

敌敌畏的臭氧氧化处理

韦贞鸽, 杨军*, 吴洁莹, 惠建宏

(北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083)

摘要:在 12 L 的反应器中, 观察了臭氧浓度分别为 4.9、6.7 和 7.6 mg/L, 溶液温度 10~50℃, pH 值为 3.1、5.3、7.2、9.4 和 11.2 条件下, 臭氧氧化浓度为 30 mg/L 的有机磷杀虫剂敌敌畏的处理效果, 并计算了臭氧氧化敌敌畏的反应动力学。结果表明, 臭氧氧化法是处理敌敌畏的高效方法。不同浓度臭氧处理 5 min 时敌敌畏的去除率均在 96% 以上, 6.7 mg/L 的臭氧氧化处理敌敌畏 4 min 时矿化度(以 TOC 计)可达 34.8%。臭氧浓度越高, 敌敌畏的降解速率越快。随着敌敌畏初始浓度的升高, 敌敌畏的氧化去除率下降, 但绝对去除量升高。试验范围内的 pH 值和温度对敌敌畏的臭氧氧化去除效果影响不大。在臭氧浓度 6.7 mg/L, pH 7.2 和室温 20℃ 的条件下, 臭氧氧化敌敌畏的反应级数为 0.11, 反应速率常数 k 为 $7.72 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

关键词: 敌敌畏; 臭氧氧化; 动力学

中图分类号: X786 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0985-05

Treatment of Dichlorvos by Ozone Oxidation

WEI Zhen-ge, YANG Jun, WU Jie-ying, HUI Jian-hong

(Department of Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: The dichlorvos of organophosphates was oxidized by ozone in a reactor of 12 L, when its initial concentrations was 30 mg/L, ozone concentrations was 4.9, 6.7 and 7.6 mg/L, pH was 3.1, 5.3, 7.2, 9.4, 11.2 and temperature was 10~50℃, and the reaction kinetics of the treatment of dichlorvos by ozone were discussed. The results show that ozonation is an efficient way for treating dichlorvos. The removals of dichlorvos are all over 96% in 5 min ozonation. When ozone concentration is 6.7 mg/L, mineralization rate in TOC reaches 34.8% in 4 min. The degradation rate of dichlorvos increases as the ozone concentration increases but descends as its initial concentration increases. The removal effect of dichlorvos is roughly independent of pH value and temperature. When ozone concentration is 6.7 mg/L at pH 7.2 in room temperature, the ozonation reaction order of dichlorvos is about 0.11 and the reaction rate constant is $7.72 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$.

Key words: dichlorvos; ozonation; kinetics

有机磷杀虫剂一直在国内外被广泛生产和使用, 其产品多达上百种, 占杀虫剂总量的 70%^[1], 我国 2005 年有机磷杀虫剂敌敌畏的使用量在万 t 以上。敌敌畏主要以烟雾剂、液体的形式广泛应用于以温室大棚生产为主的作物保护, 室内、航行器及户外的寄生虫、昆虫控制等^[2]。在其促进农业生产的同时, 也造成了严重的环境污染^[2, 3], 危及人类生存发展。有机磷杀虫剂会对人等非靶标生物产生直接或间接毒性效应, 影响免疫系统, 类似于持久性有机污染物物质^[4~6]。因此有机磷农药及其废水的处理是工业废水处理的重要方面。

臭氧氧化法是一种有效去除农药的方法^[7]。臭氧能有效分解残留在农作物上的农药^[8], 而且具有安全、广谱、无残留的特点。目前臭氧已经在工程中单独使用或与 H_2O_2 、颗粒活性炭过滤等联用^[7], 臭氧及其组合工艺降解处理农药的研究也取得了很大的进展^[9~12]。

本研究采用臭氧对有机磷杀虫剂敌敌畏进行处理, 试验了臭氧氧化敌敌畏的效果, 探讨了氧化反应的影响因素和反应动力学。

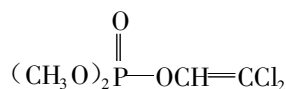
1 材料与方法

1.1 实验装置

反应器: 550 mm × ϕ 186 mm 的有机玻璃柱, 有效高度 450 mm, 高径比为 3:1, 容积 12.3 L, 包括进水口、出水口和流动混合区, 布气通过底部微孔钛板, 有 50 mm × ϕ 100 mm 的气室。臭氧发生采用高中频臭氧发生器(XFZ-5B3 型, 北京清华通力臭氧技术开发中心)。

