

河水中水合肼降解规律的探讨

孙 宏 杨清平 姜维功 孙国令

(本溪市环境保护监测站, 辽宁本溪 117021)

刘 静 秋

(丹东市环境保护研究所, 辽宁丹东 118000)

摘要 本文通过室内及室外实际河流的监测,证明了水合肼的降解符合动力学一级反应。降解速度受水温、微生物、溶解氧、pH 等因素影响,水温高,有微生物的存在,富氧及 pH 在 6—8 之间的条件下,降解速度快。温度对降解的影响符合 $K_T = K_{10}\theta^{(T-20)}$ 公式。利用微机计算出 K_{10} 与 θ , 结果 pH 为 6 时 K_{10} 0.0281/h, θ 1.045, pH 为 8 时 K_{10} 0.0211/h, θ 1.036, 计算与实测降解系数平均误差分别为 1.17% 和 -10.7%。在所实验的河流中,水合肼的降解系数为 0.3001/h 平均误差为 -5.87%。

关键词 水合肼,降解规律,河水,动力学一级反应。

水合肼又名水合联氨($H_2N-NH_2 \cdot H_2O$),强还原性、极毒、具有强烈的刺激和腐蚀性^[1]。水合肼已广泛应用于化工、制药等领域,其水质污染也日趋严重。目前国内对水合肼污染控制的研究工作还甚少,在 1989—1991 年,笔者对水合肼的降解规律进行了研究,取得二千多个监测数据,找到了影响降解的因素。结果表明,水合肼降解符合动力学一级反应,为水合肼的污染治理提供了科学依据。

一、实验与结果

选择一家生产水合肼厂的污水以及下游水质,采集水样进行室内实验及野外监测。

(一) 主要试剂及仪器

1. 试剂

(1) 1 摩尔盐酸溶液 将 83 ml 浓盐酸加蒸馏水稀释至 1 L。

(2) 对二甲氨基苯甲醛溶液称取 4 g 对二甲氨基苯甲醛,溶于 200ml 95% 乙醇及 20ml 浓盐酸中。

(3) 肼标准溶液 称取 0.3280g 盐酸肼($N_2H_4 \cdot 2HCl$),用 100ml 蒸馏水及 83 ml 浓盐酸溶解,用蒸馏水稀释至 1 L,用时于 1 摩尔盐

酸稀释 100 倍。

(4) 氢氧化钠分析纯试剂。

(5) 碱性玫瑰精(天津化工二厂)。

2. 仪器

(1) 10ml 及 25ml 具塞比色管。

(2) 125ml 分液漏斗。

(3) UV-250 分光光度计。(日本岛津)

(4) 恒温箱。

(5) 水浴锅。

按监测分析方法^[2],测定各种条件下水样中的水合肼含量。

(二) 实验与结果

采用室内与室外监测相结合的方法,找出降解规律及影响因素。

1. 室内实验

采集含水合肼污水,调不同的 pH 值,分成多份,每间隔一段时间测定一次水合肼含量,部分结果见表 1。

结果表明,水合肼的降解规律符合动力学一级反应^[3]。

$$\frac{dc}{dt} = -Kc \quad (1)$$

收稿日期: 1992 年 1 月 7 日

表 1 河水及车间污水中水合肼含量 (mg/L)

时间 (h) \ pH \ 水样		0	3	15	23	39
		10	2.60	1.81	1.21	0.92
8	河水	2.60	2.04	1.59	1.24	0.96
6		2.60	1.31	0.31	0.09	0.05
10	车间污水	4.34	3.34	2.57	2.28	2.00
8		4.34	3.33	2.18	1.59	0.99
6		4.34	2.01	0.59	0.08	0.02

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = Kt \quad (2)$$

$$\text{即 } c_t = c_0 e^{-Kt} \quad (3)$$

式中, c_0 为起始浓度, t 为降解时间, K 为降解系数, c_t 为 t 时的浓度。

2. 河流实验

在自然河道枯水期, 某生产水合肼的污水排放口上游, 无其它水输入河道, 该厂的污水在河道中无稀释作用。利用碱性玫瑰精做示踪剂^[4], 在排放口投入示踪剂后, 随着示踪剂颜色

