[\text{R}_0]} \quad (18)$$

于是:

$$k_{\text{UALR-O}_3} = \frac{2k_3[\text{O}_3]_0}{[\text{R}_0]} \quad (19)$$

这样,总的乐果降解速率方程可表示为:

$$-\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[\text{R}] + k_4[\text{R}][\text{O}_3]_0 + \frac{2k_3[\text{O}_3]_0}{[\text{R}_0]}[\text{R}]$$
$$= \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \left(k_4 + \frac{2k_3}{[\text{R}_0]} \frac{1}{2} \right) [\text{O}_3]_0 \right) [\text{R}] \quad (20)$$

验证模型的可行性可改变式(20)中的某一变量(如乐果初始质量浓度),而维持其它变量不变,考察UALR/ O_3 氧化降解乐果的效果.若维持乐果初始质量浓度 R_0 不变,而改变臭氧初始流量 $[\text{O}_3]_0$,则有:

$$\ln\left(\frac{[\text{R}_0]}{[\text{R}]}\right) = (K + K'[\text{H}_2\text{O}_2]_0)t \quad (21)$$

式中, K 、 K' 为常数.

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}, K' = k_4 + \frac{2k_3}{[\text{R}_0]} \quad (22)$$

在实验中,维持乐果初始质量浓度 $[\text{R}_0] = 50 \text{ mg/L}$,改变臭氧的初始流量 $[\text{O}_3]$: 200 L/h、500 L/h、1 000 L/h.图3显示了依据式(21)拟合的结果.其拟合获得的表观动力学速率常数 K_{app} (表1)与臭氧 $[\text{O}_3]_0$ 作图,如图4,相关系数达0.999 9,这表明在所考察的范围内,有如下关系式成立:

$$K_{\text{app}} = K + K'[\text{O}_3] \quad (23)$$

式中, K_{app} 为表观动力学速率常数(s^{-1}).

根据拟合结果,可得 $K = 1.177 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

表1 O_3 浓度改变时的拟合动力学参数		
Table 1 Fitted rate constants when initial O_3 concentration changed		
$[\text{O}_3]/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	$K_{\text{app}} \times 10^4/\text{s}^{-1}$	$R_c^{1)}$
200	1.591	0.999 9
500	2.191	0.999 4
1 000	3.224	0.999 6

1) R_c 为拟合直线的相关系数

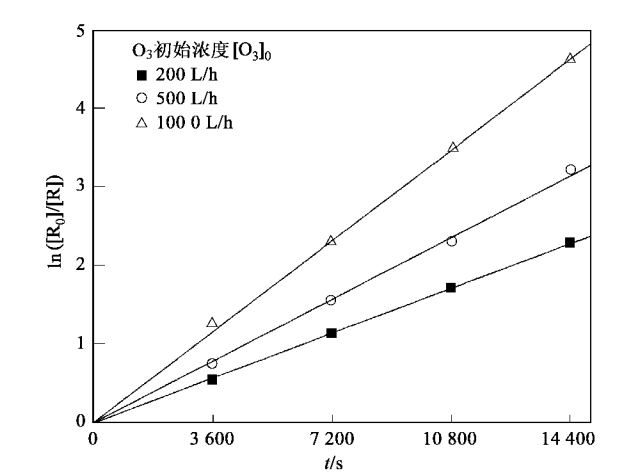


图3 O_3 浓度改变时的拟合动力学

Fig.3 Kinetics when initial O_3 concentration changed

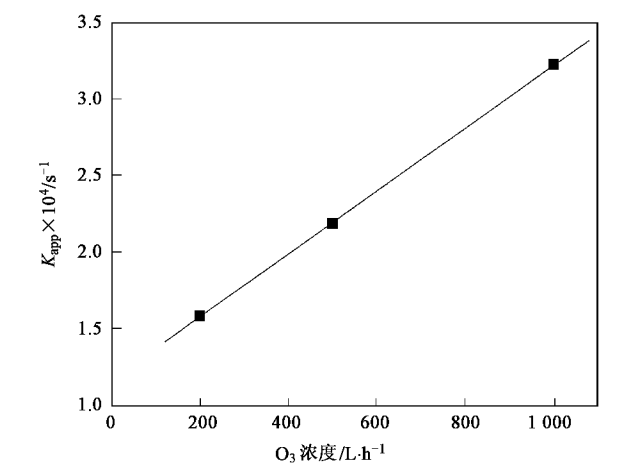


图4 O_3 浓度与表观速率常数的关系

Fig.4 Relationship between apparent rate constants and initial O_3 concentration

若维持式(20)中臭氧的初始流量 $[\text{O}_3]_0$ 不变,改变乐果的初始质量浓度 $[\text{R}_0]$,则有:

$$\ln\left(\frac{[\text{R}_0]}{[\text{R}]}\right) = \left\{ K'' + 2k_3[\text{O}_3]_0 \frac{1}{[\text{R}_0]} \right\} t \quad (24)$$

