

185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿的动力学研究

闻瑞梅, 葛伟伟

(同济大学电子信息工程学院, 上海 200092)

[摘要] 研究了 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿的动力学, 主要包括 185 nmUV 降解水中有机物的动力学分析, 反应速率常数的理论分析, 各种因素如温度、浓度、pH 值以及流速等影响反应速率常数的因素分析, 并建立化学反应动力学方程; 讨论 185 nmUV 降解水中的二苯甲酮和孔雀石绿的动力学规律; 从理论和实验讨论 185 nmUV 降解水中的二苯甲酮和孔雀石绿是符合准一级动力学规律。

[关键词] 水; 185 nmUV; 二苯甲酮; 孔雀石绿; 动力学

[中图分类号] X52; O643 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)09-0040-07

为了研究 185 nmUV 降解有机物的机理, 讨论 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿的动力学研究。

研究任何一个化学反应, 往往要注意两个重要的方面。首先要弄清发生这个化学反应的可能性、反应的方向、反应发生的限度。在探讨这些问题时, 不考虑时间因素, 只与化学反应的起始状态和终结状态有关, 这类问题是靠化学热力学来解决的。另一个重要方面, 要弄清这个化学反应体系从一个状态到另一个状态所经历的过程细节、过程所需的时间以及影响这种过程的条件, 也就是需要研究化学反应速度的规律, 这类问题是靠化学动力学来解决的。研究 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿的反应动力学, 目的是解决 185 nmUV 光化学反应的速率问题, 是研究反应中浓度、温度、催化剂等因素对反应速率的影响^[1, 2], 了解光化学反应所遵循的规律、反应历程和途径, 经过哪些步骤才转化为最终产物。

1 185 nmUV 降解二苯甲酮和孔雀石绿的动力学模型

185 nm 紫外线是一种波长较短、能量较高的紫外线, 其能量相当于 6.7 eV。水对 185 nmUV 有很强的吸收, 吸收后水裂解产生强氧化活性中间体羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[3, 4], $\cdot\text{OH}$ 再与有机物作用达到降解有机物的效果。图 1 是 185 nmUV 光反应器示意图。

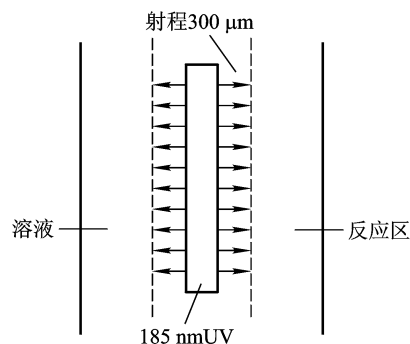


图 1 185 nmUV 光反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the 185 nmUV photochemical reactor

185 nmUV 对水有强烈的吸收, 因此 185 nm 紫

[收稿日期] 2006-06-19; 修回日期 2007-05-10

[作者简介] 闻瑞梅(1933-), 女, 湖北浠水县人, 同济大学电子信息工程学院教授, 博导, 长期从事水化学基础, 水气处理及表征技术, 环保治理及检测技术的研究

外光的射程仅为 $300 \mu\text{m}^{[5]}$ 。也就是说只有进入紫外灯周围 $300 \mu\text{m}$ 范围内(即反应区内)的溶液才参加反应,而在反应区外,有机物不能被 185 nmUV 降解。所以, 185 nmUV 降解有机物溶液的反应速率与进入反应区的有机物的量成正比。而所研究的光反应体系是一个循环体系,因而进入反应区的有机物的量和溶液浓度成正比;进入反应区的有机物的量和溶液的流速成正比;进入反应区的有机物的量和溶液总体积成反比。根据以上分析,可以得到:

$$K = -dC/dt = AQC/V_0 \quad (1)$$

$$-dC/C = (AQ/V_0)dt \quad (2)$$

$$\int_{C_0}^C - (1/C)dC = \int_0^t (AQ/V_0)dt \quad (3)$$

$$\ln(C_0/C) = (AQ/V_0)t + A_0 \quad (4)$$

其中 K 为反应速率 [$\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$], C 为 t 时刻反应物的浓度 (mg/L), t 为时间 (min), Q 为反应器的循环流速 (L/h), A 为指前因子, C_0 为反应物的初始浓度 (mg/L), V_0 为初始反应器体积 (L), A_0 为常数。

