DOI:10.15928/j.1674-3075.2017.06.004

MWNTs/TiO, 光催化降解氧乐果农药影响因素及动力学研究

张 伟^{1,2},王 珏²,汪爱河¹

湖南城市学院,市政与测绘工程学院,湖南 益阳 413000;
 沈阳建筑大学,市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要:通过合成多壁碳纳米管/二氧化钛(MWNTs/TiO₂)复合光催化剂,研究其对氧乐果农药的降解效率和作用 机理,为去除水体中农药提供高效环保的水处理技术。通过溶胶 – 凝胶法制备 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂,其中 钛酸丁酯:异丙醇:水摩尔比为1:25:3、MWNTSs 为0.5g、MWNTSs 与 TiO₂ 质量比为100:1.5。采用批实验法 考察了复合材料投加量(200、400、600、800、1 000 mg/L)、溶液 pH 值(3、5、7、9、11)、氧乐果初始浓度(20、75、150 mg/L)、温度(15℃、25℃、35℃)、光照强度(385、560 W)等因素对其降解效果的影响,对比了 MWNTs/TiO₂ 和 TiO₂ 两种催化剂对降解效果,并通过 SEM 和 EDS 等手段对 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂进行表征。结果表明, TiO₂ 均匀覆盖在 MWNTs 上,其中 TiO₂ 占复合光催化剂的质量分数为 59.59%; MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂对氧 乐果的降解效率受复合材料投加量、溶液 pH 值、氧乐果初始浓度、温度、光照强度等因素影响较大,在氧乐果初 始浓度 75 mg/L、MWNTs/TiO₂ 投加量 600 mg/L、pH 值为 3、温度 35℃及光照强度 560 W 最佳条件下, MWNTs/TiO₂ 对氧乐果的光催化降解率为 60.71%。降解动力学分析发现降解过程符合一级反应动力学方程,降解速率 常数为 0.0033 h⁻¹。在同样的条件下, MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂比 TiO₂ 降解效率提高了 8.45%。 关键词:多壁碳纳米管;复合光催化剂;氧乐果;反应动力学

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1674-3075(2017)06-0027-07

我国是个农业大国,每年发生病虫害面积约为 4亿hm²,通过使用农药每年可减少直接经济损失 约800亿元(Pathak et al,2013);然而,由于生产、运 输和贮存过程中的失误及不科学地使用化学农药等 原因,导致了一系列农药中毒、环境污染、食品安全 等问题,对生态系统与人体健康构成巨大威胁。全 国受农药污染土地面积约1600万hm²,受污染河 流占全国河流总长的70.6%(张伟等,2016);全球 因有机磷磷使用不当而中毒的有数百万,其中约有 30万人死亡(赵曙光,2011)。有机磷农药废水具有 以下特点:①有机物含量高、处理负荷大;②污染物 种类多、成分复杂;③含剧毒物质、难生物降解;④水 质水量变化且有刺激性气味(郭燕等,2016)。

有研究表明,纳米 TiO₂ 对水中有机磷农药降解 具有很大优势(Huang et al,2010; Chen et al,2011; 王波等,2013; Wang et al,2015; 姚文华等,2016); 但 在实际应用中,存在电子 - 空穴复合率高、易团聚、 回收难等问题尚未得到解决。碳纳米管具有较好的 吸附性能、化学稳定性和半导体导电性等特性。纳 米 TiO₂ 与碳纳米管复合,可增强对污染物的吸附与 光催化效果,同时一定程度上解决了碳纳米管团聚 和回收等问题。近年来,两者协同能力逐渐成为研 究焦点。张伟等(2011)采用溶胶 - 凝胶法优化制 备复合光催化剂降解甲基橙,复合材料光催化反应 速率(0.0367 h⁻¹)比纳米 TiO₂ 提升46% 左右;欧延 等(2011)通过改进气相沉积法制备复合光催化剂 降解甲醛水溶液生成氢,添加多壁碳纳米管能够大 幅度提升 TiO₂ 的光催化制氢能力。