1.2 实验试剂

敌敌畏标准溶液(99.8 mg/L, 国家标准物质研究中心), 敌敌畏原药(江苏省南通市江山农药化工股份有限公司, 经测试其纯度为 92.5%), 敌敌畏分子式为 $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$, 化学结构式:



收稿日期: 2007-04-02; 修订日期: 2007-07-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999043603)

作者简介: 韦贞鸽(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: zhg-wei82@mse.buaa.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yangjun@buaa.edu.cn

1.3 测定方法

敌敌畏:采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪测定,以外标法进行定量.色谱条件为:采用 HP-5MS 弱极性毛细管柱,FID 检测器,进样口温度 240℃,检测器温度 300℃,程序升温,135℃(0 min)→2℃/min→140℃(保持 2 min),共 4.5 min.载气为氮气,流速 1.5 mL/min,氢气、氮气尾吹气和空气流速分别为 40、30 和 400 mL/min;进样量 1 μL,分流比 10:1.标准曲线的相关系数为 $R^2 = 0.9968$,方法回收率为 92%~110%,变异系数 5.7%.

总有机碳:采用瑞士万通公司 Apollo 9000 型 TOC 仪.

臭氧:根据建设部城镇建设行业标准方法(CJ/T 3028.2-9),采用碘量法.

1.4 实验步骤

于反应器中配制不同反应条件的敌敌畏溶液 12 L,氧气搅拌 2 min 混匀.打开臭氧发生器,控制氧气进气量 8.7 L/min,干燥氧气经臭氧发生器放电产生臭氧,调节气压与电流,产生的臭氧从反应器底部连续通入,经微孔钛板均匀布气.在反应时间为 0、1、2、3、4 和 5 min 时分别准确量取 10 mL 水样于 100 mL 分液漏斗中,加入 8 滴 1 mol/L 的亚硫酸钠溶液终止反应,加入 5 mL 二氯甲烷进行振荡萃取,静置分层后取有机相于 K-D 浓缩器中,读数,加入少量无水硫酸钠脱水,取样进行 GC 分析,必要时同时测定样品的 TOC.

2 结果与讨论

2.1 臭氧浓度对臭氧处理敌敌畏效果的影响

从节约角度考虑,设定氧气瓶减压阀气压 0.15 MPa,即氧气流量为 8.7 L/min.调节臭氧发生器压力表读数为 0.04 MPa,根据臭氧发生器电流表的数值来控制臭氧浓度,在电流表读数分别为 100、140 和 160 mA(测得对应的臭氧浓度分别为 4.9、6.7 和 7.6 mg/L),敌敌畏初始浓度为 30 mg/L, pH 7.2 的室温条件下,对敌敌畏进行臭氧处理,结果如图 1 所示.不同浓度臭氧处理敌敌畏都取得了很好的效果:处理 5 min,除臭氧浓度为 4.9 mg/L 时敌敌畏去除率为 96.2%外,6.7 mg/L 和 7.6 mg/L 时去除率则均超过了 99%,而且臭氧浓度越高,敌敌畏的降解速率越高.同时,由图 1 还可知,处理 3 min 时除臭氧浓度 4.9 mg/L 对敌敌畏的去除率为 78.5%以外,浓度 6.7 mg/L 和 7.6 mg/L 时对敌敌畏的去除率相差不大,分别为 88.0% 和 93.0%.综合去除效果与经济因素,

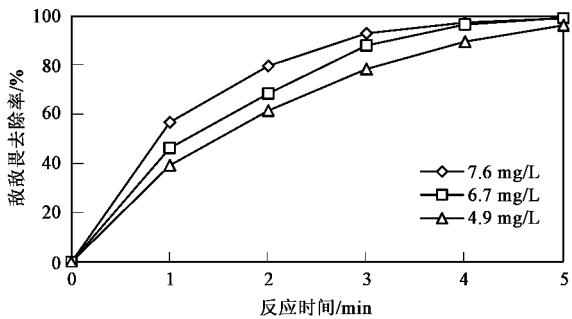


图 1 不同臭氧浓度下敌敌畏去除率随臭氧处理时间的变化曲线
Fig.1 Relationship of removal rates of dichlorvos with O_3 oxidation times at various O_3 concentrations

选用臭氧浓度 6.7 mg/L,此时电流表读数为 140 mA.