从式(1)至式(4)可以看出: 185 nmUV 降解水中的有机物质理论上符合一级动力学(或准一级动力学)规律,因此在后面分析 185 nmUV 降解水中有机物质研究中都用一级动力学(或准一级动力学)方程来进行拟合,讨论 185 nmUV 降解水中有机物的规律。

2 185 nmUV 降解二苯甲酮和孔雀绿的动力学分析

2.1 185 nmUV 降解水中二苯甲酮的动力学分析

185 nmUV 降解水中浓度分别为 $5 \text{ mg}/\text{L}$, $10 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $20 \text{ mg}/\text{L}$ 的二苯甲酮溶液 60 min , 每隔 15 min 取样分析,以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图,通过最小二乘法进行线性回归。结果如图 2 所示。

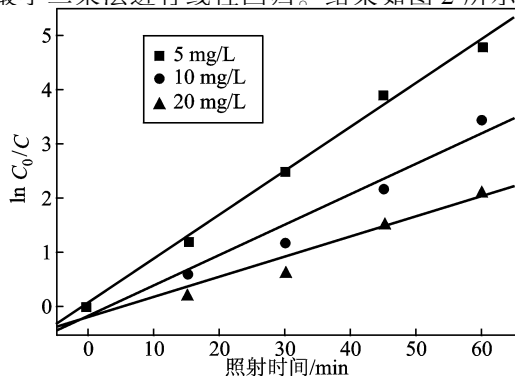


图 2 185 nmUV 降解不同浓度二苯甲酮溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 2 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of diphenyl ketone with different concentrations by 185 nmUV irradiation

表 1 是根据图 2 和图 3 得出的不同浓度二苯甲酮在 185 nmUV 照射下的动力学方程、相关系数 R 、反应速率常数 k 及半衰期 $t_{0.5}$ 。

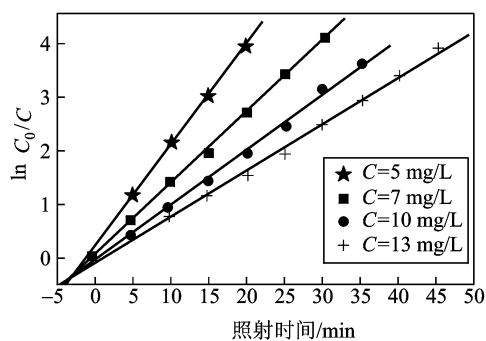


图 3 185 nmUV 降解不同浓度孔雀绿溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 3 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of malachite green with different concentrations by 185 nmUV irradiation

表 1 不同浓度的二苯甲酮溶液在 185 nmUV 照射下的动力学方程拟合参数

Table 1 The regression parameters of kinetic equation for degradation of diphenyl ketone with different concentrations by 185 nmUV irradiation

$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(C_0/C)$	R	k/min^{-1}	$t_{0.5}/\text{min}$
5	$0.032 + 0.082t$	0.998	0.082	8.45
10	$-0.2 + 0.056t$	0.986	0.056	12.38
20	$-0.2 + 0.037t$	0.989	0.037	19.73

由图 2 和表 1 可以看出:在初始体积、 pH 值、流速不变的情况下,二苯甲酮溶液的初始浓度增大,反应速率常数减小,半衰期增大。这和一般有机物的光降解规律相吻合。 185 nmUV 降解水中的二苯甲酮的过程用准一级动力学方程进行拟合,其线性很高,线性相关系数都大于 0.985,因而也就从实验上验证了 185 nmUV 降解水中的二苯甲酮是符合准一级动力学规律的,与理论分析非常吻合。