本文以氧乐果有机磷农药为降解目标,探究复 合光催化剂投加量、温度、pH 值等因素对氧乐果光 催化降解效果影响并分析其降解动力学,以期为复 合光催化法处理有机磷农药废水工艺优化提供借 鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

主要实验材料包括 MWNTs(Multi Walled Carbon Nanotubes, 外径 20~40 μ m, 长度 5~15 μ m), 购自深圳纳米港有限公司; 40% 氧乐果乳油(C_5H_{12}

收稿日期:2017-03-14

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2015JJ2022);湖南省教育 厅科学研究重点项目(11A022);湖南省教育厅科学研究一般项目 (15C0260);湖南省产学研合作示范基地建设项目;2016年度高校科 技成果产业化培育项目(15CY002)。

作者简介:张伟,1973年生,男,博士,教授,主要从事水处理理 论与技术研究。E-mail: hnweizhang@163.com

28

NO₄PS)购自原沙隆达蕲春有限公司;聚苯乙烯磺酸钠、钛酸四丁酯、异丙醇、硝酸均为分析纯。

主要实验仪器包括电子分析天平、AS 系列超声 波振荡仪、4802S UV/VIS 型紫外 - 可见分光光度 计、HJ-6A 型磁力恒温搅拌器、KSY-14-16 型马弗 炉、DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱、JSM-5600LV 型扫描电子显微镜。

1.2 MWNTs/TiO₂复合光催化剂制备

向 0.1 L、3 mol/L 硝酸中加入 0.5 g MWNTs 超 声震荡6h,用双蒸馏水清洗过滤至pH为6,在电热 鼓风箱中80℃烘干后置于马弗炉经450℃煅烧4h, 待冷却后放入干燥皿中备用。在磁力搅拌下,向烧 杯中加入60 mL 异丙醇并缓缓倒入15 mL 钛酸四丁 酯,继续搅拌至均匀后投加500 mg/L 聚苯乙烯磺酸 钠作为固着剂,缓慢倒入纳米 TiO, 质量1.5% 的纯 化多壁碳纳米管,混匀后经超声震荡10 min 形成均 匀悬浮液 A。将 2.4 mL 双蒸馏水加入 20 mL 异丙 醇中并用硝酸调节 pH 至3 得到溶液 B。在剧烈搅 拌下,将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中,速度控制在 30 ~50 滴/min,保持匀速搅拌2h形成灰色溶胶 (Armelao et al, 2009)。混合体系中各组分摩尔比为 钛酸丁酯:异丙醇:水=1:25:3,室温下陈化24 h 直至形成凝胶,在65℃下烘干研磨后;置于马弗炉 中450℃煅烧3h。

1.3 氧乐果光催化降解实验

实验装置见图 1。其中对称安装 16 根圆柱形 低压汞灯(额定使用功率 35 W,中心波长 254 nm) 作为反应光源。取一定量复合光催化剂加入氧乐果 溶液中,超声震荡均匀后置于光催化反应装置内并 开启磁力搅拌,使用前需对紫外光灯预热 10 min。 每隔一段时间取样进行分析。

1.3.1 空白实验 设置2组实验:

(1)向初始浓度75 mg/L、pH 3 的氧乐果溶液中 加入 0.6 g/L 复合光催化剂,在暗室中进行吸附实 验;

(2) 在初始浓度 75 mg/L、pH 3 的氧乐果溶液 不加催化剂条件下,进行紫外光照试验,分别反应 0、30、60、90、120、150、180、210、240 min,然后取样 分析。

 1.3.2 复合光催化剂投加量对降解的影响 在氧 乐果溶液初始浓度 75 mg/L、pH 3、光照强度
 560 W、温度 35℃条件下,分别投加 200、400、600、
 800、1 000 mg/L的复合光催化剂,分别反应 0、30、
 60、90、120、150、180、210、240 min,然后取样分析。