由图 2 所示敌敌畏矿化度(以 TOC 计)与臭氧处理时间的变化曲线可知,臭氧浓度 6.7 mg/L 下处理前 2 min 内,TOC 下降最快,2~4 min 下降速度趋缓,4 min 时敌敌畏的 TOC 矿化度可达 34.8%,而在第 4 min 后,TOC 矿化度又出现下降趋势.原因可能为:敌敌畏在臭氧氧化作用下,会生成中间产物,当测定 TOC 时,这些中间产物在初期不能完全被氧化为 CO_2 ,经一段时间后中间产物被进一步分解为小分子物质,TOC 测定时小分子物质则可被完全氧化成 CO_2 ,对应 TOC 升高,矿化度降低.

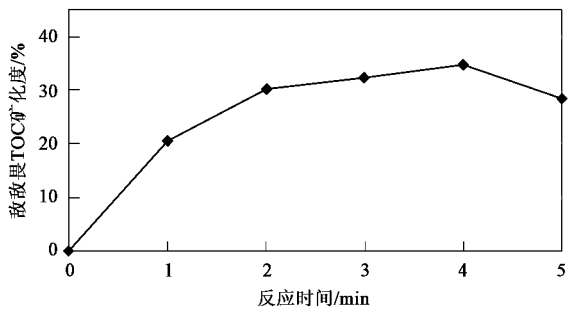


图 2 臭氧浓度 6.7 mg/L 下敌敌畏矿化度与臭氧处理时间的关系曲线
Fig.2 Relationship of mineral degrees of dichlorvos with O_3 oxidation times at O_3 concentration of 6.7 mg/L

2.2 pH 值对臭氧处理敌敌畏效果的影响

图 3 表示在臭氧浓度 6.7 mg/L,敌敌畏初始浓度 30 mg/L 条件下,溶液 pH 值分别为 3.1、5.3、7.2、9.4 和 11.2 时臭氧氧化敌敌畏的效果.

由图 3 可见, pH 3~11 范围内处理敌敌畏得到的 4 条去除率曲线比较接近,同一反应时间点对应的各 pH 值下敌敌畏去除率彼此接近,说明 pH 值对臭氧氧化浓度为 30 mg/L 的敌敌畏的效果影响不大.

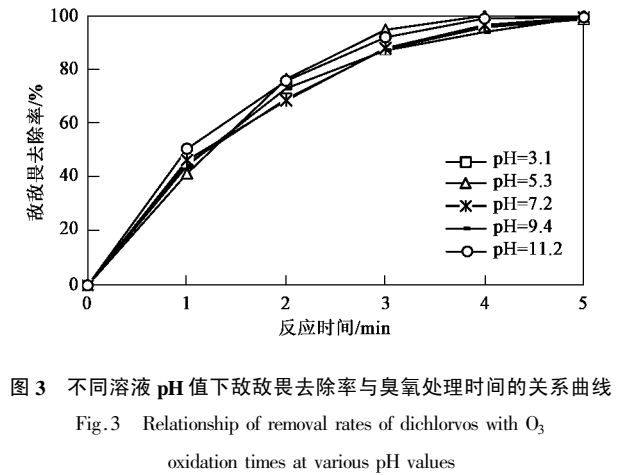


图3 不同溶液 pH 值下敌敌畏去除率与臭氧处理时间的关系曲线
Fig.3 Relationship of removal rates of dichlorvos with O₃ oxidation times at various pH values