2.2 185 nmUV 降解水中的孔雀石绿动力学分析

185 nmUV 降解水中浓度分别为 $3 \text{ mg}/\text{L}$, $7 \text{ mg}/\text{L}$, $10 \text{ mg}/\text{L}$, $13 \text{ mg}/\text{L}$ 的孔雀绿溶液 $20 \sim 45 \text{ min}$, 每隔 5 min 取样分析,以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图,通过最小二乘法进行线性回归,结果见图 3。表 2 是根据图 3 得出的不同浓度孔雀石绿在 185 nmUV 照射下的动力学方程、相关系数 R 、反应速率常数 k 及半衰期 $t_{0.5}$ 。

表2 不同浓度的孔雀绿溶液在 185 nmUV 照射下的动力学方程拟合参数

Table 2 Regression parameters of kinetic equation for degradation of malachite green with different concentrations by 185 nmUV irradiation

$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(C_0/C)$	R	k/min^{-1}	$t_{0.5}/\text{min}$
3	$0.108 + 0.196t$	0.998	0.196	3.54
7	$-0.155 + 0.138t$	0.9997	0.138	5.02
10	$-0.1 + 0.105t$	0.999	0.105	6.60
13	$-0.1 + 0.0855t$	0.998	0.0855	8.11

从图3和表2可以看出,185 nmUV 降解水中的孔雀石绿的 $\ln(C_0/C)$ 与照射时间有很好的直线关系,其线性相关系数都大于 0.99,上述分析从实验上验证了 185 nmUV 降解水中的孔雀绿是符合准一级动力学规律的,并且随浓度的增大其反应速率常数减小,半衰期增大。

3 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀绿的速率常数 k 的分析

反应速率常数 k 是化学反应动力学的一个重要参数,它的大小直接反映了化学反应速率的快慢,它不受浓度的影响,反应速率常数和反应温度、反应介质、催化剂等有关。由前面理论分析得到 185 nmUV 降解水中的有机物的动力学方程为:

$$\ln(C_0/C) = (AQ/V_0)t + A_0$$

而一般的(准)一级动力学方程都是

$$\ln(C_0/C) = kt + a \quad (5)$$

由上面两式可以得出

$$k = AQ/V_0 \quad (6)$$

从式(6)可以看出,反应速率常数 k 和流速 Q 成正比,和溶液的初始体积 V_0 成反比。

4 初始体积 V_0 与 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿反应速率常数 k 之间的关系

4.1 初始体积 V_0 与 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和的反应速率常数 k 之间的关系

185 nmUV 降解水中初始体积分别为 1.0 L, 1.2 L, 1.4 L 的二苯甲酮溶液 60 min,每隔 15 min 取样分析,以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图,通过最小二乘法进行线性回归,如图4所示。

由图4可以看出二苯甲酮在 185 nmUV 照射下的光降解行为符合准一级反应动力学规律。

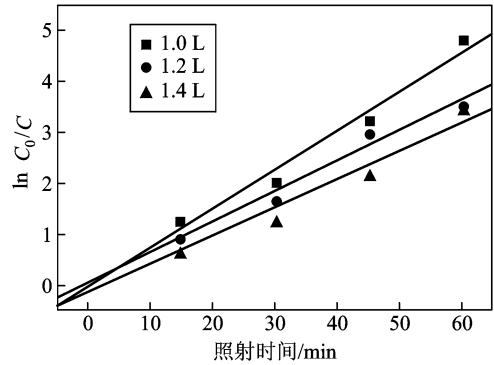


图4 185nmUV 降解不同初始体积二苯甲酮溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 4 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of diphenyl ketone with different initial volumes by 185 nmUV irradiation

根据表3数据用 $1/V_0 - k$ 作图,并用直线拟合,得出图5。

表3 不同初始体积的二苯甲酮溶液在 185 nmUV 照射下的动力学方程拟合参数

Table 3 The regression parameters of kinetic equation for degradation of diphenyl ketone with different initial volumes by 185 nmUV irradiation

V_0/L	V_0^{-1}/L^{-1}	$\ln(C_0/C)$	R
1.0	1.0	$0.044 + 0.062t$	0.993
1.2	0.83	$0.03 + 0.058t$	0.993
1.4	0.71	$-0.2 + 0.056t$	0.984

