

# 氯消毒过程中苯酚生成 2 - 氯酚影响因素的研究

彭广勇, 高乃云, 汪雪姣, 张可佳, 隋铭皓

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用间歇性取样的试验方法,研究了氯消毒过程中不同反应条件下苯酚氯代生成 2 - 氯酚的规律,考察了苯酚初始浓度、加氯量、pH 值、温度和氨氮浓度对苯酚氯代效果的影响。结果表明,随着苯酚初始浓度的增加,2 - 氯酚的生成速率加快、峰值浓度增大;加氯量的增大只加快 2 - 氯酚的生成速率,并不改变其浓度峰值的大小;温度升高,2 - 氯酚的氯代反应速度加快、氯代率升高;pH 值对 2 - 氯酚生成的影响较大,在弱酸性和强碱性条件下苯酚氯化生成 2 - 氯酚的速度相对较慢,而中性和弱碱性条件下的生成速度相对较快;随着氨氮浓度的逐渐增大,2 - 氯酚浓度峰值出现的时间逐渐后移,并且峰值越来越小。

**关键词:** 氯化; 2 - 氯酚; 峰值; 氨氮; 消毒

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2008)17 - 0105 - 04

## Research on Influencing Factors of 2-chlorophenol Formation by Phenol during Disinfection

PENG Guang-yong, GAO Nai-yun, WANG Xue-jiao, ZHANG Ke-jia, SU Ming-hao

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

**Abstract:** The characteristics of forming 2-chlorophenol by chlorinated phenol under different conditions during disinfection were studied by using intermittent sampling method. The influencing factors were investigated, such as initial concentration of phenol, chlorine dosage, pH value, temperature and ammonia nitrogen concentration. The results show that the formation velocity of 2-chlorophenol is accelerated and the concentration peak value of 2-chlorophenol increases with increasing of initial concentration of phenol. The increase of chlorine dosage only accelerates the formation velocity of 2-chlorophenol, but does not affect the 2-chlorophenol concentration peak value. The chlorination velocity is speeded up and the chlorination rate rises with temperature increasing. The pH value influences the formation of 2-chlorophenol greatly. The formation velocity of 2-chlorophenol is relatively slow in weakly acidic and strongly alkaline conditions, but is relatively fast in slightly alkaline or neutral conditions. With increasing of ammonia nitrogen concentration, the time when 2-chlorophenol concentration reaches the peak value is delayed, and the peak value becomes smaller and smaller.

**Key words:** chlorination; 2-chlorophenol; peak value; ammonia nitrogen; disinfection

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06, 2006BAJ08B02); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)

酚类化合物是环境中重要的有机污染物,主要来自炼油、炼焦、造纸、合成氨、化工等废水。当饮用水源被酚类污染后,水中的酚类物质在预氯化 and 氯消毒时会发生氯代作用而生成 2-氯酚、三氯酚甚至五氯酚等氯酚类化合物(CPs)。氯酚对人体具有致癌性和致内分泌紊乱性<sup>[1,2]</sup>,在我国和欧美等国的饮用水水质标准中,氯酚类化合物都被列为优先控制污染物。Heasley和 Patnaik等人<sup>[3,4]</sup>的研究表明,在预氯化或氯消毒过程中,氯与苯酚的反应是一个连续的过程,首先是氯取代苯环上的氢原子,依次生成 2-氯酚、二氯酚和三氯酚,接着发生烯醇化、水解和脱碳反应,最终生成三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)。2-氯酚作为三氯酚、三卤甲烷和卤乙酸的重要前驱物,研究其生成规律有着重要的意义,而国内尚未见这方面的研究报道。为此,笔者研究了氯消毒过程中不同反应条件下苯酚氯化生成 2-氯酚的规律,考察了苯酚初始浓度、加氯量、pH 值、温度和氨氮浓度对苯酚氯代效果的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

苯酚为分析纯,2-氯酚为色谱纯,苯酚储备溶液用去离子水配制,浓度为 2.13 mmol/L;次氯酸钠溶液为商品,其有效氯浓度为 8%,其储备液的有效氯浓度为 3.94 mmol/L;磷酸盐缓冲溶液的 pH 为中性(称取 68.1 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和 11.7 g  $\text{NaOH}$  溶于 1 L 去离子水中);其他试剂( $\text{NaOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、磷酸等)均为分析纯,其溶液均用去离子水配制。

### 1.2 试验方法

投加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液调节苯酚溶液(500 mL)的 pH 值为 6~9,当  $\text{pH} < 6$  或  $\text{pH} > 9$  时分别用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+8)或  $\text{NaOH}$  溶液(1 mol/L)调节。然后将一定量的  $\text{NaClO}$  溶液迅速注入一定浓度的苯酚溶液中,混合后立刻将溶液置于振荡器中振荡,振荡速率为 100 r/min。于不同时间间隔取样,用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液(0.1 mol/L)中和余氯后测定苯酚和 2-氯酚的浓度。

### 1.3 分析方法

苯酚和 2-氯酚的浓度均用 LC-2010AHT 型高效液相色谱仪测定:色谱柱为 Shim-pack VP-ODS 柱(250 mm  $\times$  4.6 mm);流动相为甲醇-水系统(体积比为 60:40),流速为 0.8 mL/min;柱温为 40℃,检测波长为 275 nm;苯酚出峰时间为 6.7

min,2-氯酚出峰时间为 9.2 min。有效氯浓度采用碘量法测定,pH 值采用 pH 计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯酚初始浓度对生成 2-氯酚的影响

配制浓度分别为 0.609、0.813、0.975、1.152 和 1.464 mg/L 的苯酚溶液,在  $\text{pH} = 7 \pm 0.2$ 、温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、有效氯浓度为 3 mg/L 的条件下,苯酚初始浓度对生成 2-氯酚的影响见图 1。

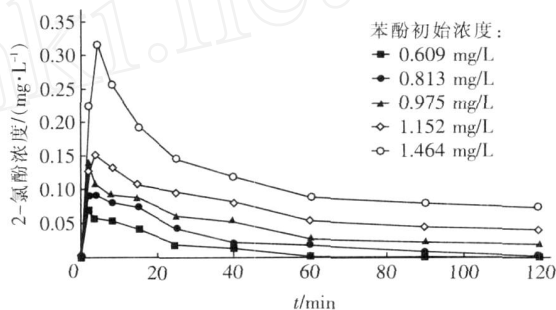


图 1 不同苯酚初始浓度对生成 2-氯酚的影响

Fig 1 Effect of initial concentration of phenol on formation of 2-chlorophenol

由图 1 可知,苯酚和  $\text{HClO}$  发生氯代反应的速度很快,2-氯酚的浓度在 4 min 时即达到最高,然后逐渐降低,在 60 min 时 2-氯酚的浓度基本稳定;随着苯酚初始浓度的增加,2-氯酚的峰值浓度从 0.068 mg/L 逐渐增加到 0.316 mg/L;在前 4 min,2-氯酚的生成速率分别为 0.017、0.023、0.032、0.04 和 0.079  $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ,表明苯酚的初始浓度越高,2-氯酚的生成速率越快。

### 2.2 加氯量对生成 2-氯酚的影响

在苯酚初始浓度为 1.000 mg/L 左右、 $\text{pH} = 7$ 、温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  的条件下,不同加氯量对 2-氯酚生成的影响如图 2 所示。

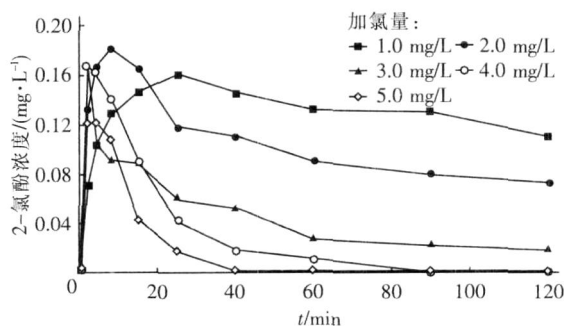


图 2 不同加氯量对生成 2-氯酚的影响

Fig 2 Effect of different chlorine dosages on formation of 2-chlorophenol

由图 2可知,随着加氯量的增加,2 - 氯酚浓度峰值出现的时间从 25 min提前到 2 min,从出现峰值到反应基本稳定的时间也逐渐变短。峰值出现后,2 - 氯酚继续发生氯代反应,在 40 min时,加氯量为 5 mg/L的条件下,氯代率达到 100%;而加氯量为 1 mg/L的条件下,氯代率仅为 31. 7%。可见,随着加氯量的增加,继续氯代反应的速度也同时加快。

### 2.3 温度对生成 2 - 氯酚的影响

在苯酚浓度为 1 mg/L、有效氯浓度为 3 mg/L、pH = 7的条件下,不同反应温度对生成 2 - 氯酚的影响如图 3所示。

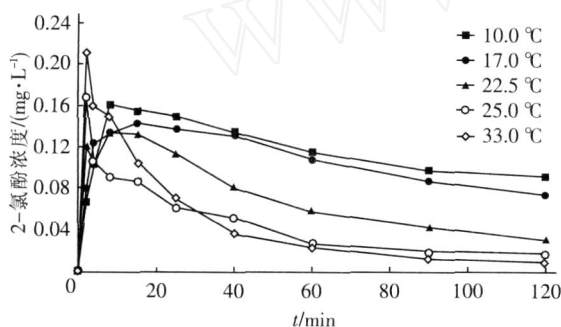


图 3 不同温度对生成 2 - 氯酚的影响

Fig 3 Effect of different temperature on formation of 2-chlorophenol

一般来说,温度对反应速率的影响要比浓度大得多,Van 't Hoff规则指出,对于一般反应,温度每升高 10 °C则反应速率约增加 2 ~ 4倍。由图 3可知,随着反应温度的增高,2 - 氯酚浓度到达峰值的时间由 10 °C时的 15 min提前到 33 °C时的 2 min,峰值之后(120 min时)继续氯代反应的氯代率从 10 °C的 43. 2%逐渐增大到 33 °C的 95. 6%,表明温度越高,2 - 氯酚继续发生氯代反应的氯代率也越高。从峰值出现后曲线的斜率可以看出,温度越高则继续氯代反应的速率越快,此规律较符合 Van 't Hoff规则。

### 2.4 pH值对生成 2 - 氯酚的影响

在苯酚初始浓度为 1 mg/L、有效氯浓度为 3 mg/L、温度为 (25 ± 1) °C、pH = 5. 4 ~ 10. 0的条件下,不同 pH值对生成 2 - 氯酚的影响见图 4。

从图 4可以看出,在 pH = 5. 4时,2 - 氯酚的生成量随着氯化时间的延长而逐渐增加,在 2 h内未到达峰值。随着 pH值的升高,2 - 氯酚到达峰值的时间逐渐缩短,当 pH = 6. 2时为 15 min,当 pH = 7. 0

和 pH = 7. 8时均为 2 min,而当 pH = 10. 0时又延长至 15 min。由此可见,在弱酸性和强碱性条件下 2 - 氯酚的生成速度相对较慢,而中性和弱碱性条件下的生成速度相对较快。

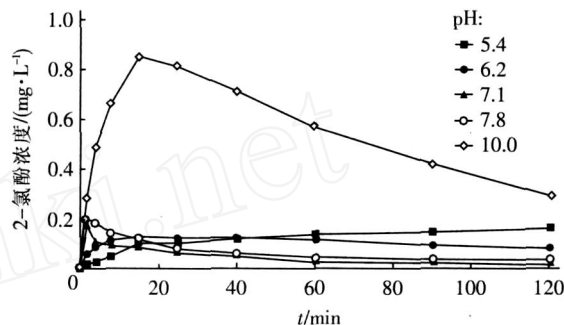


图 4 不同 pH值对生成 2 - 氯酚的影响

Fig 4 Effect of different pH value on formation of 2-chlorophenol

分析原因是在酚类亲电子取代反应中,反应速率与亲电子试剂的阳电性以及芳香烃的形式有关,离子态的酚类物质与次氯酸的反应速率是分子态的  $10^4 \sim 10^5$  倍<sup>[5,6]</sup>,即当酚类物质由离子态变成分子态时,氯化反应速率将大大降低。苯酚的电离常数为  $10^{-9.99}$ ,当溶液的 pH值为 10时,水中分子态苯酚与离子态苯酚之比约为 0. 97 : 1;当 pH < 10时,水中主要是分子态苯酚;当 pH > 10时,水中主要是离子态苯酚。次氯酸的电离常数为  $10^{-7.53}$ ,当溶液 pH值为 7. 53时,水中次氯酸分子与次氯酸根之比约为 1 : 1;当 pH < 7. 53时,水中主要是次氯酸分子;当 pH > 7. 53时,水中主要是次氯酸根。因此当 pH = 4 ~ 6时,氯化反应速率主要由 HClO和分子态苯酚所决定,此时反应速率常数较小,反应较慢;当 pH增大时,苯酚部分电离为离子态,从而与氯(主要为 HClO)的反应速度变快;但是当 pH > 9时, HClO的量大大减少,而电负性的  $ClO^-$ 进攻苯酚的能力弱于 HClO<sup>[7]</sup>,因此反应速率大大降低。

### 2.5 氨氮对生成 2 - 氯酚的影响

由于氯消毒会产生三卤甲烷和卤乙酸等消毒副产物,并且为了保证管网水中的余氯量和消毒的持续时间,越来越多的水厂采用氯胺消毒代替单独的氯消毒。试验在苯酚初始浓度为 1 mg/L、有效氯浓度为 3 mg/L、温度为 (25 ± 1) °C、pH = 7. 0的条件下考察了氨氮浓度对生成 2 - 氯酚的影响,结果见图 5。

由图 5可以看出,随着氨氮浓度的逐渐增大,

2-氯酚浓度峰值出现的时间从氨氮浓度为零时的 2 min 后移到氨氮浓度为 0.3 mg/L 时的 8 min, 氨氮浓度为 0.5 mg/L 时 2-氯酚浓度在 2 h 内未达到峰值; 并且随着氨氮浓度的逐渐增大, 2-氯酚浓度峰值越来越小, 从氨氮浓度为零时的 0.168 mg/L 降低到氨氮浓度为 1.0 mg/L 时的 0.015 mg/L。这说明当氯气、氨氮和苯酚共存时, 氯气首先与氨氮反应生成氯胺, 只有很少一部分氯气与苯酚发生氯代反应。生成的氯胺与苯酚反应的速度比氯要慢, 原因在于氯胺的氧化还原电位较低。也有人认为氯胺是通过水解生成自由氯进行氧化作用<sup>[8]</sup>, 由于氯胺转化成自由氯需要一定的时间, 因而与苯酚反应生成的 2-氯酚达到浓度峰值的时间相对滞后; 当氨氮浓度 > 0.3 mg/L 时氨氮过量, 影响了氯胺的水解, 所以 2-氯酚的浓度峰值逐渐减小。因此使用氯胺消毒有助于降低出厂水中嗅味化合物 2, 4, 6-三氯酚的浓度和防止氯消毒过程中苯酚和氯气反应最终生成三卤甲烷、卤乙酸等内分泌干扰物。

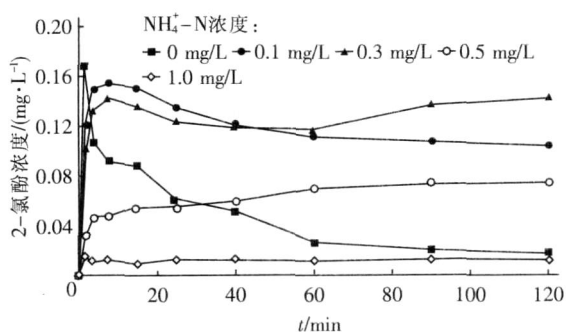


图 5 不同  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度对生成 2-氯酚的影响

Fig 5 Effect of different concentration of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  on formation of 2-chlorophenol

### 3 结论

在试验设定的初始浓度范围内, 苯酚的初始浓度越高, 生成 2-氯酚的速率越快、峰值浓度越高。

在试验的加氯量范围内, 加氯量的增大只改变 2-氯酚的生成速率, 并不改变浓度峰值的大小; 加氯量越大, 2-氯酚的继续氯代反应速度越快。

温度越高, 2-氯酚的氯代反应速度越快, 氯代率也越高。

在弱酸性和强碱性条件下 2-氯酚的生成速度相对较慢, 而中性和弱碱性条件下的生成速度相对较快。

随着氨氮浓度的逐渐增大, 2-氯酚浓度峰值出现的时间逐渐后移, 峰值也越来越小。因此, 使用氯胺消毒有助于降低出厂水中嗅味化合物 2, 4, 6-三氯酚的浓度和防止氯消毒过程中苯酚和氯气反应最终生成三卤甲烷、卤乙酸等内分泌干扰物。

### 参考文献:

- [1] 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] 孟紫强. 环境毒理学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000
- [3] Heasley V L, Anderson M E, Combes D S, et al. Investigations of the structure and reactions of the intermediate in the chlorination of resorcinol [J]. Environ Toxicol Chem, 1993, 12 (9): 1653 - 1659.
- [4] Patnaik P, Yang M, Powers E. Phenol - chlorine reaction in environmental water: formation of toxic chlorophenol derivatives [J]. Am Lab New, 2000, 32 (19): 16
- [5] Gallard H, Gunten U V. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36 (5): 884 - 890.
- [6] Rebenne L M, Gonzalez A C, Olson T M. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30 (7): 2235 - 2242
- [7] Ge F, Zhu L Z, Chen H R. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water [J]. J Hazard Mater, 2006, 133 (1 - 3): 99 - 105.
- [8] 顾夏声, 黄铭荣, 王占生, 等. 水处理工程 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1985

电话: (021) 65984475

E-mail: pgv19830817@163.com

收稿日期: 2008-02-18