图 1 光催化反应器 Fig. 1 Photocatalytic reactor

1.3.3 pH 对氧乐果降解的影响 氧乐果溶液初始 浓度 75 mg/L、复合光催化剂投加量 600 mg/L,初始 pH 值分别设置为 3、5、7、9、11,其它条件固定不变, 分别反应 0、30、60、90、120、150、180、210、240 min, 然后取样分析。

1.3.4 初始浓度对氧乐果降解的影响 pH 值为
 3,氧乐果溶液初始浓度分别为 20、75、150 mg/L,其
 它条件固定不变,分别反应 0、30、60、90、120、150、
 180、210、240 min,然后取样分析。

1.3.5 光照强度对氧乐果降解的影响 氧乐果初始浓度 75 mg/L,光照强度分别为560 W和385 W, 其它条件固定不变,分别反应 0、30、60、90、120、
150、180、210、240 min,然后取样分析。

1.3.6 温度对氧乐果降解的影响 pH 值为 3,氧 乐果溶液初始浓度为 75 mg/L 光照强度为 560 W, 温度分别为 15℃、25℃和 35℃,其它条件固定不变, 分别反应 0、30、60、90、120、150、180、210、240 min, 然后取样分析。

1.4 复合光催化剂的表征

(1)使用扫描电子显微镜(JSM-5600LV,日本电 子光学公司)对 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂表面形 态进行检测;

(2)使用能谱仪(EDX-GENESIS60S,美国 EDAX公司)对复合光催化剂中元素进行定性分析, 扫描能量范围为0~11 keV,扫描时间为100 s。

1.5 分析方法

采用磷钼蓝分光光度法检测试样中磷酸根浓度,溶液中 PO₄⁻ 首先与钼酸铵溶液反应生成磷钼 黄,再被抗坏血酸还原成磷钼蓝,通过紫外 – 可见分 光光度计测定 700 nm 处吸光度值,对照图 2 标准曲 线得出试样中磷酸根浓度。



(degradation product of omethoate)

有机磷农药降解最终产物为磷酸盐,因此可用 磷酸根生成量表示氧乐果降解,降解率公式如下:

 $\eta = P_{\iota}/P_0 \times 100\%$

式中: P_t 为光照时间 t 时试样中 PO_4^{3-} 的质量 (μ g); P_0 为溶液中 PO_4^{3-} 初始质量(μ g)。

2 结果与分析

2.1 表面形态表征

使用扫描电子显微镜分别对 MWNTs 及 MWNTs/TiO₂复合光催化剂表面形态进行检测,以 此考察纳米TiO₂在碳纳米管上的负载情况,扫描结 果见图3。从图3中可以看出,经硝酸处理后的 MWNTs结构均匀松散,其中无定形碳和碳颗粒杂质 含量较少。对比图(a)与(b)发现,MWNTs/TiO₂复 合材料中,多壁碳纳米管表面被纳米TiO₂均匀覆 盖,说明负载情况较好。





2.2 复合材料 EDX 表征

借助 EDX 能谱仪对 MWNTs/TiO₂ 复合材料进行扫描,以此考察复合材料中所含元素及其相对含量,其扫描结果见图4。

从图 4 中可以看出, 在复合光催化剂中同时存 在 Ti、C、O、Na 和 S 等元素, 其中 Ti、O 和 S 元素质 量分数分别为 59. 59%、35. 72% 和 3. 58%, 说明 MWNTs 上成功负载了纳米 TiO₂, 由于加入少量聚



