

对硝基苯酚超声降解反应动力学方程的建立

史 俊 张良波 邓慧萍

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 在对硝基苯酚初始浓度、溶液初始 pH、声能密度、反应温度及曝气等对超声降解对硝基苯酚溶液效果的影响及规律的基础上,通过研究超声降解对硝基苯酚模拟废水,建立了对硝基苯酚超声降解反应动力学方程。该动力学方程对于研究超声降解对硝基苯酚的反应具有很好的指导意义。

关键词 超声波 降解 对硝基苯酚 反应动力学方程

Construction of the reaction dynamic equation of ultrasound degradation of p-Nitrophenol

Shi Jun, Zhang Liangbo, Deng Huiping

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The study is based on the influence and law on ultrasound degradation of p-Nitrophenol in aqueous solution by several factors, includes the initial concentration, the initial PH value, the energy density, the reaction temperature and the presence of saturated gas. Though the study on degradation of p-Nitrophenol in aqueous solution by ultrasound process, this text constructs the reaction dynamic equation of ultrasound degradation of p-Nitrophenol. The equation has great guided sense to research ultrasound degradation of p-Nitrophenol.

Keywords: Ultrasound; Degradation; P-Nitrophenol; Reaction dynamic equation

0 前言

硝基类卤代芳香族有机化合物作为重要的化工原料,广泛应用于农药、医药、合成材料、机械和木材防腐等领域。此类化合物中硝基为吸电子基,使得苯环上的电子云密度大大下降,使氧化酶的亲电子攻击大大受阻,造成在自然界中较难降解,且具有“三致”作用^[1~3]。其中对硝基苯酚(P-NP)是一种环境优先污染物。利用超声波的声空化作用降解有机污染物,是一种清洁、高效的新型水处理方法^[4]。

本文研究了超声波降解模拟硝基苯酚废水。通过探讨对硝基苯酚初始浓度、溶液初始 pH、声能密度、反应温度及曝气等对降解效果的影响及规律,建立了对硝基苯酚超声降解反应动力学方程,以利于进一步对超声降解对硝基苯酚进行研究。

1 材料与方法

1.1 试验仪器及试剂

超声波发生器(成都九洲超声技术有限公司); PHS-3C 型酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司); UV2450 紫外/可见光分光光度计(日本岛津制作所),对硝基苯酚(分析纯)。

1.2 试验方法

取一定量的对硝基苯酚,用蒸馏水配制成一定浓度的对硝基苯酚模拟废水,用 UV2450 紫外/可见分光光度计测定其吸光度。采用纵置式超声波发生器,探头直径 10 mm,探头浸入溶液深度约为反应容器溶液高度的 1/3。根据反应溶液的体积,采用一定量的烧杯盛装反应溶液,烧杯敞口放置于恒温水浴槽中,以保持在超声降解过程中反应温度恒定。

在一定条件下,超声辐射一定时间后测定其吸光度,通过与对硝基苯酚溶液标准工作曲线对比,求出其溶液,然后求出其降解率。模拟废水的 pH 用硫酸和氢氧化钠调节。

2 结果与分析

2.1 试验结果与分析

2.1.1 初始浓度及空化反应时间对超声降解水中 P-NP 的影响

分别取五种不同浓度的对硝基苯酚溶液置于烧杯中,在温度 (T) = 25 , pH = 3, 声能密度 (D) = 1.25 W/mL, 不曝气,有超声波的作用下反应,得出不同初始浓度的 P-NP 与超声空化时间的关系如图 1 所示。

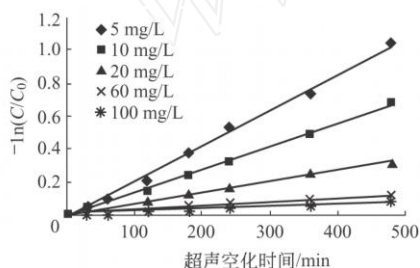


图 1 初始浓度与超声空化时间的关系

由图 1 可看出,在所研究的浓度范围内,超声降解水体中的 P-NP 反应遵循一级反应动力学。由图 1 可得到表 1 所示的直线方程和相关系数。

表 1 直线方程和相关系数

初始浓度/ mg/L	直线方程	相关系数 r^2
5	$y = 0.0022x - 0.0213$	0.9969
10	$y = 0.0014x - 0.0183$	0.9935
20	$y = 0.0006x + 0.0107$	0.9896
60	$y = 0.0002x + 0.0070$	0.9920
100	$y = 0.0002x + 0.0036$	0.9812

2.1.2 溶液初始 pH 对超声降解水中 P-NP 的影响

分别取五种不同 pH 的对硝基苯酚溶液置于烧杯中,在溶液初始浓度 10 mg/L, $T = 25$, $D = 1.25$ W/mL, 不曝气,有超声波的作用下反应,得出不同 pH 条件下 P-NP 及超声空化时间对 P-NP 浓度的影响如图 2 所示。

由图 2 看出,对于不同初始 pH 的 P-NP 溶液,超声降解过程均符合一级反应动力学。

2.1.3 声能密度对超声降解水中 P-NP 的影响

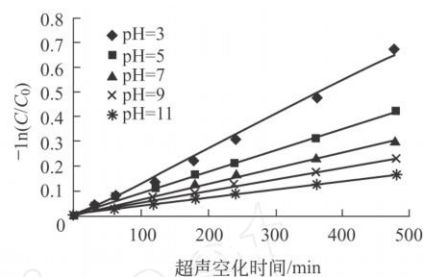


图 2 pH 对超声降解 P-NP 的影响

分别取超声波声能一定的对硝基苯酚溶液置于三个不同体积的烧杯中,在溶液初始浓度 10 mg/L, $T = 25$, pH = 3, 不曝气,有超声波的作用下反应,得出不同声能密度的 P-NP 及超声空化时间对 P-NP 浓度的影响如图 3 所示。

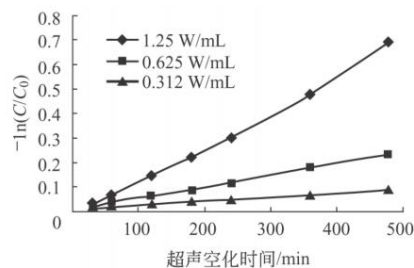


图 3 声能密度对超声降解水中 P-NP 的影响

由图 3 看出,采用不同的声能密度, P-NP 的超声降解过程仍然遵循一级反应动力学。将数据进行线性拟合后得到表 2。

表 2 直线方程和相关系数

声能密度/ W/mL	直线方程	相关系数 r^2
1.25	$y = 0.0014x - 0.0183$	0.9935
0.625	$y = 0.0005x + 0.0044$	0.9969
0.312	$y = 0.0002x + 0.0053$	0.9891

2.1.4 温度对超声降解水中 P-NP 的影响

取初始浓度 10 mg/L 的 P-NP 溶液,在 pH = 3, $D = 1.25$ W/mL, 不曝气,有超声波,分别在三种不同的温度下反应,得出不同温度下反应的 P-NP 及超声空化时间对 P-NP 降解率的影响如图 4 所示。

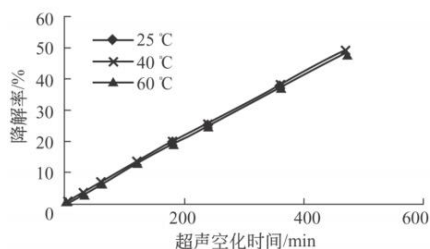


图 4 温度对水中 P-NP 降解的影响

由图 4 看出,在所研究的温度条件下,温度变化对水中 P-NP 的超声降解率几乎没有影响。

2.1.5 曝气对超声降解水中 P-NP 的影响

取初始浓度 10 mg/L 的 P-NP 溶液,在 $T = 25$, $pH = 3$, $D = 1.25$ W/mL,有超声波,曝气和未曝气两种情况下反应,得出曝气及超声空化时间对 P-NP 降解率的影响如图 5 所示。

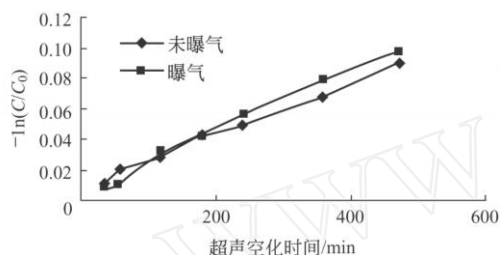


图 5 曝气和未曝气对超声降解水中 P-NP 的影响

在水溶液中 P-NP 的超声降解过程中,无论是是否通入空气曝气,该过程均呈一级动力学反应。

2.2 超声降解水中对硝基苯酚反应动力学方程的建立

从上述试验数据分析可知,超声降解水中对硝基苯酚的主要影响因素为反应物初始浓度、溶液初始 pH、溶液声能密度及空化反应时间。由于溶液初始 pH 影响的特殊性,在此不加讨论。

在溶液温度 25、初始 pH 为 3 时,对硝基苯酚的浓度随时间变化的速率方程可表示为:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_0^\alpha f(D) C^\beta \quad (1)$$

式中 C ——对硝基苯酚的浓度, mg/L;

C_0 ——对硝基苯酚的初始浓度, mg/L;

D ——声能密度, W/mL;

k, α, β ——待定系数。

2.2.1 确定 β 值

令 $K_1 = kC_0^\alpha f(D)$, 在声能密度和初始浓度固定的情况下,则式(1)可写成:

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 C^\beta \quad (2)$$

由表 1 可见,一级反应线性相关性非常好,由此可以推断对硝基苯酚的超声降解过程为一级反应,所以 $\beta = 1$ 。

2.2.2 确定 $f(D)$

由 $K_1 = kC_0^\alpha f(D)$, 设 $K_2 = kC_0^\alpha$, 则 $K_1 = K_2 f$

(D)。在固定 $C_0 = 10$ mg/L 时,由表 2 得到不同声能密度下的 K_1 ,如表 3 所示。

表 3 拟合计算结果

D /W/mL	1.25	0.625	0.312
K_1	0.001 4	0.000 5	0.000 2

根据表 3 的数据,进行线性拟合发现, $K_1 = 0.001 3D - 0.000 3$, 相关系数为 0.996 2。

由 $K_1 = K_2 f(D)$, $K_2 = K_1 / f(D)$, 则:

$$f(D) = D - 0.23$$

在固定 $D = 1.25$ W/mL 时, $f(D) = 1.02$ 。由表 1 得到不同初始浓度下的 K_2 ,如表 4 所示。

表 4 拟合计算结果

C /mg/L	5	10	20	60	100
K_1	0.002 2	0.001 4	0.000 6	0.000 2	0.000 2
K_2	0.002 157	0.001 373	0.000 588	0.000 196	0.000 196

根据表 4 的数据,进行曲线拟合得到式(3):

$$K_2 = 0.008 9 C_0^{0.875 3} \quad (3)$$

该拟合相关系数为 0.986, α 为 -0.875 3。

2.2.3 确定 k

因为 $k = K_2 / C_0^\alpha$, 从而得到, $k = 0.008 9$, 则可求得,对硝基苯酚超声降解的动力学方程为:

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C = -0.008 9 C_0^{0.875 3} (D - 0.23) C \quad (4)$$

2.3 反应动力学方程试验值与计算值的比较

图 6、图 7 为反应动力学方程计算值与试验值的比较,由图可看出,不同初始浓度下的计算值与试验值符合得较好,不同声能密度下计算值与试验值有一定偏差。可见,该动力学方程较好地定量描述了对硝基苯酚超声降解过程。

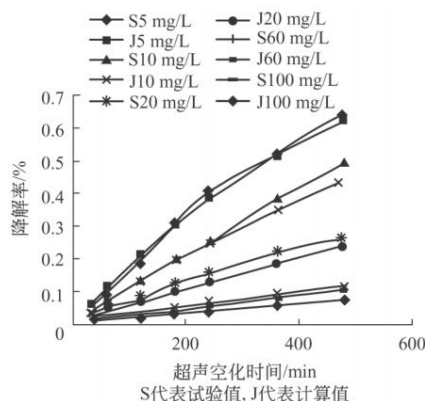


图 6 不同浓度下试验值与计算值的比较

北江流域佛山段水源污染风险评估及对策

何向明¹ 吴明福¹ 康宇炜¹ 章民驹¹ 孙洪伟² 魏 艳¹

(1 南海发展股份有限公司,佛山 528200; 2 广东仲恺农业技术学院城市建设学院,广州 510225)

摘要 在水源污染风险评估模型的基础上,对佛山市主要饮用水水源之一——北江的沿流域污染风险以及北江水源下游某取水口断面多年来的污染风险进行了分析和评价。研究结果表明:沿北江流域水源污染风险先增大后又有所下降,污染风险最高值出现在主城区河段;北江流域水源污染总风险值较高;基因毒物质是造成北江水源污染风险的主要污染物质,其中 Cr 的污染风险最高,其次为 As 和 Cd;对于躯体毒物质,主要风险来源于 Hg、Pb、NH₃ 三种污染物。氨的风险值呈增加趋势,2004 年以后取代 Hg 成为主要的躯体毒物质风险源。针对北江水源的上述特点,提出了相关部门和当地供水公司应采取的对策。

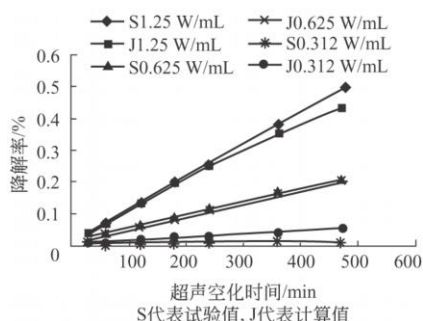
关键词 水源污染 风险评估 基因毒物质 躯体毒物质 北江流域佛山段

近年来随着工、农业的发展,水源污染问题日益严重,水中污染物的种类和数量均有提升,城市供水安全受到严重威胁。1989 年对全国 49 座环境保护重点城市的 81 个饮用水地表水源保护情况调查表明,

广东省经贸委技术创新项目(粤经贸创新质量[2006]428 号)。

48 % 的地表水源达不到相应标准;而 1996 年调查结果表明,204 个地级以上城市的 329 个饮用水地表水源不达标,不达标的水源数已上升到 83.3 %^[1]。

2007 年 7 月 1 日,国家颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)(以下简称“标准”)开始执行。“标准”变化的主要特点之一是加强了对水中



7 不同声能密度下试验值与计算值的比较

3 结论

(1) 本文在对硝基苯酚初始浓度、溶液初始 pH、声能密度、反应温度及曝气等对超声降解对硝基苯酚溶液效果的影响及规律的基础上,通过研究超声降解对硝基苯酚模拟废水,建立了对硝基苯酚超声降解反应动力学方程。通过该方程计算出的数值与试验值具有较好的一致性,可作为进一步研究超声降解对硝基苯酚的理论根据。

(2) 该方程没有考虑溶液初始 pH 的影响。

(3) 该方程只适用于一定的溶液初始浓度、声能密度及超声空化时间。

参考文献

- Petrier C. Determination of biological degradability of organic substances. Wat Res, 1976, 10: 231 ~ 235
- Stover E L, Kincannon D F. Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewater. WPCF, 1983, 55(1): 97 ~ 100
- Enric B, Eva M, Sauleda R, et al. Aniline mineralization by AOP, s. Applied Catal, 1998, 16: 31 ~ 42
- Drijvers D, Langenhove H V, Bechers M. Wat Res, 1998, 33(5): 1187 ~ 1194

& 通讯处: 200092 上海市四平路 1239 号

E-mail: nana-sj@163.com

收稿日期: 2008-03-17