

臭氧氧化水中多菌灵的动力学研究

郑明锋^{1,2}, 尤民生¹, 顾晓军¹, 龚雪梅²

(1 福建农林大学应用生态研究所, 福建 福州 350002; 2 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002)

摘 要: 在半序批反应器中, 研究了 O₃ 氧化水中多菌灵的动力学, 确定了相对于 O₃ 和水中多菌灵的臭氧化反应的反应级数。结果表明, O₃ 氧化多菌灵为准 2 级反应, 水中多菌灵的臭氧化反应速率方程为: $k = 1.11 \times \exp(-48864/RT)$ (L · mol⁻¹ · s⁻¹), 表观反应活化能约为 48.86 kJ · mol⁻¹。

关键词: 臭氧氧化; 动力学; 多菌灵; 臭氧; 速率常数

中图分类号: X 712 文献标识码: A

Ozonation kinetics of aqueous carbendazim

ZHENG Ming-feng^{1,2}, YOU Min-sheng¹, GU Xiaojun¹, GONG Xue-mei²
(1. Institute of Applied Ecology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China; 2. Department of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: In a semi-batch reactor, the ozonation kinetics of aqueous carbendazim was explored. The reaction order relative to both dissolved ozone and carbendazim belonged to a first-order type. Thus, the ozonation of aqueous carbendazim followed a quasi-second order reaction. Furthermore, the reaction rate constant was given as $k = 1.11 \times \exp(-48864/RT)$ (L · mol⁻¹ · s⁻¹), the apparent activation energy was about 48.86 kJ · mol⁻¹.

Key words: ozonation; kinetics; carbendazim; ozone; rate constant

O₃ 作为一种强氧化剂、消毒剂、精制剂和催化剂等已广泛应用于化工、石油、纺织、食品及香料等工业^[1-2]。近年来, 随着工业的发展, 环境污染日益严重, 在水处理及水污染治理方面又出现了新的问题。臭氧化法作为有效的废水深度处理手段之一, 具有氧化能力强、反应快、使用方便、不产生二次污染等一系列优点而逐渐受到人们的重视。

多菌灵 [MBC (methyl-2-benzimidazole carbamate)] 是一种优良的广谱内吸性传统杀菌剂, 不仅对水稻稻瘟病、纹枯病、三麦赤霉病、油菜菌核病及棉花、蔬菜等的苗期病害, 以及山芋、花生、甜菜、果树等作物由真菌引起的多种病害均有较好的疗效^[3], 还可用于纺织品、纸张、皮革等防霉、防腐和水果保鲜。近年来, 由多菌灵衍生出的新的农药产品和复配制剂不断涌现, 并相继应用于防治各种病害。其中, 运用多菌灵有机酸盐防治柑橘贮藏期病害比多菌灵具有更好的防效^[4-5]。然而, 多菌灵作为苯并咪唑类杀菌剂, 对人、畜和植物均有毒性, 并且毒性比较稳定^[6-7], 这就不可避

免导致多菌灵在水、废水、土壤和农产品中的残留, 从而威胁农产品和环境的安全性。因此, 寻找一种安全有效的方法来降解它具有很重要的意义。

关于应用紫外线、碱和溶解氧的介质等来降解水中多菌灵均有报道^[8-9]。但应用臭氧化多菌灵及其动力学模型尚未见报道。本文应用臭氧对水中的多菌灵进行降解试验, 以期对建立安全有效的降解水中多菌灵的方法和方案提供理论依据。

1 材料与 方法

1.1 材料

多菌灵原药 (98%): 江苏省新沂农药有限公司; 盐酸、氢氧化钠和硫代硫酸钠等均为分析纯。

1.2 试验仪器

PD-501 型- 便携式多功能测量仪 (上海伟业仪器厂), 752 型紫外分光光度计 (上海光谱仪器有限公司), ZW-20g 臭氧发生器 (山东志伟科技有限公司), 25QY-2 型自吸式气液混合泵 (杭州南方特种泵厂)。

收稿日期: 2006- 02- 15 初稿; 2006- 11- 25 修改稿
作者简介: 郑明锋 (1967-), 男, 福建农林大学在职博士生, 主要研究方向为农药学和食品科学。
通讯作者: 尤民生 (1954-), 男, 教授, 博士生导师 (E-mail: msyou@fjau.edu.cn)。

1.3 方法

1.3.1 测定方法 臭氧水浓度测定采用靛兰二磺酸钠分光光度法^[10-11] (GB/T 15437 1995); 多菌灵浓度测定采用紫外分光光度法^[12]。