29



图 4 MWNTs/TiO, 复合光催化剂 EDX 图谱 Fig. 4 EDS spectra of MWNTs/TiO,

2.3 各因素对氧乐果光催化降解及动力学的影响

2.3.1 空白实验 由于反应过程中存在氧乐果光 降解和复合光催化剂吸附的情况,设置了2组空白 实验组,实验结果如图5所示。



从图 5 可以看出,在空白实验(1)中,氧乐果光 催化降解率基本为 0,说明催化剂对氧乐果降解基 本不起作用。在空白实验(2)中,有极少量氧乐果 被降解;实验进行到 4 h 时,氧乐果降解率不超过 2%,说明无催化剂条件下,紫外光照对氧乐果降解 可以忽略不计。

2.3.2 复合光催化剂投加量对氧乐果降解的影响 考察了不用复合光催化剂投加量对其降解影响, 结果如图6所示。



从图 6 可以看出,氧乐果降解速率随复合光催 化剂投加量增加而提高。投加量为 600 mg/L 时,降 解速率达到最大;继续增加投加量,降解速率下降。 这是因为反应物吸附在催化剂表面后才能被有效降 解,增加复合催化剂用量可以提供更多氧化位点,从 而提高降解速率(Fernandez et al,2010);但催化剂 浓度过大时,对入射光产生遮蔽作用(唐海等, 2016),降解速率反而下降。

第38卷第6期

采用一级反应动力学模型描述 MWNTs/TiO₂ 光催化降解氧乐果过程(廖文超等,2014),其反应 速率常数(*K*)见表1;其线性相关系数均接近1。

表1 不同投加量下的反应速率常数

Tab. 1 Reaction rate constant at different MWNTs/TiO, dosages

复合光催化剂投加 量 $/mg \cdot L^{-1}$	<i>K</i> /h ⁻¹	R^2
200	0.0011	0.9954
400	0.0020	0.9941
600	0.0033	0.9958
800	0.0026	0.9948
1000	0.0023	0.9928

2.3.3 pH 值对氧乐果降解的影响 图 7 为不同初 始 pH 对氧乐果降解的影响。





Fig.7 Variation of degradation rate of omethoate with pH 从图 7 可以看出,随酸性或碱性增强,氧乐果降 解效果提高。这是因为 pH 值影响催化剂表面电荷 性质和吸附行为,因此较高活性点出现在任意 pH 范围内都是有可能的(Ding et al, 2016)。酸性条件 下,纳米 TiO₂ 表面质子化程度提高,有利于光生电 子向纳米 TiO₂ 转移,同时反应产生羟基自由基,从 而提高降解效果(Yun et al, 2011);碱性条件下, OH⁻可作为光致空穴俘获剂(陈学梅等, 2013)。其 反应速率常数(*K*)见表 2。

2.3.4 初始浓度对氧乐果降解的影响 图 8 为氧 乐果初始浓度对复合光催化剂降解的影响。

从图 8 可以看出,随着初始浓度增加,氧乐果降 解速率大幅度下降。这是因为在光催化剂浓度不变 (氧化位点不增加)情况下,增加氧乐果浓度必然导 致光催化降解速率下降(周文常等,2014);此外,降 解过程中产生大量中间产物也会影响降解效果。有 研究表明,在低浓度范围内,随初始浓度增加,光催 化降解速率有一定程度提高(Yoon et al,2012)。其 反应速率常数(*K*)见表3。

表 2 不同 pH 值的反应速率常数

Tab. 2 Reaction rate constant at different pH values

pH 值	<i>K</i> /h ⁻¹	R^2
3	0.0033	0.9958
5	0.0024	0.9892
7	0.0007	0.9820
9	0.0013	0.9749
11	0.0020	0.9861



图 8 不同初始浓度下氧乐果的降解率

Fig. 8 Variation of omethoate degradation rate with initial omethoate concentration

表3 不同初始浓度的反应速率常数

Tab. 3 Reaction rate constant at different initial

omethoate concentrations

初始浓度/mg・L ⁻¹	<i>K</i> /h ⁻¹	R^2
20	0.0046	0.9794
75	0.0033	0.9958
150	0.0006	0.9858