所指示水团流经的时间追踪监测, 其结果见表 2。

表 2 水合肼水团追踪监测结果

t (h)	0	9.5	13.5	20.5
c (mg/L)	5.93	0.84	0.22	0.03

利用式(3)计算得 $K = 0.300 \text{ 1/h}$, 相关系数 0.9990。

使用同时期其它次的追踪监测数据与计算数据比较结果见表 3。

表 3 误差检验

实测 c (mg/L)	12.36	10.14	3.28	2.56	1.18	0.53
计算 c (mg/L)	12.50	11.79	3.55	2.69	1.53	0.46
误差 (%)	-1.12	-14	-7.60	-4.83	-22.87	15.22

平均误差为 -5.87%。

二、 讨 论

在不同条件下水合肼降解速度不同。实验证明水温、水中微生物的存在。溶解氧和 pH 对降解系数有较大的影响。

(一) 水温对水合肼降解的影响

水温对水合肼降解的影响, 其结果见表 4。

水温对水合肼降解的影响见下式: ^[5,6]

$$K_T = K_{20} \theta^{(T-20)} \quad (4)$$

式中, K_{20} 为 20°C 时的降解系数, θ 为常数, K_T 为 $T^\circ\text{C}$ 时的降解系数。

水温高降解速度快, 使用 BASIC (语言程

表 4 水温对水合肼降解系数(1/h)的影响

pH \ 水温(°C)	10	20	30
	4	0.001	0.003
6	0.017	0.025	0.047
8	0.014	0.028	0.035
10	0.005	0.007	0.008

序, 微机计算, 对 K_{20} 与 θ 同步估值, 程序如图 1。

使用监测数据计算 K_{20} 与 θ , 结果见表 5。

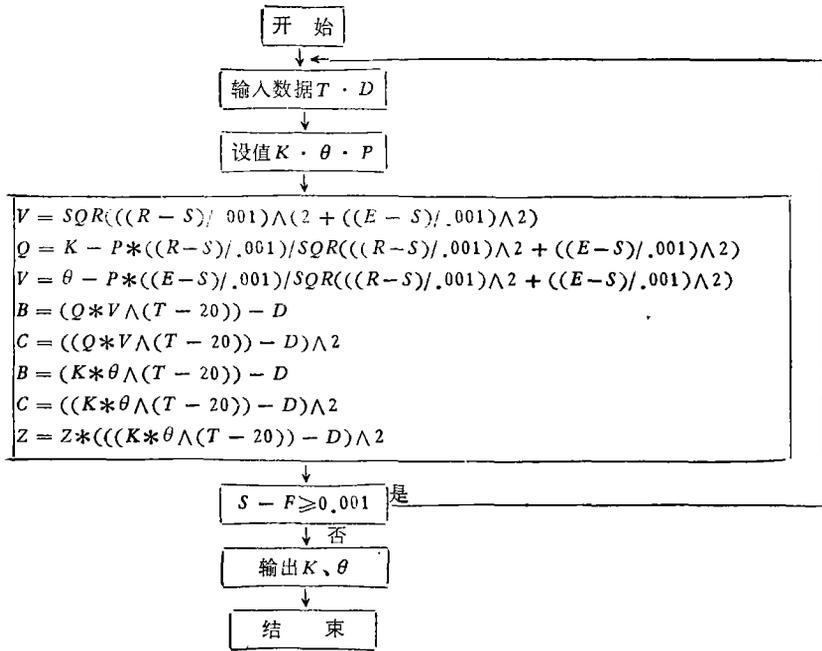


图 1 K_{20} 、 θ 计算框图

表 5 K_{20} 与 θ 的估值

pH	$K_{20}(1/h)$	θ	$\bar{\theta}$
8	0.021	1.036	1.041
6	0.028	1.045	

计算 K_T 与实测 K_T 之间的检验见表 6。

θ 取 1.041、 K_{20} 取 0.548 1/h，使用式(4)可求出任意水温下该河道水合肼降解系数。

(二) 微生物对水合肼降解的影响

利用城市生活污水做微生物接种液，取不同的污水加入接种液，同时用硫酸肼做样品，取自来水做稀释液不加接种液。分别调整 pH 为 10、8、6 在 15℃、30℃ 二种温度，同样自然光照