表明在实际情况下,臭氧氧化处理敌敌畏废水对 pH 的适应性比较强.臭氧与水中污染物的反应极为复杂,主要通过 2 条途径,即臭氧的直接反应和臭氧分解产生羟基自由基 HO• 的间接反应.通常直接反应有选择性;间接反应无选择性. HO• 电位高达 2.8 V,反应能力强,速度快,可引发链反应,使许多有机物彻底降解^[13]. 一般情况, pH < 4 时主要为直接臭氧氧化, pH 4 ~ 9 两者都有, pH > 9 时主要为间接途径^[14]. 出现上述实验结果的原因可能为:首先,敌敌畏有能与臭氧发生选择性反应的特殊基团,低 pH 下臭氧对敌敌畏表现出选择性;其次,尽管碱性条件下 HO• 的氧化能力比较强,但是此条件下降解产物产生的 CO₂ 在溶液中转化为 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻,由于它们对 HO• 有清除作用而抑制反应速率的提高^[15],致使碱性条件下臭氧氧化敌敌畏的效果没有明显提高.

2.3 温度对臭氧处理敌敌畏效果的影响

图 4 表示在臭氧浓度 6.7 mg/L, pH 7.2, 敌敌畏初始浓度 30 mg/L 条件下,试验溶液温度分别为 10、20、30、40 和 50℃ 时,臭氧对敌敌畏的氧化处理效果.溶液温度对臭氧氧化处理敌敌畏的影响不大,在不同溶液温度下,敌敌畏的去除速率几乎没有差别.臭氧氧化处理敌敌畏的过程是气液两相反应,温度在此过程中是一个矛盾的影响因素.一方面,升高温度能提高活化分子所占百分数,从而提高氧化反应的表观反应速率;另一方面,温度升高,亨利常数增大,臭氧难以被液相吸收,而且臭氧在高温下的分解速度加快,导致液相中的臭氧浓度降低,反应速率减小.结果导致温度对臭氧氧化降解敌敌畏的表观化学反应速率影响不确定.因此,臭氧氧化一般可以采用常温条件.

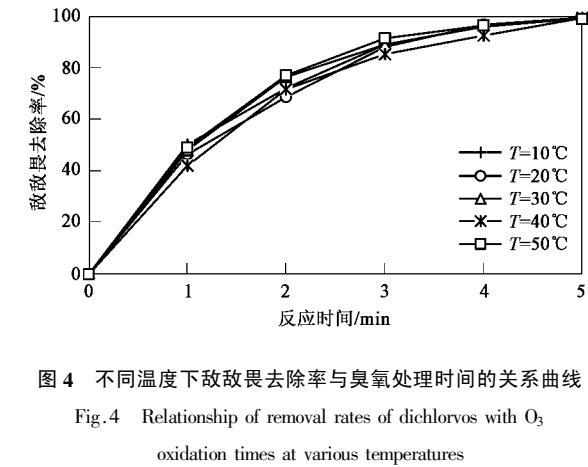


图4 不同温度下敌敌畏去除率与臭氧处理时间的关系曲线
Fig.4 Relationship of removal rates of dichlorvos with O₃ oxidation times at various temperatures

2.4 敌敌畏浓度对臭氧处理效果的影响

图 5 表示在臭氧浓度 6.7 mg/L, pH 7.2 的室温条件下,试验臭氧处理不同初始浓度敌敌畏的效果.当敌敌畏初始浓度 7.31、15.88、26.83、46.13 和 93.33 mg/L 时,臭氧处理 1 min 对敌敌畏的去除率分别为 76.9%、57.0%、46.4%、27.6% 和 7.9%. 随着敌敌畏初始浓度的增加,敌敌畏去除率逐渐减小,但其绝对去除量是在不断增大.敌敌畏初始浓度增大,反应过程中不断积累增多的中间产物也会消耗一定的臭氧,使得臭氧氧化敌敌畏的反应速率降低.