式(24)中 K'' 为常数,且:

$$K'' = K + k_4[\text{O}_3]_0 \quad (25)$$

在实验中,维持臭氧的初始流量 $[\text{O}_3]_0 = 200 \text{ L/h}$,改变乐果初始质量浓度为10、50、100 mg/L.图5为根据式(24)拟合的结果.其拟合获得的表观动力学速率常数 K_{app} 如表2所示.

将表2中表观动力学速率常数 K_{app} 与臭氧 $[\text{O}_3]_0$ 作图,如图6.相关系数达0.999 7,这表明在所

考察的范围内,有如下关系式:

$$K_{app} = K'' + 2k_3[O_3]_0 \frac{1}{[R_0]} \tag{26}$$

根据拟合结果,得截距 $K'' = 1.289 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 结合式 (25), 可得:

$$k_4 = 5.6 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot (\text{h} \cdot \text{s})^{-1} \tag{27}$$

图 4 中,斜率 $2k_3[O_3]_0 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{s} \cdot \text{h})^{-1}$, 从而得到 $k_3 = 0.51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 这样,乐果降解的动力学方程为:

$$r = -\frac{d[R]}{dt} = 1.177 \times 10^{-4}[R] + 5.6 \times 10^{-8}[O_3]_0[R] + \frac{1.02 \times 10^{-5}[O_3]_0}{[R_0]}[R] \tag{28}$$

表 2 乐果浓度改变时的拟合动力学参数

Table 2 Fitted rate constants when initial dimethoate concentration changed

$[R_0]/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$K_{app} \times 10^4/\text{s}^{-1}$	R_c
10	2.711	0.999 1
50	1.591	0.999 9
100	1.146	0.998 4

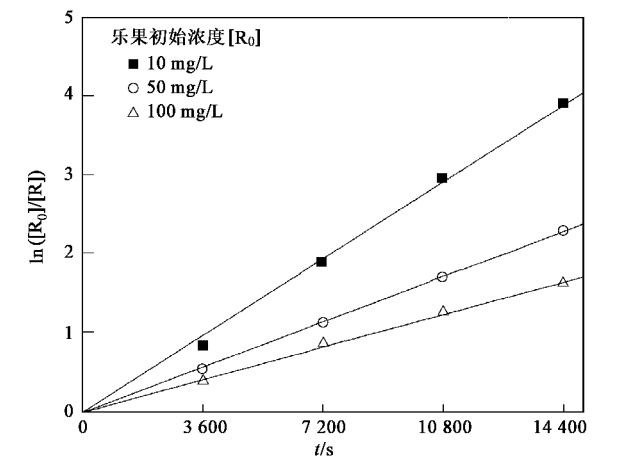


图 5 乐果初始浓度改变时的拟合动力学

Fig.5 Kinetics when initial dimethoate concentration changed

图 7 为在臭氧初始流量均为 200 L/h,乐果的初始质量浓度分别为 50 mg/L、10 mg/L条件下,按式 (28)得到的结果与实验值的对比情况,点为实验值,曲线为计算值.根据图所示预测结果与实验值吻合良好.表明该模型具有较好的预测功能,对实际过程有较好的适用性.因此,本研究建立的模型能较准确地描述臭氧浓度过量条件下乐果的降解情况.