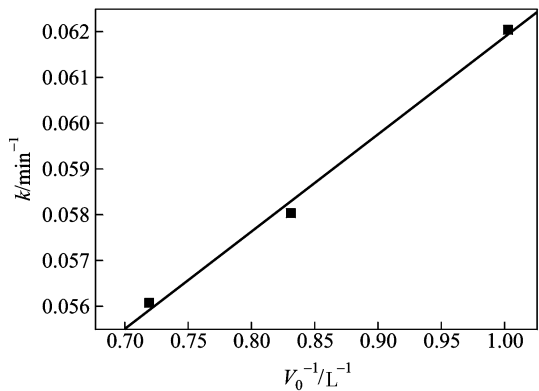


图5 185nmUV 降解二苯甲酮溶液初始体积倒数与反应速率常数 k 的关系

Fig. 5 Regression between the reciprocal of initial volume and rate constant k for degradation of diphenyl ketone by 185 nmUV irradiation

从图5可以看出:二苯甲酮溶液初始体积的倒

数($1/V_0$)与反应速率常数 k 有很好的线性关系,其线性相关系数 $R = 0.997$, 得出直线方程为

$$k = -0.036 + 1.35/V_0 \quad (7)$$

4.2 初始体积 V_0 与 185 nmUV 降解水中孔雀绿的反应速率常数 k 之间的关系

185 nmUV 降解水中初始体积分别为 1.0 L, 1.2 L, 1.4 L 的孔雀绿溶液 35 min, 每隔 5 min 取样分析, 以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图, 通过最小二乘法进行线性回归, 结果如图 6 所示。

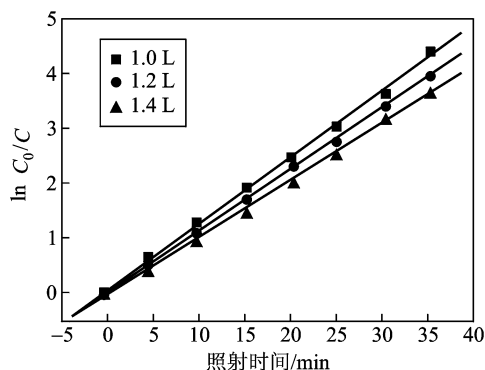


图 6 185 nmUV 降解不同初始体积的孔雀绿溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 6 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of malachite green with different initial volumes by 185 nmUV irradiation

从图 6 可以看出, $\ln(C_0/C) - t$ 之间有很好的线性关系, 由图 6 可得出相应的动力学方程、相关系数、反应速率。

表 4 不同初始体积的孔雀绿溶液在 185 nmUV 照射下的动力学方程拟合参数

Table 4 The regression parameters of kinetic equation for degradation of malachite green with different initial volumes by 185 nmUV irradiation

V_0/L	V_0^{-1}/L^{-1}	$\ln(C_0/C)$	k/min^{-1}	R
1.0	1.0	$-0.018 + 0.122t$	0.122	0.9994
1.2	0.83	$-0.039 + 0.113t$	0.113	0.9992
1.4	0.71	$-0.079 + 0.108t$	0.108	0.9994

根据表 4 中的数据对 $1/V_0 - k$ 作图, 用直线方程来拟合, 得出图 7。

从图 7 可以看出, 185 nmUV 降解水中的孔雀绿的初始体积的倒数 ($1/V_0$) 和反应速率常数 k 之间有很好的线性关系, 其线性相关系数 $R = 0.996$ 。得出直线方程为:

$$k = -0.935 + 1.56/V_0 \quad (8)$$

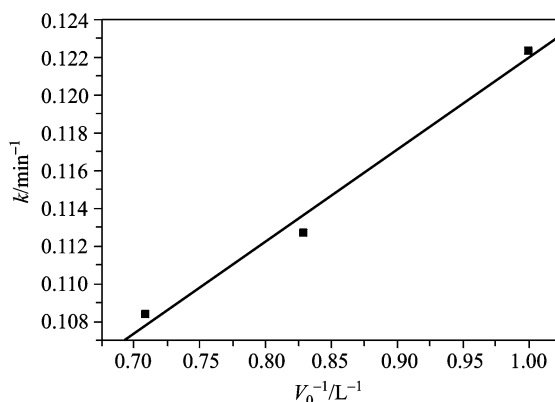


图 7 185 nmUV 降解孔雀绿溶液初始体积倒数与反应速率常数 k 的关系

Fig. 7 Regression between the reciprocal of initial volume and rate constant k for degradation of malachite green by 185nmUV irradiation