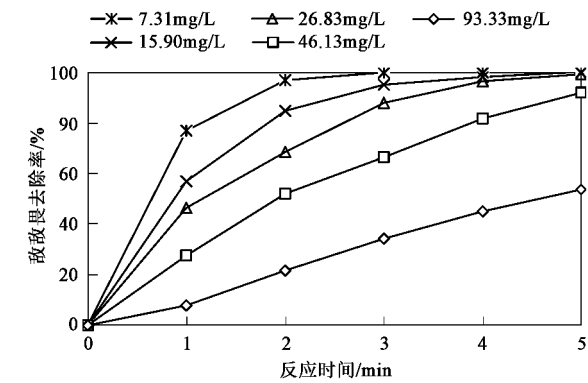


图5 不同初始浓度下敌敌畏去除率与臭氧处理时间的关系曲线
Fig.5 Relationship of removal rates of dichlorvos with O₃ oxidation times at various initial dichlorvos concentrations

2.5 臭氧氧化敌敌畏反应动力学分析

采用半衰期法计算臭氧氧化敌敌畏反应的反应级数 n 和反应速率常数 k ^[16]. 对 $n (\neq 1)$ 级反应, 有:

$$t_{\theta} = \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{\theta^{n-1}} - 1 \right) \frac{1}{c_0^{n-1}} \quad (1)$$

式中, θ 为反应时间比例. 设:

$$I = \frac{1}{(n-1)k} \left(\frac{1}{\theta^{n-1}} - 1 \right)$$

则有:

$$t_{\theta} = I \frac{1}{c_0^{n-1}}$$

(2)

对式(2)取对数,得:

$$\ln t_{\theta} = \ln I + (1 - n) \ln c_0$$

(3)

若以 $\ln t_{\theta}$ - $\ln c_0$ 作图可得一直线,并由其斜率(1 - n)可求得反应级数 n .

取半衰期 $\theta = 1/2$, 则:

$$I = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k}$$

(4)

表 1 敌敌畏的臭氧氧化反应动力学计算表

Table 1 Calculation of reaction kinetics of O₃ oxidation with dichlorvos

敌敌畏 $c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$-\ln(c/c_0)$ 对 t 的拟合直线方程	相关系数 R^2	半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	$\ln c_0$	$\ln t_{1/2}$
7.31	$y = 1.749x - 0.094$	0.991 4	0.45	1.989	-0.799
15.88	$y = 1.026x - 0.092$	0.997 6	0.77	2.765	-0.267
26.83	$y = 0.973x - 0.393$	0.957 0	1.12	3.290	0.110
46.13	$y = 0.490x - 0.162$	0.965 6	1.74	3.832	0.556
93.33	$y = 0.160x - 0.046$	0.989 9	4.63	4.536	1.533

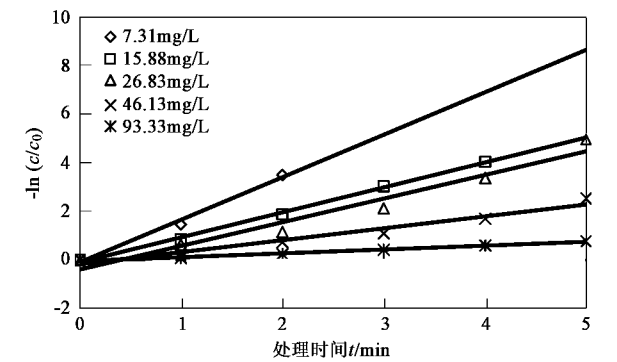


图 6 不同初始浓度下 $-\ln(c/c_0)$ 与处理时间 t 的关系曲线

Fig.6 Relationship of $-\ln(c/c_0)$ with O₃ oxidation time t at various initial dichlorvos concentrations