表 6 计算 K_T 与实测 K_T 误差检验

pH	$K_T (1/h)$	温度(°C)			平均误差
		10	20	30	
6	计算 K 值	0.018	0.026	0.044	1.17
	实测 K 值	0.017	0.025	0.047	
	误差(%)	5.9	4	-6.4	
8	计算 K 值	0.015	0.021	0.030	-10.7
	实测 K 值	0.014	0.028	0.035	
	误差(%)	7.1	-25	-14.3	

及通风条件下放置，每间隔一定时间取样分析一次，结果见表 7。

以上测定结果，使用公式(3)回归计算结果见表 8。

利用式(4)程序计算， $\bar{\theta}$ 为 1.079，大于无微生物时的 $\bar{\theta}$ (1.041)。有微生物的水合肼污水比无微生物的含肼水溶液降解速度快。微生物在水合肼降解过程中起一定作用。

表 7 微生物对水合肼降解的影响(mg/L)

水温 (°C)		分析样 pH		时间 (h)				
				0	3	15	23	39
15	10	河水	2.60	1.81	1.21	0.92	0.70	
	8		2.60	2.04	1.59	1.24	0.96	
	6		2.60	1.31	0.31	0.09	0.05	
30	8	(加接种液)	2.60	1.79	0.49	0.11	0.07	
	6		2.60	1.47	0.25	0.09	0.07	
15	10	车间污水	4.34	3.34	2.57	2.28	2.00	
	8		4.34	3.33	2.18	1.59	0.99	
	6		4.34	2.01	0.59	0.08	0.02	
30	8	(加接种液)	4.34	2.51	0.28	0.02	0.02	
	6		4.34	1.87	0.06	0.05	0.02	
15	10	硫酸肼	3.76	3.68	3.76	3.70	3.60	
	8		3.76	3.51	3.76	3.67	3.62	
	6		3.76	3.49	2.50	2.00	1.88	
30	8	(自来水稀释)	3.76	3.49	3.49	3.40	3.42	
	6		3.76	3.40	1.87	1.74	1.59	

表 8 不同条件下水合肼降解及回归相关系数

分析样	河水 (加接种液)					车间污水 (加接种液)					硫酸肼 (自来水稀释)				
	15			30		15			30		15			30	
	10	8	6	8	6	10	8	6	8	6	10	8	6	8	6
降解系数(1/h)	0.022	0.028	0.093	0.105	0.15	0.017	0.018	0.145	0.136	0.124	0.001	0.001	0.019	0.001	0.019
相关系数(γ)	0.9763	0.9914	0.9532	0.9771	1.000	0.993	0.989	0.9706	0.9551	0.9054	0.6726	0.9378	0.9756	0.7955	0.9209

