

# 天然水体中酚的降解动力学

吴欣然 夏福兴 吴玲 陈邦林

(华东师范大学,上海 200062)

收稿日期 1990年9月6日

关键词 酚,降解,动力学,活化能,半衰期

**提要** 本文报道了天然水体中低浓度酚的降解动力学;计算了它的降解速率常数、降解活化能等。降解半衰期是  $t_{1/2} = 1.5\text{d}^{-1}(10^\circ\text{C})$ ,  $t_{1/2} = 0.74\text{d}^{-1}(30^\circ\text{C})$ 。低浓度酚的降解动力学跟天然水体中酚的降解情况比较接近。本文的结果对环境评价、蓄水库工程设计等很有参考价值。

酚是水体中被监测的指标之一,水体中若遭受酚污染,人体健康将受到影响,也将影响水产品的质量和产量。水体中酚污染物主要来源于工业、企业排放的含酚废水。各工业、企业所用的原料、工艺和产品不同,含酚废水的量,污染程度、成分、性质都有较大的差别。除此之外,粪便和含氮有机物在分解过程中也产生酚类化合物。因此,城市排放的大量粪便污水也是水体中酚污物的

重要来源之一。酚属于可降解的有机物,它的降解主要依靠生物降解,单纯的化学降解是很慢的。长江是重要的饮用水源,长江口上海段已建有宝钢水库,准备建月浦水库。随着上海工业的发展,从长江引水的数量将与日俱增,但是,发现江水含酚量时有超标,因此研究长江水体中酚的降解动力学具有十分重要的意义。

B. T. 塔普林<sup>[1]</sup>等研究过酚的降解过程,发现不同河道的底泥对酚降解的底泥效应差别很大。降解快的一昼夜可以减少 50%,慢的一昼夜减少 6~7%。Daryl F. Dwyer 等<sup>[2]</sup>研究了产甲烷菌对酚的生物降解动力学,发现在酚浓度不同的区间,它的降解历程和动力学差别很大。他们研究的共同点是酚的起始浓度高达几百~几千  $\mu\text{g/L}$ ,这跟天然水体中的酚浓度相去甚远。低浓度的酚降解动力学跟天然水体中酚的降解比较接近,有现实意义。可是至今国内外未见过这方面的报道,为此,我们选择了长江水研究天然水体中低浓度酚的降解动力学。

酚的生物降解历程按梅依斯涅尔的模式。

## I. 实验

### I.1. 药品和仪器

实验用水应是无酚水。无酚水的制备是于 1L 水中加 0.2g 经 200°C 活化 0.5h 的活性炭粉末,搅拌 2h,放置过夜,用滤纸过滤。

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{C.P.})$  将 8g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶于无酚水,稀至 100mL;

4-氨基安替比林 (c.p.) 2.0g 4-氨基安替比林溶于无酚水中稀至 100mL,贮于冰箱中可稳定 1 周;

缓冲液 16.9g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于 143mL 浓氨水,用无酚水稀至 250mL;

氯仿 (A.R.), 磷酸 (C.P.),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{C.P.})$ , 酚 (A.R.);

721 型分光光度计, 3cm 厚比色槽。

### I.2. 低浓度含酚量的检测方法

我们参考有关文献[3,4]经过摸索制订了低浓度酚的测定方法。采用预蒸馏,馏出液与碱性铁氰化钾及 4-氨基安替比林反应,形成一种红色络合物,氯仿萃取,以试剂空白为参比,在 460nm 处比色读取光密度。

I.2.1. 预蒸馏 量取 250mL 待测水样于蒸馏瓶中,加 2 滴甲基橙溶液,用 1:9 稀释的磷酸,调水样至橙红色,加 5mL 10% 浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液。如果样品已按水样保存规定加过  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{CuSO}_4$ ,则可以不加。待蒸馏出 225mL 后,停止蒸馏,液面静止稍冷后,加入 25mL 水,继续蒸馏,当馏液达到 250mL 时为止。

I.2.2. 4-氨基安替比林-氯仿萃取-分光光度法步骤 (1)将 250mL 馏出液全部转入 500mL 分液漏斗中,或取出低于 250mL 馏出液稀至 250mL,使溶液的酚浓度不至于过大;(2)分别加入 2mL 缓冲液;(3)加入 1.5mL 4-氨基安替比林溶液充分摇匀;(4)加入 1.5mL  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液充分摇匀;(5)准确加入 13mL 氯仿,剧烈振摇 2min,静置分层;(6)擦干分液漏斗径管内壁,于管径内塞一团脱脂棉,使氯仿通过棉花进入比色皿;(7)在 460nm 处,比色读取光密度,以氯仿作参比。测定值应减去空白试验光密度值。

I.2.3. 酚的标准曲线制作 配制一系列含酚标准液: 0.4, 0.8, 2, 4, 6  $\mu\text{g}$  酚,移入 250mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀后按上述(2)~(7)的操作步骤制作标准曲线,或进行线性回归,求得直线方程后计算求得酚量。