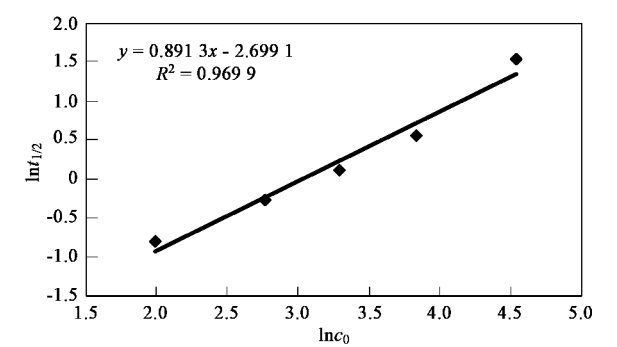


图 7 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln c_0$ 的关系曲线

Fig.7 Relationship of $\ln t_{1/2}$ with $\ln c_0$

反应动力学实验条件为溶液 pH 7.2, 温度 20℃, 臭氧浓度 6.7 mg/L, 敌敌畏初始浓度分别为 7.31、15.88、26.83、46.13 和 93.33 mg/L, 将实验数据进行处理, 得到 $-\ln(c/c_0)$ 与不同处理时间 t 的关系图(图 6). 由图 6 可以得到臭氧氧化敌敌畏反应的动力学计算表(表 1), 由表 1 则可以进行 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln c_0$ 拟合(图 7), 所得到的拟合直线方程为 $y = 0.891\ 3x - 2.699\ 1$, 则由斜率 0.891 3 和式(3)可以计算得到反应级数 $n \approx 0.11$. 由截距 -2.699 1 和式(3)及式(4)可以求得反应速率常数 $k = 7.72$

$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, 说明臭氧氧化敌敌畏的速率非常快.

3 结论

(1)臭氧氧化法是处理敌敌畏的高效方法. 臭氧浓度分别为 4.9、6.7 和 7.6 mg/L 时, 臭氧氧化处理 5 min 敌敌畏去除率均在 96% 以上, 而且臭氧浓度越高, 敌敌畏降解速率越快. 浓度 6.7 mg/L 的臭氧氧化处理敌敌畏 4 min 时敌敌畏的 TOC 矿化度可达 34.8%;

(2)pH 和温度对臭氧氧化浓度为 30 mg/L 的敌敌畏的效果影响不大. 随着敌敌畏初始浓度的升高, 臭氧氧化敌敌畏同一时间内敌敌畏的去除率下降, 但绝对去除量升高;

(3)臭氧浓度为 6.7 mg/L, pH 7.2, 20 ℃ 的实验条件下, 臭氧氧化敌敌畏的反应级数为 0.11, 反应速率常数 k 为 $7.72\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$.

致谢: 感谢江苏省南通市江山农药化工股份有限公司和军事医学科学院提供敌敌畏原药; 感谢北京大学城市与环境学院王永华教授在气相色谱测定方面的指导.

参考文献:

[1] 汪东风, 罗轶, 杜德红. 钕配合物对有机磷农药的降解作用[J]. 中国海洋大学学报, 2004, 34(4): 577-581.

[2] Naman S A, Khammas Z A A, Hussein F M. Photo-oxidative degradation of insecticide dichlorvos by a combined semiconductors and organic sensitizers in aqueous media [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, **153**(1-3): 229-236.

[3] Evgenidou E, Fytianos K, Poullos I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **59**: 81-89.

[4] Colosio L, Corsini E, Wilma A, *et al.* Immune parameters in biological monitoring of pesticide exposure current knowledge and perspectives[J]. Toxicology Letters, 1999, **108**(2-3): 285-295.

[5] 耿宝荣, 姚丹, 杨月梅. 杀虫剂敌敌畏对黑眶蟾蜍蝌蚪的毒性影响[J]. 应用与环境生物学报, 2005, **11**(5): 575-579.

[6] 耿宝荣, 姚丹, 薛清清. 杀虫剂敌敌畏和除草剂丁草胺对斑腿树蛙蝌蚪的遗传毒性[J]. 动物学报, 2005, **51**(3): 447-454.

[7] Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A, *et al.* Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art[J]. Water Research, 2000, **34**(2): 366-377.

[8] Ong K C, Cash J N, Zabik M J. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce[J]. Food Chemistry, 1996, **55**(2): 153-160.

[9] Ku Y, Lin H S. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic Ozonation[J]. Water Research, 2002, **36**(16): 4155-4159.

[10] Tahmassebi L A, Nelieu S, Kerhoas L, *et al.* Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways[J]. Science of the Total Environment, 2002, **291**(1-3): 33-44.

[11] Maria J F, Maria I F, Sixto M, *et al.* Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation[J]. Chemosphere, 2005, **58**(8): 1127-1133.

[12] Hua W Y, Bennett E R, Letcher R J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada[J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2259-2266.

[13] 武振国, 雷乐成, 汪大羣. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 3-15.

[14] Marc P T, Veronica G M, Miguel A B, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **47**(4): 219-256.

[15] 徐涛. 均相高级氧化技术处理水中的邻二氯苯的研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004. 51.

[16] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 30-33.