(三) 溶解氧对水合肼降解的影响

为了搞清水中的溶解氧对降解的影响,对富氧、正常的氧及缺氧条件下的水样进行了实验,结果证明水中的溶解氧对水合肼降解速度有较大的影响。

1. 富氧条件下的实验

常温调 pH 为 8,用充氧泵充氧,每间隔一定时间测定一次,结果见表 9。

表 9 富氧时水合肼的降解

时间 (h)	0	4	10	14	22	39	47
浓度 (mg/L)	12.168	10.171	5.710	4.758	2.420	1.092	0.892

计算结果 K 值为 0.0561/h, γ 为 0.9856。

2. 正常溶解氧条件下的实验

正常溶解氧条件下调 pH 为 8, 常温放置, 每间隔一定时间测定一次, 结果见表 10。

表 10 正常溶解氧时水合肼的降解

时间 (h)	0	3	15	23	39	63
浓度 (mg/L)	2.60	2.0436	1.5912	1.2480	0.960	0.6677

计算结果 K 值为 0.0281/h, γ 为 0.9532。

3. 缺氧条件下的实验

取水样经氢气曝气,使水中的溶解氧降到零,调 pH 8,装入磨口三角瓶中盖紧瓶塞,常温

表 11 缺氧时水合肼的降解

时间 (h)	0	3	15	23	31	39
溶解氧 (mg/L)	0	0	4.3	6.2	7.1	7.1
水合肼 (mg/L)	3.120	3.073	2.449	1.919	1.554	1.079
降解系数 (1/h)		0.005	0.016	0.021	0.022	0.027

放置,每间隔一定时间测定一次,利用式(3)计算每次测定值 K_1 ,结果见表 11。

以上三个实验证明,在富氧条件下的降解速度大于正常氧条件下的降解速度,正常氧条件下的降解速度大于缺氧条件下的降解速度。

在缺氧实验中,由于每间隔一段时间测定一次含量,需打开瓶塞取样,此溶液中的氧不断

增加, K_1 不断增大,也说明了溶解氧对水合肼降解速率有较大的影响。

(四) pH 对水合肼降解的影响

pH 对水合肼降解有较大的影响,不同 pH 值其降解速度不同,配制一系列不同 pH 值的水合肼溶液,观察其变化结果见表 12。

表 12 及表 4 说明,pH 一般在 6—8 之间水

表 12 不同 pH 条件下水合肼标液浓度 (mg/L) 降解结果

pH	日期	9月14日	9月15日	9月16日	9月17日	9月18日
	2		1.28	1.28	1.28	1.28
4		1.26	1.26	1.26	1.24	1.24
6		1.30	1.30	1.20	1.20	1.10
8		1.25	1.22	1.22	1.18	1.18
10		1.26	1.26	1.25	1.18	1.18
12		1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
14		1.30	1.30	1.30	1.30	1.30

合肼才可自然降解,pH 在 4 以下 10 以上,水合肼基本稳定, pH 对降解系数的影响为: $K_{pH6} > K_{pH8} > K_{pH10} > K_{pH4}$ 。

北京大学关伯仁教授、辽宁省环境保护研究所刘玉机、赵克智高级工程师指导及帮助,在此致谢。

三、结 论

水合肼的降解符合动力学一级反应,降解速度受水温、水中微生物、溶解氧、pH 等因素的影响,当水温高、有微生物存在、溶解氧含量高、pH 在 6—8 之间有利于水合肼降解。控制水合肼生产工艺及排放条件,对防治水合肼的污染起到很大作用。

致谢 本研究得到清华大学傅国伟教授、

参 考 文 献

- 1 化工部天津化工研究院. 化工产品手册,北京:化工出版社,1982: 566
- 2 中国医学科学院卫生研究所. 地面水水质监测方法注解. 重庆:四川涪陵《群众报》社,1980: 63
- 3 吉林大学. 物理化学(下). 北京:人民教育出版社,1979,12
- 4 孙宏. 干旱环境监测. 1989,3(2): 29
- 5 傅国伟. 水污染控制系统规划. 北京:清华大学出版社,1985: 100
- 6 孙玉修. 环境科技. 1991,11(2): 26

well as the operation conditions of the pond.

Key words: waste water, stabilization pond, anaerobic, biodegradation, benthic deposit.

Synthesis of 1-Hydroxypyrene and Its Identification.

Ma Jiang zhao (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.27-30

A procedure for the preparation of 1-hydroxypyrene from pyrene was described. Its mass spectrum, nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet and fluorescence spectra were determined. The results show that the compound thus prepared is a very pure product.

Key words: 1-hydroxypyrene, pyrene.

Research on Leaching Dynamics of Dimethypo in Soils.