 2.3.5 光照强度对氧乐果降解的影响 考察不同 光照强度对复合光催化剂降解性能的影响,结果如 图9所示。



从图9可以看出,提高光照强度有利于氧乐果 降解。这是因为光子辐射量随光照强度提高而增 加,使纳米 TiO₂ 吸收光子的概率提高,从而增加电 子与空穴数量,能有效提高氧乐果光催化降解速率。 其反应速率常数(*K*)见表4。

表 4 不同光照强度的反应速率常数 Tab. 4 Reaction rate constant at different light intensities

		8
光照强度/W	<i>K</i> /h ⁻¹	R^2
560	0.0033	0.9958
385	0.0019	0.9898

2.3.6 温度对氧乐果降解的影响 图 10 为不同反 应温度对氧乐果降解的影响。



Fig. 10 Variation of omethoate degradation rate with temperature

从图 10 可以看出,温度的提高,在一定程度上 有利于氧乐果降解反应进行。这是因为提高温度导 致分子运动加快,氧乐果分子与催化剂表面电子 – 空穴有效碰撞增加;另外,提高温度不利于降解生成 物在催化剂表面的脱附(Zhang et al,2010)。因此, 温度对氧乐果降解的影响受上述两种作用共同影 响。其反应速率常数(*K*)见表 5。

表 5 不同温度的反应速率常数

Tab. 5	Reaction	rate	constant	at	different	temperatures
--------	----------	------	----------	----	-----------	--------------

温度/℃	<i>K</i> /h ⁻¹	R^2
35	0.0033	0.9958
25	0.0027	0.9902
15	0.0024	0.9833

2.3.7 MWNTs/TiO₂ 与纳米 TiO₂ 对比研究 温度 为35℃,分别投加 600 mg/L 纳米 TiO₂ 和 MWNTs/TiO₂ 复合材料,其它条件固定不变,其降解实验结 果如图 11 所示。

从图 11 可以看出,纳米 TiO₂ 光催化降解速率 始终低于复合光催化剂。这是因为多壁碳纳米管在 反应过程中不仅起吸附和催化作用,根据其半导体 电力学特征,由于光敏化作用使电子负荷在 TiO₂ 表 面增加,更容易产生电子 – 空穴对。 纳米 TiO₂ 与 MWNTs/TiO₂ 静沉实验发现,复合 材料沉降性能较好,实验结果见图 12。



图 11 MWNTs/TiO₂ 及纳米 TiO₂ 对氧乐果的降解率 Fig. 11 Comparison of omethoate degradation rates with MWNTs/TiO₂ and NanoTiO₂



图 12 不同时间的静沉实验结果 Fig. 12 Results of static settling experiment

3 讨论

MWNTs/TiO₂复合光催化剂对污染物降解机制 为:(1)复合光催化剂中的 MWNTs 作为吸附材料, 将污染物吸附到复合光催化的表面,提高 TiO₂ 表面 氧与有机物的浓度,增强了复合光催化对污染物的 降解效率;(2)光催化过程中的关键步骤是抑制电 子与空穴的复合,由于 MWNTs 具有良好的导电性, 可以有序的导出电子,使复合光催化剂中的电子积 累降低,从而降低电子和空穴的复合几率,提高复合 材料的光催化活性;(3) MWNTs 具有独特的光吸收 性能,与 TiO₂复合后可以有效降低 TiO₂ 晶体的禁 带宽度,电子可以在 TiO₂ 晶体和 MWNTs 的导带之 间迁移,相当于光敏化 TiO₂ 晶体,拓宽其光响应范 围,进一步调高光催化活性和光照利用率。