1.3.2 试验装置和流程 试验采用有效容积为 10.0 L 的半序批式反应器, 整个装置由长方形玻璃反应缸 (高为 12 cm, 边长为 10 cm × 10 cm)、臭氧发生器、气液混合泵、PHS-25 型酸度/温度感应仪以及气体流量计和液体流量计等组成 (图 1)。整个反应器浸没在精度为 ±0.5℃ 的水浴中。多菌灵原药先溶于 pH 为 2.0 的 HCl 溶液中, 用磁力搅拌器搅拌 2 h 后经 0.45 μm 超滤并分析其浓度, 保存于 0℃ 冰箱中待用; 反应体系 pH 值用 0.01 mol·L⁻¹ 盐酸和 0.01 mol·L⁻¹ 氢氧化钠调节, 在确定反应计量比的试验中 pH 调为 2.0, 其他试验中 pH 为 7.0。臭氧以氧气为气源由臭氧发生器 (最大产生量为 20 g·h⁻¹) 经气液混合泵溶入水中; 在试验前先用纯水冲洗反应器, 再用臭氧预氧化 5 min 以去除反应器中可能消耗臭氧的成分, 然后排空, 并用蒸馏水冲洗 2 次, 而后将蒸馏水 (9.0 L) 注入反应器内。在氧化过程中, 水样以 850 L·h⁻¹ 的速度循环。在试验条件下的预备试验结果表明, 臭氧发生器开启时间持续 10 min, 水中臭氧浓度可达到与氧气气流速度相应的平衡浓度。当水中臭氧浓度达到设定值时投加 1.0 L 设定浓度的多菌灵溶液进行反应并开始计时, 分别在规定的时间内取 50 ml 反应混合液于预先加入 0.5 ml 的 0.1 mol·L⁻¹ 的硫代硫酸钠水溶液的三角烧瓶中以终止反应, 供紫外分光光度仪测定即时多菌灵浓度。

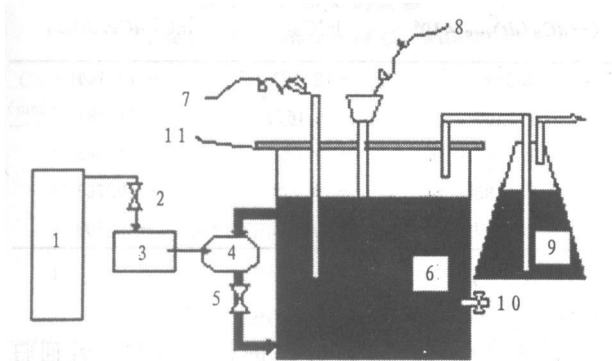


图 1 试验装置示意图

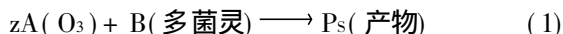
Fig 1 Schematic diagram of experimental installation

1 氧气瓶, 2 气体流量计, 3 臭氧发生器, 4 气液混合泵, 5 液体流量计, 6 玻璃反应缸, 7 pH/温度感应头, 8 进样口, 9 K1 臭氧尾气回收瓶, 10 取样口, 11 PTFE 密封盖。

1.3.3 试验内容 在 pH = 2.0、T = 293 K 的条件下通过测定反应过程中同时间的 O₃ 和多菌灵反应损失的浓度比, 来确定氧化过程中多菌灵与 O₃ 的反应计量比。

在确定反应级数和动力学的试验中, 反应器中先注入 9.0 L 的蒸馏水, 使反应体系水浴恒温到设定温度后, 然后开启臭氧发生器 5 min 使其稳定后, 开启气液混合泵并调节臭氧进气流量使在反应液中臭氧饱和后, 加入 1.0 L 一定浓度的多菌灵并开始计时, 分别在规定时间内取 50 ml 反应混合液于预先加入 0.5 ml 的 0.1 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠水溶液的三角烧瓶中以终止反应, 供紫外分光光度仪测定多菌灵浓度。