通过上述实验验证了 185 nmUV 降解水中的有机物的反应速率常数 k 和溶液初始体积 V_0 成反比的关系。

5 流速 Q 与 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀绿的反应速率常数 k 之间的关系

5.1 流速 Q 与 185 nmUV 降解水中二苯甲酮的反应速率常数 k 之间的关系

185 nmUV 降解水中的二苯甲酮溶液 1.4 L, 分别将流量控制在 40 L/h, 70 L/h, 20 L/h, 照射 60 min, 每隔 15 min 取样分析, 以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图, 通过最小二乘法进行线性回归, 结果如图 8 所示。

由图 8 可以得出 185 nmUV 照射水中不同流速的二苯甲酮溶液的降解规律符合准一级反应动力学规律。表 5 是 185 nmUV 降解不同流速下二苯甲酮的动力学方程、相关系数 R 、反应速率常数 k 及半衰期 $t_{0.5}$ 。

表 5 不同流速下二苯甲酮溶液在 185 nmUV 照射下的动力学方程拟合参数

Table 5 The regression parameters of kinetic equation for diphenyl ketone degradation of with different flow rates by 185nmUV irradiation

$Q/L \cdot h^{-1}$	$\ln(C_0/C)$	R	k/min^{-1}	$t_{0.5}/\text{min}$
40	$-0.062 + 0.036t$	0.997	0.036	19.25
70	$-0.2 + 0.056t$	0.994	0.056	12.38
90	$-0.186 + 0.063t$	0.986	0.063	11.00

由图 8 和表 5 可以看出流速增大, 反应速率常

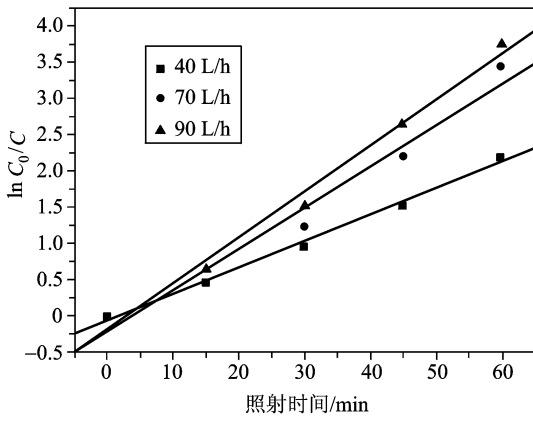


图8 185 nmUV 降解不同流速二苯甲酮溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 8 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of diphenyl ketone with different flow rates by 185 nmUV irradiation

数增大,半衰期减小。这是因为在浓度,初始体积一定的情况下,流速越大,循环一次所需要的时间就越短,单位时间内进入反应区的反应物就越多,因而反应速率常数增大,降解效果就好。185 nmUV 照射水中不同流速的二苯甲酮溶液的降解规律符合准一级反应动力学规律。

前面从理论上分析了反应速率常数 k 和流速 Q 成正比关系,下面从实验上来验证。

以二苯甲酮溶液的反应速率常数 k 对流速 Q 作图,用直线拟合得到图9。

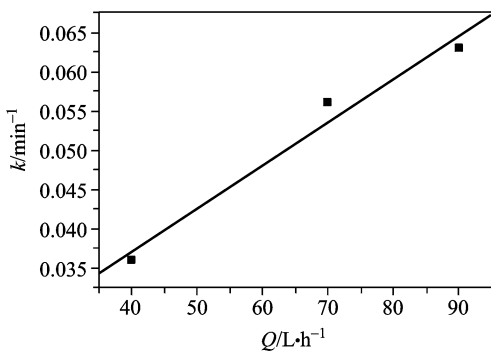


图9 185 nmUV 降解二苯甲酮溶液流速 Q 与反应速率常数 k 的关系

Fig. 9 Regression between the flow rates Q and rate constant k for degradation of diphenyl ketone by 185 nmUV irradiation