结合氧乐果光催化降解过程中磷浓度变化规律,推断 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂对氧乐果可能存在的反应是•OH 首先将 2 个 CH₃O-取代,羰基上 C-N 键断裂形成 CH₃NH₂,之后 P-S 及 P-O 键断裂并最终被降解成 PO₄³⁻,HCOOH 转化为 NO³⁻。反应生成的其它有机物被•OH、•O²⁻氧化成 CO₂ 和 H₂O 等无机物。

4 小结

32

(1)采用溶胶 - 凝胶法制备 MWNTs/TiO₂ 复合 光催化剂,通过 EDX 元素分析与电子显微镜表征发 现 MWNTs 管壁表面均匀覆盖了一层纳米 TiO₂;在 复合催化剂中,Ti、O 和 C 元素占主要部分,说明制 备效果较好。

(2)在温度 35℃、复合光催化剂投加量
600 mg/L、溶液 pH值为3、光照强度560 W条件下,
对初始浓度75 mg/L氧乐果溶液进行降解,反应
10 h时氧乐果降解率达到60.71%。

(3) MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂降解氧乐果过 程符合一级反应动力学方程,最佳反应条件下,降解 速率常数为 $0.0033 h^{-1}$ 。

参考文献

- 陈学梅, 胡志军, 陈建秋, 2013. 二氧化钛平推流反应器光 催化矿化草甘膦研究[J]. 水处理技术, 39(3):58-62.
- 郭燕,黄坤晓,傅婉蓉,等,2016. 高有机磷废水处理工程设 计研究[J]. 给水排水,42(7):64-67.
- 赵曙光,解新良,2011. 急性有机磷农药中毒救治进展[J]. 中华全科医学,9(9):1448-1450.
- 廖文超, 徐苏, 王蕾,等,2014. 微波辅助光催化降解阿特拉 津的表观动力学[J]. 环境工程学报, 8(7):2719 -2724.
- 欧延,林敬东,廖代伟,2011. 新型 MWNT-TiO₂:Ni 复合催化 剂光催化分解甲醇水溶液制氢的研究[J]. 厦门大学学 报(自然科学版),50(增刊):45-48.
- 唐海,沙俊鹏,颜酉斌,等,2016. TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻ · 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学[J].环境工程学报,10(1):205-211.
- 王波,2016. 光催化降解有机磷农药研究[J]. 当代化工,45 (4):695-696.
- 姚文华,秦云,闵良,2013. Co-MTiO₂对几种有机磷农药的 光催化降解效果[J].贵州农业科学,41(6):97-101.
- 张伟,施周,张茜,等,2011.复合光催化剂(TiO₂/多壁碳纳 米管)制备工艺条件对甲基橙光催化降解动力学的影 响[J].环境化学,30(2):549-554.
- 张伟, 王珏, 2016. 有机磷农药废水处理技术研究现状[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 25(4): 77-80.
- 周文常,阳海,胡志斌,等,2014. 啶虫脒光催化降解动力学 的优化及其降解产物的分析[J].环境科学,35(12):

4678 - 4685.