1.3.4 动力学研究方法 O₃ 在反应过程中的传质速率会因反应而增强, 预备试验表明, O₃ 与多菌灵的反应区域处于慢速区域, 反应在液相中进行的, 所以, 该试验条件下 O₃ 在水中的传质速率远大于化学反应速率, 反应速率受化学反应控制。将臭氧水和多菌灵溶液混合后, 发生下列均相臭氧化反应。多菌灵的臭氧化速率方程可以由下式表示:



z 为化学计量比, 所以基于上述反应多菌灵的衰减速率为:

$$-dC_B/dt = kC_A^m C_B^n \quad (2)$$

式中 A 代表 O₃, B 代表多菌灵。为避免反应中间产物的干扰, 采用初始浓度微分法确定多菌灵的反应级数。在测定多菌灵的反应级数实验中 O₃ 摩尔浓度远大于多菌灵摩尔浓度, 故 O₃ 的浓度可看成常数。因此, 方程 (2) 可化简为

$$f'(t) = -dC_M/dt = k' C_B^n \quad (3)$$

$$\text{其中, 表观速率常数 } k' = kC_A^m \approx kC_{A0}^m \quad (4)$$

对 C_M 和 t 的关系进行非线性回归得到函数 $C_B = f(t)$, 再对 $C_B = f(t)$ 求导得到其微分式。当 $t = 0$ 时,

$$\ln(-dC_B/dt)_{t=0} = \ln k' + n \ln C_{B0} \quad (5)$$

从 $\ln(-dC_B/dt)_{t=0}$ 对 $\ln C_{B0}$ 的关系图的斜率可以得到 n 的值。

在确定 O₃ 的反应级数的试验中, O₃ 的反应浓度保持在不同的平衡浓度, 公式 (4) 表明, 在对数坐标轴上由 k' 和 $\ln C_{A0}$ 的关系作图可以得到一直线, 臭氧化反应相对于臭氧的反应级数就可以由直线的斜率确定, 如方程 (6) 所示:

$$\ln k' = \ln k + m \ln C_{A0} \quad (6)$$

在式 (2) ~ (6) 中, C_A : 溶解水中 O₃ 浓度 (mol·L⁻¹), C_{A0} : 初始 O₃ 浓度 (mol·L⁻¹); C_B : 多

菌灵浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C_{B0} : 初始多菌灵浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); m : 相对于臭氧的反应级数 (无因次), n 相对于多菌灵的反应级数(无因次)。

1.3.5 数据分析 文中统计分析使用 Excel 与 Data Processing System(DPS) 完成。

2 结果与讨论

2.1 反应计量比

图 2 为多菌灵与 O_3 的反应计量比。因为在 pH 值为 2.0 时的蒸馏水中臭氧的自降解半衰期长(97 min), 所以在该反应中 O_3 的自降解可以忽略其作用, 因此有下式:

$$\frac{dC_B}{dt} = z \frac{dC_A}{dt} \tag{7}$$

z 为反应计量比[$\text{O}_3(\text{mol}) / \text{MBC}(\text{mol})$], 从图 2 可以看出 z 的均值约为 4.3。

2.2 多菌灵反应级数的确定

图 3 是在不同的初始条件下, 不同多菌灵初始浓度 (5.23×10^{-6} 、 10.47×10^{-6} 、 15.70×10^{-6} 、 20.93×10^{-6} 、 $26.16 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对臭氧化反应速率的影响。

对图 3 中试验数据 $C_B \sim t$ 的关系进行多项式函数 $C_B = f(t)$, 拟合和计算结果见表 1 所列。

图 4 是 $\ln(-dC_B/dt)_{t=0}$ 对 $\ln C_{B0}$ 的关系图, 其线性回归的斜率即多菌灵的反应级数 $n = 1.0007$, 表明了在本试验条件下, 臭氧化反应相对于多菌灵浓度是 1 级。

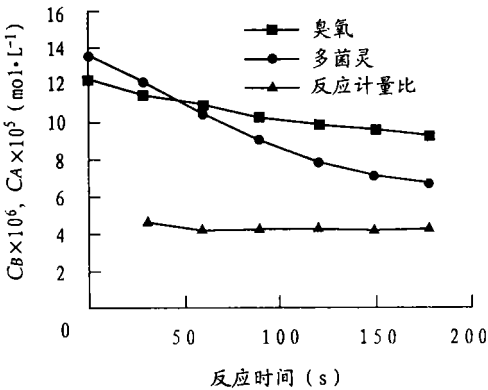


图 2 反应化学计量比
Fig 2 Stoichiometric proportion of dissolved ozone and carbendazim with time