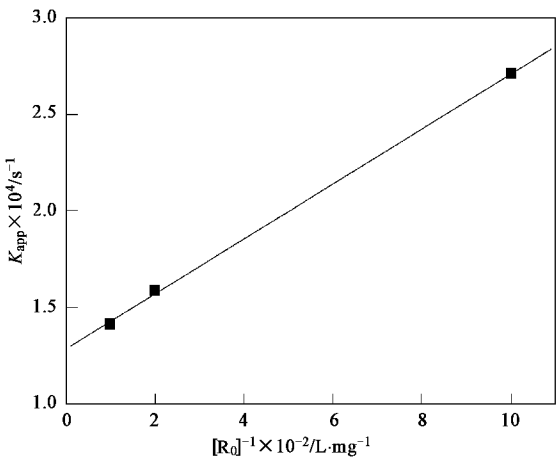


图 6 乐果初始浓度与表观速率常数的关系

Fig.6 Relationship between apparent rate constant

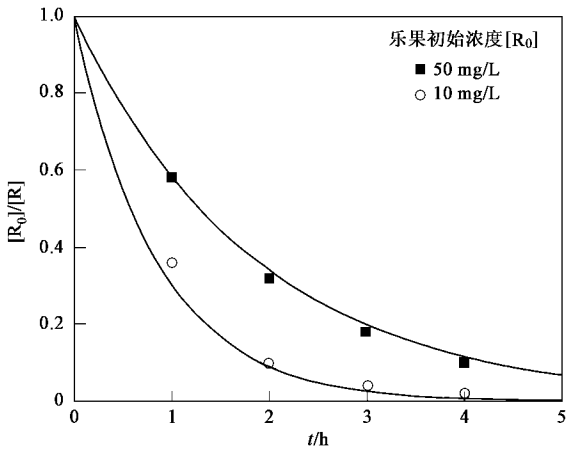


图 7 动力学模型与实验值的对比

Fig.7 Comparison of kinetics model with experimental data

3 结论

(1)UALR/O₃ 工艺降解乐果废水,较单独 US 或 O₃ 工艺效率更高,这是 US、O₃、·OH 共同作用的结果.

(2)US 和 O₃ 的联合工艺存在协同效应,其增强因子 f 高达 4.816.

(3)推导了UALR/O₃ 工艺协同降解乐果的机理动力学模型,适合臭氧浓度过量条件下乐果的降解.

参考文献:

[1] 王华,艾涛,温晓芳,等. 土壤中乐果降解菌的筛选及其特性研究[J]. 农业环境科学学报,2006,25(5):1255-1259.
[2] 张萍,杨梅,吕效平. 在超声波气升式内环流反应器中合成 ε-己内酯[J]. 石油化工,2006,35(1):19-23.
[3] Liu X L, Wen J P, Yuan Q, et al. The pilot study for oil refinery

- wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, **27**(1): 40-44.
- [4] Wen J P, Jia X Q, Pan L, *et al.* Nitrifying treatment of wastewater from fertilizer production in a multiple airlift loop bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, **25**(1): 33-37.
- [5] 郑裕国, 陈小龙, 汪钊, 等. 利用稻谷壳水解液在气升式生物反应器中发酵生产单细胞蛋白[J]. *环境科学*, 2000, **21**(3): 85-88.
- [6] Wen J P, Wang C L, Qiao P. The Preparation of 2-Chloro-5-Methyl-Pyridine in Airlift Loop Reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**: 33-36.
- [7] Degen J, Uebele A, Retze A, *et al.* A Novel Airlift Photobioreactor with Baffles for Improved Light Utilization Through the Flashing Light Effect[J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, **92**(2): 89-94.
- [8] Raja R T B M L, Sonolilar R L, Saheb S P. Influence of Magnetic Field on the Performance of Bubble Columns and Airlift Bioreactor with Submersed Microorganisms[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, **5**(20-21): 4155-4160.
- [9] 徐宁, 吕效平, 王延儒. 气升式内环流超声化学反应器降解五氯酚离子溶液[J]. *南京工业大学学报*, 2005, **27**(3): 26-29.
- [10] 孔黎明, 谷和平, 吕效平. 超声波内环流气升式反应器去除水中苯酚的研究[J]. *化工环保*, 2004, **24**(6): 462-466.
- [11] 汤立新, 韩萍芳, 吕效平. 超声波气升式内循环反应器流体力学性能研究[J]. *南京工业大学学报*, 2003, **25**(1): 41-45.
- [12] 汤立新, 韩萍芳, 吕效平. 超声波气升式内环流反应器研究传质性能的实验研究[J]. *高校化学工程学报*, 2003, **17**(3): 243-247.
- [13] 黄亚琴, 吕效平, 魏茹峰, 等. 超声内环流气升式反应器传质性能的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2006, **20**(5): 707-711.
- [14] Zhang P, Yang M, Lu X P. Epoxidation of Cyclohexene with Oxygen in Ultrasound Airlift Loop Reactor[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15**(2): 196-199.
- [15] Zhang P, Yang M, Lu X P, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to ϵ -caprolactone in airlift sonochemical reactor[J]. *Ultrasonics*, 2006, **44**: e393-e395.
- [16] 何世传, 朱昌平, 单鸣雷, 等. 超声联合臭氧用于废水处理的研究进展[J]. *声学技术*, 2005, **24**(3): 173-177.
- [17] 李乐, 李兰生, 孙涛, 等. 固定化光合细菌降解氧化乐果[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**: 721-724.