- Armelao L, Barreca D, Bottaro G, et al, 2009. Rational design of Ag/TiO₂ nanosystems by a combined RF-sputtering/solgel approach[J]. Chemphyschem, 10(10):3249-3259.
- Chen G S, Guo S Y, Zhang F, et al, 2011. Synthesis of Nitrogen and Sulfur Codoped TiO₂ and its Better Efficient Degradation of Organophosphorus Pesticides [J]. Advanced Materials Research, 183/185: 1787 – 1790.
- Ding Y, Zhou P, Tang H, 2016. Visible-light photocatalyticdegradation of bisphenol A on NaBiO₃, nanosheets in a wide pH range: A synergistic effect between photocatalytic oxidation and chemical oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 291:149 – 160.
- Fernandez A, Lassaletta G, Jimenez V M, et al, 2010. Preparation and characterization of TiO₂, photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification[J]. Cheminform, 27(14):49-63.
- Huang Y, Zhou Q, Xiao J, et al, 2010. Determination of trace organophosphorus pesticides in water samples with TiO₂ nanotubes cartridge prior to GC-flame photometric detection [J]. Journal of Separation Science, 33(14):2184-2190.
- Pathak R K, Ram R A, 2013. Bio-enhancers: a potential tool to improve soil fertility, plant health in organic production of horticultural crops [J]. Progressive Horticulture, 53 (53):1599-1604.
- Wang P, Bi D, Chen Y, et al, 2015. Ultraviolet irradiation of a mesoporous TiO₂ membrane for removing organophosphorus pesticides from water [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 24(5A):1779 – 1785.
- Yoon J W, Baek M H, Hong J S, et al, 2012. Photocatalytic degradation of azo dye using TiO₂, supported on spherical activated carbon [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 29(12):1722 - 1729.
- Yun J H, Ng Y H, Huang S, et al, 2011. Wrapping the walls of $n-TiO_2$ nanotubes with $p-CuInS_2$ nanoparticles using pulsed-electrodeposition for improved heterojunction photoelectrodes [J]. Chemical Communications, 47:11288 11290.
- Zhang W, Shi Z, Zhang Q, et al, 2010. Study on adsorptive features of 1,2,3-trichlorobenzene in water using MWNTs and MWNTs/TiO₂ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 4(12):2647 – 2652.

(责任编辑 万月华)

Kinetics and Factors Influencing Photocatalytic Degradation of Omethoate by MWNTs/TiO₂

ZHANG Wei^{1,2}, WANG Jue², WANG Ai-he¹

(1. School of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, P. R. China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University,

Shenyang 110168, P. R. China)

Abstract: Previous study has shown that the multi-walled carbon nanotubes/titanium dioxide(MWNTs/TiO₂) composite photocatalyst has higher adsorption and photocatalytic activity than TiO₂ alone. In this study, omethoate, a highly toxic organophosphorus pesticide, was selected as the degradation target and the degradation efficiency and mechanism of MWNTs/TiO₂ were studied. The effects of initial pH, dosage, temperature, light intensity and initial concentration of omethoate on the degradation efficiency of MWNTs/TiO2 were investigated. The study provides basic data to assess the potential of an efficient and environmentally friendly technology for the removal of pesticides from water. MWNTs/TiO₂ were prepared using the sol-gel method, using tetrabutyltitanate, isopropyl alcohol and water in the molar ratio of $1 \div 25 \div 3$ and MWNTSs(0.5 g), MWNTSs: TiO₂ at a mass ratio of $100 \div 1.5$. Batch experiments were carried out under different conditions by varying the following factors: initial pH (3, 5, 7, 9, 11), photocatalyst dosage (200, 400, 600, 800, 1 000 mg/L), temperature (15, 25, 35°C), light intensity (385, 560 W) and initial omethoate concentration (20, 75, 150 mg/L). MWNTs/TiO₂ was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). TiO₂ evenly covered the surface of the MWNTs and the mass of TiO_2 accounted for 59.59% of the composite photocatalyst. The removal efficiency of omethoate was markedly affected by MWNTs/TiO2 dosage, pH, initial omethoate concentration, temperature and light intensity. The degradation efficiency of omethoate pesticide was 60.71 % when the system operated under optimal conditions (initial pH, 3; MWNTs/TiO₂ dosage, 600 mg/L; temperature, 35°C; light intensity, 560 W and initial omethoate concentration, 75 mg/L). The reaction kinetics data well fitted first order kinetics and the rate constant (k) was 0.0033 h⁻¹. Under the same reaction conditions, the degradation efficiency of MWNTs/TiO₂ was 8.45% higher than TiO₂. This study indicates that the photocatalytic degradation of omethoate in wastewater could be effectively achieved by using the MWNTs/TiO₂ photocatalyst.

Key words: multi walled carbon nanotubes; composite photocatalyst; omethoate; reaction kinetics