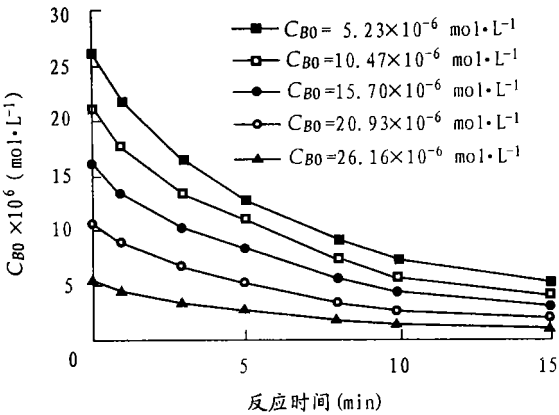


图 3 不同多菌灵浓度随反应时间关系
Fig 3 Evolution of different concentrations of MBC

表 1 多菌灵臭氧化动力学试验反应级数 n 的确定
Table 1 Determination of ozonization reaction order for MBC

$C_{B0} \times 10^6$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$f(t) \times 10^5$	R^2	$(-dC_B/dt)_{t=0} \times 10^6$	$\ln C_{B0}$	$\ln(-dC_B/dt)_{t=0}$
5.23	$C_B = 0.0203 t^2 - 0.5701 t + 5.0203$	0.991	0.5295	-12.161	-12.149
10.47	$C_B = 0.0469 t^2 - 1.2347 t + 10.164$	0.996	1.1409	-11.4671	-11.381
15.70	$C_B = 0.0619 t^2 - 1.7233 t + 15.161$	0.993	1.5995	-11.062	-11.043
20.93	$C_B = 0.0814 t^2 - 2.2811 t + 20.088$	0.991	2.1183	-10.774	-10.762
26.16	$C_B = 0.1098 t^2 - 2.9503 t + 25.097$	0.991	2.7307	-10.551	-10.508

2.3 O_3 反应级数的确定

图 5 是多菌灵的 O_3 氧化降解试验在温度 293 K, 多菌灵初始浓度为 $2.62 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值= 7.0 条件下, 不同初始 O_3 浓度 ($1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对反应表观速率 k' 的影响。

根据式 (6) 对图 4 中数据作非线性回归得到

C_{A0} 和 k' 的关系见表 2。
对表 2 中 C_{A0} 对 k' 数据进行乘幂非线性回归得:
 $k' = 0.1205 C_{A0}^{1.0225} (\text{min}^{-1})$
 m 值为 1.0225 也接近 1, 所以相对 O_3 浓度的反应级数也为 1 级。
2.4 温度对氧化速率常数影响
根据 Arrhenius 定理, 反应速率常数可表达为

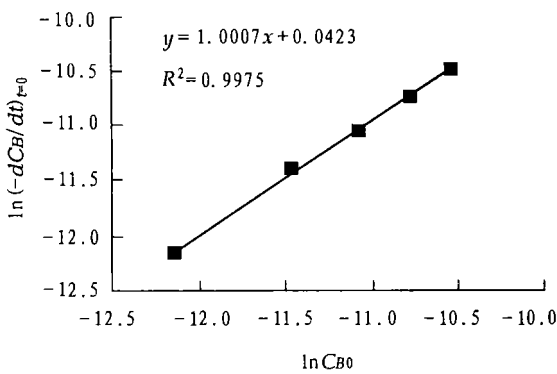


图 4 多菌灵反应级数的确定

Fig 4 The reaction order of the dissolved MBC

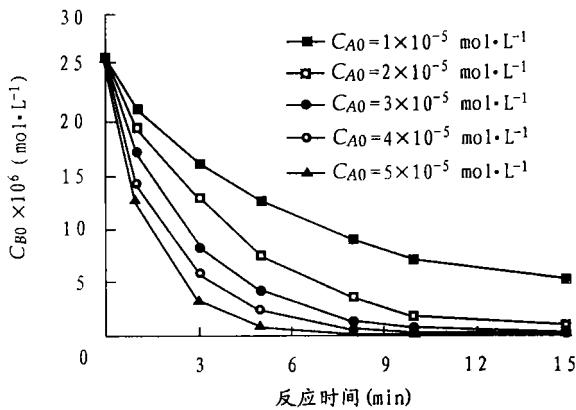


图 5 不同臭氧浓度对反应速度的影响

Fig 5 Effects of dissolved ozone concentration on the reaction rate

温度的函数:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \tag{8}$$

表 2 C_{A0} 和 k' 的关系
Table 2 The relation of C_{A0} with k'