由图9可以看出二苯甲酮溶液的反应速率常数

k 对流速 Q 之间成比较好的线性关系,其线性相关系数 $R = 0.988$,得到的直线方程为

$$k = 0.015 + 0.00055Q \quad (9)$$

5.2 流速 Q 与 185 nmUV 降解水中孔雀绿的反应速率常数 k 之间的关系

185 nmUV 降解水中的孔雀绿溶液 1.4 L, 分别将流量控制在 40 L/h, 70 L/h, 110 L/h, 150 L/h 照射 35 min, 每隔 5 min 取样分析, 以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图, 通过最小二乘法进行线性回归, 结果如图 10 所示。

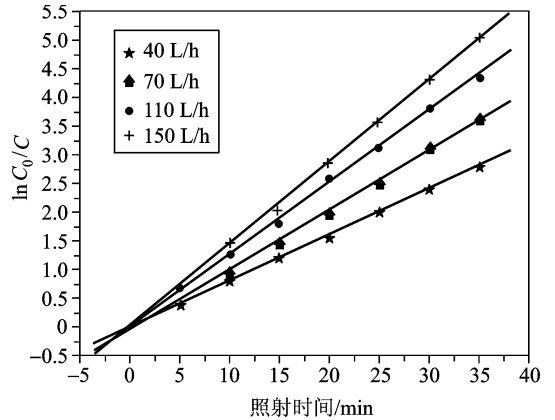


图10 185 nmUV 降解不同流速的孔雀绿溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 10 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of malachite green with different flow rate by 185 nmUV irradiation

由图 10 可以得出 185 nmUV 照射不同流速的孔雀绿溶液的降解规律符合准一级动力学规律; 孔雀绿溶液的流速增大, 反应速率常数增大, 半衰期减小。这是因为在其他条件都相同的情况下, 流速越大, 循环一次所需要的时间就越短, 单位时间内进入反应区的反应物就越多, 因而反应速率常数增大, 降解效果就好。

以孔雀绿溶液的反应速率常数 k 对流速 Q 作图, 用直线拟合, 得到图 11。

由图 11 可以看出: 185 nmUV 降解水中孔雀绿溶液的流速 Q 与反应速率常数 k 有很好的线性关系, 相关系数 $R = 0.9907$, 用直线拟合的方程为

$$k = 0.06 + 0.00056Q \quad (10)$$

通过上述实验与分析, 验证了 185 nmUV 降解水中的有机物的反应速率常数 k 和溶液流速 Q 成正比例的关系。

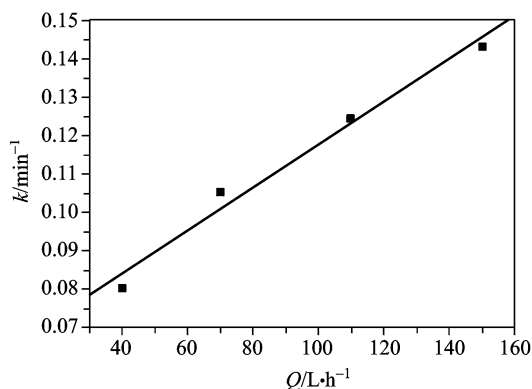


图 11 185 nmUV 降解孔雀绿溶液的流速 Q 与反应速率常数 k 的关系

Fig. 11 Regression between the flow rates Q and rate constant k for degradation of malachite green by 185 nmUV irradiation

5.3 H_2O_2 对 185 nmUV 降解二苯甲酮和孔雀石绿溶液性能的影响

一般来说,水中微量的有机物很难被 H_2O_2 氧化,对高浓度难降解的有机污染物,仅使用过氧化氢效果也不理想。而紫外光的引入,大大提高了 H_2O_2 的处理效果,使其成为一种很具有吸引力的废水处理新技术。