I.2.4. 酚的降解动力学试验 酚的降解分别在 10°C 与 30°C 的恒温条件下进行,水体是采用

含有悬浮细颗粒泥沙（通常附着有微生物）的长江上海段天然水体，加入酚量使其起始浓度为  $40 \mu\text{g/L}$ ，在降解一定时间后，测定其含酚量。每次取用的天然水体必须摇匀后取用。

## II. 结果和讨论

将表 1 数据进行线性回归得知它的相关系数  $r = 0.999$ ，表明标准曲线数据可靠，它的线性方程如下：

$$y = 0.0044 + 20.487x$$

其中， $y$  为含酚量， $x$  为光密度。

表 1 标准酚含量的光密度

Tab. 1 Optical density of standard phenol content

酚溶液 (mL)	250mL 中酚量 ( $\mu\text{g}$ )	缓冲液 (mL)	4-氨基安替比林 (mL)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (mL)	光密度
1	0.4	1.5	1.5	1.5	0.019
2	0.8	1.5	1.5	1.5	0.039
5	2	1.5	1.5	1.5	0.095
10	4	1.5	1.5	1.5	0.200
15	6	1.5	1.5	1.5	0.290

注：表中数据是二次平均值。

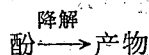
表 2 酚的降解与温度的关系

Tab. 2 Relationship of phenol degradation with temperature

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	起 止	降解后浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	降解天数 (d)							
				0.4	1	2	3	4	6	8
10	起 始			40	40		40	40	40	
	终 止			33.5	14.6		6.8	3.0	~0	
30	起 始			40	40	40	40	40		
	终 止			30.2	18.3	7.0	2.7	~0		

注：表中数据是三次平均值。

### II.1. 反应级数



$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1)$$

其中， $\frac{dc}{dt}$  为反应速度； $c$  为酚浓度； $k$  为降解速率常数； $n$  为反应级数。

若是一级反应，则  $\ln \frac{1}{c_0 - x} \sim t$  成直线，若是二级反应，则  $\frac{1}{c_0 - x} \sim t$  成直线。

按表 2，将  $10^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$  的数据分别进行线性回归法处理，若按一级反应计算，其相关系数分别是 0.99 与 0.999。若按二级反应处理，其相关系数分别是 0.97 与 0.95。显然本反应更符合一级反应的规律，所以  $n = 1$ 。

### II.2. 反应速率常数

因为是一级反应,(1)式可简化为:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (2)$$

将(2)式整理积分得:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (3)$$

其中,  $c_0$  为酚的起始浓度;  $c_t$  为酚降解经过  $t$  时的浓度。

将表 2 的数据,以  $\ln \frac{c_0}{c_t}$  对  $t$  进行线性回归处理,得到如下二个直线方程式:

$$10^\circ\text{C}: \ln \frac{c_0}{c_t} = -0.110 + 0.461t$$

$$30^\circ\text{C}: \ln \frac{c_0}{c_t} = -0.1204 + 0.935t$$

上二式的斜率就是该温度下的  $k$  值,即反应速率常数。

$$10^\circ\text{C}: k_1 = 0.461\text{d}^{-1}$$

$$30^\circ\text{C}: k_2 = 0.935\text{d}^{-1}$$

### II.3. 降解半衰期

降解酚量一半所需的时间,称为降解半衰期,它是描述反应速度快慢的一个特征值。当  $c_t = \frac{c_0}{2}$  时所需的时间  $t$  即半衰期,用  $t_{1/2}$  表示。则式(3)可以改写成

$$\begin{aligned} \ln 2 &= kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{所以, } 10^\circ\text{C} \text{ 时, } t_{1/2} = \frac{0.693}{0.461} = 1.50\text{d}$$

$$30^\circ\text{C} \text{ 时, } t_{1/2} = \frac{0.693}{0.935} = 0.74\text{d}$$

### II.4. 降解活化能

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (5)$$

若在二个不同的温度,则可写成如下二式:

$$k_1 = Ae^{-E/RT_1} \quad (5')$$

$$k_2 = Ae^{-E/RT_2} \quad (5'')$$

(5'),(5'')二式各取对数后,二式相减,可写成:

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{E}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (6)$$

将前面的温度及相应的  $k$  值代入(6)式,求得天然水体中酚的降解活化能  $E$  值

$$E = 25.32\text{kJ/mol}$$

从动力学研究得到的有关数据表明,在含有悬浮物的天然水体中,酚的降解速率常数不算小,降解活化能不大,降解半衰期也不长。这些值都表明天然水体中酚的降解容易进行。

本文的结论,对环境评价,蓄水库的工程设计很有参考价值,既有社会效益,又有经济效益,对含酚废水处理也有参考价值。

## THE KINETICS OF PHENOL DEGRADATION IN NATURAL WATERS

Wu Xinran, Wu Ling, Xia Fuxing and Chen Banglin

*(East China Normal University, Shanghai 200062)*

**Received:** Sept. 6, 1990

**Key Words:** Phenol Degradation, Kinetics, Energy, Half-Lives

### Abstract

The Kinetics of degradation of low concentration phenol in natural waters is studied in this paper. It is a first order reaction. Constants of degrading rate and active energy have being computed. Half volume period of degradation are 1.50 d (10°C) and 0.74 d (30°C) respectively. These results have the meaning of consultation for environment and project design of reservoir.