$C_{A0} \times 10^5$ (mol · L ⁻¹)	$C_M = f(t) \times 10^6$	R^2	k' (min ⁻¹)
1	$C_M = 25.10 \exp(-0.1273 t)$	0.9874	0.1273
2	$C_M = 26.06^* \exp(-0.2527^* t)$	0.9989	0.2527
3	$C_M = 26.24^* \exp(-0.3797^* t)$	0.9997	0.3797
4	$C_M = 26.05^* \exp(-0.5018^* t)$	0.9998	0.5018
5	$C_M = 26.18^* \exp(-0.6813^* t)$	1	0.6813

图 6 是在 $C_{B0} = 2.62 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{A0} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH = 7.0, 温度在 288~303 K 范围对反应速率常数的影响, 从图 5 看出, 随着温度的升高, 反应速率明显增大, 符合一般化学反应规律。通过对图 6 的回归分析得

$$\ln k = -5877.6/T + 25.436, R^2 = 0.9975 \tag{9}$$

变换得 Arrhenius 方程:
$$k = 1.11 \times 10^{11} \times \exp(-48864/RT) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \tag{10}$$

所以从模型 (10) 中可以得到该反应的表现化学活化能 $E_a = 48.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

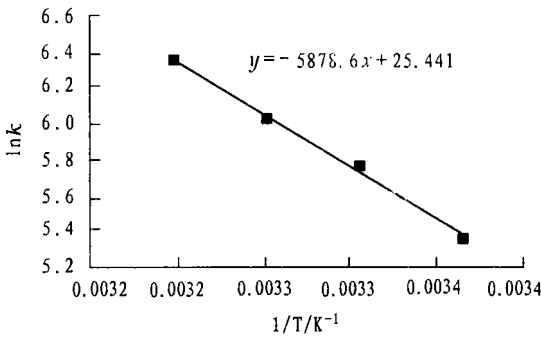


图 6 O_3 氧化多菌灵的 Arrhenius 曲线

Fig 6 The arrhenius curve of ozonization of MBC

3 结 论

3.1 O_3 氧化水中多菌灵反应的反应计量比为 4:3; 在试验条件下, 相对于臭氧和多菌灵的反应级数均为 1 级, 总反应级数为拟 2 级。

3.2 O_3 氧化水中多菌灵反应的速率方程为: $k = 1.11 \times 10^{11} \times \exp(-48864/RT)$, 表观反应活化能约为 $48.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] BENITEX F J, ACERO J L. Oxidation of MCPA and 2, 4- D by UV radiation, ozone, and the combinations $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. J Environ Sci Health B, 2004, 39 (3): 393 - 409.

[2] COLLIVIGNARELLI C, S SORLINI AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation [J]. Water Sci Technol, 2004, 49 (4): 51- 56.

[3] 马什 R W. 内吸性杀菌剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 152- 157.

[4] 李俊凯, 郭敦成. 灭菌促长剂增效机理的初步研究 [J]. 中国农业科学, 1999, 32 (2): 66- 71.

[5] 郭敦成, 姚安庆, 蔡哲斌, 等. 灭菌促长剂 (枯萎立克) 药效试验初报 [J]. 湖北化工, 1999, (增刊): 95- 96.

[6] HUTSON D H, ROBERTS T R, JEWESS P J. Carben-dazim [M] // Hutson D H, Roberts T R (Eds), Metabolic pathways of agrochemicals part 2 Insecticides and fungicides. Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 1999: 1120- 1124.

[7] READMAN J W, ALBANIS T A, BARCELO D, GALASSI S, et al. Fungicide contamination of mediterranean estuarine wa-

ters: results from MEDPOL pilot survey [J]. Mar Pollut Bull, 1997, 34 (4): 259– 263.

[8] P M AZELLIER 翁 LEROY J, DE LAAT B Legube Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modeling [J]. Environ Chem Lett, 2003, 1: 68– 72.

[9] PANADES R, IBARZ A, ESPLUGAS S Photodegradation of carbendazim in aqueous solutions [J]. Water Res, 2000, 34 (11): 2951– 2954.

[10] BADER H, HONGINE J. Determination of ozone in water by Indigo Method [J]. Water Res, 1981, 15: 449– 451.

[11] 张全忠, 吴潘, 梁斌, 等. 液相中臭氧浓度的检测 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (4): 30– 32.

[12] 李俊凯, 易金兰, 程玲. 柑橘中多菌灵残留量紫外光谱分析 [J]. 湖北农学院学报, 2001, 21 (2): 131– 134.

(责任编辑: 翁志辉)