配置含 H_2O_2 浓度分别为 0 mg/L, 0.001 mg/L, 0.01 mg/L, 0.1 mg/L 的 10 mg/L 的二苯甲酮溶液和含 H_2O_2 浓度分别为 0 mg/L, 0.0005 mg/L, 0.002 mg/L, 0.01 mg/L, 0.1 mg/L 的 10mg/L 孔雀石绿溶液置于 185 nmUV 反应器中。用 185 nmUV 照射,隔一定时间取样分析,以 $\ln(C_0/C)$ 对照射时间作图,通过最小二乘法进行线性回归。结果如图 12 和图 13 所示。

从图 12 和 13 可见看出, $\ln(C_0/C)$ 与照射时间 t 有很好的线性关系,这说明在有氧化剂 H_2O_2 存在的情况下,185 nmUV 降解水中的二苯甲酮和孔雀石绿溶液的过程依然符合准一级反应动力学规律。 H_2O_2 的存在能够大大提高二苯甲酮和孔雀石绿的降解速率。 H_2O_2 浓度为 0.01 mg/L 时,降解反应速率常数 k 最大,即在二苯甲酮和孔雀石绿溶液中加入 0.01 mg/L 的 H_2O_2 ,可以使 185 nmUV 达到最佳的降解效果。

H_2O_2 浓度增加反应速率常数 k 增大的原因是:在 185 nmUV 的照射下发生以下反应

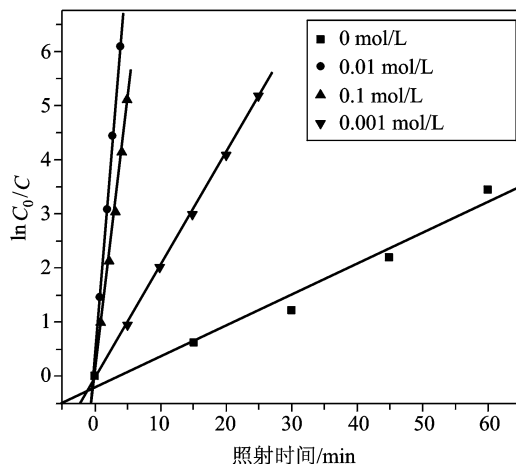


图 12 185nmUV 降解含不同 H_2O_2 浓度的二苯甲酮溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 12 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of diphenyl ketone with different H_2O_2 concentrations by 185 nmUV irradiation

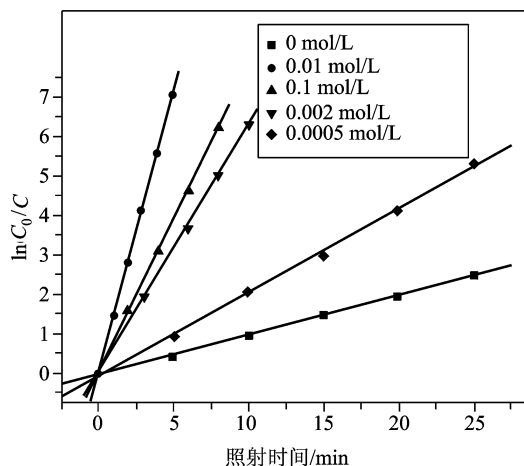


图 13 185 nmUV 降解含不同 H_2O_2 浓度的孔雀石绿溶液的 $\ln(C_0/C) - t$ 回归图

Fig. 13 Regression curves of $\ln(C_0/C) - t$ vs time for degradation of malachite green with different H_2O_2 concentrations by 185 nmUV irradiation



反应体系中 $\cdot OH$ 的浓度增加了,因而增大了 185 nmUV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿溶液的反应速率常数 k 。但 H_2O_2 又是 $\cdot OH$ 的消灭剂, H_2O_2 能与 $\cdot OH$ 发生化学反应,以减少 $\cdot OH$ 含量^[2],它们之间存在一个竞争平衡:

