灭多威的超声降解研究

王宏青　　聂长明　　徐伟昌　　　夏黎明

(南华大学化学工程系　衡阳 421001)　　　(湖南化工研究院　长沙 410007)

2000 年 1 月 13 日收到

摘要　研究了灭多威模拟废水在超声作用下的降解反应动力学、降解产物、降解途径、以及影响降解速率的因素等问题. 结果表明, 灭多威经超声作用 35min, 可被完全转换为无机物, 其降解过程为假一级反应; 浓度增加时, 降解减慢; Fe^{2+} 和 H_2O_2 对降解有促进作用, 且 Fe^{2+} 促进作用比 H_2O_2 的大; 采用不同气体饱和溶液时, 降解率的大小有下列顺序: $Ar>O_2>Air>N_2$. 红外光谱表明降解产物为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_2 .

关键词　灭多威, 废水, 超声降解, 反应动力学

Ultrasonic degradation of methomyl

Wang Hongqing　　Nie Changming　　Xu Weichang

(Dept. of Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001)

Xia Liming

(Hunan Research Institute of Chemical Technology, Changsha 410007)

Abstract The ultrasonic degradation of the waste water simulated by addition of methomyl to distilled water is described. The reaction dynamics, degradation products, degradation path and factors that affect the rate of degradation are studied. The results show that the methomyl has been converted into inorganic materials in 35 minutes of sonication and the degradation dynamics is first order reaction. On increasing the concentration of methomyl, the degradation rate decreases, Fe^{2+} and H_2O_2 can both accelerate degradation, the action of Fe^{2+} being stronger than that of H_2O_2. When the saturation gas in the solution is changed, the destruction rate follows the order: $Ar>O_2>air>N_2$. IR study shows that the reaction products are SO_4^{2-}, NO_3^- and CO_2.

Key words Methomyl, Wastewater, Sonochemistry decomposition, Reaction dynamics

1　引言

灭多威 (methomyl) 是一种具有高效、广谱和低毒的氨基甲酸类农药，现已广泛用于我国的农林业生产。但在灭多威的生产和使用过程中会对环境造成一定程度的污染。研究其降解，对其污水的处理具有重要意义。灭多威废水的处理多采用光催化降解法 [1]，而光催化降

解需要废水透明才有利于光的吸收，但废水通常是混浊的。超声波应用于水污染的控制，尤其在废水中有难降解的有毒有机污染物的治理方面，已取得了一些进展[2,3]。本文研究了功率超声对灭多威模拟废水的降解作用。

2 实验部分

2.1 药品和仪器

灭多威经提纯后纯度 ≥99.0%，其它试剂均为分析纯，二次蒸馏水现制现用。采用 CXF-16 型超声发生器（频率为 22kHz，通过夹套内水流调节反应温度），SP-502 气相色谱仪，TJ-270 型红外光谱仪。

2.2 实验方法

将灭多威用二次蒸馏水配成（1.0–6.0）$\times 10^{-2}$mg/L 的水溶液（现配现用）。然后取一定量放入超声波辐射反应装置中，在溶液的初始 pH 值为 7.0，温度为（25±5）°C，氧气饱和，反应尾气用加了 NaOH 的饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液吸收，于探头表面平均声强 80W/cm^2 下超声辐射。一段时间后，取样参照文献 [4] 的方法分析灭多威的含量。然后计算降解率 η，$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$，$C_0$ 为灭多威的初始浓度，C_t 为超声辐射 t 时间时灭多威的浓度。

3 结果与讨论

3.1 灭多威超声降解动力学

不同初始浓度 (C_0) 的灭多威模拟废水的超声降解的结果见图 1 和表 1。其结果表明 ln c 与 t 有较好的线性关系（c 和 t 分别为浓度和超声辐射时间），即灭多威模拟废水的超声降解可用假一级动力学方程描述；随着灭多威初始浓度的增加，超声降解速率常数 k 值减少，而半衰期 $T_{1/2}$ 增大，即灭多威的降解率下降。

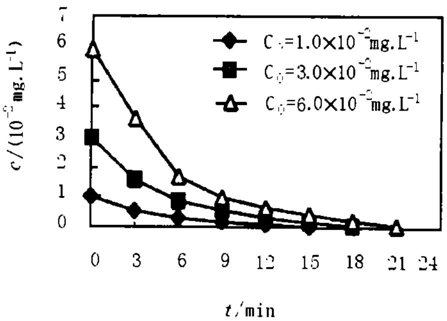

图 1 不同初始浓度对降解的影响

表 1 不同初始浓度的反应动力学

C_0 ($\times 10^{-2}$mg/L)	反应动力学方程	相关系数 R	半衰期 $T_{1/2}$(min)
1.0	Y=-0.2133x +0.0457	0.9933	3.2496
3.0	Y=-0.2026x +1.1413	0.9907	3.4212
6.0	Y=-0.1949x +1.8362	0.9907	3.5564

3.2 灭多威超声降解产物

实验中发现，随着超声降解的进行，澄清的 $Ba(OH)_2$ 溶液很快出现白色沉淀，并不断增多，反应完毕后，向该沉淀物中加稀盐酸，沉淀绝大部分溶解。这说明反应体系中有 CO_2 和 SO_4^{2-} 产生（在超声雾化及通气的条件下有部分 SO_4^{2-} 随雾气带出）。灭多威的红外光谱在 4000–400/cm 范围内有许多吸收峰，其中 1712/cm 为 C=O 的伸缩振动吸收峰，是酰胺 I 带，1506/cm 为 N-H 的弯曲振动吸收，混有 C-N 的伸缩振动吸收，是酰胺 II 带。经过 35min 超声降解后，谱图中只有 4 个吸收峰，其位置分别为 1755/cm，1401/cm，1118/cm 和 822/cm，它们分别对应 NO_3^- 的伸缩振动吸收，SO_4^{2-} 的对称伸缩振动吸收，SO_4^{2-} 的对称弯曲振动吸收和 NO_3^- 的弯曲振动吸收。因此降解产物可能是 SO_4^{2-}，NO_3^-，CO_2。

3.3 采用不同气体饱和的影响

按照实验方法，将饱和气体 O_2 改为 N_2 或 Air 或 Ar 或无饱和气体进行试验，其结果见表 2。表 2 表明用 O_2 或 N_2 或 Air 或 Ar 饱和，模拟废水中的灭多威可以被降解，且降解率的大小顺序为：Ar>O_2>Air>N_2，无气体饱和

时灭多威几乎无降解。

溶有气体的溶液在超声作用下会产生空化效应，致使在溶液中的气泡内会产生高温和高压，使溶液中产生 · OH 、 H_2O · 、 · O 等强氧化性的自由基。空化泡内由气体、水蒸汽及易挥发溶质组成，主要发生热裂解；空化气泡表层 · OH 的浓度较高，且其周围的水呈超临界状态，主要发生氧化反应 [5] 。

表 2 不同气体饱和时对降解的影响 *

Saturation gas	Ar	O_2	Air	N_2	No gas
η(3min)(%)	52.75	48.62	43.29	40.18	0.72
η(6min)(%)	74.23	70.35	67.57	62.86	0.87

$^*C_0 = 1.0 \times 10^{-2}$mg/mL ， η 为降解率

用 O_2 或 Air 或 Ar 或 N_2 饱和溶液时，空化效应产生的高温高压和 · OH 等自由基能使灭多威降解。 N_2 饱和时，还可能发生下列反应 [2] ： $N_2 \underline{)))} 2N \cdot$ (1), $N \cdot + \cdot OH \rightarrow NO + H \cdot$ (2), $NO + \cdot OH \rightarrow HNO_2$(3), $NO + \cdot OH \rightarrow NO_2 + H \cdot$ (4), $2NO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_2 + HNO_3$ (5) ；用 Ar 饱和时，进入空化泡内的 Ar 可传递所获得的电子激发能给水分子 [6] ，反应式可能如下： $Ar \underline{)))} Ar^*$(6) ， $Ar^* + H_2O \rightarrow H_2O^* + Ar$(7) ， $H_2O^* \rightarrow \cdot H + \cdot OH$(8) . 从反应式 (2) 、(3) 、(4) 、(5) 可看出: 通 N_2 饱和时，会消耗掉一部分 · OH 和 H_2O_2 ，因而降解能力最差；空气中大部分为 N_2 ；而由 Ar 代替 O_2 在低频 (22kHz) 时，空化产生的 · OH 等自由基和 H_2O_2 较用 O_2 时多 [7] ，所以降解率大小顺序为： $Ar > O_2 > Air > N_2$ 。

向溶液中加入 50mg/L 的 $FeSO_4$ 或 H_2O_2 ，其结果表明经超声作用 6min 时，加了 $FeSO_4$ 的降解率提高 8.3% ，加了 H_2O_2 的降解率提高 5.7 % ；无超声作用时加 $FeSO_4$ 几乎无降解，加 H_2O_2 只有不到 1% 的降解。超声作用下溶液中会发生下列反应 [2] ： $\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$ ， $\cdot H + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + H_2O$ ， $\cdot H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2 \cdot$ ， $\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot$ ， $\cdot O + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + HO_2 \cdot$. 加入 H_2O_2 会促进上述反应产生 · OH 等自由基， Fe^{2+} 也能加快自由基的生成 [8] ，因而加快了降解。向溶液中加入 50mg/L 自由基抑制剂叔丁醇，降解速率减慢许多，只有很小一部分降解，但 C_0 增大，降解率有所增大。

我们估计超声降解灭多威模拟废水时，首先是溶液在超声作用下产生空化效应使溶液中产生 · OH 等自由基，且物系被划分为三个主体区域。灭多威主要分布在空化气泡表层，被 · OH 等自由基所氧化，即间接氧化；还有极小一部分灭多威在超声空化时会进入空化泡内而被热裂解，即直接降解，且 C_0 增加，进入空化泡内的灭多威有所增加，热裂解稍有增加。但由于在室温下灭多威的饱和蒸汽压很低，溶液中无其他气体饱和时，几乎不产生超声空化，因而灭多威降解不到 1% 。

参 考 文 献

1 张曼平，战闰，夏宗凤. 高等学校化学学报， 1998, **19** (9)： 1475–1478.

2 Wu J M, Huang H S, Livergood C D. *Environ. Prog.* 1992, **11**(3): 195–201.

3 Kotronarou A, Mils G, Hoffmann M R. *Environ. Sci.Technol.* 1992, **26**(7): 1460–1462.

4 陈雁君，卢英华，任金兰等. 环境科学， 1996, **17** (2)： 68–70.

5 Suslick K S. *Science*, 1990, 247: 1439–1443.

6 Eric L M, Ronald G S, Ronald E V. *Can. J. Chem.*, 1976, 54: 1114–1120.

7 Petrier C, Jeunet A, Luche J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 3148–3150.

8 郁志勇，王文华，彭安等. 环境科学， 1998, **19** (4)： 76–78.