Li Deping, Jin wei (Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008) *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.31-34

With reference to OECD-Chemicals Testing Guidelines, laboratory experiments were carried out to examine the leaching dynamics of dimethypo in soils. The results suggest that dimethypo possesses a strong tendency of leaching. Thus, most of the pesticide can leach through the soil columns. With the continuous addition of leaching water, all the pesticide in soil columns can leach out. Soil properties did not show great influence on leaching, while flow rate and temperature exerted remarkable effect on leaching dynamics of dimethypo.

Key words: dimethypo, leaching test, dynamics.

Study on the Degradation of Hydrazine Hydrate in River Water.

Sun Hong et al. (Environmental Protection Monitoring Station of Benxi 118000): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 35-39

Laboratory studies and monitoring practice in a river demonstrate that the degradation of hydrazine hydrate can be described by the first-order reaction dynamics. Its degradation rate was found to be dependent on water temperature, microorganism, concentration of dissolved oxygen, pH and other conditions. The effect of temperature on the degradation rate could be expressed with the formula: $K_T = K_{20} \theta^{(T-20)}$. Calculation with computer shows that when pH=6, then $K_{20} = 0.028$ 1/h and $\theta = 1.045$, when pH = 8, then $K_{20} = 0.021$ 1/h, $\theta = 1.036$. The degradation coefficient of hydrazine hydrate measured in the experiment carried out in the river was equal to 0.3001/h.

Key words: hydrazine hydrate, degradation, first-order reaction dynamics

Oxidation Dephenolization of Waste Water Catalyzed by Horseradish Peroxidase

Hu Longxing et al. (Shanghai University of Technology 200072): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp 40-44

The results of the study on oxidation dephenolization of waste water catalyzed by horseradish peroxidase show that for the treatment of waste waters containing only one of the three phenols (phenol, o-chlorophenol and o-aminophenol), the highest pheanol removal efficiency can be reached at pH values around 7. It was also found that at low (4°C) and high (40°C) temperatures, the removal efficiencies reduced

by about 10%, and in the treatment of waste water containing more than one phenols, there existed synergistic effect among various phenols resulting in phenol removal efficiencies as high as 95%.

Key words: phenols, waste water treatment, horseradish peroxidase.

A Study on Modification of the Surface of Coal Ash.

Lü Yaojiao, Zhang Jishuang (Hunan University 410082): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4) 1992, pp.45-47

The modification of the surface of coal ash was achieved by treating the ash with six kinds of surfactants including H-NA, H-R through dry or wet processes of activation. Experiment results indicate that the number of hydroxyl group on the ash surface decreased while corresponding groups of activator increased resulting in the improvement of its property of dispersion in organic medium. The properties of processed PVC and rubber samples with the activated coal ash as filler were greatly improved compared with those products with untreated ash as filler. All the technical targets of the new products, except for the decrease of abrasive wear of rubber, which needs to be further improved, reached or surpass the relevant standards. No doubt, this is a new path for making use of the regenerated resource with the advantages of lowering the cost of composite material and protecting the environment.

Key words: coal ash, surface modification, composite material.

Taxonomic System for Environmental Science.

Wang Huijun, Chen Jingsheng (Center of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 48-51

A new and more reasonable taxonomic standard for environmental science is introduced based on the systematic analysis of the synthetic, integrate and inter-disciplinary character of the science and the forms and extent of the synthesis and integration. According to the new standard, environmental science can be regarded as an organic entirety composed of three levels of interrelated discipline groups.

Key words: taxonomic system, environmental science.

Application of Enzyme Immunoassay in Pesticide Analysis

Li Zhixiang, et al. (Institute of Agro-environmental Protection Tian Jing 300191): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 51-55

This paper introduces briefly the technique of Enzyme Immunoassay and its application in pesticide analysis. The basic types, principles, procedures of development and the prospect of future application and further advancement of Enzyme Immunoassay were discussed.

Key words: pesticides, enzyme immunoassay.

Application of Micronucleus Test in *Vicia Faba* Root Tips in the Rapid Detection of Mutagenic Environmental Pollutants.

Ruan Cuicai, Liang Yu-an, Liu Jinling et al. (Guangxi Cancer Institute, Nanning 530027): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 56-59

Micronucleus test in *vicia faba* root tips was performed for